



HAL
open science

Nanofils de silicium à façon pour nanocomposites de batteries Lithium-ion à haute densité d'énergie

Caroline Keller

► **To cite this version:**

Caroline Keller. Nanofils de silicium à façon pour nanocomposites de batteries Lithium-ion à haute densité d'énergie. Chimie théorique et/ou physique. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2022. Français. NNT : 2022GRALV017 . tel-03691653

HAL Id: tel-03691653

<https://theses.hal.science/tel-03691653>

Submitted on 9 Jun 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

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ GRENOBLE ALPES

Spécialité : Chimie Physique Moléculaire et Structurale

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Caroline KELLER

Thèse dirigée par **Pascale CHENEVIER**, Ingénieure-chercheure, CEA

et co-encadrée par **Cédric HAON**, CEA

préparée au sein du **Laboratoire Systèmes Moléculaires et nano Matériaux pour l'Énergie et la Santé (SyMMES)** et au **Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies Nouvelles et des nanomatériaux (LITEN)** dans l'École Doctorale Chimie et Sciences du Vivant

Nanofils de silicium à façon pour nanocomposites de batteries Lithium-ion à haute densité d'énergie

Custom synthesis of silicon nanowires for nanocomposites in high energy-density lithium-ion batteries

Thèse soutenue publiquement le **22 mars 2022**, devant le jury composé de :

Madame Pascale CHENEVIER

INGENIEURE HDR, CEA centre de Grenoble, Directrice de thèse

Monsieur Costel-Sorin COJOCARU

DIRECTEUR DE RECHERCHE, CNRS délégation Ile-de-France Sud, Rapporteur

Monsieur Nicolas LOUVAIN

MAITRE DE CONFERENCE HDR, Université de Montpellier, Rapporteur

Monsieur Jean-Claude LEPRETRE

PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Université Grenoble Alpes, Président

Madame Jolanta SWIATOWSKA

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CNRS délégation Paris Centre, Examinatrice

Monsieur Bernard LESTRIEZ

MAITRE DE CONFERENCES HDR, Université de Nantes, Examineur

Monsieur Cédric HAON

CADRE SCIENTIFIQUE DES EPIC, CEA-Grenoble, Invité

Madame Sandrine LYONNARD

DIRECTRICE DE RECHERCHE, CEA Grenoble, Invitée



**Nanofils de silicium à façon
pour nanocomposites
de batteries Lithium-ion
à haute densité d'énergie**

Où finit le télescope, le microscope commence. Lequel des deux a la vue la plus grande ? Choisissez. Une moisissure est une pléiade de fleurs; une nébuleuse est une fourmilière d'étoiles.

Victor Hugo, Les Misérables

Abstract

Silicon nanowires have already demonstrated their excellent performances as electrode materials for lithium-ion batteries. Silicon allows to drastically increase the energy density, and its nanostructuration as wires solves part of the associated problems. During lithiation, silicon swells up to four times its volume, which drives to irreversible losses in the electrochemical cell. Nanostructuration limits the cracking of the particles, and the unidimensional form guarantees cohesiveness and a good connection of the material.

Synthesis methods associated to these materials remain costly, and a commercialization in Li-ion batteries seems complicated. A recent innovative synthesis method developed and patented in SyMMES laboratory in 2015 is the starting point of this PhD project. By growing silicon nanowires as a powder, it allows to use them directly in the electrode ink of the electrochemical cell. The growth takes place in a closed reactor, containing powder as a support (sometimes sacrificial), a catalyst and the silicon source (often an oil of diphenylsilane, easy to handle at the lab scale).

This method is worked and optimized in order to answer the challenges of lithium-ion batteries: electrodes stability, energy density increase, and power issues. The synthesis is worked to vary the nanowires diameter, and the implications in electrochemistry are discussed. Likewise, two different catalysts are used for the growth of silicon nanowires. Here again, the consequences in electrochemical cells are discussed. Improvement of the electrochemical performances was achieved thanks to the fabrication of silicon-graphite composite, by introducing graphite directly in the synthesis reactor, allowing to grow the composite one-pot. The material is finely characterized, and the implications on the nano- and micro-structures of these composites are studied by small angle and wide-angle X-ray scattering (SAXS-WAXS), operando under the synchrotron beamline.

Résumé

Les nanofils de silicium ont déjà démontré leurs excellentes performances en tant que matériaux d'électrode pour les batteries lithium-ion : le silicium permet d'augmenter significativement la densité d'énergie, et sa nanostructuration sous forme de fils résout une partie des problèmes qui lui sont associés ; lors de sa lithiation, le silicium gonfle jusqu'à environ quatre fois son volume, ce qui conduit à des pertes irréversibles dans l'accumulateur électrochimique. La nanostructuration limite les phénomènes de craquèlement des particules, et la forme unidimensionnelle permet de maintenir une bonne cohésion et connexion du matériau.

Les méthodes de synthèse associées à ces matériaux restent coûteuses, et rendent difficilement envisageable une utilisation dans des batteries commerciales. Cette thèse s'appuie sur une méthode de synthèse innovante développée et brevetée au laboratoire SYMMES de Grenoble, en 2015. Elle permet de faire croître des nanofils de silicium en poudre, facilitant ainsi leur intégration dans les cellules électrochimiques. Elle s'appuie sur la croissance dans un réacteur fermé, contenant une poudre support (parfois sacrificielle), le catalyseur et la source de silicium (le plus souvent une huile de diphénylsilane, facilement manipulable en laboratoire).

Cette méthode est travaillée et optimisée afin de répondre aux enjeux des batteries lithium-ion ; stabilité des électrodes, augmentation de la densité d'énergie, et problématiques de puissance. La synthèse est étudiée afin de faire varier le diamètre des nanofils, et les implications en électrochimie sont discutées. De même, deux catalyseurs différents sont employés pour la croissance des nanofils de silicium. Là encore, les conséquences sont discutées en cellule électrochimique. Un net progrès des performances électrochimiques a été atteint grâce à l'introduction de graphite dans la croissance, ce qui a permis de synthétiser un nanocomposite Si/C innovant en one-pot. Le matériau résultant est finement caractérisé, et les répercussions des nano- et microstructures de ces composites sont étudiées par diffusion des rayons X aux petits et grands angles, operando au synchrotron.

Table des matières

Abstract	5
Résumé.....	6
Table des matières	8
Remerciements.....	12
Liste des abréviations	16
Introduction générale.....	18
Chapitre 1. Etat de l'art.....	21
I. L'accumulateur Lithium-ion	22
I.1. Principe de fonctionnement de l'accumulateur Li-ion et quelques éléments d'histoire	22
I.2. Technologies du lithium-ion	25
II. Le silicium comme anode de batterie lithium-ion	32
II.1. Silicium : intérêt et problématiques	32
II.2. Mécanismes de (dé)lithiation du silicium.....	34
II.3. La couche de passivation (SEI)	36
II.4. Stratégies pour une utilisation optimale du silicium en cellule lithium-ion ..	37
II.5. Etat de l'art des anodes en silicium	40
III. Synthèse de nanofils de silicium	51
III.1. Méthodes de croissance.....	51
III.2. A propos du mécanisme Vapeur-Liquide-Solide	55
III.3. Catalyseurs de croissance par VLS	57
IV. Apport de la caractérisation et des grands instruments à la compréhension des mécanismes électrochimiques dans le graphite et le silicium	59
IV.1. Caractérisation <i>operando</i> aux grands instruments : généralités.....	59
IV.2. (Dé)lithiations du graphite	60
IV.3. (Dé)lithiations du silicium.....	62
IV.4. (Dé)lithiations des composites silicium-graphite.....	63
V. Conclusions et objectifs de la thèse	66

Chapitre 2. Synthèse et caractérisation des nanofils de silicium.....	67
I. Méthodes	69
I.1. Croissance des nanoparticules de catalyseur	69
I.2. Croissance des nanofils de silicium dans le réacteur	70
I.3. Croissance des nanofils en ampoules.....	72
II. Nanofils de référence	73
II.1. Croissance.....	73
II.2. Description des nanofils de silicium de référence	75
III. Augmentation du diamètre	79
III.1. Contrôle du diamètre des nanoparticules d'or.....	79
III.2. Synthèse des nanofils de silicium à diamètres variés.....	81
IV. Nanofils de silicium catalysés à l'étain	85
IV.1. Optimisation de la synthèse avec les nanoparticules de sulfure d'étain	85
IV.2. Comparaison SnS versus SnO ₂	88
V. Conclusions	92
Chapitre 3. Comportement électrochimique du silicium en fonction de sa taille et de sa morphologie	95
I. Méthodes électrochimiques.....	96
I.1. Demi-pile bouton	96
I.2. Programme de cyclage galvanostatique	97
II. Electrochimie des nanofils de silicium	98
II.1. Capacité théorique des nanofils de silicium	98
II.2. Formulation de l'encre et grammage de l'électrode	98
III. Etude croisée des nanofils et des nanoparticules de silicium de différentes tailles	101
III.1. Matériaux d'étude et conditions de cyclage	102
III.2. Comportement en demi-pile	104
III.3. Aspects mécanistiques.....	106
IV. Nanofils catalysés par l'or et par l'étain.....	113
IV.1. Matériaux étudiés	113
IV.2. Electrochimie	114
V. Conclusions du chapitre.....	117

Chapitre 4. Nanofils de silicium synthétisés sur graphite : un composite à haute densité d'énergie pour le Li-ion.....	119
I. Matériel et méthodes	121
I.1. Synthèse des composites	121
II. Synthèse et design des composites	122
II.1. Nanofils catalysés à l'or.....	122
II.2. Nanofils catalysés à l'étain	124
III. Electrochimie : un composite performant	131
III.1. Performances électrochimiques.....	131
III.2. Variation du diamètre des Sn-SiNWs-Gt : conséquences en électrochimie	136
III.3. Gonflement du composite Au-SiNWs-Gt	138
III.4. Comparaison de nanofils synthétisés sur du graphite à ceux simplement mélangés	141
IV. Conclusions	146
Chapitre 5. Caractérisation <i>operando</i> d'électrodes composites de nanofils de silicium / graphite	147
I. Matériel et méthodes	150
I.1. Synthèse des matériaux d'étude.....	150
I.2. Electrochimie	151
I.3. SAXS-WAXS : théorie, technique d'acquisition et traitement des données	151
II. Description des échantillons	159
II.1. Matériaux pristes	159
II.2. Electrodes	160
III. Electrochimie <i>operando</i>	162
III.1. Premier cycle des quatre matériaux.....	162
III.2. Cycles suivants pour les nanofils catalysés à l'or	164
IV. Description qualitative des profils WAXS et SAXS.....	166
IV.1. Description qualitative des pics du silicium et de l'étain observés en WAXS (1 ^{er} cycle)	166
IV.2. Interprétation des profils SAXS	167
IV.3. Evolution des profils SAXS	168
V. Lithiation du graphite	170
V.1. Premier cycle	170
V.2. Huitième cycle (nanofils catalysés à l'or)	174

VI. Capacités relatives entre le silicium et le graphite	176
VI.1. Premier cycle.....	176
VI.2. Huitième cycle (nanofils catalysés à l'or).....	182
VII. Observation locale : répartition du lithium dans les deux phases	184
VIII. Discussion.....	187
Conclusion générale.....	191
Bibliographie.....	194
Annexes.....	211
I. Protocoles de cyclage électrochimiques des tests de puissance	212
II. Suite des cyclages de Sn-Mix (S65) et Sn-Comp (S66)	213
III. Cyclages de Au-Mix et Au-Comp	213
IV. Attribution des pics observés en WAXS	214
V. Portfolio du label « Recherche et Enseignement Supérieur » de l'Université Grenoble Alpes	216

Remerciements

Quatre années de rencontres à résumer en trois pages... Est-ce plus dur à écrire que quatre années de recherche résumées en 200 pages ? Vous êtes nombreux à avoir participé, de près ou de loin, à l'aboutissement de ces travaux de thèse, et je souhaite vous remercier ici.

Je voudrais commencer par remercier le jury qui a accepté d'évaluer mes travaux de thèse : Nicolas Louvain et Costel-Sorin Cojocar, en tant que rapporteurs de ce manuscrit, ainsi que Jean-Claude Leprêtre, Bernard Lestriez et Jolanta Swiatowska, en tant qu'examineurs.

Merci à toi, Pascale. Tu m'as inspirée, motivée, remonté le moral quand ça n'allait pas et tu as su trouver les bons mots. Il y a trois ans et demi, quand j'ai choisi de prolonger mon stage en thèse, tu as pesé un gros poids dans cette décision, car je me doutais qu'une thèse avec toi ne pourrait que bien se passer. Je souhaite à tous les doctorants d'avoir une relation avec leur directeur.rice de thèse aussi satisfaisante, productive et saine que celle que nous avons eue.

Cédric, merci pour ta disponibilité et pour tous nos échanges scientifiques. Grâce à toi, l'électrochimie a de moins en moins de secrets pour moi, et je fais maintenant plein de tableaux ! J'ai beaucoup appris grâce à toi et je t'en remercie.

Sandrine, tu m'as fait découvrir l'univers mystérieux des synchrotrons et des neutrons. Ça n'a pas toujours été facile, mais j'étais ravie d'apprendre de nouvelles choses dans ces domaines, et de passer du temps avec toi et Pascale pendant nos runs. Je suis très contente que tu aies accepté de faire partie de mon jury de thèse, et je t'en remercie.

Je dois aussi remercier mes collègues « de galère » non-permanents, entendez ceux avec qui nous avons travaillé sur les nanofils de silicium, et qui ont contribué aux travaux présentés dans cette thèse. Saravanan, nous avons travaillé ensemble pendant 2 ans et j'ai beaucoup appris à tes côtés. J'admire ta force de travail. Jingxian, ça a toujours été très agréable et efficace de travailler avec toi, merci pour ta bonne humeur ! Yassine, grâce à toi et à ton travail assidu nous avons fait de grands progrès dans la synthèse des nanofils de silicium. Eléa, ton stage n'était pas de tout repos entre le Covid et mes problèmes de genou, mais on a réussi ! Guilhem, merci pour nos échanges, grâce à eux je me suis sentie moins seule en python et en SAXS. Théo, c'était un plaisir de t'avoir comme co-bureau et collègue de nanofils, merci pour ton optimisme et ton efficacité. Annette, merci infiniment pour ton aide sur la synthèse des nanoparticules d'or ! Merci à Patrice, grâce à qui nous avons de superbes images de FIF-MEB (sois fier de cette appellation) à présenter dans ce manuscrit. Merci à toi Antoine, ainsi qu'à Nathalie, pour ces quelques moments passés à Saclay à faire de la spectroscopie Raman. Enfin, merci aux Nanokids de 2018 et 2019, j'ai beaucoup apprécié travailler avec vous les mercredi et vendredi après-midi.

Je remercie également les chercheurs qui ont participé à mes comités de suivi individuel : Céline Ternon, Philippe Azaïs et Hakima Mendil-Jakani, qui ont chaque année apporté un regard neuf sur mes travaux. J'ai fortement apprécié nos échanges.

Mes trois années de thèse ont été réparties entre deux laboratoires ; d'un côté, le STEP au C5 (et PHELIQS au D5 !), où je faisais croître mes nanofils de silicium. Et de l'autre, le LM, au C2, où je les testais dans des piles boutons. Deux laboratoires, ça veut dire deux fois plus de collègues, deux fois plus de chefs, deux fois plus de réunions, etc... Une grande charge donc, mais qui a été utile et qui m'a permis de progresser plus vite.

Commençons par le C5. Quand je suis arrivée en 2018 au laboratoire, j'ai été chaleureusement accueillie dans l'équipe de Peter Reiss. Je le remercie, ainsi que Dmitry Aldakov, Céline Rivaux (déchaînée sur le dancefloor), Jérôme Faure-Vincent (j'ai vraiment hésité à te mettre avec les non-permanents), David Djurado, Yann Kervella (merci encore de m'avoir fait découvrir l'Aïkido), Emilie Dubard, Hakima Mendil-Jakani, Laurent Gonon, Claire Villeveille, Benjamin Grévin, et Renaud Demadrille. Merci à Pascale Delangle et à son prédécesseur Frédéric Chandezon de m'avoir accueillie au SyMMES.

Je remercie chaleureusement Gérard Lapertot, Karine Mony, Christophe Marin et Nimbo Camara pour leur accueil au D5, et leur aide précieuse.

Je tiens également à remercier les personnes avec qui j'ai collaboré à l'IRIG : Samuel Tardif, Yves Chenavier, Lionel Dubois et Stéphanie Pouget.

Un grand merci à Rachel Mauduit, Sarah Mauduit et Charlie Picot pour votre aide administrative cruciale ! Merci également à Laurent Miquet, garant de la sécurité au C5.

Comment parler du C5 sans remercier les non-permanents qui s'y trouvent ? Vous êtes tellement nombreux, que je ne sais même pas par où commencer. Le turn-over est si important chez nous que je vais y aller par « générations ». Merci donc à la Gen I : Asma (tu es la première à m'avoir accueillie à bras ouverts, je m'en souviendrai longtemps !), Adrien, Christopher, Diana (mémorables soirées Guinness au Shakesbeer les vendredis soirs de 2018-2019), Olivier (l'ancien), Pavvel, Quentin, Anthony (le concurrent), Bapou (toi tu es dans toutes les générations), Tugce, Davina, Matthieu et Jeiju. Merci à la Gen II : Marc (les sirènes prendront le pouvoir), Fakourou (le sucre d'Erstein RPZ), Claire (c'est à toi que je laisse le flambeau de la plus vieille non-permanente au laboratoire), Ranjana, Tuan, Johan, Sirine, (Jérôme ?), Valid et Anthonin pour nos soirées endiablées à la Nat', aux Copains, au PPM ou au vin rouge. Merci à la Gen III : Guilhem, Théo, Nino, Guillaume, Quentin, Jingxian, Yongju, Antik, Sarah, Alice, Lorette, Olie, Vitalys, Maxime, Camille et Yassine d'amener de la bonne humeur et de faire vivre ce laboratoire. Mais attention à vos têtes quand même !

Je conclue cette partie en remerciant mes collègues élues à mes côtés au conseil d'unité pour leur implication dans la vie du laboratoire : Elise, Marie, Marielle et Claire (encore toi ?).

Continuons avec les collègues du C2. Tout d'abord, merci à Didier Bloch et à sa successeuse Caroline Celle de m'avoir accueillie au LM. Un grand merci à toi, Daniel Tomasi, pour tous les conseils que tu m'as donnés et la bonne humeur que tu amènes au laboratoire. Merci également à Agnès Brun, Willy Porcher, Jean-Frédéric Martin, Jean-François Colin, Vasily Tarnopolskiy, Laurent Bernard, Thibaut Gutel et Jean-Baptiste Ducros pour l'aide que vous avez pu m'apporter et nos échanges réguliers. Même si je n'étais pas souvent présente au C2, y être a toujours été un bon moment. Un grand merci à Kim pour ton aide et ta bonne humeur dans cette aventure ! Merci enfin aux non-permanents du C2 : mes co-bureaux successifs Xabier et Filippo (désolée d'avoir été une co-bureau fantôme), mes collègues Martine, Maxime, Mélanie, Louis, Valentin, Claire, Laura... et tous ceux que j'ai oublié. Si le C2 est aussi accueillant, c'est aussi grâce à vous !

Ces années de thèse ont également été marqués par l'enseignement à l'IUT Mesures Physiques. J'y ai été accueillie par Elodie Bidal, que je tiens à remercier, encore une fois, pour avoir accepté de me tutorer. Merci également à Pauline Martinetto, Graziella Kavaklian et Céline Dalla Costa pour votre accueil, nos échanges, et votre bonne humeur. Merci également à l'équipe de formation du label RES : ça a été une belle aventure, et je suis fière d'avoir écrit ce portfolio. Merci aussi aux étudiants qui se sont investis dans les enseignements d'atomistique et de TP chimie !

Last but not least, je voudrai remercier mes proches. Mes copains de la « Frau- und Mannschaft Chartreuse » : Alexandre, Florian et Ji-Hyung, mais aussi Clément qui m'a rééduqué le genou (7 mois de rééducation avec toi quand même !), et Aymeric avec ses projets photos qui m'ont bien changé les idées. Merci aux Copaings, à Simon, Nico, aux Anciens (les copains d'Erstein !), avec qui on arrive toujours à garder contact malgré la distance. Un merci tout spécial à ma meilleure amie Marie, devenue maman d'un petit Alexandre, mon filleul. Merci à tous d'être tel que vous l'êtes : généreux, heureux, enjoués, attentionnés et un peu fous.

Merci à ma famille : à mon frère, mon neveu, ma belle-sœur, à mes oncles et tantes, ainsi qu'aux Monléon. Vous êtes toujours à fond derrière moi, ça me fait chaud au cœur. Merci particulièrement à mes parents, qui sont d'un soutien sans faille, qui s'intéressent toujours à ce que je fais. Merci à vous. Merci à toi, Quentin, pour tout le support que tu m'apportes au quotidien.

Liste des abréviations

Au-Comp / Au-SiNWs-Gt : Nanofils de silicium catalysés à l'or et synthétisés sur du graphite

Au-Mix / Au-SiNWs mix Gt : Nanofils de silicium catalysés à l'or et mélangés à du graphite

Au-SiNWs : Nanofils de silicium catalysés à l'or

BET : Méthode de calcul de la surface spécifique d'un matériau par la théorie de Brunauer, Emmett et Teller.

CC-CV : Méthode de cyclage électrochimique à courant constant (CC) suivi par une étape à potentiel constant (CV)

CMC : Carboxyméthylcellulose

CVD : Dépôt chimique en phase vapeur

DEC : Carbonate de diéthylène

DDT : Dodécane-thiol

DMC : Carbonate de diméthylène

DPS : Diphénylsilane

DRX : Diffraction des rayons X

EC : Carbonate d'éthylène

EDX : Spectroscopie de rayons X à dispersion d'énergie

FEC : Carbonate de fluoroéthylène

FIF-MEB : Faisceau d'Ions Focalisés – Microscopie Electronique à Balayage

FT-IR : Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier

Gt : Graphite

HDA : Hexadécylamine

MaCE : « Metal assisted Chemical Etching » : Méthode de synthèse de nanofils de silicium par gravure chimique assistée par un métal.

MEB : Microscopie Electronique à Balayage

MET : Microscopie Electronique à Transmission

mol% : pourcentage molaire

mas% : pourcentage massique

NPs : Nanoparticules

OA : Acide Oléique

ODE : Octadécène

OLA : Oléylamine

RIE : « Reactive Ion Etching » : Méthode de synthèse de nanofils de silicium par gravure ionique

SAXS : Diffusion des rayons X aux petits angles

SBR : Styrène-Butadiène

SEI : Couche de passivation entre le matériau d'électrode et l'électrolyte

SFLS : « Supercritical Fluid-Liquid-Solid » est une méthode de synthèse des nanofils de silicium, avec un fluide supercritique.

SiNWs : Nanofils de silicium

SiNWs-Gt : Composite nanofils de silicium-graphite

Sn-Comp : Nanofils de silicium catalysés à l'étain et synthétisés sur du graphite

Sn-Mix : Nanofils de silicium catalysés à l'étain et mélangés au graphite

SnS- et SnO₂-SiNWs : Nanofils de silicium catalysés au sulfure d'étain ou à l'oxyde d'étain

SnS- et SnO₂-SiNWs-Gt : Nanofils de silicium catalysés au sulfure d'étain ou à l'oxyde d'étain sur graphite

TAA : Thioacétamide

TOP : Trioctylphosphine

VC : Carbonate de vinylène

VLS : Mécanisme vapeur-liquide-solide

WAXS : Diffusion des rayons X aux grands angles

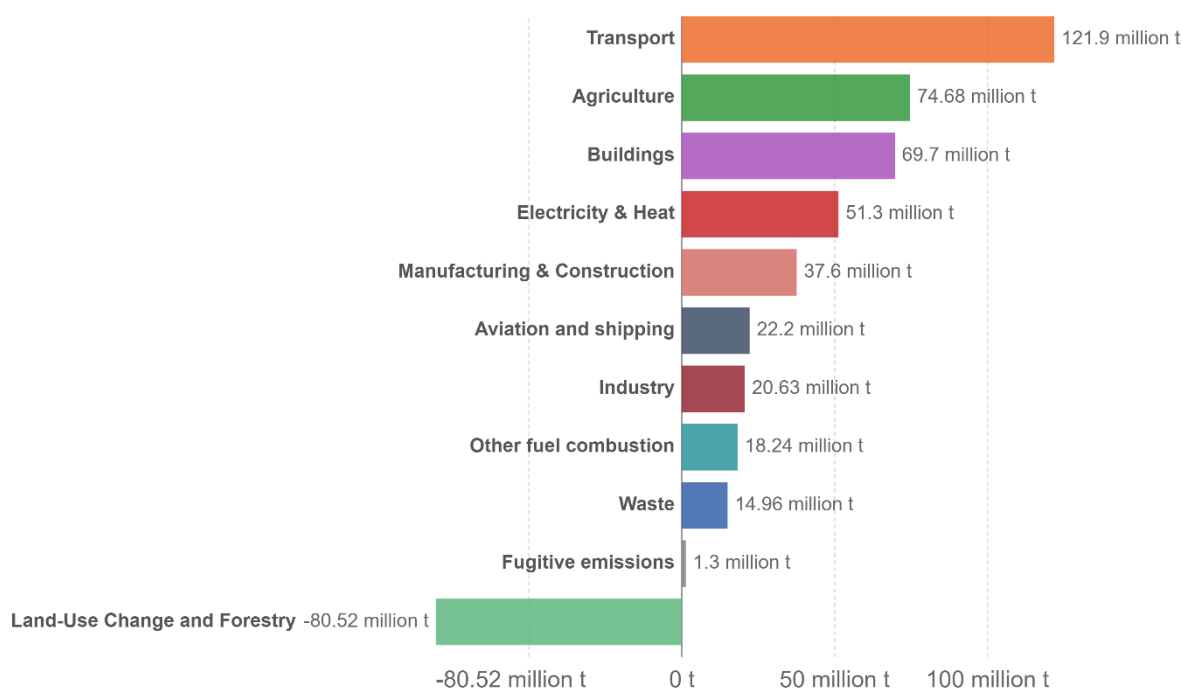
Introduction générale

Les origines anthropiques du dérèglement climatique sont aujourd'hui bien établies ; le dernier rapport du GIEC l'a clairement démontré¹. Avec ce constat, la nécessité d'un changement est pressante. Un des plus forts indicateurs de notre impact sur la planète est la quantité de CO₂ émise dans l'atmosphère. Cette petite molécule est le sous-produit de nombreuses réactions chimiques, et en particulier celle de la combustion de matière organique. La très complète base de donnée *Our World in Data* indique qu'en France, les transports sont la première source d'émissions de gaz à effet serre (Figure 1).

Greenhouse gas emissions by sector, France, 2016

Greenhouse gas emissions are measured in tonnes of carbon dioxide-equivalents (CO₂e).

Our World
in Data



Source: CAIT Climate Data Explorer via. Climate Watch

OurWorldInData.org/co2-and-other-greenhouse-gas-emissions • CC BY

Figure 1. Répartition des émissions de gaz à effet de serre par secteur, en 2016 en France²

Nos habitudes de transport doivent évoluer à court terme : les vélos, trottinettes et voitures électriques se développent rapidement. Afin de rendre ces solutions moins polluantes, deux axes sont développés :

- 1) La production d'électricité bas carbone, par les centrales nucléaires, les éoliennes, les panneaux photovoltaïques... ;
- 2) Des solutions de stockage d'énergie, comme les batteries lithium-ion, moins émettrices de carbone, avec des durées de vie plus longues et une autonomie plus grande.

Cette thèse est centrée sur le second défi. La batterie lithium-ion est la solution privilégiée aujourd'hui dans la majorité des transports électriques, grâce à son rendement

énergétique très élevé (90-95% entre la charge et la décharge) et à sa fiabilité sur le long terme. D'abord développée pour des applications électroniques portables (téléphones, ordinateurs, consoles de jeux...), les batteries lithium-ion s'invitent aujourd'hui dans le transport électrique. Or ces applications sont plus demandeuses en énergie, et la batterie lithium-ion développée initialement atteint ses limites. De nouvelles solutions sont aujourd'hui envisagées afin d'augmenter leur autonomie, de les rendre plus rapides, plus sûres, moins lourdes et moins chères.

Ce manuscrit s'intéresse à une solution qui pourrait permettre d'augmenter l'autonomie des batteries de plusieurs dizaines de pourcents, en ajoutant du silicium dans l'électrode de graphite. Cette solution est déjà appliquée dans quelques batteries commerciales, avec des oxydes de silicium en petites quantités. De nombreux problèmes restent liés à l'incorporation du silicium dans les anodes de batteries, et les résoudre pourrait permettre d'augmenter sa proportion, et l'autonomie de la batterie avec. Dans la batterie lithium-ion, le silicium gonfle jusqu'à quatre fois son volume, se fissure, se délamine... provoquant des pertes irréversibles d'énergie, et diminuant la durée de vie de la batterie. Pour éviter ces problèmes, le silicium doit être nanostructuré, associé à du carbone, et formulé dans une encre avec un additif conducteur et un liant.

Structurés sous la forme de nanofils, le silicium est particulièrement performant. Les méthodes de synthèses de ces matériaux restent, en revanche, coûteuses en énergie, rendant difficilement envisageable leur application commerciale. En 2015, une nouvelle méthode de croissance de nanofils de silicium est brevetée au laboratoire SyMMES (Systèmes Moléculaires et nanoMatériaux pour l'Energie et la Santé)³. Cette méthode est plus versatile et a un meilleur rendement que les synthèses habituellement utilisées.

Cette thèse a pour objectif d'adapter cette synthèse en contrôlant le diamètre, la forme, la composition des nanofils de silicium (ce sera le sujet du chapitre 2), afin de produire des nanofils de silicium optimisés pour les batteries lithium-ion (résultats décrits dans le chapitre 3) et de produire un composite en les associant à du graphite (développé dans le chapitre 4). Enfin, ce travail se termine par une étude approfondie de la réactivité et du comportement mécanique de ces nouveaux matériaux directement en cellule électrochimique grâce à la microscopie et un suivi en diffusion/diffraction des rayons X *operando*, qui sera traitée dans le chapitre 5.

Chapitre 1

Etat de l'art

I. L'accumulateur Lithium-ion

I.1. Principe de fonctionnement de l'accumulateur Li-ion et quelques éléments d'histoire

La batterie lithium-ion a révolutionné la technologie. Elle est devenue indispensable à nos vies modernes et se retrouve partout autour de nous : téléphones portables, ordinateurs, outillage, jeux vidéo... Cet avènement est la conséquence d'un long développement depuis les années 1970, mais la batterie lithium-ion n'est pas encore au bout de ses développements. Ce sont les véhicules électriques qui poussent aujourd'hui la recherche à améliorer sa durée de vie, sa densité d'énergie et ses performances en puissance. Trois de ses inventeurs ont été récompensés en 2019 par un prix Nobel : John B. Goodenough, Stanley Whittingham et Akira Yoshino.

La batterie est un ensemble d'accumulateurs électrochimiques ; elle permet de transformer une énergie chimique en énergie électrique de manière réversible (Figure 2-a). Son principe repose sur l'utilisation de deux matériaux d'électrode avec une différence de potentiel électrochimique. Ils sont séparés par un isolant électrique imbibé d'un électrolyte conducteur d'ions, le séparateur. La réaction électrochimique qui a lieu entre les deux matériaux d'électrode est découplée : les électrons se déplacent dans le circuit électrique, et les ions traversent la membrane imbibée d'électrolyte. Le principe général est résumé dans la Figure 2-a.

Deux paramètres vont déterminer la densité d'énergie disponible E : la différence de potentiel entre les deux électrodes ΔU , et la capacité spécifique Q , intrinsèque au matériau, selon :

$$\text{Densité d'énergie massique} \quad E \text{ (Wh/kg)} = Q \text{ (Ah/kg)} * \Delta U \text{ (V)} \quad (\text{I-1})$$

La différence de potentiel ΔU est simplement définie en fonction du potentiel électrochimique des deux matériaux d'électrodes :

$$\text{Différence de potentiel} \quad \Delta U = U_{\text{cathode}} - U_{\text{anode}} \quad (\text{I-2})$$

La capacité spécifique Q dépend du nombre d'électrons échangés par rapport à la masse molaire du matériau :

$$\text{Capacité spécifique} \quad Q \text{ (A.h/kg)} = n * F \text{ (C/mol)} / M \text{ (g/mol)} / 3,6 \quad (\text{I-3})$$

Avec n le nombre d'électrons échangés par espèce, F la constante de Faraday et M la masse molaire de la substance. C'est la loi de Faraday.

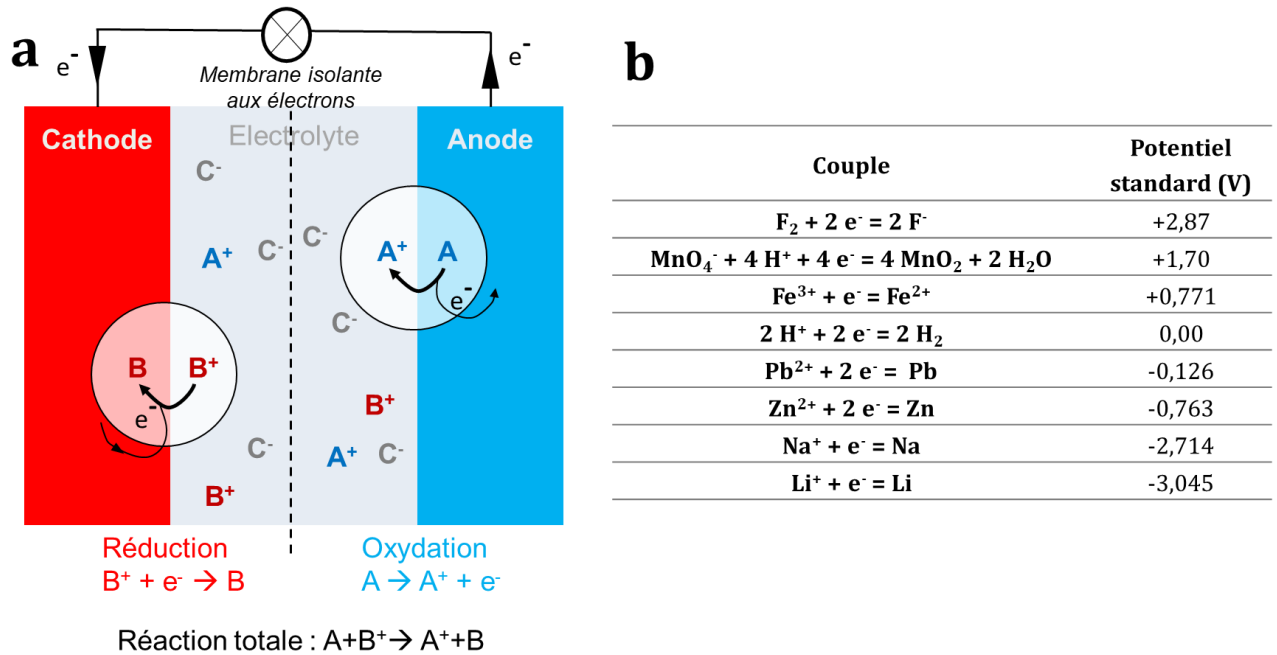


Figure 2. (a) Schéma théorique de fonctionnement d'un accumulateur électrochimique en décharge. (b) Tableau résumant les potentiels standards de quelques couples redox dans l'eau.

Le lithium est un matériau de choix pour le stockage d'énergie : le potentiel standard du couple Li^+/Li est le plus bas du tableau périodique (Figure 2-b), ce qui permet d'y stocker une grande densité d'énergie selon l'équation (I-1). C'est aussi le métal le plus léger des éléments chimiques, ce qui lui confère une grande capacité massique et participe encore à augmenter la densité d'énergie. Avec son bas potentiel, le lithium est un matériau d'anode, auquel doit être couplé un matériau à haut potentiel électrochimique comme cathode.

Au milieu des années 1970, les premières cathodes capables de recevoir des ions lithium dans leur structure sont découvertes^{4,5} ; il s'agit du TiS_2 et du MoS_2 . C'est le début de l'histoire des batteries au lithium. En 1980, les équipes de J.B. Goodenough et de R.A. Huggins démontrent que des oxydes métalliques sont capables d'accueillir les ions lithium et possèdent un potentiel de 4 V : c'est 1,5 V de plus que les disulfures^{6,7}. Les oxydes de cobalt et de lithium (LCO) sont aujourd'hui largement utilisés comme matériaux de cathode.

Stanley Whittingham développa des batteries au disulfure et lithium avec l'entreprise Exxon^{8,9}, mais fut confronté à des problèmes de sécurité ; le lithium métallique à l'anode a tendance à former de dangereuses dendrites lors de la charge, provoquant des courts-circuits entre les électrodes, comme schématisé sur la Figure 3.

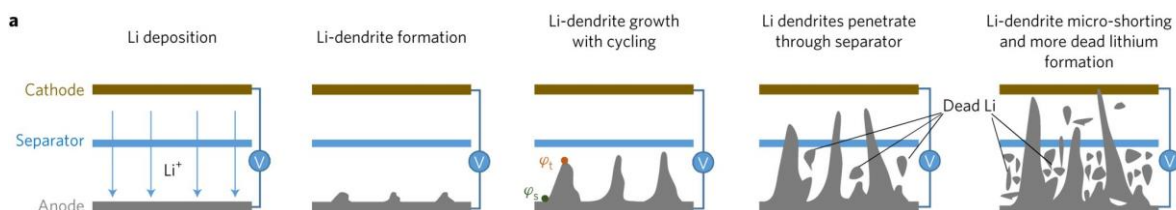


Figure 3. Schéma décrivant la formation des dendrites de lithium pendant le cyclage¹⁰

Le verrou des dendrites au lithium à l'anode est rapidement levé. En 1973, B.C.H Steele et M. Armand¹¹ ont l'idée d'utiliser une anode d'intercalation pour le lithium : le graphite. Il est constitué de feuillets de graphène, et le lithium s'y insère facilement. Le lithium n'est plus présent à l'état métallique dans la batterie, mais uniquement sous forme ionique : c'est la batterie lithium-ion. Un peu plus tard, les équipes de J.V. Waszczak en 1978 puis de B. Scrosati en 1980 concrétisent l'idée du côté de la recherche expérimentale^{12,13}. En 1985, A. Yoshino fabriqua un prototype avec une cathode de LCO et une anode en graphite ; c'est ce qui lui vaudra le prix Nobel en 2019, et cette technologie est désormais partout (Figure 4).⁸

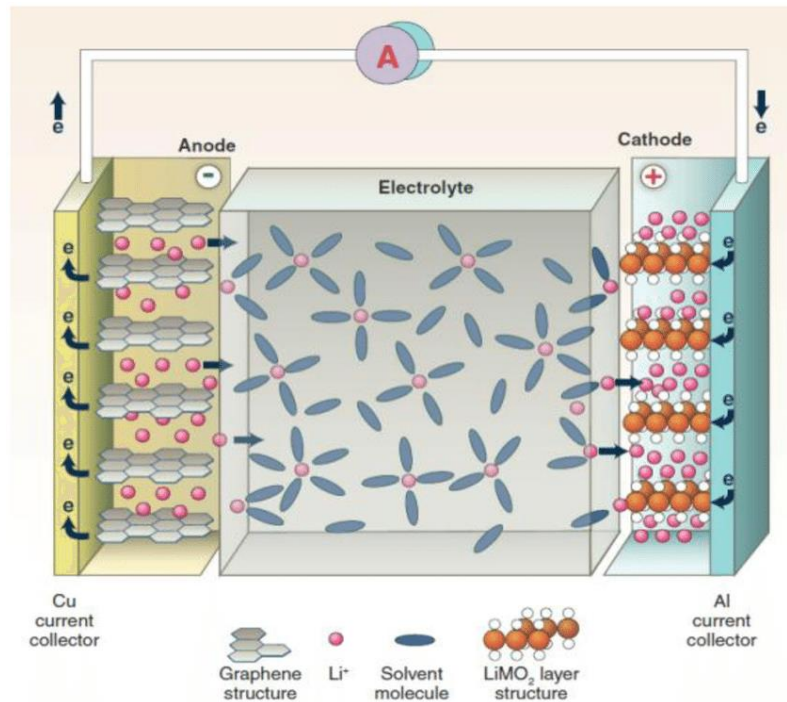


Figure 4. Schéma d'une batterie lithium-ion avec du graphite à l'anode et un oxyde de métal de transition à la cathode¹⁴

Au-delà des matériaux d'électrodes qui déterminent les propriétés énergétiques de la batterie, l'électrolyte joue un rôle central. Situé à l'interface avec tous les autres composants, sa stabilité et sa conductivité ionique sont des enjeux cruciaux pour la viabilité de la batterie. Il doit être bon conducteur ionique et bon isolant électronique, avoir une grande fenêtre de stabilité en potentiel et être inerte aux autres composants. Les carbonates répondent à ces critères, mais dès les premières utilisations du carbonate de propylène, il s'est avéré instable en présence de graphite^{15,16}. En 1993, D. Guyomard et J.M. Tarascon développent une nouvelle formulation avec LiPF₆ comme sel de Li⁺, le diméthylcarbonate (DMC) et l'éthylcarbonate (EC) comme solvants : c'est aujourd'hui l'électrolyte utilisé dans les cellules lithium-ion commercialisées¹⁷.

I.2. Technologies du lithium-ion

I.2.a- Quelques grandeurs pour l'évaluation des performances des matériaux d'électrodes

Les performances des matériaux d'électrodes de batteries lithium-ion peuvent être évaluées par rapport à leur densité d'énergie, selon les équations (I-1) à (I-3). Deux paramètres sont à considérer : la capacité spécifique Q et la différence de potentiel électrochimique U .

Potentiel électrochimique

Le potentiel électrochimique est défini pour un couple oxydant / réducteur, dans l'équation chimique :



La loi de Nernst définit le potentiel d'équilibre d'un couple électrochimique en fonction du potentiel standard du couple E_0 , du nombre d'électrons échangés n , de la température T , de l'activité des oxydants et réducteurs $a(Ox)$ et $a(Red)$, et des coefficients stœchiométriques α et β :

$$\text{Potentiel électrochimique} \quad E = E_0 + \frac{RT}{nF} * \log\left(\frac{a(Ox)^\alpha}{a(Red)^\beta}\right) \quad (I-5)$$

Avec F la constante de Faraday. Dans les batteries lithium-ion, les couples oxydant/réducteur sont des solides ; si la réaction est biphasique, alors l'activité de chaque phase est égale à 1, et la réaction chimique aura lieu à potentiel constant. Sinon, on considère une solution solide dans laquelle l'activité de chaque phase sera égale à sa proportion, et la réaction aura lieu à un potentiel graduel.

La loi de Nernst décrit un équilibre thermodynamique, mais la réalité est impactée par la cinétique de réaction ; lorsqu'un courant imposé traverse la cellule électrochimique, de la surtension, ou polarisation, apparaît. En pratique, le potentiel de transformation électrochimique sera différent du potentiel théorique : plus élevé lors de la charge, et plus faible lors de la décharge, ce qui peut réduire le rendement énergétique. La polarisation peut être causée par de nombreux phénomènes, comme des résistances internes et/ou des vitesses de réactions limitantes, qui conduisent à une limitation dans la diffusion des ions ou des électrons.

Capacité spécifique

La capacité spécifique expérimentale évolue en fonction du cycle de charge/décharge, et diminue souvent au cours de l'utilisation de la cellule. Cela peut être dû à une diminution de la quantité de lithium disponible, une déconnexion du matériau actif des réactions électrochimiques, ou à des réactions irréversibles. On parle souvent de *rétenion de capacité*, c'est-à-dire du rapport entre la capacité à un cycle N par rapport à la capacité au second cycle, selon :

$$\text{Rétention de capacité} \quad RC_n = \frac{Q_n}{Q_2} \quad (\text{I-6})$$

Le rapport entre la quantité de lithium qui est extrait d'une électrode et celle qui y rentre est l'efficacité coulombique. C'est une mesure de la réversibilité des réactions électrochimiques:

$$\text{Efficacité coulombique} \quad EC = \frac{Q_{\text{délithiation}}(\text{Ah/g})}{Q_{\text{lithiation}}(\text{Ah/g})} \quad (\text{I-7})$$

L'efficacité coulombique est fortement liée à la stabilité de l'électrolyte, dont la décomposition piège du lithium de manière irréversible^{18,19}. En particulier au premier cycle, une couche de passivation se forme à l'interface entre l'électrode négative et l'électrolyte : la SEI (pour Solid-Electrolyte Interphase en anglais). La *première efficacité coulombique* est donc un indicateur important pour les performances des matériaux d'électrodes de batteries lithium-ion, car elle est le témoin de la quantité de SEI formée.

Dans une cellule lithium-ion, la quantité de lithium est finie et la valeur de l'efficacité coulombique est critique pour sa durée de vie. La Figure 5 illustre cette dépendance : avec une efficacité coulombique de 100% à l'électrode positive, une efficacité coulombique de 99,60% à l'électrode négative entraînera une rétention de capacité de seulement 13% après 500 cycles. Avec 99,95% d'efficacité coulombique, cette valeur augmente à presque 80%.

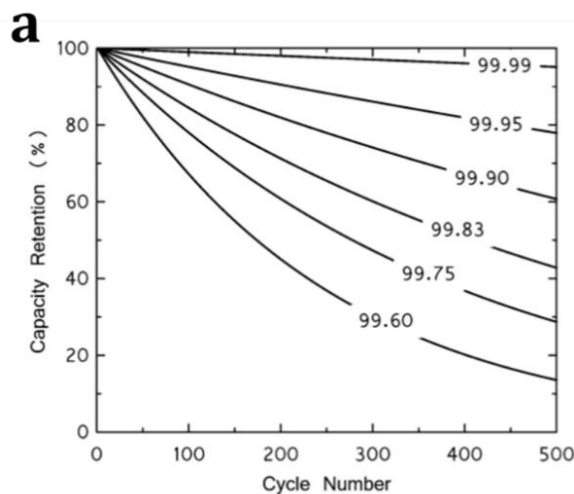


Figure 5. Effet de l'efficacité coulombique de l'anode sur la rétention de capacité dans une cellule complète, si l'électrode positive a une efficacité coulombique de 100%²⁰

La vitesse de charge/décharge est un critère important pour l'élaboration de nouveaux matériaux d'électrodes ; on l'évalue avec des tests de puissance, c'est-à-dire en imposant un courant et en étudiant la polarisation et la capacité résultante. A des valeurs de courant élevées, la capacité spécifique sera souvent diminuée par des résistances internes. Parfois, en plus, d'autres réactions seront cinétiquement favorisées. La vitesse de charge/décharge est notée C/N, avec N le nombre d'heures attribuées à la (dé)charge. Par exemple, une charge en C/20

correspond à une charge de 20h, soit à une vitesse lente. Une charge à C est complétée en une heure.

1.2.b- Matériaux de cathode

Depuis la première commercialisation des batteries lithium-ion, de nouveaux matériaux de cathode ont été développés avec des objectifs de diminution du coût, d'augmentation des capacités spécifiques et de diminution de toxicité. Trois grandes familles sont à distinguer (Tableau 1) : les oxydes lamellaires de type NMC (Nickel-Manganèse-Cobalt) se démarquent aujourd'hui par leur capacité relativement élevée, et l'accent en recherche est mis aujourd'hui sur des NMC avec un taux de cobalt plus faible²¹. Les olivines LFP (Lithium-Fer-Phosphate) sont quant à eux réputés pour leur sécurité et leur bas coût de production. En Chine, les LFP sont devenus le matériau de choix pour équiper les batteries lithium-ion des bus électriques²².

	Oxydes Lamellaires	Spinelles	Olivines
Capacité pratique	140-200 mAh/g	140-150 mAh/g	170 mAh/g
Potentiel vs Li⁺/Li	3,5 – 4 V	3 - 4,8 V	3,45 V
Avantages	Puissance Durée de vie	Coût Puissance	Sécurité Faible toxicité Coût
Inconvénients	Coût Toxicité Sécurité	Durée de vie Tenue en T°C	Faible densité d'énergie
Exemples courants	LCO (LiCoO ₂) NMC (LiNi _x Mn _y Co _z O ₂) NCA (LiNi _x Co _y Al _z O ₂)	LMO (LiMn ₂ O ₄) LNMO (LiNi _{0,5} Mn _{1,5} O ₄)	LFP (LiFePO ₄)

Tableau 1. Résumé des principaux matériaux de cathode et leurs caractéristiques²³

1.2.c- Matériaux d'anode

Les matériaux d'anode sont classés dans trois catégories, selon la façon dont ils réagissent avec le lithium. On y retrouve les matériaux d'intercalation, les matériaux de conversion, et les matériaux d'alliage, tous schématisés dans la Figure 6.

