



HAL
open science

Optimisation de liants polymères pour électrodes négatives à base de silicium d'accumulateurs Li-ion

Thibaut Chartrel

► **To cite this version:**

Thibaut Chartrel. Optimisation de liants polymères pour électrodes négatives à base de silicium d'accumulateurs Li-ion. Autre. Université de Picardie Jules Verne, 2019. Français. NNT : 2019AMIE0005 . tel-03640650

HAL Id: tel-03640650

<https://theses.hal.science/tel-03640650>

Submitted on 13 Apr 2022

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

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



Thèse de Doctorat

Mention Chimie
Spécialité Electrochimie des Systèmes Organiques

présentée à l'*Ecole Doctorale en Sciences Technologie et Santé (ED 585)*

de l'Université de Picardie Jules Verne

par

Thibaut Chartrel

pour obtenir le grade de Docteur de l'Université de Picardie Jules Verne

Optimisation de liants polymères pour électrodes négatives à base de silicium d'accumulateurs Li-ion

Soutenue le 27 / 02 / 2019, après avis des rapporteurs, devant le jury d'examen :

M^{me} Fannie ALLOIN , Directeur de Recherches (LEPMI, Grenoble)	Rapporteur
M. Thierry DJENIZIAN , Professeur (Mines Saint-Étienne)	Rapporteur
M. Bernard LESTRIEZ , Maître de Conférences (IMN, Nantes)	Examineur
M. Mathieu MORCRETTE , Ingénieur de Recherches (LRCS, Amiens)	Examineur
M. Franck DOLHEM , Maître de Conférences (LG2A, Amiens)	Membre Invité
M^{me} Laure MONCONDUIT , Directeur de Recherches (ICG, Montpellier)	Directrice de Thèse
M. Jean-Pierre BONNET , Maître de Conférences (LRCS, Amiens)	Co-Encadrant de Thèse



Remerciements

Mes remerciements vont au FEDER Hauts-de-France et au RS2E pour leur financement sans lequel ces travaux n'auraient pas vu le jour.

Je tiens à remercier Madame Fannie ALLOIN, Directrice de Recherche au LEPMI, ainsi que Monsieur Thierry DJENIZIAN, Professeur aux Mines de Saint-Etienne, pour avoir accepté de juger la qualité de ce manuscrit ainsi que pour leurs remarques pertinentes et constructives lors de la soutenance.

Je remercie également Monsieur Bernard LESTRIEZ, Maître de Conférences à l'IMN et Monsieur Mathieu MORCRETTE, Ingénieur de Recherche au LRCS, d'avoir accepté d'apporter leur expertise pour la soutenance de ce travail de thèse.

Je remercie de même Monsieur Franck DOLHEM, Maître de Conférences au LG2A, d'avoir accepté de participer à ce jury en membre invité et encadrant de Thèse.

Je remercie Monsieur José KOVENSKY, Professeur et Directeur du LG2A, ainsi que Monsieur Mathieu MORCRETTE, Ingénieur de Recherche et Directeur du LRCS de m'avoir accueilli au sein de leur laboratoire respectif.

Je remercie Madame Martine TESSIER, Chargée de Recherches à l'ICPM, ainsi que, de nouveau Monsieur Bernard LESTRIEZ, Maître de Conférences à l'IMN, pour leurs remarques et contributions très appréciées lors des Comités de Suivi de Thèse.

Je remercie très chaleureusement mes encadrants, Madame Laure MONCONDUIT, Directrice de Recherche à l'ICGM, Monsieur Jean-Pierre BONNET, Maître de Conférences au LRCS, et Monsieur Franck DOLHEM, Maître de Conférences au LG2A. Ce travail n'aurait pas été le même sans votre réactivité, votre bonne humeur et votre capacité à gérer ma mauvaise habitude de tout faire à la dernière minute.

Je remercie également l'ensemble des personnels, permanents et non-permanents du LG2A et du LRCS qui ont contribué à ce projet scientifique ou à la bonne humeur et à la vie de tous les jours au laboratoire. Amina et Alae Eddine, pour leurs formations, Réналd, Tristan, François, Gaspard, Caroline, pour ces moments qui ont permis de se vider la tête. Mehdi (à défaut d'être co-auteur, tu es vraiment dans les remerciements) pour ton altruisme et ta bonne humeur en toutes circonstances, et Mariama pour ton support dans nos problèmes communs. Damien, colloc de bureau, pour m'avoir supporté tout ce temps, dans les bons et les mauvais moments.

A ma famille, qui m'a toujours soutenu lors de mes études et sans laquelle cette aventure n'aurait jamais eu lieu.

Aux amis qui m'ont aidé durant cette étape, deuxième famille, que je ne citerai pas par peur d'oublier quelqu'un.

A toi Nini, pour m'avoir supporté plus que les autres durant la rédaction.

A Thibault, Lucas et Florence.

« J'ai soudain la sensation limpide d'avoir gaspillé ma jeunesse... L'avoir vue s'échapper de mes mains comme l'anguille effrayée et m'appeler à présent sur le lierre du tombeau, où patiente depuis toujours le chant des enfants, les raisins volés... »

Loth d'Orcanie, Kaamelott.

« Accepterons-nous de mourir un peu ? »

Grindelwald, Les Animaux fantastiques.

Sommaire

LISTE DES ABREVIATIONS	9
INTRODUCTION GÉNÉRALE	11
CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART CONCERNANT L'UTILISATION DE LIANTS POLYMERES POUR ACCUMULATEURS.18	18
CHAPITRE 1 – I : HISTORIQUE RAPIDE CONCERNANT LES ACCUMULATEURS	19
CHAPITRE 1 – II : LES ACCUMULATEURS LI-ION	20
<i>Chapitre 1 – II - 1) Principe de fonctionnement de l'accumulateur Li-ion.....</i>	<i>22</i>
<i>Chapitre 1 – II - 2) L'électrode positive</i>	<i>25</i>
<i>Chapitre 1 – II - 3) L'électrolyte.....</i>	<i>27</i>
<i>Chapitre 1 – II - 4) L'électrode négative</i>	<i>34</i>
CHAPITRE 1 - III : LIANTS POLYMERES POUR ELECTRODES NEGATIVES A BASE DE SILICIUM.....	43
<i>Chapitre 1 – III - 1) Structure et Interactions de l'électrode.....</i>	<i>43</i>
<i>Chapitre 1 – III - 2) Effets de différents paramètres sur la formulation</i>	<i>54</i>
CONCLUSIONS	66
CHAPITRE 2 : LONGUEUR DES CHAINES DU POLYMERE ET MODE DE BROUAGE	70
CHAPITRE 2 – I : CARACTERISATIONS DU SILICIUM.....	73
<i>Chapitre 2 – I – 1) Tailles des particules.....</i>	<i>73</i>
<i>Chapitre 2 – I – 2) Taux d'oxyde en surface</i>	<i>74</i>
<i>Chapitre 2 – I – 3) Imagerie MEB</i>	<i>76</i>
<i>Chapitre 2 – I – 4) DRX</i>	<i>77</i>
CHAPITRE 2 – II : FORMULATION CLASSIQUE « TOUT SPEX » (Si+C+LP) _{SPEX} ET DEGRADATIONS DU POLYMERE	77
<i>Chapitre 2 – II – 1) Influence de la longueur moyenne des chaînes polymériques</i>	<i>78</i>
<i>Chapitre 2 – II – 2) Impact du broyage SPEX.....</i>	<i>83</i>
<i>Chapitre 2 – II – 3) Impact de la corne à US sur le polymère</i>	<i>92</i>
CHAPITRE 2 – III : NOUVELLES FORMULATIONS	96
<i>Chapitre 2 – III – 1) Corne à Ultra-sons (Si+C+LP)_{C-U.S}</i>	<i>96</i>
<i>Chapitre 2 – III – 2) SPEX Free (Si+C+LP)_{MAG}.....</i>	<i>101</i>
<i>Chapitre 2 – III – 3) Sans broyage du liant [(Si+C)_{SPEX} + LP]_{MAG}.....</i>	<i>106</i>
CONCLUSIONS	113
ANNEXES	115
CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET EVALUATION D'UN NOUVEAU LIANT POLYMERE : L'ACIDE POLY(FUMARIQUE). 124	124
CHAPITRE 3 – I : SYNTHÈSES ET CARACTERISATIONS DE L'ACIDE POLY(FUMARIQUE)	125
<i>Chapitre 3 – I – 1) Première voie de synthèse du dtBF.....</i>	<i>127</i>
<i>Chapitre 3 – I – 2) Seconde voie de synthèse du dtBF.....</i>	<i>129</i>
<i>Chapitre 3 – I – 3) Polymérisation.....</i>	<i>134</i>

<i>Chapitre 3 – I – 4) Dé-protection et obtention du pFA</i>	139
CHAPITRE 3 – II : CARACTERISATIONS DES PERFORMANCES DE NOS pFA EN TANT QUE LIANTS POUR ELECTRODES	145
<i>Chapitre 3 – II – 1) Formulation (Si+C+LP)_{SPEX}</i>	145
<i>Chapitre 3 – II – 2) Formulation [(Si+C)_{SPEX} + LP]_{MAG}</i>	156
CONCLUSIONS	159
ANNEXES	161
CHAPITRE 4 – EXTENSION DE NOTRE ETUDE A D’AUTRES MATERIAUX ACTIFS : TISNSB	168
ET AU COMPOSITE SILICIUM-GRAPHITE	168
CHAPITRE 4 – I : ETUDE DE LA FORMULATION DU COMPOSE TISNSB.....	169
<i>Chapitre 4 – I – 1) Etat de l’art</i>	169
<i>Chapitre 4 – I – 2) Influences du liant et de la formulation sur les performances d’électrodes à base de</i> <i>TiSnSb</i>	170
<i>Conclusions</i>	176
CHAPITRE 4 – II : CAS DU COMPOSITE SILICIUM-GRAPHITE.....	176
<i>Chapitre 4 – II – 1) Etat de l’art</i>	176
<i>Chapitre 4 – II – 2) Etude de performances de différents ratios Si:Gr</i>	177
<i>Conclusions</i>	185
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	207
BIBLIOGRAPHIE	211
RÉSUMÉ	258
ABSTRACT	258

Liste des abréviations

AC : Acide citrique	EMC : Ethyle méthyle carbonate
AFM : Microscopie à force atomique	FEC : Fluoroethylene carbonate
AIBN : azobis(isobutyronitrile)	FTIR : Infra-rouge à transformé de Fourier
Alg-Na : Alginate de sodium	Gr : Graphite
ATG : Analyse Thermogravimétrique	IFE : Institute for Energy Technology
β -CD : β -cyclodextrine	Ip : Indice de polydispersité
BLIs : Batteries lithium-ion	LCO : LiCoO ₂
C : Carbone	LFP : LiFePO ₄
Cc65 : Carbone C65 commercial	LiTFSI : lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
CMC-Na : Carboxymethylcellulose de sodium	LMNO : $MiMn_{1,5}Ni_{0,5}O_4$
CMR : Cancérogène, Mutagène, Reprotoxique	LMO : LiMnO ₂
C-U.S : Corne à ultra-sons	LNO : LiNiO ₂
CVD : Dépôt chimique en phase vapeur	LP : Liant polymère
DEC : Diéthyle carbonate	LTO : Li ₄ Ti ₅ O ₁₂
D_{Li^+} : Coefficient de diffusion des ions Li ⁺	MA : Matière active
DLS : Diffraction dynamique de la lumière	MEB : Microscopie électronique à balayage
DMC : Diméthyle carbonate	MET : microscopie électronique à transmission
DMSO : Diméthylsulfoxyde	\bar{M}_n : Masse molaire moyenne en nombre
DRX : Diffraction des rayons-X	\bar{M}_w : Masse molaire moyenne en masse
DS : Degré de substitution	Mtep : Mégatonne équivalent pétrole
dtBF : di- <i>tert</i> -butylfumarate	NCA : LiNi _{0,8} Co _{0,15} Al _{0,05}
EC : Efficacité coulombique	Ni-Cd : Nickel-Cadmium
EC : Ethylène carbonate	NiMH : Nickel Metal Hydrure
EDX : Energie dispersive des rayons X	NMC : LiNi _x Mn _y Co _{1-x-y} O ₂
EELS : Spectrométrie de perte d'énergie des électrons	PAA : Acide poly(acrylique)

PAA-DAE : Acide poly(acrylique)-co-diallylether

PAA-g-BP : Acide poly(acrylique) greffé poly(benzophenone)

PAA-g-catechol : Acide poly(acrylique) greffé catechol

PAA-g-PAI : Acide poly(acrylique) greffé poly(acrylamide)

PAA-g-PBI : Acide poly(acrylique) greffé poly(benzimidazole)

PAA-g-PCD : Acide poly(acrylique) greffé poly(carbodiimide)

PAM : poly(acrylamide)

PANI : poly(aniline)

PC : propylène carbonate

pdTBF : poly(di-*tert*-butylfumarate)

pFA : acide poly(fumarique)

pH : Potentiel Hydrogène

pKA : Constante d'acidité

POE : Poly(Oxyde d'Éthylène)

Ppm : Partie par million

PS : Poly(styrène)

PTFE : Poly(tétrafluoroéthylène)

PVA : Poly(vinyle alcool)

PVC : Polychlorure de vinyle

PVDF : Polyfluorure de vinylidène

PVDF-g-PAA : Polyfluorure de vinylidène greffé acide poly(acrylique)

RMN : Résonance magnétique nucléaire

SEC-MALS : chromatographie d'exclusion stérique à diffusion de la lumière multiangles

SEI : Solid Electrolyte Interphase

Si:Gr : Silicium:Graphite

t-Bu : *tertio*-butyle

Tg : Température de transition vitreuse

US : Ultra-sons

VC : Vinylène carbonate

VE : Véhicules électriques

VT : Véhicules thermiques

XPS : Spectroscopie photoélectronique X

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Introduction générale

Le contexte mondial actuel est défini par une augmentation constante de la population (en moyenne un milliard d'habitants tous les 12 ans; Figure 1¹). Ce phénomène est couplé au développement industriel et à l'accroissement du niveau de vie. La quantité d'énergie consommée étant en lien direct avec le niveau de vie (espérance de vie), la consommation énergétique par habitant est donc également en croissance constante. On estime à 13 511 Mtep (mégatonne équivalent pétrole – unité correspondant à un million de tonnes équivalent pétrole, soit $41,868.10^{15}$ J) la consommation énergétique mondiale en 2017 (Figure 2)². La demande d'énergie lors de l'année 2017 a été satisfaite à plus de 85 % via l'utilisation d'énergies fossiles, sources de gaz à effet de serre, dont plus de 34 % fournis par du pétrole². Or il est maintenant bien connu que les réserves de pétrole sont limitées et vont être amenées à disparaître dans les années à venir. En tenant compte des réserves connues à ce jour, on estime à environ 50 ans les stocks de pétrole disponibles sur Terre. Cette durée de disponibilité peut et va s'allonger grâce aux découvertes de nouveaux gisements. En effet, un gisement de pétrole de grande importance a été découvert en 2018. La quantité de pétrole disponible dans ce gisement est estimée à 80 milliards de barils, ce qui équivaut à plus de 2 ans de consommation à l'échelle mondiale.

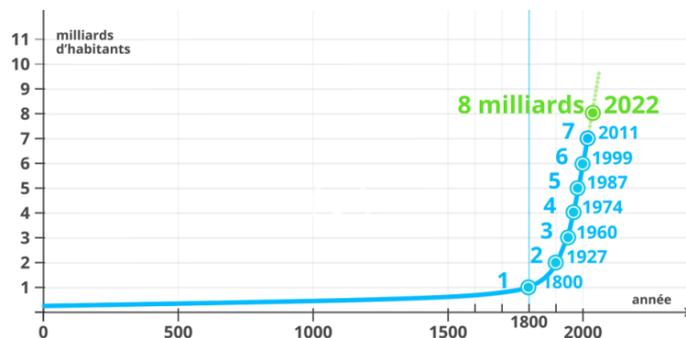


Figure 1 : Evolution et estimation de la population mondiale dans le temps¹

Il convient néanmoins de prendre en compte la source du pétrole. L'extraction d'un pétrole extracôtier ne nécessite pas les mêmes installations et n'a pas le même impact environnemental que le traitement du pétrole de schiste ou de sables bitumeux. Malheureusement les sources de pétrole les plus accessibles ont à ce jour déjà été exploitées, les sources de pétrole encore disponibles entraînent des coûts de traitement et environnementaux élevés.

Introduction générale

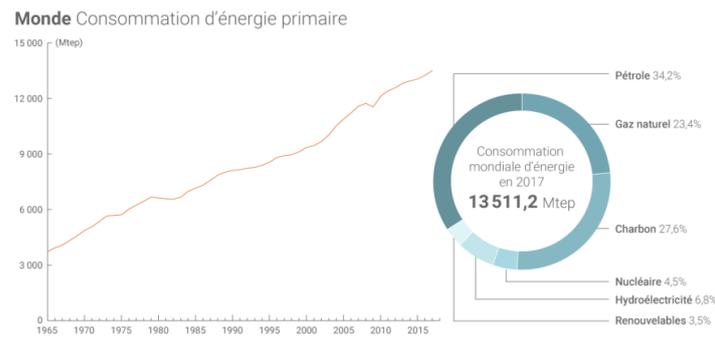


Figure 2: Consommation énergétique mondiale entre 1965 et 2017²

Pour pallier ce problème, les gouvernements encouragent depuis plusieurs années le développement des énergies renouvelables de type hydroélectrique, solaire ou éolien. On estime à l'heure actuelle que la production d'énergie hydroélectrique a atteint son maximum, le développement des énergies éoliennes et solaires est donc devenu la priorité. Ce type d'énergie est au contraire de l'hydroélectrique, dépendant de l'environnement, à savoir l'ensoleillement ou la présence de vent. La production d'énergie est donc intermittente et peut ne pas correspondre aux pics de consommation du public. Une solution consiste en un stockage de cette énergie qui permettra ensuite de la restituer au moment voulu.

Alors que diverses méthodes de stockage existent, le stockage électrochimique est pour le moment la solution la plus envisagée. Ce stockage électrochimique est ainsi en voie de développement et d'amélioration depuis des années. Il est de plus une solution élégante pour remplacer les carburants fossiles nécessaires à l'alimentation des véhicules thermiques (VT), ce qui augmente d'autant plus son attrait.

Les véhicules électriques (VE) actuels disposent d'un système de stockage efficace sous la forme d'un pack batterie composé de batteries lithium-ion (Figure 3³). La maturité de cette technologie permet de fournir une autonomie de l'ordre de 300 km pour une gamme de véhicules accessibles au grand public.

Introduction générale



Figure 3: Exemple d'un VE, la Renault ZOE, et d'un pack batterie³.

Les VE peinent néanmoins à conquérir le marché automobile. Ils souffrent d'un grand nombre de problèmes, dont les principaux sont détaillés ci-après. Le premier frein pour les utilisateurs est leur coût élevé ainsi que leur autonomie encore limitée. L'aspect du temps de recharge est de plus un facteur discriminant : alors qu'un plein d'essence en station se fait en l'espace de quelques minutes pour une autonomie moyenne entre 600 et 1000 km, la recharge d'un pack batterie lithium-ions peut prendre plusieurs heures. Un autre problème réside dans l'impact environnemental du véhicule. L'analyse du cycle de vie, effectué par l'ADEME en 2016, montre qu'un VE a le même impact environnemental qu'un VT habituel⁴. La production de la batterie est délicate, tout comme son recyclage qui n'est, pour le moment, pas entièrement maîtrisé. Mais outre ces deux aspects, il convient de prendre en compte la manière dont est produite l'électricité servant à alimenter les VE. Par ailleurs la quantité indirecte de CO₂ rejetée dans l'atmosphère n'est pas la même selon que l'électricité provienne d'une source fossile, comme le charbon, ou d'une énergie verte (Figure 4)⁵. L'ADEME a estimé à 119 g de CO₂/km l'émission d'un VT habituel et à 255 g de CO₂/km l'émission d'un VE dont l'électricité est produite par du charbon. En tenant compte du mix de production de l'électricité en Europe, la quantité de CO₂ est estimée à 112 g de CO₂/km. Alors que l'objectif des constructeurs de moteurs thermique est d'atteindre la valeur de 95 g de CO₂/km, le VE se doit d'améliorer sa technologie ainsi que le mode de production d'électricité l'alimentant⁶.

Introduction générale

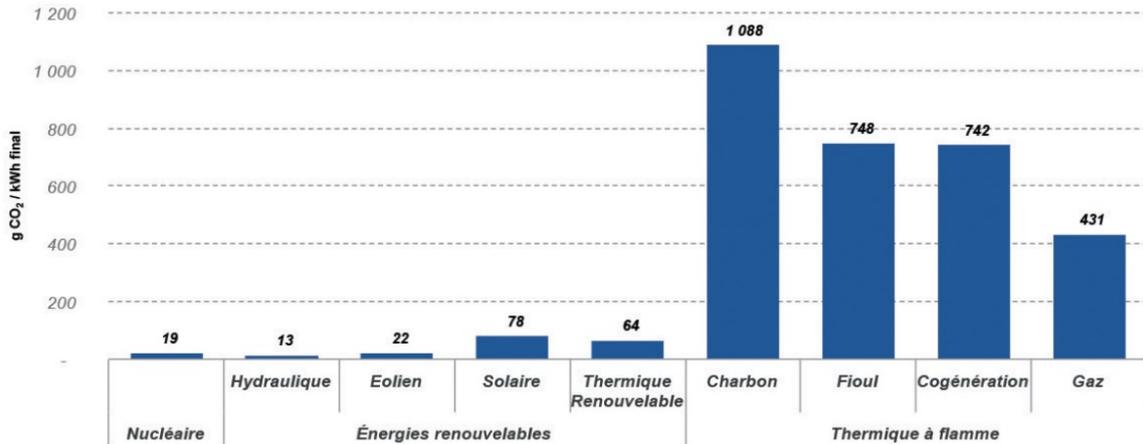


Figure 4: Facteurs d'émissions par filières de production électrique⁵.

Un autre problème lié aux VE réside dans la production en masse. Selon des estimations, leur nombre pourrait passer de 130 000 à quelques millions d'ici 2030 en France⁶. Or les batteries lithium-ion contiennent des métaux tels que le cobalt ou le lithium. La consommation et le rythme d'extraction de ces métaux pourraient augmenter d'une valeur de l'ordre de 1000 %⁷ pour subvenir à ces besoins. Les impacts environnementaux, économiques et politiques liés à ces besoins sont dès lors impossibles à prévoir. Notons néanmoins que de nombreuses recherches tentent de substituer le cobalt par d'autres métaux de transition, comme le nickel et le manganèse et le lithium par d'autres alcalins ou alcalino-terreux tels que le sodium, le potassium, ou encore le magnésium.

Les données de l'étude de l'ADEME peuvent être discutées car ces chiffres datent de 2012, or la technologie lithium-ion n'a cessé de progresser depuis et le prix des accumulateurs a significativement diminué⁸. Le coût économique est directement lié au coût énergétique, en effet, la réduction du coût énergétique d'un produit diminue son coût économique. La diminution du coût de fabrication est donc liée à la diminution de l'impact environnemental de cette technologie. Le Tableau 1 regroupe l'évolution des prix pour le stockage d'un kWh et le Tableau 2 décrit l'évolution du prix du pack batterie d'un VE ainsi que la comparaison entre le prix d'un VE et d'un VT classique.

Introduction générale

Tableau 1: Prévisions de l'évolution du prix de stockage d'un kWh, données issues de l'étude de P. Thouverez⁸

Année	2010	2012	2014	2016	2018	2026	2030
Prix du kWh (\$)	1000	650	500	300	200	100	73

Tableau 2: Evolution du prix du pack batterie par rapport au coût d'un EV et comparaison du prix d'un VE par rapport à un VT classique, données issues de l'étude de P. Thouverez⁸

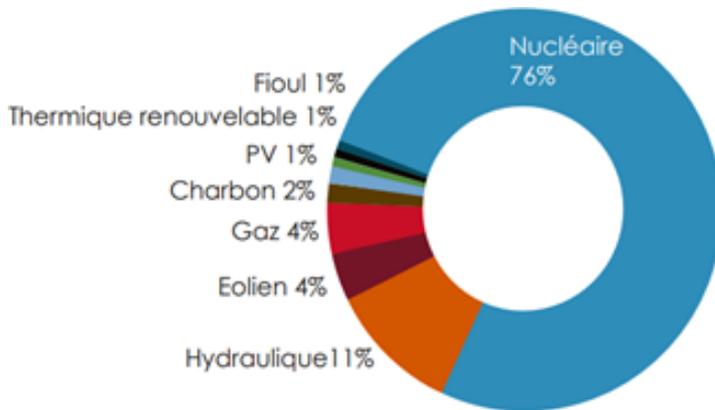
Année	2018	2024	2030
Prix du pack batterie / Prix VE (%)	48	27	18
Prix VE / Prix VT (%)	133	100	< 100

Les véhicules électriques en remplacement des véhicules thermiques font partie de la transition énergétique. Cependant, le mode de production d'électricité doit être contrôlé. Trois scénarios relatifs au développement des sources d'énergies renouvelables ont été proposés, la mise en place de ces scénarios étant dépendante des choix politiques liés aux gouvernements. Ces trois scénarios sont détaillés dans la Figure 5. La possibilité numéro 1 correspond à une extrapolation des objectifs fixés pour 2023 et vise un mix énergétique composé de 39 % d'énergies renouvelables en 2030 contre 17 % à l'heure actuelle. La possibilité numéro 2 prévoit 46 % d'énergies renouvelables en 2030 pour atteindre 100 % en 2050. Le dernier scénario correspond à un abandon de la problématique de production d'énergie renouvelable par le gouvernement. L'apport des énergies renouvelables représenterait ainsi 17 % du mix énergétique, la disparition des ressources fossiles étant compensée par le développement du nucléaire.

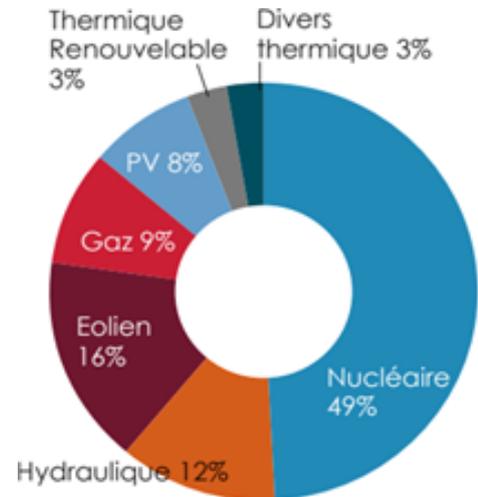
Le développement et la commercialisation des VE à grande échelle est dépendante de l'amélioration des technologies de stockage électrochimique. Il existe néanmoins d'autres critères à améliorer, comme le recyclage et la méthode de production d'énergie.

Introduction générale

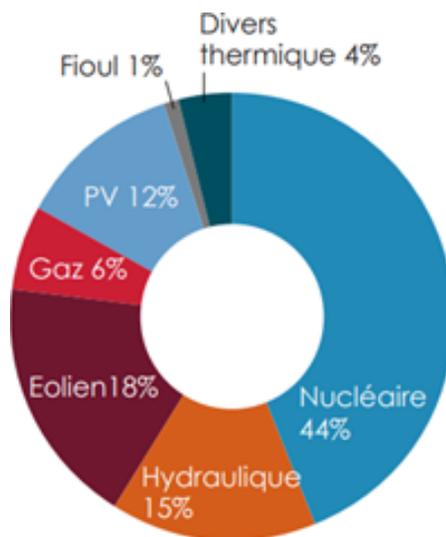
i)



ii)



iii)



iv)

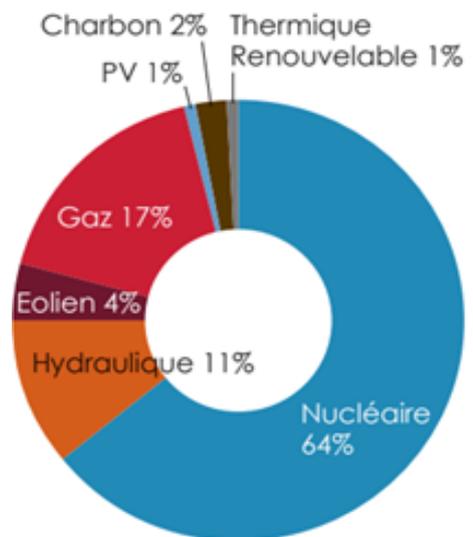


Figure 5: Répartition des mix énergétiques français i) en 2015, ii) en 2030 dans le cas du scénario 1, iii) en 2030 dans le cas du scénario 2 et iv) en 2030 dans le cas du scénario 3.

Le travail réalisé et reporté dans ce manuscrit vise à améliorer la technologie lithium-ion, utilisée pour le stockage électrochimique de l'énergie. Il consiste en l'amélioration des conditions de formulation et de cyclages d'électrodes négatives à base de silicium en modifiant la nature et la mise en forme du liant polymère.

CHAPITRE 1 : ETAT DE L'ART
CONCERNANT L'UTILISATION DE
LIANTS POLYMERES POUR
ACCUMULATEURS.

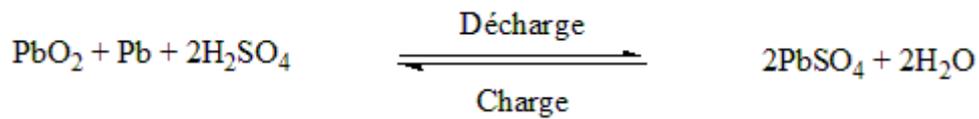
Ce chapitre présentera un bref historique des différentes technologies d'accumulateurs développées au fil du temps, en mettant un accent particulier sur la technologie Li-ion. Nous expliciterons son principe de fonctionnement et détaillerons les principaux matériaux utilisés en tant qu'électrodes (positives et négatives) ainsi que les différents électrolytes. Ces rappels nous serviront de tremplin pour aborder plus en détail les intérêts et problématiques liés à l'utilisation du silicium, du graphite et TiSnSb en tant que matériaux d'électrodes négatives. Enfin, une présentation exhaustive de l'état de l'art sur l'influence et l'importance des liants polymères dans les accumulateurs contenant ce type de matériaux conclura ce chapitre.

Chapitre 1 – I : Historique rapide concernant les accumulateurs

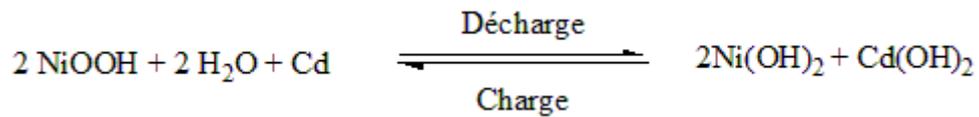
Les cellules électrochimiques prennent racines dans les travaux fondateurs d'Alessandro Volta ⁹ et sa première « pile » composée d'un empilement de disques de cuivre et de zinc alternés. Du feutre imbibé d'une solution aqueuse de chlorure de sodium est placé entre chaque enchainement cuivre/zinc permettant au zinc de réagir avec l'eau pour produire de l'électricité. Cette pile est appelée pile primaire car les mécanismes électrochimiques mis en jeu sont irréversibles. De cette première pile sont issus les travaux de Gaston Planté qui mis au point le premier accumulateur utilisant la technologie **Plomb-Acide** en 1859 ¹⁰⁻¹². Contrairement à une pile primaire, un accumulateur, également appelé pile secondaire ou batterie, met en place des réactions électrochimiques réversibles. Bien que possédant des densités massiques modestes (25-45 Wh.kg⁻¹), cette technologie bénéficie encore de nos jours d'une grande popularité et d'une grande part de marché ¹³ de par son faible coût, une maturité très avancée, une sécurité élevée ^{14,15} et une possibilité de recyclage importante ^{15,16}. Ensuite, une nouvelle technologie fût brevetée en Suède par W. Jungner, brevet ensuite étendu en 1901 ^{12,17}, la technologie Nickel-Cadmium (**Ni-Cd**). Ce type d'accumulateur propose une densité d'énergie plus élevée, de l'ordre de 40-60 Wh.kg⁻¹, mais en contrepartie il présente des problèmes de toxicité dus à la présence du cadmium et doit donc impérativement subir un traitement de recyclage en fin de vie. Il est d'ailleurs interdit en Europe par la directive 2006/66/CE publiée le 6 septembre 2006 pour toute utilisation portable hors systèmes d'alarmes et médicaux. Développés et commercialisés début 1990, les accumulateurs Nickel Métal Hydrure (**NiMH**)^{12,18} possèdent

une densité d'énergie de 55 à 70 Wh.kg⁻¹ et remplacent rapidement les batteries Ni-Cd en raison de leur absence de toxicité. Cette technologie, principalement embarquée dans les véhicules hybrides, utilise des alliages de terres rares AB₅ de type LaNi₅ où le nickel est en partie substitué par des métaux type Si, Mn, Cu, ou Co par exemple. La Figure 6 schématise l'ensemble des réactions électrochimiques mises en jeu pour ces différentes technologies. L'utilisation de terres rares et la concurrence des batteries **lithium-ion (BLIs)** ont cependant mis au second plan cette technologie.

i)



ii)



iii)

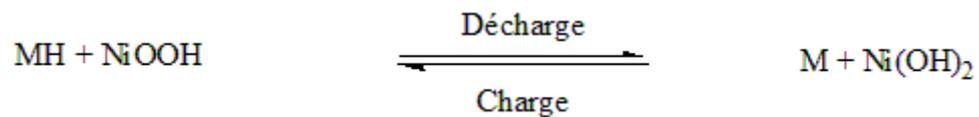


Figure 6: Réactions électrochimiques correspondant aux accumulateurs i) Plomb-Acide, ii) Ni-Cd et iii) Ni-MH.

Chapitre 1 – II : Les accumulateurs Li-ion

Initialement utilisé avec des électrolytes aqueux et donc limité par son potentiel redox, l'accumulateur Li-ion a vu son intérêt augmenter grâce à l'utilisation d'électrolytes organiques. Les travaux d'Hajek ¹⁹ à partir de 1949 ont permis d'élargir significativement la fenêtre de potentiel de cyclage des cellules de 1,2 à plus de 3,6 V, permettant ainsi une augmentation des choix de matériaux actifs. Le lithium est l'élément de choix pour ce type d'application. Il possède en effet des propriétés très intéressantes : faibles valeurs de rayon ionique (1,82 Å) et de masse molaire (6,941 g.mol⁻¹), très grande électropositivité (E°_{25°C} = -3,045 V vs. ESH), ainsi qu'une capacité spécifique massique élevée (3860 mAh.g⁻¹) associés à une faible densité

($\rho = 0,53 \text{ g.cm}^{-3}$). C'est au début des années 1970 que l'intérêt du lithium a été démontré via le développement de piles primaires ²⁰. Cet intérêt s'est accentué en 1972 quand le concept d'intercalation chimique du lithium a été clairement établi par les travaux de Steele ²¹ et Armand ²². Les premiers accumulateurs furent ensuite testés par Exxon ^{23,24} en 1972. Ces accumulateurs étaient alors composés d'une électrode positive à base de LiTiS_2 et d'une électrode négative de lithium métallique. Malgré des résultats intéressants, leur commercialisation initiée en 1988 a dû être stoppée dès 1989 en raison de problèmes de sécurité. Des courts-circuits internes ont en effet eu lieu dans ce type d'accumulateurs à cause de la formation de dendrites ²⁵. Une première solution à ce problème, mise en place par Rao *et al.*, consiste alors en un remplacement du lithium métallique par un alliage Al-Li ²⁶. L'utilisation de cet alliage a ainsi permis de limiter la formation des dendrites mais les performances sont restées modérées en raison de la très importante expansion volumique de l'alliage lors de la réaction électrochimique. Une deuxième solution proposée par Armand fut la technologie lithium-polymère. Celle-ci consiste en l'utilisation d'un électrolyte solide polymère, typiquement le Poly(Oxyde d'Éthylène) (**POE**) bloquant physiquement la formation de ces dendrites ²⁷⁻³⁰. Toutefois, même si ce type d'accumulateurs bénéficie des avantages énergétiques du lithium métallique, il nécessite une température de fonctionnement supérieure à 60 °C ³¹ pour bénéficier de bonnes propriétés de conduction ionique. Cette technologie restera néanmoins marginale jusqu'aux années 2000 et son emploi dans les véhicules électriques par le groupe Bolloré ³². Une dernière solution au problème posé par les dendrites, a été proposée par Murphy *et al.* ³³ et Scrosati *et al.* ³⁴ à la fin des années 1980 et consiste à utiliser un second composé d'insertion en tant qu'électrode négative à la place du lithium métal (technologie lithium-ion). Surnommé « Rocking Chair » ³⁵⁻³⁹, et apparu dans les années 70 avec la technologie Ni-MH, ce procédé repose sur une migration et une insertion réversibles des cations lithium d'une électrode à l'autre de l'accumulateur. Cette technologie présente l'avantage de s'affranchir des problèmes de croissance dendritique du lithium métallique mais induit une diminution de la force électromotrice (f.é.m) de l'accumulateur. Elle est commercialisée en 1991 par Sony ⁴⁰ puis optimisée de manière continue jusqu'à nos jours.

Chapitre 1 – II - 1) Principe de fonctionnement de l'accumulateur

Li-ion

Grandeurs caractéristiques d'un accumulateur Li-ion

Un accumulateur est défini de manière générale par plusieurs grandeurs caractéristiques, qui sont :

- Sa capacité (Q), massique ou volumique, exprimée en mAh.g⁻¹ ou mAh.cm⁻³, correspondant à la quantité d'électricité que la cellule peut stocker/délivrer par unité de masse ou volume.

La capacité est définie par la relation suivante :

$$Q = \frac{1}{m_t} \int_0^t I(t) \cdot dt$$

Avec I (en ampère) représentant le courant traversant l'accumulateur et t (en heures) la durée pendant laquelle le courant circule dans l'accumulateur.

On peut en déduire le nombre d'électrons insérés dans le matériau selon la relation :

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

Avec Q la capacité massique spécifique du matériau, F la constante de Faraday (96 485 C.mol⁻¹), m la masse du matériau en g, M la masse molaire du matériau et Δx le nombre d'électrons échangés par mole de matériau.

Chapitre 1

- Son énergie (E), exprimée en Watts Heures (W.h), et plus généralement en Watts Heures rapportés à une masse ou un volume (W.h.kg^{-1} ou W.h.L^{-1}), définit la quantité d'électricité que la cellule peut fournir pendant un temps t.

Elle est donnée par la relation suivante :

$$E = \frac{I}{m_t} \int_0^t U(t).I(t).dt$$

Avec U la différence de potentiel exprimée en Volts.

- Sa puissance, exprimée en Watt (par g ou par cm^3) correspond à la capacité que possède une cellule à stocker ou délivrer rapidement une quantité d'électricité.

Elle est donnée par l'expression suivante :

$$P = \frac{1}{m_t t_d} \int_0^t U(t).I(t).dt = \frac{W}{t_d}$$

Autres paramètres importants

D'autres paramètres importants peuvent être définis pour les accumulateurs Li-ion :

- Le régime de cyclage qui définit la vitesse d'insertion ou désinsertion du lithium dans le matériau. Ce régime noté **xC** correspond à l'insertion ou désinsertion de x lithium en une heure dans le matériau.
- La tenue en capacité de la cellule (ou rétention de capacité) représente le nombre de cycles qu'une cellule peut effectuer jusqu'à l'observation d'une perte de plus de 20% de sa capacité initiale. Industriellement, des tenues en capacité de l'ordre de 500 cycles sont demandées pour des applications de type téléphonie ou bureautique, alors que l'application de type véhicule électrique requiert une tenue de 1000 cycles au minimum.

Chapitre 1

- L'efficacité coulombique (**EC**) qui correspond à la quantité d'électricité restituée par la cellule par rapport à la quantité d'électricité qu'elle a reçue.

Dans le cas d'une demi-pile vs. Li^0 , cette efficacité coulombique est établie par la relation suivante :

$$EC = \frac{Q \text{ délithiation}}{Q \text{ lithiation}}$$

L'accumulateur Li-ion fonctionne selon un principe dit « Rocking Chair », les ions lithium migrent de l'électrode négative (communément appelée anode) vers l'électrode positive (appelée cathode) de manière réversible via un électrolyte organique composé de sels de lithium en solution.

Lors de la décharge de l'accumulateur, celui-ci restaure l'énergie emmagasinée. Les électrons migrent de l'anode vers la cathode, pendant que les ions lithium migrent via l'électrolyte pour maintenir la neutralité électrique. Lors de la charge, le processus est inversé, les électrons migrent donc de la cathode vers l'anode de même que les ions lithium. La Figure 7 résume le principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion ³⁰.

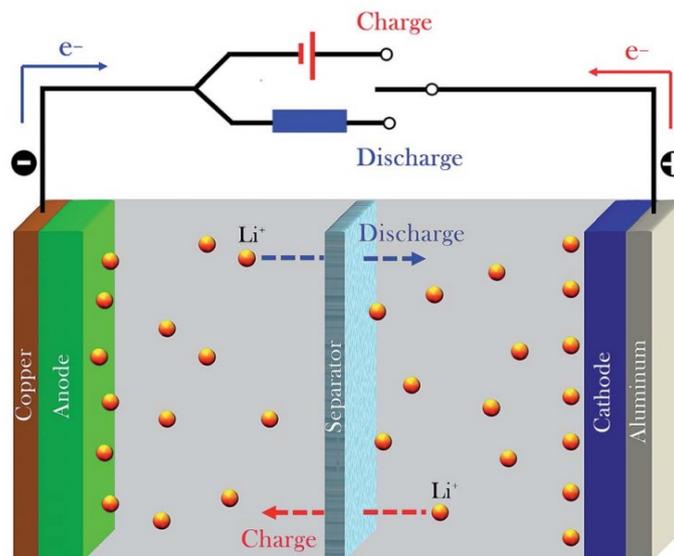


Figure 7: Principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion³⁰

Ce type d'accumulateur est donc composé de trois systèmes :

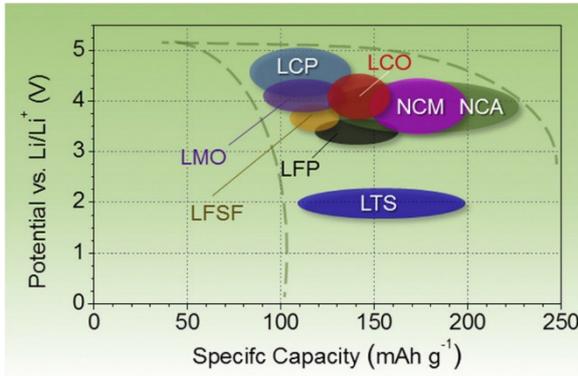
- Une électrode positive où se produit une réaction d'oxydoréduction à potentiel élevé.
- Un séparateur imbibé d'électrolyte qui permet le transfert des ions lithium tout en empêchant le contact entre les deux électrodes, ce qui entraînerait un court-circuit.
- Une électrode négative où a lieu une réaction d'oxydoréduction à bas potentiel.

La Figure 8 représente de manière non exhaustive différents matériaux étudiés comme électrodes positives et négatives⁴¹. Pour chacun de ces matériaux correspond le couple Potentiel/Capacité correspondant, représentant respectivement la valeur du potentiel à laquelle le matériau insère/désinsère le lithium et la capacité spécifique massique de ce matériau. La tension de sortie d'un accumulateur étant définie par la différence de potentiel entre son électrode positive et son électrode négative, il est important d'avoir des potentiels les plus élevés possible en cathode et les plus faibles possibles en anode. De nombreux couples redox, électrode positive/électrode négative existent et sont issus de 20 années de recherche sur les matériaux d'électrodes.

Chapitre 1 – II - 2) L'électrode positive

Dans cette technologie « rocking chair », l'électrode positive qui réagit à haut potentiel sert initialement de réservoir de cations lithium. Plusieurs types de matériaux ont successivement été étudiés en tant que matériau d'électrode positive, présentant chacun des avantages et des inconvénients ⁴².

i)



ii)

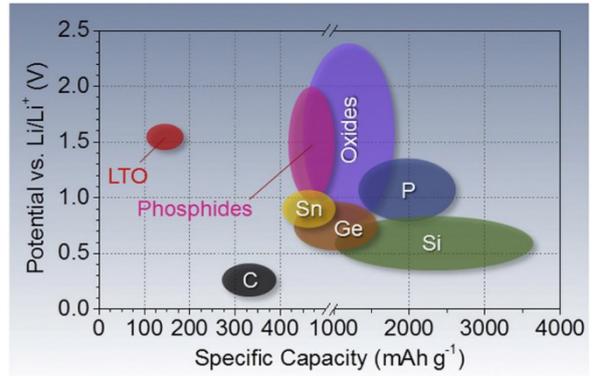


Figure 8: Potentiel (V vs Li^+/Li^0) en fonction de la capacité spécifique massique ($mAh.g^{-1}$) pour différents matériaux actifs d'électrode i) positive et ii) négative ⁴³

Parmi les principaux matériaux d'électrode positive, le $LiCoO_2$ (**LCO**), de structure lamellaire, constitue encore de nos jours le matériau majoritaire dans les BLIs ⁴³, de par sa grande capacité spécifique massique (140 mAh.g^{-1}), sa faible auto-décharge, son potentiel redox élevé ($3,9 \text{ V vs } Li^+/Li^0$) et sa bonne stabilité électrochimique ^{42,44,45}. Il est toutefois de plus en plus délaissé à cause de son coût élevé, de sa faible stabilité thermique, de sa faible capacité de cyclage à régime rapide ainsi que de sa toxicité ^{46,47}. A ce niveau, il est possible de substituer tout ou partie du cobalt par d'autres métaux de transition tels que le nickel ou le manganèse. Ainsi $LiNiO_2$ (**LNO**) présente l'avantage d'être moins coûteux, de même que $LiMnO_2$ (**LMO**), bien que ces deux matériaux présentent également des inconvénients ^{42,48-50}. $LiMn_{1,5}Ni_{0,5}O_4$ (**LMNO**) possède une capacité théorique de 138 mAh.g^{-1} et un potentiel de travail de $4,9 \text{ V vs } Li^+/Li^0$. Ce ratio permet une bonne stabilité en cyclage, un bon comportement en régimes élevés et des densités d'énergies et de puissance de l'ordre de 20% plus élevées que le LCO ⁵¹⁻⁵⁴.

La combinaison du LCO, du LMO et du LNO donne le $LiNi_xMn_yCo_{1-x-y}O_2$ (**NMC**) ⁵⁵⁻⁵⁷. Ce NMC regroupe différents composés avec un ratio variable de ces différents éléments ; les rapports les plus étudiés étant 5:3:2, 4:4:2, 8:1:1 ou 1:1:1 et tout particulièrement les rapports 5:3:2 et 1:1:1 ⁴². De récentes optimisations ont permis d'obtenir un matériau présentant une capacité réversible de l'ordre de 230 mAh.g^{-1} et une bonne stabilité même à $50 \text{ }^\circ\text{C}$ ⁵⁸. Un autre composite, le $LiNi_{0,8}Co_{0,15}Al_{0,05}$ (**NCA**) ⁵⁹⁻⁶³, permet de bénéficier du dopage de l'aluminium et d'augmenter légèrement la stabilité électrochimique.

D'autre part, le LiFePO_4 (**LFP**) constitue également un matériau très étudié tout particulièrement apprécié en raison de l'abondance naturelle et la non toxicité des éléments le constituant^{64,65}. Il a cependant le désavantage d'avoir un potentiel redox vs Li^+/Li^0 et une capacité relativement faible pour un matériau d'électrode positive (à savoir 3,4 V et 170 mAh.g⁻¹). Ce faible potentiel permet néanmoins de rester dans le domaine de stabilité électrolytique^{66,67}. Il souffre également d'une faible conductivité ionique et électronique, faiblesses qui peuvent être compensées par différentes méthodes : une homogénéisation à l'échelle nanométrique des particules, un dopage cationique ou également un coating de carbone⁶⁸⁻⁷³. Sa densité, est également plus faible que celle des oxydes, ce qui constitue un désavantage en terme de densité volumique⁷⁴.

Chapitre 1 – II - 3) L'électrolyte

L'électrolyte, assurant le transport des cations lithium entre les électrodes positives et négatives constitue un composant essentiel d'un accumulateur Li-ion et peut être soit liquide (solution de sel de lithium dans un mélange de solvants) soit solide (de type polymère ou inorganique).

Idéalement, un électrolyte doit présenter les caractéristiques suivantes : i) être un excellent conducteur ionique et isolant électrique pour permettre la conduction des ions lithium et éviter l'auto décharge de la cellule, ii) présenter une fenêtre de stabilité électrochimique la plus large possible pour être en adéquation avec les matériaux utilisés en tant qu'électrode, iii) être inerte chimiquement vis-à-vis des autres composants de l'accumulateur, notamment avec les matériaux électroactifs d'électrodes positive et négative, iv) présenter une bonne résistance à la température et v) être éco-compatible, c'est-à-dire que son rejet dans l'environnement ne provoquera pas de dysfonctionnements significatifs dans l'équilibre écologique. Dans tout accumulateur, les électrodes doivent être isolées électriquement l'une de l'autre pour éviter tout problème de court-circuit. Dans le cas d'un électrolyte liquide, les deux électrodes sont isolées l'une de l'autre par un séparateur imbibé d'électrolyte. Ce séparateur permet la migration du lithium d'un pôle à l'autre de l'accumulateur, grâce à ses propriétés telles que de sa nature chimique, sa porosité, son épaisseur ou sa perméabilité⁷⁵. Un électrolyte doit classiquement

Chapitre 1

atteindre des conductivités ioniques de l'ordre de 1 mS.cm^{-1} à 20 °C . Il est généralement composé d'un ou plusieurs sels de lithium, ainsi que de deux espèces organiques ou plus, agissant comme des solvants ⁷⁶.

Les solvants

Les solvants organiques sont privilégiés par rapport à l'eau depuis 1949 en raison de leur plus grande fenêtre de stabilité électrochimique ¹⁹. Un bon solvant d'électrolyte doit réunir les conditions suivantes : i) être capable de dissoudre le ou les sels de lithium en concentration suffisamment importante, ii) sa viscosité doit être faible pour pouvoir permettre une circulation aisée des ions, iii) être stable sur la fenêtre de potentiel envisagée ainsi qu'au contact des différents composants de l'accumulateur (en particulier les parties métalliques, le séparateur mais aussi les électrodes positive et négative) et enfin iv) être et rester liquide au cours du cyclage, en plus d'être non toxique et de ne pas induire de problèmes de sécurité. Les principales espèces servant de solvants ou co-solvants dans les accumulateurs sont le propylène carbonate (**PC**), l'éthylène carbonate (**EC**), le diméthyl carbonate (**DMC**), le diéthyl carbonate (**DEC**) et l'éthyl méthyl carbonate (**EMC**). La Figure 9 présente les formules chimiques de ces composés.

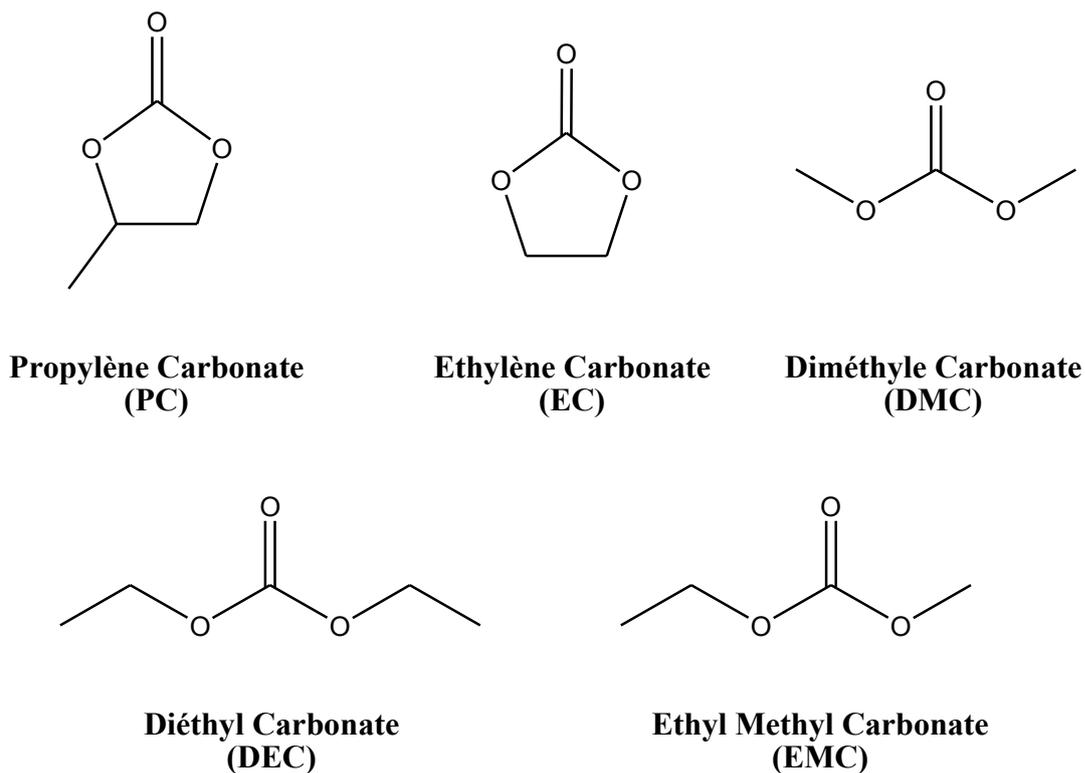


Figure 9: Structure du PC, EC, DMC, DEC et EMC.

Les sels de lithium

Les sels de lithium les plus courants sont **LiBF₄**, **LiPF₆**, **LiAsF₆**, **LiClO₄** et le lithium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (**LiTFSI**) (Figure 10). Ces sels présentent respectivement une conductivité ionique de 4,9⁷⁷ ; 10,7⁷⁸ ; 11,1⁷⁹ ; 8,4⁷⁸ et 9,0⁷⁹ mS.cm⁻¹, pour une concentration à 1 molaire dans un mélange EC/DMC (1:1 en masse) à 25 ° C. D'un point de vue conduction ionique, le sel LiAsF₆ est donc le plus performant. Cependant aucun de ces sels n'est le choix parfait, chacun souffrant de propriétés critiques. En effet LiClO₄ contient un ion Cl^{+VII}, très réactif vis-à-vis du solvant à haute température ou à haut courant, induisant une inflammation ou une explosion de la cellule^{80,81}. Ce sel est donc impossible à intégrer dans les cellules commerciales. LiAsF₆ contient de l'arsenic, fortement toxique aux degrés d'oxydation 0 et +III. Or des études ont montré que ce sel se décompose à bas potentiel pour former LiF et AsF₃^{82,83}. Le LiTFSI, reporté pour la première fois en 1983⁸⁴, est présenté comme possédant les qualités requises en tant que sel d'électrolyte⁸⁵ mais provoque un phénomène de corrosion

sur le collecteur de courant en aluminium ⁸⁶. Or l'aluminium est passivé à haut potentiel ce qui le rend résistant électrochimiquement, léger, peu cher et facilement processable et constitue ainsi un matériau de choix comme collecteur, très inavantageux à remplacer. LiBF₄ possède, lui, une conductivité ionique limitée et est thermiquement instable ⁷⁶. Le sel le plus performant est donc le LiPF₆, non pas en raison de ses propriétés supérieures mais surtout à cause de son rapport bonus/malus supérieur aux autres sels. En effet LiPF₆ se décompose en présence de traces d'eau pour former LiF et PF₅, LiF augmentant la résistivité de la SEI ^{87,88}. Il est également moins conducteur que LiAsF₆⁷⁶, a une constante de dissociation inférieure à LiTFSI ⁸⁹, une mobilité ionique plus faible que LiBF₄ ⁸⁹ et une plus faible stabilité chimique que LiClO₄ et LiTFSI face à l'humidité. Il est cependant le seul à avoir une polyvalence dans l'ensemble des propriétés requises, d'où son utilisation.

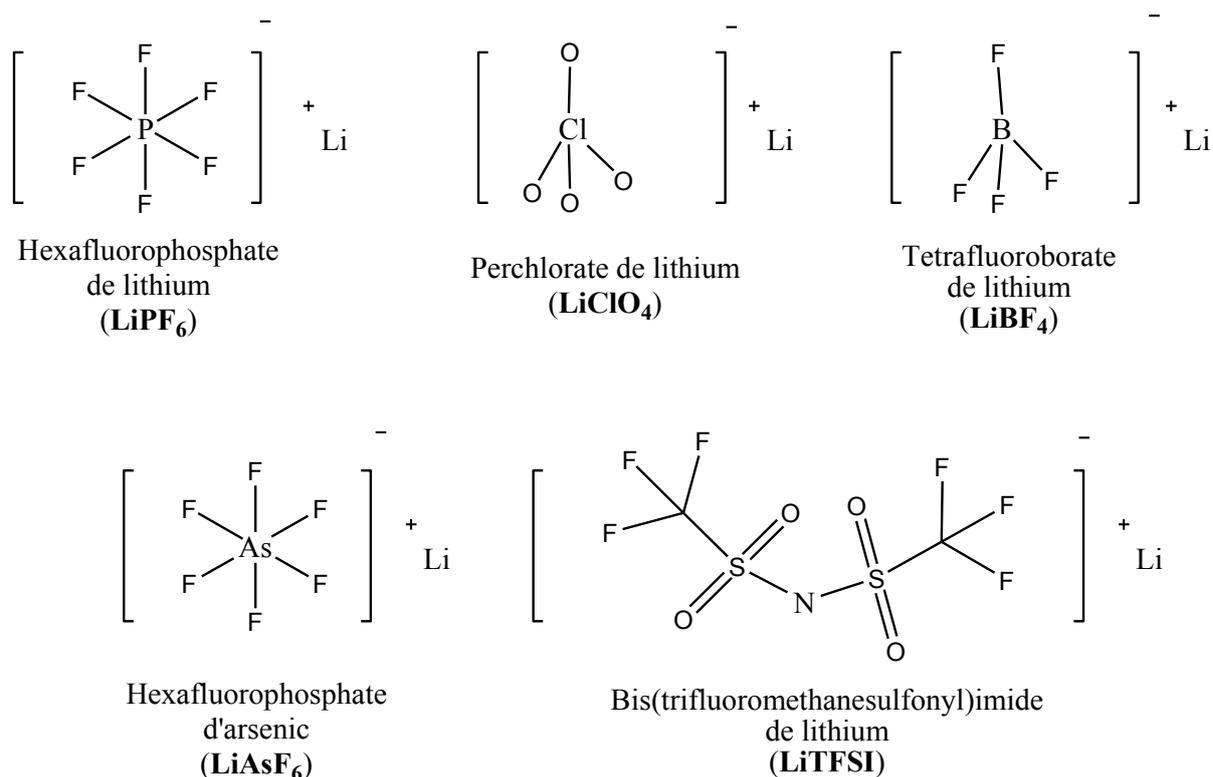


Figure 10 : Structures du LiPF₆, LiClO₄, LiBF₄, LiAsF₆ et LiTFSI

La SEI « Solid Electrolyte Interphase »

L'électrolyte (sel de lithium dissout dans un solvant) se décompose partiellement lors du cyclage à bas potentiel (potentiel inférieur à 0,8 V vs Li^+/Li^0) ^{76,90} au contact de l'électrode négative et va former un film de surface appelé Solid Electrolyte Interphase (SEI) ^{91,92}. Cette SEI a été observée pour la première fois par Peled en 1979 en mettant en contact des alcalins ou des alcalino-terreux avec des électrolytes organiques ⁹⁰. Ce film se doit d'être isolant électriquement pour servir de barrière aux électrons mais suffisamment fin pour rester perméable aux cations et permettre une circulation correcte du lithium lors des réactions de lithiation/délithiation du matériau actif de l'anode ⁹³⁻⁹⁵. Ce produit de décomposition doit pouvoir résister aux variations de volume de l'électrode induit par l'expansion volumique du matériau et ne pas se briser ^{76,96}. Si la SEI n'est pas stable, la surface de l'électrode redevient exposée et la réduction de l'électrolyte recommence à chaque nouveau cycle, engendrant une consommation de lithium accrue, une augmentation de l'épaisseur de la SEI et l'augmentation de son impédance, entraînant une perte de capacité ^{76,90,96,97}. Une SEI stable est ainsi indispensable pour bénéficier d'un cyclage électrochimique réversible sans pertes causées par la reformation continue de cette SEI. Les mécanismes de formation de cette couche sont très complexes, la composition et la résistivité étant dépendantes non seulement du matériau d'électrode ^{96,98,99}, de la nature de l'électrolyte (solvants et sels) ^{96,100-102} mais aussi du régime et de la température de cyclage ^{96,103-107}. Le produit de décomposition est usuellement ordonné en une couche interne de composés inorganiques (Li_2O , Li_2CO_3 , LiF) et en une couche externe de composés organiques (polyoléfines, semi-carbonates) ^{102,108,109}. Sa caractérisation reste complexe de par son instabilité vis-à-vis de l'oxygène et de l'eau. Son étude a toutefois été réalisée par différentes méthodes telles que : XPS ^{97,109-113}, FTIR ¹¹⁴⁻¹¹⁶, RMN ¹¹⁷, Raman ¹¹⁸, MEB ¹¹⁹, AFM ¹²⁰⁻¹²².

Il faut noter que les propriétés physicochimiques de cette SEI peuvent être améliorées en utilisant des additifs qui sont présentés au paragraphe suivant.

Les additifs

Le rôle d'un additif est de former une couche de passivation en surface de l'électrode qui soit plus stable mécaniquement, thermiquement et électrochimiquement que les solvants de l'électrolyte. Il doit donc avoir une fenêtre de stabilité électrochimique plus étroite que l'électrolyte pour lui permettre de se décomposer avant celui-ci ¹²⁴⁻¹²⁷. Les plus connus sont le vinylène carbonate (**VC**) ¹²⁸ et le fluoro éthylène carbonate (**FEC**) ¹²⁹ mais d'autres composés, contenant par exemples des fonctions maleimide, vinylène, halogénées ou azotées ont aussi été envisagés ¹²⁴. L'utilisation du FEC comme produit améliorant la durée de vie des cellules électrochimiques a été décrite par McMillan *et al.* en 1995 ^{130,131}. Dans le cas d'anodes à base de silicium, le FEC est généralement employé en tant que co-solvant ¹²³. Il permet en effet de remplacer les liaisons Si-C et Si-O formées lors de la création de la SEI sans additifs, par des liaisons Si-F ou Li-F beaucoup plus stables. Un mécanisme possible de dégradation du FEC est décrit dans le Schéma 1. L'influence de la quantité de FEC dans l'électrolyte a été déterminée par Borde *et al.* en 2014. Cet auteur démontre dans le cadre de son étude que le FEC présente des propriétés bénéfiques à la cellule jusqu'à un certain seuil. En effet, lorsqu'il est présent en quantité supérieure à 10 % en masse, la formation de LiF induite par le FEC est consommatrice d'une quantité de lithium telle qu'elle provoque une augmentation conséquente de la capacité irréversible ¹³².

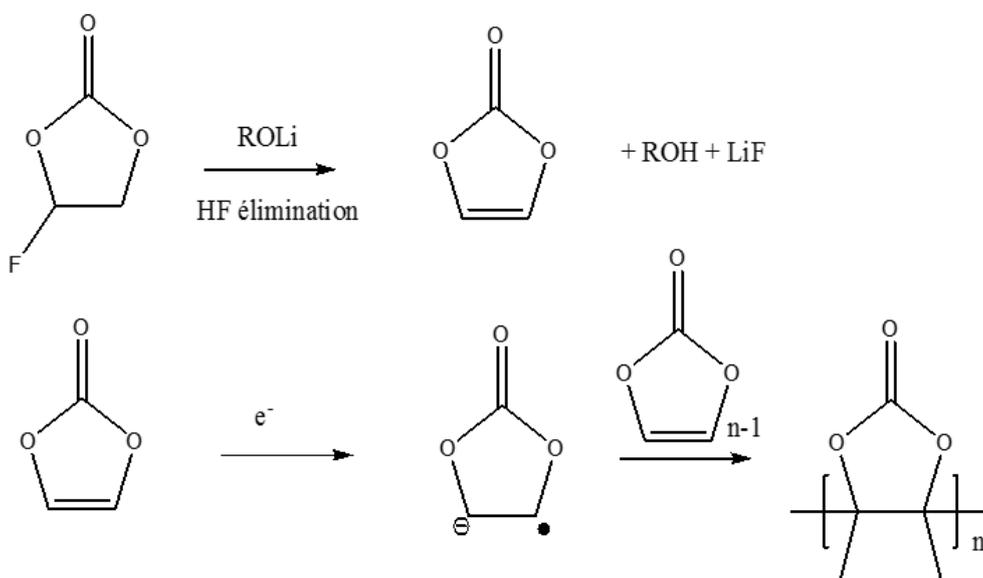


Schéma 1 : Mécanisme réactionnel supposé de la dégradation du FEC ¹²³.

Chapitre 1

Le VC est quant à lui considéré actuellement comme l'additif le plus efficace pour augmenter la durée de vie des électrodes à base de graphite ¹³³⁻¹³⁵. Il se réduit pour donner les produits décrits dans la Figure 11 par réduction de la double liaison et vient recouvrir la surface du matériau actif en formant des polycarbonates ¹³⁵, empêchant ainsi la décomposition ultérieure de l'électrolyte. Plusieurs études ont essayé de comparer l'efficacité relative du FEC par rapport au VC, les résultats obtenus manquent malheureusement de cohérence et il est difficile d'en tirer une conclusion claire. Dalavi *et al.* montrent dans leur étude que 5 % massiques de VC conduisent à de meilleures performances électrochimiques que 3 % massiques de FEC. D'un autre côté, lorsque la quantité de FEC est supérieure à 10-15 % massiques, la résistivité de la SEI est inférieure à celle formée par un ajout de 3-6 % de VC ¹³⁶. Les produits de décomposition du VC et du FEC sont stables thermiquement. Il est intéressant de noter que cela permet un travail de la cellule à plus haute température. De plus, la décomposition thermique de ces pseudo-SEI provoque la formation d'une seconde couche protectrice qui limite les risques d'emballement thermique ¹³⁷.

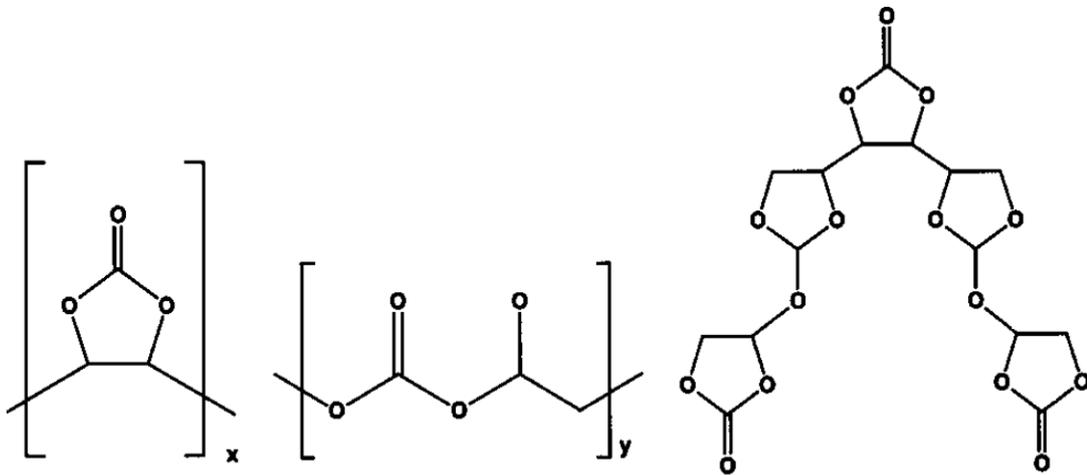


Figure 11 : Produits de réduction du VC ¹³⁸

Chapitre 1 – II - 4) L'électrode négative

Les matériaux d'électrodes négatives se répartissent en 3 catégories selon le mécanisme électrochimique mis en jeu, à savoir insertion, alliage et conversion (Figure 12) :

- Les matériaux d'insertion peuvent insérer des atomes de lithium dans différents sites vacants de la structure cristallographique. Le composé d'insertion le plus connu et étudié reste le graphite (**Gr**)¹³⁹, matériau historique d'électrode négative. Le mécanisme de lithiation correspondant a été très étudié¹⁴⁰⁻¹⁴⁷. Son potentiel de travail de 0,09 V vs Li^+/Li^0 et sa capacité de 372 mAh.g⁻¹ en font un matériau de choix. Il est en effet un excellent conducteur électrique, peu toxique, très stable chimiquement et subit une faible expansion volumique lors de sa lithiation mais son faible potentiel de travail peut cependant l'exposer à des risques de formation de dendrites. De plus, sa synthèse s'effectue à très haute température, ce qui en fait un matériau coûteux. Une augmentation de la capacité a pu être obtenue grâce aux travaux de Dahn et *al.*¹⁴⁸ sur la pyrolyse de molécules organiques, mais également grâce au broyage mécanique du matériau¹⁴⁹. L'utilisation de nanotubes induit des pertes de performances électrochimiques malgré une amélioration de la conductivité ionique^{150,151}.

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (**LTO**) est également un composé d'insertion très étudié¹⁵². Il est caractérisé par un potentiel de travail très haut pour une négative (1,5 V vs Li^+/Li^0), ce qui supprime les risques liés à la formation de dendrites. Il possède une capacité modeste de 175 mAh.g⁻¹ mais une très faible expansion volumique¹⁵³ et une stabilité très élevée même à très haut régime¹⁵⁴ qui en font un excellent candidat pour une application en puissance.

- Les matériaux d'alliage mettent en jeu une réaction chimique entre le lithium et le semi-métal décrite par Dey dès 1970¹⁵⁵ (Figure 13). Ces matériaux (Si, Sn, Sb, ...) réagissent à bas potentiel ($0,4 \text{ V (Si)} \leq U \leq 0,9 \text{ V (Sb)}$ vs Li^+/Li^0) et présentent des capacités très élevées. Les premiers alliages étudiés sont des matériaux tels que LiGa ¹⁵⁶, LiSb ¹⁵⁷⁻¹⁵⁹, LiSn ¹⁶⁰, LiAl ^{161,162}, LiBi ^{163,164} ou LiSi ¹⁶⁵⁻¹⁶⁹. Dey rapporte cependant des problèmes de décohésion d'électrodes en 1971 avec des matériaux tels que Sn ou Al^{170,171}. Ce phénomène est dû à l'expansion volumique très forte du semi-métal lors de la lithiation.

Chapitre 1

L'expansion volumique est estimée à 95 % pour LiAl¹⁷², 240 % pour Li₁₅Ge₄^{173,174}, 280 % pour Li₁₅Si₄¹⁷⁵ et 360 % pour Li_{4,4}Sn^{176,177}, là où le graphite voit son volume n'augmenter que d'environ 10 %¹⁷⁸. Ceci induit le mouvement des particules de l'électrode¹⁷⁰ et le craquement de la SEI¹⁷⁹⁻¹⁸², comme décrit précédemment, entraînant une perte de capacité¹⁸³.

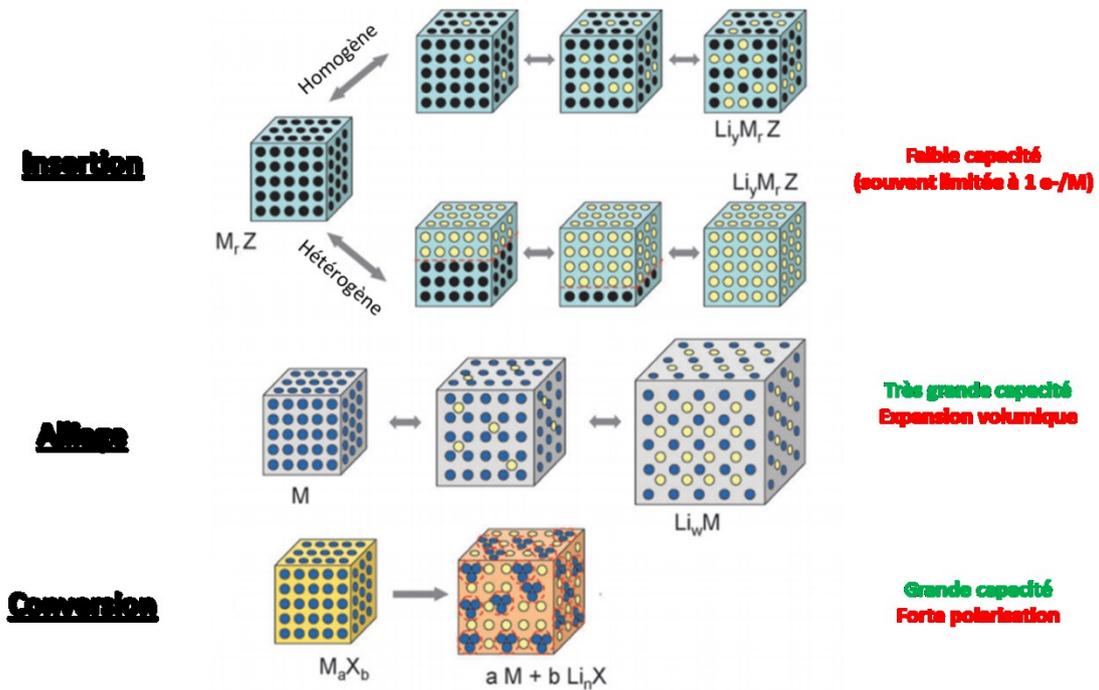
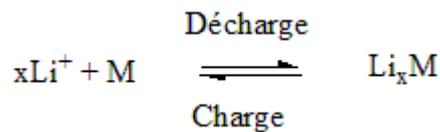


Figure 12 : Types de réaction électrochimiques entre les matériaux d'électrodes négatives et le lithium, adapté d'après la référence¹⁸⁴

i)



ii)

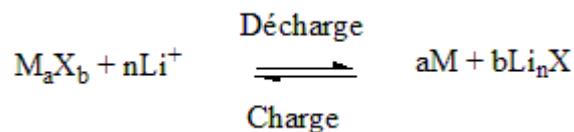


Figure 13 : Réactions électrochimiques prenant place dans les matériaux i) d'alliage, ii) de conversion.

- Les matériaux de conversion mettent en jeu une réaction chimique entre le lithium et un élément post-transitionnel (X), la réaction étant décrite dans la Figure 12 (M= métal et X= F, O, S, N, P ou H). La réaction de conversion conduit à la formation d'un sel de lithium ainsi que des nanoparticules métalliques. Les premiers matériaux étudiés étaient à base de vanadium de type Li_xMVO_4 avec M = Ni, Co, Zn, Cu et proposaient des capacités jusqu'à 600 mAh.g^{-1} pour LiNiVO_4 ^{184,185}. D'autres éléments ont été testés en remplacement du vanadium, comme les oxydes (CoO, CuO, FeO, Fe_2O_3 , NiO) ¹⁸⁶⁻¹⁹¹, les phosphures ^{192,193}, les nitrures ^{194,195}, les hydrures ¹⁹⁶, les sulfures ^{197,198} ou les fluorures ^{199,200}. Tous ces matériaux présentent des capacités intéressantes pour des potentiels variables (entre 2 et 3.5V pour les fluorures et entre 0 et 1V pour les hydrures), mais une perte de capacité réversible importante au premier cycle ainsi qu'une polarisation importante (par exemple 0.8V pour CoO) ²⁰¹.

Nous allons maintenant détailler le cas du silicium, matériau envisagé dans cette étude.

Cas du silicium

Le silicium est un matériau d'alliage, bénéficiant et souffrant des mêmes caractéristiques que tous les éléments M décrits précédemment. Il est capable de former plusieurs phases avec le lithium, comme décrit dans le diagramme de phase Figure 14. Sa cristallinité évolue au fur et à mesure de l'insertion du lithium et donc des changements de phases. Ainsi, le silicium métallique cristallin est transformé en phases lithiées Li_xSi intermédiaires amorphes jusqu'à atteindre les phases cristallines $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. La phase $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ permet d'obtenir des capacités de l'ordre de 4200 mAh.g^{-1} , celle-ci n'est toutefois pas atteinte dans les conditions de cyclage classiques utilisées au laboratoire (décharge jusqu'à 0 V vs Li^+/Li^0 , 20 °C). La capacité exploitable dans ces conditions usuelles provient de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, atteinte à un potentiel inférieur à 50 mV ²⁰², et qui équivaut à 3579 mAh.g^{-1} , ce qui reste environ 10 fois la capacité du graphite (372 mAh.g^{-1}). La phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ a été mise en évidence par de nombreuses méthodes, telles que le MET ^{196,197}, EELS ²⁰⁵, RMN ²⁰⁶, DRX ^{175,202} et Raman ²⁰⁷. La formation de cette phase est cependant dépendante de plusieurs paramètres,

notamment le régime de cyclage ²⁰⁸, qui doit être suffisamment lent, la nature du liant polymère ²⁰⁹ ou encore l'épaisseur de l'électrode ¹⁷⁵.

Le silicium est de plus le deuxième élément le plus abondant sur Terre ²¹⁰, sa grande abondance et sa forte capacité en font donc un matériau très intéressant. Son potentiel de travail se situe autour de 0,4 V vs Li^+/Li^0 , ce qui, bien que plus élevé que celui du graphite, permet de développer une cellule avec une tension de sortie adéquate ²¹¹⁻²¹³ lorsqu'il est couplé à un matériau d'électrode positive.

Cependant, comme tout matériau d'alliage, le silicium subit une expansion volumique conséquente lors de sa lithiation, de l'ordre de 280 % ¹⁷⁵. Cette variation de volume induit une perte de contact des différents composants de l'électrode ²¹⁴, un craquement de la SEI ^{215,216} qui se reforme à nouveau à chaque cycle sur la surface formée et forme une couche ioniquement isolante ²¹⁶⁻²¹⁸ et enfin une pulvérisation de l'électrode ^{214,219,220}. Plusieurs solutions ont été envisagées pour gérer ces phénomènes. Des groupes ont ainsi cherché à optimiser le silicium pour limiter ces phénomènes et le rendre commercialisable pour les accumulateurs Li-ion. Différentes morphologies de silicium ont également été investiguées, telles que les nanofils, développés pour la première fois par Chan en 2008 ²²¹. Cette mise en forme a ensuite été améliorée ²²² jusqu'à atteindre des capacités de 3150 mAh.g⁻¹ pendant 100 cycles à un régime de 2100 mA.g⁻¹ et du LP30 en tant qu'électrolyte ²²³. Cette dernière étude a conduit Park en 2009 à développer des nanotubes enrobés par du carbone ²²⁴. D'autres mises en forme ont été étudiées, comme des couches minces, qui permettent d'atteindre 1000 cycles avec une capacité de 2000 mAh.g⁻¹ ²²⁵. Cette technologie impose cependant des tailles d'électrodes et des grammages de silicium (quantité de silicium actif au sein de l'électrode) très faibles, les rendant non commercialisables pour des utilisations classiques ²²⁶. La technologie des couches minces est cependant utilisée dans les micro-batteries qui se sont récemment développées grâce à la miniaturisation des systèmes nomades ^{227,228}. Des enrobages de carbone ont également été réalisés sur des nanoparticules de silicium ²²⁹. Il est également intéressant de souligner les travaux de Zhu *et al.* ²¹⁸ ainsi que de Liu *et al.* ²³⁰ qui ont réalisé un enrobage de carbone sur du silicium nanométrique en ménageant un espace entre les deux matériaux, capable de contenir l'expansion volumique du silicium lors de la lithiation. Ces travaux permettent d'obtenir respectivement 1160 mAh.g⁻¹ pendant 1000 cycles à un régime de 635 mA.g⁻¹ et 600 mAh.g⁻¹ pendant 150 cycles à un régime très élevé de 4 A.g⁻¹. Une proposition d'amélioration a été apportée avec la formation de composites métal-silicium. Le silicium ayant une faible

Chapitre 1

conductivité ionique ($D_{Li^+} = 10^{-13} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)²³¹ et électronique ($6.7 \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$)²³², l'association avec un métal permet d'obtenir un matériau à conductivité électronique améliorée. Ainsi des alliages à base de silicium et de métaux tels que l'argent, le magnésium, le cobalt, l'aluminium, le cuivre, le titane ou l'étain ont été testés^{172,232-237}. Des composites silicium-carbone ont également été développés dans le but d'améliorer la conductivité électronique globale, en particulier avec le graphite qui sera décrit plus loin dans ce chapitre.