Matériaux d'intercalation

Les matériaux dits d'intercalation sont capables de recevoir des ions lithium directement dans leur structure cristalline (Figure 6, haut). Le graphite en fait partie : composé de feuillets de graphène, les ions lithium viennent facilement s'insérer entre, au milieu de cycles de 6 carbones, comme illustré sur la Figure 7-a. De forme lithiée LiC₆, sa capacité théorique (375 mAh/g) combinée à sa faible différence de potentiel avec le lithium (0,1 V) en font un matériau

de choix. Il est peu coûteux, abondant, très conducteur et stable sur plus de 1000 cycles dans une cellule lithium-ion.^{21,24}

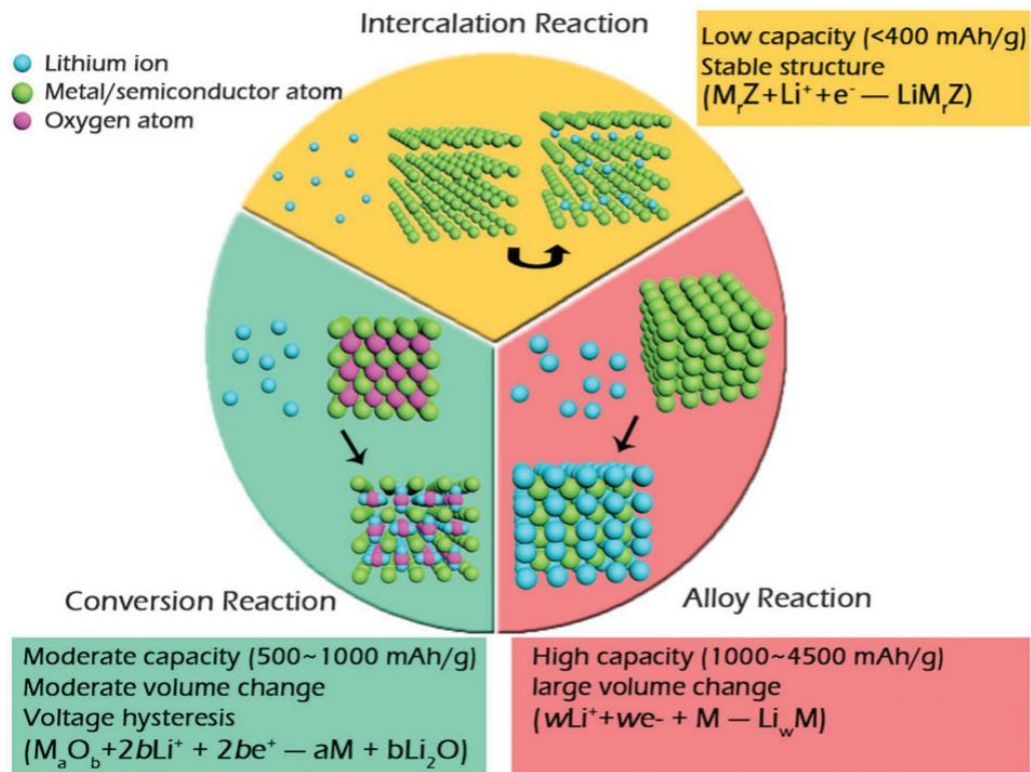


Figure 6. Schématisation des trois familles de matériaux d'anode²⁵

Le titanate de lithium ($Li_4Ti_5O_{12}$) est encore plus stable que le graphite, grâce à sa structure spinelle cristalline « zéro contrainte » (Figure 7-b) qui ne gonfle que de 0,2% à la lithiation. Très performant en puissance, il est par exemple commercialisé par Toshiba pour les bus électriques²⁶. Son potentiel d'équilibre est en revanche élevé (1,55V vs Li^+/Li), ce qui a l'avantage d'offrir une fenêtre de potentiel dans laquelle l'électrolyte est stable, mais le rend moins dense en énergie que le graphite. Il est aussi plus coûteux.²¹



Figure 7. (a) Illustration de l'intercalation du lithium entre deux feuilles de graphène²⁴. (b) Structure cristalline du titanate de lithium²⁷.

Matériaux de conversion

A l'anode, des oxydes métalliques sont aussi étudiés. Leur propriétés de réaction réversible avec le Li^+ ont été mises en évidence en 2000 par J.M. Tarascon et son équipe²⁸. Sous la forme M_aO_b avec M un métal de transition comme le fer, le cobalt ou le chrome, ils réagissent avec le lithium selon :



Lors de la lithiation, un broyage électrochimique réduit le métal en particules alors entourées par une matrice de Li_2O . Ces matériaux ont des capacités théoriques supérieures aux matériaux d'intercalation (400-1000 mAh/g), sont peu coûteux et ont une bonne rétention de capacité. Mais le Li_2O étant un mauvais conducteur, ses applications à haute vitesse de charge/décharge restent limitées. Sa faible première efficacité coulombique et son hystérèse en potentiel restent des défis à surmonter pour une commercialisation^{29,30}.

Matériaux d'alliage²⁰

Les matériaux d'alliage peuvent stocker beaucoup d'ions lithium et ont des capacités massiques et volumiques élevées (Figure 8-a). En contrepartie, ils ont une expansion volumique importante à la lithiation, qui provoque des dégradations irréversibles au fur et à mesure des cycles.

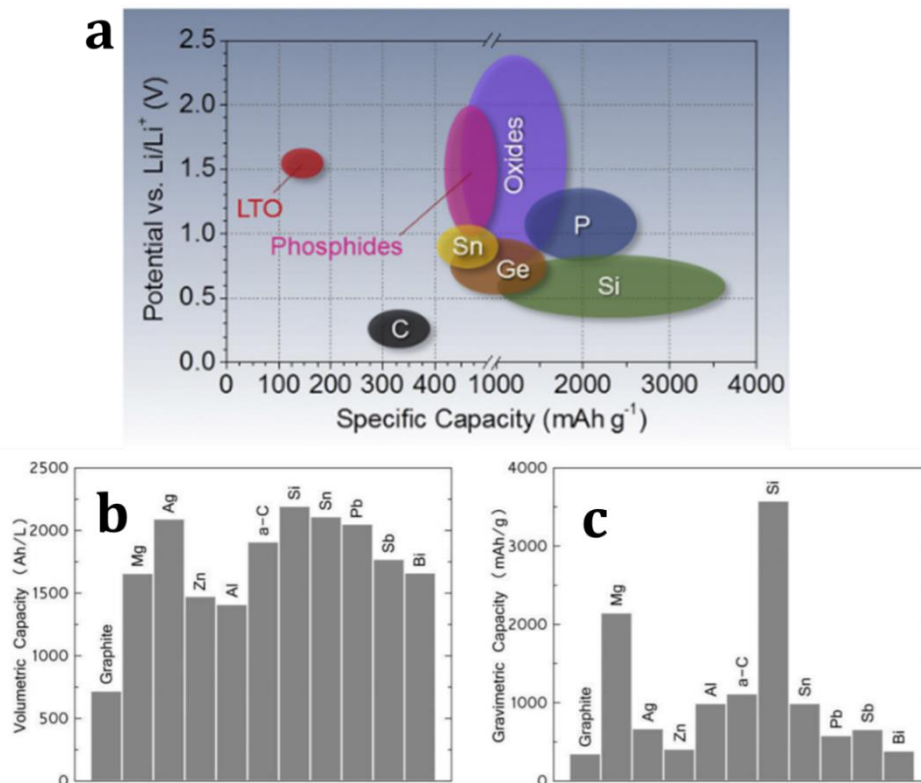


Figure 8. (a) Comparaison des matériaux d'anode en fonction de leur potentiel de lithiation et de leur capacité spécifique.²¹ (b) Capacité volumétrique (volume après lithiation) et (c) gravimétrique des matériaux d'alliage pour les anodes de batteries lithium-ion.²⁰

De nombreux matériaux sont capables de former des alliages avec le lithium. Sur les Figure 8-b et c, M.N. Obrovac et V.L. Chevrier ont comparé les plus prometteurs²⁰. Le silicium présente les plus grandes capacités massique et théorique du tableau périodique. Il forme un alliage $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ avec le lithium, soit une capacité de stockage par atome d'accueil plus de 20 fois supérieure au graphite, correspondant à une capacité massique théorique de 3579 mAh/g et un potentiel d'environ 0,4V vs Li^+/Li . Ses caractéristiques seront détaillées dans la deuxième partie de ce chapitre. L'étain forme plusieurs alliages Li_xSn_y avec le lithium ($\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ est la phase la plus lithiée)³¹, avec une capacité massique de 960 mAh/g pour un potentiel de 0,5 V vs Li/Li^+ , ce qui en fait un matériau relativement compétitif, malgré son coût²⁰. Le phosphore et le germanium sont compétitifs en capacité et en potentiel, mais la dangerosité de l'un et le prix de l'autre limitent leurs applications commerciales²¹.

*1.2.d- Et après le lithium-ion ?*³²

La décennie 2010 marque un tournant dans l'histoire des batteries, poussé par le développement du véhicule électrique. De nouvelles technologies inspirées du lithium-ion voient le jour dans les laboratoires de recherche, certaines sont déjà industrialisées.

Li-polymère ou le « tout-solide »

Cette technologie, proche du lithium-ion, est une autre façon de répondre à la problématique de croissance dendritique du lithium. Plutôt que de remplacer l'anode de lithium par une anode hôte d'ions Li^+ , M. Armand proposa dès 1978³³ l'utilisation d'un électrolyte solide qui empêche la croissance dendritique et le court-circuit. Cette stratégie a le mérite de produire des batteries à haute densité d'énergie grâce au lithium, mais les performances en puissance restent limitées puisque l'électrolyte est moins conducteur d'ions quand il est solide. Il a besoin d'être chauffé pendant l'utilisation de la batterie. Cette technologie est l'objet de nombreux appels à projets aujourd'hui et a déjà été commercialisée dans les véhicules électriques Bluecar du groupe Bolloré en 2013³⁴.

Lithium-air

Le lithium-air attire l'attention car cette technologie promet une très grande densité d'énergie : 3 500 Wh/kg. Composée d'une anode en lithium et d'une cathode à air, elle est basée sur la réaction :



Le principe de fonctionnement est décrit sur la Figure 9-a. Le lithium réagit avec l'oxygène de l'air. La cathode est composée d'un catalyseur déposé sur un tissu de carbone poreux. Mais de nombreux verrous restent à lever : le choix d'un électrolyte optimal pour la formation de Li_2O_2 , la polarisation importante observée, ou encore la croissance dendritique du lithium.³⁵

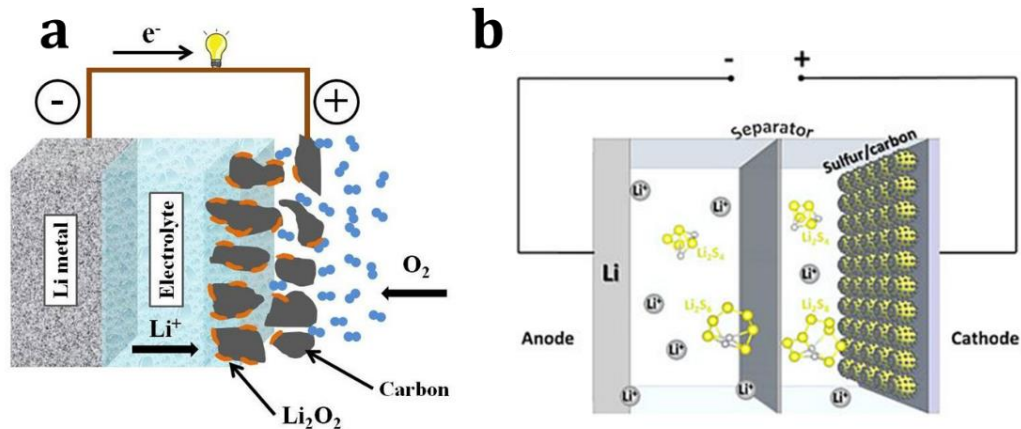


Figure 9. Schémas (a) Schémas d'une batterie lithium-air³⁶ et (b) d'une batterie lithium-souffre³⁷

Lithium-soufre

Etudiée avant même le lithium-ion dans les années 1960, la technologie lithium-soufre est intéressante par sa densité d'énergie théorique de 2545 Wh/kg. Le soufre est réduit à la cathode par les ions Li^+ venant de l'anode, le principe est présenté sur la Figure 9-b. La réduction du soufre produit des polysulfures Li_2S_n solubles dans l'électrolyte sauf Li_2S_2 et Li_2S . Les polysulfures solubles sont transportés d'anode en cathode au cours des cycles de charge/décharge, donnant naissance à une « navette redox » qui réduit la capacité. Les autres verrous sont la mauvaise maîtrise de l'interface Li-électrolyte et la mauvaise conductivité du soufre qui diminue les performances en puissance. Des stratégies comme l'utilisation d'un additif de type LiNO_3 ou l'utilisation de carbones poreux à la cathode pour piéger les polysulfures améliorent leurs performances³⁷. Cette technologie n'est pas encore commercialisée.

Le Na-ion

Utiliser le même principe que le lithium-ion en remplaçant le Li par du sodium Na présente des avantages économiques et écologiques, puisque le sodium est facilement accessible sur Terre. Mais cet élément est plus lourd et a un potentiel plus élevé que le lithium, les densités énergétiques de ce type de batteries en sont limitées par rapport au lithium (100-150Wh/kg). Les mêmes principes d'insertion à la cathode sont utilisés en prenant en compte le diamètre plus important du Na ; on peut par exemple profiter des propriétés lamellaires du NaCoO_2 ³⁸. Les prototypes à base de $\text{Na}_x\text{C}/\text{IMLiTFSI}/\text{Na}_3\text{V}_2\text{PO}_4\text{F}_3$ ³⁹ ont montré leur efficacité et une start-up française, Tiamat Energy envisage de lancer la production industrielle de ses batteries « au sel » pour 2023.⁴⁰

A l'état de recherche fondamentale, d'autres technologies basées sur des éléments similaires sont étudiées : on parle de K-ion, Ca-ion, Al-ion ou encore Mg-ion...

II. Le silicium comme anode de batterie lithium-ion

II.1. Silicium : intérêt et problématiques

La capacité du silicium à former un alliage riche en lithium en fait un matériau de choix pour une électrode de cellule lithium-ion. Le silicium possède des capacités massique et volumique bien plus élevées que tous les autres matériaux considérés jusqu'ici (Figure 8) : 3579 mAh/g et 2194 Ah/L respectivement. Son potentiel vs Li^+/Li est légèrement plus élevé que celui du graphite (0,4V vs 0,125V) mais reste faible et garantit une grande densité d'énergie accessible. Déjà très utilisé dans les industries électronique, plastique et optique (fibres optiques en silicone), il a l'avantage d'être abondant sur Terre, et ses méthodes d'extractions sont connues et éprouvées. Les premières démonstrations de fonctionnement remontent aux années 1970 par les industriels de General Motors et Argonne National Laboratory⁴¹. Depuis, et surtout dans la dernière décennie, ce matériau a suscité un grand intérêt.

L'incorporation de presque quatre atomes de lithium par atome de silicium entraîne un gonflement du matériau de l'ordre de 300%⁴²⁻⁴⁴. Les gonflements et dégonflements successifs du silicium engendrent des phénomènes irréversibles au sein de l'anode^{45,46}, comme schématisé sur la Figure 10 :

- 1) Les contraintes engendrées sur le silicium provoquent sa pulvérisation : en découlent une perte de contact électrique et une chute de capacité importante ;
- 2) A l'échelle de l'électrode, on observe un gonflement et une délamination qui causent là-aussi une chute de capacité ;
- 3) Enfin, la couche de passivation (SEI), à l'interface électrolyte/silicium, ne cesse de craquer et de se reformer. Elle entraîne avec elle des ions lithium qui ne seront plus disponibles pour le cyclage, et par conséquent contribueront eux aussi à perdre de la capacité. Elle peut également engendrer une diminution de la porosité de l'électrode.

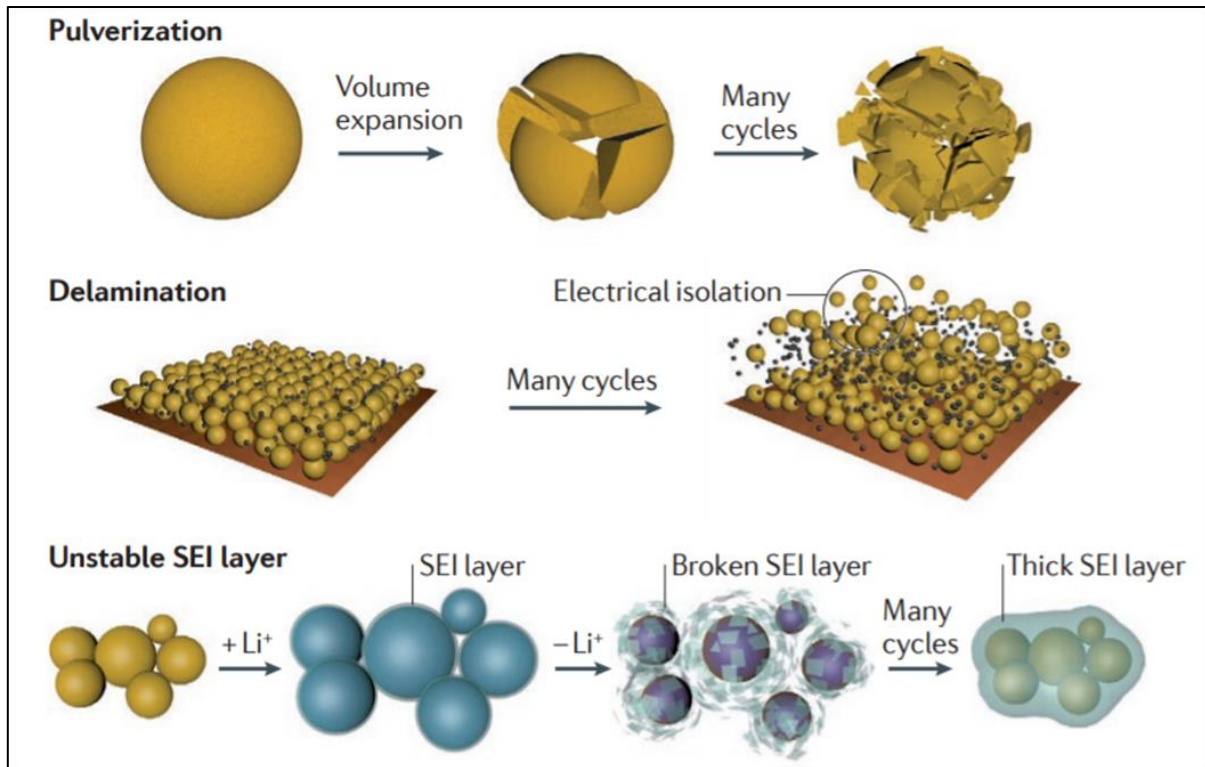


Figure 10. Phénomènes irréversibles causés par la lithiation et la délithiation du silicium. ⁴¹

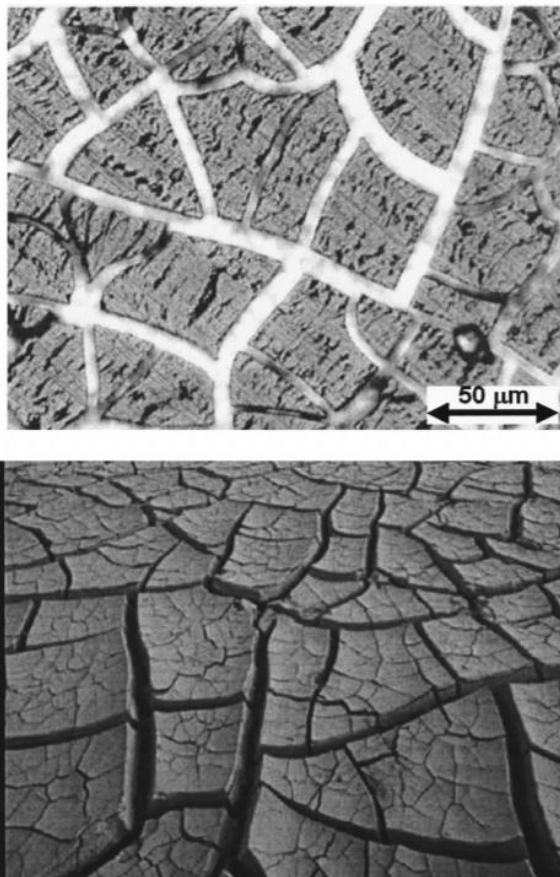


Figure 11. Comparaison entre une couche mince de silicium délithié (haut) et de la boue séchée (bas) ³⁶

La délithiation du silicium est comparée par J.R. Dahn et son équipe au séchage de la boue, comme sur les images de la Figure 10-a : elle se craquèle et on y retrouve les mêmes motifs que ceux observés sur le silicium délithié ⁴⁷.

Finalement, le silicium est un semi-conducteur : il assure difficilement seul la conduction des électrons jusqu'au collecteur de courant, ce qui est néfaste pour ses performances en puissance. Il est nécessaire de le mélanger à un additif conducteur comme du graphite ou du carbone nanométrique.

II.2. Mécanismes de (dé)lithiation du silicium

La Figure 12 présente les étapes du mécanisme de lithiation et délithiation du silicium, décrites par l'électrochimie (a) et par ses transitions de phases (b). Tout au long de cette partie, les étapes décrites feront référence à cette figure par les chiffres romains correspondants.

La Figure 12-a présente le suivi du potentiel d'une électrode de silicium face à du lithium. Chaque plateau de potentiel correspond à une réaction biphasique, et les pseudoplateaux sont des réactions de solution solides.

La lithiation du silicium au 1^{er} cycle se fait autour d'un plateau à 100 mV (I). C'est une réaction biphasique ; une phase amorphe « $a\text{-Li}_y\text{Si}$ » progresse en consommant le cœur de silicium cristallin. Ce mécanisme, qui a été illustré par M.T. McDowell et son équipe en 2012⁴⁸, a été observée par MET in situ sur du silicium cristallin (Figure 12-c)⁴⁹. La phase amorphe $a\text{-Li}_y\text{Si}$ s'enrichit en lithium par une réaction en solution solide, jusqu'à atteindre $y=3,75$, avant de former la phase cristalline $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ vers 60 mV⁵⁰.

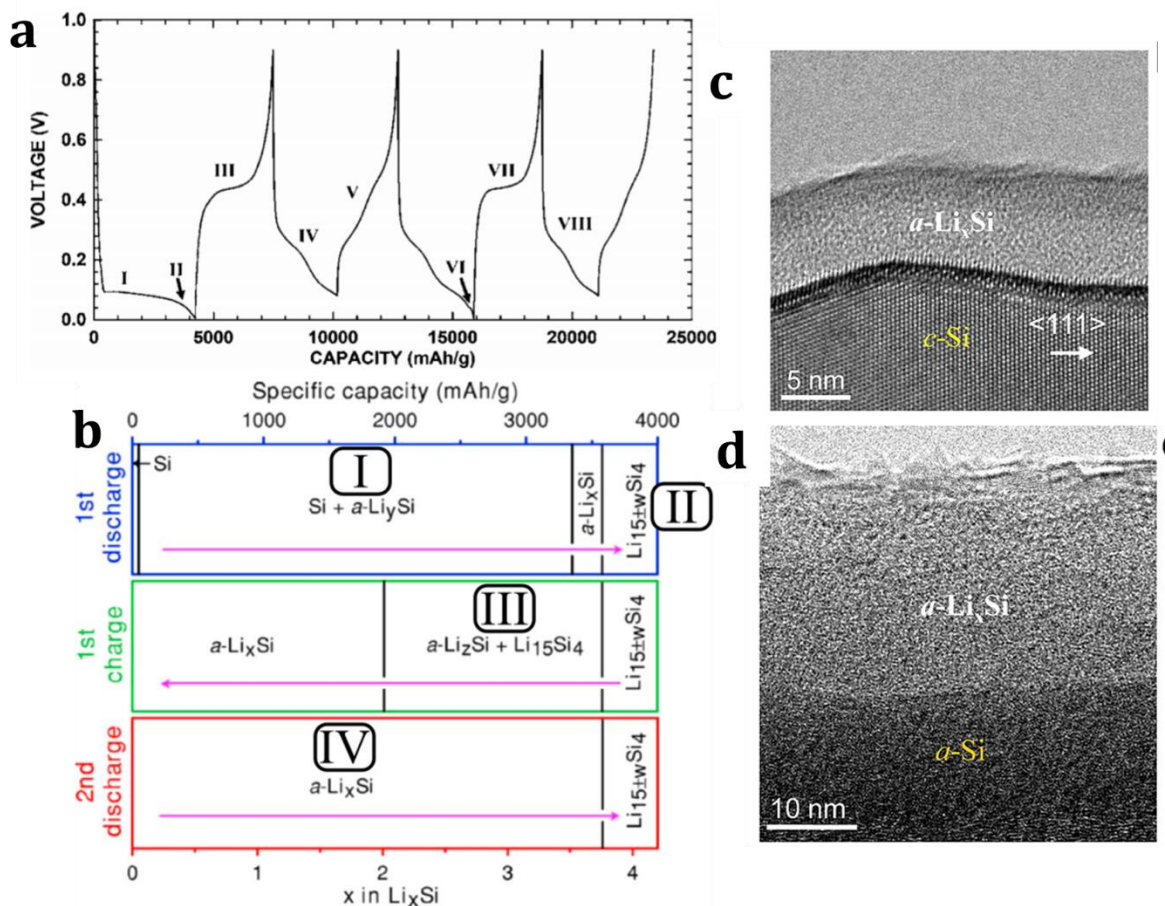


Figure 12. (a) Profils électrochimiques de lithiations et délithiations du silicium. (b) Transitions de phases associées^{20,44,50} (c) Images de microscopie électronique à transmission de la lithiation du silicium cristallin (point I sur le profil en potentiel)⁴⁹ et (d) de même pour le silicium amorphe (point IV sur le profil en potentiel)⁵¹.

Lors de la délithiation correspondante, on observe un plateau vers 0,45V dans le profil électrochimique (III). Il correspond à la délithiation biphasique de la phase cristalline $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$.

Le silicium formé est alors amorphe, et sa prochaine lithiation se fait avec un front diffus, comme imagé en MET in situ sur la Figure 12-d. En électrochimie, cette lithiation est caractérisée par plusieurs pentes (IV).

Pour étudier ces phénomènes plus en détail, les profils de potentiel en fonction de la capacité (Figure 12-a) peuvent être dérivés pour chaque cycle, comme montré dans la Figure 13 pour le silicium. Dans cette représentation, chaque pic correspond à un plateau de réaction d'oxydoréduction dans le profil de potentiel. Les bosses sont caractéristiques de pseudo-plateaux. Ceux-ci sont mieux mis en évidence, et il en ressort deux bosses caractéristiques du silicium en lithiation et en délithiation. Ces pseudo-plateaux à 210 et 100 mV en lithiation correspondent à l'entrée du Li^+ dans un domaine dominé par le silicium, puis dominé par le lithium, respectivement ^{44,52}. En délithiation, des pseudo-plateaux à 270 mV et 490 mV marquent la délithiation du silicium amorphe, similairement à la lithiation.

La large différence de potentiel entre la lithiation et la délithiation du silicium marque une hystérèse, causée par des limitations cinétiques⁵³ et la dissipation mécanique associée aux contraintes dans le silicium⁵⁴.

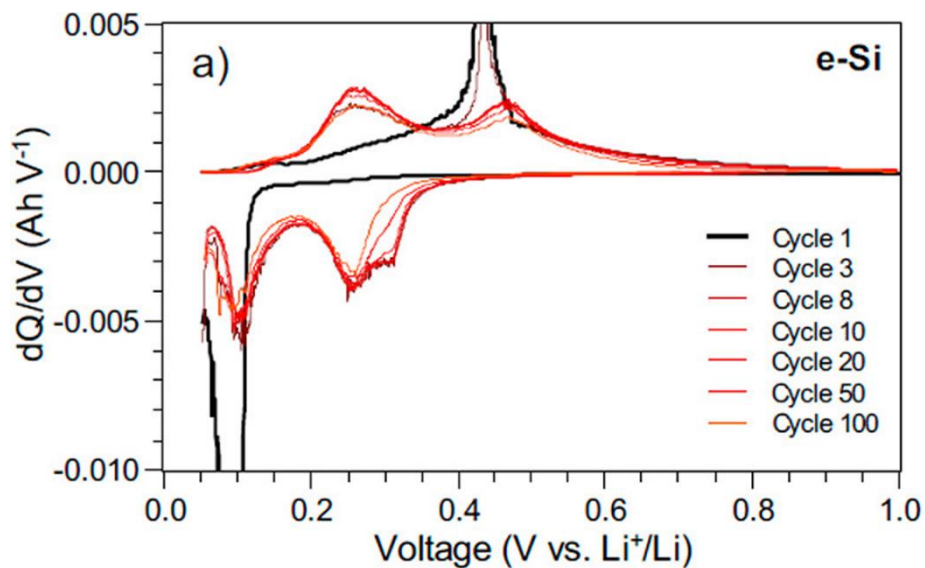


Figure 13. Exemple de dérivée capacitive pour des nanoparticules de silicium cristallines⁵⁵

Si l'on choisit de limiter le potentiel de lithiation à 0,1V, comme entre (IV) et (V) sur la Figure 12-a, alors la phase $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ n'est pas formée et le plateau à 0,45V n'est plus observé. Cela peut s'avérer intéressant pour plusieurs raisons : d'une part, les mécanismes biphasiques créent des contraintes aux interfaces, pouvant être à l'origine de cassures des particules de silicium^{56,57}. De plus, le plateau à 0,45V en délithiation diminue la différence de potentiel moyenne dans la cellule et diminue la densité d'énergie en décharge et donc le rendement énergétique de la cellule Li-ion. Cependant, il faut garder à l'esprit que limiter le potentiel à 0,1V limite également la capacité spécifique disponible.

L'observation de la lithiation *in-situ* à l'échelle nanométrique a permis de mettre en évidence l'inhomogénéité de lithiation au sein du silicium. Dans leur étude, Y. Cui et son équipe montrent la lithiation préférentielle dans la direction $\langle 110 \rangle$ ⁵⁸ ; les fils orientés selon $\langle 111 \rangle$ se lithient de manière isotrope (Figure 14-d). A. Bordes et al. démontrent quant à eux la diffusion préférentielle du lithium aux joints de grains, comme présenté dans la Figure 14-e⁵⁹. La taille des particules utilisées a également une influence sur le type de lithiation : ainsi, la phase cristalline $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ se forme plus difficilement quand la taille du matériau est nanométrique⁶⁰.

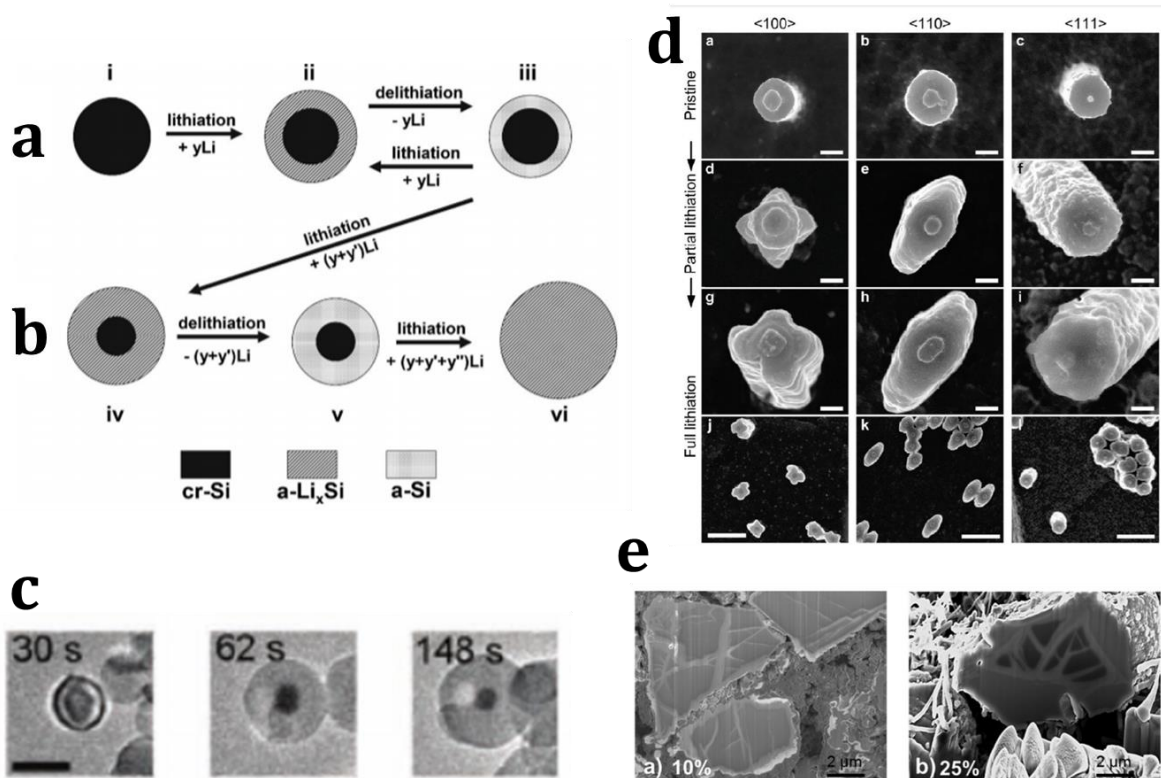


Figure 14. (a) Représentation schématique de la lithiation, (b) puis de la délithiation du silicium.⁴⁴ (c) Lithiation d'une nanoparticule de silicium observée *in situ* au MET.⁴⁸ (d) Images MET de la lithiation anisotrope de nanofils de silicium en fonction de leur orientation cristalline⁵⁸ (e) Images MEB présentant la lithiation différenciée aux joints de grains⁵⁹

II.3. La couche de passivation (SEI)

La SEI est une couche de passivation qui se forme entre l'électrode et l'électrolyte. A cause du faible potentiel de l'anode, l'électrolyte se réduit à sa surface et forme une couche de décomposition. Elle se forme principalement lors de la 1^{ère} lithiation et évolue peu ensuite. Sa composition et sa morphologie dépendent principalement de l'électrolyte utilisé, mais aussi de la vitesse de cyclage. Le plus souvent, elle se compose d'une partie inorganique proche de l'électrode et d'une partie organique proche de la surface. On y retrouve des oligomères de polyoxyéthylène, des carbonates de lithium, de l'hydroxyde de lithium ou encore des composés de type $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ ¹⁸. Sa composition est détaillée dans la Figure 15-a.

Sa formation est thermodynamiquement favorisée et ne peut être évitée. Idéalement, la SEI est bonne conductrice ionique pour laisser passer le Li^+ , et bonne isolante électronique pour éviter les réactions de réduction de l'électrolyte à sa surface, tout en étant imperméable à l'électrolyte⁶¹. Elle doit aussi avoir une bonne stabilité mécanique pour endurer les gonflements successifs dans le cas d'une électrode en silicium. On ajoute des additifs dans l'électrolyte pour optimiser sa composition.

Sur une électrode de silicium, la SEI croît au cours des cycles à cause de la grande expansion volumique de son support ; elle se fissure et expose de la surface fraîche de silicium à l'électrolyte. C'est le principal mécanisme de défaillance attribué au silicium. Sa croissance constante finit par diminuer drastiquement la conductivité ionique dans l'électrode et par rendre inutilisable une partie du silicium ; la capacité chute.^{19,62}

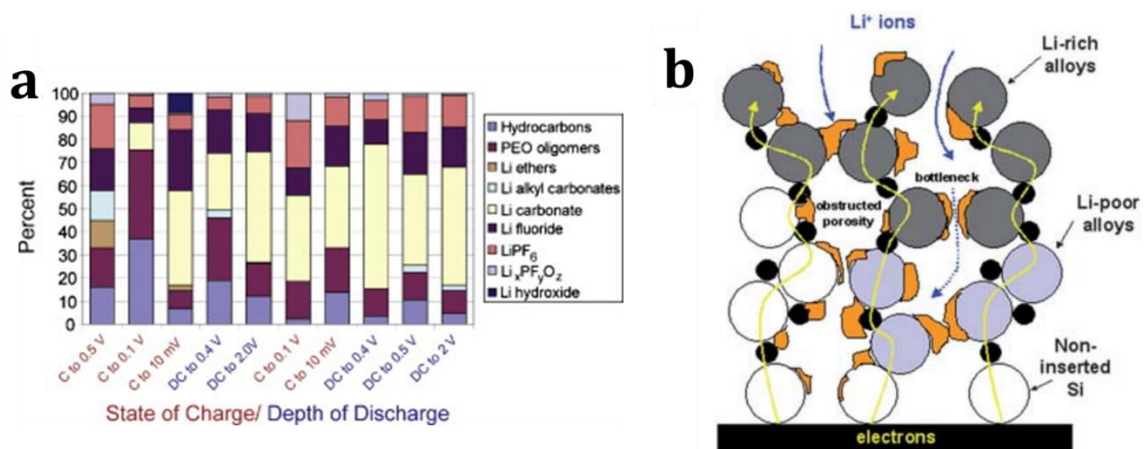


Figure 15. (a) Composition de la SEI avec un électrolyte 1M LiPF_6 dans 1/1 v/v carbonate d'éthylène/carbonate de diéthylène¹⁸ (b) Représentation schématique¹⁹

II.4. Stratégies pour une utilisation optimale du silicium en cellule lithium-ion

II.4.a- La nanostructuration

La nanostructuration du silicium améliore nettement ses performances électrochimiques ; Y. Liang et son équipe ont étudié cet effet en 1999 et la Figure 16-a présente les courbes de cyclage obtenues. Les nanoparticules de silicium ont des propriétés électrochimiques bien supérieures à des particules micrométriques⁶³. La petite particule supporte mieux les contraintes liées à son gonflement et sa fracture est évitée⁶⁴, il a été montré que les nanoparticules de silicium cristallin dont le diamètre est inférieur à 150 nm ne se fracturent pas⁶⁵. La lithiation du silicium est énergétiquement plus facile lorsque sa taille est réduite⁶⁶, et le raccourcissement des distances de diffusion du Li^+ est également bénéfique⁴⁶. De nombreuses possibilités de nanostructuration existent : 0D, 1D, 2D ou 3D...

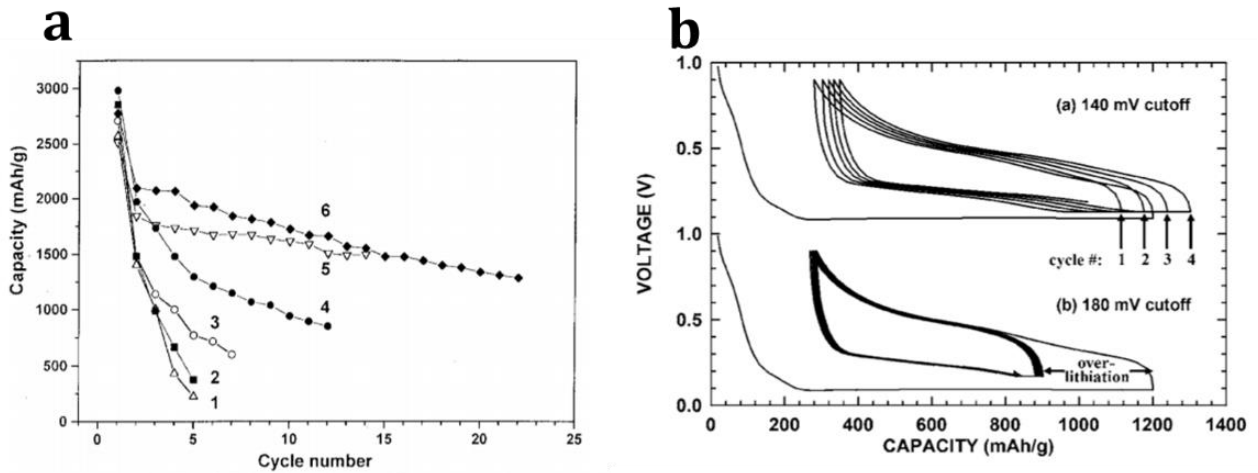


Figure 16. (a) Cyclages galvanostatiques d'anodes à base de silicium dans différentes conditions (1) bulk Si/CB (1:1) [0.0-0.8V], (2) bulk Si/CB [0.0-2.0 V], (3) nano-Si/CB (1 :1) [0.0-2.0V], (4) nano Si/CB (9:1) [0.0-0.8V], (5) nano-Si/CB (1:1) [0.0-0.8V], (6) nano-Si/CB (1:1) [0.0-0.8V].⁶³ (b) Profils de cyclage galvanostatique de nano-Si cristallin avec deux potentiels bas imposés⁴⁴

II.4.b- Composites

Une autre stratégie est d'associer le silicium à un second matériau pour en faire un composite. On distingue trois catégories de composites :

- 1) Silicium + matrice inactive : La matrice ne se lithie pas significativement. Elle a pour rôle d'amortir les contraintes des changements de volume du silicium, de conduire les électrons et les ions lithium. On peut citer le polypyrrole, polymère conducteur⁶⁷, des métaux de transition⁶⁸, ou encore des oxydes métalliques comme le titanate et le silicate de lithium⁶⁹. La durée de vie de la batterie est alors augmentée, mais ses capacités massique et volumique diminuent.
- 2) Silicium + matrice active : Le silicium est mélangé à un autre matériau actif comme l'étain^{42,70}, le magnésium⁷¹, l'aluminium⁷², l'argent, le zinc²⁰ ou le germanium⁷³. Les deux matériaux se lithient, parfois en formant une nouvelle phase ternaire comme avec l'aluminium ou l'argent. Cette stratégie permet d'atteindre des hautes valeurs de capacité tout en diminuant les contraintes du silicium. Par exemple, le germanium augmente la conductivité et les performances de l'anode de silicium⁷³.
- 3) Silicium + matrice carbonée : Cette sous-catégorie du point 2) est significative. La présence de carbone dans une anode de silicium présente de nombreux avantages : c'est un additif conducteur, qui se lithie raisonnablement avec un gonflement limité, et il forme une SEI stable à sa surface. Qu'il soit sous forme graphitique, amorphe ou en nanotubes, ces composites ont rapidement fait leurs preuves ; la rétention de capacité est améliorée, même si la capacité spécifique diminue.⁷⁴ Ce types de composites seront discutés plus en détails, dans l'état de l'art, dans la partie II.5.c-.

II.4.c- Fenêtre de cyclage

Comme vu précédemment, les mécanismes de lithiation dépendent du potentiel appliqué ; on peut donc faire varier cette contrainte pour limiter les phases indésirables. Imposer une limite haute à 1 V vs Li^+/Li est important pour la survie de la batterie, comme illustré sur la Figure 16-a⁶³. La limite basse en potentiel a un impact sur la formation d'une phase cristalline $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ et sur la capacité totale de la batterie. La Figure 16-b montre un cyclage de nanoparticules de silicium, avec différentes limites de potentiel. La limite à 140mV permet d'atteindre des capacités plus hautes mais les pertes entre chaque cycle sont importantes, alors que le système est stabilisé si la limite est établie à 180 mV.⁴⁴ Les capacités spécifiques en sont néanmoins diminuées et ne dépassent pas 1300 mAh/g, soit moins de la moitié de la capacité théorique du silicium.

II.4.d- Electrolyte

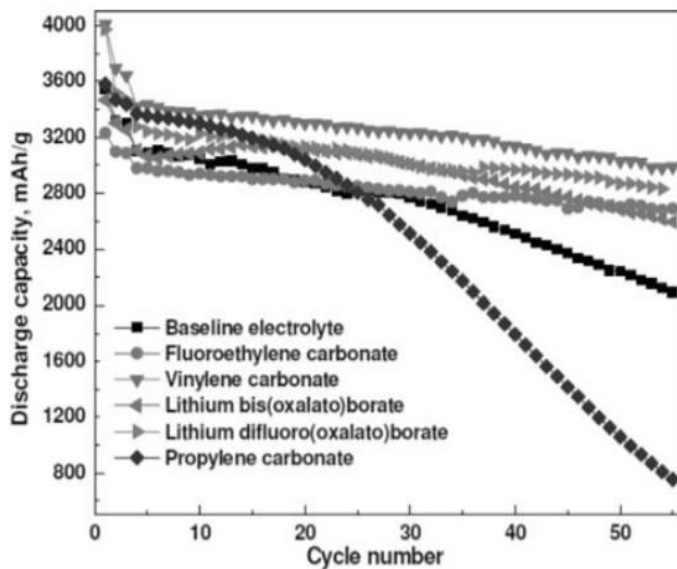


Figure 17. Effet de l'électrolyte sur la stabilité en cyclage galvanostatique sur des demi-piles Si vs Li. L'électrolyte de référence est EC/DMC/DEC 1/1/1 vol, les autres correspondent aux additifs ajoutés.⁷¹

La formation et la composition de la SEI sont intrinsèquement liées à la nature de l'électrolyte ; faire varier sa composition permet d'obtenir une SEI plus stable. La Figure 17 montre les effets positifs sur la capacité de rétention lors de l'ajout de certains additifs dans l'électrolyte : le carbonate de vinylène (VC), le carbonate de fluoroéthylène (FEC), l'acide succinique, ou encore le li(bis)oxa-late borate de lithium (LBOB)^{61,75}.

Le VC se décompose vers 1,1 V vs Li^+/Li : sa réduction intervient avant celles des solvants carbonate d'éthylène (EC) et carbonate de diméthylène (DMC) à 0,7V. Ainsi, il forme une première couche de SEI imperméable et stable⁷⁶. Le FEC agit d'une façon similaire, puisqu'un de ses produits de réduction est le VC et son potentiel de réduction vs Li^+/Li est 1,3 V. Il améliore les propriétés mécaniques de la SEI, car sa présence permet d'éviter la formation de fissures dans la couche de passivation⁷⁷.

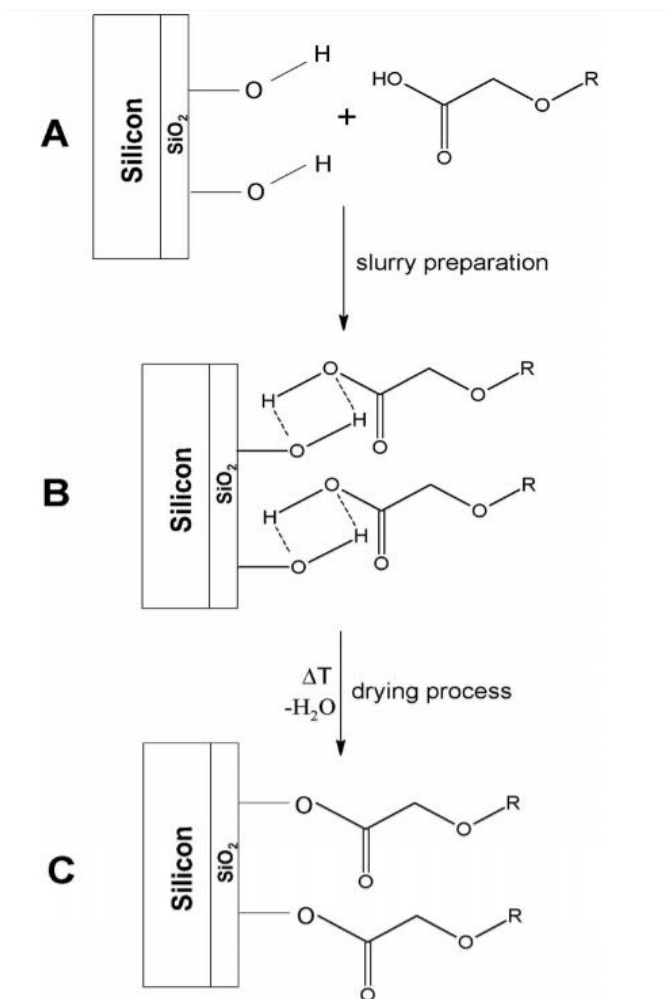


Figure 18. Mécanisme réactionnel entre les fonctions $-COOH$ du CMC et les $-OH$ de la surface du silicium.⁷⁴

II.4.e- Liants

Historiquement, le PVDF (polyfluorure de vinyldiène) était utilisé avec le graphite. Cependant, ses performances avec le silicium sont limitées. De manière surprenante, c'est la CMC (carboxyméthyl cellulose) qui a permis une nette progression des performances d'une anode de silicium. Ce polymère, utilisé dans l'agroalimentaire, contient des groupes carboxyliques $-COOH$ qui réagissent avec l'oxyde présent à la surface du silicium dans une réaction d'estérification (Figure 18)⁷⁸.

II.5. Etat de l'art des anodes en silicium

II.5.a- Les attentes des industriels

Selon A. Masias et al. , dans une revue parue en 2021, l'anode en silicium est l'électrode la plus viable pour les nouvelles générations de batteries lithium-ion, à court terme⁷⁹. Les mélanges à base d'oxydes de silicium sont utilisés commercialement depuis plusieurs années, et Samsung et Tesla annoncent utiliser du silicium dans leurs prochaines technologies de batteries lithium-ion^{80,81}. Dans la même revue, les auteurs constatent que les questions liées à la puissance délivrable par la batterie sont à laisser au second plan par les chercheurs, car ces problèmes se règlent souvent par l'ingénierie de l'électrode (formulation de l'encre, enduction...) et que la recherche devrait se concentrer sur les nouveaux matériaux à haute densité d'énergie volumique et massique. En particulier, la densité d'énergie volumique est un paramètre crucial, puisque diminuer le volume occupé par l'électrode permettra de laisser de la

place au système de refroidissement de la batterie, et ainsi d'aller vers de meilleures performances en puissance.