Une autre solution pour gérer cette expansion volumique qui repose sur l'utilisation de liants polymères permettant d'accommoder la variation volumique du silicium, sera également décrite ci-après.

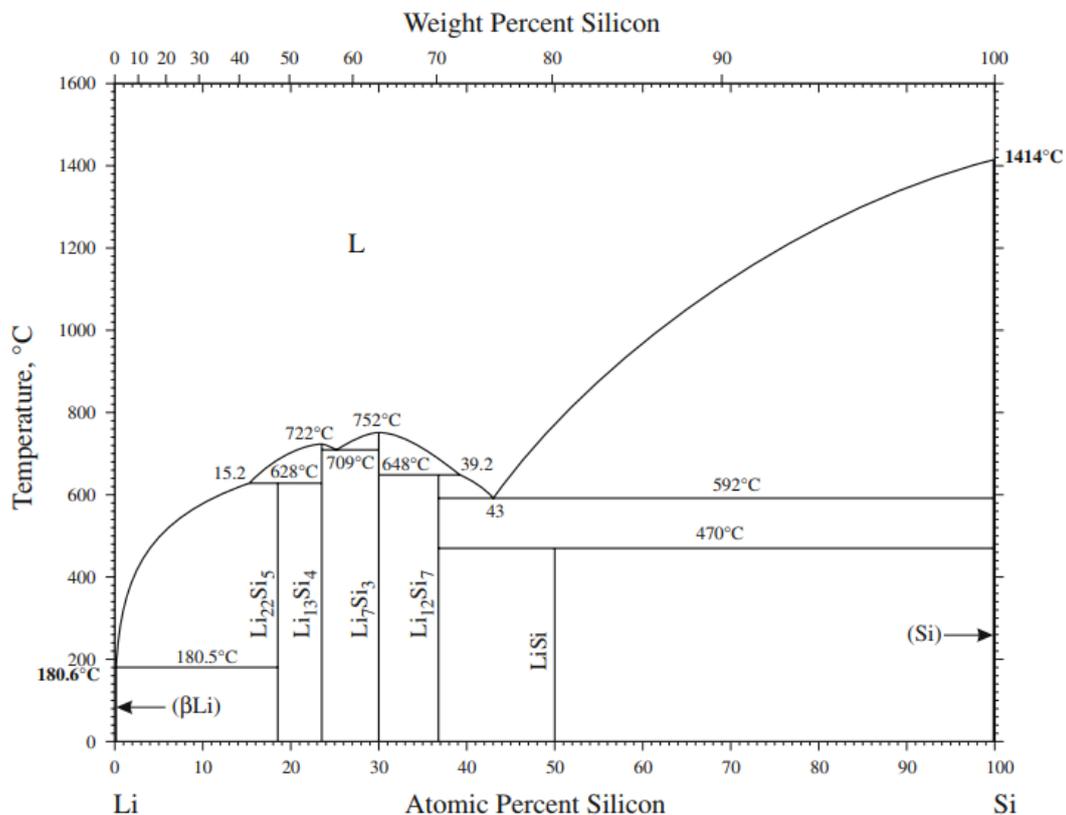


Figure 14 : Diagramme de phase Li-Si²³⁸

Plusieurs solutions ont donc été mises en avant pour augmenter la cyclabilité d'électrodes à base de silicium. Une première solution a été l'utilisation de silicium nanométrique plutôt que de silicium micrométrique. Le silicium nanométrique présente

Chapitre 1

l'avantage de ne pas subir de pulvérisation lorsque les particules mesurent moins de 150 nm²³⁸⁻²⁴¹, il est toutefois très cher à produire, difficile à obtenir²⁴²⁻²⁴⁶ et n'est donc disponible qu'en petites quantités^{247,248}. A l'inverse, le silicium micrométrique présente, lui, l'avantage d'être peu cher et commercialement disponible en grande quantité^{249,250}. Sa densité d'énergie est également supérieure. Gauthier *et al.*²⁵¹ ont ainsi mis en place un protocole de broyage du silicium micrométrique pendant 20 h au broyeur SPEX sous argon. Le silicium commercial micrométrique caractérisé par une distribution en taille autour de 2 µm avec une médiane à 1,8 µm et une surface spécifique de 6 m²/g donne une fois broyé des agglomérats et une distribution en taille inhomogène avec deux populations autour de 2-3 µm et 10-20 µm. Sa médiane s'établit à 10,8 µm et sa surface spécifique est augmentée jusqu'à une valeur de 12 m²/g. Ce broyage sous argon très énergétique permet également de diminuer le taux d'oxydes de surface du silicium. Ce phénomène a déjà été observé dans le cas du MgO²⁵². Il permet de plus de modifier la structure du silicium : ce silicium micrométrique broyé présente en effet une nano structuration avec des cristallites ayant une taille estimée à 10 nm. Ce procédé a été réalisé sur deux échantillons de silicium micrométriques différents, de tailles différentes, les observations effectuées sont dans les deux cas les mêmes. La morphologie finale n'est donc pas dépendante du silicium original. De façon intéressante, cette nano-structuration permet au silicium de bénéficier des avantages du silicium nanométrique tout en restant micrométrique. En effet, le cyclage galvanostatique met en évidence une différence entre les deux tailles de silicium : une taille micrométrique de l'ordre de 1-2 µm induit des plateaux de potentiel très bien définis sur la courbe galvanostatique en charge et en décharge²⁵³⁻²⁵⁵, avec un pic en dérivée à 0,45 V en charge très intense qui correspond à la formation de la phase Li₁₅Si₄. Une taille nanométrique va, elle, produire une courbe galvanostatique beaucoup plus lissée²⁵⁶, la diminution du potentiel étant continue tout au long des décharges/charges²⁵⁷⁻²⁶¹.

L'explication avancée est que la nano-structuration produit des cristallites qui agissent comme du silicium nanométrique. Les interfaces amorphes, ou joints de grains, sont donc plus nombreuses (Figure 15) et améliorent la diffusion du lithium dans le matériau^{262,263}. La caractérisation électrochimique montre une rétention de capacité à 50 cycles de 550 mAh/g pour le silicium micrométrique contre 1370 mAh/g pour le silicium micrométrique broyé. Cette nano structuration est conservée tout au long du cyclage et impacte moins la formation de la SEI. Le Tableau 3 compare les rétentions de capacité d'une cellule à base de silicium micrométrique broyé et d'une cellule à base de silicium nanométrique, supposément plus efficace. Gauthier *et al.*²⁶⁴ démontrent ensuite que le même traitement peut être appliqué à des

wafers de silicium venant de semi-conducteurs ou de cellules photovoltaïques. Les performances électrochimiques de ce silicium broyé selon la même méthode sont identiques.

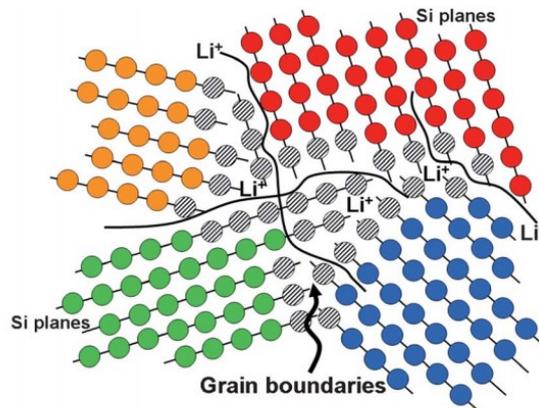


Figure 15 : Nano-structuration du silicium micrométrique broyé ²⁵¹

Tableau 3 : Comparaison des rétentions de capacité des cellules avec du silicium nanométrique et du silicium micrométrique broyé.

	Silicium Nanométrique	Silicium Micrométrique broyé
Décharge limitée à 1200 mAh/g	650 cycles ²⁶⁵	900 cycles
Décharge totale	1000 mAh/g à 300 cycles	1600 mAh/g à 600 cycles

Cas du composite silicium-graphite

Le principe de réalisation d'un composite silicium-graphite repose sur la combinaison des propriétés des deux matériaux, à savoir l'excellente stabilité électrochimique et la faible expansion volumique lors du cyclage du graphite ainsi que ses propriétés de conduction électronique, associées à la très grande capacité du silicium. Un mélange composite C_{gr}/Si riche en graphite permet donc de conserver tous les avantages de ce dernier. Le composite bénéficie d'une augmentation de sa capacité grâce à l'apport du silicium qui est présent en trop faible quantité pour que son expansion volumique dégrade l'électrode. Des études combinant ces deux matériaux ont été menées en faisant varier la proportion et la taille du silicium (micro ou nano) ainsi que le mode de mélange des matériaux (broyage à la main ou au broyeur à billes) ²⁶⁶⁻²⁶⁹.

Elles mettent à nouveau en évidence la meilleure cyclabilité d'un silicium nanométrique. La provenance du graphite a également été étudiée, entre le graphite commercial ou synthétisé via une pyrolyse de différents polymères, tels que le PolyStyrène (PS) ²⁷⁰, l'alcool polyvinylique (PVA) ²⁷¹ ou le Polychlorure de vinyle (PVC) ^{272,273}. Une autre méthode de préparation du composite a été étudiée, la CVD (Chemical Vapor Deposition, dépôt chimique en phase vapeur) ^{274,275}. Cette technique permet, dans le cas d'un rapport massique de 20:80 (Si:Gr), de conserver 1000 mAh.g⁻¹ à 100 cycles, avec une première capacité réversible de 1350 mAh.g⁻¹ à un régime de 74 mA.g⁻¹ ²⁷⁴. Enfin, Dimov *et al.* en 2004 ²⁷⁶ réutilisent le constat de Jung publié en 2003 ²⁷⁷ selon lequel une limitation de la fenêtre de potentiel lors du cyclage des cellules permet de contrôler le nombre de lithium insérés dans le matériau, la capacité fournie par ce matériau ainsi que son expansion volumique. Dimov *et al.* limitent donc la capacité des cellules d'un composite 30:70 (Si:Gr) à 500 mAh.g⁻¹, 700 mAh.g⁻¹ et 900 mAh.g⁻¹ pour lesquelles respectivement 100 cycles, 50 cycles et 30 cycles sont atteints ²⁷⁶ avant que la capacité ne chute.

Cas du TiSnSb

TiSnSb est un matériau de conversion puisque lors de la charge le titane est réinvesti dans la réaction de délithiation pour former un composé proche de la composition de matériau de départ, comme décrit dans la Figure 16 :



Figure 16 : Réaction électrochimique du TiSnSb.

Il est décrit pour la première fois par Malaman et Steinmetz en 1979 ²⁷⁸ comme un ternaire avec une structure binaire de type CuMg₂ (groupe d'espace Fddd No.70). Dashjav et Kleinke ont étudié à nouveau ce matériau en 2003 en décrivant sa synthèse et ses caractérisations ²⁷⁹. Il est ensuite repris par le groupe de Monconduit *et al.* pour être étudié en tant que matériau d'électrode négative d'accumulateur au lithium à partir de 2011 ²⁸⁰. Ce matériau permet de maintenir une capacité proche de la capacité théorique (580 mAh.g⁻¹) pendant des centaines de cycles, à des régimes élevés (jusqu'à 4C, soit environ 350 mA.g⁻¹).

Toutefois, comme tout matériau de conversion ou d'alliage, il souffre d'une expansion volumique importante. En effet, l'alliage SnSb subit une expansion de l'ordre de 137% ²⁸¹, le rôle du titane ayant, lui, longtemps été débattu. Des études montrent que celui-ci a une influence sur le mécanisme puisque ce dernier est un mécanisme de conversion alors que pour SnSb, il s'agit d'un mécanisme d'alliage qui se met en place. Dans les deux cas, le matériau reformé en charge est proche du matériau initial ^{282,283}. Le titane a donc un rôle important dans les mécanismes et performances de TiSnSb, en étant confiné dans l'alliage lithié formé, en aidant probablement à maintenir la cohésion de la matière active et en accommodant l'expansion volumique ^{280,284}. Le matériau bénéficie alors d'une meilleure capacité de cyclage et d'une meilleure résistance aux régimes de cyclage élevés. La Figure 17 présente le schéma réactionnel proposé pour la lithiation/délithiation d'une électrode à base de TiSnSb, en comparaison avec celle d'une électrode composite préparée à partir de poudres micrométriques de Ti, Sn et Sb (formulation d'électrode à base de CMC identique dans les deux cas). TiSnSb permet d'obtenir un cyclage bien plus stable que celui de l'électrode composite Ti/Sn/Sb, et ce avec une excellente efficacité coulombique pendant plusieurs centaines de cycles à 4C ²⁸⁵. Le remplacement du titane par du niobium (NbSnSb) permet également d'obtenir une bonne stabilité de la capacité sur de nombreux cycles électrochimiques ^{284,286}.

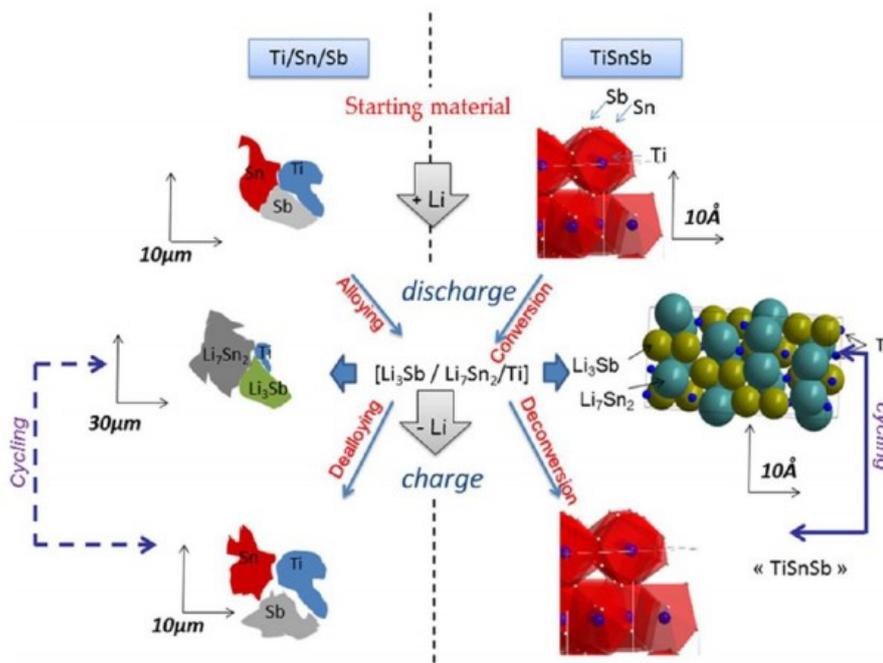


Figure 17 : Proposition de mécanisme électrochimique i) du composite Ti,Sn,Sb à gauche et ii) du matériau TiSnSb à droite. Les morphologies et performances sont directement liées aux interfaces des éléments ²⁸³

CHAPITRE 1 - III : Liants polymères pour électrodes négatives à base de silicium

Chapitre 1 – III - 1) Structure et Interactions de l'électrode

La préparation habituelle à l'échelle d'un laboratoire d'une électrode négative consiste à broyer le matériau actif (**MA**), le carbone additif conducteur (**C**) ainsi que le liant polymère (**LP**) dans un broyeur à billes en présence d'un solvant organique ou aqueux. L'encre obtenue est ensuite enduite sur un collecteur de courant, usuellement en cuivre car l'aluminium forme des alliages lithiés à bas potentiels, puis séchée. Le film d'électrode est généralement calandré pour atteindre environ 40 % de porosité de manière à : i) maximiser la densité d'énergie, et ii) optimiser les contacts et interactions entre les différents constituants de l'électrode pour permettre un cyclage à haut régime et une bonne stabilité ²⁸⁷. Au sein de l'encre, le liant, la matière active et le carbone conducteur forment un réseau 3D grâce à l'adsorption du liant sur les autres particules. Ce réseau perdure une fois l'électrode séchée grâce aux ponts et interactions formés par le liant lors du séchage. Cette adsorption du liant dépend de plusieurs paramètres tels que la structure du polymère, les propriétés du solvant ou la surface des particules ²⁸⁸⁻²⁹¹. L'étude de ces interactions a permis une nette amélioration de la compréhension de l'électrode et de ses performances ²⁹²⁻²⁹⁵. Le liant polymère étant non électro-actif (masse morte) dans l'électrode, l'optimisation de la densité d'énergie vise à limiter la quantité de liant nécessaire pour maintenir une bonne cohésion. Le choix du liant, la connaissance de ses propriétés et de ses effets sont donc primordiaux pour obtenir une bonne durée de vie de la batterie.

Rôle du liant

Le liant a avant tout pour but de maintenir une cohésion mécanique de la matière active avec le carbone additif mais aussi avec le collecteur de courant tout au long des processus de lithiation et délithiation du matériau actif ^{242,296,297}. Or dans le cas d'une électrode à base de silicium ou de TiSnSb, la matière active subit une forte expansion volumique. Un liant adapté

doit donc pouvoir accommoder cette expansion volumique et interagir fortement avec ces trois éléments (MA, C et collecteur) pour maintenir l'intégrité de l'électrode. Pour cela, le liant ²⁹⁸ et le carbone ²⁹⁹ doivent être répartis de manière homogène au sein de l'électrode. La formation d'un réseau est en effet la condition pour obtenir une tenue de l'électrode correcte (Figure 18, i)). Une répartition homogène du liant mais une adsorption sur un nombre limité de particules, formant des réseaux ponctuels, (Figure 18, ii)) ne permet pas de conserver un réseau électrique efficace. En effet, les particules non liées vont se détacher de l'électrode et induire une perte de capacité rapide et irréversible ^{253,300}. Dans le cas d'une répartition inhomogène du carbone additif, la capacité de la cellule sera fortement diminuée et un phénomène de compensation par sur-sollicitation de certaines particules de silicium interviendra. Ce phénomène provoquera une dégradation plus rapide de ces particules. La dispersion des matériaux est conditionnée par plusieurs paramètres tels que le mode de broyage ^{298,301,302}, le grammage²⁹⁴, les interactions entre particules, le mode de séchage, ou encore les propriétés physiques des matériaux. Ainsi des paramètres comme la taille des particules, leur surface spécifique, la modification de leurs propriétés en présence d'un solvant ou leur densité ³⁰³ interviennent également dans l'homogénéité de l'encre. L'influence de chacun de ces paramètres sera détaillée au cours de ce chapitre.

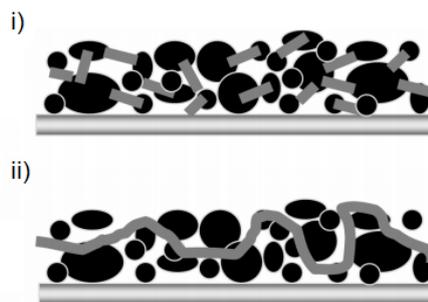


Figure 18 : Différentes répartitions possibles du liant polymère au sein de l'électrode ³⁰⁴

De nombreux types de liants polymères ont été étudiés ces dernières années, quelques études particulièrement pertinentes ont permis de déterminer les paramètres clés permettant de se rapprocher du liant idéal, en allant de la structure du liant lui-même jusqu'aux interactions

que celui-ci doit avoir avec la matière active. Sauf information contraire, l'ensemble des études présentées ci-dessous sont effectuées sur du silicium en tant que matière active.

Propriétés physiques du liant polymère :

La capacité d'élongation ainsi que la résistance mécanique au stress avant rupture constituent deux paramètres importants d'un liant polymère. Ainsi le polyfluorure de vinylidène (**PVDF**) (Figure 19), liant historique d'électrode négative au graphite, a une capacité d'élongation de 50 %³⁰⁵, là où la carboxymethylcellulose (**CMC**) et l'acide poly(acrylique) (**PAA**) n'ont une capacité d'élongation que respectivement de 27 %³⁰⁶ et à peine quelques pourcents. Ces mêmes matériaux ont une résistance au stress mécanique différente : 90 MPa pour le PAA³⁰⁷, 37 MPa pour le PVDF³⁰⁵ et 30 MPa pour la CMC³⁰⁶. Or, en comparant les propriétés de ces différents polymères comme liants d'anodes à base de silicium d'accumulateurs Li-ion, il apparaît que le PVDF est très nettement inférieur au PAA et à la CMC³⁰⁸. Ainsi il apparaît qu'un polymère plus rigide donnerait de meilleures performances électrochimique à une électrode composite^{242,309}. C'est le cas notamment de la CMC qui bénéficie d'une conformation étendue permettant une augmentation du nombre d'interactions avec le silicium et le carbone additif³¹⁰.

Cependant, un raisonnement purement lié aux propriétés physiques du polymère ne tenant pas compte des interactions possibles de celui-ci avec le matériau actif et le carbone conducteur doit être considéré avec prudence. D'autre part, le liant polymère doit être insoluble dans l'électrolyte pour éviter son départ de l'électrode vers l'électrolyte et la perte de propriétés de l'électrode composite. Il doit de plus avoir une grande stabilité électrochimique vis-à-vis du lithium, de ses sels et de l'électrolyte pour ne pas être dégradé lors du cyclage électrochimique. La modification de ses propriétés en présence de l'électrolyte, dépendante de sa polarité³¹¹, est également cruciale. En effet des paramètres tels que son élasticité ou sa résistance à la déformation d'un liant peuvent être drastiquement modifiés s'il adsorbe une grande quantité du solvant électrolytique. C'est le cas du PVDF, qui voit son volume augmenter d'environ 20 % lorsqu'il est au contact de vapeur de DEC, ce qui dégrade fortement son élasticité et sa résistance à la déformation³⁰⁸. Le PAA et la CMC ne sont eux que peu modifiés en présence de solvants d'électrolyte et leurs propriétés demeurent inchangées³⁰⁸. Le polymère doit donc

être caractérisé sec mais également en présence de solvants pour prévoir un éventuel changement dans ses caractéristiques ^{242,308}.

Les fonctions chimiques des polymères

Les fonctions chimiques portées par les polymères conditionnent leurs propriétés. Ainsi, un polymère conjugué peut apporter une amélioration de la conduction électronique ²⁹². Un polymère comportant des fonctions hydroxy, carboxy, éther ou amine peut, lui, apporter une conductivité ionique supplémentaire au composite ²⁹². Ce type de polymère agit de plus comme une pré-SEI ³¹²⁻³¹⁵ et en tant qu'agents stabilisateurs entre la SEI et la surface du matériau actif ³¹⁶. Le matériau actif est ainsi moins exposé à l'électrolyte et sera moins sujet à réduire l'électrolyte à bas potentiel, ce qui limitera les pertes irréversibles au premier cycle. Dans une optique de mimer la SEI, les polymères conducteurs ioniques purs seraient à privilégier, les conducteurs électriques ne favorisant pas le rôle de cette couche de passivation. Le rôle crucial de la SEI est en effet de permettre au cation lithium de traverser cette barrière physique sans impacter sa cinétique d'insertion/désinsertion ²⁸⁷ tout en isolant l'électrode électriquement pour éviter l'auto-décharge. ^{292,317}

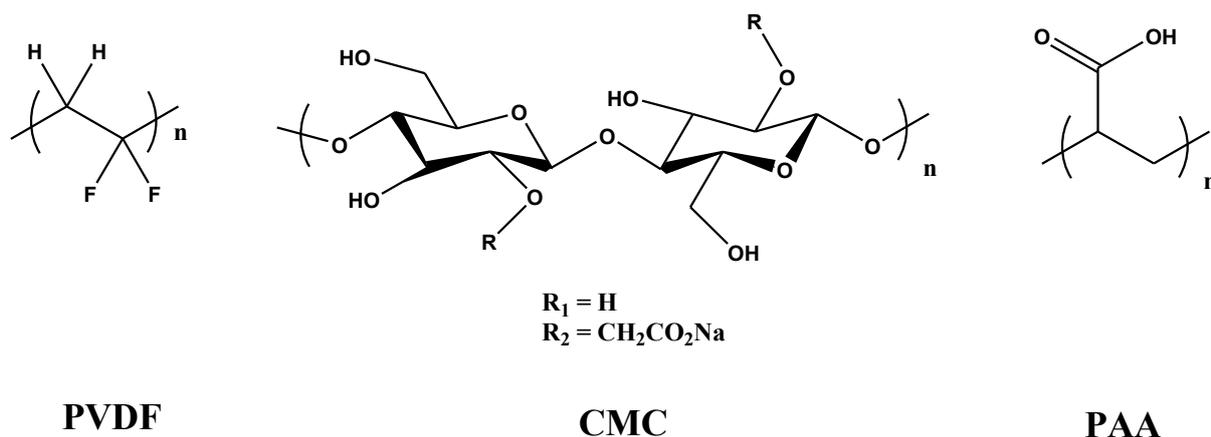


Figure 19 : Structures du i) polyfluorure de vinylidène (PVDF), ii) de la carboxyméthylcellulose (CMC), iii) de l'acide poly(acrylique) (PAA).

Interactions liant – matière active

Les interactions LP-MA sont le principal facteur d'efficacité d'un liant polymère. Ces interactions se divisent en trois types, selon leur force relative : les liaisons faibles de type Van Der Waals, comme les interactions ion-dipôle, les liaisons fortes de type liaisons hydrogènes et les liaisons covalentes, encore plus fortes. Ces interactions sont induites par les fonctions portées par le liant ^{318,319}. Ainsi le PVDF ne peut engager que des liaisons faibles ^{320–322} contrairement à la CMC ^{309,323} et le PAA ^{308,324}, par exemple, qui bénéficient de liaisons hydrogènes via la présence de fonctions hydroxyle et acide carboxylique ³⁰⁴. Ces groupements hydroxyles, acides caboxyliques ou encore dérivés aminés ^{247,296,325}, interagissent avec la surface du silicium composée de silanols SiOH ^{296,310,318,326–328}. Ces différentes interactions sont schématisées dans la Figure 20.

Il apparait que les liaisons faibles de Van Der Waals sont trop faibles et ne peuvent être à l'origine du maintien d'une bonne cohésion et d'une bonne conductivité électrique. Cela entraîne une déconnexion des particules au sein de l'électrode composite suivie d'une perte de capacité irréversible ^{320–322}. La dissociation de ces interactions est aisée, tout comme sa reformation, qui se fait de manière réversible. L'utilisation de polymères n'utilisant que ce type d'interactions pour des électrodes à base de silicium a vite été abandonnée à cause des trop faibles énergies de liaisons engagées.

Les liaisons fortes ont une constante de dissociation plus élevée, leur recombinaison est toutefois également possible, ce phénomène étant également réversible ^{329–332}. Ce phénomène de recombinaison, appelé auto-réparation, combine les liaisons hydrogènes et les interactions ion-dipôle ²⁹⁶ et permet à un polymère ayant une mobilité moléculaire suffisante de retrouver son intégrité après une éventuelle dégradation mécanique (Figure 21) ²⁴⁹.

Chapitre 1

Les liaisons covalentes sont les plus stables, leur rupture nécessite donc une déformation intense^{326,333}. Ce type de liaison ne bénéficie cependant pas de réversibilité, une fois rompue, la liaison est perdue.

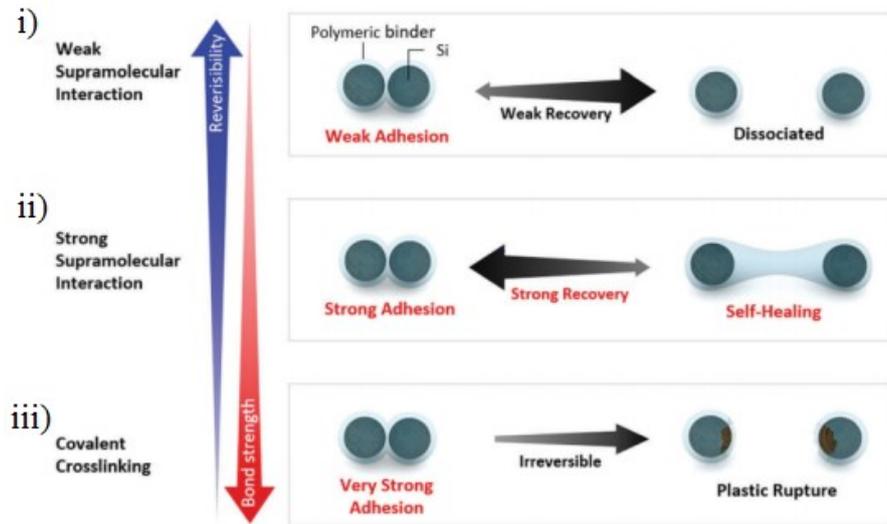


Figure 20 : Représentation de la force et la réversibilité des liaisons i) de Van der Waals, ii) de coordination, iii) covalentes³³⁷

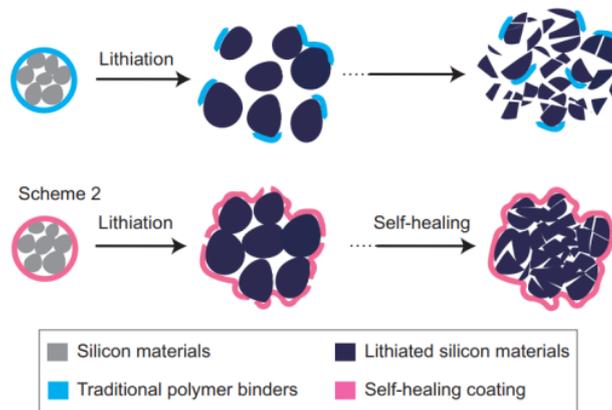


Figure 21 : Processus d'auto-réparation due à un polymère auto-réparant²⁵⁰

Plusieurs équipes ont ainsi essayé de comparer l'efficacité d'un type d'interactions par rapport à un autre^{292,293,320-322,327,329,334}. Une étude systématique a été mise en place avec un polymère modulable composé de blocs possédant diverses propriétés telles que la rigidité (motif

noté **S**), la flexibilité (motif noté **M**), un caractère auto-réparant (motif noté **C**) ou une capacité de réticulation (motif noté **K**)³²⁹. En faisant varier les proportions d'un bloc par rapport aux autres, Kwon *et al.* ont pu tirer plusieurs conclusions. Pour deux polymères réticulés de la même manière, une rigidité plus élevée n'apporte que peu d'améliorations alors qu'une flexibilité plus élevée diminue les capacités de rétention électrochimique. La supériorité du facteur auto-réparant par rapport aux liaisons covalentes a été mise en évidence par la comparaison entre le polymère noté C100 (composé à 100 % du monomère C) ne comprenant que le motif auto-réparant via des liaisons ioniques et le polymère noté K100 (composé à 100 % du monomère K) ne comprenant que le motif permettant la réticulation via des liaisons covalentes (Figure 22). En effet dans les mêmes conditions de cyclage, le polymère auto-réparant (C100) bénéficie de bonnes capacités de rétentions à 500 cycles alors que le polymère réticulé (K100) et le PVDF atteignent une capacité nulle à respectivement 300 et 20 cycles.

Cette étude de Kwon *et al.* est en accord avec celles de Munao *et al.*³³⁴ et Beattie *et al.*³³⁵ qui concluaient que des liaisons hydrogènes sont préférables à des liaisons covalentes pour la CMC.

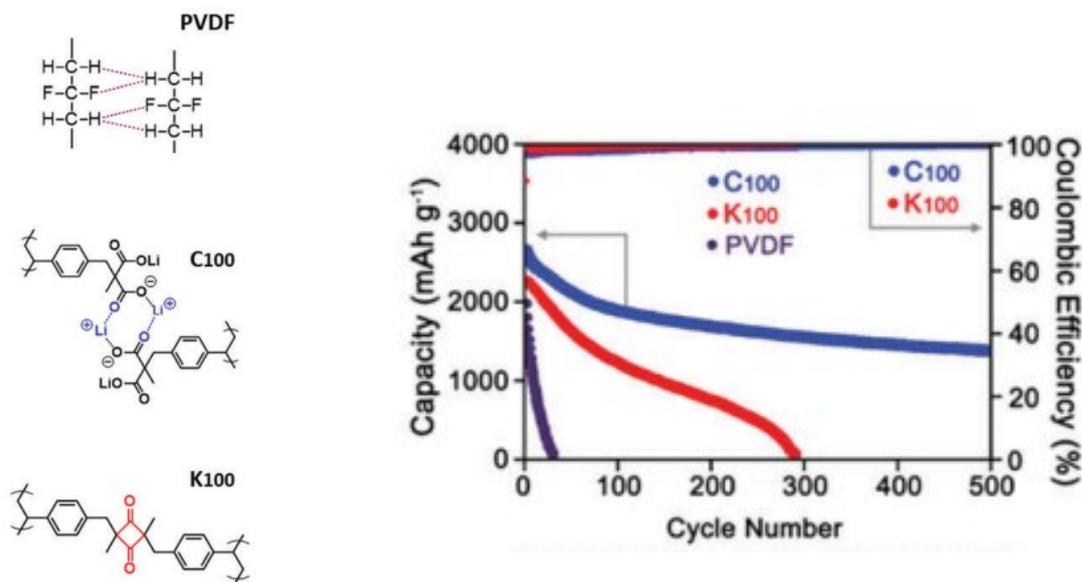


Figure 22 : Etude de l'influence de l'auto-réparation (C100) par rapport à la réticulation (K100) et aux interactions faibles (PVDF)³³²

Chapitre 1

Ces conclusions sont toutefois en contradiction avec les travaux de Hochgatterer et al.³²⁷ qui comparent la CMC-Na, l'hydroxyéthylcellulose et la cyanoéthylcellulose en utilisant un composite silicium-graphite comme matière active. Cette étude met en avant les meilleures capacités de rétention de la CMC-Na par rapport aux deux autres types de celluloses et démontre la formation de liaisons esters entre le liant et la surface du silicium par condensation des acides carboxyliques sur les silanols de surface lors de l'étape de séchage de l'électrode (Figure 23). Cette étude démontre donc que les liaisons covalentes sont également bénéfiques à la stabilisation de l'électrode au cours du cyclage. Cette étude met également en évidence le fait que les fonctions carboxyliques participent grandement à l'établissement de liaisons hydrogènes^{243,296,336} puisque l'hydroxyéthylcellulose, qui est la version décarboxylée de la CMC offre des performances bien plus faibles que son analogue.

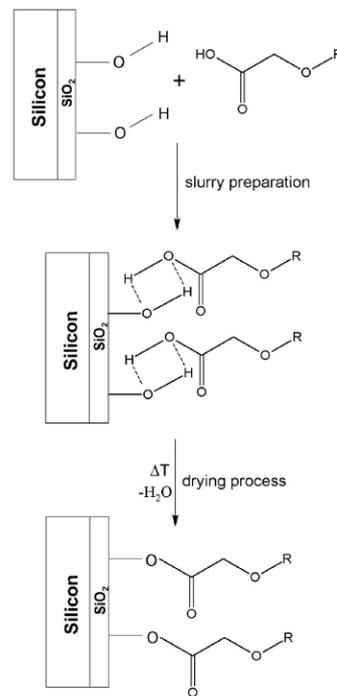


Figure 23 : Estérification de la CMC sur la couche de silanols en surface du silicium³³⁰

En parallèle, en considérant un même type de liaisons, plusieurs groupes ont montré qu'un polymère ayant une structure tridimensionnelle induit de meilleures propriétés d'électrode qu'un polymère linéaire^{337,338}. Cette constatation s'explique par le fait que l'efficacité du polymère réside dans le nombre et la force de ses interactions avec la matière active. Lors d'une expansion volumique, le stress généré par ce changement de volume est

répercuté sur le liant. Comme décrit dans la Figure 24, un polymère linéaire n'a que peu de surface de contact avec la matière active ³³⁹ ce qui concentre le stress en des zones très localisées. Le polymère linéaire devient alors mobile à la surface du silicium^{340,341} alors que le polymère ramifié permet de distribuer le stress subi sur une large zone^{341,342}. C'est sur ce constat qu'a été récemment développé une structure polymère basée sur le principe de répartition des forces par utilisation d'une poulie ²⁹⁷ (Figure 25). Cette structure permet une distribution du stress sur une très large zone, diminuant ainsi les tensions et permettant la conservation d'un réseau de transport d'électrons optimal. Une réticulation ^{326,343}, greffage d'au moins deux chaînes macromoléculaires l'une sur l'autre de polymères linéaires permet donc théoriquement de combiner les caractéristiques des polymères seuls.

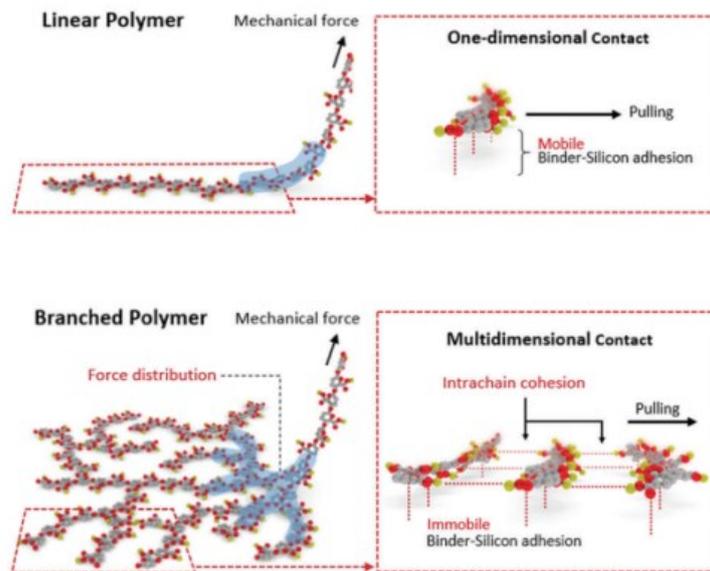


Figure 24 : Interactions liant-matière active dans le cas i) d'une liant linéaire, ii) d'un liant ramifié ³³⁷

De nombreuses études ont ainsi cherché à développer des polymères 3D ou réticulés. Les travaux de Koo et al. ³²⁶ sont les précurseurs dans la réticulation de polymères pour le silicium. Ils ont greffé le PAA et la CMC par condensation des acides carboxyliques du PAA et des fonctions hydroxyles de la CMC sous vide et sous chauffage. Les fonctions COOH libres restantes engagent alors des liaisons covalentes avec la surface du silicium, tel que décrit dans la Figure 26. Cette étude met en avant une bonne résistance mécanique à la déformation et aux contraintes, une faible modification des propriétés en présence d'un solvant ainsi qu'une variation de l'épaisseur de l'électrode au cours du cyclage relativement faible (de l'ordre de +

Chapitre 1

35 % contre + 130 % dans le cas du PVDF). L'étude électrochimique souligne une augmentation des capacités résultantes au 100^{ème} cycle de 800 et 1300 mAh/g par rapport au PAA et à la CMC seuls (Figure 27).

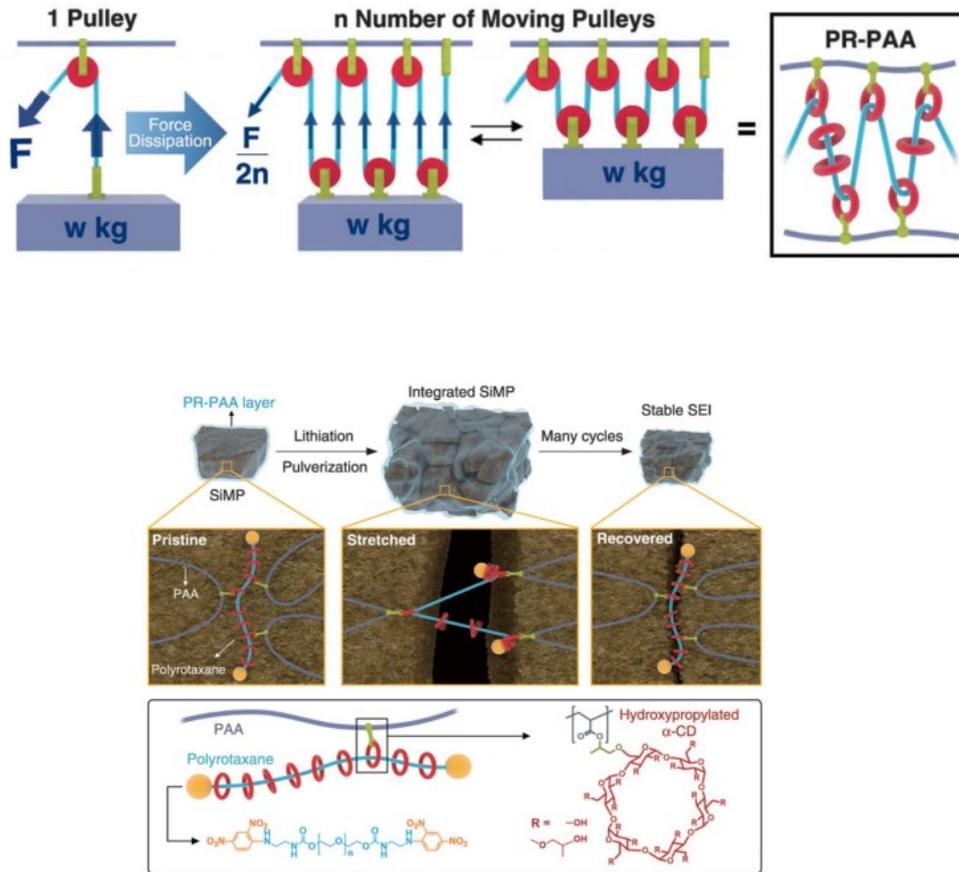


Figure 25 : Représentation i) de la structure polymérique basée sur le principe de répartition des forces par poulies et ii) du mécanisme d'action dans l'électrode ²⁹⁷

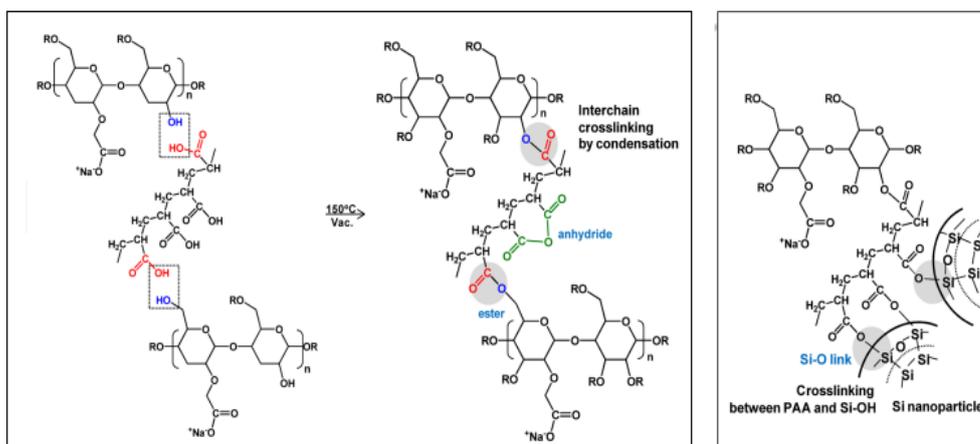
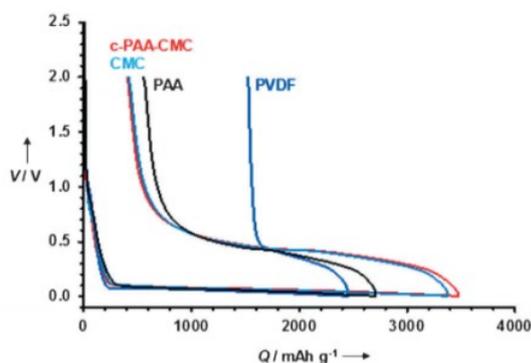


Figure 26 : mécanismes d'estérifications entre i) le PAA et la CMC et ii) le polymère réticulé PAA-c-CMC et la surface du silicium ³²⁶

i)



ii)

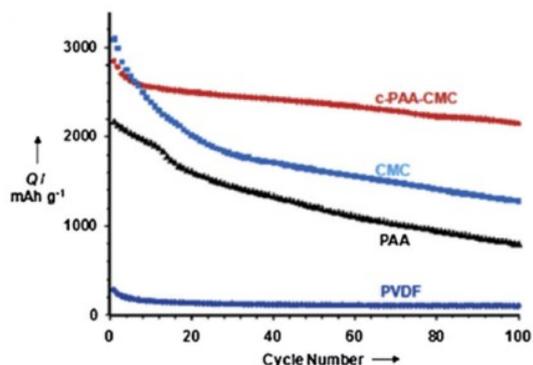


Figure 27 : Comparaison des résultats électrochimiques de demi-piles à base de silicium avec la CMC, le PAA, le PAA-c-CMC ou le PVDF en tant que liant. i) Cyclages galvanostatiques et ii) rétentions de capacités

326

Sur une base de CMC et de PAA, Wei *et al.*³⁴⁴ ont réalisé le greffage de chaînes de PAA pendantes de faibles masses molaires sur un squelette de CMC. Cette morphologie différente est également bénéfique puisqu'elle permet des rétentions de capacités à 100 cycles de l'ordre de 79 % de la capacité initiale pour la cellule à base de silicium utilisant ce polymère modifié par rapport aux polymères seuls qui présentent une capacité résultante quasiment nulle.

De nombreux dérivés du PAA greffés ou co-polymérisés ont été testés. Citons le PAA-g-PVA³⁴⁵ (Poly vinyl alcool), le PAA-g-PCD³³³ (Polycarbodiimide), réticulés in-situ, le PAA-g-BP³⁴⁶ (Poly benzophénone) greffé par irradiation UV in-situ, le PVDF-g-PAA³⁴⁷, le PAA-g-PBI³⁴⁸ (Polybenzimidazole), le PAA-g-PAI³⁴⁹ (Poly(acrylamide)), le PAA-DAE³⁵⁰ (diallylether) ou le PAA-g-catechol²⁴⁷. L'amélioration des performances de ces polymères est expliquée par un meilleur contrôle de l'épaisseur de l'électrode lors du cyclage³⁴⁶, une modulation des propriétés de l'encre plus facile³³³, une meilleure adhésion au collecteur de courant³⁴⁹ ou encore la formation de liaisons de coordination avec certains métaux²⁴⁷. Or ces différents polymères qui amènent à des performances supérieures à celles des polymères dont ils sont issus, ne permettent pas d'obtenir des informations généralisables sur les paramètres importants à optimiser pour développer le meilleur liant possible. Ce type d'études existe sur d'autres polymères que le PAA, comme la polyaniline³⁵¹ (**PANI**), le polyacrylamide³⁵² (**PAM**), la β -CD³³⁹ (Cyclodextrine) et l'alginate de sodium (**Alg-Na**)^{242,353,354}. Le PAA a tendance à former des liaisons covalentes avec la surface du silicium, or les travaux de Kwon, Munao et

Beattie précédemment cités ^{329,334,335} préconisent le caractère auto-réparant d'un polymère et donc la formation de liaisons hydrogènes ou dipôles-ions.

La conclusion de ces travaux a été remise en cause par Mazouzi *et al.*³²³ qui ont prouvé que les liaisons covalentes entre la CMC et le silicium améliorent grandement la cyclabilité et la tenue des électrodes. Ce groupe a ainsi cherché à isoler et identifier les paramètres à optimiser pour améliorer la compréhension entre les différentes conditions de formulation et leurs effets sur les performances. L'ensemble de ces paramètres va être décrit ci-dessous.

Chapitre 1 – III - 2) Effets de différents paramètres sur la formulation

Effet du pH

Lors de la préparation de l'encre, les interactions MA-LP-C sont dépendantes du pH. Les interfaces de ces composants suivent le modèle de la double couche électrique et bénéficient de la stabilisation stérique ^{290,355}. Ainsi selon l'état de charge des matériaux, lié au pH, les interactions entre particules peuvent être attractives ou répulsives. Les interactions attractives sont caractérisées par la présence de charges opposées (+/-) et mènent à une floculation dans l'encre. Les interactions répulsives sont liées à la présence de charges de même signe (+/+ ou -/-) et provoquent une dispersion stable dans l'encre ²⁸⁷.

Dans le cas d'une encre en formulation aqueuse, les polyélectrolytes (« polymères porteurs de nombreux groupements ionisés, anioniques ou cationiques, à raison souvent de un par unité monomère. » ³⁵⁶) comme le PAA ou la CMC se dissocient et s'adsorbent sur les matériaux. A un pH basique ou neutre, le squelette carboné du polymère vient ainsi s'adsorber à la surface du silicium et repousser les autres particules de silicium, menant à une dispersion homogène. Les polyélectrolytes sous forme de sels sont donc à privilégier. C'est en effet ce que montrent Han *et al.*^{343,357}, en déterminant un degré de lithiation optimal du PAA à 80 % pour former le PAA H_{0.2} Li_{0.8}. Cette forme partiellement lithiée permet une homogénéisation de l'encre et de l'électrode plus efficace, ainsi qu'une meilleure stabilité qu'avec le PAA acide.

Chapitre 1

Le point isolélectrique du silicium, permettant de déterminer à partir de quel pH les charges en surface sont positives ou négatives, a une valeur de 3,5³⁵⁸. Ainsi, à un pH de 3,5, la surface du silicium est globalement neutre et recouverte de silanols SiOH. A un pH plus acide, les groupements majoritaires présents sont des SiOH₂⁺ tandis qu'à un pH plus basique, le silicium est majoritairement couvert de fonctions SiO⁻. La CMC a elle un pKA de 3,5³⁵⁹. A un pH neutre d'environ 7, le silicium a donc une surface sous forme SiO⁻ et la CMC est dissociée sous forme de carboxylate de sodium^{359,360}, toute estérification est donc impossible. Lestriez *et al.* ont montré que se placer à un pH 3 permettait un gain en rétention de capacité par rapport à un pH neutre³¹⁰. Mazouzi *et al.*^{318,323} attribuent cette amélioration de performance à la formation de liaisons covalentes entre la CMC et le silicium. En effet la CMC est alors sous forme majoritairement acide avec des fonctions acides carboxyliques COOH, et les silanols sont majoritairement sous forme SiOH et donc favorables à une estérification. La formation de ces liaisons a été mise en évidence par différentes techniques : spectroscopie Infra-Rouge (**IRTF**)³²³, spectrométrie photoélectronique X (**XPS**)³²³, résonance magnétique nucléaire (**RMN**)³²⁵ et microscopie à force atomique (**AFM**)³⁶¹. Les liaisons covalentes présentent l'avantage d'être plus fortes que les liaisons hydrogènes, créant des interfaces plus solides³⁶², une dégradation du sel LiPF₆ plus modérée³⁶³ et une adhérence LP-AM et LP-Cu améliorée^{320-322,364-366}, tous ces paramètres résultant en une meilleure cyclabilité de l'électrode. L'acidification du milieu jusqu'à atteindre un pH 3 a été réalisée de deux manières par Mazouzi *et al.*³²³, la première en utilisant de l'acide sulfurique, la seconde en utilisant un tampon d'acide citrique (**AC**) et de potasse (**KOH**). La formulation utilisant le tampon offre des résultats plus intéressants, la raison avancée par Mazouzi *et al.* étant que le milieu acidifié avec de l'acide sulfurique évolue rapidement et spontanément jusqu'à un pH neutre de 7 à cause de la consommation des protons par les charges négatives du silicium et du liant. Une électrode acidifiée par un ajout de H₂SO₄ engage alors moins de liaisons covalentes que celui acidifié avec le milieu tampon. Les résultats électrochimiques comparant ces trois formulations avec une capacité en décharge limitée à 1200 mAh/g montrent une rétention de 700 mAh/g au 80^{ème} cycle pour un pH neutre contre 600 mAh/g au 150^{ème} cycle pour un pH 3 et 960 mAh/g au 700^{ème} cycle pour le milieu tamponné à pH 3 (Figure 28). Ding *et al.* ont eux utilisé l'acide formique pour acidifier l'encre à différentes valeurs de pH entre 2,0 et 6,7 afin d'en déterminer la valeur optimale. Cette étude établit un optimum pour un pH de 3,5³⁶⁷.

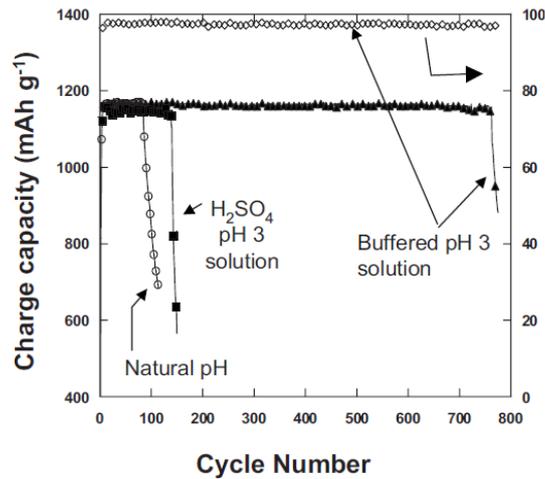


Figure 28 : Réentions de capacités en charge en fonction du nombre de cycles pour des électrodes de silicium à base de CMC pour des pH neutres ($\text{pH} = 7$), $\text{pH} = 3$ acide (H_2SO_4) et $\text{pH} = 3$ (tampon AC/KOH) ³²⁶

Le PAA est généralement décrit comme plus performant que la CMC lorsqu'elle est formulée à pH neutre ^{308,368,369}, bien que certaines études montrent le contraire ^{326,370}. Il ressort de cette contradiction que l'efficacité du polymère est dépendante de la quantité de liant utilisée ^{371,372}, des tailles de particules de MA ^{320-322,373} ainsi que du ratio MA/LP ³⁷⁴. Il est ainsi délicat de comparer deux études différentes utilisant des conditions de formulation et de cyclage différentes. Or le PAA a un pH neutre en solution de 2,7, soit un pH proche de l'optimum de la CMC. Il est donc probable que celui-ci soit naturellement lié de façon covalente au silicium. La comparaison de ces deux polymères dans des conditions similaires a été réalisée par Karkar *et al.* qui mettent en avant la supériorité de la CMC pour des quantité de liant relativement faibles dans l'électrode alors que le PAA devient plus intéressant à partir d'une quantité plus élevée (> 7/8 %) ³⁷⁴. Karkar explique cette différence par la conformation étendue de la CMC qui couvre préférentiellement plus de surface par rapport au PAA qui est, lui, plus soumis aux interactions intra-chaînes et va former des pelotes (Figure 25). A un taux de liant plus élevé, la formation de pelote de PAA, plus efficace et désormais en quantité suffisante pour interagir avec l'intégralité de la MA, prédomine sur la CMC qui forme des réseaux moins enchevêtrés. Il convient toutefois de noter que même à un pH compris entre 2,5 et 3, l'intégralité des fonctions acides carboxyliques à la fois de la CMC et du PAA n'est pas protonée, ce qui aide à la stabilisation de l'encre. Sur cette gamme de pH le taux de fonctions acides carboxyliques restant sous forme RCOONa est de l'ordre de 30 % ^{360,375}.

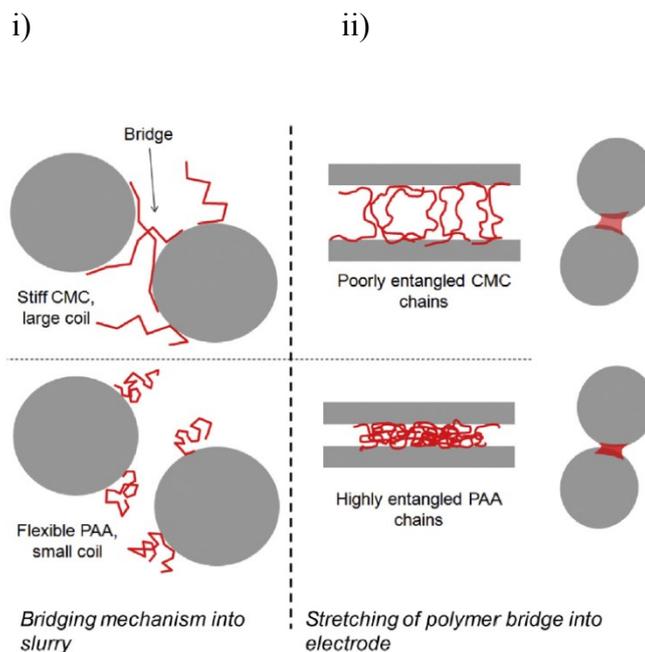


Figure 29 : i) Interactions CMC-MA et PAA-MA dans l'encre et ii) interactions CMC-MA et PAA-MA dans l'électrode sèche ³⁷⁴.

Le pH n'est pas le seul paramètre influençant les performances électrochimiques. Les paramètres qui vont être développés ci-dessous sont aussi cruciaux.

Influence de la masse molaire du polymère et du degré de substitution (DS)

Le terme « masse molaire » d'un polymère désigne la longueur des chaînes de ce polymère, reliée au degré de polymérisation moyen et correspondant au nombre moyen de motifs monomère par chaîne. La polymérisation étant souvent inhomogène, la masse molaire d'un polymère est donnée sous forme d'une moyenne, en nombre ou en masse. Ainsi une masse molaire moyenne en masse (\bar{M}_w) désigne la moyenne des masses molaires pondérée par la masse des chaînes de chaque longueur. La masse molaire en nombre (\bar{M}_n) est, elle, définie par la moyenne des masses molaires pondérée par le nombre de chaînes de chaque longueur. Un échantillon polymère est ainsi défini par ce couple \bar{M}_w et \bar{M}_n . Elle correspond à la masse molaire d'une chaîne de longueur moyenne. Ces deux paramètres sont établis selon les relations suivantes :

Chapitre 1

$$\bar{M}_n = \frac{\sum_i N_i \times M_i}{\sum_i N_i}$$

$$\bar{M}_w = \frac{\sum_i N_i \times M_i}{\sum_i m_i} = \frac{\sum_i N_i \times M_i^2}{\sum_i N_i \times M_i}$$

Avec i le degré de polymérisation, M_i la masse molaire des chaînes de degré de polymérisation i , m_i la masse des chaînes de degré de polymérisation i et N_i le nombre de chaînes de masse molaire M_i .

Il faut noter que ces masses molaires moyennes des polymères impactent directement leurs propriétés en solution comme la viscosité, ou la solubilité. Les propriétés à l'état solide sont également influencées comme la température de transition vitreuse, notée Tg, en particulier pour de faibles masses molaires moyennes. Ces masses molaires impactent également les interactions LP-MA via le nombre de fonctions engagées et donc l'efficacité du polymère à maintenir un réseau au sein de l'électrode. Ainsi, Hu *et al.*³⁷⁶ ont comparé l'influence de différentes longueurs de chaînes moyennes de PAA sur les performances électrochimiques pour un composite Si-Gr. L'acide poly(acrylique) possède l'avantage d'être disponible commercialement en plusieurs masses molaires différentes, il est donc aisé de tester ce polymère et de déterminer ses variations de caractéristiques. Les masses molaires moyennes en masse dans cette étude varient entre 2 000 et 450 000 g.mol⁻¹ sous forme lithiée PAALi (Tableau 4). Les caractérisations électrochimiques montrent une gamme de masse moyenne optimale autour de $\bar{M}_n = 150\,000$ g.mol⁻¹ (Figure 30). Une analyse IRTF semble indiquer que les chaînes plus petites subissent une rupture des liaisons esters avec la matière active.

L'analyse des masses molaires moyennes en masse et en nombre et leur confrontation par rapport aux données commerciales montrent ici qu'il existe un écart important et que la polydispersité (**Ip**) des échantillons est plus élevée pour les grandes masses molaires.

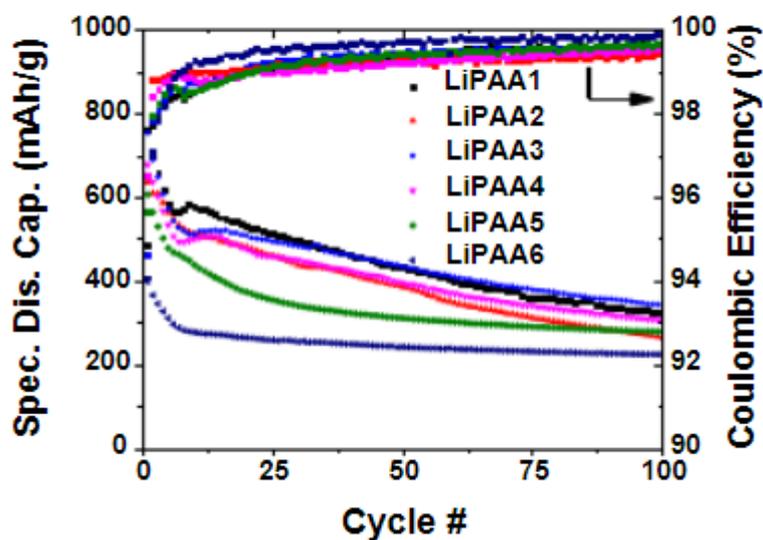
L'indice de polydispersité est défini par la relation suivante :

$$Ip = \frac{\bar{M}_w}{\bar{M}_n}$$

Une polydispersité de 1 correspond ainsi à un échantillon où toutes les chaînes de polymère ont la même masse molaire.

Tableau 4 : Taille des différents échantillons testés dans l'étude de Hu et al ³⁷⁶

Echantillon de PAA	\bar{M}_w commerciale (g/mol)	\bar{M}_w mesurée (g/mol)	\bar{M}_n mesurée (g/mol)	Dispersité ($\bar{M}_w_{mes}/\bar{M}_n$)
LiPAA 1	450 000	964 000	167 000	5,77
LiPAA 2	250 000	124 000	36 000	3,44
LiPAA 3	130 000	713 000	147 000	4,85
LiPAA 4	50 000	76 000	24 000	3,16
LiPAA 5	5 000	5 700	3 000	1,90
LiPAA 6	2 000	2 500	1 600	1,56

Figure 30 : Tenue en cyclage de cellules à base de composite silicium-graphite utilisant le PAA en tant que liant de différentes masses molaires (voir Tableau 4) ³⁸⁰

En complément, Park et al.³⁷⁷ ont montré qu'un alcool polyvinylique (PVA) à haute masse moléculaire (degré de polymérisation de 42 359, soit un \bar{M}_w d'environ 1 860 000 g.mol⁻¹) permet une rétention de capacité légèrement meilleure à 50 cycles pour un composite silicium-graphite qu'un PAA de masse molaire moyenne de 3 000 000 g/mol et meilleur que le PAA de 450 000 g/mol grâce aux liaisons hydrogènes LP-MA et LP-Cu. Une étude de Bridel

*et al.*²⁹⁶ complétée par celle de Lee *et al.*³⁷⁸ a tenté de déterminer dans le cas de la CMC la longueur moyenne de chaîne optimale ainsi que le degré de substitution adéquat. Le degré de substitution correspond au taux de groupement acide carboxylique par motif. Il est habituellement compris entre 0,6 et 1,2 pour la CMC^{300,379} et ne peut excéder trois. Bridel montre, comme Hu pour le PAA, que la CMC ayant une masse molaire moyenne plus élevée permet de meilleures capacités lors du cyclage. Le DS de la CMC aurait lui un effet sur la conformation du polymère en solution. Ainsi, une CMC avec un DS compris entre 1 et 1,2 adopte une conformation étendue, alors qu'un DS supérieur à 1,2 ou inférieur à 1 induit des conformations respectivement hélicoïdale et en pelote⁴¹. Cette conformation étendue est donc à favoriser lorsque la proportion de liant polymère reste faible au sein de l'électrode, comme expliqué dans le paragraphe précédent sur l'effet du pH.

La formulation de l'encre constitue une étape clé pour l'obtention d'électrodes performantes mais d'autres facteurs apparaissent également importants et sont décrits ci-après.

Le grammage en matière active

Le grammage possède un impact direct sur les rétentions de capacité de l'électrode : plus il augmente, plus les rétentions de capacité diminuent. Une majorité des études sur le silicium se limite en effet à des électrodes à un faible grammage, inférieur à 0,5 mg/cm². Karkar *et al.*³⁷⁴ ont déterminé qu'à faible grammage (autour de 1 mg.cm⁻²), un faible pourcentage (environ 4 % en masse) de liant dans la formulation induisait une forte irréversible au premier cycle, attribuée à la formation de la SEI. La quantité de liant dans ce cas est faible et ne permet pas de recouvrir la MA et d'agir comme une pré-SEI^{312,316,380-382}. L'absence de cette pré-SEI induit la formation de la SEI « naturelle », sujette aux craquements lors de l'expansion volumique du silicium et conduit donc à une perte plus rapide de capacité et une diminution de la cyclabilité. Cette explication semble validée par la diminution de la capacité irréversible lorsque le pourcentage de liant dans l'électrode augmente (à partir de 6 % en masse) (Figure 31). Pour un grammage plus élevé (environ 2,5 mg.cm⁻²), le maximum de capacité au premier cycle est atteint pour un pourcentage de liant intermédiaire (entre 6 et 9 % en masse). La capacité irréversible au premier cycle diminue lorsque le pourcentage de liant dans l'électrode

augmente mais demeure plus élevée dans le cas d'une électrode à fort grammage de MA par rapport à une électrode faiblement grammée ³⁷⁴.

Le carbone conducteur additif et le collecteur de courant

Il existe un seuil critique à partir duquel les rétentions chutent de manière drastique. Ce seuil est dépendant du type de carbone additif conducteur utilisé et est de 1,75 mg/cm² dans le cas d'un carbone black, de 2,25 mg/cm² dans le cas de nanotubes de carbone et de 3,0 mg/cm² lorsqu'il s'agit d'un carbone sous forme de nanofeuillets ³⁸³. L'efficacité supérieure des nanofeuillets est expliquée par le fait que le carbone agit comme un lubrifiant dans l'électrode. Il permet en effet de distribuer le stress mécanique et facilite le glissement des particules de silicium au cours des lithiations/délithiations tout en permettant de garder un contact grâce à sa morphologie. L'augmentation du grammage du silicium induit une augmentation du stress subit par l'électrode et donc augmente le phénomène de délamination et la perte de capacité ^{318,383}.

Un autre moyen de limiter l'exfoliation de l'électrode lors de l'augmentation du grammage consiste à texturer ou modifier la surface du collecteur de courant ³⁸⁴⁻³⁹⁶.

Le séchage

Les conditions de séchage influent sur la vitesse d'évaporation du solvant et peuvent induire une réorganisation des composants de l'électrode. Il a été ainsi montré qu'une température de séchage trop élevée ³⁶⁷ ainsi qu'un temps de séchage trop court induisaient une migration du liant vers la surface de l'électrode ^{397,398}. Cette migration diminue la concentration du liant à l'interface électrode-collecteur de courant, ce qui favorise le phénomène de délamination et l'augmentation de perte de capacité ^{399,400}. Cette migration est toutefois plus limitée dans le cas d'un liant polymère à haut poids moléculaire car celui-ci interagit fortement avec les composants de l'encre ³⁷².

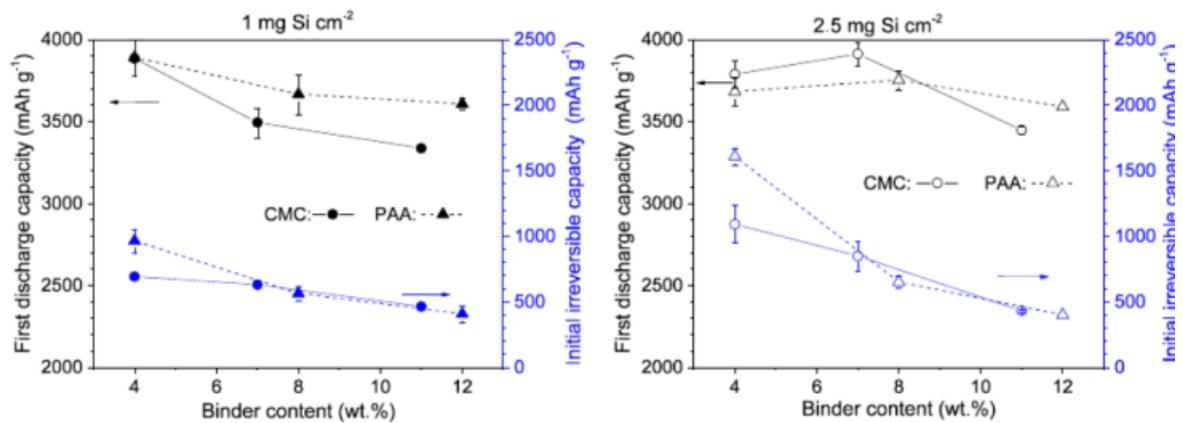


Figure 31 : Evolution des valeurs de la première décharge et de la première capacité irréversible i) à faible grammage et ii) à grammage élevé pour une électrode de silicium avec le PAA et la CMC ³⁷⁴

Porosité et calandrage

Le calandrage est un procédé courant visant à compresser l'électrode afin d'améliorer les contacts, diminuer la porosité et optimiser la densité d'énergie. Très utile dans le cas d'une électrode au graphite, ce calandrage est préjudiciable pour des électrodes utilisant le silicium ⁴⁰¹. Il a en effet été montré que la cyclabilité d'une électrode à base de silicium diminue linéairement avec la diminution de sa porosité ^{242,318}. La porosité diminue donc lors d'un calandrage ou lorsque le pourcentage massique du liant polymère au sein de l'électrode augmente ³⁷⁴. Par ailleurs, la porosité est généralement indépendante du grammage de l'électrode sauf pour des grammages assez faibles de l'ordre de 1 mg.cm⁻². Ce phénomène s'explique en effet grâce à la vitesse du séchage expliquée précédemment. Une électrode faiblement grammée sèche rapidement, ce qui ne favorise pas la répartition homogène du liant.

Outre la diminution de la porosité, le calandrage, tout comme la découpe ou l'enroulement des électrodes, induit un stress et peut provoquer une modification des interfaces ^{364,371,373} (Figure 32). La force d'adhésion étant inversement proportionnelle à l'épaisseur de l'électrode, ce stress supplémentaire pose problème quand on sait que les électrodes de plus en plus épaisses sont nécessaires pour satisfaire les besoins en densité d'énergie ^{402,403}.

Une solution proposée par C.R. Hernandez ⁴⁰¹ permet d'annuler les effets négatifs du calandrage : la maturation de l'électrode.

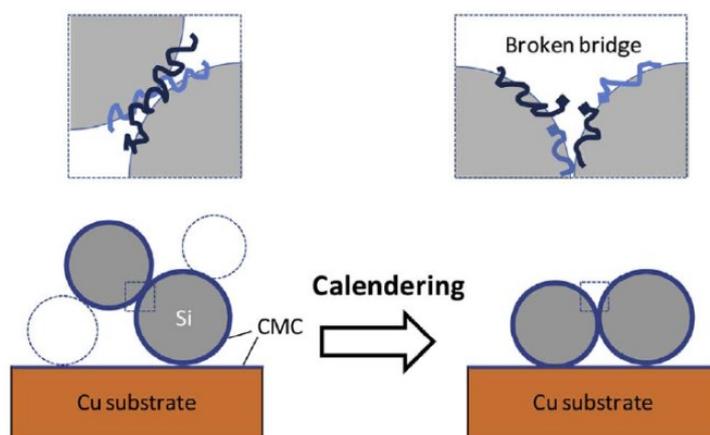


Figure 32 : Modification des interfaces dues au calandrage ⁴⁰⁵

Maturation de l'électrode

Ce procédé ^{364,404} est un traitement post formulation qui consiste à stocker une électrode formulée à un pH acide (CMC en milieu tampon à pH = 3) dans une pièce humide pendant 2 à 3 jours (Figure 33). Il permet d'augmenter sensiblement la force d'adhésion de l'électrode. R. Hernandez montre que le liant migre dans l'électrode de la surface des particules de silicium vers les interfaces entre ces particules pour former des ponts plus robustes. L'imagerie MEB permet de constater que l'humidité permet à la CMC et à l'acide citrique provenant du milieu tampon de corroder le collecteur de courant, créant alors des liaisons Cu-OOC, Cu₂O et Cu(OCOR)₂ ^{405,406} et limitant le phénomène de délamination. Ce procédé permet de réduire plus efficacement, à grammage égal, la capacité irréversibilité au premier cycle d'une cellule avec la CMC plutôt qu'avec le PAA ³⁷⁴ (Figure 34). Il permet également un gain important de capacité en 50^{ème} décharge, avec une efficacité plus importante de la CMC vis-à-vis du PAA (Figure 35).

Chapitre 1

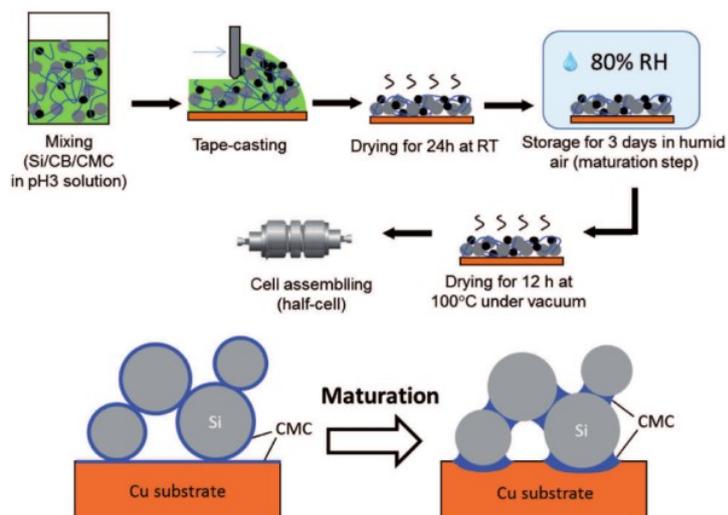
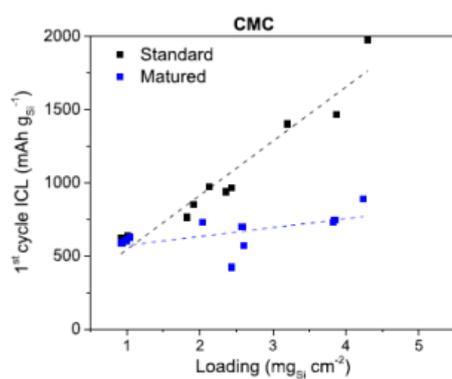


Figure 33 : Mécanisme de maturation d'électrode ³⁶⁸

i)



ii)

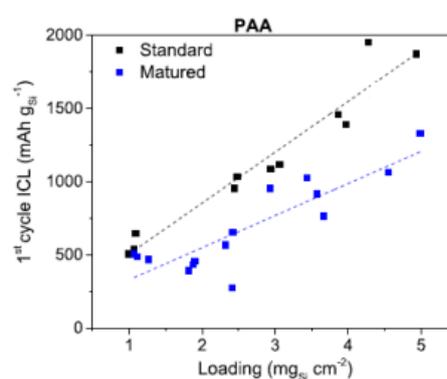


Figure 34 : Comparaison de l'évolution de la première capacité irréversible en fonction du grammage de silicium pour des électrodes mûrifiée et non mûrifiée avec i) la CMC en tant que liant et ii) le PAA en tant que liant ³⁷⁸

Chapitre 1

i)

ii)

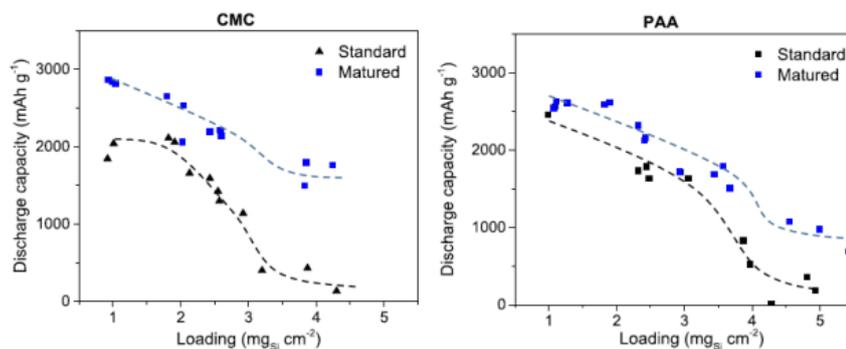


Figure 35 : Comparaison de l'évolution de la capacité en décharge du 50ème cycle en fonction du grammage de silicium pour des électrodes maturée et non maturée avec i) la CMC en tant que liant et ii) le PAA en tant que liant ³⁷⁸

La comparaison de la tenue en cyclage pour des électrodes maturées et non maturées est montrée dans la Figure 36 et résumée dans le Tableau 5.

i)

ii)

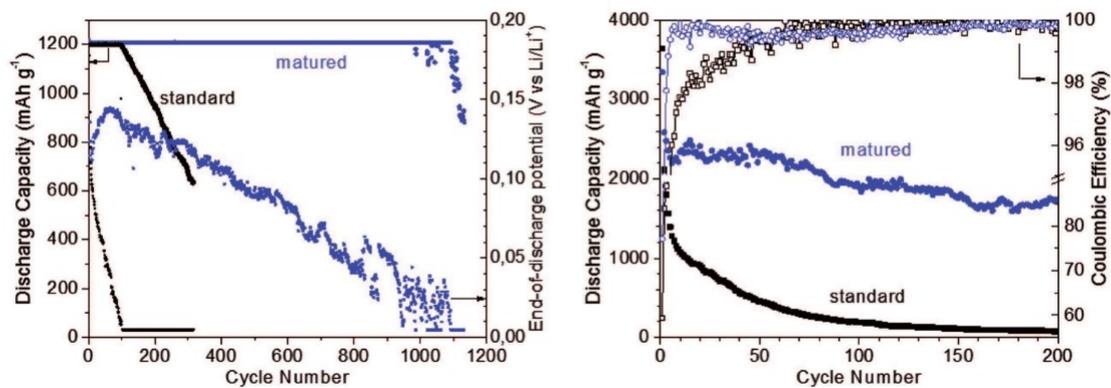


Figure 36 : Caractérisations électrochimiques d'une électrode maturée et non maturée avec i) capacité de décharge limitée à 1200 mAh/g et potentiel de fin de décharge associé avec de la CMC en milieu tampon à pH 3 et ii) décharge complète de la cellule avec de la CMC en milieu tampon à pH 3 ³⁶⁴

Tableau 5 : Tenues en cyclages d'électrodes mûrées et non mûrées

	Electrode mûrée	Electrode non mûrée
Décharge limitée à 1200 mAh/g	1000 cycles	< 200 cycles
Décharge complète	1700 mAh/g à 200 cycles	200 mAh/g à 100 cycles

La mort de la cellule est due au fait que le potentiel de décharge nécessaire pour maintenir les 1200 mAh/g demandés descend sous le potentiel de coupure imposé. Ceci s'explique par le fait que de moins en moins de particules participent au cyclage et donc sont électroactives. En d'autres termes, de plus en plus de particules sont isolées et déconnectées ioniquement ou électroniquement de l'électrode ^{407,408}. La déconnexion des particules de Si des électrodes mûrées est très ralentie comme l'indique la plus faible diminution du potentiel de fin de décharge au cours du cyclage.

Conclusions

Nous venons de détailler au cours de ce premier chapitre différents paramètres qui, indépendamment du liant utilisé, permettent d'améliorer la cyclabilité des électrodes à base de silicium. L'objectif principal de ce travail de Thèse est de tenter d'améliorer certaines étapes de la formulation, très peu étudiées dans l'état de l'art, de sorte d'optimiser au maximum les performances de ces batteries.

Notre choix s'est porté dans un premier temps sur les liants polymères synthétiques, facilement caractérisables et produits en lots importants, afin de s'affranchir des éventuels problèmes de reproductibilité de longueur de chaînes moyennes ou de taux d'acides carboxylique par motif qui sont récurrents dans le cas de la CMC. Notre choix s'est donc porté sur le PAA, qui présente l'avantage d'être largement décrit dans la littérature et conduisant à de bonnes performances en tant que liant d'électrodes à base de silicium.

La suite de ce manuscrit s'articule autour de 3 chapitres supplémentaires :

Chapitre 1

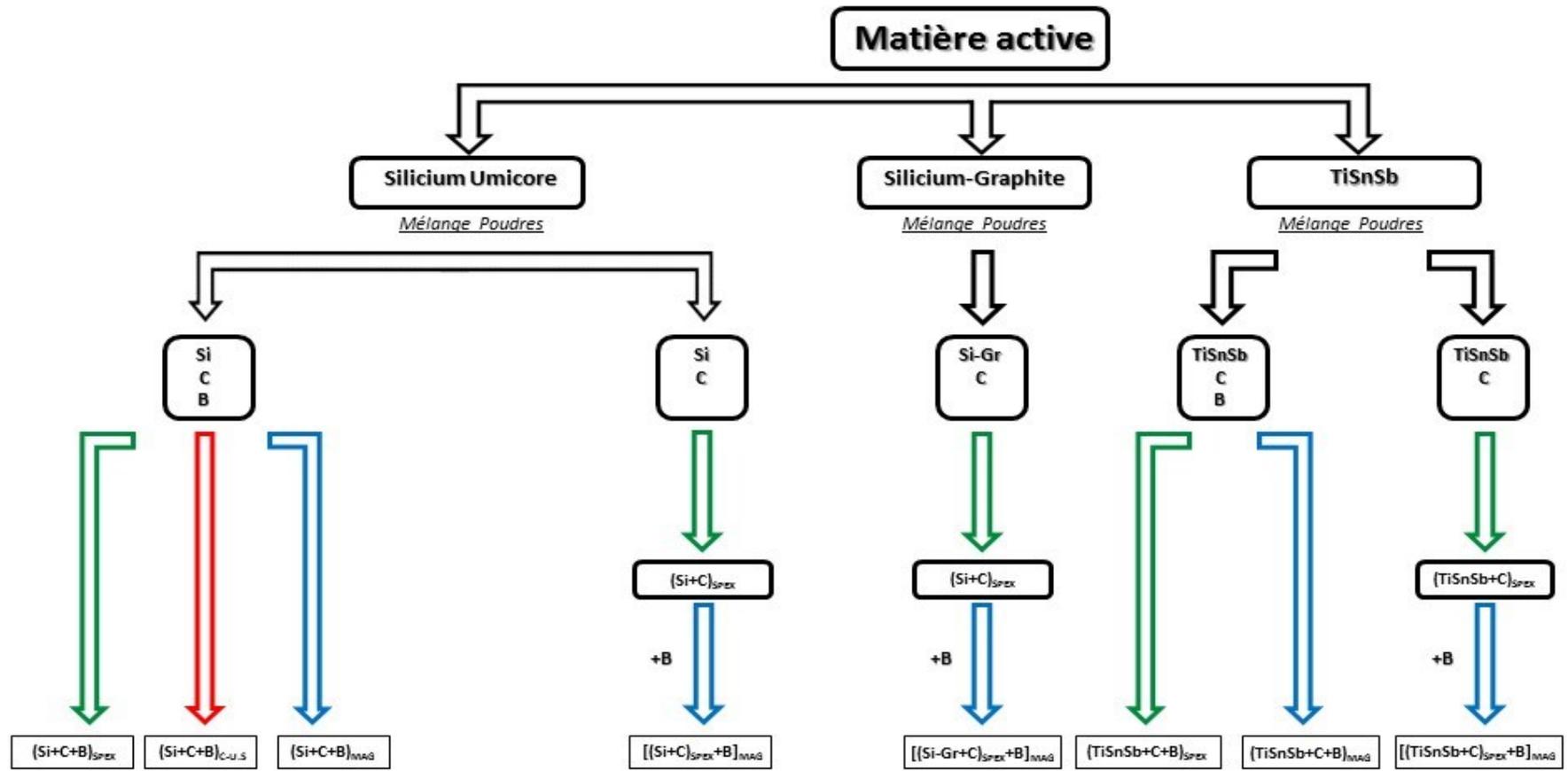
Le chapitre 2 porte sur l'impact du broyage énergétique sur le polymère lors de la formulation de l'électrode ainsi que sur le développement et les performances de nouvelles méthodes de formulation d'électrodes en s'affranchissant de cette étape de broyage.

L'acide poly(fumérique), un polymère synthétisé est présenté dans le chapitre 3. Ce polymère, analogue du PAA présente deux fois plus de fonctions carboxyliques sur sa chaîne. L'idée est d'étudier l'influence de ces fonctions supplémentaires sur le comportement électrochimique d'une électrode composite à base de silicium.

Le chapitre 4 traite deux autres matériaux actifs, le composite silicium-graphite et TiSnSb qui seront testés en utilisant la nouvelle formulation $[(MA+C)_{SPEX+LP}]_{MAG}$ développée dans le chapitre 2.

Le manuscrit se termine enfin sur une conclusion générale à ces travaux et ouvre aux paramètres encore améliorables pour cette technologie.

En complément, les nouvelles étapes de formulations développées dans ce travail sont présentées sous forme de schéma récapitulatif avec leur nomenclature respective sur les Schémas 2 et 3.



- SPEX
- Corne à Ultra-Son (C.U-S)
- Magnétique (MAG)

Schéma 2 : Présentation des différentes formulations utilisées dans ce manuscrit, et leur nomenclature.

Chapitre 1

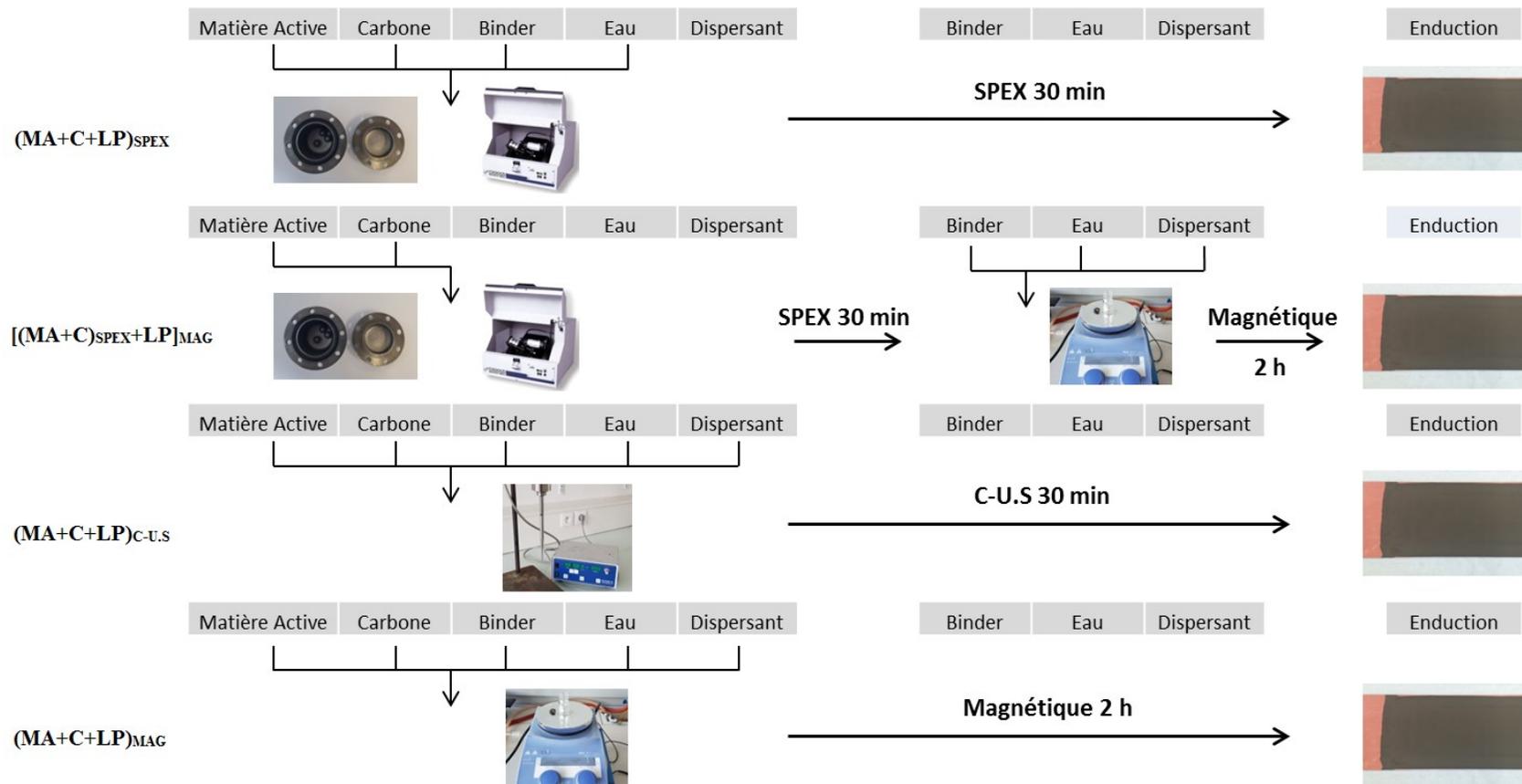


Schéma 3 : Description du mode opératoire des différentes formulations utilisées dans ce manuscrit.

CHAPITRE 2 : LONGUEUR DES
CHAINES DU POLYMERE ET MODE
DE BROYAGE

Chapitre 2

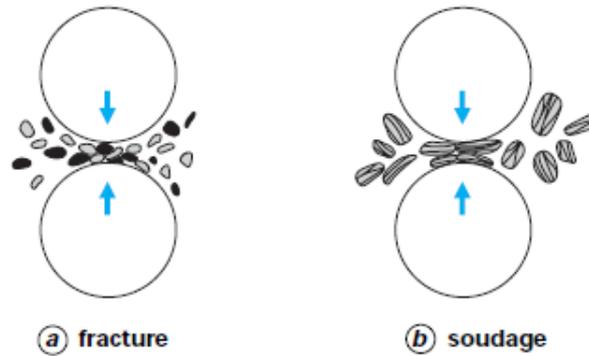
Comme nous venons de le voir, la formulation de l'électrode est un paramètre crucial pour le bon fonctionnement d'un MA. Cette étape conditionne plusieurs paramètres, comme par exemple la répartition des matériaux au sein de l'électrode, sa porosité, ou encore son grammage. En plus de cette étape de broyage, d'autres paramètres sont primordiaux, comme la nature du liant polymère utilisé ainsi que ses propriétés. Le liant permet en effet de maintenir la cohésion des différents matériaux au sein de l'électrode pour limiter l'impact du phénomène d'expansion volumique. Il représente à l'heure actuelle un enjeu industriel pour permettre l'industrialisation des électrodes à base de Si.

Ce chapitre sera consacré à l'influence de la longueur moyenne des chaînes polymériques ainsi qu'à l'influence du mode de broyage ou du mélange des composants de l'électrode. Le mode de broyage classiquement utilisé pour la formulation d'électrodes à base de silicium à l'échelle laboratoire se fait via un broyeur à billes de type SPEX ou planétaire. Ces deux modes de broyage très énergétiques fonctionnent chacun selon un procédé différent ^{409,410}.

Le broyeur SPEX fonctionne par chocs (Figure 37-i)). La cellule est animée selon les 3 dimensions de l'espace à une vitesse de rotation prédéfinie. Les impacts des billes dans la cellule produisent des chocs à très haute énergie. On estime en effet que 99 % des chocs ont une énergie comprise entre 10^{-3} et 10^{-2} J. Le pourcentage restant des chocs possède une énergie estimée entre 10^{-2} et 1 J. L'agitation selon les 3 dimensions de l'espace permet un bon mélange des poudres à l'intérieur de la cellule et donc un broyage homogène. Des modèles prédictifs des broyages au SPEX ont été établis ^{411,412}. Le broyage se déroule en deux étapes, la première permet de réduire la taille des poudres broyées (fracture) tandis que la seconde provoque la création d'agglomérats (soudage).

Le broyeur planétaire se décompose en deux mécanismes. Il est constitué d'un plateau en rotation sur lequel est fixée la cellule de broyage, elle-même en rotation dans le sens inverse du plateau. Les billes suivent donc les parois de la cellule et un phénomène de friction apparaît avec le matériau à broyer (Figure 37-ii)) ⁴¹⁰.

i)



ii)

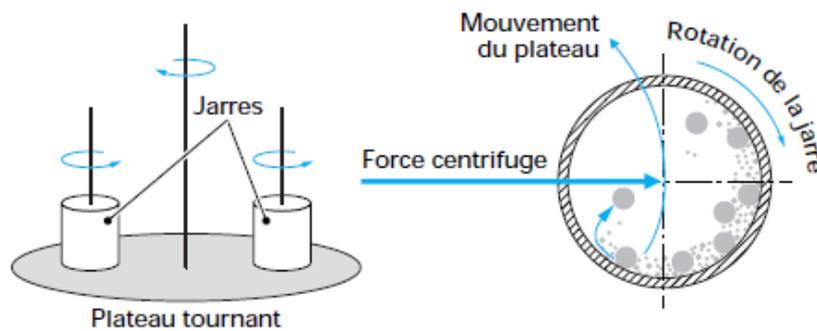


Figure 37 : Principes de fonctionnement des broyeurs i) SPEX et ii) planétaires ⁴¹⁷

Relativement peu décrite ou non précisée dans les publications scientifiques ^{348,357,413-418}, cette étape de broyage est déterminante pour la cyclabilité de l'électrode. Il a en effet été montré qu'elle impacte à la fois le silicium et l'additif de carbone. Gauthier *et al.* ²⁵¹ a montré que le broyage énergétique d'un silicium micrométrique permettait d'améliorer sa cyclabilité au point de dépasser l'efficacité d'un silicium nanométrique. L'effet de ce broyage est le même, indépendamment de la taille des particules de silicium initiales. Ces auteurs montrent en effet que la répartition en taille d'un silicium broyé, initialement caractérisé par une taille comprise entre 1 et 5 μm , était identique à celle d'un silicium nanométrique. Ainsi, le broyage de silicium dans ces conditions mène à une répartition en taille en trois populations, deux majoritaires et l'autre minoritaire, estimées autour de 2,5 μm , 15 μm et 0,2 μm respectivement. La nanostructuration (crystallites de l'ordre de 10 nm) induite par le broyage ainsi que la diminution de l'épaisseur de la couche d'oxide en surface du silicium sont les deux principales raisons de cette amélioration de la cyclabilité par broyage énergétique. L'impact sur le graphite a été montré

par Oumellal *et al.*⁴¹⁹. Ils décomposent en trois étapes le mécanisme de broyage du carbone, selon le temps de broyage. La première consiste en une exfoliation du carbone par rupture des liaisons de Van Der Waals permettant une augmentation de la surface spécifique du matériau. Si la durée du broyage augmente, la taille des particules diminue par rupture des liaisons covalentes C-C. Un broyage prolongé amène finalement à une agglomération des particules broyées qui, une fois leur taille critique atteinte, se réorganisent grâce à la chaleur produite lors des impacts des billes. Un équilibre se met alors en place entre cassure des particules et ré-agglomération.

Ces études étant faites, l'impact du broyage sur le liant polymère reste encore à déterminer. Nous avons pour cela fait le choix d'étudier le PAA qui est un polymère synthétique, commercialement disponible en plusieurs masses molaires moyennes et qui présente de plus une structure simple. L'utilisation d'un polymère synthétique permet de limiter les problèmes de reproductibilité lors de la synthèse qui peuvent être importants pour les polymères naturels.

Avant toute étude électrochimique, la caractérisation du silicium est nécessaire. Celui-ci sera donc étudié dans la première partie de ce chapitre en préambule de l'étude des liants polymères.

Chapitre 2 – I : Caractérisations du silicium

Chapitre 2 – I – 1) Tailles des particules

Le silicium choisi pour notre étude est issu d'un lot unique, fourni par Umicore sous la dénomination de Si 926. La taille des particules de ce silicium a dans un premier temps été caractérisée par diffraction dynamique de la lumière (**DLS**). Le silicium est dispersé en milieu aqueux par ultra-sons (**U.S**). La Figure 38 représente la dispersion en taille des particules de silicium en fonction du temps d'application des U.S. La solution initiale sans application d'U.S présente une population de taille de particules centrée autour de 92 μm . Après 16 minutes d'U.S, la population initiale se divise en deux populations autour de 430 nm et 9,2 μm . Une exposition aux U.S sur une durée de 90 minutes permet une dispersion des particules qui sont réparties en

3 populations. Ces populations sont centrées sur des valeurs respectives de 37 nm, 360 nm et 3,14 μm . La répartition en taille n'évolue plus une fois ces valeurs atteintes. La dispersion semble donc complète à partir de 90 minutes. Le silicium présente alors 3 populations en taille différentes de l'ordre de 40 nm, 360 nm et 3 μm .

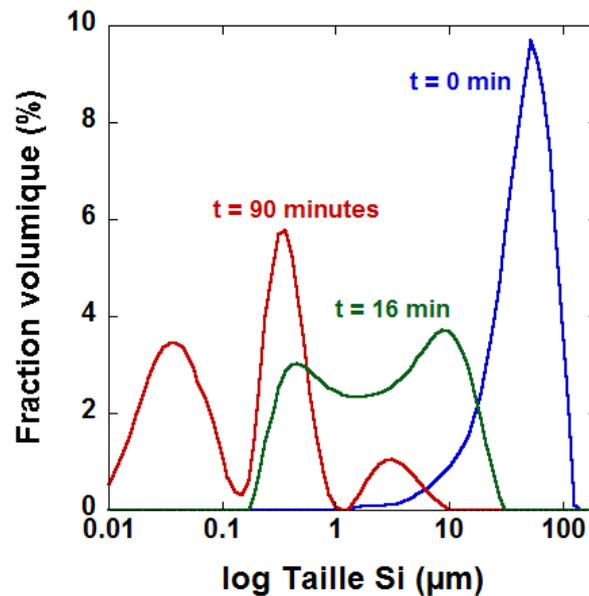


Figure 38 : Evolution de la taille des particules de silicium en fonction du temps d'application des U.S en milieux aqueux.

Chapitre 2 – I – 2) Taux d'oxyde en surface

Le taux d'oxyde en surface du silicium est un paramètre crucial pour sa cyclabilité en batterie lithium. Il a été montré qu'un silicium possédant une couche d'oxyde trop épaisse présentait des propriétés électrochimiques peu intéressantes.⁴²⁰ En effet, SiO_2 est électrochimiquement inactif et une augmentation de l'épaisseur de la couche d'oxyde entraîne une diminution de la masse de Si et donc de la densité d'énergie de la cellule et peut également représenter une couche résistive. Il faut de ce fait idéalement un silicium présentant un taux d'oxyde en surface faible mais homogène.

Le taux d'oxyde a été déterminé par un chauffage sous air de manière à oxyder totalement le silicium. Pour un silicium non oxydé, l'oxydation de Si à SiO_2 représente un gain de masse de 114 %. Il est ainsi aisé, à partir de la prise de masse expérimentale entre le début

Chapitre 2

et la fin du chauffage, d'estimer la quantité d'oxyde en surface du silicium. La Figure 38 présente le gain de masse due à cette oxydation totale. Le Tableau 6 regroupe l'ensemble des conditions et les résultats des tests effectués.

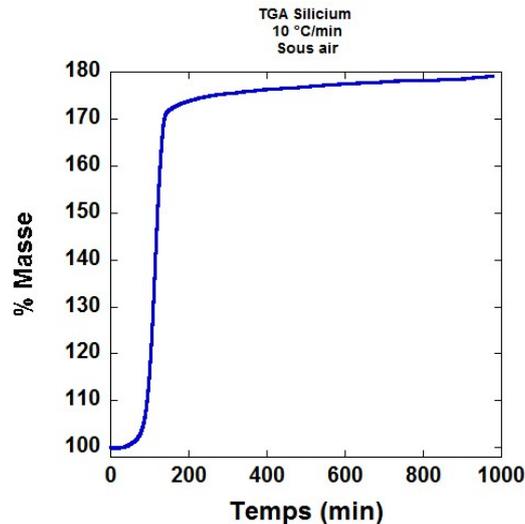


Figure 38 : Oxydation totale sous air du Si Umicore

Un premier test a été effectué par ATG sous oxygène en chauffant l'échantillon à 1400 °C sous air à 10 °C/min puis en maintenant un plateau de température à 1400 °C pendant 1 heure. Cette analyse indique un taux d'oxyde en surface du silicium de 36 %. Cette valeur est surestimée au vu des valeurs de capacité importantes obtenues lors du cyclage de ce silicium.

Un second test a donc été réalisé en chauffant le silicium à 1400 °C sous air à 10 °C/min puis en maintenant la température de 1400 °C pendant 14 heures. Dans ces conditions, le taux d'oxyde en surface du silicium est estimé à 31 %. Cette valeur, inférieure à la précédente, reste trop élevée au vu des performances électrochimiques obtenues.

Un troisième test a donc été effectué dans les mêmes conditions en maintenant la température de 1400 °C pendant 48 heures. Ce test mène à un taux d'oxyde en surface estimé à 46 %. Ce résultat est plus élevé que dans le cas d'un chauffage limité à 14 heures et paraît incohérent.

Un dernier test a été réalisé dans un four traditionnel. Le taux d'oxyde du silicium a pu être enfin déterminé grâce à un chauffage au four sous atmosphère non contrôlée à 1200 °C pendant 6 jours. La différence de masse entre le silicium chauffé et le silicium commercial indique un taux d'oxyde en surface d'environ 10,5 %. Au vu de la capacité fournie par le silicium lors des cyclages électrochimiques présentés ci-après, cette valeur semble beaucoup plus proche de la réalité en comparaison des résultats précédents. La difficulté d'obtention

Chapitre 2

d'une quantification représentative du taux d'oxyde pourrait provenir de la difficulté pour l'oxygène de venir réagir avec le Si protégé par l'oxyde en surface.

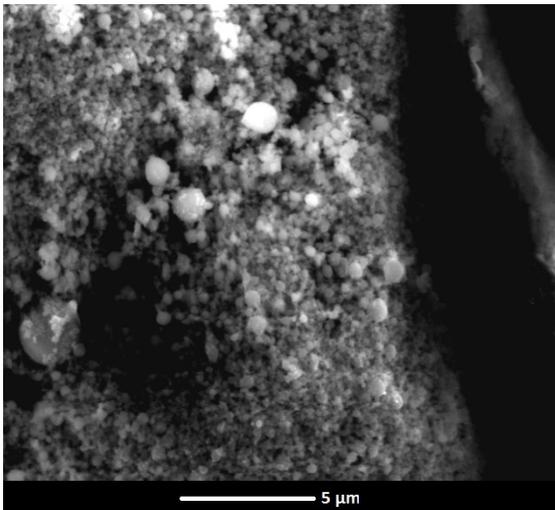
Tableau 6 : Conditions des tests de détermination du taux d'oxyde en surface du silicium.

Température de chauffe (°C)	Durée du plateau de chauffe (h)	Taux d'oxyde estimé (%)
1400	1	36
1400	14	31
1400	48	46
1200	144 (6 jours)	10,5

Chapitre 2 – I – 3) Imagerie MEB

L'imagerie par microscopie électronique à balayage du silicium a été réalisée pour observer la morphologie de notre matériau. Deux clichés à des grossissements de 6000 et 12 000 de ce matériau sont représentés dans la Figure 39. Les grains de Si ont une forme sphérique et semblent se diviser en au moins deux populations de tailles différentes, une première présentant un diamètre de 400 nm et une seconde de taille micrométrique. Cette analyse confirme ainsi les données obtenues par DLS sur la répartition en taille.

i)



ii)

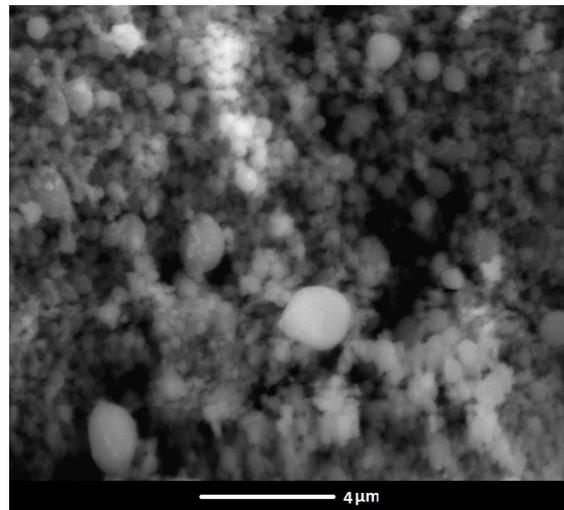


Figure 39 : Clichés par microscopie électronique à balayage du Si 926 Umicore.

Chapitre 2 – I – 4) DRX

Une analyse par diffraction des rayons X (DRX) du silicium Umicore 926 a été réalisée avec une source de cuivre $\text{Cu } \alpha$ (Figure 40). Le silicium cristallise dans un réseau cubique F d-3m et aucune impureté (cristallisée) n'est détectée.

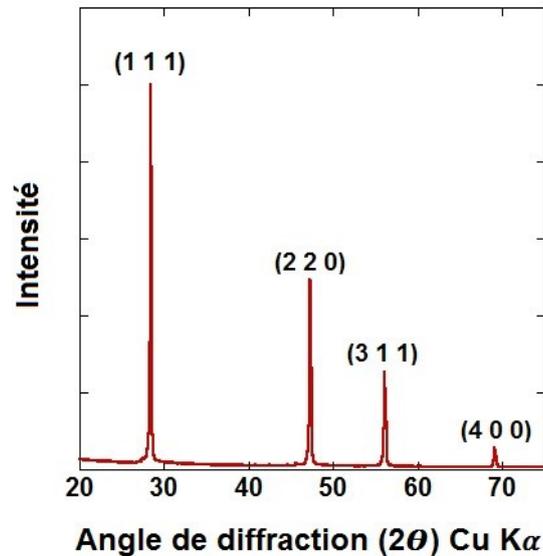


Figure 40 : Diagramme de diffraction des rayons X du Si Umicore 926 indexé dans le groupe d'espace F d-3m (fiche JCPDS 27-1402)

Notre matériau caractérisé, nous avons ensuite commencé les études électrochimiques.

Chapitre 2 – II : Formulation classique « Tout SPEX » (Si+C+LP)_{SPEX} et dégradations du polymère

La désignation de formulation (Si+C+LP)_{SPEX} correspondra dans ce manuscrit au processus suivant : un mélange des poudres (silicium, additif carboné et liant polymère) pour un total de 600 mg de matière sèche, en solution dans de l'eau distillée. La quantité d'eau est déterminée de manière à homogénéiser le grammage (en $\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$) du silicium au sein de l'ensemble des électrodes. Le rapport massique utilisé pour l'ensemble des travaux de ce

manuscrit est le suivant : 70-15-15 (Si/Cc65/LP). Cette suspension est ensuite broyée pendant une durée de 30 minutes au broyeur SPEX à une fréquence de 50 Hz dans une jarre de 50 mL en acier contenant 3 billes de 10 mm de diamètre, comme établi lors d'une étude précédente au laboratoire. L'encre obtenue (de pH environ 3) est enduite à l'aide d'un Doctor Blade avec une épaisseur de 300 μm sur un collecteur de courant en cuivre texturé, ayant une épaisseur de 150 μm , puis séché à l'air.

Chapitre 2 – II – 1) Influence de la longueur moyenne des chaînes polymériques

Comme montré par Bridel et al. ²⁹⁶ et Lee et al. ³⁷⁸ sur la CMC-Na, ainsi que par Hu et al. ³⁷⁶ sur le PAA utilisé comme liant pour le composite silicium-graphite, la longueur moyenne des chaînes polymériques est un facteur crucial pour la cyclabilité d'électrodes en batterie Li-ion.

Nous nous sommes donc intéressés à déterminer l'optimum de taille de longueur de chaînes à partir de 3 différentes tailles de polymères : i) le PAA 15,000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (noté **PAA 15k**), ii) le PAA 450,000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (noté **PAA 450k**) et iii) le PAA 3,000,000 $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ (noté **PAA 3M**), tous sous leur forme acide. Chaque polymère est issu d'un lot unique pour l'ensemble des études effectuées dans ce manuscrit. La caractérisation des masses molaires moyennes de ces matériaux a été réalisée en amont de l'étude par chromatographie d'exclusion stérique couplée à une analyse par diffusion de la lumière multiangle (**SEC-MALS**) avec un éluant aqueux contenant les sels NaNO_3 et NaN_3 . Les résultats confrontés aux indications commerciales sont résumés dans le Tableau 7. Le PAA 3M ayant une masse molaire moyenne particulièrement élevée, sa solubilité est limitée. La concentration de 1 $\text{mg}\cdot\text{ml}^{-1}$ nécessaire pour l'analyse de ce polymère n'a pas pu être atteinte. Ainsi, l'analyse de ce matériau n'a pas pu être menée à bien. Les chaînes du PAA 15k sont légèrement plus grandes que la valeur annoncée (masse molaire moyenne en masse (\overline{M}_w) de 27 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ contre 15 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ annoncés) tandis que le PAA 450k a une masse molaire moyenne en masse proche de la valeur commerciale et une masse molaire moyenne en nombre (\overline{M}_n) d'environ 191 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ mais avec une polydispersité des chaînes plus élevée.

Tableau 7 : Analyse SEC-MALS des PAA 15, 450k et 3M.

	\overline{M}_w commercial	\overline{M}_w mesuré	\overline{M}_n mesuré	Polydispersité
PAA 15k	15 kg.mol ⁻¹	27	13	2,08
PAA 450k	450 kg.mol ⁻¹	495	191	2,59
PAA 3M	3 000 kg.mol ⁻¹	-	-	-

Etude de l'influence de la longueur moyenne des chaînes

Des tests électrochimiques en demi-pile ont été menés. Des électrodes composites ont été préparées selon la formulation classique (Si+C+LP)_{SPEX}, décrite précédemment, en faisant varier la longueur moyenne des chaînes du polymère. Le cyclage est effectué en pile bouton, avec un séparateur en fibre de verre (Whatman), un électrolyte commercial LP30 (1M LiPF₆ dans un mélange 1:1 en masse EC + DMC) contenant du FEC en additif (10 % en masse) et du lithium métallique en électrode négative. Le cyclage a lieu à 20 °C à un régime de 1 lithium en 10 heures (noté C/10). Les caractéristiques des électrodes à base de silicium sont détaillées dans le Tableau 8, les résultats électrochimiques des cyclages sont présentés dans la Figure 41 et résumés dans le Tableau 9.

Tableau 8 : Caractéristiques des électrodes de Si à base de PAA 15k, 450k et 3M en formulation (Si+C+LP)_{SPEX}.

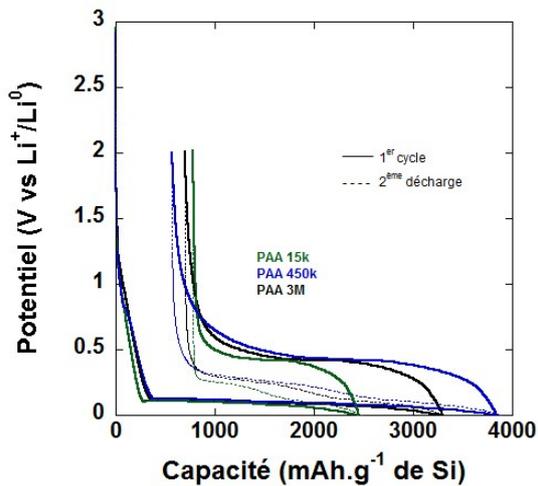
(Si+C+LP) _{SPEX}	PAA 15k	PAA 450k	PAA 3M
Porosité d'électrode (%)	65	60	60
Masse de silicium (mg.cm⁻²)	1,19	1,19	1,05

Les porosités obtenues pour ces cellules sont proches et de l'ordre de 60 % (Tableau 8). L'électrode à base de PAA 450k présente la meilleure EC au premier cycle (85 % pour le PAA 450k contre 79 % et 68 % pour respectivement le PAA 3M et le PAA 15k). Cette électrode possède également une meilleure rétention de capacité à 20 cycles avec une capacité en charge résultante de 2139 mAh.g⁻¹ contre 962 et 384 mAh.g⁻¹ pour les PAA 15k et 3M, ce qui

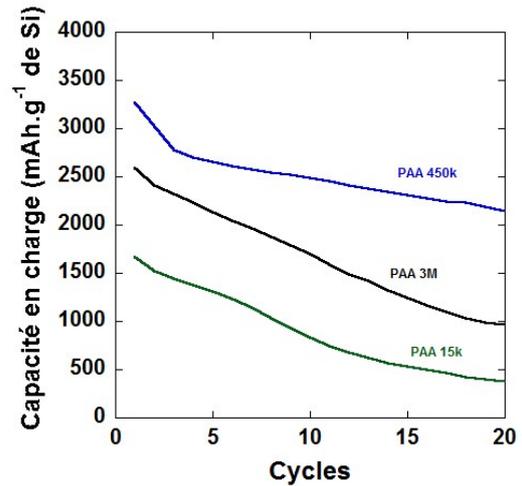
Chapitre 2

représente respectivement 65, 37 et 23 % de la capacité initiale en charge de la cellule (Figure 41-ii, Tableau 9). La polarisation au cours du cyclage peut être facilement estimée. Celle-ci correspond à la différence de potentiel entre la courbe en charge (n+1) et celle en décharge (n), à mi capacité. Les électrodes à base de PAA 15k et 3M subissent une augmentation importante de leur polarisation entre le 1^{er} et le 20^{ème} cycle (Figure 41-iv) alors que la polarisation de l'électrode à base de PAA 450k reste stable autour de 0,31 V. Ces observations sont en accord avec la conclusion des travaux de Hu et al.³⁷⁶ qui montraient qu'un PAA avec une masse molaire moyenne en nombre autour de $\overline{Mn} \approx 150 \text{ kg.mol}^{-1}$ est optimal pour une électrode composite Silicium/Graphite (**Si:Gr** (ratio massique 15:85)). Hu explique ce résultat par le fait que des longueurs de chaînes plus petites engagent moins de liaisons ester et sont donc plus susceptibles de rompre ces liaisons engagées entre les fonctions acides carboxyliques du liant et les silanols en surface du silicium, menant à une perte de cohésion et à l'apparition de cracks. De plus, nous pouvons raisonnablement penser que pour un PAA de très forte masse molaire moyenne, comme le PAA 3M, la faible conductivité électrique intrinsèque du PAA couplée à sa conformation en pelote sous forme de pelote³⁷⁴ formant des réseaux isolants réduit la cyclabilité des particules de silicium, réduisant les performances de la cellule électrochimique.

i)



ii)



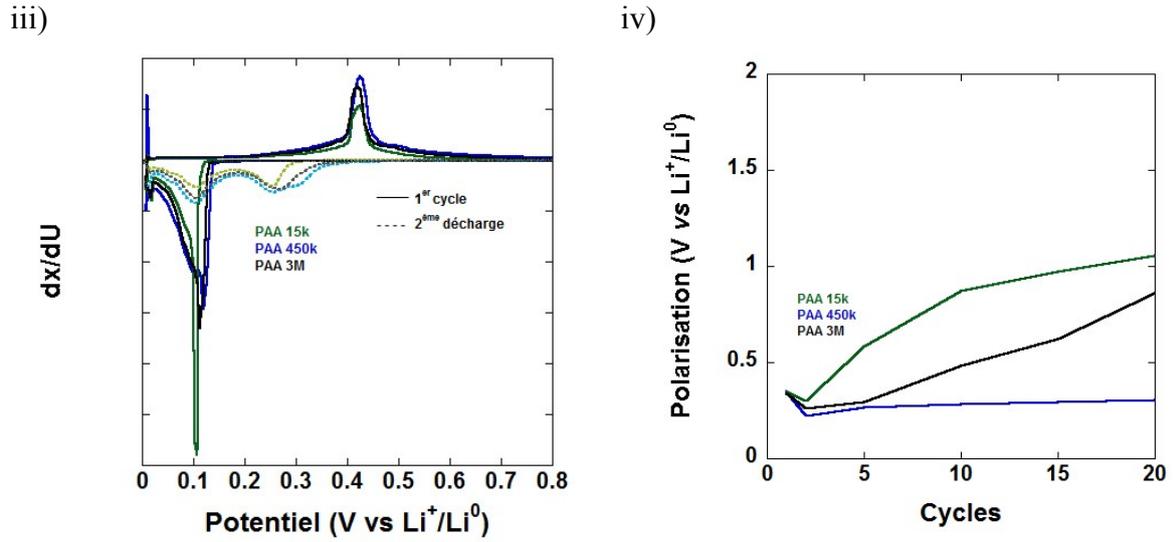


Figure 41 : i) Premier cycle et deuxième décharge galvanostatique, ii) rétention de capacité, iii) dérivée de la courbe galvanostatique du premier cycle et de la deuxième décharge et iv) évolution de la polarisation d'une électrode de silicium à base de PAA 15k, 450k et 3M en formulation $(Si+C+LP)_{SPEX}$ vs Li^0 .

Tableau 9 : Résultats électrochimiques des électrodes de Si à base de PAA 15k, 450k et 3M formulation $(Si+C+LP)_{SPEX}$ vs Li^0 .

$(Si+C+LP)_{SPEX}$	PAA 15k	PAA 450k	PAA 3M
Courant ($mA.g^{-1}$ de Si)	95	95	95
1^{ère} charge ($mAh.g^{-1}$)	1669	3270	2594
20^{ème} charge ($mAh.g^{-1}$)	384	2139	962
20^{ème} charge / 1^{ère} charge (%)	23	65	37
1^{ère} EC (%)	68	85	79
EC moyenne (%)	98	98	96
Polarisation 1^{er} cycle / 20^{ème} cycle (V)	0,35 / 1,06	0,35 / 0,31	0,34 / 0,86

Nature des interactions Si-LP

La nature des interactions Si-LP est cruciale et est sujette à discussion depuis des années^{323,327,329,334,335,343,357,421}. Lestriez et son groupe ont montré que la liaison covalente via les liaisons esters était à privilégier pour augmenter la cyclabilité des électrodes à base de silicium³²³. Dans la continuité de cette conclusion, nous avons choisi de privilégier la formation de liaisons ester et donc de favoriser un pH acide lors de la formulation de l'encre. Les PAA utilisés sont initialement sous forme acide, ils imposent donc leur pH lors de leur solubilisation dans l'encre. Contrairement au cas de la CMC-Na, il n'est ainsi pas nécessaire d'ajouter de solution tampon pour ajuster le pH. Des mesures de pH ont été réalisées et indiquent que le pH de l'encre est d'environ 3,5, ce qui correspond au point isoélectrique du silicium, les liaisons esters sont donc favorisées. Pour vérifier la présence de ce type de liaisons, le silicium et le PAA ont été broyés dans une cellule SPEX dans de l'eau distillée puis la solution a été séchée. L'analyse IR représentée dans la Figure 42 montre un décalage de la bande du carbonyle entre le PAA de départ et le mélange PAA-Silicium de 1702 à 1715 cm^{-1} . Ce décalage confirme la présence d'une interaction entre les deux matériaux de type liaison ester.

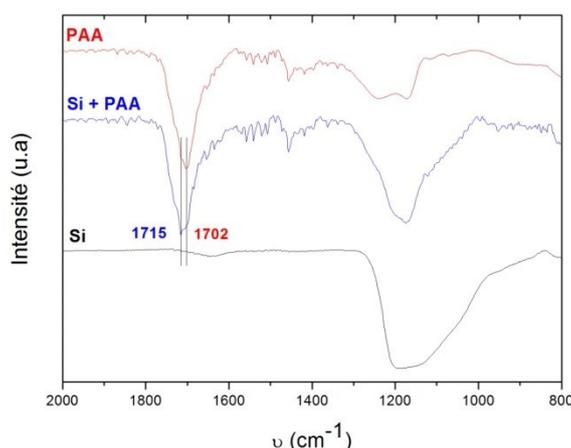


Figure 42 : Analyses IR du Si commercial, du PAA commercial et d'un composite (Si+PAA)_{SPEX}.

Des clichés en microscopie électronique à balayage ont été réalisés sur l'électrode de départ à base de PAA 450k et en fin de charge au 20^{ème} cycle après lavage au DMC (Figure 43) ainsi que des analyses EDX confirmant la répartition homogène des différents éléments de

l'électrode (cf Figures 63 et 64 en annexe). L'électrode de départ présente une surface plane présentant peu de porosité apparente et la présence de cracks et de fissures. Le cliché en fin de 20^{ème} charge montre une électrode compacte, ne présentant plus de porosité apparente ni de cracks. Cette obstruction de la surface de l'électrode est due à la formation de la SEI et à son épaissement. Cette SEI, selon son épaisseur et sa nature peut être une limite à la diffusion des ions Li^+ au sein de l'électrode et limiter les performances de la cellule.

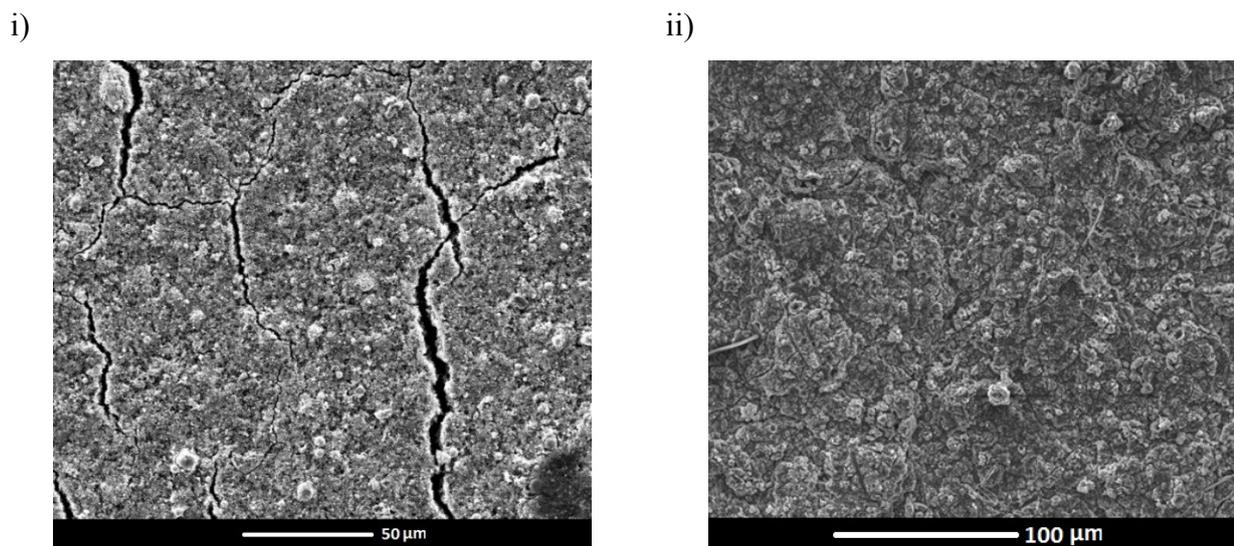


Figure 43 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une électrode à base de PAA 450k en formulation $(\text{Si}+\text{C}+\text{LP})_{\text{SPEX}}$ i) avant cyclage et ii) au 20ème cycle en fin de charge, lavée au DMC.

Nous venons de voir que le PAA engage bien des liaisons ester à pH acide. Il reste cependant à déterminer si le broyage SPEX induit des dégradations sur la structure de ce polymère organique et quel impact ces dégradations engendrent sur les performances des cellules électrochimiques.

Chapitre 2 – II – 2) Impact du broyage SPEX

Sur le Silicium

Bien que déjà étudié par Gauthier *et al.*²⁵¹, nous avons souhaité confirmer l'impact du broyage du silicium. Pour ce faire, 600 mg de silicium commercial ont été broyés pendant 30 minutes au SPEX dans une cellule contenant 3 billes de 10 mm de diamètres à une fréquence

de 50 Hz. L'échantillon récupéré a été analysé par DLS comme précédemment. Comme pour le silicium commercial, l'appareillage est muni d'une corne à US permettant de séparer les particules adsorbées pour obtenir une mesure fiable. Ainsi, sans application d'US, cet échantillon de Si présente une population en taille unique autour de 51 μm (Figure 44-i). Après 25 minutes d'US, le silicium est réparti en 3 populations en taille, autour respectivement de 350 nm, 3,5 μm et 30 μm . Après 90 minutes d'US, les répartitions en taille n'évoluent plus, menant à un Si broyé ayant quatre populations en taille réparties respectivement autour de 30 nm, 320 nm, 4 μm et 30 μm . La Figure 44-ii compare les répartitions en taille des Si commerciaux et broyés. On note grâce à cette comparaison une diminution du pourcentage volumique de la population de Si autour de 30 nm et 350 nm qui forment des agrégats de l'ordre de 30 μm , initialement absents. Cette formation d'agrégats est en accord avec les observations effectuées par Gauthier *et al.* ²⁵¹ et confirme bien l'effet du broyage sur le silicium.

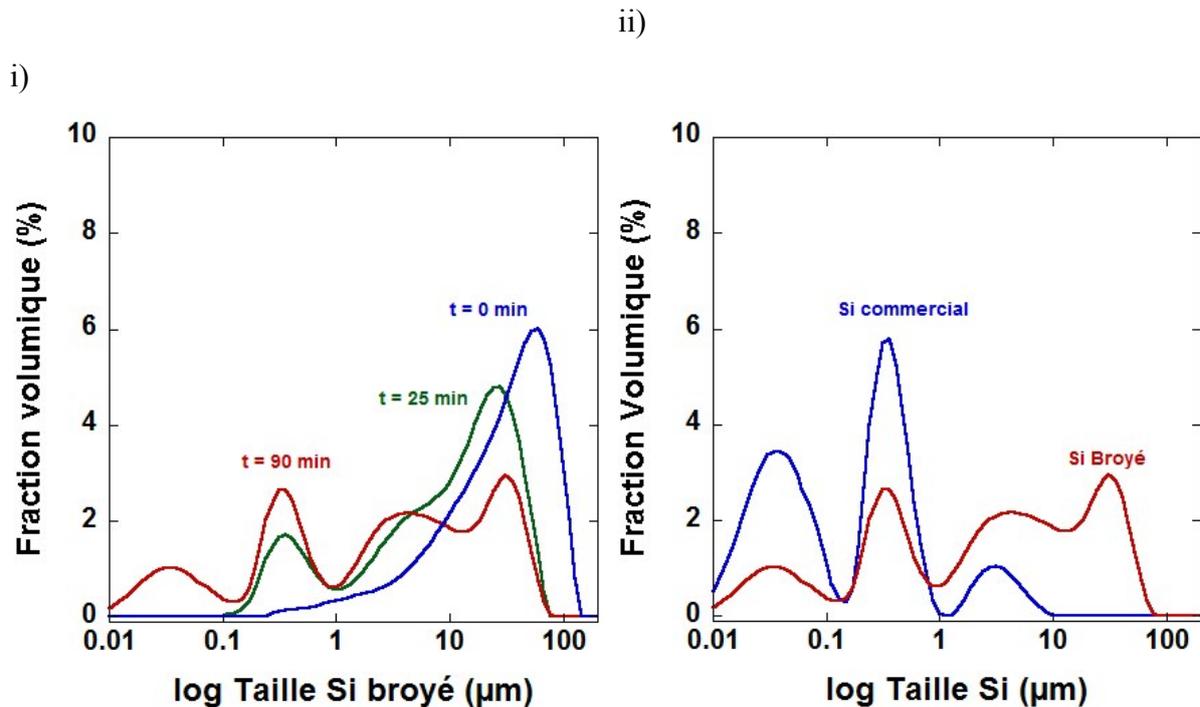


Figure 44 : i) Evolution de la taille des particules de silicium broyé en fonction du temps d'application des U.S en milieu aqueux et ii) comparaison de la répartition en taille des particules de Si commercial et broyé après 90 minutes de dispersion par corne à U.S.

L'effet du broyage du Si étant maintenant confirmé, nous nous sommes intéressés à son effet sur le liant polymère.

Sur le liant polymère

Nous avons donc investigué le devenir du liant polymère après l'étape du broyage au SPEX. Pour ce faire, nous avons broyé les PAA 15k, 450k et 3M en solution aqueuse au SPEX pendant 30 minutes dans les mêmes conditions que lors de la formulation d'une encre. La solution obtenue a ensuite été lyophilisée et le solide a été caractérisé par différentes méthodes, dont la chromatographie d'exclusion stérique, l'IR, la RMN et l'ATG. La comparaison des chromatogrammes d'exclusion stérique des PAA 15k et 450k broyés et de départ sont représentés dans la Figure 45 tandis que les valeurs de masses molaires moyennes sont récapitulées dans le Tableau 10. Le PAA 450k subit une diminution significative de sa masse molaire moyenne en masse \overline{M}_w qui est réduite de 495 à 115 kg.mol⁻¹ alors que le \overline{M}_w du PAA 15k subit une diminution plus limitée de 27 à 23 kg.mol⁻¹. Le PAA 15k apparaît bi-modal, cette analyse montrant des intensités relatives des deux pics quasiment équivalentes. Le broyage SPEX provoque une disparité de ces intensités traduite par une diminution de la population ayant la masse molaire moyenne la plus élevée. Il est intéressant de noter que la polydispersité du PAA 450k diminue de 2,59 à 1,77 suite au broyage, menant à un polymère ayant une répartition en taille plus homogène. La polydispersité du PAA 15k n'augmente que légèrement de 2,08 à 2,30. Ces observations sont en concordance avec les travaux de Gunther-Schade⁴²² et Smith⁴²³. En effet, ces groupes montrent qu'un broyage à billes induit une diminution de la longueur des chaînes relative à la masse molaire moyenne du polymère et que la polydispersité du polymère broyé évolue en deux étapes en fonction du temps de broyage, la première étant une augmentation de cet indice suivi par une diminution de celui-ci. Bien que les deux polymères dans notre étude aient été broyés durant la même durée, la taille plus réduite du PAA 15k ainsi que sa dégradation plus lente sont probablement responsables du décalage entre l'apparition des deux phases d'augmentation/réduction de l'indice de polydispersité.

Pour évaluer la stabilité chimique des différents PAA lors de l'étape de broyage au SPEX, des analyses infra-rouge, RMN et ATG ont été réalisées avant et après l'étape de broyage. Les spectres IR ne montrent aucune différence entre les PAA avant et après broyage (Figure 46). Les signaux à 1704 cm⁻¹ (C=O élongation), 1455 cm⁻¹ (CH₂ déformation), 1418, 1239

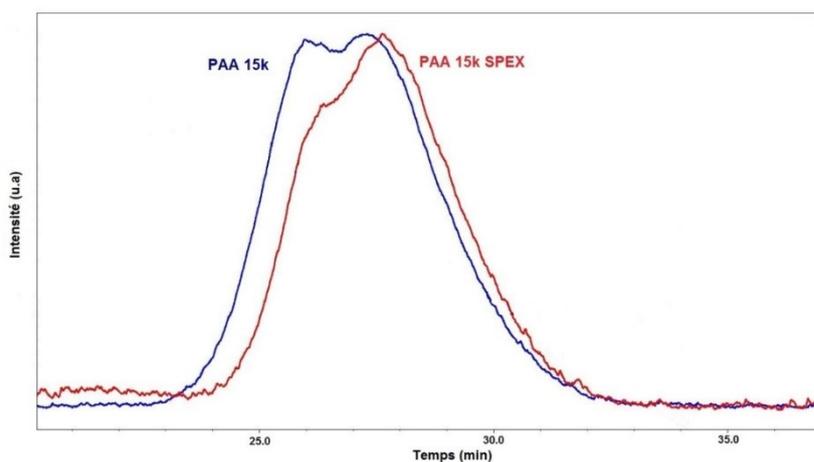
Chapitre 2

et 1169 cm^{-1} (C-O élongation couplé avec O-H) sont préservés⁴²⁴. Cette analyse montre donc que les fonctions chimiques portées par les polymères ne sont pas modifiées lors du broyage.

Tableau 10 : Analyses SEC-MALS des PAA 15k, 450k et 3M avant broyage et broyés au SPEX.

	Avant broyage			Broyé		
	\overline{M}_w	\overline{M}_n	Polydispersité	\overline{M}_w	\overline{M}_n	Polydispersité
PAA 15k	27	13	2,08	23	10	2,30
PAA 450k	495	191	2,59	115	65	1,77
PAA 3M	-	-	-	-	-	-

i)



ii)

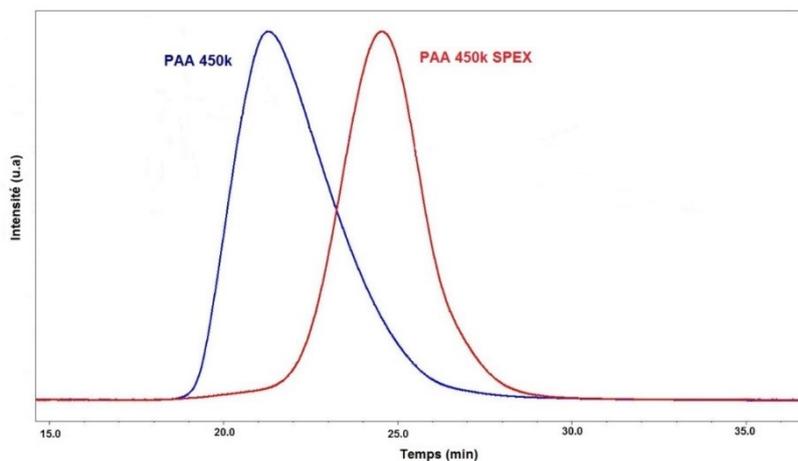
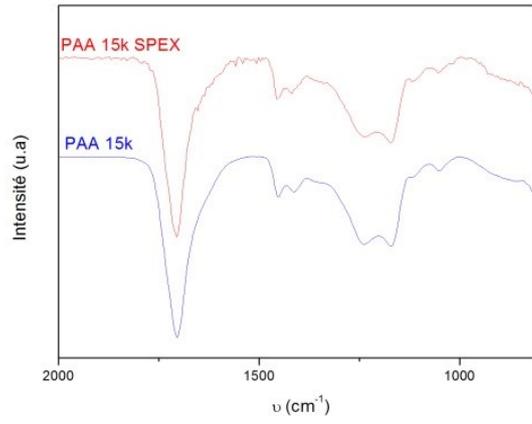


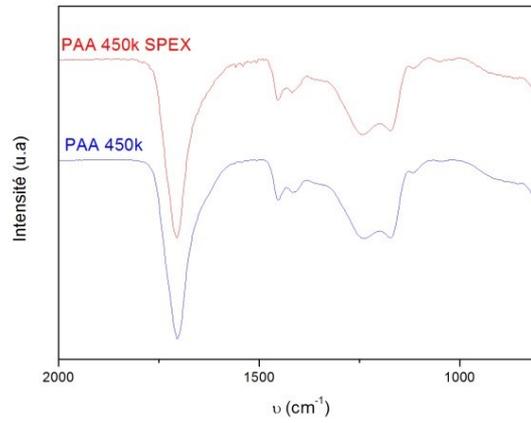
Figure 45 : Analyses SEC-MALS i) des PAA 15k et 15k SPEX et ii) des PAA 450k et 450k SPEX

Chapitre 2

i)



ii)



iii)

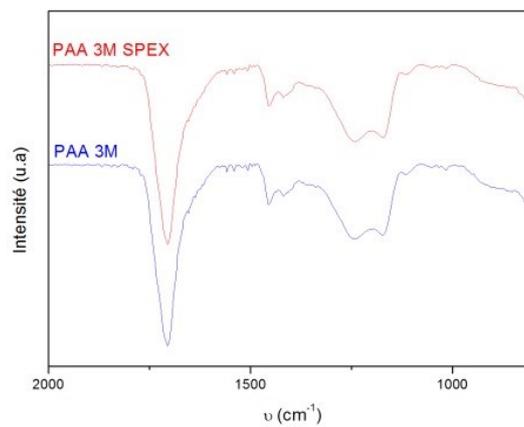


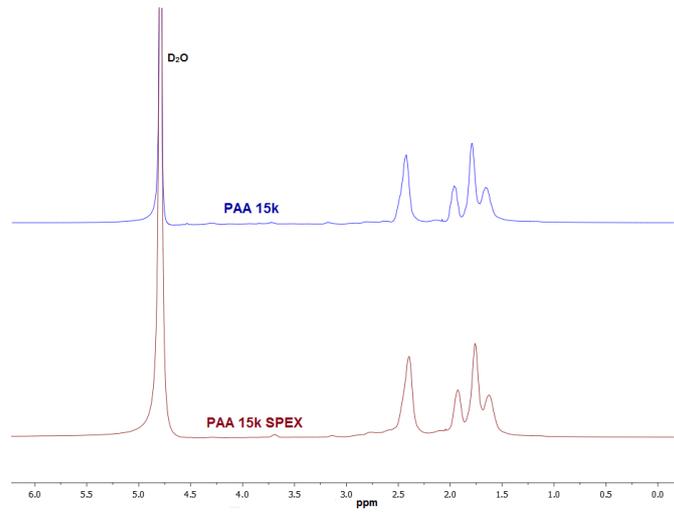
Figure 46 : Spectres IR des PAA i) 15k et 15k SPEX, ii) 450k et 450k SPEX et iii) 3M et 3M SPEX

Chapitre 2

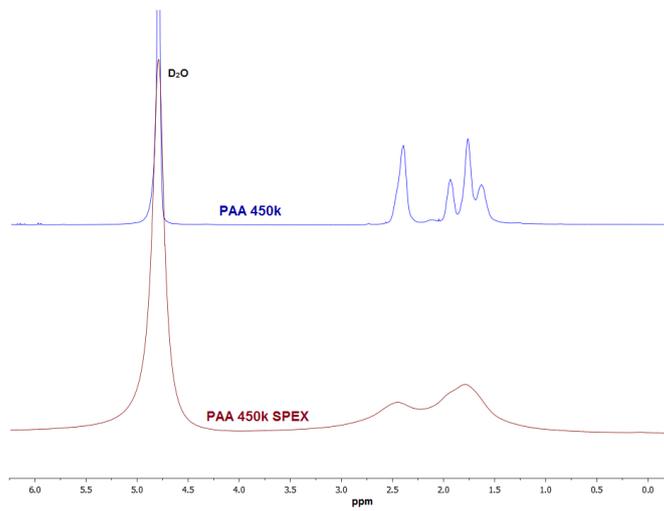
Une analyse RMN dans D₂O permet également de comparer les PAA avant et après broyage (Figure 47). Ces analyses mettent en évidence la présence de deux signaux. Le signal autour de 2,42 ppm apparaissant comme un singulet est attribué au groupement méthine (H-C-(C)₃) alors que le signal autour de 1,75 ppm est attribué au groupement méthylène (H₂C-(C)₂)^{425,426}. Ces signaux ne peuvent pas être qualifiés de singulets et triplets à cause de la non-équivalence de l'ensemble des protons du polymère. En effet, dans un polymère chaque proton a un environnement chimique légèrement différent des autres. Ce phénomène induit une multitude de pics à des déplacements chimiques proches résultant en un massif. De plus, le carbone du groupement méthine correspond à un carbone pseudo chiral et la conformation de ce centre tout au long de la chaîne polymérique est appelée tacticité. Ce phénomène est bien connu pour les polymères vinyliques⁴²⁷. Concernant le groupement méthylène, les signaux à haut et bas champs respectivement à 1,93 et 1,63 ppm correspondent au diads « m » et le signal à 1,76 ppm correspond au diad « r ». Le pourcentage relatif de chaque diad peut aisément être calculé à partir de la valeur de l'intégration des signaux du groupement et conformément aux statistiques de Bernoullian⁴²⁵, tous les PAA présentent une valeur pour les diads « m » et « r » de 0,5, synonyme de polymères atactiques. Cette tacticité est synonyme de conformation statistique au sein du polymère et donc d'une répartition aléatoire des fonctions acides carboxyliques. L'analyse RMN du PAA 450k SPEX montre un élargissement significatif des pics (Figure 47 – ii) par rapport au polymère avant broyage, qui peut être quantifié par la valeur de la largeur à mi-hauteur des signaux qui augmente de 179 Hz, 14 Hz et 0,83 Hz respectivement pour les PAA 450k, 3M et 15k. Cet élargissement des pics est dû à une augmentation du nombre d'environnements chimiques causée par la rupture des chaînes polymériques menant à des chaînes polymériques de taille inférieure. Ces analyses RMN montrent ainsi que le PAA est dégradé mais que l'importance de la dégradation est fonction de la masse molaire moyenne du polymère.

Chapitre 2

i)



ii)



iii)

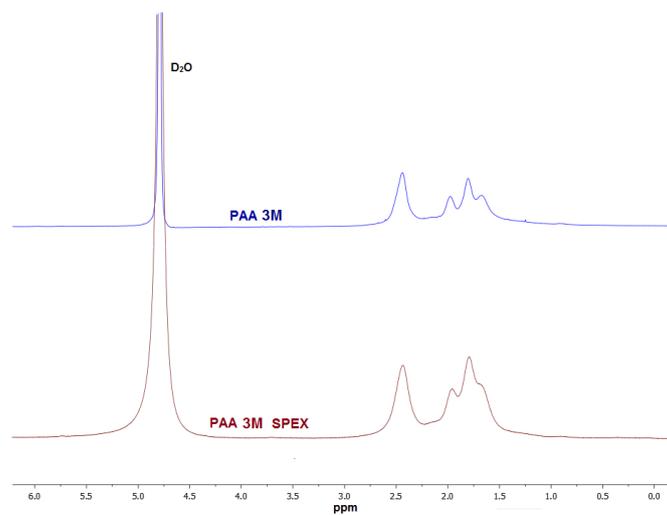


Figure 47 : Analyses RMN dans D₂O des PAA i) 15k et 15k SPEX, ii) 450k et 450k SPEX et iii) 3M et 3M SPEX

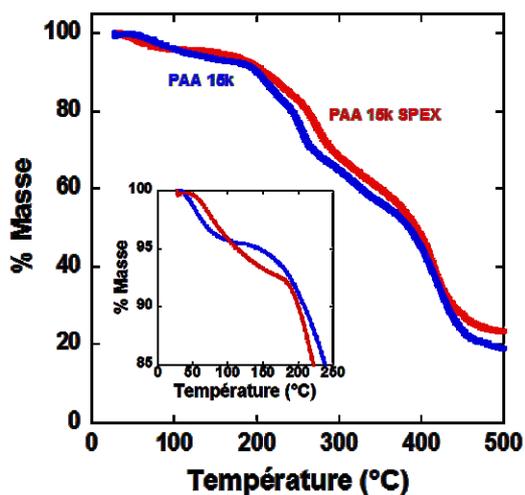
Des analyses thermo-gravimétriques ont été effectuées à 5°/min sous argon sur les différents PAA avant et après broyage (Figure 48). La dégradation du PAA se déroule en 3 étapes. Chaque étape est caractérisée par une température seuil à partir de laquelle le matériau commence à se dégrader. Ces températures seront notées T_1 , T_2 et T_3 en faisant référence respectivement aux températures de la première, seconde et troisième étape de dégradation. Le PAA étant légèrement hygroscopique, la première est attribuée à la perte d'eau adsorbée sur le matériau jusqu'à 95 °C. Cette perte de masse représente entre 4 et 9 % de la masse initiale selon l'échantillon. La seconde perte de masse est rapportée avec une température T_2 entre 141⁴²⁸ et 170 °C⁴²⁹ avec un maximum de perte autour de 250 °C. Cette perte de masse est attribuée à une deuxième perte d'eau induisant un réarrangement des acides carboxyliques en anhydrides. Cette deuxième perte de masse est estimée autour de 23 % de la masse totale. La dernière étape représente environ 51 % de la masse totale du matériau. Celle-ci est caractérisée par une température T_3 autour de 300 °C et est attribuée à une décarboxylation et une scission des chaînes⁴²⁹. La masse résultante du polymère à 500 °C est estimée à 17 % dans la littérature⁴²⁸. Tous les PAA avant comme après broyage suivent ces étapes de dégradation. Il peut clairement être remarqué dans la Figure 48 que le plateau de stabilité thermique autour de 120 °C du PAA 450k SPEX est significativement réduit par rapport à celui du PAA 450k avant broyage (Figure 48 - ii). Le broyage induit également des températures T_2 et T_3 plus faibles que pour les matériaux non broyés. Les températures de début de dégradation ainsi que les pertes de masse relatives sont décrites dans le Tableau 11 pour l'ensemble des polymères caractérisés. Ainsi, des températures de début de dégradation plus faibles soulignent le fait que le broyage mène à une fragilisation de la structure du polymère qui est par conséquent moins stable thermiquement. Cette observation est en accord avec les travaux de Castricum *et al.*⁴³⁰. Les PAA 15k et 3M avant et après broyage présentent un comportement de dégradation similaire (Figure 48, i et iii). Les TGA montrent donc une diminution significative de la stabilité thermique du PAA 450k alors que les PAA 15k et 3M ne sont que faiblement impactés par cette étape de broyage.

Chapitre 2

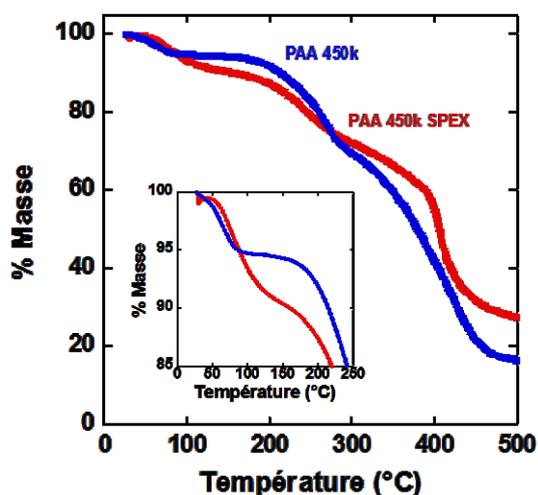
Tableau 11 : Résumé des températures de début de dégradation et des valeurs de pertes de masse des différents PAA avant et après broyage.

Matériau	Perte 1 (%)	T ₂ (°C)	Perte 2 (%)	T ₃ (°C)	Perte 3 (%)
PAA 15k	7,30	164	25,50	284	50,51
PAA 15k SPEX	4,49	117	32,17	235	41,06
PAA 450k	5,37	155	25,26	301	55,0
PAA 450k SPEX	9,43	148	19,23	296	43,67
PAA 3M	6,09	145	25,33	316	55,32
PAA 3MSPEX	4,24	141	25,20	293	55,22

i)



ii)



iii)

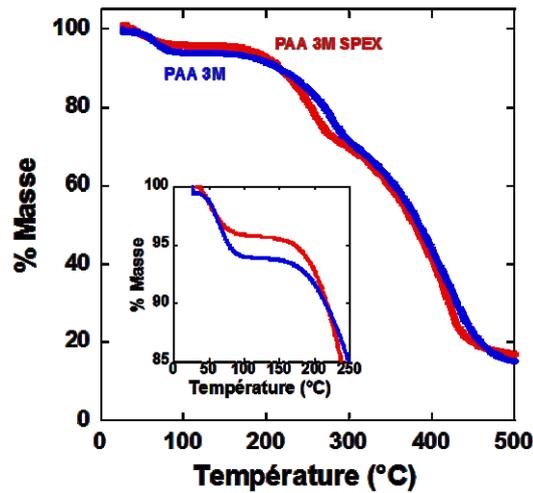


Figure 48 : ATG des PAA i) 15k et 15k SPEX, ii) 450k et 450k SPEX et iii) 3M et 3M SPEX sous argon à 5 °/min.

Chapitre 2 – II – 3) Impact de la corne à US sur le polymère

Une étude similaire a été effectuée avec un broyage à la corne à ultra-sons (C-U.S). Le PAA 450k est solubilisé dans de l'eau distillée, sonicé à une puissance de 100 W avec une sonication de 0,5 secondes toutes les secondes pendant une durée totale de 30 minutes. La solution est lyophilisée puis analysée et la poudre est ensuite comparée avant (PAA 450k) et après broyage (PAA 450k SPEX). La chromatographie d'exclusion stérique (Figure 49) indique que les masses molaires moyennes en nombre et en masse sont réduites de respectivement 495 et 191 kg.mol⁻¹ à 101 et 61 kg.mol⁻¹ pour le PAA 450k C-U.S. La polydispersité est de plus réduite de 2,59 à 1,66. Ces valeurs sont proches de celles du PAA 450 broyé au SPEX (Tableau 12).

Chapitre 2

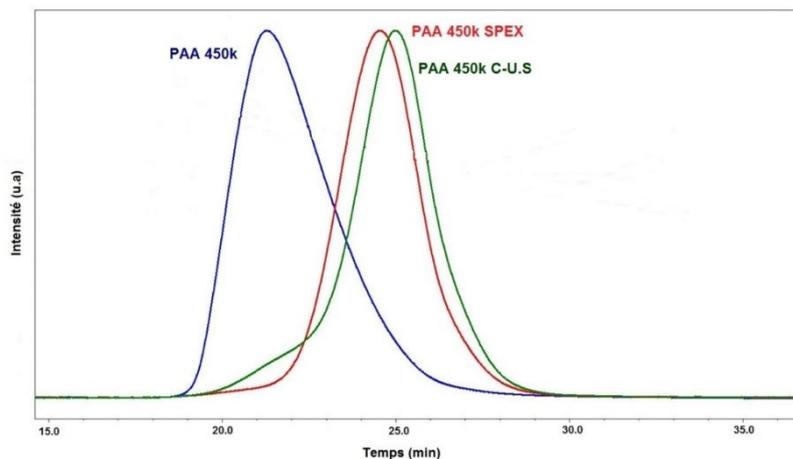


Figure 49 : Analyse SEC-MALS des PAA 450k, 450k SPEX et 450k C-U.S.

Tableau 12 : Analyses SEC-MALS des PAA 450k avant broyage, broyé au SPEX et broyé à la corne à U.S.

	\overline{M}_w (kg.mol ⁻¹)	\overline{M}_n (kg.mol ⁻¹)	Polydispersité
PAA 450k	495	191	2,59
PAA 450k SPEX	115	65	1,77
PAA 450k C-U.S	101	61	1,66

Identiquement au PAA 450k SPEX, la stabilité chimique du PAA 450k C-U.S est investiguée par IR, RMN et ATG. Les spectres IR ne montrent encore une fois aucune différence entre les PAA avant et après broyage SPEX et soniqués (Figure 50). Les signaux à 1704 cm⁻¹ (C=O élongation), 1455 cm⁻¹ (CH₂ déformation), 1418, 1239 et 1169 cm⁻¹ (C-O élongation couplé avec O-H) sont préservés. Les fonctions chimiques restent donc intactes quel que soit le mode de dispersion.

Chapitre 2

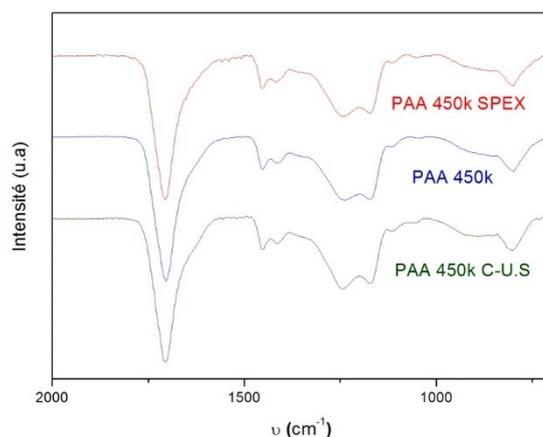


Figure 50 : Spectres IR des PAA 450k, 450k SPEX et 450k et 450k C-U.S.

L'ATG du PAA 450k C-U.S a été réalisée sous argon à une vitesse de chauffe de 5 °/min. (Figure 51). La dégradation du polymère soniqué se déroule comme celle du PAA 450k SPEX. La sonication induit des T_2 et T_3 plus faibles que pour le polymère non broyé et très proches de celles du PAA 450k SPEX. Les températures de début de dégradation ainsi que les pertes de masse relatives sont décrites dans le Tableau 13 pour l'ensemble de ces matériaux. Cette analyse met en évidence, comme pour le PAA 450k SPEX, une diminution significative de la stabilité thermique du PAA 450k C-U.S.

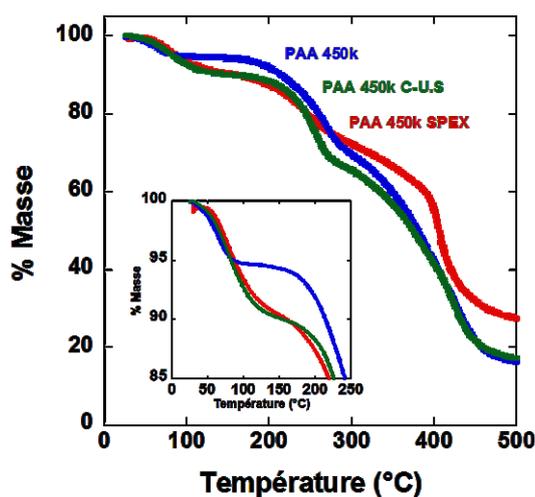


Figure 51 : ATG des PAA 450k, 450k SPEX et 450k et 450k C-U.S.

Chapitre 2

Tableau 13 : Résumé des températures de début de dégradation et des valeurs de pertes de masse des PAA 450k avant broyage, broyé au SPEX et broyé à la corne à U.S.

Matériau	Perte 1 (%)	T ₂ (°C)	Perte 2 (%)	T ₃ (°C)	Perte 3 (%)
PAA 450k	5,37	155	25,26	301	55,0
PAA 450k SPEX	9,43	148	19,23	296	43,67
PAA 450k C-U.S	9,96	148	23,43	290	51,48

Une analyse RMN dans D₂O est mise en place pour comparer la largeur à mi-hauteur des pics du polymère (Figure 52) après sonication. Contrairement au PAA 450k SPEX, le broyage aux U.S n'impacte pas la largeur à mi-hauteur des pics du PAA 450k, qui reste inchangée après broyage US. Malgré une diminution de la longueur des chaînes identique pour ces deux PAA (après broyage par SPEX et sonication) (résultats SEC), on constate que l'environnement chimique ne semble pas modifié par la rupture des chaînes polymériques.

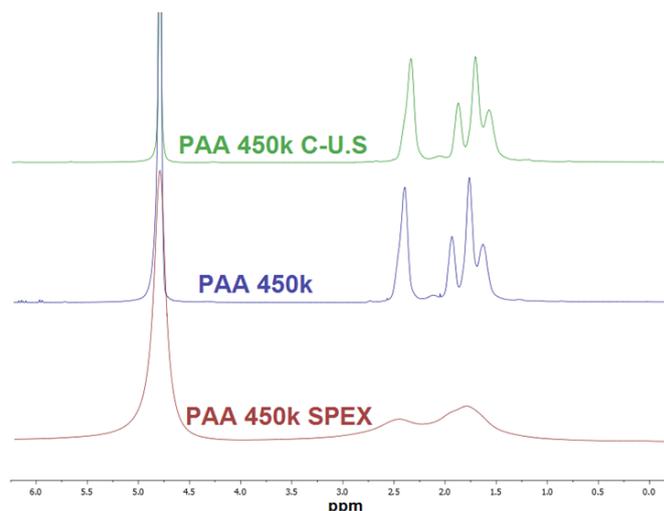


Figure 52 : Analyses RMN dans D₂O des PAA 450k, 450k SPEX et 450k et 450k C-U.S.

Cependant, et contrairement au broyage SPEX, la scission des chaînes de PAA lors du broyage par C-U.S se fait préférentiellement au milieu de la chaîne de celui-ci⁴³¹ et non aléatoirement. Ces ruptures préférentielles induisent des produits de dégradations plus homogènes en opposition à ceux du broyage SPEX. La cinétique du broyage reste cependant

identique, avec une vitesse et une probabilité de rupture des chaînes linéairement corrélées à la masse molaire moyenne des chaînes. Ainsi, plus un polymère possède des chaînes longues, plus celles-ci auront une chance élevée de subir une scission. Enfin, tout comme le broyage au SPEX, il existe une taille limite au-delà de laquelle la scission des chaînes n'apparaît plus. Cette masse molaire moyenne est estimée autour de 20 kg.mol^{-1} .^{423,432}

Nous avons caractérisé la dégradation subie par le polymère lorsque celui-ci est broyé au SPEX ou à la corne à U.S. Ces éléments connus, nous avons cherché à développer de nouvelles formulations appliquant ces conclusions.

Chapitre 2 – III : Nouvelles formulations

En substitution de la formulation usuelle $(\text{Si}+\text{C}+\text{LP})_{\text{SPEX}}$ qui induit une dégradation du liant polymère, nous avons cherché à développer plusieurs autres formulations, et notamment une formulation utilisant une corne à U.S, dont les effets sur le liant polymère sont différents de ceux du broyeur SPEX. La scission préférentielle en milieu de chaîne de polymère lors d'un broyage par corne à U.S produit en effet des chaînes polymériques plus homogènes en longueur et en environnement chimique, comme montré par l'analyse RMN (Figure 52). Cette approche a pour but de déterminer si les modifications causées par le broyage SPEX et la corne à U.S ont un impact significatif sur les performances électrochimiques d'une électrode à base de silicium.

Chapitre 2 – III – 1) Corne à Ultra-sons (Si+C+LP)_{C-U.S}

Cette formulation consiste en la sonication d'un mélange de silicium, de l'additif carboné conducteur C₆₅ et de PAA 450k (pour un total de 600 mg de matière sèche) en solution dans l'eau distillée. La sonication est effectuée pendant 0,5 secondes toutes les secondes à une puissance de 100 W pendant une durée totale de 30 minutes. L'encre obtenue est ensuite enduite sur un collecteur de courant texturé en cuivre puis séchée à l'air. Les films d'électrode obtenus par cette méthode présentent un aspect inhomogène et friable. Pour remédier à ce problème, un dispersant, le Triton X-100 a été ajouté à la formulation et représente 1,16 % de la masse sèche

Chapitre 2

totale. L'ajout de ce dispersant permet en conservant les mêmes conditions de sonication d'obtenir des films homogènes et ne s'effritant pas en favorisant les interfaces Si-C et en limitant ainsi la décantation de ces matériaux.

Interactions Si-LP

Avant de tester électrochimiquement les électrodes obtenues, un mélange silicium-PAA a été soniqué en solution aqueuse selon les conditions énoncées précédemment. Le composite est ensuite lyophilisé et analysé par IR pour éventuellement identifier des liaisons Si-PAA. Le spectre IR obtenu est représenté dans la Figure 53.

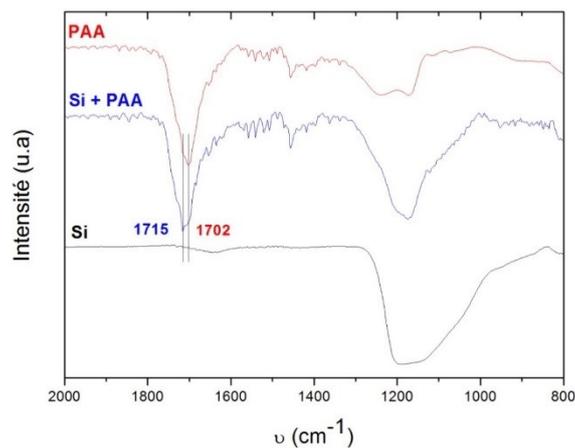


Figure 53 : Analyses IR du Si commercial, du PAA commercial et d'un composite $(\text{Si}+\text{PAA})_{\text{C-U.S.}}$.