Plus précisément, J. Wu et al. fixent des attentes chiffrées pour les prochains matériaux d'anodes : la capacité spécifique doit dépasser 500 mAh/g avec une rétention de capacité de 80% après 500 cycles, une première efficacité coulombique de plus de 90% et une efficacité coulombique moyenne de plus de 99,8%. La densité de l'électrode, après pressage, doit atteindre 1,65 g/cm³, et le gonflement de l'électrode doit être restreint à environ 10%.⁸²

Les plus gros défis de l'incorporation du silicium dans les électrodes de cellules lithium-ion résident dans l'augmentation des efficacités coulombiques moyennes, la diminution du gonflement de l'électrode et la diminution de la capacité irréversible initiale.

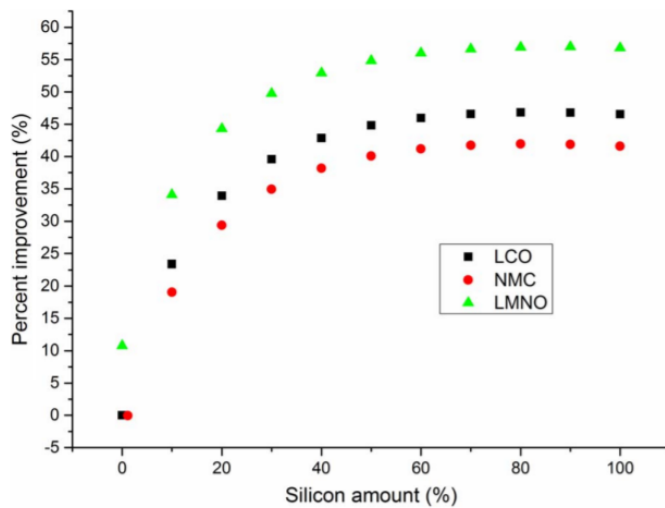


Figure 19. Amélioration de la densité d'énergie massique totale de la batterie en fonction de la proportion de silicium à l'anode dans un composite silicium : graphite, pour une capacité spécifique de cathode fixée⁸⁴.

19)⁸⁴. Au-delà, le gain de masse ne permet pas d'améliorer la densité d'énergie massique de la batterie. Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser du silicium pur à l'anode, il peut être mélangé avec un autre matériau pour améliorer ses performances.

II.5.b- Anodes en silicium

Les anodes nanostructurées de silicium peuvent prendre différentes formes ; nanoparticules, nanofils ou couches minces. Les nanoparticules améliorent grandement la stabilité du silicium par rapport au matériau massif (Figure 16), mais utilisées seules, elles n'atteignent pas les performances requises pour une application commerciale, car leur efficacité coulombique est trop faible^{74,85,86}. Leur taille est cruciale pour leur comportement en cyclage : H. Kim et al.⁸⁵ montrent que les nanoparticules de 10 nm ont la meilleure rétention de capacité sur 40 cycles, et qu'au-delà de 30 nm, les performances sont largement réduites (Figure 20-a).

De leur côté, X.H. Liu et al.⁶⁵ étudient la lithiation des nanoparticules de silicium cristallin sous MET in-situ, et trouvent qu'aucune fracture n'a lieu sous un diamètre de 150 nm (Figure 20-b). De nettes améliorations de la rétention de capacité et de l'efficacité coulombique sont constatées lorsque les nanoparticules de Si sont recouvertes d'une couche de carbone (Figure 20-a).

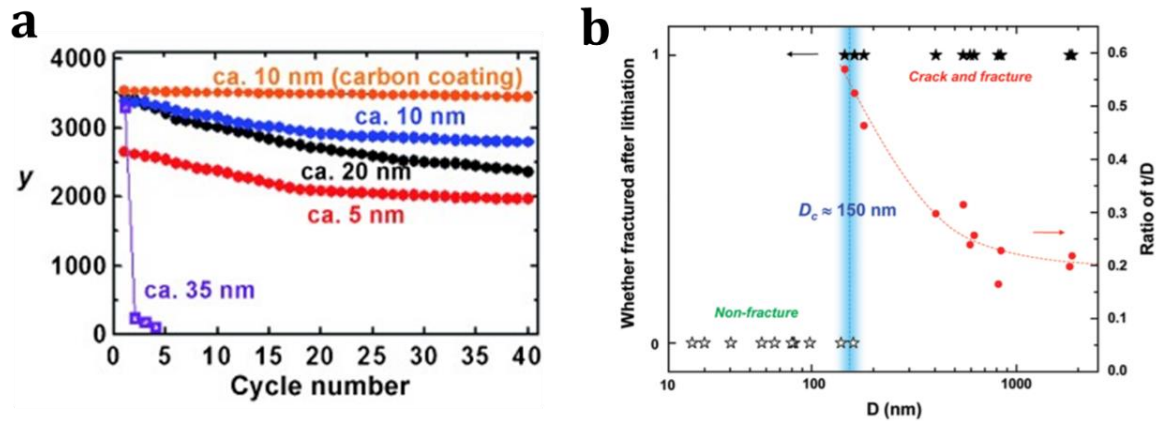


Figure 20. Effet du diamètre des nanoparticules de silicium sur la lithiation : (a) Evolution de la capacité spécifique massique en fonction du cycle⁸⁵ et (b) Fracture des nanoparticules de silicium observées en MET in-situ en fonction de leur taille⁶⁵. t est la taille de la couche de Li_xSi quand la première fracture apparaît.

Les premiers travaux relatant l'utilisation de nanofils de silicium dans les batteries lithium-ion ont été publiés en 2008 par les équipes de Y.Cui⁸⁷ et E. Rouvière⁸⁸. Les nanofils sont synthétisés sur le collecteur de courant par VLS (les méthodes de croissances seront présentées dans la partie III). Leur cyclage est plus stable que celui des nanoparticules, car les fils sont directement connectés au collecteur de courant, ce qui permet de réduire drastiquement la délamination (Figure 21). Nguyen et al. parviennent à augmenter la rétention de capacité grâce à la croissance de nanofils interconnectés, ce qui limite leur déconnexion du réseau électrochimique (Figure 22)⁸⁹. Après 50 cycles, les nanofils gardent 94,5% de leur rétention de capacité, contre 83% après 30 cycles lorsqu'ils sont simplement connectés au collecteur de courant sans interconnexions⁹⁰.

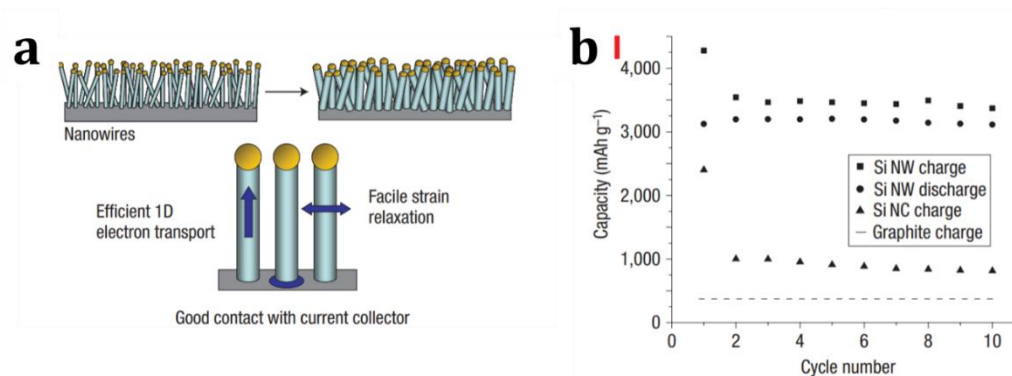


Figure 21. Nanofils de silicium par l'équipe de Y. Cui et al. en 2008⁸⁷ (a) représentation schématique des nanofils de silicium et (b) performances en cyclage galvanostatique, comparé aux nanocristaux de silicium et au graphite.

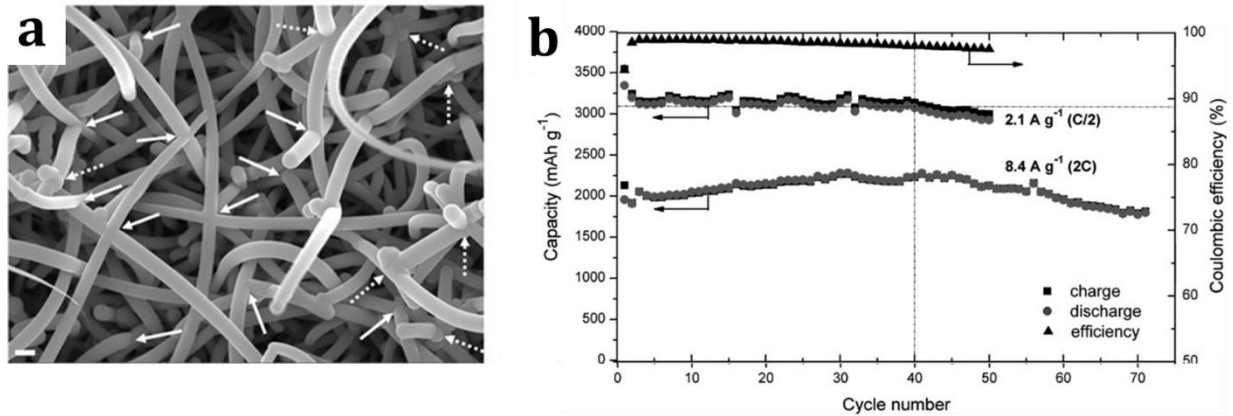


Figure 22. Nanofils de silicium interconnectés par Nguyen et al. en 2011 (a) image de microscopie électronique (barre d'échelle : 1 μm), et (b) performances électrochimiques en cyclage galvanostatique⁸⁹.

L'un des problèmes récurrents associé aux nanofils de silicium est leur faible densité surfacique : ils sont synthétisés directement sur le collecteur de courant, ce qui permet d'assurer une bonne connexion électronique et de laisser l'espace nécessaire à leur gonflement, mais qui aboutit à des grammages de l'ordre de 1 mg/cm², trop faible pour une application industrielle ; la capacité volumique est réduite⁹¹. L. Leveau et al.⁹² parviennent à augmenter largement la capacité surfacique, jusque 7 mAh.cm⁻² avec des nano-arbres de silicium : plusieurs croissances de nanofils sont enchaînées sur un même échantillon (Figure 23).

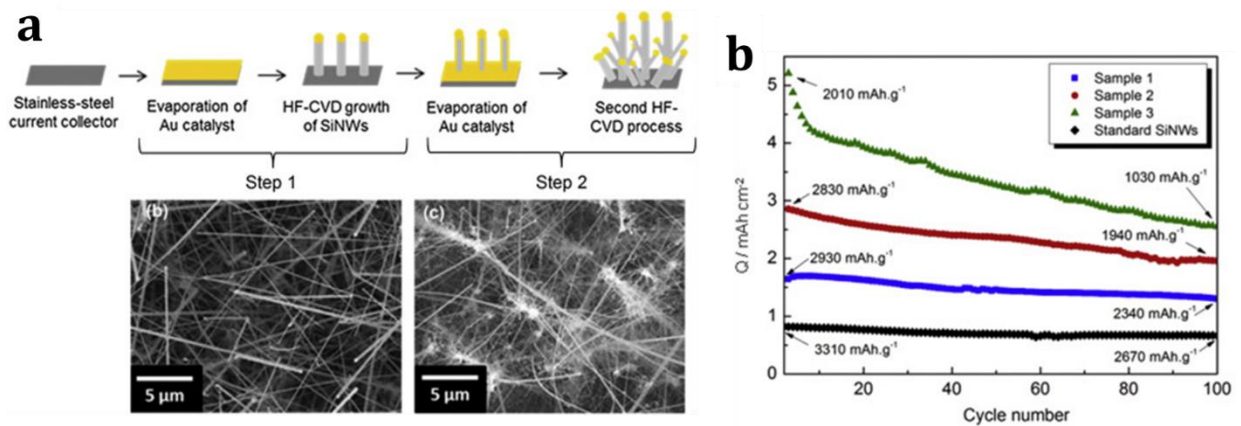


Figure 23. (a) Nano-arbres de silicium imagés en MEB et (b) leurs performances en cyclage galvanostatique⁹². Les trois échantillons correspondent à 3 diamètres de fils différents.

Les nanofils de silicium sont des matériaux performants, dont la capacité spécifique est stable en cyclage galvanostatique. Leur efficacité coulombique peut être largement améliorée avec un revêtement de carbone, comme discuté dans la partie suivante sur les composites silicium-carbone. Le problème majeur pour une application industrielle réside dans leur procédé de synthèse, coûteux car il se fait directement sur le collecteur de courant, par un procédé de CVD^{91,93,94}. L'équipe de B.A. Korgel s'est concentrée sur le développement de nanofils de silicium synthétisés directement en poudre, par un procédé de croissance en fluide supercritique (SFLS, les croissances de nanofils de silicium seront présentées dans la partie III)⁹⁵. Les nanofils sont alors formulables dans une encre pour être enduits sur le cuivre, comme l'est

actuellement le graphite dans les procédés industriels. Les performances en cyclage galvanostatique restent limitées, comme présenté sur la Figure 24-a, avec une capacité spécifique supérieure aux nanoparticules, mais inférieure aux nanofils synthétisés par VLS. Les nanofils permettent de maintenir la connexion du réseau, garantissant une bonne capacité de rétention, mais la méthode de synthèse crée une couche de polyphénylsilanes autour des fils, des impuretés de type particules de silicium microniques, et les nanofils sont de moins bonne qualité que ceux synthétisés par VLS, ce qui explique leurs performances limitées.

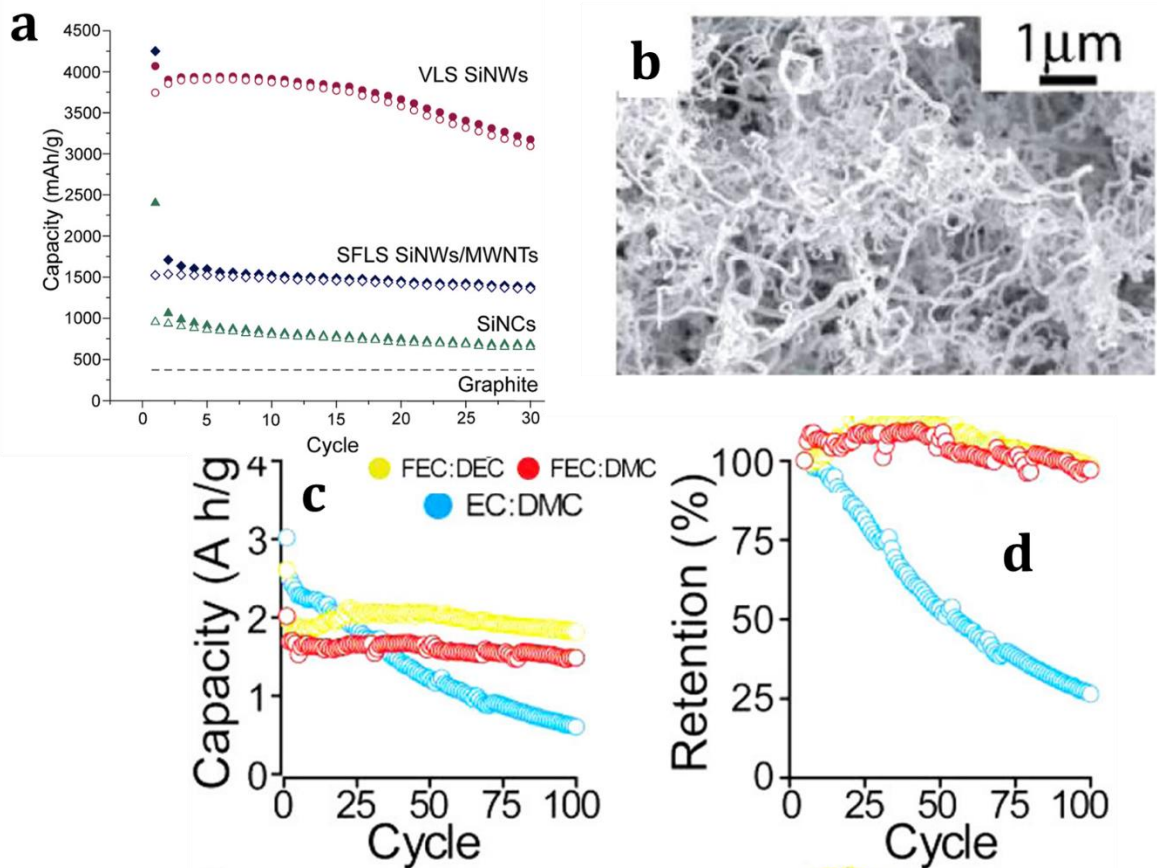


Figure 24. (a) Cyclage galvanostatique des nanofils synthétisés par VLS, SFLS et mélangés avec des nanotubes de carbones, des nanocristaux de silicium (SiNCs) et du graphite⁹⁵. (b) Image MEB, (c) cyclage galvanostatique et (d) rétention de capacité des fils catalysés par l'étain, dans le PVDF annihilé à 300°C⁹⁶

Les nanofils de silicium synthétisés par VLS sont la plupart du temps catalysés par des nanoparticules d'or. Comme ces particules restent dans le matériau final, leur nature a un impact sur les performances électrochimiques du matériau. Certaines équipes ont développé et testé des nanofils catalysés avec de l'étain⁹⁶⁻⁹⁸ ; les nanofils sont alors coudés, comme illustré par l'image MEB sur la Figure 24. Leurs performances en cyclage galvanostatique sont stables, tout comme les nanofils catalysés à l'or (Figure 24-c et d).

Les couches minces de silicium ont également montré leur potentiel et offrent un cyclage galvanostatique stable (Figure 25)⁶⁴. Leurs performances peuvent être encore améliorées en créant un motif sur la couche mince⁹⁹. Leur synthèse se faisant directement sur

le collecteur de courant par CVD ou dépôt physique en phase vapeur (PVD), ces matériaux sont difficilement envisageables pour des batteries lithium-ion commerciales⁹¹.

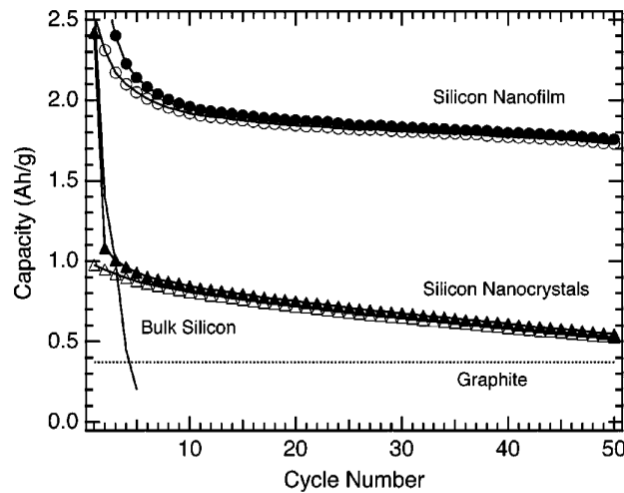


Figure 25. Cyclage galvanostatique d'une couche mince de silicium comparée à des nanocristaux, du silicium en masse et du graphite⁶⁴

Le dopage du silicium au phosphore a lui aussi été largement étudié¹⁰⁰⁻¹⁰⁴. Les performances du silicium en sont nettement améliorées, particulièrement sur les tests de puissances ; T. Takamura et al. parviennent à faire cycliser des couches minces de silicium dopées sur 2 500 cycles à 30C avec une excellente rétention de capacité (Figure 26-a)¹⁰¹. L'équipe de J.Y. Huang montre que la lithiation des nanofils dopés est plus rapide que ceux non-dopés, grâce à une étude MET in-situ¹⁰². La Figure 26-b présente également la meilleure capacité spécifique des nanofils de silicium lorsqu'ils sont dopés.

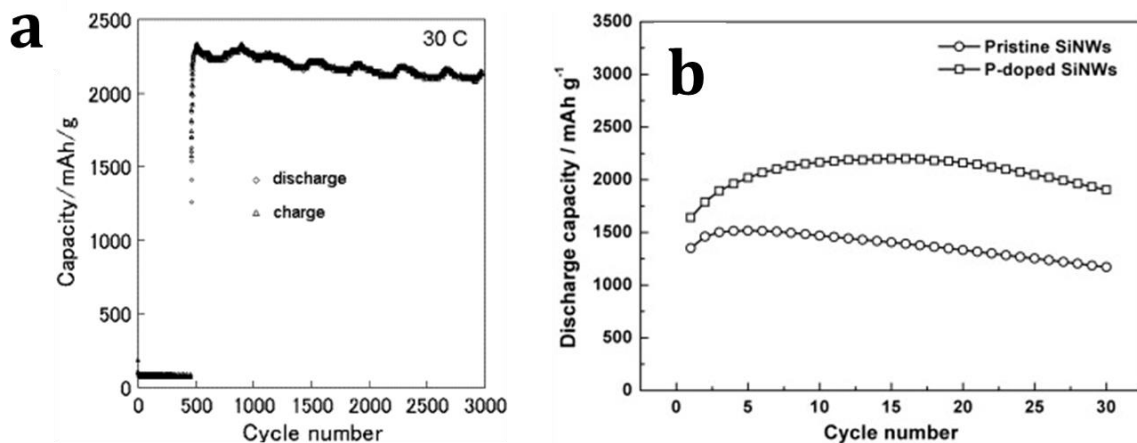


Figure 26. Performances en cyclage galvanostatique du silicium dopé au phosphore, (a) pour une couche mince cyclée à 30C¹⁰¹ et (b) pour des nanofils¹⁰³

II.5.c- Composites silicium-carbone

Le carbone est un allié de choix pour le silicium ; peu cher, déjà largement utilisé dans les batteries au lithium, il est facilement mélangé au silicium dans l'électrode. Dans la littérature, de nombreuses études décrivent des composites avec du silicium nanostructuré et du

carbone, et leur nombre ne fait qu'augmenter. La Figure 27 est témoin de cet engouement ; en 2021, plus d'une centaine de publications décrivent ce type de matériaux.

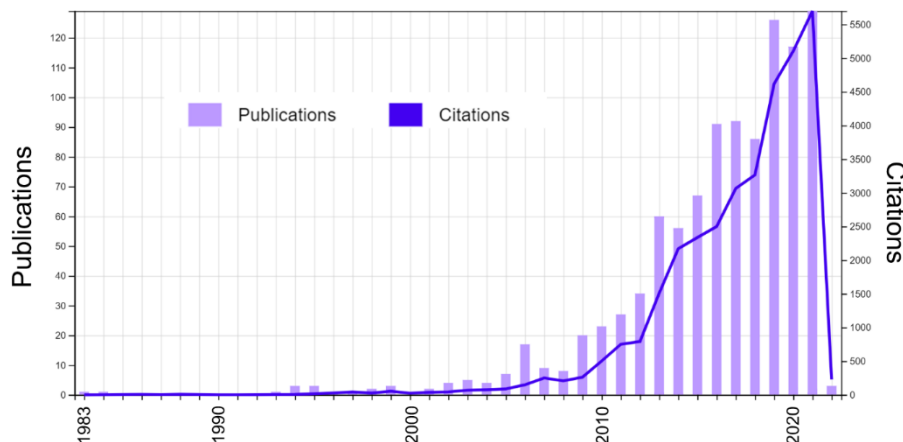


Figure 27. Rapport Web Of Science d'une recherche bibliographique : « Silicon AND (Carbon OR graphite) » dans le titre et « lithium » dans le sujet.

Les chercheurs rivalisent d'imagination lorsqu'il s'agit de penser et de synthétiser de nouveaux composites silicium-carbone pour les batteries lithium-ion. Dans une revue de 2019, X. Zhang et al. en proposent une classification avancée selon les architectures du silicium et du carbone ; par exemple, des nanofils de silicium mélangés à des nanoparticules de carbone en feront un matériau 1D/0D¹⁰⁵. Quelques-unes de ces structures sont résumées dans la Figure 28.

De nouveaux matériaux innovants sont imaginés grâce aux connaissances développées sur le silicium ; par exemple, quasiment tous les exemples cités concernent du silicium recouvert d'une couche de carbone, et cela permet de stabiliser la SEI et d'obtenir des efficacités coulombiques plus élevées. Le Tableau 2 résume les performances électrochimiques associées aux exemples choisis. Dans ces exemples, deux matériaux permettent d'atteindre des efficacités coulombiques particulièrement stables, rapidement supérieures à 99,5% puis à 99,8% : les nanotubes de silicium dans des nanotubes de carbone (SiNT@CNT)¹⁰⁶ et la structure « noisette »¹⁰⁷. Les exemples de type silicium-vide-carbone, « jaune d'œufs », atteignent d'excellentes rétentions de capacité (95% après 1400 cycles à 1C¹⁰⁸ pour les nanoparticules, 100% après 600 cycles à 0,5 C pour les nanofils¹⁰⁹), et également d'excellentes efficacités coulombiques. Ces structures sont particulièrement intéressantes, mais nécessitent de nombreuses étapes de synthèse (magnésioréduction, calcination, gravure acide...), les rendant difficilement industrialisables. De plus, la capacité théorique est rarement atteinte en pratique dans ces exemples. Enfin, il est difficile de comparer objectivement ces matériaux alors que leur grammage est rarement mentionné. Cette donnée est pourtant cruciale pour les performances en puissance et les rétentions de capacité, car une électrode faiblement grammée atteindra de meilleures performances en cyclage, avec un faible risque de délamination.

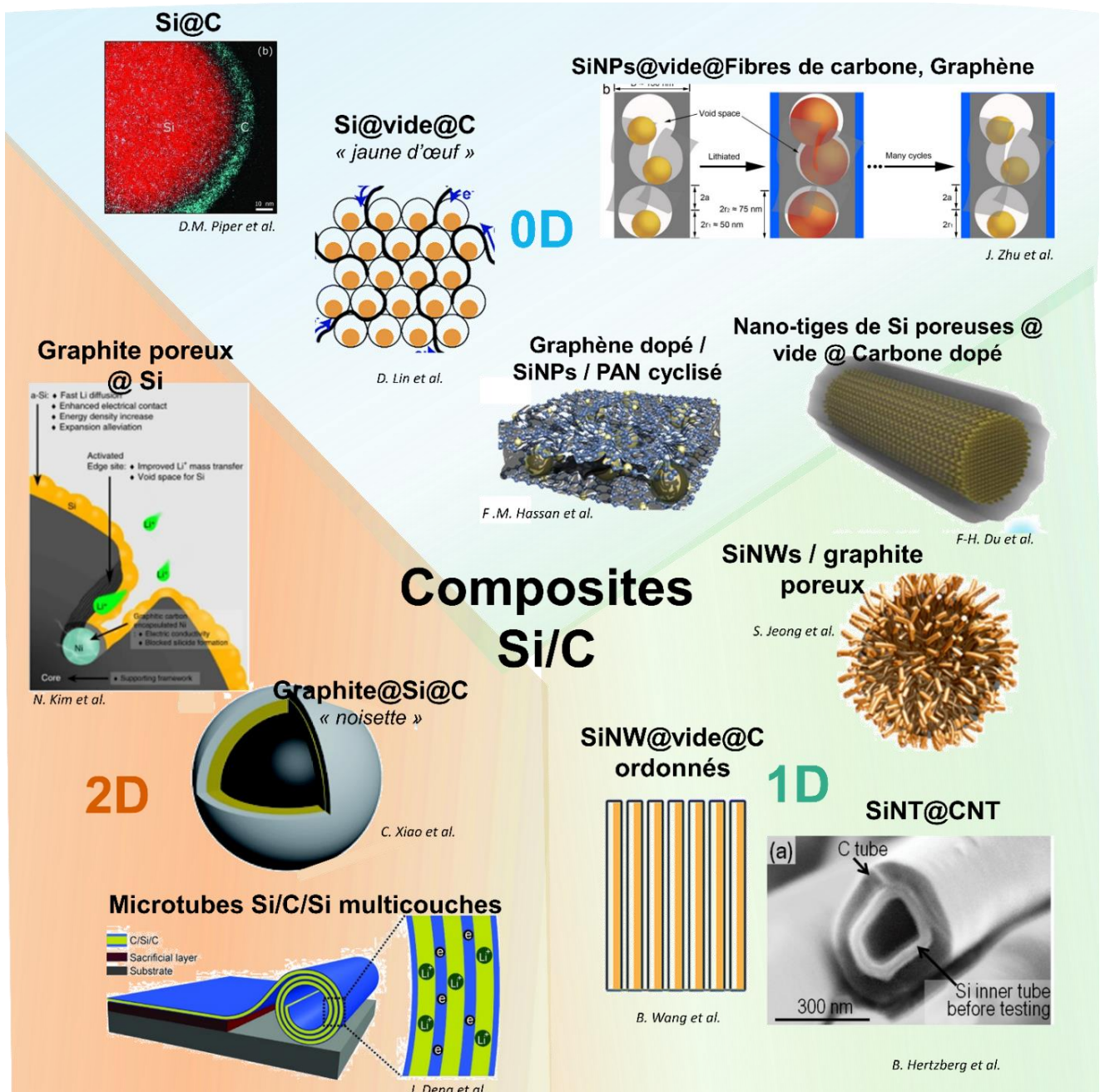


Figure 28. Exemples de composites Si/C pour les batteries lithium-ion dans la littérature, avec quelques valeurs marquantes. Références : D.M. Piper et al.¹¹⁰, D. Lin et al.¹⁰⁸, J. Zhu et al.¹¹¹, F.M. Hassan et al.¹¹², F-H. Du et al.¹¹³, S.Jeong et al.¹¹⁴, B. Hertzberg et al., B. Wang et al.¹⁰⁹, J. Deng et al.¹¹⁵, C. Xiao et al.¹⁰⁷, N. Kim et al.¹¹⁶

Echantillon	Ref	%Si (mass.)	Capacité réversible	Puissance	Rétention de capacité	Efficacité Coulombique	Grammage
Si@C	110		2 500 mAh/g _{Si} 910mAh/cm ³ <i>@C/10 1-0,05V</i>	2 300 mAh/g <i>@5C</i>	60% <i>@150 cycles @C/10</i>	1 ^{ère} : 70%	
Si@vide@C	108	94	2 200 mAh/g <i>@C/10 1-0,01V</i>	500 mAh/g <i>@4C</i>	95% <i>@1 400 cycles @1C</i>	1 ^{ère} : 80%	jusqu'à 2 mg/cm ²
SiNPs@vide@ Fibres de C, Gn	111	47	2 002 mAh/g <i>@0,7 A/g 2-0,01V</i>	1200 mAh/g <i>@1,4 A/g</i>	100% <i>@1 000 cycles</i>	1 ^{ère} 79 % 99,98% /1050 cycles	
Gn dopé / SiNPs / PAN cyclisé	112	57	2 100 mAh/g <i>@0,1 A/g 1,5-0,05V</i>	1 300 mAh/g <i>@4A/g</i>	69% <i>@2 250 cycles @2A/g</i>	1 ^{ère} 86,2% puis 99%	0,8-1,5 mg/cm ²
Nanotiges Si poreux@vide@C	113	78	1 941 mAh/g <i>@0,5 A/g 1,2-0,01V</i>	978 mAh/g <i>@16 A/g</i>	94% <i>@300 cycles @0,5 A/g</i>	1 ^{ère} 60% puis >97%	
SiNWs / Graphite poreux	114	20	590 mAh/g 1 200 mAh/cm ³ <i>@0,1C 1,4V-5mV</i>	385 mAh/g <i>@5C</i>		1 ^{ère} 91% puis ~100% <i>@ 100 cycles</i>	
SiNT@CNT	106	33	900 mAh/g <i>@1,7 A/g 2-0,01V</i>			1 ^{ère} 75% puis 99,6% <i>en moyenne sur cycles 2-50</i>	
SiNW@vide @C ordonnés	109	75	1 510 mAh/g <i>@0,5C 2-0,02V</i>	1 176 mAh/g <i>@3C</i>	~100% <i>@600 cycles @0,5C</i>	1 ^{ère} 79% 99,7% <i>en moyenne sur cycles 42-600</i>	
Graphite@Si @C	107	11	650 mAh/g <i>@1,5C 2-0,001V</i>	511 mAh/g <i>@5C</i>	97% <i>@ 50 cycles @1A/g</i>	1 ^{ère} 91% puis >99,5% <i>après 15 cycles</i>	
Microtubes Si/C/Si multicouches	115	67	1 000 mAh/g <i>@0,5 A/g 1,5-0,05V</i>	500 mAh/g <i>@ 5A/g</i>	> 90% <i>@300 cycles @0,5 A/g</i>	1 ^{ère} 62%	0,5 mg/cm ²
Graphite poreux @ Si	116		500 mAh/g <i>@5C 1,5-0,005V</i>	40% <i>@2C</i>	99,3% <i>@50 cycles @0,5C</i>	1 ^{ère} 93,8%	

Tableau 2. Comparaison des performances électrochimiques de composites Si/C

Recouvrir la surface des nanofils de silicium par une couche de carbone s'est avéré être une stratégie efficace^{98,100,102,117,118}. H. Chen et al. rapportent une amélioration de la capacité spécifique, de la rétention de capacité et de l'efficacité coulombique¹¹⁷. De la même manière que le dopage, cette méthode permet d'améliorer la conductivité du matériau et sa cinétique de lithiation, comme mis en évidence par MET in-situ¹⁰². T.D. Bogart et al. rapportent les performances des nanofils de silicium, synthétisés par VLS avec de l'étain, et recouverts d'une couche de carbone grâce à une étape de calcination¹¹⁹. Les nanofils sont testés tels quels dans des piles-boutons : la capacité spécifique est largement améliorée par rapport aux fils non calcinés (Figure 29).

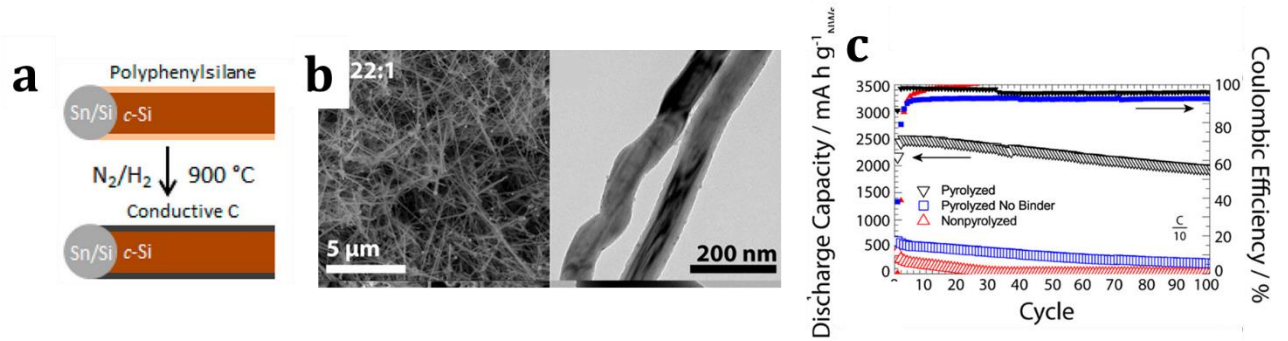


Figure 29. Nanofils de silicium recouverts d'une couche de carbone (a) schéma des nanofils avant et après pyrolyse, (b) Images MEB, (c) Performances électrochimiques en cyclage galvanostatique¹¹⁹

II.5.d- Composites de nanofils de silicium – graphite

Les composites décrits ci-dessus ont beau être performants, leurs capacités spécifiques surfaciques et volumiques sont loin des attendus de l'industrie. Les composites silicium-graphite répondent à ces problématiques ; le graphite est dense et largement utilisé dans les batteries commerciales, augmente leur durée de vie, réduit l'expansion volumique de l'électrode, et améliore sa conductivité électronique¹²⁰.

Les premiers composites de nanofils de silicium mélangés au graphite sont décrits par W. Xu et J.C. Flake¹²¹. La capacité spécifique est améliorée par rapport au graphite, mais elle diminue rapidement pendant les 15 premiers cycles (Figure 30-a). Plusieurs études décrivent la synthèse et les performances électrochimiques de nanofils de silicium synthétisés directement sur des grains de graphite, sans dépasser 20% en masse de silicium dans le composite^{86,114,122,123}. Les matériaux résultants sont très stables et offrent de hautes rétentions de capacité, comme par exemple les nanofils synthétisés sur du graphite poreux présentés sur la Figure 30-b.

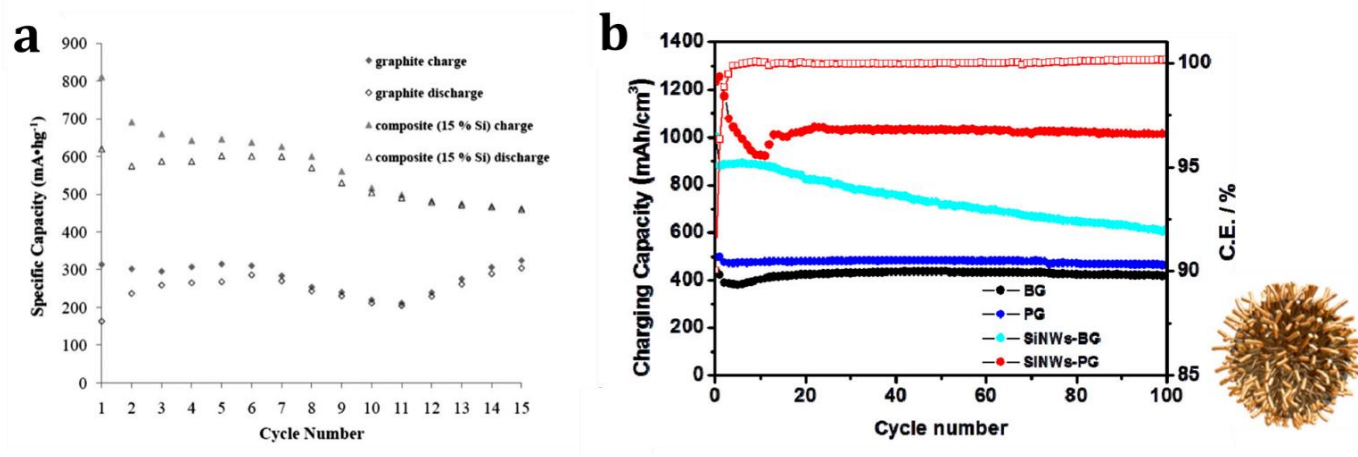


Figure 30. Performances électrochimiques des nanofils de silicium (a) mélangés au graphite (15% en masse)¹²¹ et (b) synthétisés sur des grains de graphite poreux (20% en masse).¹¹⁴ BG = Graphite, PG = Graphite poreux, SiNWs-BG = nanofils de silicium synthétisés sur grain de graphite, SiNWs-PG = nanofils de silicium synthétisés sur du graphite poreux.

II.5.e- Sur le marché

L'oxyde de silicium est déjà commercialisé dans les anodes de certaines batteries lithium-ion⁴¹. Samsung possède plusieurs brevets sur le sujet¹²⁴⁻¹²⁶, et communique à ce propos sur son site internet⁸¹. Lors des *Tesla Battery Days* en septembre 2020, Elon Musk a annoncé réussir à augmenter la densité d'énergie de ses batteries de 20% grâce à l'incorporation de particules de silicium à l'anode⁸⁰.

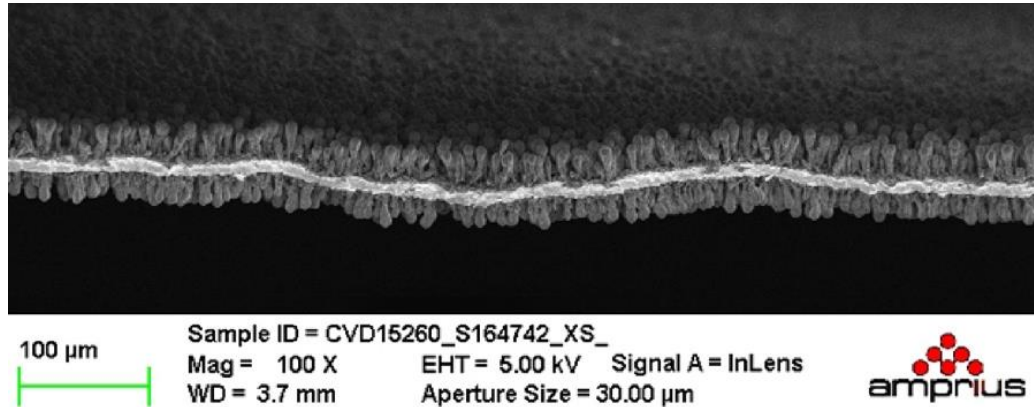


Figure 31. Image MEB des nanofils des anodes 100% nanofils de silicium développées par Amprius¹²⁷

Quelques start-ups se développent autour de la fabrication de nanofils de silicium en masse à destination des fabricants de batteries lithium-ion^{128,129}. Amprius développe des anodes composées de 100% de nanofils de silicium, présentées sur la Figure 31, et a récemment signé un contrat avec l'armée américaine¹²⁷.

II.5.f- Conclusions sur les anodes de silicium

Les connaissances acquises sur l'électrochimie de lithiation du silicium permettent aujourd'hui le développement de matériaux performants pour les anodes de batteries lithium-ion. Les problèmes de fissuration et de percolation sont surmontés grâce à des architectures de composites innovantes, et la stabilité de la SEI peut être améliorée. Mais les voies de synthèse de ces matériaux sont complexes, et même s'ils sont performants à l'échelle du laboratoire en demi-pile, ils peuvent difficilement permettre une réelle amélioration des performances des batteries lithium-ion commerciales.

Les nanofils de silicium permettent d'atteindre de bonnes performances, car ils résolvent les problèmes de percolation en créant un réseau connecté. Associés au graphite, ils sont particulièrement performants, mais les études existantes étudient des composites dont la teneur en silicium n'excède pas 20%, alors que la densité d'énergie des batteries peut être améliorée jusqu'à 50% de silicium en masse dans l'anode.

Pour finir, il est intéressant de noter que le silicium est aussi étudié pour les autres technologies de batteries, comme le lithium-soufre¹³⁰ ou le sodium-ion¹³¹.

III. Synthèse de nanofils de silicium

L'état de l'art des matériaux de silicium pour les batteries lithium-ion a démontré leurs performances ; à l'état de recherche, les attentes des industriels sont quasiment atteintes, et des améliorations peuvent être obtenues sur les procédés de formulation et d'enduction, à l'étape du développement⁷⁹. Combiner des performances satisfaisantes avec une méthode de synthèse appropriée à l'industrie est plus compliqué ; les nanofils de silicium ont beau être très performants, l'intégration d'une anode en silicium dans le pack batterie augmente considérablement le coût énergétique de sa production. Une étude d'analyse de cycle de vie, qui compare le coût énergétique de production de pack batteries avec des anodes au graphite, au lithium et aux nanofils de silicium (synthétisés par gravure), montre que l'utilisation de ces derniers multiplie ce coût par dix¹³². Une autre étude calcule que l'intégration des nanofils de silicium contribuerait à hauteur de 87% dans le coût énergétique de fabrication de la batterie¹³³. En conséquence, de gros efforts doivent être réalisés sur la synthèse.

III.1. Méthodes de croissance

III.1.a- *Dépôt chimique en phase Vapeur (CVD)*

La première synthèse de nanofils de silicium a été rapportée en 1964 par R.C. Wagner et W.C. Ellis, par le mécanisme Vapeur Liquide Solide (VLS).¹³⁴ Dans cette méthode de croissance, les fils croissent grâce à un métal catalyseur, un gaz contenant du silicium, et un support de croissance. Le gaz est chauffé à plus de 400°C, et le silicium se dissout dans le métal ; il forme avec lui une goutte d'eutectique, alliage liquide entre le métal et le silicium. A force d'intégrer du silicium dans cette goutte, il finit par cristalliser sous la forme d'un nanofil de silicium. Le mécanisme est décrit sur la Figure 32-a. Il existe aussi certains cas où l'alliage eutectique entre le catalyseur et le silicium est solide : on parle alors de VSS (Vapeur Solide Solide).

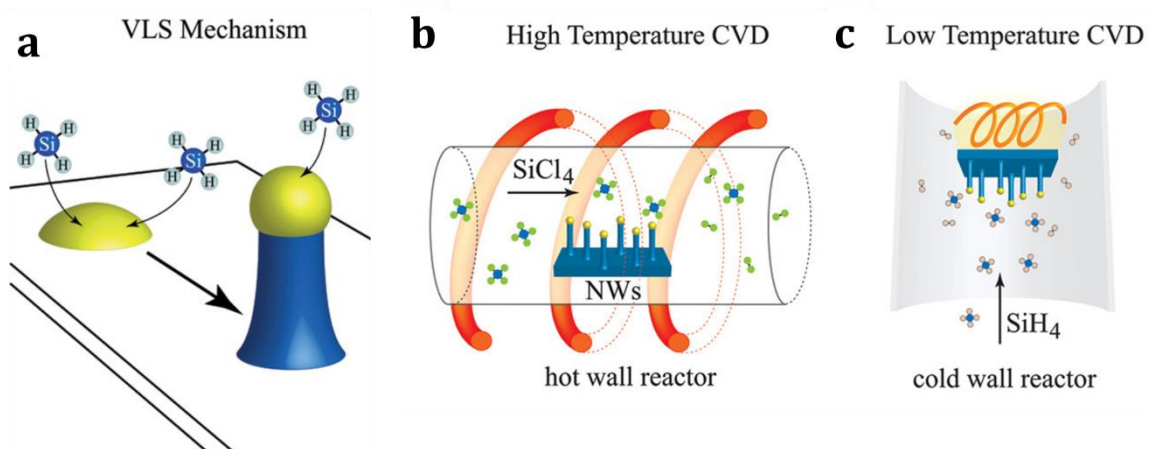


Figure 32. (a) Représentation schématique du mécanisme de croissance VLS, (b) de la croissance CVD avec du chlorosilane et (c) avec du silane.¹³⁵

Pour que cette méthode fonctionne, le catalyseur doit pouvoir former un alliage eutectique avec le silicium ; c'est le cas de l'or, de l'étain, du fer, de l'aluminium... L'or est le plus souvent utilisé dans la littérature, car il forme un eutectique à 363°C avec le silicium, ce qui est bas comparé aux autres métaux. Le mécanisme de croissance et les différents catalyseurs seront approfondis dans les parties III.2 et III.3.

Les gaz précurseurs utilisés sont majoritairement du silane (SiH_4) ou du chlorosilane (SiCl_4). Le silane se décomposant dès 350°C, il est possible de faire des synthèses à relativement basse température avec ce gaz et l'or comme catalyseur : entre 400 et 600°C en pratique. Le procédé de synthèse est schématisé sur la Figure 32-b. A ces températures, les longueurs et diamètres des fils peuvent être contrôlés. Le silane est cependant très réactif et pyrophorique, ce qui limite son utilisation en laboratoire. Le SiCl_4 est une alternative, il a une température de décomposition plus élevée. Les croissances avec ce précurseur se font plutôt autour de 800-1000°C. La croissance des fils est alors beaucoup plus rapide, de l'ordre du $\mu\text{m}/\text{min}$ ou même du $\mu\text{m}/\text{sec}$, et il est plus compliqué de contrôler leur longueur et leur diamètre. En revanche, d'autres catalyseurs sont accessibles, comme l'aluminium ou le cuivre, qui forment des eutectiques à 577°C et 802°C avec le silicium. Le procédé de croissance à haute température est schématisé sur la Figure 32-c.¹³⁵

La CVD est parfois assistée par un plasma (PECVD) pour accélérer la décomposition du silane et ainsi permettre la croissance avec des catalyseurs à bas point de fusion, comme l'indium ou le gallium.

III.1.b- CVD dérivés : croissance de nanofils sans support

Le dépôt chimique dans un fluide supercritique (SFLS) est une méthode principalement étudiée et développée par l'équipe de B.A. Korgel. La première démonstration de croissance de cette méthode remonte à 2000¹³⁶. Du diphénylesilane est mélangé à de l'hexane et chauffé à 500°C sous 20 bars ; la croissance peut se faire dans un réacteur fermé, ou en flux. Dans ces conditions, l'hexane est un fluide supercritique, les nanoparticules de métal catalyseur maintiennent leur taille facilement, et la température de croissance peut même être abaissée. Des croissances à 500°C avec du cobalt et du Fe_2O_3 ont pu être réalisées, alors que ces composés forment des eutectiques à 1200°C avec le silicium¹³⁷. Cette méthode a l'avantage de produire des nanofils sans support de croissance, en poudre, et ouvre donc la voie à la montée en échelle. Elle est schématisée sur la Figure 32-a, et les nanofils synthétisés sont présentés sur la Figure 32-b-c-d.