Comme dans le cas de la formulation usuelle au SPEX, une sonication à la corne à U.S permet au PAA de se lier de manière covalente au silicium comme le montre le décalage de la bande d'élongation du C=O de 1702 à 1715 cm^{-1} , significatif d'une liaison ester.

Caractérisations électrochimiques

Des tests électrochimiques en demi-pile ont ainsi été réalisés pour déterminer l'impact de la modification du polymère causée par l'étape de sonication sur les performances en batterie. Des électrodes composites ont été préparées selon la formulation C-U.S (Si+C+LP)_{C-U.S}, décrite précédemment, en utilisant le PAA 450k en tant que LP. Le cyclage est effectué en pile bouton, avec un séparateur en fibre de verre (Whatman), un électrolyte commercial LP30 (1M LiPF₆ dans un mélange 1:1 en masse EC + DMC) contenant du FEC en additif (10 % en masse) et du lithium métallique en électrode négative. Le cyclage a lieu à 20 °C à un régime de 1 lithium en 10 heures (noté **C/10**) et équivalent à un régime de 95 mAh.g⁻¹. Les caractéristiques des électrodes à base de silicium sont détaillées dans le Tableau 14, les résultats électrochimiques de ces cyclages sont présentés dans la Figure 54 et résumés dans le Tableau 15.

Tableau 14 : Caractéristiques des électrodes à base de PAA 450k en formulation (Si+C+LP)_{SPEX} et (Si+C+LP)_{C-U.S}.

PAA 450k	(Si+C+LP) _{C-U.S}	(Si+C+LP) _{SPEX}
Porosité d'électrode (%)	70	60
Masse de silicium (mg.cm⁻²)	1,26	1,19

La porosité des électrodes issues de cette formulation est légèrement supérieure à celle des électrodes formulées avec un broyeur de type SPEX (Tableau 14). Selon Mazouzi *et al.*³¹⁸ plus la porosité d'une électrode à base de silicium est élevée, plus les rétentions de capacités sont élevées. Cette nouvelle formulation présente des résultats électrochimiques intéressants avec une EC au premier cycle de 90 % contre 85 % pour la formulation usuelle (Si+C+LP)_{SPEX}. La capacité en charge au 20^{ème} cycle est également améliorée avec 2330 mAh.g⁻¹ contre 2139 mAh.g⁻¹ pour la formulation usuelle (Tableau 15), ce qui représente respectivement 76 et 65 % de la capacité de la première charge pour ces deux formulations. La polarisation augmente

légèrement au cours du cyclage de 0,35 à 0,37 V, ce qui reste proche de la valeur initiale et n'est pas significatif.

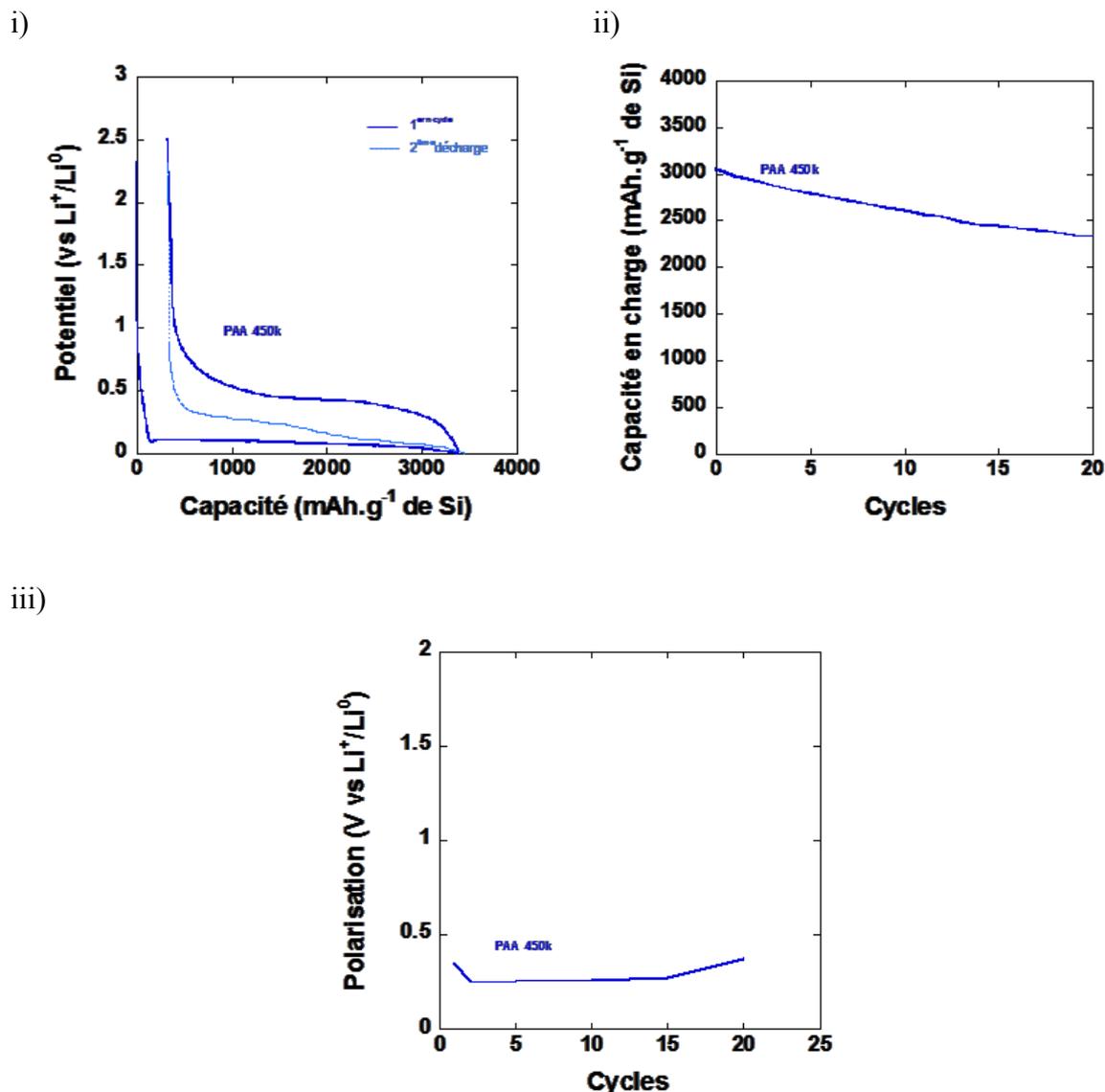


Figure 54 : i) Premier cycle et deuxième décharge galvanostatique, ii) rétention de capacité, et iii) évolution de la polarisation des électrodes de silicium à base de PAA 15k, 450k et 3M en formulation (Si+C+LP)_{C-US} vs Li⁰.

Des clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés sur l'électrode de départ ainsi que sur l'électrode lavée au DMC en fin de 20^{ème} charge (Figure 55). L'état de surface de l'électrode avant cyclage présente une morphologie homogène, plane avec peu de porosité apparente. Quelques cracks en surface de l'électrode sont également présents mais moins marqués que dans le cas d'une électrode (Si+C+LP)_{SPEX}. L'électrode après cyclage présente la même couche de passivation qui semble épaisse et qui pourrait être isolante. Celle-

ci ne présente visuellement pas de porosité apparente. La répartition des différents éléments de l'électrode a été confirmée par une analyse EDX (cf Figures 65 et 66 en annexe).

Tableau 15 : Résultats électrochimiques des électrodes de Si à base de PAA 450k en formulation $(Si+C+LP)_{SPEX}$ et $(Si+C+LP)_{C-U.S.}$

PAA 450k	$(Si+C+LP)_{C-U.S.}$	$(Si+C+LP)_{SPEX}$
Courant ($mA.g^{-1}$ de Si)	95	95
1^{ère} charge ($mAh.g^{-1}$)	3060	3270
20^{ème} charge ($mAh.g^{-1}$)	2330	2139
20^{ème} charge / 1^{ère} charge (%)	76	65
1^{ère} EC (%)	90	85
EC moyenne (%)	98	98
Polarisation 1^{er} cycle / 20^{ème} cycle (V)	0,35 / 0,37	0,35 / 0,31

Bien que nous ayons montré que la corne à U.S modifie également le liant polymère, les performances des cellules électrochimiques formulées grâce à cette méthode sont meilleures que celles formulées usuellement au SPEX. Ceci peut s'expliquer d'une part par une porosité plus élevée au sein de l'électrode mais plusieurs paramètres liés au polymère sont également à prendre en compte concernant son efficacité en tant que liant pour électrode. Comme montré dans la littérature et dans notre étude précédente, la masse molaire moyenne du polymère est un critère crucial. Le développement de cette formulation nous montre ici que pour un polymère ayant une masse molaire moyenne équivalente ($\overline{M}_w = 115 \text{ kg.mol}^{-1}$ contre 101 kg.mol^{-1} et $\overline{M}_n = 65 \text{ kg.mol}^{-1}$ contre 61 kg.mol^{-1} respectivement pour les PAA 450k SPEX et 450k C-U.S) les performances électrochimiques sont différentes. Le mode de préparation de l'électrode et la dégradation/modification du polymère lors de l'étape de mélangeage (SPEX ou US) est donc également à prendre en compte. Nous avons en effet montré que la modification du polymère était différente selon le mode de broyage^{423,431}.

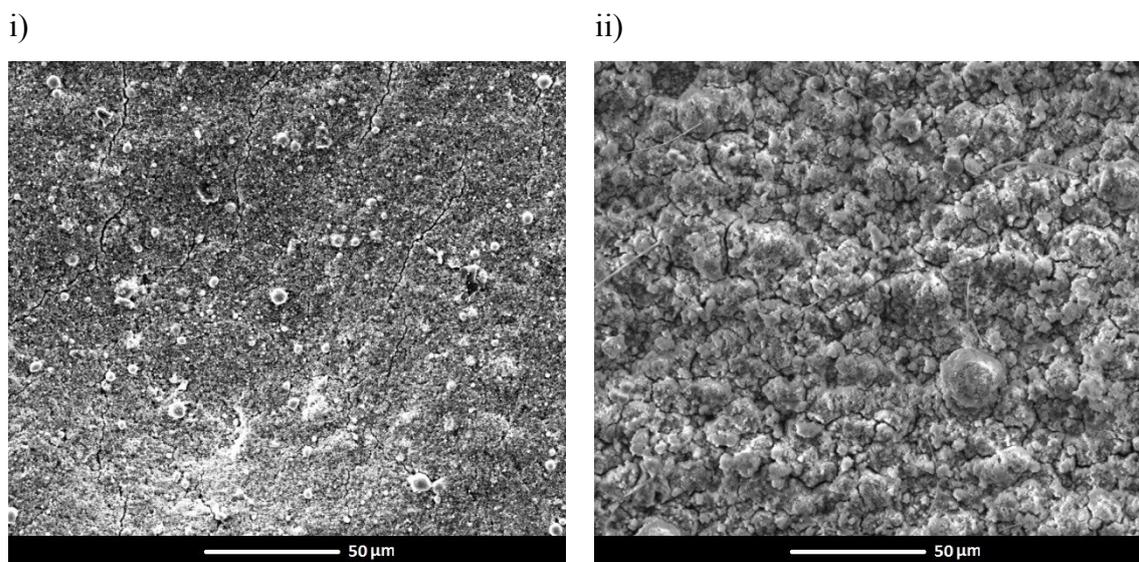


Figure 55 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une électrode de Si à base de PAA 450k en formulation $(Si+C+LP)_{C.U.Si}$ avant cyclage et ii) en fin de 20^{ème} charge, après lavage au DMC.

Sur la base de ces conclusions, nous avons souhaité déterminer s'il était possible de développer une formulation dans laquelle nous nous affranchirions de tout broyage énergétique.

Chapitre 2 – III – 2) SPEX Free $(Si+C+LP)_{MAG}$

Dans cette optique, nous avons décidé de formuler l'encre d'électrode de la manière suivante : le silicium, l'additif carboné C₆₅ ainsi que le liant polymère sont mis en solution dans de l'eau distillée. L'ensemble est ensuite agité magnétiquement pendant une durée de 2 heures. La proportion massique de ces différents matériaux est de 70 % / 15 % / 15% pour une masse sèche totale de 600 mg. Le Triton X-100, un dispersant ajouté est quantifié à 1,16 % de la matière sèche. Cette formulation est notée $(Si+C+LP)_{MAG}$. L'encre est ensuite déposée sur un collecteur de courant en cuivre texturé puis séché à l'air.

Interactions Si-LP

Comme précédemment, la nature des liaisons entre le silicium et le liant polymère est investiguée préalablement aux tests électrochimiques. Pour ce faire, nous avons mélangé magnétiquement du silicium et du PAA 450k en solution aqueuse dans les mêmes proportions que la formulation d'électrode. Le mélange est opéré pendant deux heures puis l'encre obtenue est séchée à l'air. Celle-ci est caractérisée par IR, représentée dans la Figure 56. Cette analyse IR montre une nouvelle fois un décalage de la bande d'élongation C=O de l'acide carboxylique de 1703 à 1714 cm^{-1} significatif de la formation de liaisons ester.

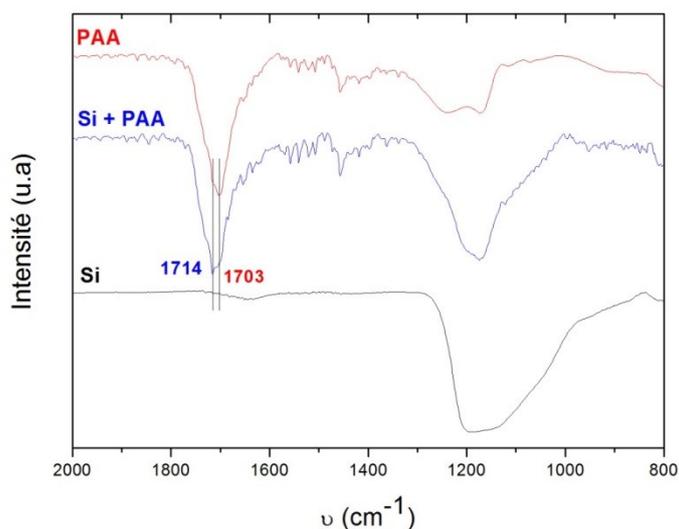


Figure 56 : Analyses IR du Si commercial, du PAA commercial et d'un composite $(\text{Si}+\text{PAA})_{\text{MAG}}$

Caractérisations électrochimiques

Des tests électrochimiques en demi-pile ont ainsi été réalisés afin de caractériser les performances d'une électrode n'ayant subi aucune étape de broyage lors de sa préparation. Des

Chapitre 2

électrodes composites ont été préparées selon la formulation $(Si+C+LP)_{MAG}$, décrite précédemment, en utilisant le PAA 450k en tant que LP. Le cyclage est effectué en pile bouton, avec un séparateur en fibre de verre (Whatman), un électrolyte commercial LP30 (1M $LiPF_6$ dans un mélange 1:1 en masse EC + DMC) contenant du FEC en additif (10 % en masse) et du lithium métallique en électrode négative. Le cyclage a lieu à 20 °C à un régime de 1 lithium en 10 heures (noté **C/10**). Les caractéristiques des électrodes à base de silicium sont détaillées dans le Tableau 16, les résultats électrochimiques de ces cyclages sont présentés dans la Figure 57 et résumés dans le Tableau 17.

Tableau 16 : Caractéristiques des électrodes de Si à base de PAA 450k en formulation $(Si+C+LP)_{SPEX}$, $(Si+C+LP)_{C-U.S}$ et $(Si+C+LP)_{MAG}$.

PAA 450k	$(Si+C+LP)_{MAG}$	$(Si+C+LP)_{C-U.S}$	$(Si+C+LP)_{SPEX}$
	<i>U.S</i>		
Porosité d'électrode (%)	70	70	60
Masse de silicium (mg.cm⁻²)	1,47	1,26	1,19

La porosité induite par cette formulation est d'environ 70% et est identique à celle utilisant la corne à U.S. Celle-ci est donc supérieure à celle de la formulation $(Si+C+LP)_{SPEX}$. Cette nouvelle formulation présente des résultats électrochimiques décevants avec la plus faible EC au premier cycle des formulations testées avec une valeur de 76 %. La rétention de capacité de la batterie chute brusquement pour atteindre 5 % au 20ème cycle, avec une capacité en charge de 170 mAh.g⁻¹. La polarisation augmente également fortement au cours du cyclage et évolue de 0,28 à 1,51 V. Cette forte augmentation de la polarisation est représentative d'une perte de contact entre les différents composants de l'électrode ce qui induit une insertion/désinsertion du lithium dans l'électrode plus laborieuse pour former l'alliage Si-Li. Ces résultats montrent que l'augmentation de la porosité n'est pas le facteur crucial de performance d'une cellule électrochimique. Ainsi, l'amélioration des rétentions de capacité de la formulation $(Si+C+LP)_{C-U.S}$ par rapport à la formulation $(Si+C+LP)_{SPEX}$ n'est pas uniquement liée à la différence de porosité induite par ces formulations mais bien au liant polymère.

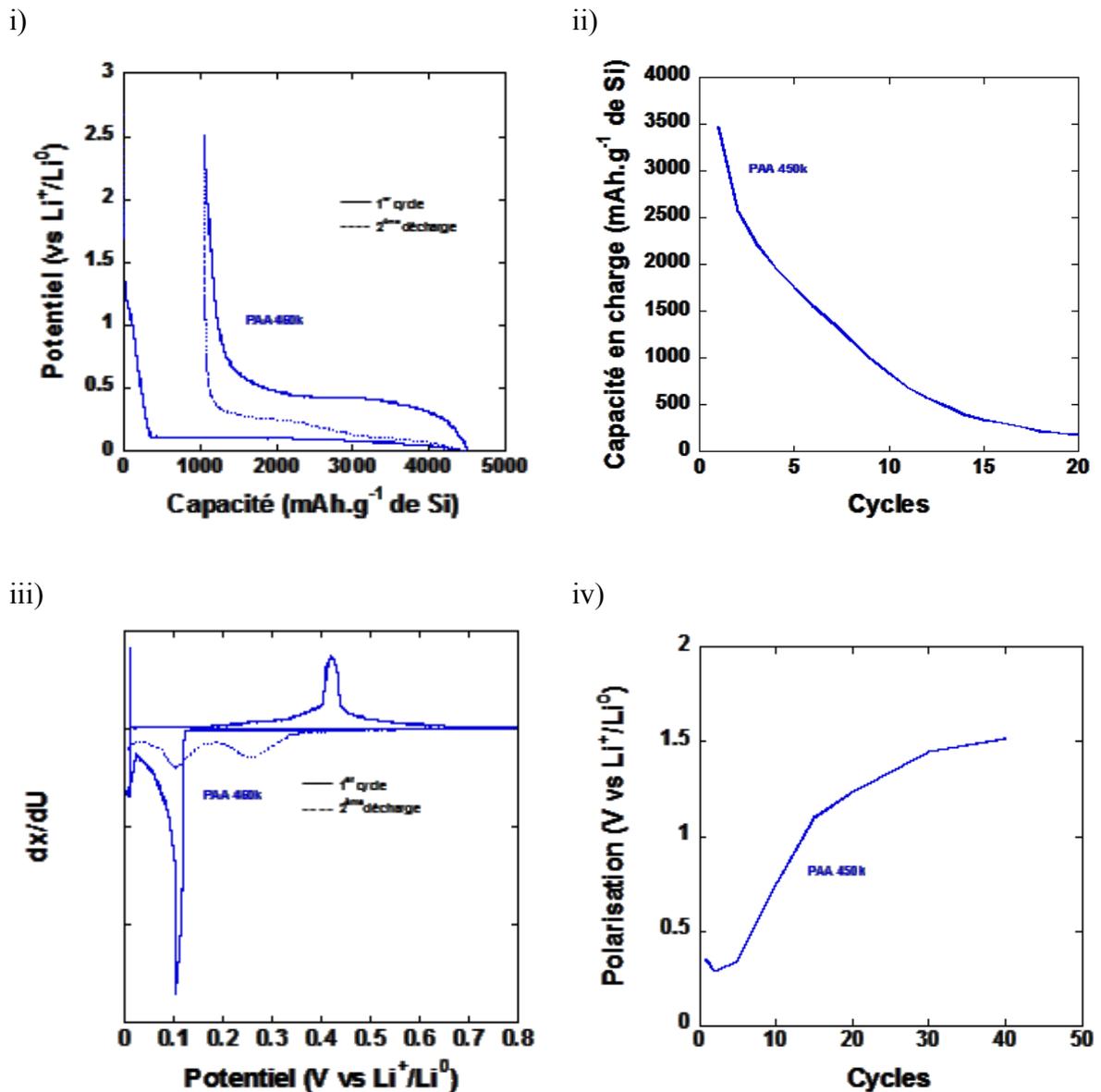


Figure 57 : Premier cycle et deuxième décharge galvanostatique, ii) rétention de capacité, iii) dérivée de la courbe galvanostatique du premier cycle et de la deuxième décharge et iv) évolution de la polarisation des électrodes de silicium à base de PAA 15k, 450k et 3M en formulation $(\text{Si}+\text{C}+\text{LP})_{\text{MAG}}$ vs Li^0 .

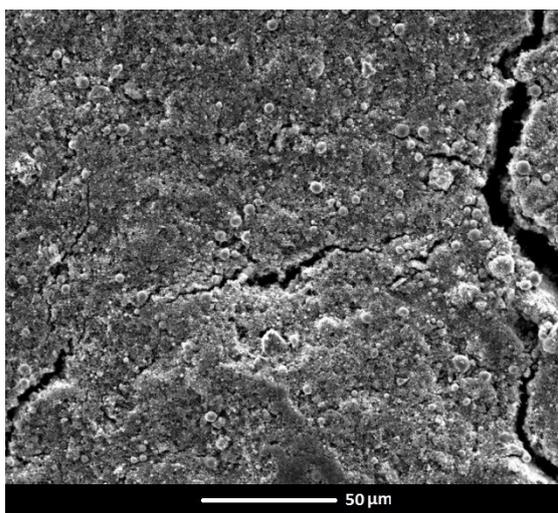
La Figure 58 regroupe les clichés de microscopie électronique à balayage des électrodes de départ et en fin de 20^{ème} charge après rinçage. La répartition des éléments de l'électrode est homogène, comme montré par l'analyse EDX présentée en annexe (Figures 67 et 68). L'électrode de départ présente un état de surface sans texturation ou porosité apparente particulières. La surface de l'électrode est toutefois caractérisée par de nombreux cracks

marqués et profonds. Le cliché de microscopie de l'électrode après-cyclage présente une surface d'électrode recouverte d'une couche de passivation, la SEI. Cette SEI paraît complètement obstruante. Les fils visibles sur le cliché sont dus aux résidus du séparateur Whatman resté en parti adsorbé sur la surface de l'électrode.

Tableau 17 : Résultats électrochimiques des électrodes de Si à base de PAA 450k en formulation $(Si+C+LP)_{MAG}$, $(Si+C+LP)_{SPEX}$ et $(Si+C+LP)_{C-U.S.}$.

PAA 450k	$(Si+C+LP)_{C-U.S.}$	$(Si+C+LP)_{SPEX}$	$(Si+C+LP)_{MAG}$
Courant ($mA.g^{-1}$ de Si)	95	95	95
1 ^{ère} charge ($mAh.g^{-1}$)	3060	3270	3456
20 ^{ème} charge ($mAh.g^{-1}$)	2330	2139	170
20 ^{ème} charge / 1 ^{ère} charge (%)	76	65	5
1 ^{ère} EC (%)	90	85	76
EC moyenne (%)	98	98	90
Polarisation 1 ^{er} cycle / 20 ^{ème} cycle (V)	0,35 / 0,37	0,35 / 0,31	0,28 / 1,51

i)



ii)

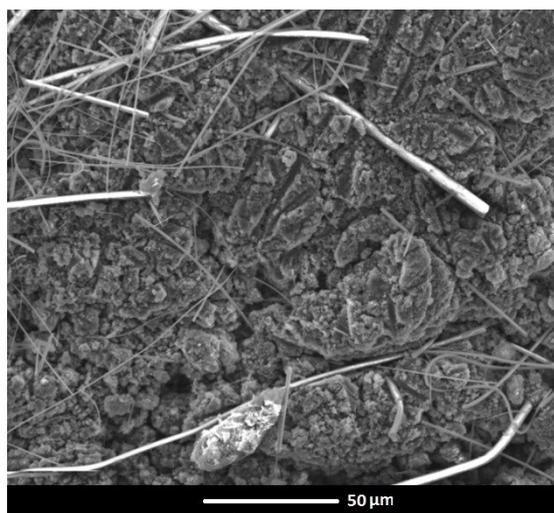


Figure 58 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une électrode de Si à base de PAA 450k en formulation $(Si+C+LP)_{MAG}$ i) avant broyage et ii) en fin de 20^{ème} charge après lavage au DMC.

La formulation (Si+C+LP)_{MAG} ne permet pas d'améliorer les rétentions de capacités. Plusieurs hypothèses peuvent être proposées pour expliquer ces faibles performances : i) l'absence d'un broyage du silicium qui ne permet pas de bénéficier de la nano-structuration du matériau propice à un bon contact avec l'additif carboné conducteur, et ainsi limite la percolation électronique (qui a été montré par Gauthier *et al*²⁵¹, ou ii) un polymère non modifié, et donc de longueur de chaînes trop importante. Pour vérifier ces hypothèses, une dernière formulation a été développée, alliant à la fois un broyage énergétique du silicium mais sans celui du polymère permettant ainsi le maintien de son intégrité. Cette formulation permettrait ainsi de vérifier en un essai les deux hypothèses précédentes.

Chapitre 2 – III – 3) Sans broyage du liant [(Si+C)_{SPEX} + LP]_{MAG}

Pour déterminer si le paramètre limitant de la formulation précédente est l'absence de broyage du silicium ou du broyage du liant polymère, nous avons développé la formulation suivante : broyage du silicium et de l'additif carboné conducteur sans solvant dans une première étape. Cela est réalisé dans une cellule de 50 cm³ au SPEX à une fréquence de 50 Hz pendant 30 minutes avec 3 billes de 10 mm de diamètre. Le composite obtenu est ensuite mis en solution dans de l'eau distillée avec le liant polymère et le dispersant. L'ensemble est agité magnétiquement pendant 2 heures. La proportion massique de ces différents composants est de 70 % (Si) / 15 % (C₆₅) / 15% (LP) pour une masse sèche totale de 600 mg. Le Triton X-100 ajouté est quantifié à 1,16 % de la matière sèche. Cette formulation est notée [(Si+C)_{SPEX} + LP]_{MAG}. L'encre est ensuite déposée sur un collecteur de courant en cuivre texturé puis séchée à l'air.

Interactions Si-LP

Une fois de plus, la nature des liaisons entre le silicium et le liant polymère est investiguée préalablement aux tests électrochimiques. Pour cela, nous avons mélangé

magnétiquement en solution aqueuse du PAA 450k de départ et du silicium préalablement broyé au SPEX dans les mêmes proportions que la formulation d'électrode. Le mélange est opéré pendant deux heures puis le mélange obtenu est séché à l'air. Celui-ci est caractérisé par IR, représenté dans la Figure 59. Cette analyse IR montre une nouvelle fois un décalage de la bande d'élongation C=O de l'acide carboxylique de 1703 à 1716 cm^{-1} significatif de la formation de liaisons ester.

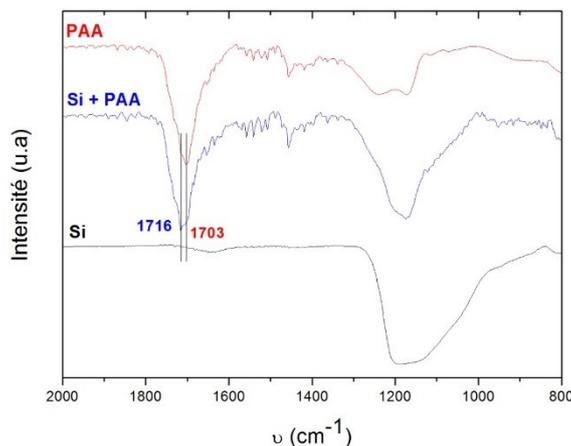


Figure 59 : Analyses IR du Si commercial, du PAA commercial et d'un composite $[(\text{Si}+\text{C})_{\text{SPEX}} + \text{LP}]_{\text{MAG}}$

Nouvelle étude sur l'influence de la longueur moyenne des chaînes

Des tests électrochimiques en demi-pile ont ainsi été réalisés afin de caractériser les performances d'une électrode combinant un broyage énergétique du silicium et de l'additif carboné d'une part et l'absence de broyage du liant polymère de manière à maintenir son intégrité d'autre part. Des électrodes composites ont été préparées selon la formulation $[(\text{Si}+\text{C})_{\text{SPEX}} + \text{LP}]_{\text{MAG}}$, décrite précédemment, en faisant varier la longueur moyenne des chaînes du polymère. Les PAA 15k, 450k et 3M ont été utilisés en tant que liants polymères. Le cyclage est effectué en pile bouton, avec un séparateur en fibre de verre (Whatman), un électrolyte commercial LP30 (1M LiPF_6 dans un mélange 1:1 en masse EC + DMC) contenant du FEC en additif (10 % en masse) et du lithium métallique en électrode négative. Le cyclage a lieu à 20 °C à un régime de 1 lithium en 10 heures (noté **C/10**). Les caractéristiques des

Chapitre 2

électrodes à base de silicium sont détaillées dans le Tableau 18, les résultats électrochimiques de ces cyclages sont présentés dans la Figure 60 et résumés dans le Tableau 19.

Tableau 18 : Caractéristiques des électrodes de Si à base de PAA 15k, 450k et 3M en formulation [(Si+C)_{SPEX} + LP]_{MAG}.

[(Si+C) _{SPEX} + LP] _{MAG}	PAA 15k	PAA 450k	PAA 3M
Porosité d'électrode (%)	65	70	70
Masse de silicium (mg.cm ⁻²)	1,12	1,26	1,26

La porosité des électrodes formulées selon la méthode [(Si+C)_{SPEX} + LP]_{MAG} est évaluée entre 65 et 70 % selon la masse molaire moyenne du polymère utilisé (Tableau 18). Cette porosité est supérieure à celle obtenue grâce à la formulation (Si+C+LP)_{SPEX}.

La cellule utilisant le PAA 450k en tant que liant présente la meilleure EC au premier cycle (86 % pour le PAA 450k contre 66 % et 44 % pour respectivement le PAA 15k et le PAA 3M). Cette cellule est également la plus performante en termes de rétention de capacité avec une capacité à la 20^{ème} charge de 2957 mAh.g⁻¹ contre 2023 et 853 mAh.g⁻¹ pour les PAA 15k et 3M, ce qui représente respectivement 84, 62 et 29 % de leur capacité initiale en charge (Figure 60-ii, Tableau 19). Les électrodes à base de PAA 15k et 450k permettent de conserver une polarisation faible tout au long des 20 premiers cycles, celle-ci n'augmente en effet que de 0,02 V et 0,03 V respectivement (Tableau 19). La polarisation de l'électrode à base de PAA 3M augmente de 0,18 V à 0,52 V au 20^{ème} cycle. Cette polarisation est plus élevée dès le 1^{er} cycle que celle obtenue avec les électrodes à base de PAA 15k et 450k et son augmentation, bien que limitée, est plus importante au cours du cyclage. Ce phénomène traduit un accès du lithium plus difficile à la matière active que pour les PAA 15k et 450k, probablement dû à la forte masse molaire moyenne du PAA 3M.

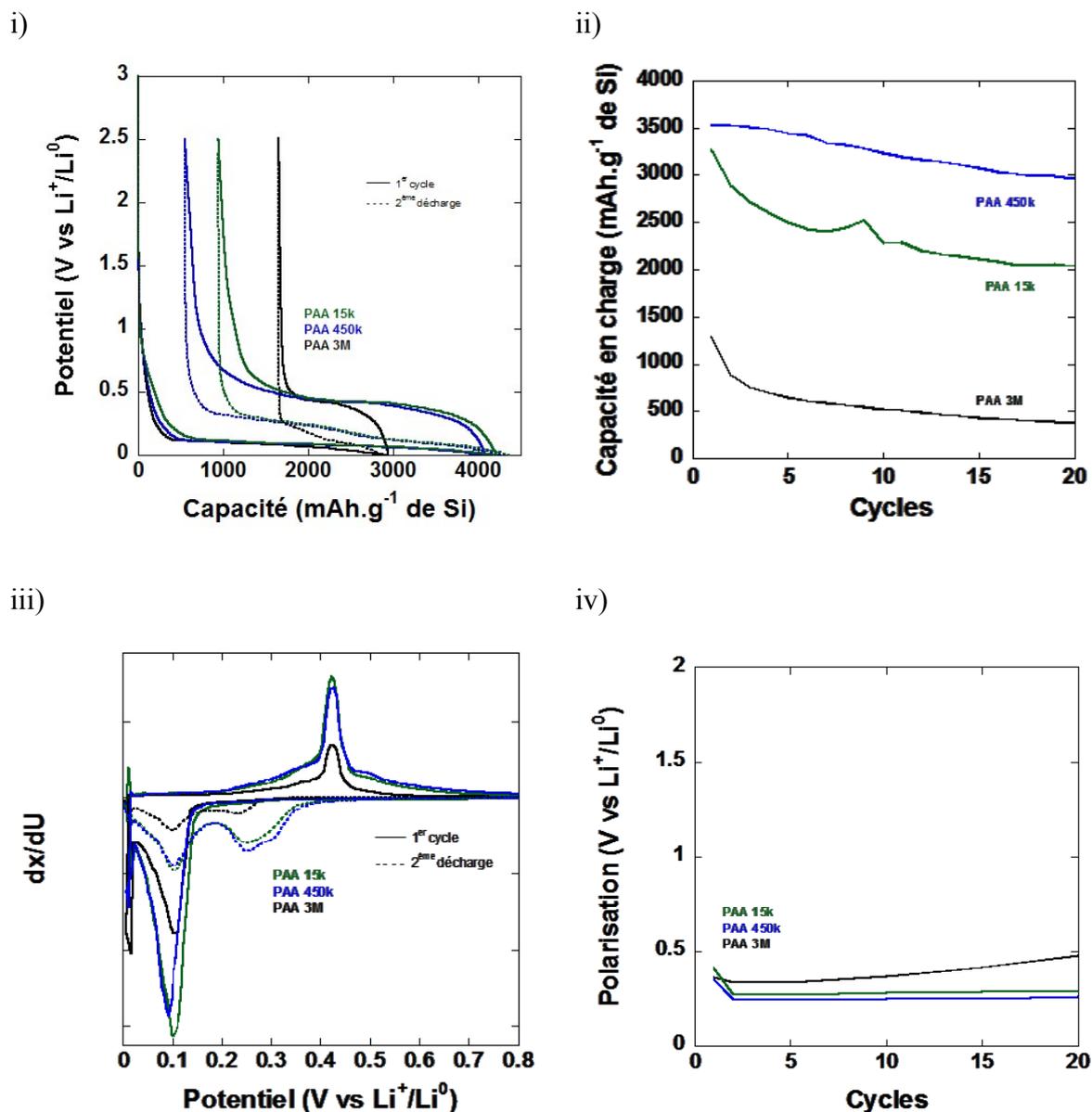


Figure 60 : i) Premier cycle et deuxième décharge galvanostatique, ii) rétention de capacité, iii) dérivée de la courbe galvanostatique du premier cycle et de la deuxième décharge et iv) évolution de la polarisation d'une électrode de Si à base de PAA 15k, 450k et 3M en formulation $[(\text{Si}+\text{C})_{\text{SPEX}+\text{LP}}]_{\text{MAG}}$ vs Li^0 .

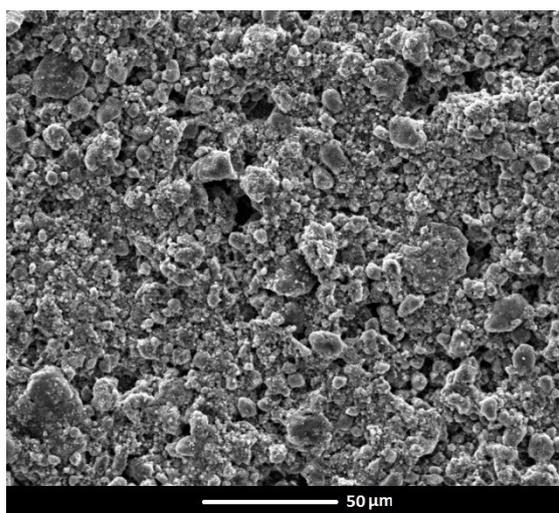
Des clichés de microscopie électronique à balayage ont été réalisés sur les électrodes à base de PAA 450k de départ et en fin de charge au 20^{ème} cycle après rinçage au DMC (Figure 61), de même que des analyses EDX prouvant la dispersion homogène des différents éléments dans l'électrode (cf Figures 69 et 70 en annexe). L'électrode avant cyclage semble présenter une structure complexe avec une porosité apparente plus élevée que dans le cas des formulations précédentes (Figures 43, 55 et 58).

Tableau 19 : Résultats électrochimiques des électrodes de Si à base de PAA 15k, 450k et 3M formulation $[(Si+C)_{SPEX+LP}]_{MAG}$ vs Li^0 .

$[(Si+C)_{SPEX+LP}]_{MAG}$	PAA 15k	PAA 450k	PAA 3M
Courant ($mA.g^{-1}$ de Si)	95	95	95
1 ^{ère} charge ($mAh.g^{-1}$)	3263	3520	2941
20 ^{ème} charge ($mAh.g^{-1}$)	2023	2957	853
20 ^{ème} charge / 1 ^{ère} charge (%)	62	84	29
1 ^{ère} EC (%)	66	86	44
EC moyenne (%)	93	98	97
Polarisation 1 ^{er} cycle / 20 ^{ème} cycle (V)	0,27 / 0,29	0,24 / 0,27	0,34 / 0,52

A titre comparatif, l'ensemble des analyses par microscopie électronique à balayage des différentes formulations étudiées est présenté Figure 62. La porosité induite par la formulation $[(Si+C)_{SPEX+LP}]_{MAG}$ peut être responsable d'une meilleure diffusion et/ou insertion/désinsertion des ions Li^+ et donc induire une meilleure cyclabilité de l'électrode. L'électrode analysée après cyclage montre une surface moins poreuse, ce phénomène étant dû à la SEI formée lors du cyclage. Il est toutefois important de noter que cette surface reste plus structurée et semble moins compacte et bloquante que celle des formulations précédentes), et peut être dès lors moins préjudiciable au cyclage de l'électrode.

i)



ii)

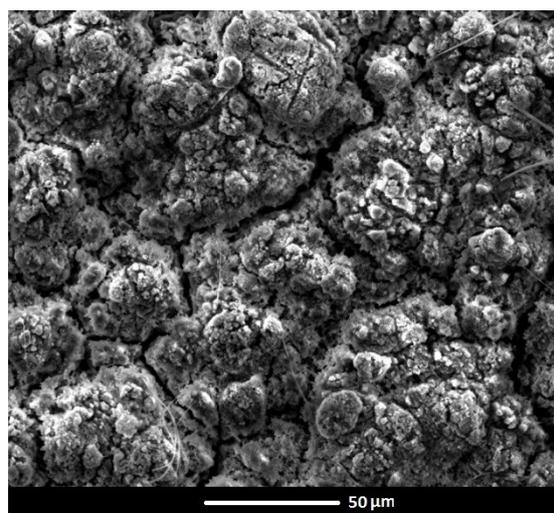
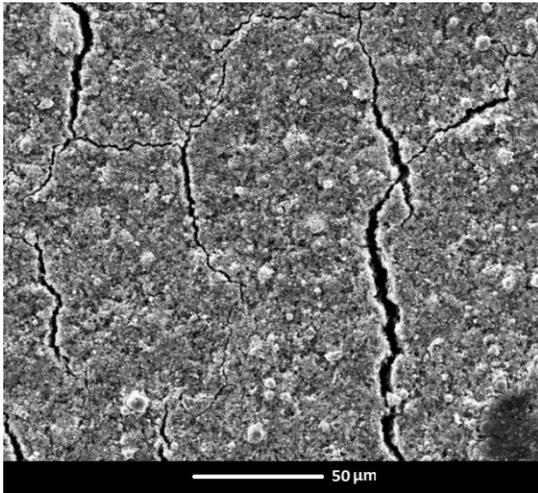


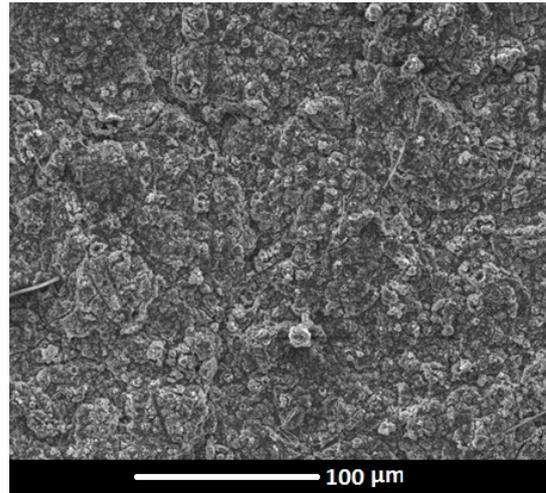
Figure 61 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une électrode à base de PAA 450k en formulation $[(Si+C)_{SPEX+LP}]_{MAG}$ i) avant cyclage et ii) en fin de 20^{ème} charge après lavage au DMC.

Chapitre 2

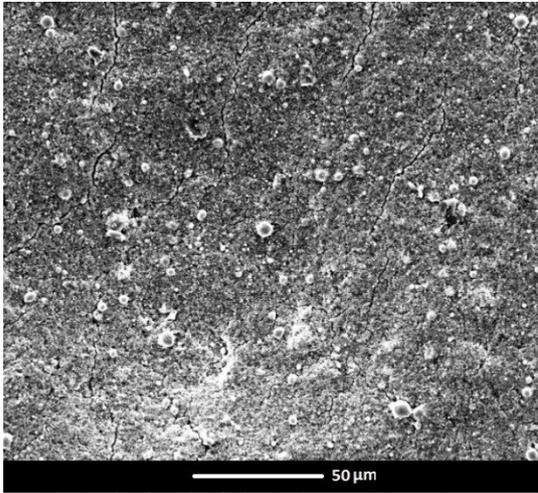
i)



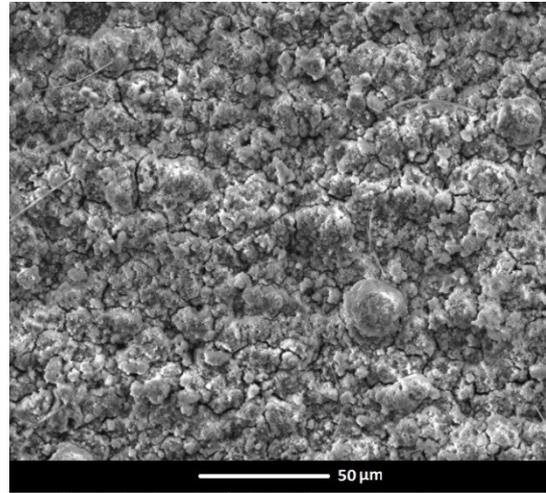
ii)



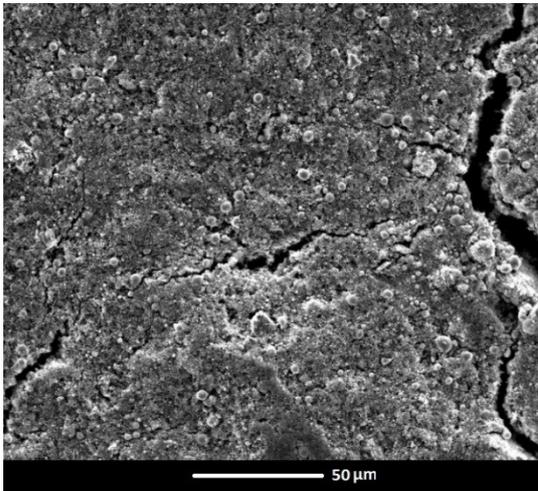
iii)



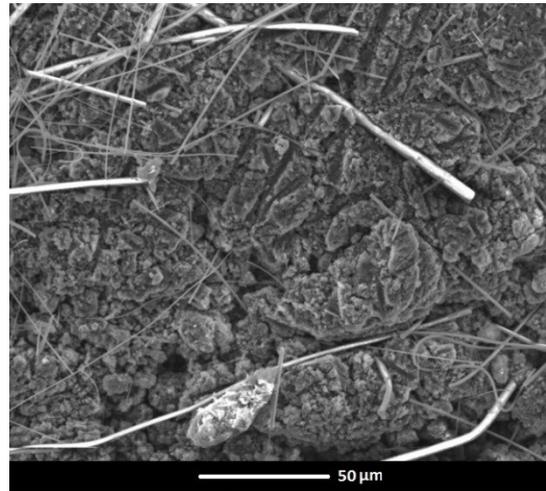
iv)



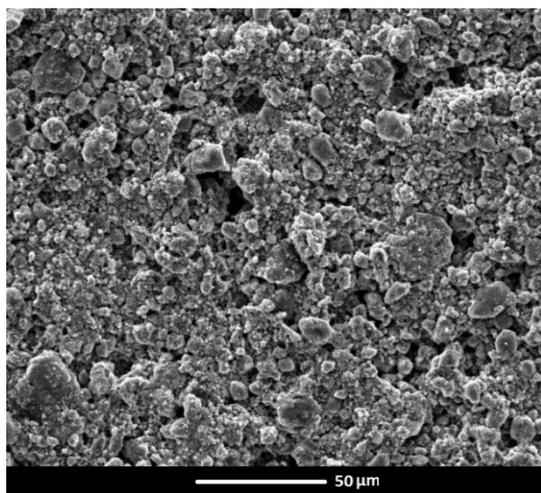
v)



vi)



vii)



viii)

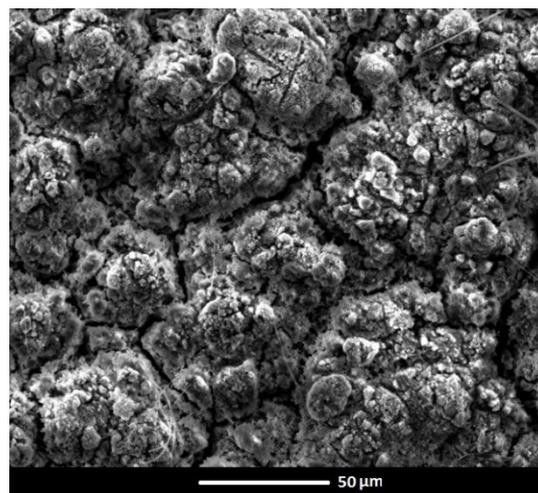


Figure 62 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une électrode à base de PAA 450k avant cyclage en formulation i) $(Si+C+LP)_{SPEX}$, iii) $(Si+C+LP)_{C-US}$, v) $(Si+C+LP)_{MAG}$ et vii) $[(Si+C)_{SPEX}+LP]_{MAG}$ et en fin de 20^{ème} charge après lavage au DMC en formulation ii) $(Si+C+LP)_{SPEX}$, iv) $(Si+C+LP)_{C-US}$, vi) $(Si+C+LP)_{MAG}$ et viii) $[(Si+C)_{SPEX}+LP]_{MAG}$.

La comparaison des deux études effectuées sur l'influence de la masse molaire moyenne du polymère, selon les formulations $(Si+C+LP)_{SPEX}$ et $[(Si+C)_{SPEX}+LP]_{MAG}$ nous permet de déterminer l'impact du broyage du LP sur les performances électrochimiques des cellules à base de Si.

Les performances des cellules utilisant le PAA 15k en tant que LP sont nettement améliorées lorsque le polymère n'est pas broyé (Tableaux 9 et 19, Figures 41 et 60). Ainsi, un changement de la formulation de $(Si+C+LP)_{SPEX}$ vers la formulation $[(Si+C)_{SPEX}+LP]_{MAG}$ induit une augmentation de la valeur de la première charge de 1669 à 3263 $mAh.g^{-1}$. Les rétentions de capacités augmentent de leur côté de 23 % à 62 % et l'augmentation de la polarisation reste beaucoup plus modérée (+ 0,02 V contre + 0,7 V).

Concernant les cellules à base de PAA 450k, les performances électrochimiques sont également nettement améliorées lorsque le polymère n'est pas broyé (Tableaux 9 et 19, Figures 41 et 60). Ainsi, un changement de la formulation $(Si+C+LP)_{SPEX}$ vers la formulation $[(Si+C)_{SPEX}+LP]_{MAG}$ permet une augmentation de la valeur de la première charge de 3270 à 3520 $mAh.g^{-1}$ et de la rétention de capacités de 65 % à 84 %. La polarisation est plus importante dans le cas d'une formulation $(Si+C+LP)_{SPEX}$ (0,34 V), mais diminue légèrement lors des premiers cycles jusqu'à 0,30 V, alors que celle obtenue avec la formulation $[(Si+C)_{SPEX}+LP]_{MAG}$, plus faible au départ (0,24 V) augmente faiblement (0,27 V). Les clichés

MEB montrent une surface beaucoup plus texturée dans le cas de la formulation $[(\text{Si}+\text{C})_{\text{SPEX}+\text{LP}}]_{\text{MAG}}$ et les analyses après cyclage présentent une surface à priori moins bloquante et donc plus perméable aux ions Li^+ . Des analyses plus poussées pour déterminer la nature de la SEI, par XPS par exemple, ainsi qu'une mesure de l'impédance de cette couche de passivation restent à effectuer.

Pour les cellules à base de PAA 3M, la valeur de la première recharge augmente avec la nouvelle formulation $[(\text{Si}+\text{C})_{\text{SPEX}+\text{LP}}]_{\text{MAG}}$ (de 2594 à 2941 mAh.g^{-1}) (Tableaux 9 et 19, Figures 41 et 60) mais les capacités de rétention diminuent (de 37 % à 29 %) bien que la valeur de la polarisation augmente de manière moins significative (+0,52 V pour atteindre 0,86 V dans le cas de la formulation $(\text{Si}+\text{C}+\text{LP})_{\text{SPEX}}$ contre + 0,18 V pour atteindre 0,52 V dans le cas de la formulation $[(\text{Si}+\text{C})_{\text{SPEX}+\text{LP}}]_{\text{MAG}}$). Bien que la polarisation augmente moins avec la nouvelle formulation, les capacités de rétention sont moins intéressantes. Ce constat peut être expliqué par la très forte masse molaire du PAA 3M ainsi que la propriété isolante de ce matériau. Bien que cette donnée n'ait pas été quantifiée par SEC, le broyeur SPEX utilisé dans la formulation $(\text{Si}+\text{C}+\text{LP})_{\text{SPEX}}$ réduit la longueur des chaînes du PAA 3M et réduit ainsi la résistance qu'il provoque au sein de l'électrode. Le maintien de la longueur des chaînes du PAA 3M est donc, contrairement aux PAA 15k et 450k préjudiciable à l'électrode de par sa très forte masse molaire.

Conclusions

Cette étude nous a permis de mettre en évidence l'effet délétère de différents broyages sur le liant polymère, notamment le broyage SPEX et le broyage à la C-U.S. Bien que menant à des masses molaires moyennes proches, ces deux modes de broyages induisent un mécanisme de dégradation/modification différent menant à des polymères ayant des propriétés de liants pour batteries à base de silicium différentes. En effet, plusieurs formulations ont été développées au cours de ce chapitre, et la formulation utilisant la C-U.S induit des résultats électrochimiques, et notamment des rétentions de capacités, plus intéressants que pour la formulation utilisant le broyage SPEX.

Chapitre 2

Une formulation n'utilisant pas de broyage a été testée mais les performances offertes par les cellules formulées de cette manière restent très limitées. Ce constat semble confirmer le fait qu'un broyage énergétique du silicium et de l'additif carboné soit bénéfique, comme montré par Gauthier *et al.*²⁵¹ et Oumellal *et al.*⁴¹⁹. En effet, ces études montrent respectivement que malgré la formation d'agrégats, une nano-structuration du silicium permet de faciliter l'insertion et la désinsertion du silicium en augmentant la présence de grains de joints, et d'autre part, le broyage du carbone permet une exfoliation de celui-ci qui se ré-agglomère ensuite de manière aléatoire sur les éléments broyés, et donc maximise les contacts Si-C. Enfin, une dernière formulation mettant en œuvre un broyage énergétique du silicium et de l'additif carboné mais sans dégrader le polymère a été mise au point. Cette formulation permet une amélioration significative des électrodes formulées avec les PAA 15k et 450k mais diminue les performances des cellules utilisant le PAA 3M, possédant une masse molaire trop élevée et induisant donc une augmentation de la résistivité au sein de l'électrode.

Le développement et l'amélioration de la formulation utilisant la C-U.S serait intéressant. Cette formulation permet en effet des performances et des capacités de rétention plus élevées que pour la formulation utilisant le broyage SPEX alors que le polymère, une fois modifié par l'étape de broyage/mélange, a une longueur moyenne de chaîne équivalente dans les deux cas. Un travail d'optimisation de cette formulation C-U.S (sur la durée, la puissance, le pulse) reste à effectuer pour en tirer le meilleur parti.

Nous avons vu comment améliorer la formulation d'une électrode à base de silicium, notamment en adaptant l'étape de broyage pour maintenir l'intégrité du liant polymère. Nous allons dans le chapitre suivant essayer de développer un nouveau liant polymère, présentant des fonctions et des propriétés qui nous semblent intéressantes. Le polymère synthétisé sera l'acide poly(fumarique), qui n'a jamais à ce jour été testé en électrochimie. Ce polymère présente l'avantage de posséder une structure très proche de celle du PAA tout en ayant deux fonctions acides carboxyliques par motif. Ces fonctions étant décrites comme engageant des liaisons particulièrement efficaces avec la surface du silicium, cette structure devrait stabiliser l'électrode composite de manière efficace. Nous aborderons sa synthèse, puis ses performances en tant que LP pour batteries à base de silicium.

Annexes

Chapitre 2 - Annexes

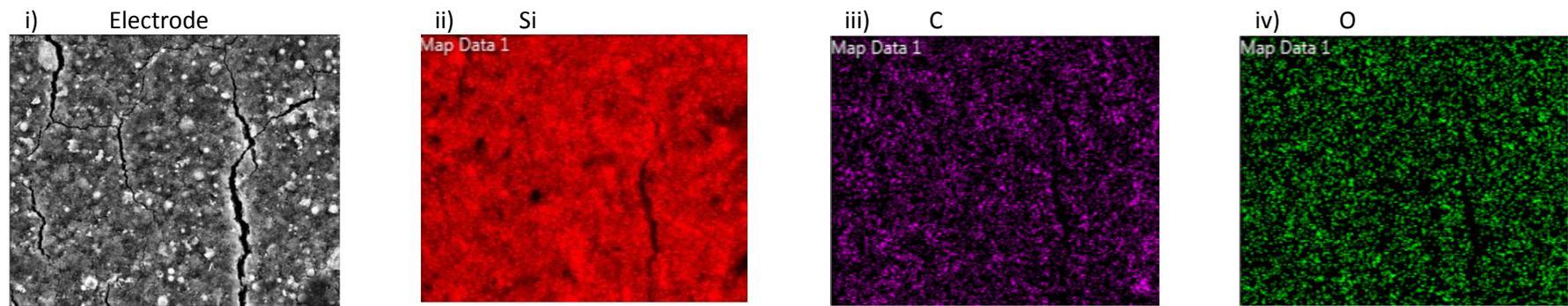


Figure 63 : Clichés i) MEB d'une électrode de Si à base de PAA 450k en formulation $(Si+C+LP)_{SP\text{EX}}$ avant cyclage et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C et iv) O.

Chapitre 2 - Annexes

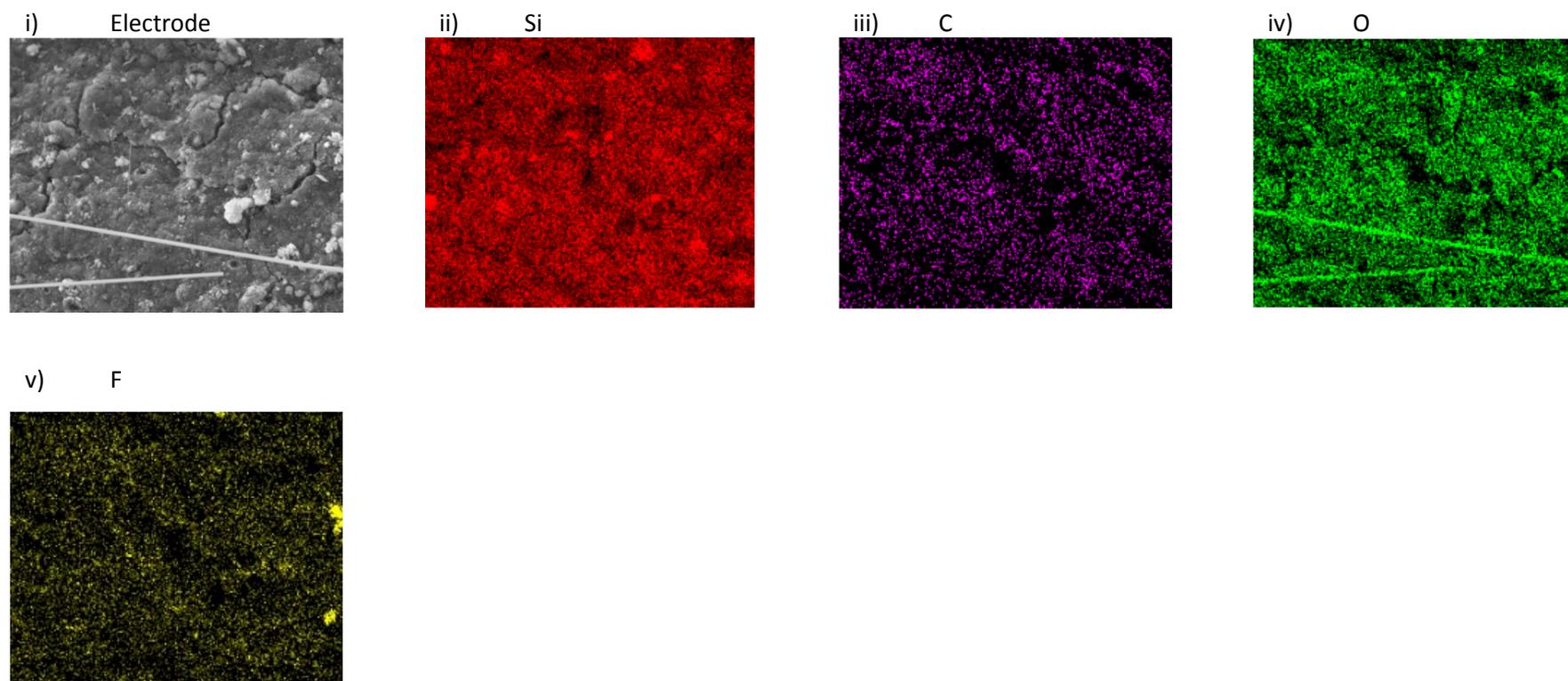


Figure 64 : Clichés i) MEB d'une électrode de Si à base de PAA 450k en formulation (Si+C+LP)_{SPEX} en fin de 50^{ème} charge après lavage au DMC et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C, iv) O et v) F.

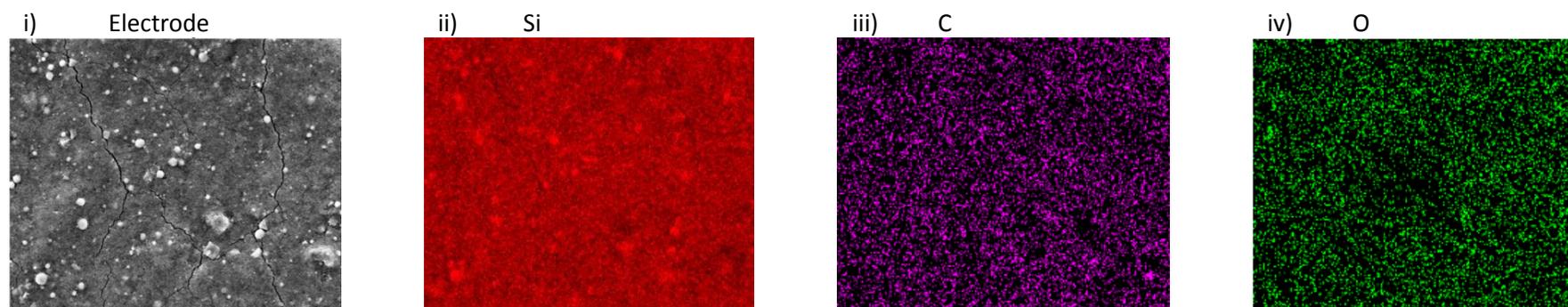


Figure 65 : Clichés i) MEB d'une électrode de Si à base de PAA 450k en formulation $(Si+C+LP)_{C-US}$ avant cyclage et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C et iv) O.

Chapitre 2 - Annexes

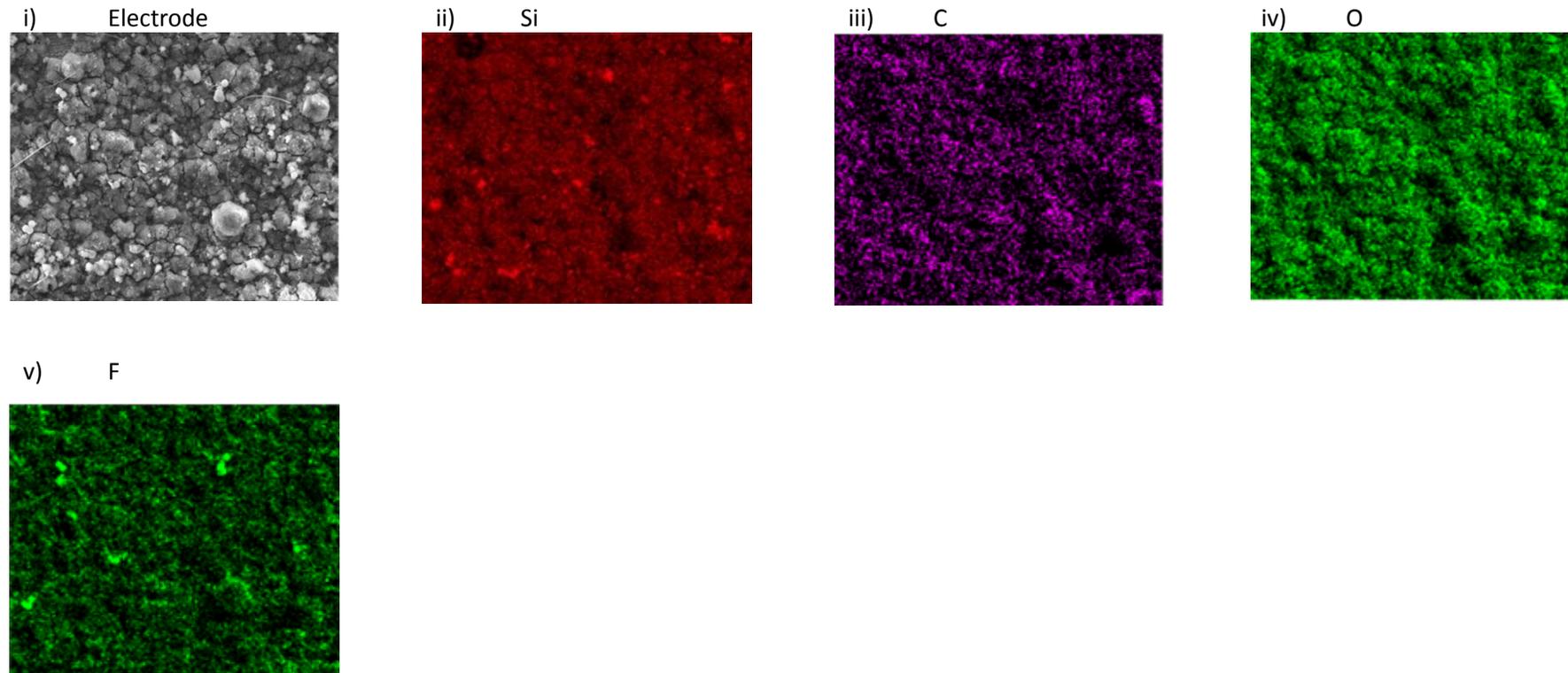


Figure 66 : Clichés i) MEB d'une électrode de Si à base de PAA 450k en formulation $(Si+C+LP)_{C-US}$ en fin de 50^{ème} charge après lavage au DMC et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C, iv) O et v) F.

Chapitre 2 - Annexes

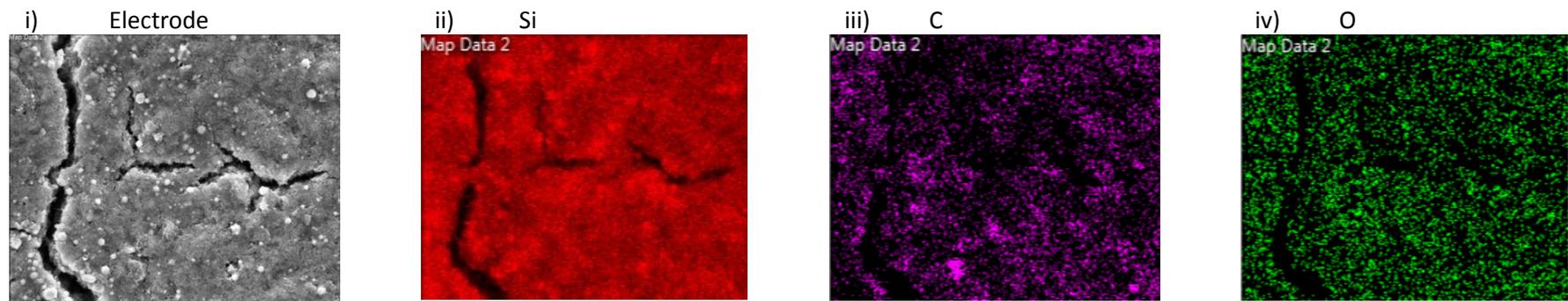
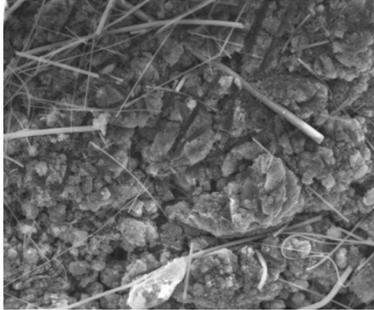


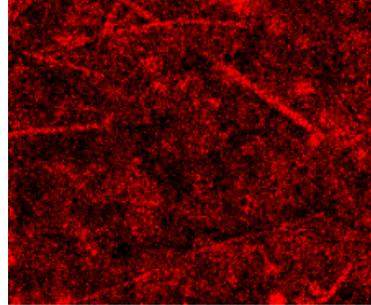
Figure 67 : Clichés i) MEB d'une électrode de Si à base de PAA 450k en formulation $(Si+C+LP)_{MAG}$ avant cyclage et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C et iv) O.

Chapitre 2 - Annexes

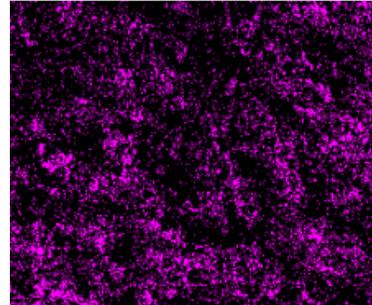
i) Electrode



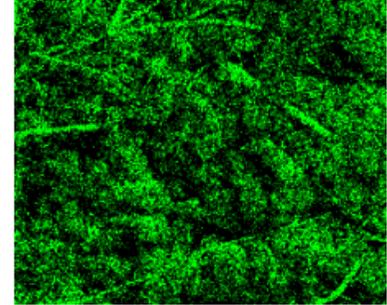
ii) Si



iii) C



iv) O



v) F

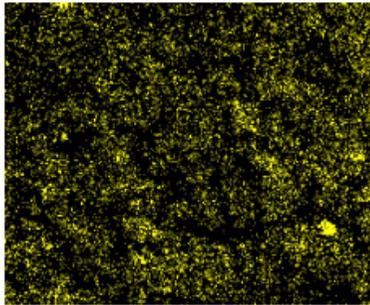


Figure 68 : Clichés i) MEB d'une électrode de Si à base de PAA 450k en formulation $(Si+C+LP)_{MAG}$ en fin de 50^{ème} charge après lavage au DMC et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C, iv) O et v) F.

Chapitre 2 - Annexes

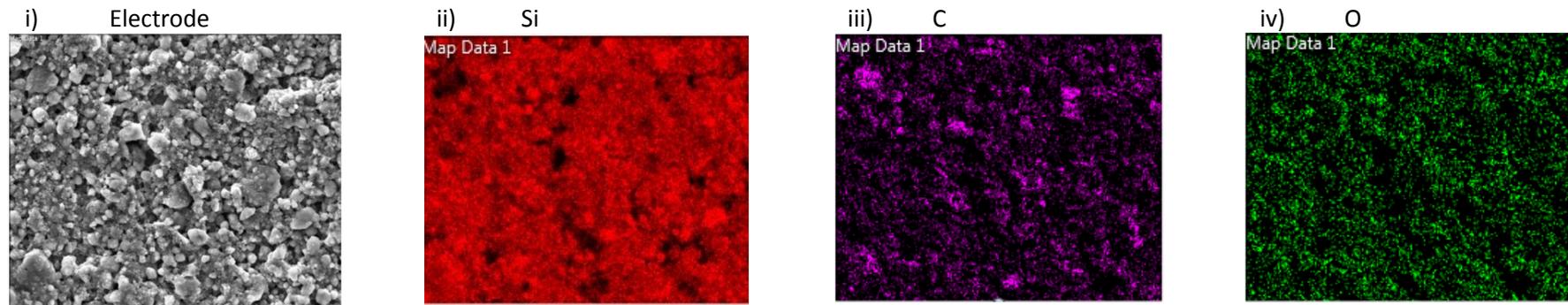


Figure 69 : Clichés i) MEB d'une électrode de Si à base de PAA 450k en formulation $[(Si+C)_{SPEX+LP}]_{MAG}$ avant cyclage et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C et iv) O.

Chapitre 2 - Annexes

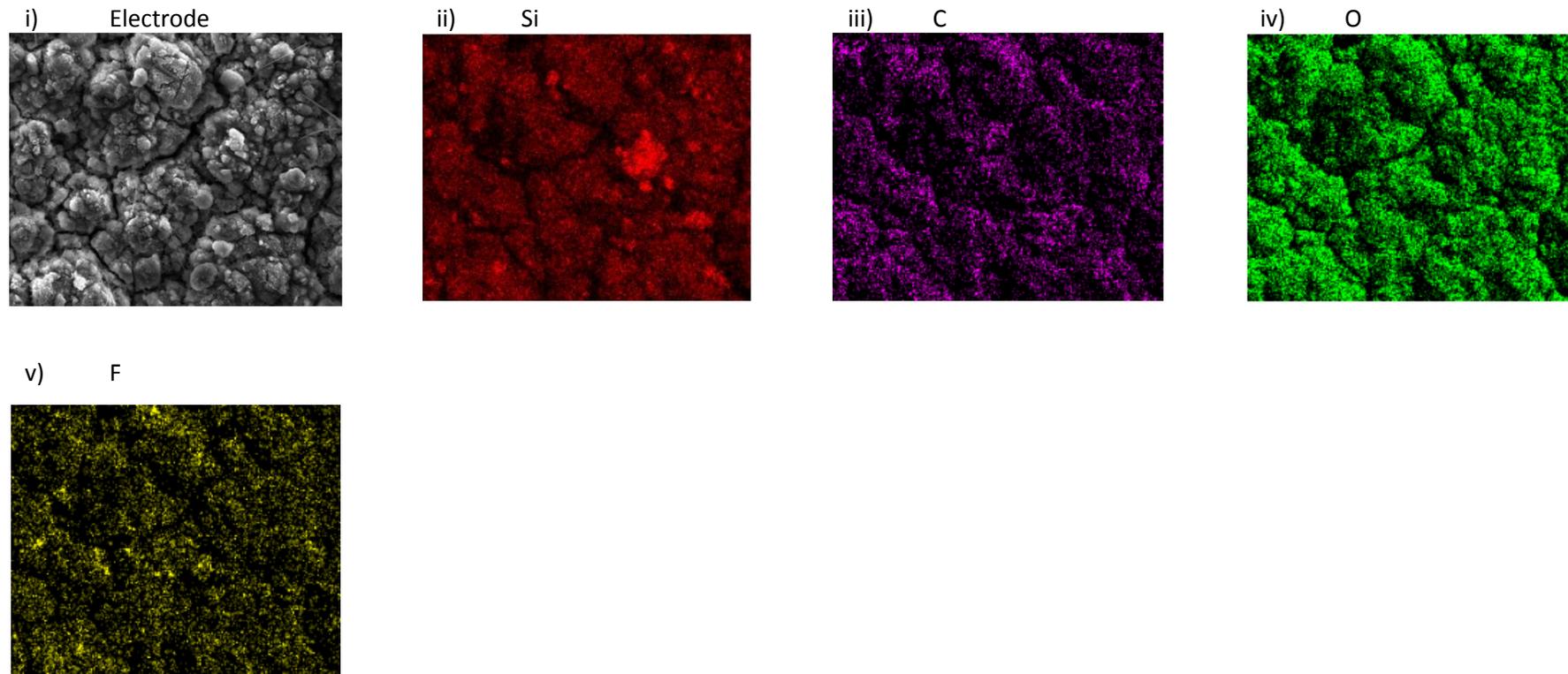


Figure 70 : Clichés i) MEB d'une électrode de Si à base de PAA 450k en formulation $[(Si+C)_{SPEX}+LP]_{MAG}$ en fin de 50^{ème} charge après lavage au DMC et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C, iv) O et v) F.

CHAPITRE 3 : SYNTHÈSE ET
EVALUATION D'UN NOUVEAU
LIANT POLYMERÉ : L'ACIDE
POLY(FUMARIQUE)

Chapitre 3 – I : Synthèses et caractérisations de l'acide poly(fumarique)

Nous avons vu précédemment que différents facteurs comme le nombre de fonctions acide carboxylique par motif ou la rigidité du squelette polymérique sont des paramètres cruciaux pour l'efficacité du liant vis-à-vis de la stabilisation du silicium au court du cyclage des électrodes composites. Sur la base de ce constat, l'acide poly(acrylique) a été largement utilisé. Ce liant polymère est un des liants les plus performants à l'heure actuelle. Nous avons cherché à optimiser le nombre de fonctions acide carboxylique de manière à optimiser les interactions Si-LP en conservant la structure simple et facilement caractérisable du PAA.

Nous avons ainsi voulu synthétiser l'acide polyfumarique (**pFA**), représenté sur la Figure 71, dont le nombre de fonctions acide carboxylique par motif est multiplié par deux par rapport au PAA.

Plusieurs voies de synthèses ont été envisagées, celles-ci seront développées dans ce chapitre. Le polymère obtenu sera ensuite évalué en tant que liant pour électrode en pile boutons en utilisant le silicium en tant que matière active.

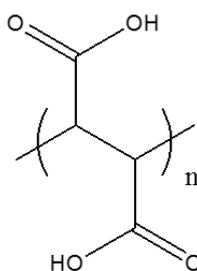


Figure 71 : Structure de l'acide poly(fumarique)

Bien qu'il soit généralement admis que les alcènes di, tri ou tetra substitués ne polymérisent pas ou très peu⁴³³, certaines exceptions existent telles que le tétrafluoroéthylène⁴³⁴ qui forme le poly(tétrafluoroéthylène) (**PTFE**, Téfion), ou le vinylène carbonate^{435,436}. La

possibilité de polymériser ces matériaux prouve que l'encombrement de la double liaison carbone-carbone n'est pas toujours défavorable à la polymérisation.

Alors que la polymérisation à partir de l'acide fumarique n'est pas favorisée, l'utilisation de groupements protecteurs de l'acide pour former un ester et augmenter l'encombrement stérique améliore la polymérisation de ce monomère^{433,437,438}. Otsu *et al.*⁴³⁹ ont montré que la nature du groupement ester utilisée avait une influence sur le rendement de la polymérisation, le groupement butyle est notamment à privilégier. L'isomérisie de ce groupement a également été investiguée. L'efficacité du groupement sur le rendement de la polymérisation est définie par l'ordre suivant : *tert*-butyl > *sec*-butyl > *iso*-butyl \approx *n*-butyl. Sur la base de ces informations, nous avons donc cherché à synthétiser le di-*tert*-butylfumarate (**dtBF**). Une étude d'Otsu et al.⁴⁴⁰ a montré que le poly(di-*tert*-butylfumarate) (**pdBF**) mène au pFA par simple traitement thermique. Les auteurs décrivent qu'un chauffage à 190 °C permet en effet le départ du groupement protecteur et l'obtention du pFA pur. Le schéma de la synthèse est présenté dans le Schéma 4.

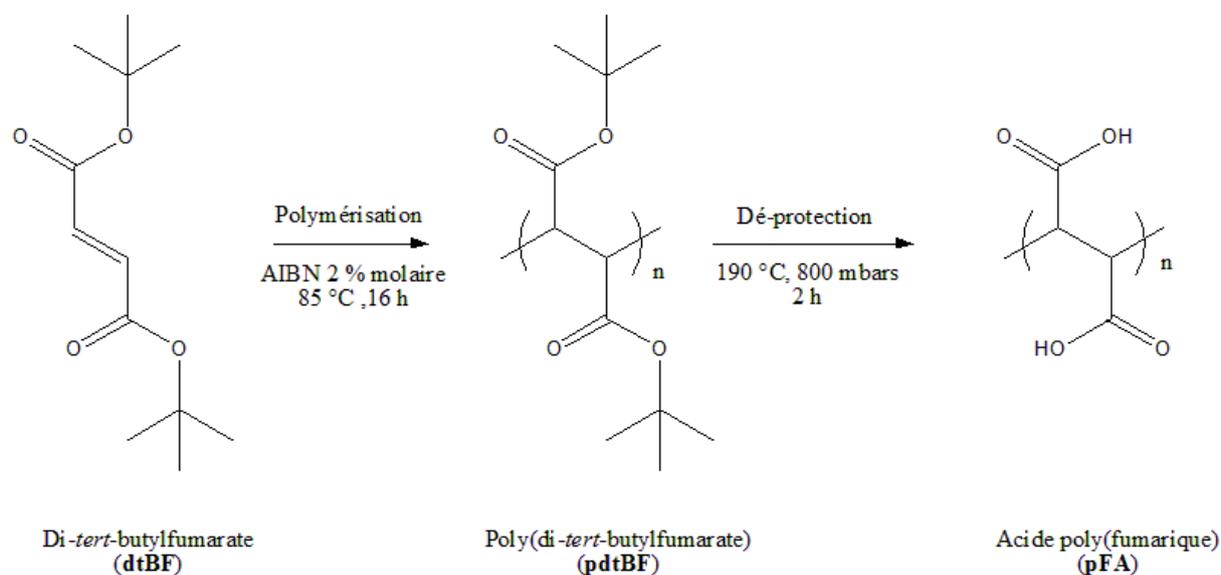


Schéma 4 : Résumé de la synthèse du pFA

Le dtBF peut être synthétisé selon deux voies de synthèse, qui sont présentées ci-après.

Chapitre 3 – I – 1) Première voie de synthèse du dtBF

La première voie de synthèse du di-*tert*-butylfumarate étudiée est celle d'Otsu et al ⁴⁴⁰. Le schéma réactionnel est décrit dans le Schéma 5. La réaction procède par simple substitution nucléophile du chlorure d'acyle par le *tert*-butylate de potassium, menant à la formation du di-*tert*-butylfumarate et de chlorure de potassium.

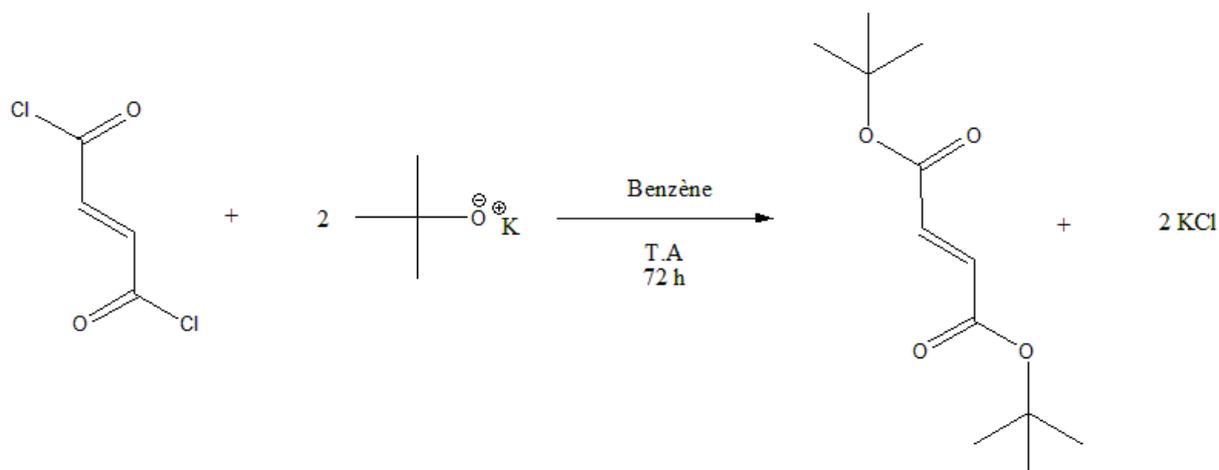


Schéma 5 : Schéma réactionnel de la synthèse du dtBF par la voie 1 ⁴⁴⁰.

Mode opératoire :

Sous atmosphère inerte, 8,06 g de *t*-BuOK ($71,83 \times 10^{-3}$ mol, 2,2 *éq.*) sont solubilisés dans 100 mL de benzène. 3,53 mL de chlorure de fumaryle ($32,69 \times 10^{-3}$ mol, 1 *éq.*) sont ajoutés goutte à goutte. Le milieu réactionnel est placé dans un bain d'eau pour limiter l'échauffement du milieu lors de l'ajout du chlorure de fumaryle. La solution prend alors une couleur marron. Le milieu réactionnel est laissé sous agitation magnétique pendant 72 h à température ambiante, il est ensuite filtré sur un fritté N°4 (porosité 10-16 μm) en silice.

Le solide ainsi récupéré a été analysé en spectroscopie RMN. Ainsi, les spectres RMN ¹H et ¹³C de ce composé sont représentés sur la Figure 72. Nous notons qu'ils correspondent au dérivé dichloro- et mettent en évidence l'absence des groupements *tert*-butyles (autour de 1

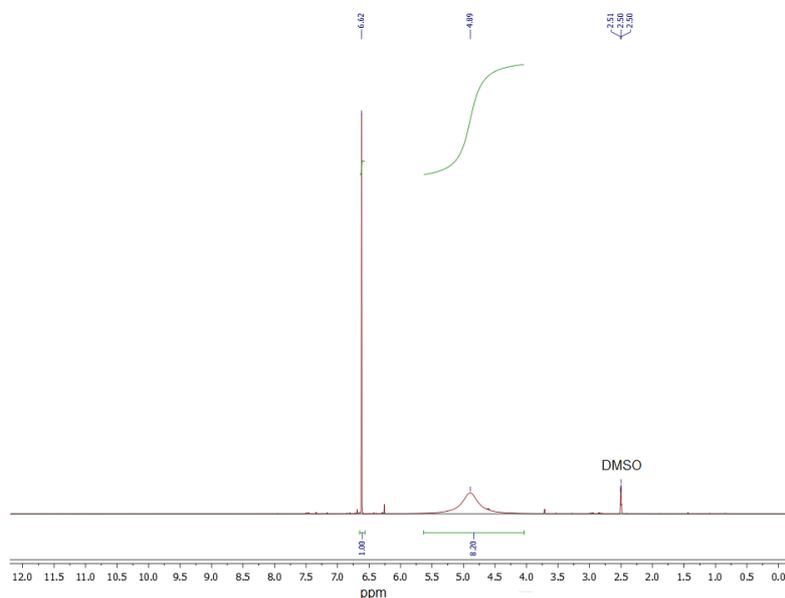
Chapitre 3

ppm pour l'analyse ^1H et autour de 30 ppm pour l'analyse ^{13}C). Le signal à 4,89 ppm est quant à lui dû à la présence de HDO lors de l'analyse provenant d'une hydratation du DMSO.

Les spectres RMN ne montrent donc pas la présence de dtBF dans le brut réactionnel. Cette voie de synthèse n'a pas été reproductible entre nos mains.

Cette synthèse, qui n'a pas fonctionné, présente en outre des désavantages pratiques. Elle utilise en effet du benzène, solvant classé cancérigène, mutagène et reprotoxique (CMR) et dont l'utilisation est à proscrire. Elle est de plus décrite avec un rendement maximal finalement très moyen de 32,3 %. C'est pourquoi nous avons préféré nous intéresser à une autre voie, plus récente, ne présentant pas ces inconvénients, la métathèse d'alcènes, plutôt que d'essayer d'optimiser cette première méthode.

i)



ii)

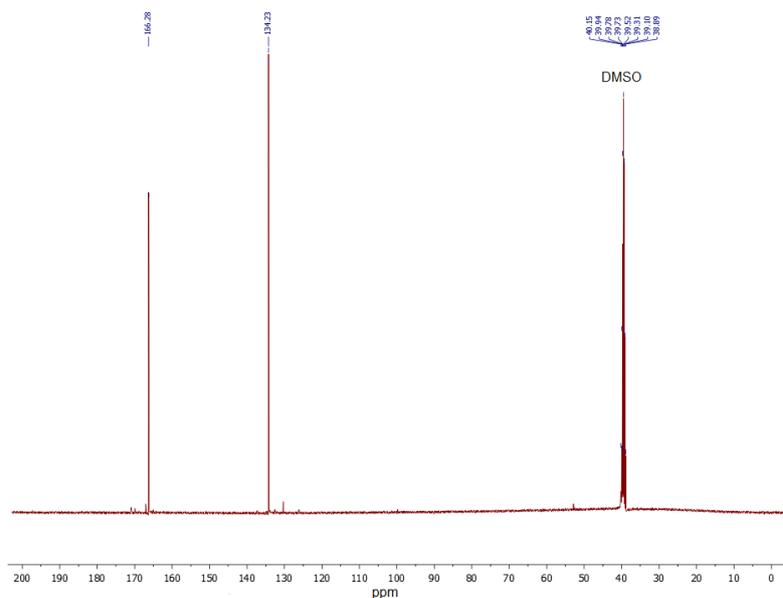
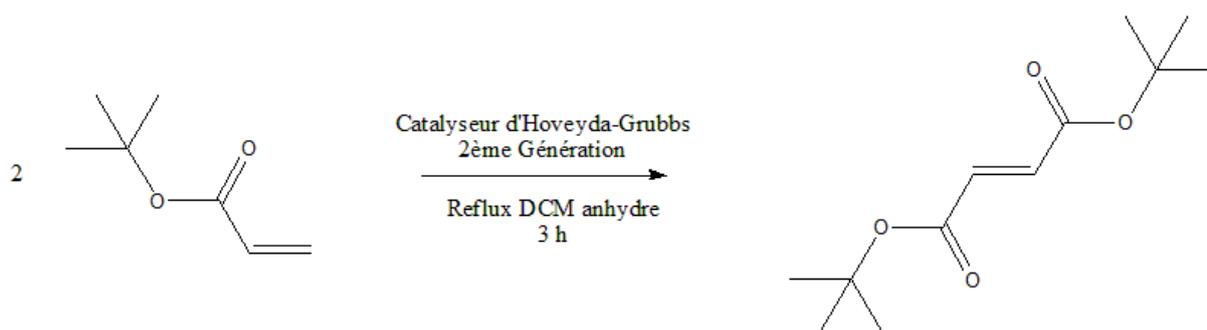


Figure 72 : Spectres RMN dans le DMSO i) ^1H et ii) ^{13}C du produit obtenu par la réaction de couplage entre le tert-butylate de potassium et le fumarate acylo-chloreux.

Chapitre 3 – I – 2) Seconde voie de synthèse du dtBF

Cette deuxième voie de synthèse met en jeu la métathèse croisée d'alcènes. Les schémas réactionnels et mécanistiques sont représentés dans le Schéma 6. La réaction originale utilise le catalyseur de Grubbs 2^{ème} génération, nous avons néanmoins choisi d'utiliser le catalyseur d'Hoveyda-Grubbs 2^{ème} génération pour des questions de stabilité et d'efficacité accrues. La structure de ces deux catalyseurs est décrite dans la Figure 73.

i)



ii)

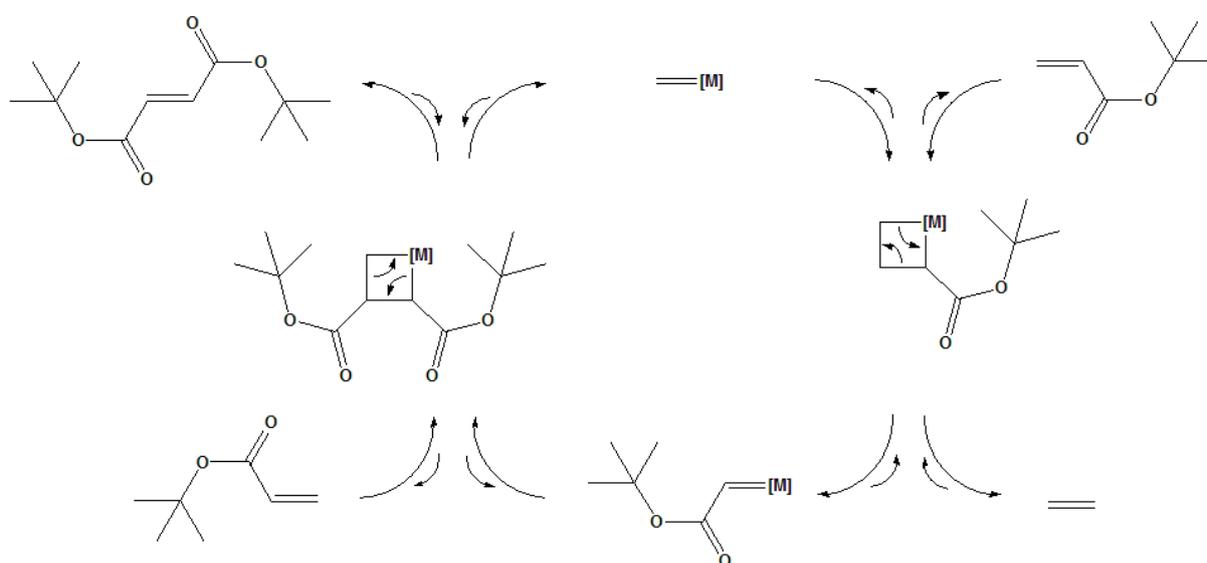


Schéma 6 : i) Synthèse et ii) mécanisme réactionnel du dtBF par métathèse croisée d'alcènes

Optimisation :

Afin d'optimiser la synthèse du dtBF, l'influence de facteurs tels que la durée de réaction, la quantité de réactif ou encore le pourcentage molaire du catalyseur a été étudiée. Un récapitulatif des différentes synthèses effectuées est présenté dans le Tableau 20. Le catalyseur étant le réactif limitant de par son prix et sa disponibilité, diminuer la quantité de catalyseur requise a été un objectif important. De même, il est intéressant de réduire le nombre de réactions nécessaires pour obtenir une quantité de produit suffisante. Les résultats montrent que diminuer la quantité de catalyseur semble ne pas être préjudiciable au rendement de la réaction (Tableau

Chapitre 3

20, entrées 1-2, 2-3 et 7-8). L'augmentation de la quantité initiale de *tert*-butyl acrylate tout en conservant une concentration dans le milieu identique semble, elle, diminuer les rendements (Tableau 20, entrées 3-4 et 5-6-7). Une augmentation du temps de réaction est favorable à la réaction, avec une augmentation du rendement (Tableau 20, entrées 4-5, 6-9 et 8-10).

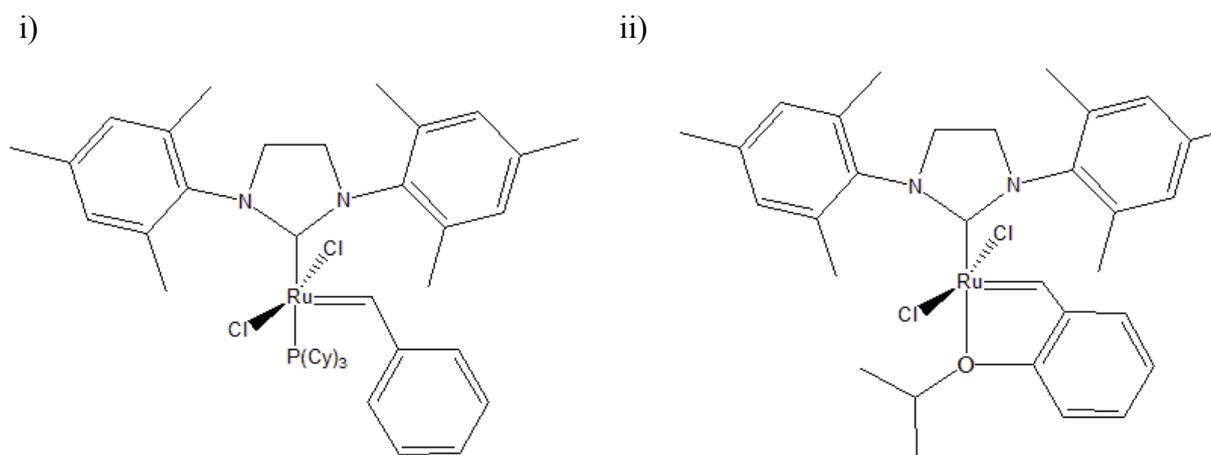


Figure 73 : Structures i) du catalyseur de Grubbs 2^{ème} génération et ii) du catalyseur d'Hoveyda-Grubbs 2^{ème} génération.

Tableau 20 : Etude de l'influence du temps de réaction, de la quantité de *tert*-butyl acrylate et du pourcentage molaire de catalyseur sur le rendement de la réaction.

Entrée	Durée de réaction (h)	Quantité de réactif (mg)	Pourcentage molaire de catalyseur (%)	Rendement
1	3	200	5	87
2	3	200	2,50	61
3	3	200	1,25	73
4	3	400	1,25	72
5	7	400	1,25	87
6	7	800	1,25	79
7	7	1600	1,25	70
8	7	1600	0,625	76
9	Une nuit	800	1,25	87
10	Une nuit	1600	0,625	96

Les conditions ainsi déterminées (Tableau 20, entrée 10) nous ont permis de fortement diminuer la quantité de catalyseur requise (diminution de 5 % molaire à 0,625 % molaire, soit

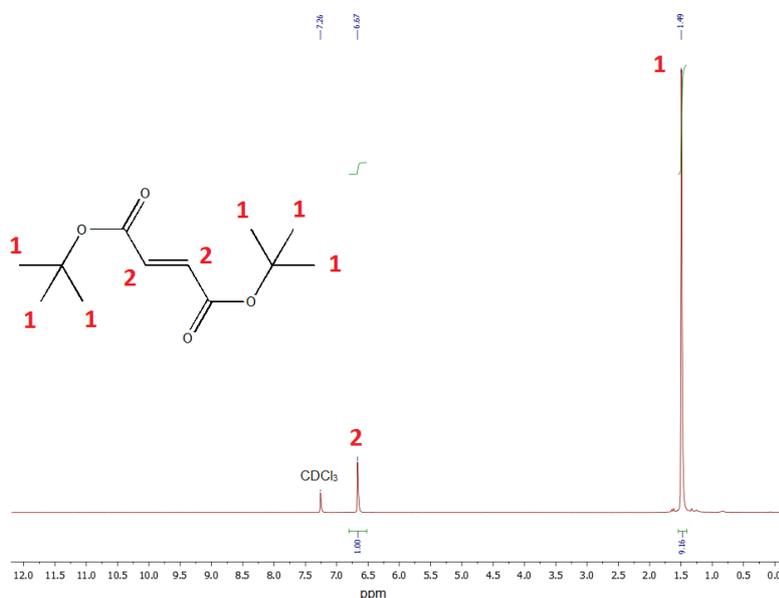
8 fois moins) tout en augmentant la masse initiale de *tert*-butyl acrylate de 200 mg à 1,6 g, soit 8 fois plus en augmentant en contrepartie le temps de réaction de 3 heures à une nuit. Le rendement de ces nouvelles conditions est de l'ordre de 96 %, ce qui est légèrement mieux que les conditions de la réaction originale décrite dans la littérature.

Mode opératoire :

Sous atmosphère inerte, 1,6 g de *tert*-butyl acrylate ($12,48 \times 10^{-3}$ mol, 1,82 mL) et 48,88 mg de catalyseur d'Hoveyda-Grubbs 2^{ème} génération ($7,8 \times 10^{-5}$ mol, 0,00625 *éq.*) sont solubilisés dans 15,6 mL de dichlorométhane (**DCM**) anhydre. La solution prend la coloration vert pomme du catalyseur. Le milieu est chauffé à reflux de DCM une nuit sous agitation magnétique et prend une coloration marron. Le milieu est ensuite concentré sous évaporateur rotatif et purifié sur colonne de silice avec un éluant acétate d'éthyle/cyclohexane (1:20). Le produit est obtenu sous forme de cristaux blancs avec un rendement moyen de 96 %.

Les spectres RMN ¹H et ¹³C représentés dans la Figure 74 mettent bien en évidence la présence du groupement *tert*-butyle ainsi que du proton éthylénique. Le spectre IR (Figure 75) montre, lui, la présence de signaux à 3006 et 2980 cm⁻¹, significatifs respectivement de protons éthyléniques et aliphatiques. La bande intense à 1709 cm⁻¹ est attribuée aux carbonyles tandis que les bandes à 1673 et 1313 cm⁻¹ sont dues à la double liaison C=C. L'analyse thermogravimétrique sous argon (Figure 76) montre une dégradation totale à partir de 190 °C.

i)



Chapitre 3

ii)

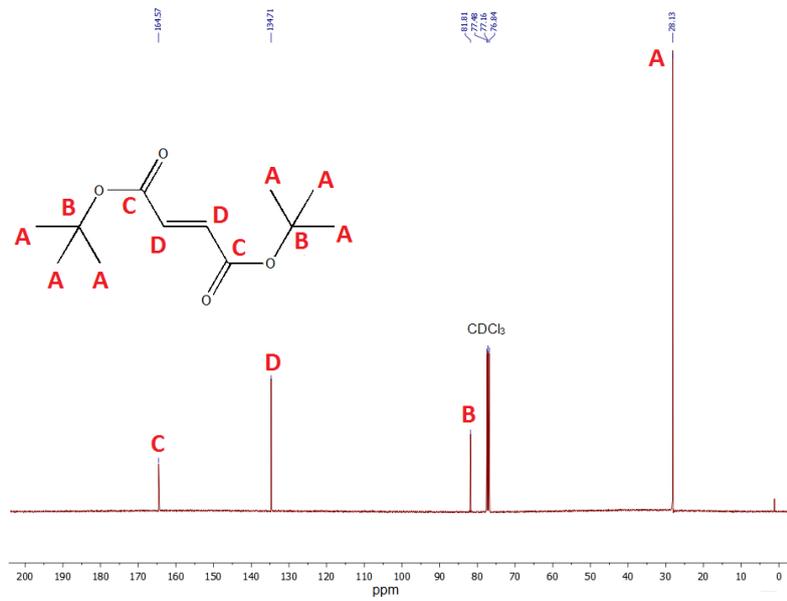


Figure 74 : Spectres RMN i) ^1H et ii) ^{13}C dans le CDCl_3 du dtBF produit par métathèse croisée d'alcènes.

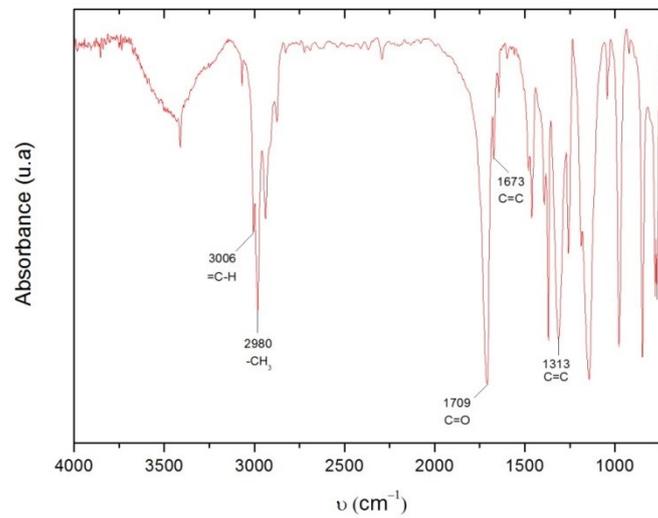


Figure 75 : Spectre IR du dtBF.

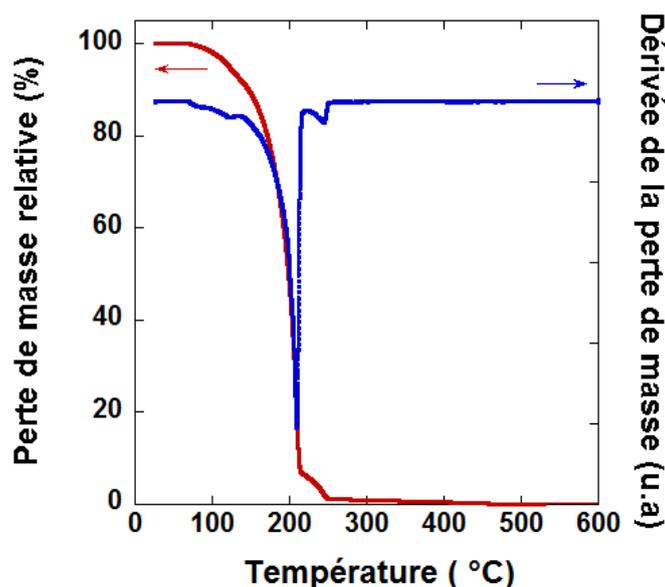


Figure 76 : Analyse thermo-gravimétrique du dtBF sous argon à 5 °C/min.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ en ppm : 6,67 (s ; 1 H ; CH) ; 1,49 (s ; 9 H ; CH_3)

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ en ppm : 164,57 (O=C) ; 134,71 (C=C) ; 81,81 (O-C-(CH_3) $_3$) ; 28,13 (CH_3)

IR (ATR) ν (cm^{-1}) : 3006 (C-H), 2980 (C-H) ; 1709 (C=O) ; 1673 (C=C) ; 1313 (C=C)

T° de début de décomposition (°C) : 190

Cette voie de synthèse permet ainsi d'obtenir le produit souhaité. Grâce à l'étape d'optimisation effectuée, la quantité de produit obtenue a pu être améliorée d'environ 150 mg à plus de 1,3 g tout en conservant un rendement équivalent.

Chapitre 3 – I – 3) Polymérisation

Le monomère obtenu a ensuite pu être polymérisé pour obtenir le pdtBF. La polymérisation du dtBF a été décrite par Otsu *et al.*⁴⁴¹ puis Cochin *et al.*⁴⁴² à l'aide du 2,2'-azobis(isobutyronitrile) (AIBN) en tant qu'initiateur radicalaire. Le schéma réactionnel de la polymérisation est présenté dans le Schéma 7.

Initialement les conditions testées furent les suivantes : sans solvant, dans un tube fermé (tube de Schlenk), sous argon, chauffé dans un bain d'huile. Ces conditions ne permettent pas

Chapitre 3

d'obtenir le produit souhaité. Liquide à la température imposée pour la réaction, le dtBF se recristallise en effet sur les parois du tube de Schlenk, empêchant la réaction. Une solution alternative a été imaginée. Celle-ci consiste en un broyage du dtBF et de l'AIBN au mortier en boîte à gants suivis d'un chauffage dans une bombe PARR. La bombe, placée dans un four pour une chauffe homogène, permet une meilleure répartition de la chaleur et donc de conserver le dtBF liquide dans l'enceinte réactionnelle.

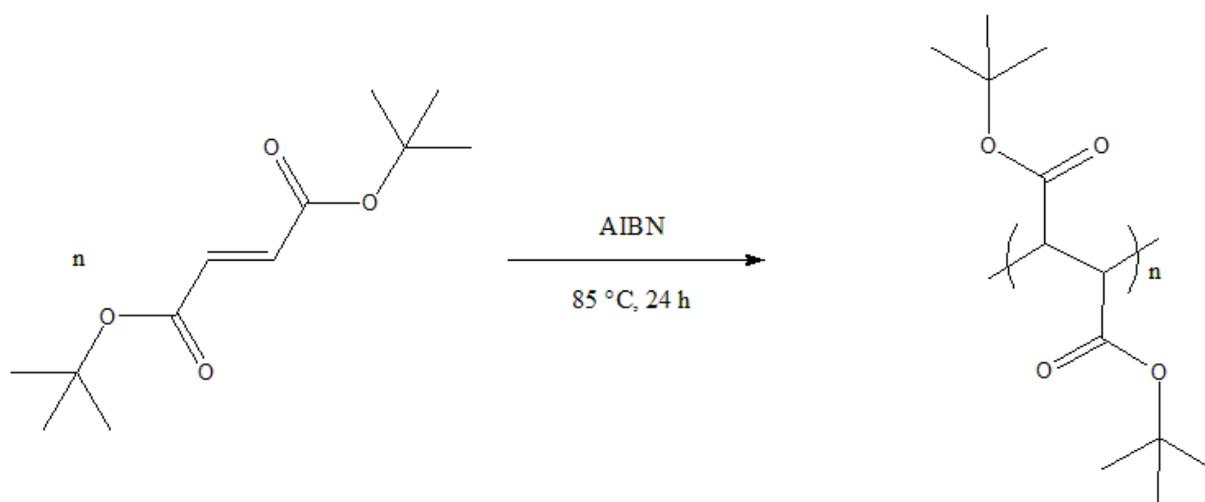


Schéma 7 : Schéma réactionnel de la polymérisation du dtBF.

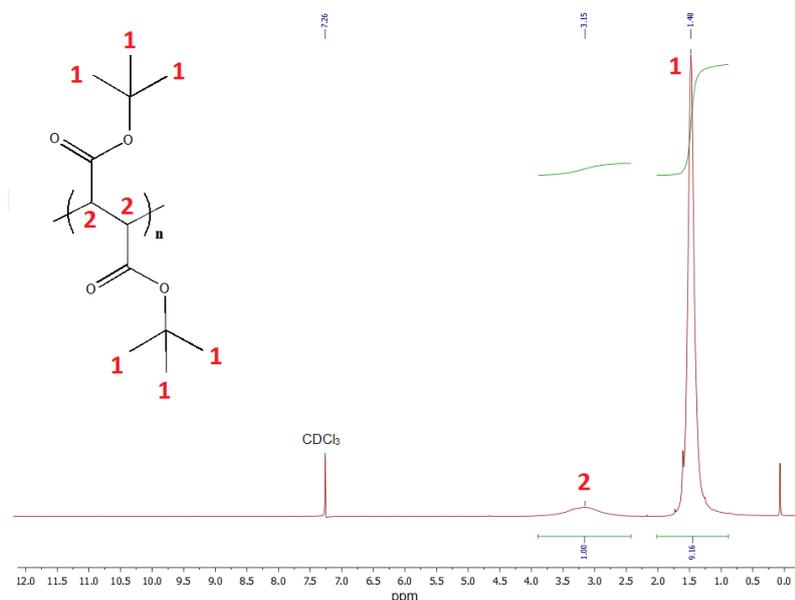
Mode opératoire :

En boîte à gants, 500 mg de dtBF ($2,20 \times 10^{-3}$ mol) et 25,2 mg d'AIBN ($1,54 \times 10^{-4}$ mol, 0,07 éq.) sont broyés au mortier puis placés dans une bombe PARR. Cette bombe PARR est ensuite placée dans un four à 85 °C pendant une durée de 24 heures. Une fois refroidi, le milieu est finement broyé au mortier puis repris dans du méthanol sous ultra-sons pour solubiliser le dtBF et l'AIBN n'ayant pas réagi. La solution est filtrée sur fritté N°4 de silice, le pdtBF est récupéré puis séché sous vide à l'aide d'une pompe à palettes. Le produit est obtenu sous forme d'une poudre blanche. Le rendement de la polymérisation, défini par le rapport masse de polymère récupéré sur masse de monomère utilisé est d'environ 70 %.

Chapitre 3

Le spectre RMN ^1H représenté dans la Figure 77 met bien en évidence la disparition du signal attribué au proton éthylénique à 6,67 ppm et l'apparition d'un massif autour de 3,15 ppm. Ce massif, typique d'un polymère, est attribué aux protons du squelette carboné. Le groupement *tert*-butyl à 1,48 ppm reste lui inchangé. Cette modification est confirmée avec l'analyse ^{13}C grâce la disparition du signal à 134 ppm et l'apparition du signal à 50 ppm, correspondant à la réduction de la double liaison. Le spectre IR (Figure 78) montre lui l'absence de signaux à une fréquence supérieure à 3000 cm^{-1} et donc l'absence de protons éthyléniques. La bande à 2980 cm^{-1} est conservée. On note un décalage de la bande du carbonyle de 1709 cm^{-1} à 1728 cm^{-1} . Ce décalage s'explique par la perte de la conjugaison du carbonyle et donc la disparition de la double liaison. Cette observation est confirmée par la disparition des bandes à 1673 et 1313 cm^{-1} dues à la double liaison C=C. L'analyse thermogravimétrique sous argon montre une dégradation en deux étapes à 189 et $290\text{ }^\circ\text{C}$ menant à une masse résultante de 12 % à $600\text{ }^\circ\text{C}$ (Figure 79 - i)). Le couplage analyse thermogravimétrique - spectroscopie de masse (ATG-MS) nous permet d'identifier les fragments de molécules perdues lors de la dégradation sous la forme de rapport m/z , m étant la masse du fragment et z la charge portée par ce fragment. La première perte de masse provient ainsi majoritairement d'une perte d'isobutène ($m/z = 56$) tandis que la seconde perte vient de la perte de CO_2 ($m/z = 44$) (Figure 79 - ii)).

i)



ii)

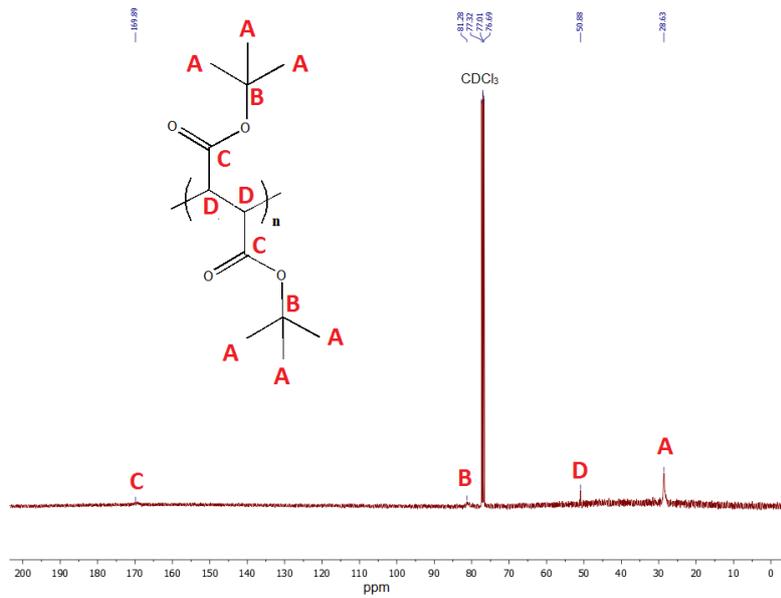


Figure 77 : Spectres RMN i) ^1H et ii) ^{13}C dans CDCl_3 du pdtBF

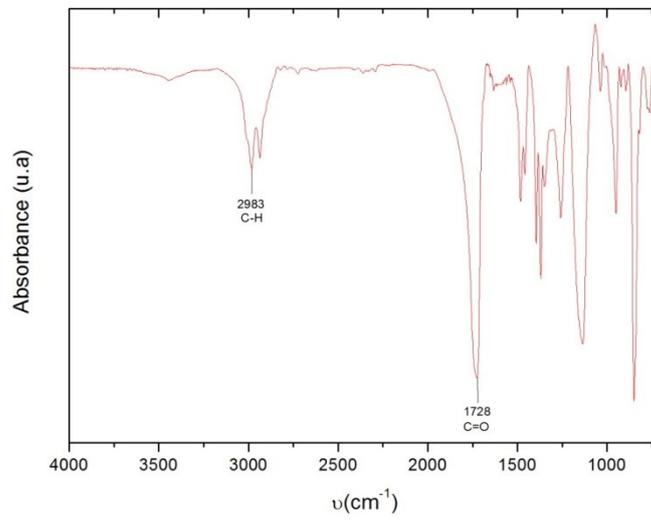
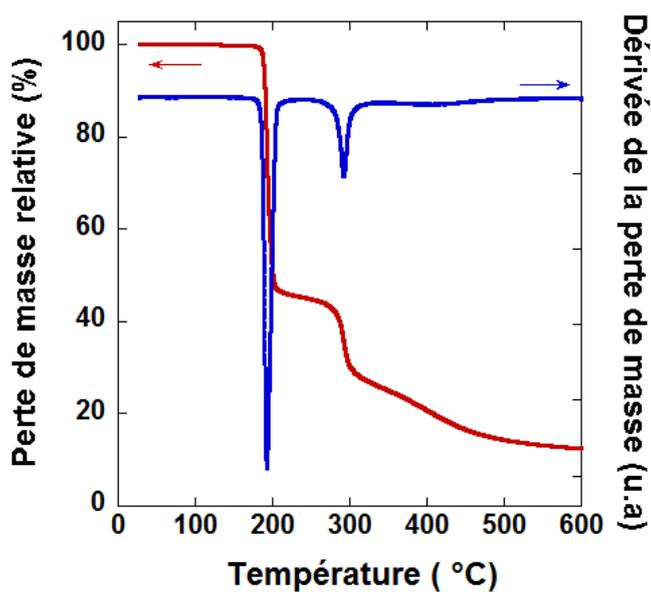


Figure 78 : Spectre IR du pdtBF

i)



ii)

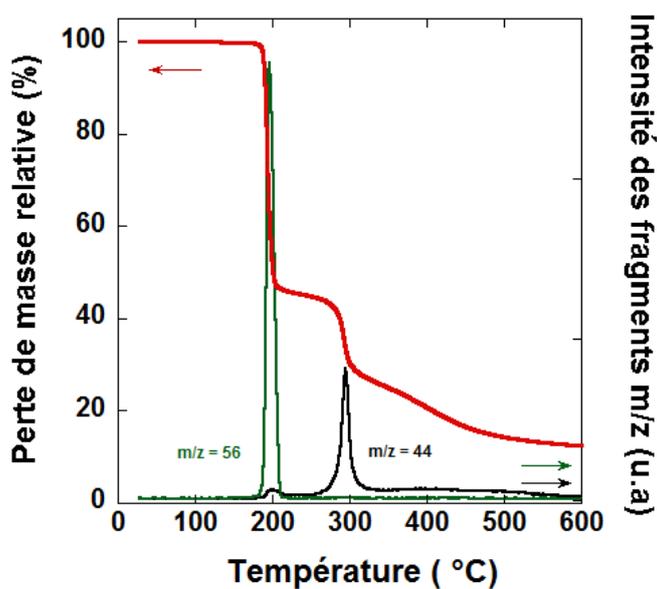


Figure 79 : Analyse thermogravimétrique montrant i) le profil de dégradation couplé à la dérivée de perte de masse et ii) le profil de dégradation couplé à la perte des principaux fragments m/z du ptdBF sous argon à 5 °C/min.

RMN ^1H (400 MHz, CDCl_3) δ en ppm : 3,15 (m ; 1 H ; CH) ; 1,48 (s ; 9 H ; CH_3)

RMN ^{13}C (100 MHz, CDCl_3) δ en ppm : 169,89 (O=C) ; 81,28 (O-C-(CH_3) $_3$) ; 50,88 (CH) ; 28,63 (CH_3)

IR (ATR) ν (cm^{-1}) : 2983 (C-H) ; 1728 (C=O)

T° de début de décomposition (°C) : 189 ; 290

Les analyses montrent donc l'obtention du polymère protégé. Afin d'obtenir le composé cible, une dernière étape de dé-protection est nécessaire. Cette étape est décrite dans le paragraphe suivant.

Chapitre 3 – I – 4) Dé-protection et obtention du pFA

La dernière étape de la synthèse du pFA consiste à déprotéger le pdtBF. Cette dé-protection est décrite par Otsu *et al.* ⁴⁴⁰, se produit à 189 °C et est quantitative. Nous avons repris ces conditions. Le schéma réactionnel ainsi qu'une proposition du mécanisme de dé-protection sont décrits dans le Schéma 8.

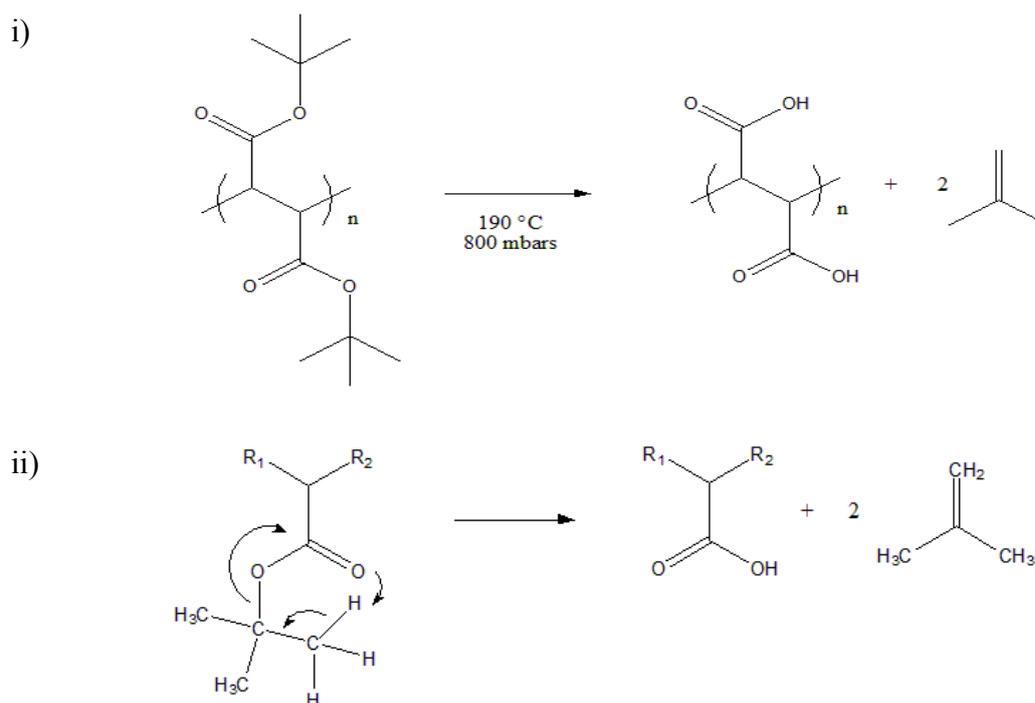


Schéma 8 : i) schéma réactionnel et ii) proposition du mécanisme de la dé-protection du pdtBF en pFA

Chapitre 3

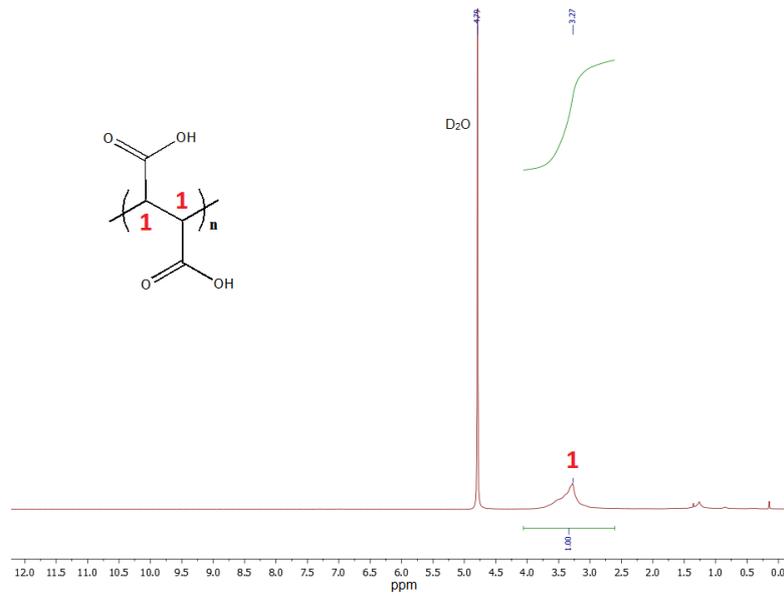
Mode opératoire :

Dans un four à boules, 300 mg de pdtBF sont chauffés à 190 °C sous un vide partiel (800 mbars) pendant 2 heures, sous rotation. Ce vide partiel est utilisé pour s'affranchir de l'isobutène, sous-produit explosif en concentration élevée. Le composé est ensuite récupéré par solubilisation dans l'eau puis par lyophilisation. Le polymère est obtenu sous forme de poudre beige. Cette étape de dé-protection est quantitative.

Le spectre RMN ^1H de la Figure 80 prouve la dé-protection du polymère *via* la disparition du signal des protons du groupement *tert*-butyl à 1,48 ppm. Cette dé-protection est également confirmée par l'analyse RMN ^{13}C grâce à la disparition des signaux à 28,68 et 81.28 ppm correspondant respectivement aux CH_3 et aux carbones quaternaires $\text{O-C-(CH}_3)_3$. Le pic du carbonyle est déblindé passant de 169,89 à 173,21 ppm, ce qui correspond au passage d'un ester à un acide carboxylique. Le spectre IR (Figure 81) met en évidence la bande du carbonyle qui est toujours présente ainsi que l'apparition d'une large bande d'absorption autour de 3500 cm^{-1} due aux liaisons O-H de l'acide carboxylique. L'analyse thermogravimétrique sous argon montre une légère perte de masse continue attribuée à de l'eau puis une décomposition du polymère à partir de 233 °C pour aboutir à une masse résultante de 30 % à 500 °C (Figure 82 - i)). Les principaux fragments m/z analysés lors de la dégradation du polymère sont liés à une perte de CO_2 ($m/z = 44$) et de carbone ($m/z = 12$) (Figure 82 - ii)).

Chapitre 3

i)



ii)

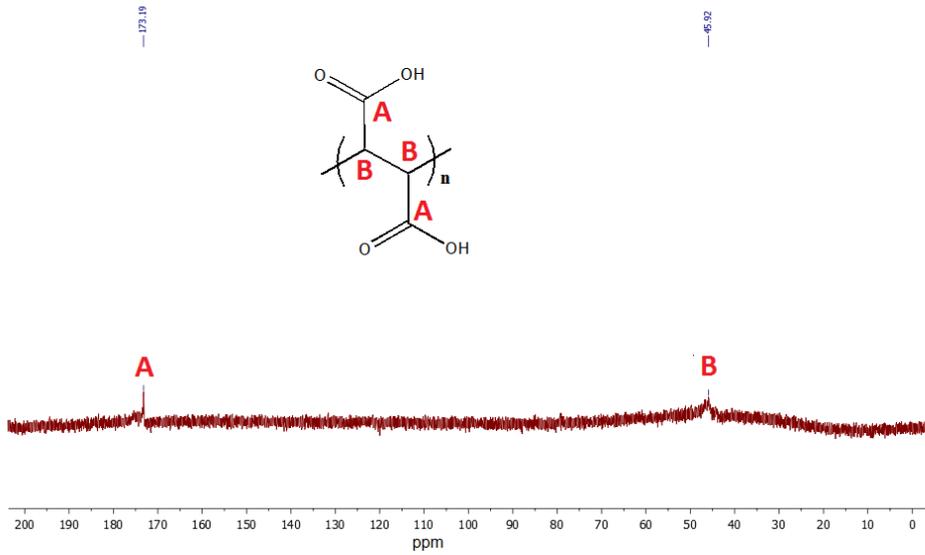


Figure 80 : Spectres RMN i) ¹H et ii) ¹³C dans D₂O du pFA

Chapitre 3

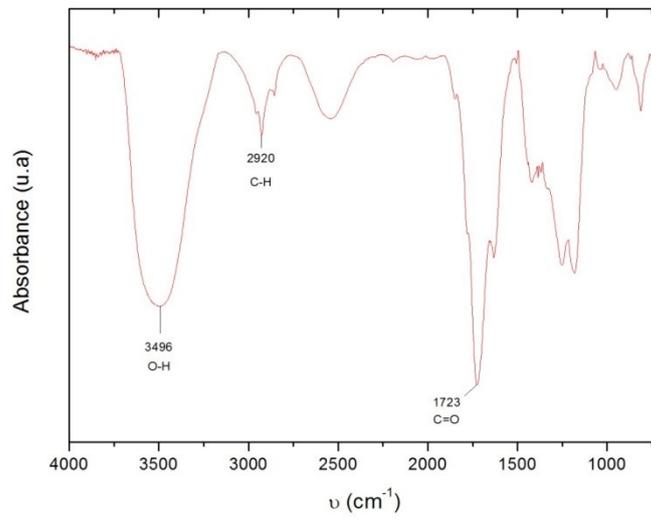
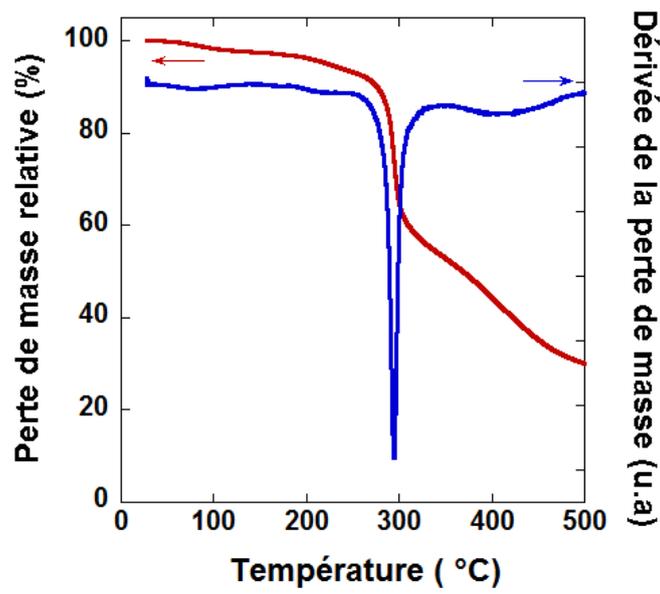


Figure 81 : Spectre IR du pFA

i)



ii)

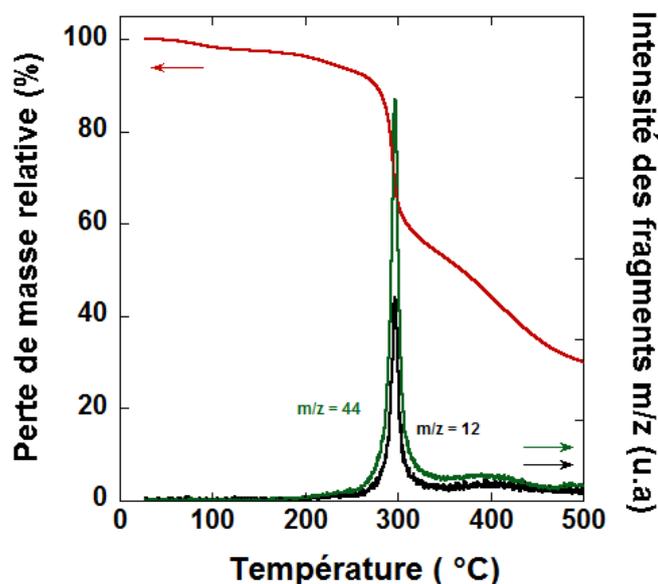


Figure 82 : Analyse thermo-gravimétrique montrant i) le profil de dégradation couplé à la dérivée de perte de masse et ii) le profil de dégradation couplé à la perte des principaux fragments m/z du pFA sous argon à 5 °C/min.

RMN ^1H (400 MHz, D_2O) δ en ppm : 3,27 (m ; 1 H ; CH)
 RMN ^{13}C (100 MHz, D_2O) δ en ppm : 173,21 (O=C) ; 45,68 (CH)
 IR (ATR) ν (cm^{-1}) : 3496 (O-H) ; 2920 (C-H) ; 1723 (C=O)
 T° de début de décomposition (°C) : 233

Les différentes analyses effectuées montrent l'obtention du polymère cible. Cette synthèse en 3 étapes a un rendement global de 67 %.

Obtention d'une masse molaire différente

La masse molaire moyenne en masse du polymère est dictée par l'étape de polymérisation, qui, dans les conditions décrites par Cochin et al.⁴⁴², conduisent à un polymère ayant une masse molaire moyenne maximale observée expérimentalement de 50 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. La masse molaire moyenne en masse de notre échantillon de pFA (noté **pFA 1**) est établie par l'analyse SEC-MALS à 12,6 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec une masse molaire moyenne en nombre de 8,5 $\text{kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Figure 83). Cochin et al.⁴⁴² montrent que les facteurs comme la température ou le pourcentage molaire d'AIBN lors de l'étape de polymérisation influencent la masse molaire moyenne du polymère ainsi que le rendement de la réaction. L'impact de la masse molaire

moyenne du polymère sur les performances électrochimiques étant établi, nous avons donc procédé à une modification des paramètres de la réaction en diminuant le temps de réaction de 24 à 16 heures et en diminuant le pourcentage molaire de l'AIBN de 7 à 2 %. Ces modifications permettent, selon Cochin, d'obtenir un polymère avec une masse molaire maximale expérimentale de 100 kg.mol^{-1} . Ces modifications nous permettent d'obtenir un second polymère (noté **pFA 2**) ayant après dé-protection une masse molaire moyenne en masse autour de $66,3 \text{ kg.mol}^{-1}$ pour une masse molaire moyenne en nombre de $65,8 \text{ kg.mol}^{-1}$ (Figure 83).

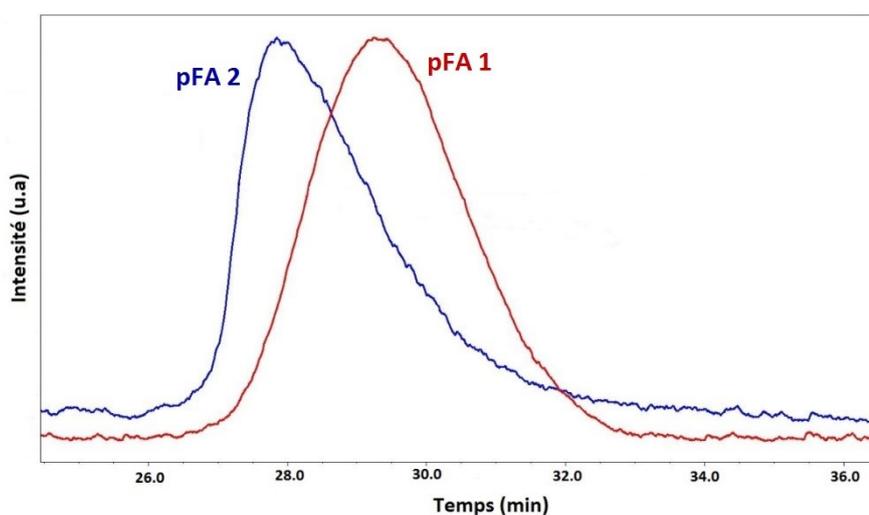


Figure 83 : Comparaison des masses molaires moyennes des deux pFA synthétisés, le pFA 1 et le pFA 2, par chromatographie d'exclusion stérique équipée d'un détecteur d'indice de réfraction.

SEC-MALS pFA 1 : $\bar{M}_w = 12,6 \text{ kg.mol}^{-1}$; $\bar{M}_n = 8,5 \text{ kg.mol}^{-1}$

SEC-MALS pFA 2 : $\bar{M}_w = 66,3 \text{ kg.mol}^{-1}$; $\bar{M}_n = 65,8 \text{ kg.mol}^{-1}$

Cette synthèse nous a donc permis d'obtenir deux échantillons de pFA ne différant que par leur masse molaire et prêts à être testés en tant que liants polymères. Au vu de l'écart sur les masses molaires reportées dans la littérature et obtenues expérimentalement dans notre étude, nous conserverons les valeurs réelles de masses molaires de ce polymère. Le pFA 1 sera donc noté **pFA 12k** et le pFA 2 noté **pFA 66k** dans la suite de ce chapitre.

Chapitre 3 – II : Caractérisations des performances de nos pFA en tant que liants pour électrodes

Le polymère cible obtenu, nous nous sommes intéressés à ses performances en tant que liant polymère pour électrode négative à base de silicium. Nous avons formulé nos électrodes de la même manière que précédemment en remplaçant le PAA par le pFA.

Chapitre 3 – II – 1) Formulation (Si+C+LP)_{SPEX}

La formulation utilisée pour tester les performances du pFA en tant que liant est la même que celle utilisée initialement pour le PAA 450k, à savoir l'utilisation d'un rapport massique 70-15-15 (Si-C-LP) avec une masse sèche totale de 600 mg. Les premiers tests ont été effectués sur le pFA 12k. Les caractéristiques de l'électrode sont décrites dans le Tableau 21. La porosité de l'électrode est estimée à 60 %, ce qui correspond à la porosité moyenne attendue d'une électrode à base de silicium non calandree ³¹⁸. L'ensemble des encres d'électrode sont caractérisées par un pH d'environ 2,8, favorisant, comme pour le PAA, la formation de liaisons ester.

Tableau 21 : Caractéristiques de l'électrode à base de pFA 12k en formulation (Si+C+LP)_{SPEX}.

(Si+C+LP) _{SPEX}	pFA 12k
Epaisseur d'électrode (µm)	37
Porosité d'électrode (%)	60
Masse de silicium (mg.cm⁻²)	1,26

La Figure 84 représente les différentes caractérisations électrochimiques effectuées à un régime de C/10 (95 mAh.g⁻¹ de silicium). Les résultats obtenus sont récapitulés dans le Tableau 22. Au vu de la très forte capacité irréversible au premier cycle (42 %, Figure 84, i) et de la perte rapide et brutale de capacité sur les cycles suivants (Figure 84, ii), le pFA 12k n'est, dans ces conditions, pas un liant intéressant pour des électrodes à base de silicium. La dérivée du premier cycle montre bien la présence de la phase Li₁₅Si₄ grâce au pic à 0,42 V en charge. La

polarisation initiale de 0,37 V au premier cycle évolue rapidement pour atteindre 1,37 V au 50^{ème} cycle.

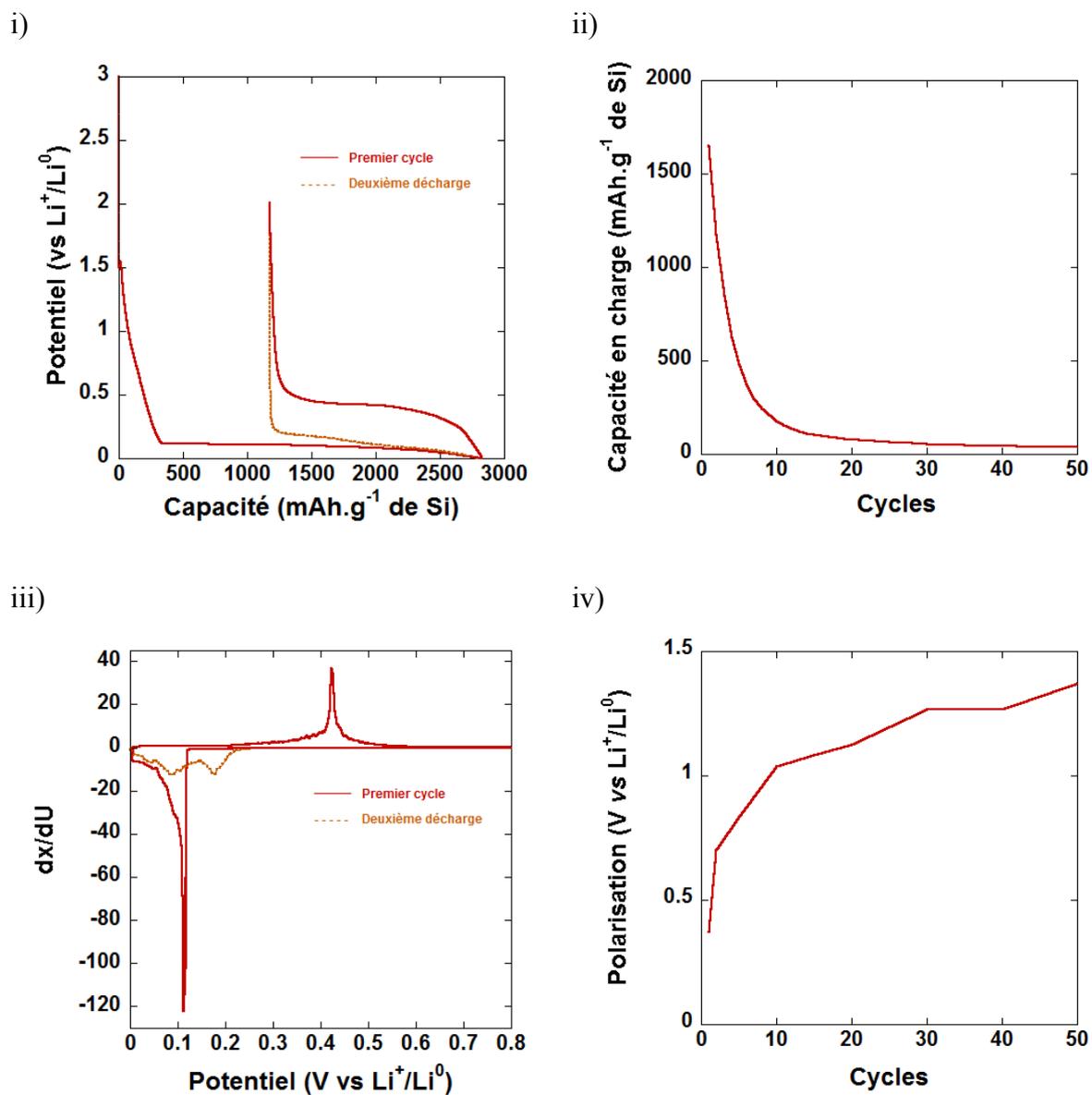


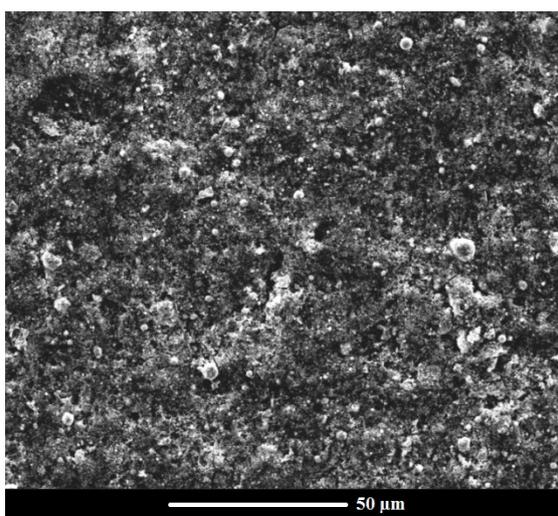
Figure 84 : i) Premier cycle et deuxième décharge galvanostatique, ii) rétention de capacité, iii) dérivée de la courbe galvanostatique du premier cycle et de la deuxième décharge et iv) évolution de la polarisation d'une électrode de silicium à base de pFA 12k en formulation $(Si+C+LP)_{SPEX}$ vs Li^0

Tableau 22 : Résultats électrochimiques des électrodes à base de pFA 12k en formulation (Si+C+LP)_{SPEX} vs Li⁰.

(Si+C+LP) _{SPEX}	pFA 12k
Courant (mA.g⁻¹ de Si)	95
1^{ère} charge (mAh.g⁻¹)	1651
50^{ème} charge (mAh.g⁻¹)	37
50^{ème} charge / 1^{ère} charge (%)	2
1^{ère} EC (%)	58
EC moyenne (%)	100
Polarisation	
1^{er} cycle / 50^{ème} cycle (V)	0,37/1,37

L'analyse par microscopie électronique à balayage de l'électrode avant et après cyclage en fin de charge à 50 cycles est représentée dans la Figure 85. L'électrode avant cyclage est caractérisée par un relief relativement marqué en surface en accord avec la porosité évaluée à 60 %. Après 50 cycles, l'électrode en fin de charge est lavée au DMC puis de nouveau analysée. La porosité initiale disparaît et l'électrode présente une surface beaucoup plus obstruée par la SEI. Cette SEI compacte est corrélée avec la forte augmentation de la valeur de la polarisation de l'électrode et la perte de capacité de la cellule associée. Une analyse EDX effectuée sur ces deux électrodes montre une répartition homogène des différents éléments (*cf* Figures 94 et 95 en annexe).

i)



ii)

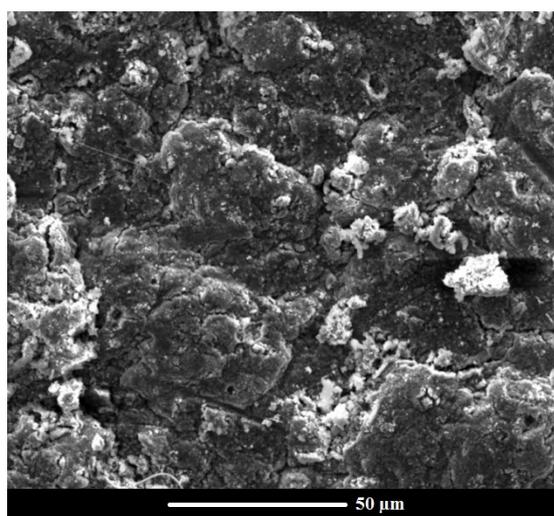


Figure 85 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une électrode de silicium à base de pFA 12k en formulation (Si+C+LP)_{SPEX} i) avant cyclage et ii) en fin de charge au 50^{ème} cycle après lavage au DMC

Les performances médiocres de ce polymère pour une utilisation comme liant dans une électrode à base de silicium peuvent, au moins en partie, s'expliquer par la faible masse molaire moyenne en masse de notre pFA 12k, estimée autour de 12,6 kg.mol⁻¹. Nous avons décidé de tester son homologue, le pFA 66k dont la masse molaire en masse a été estimée à 66,3 kg.mol⁻¹.

Essai avec le pFA 66k

Le pFA 66k a donc été testé en tant que liant, dans les mêmes conditions que précédemment. Les caractéristiques de l'électrode sont décrites dans le Tableau 23. La porosité de l'électrode est comme précédemment, estimée à 60 %. L'augmentation de la masse molaire moyenne en masse de 12,6 à 66,3 kg.mol⁻¹ du polymère ne semble donc pas modifier cette porosité.

Tableau 23 : Caractéristiques de l'électrode à base de pFA 66k en formulation (Si+C+LP)_{SPEX}.

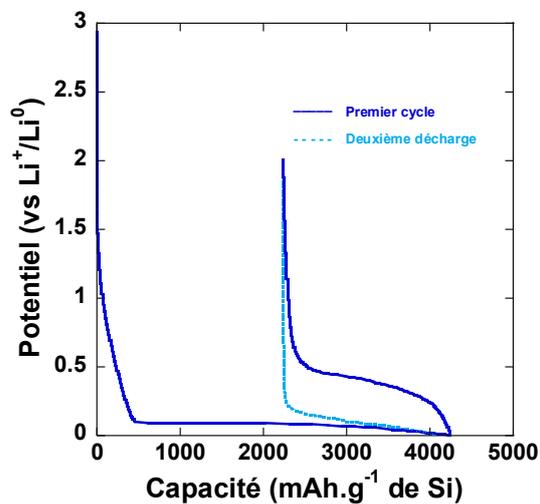
(Si+C+LP) _{SPEX}	pFA 66k
Epaisseur d'électrode (μm)	36
Porosité d'électrode (%)	60
Masse de silicium (mg.cm⁻²)	1,19

La Figure 86 montre les différentes caractérisations électrochimiques effectuées, dont les performances sont récapitulées dans le Tableau 24. La rétention de capacité des cellules à base de pFA 66k est très faible (Figure 86, ii)), montrant qu'aucune amélioration n'est obtenue par rapport au pFA 12k bien que la polarisation au 50^{ème} cycle soit légèrement inférieure (1,15 V contre 1,37 V dans le cas du pFA 12k) (Figure 86, iii) et Tableau 24). La valeur de la capacité irréversible du premier cycle est plus élevée dans le cas du pFA 66k (53 % contre 42 %) ce qui semble contre-intuitif (Figure 86, i)). En effet, la capacité irréversible au premier cycle peut être

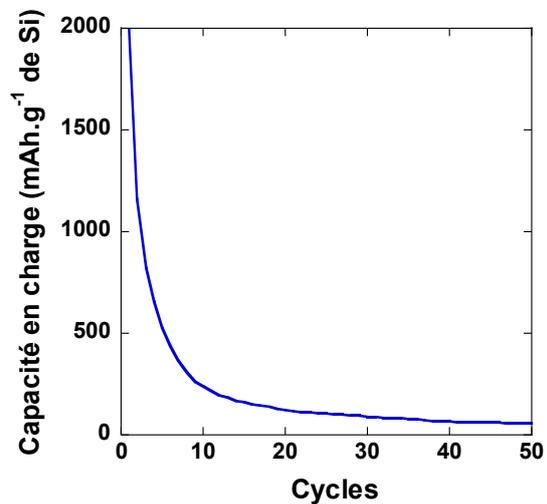
Chapitre 3

attribuée soit à la formation de la SEI due à la réduction de l'électrolyte soit à la perte de contact des particules de Si avec le réseau percolant due au changement volumique de celles-ci lors de la délithiation. Nous avons vu précédemment que la nature du liant influence la nature de la SEI⁴¹⁶, hors la nature du liant reste ici inchangée, la nature de la SEI semble donc écartée. L'augmentation de la capacité irréversible semble ici venir d'un moins bon maintien du réseau Si-C-LP. Le liant étant un des facteurs principaux permettant un bon maintien des contacts Si-C, le constat d'une capacité irréversible au premier cycle plus élevée dans le cas du pFA 66k laisse deux possibilités : i) l'augmentation de la masse molaire du polymère est préjudiciable au cyclage (ce qui serait surprenant dans ce domaine de longueur de chaînes polymères) ou ii) le pFA 66k est plus dégradé que le pFA 12k lors de l'étape de broyage. Les conclusions du chapitre précédent montrent i) qu'un polymère ayant une masse molaire moyenne de quelques centaines de kg.mol^{-1} est plus performant qu'un polymère à faible masse moléculaire et ii) qu'un polymère avec une forte masse molaire est plus facilement dégradé lors du broyage qu'un polymère possédant une faible masse molaire moyenne. Il est alors possible d'expliquer les résultats décevants du pFA 66k à partir de ces deux données.

i)



ii)



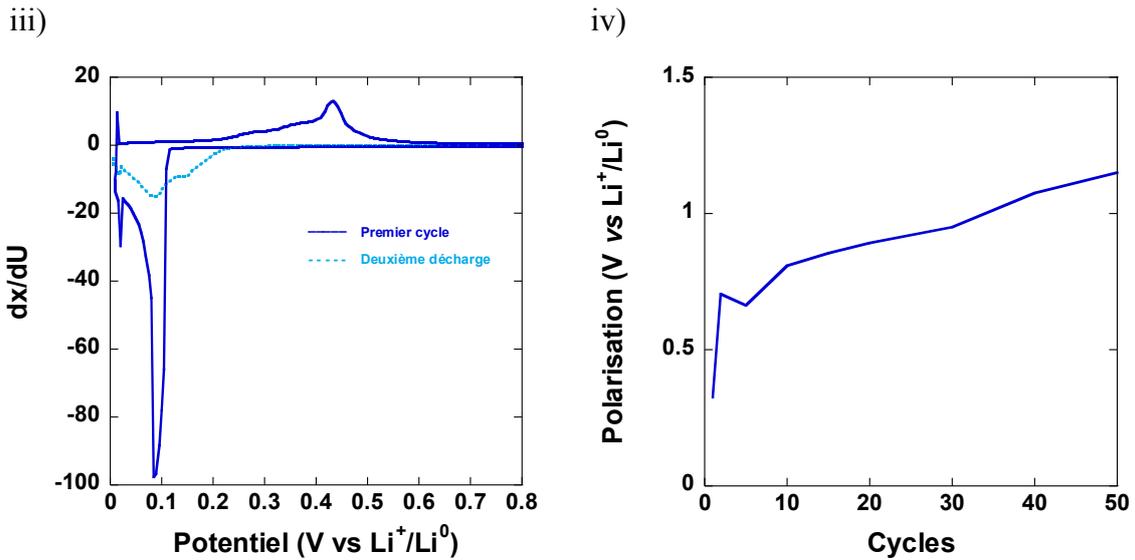


Figure 86 : i) Premier cycle et deuxième décharge galvanostatique, ii) rétention de capacité, iii) dérivée de la courbe galvanostatique du premier cycle et de la deuxième décharge et iv) évolution de la polarisation d'une électrode de silicium à base de pFA 66k en formulation $(Si+C+LP)_{SPEX}$ vs Li^0

Une analyse par microscopie électronique à balayage de l'électrode avant cyclage et après cyclage en fin de charge à 50 cycles a été effectuée et est représentée dans la Figure 87. L'électrode avant cyclage est caractérisée par une surface légèrement moins texturée que celle utilisant le pFA 12k. On note cependant la présence de quelques légères fissures. Après 50 cycles, l'électrode en fin de charge lavée au DMC est de nouveau analysée. La porosité initiale est grandement réduite et l'électrode présente des cracks beaucoup plus marqués. La SEI occupe encore une fois une grande partie de la porosité, à l'origine de l'augmentation rapide de la polarisation de l'électrode et de la perte rapide de la capacité après quelques cycles. Les analyses EDX (Figures 96 et 97) confirmant la répartition homogène des éléments sont présentées en annexe.

Chapitre 3

Tableau 24 : Résultats électrochimiques de l'électrode de Si à base de pFA 66k en formulation (Si+C+LP)_{SPEX}.
A titre de comparaison, les résultats du pFA 12k (Si+C+LP)_{SPEX} sont rappelés.

(Si+C+LP) _{SPEX}	pFA 66k	pFA 12k
Courant (mA.g⁻¹ de Si)	95	95
1^{ère} charge (mAh.g⁻¹)	1997	1651
50^{ème} charge (mAh.g⁻¹)	58	37
50^{ème} charge / 1^{ère} charge (%)	3	2
1^{ère} EC (%)	47	58
EC moyenne (%)	100	100
Polarisation		
1^{er} cycle / 50^{ème} cycle (V)	0,32/1,15	0,37/1,37

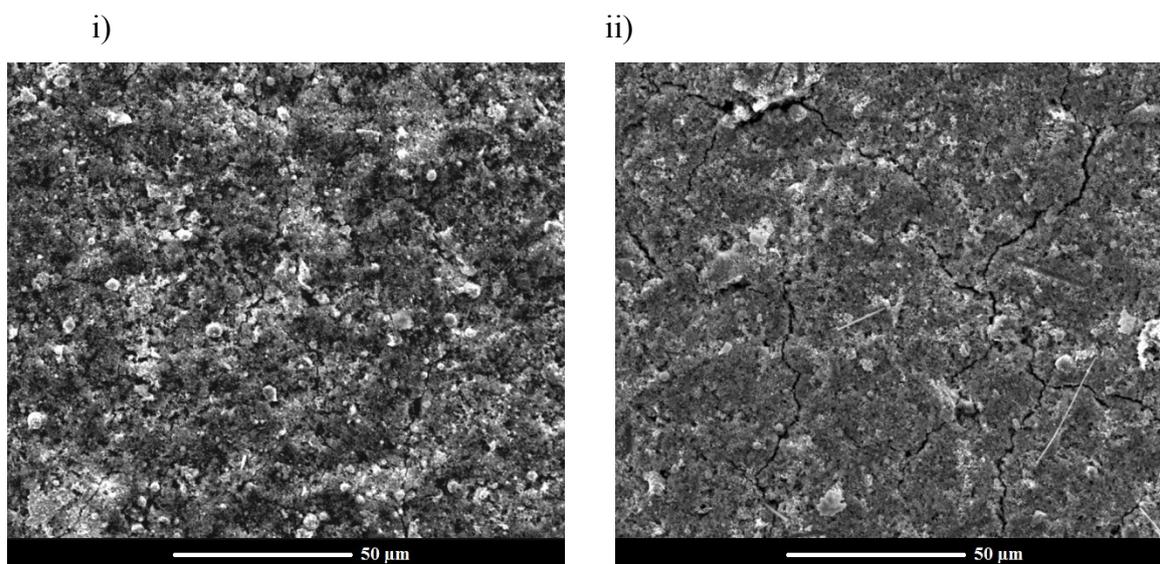


Figure 87 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une électrode de silicium à base de pFA 66k en formulation (Si+C+LP)_{SPEX} i) avant cyclage et ii) en fin de charge au 50^{ème} cycle après lavage au DMC.

Comme pour le PAA précédemment, nous nous sommes intéressés au devenir du pFA lors de son broyage au SPEX. Cet aspect sera développé dans la partie suivante.

Caractérisations de la dégradation du pFA au SPEX

Comme pour le PAA, nous avons procédé au broyage du pFA 12k et 66k dans une cellule au SPEX pour tenter de déterminer si cette étape induisait une dégradation du polymère. Les polymères ont donc été solubilisés dans de l'eau distillée puis broyés 30 minutes au SPEX à une fréquence de 50 Hz. Les solutions obtenues ont été lyophilisées puis les polymères ont été caractérisés par RMN ^1H , par IRTF, ATG et SEC-MALS. L'analyse RMN ^1H dans l'eau montre dans le cas des polymères broyés un léger élargissement du signal à 3,4 ppm. Ce phénomène peut être expliqué comme dans le cas du PAA précédemment décrit, par une augmentation du nombre d'environnements chimiques du proton (Figure 88). Comme pour le PAA, l'IRTF ne permet pas de détecter de modifications des fonctions chimiques portées par les polymères. En effet, les bandes du carbonyle restent présentes (Figure 89). L'analyse thermogravimétrique montre pour les échantillons de pFA 12k SPEX et pFA 66k SPEX une première perte de masse plus importante que le pFA non broyé (Figure 90, Tableau 25). Cette première perte de masse est associée à la perte d'eau adsorbée sur l'échantillon ainsi qu'à une première étape de décarboxylation. L'analyse par spectrométrie de masse des fragments de décomposition du polymère confirme les pertes d'eau ainsi que la perte de CO et CO₂ à partir de 120 °C dans le cas des matériaux broyés. Le broyage du pFA 12k et 66k induit, comme dans le cas du PAA, une diminution de la température de début de dégradation, significative d'une diminution de la stabilité thermique de ce matériau. Enfin, la chromatographie d'exclusion stérique montre un décalage des pics d'éluion des polymères broyés vers un temps d'éluion plus élevé, significatif d'une diminution de la longueur moyenne des chaînes polymériques (Figure 91). Le Tableau 26 regroupe les différentes valeurs de masse molaire moyenne en nombre, en masse ainsi que la polydispersité des polymères. Les valeurs de masse moyenne en nombre nous indiquent que comme pour le PAA, le polymère ayant les chaînes les plus longues est le plus dégradé. En effet, le pFA 66k voit son \bar{M}_n diminuer de 65,8 à 9,72 kg.mol⁻¹ alors que le pFA 12k est réduit de 8,5 à 6,46 kg.mol⁻¹.

Chapitre 3

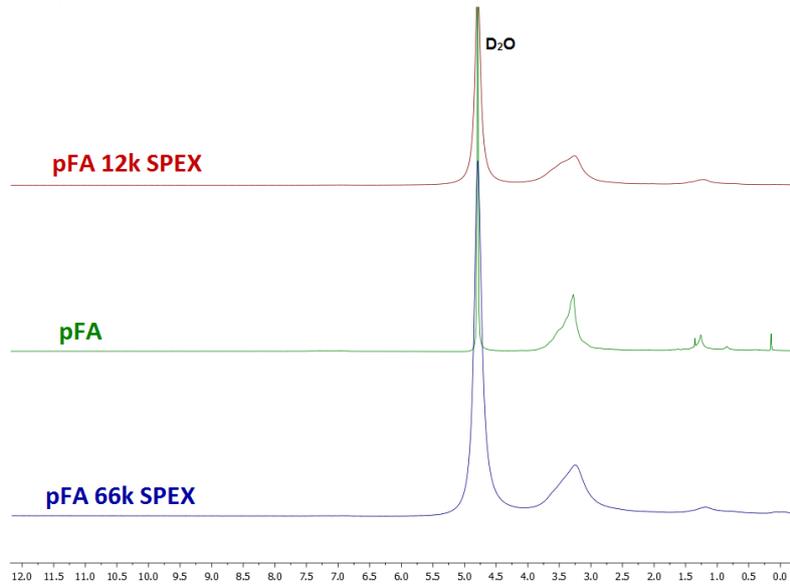


Figure 88 : Spectres RMN ^1H du pFA 12k SPEX, du pFA et du pFA 66k SPEX dans D_2O

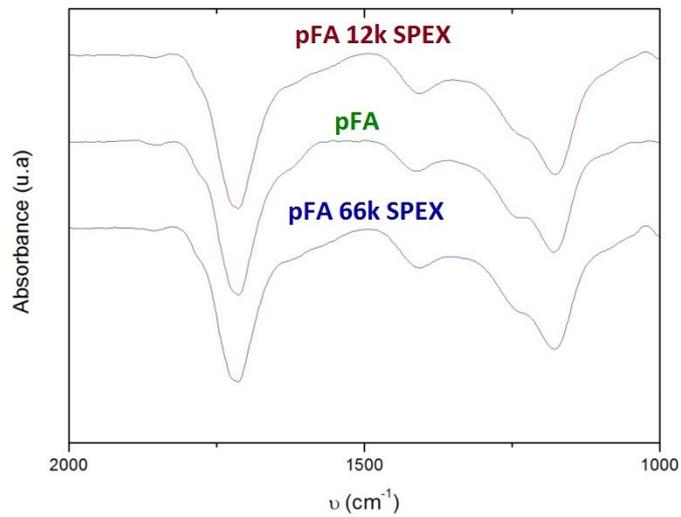


Figure 89 : Spectre IR ATR du pFA 12k SPEX, du pFA et du pFA 66k SPEX

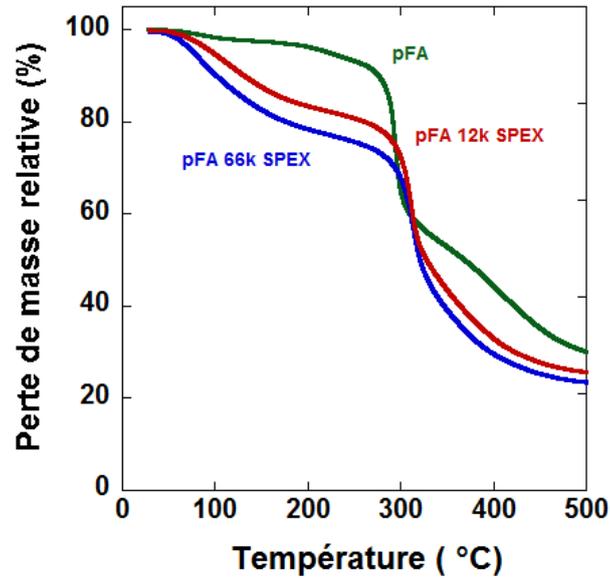


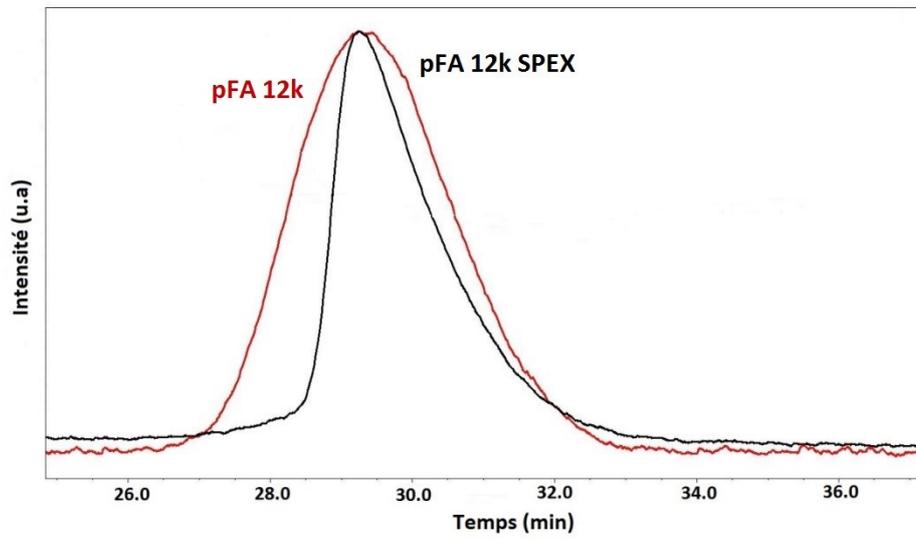
Figure 90 : Analyses thermogravimétriques montrant le profil de dégradation i) du pFA 12k SPEX, ii) du pFA 66k et iii) du pFA 66k SPEX sous argon à 5 °C/min.