Similairement, la méthode de croissance en solution (SLS) se fait avec des nanoparticules d'or en suspension dans un solvant (le squalane), avec du trisilane comme réactif. Le milieu réactionnel est chauffé, dans un ballon à reflux, à environ 400°C, et permet la croissance de nanofils de silicium.¹³⁸

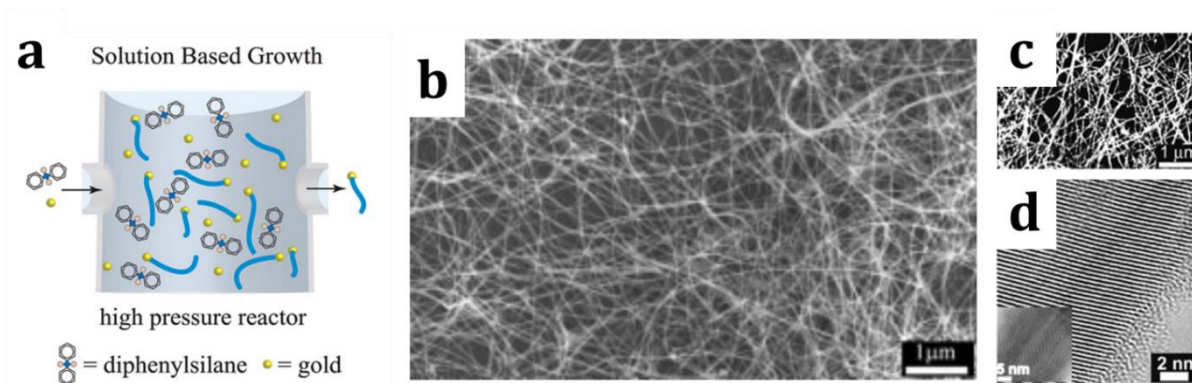


Figure 33. (a) Représentation schématique de la croissance des nanofils de silicium par SFLS¹³⁵, (b) image MEB des nanofils synthétisés par cette méthode avec des nanoparticules d'or¹³⁹, (c) image MEB et (d) image MET des nanofils de silicium synthétisés par SFLS avec du Co¹³⁷.

En 2010, S.B. Rananavare et al. décrivent une méthode de synthèse encore différente ; le diphenylsilane est toujours le réactif, mais aucun solvant n'est utilisé¹⁴⁰. Il est simplement chauffé en présence de nanoparticules d'or, dans une ampoule scellée. La croissance a lieu sur de l'aluminium, de la laine de verre, et du carbonate de calcium ; ces supports sont sacrificiels et dissolus dans de l'acide en fin de réaction. Cette méthode est celle qui se rapproche le plus de celle utilisée dans ce manuscrit, décrite dans le chapitre 2.

III.1.c- Gravure (MaCE et RIE)

En contraste avec les méthodes de CVD, « bottom-up », des méthodes de synthèse de nanofils de silicium « top-down » existent : il s'agit de la gravure assistée par métal (MaCE) et de la gravure par ions réactifs (RIE). Ces deux méthodes se font à partir d'un substrat cristallin de silicium dont on peut choisir la cristallinité ou le dopage, apportant ainsi l'avantage d'un contrôle direct de ces paramètres dans les nanofils.

La RIE nécessite l'utilisation d'un masque (lithographie), d'un gaz réactif, souvent à base de Cl_2 - ou de SF_6 -, et d'un plasma. Le principe est résumé dans la Figure 34-a et les fils obtenus sur la Figure 34-b. Cette méthode n'offre pas une grande précision dans le contrôle du diamètre et de la forme des fils¹⁴¹. La MaCE est souvent préférée ; elle est plus simple à mettre en place et la morphologie des fils est plus facilement contrôlable. Dans cette technique, des particules métalliques sont déposées à la surface d'un substrat de silicium cristallin, et l'ajout d'une solution acide (comme le HF) permet une réaction d'oxydo-réduction entre la particule métallique et le silicium. Le principe est résumé dans la Figure 34-c et les fils obtenus sont présentés sur la Figure 34-d.

La MaCE est facile à mettre en place à l'échelle du laboratoire, mais son application industrielle est plus compliquée ; premièrement, par nature ces méthodes impliquent de perdre une partie du silicium pendant la fabrication des nanofils. Deuxièmement, la synthèse implique souvent l'utilisation de wafer de silicium, substrat coûteux. Enfin, les fils sont attachés au

substrat, et une étape de séparation est nécessaire avant de pouvoir les formuler dans une encre.¹⁴¹

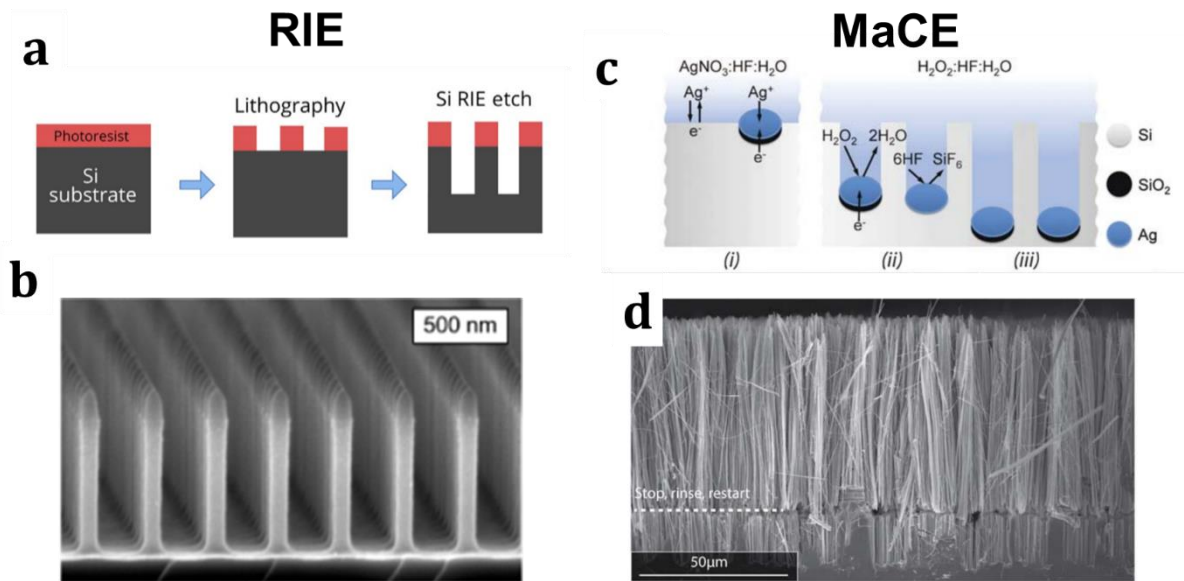


Figure 34. Méthodes de fabrication de nanofils de silicium « top-down » : (a) Représentation schématique du procédé RIE¹⁴² et (b) nanofils synthétisés par cette méthode¹⁴³, (c) représentation schématique de la méthode MaCE et (d) nanofils synthétisés par cette méthode¹⁴¹

III.1.d- Autres techniques

D'autres techniques permettent de faire croître des nanofils de silicium. Proche de la CVD, l'épithaxie par jet moléculaire (MBE) et l'ablation laser sont similaires. La première, schématisée sur la Figure 35-a, se fait avec une cible de silicium élémentaire chauffée entre 500 et 700°C. Quand le silicium s'évapore, il s'intègre alors aux nanoparticules de métal présentes sur le support de croissance, similairement au mécanisme de VLS, pour cristalliser sous la forme de nanofils de silicium. L'ablation laser fonctionne presque de la même façon, mais au lieu d'être chauffés, les atomes de Si sont détachés de la cible en silicium par un faisceau laser. Dans ce cas, la cible contient aussi le métal catalyseur, et le diamètre des fils est contrôlé par la nature du métal et du gaz inerte présent dans la chambre réactionnelle¹⁴⁴.

L'évaporation de SiO, entre 900 et 1350°C est également décrite pour la croissance de nanofils. Cette méthode est simple, mais la morphologie et la cristallinité des fils sont plus difficiles à contrôler. Le procédé de synthèse est résumé dans la Figure 35-b.

Une méthode intéressante mais peu décrite est la croissance de nanofils de silicium par électrodéposition, à température ambiante. Dans ce procédé, J. Mallet et al. utilisent du SiCl₄ dissous dans un bain organique et un patron de polycarbonate dont les pores déterminent le diamètre des fils, comme schématisé sur la Figure 35-c¹⁴⁵. L'électrodéposition du SiCl₄ aboutit alors à la formation de nanofils au diamètre contrôlé.

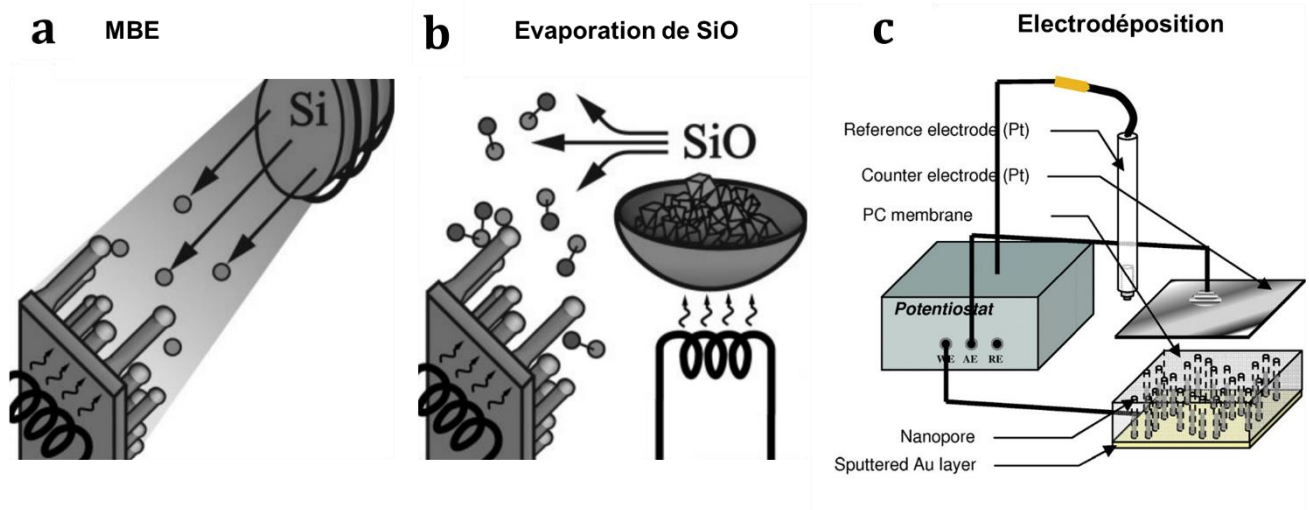


Figure 35. Schéma de méthodes de fabrication de nanofils de silicium : (a) Epitaxie par jet moléculaire (MBE)¹⁴⁴, (b) Evaporation de SiO et (c) Electrodeposition¹⁴⁵

III.2. A propos du mécanisme Vapeur-Liquide-Solide

Le mécanisme VLS est le plus couramment employé pour la croissance des nanofils de silicium, et l'est d'ailleurs dans cette thèse. Dans le but de comprendre et de contrôler certains aspects des nanofils de silicium, cette partie décrit quelques connaissances déjà acquises sur les mécanismes de formation des nanofils de silicium par VLS. En particulier, le contrôle du diamètre des fils et de leur morphologie (droite ou coudée) seront décrites.

III.2.a- Diamètre des fils

La plupart des croissances de nanofils de silicium avec de la VLS sont faites par CVD avec du silane, dans un réacteur ouvert avec un flux de gaz, et avec de l'or comme catalyseur. Les études qui s'intéressent au contrôle du diamètre des fils sont donc souvent réalisées dans ces conditions. Souvent, le catalyseur est déposé sous la forme d'une couche mince sur le support de croissance, et son épaisseur détermine la taille des gouttelettes qui démouillent à la surface du support¹⁴⁶⁻¹⁴⁸. La Figure 36-a présente la dépendance entre l'épaisseur de la couche d'or déposée et le diamètre des nanofils de silicium synthétisés, pour une croissance par CVD avec un filament chaud (HF-CVD). Dans d'autres études, c'est la taille de la nanoparticule d'or qui détermine directement celle des nanofils¹⁴⁹. Mais la thermodynamique est également déterminante dans le contrôle du diamètre des nanofils de silicium ; F. Dhalluin *et al.* ont montré que le diamètre des nanofils est contrôlé par la pression partielle de silane dans le flux de gaz¹⁵⁰. La Figure 36-b montre cette dépendance, qui est liée à l'augmentation de la pression à l'intérieur de la nanoparticule quand sa taille diminue.

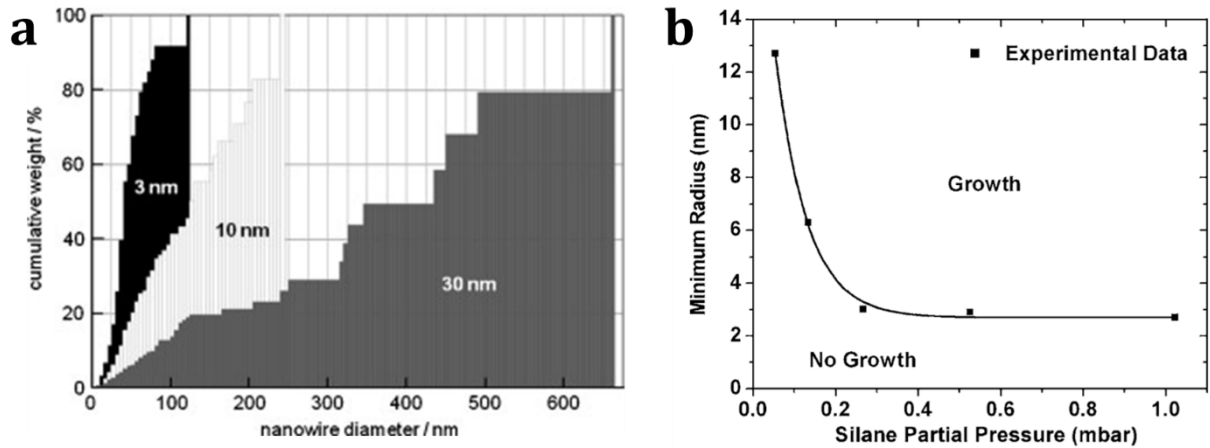


Figure 36. Contrôle du diamètre des nanofils de silicium (a) par l'épaisseur de la couche mince d'or¹⁴⁸ et (b) par la pression partielle de silane¹⁵⁰.

III.2.b- Morphologie des fils

Les nanofils peuvent croître de manière cristalline et droite, ou avec des coudes. J. Westwater *et al.* ont constaté que leur morphologie était impactée par la pression et la température de croissance, dans le cas d'une croissance avec de l'or, comme présenté sur la Figure 37-a¹⁵¹. Une température supérieure à 500°C et une pression inférieure à 5 Torr (7 mbar) devraient favoriser la croissance de fils droits. La température joue un double rôle, puisque la gouttelette d'eutectique est attirée par les points chauds du réacteur ; ainsi, la configuration du réacteur peut avoir un fort impact sur la morphologie des fils. H.T. Nguyen *et al.* utilisent cette stratégie pour faire croître des fils courbés et interconnectés en chauffant le substrat⁸⁹.

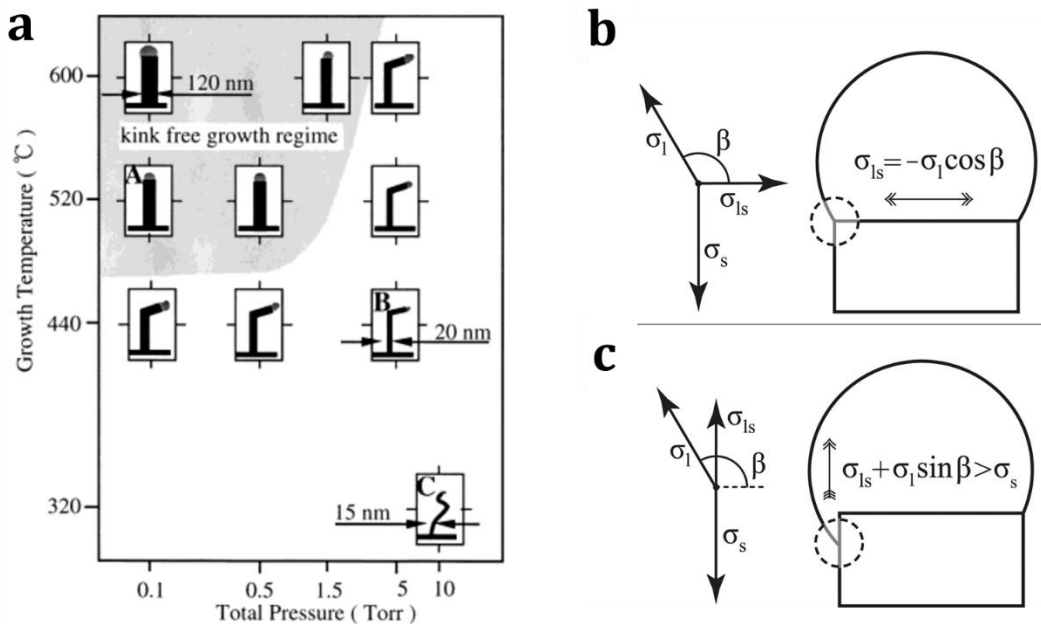


Figure 37. (a) Dépendance entre la température de croissance, la pression dans le réacteur, et la morphologie des nanofils de silicium catalysés à l'or¹⁵¹, (b) et (c) Bilan des forces à l'interface entre la gouttelette d'eutectique, le fil de silicium et la vapeur, pour le calcul de la condition de stabilité de croissance¹³⁵

La nature du catalyseur a également son importance pour la morphologie des nanofils ; par exemple, les fils synthétisés avec de l'étain sont tous coudés^{96,117,152}. Cette caractéristique peut s'expliquer par la condition critique de stabilité de la croissance, énoncée par V.A. Nebol'sin et al. en 2002¹⁵³. Grâce à un bilan de forces sur le système triphasique gouttelette eutectique / silicium cristallin / vapeur (Figure 37-b et c), ils définissent une tension de surface à partir de laquelle la situation de la Figure 37-b sera stable, et donc, où la gouttelette ne mouille pas les bords du fil pendant la croissance. Cette condition est :

$$\sigma_l < \frac{\sigma_s}{\sqrt{2}} \quad (\text{I-10})$$

Avec σ_l la tension de surface du liquide et σ_s celle du solide. Ainsi, pour le silicium, σ_s est environ égal à 1 J.m^{-2} , et le catalyseur doit avoir un $\sigma_l < 0,7 \text{ J.m}^{-2}$ pour que la croissance soit stable¹³⁵. Le cuivre, le platine, le nickel, l'or, l'argent et l'aluminium respectent cette condition. En revanche, l'étain, le bismuth ou encore le zinc ne la respectent pas, ce qui pourrait expliquer la morphologie des fils¹⁴⁴.

III.3. Catalyseurs de croissance par VLS

Pour qu'un métal puisse catalyser la croissance des nanofils de silicium par le mécanisme VLS, il faut qu'il puisse former un alliage eutectique avec le silicium. L'or est le catalyseur le plus couramment utilisé ; son diagramme de phase est donné sur la Figure 38-b. Il est capable de former un eutectique avec 19 mol% de silicium à 363°C .

De nombreux autres catalyseurs forment des eutectiques avec le silicium, mais pas tous de la même manière. Dans leur revue très complète¹³⁵, Schmidt *et al.* utilisent une classification en trois catégories (Figure 38-a) :

- Les catalyseurs de Type A se comportent similairement à l'or. Ils forment un eutectique avec le silicium, à des valeurs supérieures à 10 mol% de silicium, et n'ont qu'un seul point eutectique, et pas de phases solides de siliciures. On y retrouve l'aluminium, et l'argent (Figure 38-b).
- Les catalyseurs de Type B se comportent comme l'étain (Figure 38-c). Leur eutectique se fait à très faible concentration de silicium (<1%), car le silicium y est peu soluble. Ils n'ont pas non plus de phases siliciures. L'indium, le gallium ou le zinc se comportent de cette façon. Les fils synthétisés avec ces catalyseurs nécessitent de plus grandes pressions partielles de silane.
- Les catalyseurs de Type C forment des phases siliciures, et leur eutectique avec le silicium est à plus de 800°C . On y retrouve le cuivre, le platine, ou le titane. Ces catalyseurs nécessitent de hautes températures et la cristallinité des nanofils n'est pas aussi bonne qu'avec les deux autres types de catalyseurs. Le diagramme de phase du titane avec le silicium est donné sur la Figure 38-d.

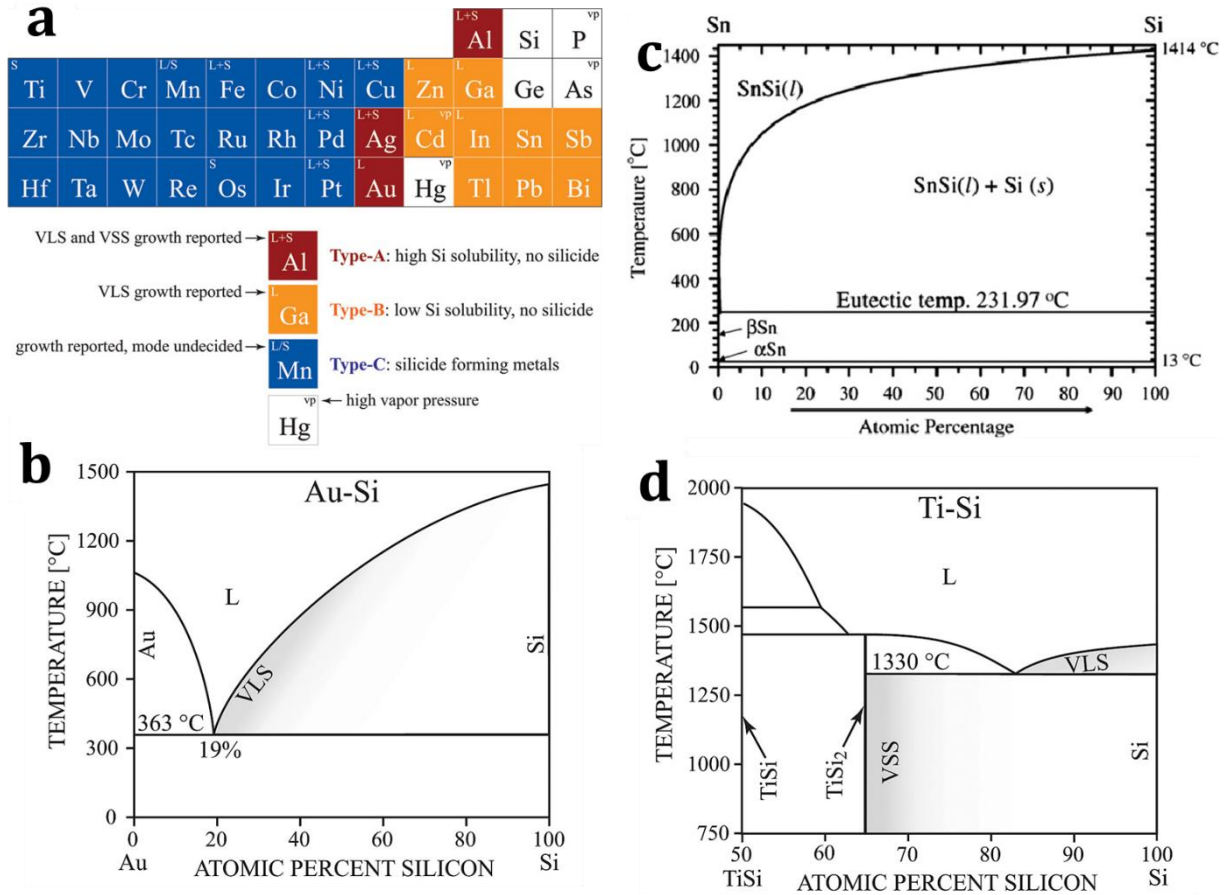


Figure 38. (a) Classification des catalyseurs de croissance VLS pour les nanofils de silicium¹³⁵ et (b-c-d) diagrammes de phase de l'or¹³⁵ (Type A), de l'étain¹⁵⁴ (Type B) et du titane¹³⁵ (Type C) avec le silicium

La température de l'eutectique est diminuée lorsque le diamètre des particules est diminué. A l'échelle nanométrique, les tensions de surface ont un fort effet sur la température de fusion. En conséquence, avec des nanoparticules métalliques comme catalyseur de croissance, il est possible de diminuer la température de croissance des nanofils de silicium.¹³⁵

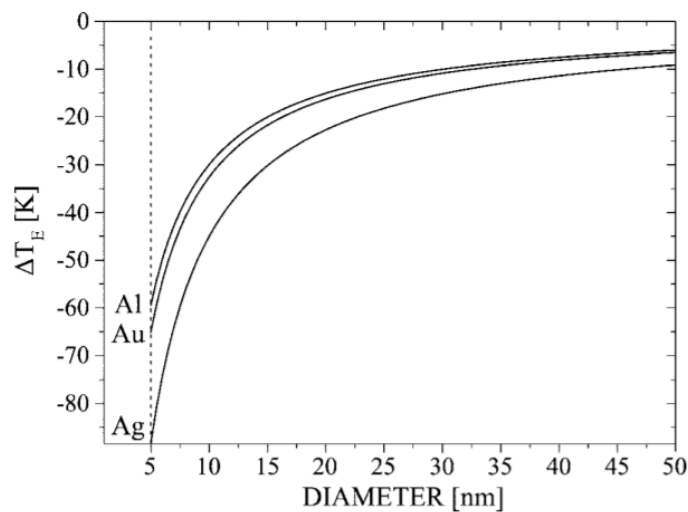


Figure 39. Evolution de la température de l'eutectique avec le silicium en fonction du diamètre de la nanoparticule¹³⁵

Plusieurs voies sont possibles pour synthétiser des nanofils de silicium. L'une des plus prometteuses est la SFLS, puisqu'elle permet une montée en échelle. Cette thèse se base sur une méthode proche de celle-ci, développée et brevetée en 2015 au laboratoire³. Elle sera décrite dans le deuxième partie de ce manuscrit.

IV. Apport de la caractérisation et des grands instruments à la compréhension des mécanismes électrochimiques dans le graphite et le silicium

IV.1. Caractérisation *operando* aux grands instruments : généralités

Les grands instruments ont permis de développer de nouvelles techniques de caractérisation dans de nombreux domaines scientifiques. Les synchrotrons sont des sources de rayons X avec un flux important, permettant de réaliser des analyses en quelques minutes, notamment *operando*. De nombreuses techniques y sont développées et utilisées quotidiennement ; imagerie¹⁵⁵, tomographie¹⁵⁶, diffusion¹⁵⁷ ou encore spectroscopie¹⁵⁸... Les sources de neutrons permettent de faire les mêmes analyses, mais avec des neutrons à la place des rayons X^{159,160}. Les neutrons n'interagissant pas de la même façon avec la matière, les informations récoltées sont complémentaires. En particulier, pour la caractérisation des batteries, les neutrons sont intéressants puisqu'ils permettent de différencier le cobalt et le nickel, ce que ne permettent pas les rayons X.

Les cellules électrochimiques sont des systèmes dynamiques dont la caractérisation en activité est déterminante pour la bonne compréhension de ses mécanismes. Les caractérisations *in-situ* et *operando* de ces systèmes sont donc nécessaires. La caractérisation *in-situ* d'un matériau signifie « dans son milieu de fonctionnement », tandis qu'*operando* rajoute une notion de dynamique, c'est-à-dire que la caractérisation se fait pendant le fonctionnement¹⁶⁰.

Les caractérisations *operando* et *in-situ* nécessitent souvent la fabrication de cellules adaptées à la technique de mesure. Par exemple, la cellule de type *Swagelok* développée par J.B Leriche et al. et présentée sur la Figure 40-a est très utilisée pour la caractérisation *operando* en diffraction des rayons X des cellules électrochimiques. Le collecteur de courant de l'électrode à étudier est une fenêtre en Béryllium, transparente aux rayons X, qui permet de faire une analyse non polluée par les autres composants de la cellule. On pourra aussi citer les travaux de l'équipe de C. Grey, qui développe des cellules pour la caractérisation *operando* des batteries lithium-ion en RMN¹⁶¹. Une cellule de ce type est présentée sur la Figure 40-b. Ces cellules sont différentes des conditions de fonctionnement réelles des cellules électrochimiques, ce qui peut entraîner des différences de comportement des matériaux lors de leur caractérisation. Certaines analyses peuvent être faites directement dans des cellules pochettes, proches de celles utilisées dans les applications réelles, comme C.L. Berhaut *et al.* avec la diffusion des rayons

X aux petits et grands angles¹⁵⁷. Les rayons X provenant du synchrotron peuvent néanmoins altérer les matériaux pendant leur cyclage.

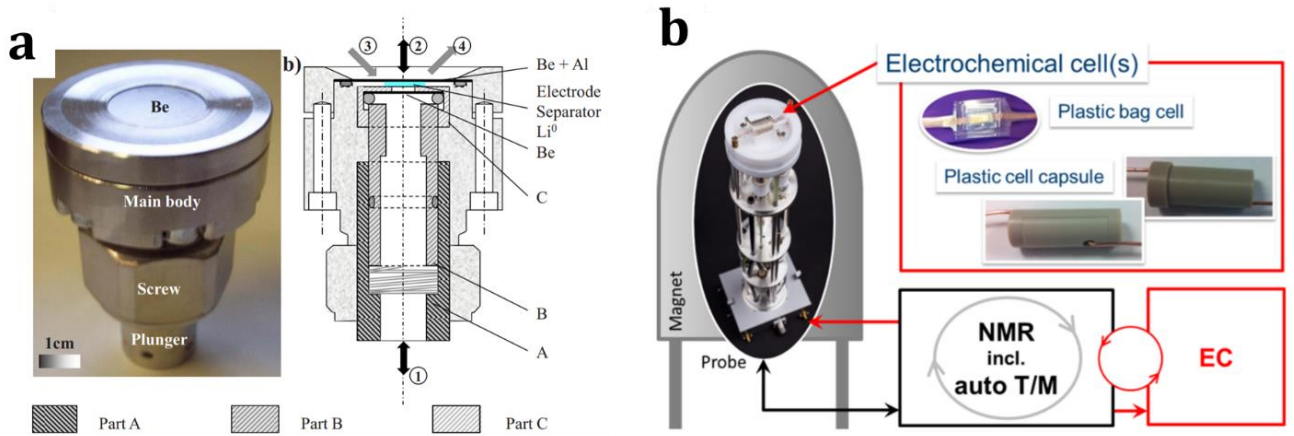


Figure 40. Deux exemples de cellules créées spécifiquement pour la caractérisation *operando* des cellules lithium-ion (a) en DRX¹⁶² et (b) en RMN¹⁶¹

IV.2. (Dé)lithiations du graphite

Deux méthodes sont principalement utilisées pour étudier *operando* les mécanismes de (dé)lithiation du graphite : la diffraction des rayons X (DRX) ou des neutrons, et l'imagerie. La première car le graphite subit des transitions de phases cristallines, et la seconde car chacune de ses phases a une couleur différente.

La faculté du graphite à intercaler des ions dans sa structure est décrite dès 1938 par U. Hofmann et V.W. Rüdorff, qui proposent un mécanisme schématisé dans la Figure 41-haut¹⁶³. Connue sous le nom de mécanisme par stade, il décrit la façon dont les ions s'insèrent entre les couches de graphite. Le numéro associé à chaque stade correspond au nombre de couche de graphène entre chaque couche de lithium. Ce modèle est par la suite complété par N. Daumas et A. Herold, en 1969, qui proposent que ce mécanisme soit vrai à l'échelle d'îlots, comme schématisé sur la Figure 41, bas¹⁶⁴.

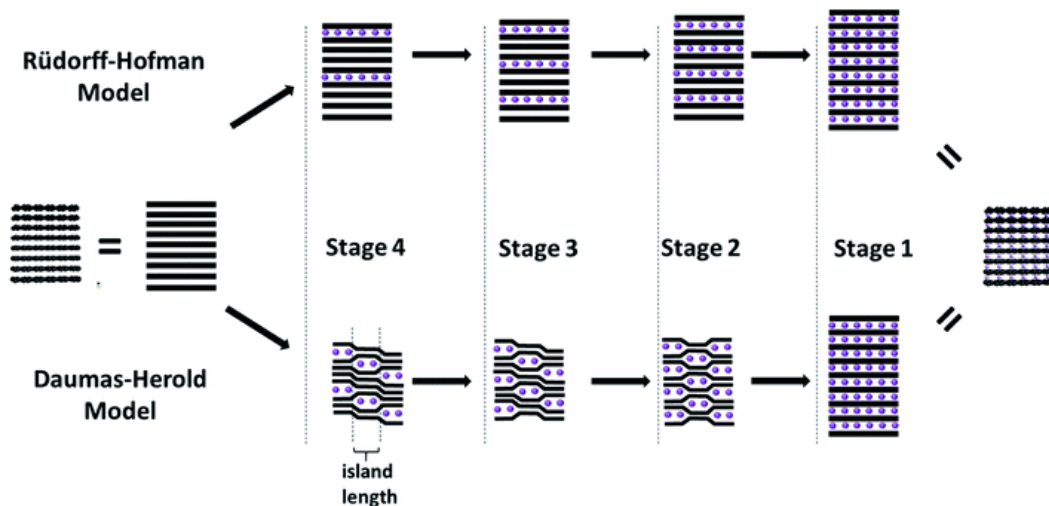


Figure 41. Modèles de lithiation du graphite décrits dans la littérature¹⁶⁵

Lors du cyclage du graphite face au lithium, le profil E vs Q correspondant présente des plateaux caractéristiques associés à des transitions entre deux phases. La Figure 42-a présente l'association entre les phénomènes observés en électrochimie et l'intercalation du lithium dans le graphite. Les stades 4, 3, 2 et 1 correspondent au LiC_{24} , LiC_{18} , LiC_{12} et LiC_6 . Les stades annotés d'un L (1L et 2L) sont des états transitoires « liquides » introduits pour expliquer le comportement électrochimique du graphite avec le lithium. Dans ces états, le lithium est mobile entre les couches de graphène, d'où l'appellation de liquide. J.R. Dahn contribue grandement à relier la présence des phases du graphite lithié à l'électrochimie, en établissant leur diagramme de phase (Figure 42-b)¹⁶⁶. Il utilise pour cela de la diffraction aux rayons X in situ, avec une cellule qui contient une fenêtre en Béryllium, et prend deux mois pour faire une lithiation et une délithiation à son électrode de graphite. Certains aspects des transitions de phases entre LiC_{12} et LiC_6 restent encore inexpliqués et sont toujours en discussion^{165,167,168}.

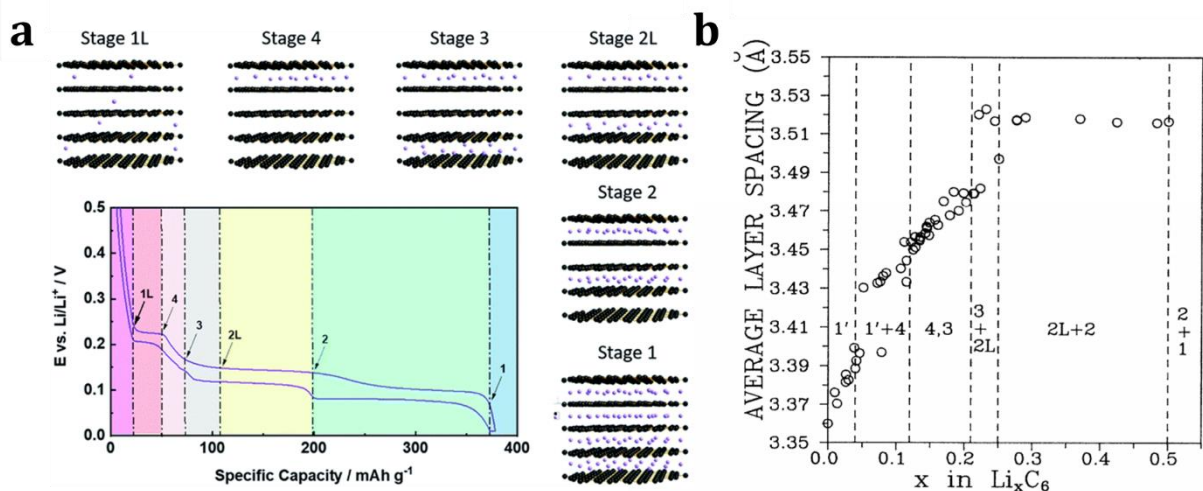


Figure 42. (a) Etapes de (dé)lithiation du graphite¹⁶⁵ et (b) Variation de la distance interplanaire du carbone en fonction du x dans Li_xC_6 , mesuré à 21°C ¹⁶⁶

Les conditions de cyclage peuvent aussi faire évoluer le mécanisme de lithiation du graphite. Par exemple, H. He et son équipe sondent la lithiation du graphite operando en DRX de synchrotron¹⁶⁹. La puissance du faisceau de rayons X leur permet d'analyser la cellule qui cycle à C/3. Ils étudient l'évolution cristallographique du graphite avec une cinétique de réaction plus élevée. A cette vitesse de cyclage, les plateaux des profils E vs Q sont remplacés par des pentes et l'hypothèse est émise que les réactions électrochimiques ne seraient plus biphasiques. Par affinement de Rietveld, les auteurs arrivent à corréliser les formes des pics avec les largeurs à mi-hauteurs et à proposer un nouveau mécanisme, décrit dans la Figure 43. Dans ce modèle, plus question d'intercalation du lithium dans seulement certaines couches du graphite ; il peut rentrer aléatoirement entre les feuillets. Dans ce cas, les phénomènes cinétiques prennent le pas sur les phases à l'équilibre thermodynamique.

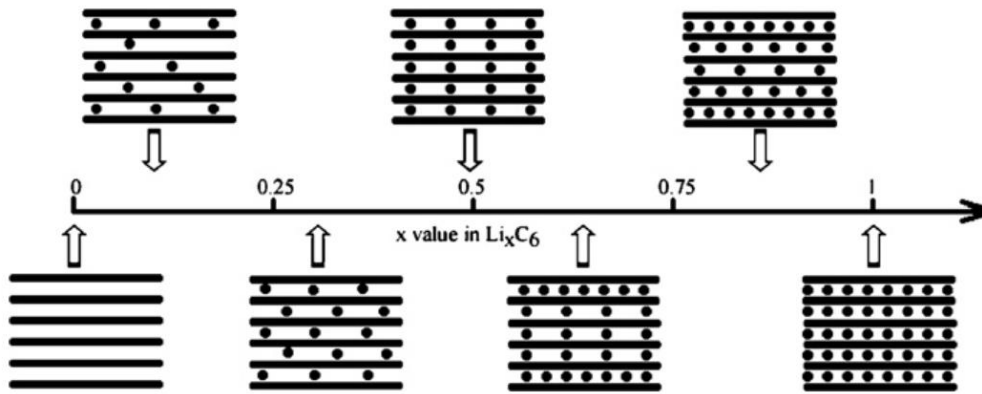


Figure 43. Modèle de lithiation du graphite observé et décrit par H. He et al.¹⁶⁹

IV.3. (Dé)lithiations du silicium

Une fois sa première lithiation passée, le silicium reste amorphe; il est donc plus difficile à étudier *operando* que le graphite avec une technique aussi directe que la diffraction. La diffraction n'est utilisable que dans les cas où du silicium cristallin est présent : premier cycle de lithiation⁵⁰ du silicium cristallin, un système dont tout le silicium ne se lithie pas entièrement¹⁷⁰, ou avec la phase c- $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.¹⁷¹ Ces études ont permis de mettre en évidence l'amorphisation du silicium au premier cycle, l'apparition de la phase c- $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ seulement sous certaines conditions de cyclage, ou encore les contraintes associées à lithiation séquentielle des particules de silicium comme illustré sur la Figure 44. Cette dernière est couplée à de la spectroscopie Raman *operando*.

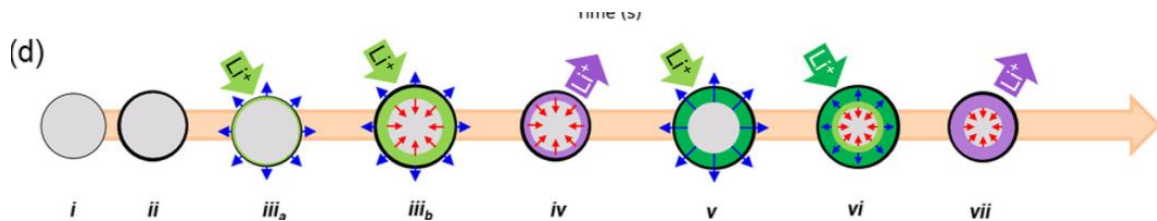


Figure 44. Modèle de lithiation du silicium établi par diffraction *operando* des rayons X et spectroscopie Raman¹⁷⁰. Vert : lithiation / Violet : délithiation / Gris : Coeur cristallin du silicium.

Aux grands instruments, d'autres techniques comme la radiographie¹⁵⁹ ou la tomographie^{156,172} sont utilisées pour observer et caractériser son expansion et l'apparition de fissures. La réflectivité des rayons X permet de caractériser *in-situ* la croissance de la SEI ainsi que la première lithiation¹⁷³⁻¹⁷⁶, et a mis en évidence les fronts de lithiation du silicium, similairement à la Figure 44.

Les techniques d'imageries de laboratoire, particulièrement le MET *in-situ*, ont contribué à faire progresser notre compréhension des mécanismes de lithiation et de fracture du silicium^{177,178}. Jian Yu Huang et son équipe lithient des nanofils de silicium directement dans le microscope électronique à transmission et filment son évolution. Ils mettent en évidence (i)

que le front est net (Figure 45-a) et (ii) que les fils se lithient sous la forme d'haltères, en deux cylindres (Figure 45-b)¹⁷⁸.

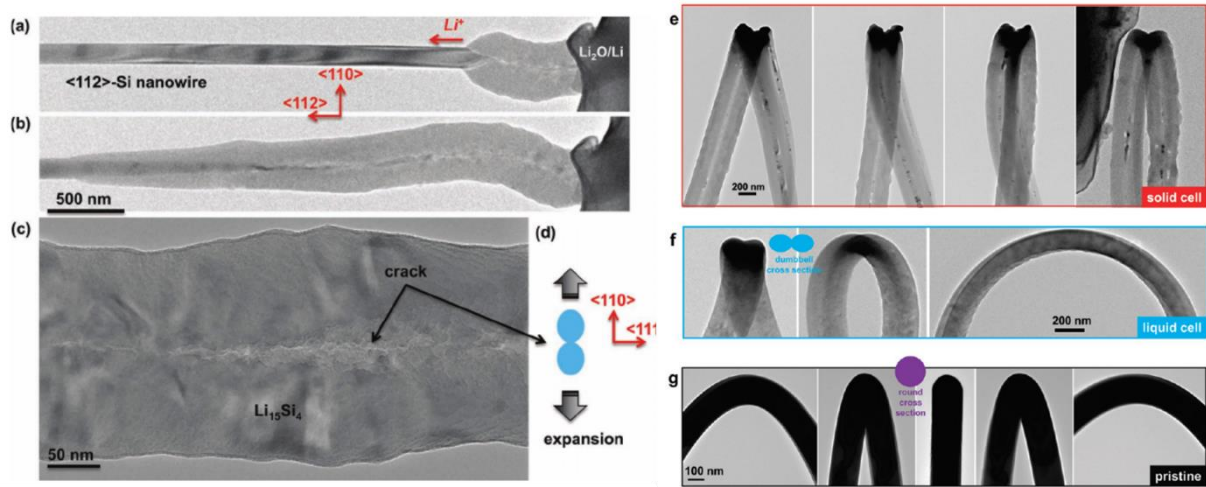


Figure 45. Caractérisation in-situ de la lithiation des nanofils de silicium observée au MET¹⁷⁸

IV.4. (Dé)lithiations des composites silicium-graphite

Les composites silicium-graphite sont de plus en plus utilisés comme matériaux d'anode, et leurs mécanismes de (dé)lithiations sont étudiés en parallèle. En 2019, deux études s'intéressent aux (dé)lithiations successives des deux phases. Dans la première, la lithiation du graphite seule est comparée à celle du mélange silicium-graphite dans une cellule DRX operando¹⁷⁹. Leur cellule contient 15 %m de silicium, et la capacité du silicium est calculée par soustraction de la capacité du graphite calculée en DRX, à la capacité totale calculée en électrochimie. Sur la Figure 46-a, ils montrent que la lithiation commence par le silicium, puis se fait conjointement sur le graphite et le silicium. La délithiation est quant à elle séquentielle : elle commence par le graphite, et finit par le silicium.

La seconde étude s'intéresse à un matériau plus complexe : des composites Si/Graphite/FeSi₂¹⁵⁷. La matrice FeSi₂ est inactive et sert à compenser les effets de changements de volume du silicium. Cette étude s'appuie sur une technique directe et innovante pour la quantification de la lithiation du silicium : la diffusion des rayons X aux petits angles. Comme ils utilisent des particules de silicium nanométriques, ils peuvent suivre les changements de volume par cette technique. Leurs résultats, présentés sur la Figure 46-b, impliquent un mécanisme de lithiation légèrement différent de la première étude, et se déroule 4 étapes : (i) lithiation du graphite et du silicium, gonflement du silicium, (ii) lithiation des deux phases sans gonflement du silicium (iii) lithiation uniquement du silicium, le graphite reste stable dans sa phase LiC₁₂, (iv) lithiation du LiC₆ et fin de lithiation du silicium. La délithiation est quant à elle similaire à ce trouvé dans la première étude, à savoir en deux temps : d'abord la délithiation du graphite, puis celle du silicium.

Les divergences entre ces deux études peuvent être causées par la différence morphologique entre les matériaux (SiNPs et SiNPs dans FeSi_2), la différence de quantité de silicium (15 %m vs 12,5 %m) ou encore la différence de vitesse de cyclage ($C/13$ vs $C/2$). L'influence de la vitesse de cyclage a d'ailleurs également été étudiée dans la seconde publication¹⁵⁷: la délithiation du silicium et du graphite est moins séquentielle lorsque la vitesse augmente. Des modélisations sont venues appuyer ces résultats et confirment la délithiation séquentielle, ainsi que la modification de mécanismes entre les deux phases selon la vitesse de cyclage (Figure 46-c)¹⁸⁰. Ce comportement avait également été observé expérimentalement pour des composites SiO_2 -Graphite¹⁸¹

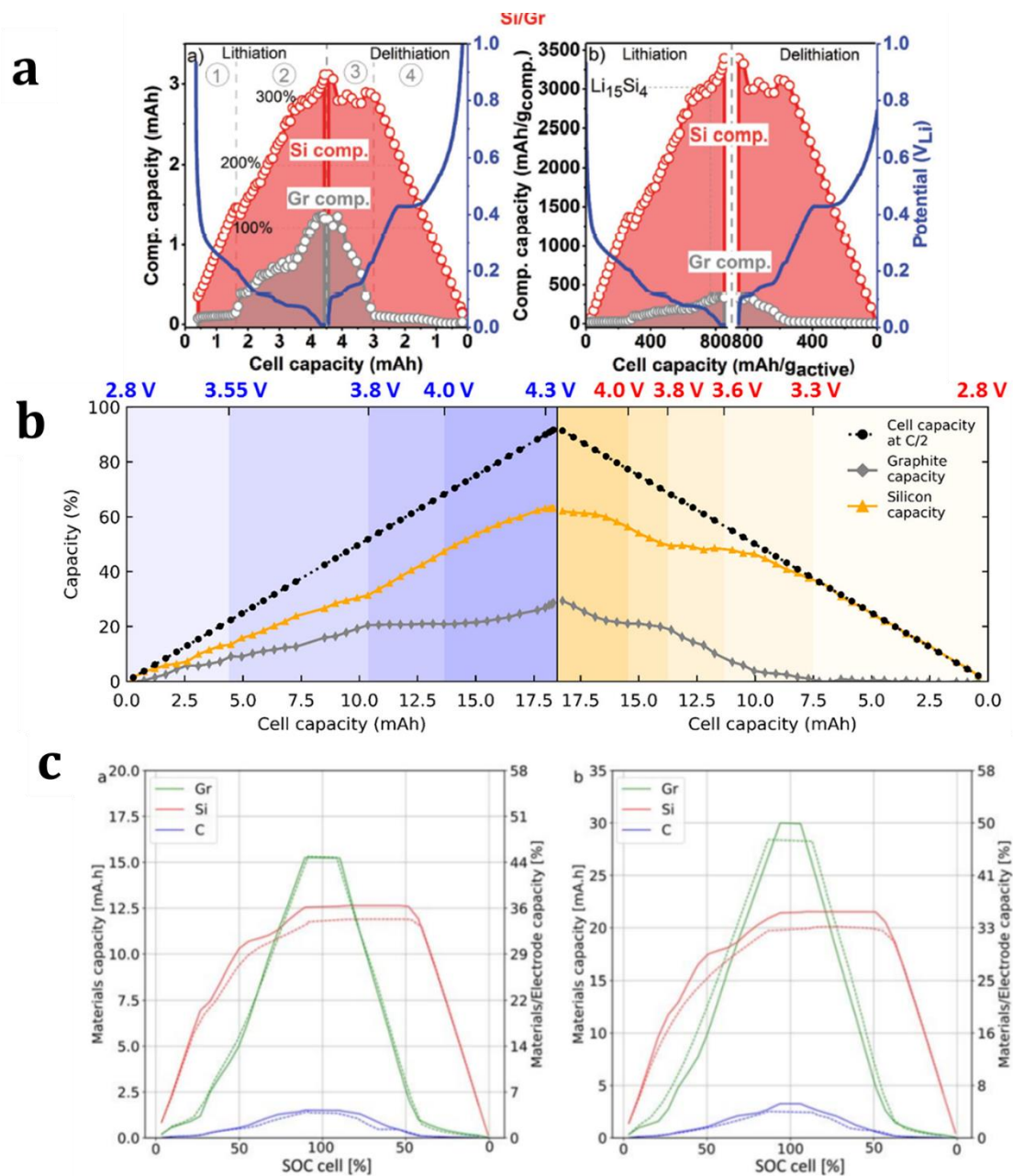


Figure 46. (Dé)lithiations des composites silicium-graphite observées par (a) DRX operando¹⁷⁹, (b) Diffraction des rayons X aux petits et grands angles¹⁵⁷ et (c) Modélisation pour un faible grammage (gauche) et fort grammage (droite) à $C/10$ (lignes pleines) et $1C$ (lignes pointillées)

Une autre étude de DRX operando s'intéresse à la relaxation du système Si-Graphite.¹⁸² Cette fois, l'électrode ne contient que 3,5 %m de silicium. Les auteurs mettent en évidence un phénomène de redistribution du lithium ; plus la vitesse de lithiation est rapide, plus le lithium aura tendance à faire du « plating », c'est-à-dire à se déposer à la surface de l'électrode, sous forme métallique. Mais à la relaxation, ce lithium métallique s'insérera dans le graphite non lithié et dans le silicium. Le graphite lithié peut également équilibrer son lithium directement avec le silicium.

Un mélange de diffraction aux rayons X et de tomographie a permis à D.P. Finegan et son équipe de mettre en évidence les différences de lithiation au sein d'une électrode¹⁸³. Dans la Figure 47, ils montrent des inhomogénéités de lithiation de la phase LiC_{12} à travers des variations dans le paramètre de maille. Pour expliquer ce phénomène, ils émettent l'hypothèse de différents potentiels locaux sur les particules de silicium et de graphite. Au repos, les charges devraient s'équilibrer, comme montré par K. Richter et son équipe dans l'étude précédente¹⁸².

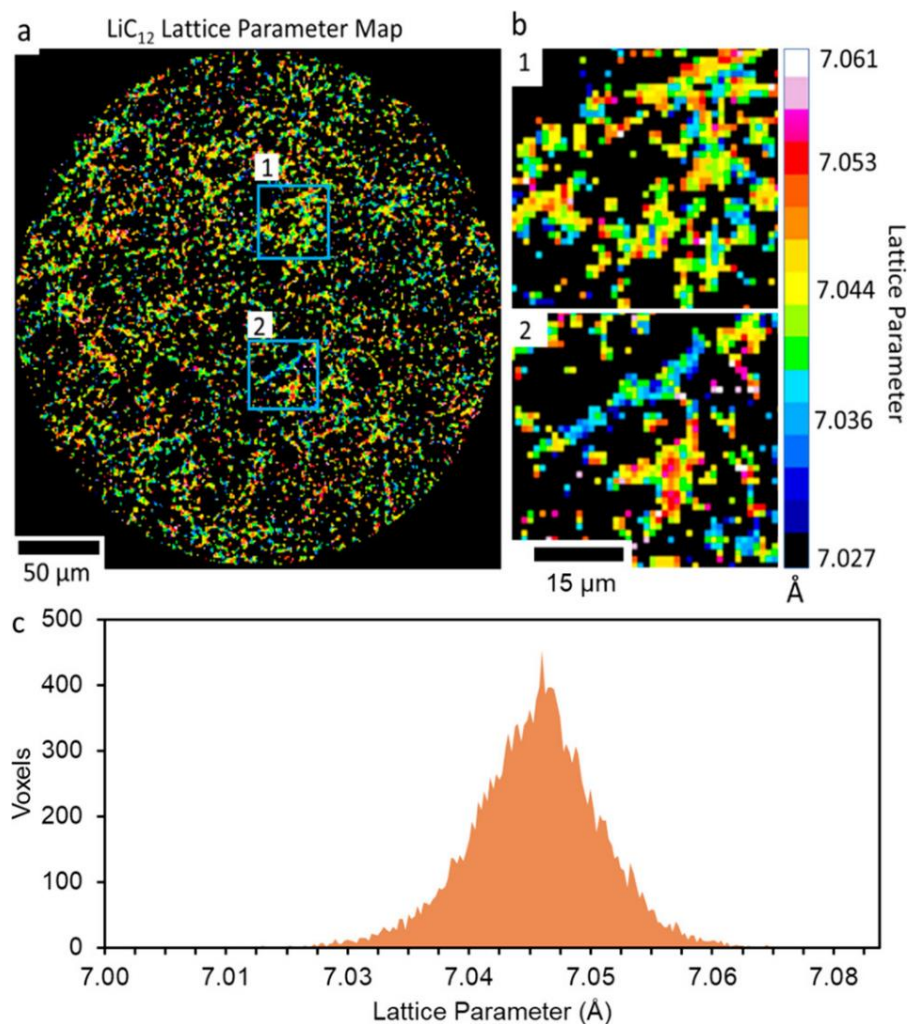


Figure 47. Résultats de la tomographie associée à la diffraction des rayons X, operando¹⁸³

La tomographie est donc un outil puissant pour l'étude de ces systèmes complexes. T. Vorauer et al. étudient¹⁷⁵ la tortuosité des porosités, afin de savoir si le Li^+ a un accès direct à

toutes les particules de matière active. En l'occurrence, la tortuosité des pores augmente au fur et à mesure des cyclages.¹⁸⁴ Les techniques de caractérisations *operando* sont variées, et utiles pour approfondir nos connaissances sur les dynamiques de lithiation et les mécanismes de défaillance. Cependant il est compliqué de réaliser ces techniques dans des conditions proches du fonctionnement réel de ces matériaux, et les résultats doivent être discutés et comparés en conséquence.

V. Conclusions et objectifs de la thèse

Le silicium est plébiscité par les industriels pour être intégré à l'électrode négative des cellules lithium-ion. Son incorporation permettra l'augmentation de la densité d'énergie totale de la batterie, à condition de mitiger ses nombreux défauts. Pendant le cyclage électrochimique, le silicium gonfle, ce qui provoque de nombreux effets indésirables comme sa fissuration, sa délamination, ou l'instabilité de sa couche de passivation. Des stratégies comme la nanostructuration ou la formation de composites sont performantes pour mitiger ces défauts. Les principaux défis à relever sont l'augmentation de sa première efficacité coulombique et des suivantes, et la mitigation de son gonflement.

L'état de l'art a montré que les nanofils de silicium sont des matériaux performants pour les anodes des batteries lithium-ion. L'architecture 1D est avantageuse car elle permet de garder une dimension nanométrique tout en limitant la délamination.

Leurs méthodes de synthèse restent cependant coûteuses financièrement et énergétiquement, et doivent être optimisées. Le développement d'une nouvelle méthode de synthèse innovante et industrialisable des nanofils de silicium, en 2015 au laboratoire SyMMES, a mené à ce sujet de thèse. Les nanofils de silicium synthétisés de cette façon sont en poudre, facilement intégrables dans une encre. Cette thèse a pour objectif d'optimiser cette synthèse, de la contrôler pour obtenir les morphologies de nanofils performants pour les cellules électrochimiques, puis de caractériser et de comprendre ces comportements.

Chapitre 2

Synthèse et caractérisation des nanofils de silicium

Cette thèse s'appuie sur une méthode de croissance des nanofils de silicium brevetée en 2015 au laboratoire³. Cette méthode a l'avantage de produire des nanofils de silicium en poudre, grâce à un support de croissance sacrificiel en NaCl. La croissance a lieu par un mécanisme VLS avec des nanoparticules d'or et du diphénylsilane comme source de silicium. En fin de synthèse, le matériau est rincé avec de l'eau, pour dissoudre le sel. Les nanofils de silicium sont alors obtenus sous la forme d'une poudre, facile à intégrer dans une encre d'électrode. Les étapes de synthèse sont résumées sur la Figure 48. Un autre avantage de cette méthode est l'utilisation du diphénylsilane comme source de silicium : cette huile peu réactive à température ambiante est facilement manipulable à l'échelle du laboratoire, contrairement au silane, gaz pyrophorique. La synthèse est industrialisable et des nanofils de ce type sont d'ailleurs déjà commercialisés par EnWires, start-up issue du brevet¹⁸⁵.

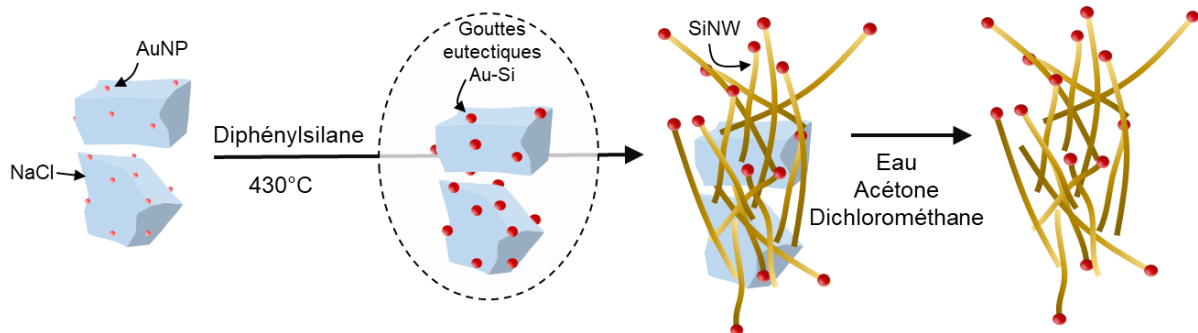


Figure 48. Schéma général de la croissance de nanofils de silicium (SiNWs) en poudre, à partir de nanoparticules d'or (AuNPs)

Ce chapitre décrit la synthèse de nanofils de silicium telle qu'elle était réalisée au début du projet ; des nanofils de silicium synthétisés sur une poudre sacrificielle de NaCl avec des nanoparticules d'or, selon un procédé Vapeur-Liquide-Solide (VLS). Les nanofils produits avec cette méthode sont décrits à travers diverses méthodes de caractérisation : microscopie électronique, spectroscopies infrarouge et Raman.... Une seconde partie de ce chapitre s'intéresse à la modification du diamètre des nanofils, grâce à une méthode combinant l'augmentation de la taille des nanoparticules d'or et la diminution concomitante de la pression partielle de silane. Enfin, une dernière partie décrit le passage de nanoparticules d'or catalyseurs à l'étain, sous la forme de nanoparticules de sulfure d'étain, ou d'oxyde d'étain. Les différences entre ces deux catalyseurs seront discutées. Tous les changements introduits dans la synthèse sont motivés par l'application dans les batteries lithium-ion : modifier le diamètre des fils afin de trouver le bon compromis de surface spécifique exposée, et retirer l'or, coûteux dans le matériau final.

I. Méthodes

I.1. Croissance des nanoparticules de catalyseur

Nanoparticules d'or selon la méthode de Brust (1-2 nm)¹⁸⁶

Ce procédé permet la synthèse de nanoparticules d'or d'environ 1-2 nm de diamètre dans le toluène. Après dissolution dans l'eau, le précurseur HAuCl_4 (25 mL à 0,1 M, Alfa Aesar) est transféré dans le toluène avec l'ion tétraoctylammonium (230 mL à $6,2 \cdot 10^{-2}$ M, bromure de tétraoctylammonium, Alfa Aesar). Le dodécane-thiol (DDT, Alfa Aesar) est ajouté (1,2 mL), puis l'Au IV est réduit en Au 0 avec un excès de NaBH_4 (dans l'eau, 15 mL à 1,7 M, Alfa Aesar). La solution marron obtenue est lavée par précipitation dans l'éthanol et centrifugation, puis les AuNPs sont dispersées dans le chloroforme. On arrive ainsi à des concentrations de l'ordre de 25 mg/mL, soit 500 mg d'or dans 20 mL de chloroforme.

Nanoparticules d'or selon la méthode de Turkevich (12 nm)¹⁸⁷

Des AuNPs de 12 nm sont synthétisées dans l'eau grâce à la méthode de Turkevich. La réaction se fait à 100°C lors de l'ajout d'une solution de citrate de sodium (25 mL à $7 \cdot 10^{-2}$ mol/L, Sigma Aldrich) dans une solution d' HAuCl_4 (250 mL à $1,2 \cdot 10^{-3}$ mol/L, Alfa Aesar). La solution obtenue est rouge cerise. Les concentrations sont de l'ordre de 0,1 mg/mL. Il est peut-être possible d'augmenter cette valeur en contrôlant le pH. Les AuNPs sont facilement caractérisées en MEB, et leur diamètre est de 12 ± 2 nm.

Nanoparticules d'or selon la méthode de Frens¹⁸⁸

G. Frens et son équipe ont montré que la méthode précédente permet de synthétiser des nanoparticules de taille contrôlée en modifiant les ratios de précurseurs d'or et de citrate. Le ratio citrate/ HAuCl_4 est diminué afin d'augmenter le diamètre des nanoparticules, et les quantités de réactifs sont données dans le Tableau 5.

Nanoparticules d'or selon la méthode de Ziegler et Eychmüller (> 12 nm)¹⁸⁹

Dans ce cas, la croissance est réalisée sur des AuNPs préparées par la méthode de Turkevich. Une certaine quantité de nanoparticules d'or mères sont dispersées dans 120 mL d'eau. On y ajoute, en même temps et à débit contrôlé (1,33 mL/min), 60 mL d'une solution contenant du HAuCl_4 et 60 mL d'une autre avec du citrate de sodium et de l'acide ascorbique. La quantité de chaque réactif dépend du diamètre final souhaité (voir le Tableau 5 dans la partie résultats). La croissance est suivie d'une chauffe à 80°C qui permet l'homogénéisation de la surface des particules. La réaction est complétée en 2h. La solution obtenue est rouge cerise et opaque.

Transfert de phase

Un transfert de phase quantitatif est nécessaire pour pouvoir déposer les AuNPs dans l'eau sur du sel en milieu non aqueux. Les travaux de Yang et son équipe¹⁹⁰ ont montré que l'hexadécylamine (HDA) permet ce transfert de phase dans le toluène. Pour cela, un volume initial V de solution aqueuse contenant les AuNPs à 0,2 mg/mL est mélangée à une solution à 5g/L d'HDA (Alfa Aesar) dans l'éthanol, qui permet d'augmenter la solubilité de l'HDA dans la phase aqueuse. Après agitation forte pendant 5 minutes, un volume $V/2$ de toluène est ajouté sous agitation. La phase organique est ensuite récupérée ; elle est violette et la phase aqueuse est transparente. Finalement, l'HDA est échangée avec le DDT par simple ajout de ce ligand en excès ; cette étape s'est avérée nécessaire après avoir observé que les croissances de SiNWs à partir d'AuNP@HDA se soient révélées infructueuses. Le dépôt est ensuite réalisé par centrifugation à 8000 rpm pendant 5 minutes. Les AuNPs déposées sur NaCl sont ensuite lavées par deux fois par ajout d'éthanol et centrifugations.

Nanoparticules de sulfure d'étain selon la méthode de A. de Kergommeaux et P. Reiss¹⁹¹

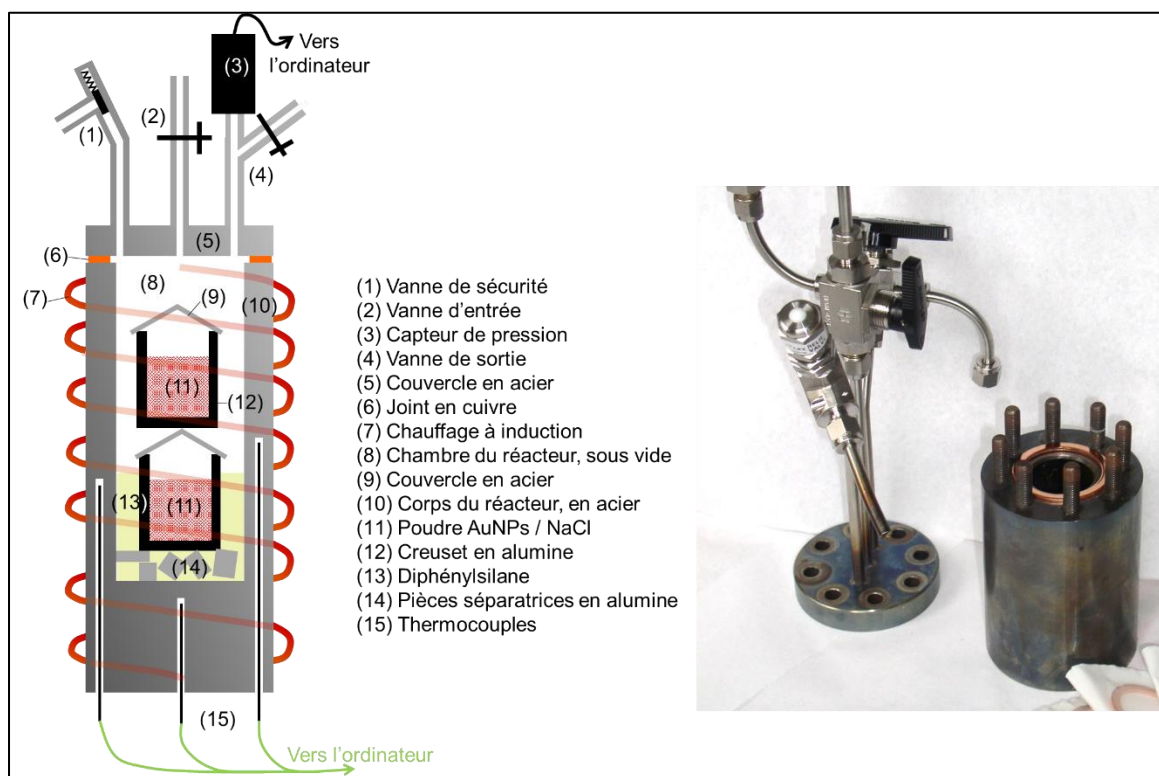
Les SnS NPs sont synthétisées à partir de SnCl_2 (Sigma-Aldrich) et thioacétamide (TAA, Sigma-Aldrich) dans l'octadécène (ODE, Sigma-Aldrich). La trioctylphosphine (TOP, Sigma-Aldrich), l'acide oléique (OA, Sigma-Aldrich) et l'oleylamine (OLA, Fluka) sont ajoutés pour la stabilisation des produits. Dans un ballon tricol, une solution contenant 380mg de SnCl_2 (2mmol), 5mL d'ODE, 3mL de TOP et 4.5 mL d'OA sont mis à dégazer, sous vide, à 60°C pendant 1 heure. Après avoir mis le système sous argon, une deuxième solution contenant 75mg de TAA, 3mL de TOP et 5mL d'OLA est ajoutée rapidement au mélange. Le tout est mis à chauffer à 120°C pendant 5 minutes, puis refroidi dans un bain de glace. La purification se fait finalement par ajout d'une solution 1:3 CHCl_3 :EtOH, précipitation, centrifugation, et répétition de ce procédé. Les SnS NPs sont dispersées dans le chloroforme, afin d'obtenir une concentration d'environ 15mg/mL.

Les particules de SnO_2 ont été achetées sous la forme d'une solution colloïdale à 15 mas% dans l'eau chez Alfa Aesar.

I.2. Croissance des nanofils de silicium dans le réacteur

Typiquement, 30 mg de nanoparticules d'or dans le chloroforme (1,2 mL à 25 mg/mL) sont prélevés et ajoutés à 10 mL d'un mélange de solvants hexane:isooctane 10:1 v:v. 20 g de poudre de NaCl (Alfa Aesar) finement broyée est placée dans un mortier préchauffé à 80°C, et les nanoparticules d'or dans leur mélange de solvant y sont ajoutées. Le tout est broyé jusqu'à évaporation complète du solvant. La poudre rouge-rose est récupérée et placée dans deux creusets à l'intérieur du réacteur (Figure 49). 12 mL de diphenylsilane (Chemical Point) sont prélevés et versés au fond du réacteur. Celui-ci est ensuite fermé avec un joint en cuivre, puis

l'intérieur du réacteur est rempli d'argon avant d'être placé sous vide à environ 20 mbar. Cette dernière étape est répétée trois fois afin d'enlever l'oxygène.



Le réacteur a été conçu spécialement pour la réaction ; il est présenté sur la Figure 49. Il contient une chambre de 150 cm³ dans laquelle a lieu la réaction de croissance (8), deux vannes avec des sorties (2 et 4), un capteur de pression (3), une vanne de sécurité (1) et trois thermocouples (15). Comme mentionné précédemment, il se ferme hermétiquement avec un joint en cuivre (6), et est ainsi capable de supporter jusqu'à 100 bar de pression. Le réacteur est chauffé par une boucle à induction (7).

Le réacteur et son contenu sont chauffés à 430°C pendant 2h (dont 30 minutes de montée en température). Après chauffe et refroidissement du réacteur à température ambiante, le contenu des creusets, de couleur noire, est lavé à l'acétone (50 mL), à l'eau (500 mL) et au dichlorométhane (200 mL). La poudre de nanofils de silicium est finalement séchée à 80°C pendant 2h, et pesée afin de calculer le rendement.

Le protocole de synthèse est modifié selon le catalyseur utilisé : si le catalyseur est synthétisé dans l'eau, il peut soit être transféré dans une phase toluène avant d'être déposé sur le NaCl dans les mêmes conditions que celles décrites ci-dessus, soit déposé sur une poudre nanométrique de carbonate de calcium (CaCO₃, Sigma-Aldrich) à la place du NaCl. Dans ce cas, seuls 1 ou 2 g de nanoparticules de CaCO₃ sont utilisés comme support sacrificiel, et le lavage final se fait avec de l'éthanol (50 mL), 500 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 6M, et du dichlorométhane (200 mL).

Lorsque le catalyseur est l'étain, deux cas sont possibles :

- Avec les nanoparticules de sulfure d'étain (SnS NPs), le dépôt sur NaCl se fait dans les mêmes conditions que les nanoparticules d'or, selon un mélange avec l'hexane et l'isooctane dans un mortier chaud.
- Les particules de SnO₂ étant en suspension dans l'eau à 15 % en masse, elles sont déposées goutte à goutte sur le NaCl se trouvant sur une plaque chauffée à 80°C.

Les croissances avec l'étain comme catalyseur sont faites à environ 370°C et chauffées pendant 5h. Les lavages sont similaires aux croissances avec les nanoparticules d'or.

I.3. Croissance des nanofils en ampoules

Certains nanofils sont synthétisés dans des ampoules scellées en verre ; ce procédé permet de réaliser la chauffe dans un four tubulaire, où la température est contrôlée plus précisément. Jusque six ampoules peuvent être chauffées en même temps dans le four tubulaire, ce qui permet de tester plusieurs conditions de croissance plus homogènes que dans le réacteur. De plus, la montée en température est beaucoup plus rapide.

Dans ce procédé, quelques milligrammes de poudre sacrificielle mélangée au catalyseur dans un creuset sont introduits dans un tube en verre. Au fond, quelques millilitres de diphenylsilane, avec éventuellement du phenylsilane, sont versés. Le tube est bouché avec un septum avant d'être mis sous vide ; il est scellé sous une flamme chaude de dihydrogène. L'ampoule est ensuite chauffée dans le four tubulaire à la température souhaitée. Le Tableau 3 résume les conditions de croissance utilisées.

Nom	Diphénylsilane (μL)	Phénylsilane (μL)	Température de chauffe ($^{\circ}\text{C}$)	Temps de chauffe (h)
42A	350	100	370	5
42B	250	170	370	5
42C	450	30	390	3
42D	350	100	390	3
42E	250	170	350	7
42F	450	30	350	7
42G	350	100	390	4
42H	250	170	390	4
Sn-a	450	30	370	5
Sn-b	350	100	370	5
Sn-c	250	170	370	5

Tableau 3. Conditions de croissance en ampoules (croissances présentées sur la Figure 63). Dans chaque tube, il y a 1g de NaCl et 4 mg de SnS

II. Nanofils de référence

Les nanofils de référence sont synthétisés sur une poudre sacrificielle en NaCl, avec des nanoparticules d'or d'environ 1-2 nm de diamètre, synthétisées selon la méthode de Brust¹⁸⁶. La croissance a lieu dans le réacteur présenté sur la Figure 49. Dans cette première partie, la croissance et les nanofils seront décrits comme référence.

II.1. Croissance

Lorsque le diphénylsilane est chauffé dans le réacteur, il s'évapore puis subit une série de réactions chimiques qui le transforment en silane. La réaction mise en jeu est une disproportionation moléculaire, comme décrite par H. Gilman et D. Miles en 1958¹⁹². La réaction est présentée sur la Figure 50. Deux molécules de diphénylsilane échangent des groupements pour former du triphénylsilane et du phénylesilane, qui lui-même se transforme en silane par disproportionation avec une autre molécule de phénylesilane. Le silane ainsi obtenu se décompose en silicium¹⁹³ et intègre la nanoparticule d'or pour former un eutectique, dès 365°C. La croissance des nanofils de silicium a alors lieu par mécanisme VLS.

En conséquence du mécanisme par disproportionation, le taux de conversion du silicium en SiNW sera inférieur ou égal à 50%. Pour une industrialisation, il faudrait utiliser le silane comme réactif, afin d'améliorer le rendement. C'est un réactif déjà largement utilisé dans l'industrie de la microélectronique, sa manipulation est maîtrisée à grande échelle.

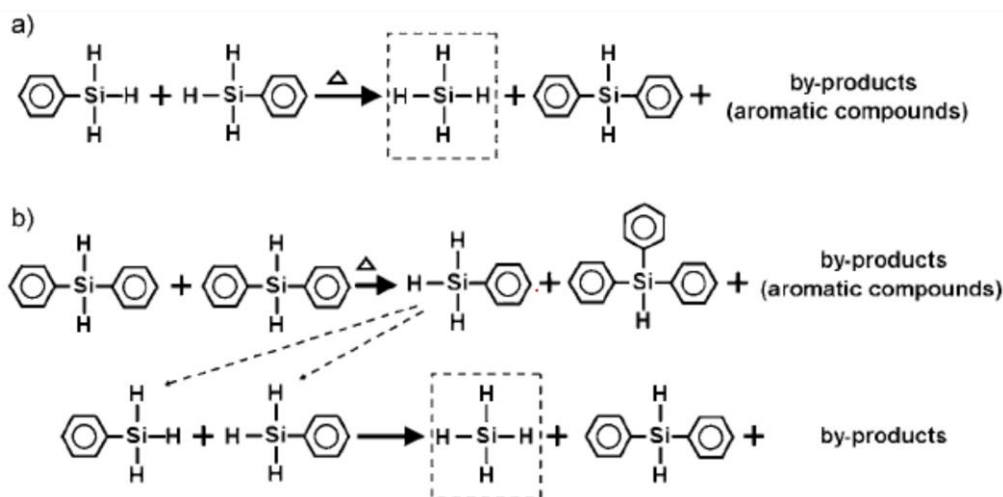


Figure 50. Réaction de disproportionation bimoléculaire du diphénylsilane¹⁹⁴

A la fin de la réaction de croissance, divers sous-produits sont présents dans le milieu réactionnel, au fond du réacteur. Parmi eux, des aiguilles de tétraphénylsilane, mais aussi un liquide visqueux orange, probablement un mélange sous-produits coloré par des polymères de type polyphénylsilanes. Les analyses RMN des sous-produits confirment la présence de nombreuses espèces (Figure 51) dont les phénylesilanes, mais aussi des alcanes non-identifiés et du benzène. La proportion des phénylesilanes confirme le mécanisme de disproportionation, mais la présence d'alcanes et de benzène implique un mécanisme concurrent. La formation de

silylènes par élimination de H₂ ou de benzène pourrait expliquer cette réactivité¹⁹⁵. Analogues aux carbènes, ils sont très réactifs et peuvent amener à la formation de polymères¹⁹⁶.

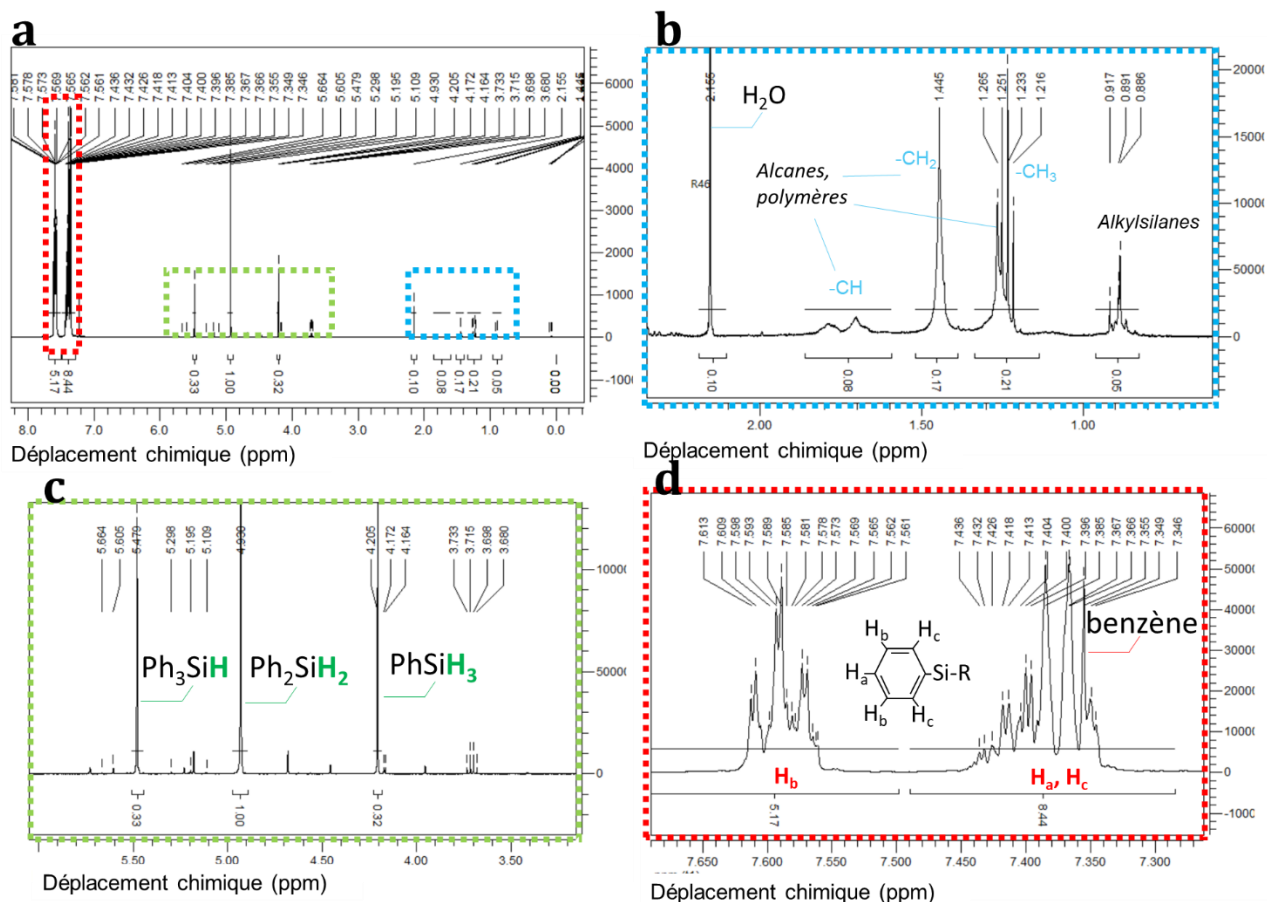


Figure 51. Spectre RMN des sous-produits récupérés en fin de réaction (60 minutes à 430°C) de croissance des nanofils de silicium, au fond du réacteur. (a) vue générale et (b-c-d) vues zoomées

Expérimentalement, les suivis de la pression et de la température de la réaction nous renseignent sur les mécanismes réactionnels (Figure 52-a). Dans cet exemple, 10,9 mmol de diphenylsilane sont chauffés avec 11 mg de nanoparticules d'or (0,06 mmol) pendant 60 minutes. Dans une première approximation, la loi des gaz parfaits permet de calculer la quantité de gaz à un instant *t* dans le réacteur (Figure 52-b). La chauffe commence par un reflux de diphenylsilane (1), provoqué par la présence de parties froides dans le réacteur. Lorsque la chauffe est stabilisée (2), 7,6 mmol de gaz sont produits jusqu'à son arrêt (3).

Pendant le refroidissement, certaines espèces se condensent (4), aboutissant à 5,9 mmol de gaz produits en fin de la réaction. Le diphenylsilane et le phénylsilane mis en évidence en RMN (Figure 51) font partie des gaz qui se condensent ; le gaz majoritairement restant, à température ambiante, est le dihydrogène. Pendant cette synthèse, 2,0 mmol de nanofils de silicium sont produits, aboutissant à 19% de conversion du réactif en SiNW selon la réaction de disproportionation :



Selon cette équation, la quantité de gaz présente dans le réacteur devrait être deux fois supérieure à la quantité de silicium produit. Or, elle est 3 fois supérieure ici, confirmant que d'autres réactions, comme la formation de silylènes par élimination de dihydrogène, ont lieu. La perte de silicium observée ici pourrait aussi être due à des réactions parasites comme la polymérisation, ou à de la croissance parasite à d'autres endroits du réacteur (sur l'alumine, par exemple).

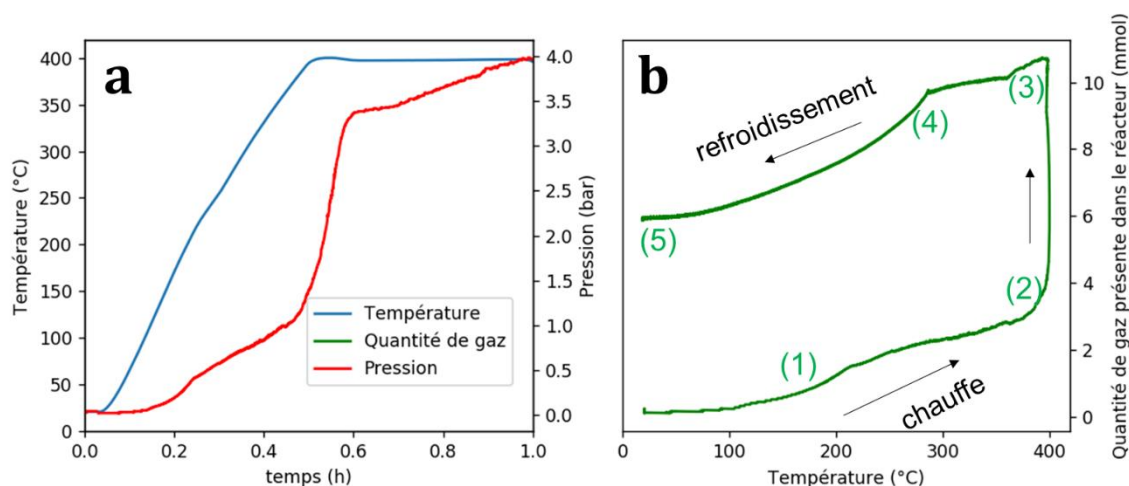


Figure 52. Suivi de la pression et de la température en fonction du temps de réaction (a) et (b) calcul de la quantité de gaz correspondante, par la loi des gaz parfaits.

Dans l'exemple présenté ici, le temps de réaction est relativement court. La conversion du réactif en SiNW peut être augmentée jusque 40% selon la réaction (II-1), lorsque le temps de chauffe est allongé à 90 minutes. On remarque ici qu'avec le diphénylsilane, le taux de conversion du réactif en SiNW ne peut dépasser 50%.

II.2. Description des nanofils de silicium de référence

Les nanofils synthétisés sur NaCl avec des nanoparticules d'or de 1-2 nm de diamètre sont caractérisés par imagerie électronique (Figure 53). A l'échelle micronique, ils forment des grains (Figure 53-a). Les nanofils sont rectilignes et homogènes en diamètre : la mesure de 650 diamètres de fils donne une moyenne de 9 nm, avec un écart-type de 3 nm. Les fils sont cristallins, comme le montre l'image MET (Figure 53-c), et recouverts d'une couche amorphe (probablement de l'oxyde de silicium). Le fil présenté mesure 14 nm de diamètre, dont 4 nm de couche d'amorphe. Au bout de chaque fil, une particule d'or est présente, facilement distinguable en MET à cause de sa forte densité électronique (Figure 53-d). Comme les fils, elle est entourée d'une couche de silicium, potentiellement oxydé, et amorphe. A l'échelle macroscopique, le matériau est une poudre gris foncé, peu volatile et facile à intégrer dans une encre (Figure 53-e).

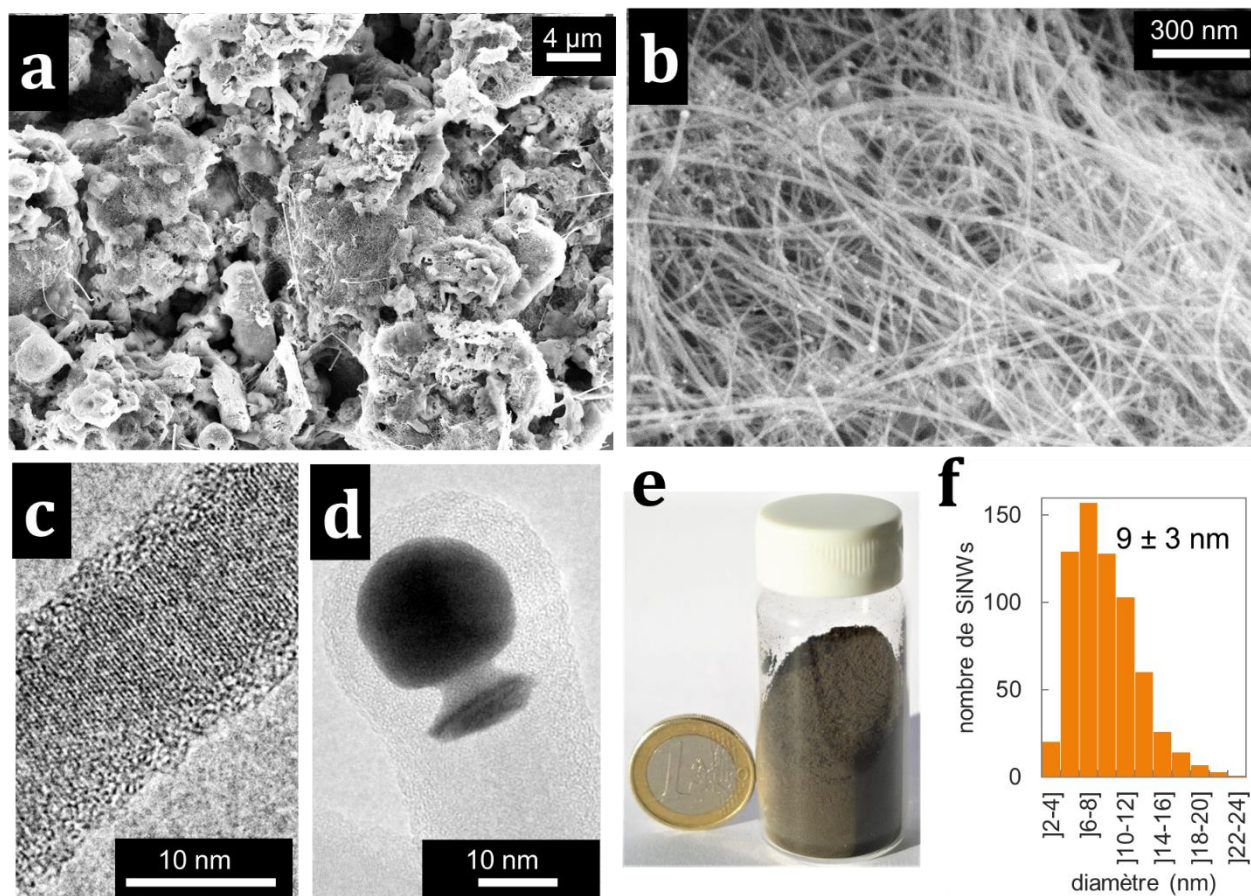


Figure 53. (a-b) Images MEB des nanofils de silicium, (c-d) images MET, (e) photographie de 2 g de poudre de nanofils et (f) statistiques de diamètres des nanofils, avec 650 mesures.

Le spectre infrarouge des nanofils est donné sur la Figure 54. Sa composante majeure est un pic à 1050 cm^{-1} , caractéristique de l'étirement asymétrique des liaisons Si-O¹⁹⁷. D'autres signaux correspondants aux liaisons Si-Si ou Si-O sont présents sous 1000 cm^{-1} . Des signaux caractéristiques des liaisons Si-Phényles sont visibles sur le spectre, dont la bande caractéristique associée est à 1430 cm^{-1} . Ces phényles pourraient être présents à la surface des fils, ou sous la forme d'un sous-produit, encore présent dans le matériau final malgré les lavages à l'eau et au dichlorométhane.

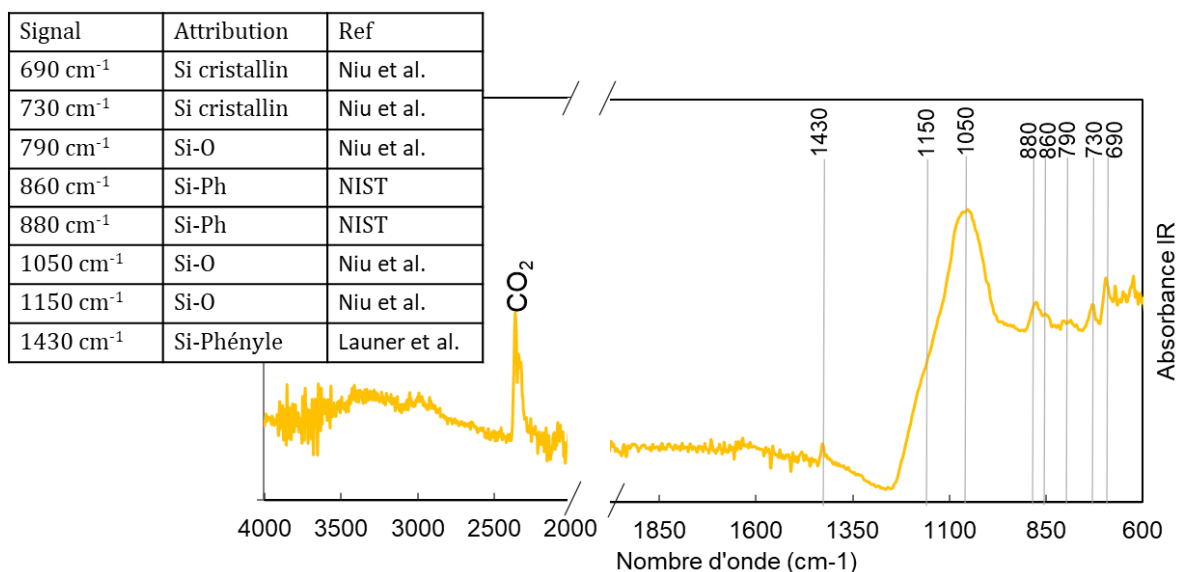


Figure 54. Spectre d'absorption infrarouge (IR-ATR) des nanofils de silicium, et attribution des pics.
 Références : Niu et al.¹⁹⁷, NIST¹⁹⁸, Launer et al.¹⁹⁹

A la fin de leur lavage, les nanofils sont hydrophobes ; pourtant, la surface des nanofils de silicium après une croissance par CVD est naturellement recouverte de Si-H, qui s'oxyde dès contact à l'air ou à l'eau²⁰⁰. Il est donc possible que le signal de Si-Phényle observé en spectroscopie infrarouge corresponde à la surface des nanofils. La spectroscopie Raman confirme la présence de phényles dans la poudre, comme le montrent les signaux à 1000 et 1585 cm^{-1} dans la Figure 55. Des signaux associés aux Si-Si cristallin et amorphe sont visibles, témoignant d'une quantité non-négligeable d'amorphe²⁰¹, comme le montrait déjà l'imagerie MET (Figure 53).

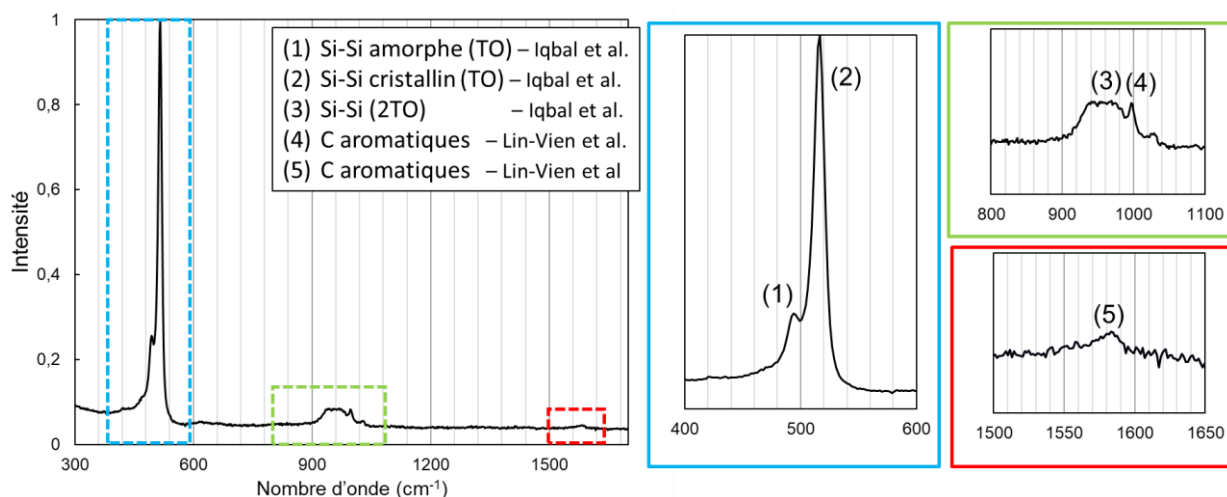


Figure 55. Spectroscopie Raman des nanofils de silicium. Références : Iqbal et al.²⁰¹, Lin-Vien et al.²⁰²

Si la surface des nanofils est recouverte de groupements phényles, ils pourraient alors la passiver, évitant ainsi une oxydation profonde. La Figure 56-a montre que les nanofils contiennent environ 7 mol% d'oxygène après leur sortie du réacteur, mais que ce taux monte à environ 11 mol% neuf jours après. La majorité de l'oxydation semble avoir lieu pendant les deux premiers jours d'exposition à l'air. En comparaison, la Figure 56-b montre les résultats

d'une étude de Y.M. Bashouti et al.²⁰³ sur l'oxydation de nanofils de 25 et 50 nm fonctionnalisés avec un groupement méthyle. L'oxydation augmente rapidement pendant les 15 premiers jours puis plus doucement ; dans nos nanofils, la stabilisation est plus rapide. Cela peut être dû à la couche de phényle, ou à leur petit diamètre qui augmente leur énergie de surface, et donc celle des liaisons de surface²⁰³.

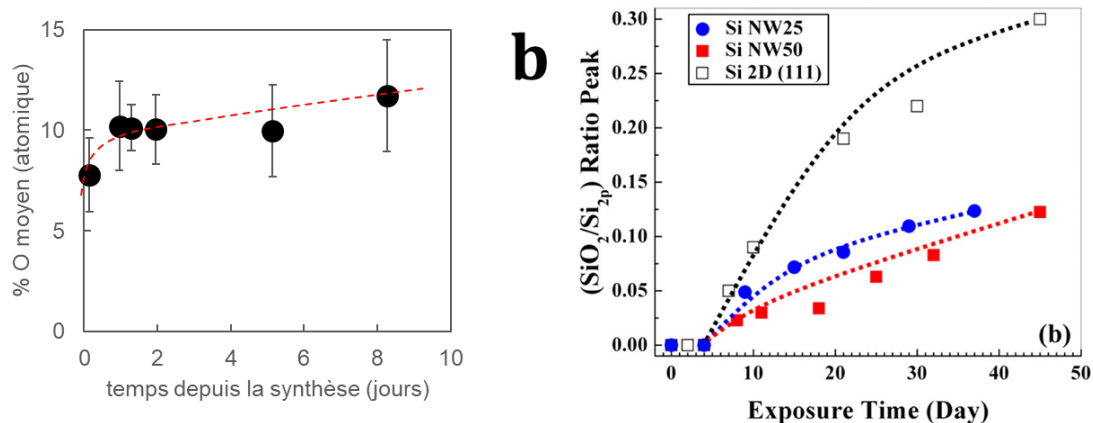


Figure 56. Caractérisation EDX de la quantité d'oxygène dans les nanofils de silicium : (a) évolution en fonction du temps écoulé depuis la synthèse et (b) Evolution du ratio SiO₂/Si_{2p} (XPS) tirée d'une étude de M.Y. Bashouti et al.²⁰³ Si NW25 et Si NW50 sont des nanofils de silicium de 25 et 50 nm respectivement, et Si 2D est une couche mince de silicium. Les surfaces du Si sont fonctionnalisées avec un groupement -CH₃.