Tableau 25 : Résumé des températures de début de dégradation et des valeurs de pertes de masse du pFA avant et après broyage.

Matériau	Perte 1 (%)	T2 (°C)	Perte 2 (%)	T3 (°C)	Perte 3 (%)
pFA	2,38	233,5	44,54	347.8	23,63
pFA 12k SPEX	17,82	229,1	56,91	-	-
pFA 66k SPEX	22,53	230,7	54,40	-	-

Nous venons de voir que l'augmentation de la masse molaire moyenne du pFA utilisé comme liant ne permet pas d'obtenir des électrodes à base de silicium performantes, probablement du fait de sa dégradation lors de l'étape de broyage. Comme lors du chapitre 2, il est possible de formuler l'électrode sans broyer le liant, de manière à éviter les dégradations causées par le broyage SPEX que nous venons de caractériser.

i)



ii)

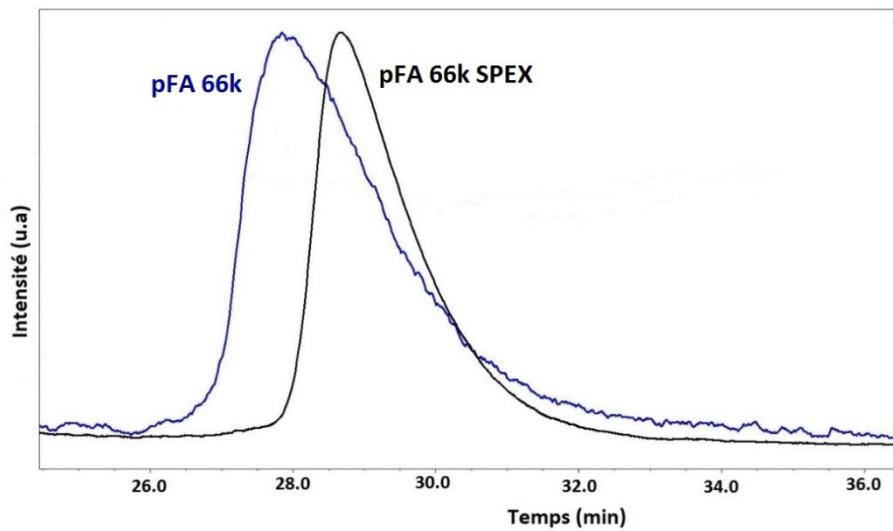


Figure 91 : Comparaison des masses molaires moyennes i) des pFA 12k et 12k SPEX et ii) des pFA 66k et 66k SPEX par chromatographie d'exclusion stérique équipée d'un détecteur d'indice de réfraction.

Tableau 26 : Masses molaires moyennes en masse, en nombre et polydispersités des pFA 12k et 66k avant et après broyage.

	Synthétisé			Broyé		
	\bar{M}_w mesuré (kg.mol ⁻¹)	\bar{M}_n mesuré (kg.mol ⁻¹)	Polydispersité (%)	\bar{M}_w mesuré (kg.mol ⁻¹)	\bar{M}_n mesuré (kg.mol ⁻¹)	Polydispersité (%)
pFA 12k	12,6	8,5	1,48	11,7	6,46	1,81
pFA 66k	66,3	65,8	1,01	17,5	9,72	1,80

Chapitre 3 – II – 2) Formulation $[(Si+C)_{SPEX} + LP]_{MAG}$

La formulation développée dans le chapitre précédent a donc été appliquée dans le cas du pFA 66k dans le but d'évaluer ses performances et d'améliorer la cyclabilité des électrodes de silicium à base de ce polymère. Le Tableau 27 regroupe les différentes caractéristiques de l'électrode. Il est intéressant de noter que la porosité estimée est de l'ordre de 80 %, contre 60 % pour la formulation (Si+C+LP)_{SPEX}.

Les différentes caractérisations électrochimiques effectuées sont représentées dans la Figure 92 et les principaux résultats sont reportés dans le Tableau 28. Comme pour le PAA 450k précédemment, l'utilisation de la nouvelle formulation $[(Si+C)_{SPEX} + LP]_{MAG}$ permet une augmentation significative de l'efficacité coulombique au premier cycle, avec une valeur de 82 % (Figure 92, i) et Tableau 28) alors qu'elle n'était que de 47 % pour la formulation classique (Si+C+LP)_{SPEX}. La valeur de la première charge de 3000 mAh.g⁻¹ se rapproche de la valeur théorique du silicium (3579 mAh.g⁻¹), signe que le liant permet le maintien du réseau Si-C-LP. La cellule subit cependant une chute rapide de rétention de capacité tout en restant bien supérieure aux essais précédents avec 27 % de capacité restante à 50 cycles contre 2 et 3 % précédemment (Figure 92, ii) et Tableau 28). Cette perte de capacité peut être attribuée à la taille toujours modeste de 66 kg.mol⁻¹ du pFA 66k.

Tableau 27 : Caractéristiques de l'électrode à base de pFA 66k en formulation $[(Si^+)_{SPEX} + LP]_{MAG}$.

$[(Si^+)_{SPEX} + LP]_{MAG}$	pFA 66k
Epaisseur d'électrode (μm)	56
Porosité d'électrode (%)	80
Masse de silicium ($\text{mg}\cdot\text{cm}^{-2}$)	1,26

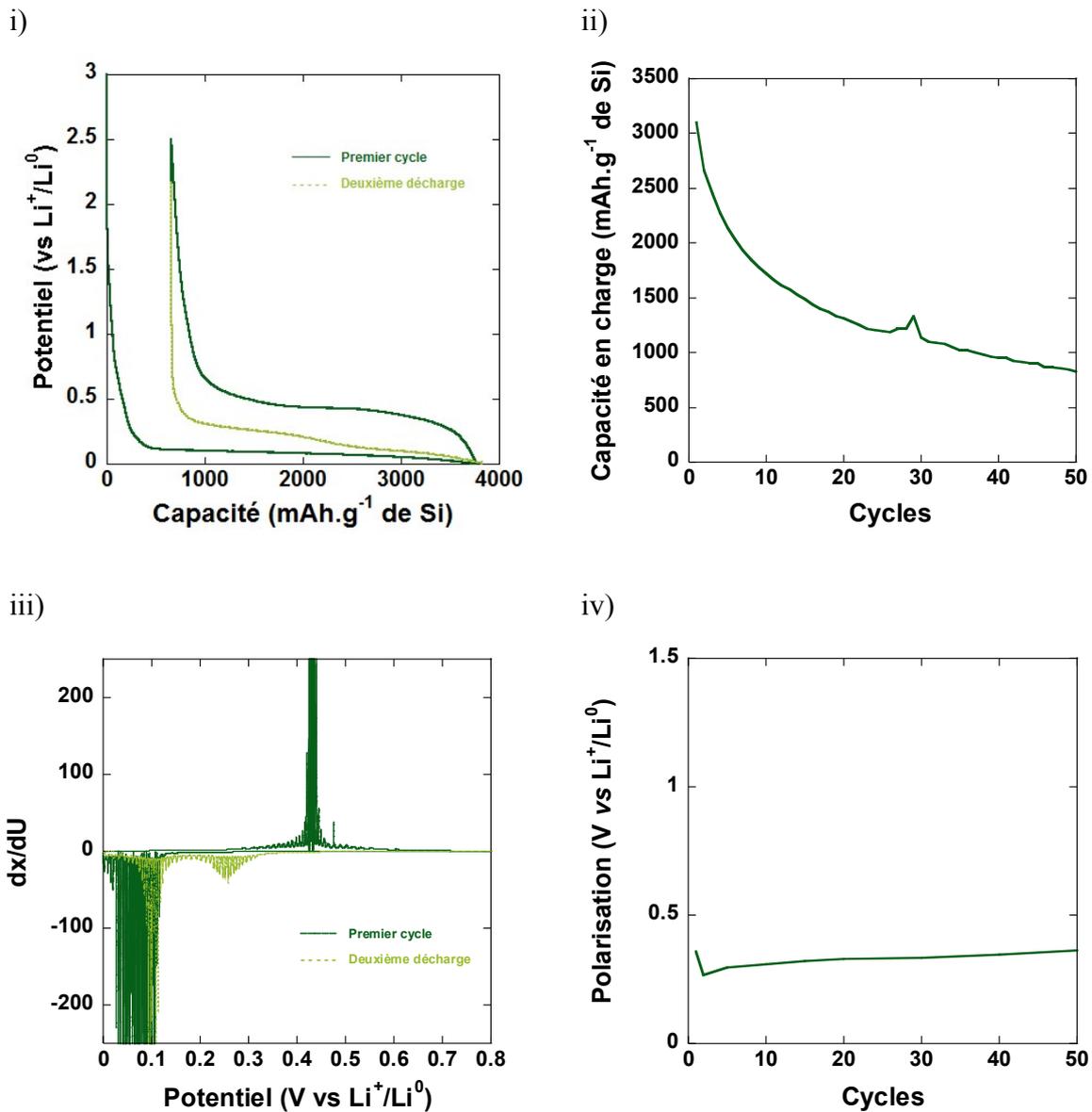


Figure 92 : i) Premier cycle et deuxième décharge galvanostatique, ii) rétention de capacité, iii) dérivée de la courbe galvanostatique du premier cycle et de la deuxième décharge et iv) évolution de la polarisation d'une électrode de silicium à base de pFA 66k en formulation $[(Si^+)_{SPEX} + LP]_{MAG}$ vs Li^0 .

Chapitre 3

Tableau 28 : Résultats électrochimiques d'une électrode de Si à base de pFA 66k en formulation $[(Si+C)_{SPEX}+LP]_{MAG}$. A titre de comparaison, les résultats du pFA 66k $(Si+C+LP)_{SPEX}$ sont rappelés.

	pFA 66k $[(Si+C)_{SPEX} + LP]_{MAG}$	pFA 66k $(Si+C+LP)_{SPEX}$
Courant (mA.g⁻¹ de Si)	95	95
1^{ère} charge (mAh.g⁻¹)	3103	1997
50^{ème} charge (mAh.g⁻¹)	830	58
50^{ème} charge / 1^{ère} charge (%)	27	3
1^{ère} EC (%)	82	47
EC moyenne (%)	97	100
Polarisation		
1^{er} cycle / 50^{ème} cycle (V)	0,36/0,36	0,32/1,15

La Figure 93 regroupe les clichés en microscopie électronique à balayage d'une électrode avant cyclage formulée à partir de pFA 66k en formulation $[(Si+C)_{SPEX} + LP]_{MAG}$ ainsi que d'une électrode de la même formulation en fin de charge après 50 cycles, lavée au DMC. L'électrode avant cyclage présente une texturation avec une porosité visiblement plus élevée que les électrodes utilisant la formulation classique $(Si+C+LP)_{SPEX}$, ce qui coïncide avec la valeur de porosité de l'ordre de 80 % contre 60 % précédemment. L'électrode cyclée présente une couche de passivation bien visible sur sa surface mais qui ne supprime pas complètement son caractère poreux. La conservation de cette structuration en surface est probablement à l'origine du maintien de la valeur de polarisation initiale au long du cyclage. La SEI n'est dans ce cas pas bloquante pour les cations Li^+ . Cette augmentation d'épaisseur de la SEI n'est donc pas préjudiciable pour le cyclage électrochimique dans ce cas. Une analyse EDX a été effectuée sur ces deux électrodes et montre une répartition homogène des différents éléments (cf Figures 98 et 99 en annexe).

La combinaison de plusieurs effets tels que l'augmentation de la masse molaire moyenne du polymère ainsi que l'utilisation d'une formulation ne dégradant pas le liant polymère nous a permis d'améliorer les performances du pFA. Un gain de capacité de l'ordre de 800 mAh.g⁻¹ à 50 cycles, correspondant à une augmentation de 2 à 27 % de rétention de capacité a pu ainsi être mesurée.

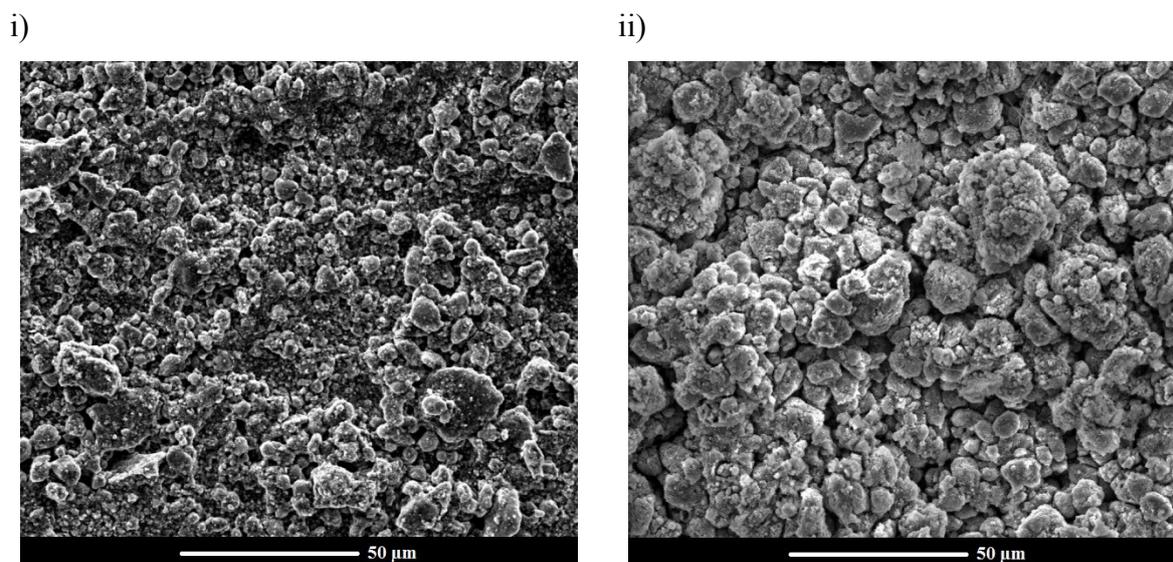


Figure 93 : Clichés de microscopie électronique à balayage d'une électrode de silicium à base de pFA 66k en formulation $[(Si+C)_{SPEX} + LP]_{MAG}$ i) avant cyclage et ii) en fin de 50^{ème} charge après lavage au DMC.

Bien que ce polymère ne soit pas efficient en l'état, des améliorations peuvent encore être réalisées sur l'augmentation de la masse molaire moyenne, de l'ordre de $450 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ comme pour l'optimum du PAA. Une réticulation visant à augmenter la masse molaire moyenne du polymère est également envisageable.

Conclusions

Nous avons dans ce chapitre décrit la synthèse en trois étapes d'un polymère n'ayant à ce jour jamais été testé en tant que liant pour batterie dans la littérature. Ce polymère a été synthétisé avec deux masses molaires moyennes différentes et a été testé en tant que liant polymère pour électrode à base de silicium en utilisant deux formulations : i) la formulation $(Si+C+LP)_{SPEX}$ et ii) la formulation $[(Si+C)+LP]_{MAG}$.

La première formulation nécessitant un broyage énergétique du polymère provoque une dégradation de celui-ci et n'a pas permis de maintenir de bonnes rétentions de capacité au cours du cyclage malgré une augmentation de la masse molaire du polymère.

Chapitre 3

La seconde formulation nous a permis d'obtenir des rétentions de capacités modestes mais encourageantes avec ce polymère qui nécessite encore une optimisation, notamment sur sa masse molaire moyenne.

La combinaison des deux paramètres que sont la masse molaire moyenne et la formulation [(Si+C)_{SPEX+LP}]_{MAG} permettent un maintien de la structure du liant et une bonne efficacité de l'électrode à base de silicium en batterie.

Une voie d'optimisation reste encore possible en augmentant la masse molaire moyenne du polymère au-delà de 66 kg.mol⁻¹. Han et al.³³³ a réalisé une autre approche en réticulant le PAA avec un poly(carbodiimide) permettant ainsi de former un réseau 3D et dans leur cas, d'augmenter d'environ 200 mAh.g⁻¹ les capacités d'électrodes à base de Si:Gr par rapport aux électrodes n'employant que le PAA seul.

Annexes

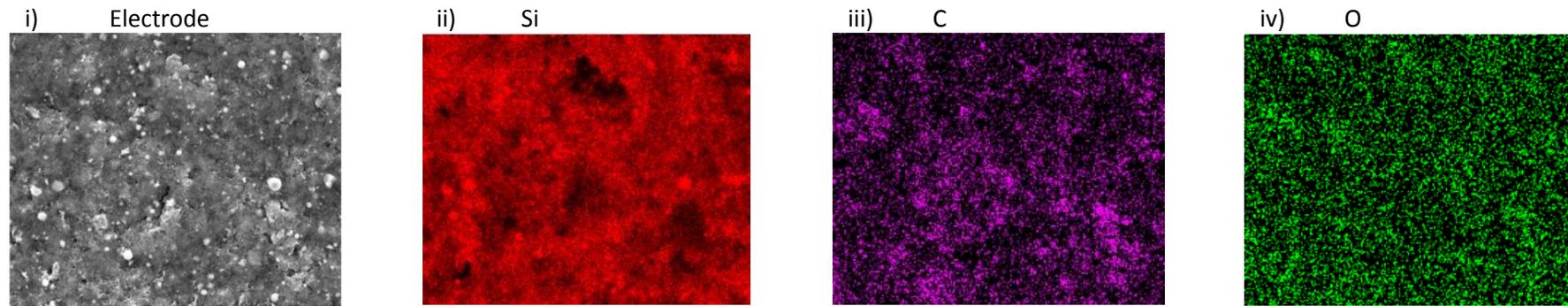


Figure 94 : Clichés i) MEB d'une électrode de Si à base de pFA 12k en formulation $(Si+C+LP)_{SPEx}$ avant cyclage et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C et iv) O.

Chapitre 3 - Annexes

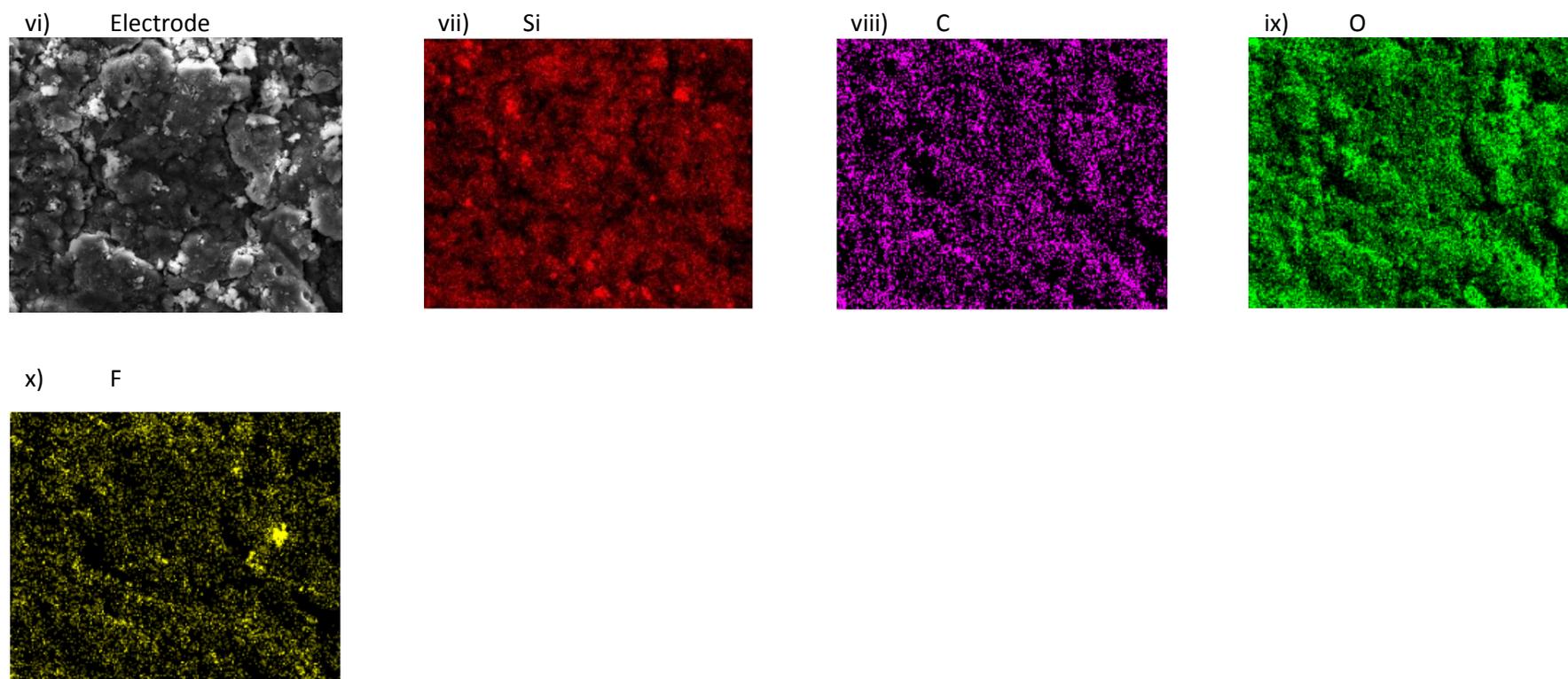


Figure 95 : Clichés i) MEB d'une électrode de Si à base de pFA 12k en formulation $(Si+C+LP)_{SPEX}$ en fin de 50^{ème} charge après lavage au DMC et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C, iv) O et v) F.

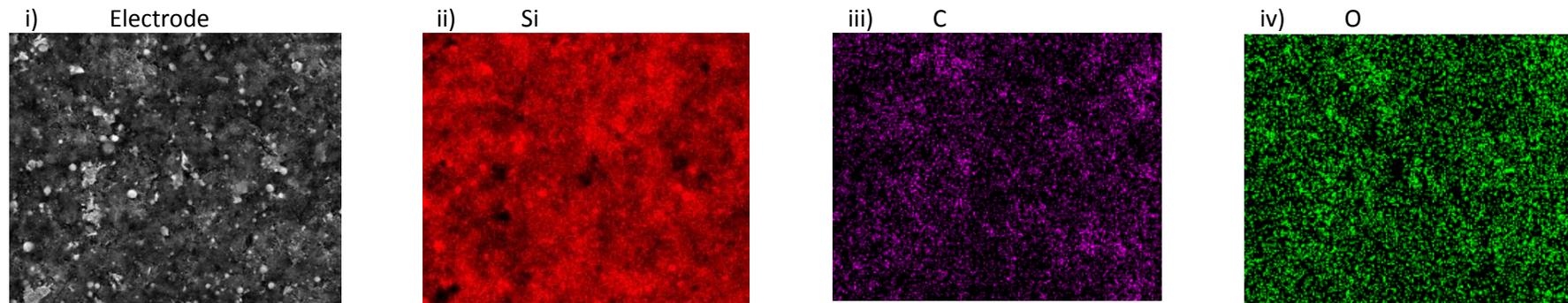


Figure 96 : Clichés i) MEB d'une électrode de Si à base de pFA 66k en formulation $(Si+C+LP)_{SPEX}$ avant cyclage et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C et iv) O.

Chapitre 3 - Annexes

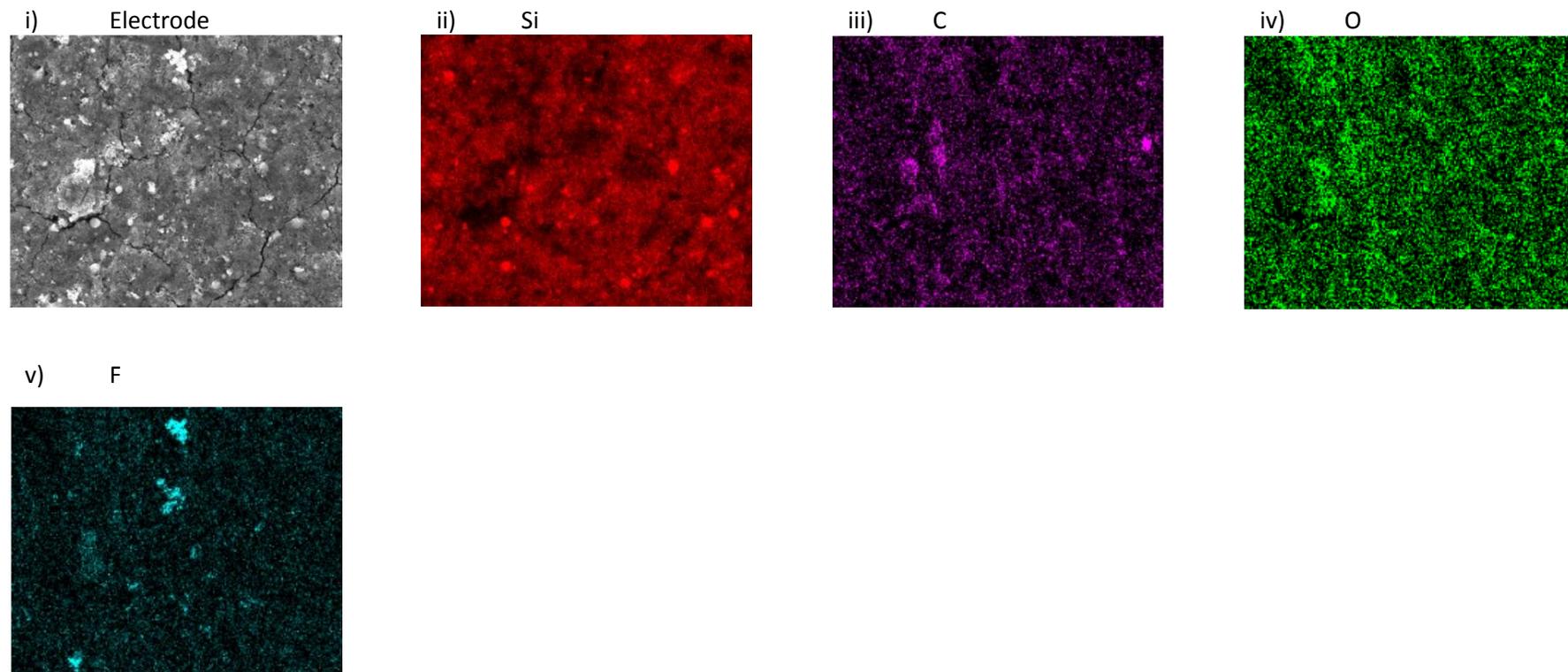


Figure 97 : Clichés i) MEB d'une électrode de Si à base de pFA 66k en formulation (Si+C+LP)_{SPEX} en fin de 50^{ème} charge après lavage au DMC et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C, iv) O et v) F.

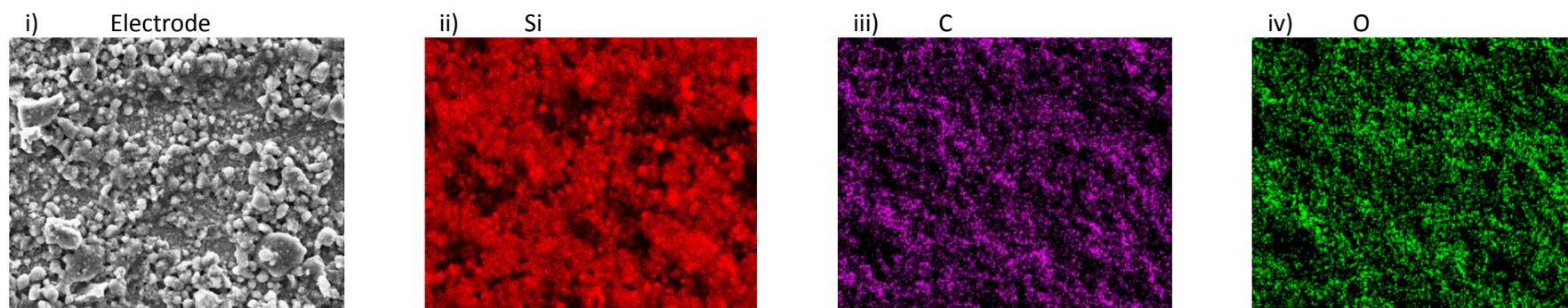


Figure 98 : Clichés i) MEB d'une électrode de Si à base de pFA 66k en formulation $[(Si+C)_{SPEX+LP}]_{MAG}$ avant cyclage et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C et iv) O.

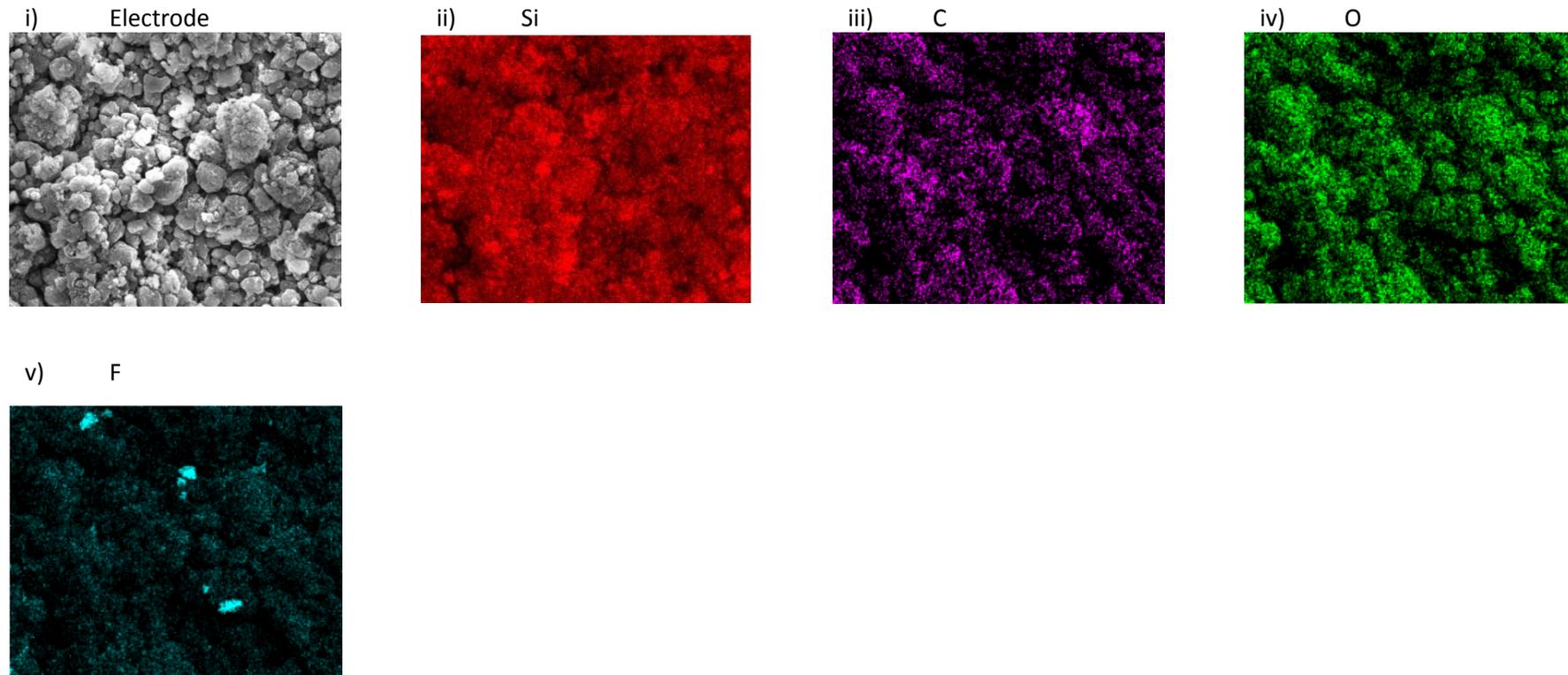


Figure 99 : Clichés i) MEB d'une électrode de Si à base de pFA 66k en formulation $[(Si+C)_{SPEX+LP}]_{MAG}$ en fin de 50^{ème} charge après lavage au DMC et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C, iv) O et v) F.

CHAPITRE 4 – EXTENSION DE
NOTRE ETUDE A D'AUTRES
MATERIAUX ACTIFS : TiS_nS_b
ET AU COMPOSITE SILICIUM-
GRAPHITE

Chapitre 4 – I : Etude de la formulation du composé TiSnSb

Chapitre 4 – I – 1) Etat de l'art

Avec des capacités spécifiques massique et volumique théoriques de 580 mAh.g^{-1} et de 4070 mAh.cm^{-3} , TiSnSb est un matériau prometteur avec une stabilité électrochimique sur plusieurs centaines de cycles^{280,443}. Ce matériau est néanmoins soumis à de fortes expansions volumiques lors de l'étape de lithiation²⁸¹.

Comme pour le silicium, il a été montré que des paramètres tels que la composition de l'électrolyte, la valeur du courant, la porosité, le grammage ou encore la nature du liant polymère avaient un impact significatif sur la capacité délivrée par la cellule électrochimique ainsi que sur ses rétentions de capacités^{283,285}. Les études montrent que les additifs de type VC et FEC ajoutés à l'électrolyte améliorent grandement la rétention de capacité pour ce matériau. Une première étude de Marino *et al.*²⁸³ en 2012 met en avant une capacité supérieure à 550 mAh.g^{-1} pendant plus de 240 cycles à un régime de 4C avec un électrolyte contenant du LiPF_6 (1M) et 1 % en volume de VC dans un mélange EC-PC-DMC (1:1:3) pour une électrode de TiSnSb utilisant comme liant polymère la CMC à un pH neutre. Wilhelm *et al.*⁴⁴⁴ montrent que la seule modification de l'électrolyte, consistant en un remplacement de l'additif (VC, 1 % en volume) par le couple VC:FEC (2 % : 10 % en volume), permet le maintien d'environ 400 mAh.g^{-1} pendant plus de 400 cycles.

En parallèle, une étude concernant l'influence du liant polymère a été réalisée. Dans cette étude, Wilhelm *et al.*²⁸⁵ étudient l'efficacité relative d'électrodes à base de TiSnSb en utilisant l'amylopectine, proposée initialement par Murase *et al.*³³⁷, un PAA greffé CMC proposé par Koo *et al.*³²⁶, une CMC-Na à pH neutre ainsi qu'une CMC acidifiée à pH 3 grâce à un milieu tampon comme proposé par Mazouzi *et al.*³²³. Cette étude met en avant les meilleures rétentions de capacités des électrodes qui utilisent la CMC-Na à pH neutre comme liant. Bien que plus performants que la CMC-Na dans des électrodes à base de silicium, les autres liants polymères testés dans cette étude ne permettent pas d'améliorer la durée de vie des

électrodes à base de TiSnSb. Pour un grammage d'environ 2 mg de TiSnSb, la cellule utilisant la CMC-Na possède une durée de vie de 150 cycles, contre environ 120 pour la CMC à pH 3 et le PAA réticulé CMC et 80 pour l'amylopectine. Ces performances de liants polymères ne suivent pas la tendance de ceux observés avec le silicium comme matière active, ce qui peut être expliqué par la surface des particules de TiSnSb plus complexe lors du mécanisme de conversion. Des études restent donc à mener pour éclaircir les interactions TiSnSb-LP, les mécanismes impliqués dans ces interactions et ainsi guider l'expérimentateur dans le choix du LP à privilégier.

Nous avons souhaité déterminer si l'utilisation du PAA en tant que liant, en substitution de la CMC, en formulation usuelle (TiSnSb+C+LP)_{SPEX} améliorerait le cyclage électrochimique de TiSnSb et si l'amélioration des rétentions de capacité due à la formulation [(Si+C)_{SPEX}+LP]_{MAG} était transposable à TiSnSb.

Chapitre 4 – I – 2) Influences du liant et de la formulation sur les performances d'électrodes à base de TiSnSb

Le matériau TiSnSb utilisé lors de cette étude a été synthétisé par l'équipe de Laure Monconduit à Montpellier par broyage à billes. Les conditions de synthèse ont été optimisées précédemment⁴⁴⁵. Succinctement, 1 g de poudre d'un mélange de Ti, Sn et Sb (en stœchiométrie 1,1:1:1) sont broyés dans une jarre de 50 cm³ avec 6 billes de 5 g chacune dans un broyeur planétaire pendant 24 heures. Le produit est caractérisé par des agrégats mesurant entre 0,5 et 1 µm et présente des traces d'impuretés sous la forme de SnSb et de Sn. Les DRX montrent que TiSnSb cristallise dans un système orthorombique et un groupe d'espace Fddd.

Comme démontré par Wilhelm *et al.*, l'efficacité relative des liants polymères pour le silicium n'est pas strictement transposable à TiSnSb. Dans cette optique, nous avons formulé des encres d'électrodes en utilisant le PAA 450k en formulation (TiSnSb+C+LP)_{SPEX} et [(TiSnSb+C)_{SPEX}+LP]_{MAG} dans l'optique de comparer leurs performances à celles d'une cellule utilisant de la CMC-Na. Le film d'électrode utilisant la CMC-Na a été formulé suivant le rapport massique 70-9-9-12 (TiSnSb-VGCF-Cc₆₅-CMC) avec une CMC-Na caractérisée par une $\bar{M}_w = 250k$ (valeur indicative commerciale) et une formulation (TiSnSb+C+LP)_{SPEX}. Bien

que légèrement différente de notre rapport massique de 70-15-15 (TiSnSb-Cc₆₅-LP), nous estimons les résultats issus de ces formulations comparables.

Des tests électrochimiques en demi-cellule ont ainsi été réalisés pour déterminer l'influence de la substitution de la CMC-Na par du PAA ainsi que l'influence de la modification de la formulation (TiSnSb+C+LP)_{SPEX} pour la formulation [(TiSnSb+C)_{SPEX}+LP]_{MAG}. Les différents cyclages ont été effectués en pile bouton à 20 °C, avec un séparateur en fibre de verre (Whatman), un électrolyte commercial LP30 (1M LiPF₆ dans un mélange 1:1 en masse EC + DMC) contenant du FEC en additif (10 % en masse) et du lithium métallique comme électrode négative. Un régime de 1 lithium en 10 heures (noté **C/10**, équivalent à un courant de 9,3 mA.g⁻¹) a été appliqué pour la première décharge et un régime de 4 lithiums en 1 heure pour le reste du cyclage (noté **4C**, et équivalent à 370 mA.g⁻¹) sur une fenêtre de potentiel comprise entre 2 V et 0 V. Les caractéristiques des électrodes à base de TiSnSb sont détaillées dans le Tableau 29, les résultats électrochimiques de ces cyclages sont présentés dans la Figure 100 et résumés dans le Tableau 30.

Contrairement au silicium avec le PAA, le changement de la formulation (TiSnSb+C+LP)_{SPEX} vers la formulation [(TiSnSb+C)_{SPEX}+LP]_{MAG} n'induit pas d'augmentation de la porosité. Une porosité supérieure est cependant constatée dans le cas d'électrode utilisant la CMC en tant que liant polymère (75 % contre 60 %, Tableau 29), phénomène attribué à la différence de pH des encres à base de CMC et de PAA.

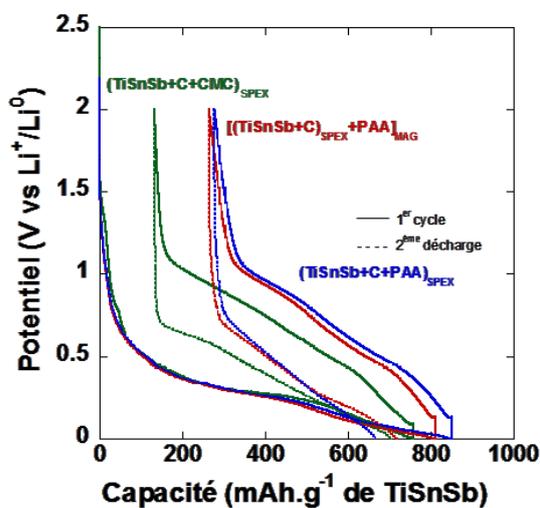
Tableau 29 : Caractéristiques des électrodes à base de PAA 450k et CMC 250k en formulation (TiSnSb+C+LP)_{SPEX} et [(TiSnSb+C)_{SPEX}+LP]_{MAG}.

CMC 250k	(TiSnSb+C+CMC) _{SPEX}	PAA 450k	(TiSnSb+C+PAA) _{SPEX}	[(TiSnSb+C) _{SPEX} +LP] _{MAG}
Porosité d'électrode (%)	75	Porosité d'électrode (%)	60	60
Masse de silicium (mg.cm⁻²)	1,99	Masse de TiSnSb (mg)	1,40	1,89

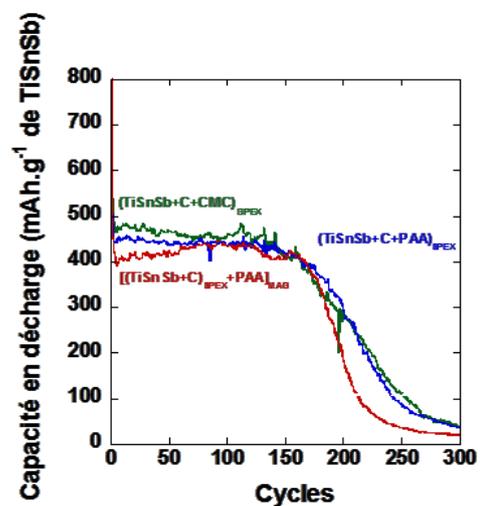
L'analyse du premier cycle du cyclage de ces différentes cellules montre des valeurs de capacités en charge de même ordre de grandeur, entre 593 et 547 mAh.g⁻¹, avec une légère supériorité pour les formulations usuelles au SPEX (593 et 574 mAh.g⁻¹ respectivement pour la CMC et le PAA) par rapport à la formulation développée dans le deuxième chapitre de ce manuscrit (547 mAh.g⁻¹) (Tableau 30). Cette légère supériorité observée dans le cas de la CMC est corrélée avec une EC au premier cycle supérieure par rapport aux cellules utilisant le PAA (82 % dans le cas de la CMC contre 68 % pour le PAA dans les deux cas) et une valeur de polarisation plus faible (0,47 V pour la CMC contre 0,73 et 0,68 V respectivement pour le PAA en formulation usuelle SPEX et développée dans le Chapitre 2).

Malgré l'importante expansion volumique intervenant lors de la réaction de conversion de TiSnSb lors du cyclage, les capacités délivrées restent très stables jusqu'à ce qu'une diminution soudaine et significative apparaisse. Ainsi, des EC supérieures à 99,5 % sont maintenues sur un nombre de cycles conséquent, de même qu'une faible valeur de polarisation, comprise entre 0,43 et 0,47 V selon la formulation. La durée de vie maximale d'une cellule correspond au nombre de cycles pour lequel la capacité est supérieure à 80 % de sa capacité initiale. Les durées de vie respectives des cellules (TiSnSb+C+CMC)_{SPEX}, (TiSnSb+C+PAA)_{SPEX} et [(TiSnSb+C)_{SPEX}+PAA]_{MAG} sont estimées à 144, 165 et 177 cycles. L'écart entre ces différentes valeurs étant faible au vu des plusieurs centaines de cycles de stabilité obtenues dans d'autres études, il apparaît à la fois que le PAA en remplacement de la CMC et que la nouvelle formulation développée dans ce manuscrit ne permettent pas d'améliorer la durée de vie d'une électrode à base de TiSnSb.

i)



ii)



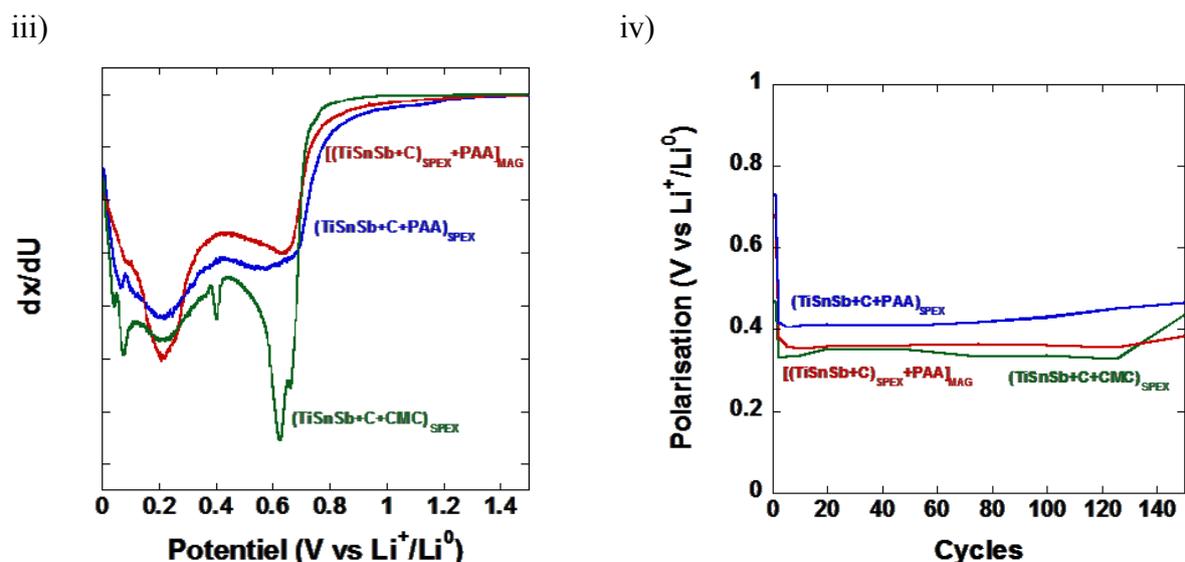


Figure 100 : i) Premier cycle et deuxième décharge galvanostatique, ii) rétention de capacité, iii) dérivée de la courbe galvanostatique de la deuxième décharge et iv) évolution de la polarisation d'une électrode de TiSnSb à base de PAA 450k et CMC 250k en formulation $(Si+C+LP)_{SPEX}$ et à base de PAA 450k en formulation $[(TiSnSb+C)_{SPEX} + LP]_{MAG}$ vs Li^0 .

Tableau 30 : Résultats électrochimiques des électrodes à base de PAA 450k et CMC 250k en formulation $(TiSnSb+C+LP)_{SPEX}$ et $[(TiSnSb+C)_{SPEX} + LP]_{MAG}$.

TiSnSb	$(TiSnSb+C+CMC)_{SPEX}$	$(TiSnSb+C+PAA)_{SPEX}$	$[(TiSnSb+C)_{SPEX} + PAA]_{MAG}$
Courant (mA.g⁻¹ de TiSnSb)	9,3 puis 370	9,3 puis 370	9,3 puis 370
1^{ère} charge (mAh.g⁻¹)	535	488	445
150^{ème} charge (mAh.g⁻¹)	464	443	406
150^{ème} charge / 1^{ère} charge (%)	87	91	91
1^{ère} EC (%)	82	68	68
EC moyenne (%)	>99	>99	>99
Polarisation			
1^{er} cycle / 150^{ème} cycle (V)	0,47/0,43	0,73/0,46	0,68/0,47
Durée de vie (>80 % de la capacité initiale)	170	193	176

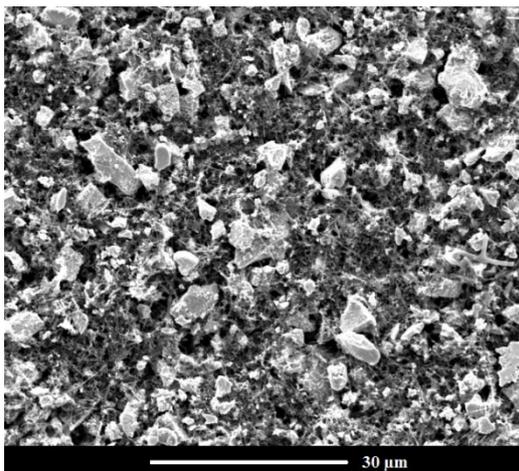
Chapitre 4

Des clichés de microscopie électronique à balayage ont été effectués sur ces différentes électrodes avant cyclage et en fin de 50^{ème} charge après lavage au DMC (Figure 101). L'état de surface des électrodes avant cyclage est relativement différent selon le liant et la formulation utilisés. En effet, bien que la formulation (TiSnSb+C+PAA)_{SPEX} présente une surface homogène, celle-ci présente peu de porosité apparente et de texturation. La formulation [(TiSnSb+C)_{SPEX}+PAA]_{MAG} présente, comme pour le silicium, une surface beaucoup plus structurée avec des chemins de diffusion potentiels et une surface exposée beaucoup plus importants. L'électrode formulée avec la CMC semble présenter un état de surface intermédiaire aux deux autres électrodes. Des analyses EDX ont été réalisées sur l'ensemble de ces échantillons et montrent une répartition des éléments Ti, Sn, Sb, C et O complètement homogène (*cf* Figures 104 à 109 en annexe).

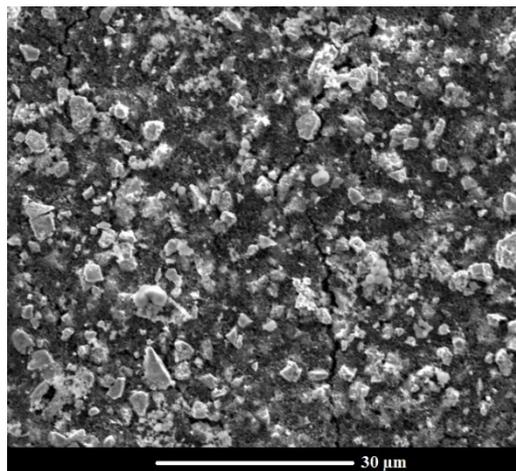
L'analyse en fin de 50^{ème} charge et après lavage au DMC montre dans les 3 cas la présence d'une couche de passivation identifiée comme étant la SEI. Cette couche de passivation est bloquante et vient dans les 3 cas diminuer la porosité apparente ainsi que la surface accessible de l'électrode composite. Ce constat est particulièrement significatif dans le cas de la cellule formulée avec le PAA 450k selon la méthode (TiSnSb+C+LP)_{SPEX}. La porosité apparente en fin de 50^{ème} charge est en corrélation directe avec la porosité apparente initialement observée sur les électrodes avant cyclage. Ainsi, comme dans le cas du silicium, la formulation [(TiSnSb+C)_{SPEX}+LP]_{MAG} présente une porosité apparente accrue par rapport à la formulation usuelle au SPEX.

L'état de surface de la cellule à base de CMC est quant à elle intermédiaire aux deux autres électrodes. Ces observations vont à l'inverse de la porosité estimée à 75 % dans le cas de la CMC et de 60 % dans les cas des cellules utilisant le PAA (Tableau 29). Cette différence peut s'expliquer par la présence d'une porosité occluse plus importante dans les cas des formulations usuelles au SPEX.

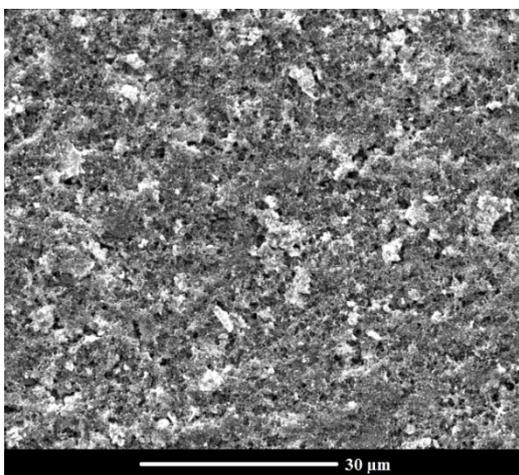
i)



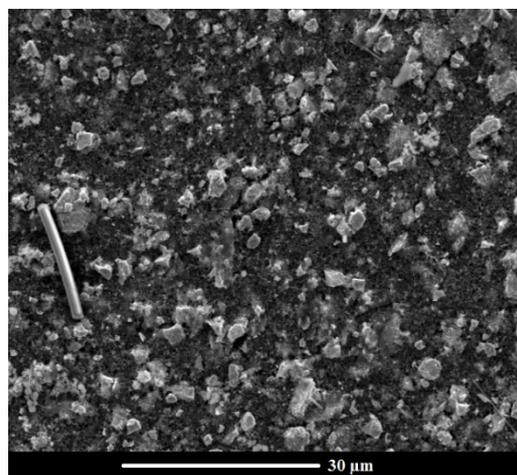
ii)



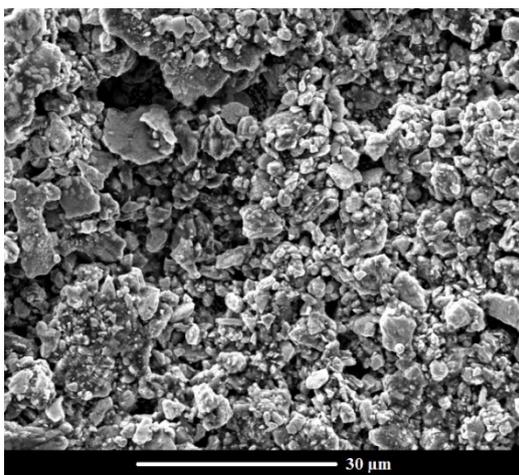
iii)



iv)



v)



vi)

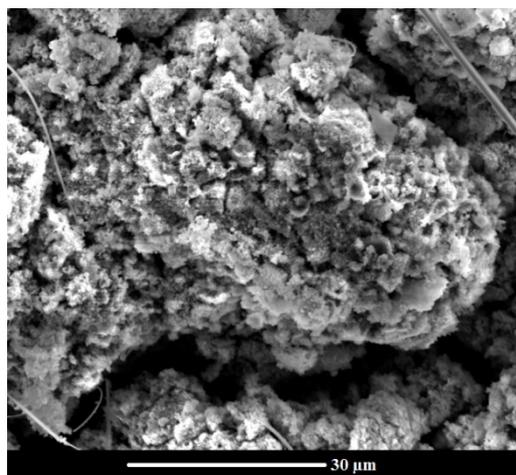


Figure 101 : Clichés de microscopie électronique à balayage des électrodes à base TiSnSb en formulation $(\text{TiSnSb}+\text{C}+\text{CMC})_{\text{SPEX}}$ i) avant cyclage et ii) en fin de 50^{ème} charge après lavage au DMC, d'une électrode en formulation $(\text{TiSnSb}+\text{C}+\text{PAA})_{\text{SPEX}}$ iii) avant cyclage et iv) en fin de 50^{ème} charge après lavage au DMC et d'une électrode en formulation $[(\text{TiSnSb}+\text{C})_{\text{SPEX}}+\text{PAA}]_{\text{MAG}}$ v) avant cyclage et vi) en fin de 50^{ème} charge après lavage au DMC.

Conclusions

Nous avons au cours de cette étude essayé de transposer les améliorations apportées aux électrodes à base de silicium à celles à base de TiSnSb grâce au mode de formulation et au broyage du liant polymère. Les caractérisations électrochimiques indiquent une légère amélioration de la durée de vie de la cellule qui reste néanmoins peu significative.

Ceci démontre une nouvelle fois que la performance électrochimique d'une électrode composite est dépendante de nombreux paramètres (tels que la nature, la taille, la morphologie et la surface de la MA, la nature du solvant et du sel d'électrolyte, la fenêtre de potentiel utilisée, le régime de cyclage, *etc* ...) et qu'une étape d'optimisation reste à effectuer à chaque changement d'un de ces paramètres.

Chapitre 4 – II : Cas du composite silicium-graphite

Chapitre 4 – II – 1) Etat de l'art

L'utilisation d'un composite Si-Graphite permet de combiner la forte capacité du silicium et la très bonne stabilité du graphite au sein d'une même électrode négative. La combinaison d'un certain pourcentage massique de graphite et de silicium permet ainsi d'augmenter significativement la capacité fournie par l'électrode de graphite tout en limitant les problèmes dus à l'expansion volumique liée à l'utilisation du Si. En effet, le silicium présent en faible proportion provoquera de moindres déformations et déconnexions des particules, surtout lorsque la quantité de graphite, qui agit comme un lubrifiant, est élevée⁴⁴⁶.

Cette stratégie a déjà été mise en œuvre à différentes occasions afin d'améliorer les performances des électrodes négatives. Wilson et Dahn, en 1995, sont les premiers à mettre en place ce procédé⁴⁴⁷. Du silicium nanodispersé dans une structure de carbone a été obtenu par dépôt chimique en phase vapeur. En réussissant à disperser jusqu'à 11 % de silicium dans les zones amorphes du graphite, Wilson et Dahn améliorent la capacité de l'électrode négative

jusqu'à 500 mAh.g⁻¹ (de composite) pendant 35 cycles. La technique de dépôt chimique en phase vapeur ne permettant pas de contrôler la morphologie du carbone et du silicium, d'autres méthodes ont ensuite été mises en place. C'est le cas notamment de l'étude de Li *et al.* qui en 1999 obtiennent une capacité de 1700 mAh.g⁻¹ pendant 10 cycles avec un composite 50:50 constitué de silicium nanométrique et de carbone black mélangés par un broyage au mortier²⁵⁸. Wang et son équipe ont, eux, par broyage mécanique, préparé un composite 20:80 (Si:Gr) permettant de conserver une capacité de 800 mAh.g⁻¹ pendant 20 cycles⁴⁴⁸. Niu et son équipe ont également réussi à préparer un composite grâce à une matrice de graphite sol-gel qui maintient une capacité de 900 mAh.g⁻¹ de composite pendant 25 cycles⁴⁴⁹.

Dimov *et al.*²⁷⁶ établissent ensuite en 2004 la capacité théorique obtenue en fonction du pourcentage massique du silicium dans l'électrode pour des composites allant d'un rapport Si:Gr 90:10 à 10:90. Ils présentent également une « zone de stabilité » de l'électrode définie par le nombre maximal de cations Li⁺ pouvant réagir avec le silicium sans que celui-ci ne subisse une expansion volumique trop importante, cette zone étant limitée à 2 Li⁺ maximum par atome de Si. Ce taux de lithiation est contrôlé par la fenêtre de potentiel utilisée. Dimov montre que la durée de vie est inversement proportionnelle à la capacité fournie par la cellule, qui est elle-même dépendante de la quantité d'ions Li⁺ insérés dans le composite. Ainsi, limiter l'insertion du lithium dans le matériau limite son expansion volumique et la dégradation de l'électrode. Ce groupe parvient ainsi, en limitant la quantité de lithium inséré dans le cas d'un ratio Si:Gr 30:70, à maintenir une capacité de 500 mAh.g⁻¹ pendant 90 cycles.

Quelques groupes ont ensuite investigué différents ratios massiques pour déterminer le ratio seuil permettant un compromis idéal^{450,451}. Le meilleur compromis capacité-durée de vie semble s'établir selon ces études entre 20 et 30 % de silicium dans le composite.

Chapitre 4 – II – 2) Etude de performances de différents ratios

Si:Gr

Lors de cette étude, le graphite utilisé est fourni par IMERYS sous la dénomination de TIMREX® SLP30. Ce matériau est caractérisé par une pureté supérieure à 99,9 %, une surface spécifique de l'ordre de 8 m².g⁻¹ et une taille médiane de particules d'environ 16 µm.

Chapitre 4

L'objectif de cette étude consiste à déterminer quel ratio massique Si:Gr permet d'obtenir des capacités élevées tout en maintenant une bonne stabilité dans la durée. Nous avons pour cela utilisé la formulation $[(\text{Si}+\text{Gr}+\text{C})_{\text{SPEX}+\text{LP}}]_{\text{MAG}}$. Cette étude préliminaire a été réalisée sans optimisation de la durée du broyage et nous avons utilisé le mode opératoire strictement identique à celui utilisé précédemment avec les électrodes de silicium, à savoir : broyage du mélange Si-Gr-Cc₆₅ dans une cellule de broyage SPEX pendant 30 minutes suivi de l'addition du liant polymère (PAA 450k), d'eau distillée et d'un agent dispersant, le Triton X-100. L'ensemble est ensuite mélangé sous agitation magnétique pendant une durée de 2 heures, l'encre est enduite sur un collecteur de courant en cuivre texturé puis séchée à l'air.

Les différents ratios massiques Si:Gr (=MA) testés lors de cette étude sont les suivants : 100:0 ; 80:20 ; 70:30 ; 30:70 ; 20:80 et 0:100. Dans tous les cas, le rapport massique au sein de l'électrode composite reste équivalent à 70 % de MA, 15 % de carbone additif conducteur et 15 % de liant polymère.

L'ensemble des caractéristiques des électrodes obtenues lors de cette étude sont récapitulées dans le Tableau 31. Les résultats électrochimiques, effectués en demi-cellule en pile bouton vs Li⁰ à un régime de 95 mA.h.g⁻¹ de composite sont présentés dans la Figure 120 et récapitulés dans le Tableau 32.

Tableau 31 : Caractéristiques des électrodes composites Si:Gr à base de PAA 450k en formulation $[(\text{Si}+\text{Gr}+\text{C})_{\text{SPEX}+\text{LP}}]_{\text{MAG}}$.

$[(\text{Si}+\text{Gr}+\text{C})_{\text{SPEX}+\text{LP}}]_{\text{MAG}}$	Rapport massique Si:Gr (%)					
PAA 450k	100:0	80:20	70:30	30:70	20:80	0:100
Porosité d'électrode (%)	70	70	70	80	80	70
Masse de matière active (mg.cm⁻²)	1,26	1,26	1,52	1,33	1,15	1,33
Masse de Si (mg)	1,26	1,0	1,06	0,40	0,23	0
Masse de Gr (mg)	0	0,26	0,46	0,93	0,92	1,33

Les caractérisations électrochimiques montrent logiquement des écarts de capacités proportionnels à la quantité de silicium au sein de la MA (Figure 102 - i)). Ainsi, les cellules à

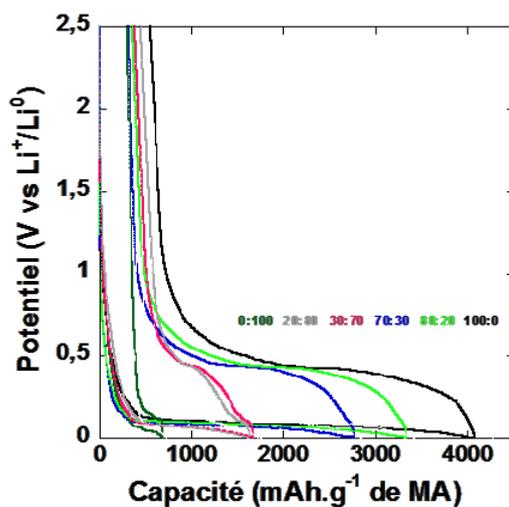
base de composite Si:Gr restituent lors de la première charge respectivement 3520, 2973, 2453, 1281, 1171 et 400 mAh.g⁻¹ de composite. Les contributions respectives du silicium et du graphite sont représentées dans les Figures 102-iii et 102-iv et calculées théoriquement à partir de leur masse relative dans l'électrode. Alors que les électrodes riches en silicium (ratios 100:0, 80:20 et 70:30) subissent une perte de capacité significative et régulière tout au long du cyclage pour atteindre entre 73 et 76 % de rétention de capacité au 50^{ème} cycle (Tableau 32), les électrodes riches en graphite (ratios 30:70, 20:80 et 0:100) bénéficient d'une excellente capacité de rétention. En effet ces électrodes conservent à la fin de la 50^{ème} charge des capacités respectivement de 1168, 1093 et 398 mAh.g⁻¹ de composite, ce qui représente 91, 93 et 98 % de leur capacité en charge initiale et 88, 108 et 107 % de la valeur théorique maximale. La capacité théorique maximale du composite (Tableau 32) est calculée selon les capacités maximales théoriques de chacun des matériaux actifs et pondérée à partir de leur ratio massique au sein de l'électrode. Les valeurs supérieures à 100 % sont expliquées par la contribution du carbone additif conducteur qui a été négligée dans la prise en compte des calculs de masse de MA. Il est également intéressant de remarquer que la présence de silicium modifie significativement la signature de la dérivée du premier cycle ainsi que la valeur de polarisation au cours du cyclage (Figures 102-v et 102-vi). Le silicium est ainsi responsable de l'apparition d'un pic en charge situé à environ 0,42 V et qui correspond à la disparition de la phase Li₁₅Si₄ qui est formée lorsque le silicium est lithié à un potentiel inférieur à 50 mV. Il est également responsable de l'augmentation significative de la polarisation qui augmente de 0,1 V dans le cas d'une électrode à base de graphite à 0,25 V dans le cas d'une électrode composite Si:Gr.

Ces résultats de rétentions de capacité sont d'autant plus intéressants qu'il a été montré que la valeur de capacité maximale utile pour l'électrode négative était estimée à 1200 mAh.g⁻¹ du fait de l'équilibrage nécessaire avec l'électrode positive dans la batterie Li-ion. Ainsi, les deux cellules ayant pour ratio Si:Gr 20:80 et 70:30 conservent une capacité supérieure à 1000 mAh.g⁻¹ sur les 50 premiers cycles. Ce nombre de cycles reste limité au vu de la littérature et des applications industrielles. Il convient néanmoins de rappeler que cette étude a été réalisée sans réelle phase d'optimisation. Ces résultats sont donc améliorables et démontrent l'intérêt du composite en tant que MA pour électrode négative de même que l'efficacité de la formulation [(MA+C)_{SPEX}+LP]_{MAG} dès lors que le silicium entre dans la composition du composite.

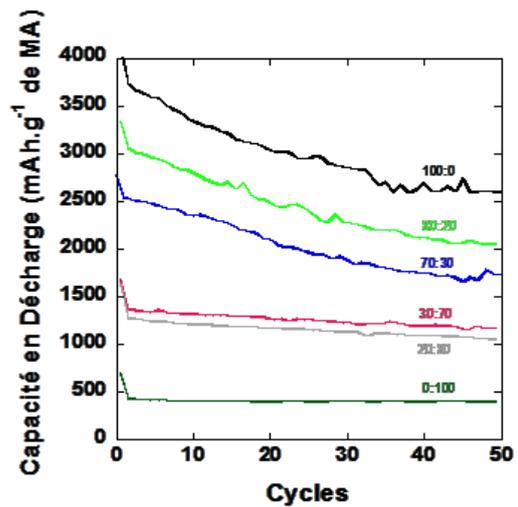
La forte porosité liée à l'absence de calandrage de l'électrode est également un facteur à prendre en compte. Commercialement, la porosité cible d'une électrode négative à base de

graphite est estimée à 45 %. Cette valeur de porosité influence la capacité volumique de l'électrode. Les capacités volumiques en charge au 50^{ème} cycle sont calculées à partir du volume du composite calculé via son épaisseur (sans le collecteur de courant) et le diamètre de l'électrode. Ces valeurs sont récapitulées dans le Tableau 32. Les électrodes ayant un ratio massique 30:70, 20:80 et 0:100 (Si:Gr) présentent ainsi des capacités volumiques de 360, 330 et 173 mAh.cm⁻³. Ces valeurs doivent être ramenées à celles des électrodes commerciales de graphite qui développent des capacités massique et volumique respectivement de 372 mAh.g⁻¹ et 760 mAh.cm⁻³ 452. La confrontation des valeurs obtenues lors de notre étude avec les valeurs commerciales montre que la densité d'énergie volumique est très inférieure dans notre cas. L'absence de calandrage, qui en est sans doute la cause dans le cas du silicium, est une étape qui est nécessaire pour une utilisation industrielle afin de diminuer le volume de pack batterie nécessaire pour fournir la même capacité. Une amélioration des électrodes via le calandrage ainsi qu'une augmentation du grammage de matière active, qui reste dans notre étude bien inférieure à celui utilisé commercialement, sont des solutions d'optimisation de ce matériau composite.

i)



ii)



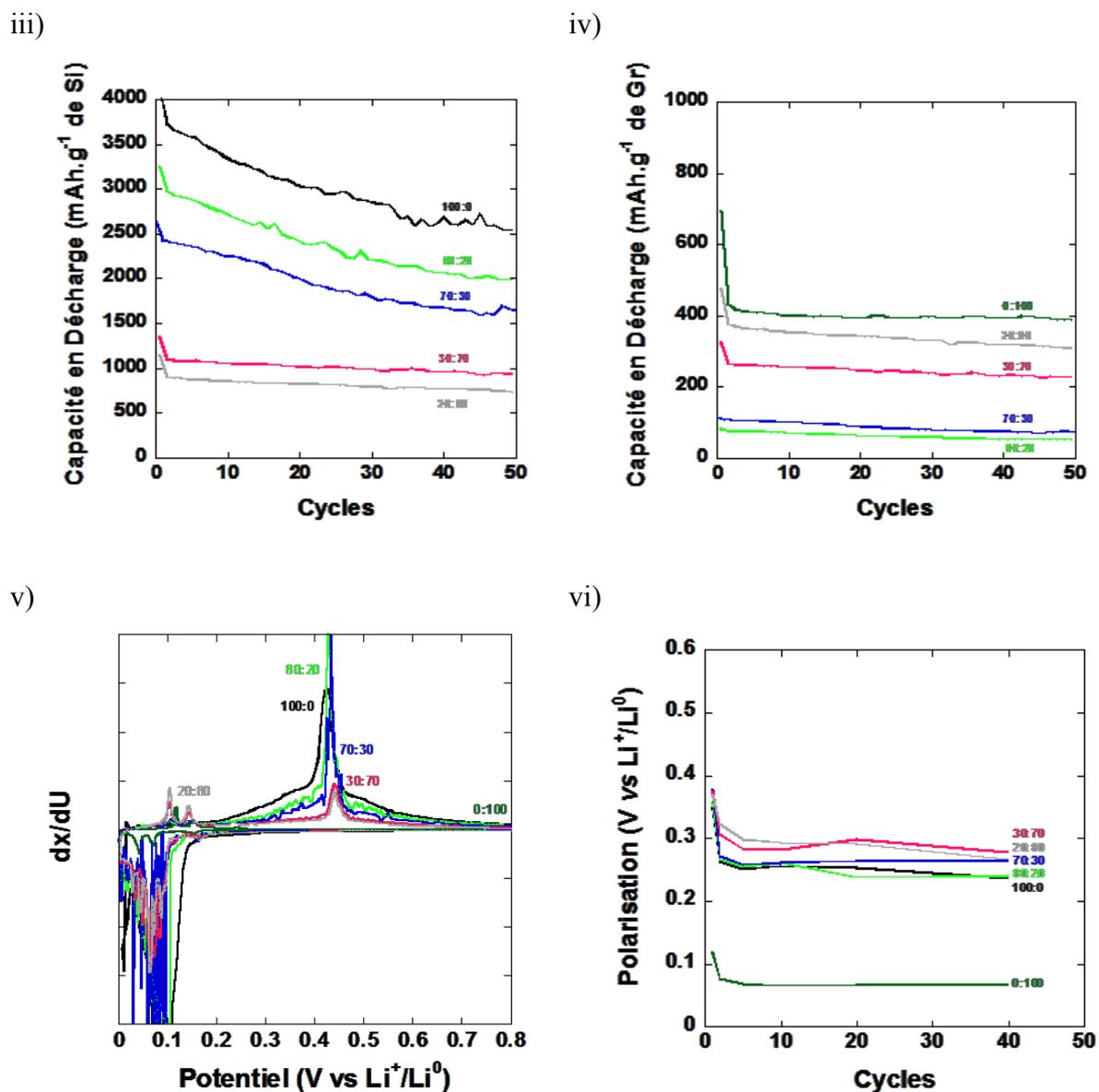


Figure 102 : i) Premier cycle galvanostatique, rétention de capacité par masse ii) de composite actif, iii) de silicium, iv) de graphite, v) dérivée de la courbe galvanostatique du premier cycle et vi) évolution de la polarisation des électrodes composites Si:Gr de différents ratios à base de PAA 450k en formulation $[(Si+Gr+C)_{SPEX} + LP]_{MAG}$ vs Li^0 .

Des clichés de microscopie électronique à balayage ont été effectués sur les électrodes avant cyclage et en fin de 50^{ème} charge, après lavage au DMC, pour l'ensemble des différents ratios (Figure 103). Le graphite SLP30 est identifiable par sa forme de plaquette de taille micronique. La présence de ces plaquettes est, conformément aux différents ratios, de plus en

plus prépondérante au fur et à mesure de l'augmentation du pourcentage massique de graphite au sein de l'électrode.

Tableau 32 : Résultats électrochimiques des électrodes composites Si:Gr à base de PAA 450k en formulation $[(Si+Gr+C)_{SPEX}+LP]_{MAG}$.

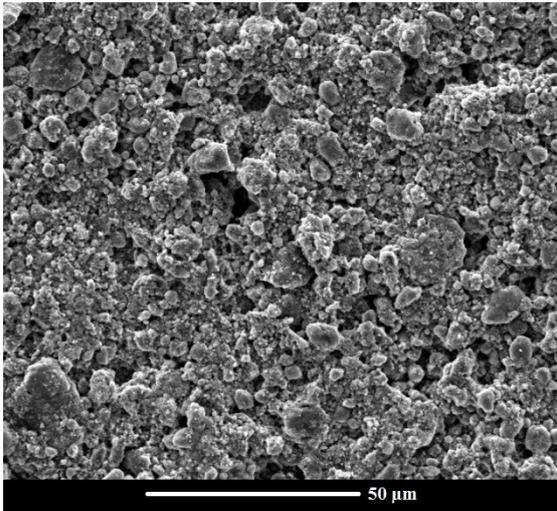
AG $[(Si+Gr+C)_{SPEX}+LP]_M$	Rapport massique Si:Gr (%)						
	PAA 450k	100:0	80:20	70:30	30:70	20:80	0:100
Courant (mA.g ⁻¹ de MA)	95	95	95	95	95	95	95
Capacité théorique (mAh.g ⁻¹ de MA)	3579	2938	2617	1334	1013	372	
1^{ère} charge (mAh.g ⁻¹ de MA)	3520	2973	2453	1281	1172	400	
1^{ère} charge (mAh.cm ⁻³)	1506	1176	1048	360	330	173	
50^{ème} charge (mAh.g ⁻¹ de MA)	2574	2231	1870	1168	1093	391	
50^{ème} charge / 1^{ère} charge (%)	73	75	76	91	93	98	
50^{ème} charge (mAh.cm ⁻³)	1100	883	799	327	307	170	
1^{ère} EC (%)	86	89	89	77	72	58	
EC moyenne (%)	98	98	97	98	97	99	
Polarisation							
1^{er} cycle / 50^{ème} cycle (V)	0,35/0,24	0,36/0,24	0,38/0,27	0,38/0,28	0,37/0,27	0,12/0,07	

Pour l'ensemble des clichés avant cyclage, nous constatons une surface texturée présentant de nombreuses surfaces accessibles à la fois à l'électrolyte et aux ions Li⁺. Cette observation est cohérente avec l'ensemble des clichés d'électrodes formulées selon la méthode $[(MA+C)_{SPEX}+LP]_{MAG}$ présentées dans ce manuscrit. Les clichés effectués en fin de 50^{ème} charge après lavage au DMC sont également représentatifs de ceux obtenus avec des électrodes formulées à partir de cette méthode : une couche de passivation identifiée comme étant la SEI

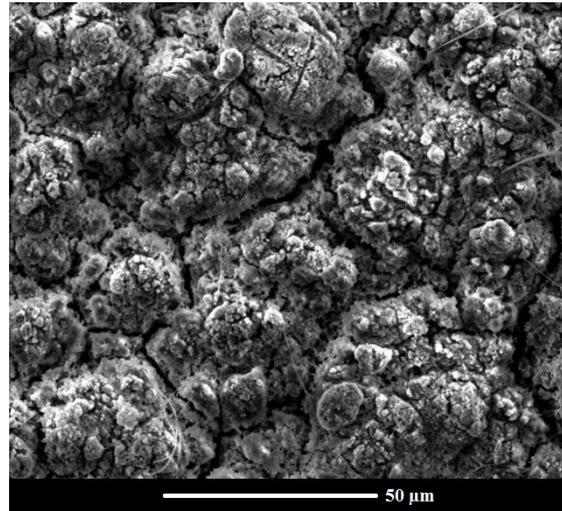
Chapitre 4

recouvre la surface de l'électrode. Celle-ci reste néanmoins, au vu des formulations rencontrées lors de ce manuscrit, relativement poreuse, présentant ainsi des chemins d'accès facilités pour les ions Li^+ . Comme dans les cas précédents, les analyses EDX confirment bien une répartition homogène de l'ensemble des composants des électrodes (*cf* Figures 110 à 121 en annexe).