Les nanofils de silicium synthétisés avec l'or sont très homogènes, droits et cristallins. Leur petit diamètre aboutit à 11% d'oxygène après plusieurs jours de stockage sous air ambiant. Des phényles sont présents dans le matériau final. Les spectroscopies infrarouges montrent qu'ils sont liés au silicium, mais ils pourraient fonctionnaliser la surface des fils ou faire partie d'un sous-produit de polyphénylsilanes encore présent dans le matériau final. Dans notre article sur les nanofils dopés²⁰⁴, nous montrons que la quantité de matière organique présente dans le matériau final est corrélée au diamètre des fils : plus ils sont gros, moins il y en a. La Figure 57 présente les résultats d'une autre expérience, dans laquelle nous avons synthétisés des nanofils de diamètres différents (la méthode sera décrite dans la partie suivante), et analysés ces matériaux en spectroscopie Raman. Les signaux de vibrations des chaînes aromatiques C-C, à 998 et 1585 cm⁻¹ sont plus intenses pour les fils de 10 nm par rapport au fils de 15 et 20 nm. Les nanofils de silicium semblent donc bien recouverts de phényles, qui pourraient fonctionnaliser sa surface ou la recouvrir sous la forme d'un polyphénylsilane.

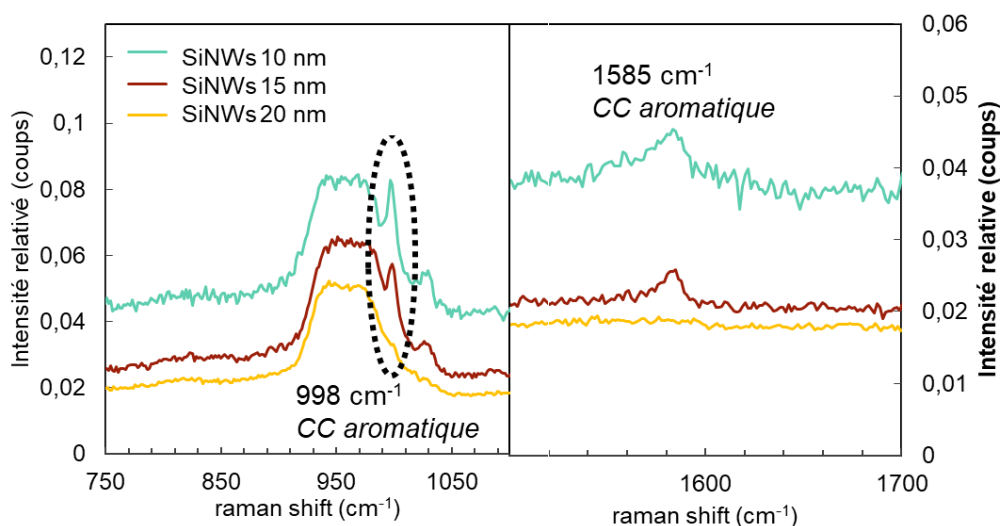


Figure 57. Spectres Raman des nanofils de silicium de différents diamètres

III. Augmentation du diamètre

Le diamètre des fils est directement lié à la surface accessible par l'électrolyte dans la cellule électrochimique, et donc à la quantité de SEI formée. Un compromis doit être trouvé entre un diamètre petit qui limite les cassures et un plus grand qui limite la SEI. Dans des processus CVD similaires au nôtre, il a été montré que modifier la taille du catalyseur permettait de modifier le diamètre des nanotubes de carbone^{205,206} ou des nanofils de silicium^{144,207}. Le premier paragraphe de cette partie sera en conséquence consacré au contrôle du diamètre des nanoparticules d'or, puis le second à la croissance des nanofils de silicium avec les nanoparticules d'or fraîchement synthétisées.

III.1. Contrôle du diamètre des nanoparticules d'or

Le diamètre, la forme et l'homogénéité des nanoparticules d'or dépendent des conditions de synthèse. Dans ce manuscrit, quatre synthèses sont utilisées, et les conditions sont décrites dans le Tableau 4. Les nanoparticules de moins de 5 nm, utilisées pour la croissance des nanofils de référence, sont synthétisées en milieu organique selon la méthode de Brust¹⁸⁶. Au-delà de 10 nm, aucune méthode ne permet de les synthétiser en milieu organique ; la synthèse doit nécessairement avoir lieu en milieu aqueux.

	Diamètre	Milieu	Stabilisant	Réducteur
Brust¹⁸⁶	1-3 nm	Organique	Thiol	NaBH ₄
Turkevich¹⁸⁷	12 nm	Aqueux	Citrate de Na	Citrate de Na
Frens¹⁸⁸	> 12 nm	Aqueux	Citrate de Na	Citrate de Na
Ziegler¹⁸⁹	> 15 nm	Aqueux	Citrate de Na	Citrate de Na

Tableau 4. Méthodes de synthèse utilisées pour les nanoparticules d'or

Les conditions de synthèses sont décrites plus précisément dans le Tableau 5. Pour la croissance selon la méthode de Turkevich, le ratio massique entre le citrate de sodium et acide chloraurique trihydraté ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) est toujours égal à 4,7. La méthode de Frens consiste simplement à modifier ce ratio pour contrôler le diamètre des nanoparticules ; c'est ce qui a été fait pour synthétiser Au21-e, et il a été diminué à 0,6. La méthode de croissance de Ziegler est plus précise mais également plus contraignante, puisqu'elle se fait à vitesse d'ajout contrôlé et nécessite d'avoir des nanoparticules d'or mères sur lesquelles la croissance prendra place. La quantité d' HAuCl_4 à ajouter est calculée en fonction du diamètre final souhaité, selon la formule (II-2), puis le ratio massique entre HAuCl_4 , citrate de sodium et acide ascorbique est toujours le même et est fixé à 8:10:5.

$$n_{\text{Au}} = \frac{\pi}{6} \rho_{\text{Au}} (d_f^3 - d_i^3) c_{\text{mère}} V_{\text{mère}} \quad (\text{II-2})$$

Avec n_{Au} la quantité d'or à ajouter à la solution mère de nanoparticules d'or, ρ_{Au} la densité de l'or, d_f le diamètre souhaité des nanoparticules, d_i le diamètre des nanoparticules mères, $c_{\text{mère}}$ la concentration de la solution mère en particules/L et $V_{\text{mère}}$ le volume de la solution mère. Cette formule est calculée à partir de considérations géométriques sur les différences de volumes entre nanoparticules initiales et finales.

	Méthode	AuNPs initiales (12 nm)	$\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (mg)	Citrate de sodium (mg)	Acide ascorbique (mg)	Taille des AuNPs finales
Au24	Turkevich	Ø	109,5	511	Ø	12 nm
Au24-G1	Ziegler	11 mg	179	222	113	26 nm
Au24-G2	Ziegler	1,4 mg	198	245	126	51 nm
Au24-G4	Ziegler	0,087 mg	100	126	62	84 nm
Au21-e	Frens	Ø	100	60	Ø	120 nm

Tableau 5. Conditions de croissance des nanoparticules d'or présentées

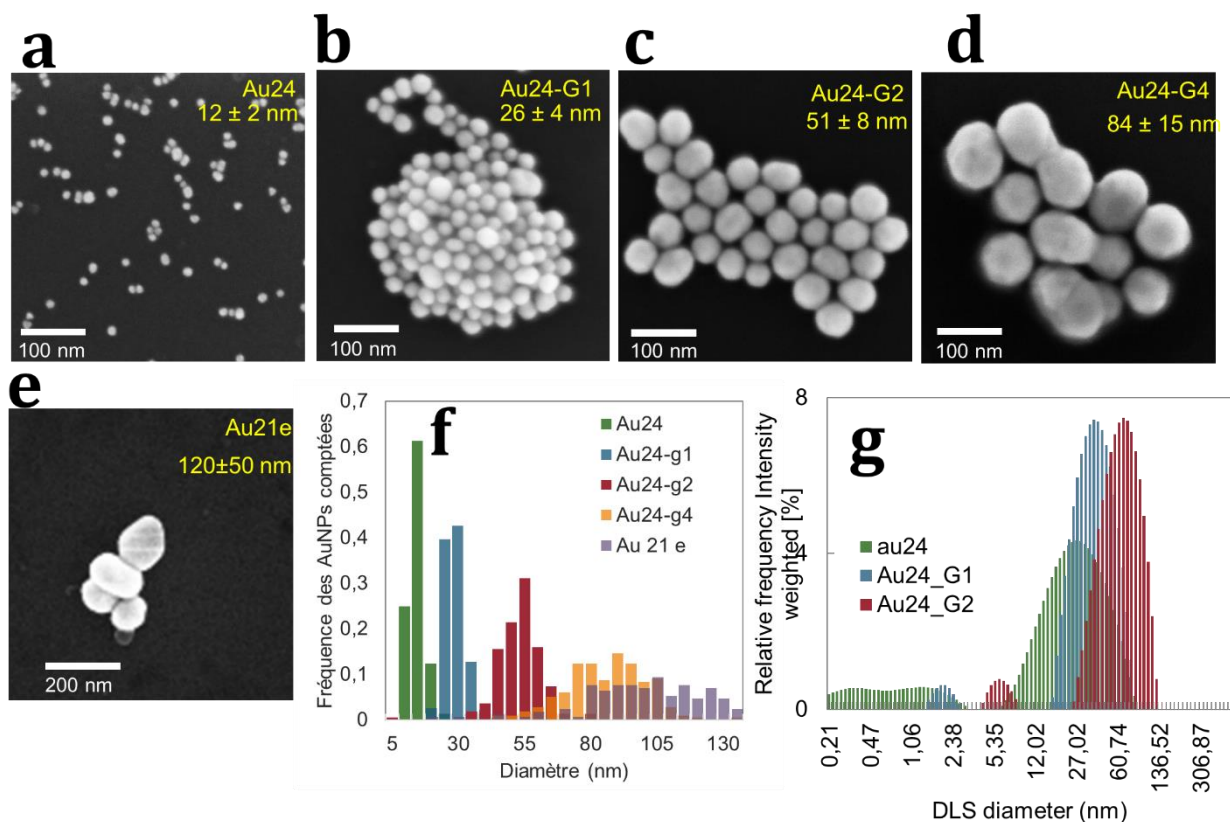


Figure 58. (a-e) Images MEB des nanoparticules d'or de différentes tailles, (f) Histogrammes des mesures de diamètres sur les images MEB, (g) Analyse par diffusion dynamique de la lumière (DLS) des nanoparticules synthétisées.

Les nanoparticules ainsi synthétisées couvrent une large gamme de diamètres, allant de 1 nm (non présentées ici, car invisibles en MEB) à 120 nm en moyenne (Figure 58). La mesure des diamètres moyens sur les images MEB montre une dispersion plus grande lorsque les diamètres augmentent (Figure 58-f). De même, l'analyse par diffusion dynamique de la lumière (DLS) confirme la modification du diamètre. Les nanoparticules synthétisées selon la méthode de Ziegler sont sphériques et homogènes, contrairement à celles synthétisées par la méthode de Frens (Au21-e), plus inhomogènes en diamètre (écart-type de 50 nm) et à la forme anisotrope.

III.2. Synthèse des nanofils de silicium à diamètres variés

En conséquence du milieu aqueux des nanoparticules précédemment synthétisées, le protocole de dépôt sur le support sacrificiel doit être adapté. J'ai mis au point deux stratégies : dans la première, les nanoparticules sont transférées dans le toluène, selon une méthode développée par Yang *et al.*¹⁹⁰. Une autre stratégie utilisée est de remplacer le support sacrificiel de NaCl par du carbonate de calcium. Dans ce cas, pas besoin de transfert de phase mais le lavage en fin de synthèse se fait en milieu acide. Le Tableau 6 résume les nanoparticules et les méthodes de dépôt utilisées pour chacune des synthèses présentées.

Nom	AuNPs	Diamètre Au	Support de croissance	Diamètre SiNWs
R73	Au24	12 ± 2 nm	NaCl	14 ± 3 nm
R108	Au24-G1	26 ± 4 nm	CaCO ₃	38 ± 19 nm
R105	Au24-G2	51 ± 8 nm	CaCO ₃	53 ± 23 nm
R104	Au24-G4	84 ± 15 nm	CaCO ₃	46 ± 26 nm
R89	Au21-e	120 ± 50 nm	CaCO ₃	62 ± 30 nm

Tableau 6. Résumé des nanofils de silicium synthétisés à partir des nanoparticules d'or présentées

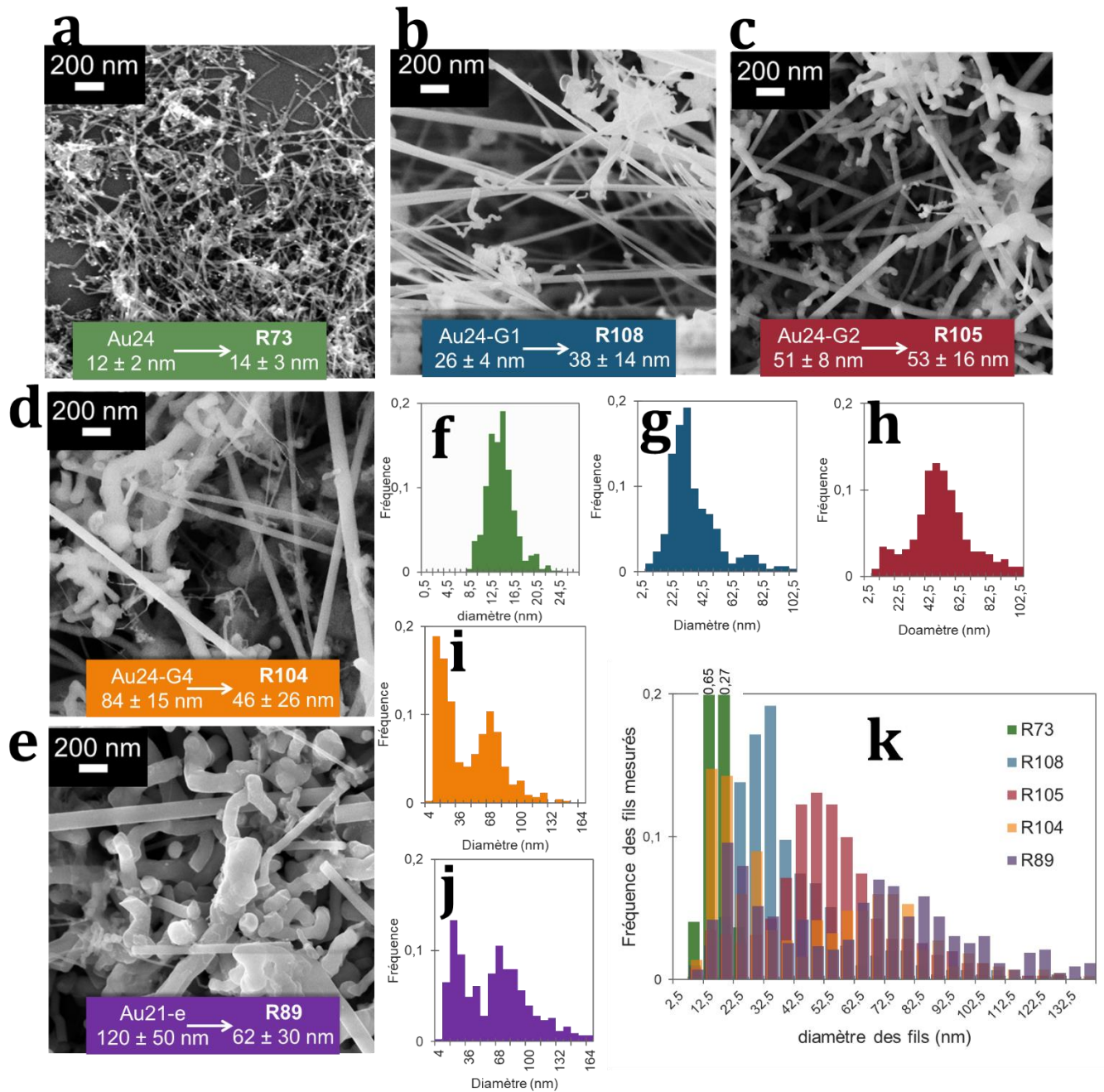


Figure 59. Nanofils de silicium de différents diamètres. (a-e) Images MEB et (f-j) Statistique des diamètres correspondants. (k) Comparaison des diamètres des cinq échantillons. Au moins 300 diamètres comptés pour les statistiques. Même code couleur que dans la figure 10.

Les nanofils synthétisés avec les différentes nanoparticules sont présentés sur la Figure 59. Le diamètre des nanofils de silicium augmente effectivement avec le diamètre des nanoparticules d'or. En revanche, plus il augmente, plus les fils sont inhomogènes en diamètre et en morphologie ; les gros fils ne sont plus rectilignes mais plutôt distordus. De plus, une population de petits nanofils est toujours présente, comme en attestent les histogrammes de R89 et R108 (Figure 59-i et j). Ces petits fils font entre 10 et 20 nm de diamètre et sont rectilignes. Ils contribuent à diminuer la moyenne des diamètres des fils, et sont visibles sur les images MEB des échantillons (Figure 59-d et e). Les deux populations de fils sont séparées sur la Figure 60-a, qui présente le diamètre moyen des fils en fonction du diamètre initial des nanoparticules d'or. La stratégie utilisée est efficace, malgré une population de petits fils persistante.

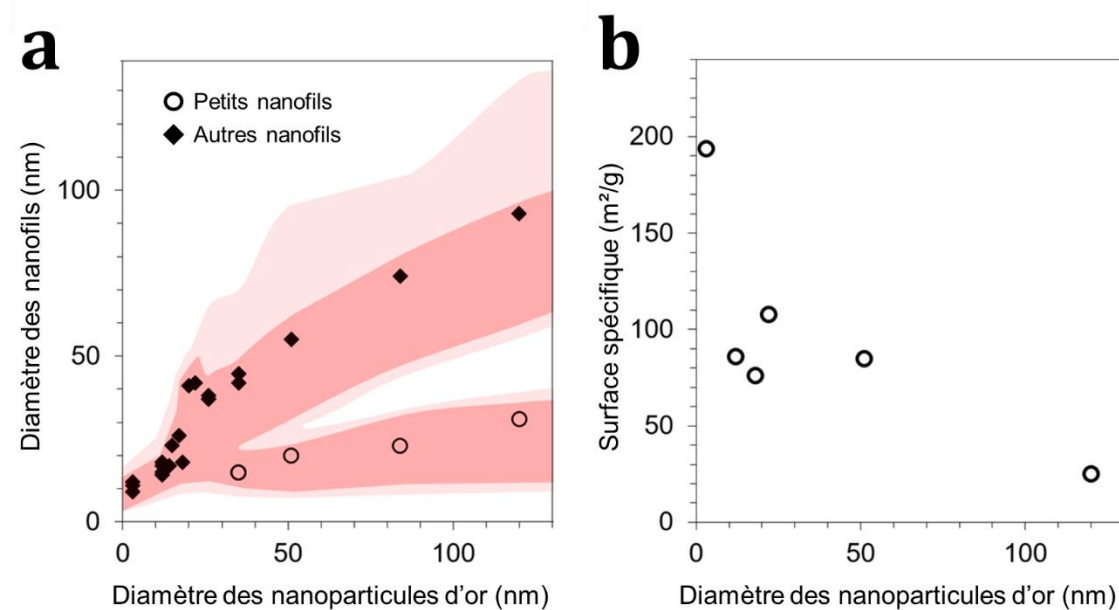


Figure 60. (a) Diamètre des nanofils de silicium en fonction du diamètre des nanoparticules, en prenant en compte les deux populations de nanofils : les zones ombrées indiquent la largeur à mi-hauteur et la limite de diamètre pour 90% des fils. (b) Surface spécifique des nanofils en fonction du diamètre des nanoparticules d'or utilisées pour leur croissance.

La Figure 60-b présente les surfaces spécifiques, mesurées par BET, des SiNWs comparées au diamètre des nanoparticules d'or. Là encore, la corrélation entre la taille des nanoparticules d'or et la surface spécifique des fils est marquante. La corrélation entre la surface spécifique calculée à partir des diamètres moyens et celle mesurée par BET est bonne pour les petits fils (194 m²/g en BET contre 150 m²/g), mais diverge pour les gros fils, montrant que les petits fils sont sous-estimés dans les statistiques.

Dans la littérature, une autre stratégie utilisée pour faire varier le diamètre des fils est la variation de la pression partielle de silane, et de la température. Les fils ont un petit diamètre sous une forte pression partielle de silane et une température modérée (2-20 nm à 90 Pa, 450-500°C), et inversement (50-1000 nm à 5 Pa, 550-650°C)^{144,150,208,209}, comme montré sur la Figure 36 dans l'introduction.

Faire varier la pression partielle de silane dans notre réacteur fermé est chose compliquée ; le diphénylsilane s'évapore en début de chauffe, puis la pression partielle de silane est régulée par la vitesse de disproportionation du diphénylsilane et sa réduction en Si. Malgré cela, la croissance de nanofils de plus gros diamètres est permise ; une expérience annexe nous a aidé à comprendre pourquoi.

Dans cette expérience, la croissance a lieu sur une mousse de carbone, avec des nanoparticules d'or de 1-2 nm. Les nanofils sont ensuite étudiés en fonction de leur position sur la mousse de carbone, et sont séparés en deux catégories ; ceux à la surface de la mousse de carbone, et ceux en son cœur. La Figure 61-c montre une différence significative des diamètres: les fils font en moyenne 19 nm à l'intérieur contre 14 nm à la surface du cube, soit une différence de 30%. Ce décalage indique que la pression partielle de silane au cœur du cube de mousse de carbone est plus faible qu'à sa surface. Avec un tel effet sur un cube de mousse de carbone poreux, la différence de pression partielle doit être bien plus importante au sein d'une poudre dense de NaCl ou CaCO₃. Cela pourrait expliquer pourquoi nous obtenons une telle dispersion de diamètres de fils, car le gradient de concentration en silane diminue au fur et à mesure qu'il s'enfonce dans le creuset de poudre, petit à petit consommé par les nanoparticules d'or, comme schématisé sur la Figure 61.

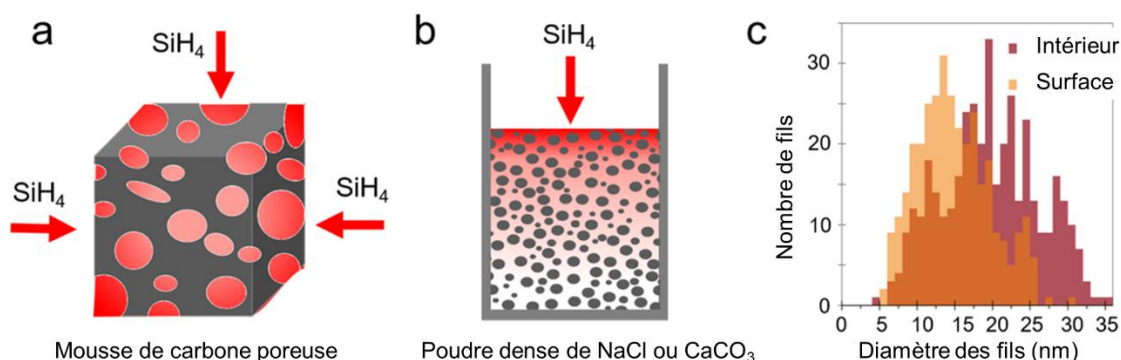


Figure 61. Schémas montrant l'évolution de la pression partielle de silane au sein du support de croissance (a) sur un cube de mousse de carbone et (b) dans le creuset contenant la poudre AuNPs/NaCl. Un degré de rouge plus intense indique une plus forte pression partielle de silane. (c) Mesures des diamètres des fils au centre du cube de mousse de carbone et sur ses côtés.

Combiner l'utilisation de nanoparticules d'or de taille contrôlée avec la croissance sur une poudre sacrificielle dense nous a permis de synthétiser des nanofils de silicium de diamètres variés. Leur morphologie évolue avec leur diamètre, indiquant une croissance déstabilisée. Ces nanofils seront testés dans des cellules électrochimiques dans le Chapitre 3, afin d'évaluer l'impact du diamètre des fils lors de leur cyclage électrochimique.

IV. Nanofils de silicium catalysés à l'étain

Une fois synthétisés, les nanofils sont utilisés tels quels dans les électrodes des accumulateurs électrochimiques : les nanoparticules de catalyseur y sont toujours présentes. Or les nanoparticules d'or sont néfastes pour le cyclage électrochimique, comme l'a démontré l'équipe de B.A. Korgel dans ses travaux²¹⁰ ; la rétention de capacité est diminuée. De plus, l'or est coûteux, ce qui rend la commercialisation des nanofils contenant des nanoparticules d'or difficilement envisageable. L'étain est un candidat intéressant pour la catalyse de la croissance des nanofils de silicium : il forme un eutectique avec le silicium à 232°C¹⁵⁴, et est 1 500 fois moins cher que l'or²¹¹. Dans cette partie, nous nous intéresserons à la croissance des nanofils de silicium à partir de particules d'étain. Un inconvénient de cet élément est qu'il est difficilement utilisable sous la forme de nanoparticules, car elles s'oxydent rapidement lorsqu'elles sont manipulées sous air.

Deux substituts seront testés pour la croissance des fils : des nanoparticules de sulfure d'étain synthétisées au laboratoire, et des particules de SnO₂ commerciales. Pendant la synthèse, ces particules se réduiront *in situ* en Sn(0), permettant la formation de l'eutectique avec le silicium.

IV.1. Optimisation de la synthèse avec les nanoparticules de sulfure d'étain

L'étain apporte l'avantage de pouvoir former des nanofils de silicium à plus basse température que l'or. Dans des conditions équivalentes (chauffe 1h30 à 410°C avec 2 mL de diphénylsilane et environ 15 mg de catalyseur), le rendement de conversion du silicium en SiNW est de 8% massique avec le SnS, contre 21% avec l'or.

Les profils de pression et température pendant la croissance, présentés sur la Figure 62, sont différents selon la catalyse à l'or ou à l'étain. Avec SnS, la pression augmente plus tôt qu'avec Au (* sur la figure), peut-être car l'eutectique Sn-Si est atteint dès 262°C¹⁵⁴ au lieu de 365°C pour l'eutectique Au-Si, donc la réaction de croissance des fils, qui forme du dihydrogène, commence à plus basse température.

La Figure 62-c présente la dérivée de la quantité de gaz dans le réacteur par rapport à la température. Avec Au, la production de gaz est accélérée vers 230°C, ce qui n'est pas constaté avec SnS. A cette température, la pression est équivalente dans les deux cas, et le diphénylsilane devrait donc s'évaporer en même temps. Un autre processus doit donc être associé à cette production prématurée de gaz ; l'or est le catalyseur de nombreuses réactions comme l'oxydation des silanes ou la formation de liaisons Si-C^{212,213}. Il se pourrait qu'il catalyse la disproportionation, ce que l'étain ne fait pas. Avec SnS, la production de gaz la plus importante intervient vers 380°C, probablement par la croissance des nanofils et la production de dihydrogène.

Pendant le refroidissement (Figure 62-b), un ou plusieurs composés condensent, comme en attestent la diminution de la quantité de gaz lorsque la température. La pression finale est plus élevée pour la synthèse avec SnS : 1,6 bar et 8% de conversion avec SnS, contre 1,15 bar et 21% de conversion avec Au, aboutissant à des ratios molaires gaz / silicium de 12,5 et 3,3, respectivement. La synthèse catalysée par SnS produit beaucoup plus de gaz ; mais cette production ne peut être expliquée uniquement par la présence de soufre et la formation de H₂S, qui équivaldrait, avec 15 mg de SnS, à 0,2 mbar (0,1 mmol de soufre). Le Tableau 7 résume ces données.

Ces suivis de pression et de température selon les différents types de catalyseurs suggèrent qu'ils n'agissent pas uniquement comme des catalyseurs de croissance, mais qu'ils jouent également un autre rôle dans la réaction. Les quantités de gaz produits sont différentes, et les montées en pression également.

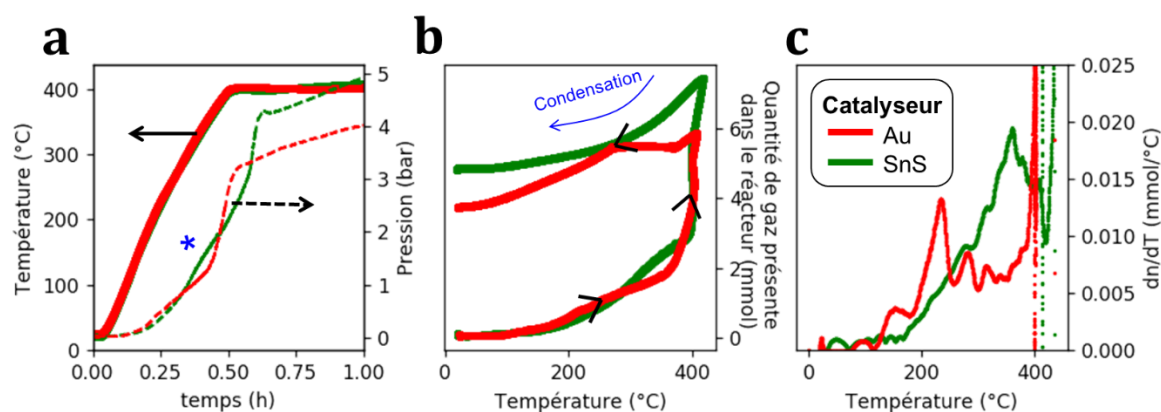


Figure 62. Suivis de pression et de température des synthèses catalysées par Au et SnS pour une croissance faite à 410°C avec 2 mL de diphénylsilane et environ 15 mg de catalyseur

Catalyseur	n_{Si} (mmol)	n_{gaz} (mmol)	Conversion de Si en SiNWs	n_{gaz}/n_{Si}
Au	2,3	7,5	21%	3,3
SnS	0,8	10,0	8%	12,5

Tableau 7. Produits obtenus après une synthèse avec 2 mL de diphénylsilane (11 mmol), entre 10 et 15 mg de catalyseur, et 1h30 de chauffe à 410°C. n_{gaz}/n_{Si} est le ratio molaire de gaz sur silicium obtenus en fin de réaction.

La croissance des nanofils de silicium avec SnS semble donc être maximisée vers 380°C, ce qui permet d'abaisser la température totale de la réaction. Cependant, cette diminution de la température pourrait entraîner un ralentissement de la décomposition du diphénylsilane, ce qui diminuerait encore le rendement. Un mélange de réactifs, phénylsilane et diphénylsilane, peut palier à ce problème : plus léger, le phénylsilane a une température de décomposition abaissée, et permet d'atteindre un rendement de conversion plus élevé (théoriquement jusqu'à 75% de conversion en silicium cristallin). Mais il est aussi plus réactif et produit plus de sous-produits. En conséquence, deux paramètres ont été optimisés pour

maximiser le rendement de la synthèse avec les nanoparticules de sulfure d'étain : la température et le pourcentage de phénylsilane dans le mélange phénylsilane / diphénylsilane. La Figure 63 présente le taux de conversion du silicium pour vingt croissances de SiNWs avec des nanoparticules de sulfure d'étain, à différentes températures et ratios phénylsilane/diphénylsilane. Certaines de ces croissances ont été faites en ampoules, d'autres dans le réacteur en acier.

A 410°C avec uniquement du diphénylsilane, la synthèse a lieu et aboutit à un taux de conversion entre 10 et 30%. Les synthèses à températures modérées (350-390°C) ont été faites avec du phénylsilane. A 350°C, les taux de conversion sont faibles (12-20%), mais il est maximisé à 370°C avec 30% mol de phénylsilane. Le meilleur taux de conversion obtenu dans ces conditions est de 40%.

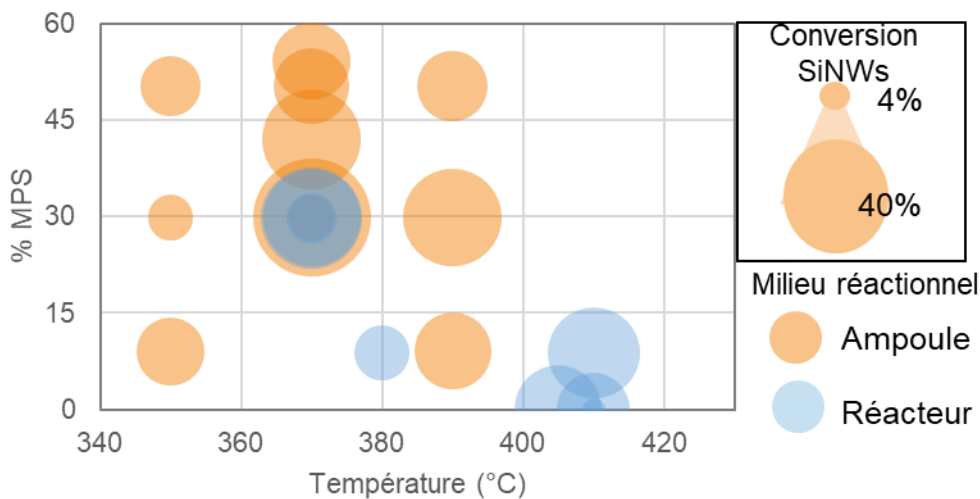


Figure 63. Evolution du taux de conversion du silicium en fonction de la proportion molaire en phénylsilane et de la température.

Les nanofils synthétisés avec l'étain ont une morphologie très différente des nanofils catalysés à l'or. La Figure 64 présente des images de microscopie électronique de ces matériaux. Les fils sont coudés et ont des diamètres variés. A leur bout se trouve une particule d'étain, de couleur plus claire que le silicium dans les images de microscopie électrique en détection d'électrons secondaires (Figure 64-d). Cette particule est plus grosse que dans le cas de la catalyse à l'or, comme précédemment rapporté dans la littérature⁹⁶ : cela est lié à la faible quantité d'étain présente dans l'eutectique Sn-Si. Les fils sont cristallins et entourés d'une couche amorphe, comme montré sur l'image de microscopie électronique à transmission.

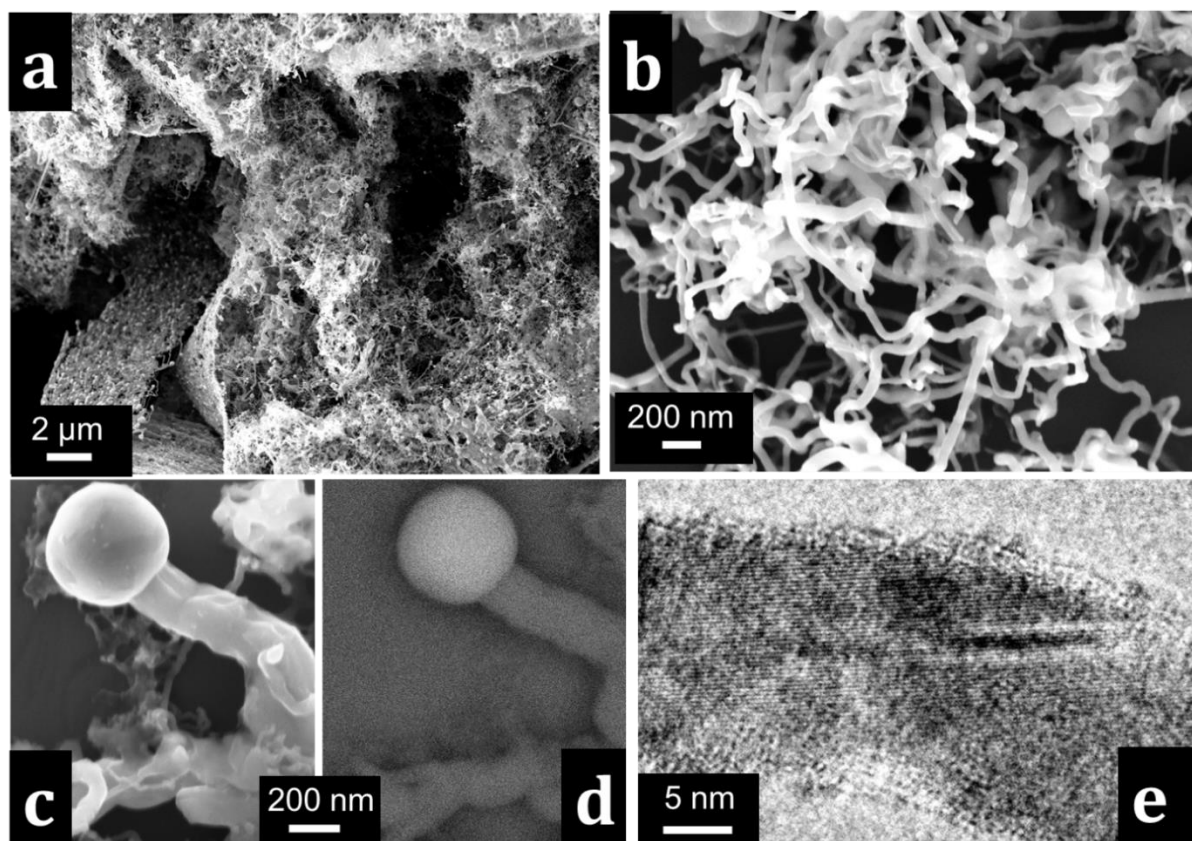


Figure 64. Images MEB des nanofils de silicium catalysés par SnS, avec un détecteur InLens (a-c) et d'électrons secondaires (d), image MET (e)

La forme caractéristique des fils est spécifique à l'utilisation d'un catalyseur ne permettant pas une croissance stable (selon la condition de Nebo^{135,153}) : la croissance se fait par à-coup avec des changements fréquents de face cristalline. Le diamètre moyen varie en fonction des conditions de synthèse, entre 15 et 60 nm en moyenne. Certains sont très gros, comme celui présenté sur la Figure 64-c, qui fait plus de 200 nm de diamètre. L'évolution du diamètre des fils avec la catalyse à l'étain sera discutée dans le Chapitre 4, avec la croissance sur graphite.

IV.2. Comparaison SnS versus SnO₂

Les nanoparticules de sulfure d'étain permettent de faire une synthèse sans oxygène. Pendant la croissance, le SnS se décompose entre 200 et 300°C, et le soufre se réduit en H₂S en présence de dihydrogène. Ces nanoparticules sont synthétisées au laboratoire, selon une méthode de synthèse développée dans notre équipe¹⁹¹ à partir de dichlorure d'étain SnCl₂ et de thioacétamide.

Le dioxyde d'étain est vendu sous forme de particules en suspension dans l'eau. Pendant la chauffe, elles produiront de l'eau par réduction avec le dihydrogène, qui réagira rapidement avec le silane dans la phase gazeuse et avec le silicium, pour former des liaisons silanol.

Les deux catalyseurs sont présentés sur la Figure 65. Les nanoparticules de SnS sont homogènes et font 8 nm en moyenne ; leur taille est déterminée par le temps de chauffe. Elles sont agglomérées en groupements de 40 nm. Les particules de SnO₂ ont des tailles variant de quelques dizaines à plus d'une centaine de nanomètres.

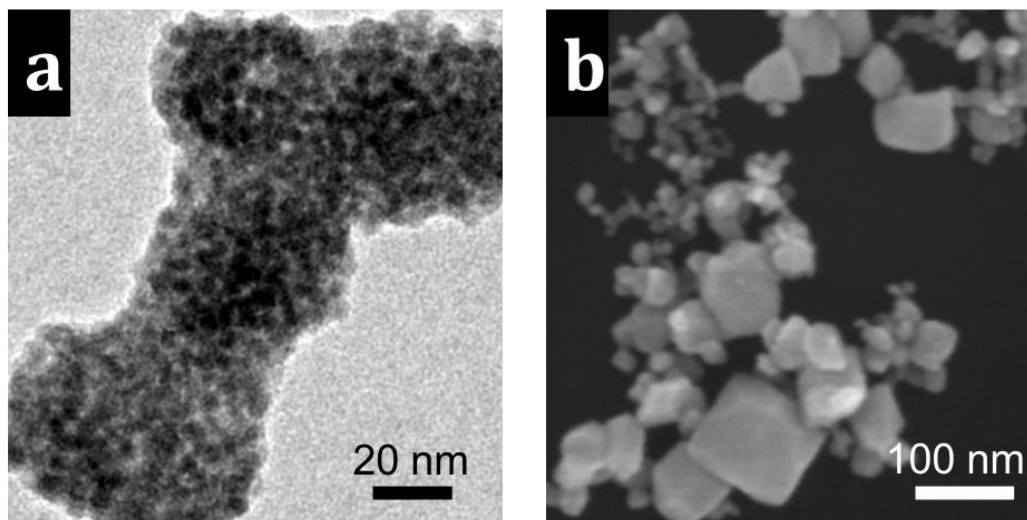


Figure 65. (a) Nanoparticules de SnS imagées au MET et (b) particules de SnO₂ au MEB

Les profils de montée en pression lors des croissances de nanofils avec SnS et SnO₂ sont similaires (Figure 66). Les croissances sont réalisées avec 30% mol de phénylsilane. La pression augmente un peu plus doucement avec la catalyse de SnO₂, mais l'effet n'est pas flagrant et n'est pas retrouvé sur les autres synthèses. La pression finale et le rendement sont plus élevés dans le cas de SnS : 3,8 bar et 30% de conversion en SiNW avec SnS, contre 2,75 bar et 11% de conversion avec SnO₂, pour 5h de chauffe dans les deux cas. Le taux de conversion de Si en SiNW est quasiment trois fois plus élevé avec SnS, dans ces conditions. Dans le chapitre 4, nous verrons que ce rendement pourra être largement amélioré en augmentant la quantité de SnO₂.

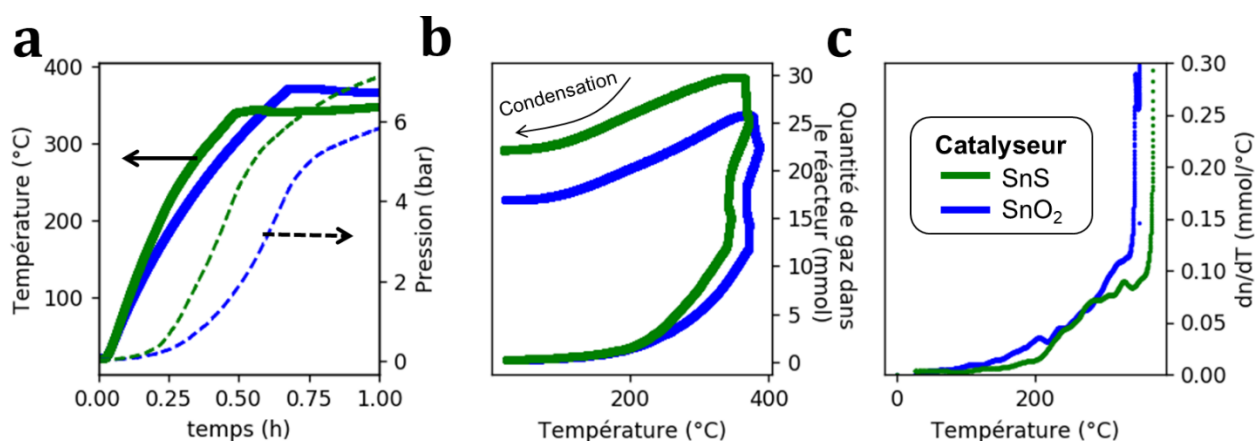


Figure 66. Suivi de pression et de température des synthèses catalysées par SnS et SnO₂ pour une croissance faite à 380°C avec 7 mL de diphénylsilane et 2 mL de phénylsilane (30% molaire) et environ 50 mg de catalyseur, pendant 5h.

Les ratios molaires gaz produit / silicium sont de 1,3 et 2,8, pour les catalyses avec SnS et SnO₂ respectivement. Le ratio obtenu avec SnS pose question ; selon l'équation de la réaction, deux molécules de H₂ sont produites par atome de silicium dans le nanofils, et le ratio molaire de gaz produit / Si devrait au minimum être égal à deux.

Catalyseur	n _{Si} (mmol)	n _{gaz} (mmol)	Taux de conversion Si → SiNW	n _{gaz} /n _{Si}
SnS	16,4	22,0	30 %	1,3
SnO ₂	6,0	16,7	11 %	2,8

Tableau 8. Produits obtenus après une synthèse avec 7 mL de diphénylsilane (38 mmol) et 2 mL de phénylsilane (30% molaire par rapport au diphénylsilane, soit 16 mmol), environ 50 mg de catalyseur, et 5h de chauffe à 380°C.

Les nanofils catalysés avec SnO₂ sont très similaires à ceux catalysés par SnS. Ils sont coulés et de diamètres variés ; des nanofils de diamètres inférieurs à 20 nm coexistent avec des fils de plusieurs centaines de nanomètres. Vus au microscope à transmission (Figure 67-d), ils sont également cristallins, mais leur couche amorphe de surface semble légèrement plus fine.

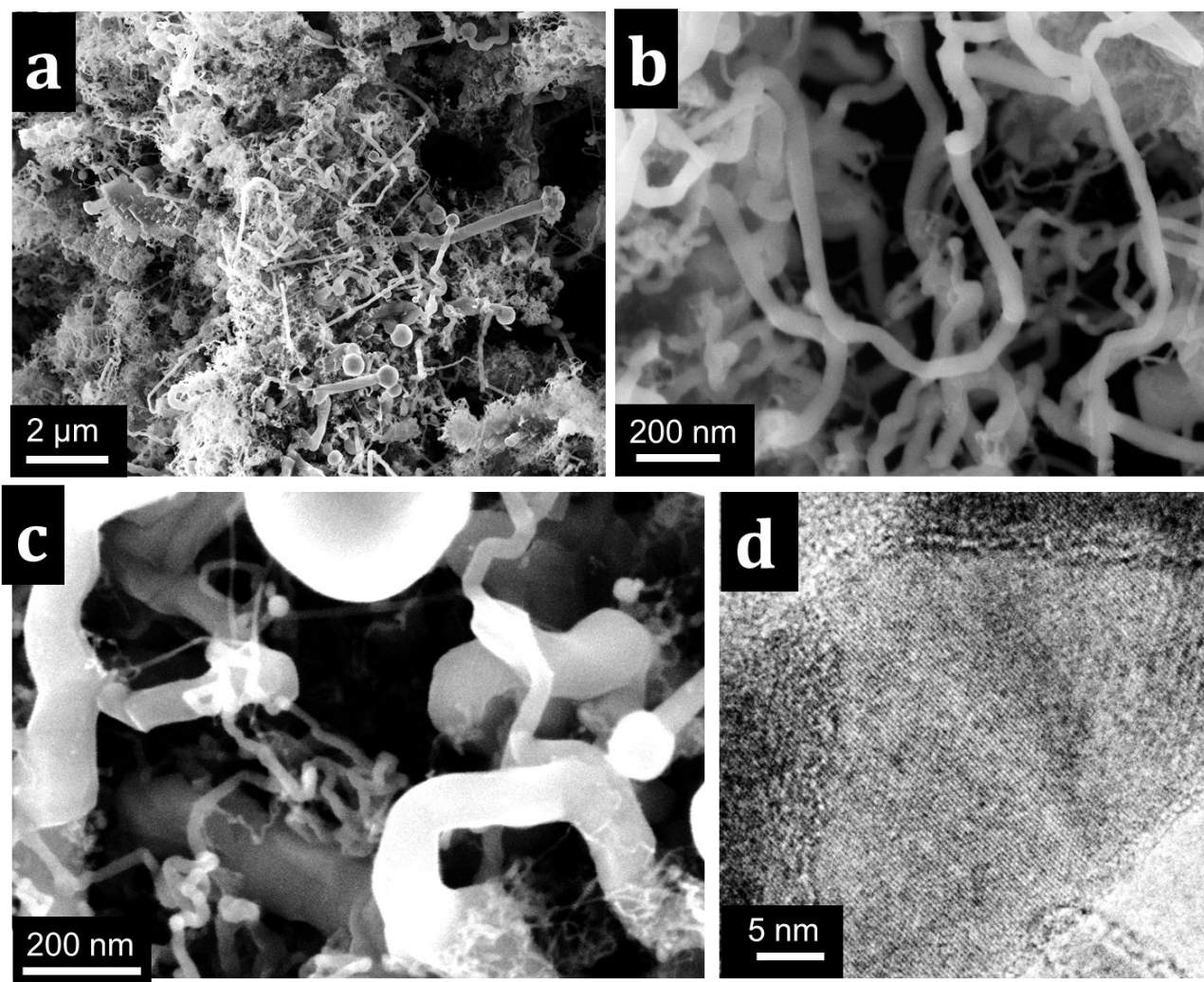


Figure 67. Images MEB (a-c) et MET (d) des nanofils de silicium catalysés avec SnO₂

La spectroscopie infrarouge en transmission est présentée sur la Figure 68 pour les SnS- et SnO₂-SiNWs. Les deux matériaux présentent des similarités : la bande Si-Ph est légèrement marquée à 1430 cm⁻¹, mais la bande à 1000 cm⁻¹ caractéristique de Si-O-Si est plus prononcée pour les SnO₂-SiNWs ce qui montre que l'oxyde est plus présent dans ces échantillons. A 480 cm⁻¹, une bande indiquant la présence rémanente de SnO₂ est marquée pour les SnO₂-SiNWs, indiquant qu'une partie du SnO₂ n'a probablement pas été réduite pendant la croissance.

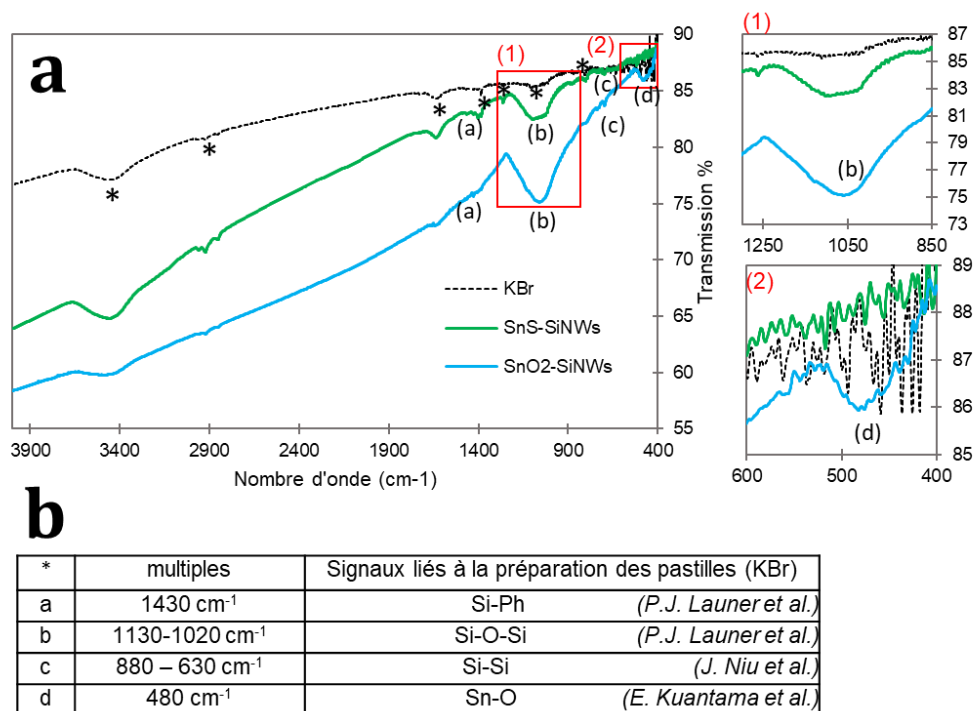


Figure 68. Spectroscopie infrarouge en transmission des nanofils de silicium (a) et attribution des pics (b).
Références : P.J. Launer¹⁹⁹ et al., J.Niu et al.¹⁹⁷, E. Kuantama et al.²¹⁴

La diffraction des rayons X sur les poudres de nanofils de silicium catalysés par SnS et SnO₂ confirme la présence de silicium cristallin (Figure 69). L'étain est également présent sous forme cristalline dans les deux cas ; mais l'oxyde d'étain est uniquement présent dans les SnO₂-SiNWs.

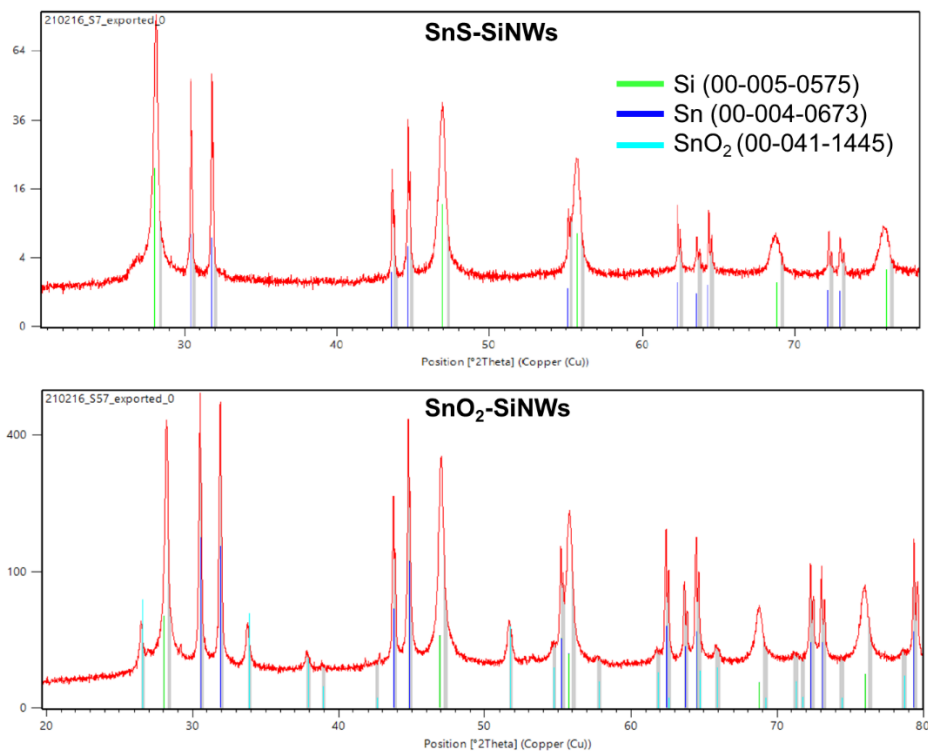


Figure 69. Diffractogrammes des rayons X des SnS- et SnO₂-SiNWs

Les nanofils synthétisés avec SnS ou SnO₂ sont donc relativement similaires, à première vue. Leur morphologie et leurs diamètres sont comparables, malgré des particules de catalyseurs de tailles très différentes, indiquant un contrôle préférentiellement thermodynamique du diamètre. Leur composition chimique est proche, mais l'analyse infrarouge et la DRX indiquent qu'il reste du SnO₂ dans les fils catalysés par le dioxyde d'étain. De plus, la couche d'amorphe semble légèrement différente. Dans le cas de la catalyse par SnO₂, elle se forme pendant la croissance, à 400°C, tandis qu'avec SnS, les fils ne rentrent en contact avec l'oxygène qu'à leur sortie du réacteur, quand ils sont mis en contact avec l'eau pour leur lavage. Nous avons tenté des analyses élémentaires de type CHNS pour détecter une éventuelle incorporation de soufre dans les nanofils, sans succès. Une analyse par spectrométrie photoélectronique X (XPS) serait intéressante pour étudier plus précisément les différences relatives à la surface des fils, qui pourraient avoir un impact sur leur électrochimie en contact avec le lithium.

V. Conclusions

Des nanofils de nombreux types ont été synthétisés : des fils homogènes et droits de 10 nm de diamètre, avec des nanoparticules d'or ; des fils allant de 15 à 62 nm de diamètre, avec une morphologie plus tortueuse et des nanoparticules d'or ; des fils très coudés, catalysés avec de l'étain et aux diamètres hétérogènes. Les caractérisations confirment qu'il s'agit de silicium cristallin, et les fils pourront être testés en tant que matériaux d'anode de cellules

électrochimiques, face au lithium. Les impacts de l'or, de l'étain, de la morphologie et du diamètre, pourront être corrélés aux propriétés électrochimiques.

Pendant la croissance, de nombreuses différences mécanistiques sont liées à la présence d'or ou d'étain dans le réacteur. Les mécanismes de décomposition du diphénylsilane en silane ne sont pas triviaux, et semblent modifiés selon la nature du catalyseur croissance. Dans le matériau final, la présence de phényles a été mise en évidence, mais leur position est difficile à cerner ; sont-ils connectés au silicium à la surface ? Ou bien font-ils partie d'un sous-produit ? S'ils fonctionnalisent la surface des nanofils, c'est une propriété intéressante qui pourrait être mise à profit dans les cellules électrochimiques, où les propriétés de surface sont cruciales. En revanche, si un sous-produit reste présent en fin de synthèse, il risquerait de diminuer les performances électrochimiques des nanofils de silicium. Il faudrait alors trouver un moyen de diminuer la production de ce composé, en étudiant justement les mécanismes de décomposition du diphénylsilane. Pendant ma thèse, j'ai expérimenté d'autres techniques pour caractériser cette surface : de la RMN du solide et du SANS par variation de contraste. Le traitement des données acquises n'ayant pas encore abouti, elles ne sont pas présentées ici.

Chapitre 3

**Comportement électrochimique du silicium
en fonction de sa taille et de sa morphologie**

Après avoir travaillé sur la synthèse des nanofils de silicium, nous allons pouvoir comparer leurs comportements en électrochimie. Dans un premier temps, nous étudierons les SiNWs de référence afin de mieux comprendre leur comportement électrochimique. Ensuite, nous nous intéresserons aux nanofils de différents diamètres produits dans le chapitre 2. Leur comportement en cyclage galvanostatique sera étudié, et comparé avec des nanoparticules de différentes tailles issues des travaux de thèse d'Antoine Desrues²¹⁵. De cette manière, nous pourrons comparer l'effet de la taille et de la forme du silicium dans les mêmes conditions de cyclage. Dans un troisième temps, nous nous pencherons sur les différences de comportement électrochimique entre les nanofils catalysés à l'or, et ceux catalysés à l'étain. En plus d'avoir une composition chimique différente, les deux matériaux se démarquent aussi par leur diamètre moyen et leur morphologie ; il est attendu de nombreux changements en électrochimie.

I. Méthodes électrochimiques

I.1. Demi-pile bouton

Afin d'évaluer indépendamment les propriétés électrochimiques des nanofils de silicium, ceux-ci sont testés dans une demi-pile, c'est-à-dire face à une électrode de lithium, selon le montage présenté sur la Figure 70. Dans cette configuration, la source de lithium n'est plus limitante comme dans une cellule Li-ion. Ceci implique quelques changements : face au lithium, le silicium devient une électrode positive, dont la décharge correspondra à sa lithiation, et la charge à sa délithiation.

Les nanofils de silicium sont mélangés dans une encre avec de l'eau, un additif conducteur (noir de carbone, 25 mas%, Super P C65 Imerys) et un liant polymère (carboxyméthylcellulose, 25 mas%, MW : 250kg/mol, DS :0,7, Sigma Aldrich, préalablement dissous à 3 mas% dans l'eau), puis enduits sur un collecteur de courant en cuivre. L'électrode est ensuite séchée pendant 24 heures à 70°C sous air puis 48 heures à 80°C sous vide, avant d'être assemblée en demi-pile bouton, comme illustré dans la Figure 70. L'électrolyte utilisé est une solution de LiPF₆ dans du carbonate d'éthylène : carbonate de diéthylène 1 :1 (v:v) avec 10 mas% de carbonate de fluoroéthylène et 2 mas% de carbonate de vnylène.

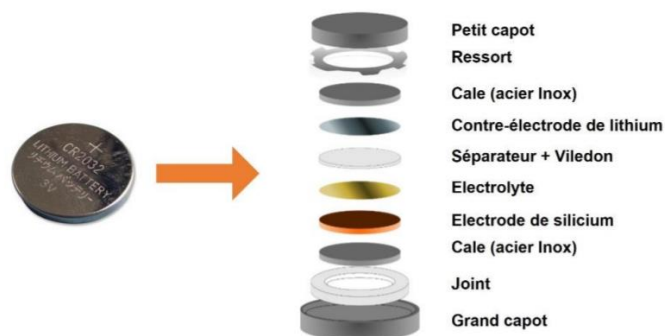


Figure 70. Schéma d'une demi-pile bouton²¹⁵

I.2. Programme de cyclage galvanostatique

Lorsqu'une demi-pile est assemblée, elle est ensuite placée dans un galvano/potentiostat, sur lequel un programme de cyclage électrochimique permet de tester les matériaux en pile bouton. Dans notre cas, c'est toujours un programme « CC-CV » qui est utilisé pour caractériser le comportement des nanofils de silicium : une première étape à courant constant (CC) est imposée au matériau, et le potentiel de la pile est mesuré. Lorsque celui-ci atteint une certaine limite, c'est le potentiel qui est fixé à son tour (CV) et le courant qui est mesuré. Un exemple de résultat obtenu avec ce programme est donné dans la Figure 71.

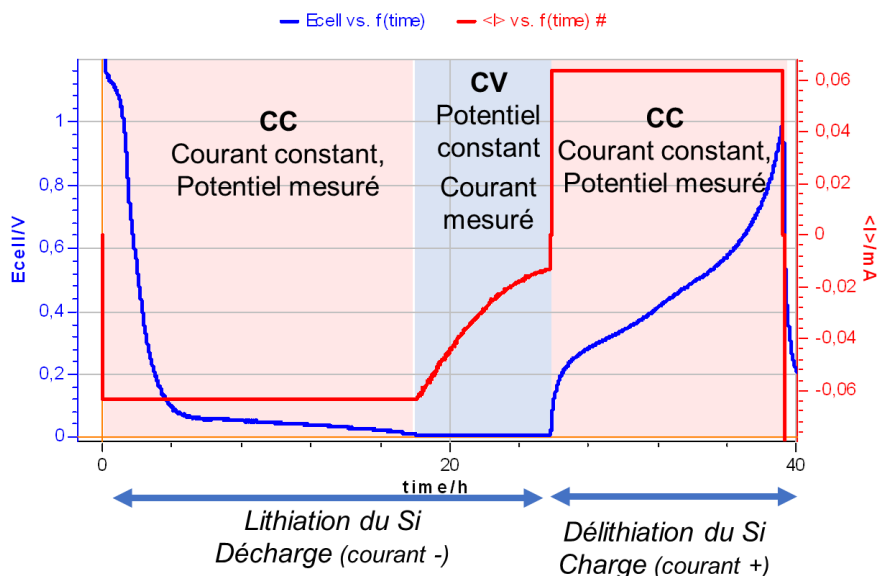


Figure 71. Exemple d'un programme CC-CV au cours du temps, avec suivi du courant (courbe rouge) et du potentiel (courbe bleue)

L'étape à courant constant permet d'imposer une certaine vitesse de réaction ; elle est fixée à $C/20$ (charge ou décharge en 20 heures) pour le premier cycle, afin de permettre une formation reproductible de la couche de passivation (SEI). Le premier cycle est en conséquence appelé « cycle de formation ». Ensuite, la vitesse sera fixée à $C/5$ (charge ou décharge en 5 heures), afin d'être au plus proche des conditions réelles de charge et de décharge d'un accumulateur. Cette étape informe sur les limites cinétiques des réactions électrochimiques.

L'étape à potentiel constant commence lorsque le potentiel de l'accumulateur atteint 10 mV ; le système tend à aller vers son état thermodynamiquement favorisé à ce potentiel, à la vitesse qui lui convient. Cette dernière étape permet d'assurer une lithiation plus complète sans risquer de déposer du lithium métal. Elle s'arrête lorsque le courant atteint une limite de $C/100$ pour le premier cycle, et $C/50$ ensuite.

Les tests en demi-pile face au lithium permettent de s'affranchir d'effets néfastes dans la cellule complète pour ne se concentrer que sur l'électrode de travail. Dans cette configuration, le lithium est abondant, mais ce n'est pas le cas en cellule complète. L'efficacité coulombique

est un indicateur important qui doit être maximisé (>99,9%) afin d'atteindre la viabilité en cellule complète (Figure 5).

II. Electrochimie des nanofils de silicium

Dans cette partie, nous nous intéresserons aux nanofils de silicium catalysés par des nanoparticules d'or et de diamètre contrôlé de 9 nm. Ils nous serviront de référence pour la suite du chapitre.

II.1. Capacité théorique des nanofils de silicium

Connaître la capacité spécifique théorique d'un matériau est crucial pour son étude. Elle est directement liée à la composition chimique du matériau. Les SiNWs contiennent du silicium, de l'oxygène, du carbone (potentiellement une couche de phényles, discutée dans le chapitre 2), et de l'or ou de l'étain qui contribuent à la capacité spécifique (respectivement 510 mAh/g et 960 mAh/g)²¹. Dans un premier temps, nous allons donc calculer cette capacité spécifique grâce à des analyses quantitatives des SiNWs : l'oxygène par EDX et le carbone par analyse élémentaire CHNS. La teneur en or est connue par pesée au cours de la synthèse, et le silicium constitue ce qu'il reste. La composition des SiNWs est reportée dans le Tableau 9.

	Capacité spécifique théorique (mAh/g)	% de contribution massique
Si	3 579	78 ± 4
Au	510	10 ± 2
C (phényles)	0	7 ± 1
O (SiO _x)	0	5 ± 1
SiNWs	2 840 ± 150 mAh/g	

Tableau 9. Pourcentages massiques des éléments constituant les SiNWs, calculés par EDX, analyse élémentaire, et pesée et capacité théorique des SiNWs.

Pour le calcul de la capacité spécifique, les capacités théoriques des différents constituants sont prises en compte. Tout le silicium est considéré comme actif à 3579 mAh/g, même si une partie se trouve en réalité dans une phase oxydée (entre 5 et 10% massiques). Cette phase peut se présenter sous la forme de SiO_x avec 0 < x ≤ 2, avec des capacités spécifiques allant de 1965 à 4200 mAh/g en théorie²¹⁶, ce qui revient quasiment à considérer que le silicium qui s'y trouve cycle à sa capacité spécifique, voire plus. Les calculs, dont les résultats sont résumés dans le Tableau 9, conduisent à une capacité spécifique massique de 2840 mAh/g pour les nanofils de silicium de référence.

II.2. Formulation de l'encre et grammage de l'électrode

Le cyclage des nanofils de silicium ne permet jamais d'atteindre leur capacité théorique, et leur capacité réversible se situe plutôt autour de 1800 mAh/g (Figure 72, référence en rouge).

Ma première hypothèse a porté sur la formulation de l'encre. La surface des nanofils de silicium est différente des nanoparticules généralement utilisées. Elle contient peut-être des groupements phényles, comme discuté dans le chapitre 2. La surface du silicium est habituellement constituée d'oxydes, qui lui permettent de créer des liaisons chimiques avec la carboxyméthylcellulose (CMC), liant de l'encre⁷⁸. C'est pourquoi l'ajout de styrène-butadiène (SBR pour styrene-butadiene-rubber en anglais) dans sa formulation peut s'avérer intéressant. Ce polymère a l'avantage d'être déjà largement utilisé pour l'amélioration des caractéristiques mécaniques des électrodes avec du silicium^{217,218}, mais également de contenir des groupements phényles qui pourraient avoir une bonne affinité avec la surface des SiNWs.

Cinq enductions sont réalisées avec 50 mas% de SiNWs, 25 mas% de liant et 25 mas% de noir de carbone. La Figure 72-a présente les capacités spécifiques des premiers cycles pour cinq échantillons : la formulation avec de la CMC et 0,30 mg/cm² sera notre référence. Deux autres encres sont formulées avec une moitié de CMC et une moitié de SBR pour liants (courbes jaunes et vertes). Les grammages de SiNWs sont également indiqués. Peu importe la formulation, les capacités sont reproductibles. Les premières efficacités coulombiques (EC) sont toutes comprises entre 59 et 62 %. L'ajout de SBR ne résout pas le problème de la capacité spécifique, et le problème semble être intrinsèque aux SiNWs.

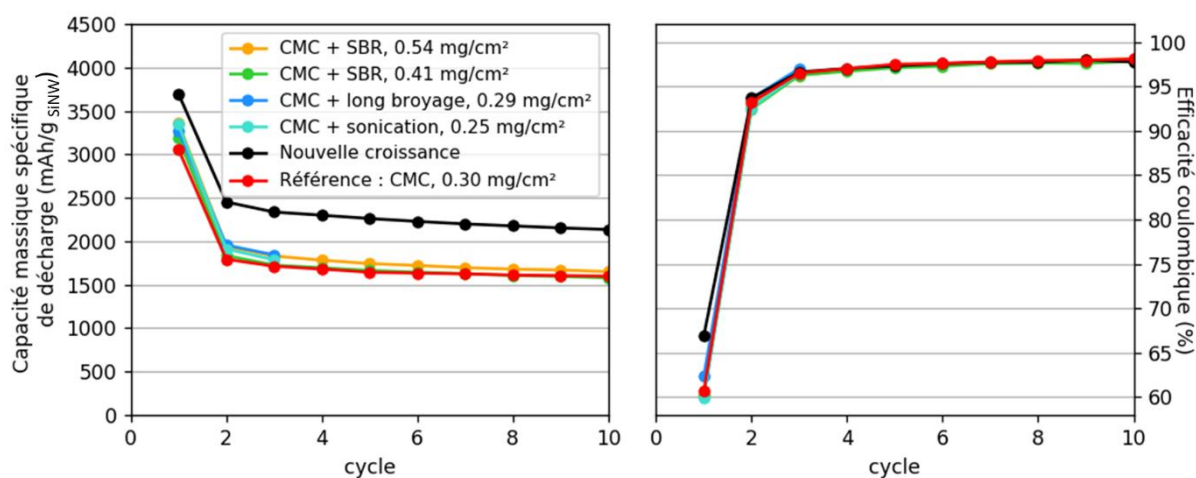


Figure 72. Cyclage CC-CV des SiNWs formulés selon cinq différentes méthodes. Gauche : capacité massique spécifique de décharge et droite : efficacité coulombique, en fonction du cycle.

Une seconde hypothèse peut expliquer la différence de capacité observée : la dispersion des nanofils et leur déconnexion au réseau électronique et ionique. L'hypothèse est que les nanofils ne sont pas dispersés individuellement dans l'électrode, mais sont agglomérés. Les nanofils du cœur sont mal connectés au réseau électronique et/ou à l'électrolyte. J'ai commencé par tester cette hypothèse en appliquant un broyage plus long, et en passant l'encre aux ultrasons (courbes bleues). Mais ces expériences n'ont pas été concluantes et la capacité spécifique demeurait toujours aux alentours de 1 800 mAh/g, comme le montre la Figure 72.

Une nouvelle croissance de SiNWs a permis de comprendre l'origine de la différence entre la capacité expérimentale et la capacité théorique : cette fois-ci, nous avons utilisé une poudre de NaCl broyée mécaniquement et donc très fine. Les nanofils obtenus, une fois formulés dans une encre et placés dans une demi-pile, montrent enfin une capacité spécifique proche de la théorie (courbe noire). L'observation d'une électrode de silicium au MEB (Figure 73-a) permet de comprendre pourquoi : les nanofils forment de grosses pelotes qui sont très difficiles à casser, même avec un broyage. Les pores entre les fils sont trop petits pour laisser passer des particules de noir de carbone jusqu'au cœur de la pelote. Ainsi, une partie du silicium est déconnectée et ne cycle pas. La rigidité des réseaux de nanofils s'illustre aussi sur la Figure 73-b : une coupe FIB-MEB (faisceau d'ions focalisés au microscope électronique à balayage) au sein d'une électrode révèle qu'il reste encore des emplacements creux dans les nanofils. Les cristaux sacrificiels de NaCl se trouvaient dans ces creux lors de la synthèse, mais même le broyage au début de la formulation n'a pas réussi à les casser. Cependant, la porosité restait suffisante pour dissoudre le sel au lavage, ce qui indique une bonne accessibilité des liquides. La synthèse sur du NaCl broyé très finement permet probablement d'obtenir de plus petites pelotes de nanofils dans lesquelles la percolation électronique sera plus facile, avec des particules de noir de carbone mieux réparties dans l'électrode.

Il faut également noter que cette nouvelle synthèse présente également une amélioration de la première efficacité coulombique de 6% (Figure 72-b).

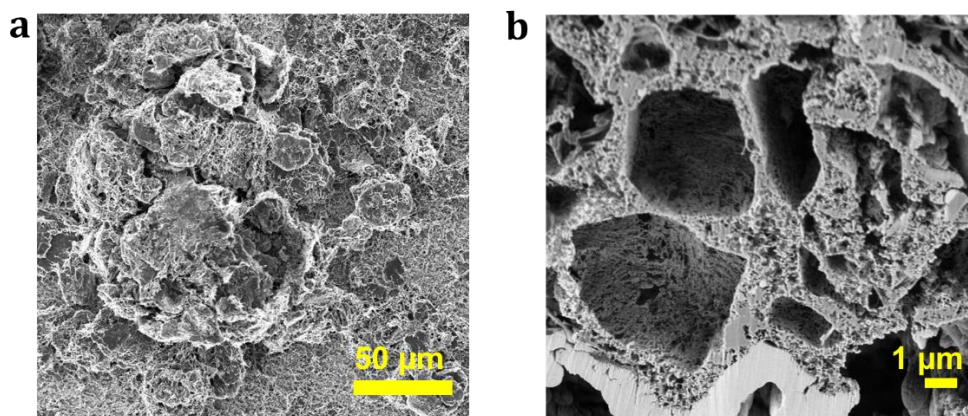


Figure 73. Images MEB (a) d'une électrode de SiNWs vue du dessus (b) d'une coupe FIB d'une électrode qui laisse apparaître les creux des grains de NaCl.

Le grammage d'une électrode a en général une influence sur sa polarisation, qui montre une résistance dans l'électrode. Elle est détectée par un décalage en voltage par rapport au système idéal. Plus il y a de silicium sur l'électrode, plus l'enduction est épaisse et les chemins de percolation longs, réduisant ainsi la cinétique de réaction. Pour l'étudier dans notre cas, la Figure 74-a représente les dérivées capacitatives en lithiation de 5 échantillons avec des grammages allant de 0,25 mg/cm² à 0,54 mg/cm². La position du pic à 300 mV n'est pas tout à fait la même pour les six échantillons, ce qui est un signe de polarisation. Sur la Figure 74-b, la position de ce pic est tracée en fonction du grammage : il n'y a pas de corrélation entre ces deux

paramètres. Les deux enductions avec de faibles densités surfaciques sont celles qui polarisent le plus, or nous aurions attendu l'inverse.

La raison de la différence de polarisation n'est pas connue, mais il est possible de conclure qu'une différence de grammage qui reste dans cet ordre de grandeur n'influence pas significativement les processus électrochimiques de la demi-pile. La polarisation est probablement impactée par un autre facteur, qui ne sera pas étudié ici : l'électrode de lithium, son état de surface et son cyclage électrochimique.

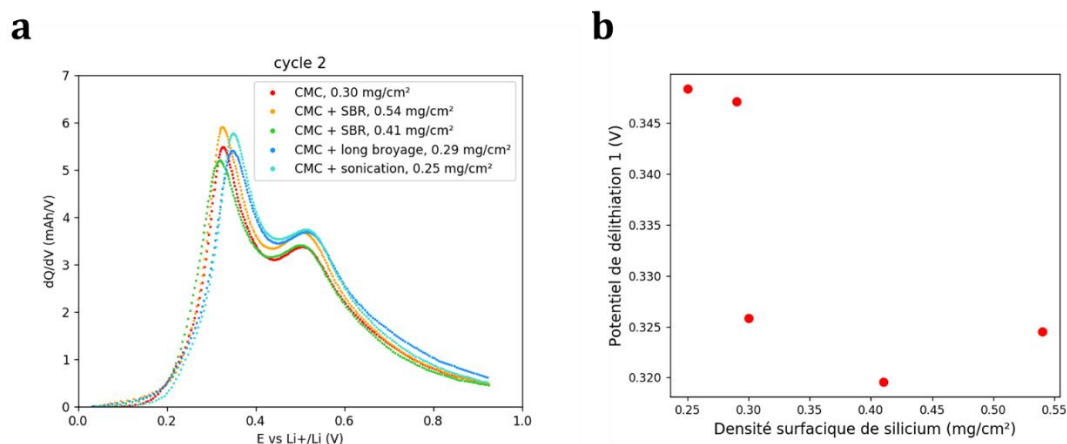


Figure 74. (a) Dérivées capacitives du 2ème cycle pour les 5 méthodes de formulation. (b) Influence de la densité surfacique de l'électrode sur la position du pseudo-plateau de délithiation vers 320 mV.

III. Etude croisée des nanofils et des nanoparticules de silicium de différentes tailles

A présent, nous allons nous intéresser aux différences de morphologie du silicium en faisant varier sa taille, mais aussi sa forme. L'influence de la taille du silicium nanométriques sur les mécanismes électrochimiques a déjà été étudiée pour les nanoparticules^{65,85,219–222} et les nanofils^{223–225}. Pour les nanoparticules, des études MET in-situ ont montré que le silicium cristallin ne se fracture pas si la particule fait moins de 150 nm⁶⁵ (plus de 800 nm dans le cas du silicium amorphe²²⁶), mais une taille optimale autour de 30 nm permet d'obtenir la meilleure rétention de capacité en accumulateur^{85,219,220}. Pour les nanofils, le diamètre critique est estimé à 200 nm par MET²²⁴ et 70 nm par modélisation²²⁷, et comme pour les nanoparticules, un diamètre d'environ 30 nm permet d'atteindre de meilleures performances dans les accumulateurs²²³. Cependant, jamais une étude comparant les comportements de nanoparticules et de nanofils de silicium dans les mêmes conditions n'a été publiée. Grâce à la synthèse en masse des nanofils de silicium, nous pouvons formuler des encres de la même façon qu'avec des nanoparticules, et ainsi comparer leurs performances électrochimiques. Dans cette partie, par soucis de comparaison entre les nanofils et les nanoparticules de silicium, toutes les capacités massiques sont données en masse de silicium, et non en masse de nanofils de silicium comme précédemment. Cette étude a fait l'objet d'une publication en 2021²²⁸.

III.1. Matériaux d'étude et conditions de cyclage

Six matériaux sont sélectionnés pour cette étude et sont présentés sur la Figure 75. Les trois types de nanoparticules proviennent de la thèse d'Antoine Desrues²¹⁵ et sont synthétisées via un procédé de pyrolyse laser. En faisant varier les paramètres du procédé (le débit de gaz de silane, la puissance du laser...), des SiNPs de diamètres variés et contrôlés ont été synthétisées, comme en témoignent les histogrammes de diamètre sur la Figure 75-b. Les diamètres moyens sont calculés par BET et correspondent aux annotations à côté de SiNP : il y a des nanoparticules de 30, 71 et 87 nm, qui correspondent à des diamètres observés en MET de 22, 50 et 62 nm, respectivement (Tableau 10).

Les trois types de nanofils proviennent des synthèses explicitées dans le chapitre 2. Le diamètre moyen est lui aussi annoté, et est tiré des mesures statistiques sur les images MEB (minimum 350 mesures). Sur les trois échantillons à étudier (9, 42 et 55 nm), des différences morphologiques sont à noter. Les plus petits fils sont réguliers et homogènes en diamètres, tandis que les plus gros présentent des coudes, avec une plus grande dispersion en diamètre.

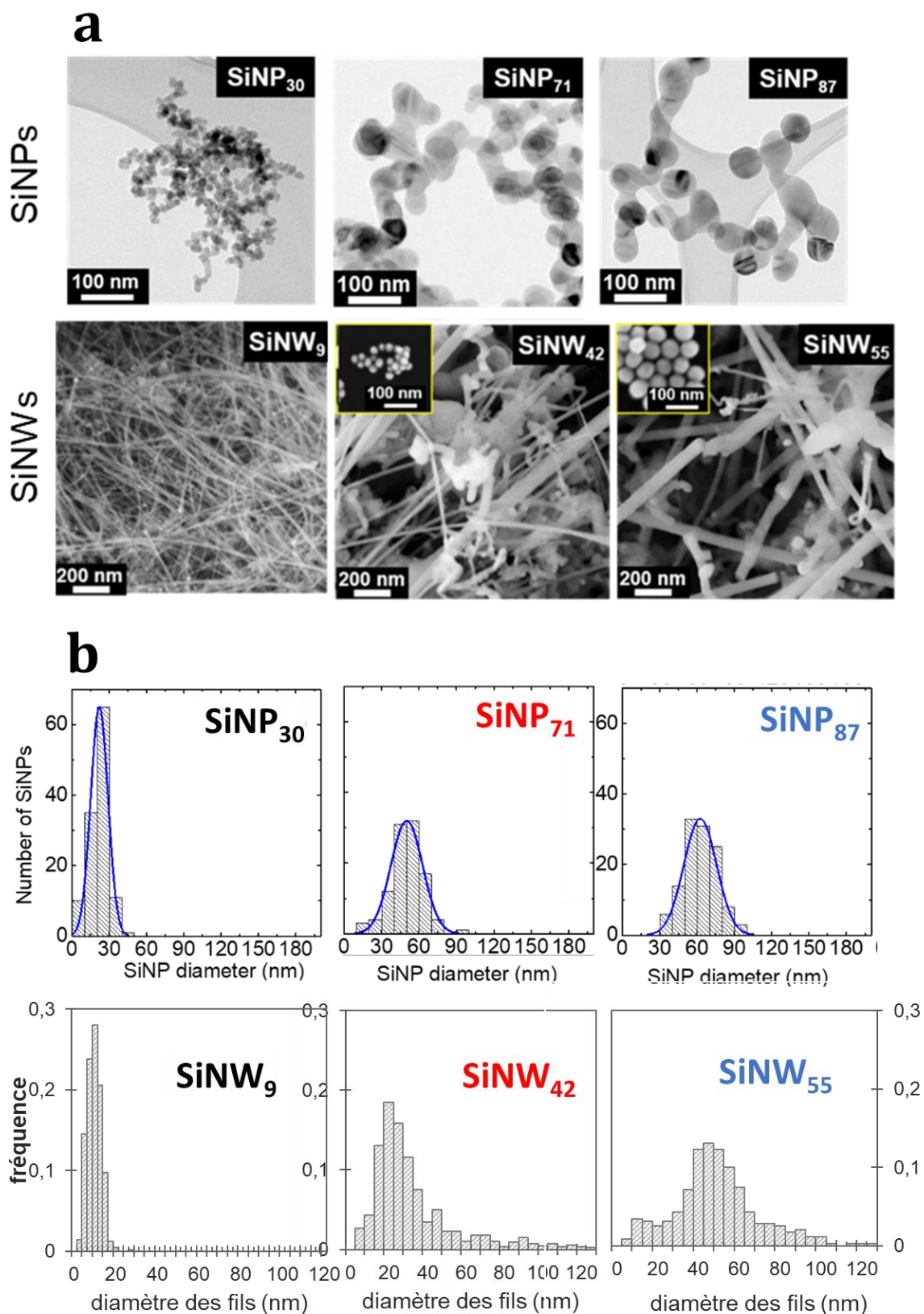
Tous ces matériaux sont formulés dans une encre avec la même composition : 50 mas% de silicium, 25 mas% de liant CMC et 25 mas% de noir de carbone. Cette formulation permet d'avoir une bonne conduction électronique au sein de l'électrode. Les caractéristiques de ces matériaux, dont leurs grammages, sont indiquées dans les Tableau 10 et 11. D'autres échantillons sont ajoutés, car ils seront utilisés dans la Figure 77.

Echantillon	Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre (nm)		Grammage (mg _{Si} / cm ²)
		Par BET	Miscroscopie	
SiNP-30	88	29	22	0,18
SiNP-43	60	43	33	0,34
SiNP-53	49	53	32	0,56
SiNP-71	36	71	50	0,41
SiNP-87	30	87	62	0,32
SiNP-107	24	107	114	<i>Donnée manquante</i>

Tableau 10. Caractéristiques des nanoparticules et des électrodes réalisées.

Echantillon	Surface spécifique (m ² /g)	Diamètre MEB (nm)		Grammage (mg _{Si} / cm ²)
		Petits fils	Fils majoritaires	
Au-SiNW-9	194	-	9	0,29
Au-SiNW-18	86	-	18	0,35
Au-SiNW-20	76	-	20	0,44
Au-SiNW-42	108	20	42	0,25
Au-SiNW-55	85	23	55	0,41
Au-SiNW-93	25	31	93	0,16

Tableau 11. Caractéristiques des nanofils et des électrodes réalisées.



III.2. Comportement en demi-pile

III.2.a- Performances en cyclage CC/CV

La Figure 76 présente les capacités spécifiques (en masse de silicium) et les efficacités coulombiques en fonction du cycle pour les 6 matériaux d'étude. Les nanoparticules de silicium présentent une capacité spécifique élevée et proche de la théorie pour les 3 diamètres. Elle chute cependant pour atteindre environ 2600 mAh/g après 40 cycles, soit une perte de 27% de sa capacité initiale. Les efficacités coulombiques se démarquent en fonction du diamètre : les particules de 30 nm montrent une évolution croissante de l'efficacité coulombique qui dépasse 97% dès le 10^{ème} cycle. En revanche, les efficacités coulombiques des particules de 71 et 87 nm diminuent jusqu'à atteindre un minimum vers le 15^{ème} cycle, et ré-augmentent seulement ensuite. Ce comportement a déjà été étudié par M. Schmerling et son équipe qui l'attribuent à l'apparition suivie de la disparition de la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.²²⁹ Cet effet sera discuté plus en détail dans la partie III.3.

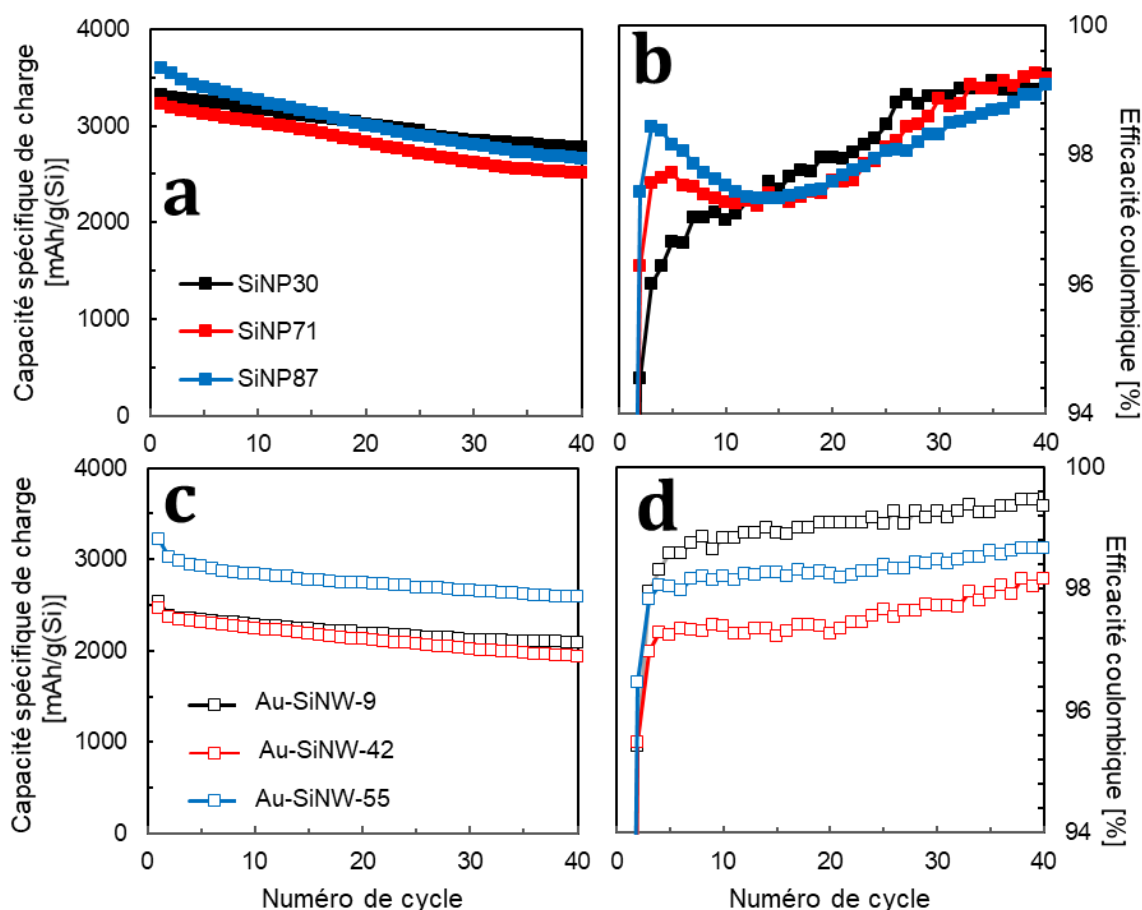


Figure 76. Cyclages galvanostatiques des (a) SiNPs et (c) SiNWs et efficacités coulombiques correspondantes (b) et (d).

Les nanofils de silicium de 9 et 42 nm ont quant à eux une capacité spécifique bien éloignée de la théorie ; il en manque quasiment un tiers. Seuls ceux de 55 nm de diamètre sont proches des 2700 mAh/g attendus. La rétention de capacité à 40 cycles est de 87% pour cet échantillon, soit 14% de mieux que les nanoparticules. La meilleure efficacité coulombique est attribuée aux SiNWs de 9 nm : elle atteint 99% dès le 14^{ème} cycle. Les autres sont plus faibles, particulièrement celle des fils de 42 nm. On observe dans un degré moindre le même effet que pour les nanoparticules : une légère diminution, voire stagnation, de l'efficacité coulombique entre le quatrième et le quinzième cycle, suivie par une ré-augmentation.

III.2.b- Evolution de l'efficacité coulombique au premier cycle

La Figure 77 présente les efficacités coulombiques des 1^{er} et 5^{ème} cycles pour des SiNPs et SiNWs de différents diamètres, en fonction de leur surface spécifique (a) ou de leur diamètre MEB/MET (b). Comme déjà montré dans la thèse d'Antoine Desrues²¹⁵, la dépendance entre la 1^{ère} efficacité coulombique et la surface BET est linéaire pour les nanoparticules. C'est la première fois que cette dépendance est mise en évidence pour le silicium alors qu'elle avait été observée dans le cas du graphite²³⁰. Il s'agit d'une preuve expérimentale que la surface active de l'électrode est bien corrélée à la surface développée des nano-objets. Pour les nanofils, la tendance est présente mais non linéaire ; l'efficacité coulombique est même supérieure à celle attendue. Comme montré sur les capacités spécifiques des nanofils, tout le silicium ne participe pas à la lithiation, ni donc à l'efficacité coulombique. Certains cœurs d'agglomérats de nanofils doivent être complètement isolés, électroniquement et ioniquement, des réactions électrochimiques. De plus, l'électrolyte ne pénètre pas forcément là où le gaz pénètre lors de la mesure BET ; des agrégats avec des petites porosités auront une surface développée en BET élevée mais une surface active électrochimique réduite.

La 5^{ème} efficacité coulombique représentée en bleue est supérieure à 96% pour tous les matériaux. La dépendance de la 1^{ère} efficacité coulombique au diamètre d , sur la Figure 77-b, est en $1/d$ comme attendu. Le diamètre des nanofils de silicium est ici surestimé car il ne prend en compte que la population de gros fils (cf chapitre 2, Figure 60).

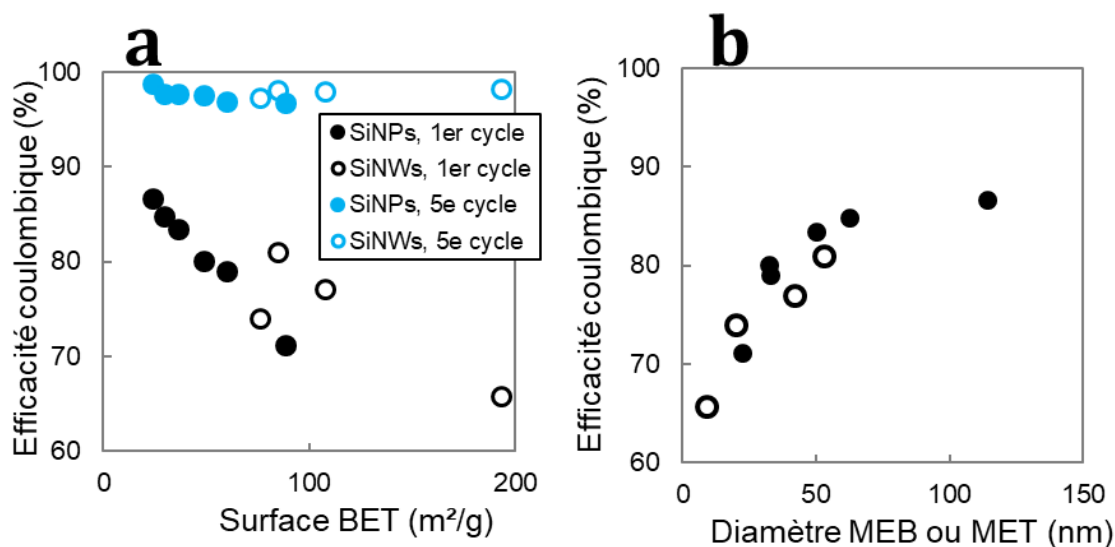


Figure 77. Efficacité coulombique (a) en fonction de la surface BET pour les SiNPs et SiNWs au 1er et 5ème cycle et (b) en fonction du diamètre MEB ou MET

III.3. Aspects mécanistiques

L'observation des profils de première lithiation (potentiel vs capacité galvanostatique normalisée) permet d'obtenir des informations sur les mécanismes de lithiation, pour ce faire ces derniers sont tracés sur la Figure 78. Les potentiels des plateaux de lithiation (à 50% de capacité) sont indiquées à côté de chacun d'eux. Les nanoparticules de 30 nm ont un plateau de lithiation à 120 mV ; la polarisation au premier cycle semble limitée (le potentiel théorique est de 170 mV⁴⁴). En revanche, les deux autres nanoparticules de 71 et 87 nm se lithient vers 90 mV. La polarisation y est plus importante, ce qui pourrait s'expliquer par l'augmentation du chemin de diffusion du lithium dans les nanoparticules plus grosses²³¹, ou par une mauvaise conductivité électronique. Les nanofils polarisent plus que toutes les nanoparticules, avec un plateau de lithiation voisinant les 65 mV. Il ne semble pas y avoir de dépendance entre la polarisation et la taille des fils au premier cycle. Ces considérations sont cependant à nuancer : d'une part, l'électrode de lithium amène également de la polarisation selon son état de surface. D'autre part, avec les nanofils, les capacités spécifiques expérimentales sont différentes de la théorique, impliquant une augmentation du courant surfacique.

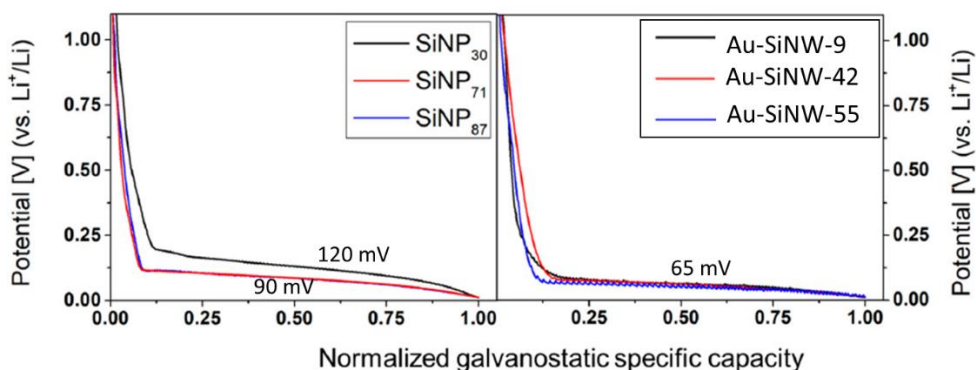


Figure 78. Profils de première lithiation des nanoparticules (gauche) et nanofils (droite) de silicium.

Dans les lithiations suivantes, la polarisation augmente avec le nombre de cycles pour les nanoparticules les plus grosses, mais pas pour les SiNP₃₀ (Figure 79 a-b-c). Elle augmente aussi légèrement pour les SiNWs (Figure 80-a-b-c).

En délithiation (Figure 79-d-e-f et Figure 80-d-e-f), la différence entre les matériaux est plus marquée. Un plateau à 0,45 V apparaît dès le 2^{ème} ou 3^{ème} cycle selon les échantillons, puis disparaît vers le 30^{ème}. Ce plateau est lié au mécanisme biphasique lors de la délithiation de la phase cristalline Li₁₅Si₄ (lithiation maximale)^{20,44,48}, signe qu'une lithiation profonde a lieu pendant l'insertion du lithium. Il est plus marqué pour les SiNPs de 71 et 87 nm que pour celles de 30. La présence de cette phase a été reportée comme dépendante de la taille des grains^{219,222,232}, ce qui explique pourquoi elle apparaît de manière plus prononcée pour les grosses nanoparticules. En revanche, le fait qu'elle n'apparaisse qu'après quelques cycles pourrait s'expliquer par un phénomène de frittage électrochimique ; il a été observé que les particules de silicium, en gonflant, avaient tendance à se fritter entre elles²³³⁻²³⁵. Ainsi, elles forment de plus grosses entités capables de cristalliser la phase Li₁₅Si₄. Un exemple est donné sur la Figure 81 : avant le cyclage, les particules de silicium sont bien délimitées. Après deux cycles, elles sont agglomérées et la différence entre les grains est plus floues ; elles se sont frittées.