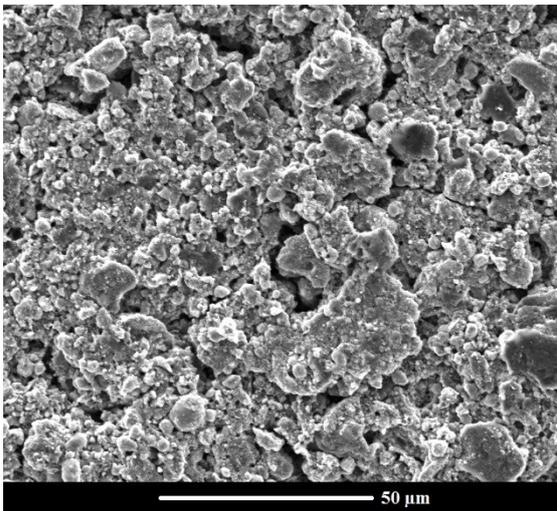
i)



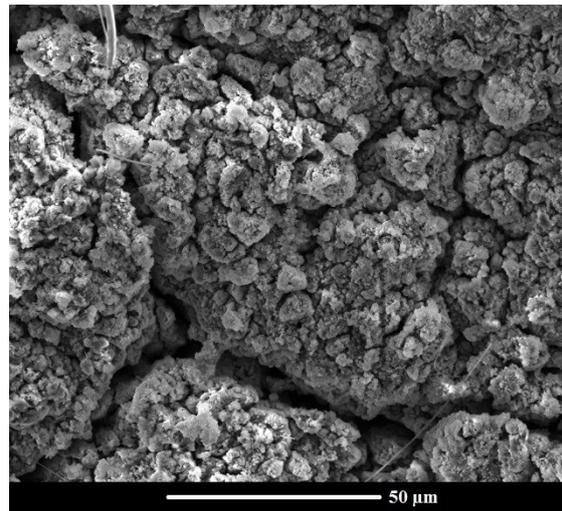
ii)



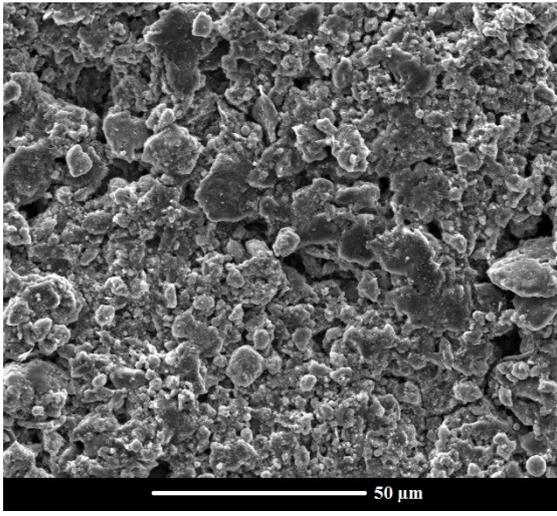
iii)



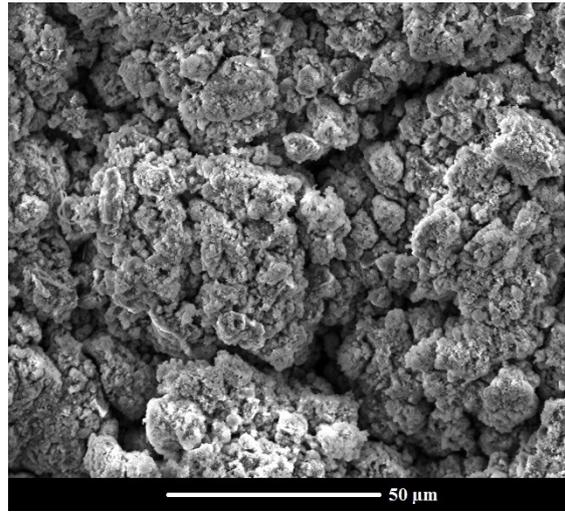
iv)



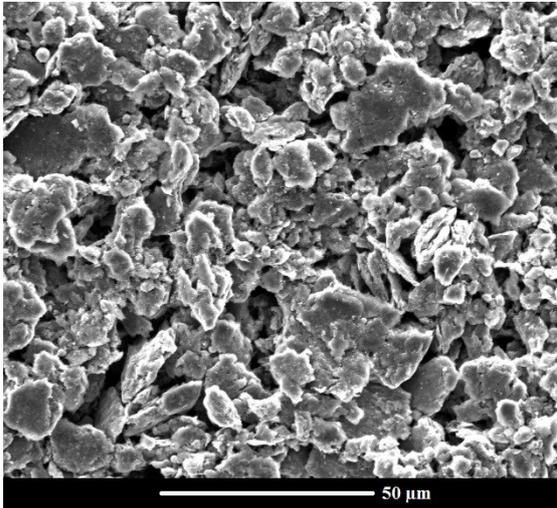
v)



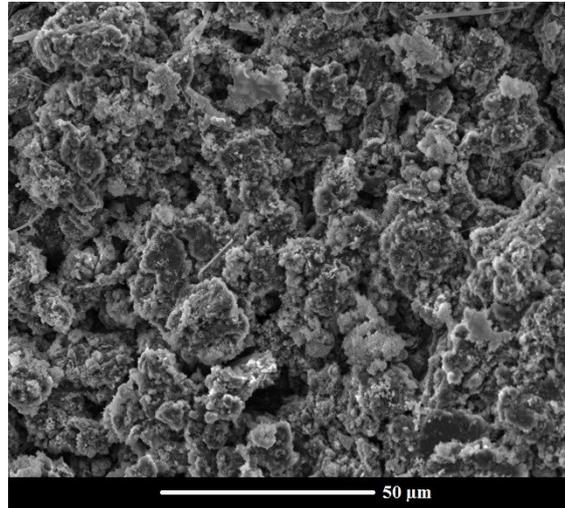
vi)



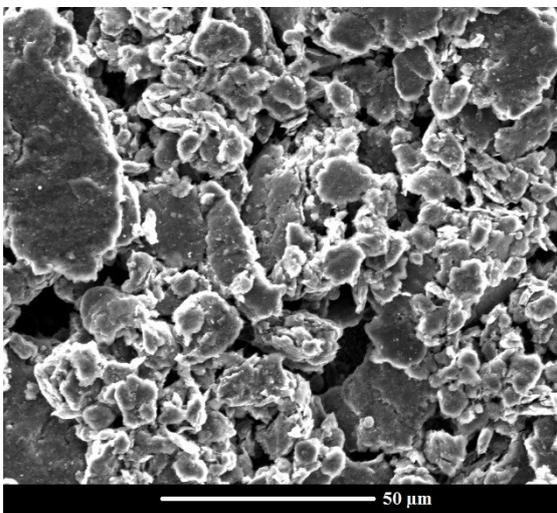
vii)



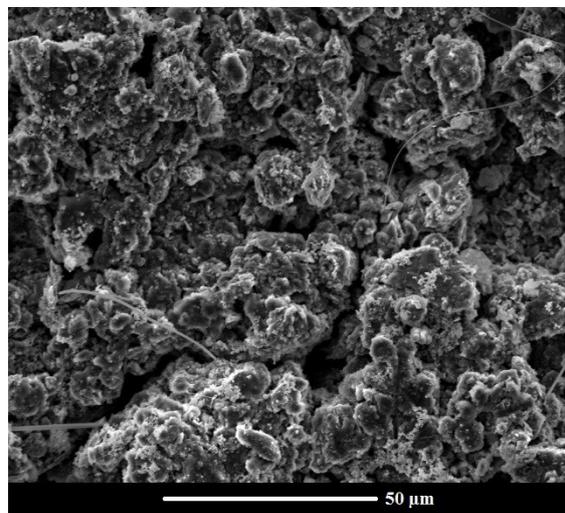
viii)



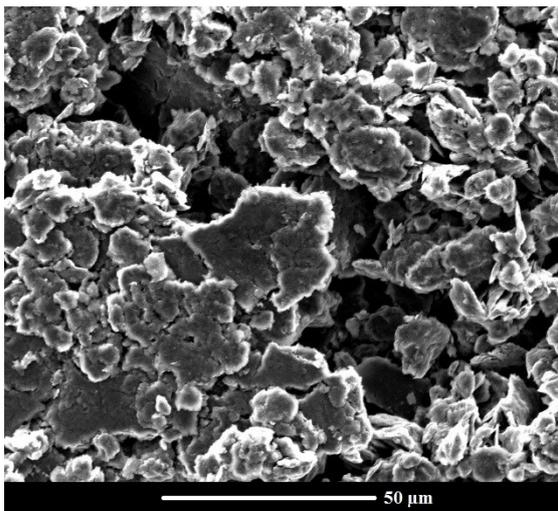
ix)



x)



xi)



xii)

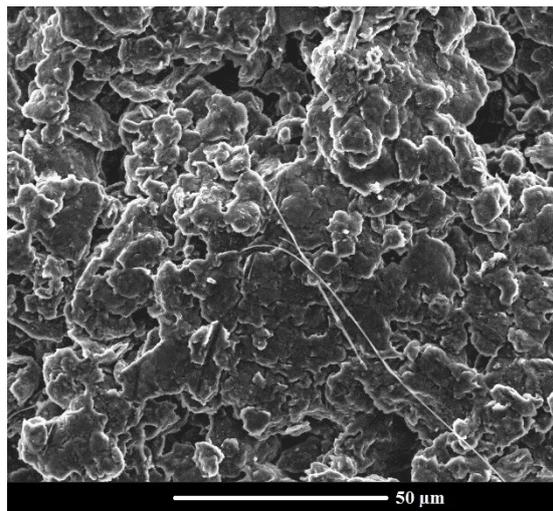


Figure 103 : Clichés de microscopie électronique à balayage des électrodes composites Si:Gr de formulation PAA 450k - $[(Si+Gr+C)_{SPEX}+LP]$ i, iii, v, vii, ix, xi) avant cyclage et ii, iv, vi, viii, x, xii) en fin de 50ème charge des ratios Si:Gr (100:0, 80:20, 70:30, 30:70, 20:80 et 0:100) respectivement.

Conclusions

Cette étude portant sur l'efficacité d'une MA composite silicium-graphite confirme l'intérêt de ce type de composites, spécialement ceux constitués entre 20 et 30 % en masse de silicium. En effet, ce taux de silicium permet d'atteindre des valeurs de capacités élevées (supérieures à 1000 mAh.g^{-1}) tout en bénéficiant de la très bonne stabilité du graphite lors du cyclage. Des composites plus riches en silicium offrent une capacité plus élevée mais au détriment de la durée de vie de la cellule, qui reste à ce jour l'un des paramètres les plus importants. Notre étude confirme également que notre formulation $[(MA+C)_{SPEX}+LP]_{MAG}$ est adaptable à ce composite. Une comparaison de l'efficacité de la formulation $[(MA+C)_{SPEX}+LP]_{MAG}$ par rapport à la formulation $(MA+C+LP)_{SPEX}$ devra être réalisée pour compléter l'étude. Bien qu'efficace, cette formulation n'a pas pu démontrer des performances améliorées pour des électrodes composite Si:Gr.

Des voies d'optimisation peuvent être mise en place pour ce composite actif au vu de la faible valeur de capacité volumique. Ce problème peut être résolu par un calandrage qui permet de réduire la porosité. Le calandrage ne devrait pas impacter les performances des électrodes riches en carbone, pour lesquelles l'expansion volumique en cyclage reste limitée. De plus,

Karkar *et al.*⁴⁰¹ ont montré que le processus de maturation d'électrode permettait de limiter voire annuler les effets secondaires du calandrage tels que les pertes de contact entre le collecteur de courant et l'électrode. Cette amélioration provient en effet d'une période de stockage de l'électrode de quelques jours qui permet au liant polymère de migrer préférentiellement i) à l'interface de l'électrode et du collecteur de courant, améliorant ainsi l'adhésion de l'électrode sur celui-ci et ii) aux interfaces Si-C de sorte à améliorer le réseau de conduction électrique et ionique au sein de l'électrode.

A ce paramètre de porosité peut être ajouté le grammage de MA au sein de l'électrode. Les électrodes testées dans notre étude possèdent un faible grammage (autour de 1,3 mg.cm² de MA), l'augmentation de celui-ci augmenterait la densité d'énergie de la cellule et permettrait de se rapprocher des valeurs attendues industriellement. Néanmoins l'augmentation du grammage n'est pas sans impacter les performances non plus, nécessitant alors encore plus un réseau percolant de très bonne qualité.

Nous avons dans ce chapitre tenté d'évaluer le PAA 450k en tant que liant polymère ainsi que la nouvelle formulation développée dans la première partie de cette thèse à d'autres matériaux d'électrodes négatives. TiSnSb qui est un matériau prometteur capable de délivrer des capacités de l'ordre de 500 mAh.g⁻¹ à de forts régimes semble, comme l'a montré une étude précédente, ne pas pouvoir bénéficier d'une transposition directe des améliorations mises en place pour le silicium²⁸⁵. Ainsi, ni le PAA, ni la formulation « optimisée » [(TiSnSb+C)_{SPEX+LP}]_{MAG} n'ont permis d'amélioration significative de la durée de vie des électrodes à base de TiSnSb par rapport à une formulation usuelle à base de CMC et utilisant une formulation usuelle au SPEX.

D'autres voies d'optimisations restent possibles. Comme montré par Wilhelm *et al.*⁴⁴⁴ la nature du solvant et des additifs de l'électrolyte est également un critère crucial. De plus, la compréhension de la surface du matériau et de son évolution lors de sa conversion, qui est plus complexe que celle du silicium, reste à investiguer et comprendre pour permettre l'utilisation d'un liant polymère engageant des interactions efficaces avec celle-ci.

La deuxième partie de ce chapitre a porté sur le composite Si:Gr. Ce composite, étudié pour la première fois en 1995 permet de combiner la très forte capacité du silicium à l'excellente

stabilité lors du cyclage du graphite⁴⁴⁷. Différents ratios massiques de silicium au sein du composite ont été investigués et un idéal compris entre 20 et 30 % de silicium a été déterminé. Alors que peu de matériaux d'électrodes négatives possèdent les propriétés adéquates, le remplacement du graphite est un enjeu majeur pour améliorer les capacités des batteries Li-ion. Le composite Si:Gr semble donc s'imposer comme le choix privilégié par les industriels pour l'électrode négative. Un brevet sur l'utilisation de ce composite a été déposé par l'Institute for Energy Technology (IFE, Norvège et permettrait de maintenir une capacité supérieure à 1000 mAh.g⁻¹ pendant plus de 150 cycles. Bien que n'utilisant pas la formulation développée dans ce manuscrit, le composite utilisé dans ce brevet, appelé SiliconX semble être une avancée dans le domaine des MA d'électrode négative pour accumulateurs Li-ion. Des start-ups ont également choisi ce composite pour remplacer le graphite. C'est le cas par exemple de Sila Nanotechnologies, aux Etats-Unis, dont les activités sont en pleine croissance.

Comme dans le cas de TiSnSb, des améliorations restent à apporter, notamment sur la capacité volumique du composite qui souffre de la porosité importante induite par notre nouvelle formulation. En effet, bien que la capacité massique soit environ 3 fois plus importante, la capacité volumique reste, dans les conditions présentes, 2 fois plus faible que les valeurs commerciales actuelles. Une étape de calandrage pourrait augmenter la densité de l'électrode, néanmoins il a été montré que cette porosité élevée est nécessaire au bon fonctionnement des électrodes à base de silicium. Cependant il a été récemment montré que cette diminution de performance du fait d'une plus faible porosité peut être compensée par une étape de maturation. Karkar *et al.*⁴⁰¹ ont en effet démontré que le stockage des électrodes quelques jours en atmosphère humide induisant une migration du liant au sein de l'électrode négative. Ce liant, sous forme acide, va ainsi corroder le collecteur de courant, formant des liaisons covalentes avec celui-ci, ce qui augmente significativement l'adhésion de l'électrode au cuivre. Le liant migre également vers les interfaces Si-C, consolidant le réseau électrique et ionique formé par ces deux matériaux. Une amélioration du procédé de formulation est également possible, les conditions de formulation utilisées ici étant une transposition directe de celles utilisées pour le silicium seul en tant que matériau actif. Enfin, une augmentation du grammage de matière active est à réaliser pour augmenter la densité d'énergie fournie par la cellule et correspondre aux valeurs d'environ 200 Wh.kg⁻¹ et 500 Wh.L⁻¹ attendues industriellement.

Annexes

Chapitre 4 - Annexes

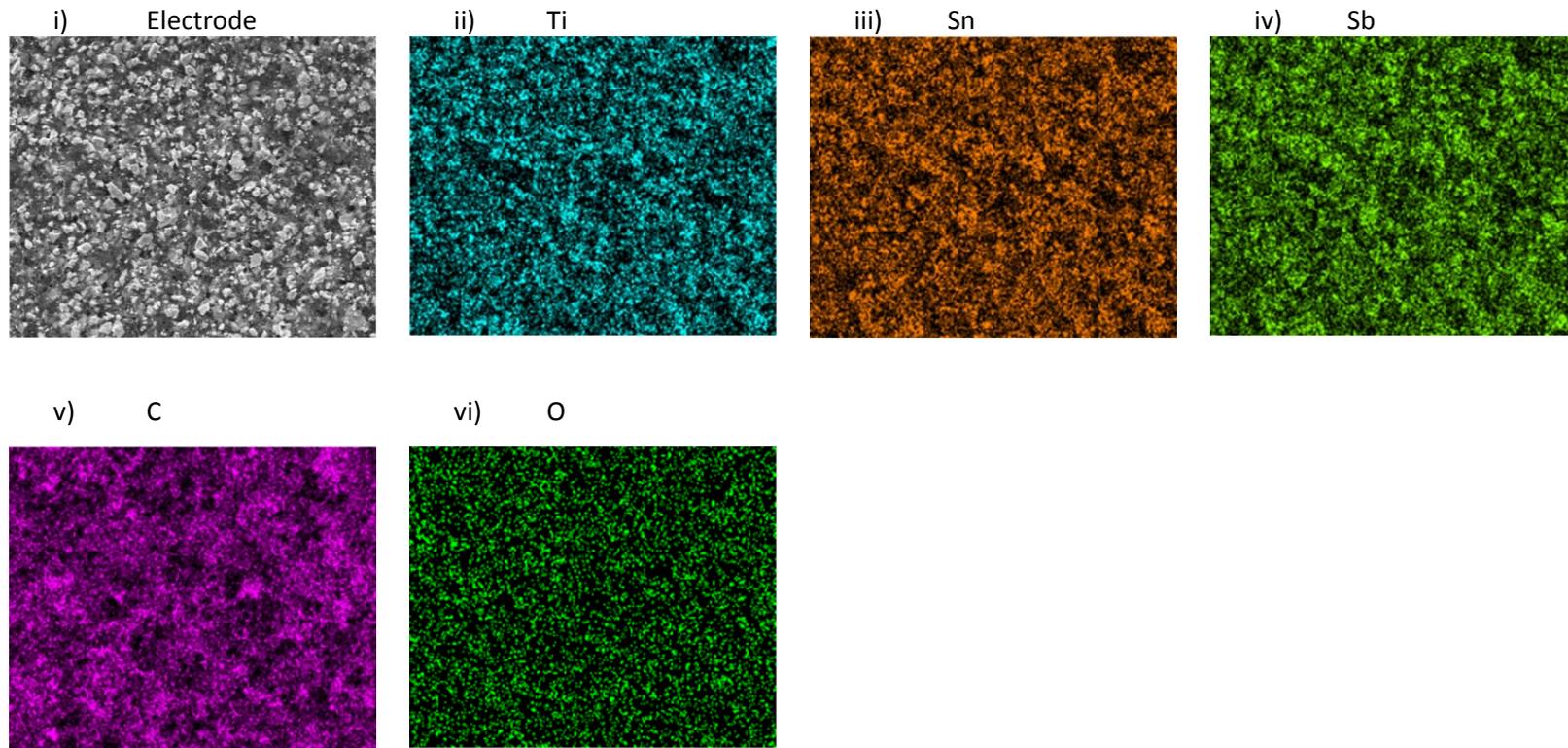


Figure 104 : Clichés i) MEB d'une électrode de $TiSnSb$ à base de CMC en formulation $(TiSnSb+C+LP)_{SPEX}$ avant cyclage et ii) analyse EDX des éléments ii) Ti, iii) Sn, iv) Sb, v) C et vi) O.

Chapitre 4 - Annexes

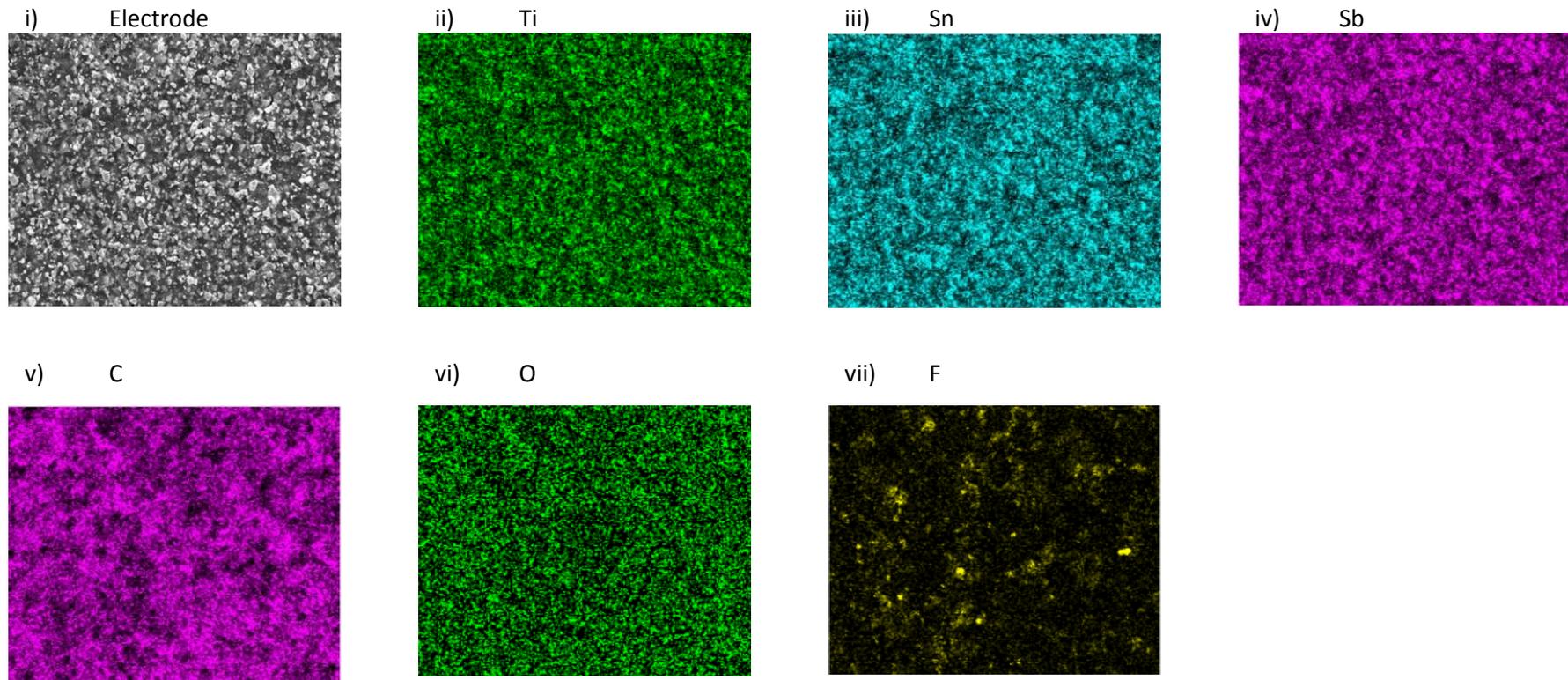


Figure 105 : Clichés i) MEB d'une électrode de TiSnSb à base de CMC en formulation $(TiSnSb+C+LP)_{SPEx}$ en fin de 150^{ème} charge après lavage au DMC et ii) analyse EDX des éléments ii) Ti, iii) Sn, iv) Sb, v) C, vi) O et vii) F.

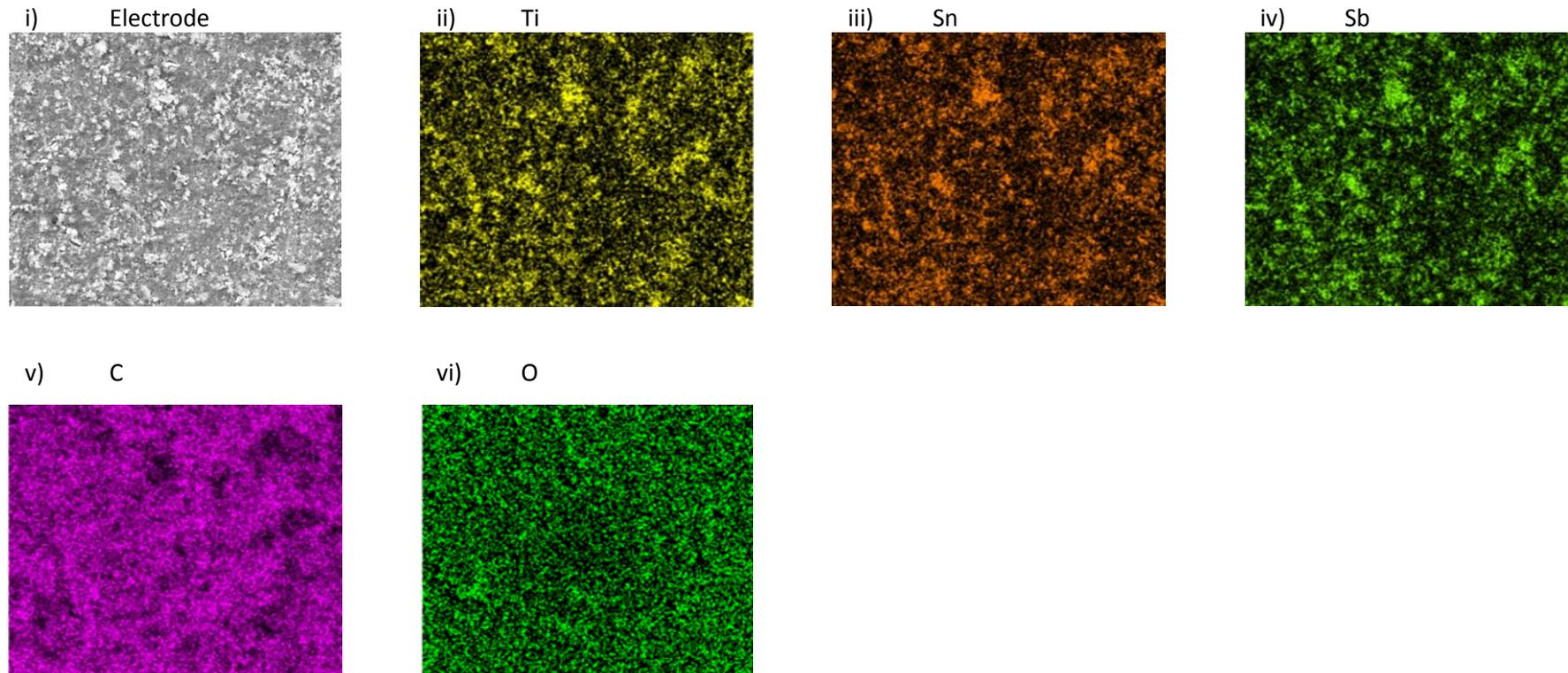


Figure 106 : Clichés i) MEB d'une électrode de $TiSnSb$ à base de PAA en formulation $(TiSnSb+C+LP)_{SPEX}$ avant cyclage et ii) analyse EDX des éléments ii) Ti, iii) Sn, iv) Sb, v) C et vi) O.

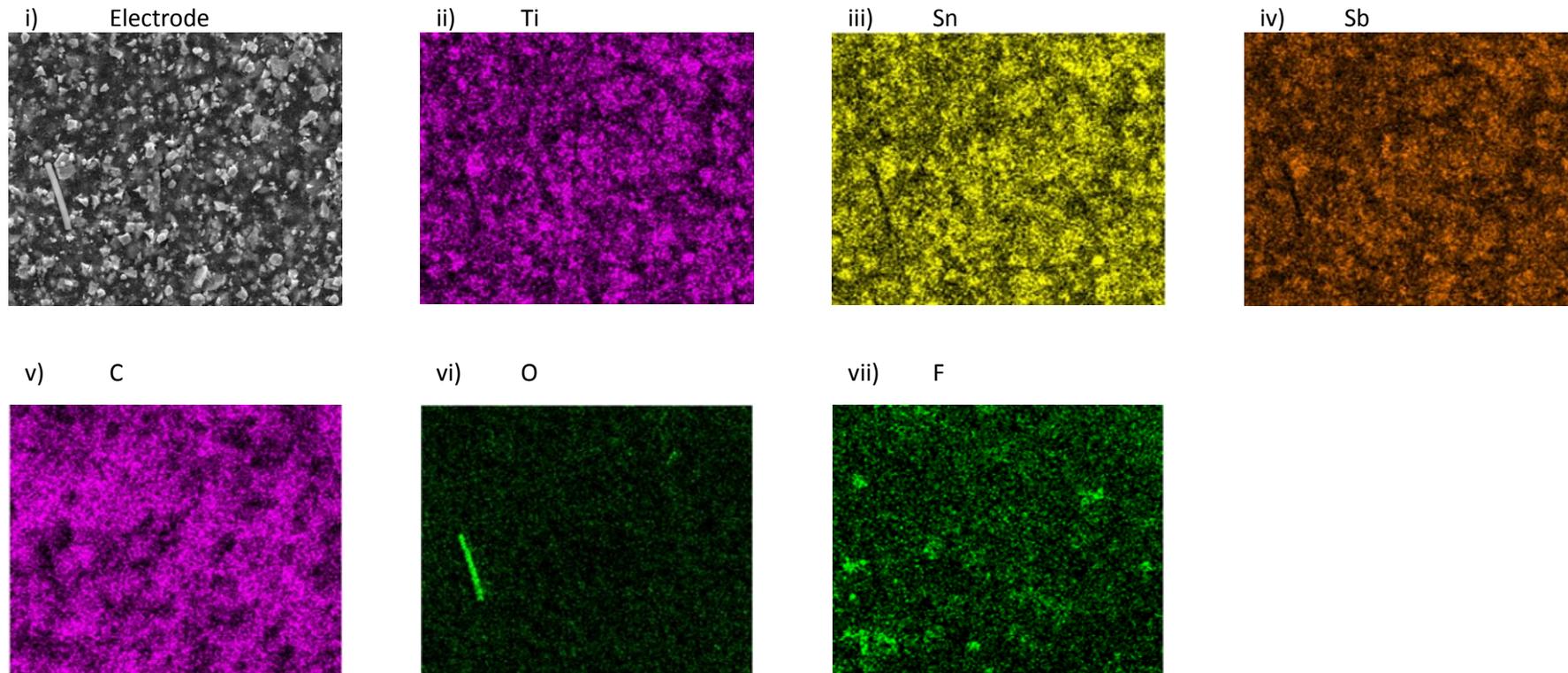


Figure 107 : Clichés i) MEB d'une électrode de $TiSnSb$ à base de PAA en formulation $(TiSnSb+C+LP)_{SPEX}$ en fin de 150^{ème} charge après lavage au DMC et ii) analyse EDX des éléments ii) Ti, iii) Sn, iv) Sb, v) C, vi) O et vii) F.

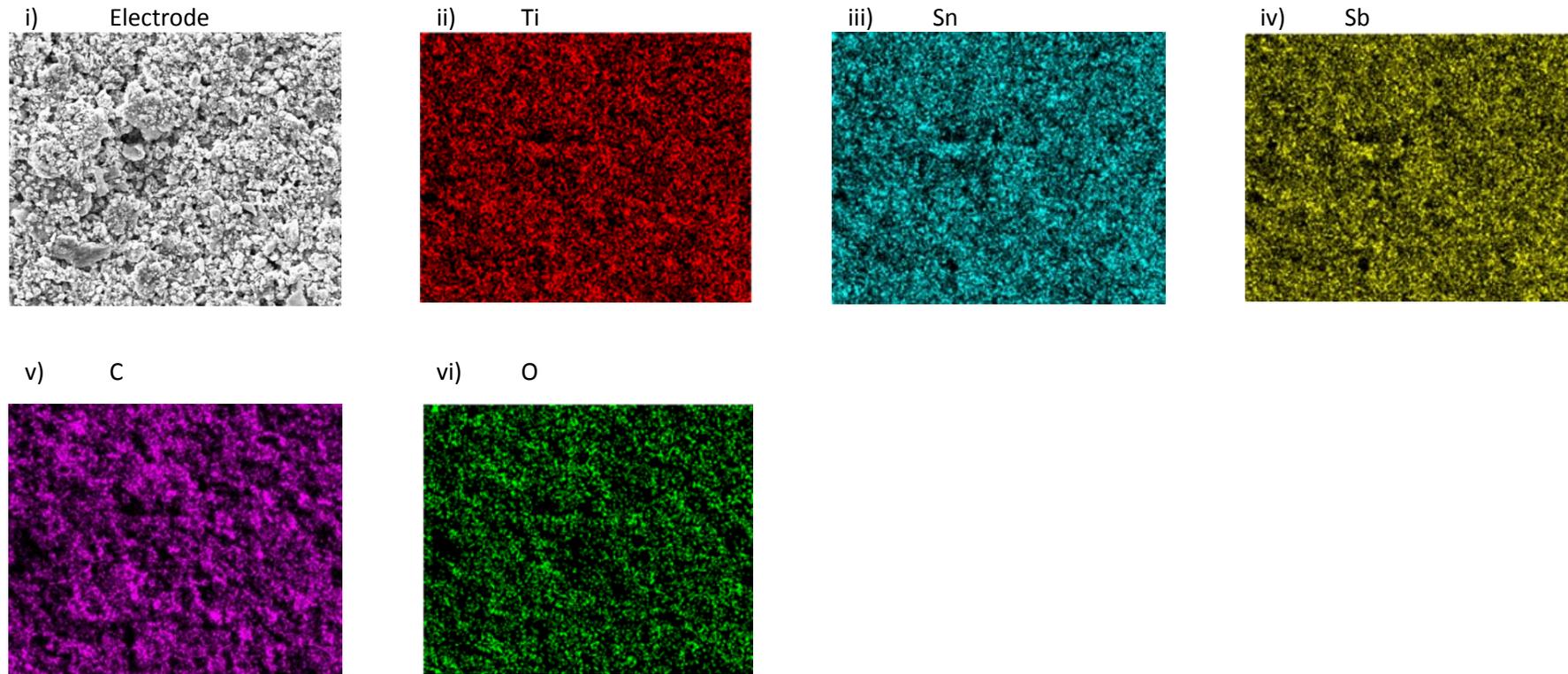


Figure 108 : Clichés i) MEB d'une électrode de TiSnSb à base de PAA en formulation $[(TiSnSb+C)_{SPEX+LP}]_{MAG}$ avant cyclage et ii) analyse EDX des éléments ii) Ti, iii) Sn, iv) Sb, v) C et vi) O.

Chapitre 4 - Annexes

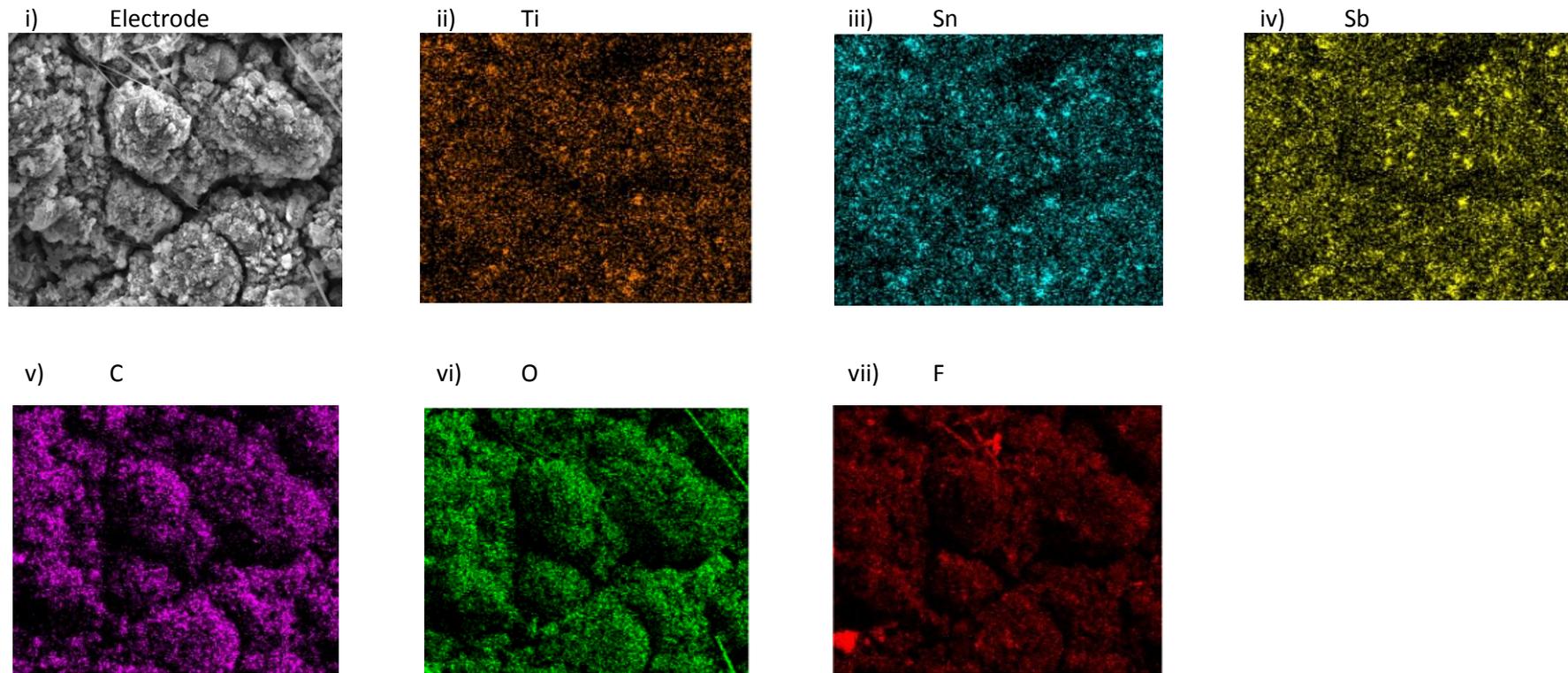


Figure 109 : Clichés i) MEB d'une électrode de TiSnSb à base de PAA en formulation $[(TiSnSb+C)_{SPEX+LP}]_{MAG}$ en fin de 150^{ème} charge après lavage au DMC et ii) analyse EDX des éléments ii) Ti, iii) Sn, iv) Sb, v) C, vi) O et vii) F.

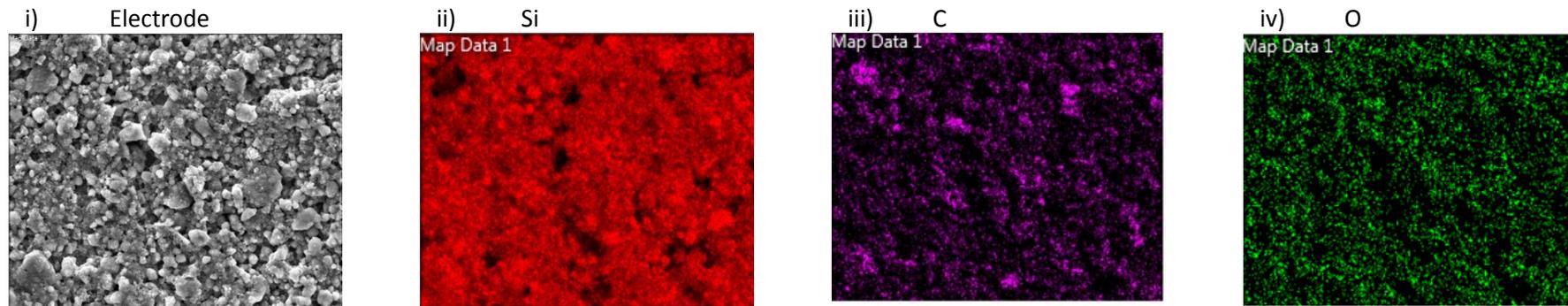
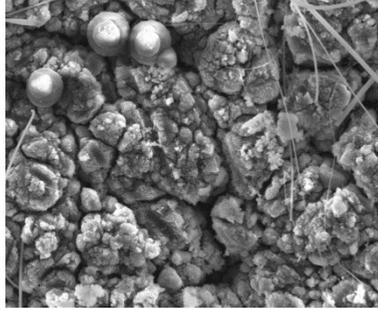


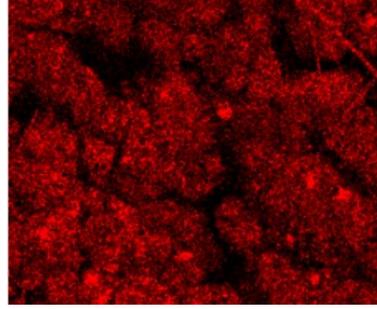
Figure 110 : Clichés i) MEB d'une électrode composite Si:Gr (100:0) à base de PAA en formulation $[(Si+Gr+C)_{SPEx+LP}]_{MAG}$ avant cyclage et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C et iv) O.

Chapitre 4 - Annexes

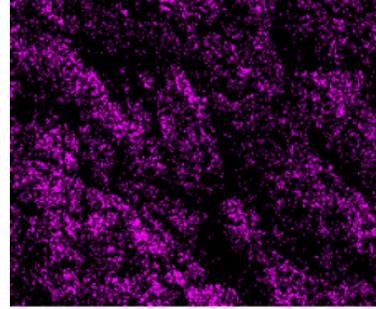
v) Electrode



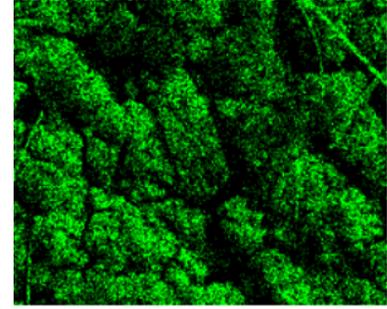
vi) Si



vii) C



viii) O



ix) F

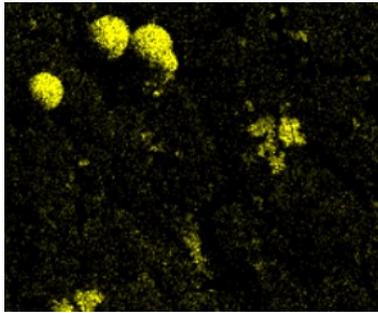


Figure 111 : Clichés i) MEB d'une électrode composite Si:Gr (100:0) à base de PAA en formulation $[(Si+Gr+C)_{SPEX+LP}]_{MAG}$ en fin de 50^{ème} cycle après lavage au DMC et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C, iv) O et v) F.

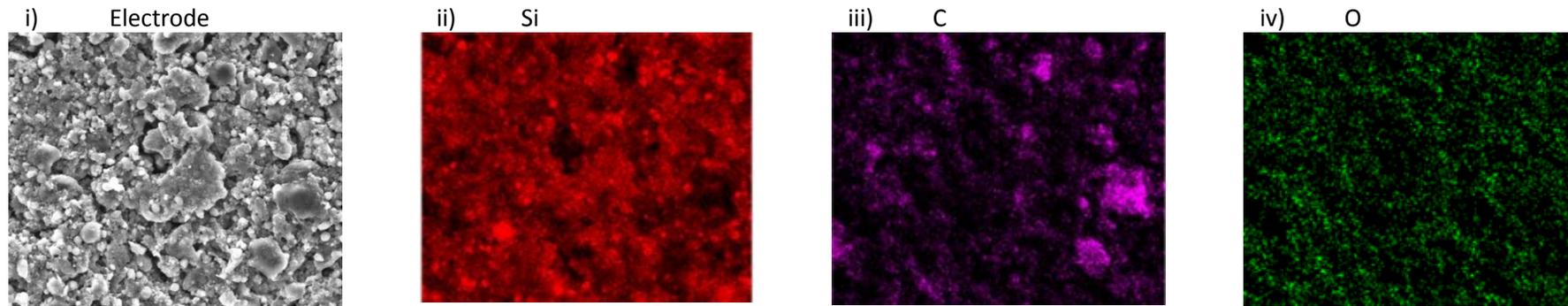


Figure 112 : Clichés i) MEB d'une électrode composite Si:Gr (80:20) à base de PAA en formulation $[(Si+Gr+C)_{SPEX+LP}]_{MAG}$ avant cyclage et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C et iv) O.

Chapitre 4 - Annexes

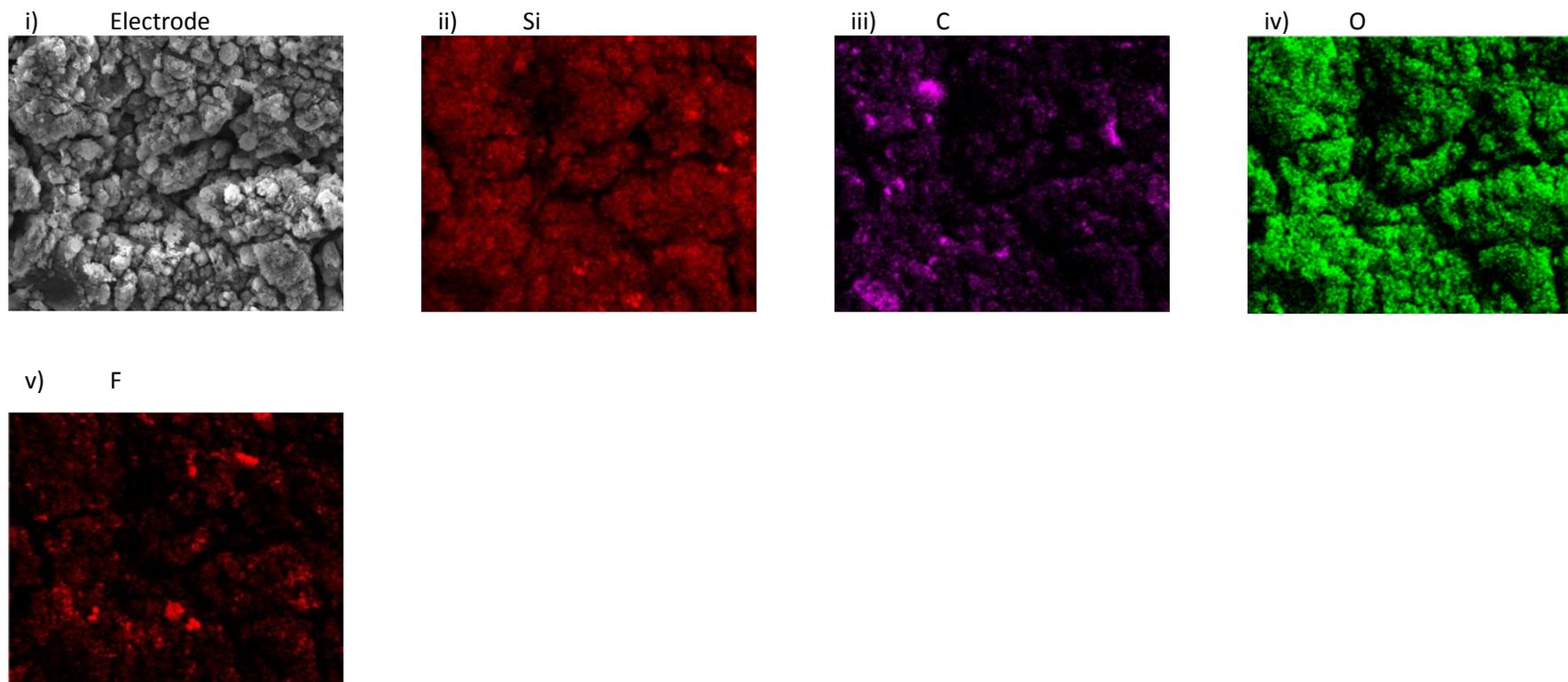


Figure 113 : Clichés i) MEB d'une électrode composite Si:Gr (80:20) à base de PAA en formulation $[(Si+Gr+C)_{SPEX+LP}]_{MAG}$ en fin de 50^{ème} cycle après lavage au DMC et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C, iv) O et v) F.

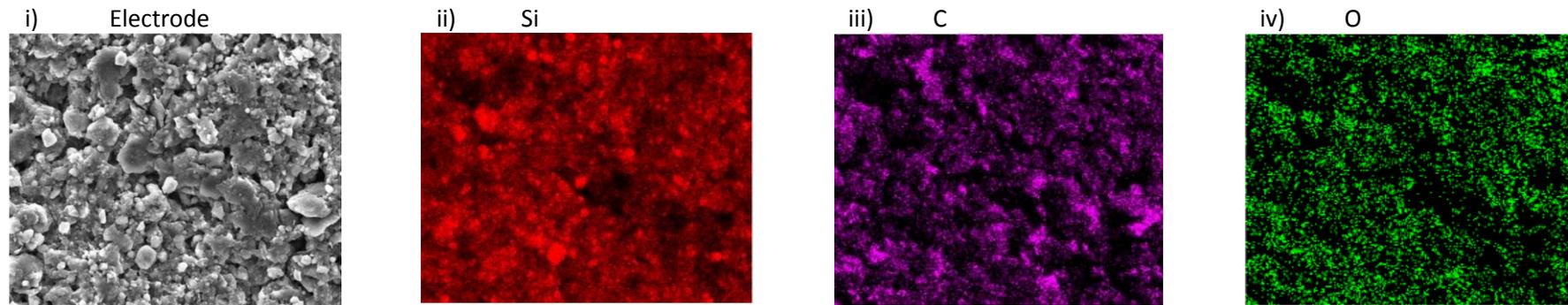
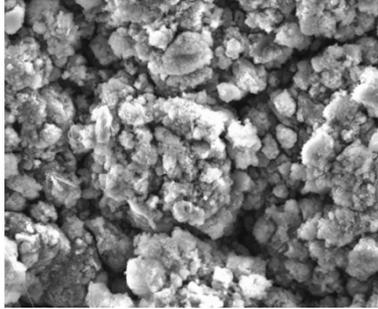


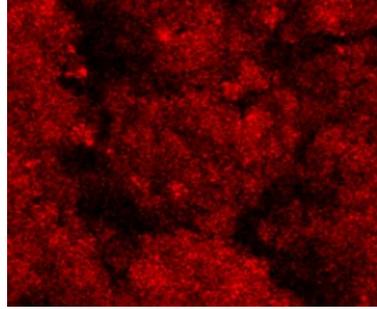
Figure 114 : Clichés i) MEB d'une électrode composite Si:Gr (70:30) à base de PAA en formulation $[(Si+Gr+C)_{SPEx+LP}]_{MAG}$ avant cyclage et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C et iv) O.

Chapitre 4 - Annexes

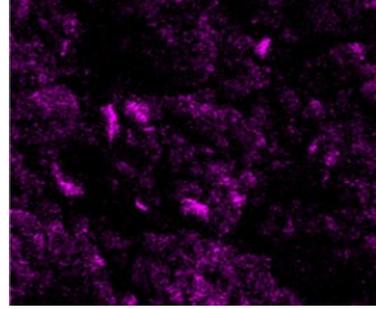
i) Electrode



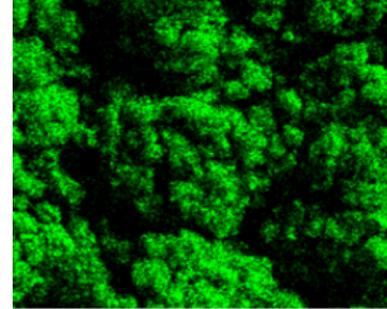
ii) Si



iii) C



iv) O



v) F

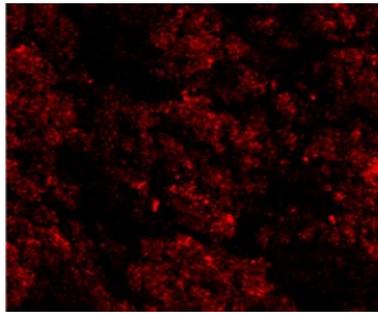


Figure 115 : Clichés i) MEB d'une électrode composite Si:Gr (70:30) à base de PAA en formulation $[(Si+Gr+C)_{SP\text{EX}}+LP]_{MAG}$ en fin de 50^{ème} cycle après lavage au DMC et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C, iv) O et v) F.

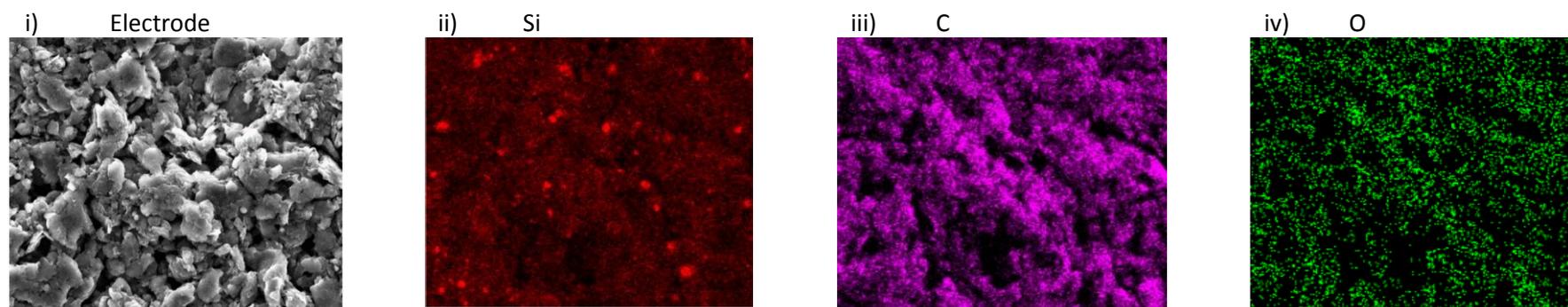
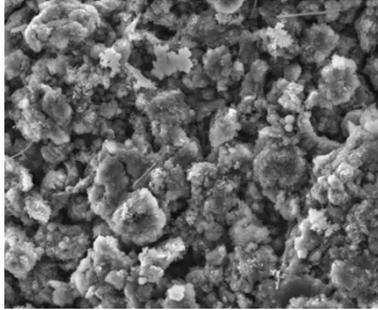


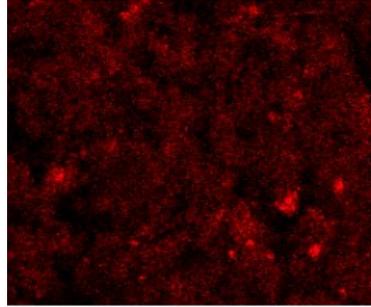
Figure 116 : Clichés i) MEB d'une électrode composite Si:Gr (30:70) à base de PAA en formulation $[(Si+Gr+C)_{SPEx+LP}]_{MAG}$ avant cyclage et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C et iv) O.

Chapitre 4 - Annexes

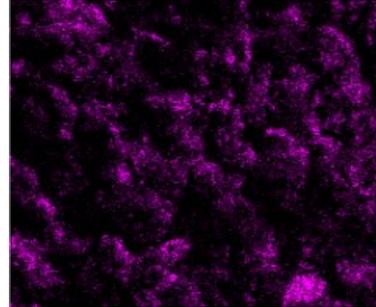
i) Electrode



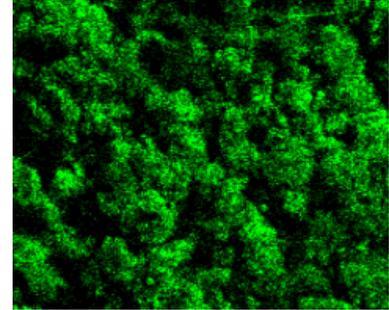
ii) Si



iii) C



iv) O



v) F

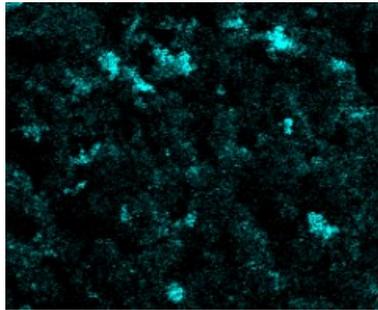


Figure 117 : Clichés i) MEB d'une électrode composite Si:Gr (30:70) à base de PAA en formulation $[(Si+Gr+C)_{SPEx+LP}]_{MAG}$ en fin de 50^{ème} cycle après lavage au DMC et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C, iv) O et v) F.

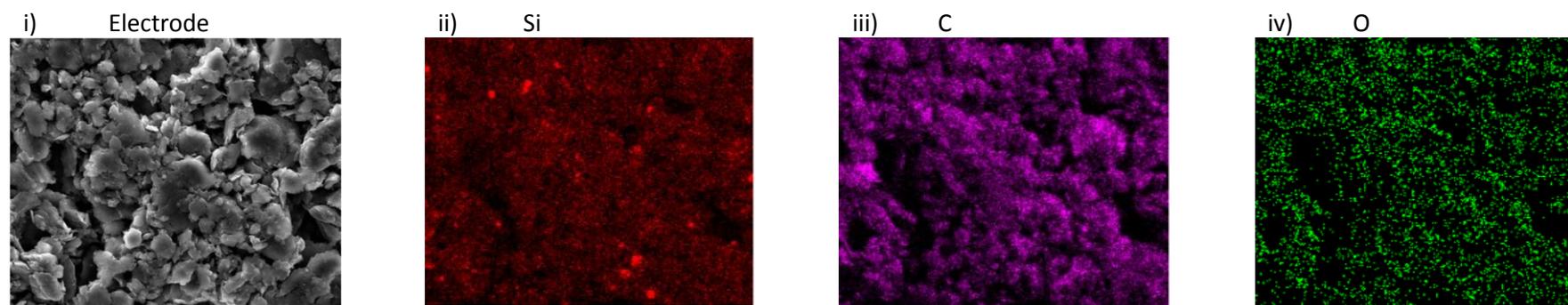


Figure 118 : Clichés i) MEB d'une électrode composite Si:Gr (20:80) à base de PAA en formulation $[(Si+Gr+C)_{SPEx+LP}]_{MAG}$ avant cyclage et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C et iv) O.

Chapitre 4 - Annexes

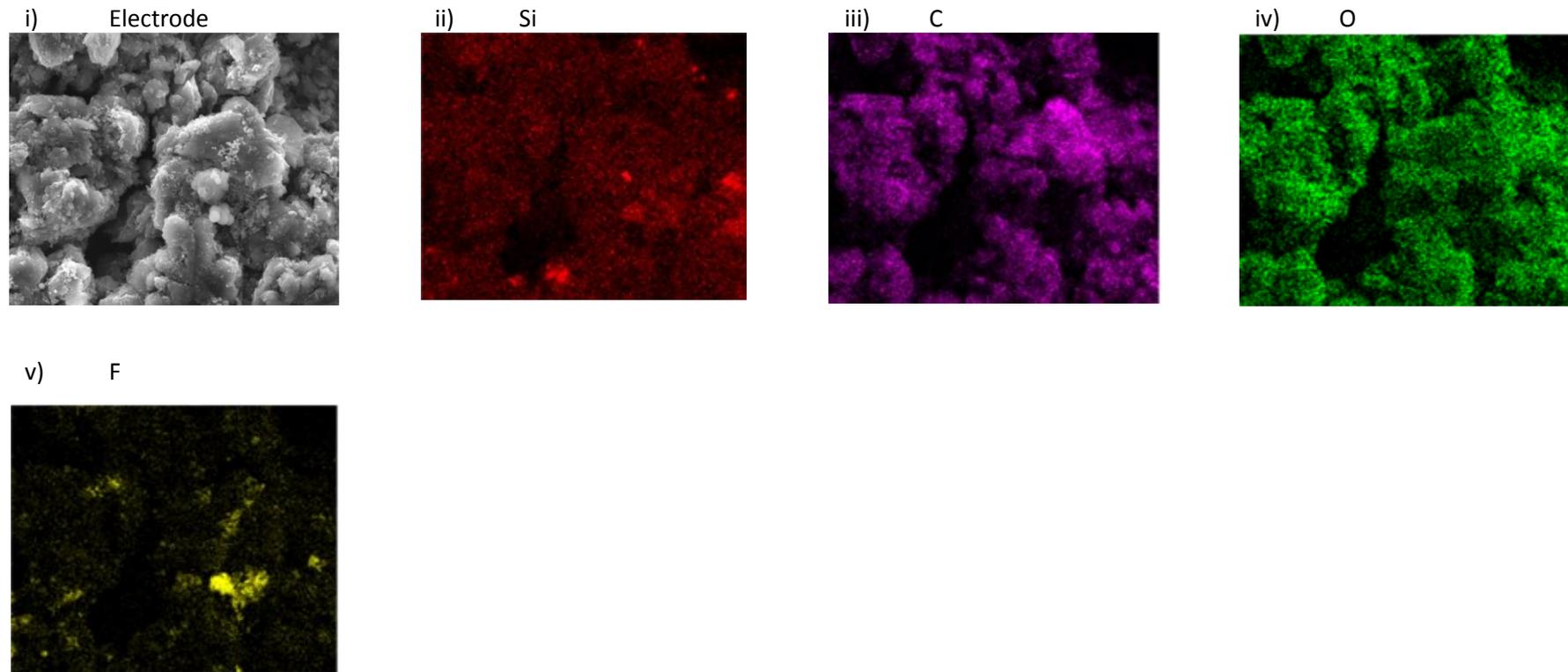


Figure 119 : Clichés i) MEB d'une électrode composite Si:Gr (20:80) à base de PAA en formulation $[(Si+Gr+C)_{SP\text{EX}}+LP]_{MAG}$ en fin de 50^{ème} cycle après lavage au DMC et ii) analyse EDX des éléments ii) Si, iii) C, iv) O et v) F.

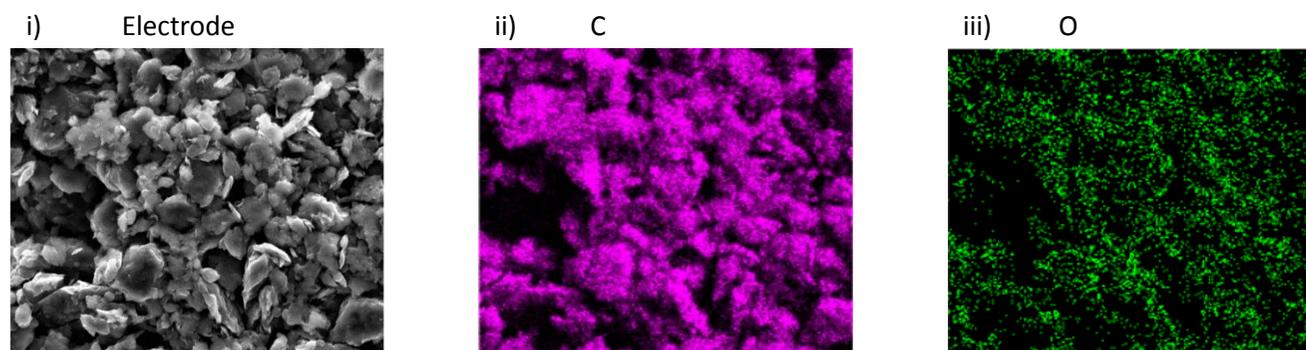


Figure 120 : Clichés i) MEB d'une électrode composite Si:Gr (0:100) à base de PAA en formulation $[(Si+Gr+C)_{SPEX+LP}]_{MAG}$ avant cyclage et ii) analyse EDX des éléments ii)C et iii) O.

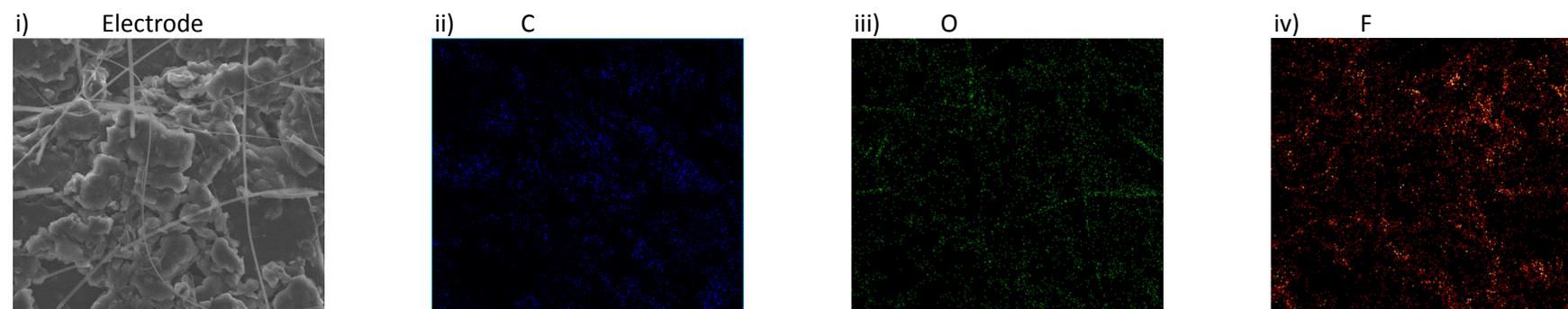


Figure 121: Clichés i) MEB d'une électrode composite Si:Gr (0:100) à base de PAA en formulation $[(Si+Gr+C)_{SPEX+LP}]_{MAG}$ en fin de 50^{ème} cycle après lavage au DMC et ii) analyse EDX des éléments ii) C, iii) O et iv) F.

CONCLUSION GENERALE ET
PERSPECTIVES

Conclusions et Perspectives

Co-financée par le Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E) et par le Fonds Européen de Développement Régional (FEDER) en Picardie, cette thèse a eu pour objet l'étude et l'optimisation de liants polymères pour électrode négative d'accumulateurs Li-ion à base de silicium et s'est déroulé à Amiens au sein du Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS, UMR 7314) et du Laboratoire de Glycochimie, de Antimicrobiens et des Agroressources (LG2A, UMR 7378), en collaboration avec l'équipe Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie (AIME) de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM, UMR 5253).

L'objectif de remplacer le graphite (tout ou partie) par du silicium en tant qu'électrode négative est un enjeu important depuis plusieurs années et pourrait améliorer les performances des cellules Li-ion. Ce travail s'inscrit dans ce cadre avec comme angle d'attaque original l'étude de l'impact des conditions de formulation et plus spécifiquement de leur impact sur le liant polymère. En effet celui-ci est garant du maintien des contacts entre les différents composants de l'électrode : collecteur de courant, matière active, carbone conducteur. Après étude attentive de l'état de l'art sur le sujet, nous avons choisi d'étudier des polymères porteurs de fonctions acides carboxyliques et parmi ceux-ci, les plus simples : ceux dont la chaîne carbonée est alkyle. C'est pourquoi nos premières études se sont portées sur les PAA. L'influence de la masse molaire moyenne du polymère a été mise en évidence, avec un optimum situé dans le cas du PAA autour de $450 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'impact de l'étape usuelle de broyage mécanique a ensuite été investiguée. Les expériences réalisées montrent que cette étape de broyage mécanique induit une dégradation du liant polymère, caractérisée par un abaissement de la stabilité thermique mais également et principalement par une diminution de la longueur moyenne des chaînes. Il a ainsi été mis en évidence dans le cas du PAA que les masses molaires moyennes en masse étaient réduites de $495 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$ à $115 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. Bien que moins significative, la réduction de la longueur des chaînes est également présente pour un PAA ayant une masse molaire moyenne en masse initiale de $27 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, la masse molaire moyenne de ce polymère étant alors réduite jusqu'à $23 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Des solutions alternatives permettant d'affranchir le liant polymère du broyage mécanique ont été imaginées et mises en place. Une première formulation n'utilisant qu'un mélange magnétique de l'ensemble des matériaux d'électrodes a été expérimentée, néanmoins l'absence de broyage mécanique du silicium n'a pas permis de bénéficier de bonnes rétentions de capacité. Une seconde formulation utilisant un mélange énergétique à la corne à ultra-sons a été testée. Bien que la dégradation du polymère liée à l'utilisation de la corne soit ici aussi

Conclusions et Perspectives

significative, les résultats électrochimiques obtenus en batterie Li montrent une durée de vie en cyclage légèrement supérieure à celle obtenue avec l'électrode préparée classiquement avec l'étape de broyage mécanique. Cette différence est attribuée à un mécanisme de dégradation du polymère différent entre ces deux types de mélanges. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec la dernière formulation développée, qui consiste en un broyage mécanique des poudres de silicium et de carbone à sec suivi par le mélange avec le liant polymère en solution aqueuse avec un dispersant. Cette formulation permet de diminuer de manière homogène la taille des grains de Si et d'avoir une bonne répartition de ce matériau dans l'électrode tout en ayant un bon maintien mécanique.

Cette étude a également souligné la complexité de l'élaboration de liants polymères efficaces dans le cas du silicium. L'électrode de Si préparée avec l'acide poly(fumérique) synthétisé lors de cette étude, choisi intuitivement pour son nombre de fonctions acides double par rapport au PAA, n'a pas permis d'améliorer la rétention de capacité. Initialement synthétisé avec une faible masse molaire moyenne (environ $12 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$), le pFA a ensuite été synthétisé avec une longueur de chaîne plus importante (équivalent à une masse molaire moyenne de $66 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$) et les performances des électrodes de Si ont alors été améliorées grâce à un meilleur maintien de l'intégrité de l'électrode au cours des cycles. Malgré une masse molaire moyenne de $66 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$, ces résultats améliorés restent toutefois bien inférieurs à ceux du PAA dont la masse molaire moyenne a été estimée à $27 \text{ kg}\cdot\text{mol}^{-1}$. L'écart de masse molaire moyenne allant du simple au double, la faible performance de l'électrode à base de pFA s'explique par des propriétés physico-chimiques insuffisantes comparées à celles du PAA. L'identification des propriétés limitantes restent cependant encore à déterminer.

L'étude a ensuite été élargie à deux autres matériaux d'électrode négative possibles : TiSnSb et le composite Si:Gr. TiSnSb est caractérisé par des performances en cyclages très stables sur plusieurs centaines de cycles, même à des régimes élevés, jusqu'à subir une perte de capacité rapide et significative. Nous avons essayé de transposer les améliorations de cyclabilité obtenues avec les électrodes de Si à base de PAA (de la formulation "douce" : $[(\text{MA}+\text{C})_{\text{SPEX}+\text{LP}}]_{\text{MAG}}$) à des électrodes à base de TiSnSb. Ces modifications ne permettent néanmoins pas d'améliorer la durée de vie des cellules, qui restent caractérisées par des bonnes rétentions de capacité jusqu'à environ 170 cycles. Dans ce cas précis, les connaissances

relatives à la nature précise de la surface du matériau TiSnSb devraient permettre un choix plus judicieux du liant et des conditions de mise en œuvre.

L'étude portée sur le composite Si:Gr a eu pour but de déterminer le ratio massique Si:Gr maximal permettant de bénéficier des capacités élevées du silicium tout en conservant la stabilité électrochimique du graphite. Au vu des différents ratios massiques testés dans l'étude, l'optimum en matière de rétention de capacité s'établit entre 20 et 30 % de Si, en corrélation avec l'état de l'art. Ces pourcentages permettent, sans étape d'optimisation, de fournir une capacité de plus de 1000 mAh.g⁻¹ de composite pendant au moins 50 cycles à un régime de 95 mA.g⁻¹. Bien que relativement faible, ce nombre de cycle permet de sélectionner le meilleur compromis capacité/cyclabilité de ces électrodes de silicium. Sans surprise, les électrodes riches en silicium montrent des rétentions de capacité inférieures à 80 % de la capacité initiale avant 50 cycles. Les prochains tests devront montrer si la formulation [(MA+C)_{SPEX+LP}]_{MAG} permet également dans ce cas de prolonger la vie en cyclage de la batterie Si. La stratégie de combiner le silicium et le graphite est d'ailleurs adaptée ou en cours d'adaptation auprès des industriels. L'Institute for Energy Technology (IFE, Norvège) est en cours de dépôt de brevet pour un composite Si:Gr, appelé SiliconX. Bien que peu d'informations sur ce matériau soient disponibles en attendant sa publication, il semble permettre une rétention de capacité supérieure à 1000 mAh.g⁻¹ pendant plus de 150 cycles. Des start-up ont également choisi de développer ce genre de matériaux. C'est par exemple le cas de Sila Nanotechnologies, basée aux Etats-Unis, qui a récemment obtenu une levée de fonds de plus de 70 millions de dollars, provenant notamment de grandes entreprises comme Siemens, pour développer leurs batteries composées de ce type d'anode.

Cette étude a donc mis en évidence l'importance du liant polymère mais également l'importance de la formulation et de leur impact sur le silicium et le liant. Des améliorations ont été proposées notamment sur la durée de vie des électrodes à base de silicium. Un éclairage a pu être fait sur l'impact des étapes de formulation d'électrodes en montrant l'effet délétère du broyage du polymère. Beaucoup d'études de la littérature pourraient être rediscutées sur la base de ce résultat.

BIBLIOGRAPHIE

Bibliographie

1. Tout savoir sur la population. (2018).
2. BP Statistical Review of World Energy. (2018).
3. ZOE | Véhicules Electriques | Véhicules | Renault FR. *Renault* Available at: <https://www.renault.fr/vehicules/vehicules-electriques/zoe.html>. (Accessed: 1st December 2018)
4. Thouverez, P. Des véhicules électriques pas si écolos ? *Techniques de l'Ingénieur* (2017).
5. Chéron, M., Halluin, A. G. & Schuller, A. QUELLE CONTRIBUTION DU VÉHICULE ÉLECTRIQUE À LA TRANSITION ÉCOLOGIQUE EN FRANCE ? *Fondation pour la nature et l'Homme* 112 (2017).
6. ADEME. Le véhicule électrique dans la transition écologique en France. (2017).
7. Thouverez, P. La transition énergétique demande-t-elle tro de métaux ? *Techniques de l'Ingénieur* (2018).
8. Thouverez, P. «ElectricGate»: la voiture électrique est-elle vraiment un leurre énergétique ? *Techniques de l'Ingénieur* (2018).
9. volta1800.pdf.
10. Planté, G. (1834-1889). *Recherches sur l'électricité : de 1859 à 1879*. (Gauthier-Villars (Paris), 1883).
11. CAILLON, G. Accumulateurs portables. 39 (2001).
12. MARTINET, S. Nouvelles générations de batteries des véhicules électriques et hybrides. 20 (2012).
13. PILLOT, C. REALITY AVICENNE 2007. 40 (2015).
14. PEUTOT, C. Chargeurs de batteries. 23 (2001).
15. Razelli, E. Prospects for lead–acid batteries in the new millenium. *Journal of Power Sources* **116**, 2–3 (2003).

Bibliographie

16. Muneret, X. & Lenain, P. Évolution des batteries au plomb acide de technologies avancées pour les applications stationnaires d'aujourd'hui et de demain. (2000).
17. Jungner, W. (1901).
18. Schlapback, L. *Hydrogen in Intermetallic Compounds I, Topics in Applied Physics, Volume 63* (1988).
19. Hajek, J. Brevet FR 1.000.044. (1949).
20. Ikeda, H., Saito, T. & Tamura, H. Manganese dioxide as cathodes for lithium batteries. in *Manganese dioxide symp.[proc.]* **1**, 384–401 (1975).
21. Steele, B. C. . Fast Ion Transp. Solids. in 103–109 (1973).
22. Armand, M. B. Fast Ion Transport in Solids, Solid State Batteries Devices, Proceedings of the NATO Sponsored Advanced Study Institute. in 665–673 (1973).
23. Whittingham, M. S. Chalcogenide battery. (1977).
24. Whittingham, M. S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science* **192**, 1126–1127 (1976).
25. Tarascon, J.-M. & Armand, M. Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* (2001). doi:10.1038/35104644
26. Rao, B. M. L., Francis, R. W. & Christopher, H. A. Lithium-Aluminum Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **124**, 1490–1492 (1977).
27. Fenton, D. E., Parker, J. M. & Wright, P. V. Complexes of alkali metal ions with poly(ethylene oxide). *Polymer* **14**, 589 (1973).
28. Armand, M., Chabagno, J. & Duclot, M. Fast Ion Transport in Solids (ed P. Vashita, J.M Mundy G K Senoy). in 131 (1979).
29. Armand, M. Polymer solid electrolytes - an overview. *Solid State Ionics* **9–10**, 745–754 (1983).

Bibliographie

30. Long, L., Wang, S., Xiao, M. & Meng, Y. Polymer electrolytes for lithium polymer batteries. *J. Mater. Chem. A* **4**, 10038–10069 (2016).
31. Armand, M. B. Intercalation Electrodes. in *Materials for Advanced Batteries* 145–161 (Springer, Boston, MA, 1980). doi:10.1007/978-1-4684-3851-2_7
32. Dias, F. B., Plomp, L. & Veldhuis, J. B. J. Trends in polymer electrolytes for secondary lithium batteries. *23* (2000).
33. Murphy, D. W., Di Salvo, F. J., Carides, J. N. & Waszczak, J. V. Topochemical reactions of rutile related structures with lithium. *Materials Research Bulletin* **13**, 1395–1402 (1978).
34. Lazzari, M. & Scrosati, B. A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **127**, 773–774 (1980).
35. Armand, M. *Fast Ion Transp. Solids* 665-673 North Holland Amsterdam (1973).
36. Steele, B. C. H. *Fast Ion Transp. Solids* 103-109 North Holland Amsterdam (1973).
37. HOLLECK, G. L., DRLSCDLL, J. R. & Corporation, C. TRANSITION METAL SULFIDES AS CATHODES FOR SECONDARY LITHIUM BATTERIES-IT . TITANIUM SULFIDES. *ElectriAimica Acta*, **22**, 647–655 (1977).
38. Percheron-Guegan, A., Achard, J. C., Sarradin, J. & Bronoël, G. Alliages à base de Lanthane et de Nickel et leurs applications électrochimiques. (1975).
39. Will, F. G. Hermetically sealed secondary battery with lanthanum nickel anode. (1975).
40. Nishi, Y. The development of lithium ion secondary batteries. *Chem Rec* **1**, 406–413 (2001).
41. Bridel, J. S. Optimisation de composites silicium-polymère-carbone pour électrodes négatives d'accumulateurs lithium-ion. (Université de Picardie Jules Verne, 2010).
42. Blomgren, G. E. The Development and Future of Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **164**, A5019–A5025 (2017).

Bibliographie

43. Nitta, N., Wu, F., Lee, J. T. & Yushin, G. Li-ion battery materials: present and future. *Materials Today* **18**, 252–264 (2015).
44. Du Pasquier, A., Plitz, I., Menocal, S. & Amatucci, G. A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications. *Journal of Power Sources* **115**, 171–178 (2003).
45. Yazami, R. New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage and Conversion. in **2003**, 317 (The Electrochemical Society, 2003).
46. Li, W. & Currie, J. C. Morphology Effects on the Electrochemical Performance of $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 2773–2779 (1997).
47. Saadoune, I. & Delmas, C. $\text{LiNi}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_2$ positive electrode materials: relationships between the structure, physical properties and electrochemical behaviour. 7
48. Tarascon, J. M. & Amatucci, G. *Progress in Batteries & Battery Materials 15* 168–180 (1996).
49. Rougier, A., Gravereau, P. & Delmas, C. Optimization of the Composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_1+z\text{O}_2$ Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 1168–1175 (1996).
50. Tu, J. *et al.* Enhanced cycling stability of LiMn_2O_4 by surface modification with melting impregnation method. *Electrochimica Acta* **51**, 6456–6462 (2006).
51. Patoux, S. *et al.* High voltage spinel oxides for Li-ion batteries: From the material research to the application. *Journal of Power Sources* **189**, 344–352 (2009).
52. Santhanam, R. & Rambabu, B. Research progress in high voltage spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ material. *Journal of Power Sources* **195**, 5442–5451 (2010).
53. Kunduraci, M., Al-Sharab, J. F. & Amatucci, G. G. High-Power Nanostructured $\text{LiMn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_4$ High-Voltage Lithium-Ion Battery Electrode Materials: Electrochemical Impact of Electronic Conductivity and Morphology. *Chem. Mater.* **18**, 3585–3592 (2006).

Bibliographie

54. Ariyoshi, K., Yamamoto, S. & Ohzuku, T. Three-volt lithium-ion battery with $\text{Li}[\text{Ni}_{1/2}\text{Mn}_{3/2}]\text{O}_4$ and the zero-strain insertion material of $\text{Li}[\text{Li}_{1/3}\text{Ti}_{5/3}]\text{O}_4$. *Journal of Power Sources* **119–121**, 959–963 (2003).
55. Yabuuchi, N. & Ohzuku, T. Electrochemical behaviors of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ in lithium batteries at elevated temperatures. *Journal of Power Sources* **146**, 636–639 (2005).
56. Yabuuchi, N. & Ohzuku, T. Novel lithium insertion material of $\text{LiCo}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **119–121**, 171–174 (2003).
57. Ellis, B. L., Lee, K. T. & Nazar, L. F. Positive Electrode Materials for Li-Ion and Li-Batteries. *Chem. Mater.* **22**, 691–714 (2010).
58. Shaju, K. M. & Bruce, P. G. Macroporous $\text{Li}(\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3})\text{O}_2$: A High-Power and High-Energy Cathode for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Materials* **18**, 2330–2334 (2006).
59. Chen, C. H. *et al.* Aluminum-doped lithium nickel cobalt oxide electrodes for high-power lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **128**, 278–285 (2004).
60. Madhavi, S., Subba Rao, G. V., Chowdari, B. V. R. & Li, S. F. Y. Effect of aluminium doping on cathodic behaviour of $\text{LiNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_2$. *Journal of Power Sources* **93**, 156–162 (2001).
61. Bloom, I. *et al.* Effect of cathode composition on capacity fade, impedance rise and power fade in high-power, lithium-ion cells. *Journal of Power Sources* **124**, 538–550 (2003).
62. Itou, Y. & Ukyo, Y. Performance of LiNiCoO_2 materials for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **146**, 39–44 (2005).
63. Ceder, G. *et al.* Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations. *Nature* 694–696 (1998).
64. Yu, F. *et al.* Overwhelming microwave irradiation assisted synthesis of olivine-structured LiMPO_4 (M=Fe, Mn, Co and Ni) for Li-ion batteries. *Nano Energy* **3**, 64–79 (2014).

Bibliographie

65. Padhi, A. K., Nanjundaswamy, K. S. & Goodenough, J. B. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **144**, 1188–1194 (1997).
66. Koltypin, M., Aurbach, D., Nazar, L. & Ellis, B. On the Stability of LiFePO₄ Olivine Cathodes under Various Conditions (Electrolyte Solutions, Temperatures). *Electrochem. Solid-State Lett.* **10**, A40–A44 (2007).
67. MacNeil, D. D., Lu, Z., Chen, Z. & Dahn, J. R. A comparison of the electrode/electrolyte reaction at elevated temperatures for various Li-ion battery cathodes. *Journal of Power Sources* **108**, 8–14 (2002).
68. Dominko, R. *et al.* Impact of the Carbon Coating Thickness on the Electrochemical Performance of LiFePO₄ / C Composites. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A607–A610 (2005).
69. Armand, M., Gauthier, M., Magnan, J.-F. & Ravet, N. Method for synthesis of carbon-coated redox materials with controlled size. (2004).
70. Chung, S.-Y., Bloking, J. T. & Chiang, Y.-M. Electronically conductive phospho-olivines as lithium storage electrodes. *Nat Mater* **1**, 123–128 (2002).
71. Hu, C. *et al.* Mg Doping of LiFePO₄ by co-Precipitation for Lithium Ion Batteries. *Int. J. Electrochem. Sci.* **5**, 7 (2010).
72. Delacourt, C., Poizot, P., Levasseur, S. & Masquelier, C. Size Effects on Carbon-Free LiFePO₄ Powders The Key to Superior Energy Density. *Electrochem. Solid-State Lett.* **9**, A352–A355 (2006).
73. Delacourt, C. *et al.* Toward Understanding of Electrical Limitations (Electronic, Ionic) in LiMPO₄ (M = Fe, Mn) Electrode Materials. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A913–A921 (2005).
74. Jeong, G., Kim, Y.-U., Kim, H., Kim, Y.-J. & Sohn, H.-J. Prospective materials and applications for Li secondary batteries. *Energy Environ. Sci.* **4**, 1986–2002 (2011).

Bibliographie

75. Zhang, S. S. A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **164**, 351–364 (2007).
76. Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chemical Reviews* **104**, 4303–4418 (2004).
77. Hossain, S. *Handbook of Batteries*. (Wiley.com, 1995).
78. Schmidt, M. *et al.* Lithium fluoroalkylphosphates: a new class of conducting salts for electrolytes for high energy lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **97–98**, 557–560 (2001).
79. Walker, C. W., Cox, J. D. & Salomon, M. Conductivity and Electrochemical Stability of Electrolytes Containing Organic Solvent Mixtures with Lithium tris(Trifluoromethanesulfonyl)methide. *J. Electrochem. Soc.* **143**, L80–L82 (1996).
80. Newman, G. H., Francis, R. W., Gaines, L. H. & Rao, B. M. L. Hazard Investigations of LiClO₄ / Dioxolane Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **127**, 2025–2027 (1980).
81. Jasinski, R. & Carroll, S. Thermal Stability of a Propylene Carbonate Electrolyte. *J. Electrochem. Soc.* **117**, 218–219 (1970).
82. Nanjundiah, C., Goldman, J. L., Dominey, L. A. & Koch, V. R. Electrochemical Stability of LiMF₆ (M = P , As , Sb) in Tetrahydrofuran and Sulfolane. *J. Electrochem. Soc.* **135**, 2914–2917 (1988).
83. Koch, V. R. Reactions of Tetrahydrofuran and Lithium Hexafluoroarsenate with Lithium. *J. Electrochem. Soc.* **126**, 181–187 (1979).
84. FOROPOULOS, J. & DesMARTEAU, D. . Synthesis, properties, and reactions of bis((trifluoromethyl)sulfonyl) imide, (CF₃SO₂)₂NH. *Inorganic Chemistry* (1983). Available at: <https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/ic00191a011>. (Accessed: 25th April 2018)

Bibliographie

85. Webber, A. Conductivity and Viscosity of Solutions of LiCF_3SO_3 , $\text{Li}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{N}$, and Their Mixtures. *J. Electrochem. Soc.* **138**, 2586–2590 (1991).
86. Krause, L. J. *et al.* Corrosion of aluminum at high voltages in non-aqueous electrolytes containing perfluoroalkylsulfonyl imides; new lithium salts for lithium-ion cells. *Journal of Power Sources* **68**, 320–325 (1997).
87. Aurbach, D. *et al.* The Study of Electrolyte Solutions Based on Ethylene and Diethyl Carbonates for Rechargeable Li Batteries I. Li Metal Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 2873–2882 (1995).
88. Aurbach, D., Ein-Ely, Y. & Zaban, A. The Surface Chemistry of Lithium Electrodes in Alkyl Carbonate Solutions. *J. Electrochem. Soc.* **141**, L1–L3 (1994).
89. Tarascon, J. M. & Guyomard, D. New electrolyte compositions stable over the 0 to 5 V voltage range and compatible with the $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_2\text{O}_4$ /carbon Li-ion cells. *Solid State Ionics* **69**, 293–305 (1994).
90. Peled, E. The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model. *J. Electrochem. Soc.* **126**, 2047–2051 (1979).
91. Yu, X. & Manthiram, A. Electrode–electrolyte interfaces in lithium-based batteries. *Energy & Environmental Science* **11**, 527–543 (2018).
92. Peled, E. & Menkin, S. Review—SEI: Past, Present and Future. *Journal of The Electrochemical Society* **164**, A1703–A1719 (2017).
93. Smith, A. J., Burns, J. C., Trussler, S. & Dahn, J. R. Precision Measurements of the Coulombic Efficiency of Lithium-Ion Batteries and of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **157**, A196–A202 (2010).

Bibliographie

94. Menkin, S., Golodnitsky, D. & Peled, E. Artificial solid-electrolyte interphase (SEI) for improved cycleability and safety of lithium-ion cells for EV applications. *Electrochemistry Communications* **11**, 1789–1791 (2009).
95. Shim, J., Kostecki, R., Richardson, T., Song, X. & Striebel, K. A. Electrochemical analysis for cycle performance and capacity fading of a lithium-ion battery cycled at elevated temperature. *Journal of Power Sources* **112**, 222–230 (2002).
96. Verma, P., Maire, P. & Novák, P. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* **55**, 6332–6341 (2010).
97. 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* **153**, 380–384 (2006).
98. Wetjen, M. *et al.* Differentiating the Degradation Phenomena in Silicon-Graphite Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **164**, A2840–A2852 (2017).
99. Bommier, C. & Ji, X. Electrolytes, SEI Formation, and Binders: A Review of Nonelectrode Factors for Sodium-Ion Battery Anodes. *Small* **14**, (2018).
100. Aurbach, D., Weissman, I., Zaban, A. & Chusid, O. Correlation between surface chemistry, morphology, cycling efficiency and interfacial properties of Li electrodes in solutions containing different Li salts. *Electrochimica Acta* **39**, 51–71 (1994).
101. Zaban, A., Zinigrad, E. & Aurbach, D. Impedance Spectroscopy of Li Electrodes. 4. A General Simple Model of the Li-Solution Interphase in Polar Aprotic Systems. *The Journal of Physical Chemistry* **100**, 3089–3101 (1996).
102. 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. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 3809–3820 (1996).

Bibliographie

103. Pereira-Nabais, C. *et al.* Insight into the Solid Electrolyte Interphase on Si Nanowires in Lithium-Ion Battery: Chemical and Morphological Modifications upon Cycling. *J. Phys. Chem. C* **118**, 2919–2928 (2014).
104. Märkle, W., Lu, C.-Y. & Novák, P. Morphology of the Solid Electrolyte Interphase on Graphite in Dependency on the Formation Current. *J. Electrochem. Soc.* **158**, A1478–A1482 (2011).
105. Zheng, T., Gozdz, A. S. & Amatucci, G. G. Reactivity of the Solid Electrolyte Interface on Carbon Electrodes at Elevated Temperatures. *J. Electrochem. Soc.* **146**, 4014–4018 (1999).
106. Spotnitz, R. Simulation of capacity fade in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **113**, 72–80 (2003).
107. Park, Y.-S. & Lee, S.-M. Thermal Stability of Lithiated Silicon Anodes with Electrolyte. *Bulletin of the Korean Chemical Society* **32**, 145–148 (2011).
108. Peled, E., Golodnitsky, D. & Ardel, G. Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **144**, L208–L210 (1997).
109. Pereira-Nabais, C. *et al.* Interphase chemistry of Si electrodes used as anodes in Li-ion batteries. *Applied Surface Science* **266**, 5–16 (2013).
110. Peled, E. *et al.* Composition, depth profiles and lateral distribution of materials in the SEI built on HOPG-TOF SIMS and XPS studies. *Journal of Power Sources* **97–98**, 52–57 (2001).
111. Eshkenazi, V., Peled, E., Burstein, L. & Golodnitsky, D. XPS analysis of the SEI formed on carbonaceous materials. *Solid State Ionics* **170**, 83–91 (2004).

Bibliographie

112. Radvanyi, E., Vito, E. D., Porcher, W. & Larbi, S. J. S. An XPS/AES comparative study of the surface behaviour of nano-silicon anodes for Li-ion batteries. *J. Anal. At. Spectrom.* **29**, 1120–1131 (2014).
113. Aurbach, D., Markovsky, B., Weissman, I., Levi, E. & Ein-Eli, Y. On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries. *Electrochimica Acta* **45**, 67–86 (1999).
114. Aurbach, D., Markovsky, B., Weissman, I., Levi, E. & Ein-Eli, Y. On the correlation between surface chemistry and performance of graphite negative electrodes for Li ion batteries. *Electrochimica Acta* **45**, 67–86 (1999).
115. Ein-Eli, Y. *et al.* The dependence of the performance of Li-C intercalation anodes for Li-ion secondary batteries on the electrolyte solution composition. *Electrochimica Acta* **39**, 2559–2569 (1994).
116. Aurbach, D. *et al.* The Study of Electrolyte Solutions Based on Ethylene and Diethyl Carbonates for Rechargeable Li Batteries II . Graphite Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 2882–2890 (1995).
117. Delpuech, N. *et al.* Correlation between irreversible capacity and electrolyte solvents degradation probed by NMR in Si-based negative electrode of Li-ion cell. *Electrochemistry Communications* **33**, 72–75 (2013).
118. DE Arreaga-Salas. Progression of Solid Electrolyte Interphase Formation on. *J. Phys. Chem. C* 9072–9077 (2012).
119. Nie, M. Silicon Solid Electrolyte Interphase (SEI) of Lithium Ion Battery. *J. Phys. Chem. C*, 13403–13412 (2013).
120. Inaba, M., Siroma, Z., Funabiki, A. & Ogumi, Z. Electrochemical Scanning Tunneling Microscopy Observation of Highly Oriented Pyrolytic Graphite Surface Reactions in an Ethylene carbonate-Based Electrolyte Solution. *Langmuir* 1535 (1996).

Bibliographie

121. Martin, L., Martinez, H., Ulldemolins, M., Pecquenard, B. & Le Cras, F. Evolution of the Si electrode/electrolyte interface in lithium batteries characterized by XPS and AFM techniques: The influence of vinylene carbonate additive. *Solid State Ionics* **215**, 36–44 (2012).
122. Jeong, S.-K., Inaba, M., Abe, T. & Ogumi, Z. Surface Film Formation on Graphite Negative Electrode in Lithium-Ion Batteries: AFM Study in an Ethylene Carbonate-Based Solution. *J. Electrochem. Soc.* **148**, A989–A993 (2001).
123. Etacheri, V. *et al.* Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of Si-Nanowire Li-Ion Battery Anodes. (2011). doi:10.1021/la203712s
124. Haregewoin, A. M., Wotango, A. S. & Hwang, B.-J. Electrolyte additives for lithium ion battery electrodes: progress and perspectives. *Energy Environ. Sci.* **9**, 1955–1988 (2016).
125. Marom, R., Francis Amalraj, S., Leifer, N., Jacob, D. & Aurbach, D. A review of advanced and practical lithium battery materials. *Journal of Materials Chemistry* **21**, 9938–9954 (2011).
126. Zhang, S. S. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **162**, 1379–1394 (2006).
127. Jankowski, P., Wieczorek, W. & Johansson, P. SEI-forming electrolyte additives for lithium-ion batteries: development and benchmarking of computational approaches. *J Mol Model* **23**, (2017).
128. Lv, R., Yang, J., Wang, J. & NuLi, Y. Electrodeposited porous-microspheres Li–Si films as negative electrodes in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **196**, 3868–3873 (2011).
129. Choi, N.-S. *et al.* Effect of fluoroethylene carbonate additive on interfacial properties of silicon thin-film electrode. *Journal of Power Sources* **161**, 1254–1259 (2006).

Bibliographie

130. McMillan, R., Slegel, H., Shu, Z. X. & Wang, W. Fluoroethylene carbonate electrolyte and its use in lithium ion batteries with graphite anodes. *Journal of Power Sources* **81–82**, 20–26 (1999).
131. Shu, Z. X., McMillan, R. S., Murray, J. J. & Davidson, I. J. Use of Chloroethylene Carbonate as an Electrolyte Solvent for a Lithium Ion Battery Containing a Graphitic Anode. *J. Electrochem. Soc.* **142**, L161–L162 (1995).
132. Bordes, A., Eom, K. & Fuller, T. F. The effect of fluoroethylene carbonate additive content on the formation of the solid-electrolyte interphase and capacity fade of Li-ion full-cell employing nano Si–graphene composite anodes. *Journal of Power Sources* **257**, 163–169 (2014).
133. Jaumann, T. *et al.* Lifetime vs. rate capability: Understanding the role of FEC and VC in high-energy Li-ion batteries with nano-silicon anodes. *Energy Storage Materials* **6**, 26–35 (2017).
134. Xu, K. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond. *Chem. Rev.* **114**, 11503–11618 (2014).
135. Burns, J. C. *et al.* Studies of the Effect of Varying Vinylene Carbonate (VC) Content in Lithium Ion Cells on Cycling Performance and Cell Impedance. *Journal of the Electrochemical Society* **160**, A1668–A1674 (2013).
136. Nguyen, C. C. & Lucht, B. L. Comparative Study of Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate for Silicon Anodes in Lithium Ion Batteries. doi:10.1149/2.0731412jes
137. Profatilova, I. A., Stock, C., Schmitz, A., Passerini, S. & Winter, M. Enhanced thermal stability of a lithiated nano-silicon electrode by fluoroethylene carbonate and vinylene carbonate. *Journal of Power Sources* **222**, 140–149 (2013).

Bibliographie

138. Ota, H., Sakata, Y., Inoue, A. & Yamaguchi, S. Analysis of Vinylene Carbonate Derived SEI Layers on Graphite Anode. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A1659–A1669 (2004).
139. PILLOT, C. The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2015-2025. 33 (2016).
140. Guérard, D. & Hérold, A. *C. r. Académie Sci. Paris* 571 (1972).
141. Hérold, A. *Bull. Société Chim. Fr.* 999 (1955).
142. Yazami, R. & Touzain, P. A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. *Journal of Power Sources* **9**, 365–371 (1983).
143. Zanini, M., Basu, S. & Fischer, J. E. Alternate synthesis and reflectivity spectrum of stage 1 lithium—graphite intercalation compound. *Carbon* **16**, 211–212 (1978).
144. Guerard, D. & Herold, A. Intercalation of lithium into graphite and other carbons. *Carbon* **13**, 337–345 (1975).
145. Hérold, A., Billaud, D., Guérard, D., Lagrange, P. & El Makrini, M. Intercalation of metals and alloys into graphite. *Physica B+C* **105**, 253–260 (1981).
146. Zanini, M., Ching, L.-Y. & Fischer, J. E. Raman scattering in $\text{Li}\{\text{C}\}_6$. Further evidence for a rigid-band-model interpretation. *Phys. Rev. B* **18**, 2020–2022 (1978).
147. Mohri, M. *et al.* Rechargeable lithium battery based on pyrolytic carbon as a negative electrode. *Journal of Power Sources* **26**, 545–551 (1989).
148. Zheng, T., Xue, J. S. & Dahn, J. R. Lithium Insertion in Hydrogen-Containing Carbonaceous Materials. *Chem. Mater.* **8**, 389–393 (1996).
149. Disma, F., Aymard, L., Dupont, L. & Tarascon, J.-M. Effect of Mechanical Grinding on the Lithium Intercalation Process in Graphites and Soft Carbons. *J. Electrochem. Soc.* **143**, 3959–3972 (1996).
150. Yang, Z., Wu, H.-Q. & Simard, B. Charge–discharge characteristics of raw acid-oxidized carbon nanotubes. *Electrochemistry Communications* **4**, 574–578 (2002).

Bibliographie

151. Morris, R. S., Dixon, B. G., Gennett, T., Raffaele, R. & Heben, M. J. High-energy, rechargeable Li-ion battery based on carbon nanotube technology. *Journal of Power Sources* **138**, 277–280 (2004).
152. Zhao, B., Ran, R., Liu, M. & Shao, Z. A comprehensive review of Li₄Ti₅O₁₂-based electrodes for lithium-ion batteries: The latest advancements and future perspectives. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **98**, 1–71 (2015).
153. Ohzuku, T., Ueda, A. & Yamamoto, N. Zero-Strain Insertion Material of Li [Li₁ / 3Ti₅ / 3] O₄ for Rechargeable Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 1431–1435 (1995).
154. Jansen, A. N. *et al.* Development of a high-power lithium-ion battery. *Journal of Power Sources* **81–82**, 902–905 (1999).
155. Dey, A. N. Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1547–1549 (1971).
156. Wen, C. J. & Huggins, R. A. Electrochemical Investigation of the Lithium-Gallium System. *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1636–1641 (1981).
157. Weppner, W. & Huggins, R. A. Determination of the Kinetic Parameters of Mixed-Conducting Electrodes and Application to the System Li₃Sb. *J. Electrochem. Soc.* **124**, 1569–1578 (1977).
158. Weppner, W. & Huggins, R. A. Electrochemical investigation of the chemical diffusion, partial ionic conductivities, and other kinetic parameters in Li₃Sb and Li₃Bi. *Journal of Solid State Chemistry* **22**, 297–308 (1977).
159. Weppner, W. & Huggins, R. A. Thermodynamic Properties of the Intermetallic Systems Lithium-Antimony and Lithium-Bismuth. *J. Electrochem. Soc.* **125**, 7–14 (1978).
160. Wen, C. J. & Huggins, R. A. Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-tin system. *Journal of Solid State Chemistry* **35**, 376–384 (1980).
161. Yao et al. - 1971 - Emf Measurements of Electrochemically Prepared Lit.pdf.

Bibliographie

162. Yao, N. P., Herédy, L. A. & Saunders, R. C. Emf Measurements of Electrochemically Prepared Lithium-Aluminum Alloy. *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1039–1042 (1971).
163. Weppner, W. & Huggins, R. A. Electrochemical investigation of the chemical diffusion, partial ionic conductivities, and other kinetic parameters in Li₃Sb and Li₃Bi. *Journal of Solid State Chemistry* **22**, 297–308 (1977).
164. Weppner, W. & Huggins, R. A. Thermodynamic Properties of the Intermetallic Systems Lithium-Antimony and Lithium-Bismuth. *J. Electrochem. Soc.* **125**, 7–14 (1978).
165. Wen, C. J. & Huggins, R. A. Chemical diffusion in intermediate phases in the lithium-silicon system. *Journal of Solid State Chemistry* **37**, 271–278 (1981).
166. Seefurth, R. N. & Sharma, R. A. Dependence of Lithium-Silicon Electrode Potential and Lithium Utilization on Reference Electrode Location. *J. Electrochem. Soc.* **127**, 1101–1104 (1980).
167. Seefurth, R. N. & Sharma, R. A. Investigation of Lithium Utilization from A Lithium-Silicon Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **124**, 1207–1214 (1977).
168. Lai, S.-C. Solid Lithium-Silicon Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **123**, 1196–1197 (1976).
169. Sharma, R. A. & Seefurth, R. N. Thermodynamic Properties of the Lithium-Silicon System. *J. Electrochem. Soc.* **123**, 1763–1768 (1976).
170. Tian, Y., Timmons, A. & Dahn, J. R. In Situ AFM Measurements of the Expansion of Nanostructured Sn–Co–C Films Reacting with Lithium. *J. Electrochem. Soc.* **156**, A187–A191 (2009).
171. Dey, A. N. Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **118**, 1547–1549 (1971).
172. Tran, T. T. & Obrovac, M. N. Alloy Negative Electrodes for High Energy Density Metal-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* **158**, A1411–A1416 (2011).

Bibliographie

173. Kim, M. G. & Cho, J. Nanocomposite of Amorphous Ge and Sn Nanoparticles as an Anode Material for Li Secondary Battery. *J. Electrochem. Soc.* **156**, A277–A282 (2009).
174. Laforge, B., Levan-Jodin, L., Salot, R. & Billard, A. Study of Germanium as Electrode in Thin-Film Battery. *J. Electrochem. Soc.* **155**, A181–A188 (2008).
175. Hatchard, T. D. & Dahn, J. R. In Situ XRD and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A838–A842 (2004).
176. Vaughey, J. T., O'Hara, J. & Thackeray, M. M. Intermetallic Insertion Electrodes with a Zinc Blende-Type Structure for Li Batteries: A Study of $\text{Li}_x \text{InSb}$ ($0 \leq x \leq 3$). *Electrochem. Solid-State Lett.* **3**, 13–16 (2000).
177. Kim, M. G. & Cho, J. Nanocomposite of Amorphous Ge and Sn Nanoparticles as an Anode Material for Li Secondary Battery. *J. Electrochem. Soc.* **156**, A277–A282 (2009).
178. Tirado, J. Inorganic materials for the negative electrode of lithium-ion batteries : state-of-the-art and future prospects. *Materials Science and Engineering R* **40** 103–136 (2003).
179. Winter Martin, Besenhard Jürgen O., Spahr Michael E. & Novák Petr. Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Materials* **10**, 725–763 (1999).
180. Huggins, R. A. Lithium alloy negative electrodes. *Journal of Power Sources* **81–82**, 13–19 (1999).
181. Huggins, R. A. Polyphase alloys as rechargeable electrodes in advanced battery systems - ScienceDirect. (1988). Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0378775388800284>. (Accessed: 12th April 2018)
182. Besenhard, J. O., Yang, J. & Winter, M. Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries? *Journal of Power Sources* **68**, 87–90 (1997).
183. Yang, J., Winter, M. & Besenhard, J. O. Small particle size multiphase Li-alloy anodes for lithium-ionbatteries. *Solid State Ionics* **90**, 281–287 (1996).

Bibliographie

184. Guyomard, D., Sigala, C., de Gal La Salle, A. & Piffard, Y. New amorphous oxides as high capacity negative electrodes for lithium batteries: the Li_xMVO_4 (M = Ni, Co, Cd, Zn; $1 < x \leq 8$) series. *Journal of Power Sources* **68**, 692–697 (1997).
185. Denis, S. *et al.* Synthesis and electrochemical properties of numerous classes of vanadates. *Journal of Power Sources* **81–82**, 79–84 (1999).
186. Kang, Y.-M. *et al.* Electrochemical properties of Co_3O_4 , Ni– Co_3O_4 mixture and Ni– Co_3O_4 composite as anode materials for Li ion secondary batteries. *Journal of Power Sources* **133**, 252–259 (2004).
187. Thackeray, M. M., David, W. I. F. & Goodenough, J. B. High-temperature lithiation of $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$: A mechanistic study. *Journal of Solid State Chemistry* **55**, 280–286 (1984).
188. Poizot, P., Laruelle, S., Grugéon, S., Dupont, L. & Tarascon, J. M. Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature* **407**, 496–499 (2000).
189. Wang, P. C., Ding, H. P., Bark, T. & Chen, C. H. Nanosized $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Li–Fe composite oxide electrodes for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* **52**, 6650–6655 (2007).
190. Poizot, P., Laruelle, S., Grugéon, S., Dupont, L. & Tarascon, J.-M. Searching for new anode materials for the Li-ion technology: time to deviate from the usual path. *Journal of Power Sources* **97–98**, 235–239 (2001).
191. Hosono, E., Fujihara, S., Honma, I. & Zhou, H. The high power and high energy densities Li ion storage device by nanocrystalline and mesoporous Ni/NiO covered structure. *Electrochemistry Communications* **8**, 284–288 (2006).
192. Alcántara, R., Tirado, J. L., Jumas, J. C., Monconduit, L. & Olivier-Fourcade, J. Electrochemical reaction of lithium with CoP_3 . *Journal of Power Sources* **109**, 308–312 (2002).

Bibliographie

193. Gillot, F. *et al.* Vanadium diphosphides as negative electrodes for secondary Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **172**, 877–885 (2007).
194. Sun, Q. & Fu, Z.-W. An Anode Material of CrN for Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **10**, A189–A193 (2007).
195. Pereira, N. *et al.* The Electrochemistry of Germanium Nitride with Lithium. *J. Electrochem. Soc.* **150**, A1118–A1128 (2003).
196. Oumellal, Y., Rougier, A., Nazri, G. A., Tarascon, J.-M. & Aymard, L. Metal hydrides for lithium-ion batteries. *Nature Materials* **7**, 916–921 (2008).
197. Yan, J. M., Huang, H. Z., Zhang, J., Liu, Z. J. & Yang, Y. A study of novel anode material CoS₂ for lithium ion battery. *Journal of Power Sources* **146**, 264–269 (2005).
198. Takada, K., Iwamoto, K. & Kondo, S. Lithium iron sulfide as an electrode material in a solid state lithium battery. *Solid State Ionics* **117**, 273–276 (1999).
199. Fu, Z.-W. *et al.* Electrochemical Reaction of Lithium with Cobalt Fluoride Thin Film Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **152**, E50–E55 (2005).
200. Amatucci, G. G. & Pereira, N. Fluoride based electrode materials for advanced energy storage devices. *Journal of Fluorine Chemistry* **128**, 243–262 (2007).
201. Cabana Jordi, Monconduit Laure, Larcher Dominique & Palacín M. Rosa. Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Advanced Materials* **22**, E170–E192 (2010).
202. Obrovac, M. N. & Christensen, L. Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction. *Electrochem. Solid-State Lett.* **7**, A93–A96 (2004).
203. 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* **51**, 1103–1113 (2003).

Bibliographie

204. Wang, C.-M. *et al.* In Situ TEM Investigation of Congruent Phase Transition and Structural Evolution of Nanostructured Silicon/Carbon Anode for Lithium Ion Batteries. (2012). doi:10.1021/nl204559u
205. Yuan, Z. W., Csillag, S., Tafreshi, M. A. & Colliex, C. High spatial resolution extended energy loss fine structure investigations of silicon dioxide compounds. *Ultramicroscopy* **59**, 149–157 (1995).
206. Key, B. *et al.* Real-Time NMR Investigations of Structural Changes in Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries. (2009). doi:10.1021/ja8086278
207. Limthongkul, P., Jang, Y.-I., Dudney, N. J. & Chiang, Y.-M. Electrochemically-driven solid-state amorphization in lithium–metal anodes. *Journal of Power Sources* **119–121**, 604–609 (2003).
208. Chevrier, V. L. *et al.* Evaluating Si-Based Materials for Li-Ion Batteries in Commercially Relevant Negative Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **161**, A783–A791 (2014).
209. Erk, C., Brezesinski, T., Sommer, H., Schneider, R. & Janek, J. Toward Silicon Anodes for Next-Generation Lithium Ion Batteries: A Comparative Performance Study of Various Polymer Binders and Silicon Nanopowders. (2013). doi:10.1021/am401642c
210. Haynes, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. **97**, (2016).
211. Koo, B. *et al.* A Highly Cross-Linked Polymeric Binder for High-Performance Silicon Negative Electrodes in Lithium Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **51**, 8762–8767 (2012).
212. Song, J. *et al.* Interpenetrated Gel Polymer Binder for High-Performance Silicon Anodes in Lithium-ion Batteries. *Advanced Functional Materials* **24**, 5904–5910 (2014).
213. Dash, R. & Pannala, S. Theoretical Limits of Energy Density in Silicon-Carbon Composite Anode Based Lithium Ion Batteries. *Scientific Reports* **6**, (2016).

Bibliographie

214. Chan, C. K. *et al.* High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotechnology* **3**, 31–35 (2008).
215. Wu, H. *et al.* Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid–electrolyte interphase control. *Nature Nanotechnology* **7**, 310–315 (2012).
216. Wu, Z.-H. *et al.* Self-healing alginate–carboxymethyl chitosan porous scaffold as an effective binder for silicon anodes in lithium-ion batteries. *Rare Metals* (2016). doi:10.1007/s12598-016-0753-0
217. Schroder, K. W., Celio, H., Webb, L. J. & Stevenson, K. J. Examining Solid Electrolyte Interphase Formation on Crystalline Silicon Electrodes: Influence of Electrochemical Preparation and Ambient Exposure Conditions. *J. Phys. Chem. C* **116**, 19737–19747 (2012).
218. Zhu, J., Wang, T., Fan, F., Mei, L. & Lu, B. Atomic-Scale Control of Silicon Expansion Space as Ultrastable Battery Anodes. *ACS Nano* **10**, 8243–8251 (2016).
219. Chen, C., Lee, S. H., Cho, M., Kim, J. & Lee, Y. Cross-Linked Chitosan as an Efficient Binder for Si Anode of Li-ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* **8**, 2658–2665 (2016).
220. Feng, K. *et al.* Silicon-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries: From Fundamentals to Practical Applications. *Small* **14**, 1702737 (2018).
221. Chan, C. K. *et al.* High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotechnology* **3**, 31–35 (2008).
222. Martha, R. & H.s., N. Effect of current density and electrochemical cycling on physical properties of silicon nanowires as anode for lithium ion battery. *Materials Characterization* **129**, 24–30 (2017).

Bibliographie

223. Quiroga-González, E., Carstensen, J. & Föll, H. Good cycling performance of high-density arrays of Si microwires as anodes for Li ion batteries. *Electrochimica Acta* **101**, 93–98 (2013).
224. Park, M.-H. *et al.* Silicon Nanotube Battery Anodes. *Nano Lett.* **9**, 3844–3847 (2009).
225. Takamura, T., Ohara, S., Uehara, M., Suzuki, J. & Sekine, K. A vacuum deposited Si film having a Li extraction capacity over 2000 mAh/g with a long cycle life. *Journal of Power Sources* **129**, 96–100 (2004).
226. Song, T. *et al.* Arrays of Sealed Silicon Nanotubes As Anodes for Lithium Ion Batteries. *Nano Lett.* **10**, 1710–1716 (2010).
227. Levasseur, A. *et al.* Microbatteries -Microsources 'énergie en couches minces. *10 mai 2009*
228. Cras, F. L., Pecquenard, B., Dubois, V., Phan, V.-P. & Guy-Bouyssou, D. All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries Using Silicon Nanofilm Anodes: High Performance and Memory Effect. *Advanced Energy Materials* **5**, 1501061 (2015).
229. Yu, B.-C., Hwa, Y., Kim, J.-H. & Sohn, H.-J. Carbon coating for Si nanomaterials as high-capacity lithium battery electrodes. *Electrochemistry Communications* **46**, 144–147 (2014).
230. Liu, N. *et al.* A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes. *Nature Nanotechnology* **9**, 187–192 (2014).
231. Kulova, T. L., Pleskov, Y. V., Skundin, A. M., Terukov, E. I. & Kon'kov, O. I. Lithium intercalation into amorphous-silicon thin films: An electrochemical-impedance study. *Russ J Electrochem* **42**, 708–714 (2006).
232. Wang, J., Xu, T., Huang, X., Li, H. & Ma, T. Recent progress of silicon composites as anode materials for secondary batteries. *RSC Advances* **6**, 87778–87790 (2016).

Bibliographie

233. Bogart, T. D., Lu, X., Gu, M., Wang, C. & Korgel, B. A. Enhancing the lithiation rate of silicon nanowires by the inclusion of tin. *RSC Adv.* **4**, 42022–42028 (2014).
234. Ma, D., Cao, Z. & Hu, A. Si-Based Anode Materials for Li-Ion Batteries: A Mini Review. *Nano-Micro Lett.* **6**, 347–358 (2014).
235. Zuo, X., Zhu, J., Müller-Buschbaum, P. & Cheng, Y.-J. Silicon based lithium-ion battery anodes: A chronicle perspective review. *Nano Energy* **31**, 113–143 (2017).
236. Lee, J. K., Oh, C., Kim, N., Hwang, J.-Y. & Sun, Y.-K. Rational design of silicon-based composites for high-energy storage devices. *J. Mater. Chem. A* **4**, 5366–5384 (2016).
237. Obrovac, M. N., Christensen, L., Le, D. B. & Dahn, J. R. Alloy Design for Lithium-Ion Battery Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **154**, A849–A855 (2007).
238. Li, H., Huang, X., Chen, L., Wu, Z. & Liang, Y. A High Capacity Nano - Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2**, 547–549 (1999).
239. Tian, H., Xin, F., Wang, X., He, W. & Han, W. High capacity group-IV elements (Si, Ge, Sn) based anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Materiomics* **1**, 153–169 (2015).
240. Liu, X. H. *et al.* Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation. *ACS Nano* **6**, 1522–1531 (2012).
241. Liu, X. H. & Huang, J. Y. In situ TEM electrochemistry of anode materials in lithium ion batteries. *Energy & Environmental Science* **4**, 3844 (2011).
242. Kovalenko, I. *et al.* A Major Constituent of Brown Algae for Use in High-Capacity Li-Ion Batteries. *Science* **334**, 75–79 (2011).
243. Liu, G. *et al.* Polymers with Tailored Electronic Structure for High Capacity Lithium Battery Electrodes. *Advanced Materials* **23**, 4679–4683 (2011).
244. Magasinski, A. *et al.* High-performance lithium-ion anodes using a hierarchical bottom-up approach. *Nature Materials* **9**, 353–358 (2010).

Bibliographie

245. Chan, C. K. *et al.* High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotechnology* **3**, 31–35 (2008).
246. Wu, H. & Cui, Y. Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries. *Nano Today* **7**, 414–429 (2012).
247. Ryou, M.-H. *et al.* Mussel-Inspired Adhesive Binders for High-Performance Silicon Nanoparticle Anodes in Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials* **25**, 1571–1576 (2012).
248. Kim, H., Han, B., Choo, J. & Cho, J. Three-Dimensional Porous Silicon Particles for Use in High-Performance Lithium Secondary Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **47**, 10151–10154 (2008).
249. Wang, C. *et al.* Self-healing chemistry enables the stable operation of silicon microparticle anodes for high-energy lithium-ion batteries. *Nature Chemistry* **5**, 1042–1048 (2013).
250. Xu, Z. *et al.* Silicon Microparticle Anodes with Self-Healing Multiple Network Binder. *Joule* **2**, 950–961 (2018).
251. Gauthier, M. *et al.* A low-cost and high performance ball-milled Si-based negative electrode for high-energy Li-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2145–2155 (2013).
252. Zidoune, M., Grosjean, M.-H., Roué, L., Huot, J. & Schulz, R. Comparative study on the corrosion behavior of milled and unmilled magnesium by electrochemical impedance spectroscopy. *Corrosion Science* **46**, 3041–3055 (2004).
253. Ryu, J. H., Kim, J. W., Sung, Y.-E. & Oh, S. M. Failure Modes of Silicon Powder Negative Electrode in Lithium Secondary Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **7**, A306–A309 (2004).
254. Obrovac, M. N. & Christensen, L. Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction. *Electrochem. Solid-State Lett.* **7**, A93–A96 (2004).

Bibliographie

255. Li, J. & Dahn, J. R. An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si. *J. Electrochem. Soc.* **154**, A156–A161 (2007).
256. Gauthier, M. *et al.* Nanoscale compositional changes during first delithiation of Si negative electrodes. *Journal of Power Sources* **227**, 237–242 (2013).
257. Saint, J. *et al.* Towards a Fundamental Understanding of the Improved Electrochemical Performance of Silicon–Carbon Composites. *Advanced Functional Materials* **17**, 1765–1774 (2007).
258. Li, H., Huang, X., Chen, L., Wu, Z. & Liang, Y. A High Capacity Nano - Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2**, 547–549 (1999).
259. Li, J. *et al.* In Situ ^{119}Sn Mössbauer Effect Study of the Reaction of Lithium with Si Using a Sn Probe. *J. Electrochem. Soc.* **156**, A283–A288 (2009).
260. Hatchard, T. D. & Dahn, J. R. In Situ XRD and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon. *J. Electrochem. Soc.* **151**, A838–A842 (2004).
261. Zhang, W.-J. Lithium insertion/extraction mechanism in alloy anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **196**, 877–885 (2011).
262. Zhang, W.-J. *J. Power Sources* **13** (2011).
263. Beaulieu, L. Y., Larcher, D., Dunlap, R. A. & Dahn, J. R. Reaction of Li with Grain-Boundary Atoms in Nanostructured Compounds. *J. Electrochem. Soc.* **147**, 3206–3212 (2000).
264. Gauthier, M. *et al.* From Si wafers to cheap and efficient Si electrodes for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **256**, 32–36 (2014).
265. Mazouzi, D. *et al.* New insights into the silicon-based electrode's irreversibility along cycle life through simple gravimetric method. *Journal of Power Sources* **220**, 180–184 (2012).

Bibliographie

266. Si, Q. *et al.* Highly reversible carbon–nano-silicon composite anodes for lithium rechargeable batteries. *Journal of Power Sources* **189**, 761–765 (2009).
267. Wang, C. S., Wu, G. T., Zhang, X. B., Qi, Z. F. & Li, W. Z. Lithium Insertion in Carbon-Silicon Composite Materials Produced by Mechanical Milling. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 2751–2758 (1998).
268. Lee, J.-H., Kim, W.-J., Kim, J.-Y., Lim, S.-H. & Lee, S.-M. Spherical silicon/graphite/carbon composites as anode material for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **176**, 353–358 (2008).
269. Li, H., Huang, X., Chen, L., Wu, Z. & Liang, Y. A High Capacity Nano - Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2**, 547–549 (1999).
270. Kim, I.-S. & Kumta, P. N. High capacity Si/C nanocomposite anodes for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **136**, 145–149 (2004).
271. Guo, Z. P., Milin, E., Wang, J. Z., Chen, J. & Liu, H. K. Silicon/Disordered Carbon Nanocomposites for Lithium-Ion Battery Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A2211–A2216 (2005).
272. Hanai, K. *et al.* Electrochemical studies of the Si-based composites with large capacity and good cycling stability as anode materials for rechargeable lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* **146**, 156–160 (2005).
273. Liu, Y. *et al.* Silicon/Carbon Composites as Anode Materials for Li-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **7**, A369–A372 (2004).
274. Holzapfel, M., Buqa, H., Scheifele, W., Novák, P. & Petrat, F.-M. A new type of nano-sized silicon/carbon composite electrode for reversible lithium insertion. *Chem. Commun.* **0**, 1566–1568 (2005).

Bibliographie

275. Holzapfel, M. *et al.* Chemical Vapor Deposited Silicon/Graphite Compound Material as Negative Electrode for Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**, A516–A520 (2005).
276. Dimov, N., Kugino, S. & Yoshio, M. Mixed silicon–graphite composites as anode material for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* **136**, 108–114 (2004).
277. Jung, H., Park, M., Han, S. H., Lim, H. & Joo, S.-K. Amorphous silicon thin-film negative electrode prepared by low pressure chemical vapor deposition for lithium-ion batteries. *Solid State Communications* **125**, 387–390 (2003).
278. Malaman, B. & Steinmetz, J. Deux nouveaux ternaires à structures apparentées: TiSnSb de type CuMg₂ et NbSnSb de type CuAl₂. *Journal of the Less Common Metals* **65**, 285–288 (1979).
279. Dashjav, E. & Kleinke, H. Sn/Sb atom ordering in the ternary stannide–antimonide TiSnSb. *Journal of Solid State Chemistry* **176**, 329–337 (2003).
280. Sougrati, M. T. *et al.* TiSnSb a new efficient negative electrode for Li-ion batteries: mechanism investigations by operando-XRD and Mössbauer techniques. *Journal of Materials Chemistry* **21**, 10069 (2011).
281. Lemordant, D. *et al.* Artificial SEI for Lithium-Ion Battery Anodes. in *Advanced Fluoride-Based Materials for Energy Conversion* 173–202 (Elsevier, 2015). doi:10.1016/B978-0-12-800679-5.00008-7
282. Antitomaso, P. *et al.* SnSb electrodes for Li-ion batteries: the electrochemical mechanism and capacity fading origins elucidated by using operando techniques. *Journal of Materials Chemistry A* **5**, 6546–6555 (2017).
283. Marino, C. *et al.* Role of Structure and Interfaces in the Performance of TiSnSb as an Electrode for Li-Ion Batteries. *Chemistry of Materials* **24**, 4735–4743 (2012).

Bibliographie

284. Study of the series $Ti_{1-y}Nb_ySnSb$ with $0 \leq y \leq 1$ as anode material for Li-ion batteries - ScienceDirect. Available at: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0378775312017363?via%3Dihub>. (Accessed: 18th April 2018)
285. Wilhelm, H. A. *et al.* Engineering study on TiSnSb-based composite negative electrode for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **274**, 496–505 (2015).
286. Coquil, G. *et al.* On the high cycling stability of NbSnSb in Li-ion batteries at high temperature. *Electrochimica Acta* **281**, 619–623 (2018).
287. Lestriez, B. Functions of polymers in composite electrodes of lithium ion batteries. *Comptes Rendus Chimie* **13**, 1341–1350 (2010).
288. Lee, J.-H., Paik, U., Hackley, V. A. & Choi, Y.-M. Effect of Carboxymethyl Cellulose on Aqueous Processing of Natural Graphite Negative Electrodes and their Electrochemical Performance for Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **152**, A1763–A1769 (2005).
289. Porcher, W., Lestriez, B., Jouanneau, S. & Guyomard, D. Design of Aqueous Processed Thick $LiFePO_4$ Composite Electrodes for High-Energy Lithium Battery. *J. Electrochem. Soc.* **156**, A133–A144 (2009).
290. Li, C.-C., Lee, J.-T. & Peng, X.-W. Improvements of Dispersion Homogeneity and Cell Performance of Aqueous-Processed $LiCoO_2$ Cathodes by Using Dispersant of PAA – NH_4 . *J. Electrochem. Soc.* **153**, A809–A815 (2006).
291. Lim, S., Kim, S., Ahn, K. H. & Lee, S. J. The effect of binders on the rheological properties and the microstructure formation of lithium-ion battery anode slurries. *Journal of Power Sources* **299**, 221–230 (2015).
292. Guy, D., Lestriez, B., Bouchet, R. & Guyomard, D. Critical Role of Polymeric Binders on the Electronic Transport Properties of Composites Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **153**, A679–A688 (2006).

Bibliographie

293. Guy, D., Lestriez, B. & Guyomard, D. New Composite Electrode Architecture and Improved Battery Performance from the Smart Use of Polymers and Their Properties. *Advanced Materials* **16**, 553–557 (2004).
294. Ligneel, E., Lestriez, B., Hudhomme, A. & Guyomard, D. Effects of the Solvent Concentration (Solid Loading) on the Processing and Properties of the Composite Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **154**, A235–A241 (2007).
295. Ligneel, E., Lestriez, B., Hudhomme, A. & Guyomard, D. On the Origin of the Pre-plasticizer Effect of the Composite Electrode for Lithium Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **10**, A122–A126 (2007).
296. Bridel, J.-S., Azais, T., Morcrette, M., Tarascon, J.-M. & Larcher, D. Key Parameters Governing the Reversibility of Si/Carbon/CMC Electrodes for Li-Ion Batteries †. *Chemistry of Materials* **22**, 1229–1241 (2010).
297. Choi, S., Kwon, T., Coskun, A. & Choi, J. W. Highly elastic binders integrating polyrotaxanes for silicon microparticle anodes in lithium ion batteries. *Science* **357**, 279–283 (2017).
298. Boisard, A., Filippi, A., Lestriez, B., Soudan, P. & Guyomard, D. Engineering advanced $\text{Li}_{1.2}\text{V}_3\text{O}_8$ composite electrodes for lithium batteries. *Ionics* **14**, 433–440 (2008).
299. Lei, J., McLarnon, F. & Kostecki, R. In Situ Raman Microscopy of Individual $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Particles in a Li-Ion Battery Composite Cathode. *J. Phys. Chem. B* **109**, 952–957 (2005).
300. Lestriez, B. *et al.* Hierarchical and Resilient Conductive Network of Bridged Carbon Nanotubes and Nanofibers for High-Energy Si Negative Electrodes. *Electrochem. Solid-State Lett.* **12**, A76–A80 (2009).

Bibliographie

301. Kuroda, S., Tabori, N., Sakuraba, M. & Sato, Y. Charge–discharge properties of a cathode prepared with ketjen black as the electro-conductive additive in lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* **119–121**, 924–928 (2003).
302. Liu, Z., Yu, A. & Lee, J. Y. Cycle life improvement of LiMn₂O₄ cathode in rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* **74**, 228–233 (1998).
303. Kim, K. M., Jeon, W. S., Chung, I. J. & Chang, S. H. Effect of mixing sequences on the electrode characteristics of lithium-ion rechargeable batteries. *Journal of Power Sources* **83**, 108–113 (1999).
304. Choi, N.-S. *et al.* Recent Progress on Polymeric Binders for Silicon Anodes in Lithium-Ion Batteries. *Journal of Electrochemical Science and Technology* **6**, 35–49 (2015).
305. Liu, Z. H., Maréchal, P. & Jérôme, R. Blends of poly(vinylidene fluoride) with polyamide 6: interfacial adhesion, morphology and mechanical properties. *Polymer* **39**, 1779–1785 (1998).
306. Antonova, N. M. The mechanical properties of a composite coating with a polymer matrix based on sodium carboxymethylcellulose and aluminum powder. *Russ. J. Non-ferrous Metals* **50**, 419–423 (2009).
307. Fan, X.-D., Hsieh, Y.-L., Krochta, J. M. & Kurth, M. J. Study on molecular interaction behavior, and thermal and mechanical properties of polyacrylic acid and lactose blends. *Journal of Applied Polymer Science* **82**, 1921–1927 (2001).
308. Magasinski, A. *et al.* Toward Efficient Binders for Li-Ion Battery Si-Based Anodes: Polyacrylic Acid. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2**, 3004–3010 (2010).
309. Li, J., Lewis, R. B. & Dahn, J. R. Sodium Carboxymethyl Cellulose A Potential Binder for Si Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **10**, A17–A20 (2007).

Bibliographie

310. Lestriez, B., Bahri, S., Sandu, I., Roué, L. & Guyomard, D. On the binding mechanism of CMC in Si negative electrodes for Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications* **9**, 2801–2806 (2007).
311. Sugita, M., Nakamura, H. & Yoshio, M. in Abstract No. 486 (2006).
312. Menkin, S., Golodnitsky, D. & Peled, E. Artificial solid-electrolyte interphase (SEI) for improved cycleability and safety of lithium-ion cells for EV applications. *Electrochemistry Communications* **11**, 1789–1791 (2009).
313. Komaba, S. *et al.* Polyacrylate Modifier for Graphite Anode of Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **12**, A107–A110 (2009).
314. Komaba, S., Ozeki, T. & Okushi, K. Functional interface of polymer modified graphite anode. *Journal of Power Sources* **189**, 197–203 (2009).
315. Komaba, S. *et al.* Functional binders for reversible lithium intercalation into graphite in propylene carbonate and ionic liquid media. *Journal of Power Sources* **195**, 6069–6074 (2010).
316. El Ouatani, L. *et al.* Surface film formation on a carbonaceous electrode: Influence of the binder chemistry. *Journal of Power Sources* **189**, 72–80 (2009).
317. Li, J., Dudney, N. J., Nanda, J. & Liang, C. Artificial Solid Electrolyte Interphase To Address the Electrochemical Degradation of Silicon Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **6**, 10083–10088 (2014).
318. Mazouzi, D. *et al.* Critical roles of binders and formulation at multiscales of silicon-based composite electrodes. *Journal of Power Sources* **280**, 533–549 (2015).
319. Chen, Z., Christensen, L. & Dahn, J. R. Large-volume-change electrodes for Li-ion batteries of amorphous alloy particles held by elastomeric tethers. *Electrochemistry Communications* **5**, 919–923 (2003).

Bibliographie

320. Yoo, M., Frank, C. W., Mori, S. & Yamaguchi, S. Interaction of Poly(vinylidene fluoride) with Graphite Particles. 2. Effect of Solvent Evaporation Kinetics and Chemical Properties of PVDF on the Surface Morphology of a Composite Film and Its Relation to Electrochemical Performance. *Chem. Mater.* **16**, 1945–1953 (2004).
321. Yoo, M., Frank, C. W. & Mori, S. Interaction of Poly(vinylidene fluoride) with Graphite Particles. 1. Surface Morphology of a Composite Film and Its Relation to Processing Parameters. *Chem. Mater.* **15**, 850–861 (2003).
322. Yoo, M., Frank, C. W., Mori, S. & Yamaguchi, S. Effect of poly(vinylidene fluoride) binder crystallinity and graphite structure on the mechanical strength of the composite anode in a lithium ion battery. *Polymer* **44**, 4197–4204 (2003).
323. Mazouzi, D., Lestriez, B., Roué, L. & Guyomard, D. Silicon Composite Electrode with High Capacity and Long Cycle Life. *Electrochem. Solid-State Lett.* **12**, A215–A218 (2009).
324. Li, C., Shi, T., Yoshitake, H. & Wang, H. Improved performance in micron-sized silicon anodes by in situ polymerization of acrylic acid-based slurry. *J. Mater. Chem. A* **4**, 16982–16991 (2016).
325. Bridel, J.-S., Azaïs, T., Morcrette, M., Tarascon, J.-M. & Larcher, D. In Situ Observation and Long-Term Reactivity of Si/C/CMC Composites Electrodes for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **158**, A750–A759 (2011).
326. Koo, B. *et al.* A highly cross-linked polymeric binder for high-performance silicon negative electrodes in lithium ion batteries. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **51**, 8762–8767 (2012).
327. Hochgatterer, N. S. *et al.* Silicon/Graphite Composite Electrodes for High-Capacity Anodes: Influence of Binder Chemistry on Cycling Stability. *Electrochem. Solid-State Lett.* **11**, A76–A80 (2008).

Bibliographie

328. Yoon, D.-E. *et al.* Dependency of Electrochemical Performances of Silicon Lithium-Ion Batteries on Glycosidic Linkages of Polysaccharide Binders. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 4042–4047 (2016).
329. Kwon, T. *et al.* Systematic Molecular-Level Design of Binders Incorporating Meldrum's Acid for Silicon Anodes in Lithium Rechargeable Batteries. *Advanced Materials* **26**, 7979–7985 (2014).
330. Zhao, H. *et al.* Conductive Polymer Binder for High-Tap-Density Nanosilicon Material for Lithium-Ion Battery Negative Electrode Application. *Nano Letters* **15**, 7927–7932 (2015).
331. Kwon, T. *et al.* Dynamic Cross-Linking of Polymeric Binders Based on Host–Guest Interactions for Silicon Anodes in Lithium Ion Batteries. *ACS Nano* **9**, 11317–11324 (2015).
332. Salem, N., Lavrisa, M. & Abu-Lebdeh, Y. Ionically-Functionalized Poly(thiophene) Conductive Polymers as Binders for Silicon and Graphite Anodes for Li-Ion Batteries. *Energy Technology* **4**, 331–340 (2015).
333. Han, Z.-J., Yabuuchi, N., Hashimoto, S., Sasaki, T. & Komaba, S. Cross-Linked Poly(acrylic acid) with Polycarbodiimide as Advanced Binder for Si/Graphite Composite Negative Electrodes in Li-Ion Batteries. *ECS Electrochem. Lett.* **2**, A17–A20 (2013).
334. Munao, D., van Erven, J. W. M., Valvo, M., Garcia-Tamayo, E. & Kelder, E. M. Role of the binder on the failure mechanism of Si nano-composite electrodes for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **196**, 6695–6702 (2011).
335. Beattie, S. D., Larcher, D., Morcrette, M., Simon, B. & Tarascon, J.-M. Si Electrodes for Li-Ion Batteries—A New Way to Look at an Old Problem. *J. Electrochem. Soc.* **155**, A158–A163 (2008).

Bibliographie

336. Wu, M. *et al.* Toward an Ideal Polymer Binder Design for High-Capacity Battery Anodes. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 12048–12056 (2013).
337. Murase, M. *et al.* Crop-Derived Polysaccharides as Binders for High-Capacity Silicon/Graphite-Based Electrodes in Lithium-Ion Batteries. *ChemSusChem* **5**, 2307–2311 (2012).
338. Jeong, Y. K. *et al.* Millipede-inspired structural design principle for high performance polysaccharide binders in silicon anodes. *Energy Environ. Sci.* **8**, 1224–1230 (2015).
339. Jeong, Y. K. *et al.* Hyperbranched β -Cyclodextrin Polymer as an Effective Multidimensional Binder for Silicon Anodes in Lithium Rechargeable Batteries. *Nano Lett.* **14**, 864–870 (2014).
340. Balzer, B. N. *et al.* Stick-Slip Mechanisms at the Nanoscale. *Soft Materials* **12**, S106–S114 (2014).
341. Balzer, B. N. *et al.* Nanoscale Friction Mechanisms at Solid–Liquid Interfaces. *Angewandte Chemie International Edition* **52**, 6541–6544 (2013).
342. Kienle, S. *et al.* Effect of Molecular Architecture on Single Polymer Adhesion. *Langmuir* **30**, 4351–4357 (2014).
343. Han, Z.-J. *et al.* High-capacity Si–graphite composite electrodes with a self-formed porous structure by a partially neutralized polyacrylate for Li-ion batteries. *Energy Environ. Sci.* **5**, 9014–9020 (2012).
344. Wei, L., Chen, C., Hou, Z. & Wei, H. Poly (acrylic acid sodium) grafted carboxymethyl cellulose as a high performance polymer binder for silicon anode in lithium ion batteries. *Scientific Reports* **6**, 19583 (2016).
345. Song, J. *et al.* Interpenetrated Gel Polymer Binder for High-Performance Silicon Anodes in Lithium-ion Batteries. *Advanced Functional Materials* **24**, 5904–5910 (2014).

Bibliographie

346. Park, Y. *et al.* A photo-cross-linkable polymeric binder for silicon anodes in lithium ion batteries. *RSC Adv.* **3**, 12625–12630 (2013).
347. Lee, J.-I. *et al.* Amphiphilic Graft Copolymers as a Versatile Binder for Various Electrodes of High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Small* **12**, 3119–3127 (2016).
348. Lim, S. *et al.* Physically Cross-linked Polymer Binder Induced by Reversible Acid–Base Interaction for High-Performance Silicon Composite Anodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **7**, 23545–23553 (2015).
349. Yim, T. *et al.* Effect of binder properties on electrochemical performance for silicon-graphite anode: Method and application of binder screening. *Electrochimica Acta* **136**, 112–120 (2014).
350. Aoki, S. *et al.* Acrylic Acid-Based Copolymers as Functional Binder for Silicon/Graphite Composite Electrode in Lithium-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A2245–A2249 (2015).
351. Wu, H. *et al.* Stable Li-ion battery anodes by *in-situ* polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles. *Nature Communications* **4**, 1943 (2013).
352. Zhu, X. *et al.* A Highly Stretchable Cross-Linked Polyacrylamide Hydrogel as an Effective Binder for Silicon and Sulfur Electrodes toward Durable Lithium-Ion Storage. *Advanced Functional Materials* **28**, 1705015 (2018).
353. Zhang, L. *et al.* A coordinatively cross-linked polymeric network as a functional binder for high-performance silicon submicro-particle anodes in lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A* **2**, 19036–19045 (2014).
354. Yoon, J., Oh, D. X., Jo, C., Lee, J. & Hwang, D. S. Improvement of desolvation and resilience of alginate binders for Si-based anodes in a lithium ion battery by calcium-mediated cross-linking. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 25628–25635 (2014).

Bibliographie

355. Li, C.-C., Lee, J.-T., Lo, C.-Y. & Wu, M.-S. Effects of PAA-NH₄ Addition on the Dispersion Property of Aqueous LiCoO₂ Slurries and the Cell Performance of As-Prepared LiCoO₂ Cathodes. *Electrochem. Solid-State Lett.* **8**, A509–A512 (2005).
356. Polyélectrolyte.
357. Han, Z.-J. *et al.* Electrochemical lithiation performance and characterization of silicon–graphite composites with lithium, sodium, potassium, and ammonium polyacrylate binders. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 3783–3795 (2015).
358. Xueman, P., Mingxia, X., Hui, L., Xiaolei, L. & Huiming, J. Rheological properties and thixotropy model of concentrated aqueous silicon slurry for gel casting. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **317**, 136–145 (2008).
359. Cuba-Chiem, L. T., Huynh, L., Ralston, J. & Beattie, D. A. In Situ Particle Film ATR FTIR Spectroscopy of Carboxymethyl Cellulose Adsorption on Talc: Binding Mechanism, pH Effects, and Adsorption Kinetics. *Langmuir* **24**, 8036–8044 (2008).
360. Hoogendam, C. W. *et al.* Persistence Length of Carboxymethyl Cellulose As Evaluated from Size Exclusion Chromatography and Potentiometric Titrations. *Macromolecules* **31**, 6297–6309 (1998).
361. Maver, U., Žnidaršič, A. & Gaberšček, M. An attempt to use atomic force microscopy for determination of bond type in lithium battery electrodes. *J. Mater. Chem.* **21**, 4071–4075 (2011).
362. Creton, C. *Adhesive Joints : Formation, Characteristics and Testing.* **2**, (K.L. Mittal, 2002).
363. Delpuech, N. *et al.* Critical Role of Silicon Nanoparticles Surface on Lithium Cell Electrochemical Performance Analyzed by FTIR, Raman, EELS, XPS, NMR, and BDS Spectroscopies. *J. Phys. Chem. C* **118**, 17318–17331 (2014).

Bibliographie

364. Hernandez, C. R. *et al.* A Facile and Very Effective Method to Enhance the Mechanical Strength and the Cyclability of Si-Based Electrodes for Li-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* **8**, 1701787 (2017).
365. Kil, K. C. *et al.* Enhanced Electrochemical Properties of LiFePO₄ Electrodes with Carboxylated Poly(vinyl difluoride) in Lithium-Ion Batteries: Experimental and Theoretical Analysis. *J. Phys. Chem. C* **115**, 16242–16246 (2011).
366. Despotopoulou, M. & Burchill, M. T. Coatings for electrochemical applications. *Progress in Organic Coatings* **45**, 119–126 (2002).
367. Ding, N. *et al.* Improvement of cyclability of Si as anode for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **192**, 644–651 (2009).
368. Erk, C., Brezesinski, T., Sommer, H., Schneider, R. & Janek, J. Toward Silicon Anodes for Next-Generation Lithium Ion Batteries: A Comparative Performance Study of Various Polymer Binders and Silicon Nanopowders. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **5**, 7299–7307 (2013).
369. Bie, Y. *et al.* Polydopamine Wrapping Silicon Cross-linked with Polyacrylic Acid as High-Performance Anode for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 2899–2904 (2016).
370. Jeschull, F. *et al.* Influence of inactive electrode components on degradation phenomena in nano-Si electrodes for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **325**, 513–524 (2016).
371. Babinec, S., Tang, H., Talik, A., Hughes, S. & Meyers, G. Composite cathode structure/property relationships. *Journal of Power Sources* **174**, 508–514 (2007).
372. Haselrieder, W. *et al.* Measuring the coating adhesion strength of electrodes for lithium-ion batteries. *International Journal of Adhesion and Adhesives* **60**, 1–8 (2015).

Bibliographie

373. Porcher, W., Lestriez, B., Jouanneau, S. & Guyomard, D. Optimizing the surfactant for the aqueous processing of LiFePO₄ composite electrodes. *Journal of Power Sources* **195**, 2835–2843 (2010).
374. Karkar, Z., Guyomard, D., Roué, L. & Lestriez, B. A comparative study of polyacrylic acid (PAA) and carboxymethyl cellulose (CMC) binders for Si-based electrodes. *Electrochimica Acta* **258**, 453–466 (2017).
375. Cerbelaud, M., Lestriez, B., Guyomard, D., Videcoq, A. & Ferrando, R. Brownian Dynamics Simulations of Colloidal Suspensions Containing Polymers as Precursors of Composite Electrodes for Lithium Batteries. *Langmuir* **28**, 10713–10724 (2012).
376. Hu, B. *et al.* The existence of optimal molecular weight for poly(acrylic acid) binders in silicon/graphite composite anode for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **378**, 671–676 (2018).
377. Park, H.-K., Kong, B.-S. & Oh, E.-S. Effect of high adhesive polyvinyl alcohol binder on the anodes of lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications* **13**, 1051–1053 (2011).
378. Lee, B.-R. & Oh, E.-S. Effect of Molecular Weight and Degree of Substitution of a Sodium-Carboxymethyl Cellulose Binder on Li₄Ti₅O₁₂ Anodic Performance. *J. Phys. Chem. C* **117**, 4404–4409 (2013).
379. Clasen, C. & Kulicke, W.-M. Determination of viscoelastic and rheo-optical material functions of water-soluble cellulose derivatives. *Progress in Polymer Science* **26**, 1839–1919 (2001).
380. Key, B. *et al.* Real-Time NMR Investigations of Structural Changes in Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 9239–9249 (2009).
381. Drofenik, J. *et al.* Cellulose as a binding material in graphitic anodes for Li ion batteries: a performance and degradation study. *Electrochimica Acta* **48**, 883–889 (2003).

Bibliographie

382. Buqa, H., Holzapfel, M., Krumeich, F., Veit, C. & Novák, P. Study of styrene butadiene rubber and sodium methyl cellulose as binder for negative electrodes in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **161**, 617–622 (2006).
383. Karkar, Z. *et al.* Threshold-like dependence of silicon-based electrode performance on active mass loading and nature of carbon conductive additive. *Electrochimica Acta* **215**, 276–288 (2016).
384. Mazouzi, D. *et al.* Very High Surface Capacity Observed Using Si Negative Electrodes Embedded in Copper Foam as 3D Current Collectors. *Advanced Energy Materials* **4**, 1301718
385. Roginskaya, Y. E. *et al.* Lithium insertion into silicon films produced by magnetron sputtering. *Russ J Electrochem* **44**, 992–1001 (2008).
386. Lee, K.-L., Jung, J.-Y., Lee, S.-W., Moon, H.-S. & Park, J.-W. Electrochemical characteristics of a-Si thin film anode for Li-ion rechargeable batteries. *Journal of Power Sources* **129**, 270–274 (2004).
387. Guo, H., Zhao, H., Yin, C. & Qiu, W. A nanosized silicon thin film as high capacity anode material for Li-ion rechargeable batteries. *Materials Science and Engineering: B* **131**, 173–176 (2006).
388. Kim, J.-B., Lim, S.-H. & Lee, S.-M. Structural Change in Si Phase of Fe/Si Multilayer Thin-Film Anodes during Li Insertion/Extraction Reaction. *J. Electrochem. Soc.* **153**, A455–A458 (2006).
389. Takamura, T., Ohara, S., Uehara, M., Suzuki, J. & Sekine, K. A vacuum deposited Si film having a Li extraction capacity over 2000 mAh/g with a long cycle life. *Journal of Power Sources* **129**, 96–100 (2004).

Bibliographie

390. Takamura, T., Uehara, M., Suzuki, J., Sekine, K. & Tamura, K. High capacity and long cycle life silicon anode for Li-ion battery. *Journal of Power Sources* **158**, 1401–1404 (2006).
391. Nguyen, C. C. & Song, S.-W. Interfacial structural stabilization on amorphous silicon anode for improved cycling performance in lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta* **55**, 3026–3033 (2010).
392. Uehara, M., Suzuki, J., Tamura, K., Sekine, K. & Takamura, T. Thick vacuum deposited silicon films suitable for the anode of Li-ion battery. *Journal of Power Sources* **146**, 441–444 (2005).
393. Zhang, T. *et al.* The structural evolution and lithiation behavior of vacuum-deposited Si film with high reversible capacity. *Electrochimica Acta* **53**, 5660–5664 (2008).
394. Hwang, C.-M., Lim, C.-H., Yang, J.-H. & Park, J.-W. Electrochemical properties of negative SiMox electrodes deposited on a roughened substrate for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* **194**, 1061–1067 (2009).
395. Hwang, C.-M. & Park, J.-W. Electrochemical properties of Si–Ge–Mo anode composite materials prepared by magnetron sputtering for lithium ion batteries. *Electrochimica Acta* **56**, 6737–6747 (2011).
396. Reyter, D. *et al.* An electrochemically roughened Cu current collector for Si-based electrode in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **239**, 308–314 (2013).
397. Jaiser, S., Funk, L., Baunach, M., Scharfer, P. & Schabel, W. Experimental investigation into battery electrode surfaces: The distribution of liquid at the surface and the emptying of pores during drying. *Journal of Colloid and Interface Science* **494**, 22–31 (2017).
398. Baunach, M. *et al.* Delamination behavior of lithium-ion battery anodes: Influence of drying temperature during electrode processing. *Drying Technology* **34**, 462–473 (2016).

Bibliographie

399. Jaiser, S. *et al.* Investigation of film solidification and binder migration during drying of Li-Ion battery anodes. *Journal of Power Sources* **318**, 210–219 (2016).
400. Müller, M. *et al.* Investigation of binder distribution in graphite anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **340**, 1–5 (2017).
401. Karkar, Z. *et al.* How silicon electrodes can be calendered without altering their mechanical strength and cycle life. *Journal of Power Sources* **371**, 136–147 (2017).
402. Obrovac, M. N. & Chevrier, V. L. Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chem. Rev.* **114**, 11444–11502 (2014).
403. Singh, M., Kaiser, J. & Hahn, H. Thick Electrodes for High Energy Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **162**, A1196–A1201 (2015).
404. Reale Hernandez, C., Karkar, Z., Guyomard, D., Lestriez, B. & Roué, L. A film maturation process for improving the cycle life of Si-based anodes for Li-ion batteries. *Electrochemistry Communications* **61**, 102–105 (2015).
405. Gil, H. & Leygraf, C. Initial Atmospheric Corrosion of Copper Induced by Carboxylic Acids A Comparative In Situ Study. *J. Electrochem. Soc.* **154**, C611–C617 (2007).
406. Gil, H. & Leygraf, C. Quantitative In Situ Analysis of Initial Atmospheric Corrosion of Copper Induced by Acetic Acid. *J. Electrochem. Soc.* **154**, C272–C278 (2007).
407. Oumellal, Y. *et al.* The failure mechanism of nano-sized Si-based negative electrodes for lithium ion batteries. *J. Mater. Chem.* **21**, 6201–6208 (2011).
408. Radvanyi, E. *et al.* Failure mechanisms of nano-silicon anodes upon cycling: an electrode porosity evolution model. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 17142–17153 (2014).
409. ASM Committee of milling, ASM Metal Handbook. in *Powder Metallurgy* **7**, 56–70 (1970).
410. Le Brun, P., Froyen, L. & Delaey, L. The modelling of the mechanical alloying process in a planetary ball mill: comparison between theory and in-situ observations. *Materials Science and Engineering: A* **161**, 75–82 (1993).

Bibliographie

411. Huang, H., Pan, J. & McCormick, P. G. Prediction of impact forces in a vibratory ball mill using an inverse technique. *International Journal of Impact Engineering* **19**, 117–126 (1997).
412. Davis, R. M., McDermott, B. & Koch, C. C. Mechanical alloying of brittle materials. *MTA* **19**, 2867–2874 (1988).
413. Wu, Z.-Y. *et al.* Multiple hydrogel alginate binders for Si anodes of lithium-ion battery. *Electrochimica Acta* **245**, 371–378 (2017).
414. Liu, D. *et al.* Novel conductive binder for high-performance silicon anodes in lithium ion batteries. *Nano Energy* **36**, 206–212 (2017).
415. Lü, L. *et al.* Synthesis of triblock copolymer polydopamine-polyacrylic-polyoxyethylene with excellent performance as a binder for silicon anode lithium-ion batteries. *RSC Adv.* **8**, 4604–4609 (2018).
416. Nguyen, C. C., Yoon, T., Seo, D. M., Guduru, P. & Lucht, B. L. Systematic Investigation of Binders for Silicon Anodes: Interactions of Binder with Silicon Particles and Electrolytes and Effects of Binders on Solid Electrolyte Interphase Formation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 12211–12220 (2016).
417. Lopez, J. *et al.* The Effects of Cross-Linking in a Supramolecular Binder on Cycle Life in Silicon Microparticle Anodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 2318–2324 (2016).
418. Ikonen, T. *et al.* Electrochemically anodized porous silicon: Towards simple and affordable anode material for Li-ion batteries. *Scientific Reports* **7**, 7880 (2017).
419. Oumellal, Y. Réactivité électrochimique des hydrures métalliques vis-à-vis du lithium : Electrodes négatives pour batteries Li-ion et Stockage de l'hydrogène par voie solide-gaz. (Université de Picardie Jules Verne, 2009).

Bibliographie

420. Nguyen, C. C., Choi, H. & Song, S.-W. Roles of Oxygen and Interfacial Stabilization in Enhancing the Cycling Ability of Silicon Oxide Anodes for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **160**, A906–A914 (2013).
421. Jiang, T., Zhang, S., Qiu, X., Zhu, W. & Chen, L. Preparation and characterization of silicon-based three-dimensional cellular anode for lithium ion battery. *Electrochemistry Communications* **9**, 930–934 (2007).
422. Günther-Schade, K., Castricum, H. L., Ziegler, H. J., Bakker, H. & Faupel, F. Free volume changes in mechanically milled PS and PC studied by positron annihilation lifetime spectroscopy (PALS). *Polymer Engineering & Science* **44**, 1351–1359 (2004).
423. Smith, A. P. *et al.* High-energy mechanical milling of poly(methyl methacrylate), polyisoprene and poly(ethylene-alt-propylene). *Polymer* **41**, 6271–6283 (2000).
424. Dong, J., Ozaki, Y. & Nakashima, K. FTIR studies of conformational energies of poly(acrylic acid) in cast films. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics* **35**, 507–515 (1997).
425. Chang, C., Muccio, D. D. & St. Pierre, T. Determination of the tacticity and analysis of the pH titration of poly(acrylic acid) by proton and carbon-13 NMR. *Macromolecules* 2154–2157 (1985).
426. Speřvácěk, J., Suchopárek, M. & Al-Alawi, S. Characterization of the stereochemical structure of poly(acrylic acid) by one- and two-dimensional ¹³C-¹H nuclear magnetic resonance spectra. *Polymer* **36**, 4125–4130 (1995).
427. Woo, E. M. & Chang, L. Tacticity in Vinyl Polymers. in *Encyclopedia of Polymer Science and Technology* (American Cancer Society, 2011). doi:10.1002/0471440264.pst363
428. Kam, W., Liew, C.-W., Lim, J. Y. & Ramesh, S. Electrical, structural, and thermal studies of antimony trioxide-doped poly(acrylic acid)-based composite polymer electrolytes. *Ionics* **20**, 665–674 (2014).

Bibliographie

429. McNeill, I. C. & Sadeghi, S. M. T. Thermal stability and degradation mechanisms of poly(acrylic acid) and its salts: Part 1—Poly(acrylic acid). *Polymer Degradation and Stability* **29**, 233–246 (1990).
430. Castricum, H. L., Yang, H., Bakker, H. & Van Deursen, J. H. A Study of Milling of Pure Polymers and A Structural Transformation of Polyethylene. *Materials Science Forum* (1997). doi:10.4028/www.scientific.net/MSF.235-238.211
431. Price, G. J. & Smith, P. F. Ultrasonic degradation of polymer solutions. 1. Polystyrene revisited. *Polymer International* **24**, 159–164 (1991).
432. Price, G. J. & Smith, P. F. Ultrasonic degradation of polymer solutions—III. The effect of changing solvent and solution concentration. *European Polymer Journal* **29**, 419–424 (1993).
433. Otsu, T. & Matsumoto, A. Radical high polymerization of fumaric and maleic acid derivatives. *Acta Polymerica* **39**, 5–8
434. Hanford, W. E. & Joyce, R. M. Polytetrafluoroethylene. *J. Am. Chem. Soc.* **68**, 2082–2085 (1946).
435. Hayashi, K. & Smets, G. Copolymerization of vinylene carbonate. *Journal of Polymer Science* **27**, 275–283
436. Newman, M. S. & Addor, R. W. VINYLENE CARBONATE. *J. Am. Chem. Soc.* **75**, 1263–1264 (1953).
437. Otsu, T. & Toyoda, N. High molecular weight poly(methyl alkyl fumarates): radical high polymerization of methyl alkyl fumarates and monomer-isomerization radical polymerization of methyl alkyl maleates. *Polymer Bulletin* **11**, 453–458 (1984).
438. Otsu, T., Ito, O. & Toyoda, N. Polymers from 1,2-disubstituted ethylenic monomers, 3. Homopolymers from alkyl maleates: further results of monomer-isomerization radical polymerization. *Die Makromolekulare Chemie, Rapid Communications* **2**, 729–732

Bibliographie

439. Otsu, T., Yasuhara, T. & Matsumoto, A. Synthesis, Characterization, and Application of Poly[Substituted Methylene]S. *Journal of Macromolecular Science: Part A - Chemistry* **25**, 537–554 (1988).
440. Otsu, T., Yasuhara, T., Shiraishi, K. & Mori, S. Radical high polymerization of di-tert-butyl fumarate and novel synthesis of high molecular weight poly(fumaric acid) from its polymer. *Polymer Bulletin* **12**, 449–456 (1984).
441. Otsu, T., Shiraishi, K. & Matsumoto, A. Radical polymerization and copolymerization reactivities of fumarates bearing different alkyl ester groups. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **31**, 2523–2529 (1993).
442. Cochin, D., Laschewsky, A. & Pantoustier, N. New substituted polymethylenes by free radical polymerization of bulky fumarates and their properties. *Polymer* **41**, 3895–3903 (2000).
443. Marino, C. *et al.* Study of the Electrode/Electrolyte Interface on Cycling of a Conversion Type Electrode Material in Li Batteries. *J. Phys. Chem. C* **117**, 19302–19313 (2013).
444. Wilhelm, H. A., Marino, C., Darwiche, A., Monconduit, L. & Lestriez, B. Significant electrochemical performance improvement of TiSnSb as anode material for Li-ion batteries with composite electrode formulation and the use of VC and FEC electrolyte additives. *Electrochemistry Communications* **24**, 89–92 (2012).
445. Sougrati, M. T. *et al.* TiSnSb a new efficient negative electrode for Li-ion batteries: mechanism investigations by operando-XRD and Mössbauer techniques. *J. Mater. Chem.* **21**, 10069–10076 (2011).
446. Yang, X.-Q. *et al.* Structural studies of the new carbon-coated silicon anode materials using synchrotron-based in situ XRD. *Electrochemistry Communications* **4**, 893–897 (2002).

Bibliographie

447. Wilson, A. M. & Dahn, J. R. Lithium Insertion in Carbons Containing Nanodispersed Silicon. *J. Electrochem. Soc.* **142**, 326–332 (1995).
448. Wang, C. S., Wu, G. T., Zhang, X. B., Qi, Z. F. & Li, W. Z. Lithium Insertion in Carbon-Silicon Composite Materials Produced by Mechanical Milling. *J. Electrochem. Soc.* **145**, 2751–2758 (1998).
449. Niu, J. & Lee, J. Y. Improvement of Usable Capacity and Cyclability of Silicon-Based Anode Materials for Lithium Batteries by Sol-Gel Graphite Matrix. *Electrochem. Solid-State Lett.* **5**, A107–A110 (2002).
450. Luo, Z. *et al.* High performance silicon carbon composite anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* **189**, 16–21 (2009).
451. Farooq, U. *et al.* Effect of binder and composition ratio on electrochemical performance of silicon/graphite composite battery electrode. *Materials Letters* **136**, 254–257 (2014).
452. Yoo, H. D. *et al.* Mg rechargeable batteries: an on-going challenge. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2265–2279 (2013).

RÉSUMÉ

L'impact du broyage du liant polymère dans la formulation d'encre d'électrode négative à base de silicium pour la technologie Li-ion a été pour la première fois étudiée. Nous avons démontré avec l'exemple de l'acide poly(acrylique) la dégradation du liant lors de la formulation d'électrode impliquant un broyage. Nous avons proposé de nouvelles formulations d'électrode s'affranchissant de ce broyage. La nouvelle formulation $[(\text{Si}+\text{C})_{\text{SPEX}}+\text{LP}]_{\text{MAG}}$ permet une augmentation de la rétention de capacité de 65 à 84 % à 20 cycles pour une électrode riche en silicium grâce à l'absence de dégradation du liant.

Un nouveau polymère, l'acide polyfumarique, a été synthétisé et utilisé en tant que liant pour électrode négative. Les performances modestes des électrodes à base de ce nouveau liant sont améliorées par l'augmentation de sa masse molaire moyenne ainsi que par la formulation d'électrode développée lors de ces travaux. Bien que les résultats électrochimiques des électrodes à base de ce polymère restent modestes, des optimisations sont possibles pour améliorer ses performances en tant que liant.

Enfin, la transposition de ces travaux a été réalisée sur deux matériaux d'électrodes négatives pour accumulateurs Li-ion : TiSnSb et le composite Si:Gr. Comme décrit dans la littérature, les améliorations apportées au silicium ne sont pas strictement transposables à TiSnSb et les électrodes à base de ce matériau ne bénéficient pas d'amélioration significative de leur durée de vie grâce à la formulation développée. L'étude des différents ratios massique Si:Gr montre que le que le silicium ne doit pas dépasser 30 % de la matière active pour permettre des rétentions de capacité intéressantes.

ABSTRACT

Ball milling impact into polymeric binder for Li-ion silicon-based negative electrode slurry was for the first time investigated. The poly(acrylic acid) degradation characterization is carried out and a solution is proposed in the form of new milling-free formulation development. $[(\text{Si}+\text{C})_{\text{SPEX}}+\text{B}]_{\text{MAG}}$ formulation then allows a capacity retention increase from 65 to 84 % at the 20th cycle for silicon rich electrode thanks to the polymeric binder ball milling deleterious absence.

A polymer, poly(fumaric acid), is synthesized and used for the first time as silicon-based negative electrode binder. Its modest performance is improved by increasing its average molecular mass and the formulation developed during this work. Although the electrochemical results of the electrodes based on this polymer are lower than those using PAA but optimizations are possible to improve its performance as a binder.

Finally, the transposition of these works was carried out on two other negative electrode materials for Li-ion batteries: TiSnSb and silicon-graphite composite. As described in the literature, the silicon-based electrodes improvements are not strictly transposable to TiSnSb and the electrodes based on this material do not benefit from a significant improvement in their lifetime thanks to the formulation developed. The study of various weight ratios of Si:Gr shows that the silicon content should not be higher than 30 % in mass in the active material to allow interesting capacity retentions.