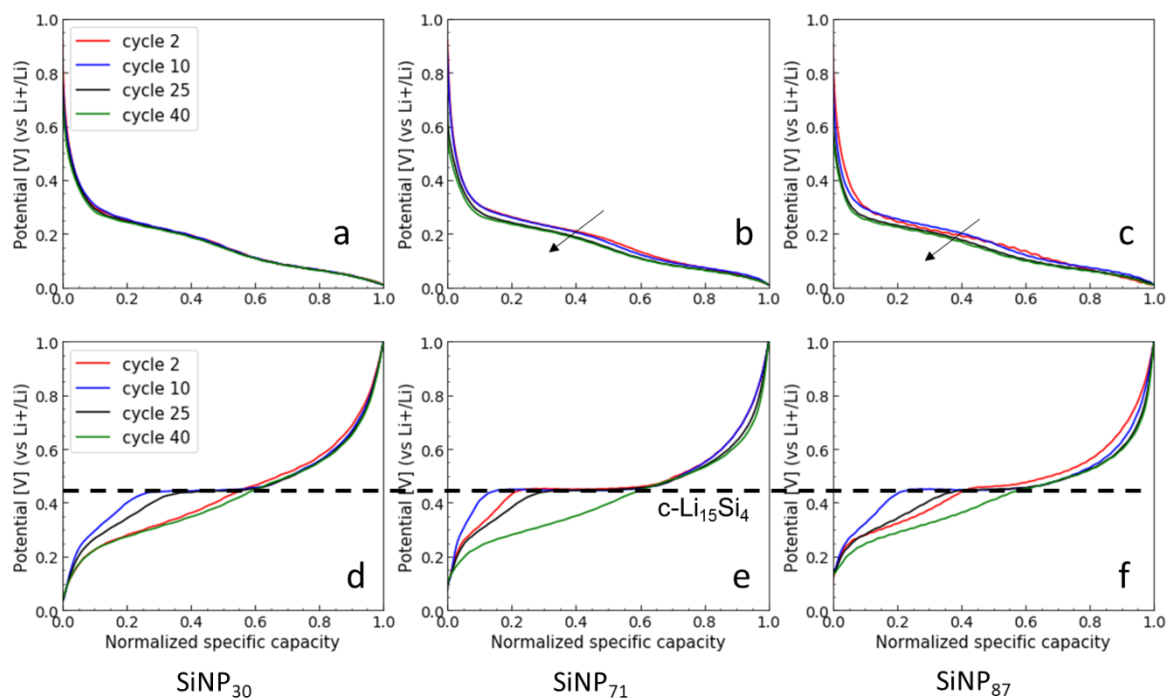


Figure 79. Profils de lithiation (a-b-c) et de délithiation (d-e-f) des SiNPs de 30 nm (a,d), 71 nm (b,e) et 87 nm (c,f)

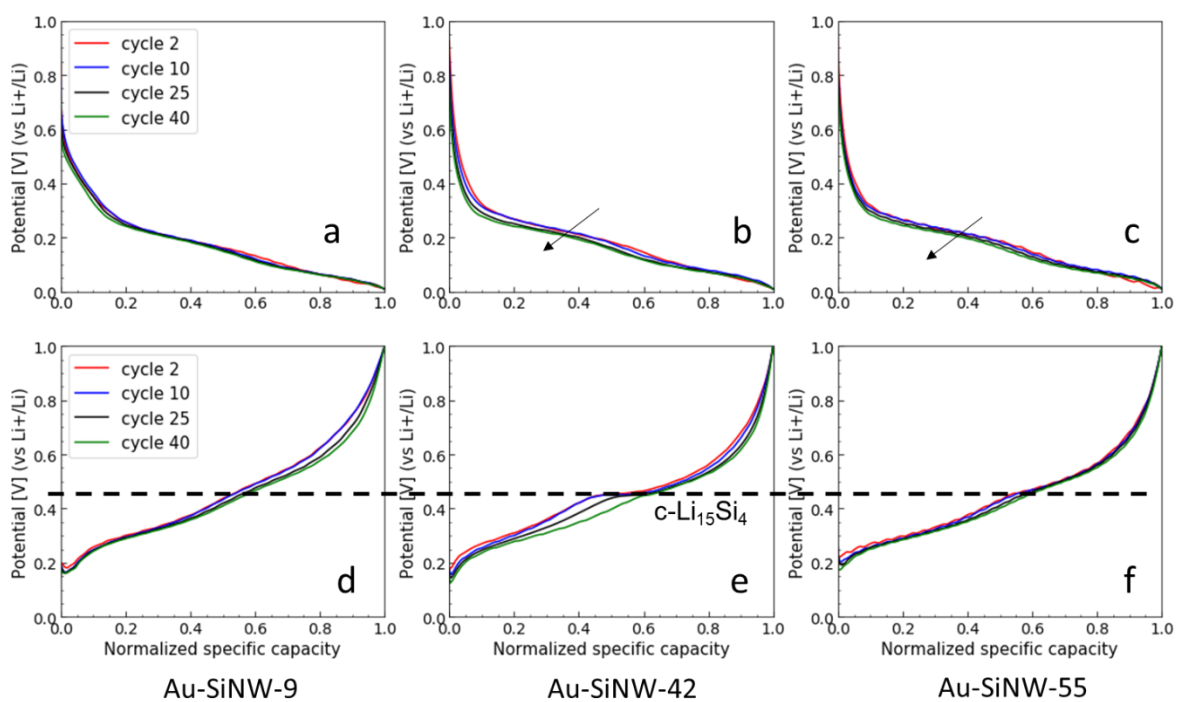


Figure 80. Profils de lithiation (a-b-c) et de délithiation (d-e-f) des SiNWs de 9 nm (a,d), 42 nm (b,e) et 55 nm (c,f)

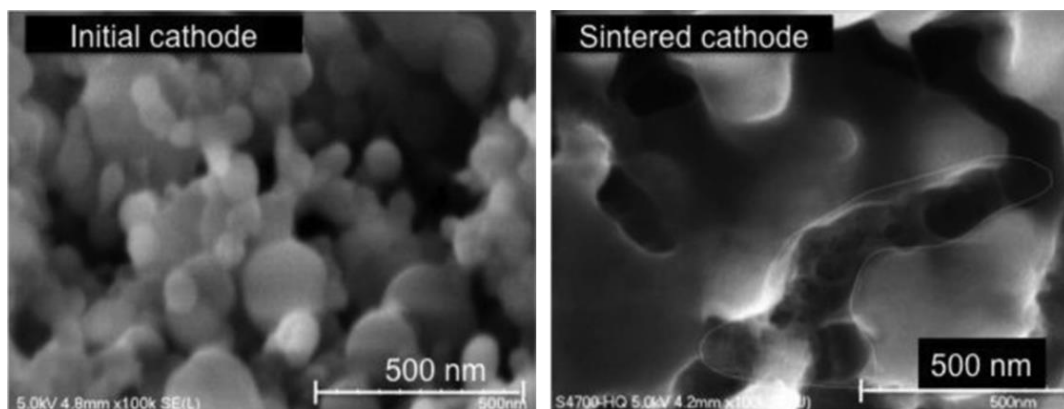


Figure 81. Un exemple de frittage des nanoparticules de silicium après deux cycles, observé par microscope électronique à balayage par P. Hovington et al.²³³

Les profils de délithiation des nanofils et leurs dérivées capacitatives (Figure 83) ne montrent presque pas de plateau à 450 mV, sauf pour les fils de 42 nm. Dans tous les cas, il est beaucoup moins marqué que pour les nanoparticules, indiquant que le silicium reste presque entièrement amorphe pendant la lithiation, et qu'elle est donc moins profonde. Ainsi, la forme du silicium a une importance cruciale sur son mécanisme de lithiation. Le réseau formé par les nanofils de silicium peut aussi subir le frittage au cours de son gonflement, mais le matériau final ressemblera alors plus à une éponge poreuse. En effet les nanofils vont se fritter à leurs points de contact, mais ils restent séparés les uns des autres par des porosités nanométriques. Ce mécanisme est résumé dans la Figure 82.

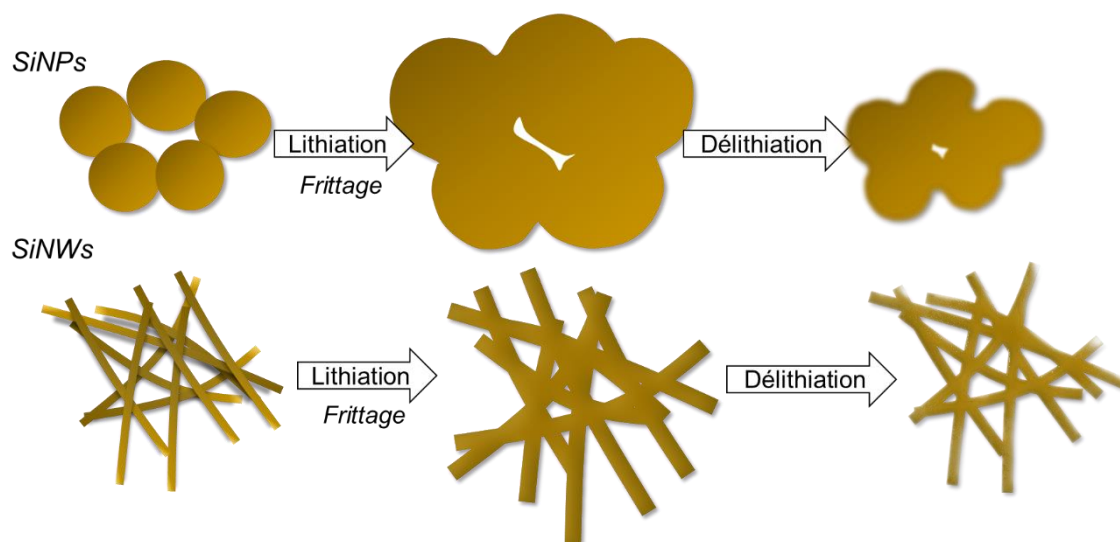


Figure 82. Schéma résumant le mécanisme de frittage pour les SiNPs et celui proposé pour les SiNWs.

M. Schmerling et son équipe ont attribué la chute précoce d'efficacité coulombique à la formation de la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ²²⁹. Afin de vérifier si ces deux facteurs sont corrélés, les dérivées des profils Q vs E sont tracées sur la Figure 83. En lithiation, les mêmes caractéristiques sont observées pour tous les matériaux : au premier cycle, un seul signal entre 120 et 60 mV est associé à la lithiation biphasique du silicium cristallin (1). Pour les autres cycles, deux signaux à 220 mV et 60 mV correspondent à la lithiation du silicium amorphe (2).

En charge, la présence de deux bosses larges vers 300 et 490 mV est caractéristique de la délithiation des phases amorphes de silicium lithié⁵². Elles sont marquées pour les nanofils, plus faibles pour les nanoparticules et évoluent au cours des cycles. Le pic à 0,45V (3) est caractéristique du plateau associé à c-Li₁₅Si₄, et sa hauteur donne une indication sur la quantité de phase cristalline présente²²⁹.

La Figure 84 présente le maximum du pic à 0,45V en fonction du cycle (en noir), ainsi que l'évolution de l'efficacité coulombique (en bleu). Au regard de ces tracés, la disparition de la phase c-Li₁₅Si₄ semble effectivement corrélée à l'augmentation de l'EC. En particulier, l'EC diminue quand c-Li₁₅Si₄ est à son maximum pour toutes les nanoparticules. Les échelles associées à la hauteur du pic sont très différentes entre les nanoparticules et les nanofils ; la phase cristalline est beaucoup moins présente dans les fils, comme précédemment remarqué. Les Au-SiNW-42 subissent une petite diminution de l'EC jusqu'au 18^{ème} cycle, elle aussi corrélée à l'évolution de la phase c-Li₁₅Si₄, comme les nanoparticules. Les Au-SiNW-9 n'ont jamais de plateau à 0,45 V et leur EC ne cesse de croître.

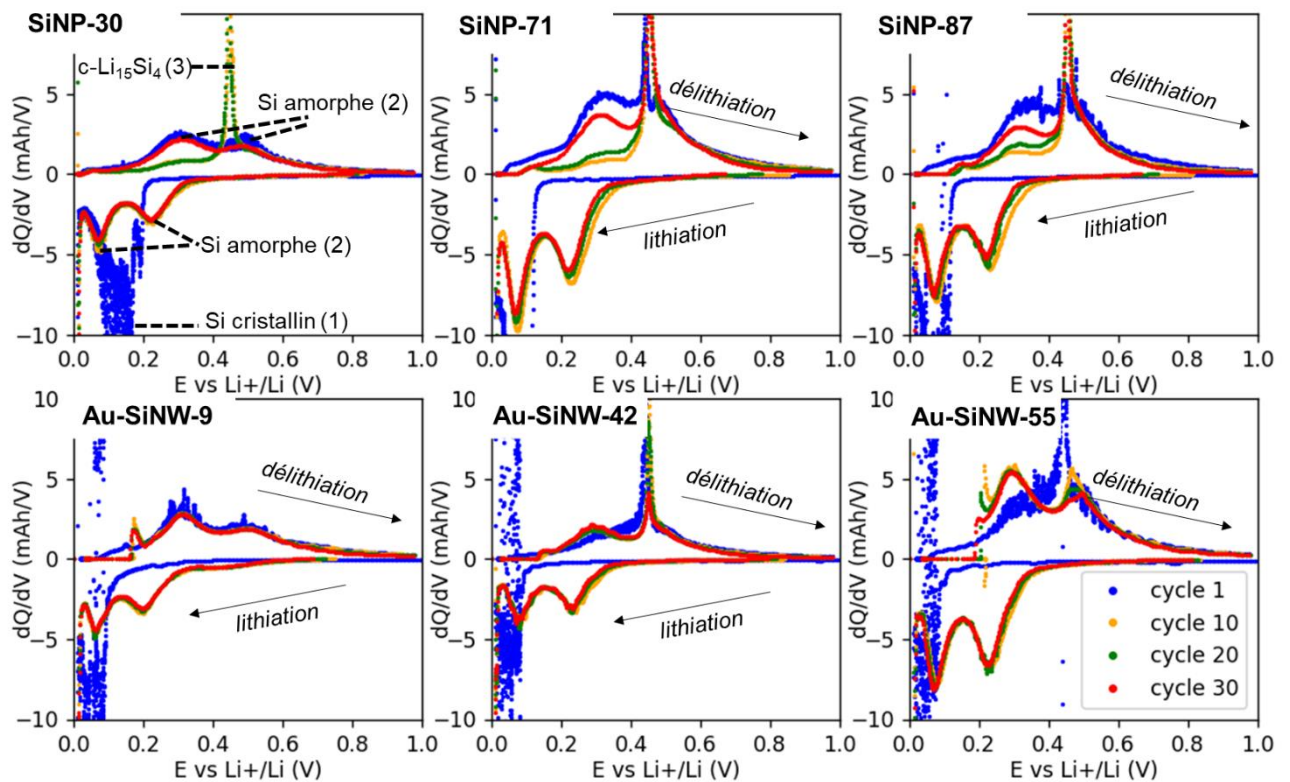


Figure 83. Dérivées de la capacité par rapport au potentiel pour les six échantillons de l'étude.

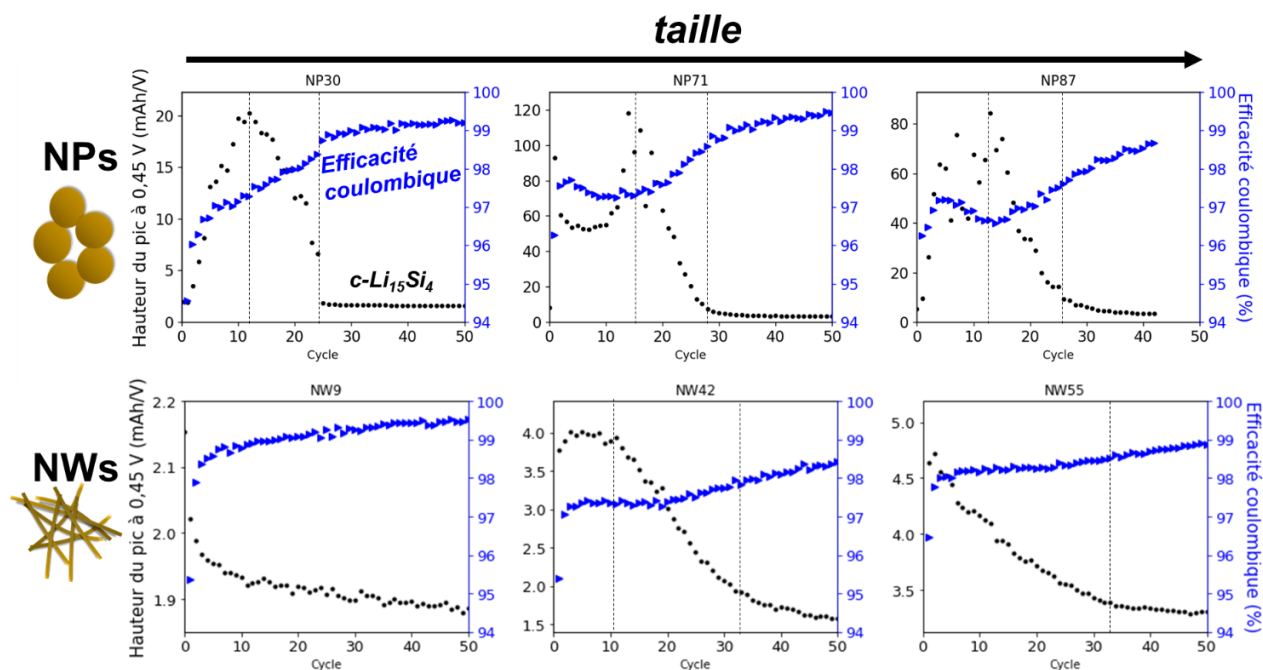


Figure 84. Hauteur du pic de délithiation de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ en fonction du cycle, comparée à l'évolution de l'efficacité coulombique pour les 6 matériaux d'étude.

En résumé, la chute d'efficacité coulombique semble effectivement corrélée à la présence de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$. Quand elle est absente, le matériau présente une meilleure efficacité coulombique. Ce phénomène peut s'expliquer par la haute réactivité de la phase métastable $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$, dont les courants de fuites ont déjà été démontrés^{236,237}. La phase cristalline réagirait alors plus facilement avec l'électrolyte, formant ainsi plus de SEI et entraînant une diminution de l'efficacité coulombique.

La disparition de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ après le 30^{ème} cycle peut s'expliquer de trois façons différentes : (i) une augmentation de la polarisation de sorte que le potentiel de formation de $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ ne soit plus atteint en cyclage^{44,238}, (ii) le silicium se fracture et les résidus sont trop petits pour former la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ ^{219,232} ou (iii) le silicium subit des contraintes mécaniques de plus en plus fortes qui empêchent la phase cristalline de se former^{232,239}. Plusieurs de ces hypothèses peuvent coexister, et varier selon les échantillons. Par exemple, les SiNP-30 subissent une subite chute de rétention de capacité, visible sur les Figure 84 et Figure 85, entre les cycles 26 et 27, exactement au moment où la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ disparaît complètement. C'est le seul échantillon dans lequel elle disparaît subitement, et cela pourrait être corrélé à une pulvérisation des grains de silicium.

Il semble aussi que la capacité diminue plus lentement après la disparition complète de la phase cristalline. Cela se voit particulièrement sur la Figure 85, où la rétention de capacité est représentée. SiNP-71 présente une brisure de pente vers le 30^e cycle, comme la disparition complète de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ (Figure 84). Les nanofils présentent aussi des brisures de pente : Au-SiNW-9 à 25 cycles et Au-SiNW-55 à 15 cycles. Cependant, elles ne sont pas corrélées à la disparition de la phase cristalline et doivent être associées à un autre mécanisme.

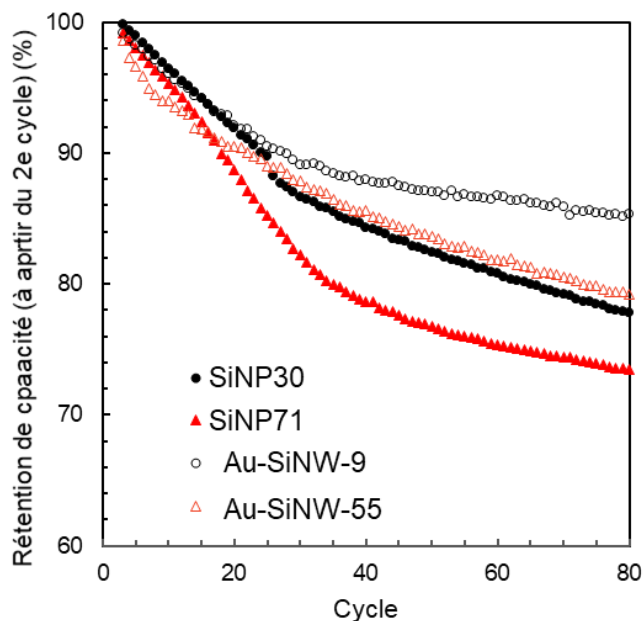


Figure 85. Rétention de capacité pour 4 des matériaux d'étude.

Les dérivées capacitives de la Figure 83 peuvent aussi nous servir à étudier la polarisation, en nous renseignant sur la position des pics. Par exemple, l'étude du maximum du pic de lithiation à 220 mV en fonction du cycle est présentée sur la Figure 86. Pour quasiment tous les matériaux, sa position diminue légèrement vers les bas potentiels au cours des cycles, passant de 230 mV à 220 mV en 50 cycles : la polarisation augmente légèrement. Cela pourrait corroborer la théorie de la disparition de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ par la surtension. En revanche, les Au-SiNW-9 ont un comportement tout à fait différent : d'une part, la polarisation est beaucoup plus importante dès le début des cyclages. D'autre part, le plateau de lithiation va vers des plus hauts potentiels, et la polarisation diminue au court des cyclages. Ces résultats sont à nuancer car en configuration de demi-pile, la polarisation peut être une conséquence de l'état de surface du lithium. Néanmoins, la forte différence observée sur SiNW-9 est reproductible sur d'autres échantillons.

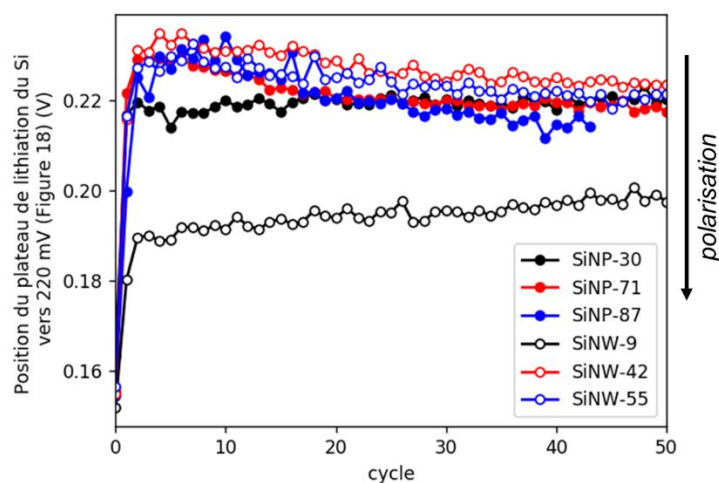


Figure 86. Position du pseudo-plateau de lithiation vers 220 mV, en fonction du cycle.

En conclusion, les Au-SiNW-9 présentent les meilleures caractéristiques de stabilité avec une efficacité coulombique excellente et une polarisation qui diminue au cours des cycles. Ils gardent cependant une faible première efficacité coulombique, associée à leur grande surface spécifique. La morphologie des fils leur garantit une meilleure stabilité que les nanoparticules, grâce notamment à l'inhibition de la formation de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$. Cependant, leur rigidité et la présence d'agglomérats ne permettent pas une bonne dispersion. Les nanoparticules montrent une meilleure capacité spécifique, probablement associée à une meilleure percolation avec le noir de carbone, mais aussi à la présence de $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ qui est la preuve d'une lithiation complète.

IV. Nanofils catalysés par l'or et par l'étain

Les nanofils de silicium sont historiquement catalysés par des nanoparticules d'or. Dans le chapitre 2, j'ai montré que la catalyse par des nanoparticules d'étain fonctionne aussi très bien. Les particules métalliques ne sont pas retirées à la fin de la synthèse, car ce procédé nécessite l'utilisation d'acides forts²⁴⁰ et rajoute des étapes de traitement. Elles seront donc nécessairement présentes dans le matériau final et interagiront avec les autres composants de la batterie. Ici, nous nous poserons la question de leur impact sur le cyclage d'une électrode de SiNWs. De plus, la morphologie des nanofils dépend du catalyseur utilisé : quel impact cela aura-t-il sur les processus électrochimiques de l'électrode ? Dans cette partie, les capacités spécifiques sont données par rapport à la masse de SiNWs.

IV.1. Matériaux étudiés

Pour cette étude, quatre échantillons sont comparés : deux sont issus de l'étude précédente et sont des nanofils de 9 et 55 nm catalysés par des nanoparticules d'or, respectivement Au-SiNW-9 et Au-SiNW-55. Ils sont comparés à des nanofils catalysés par SnS (SnS-SiNW-33) et SnO₂ (SnO₂-SiNW-25), qui ont des diamètres moyens de 33 et 25 nm, respectivement. La Figure 87 présente les images MEB des quatre échantillons. Les Sn-SiNWs ont une morphologie différente des Au-SiNWs : les fils sont tordus, et ont une distribution de diamètres importante. Qu'ils soient catalysés par SnS ou SnO₂, peu de différences sont constatées ; les petits SiNWs observés sur l'image MEB du SnO₂ le sont aussi sur les SnS-SiNWs. Les diamètres de ces fils sont centrés sur 30 nm avec une grande dispersion allant de 10 à 100 nm. La comparaison à des Au-SiNWs de deux diamètres différentes va nous permettre d'étudier l'impact de la morphologie et de la présence d'étain.

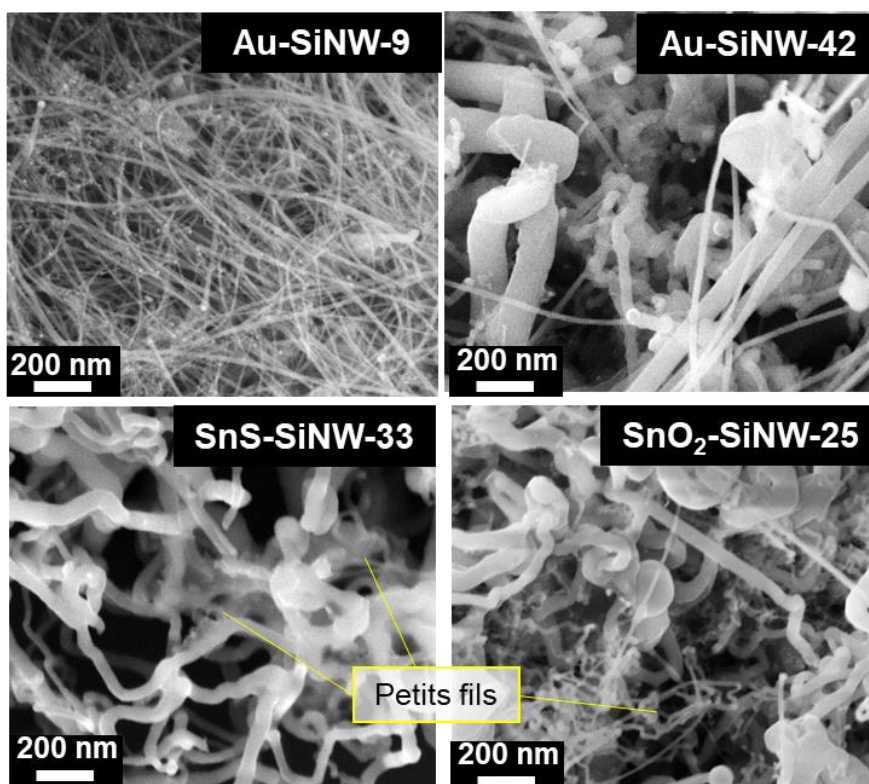


Figure 87. Images MEB des quatre échantillons de SiNWs.

Les formulations et les tests électrochimiques de ces échantillons sont réalisés comme précédemment, avec 50% de SiNWs, 25% de CMC et 25% de noir de carbone, en masse, en demi-pile. Les cyclages sont effectués à C/20 pour le cycle de formation, puis à C/5. Les grammages de chaque électrode sont résumés dans le Tableau 12.

Echantillon	Grammage (mg _{SiNW} / cm ²)
Au-SiNW-9	0,32
Au-SiNW-42	0,27
SnS-SiNW-33	0,60
SnO ₂ -SiNW-25	0,57

Tableau 12. Grammages des quatre électrodes de SiNWs

IV.2. Electrochimie

La Figure 88 présente les cyclages des quatre matériaux en termes de capacité spécifique (a) et d'efficacité coulombique (b). Les capacités spécifiques sont très stables pour les petits Au-SiNWs et les SnO₂-SiNWs. Les capacités théoriques ne sont pas atteintes ; la dispersion ne semble pas meilleure pour les Sn-SiNWs, même si leur morphologie forme des grains moins compacts.

Les Au-SiNWs de 9 nm montrent la meilleure efficacité coulombique, comme précédemment. Les trois autres échantillons ont le même profil d'efficacité coulombique que

celui discuté dans la partie précédente et lié à la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$. Ce comportement est donc très probablement lié au diamètre des fils et non à la présence d'étain. Les premières efficacités coulombiques présentées dans le Tableau 13 sont également corrélées aux diamètres moyens des nanofils.

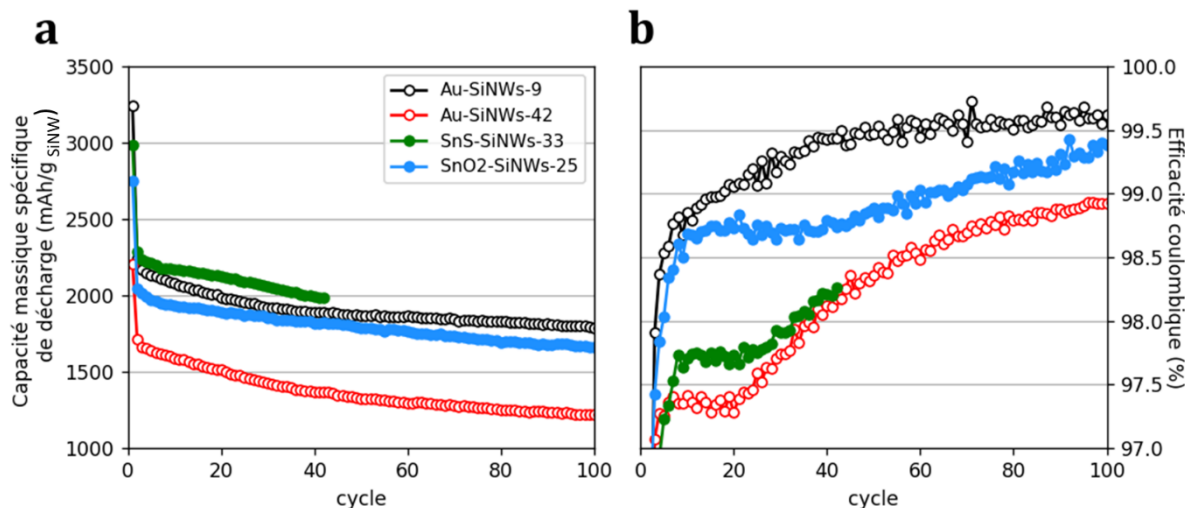


Figure 88. Cyclage galvanostatique des quatre échantillons. (a) capacité spécifique et (b) efficacité coulombique en fonction du cycle

Echantillon	Diamètre moyen (nm)	1 ^{ère} efficacité coulombique (%)
Au-SiNW-9	9 ± 3	62 ± 5
Au-SiNW-42	42 ± 18	78 ± 2
SnS-SiNW	33 ± 12	75 ± 1
SnO₂-SiNW	25 ± 14	75 ± 1

Tableau 13. Diamètres moyens et premières efficacités coulombiques des quatre échantillons de SiNWs.

Les dérivées capacitives pour les quatre matériaux, présentées sur la Figure 89, montrent certaines tendances :

- Au premier cycle, en bleu, la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ est présente pour les trois gros nanofils (Au55, SnS et SnO₂), comme le montre le pic à 0,45 V en charge.
- Toujours au premier cycle, pour les fils contenant de l'étain, plusieurs petits pics apparaissent vers 0,6, 0,7 et 0,8 V. L'étain se lithie vers 0,6 V²⁴¹, et les autres pics semblent aussi y être liés. Ils disparaissent aux cycles suivants, soit parce que l'étain ne cycle plus, soit parce que son signal, faible, est confondu dans les autres. Comme le cyclage est plus rapide, la résolution est plus faible.
- Pour les échantillons à l'or, il y a un pic vers 0,2 V en délithiation, qui pourrait correspondre à la lithiation de l'or ou à une réaction parasite liée à l'or.
- La présence de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ diminue progressivement au cours des cycles pour les trois matériaux de plus gros diamètres : Au-SiNW-42, SnS-SiNW et SnO₂-SiNW.

- Les autres caractéristiques sont similaires pour tous les matériaux : en lithiation, deux pics larges à 0,22 V et 0,06 V sont caractéristiques d'une lithiation de phase amorphe ; le premier correspond à l'entrée du lithium dans une zone dominée par le silicium, tandis que le second correspond à son entrée dans une zone dominée par le lithium⁵².
- La délithiation présente également deux bosses à 280 et 470 mV caractéristiques de mécanismes similaires en lithiation.
- Les profils de Au-SiNW-42, SnS-SiNW et SnO₂-SiNW sont similaires.
- Au cours des cycles, on observe que les pics caractéristiques du silicium se déplacent légèrement. Leurs positions nous renseignant sur la polarisation, elles sont tracées sur la Figure 90 et discutées dans le paragraphe ci-dessous.

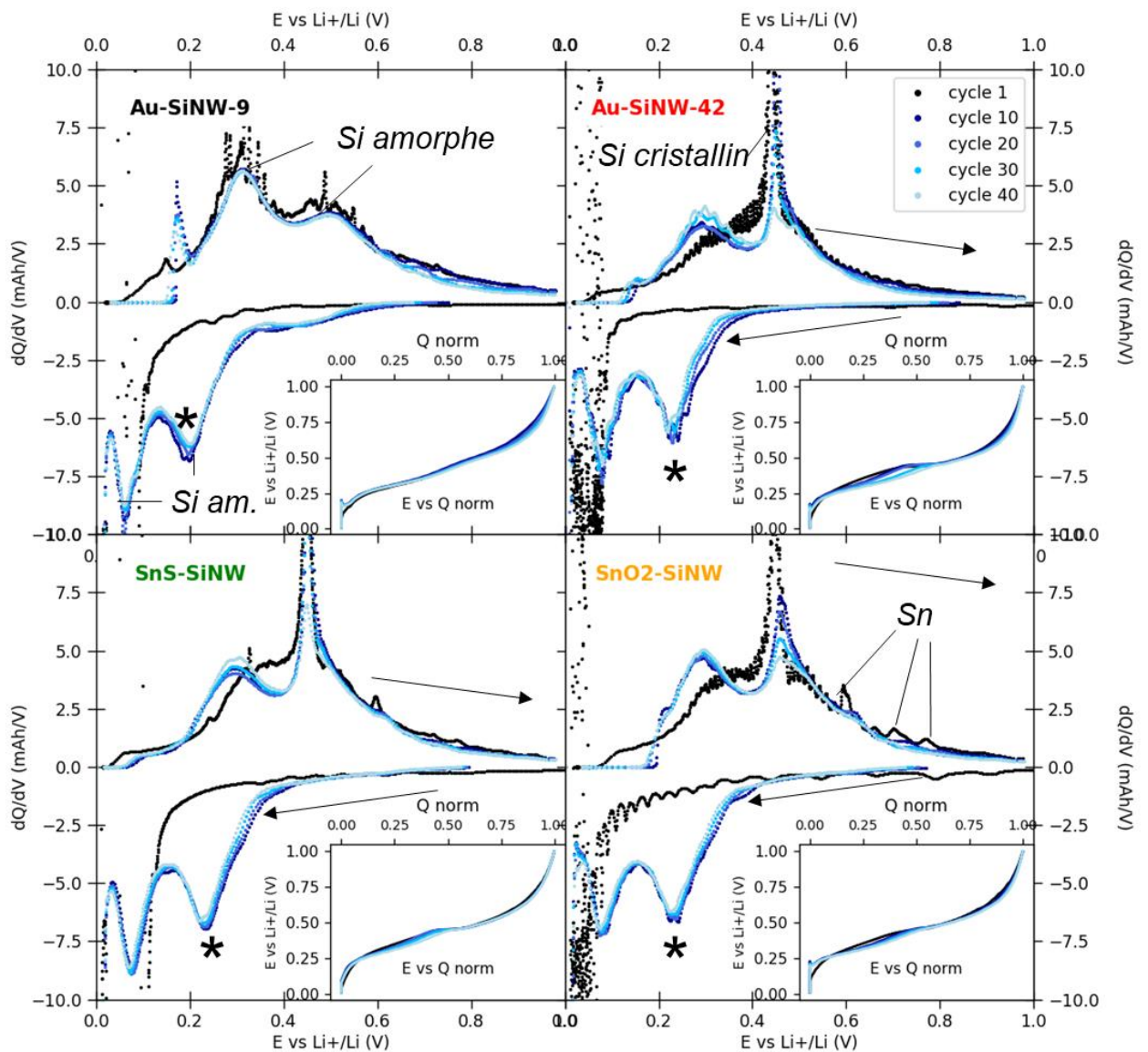


Figure 89. Dérivées capacitives et profils de potentiels (encarts) des quatre échantillons.* indique le pic de lithiation du Si amorphe vers 220 mV qui est étudié sur la Figure 90.

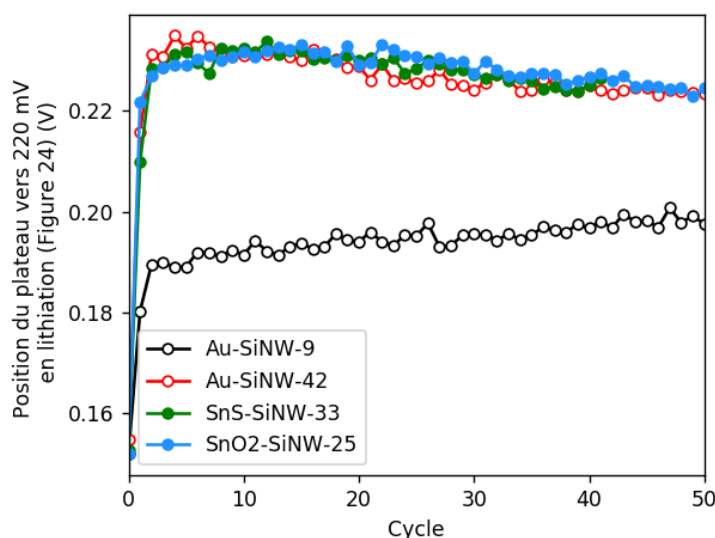


Figure 90. Position du premier pseudo-plateau de lithiation en fonction du cycle pour les quatre échantillons.

Ainsi, le pic de lithiation du silicium vers 220 mV (*) est étudié sur la Figure 90, où la valeur de potentiel associée à son maximum est tracée en fonction du cycle. Comme précédemment, les Au-SiNWs de 9 nm ont un comportement différent des nanofils plus gros. Tous les autres SiNWs ont un comportement quasiment identique : une augmentation de la polarisation au fur et à mesure des cycles.

En conclusion, peu de différences sont observées entre les Au-SiNWs-42, les SnS-SiNWs et les SnO₂-SiNWs. Ceci suggère que le diamètre a plus d'importance que la présence d'or ou d'étain. L'étain participe à la lithiation, au moins au premier cycle, mais celle-ci reste limitée (16% en masse, soit 5% de la capacité massique). C'est une bonne nouvelle : le coût de fabrication est réduit grâce à l'utilisation d'étain, et les bonnes performances électrochimiques des SiNWs sont gardées. Cependant, le diamètre des fils reste important, et il faudrait réussir à le diminuer pour obtenir des performances plus stables. Les différences entre les SnO₂-SiNWs et les SnS-SiNWs seront étudiées plus en détail dans le chapitre sur les matériaux composites.

V. Conclusions du chapitre

Les nanofils de silicium en poudre sont des matériaux intéressants pour les batteries lithium-ion. Leur forme leur donne un avantage par rapport aux nanoparticules, car elle permet de limiter la formation de la phase c-Li₁₅Si₄ dans les mêmes conditions de cyclage, résultant en une meilleure rétention de capacité. Un diamètre petit favorise une bonne rétention de capacité et une haute efficacité coulombique, sauf au premier cycle. Les SiNWs de plus gros diamètres présentent une moins bonne rétention de capacité, mais leur polarisation est aussi plus faible. Les effets constatés sont peut-être aussi dus aux changements de morphologie observés entre les petits fils et ceux plus gros. Entre les fils catalysés à l'or et à l'étain, les plus grosses différences observées sont attribuées au changement de diamètre et non au catalyseur.

Cependant, la capacité théorique n'est pas atteinte, probablement car les nanofils de silicium s'agglomèrent en boules similaires à des pelotes de fil de fer. La rigidité de ces pelotes empêcherait un broyage efficace, et la percolation électronique (et possiblement ionique) du silicium avec pourrait ne pas être assurée. De plus, le silicium souffre de sa faible conductivité électrique de semi-conducteur. L'idéal sera d'associer les SiNWs avec un composé conducteur, comme le graphite. Le prochain chapitre présentera une nouvelle manière de synthétiser des matériaux composites de ce type.

Chapitre 4

**Nanofils de silicium synthétisés sur
graphite : un composite à haute densité
d'énergie pour le Li-ion**

Le silicium est un matériau d'anode. En face, les matériaux de cathode ont des capacités spécifiques de l'ordre de 140-200 mAh/g : c'est quinze fois moins que le silicium. L'augmentation de la capacité de l'anode doit donc se faire de manière raisonnée, et contribuera surtout à réduire la masse de l'électrode. Yim *et al.* ont fait le calcul et montrent un amélioration

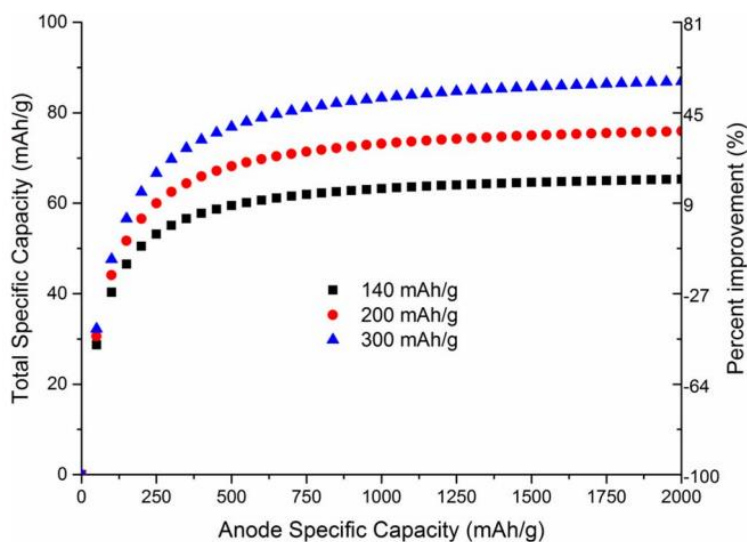


Figure 91. Evolution de la capacité spécifique totale de la cellule électrochimique en fonction de la capacité de l'anode, pour une capacité de cathode donnée⁸⁴

de la capacité spécifique totale de la cellule pour des capacités spécifiques d'anode allant jusqu'à 1000 mAh/g⁸⁴ (Figure 91). Au-delà, le gain de masse ne permet pas d'améliorer la capacité totale de la batterie. Il n'est donc pas nécessaire d'utiliser du silicium pur à l'anode, il peut être mélangé avec un autre matériau pour améliorer ses performances.

Le graphite est largement utilisé à l'anode, grâce à sa grande stabilité électrochimique. Les ions lithium s'insèrent réversiblement entre ses feuillets. Sa première efficacité coulombique est supérieure à 90%, et les suivantes évoluent en une dizaine de cycles au-delà de 99,98%²⁴². Mais sa capacité spécifique reste limitée à 372 mAh/g. Mélanger le graphite avec du silicium nanostructuré s'avère, en conséquence, intéressant. D'une part, la capacité spécifique globale en est augmentée ; d'autre part, le graphite amènera de la stabilité au silicium^{243,244}. Il agit comme un tampon mécanique et mitige les déformations induites par le silicium, et contribue à augmenter la conductivité électronique.

Le chapitre précédent a montré que les nanofils de silicium sont difficiles à disperser au sein de l'électrode, résultant en une capacité spécifique diminuée. Ces nanofils étaient synthétisés sur un support sacrificiel de chlorure de sodium. Remplacer ce support par du graphite permet de synthétiser des composites nanofils de silicium – graphite en une seule étape. La voie de synthèse en est en plus simplifiée, car l'étape de lavage à l'eau, nécessaire à la dissolution du sel, n'est plus utile. Le composite résultant devrait résoudre les problèmes de dispersion des nanofils de silicium, qui seront alors tous connectés à des grains de graphite, mais également stabiliser les (dé)lithiations du silicium.

Ce chapitre présentera les méthodes de synthèse et les performances de ce matériau. Il s'intéressera également à l'optimiser, grâce à la synthèse, afin d'en faire un matériau optimisé pour le lithium-ion. Les travaux présentés ici sont issus d'une collaboration avec le Dr

Saravanan Karuppiah, dont une partie a été publiée en 2020²⁴⁵. Ce chapitre présente deux matériaux : le premier contient des nanofils catalysés avec des nanoparticules d'or, et le second, catalysés avec de l'étain.

I. Matériel et méthodes

I.1. Synthèse des composites

La synthèse des matériaux composites est quasiment identique à celles des nanofils seuls, à l'exception que les nanoparticules de catalyseur sont déposées sur des grains de graphite (SLP 30, TIMREX Imerys) à la place des grains de NaCl. En bref, les nanoparticules d'or et de SnS, en suspension dans le chloroforme, sont ajoutées en quantité souhaitées à un mélange d'hexane et d'isooctane (10:1v:v). La solution est ensuite versée sur 800 mg de graphite dans un mortier chaud et broyées jusqu'à évaporation des solvants, avant d'être séchée à 80°C sur une plaque chauffante pendant 30 minutes. Les particules de SnO₂, en suspension dans l'eau à 15 mas% (Alfa Aesar), sont mélangées en quantité désirée à 10 mL d'éthanol puis déposées sur le graphite par le même procédé. Le réacteur de 150 cm³ est ensuite rempli avec 12 mL de diphenylsilane (ou un mélange de phénylsilane/diphénylsilane) et la poudre de graphite/catalyseur dans un creuset. L'enceinte du réacteur est mise sous vide (50 mbar) après avoir été rincée avec de l'Argon, puis le réacteur est chauffé par induction entre 350 et 440°C entre 1h et 6h, selon les conditions de croissance. Après refroidissement, la poudre composite catalyseur-SiNWs-Graphite est lavée avec du dichlorométhane (typiquement 600 mL), de l'éthanol (100 mL), et de l'acétone (100 mL), afin de dissoudre les sous-produits. Certaines synthèses peuvent nécessiter des lavages plus importants si les sous-produits se sont trop incrustés dans la poudre, ou si la chauffe prolongée a formé des sous-produits difficilement solubles. La poudre composite est finalement séchée 1h à 80°C. Méthodes électrochimiques

Les tests électrochimiques présentés dans cette partie sont effectués dans des conditions similaires au chapitre 3. Les nanofils en poudre sont formulés dans l'eau à 50 mas% avec 25 mas% de CMC (MW 250 kg/mol, DS :0,7, Sigma Aldrich, préalablement dissous dans l'eau à 3 mas%) et 25 mas% de noir de carbone (Super P C65 Imerys). Les composites sont formulés à 80 mas% avec 10 mas% de CMC et 10 mas% de noir de carbone, le tout dans l'eau. Après enduction, les électrodes sont séchées 24h à 70°C puis découpées et séchées sous vide, 48h à 80°C.

Les électrodes sont montées dans des piles bouton face au lithium, dans les mêmes conditions que celles décrites dans le chapitre 3.

Les tests de cyclage galvanostatique (CC-CV) sont ensuite effectués à C/5, avec le premier cycle à C/20 et une étape à potentiel constant en fin de lithiation, à 10 mV. Les protocoles de test en puissance sont donnés en Annexe I.

II. Synthèse et design des composites

II.1. Nanofils catalysés à l'or

La synthèse présentée dans le chapitre 2 a l'avantage d'être modulable. Ici, les nanofils de silicium sont synthétisés directement sur des grains de graphite, comme schématisé sur la Figure 92. Les nanoparticules d'or (1-2 nm) sont déposées sur le graphite, et la poudre résultante est placée dans le réacteur sous Argon, avec du diphénylsilane, puis chauffée à 430°C pendant 1 heure.

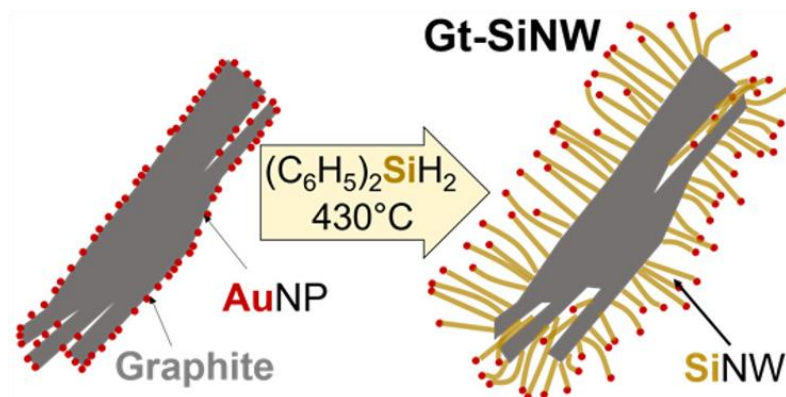


Figure 92. Représentation schématique du processus de synthèse du composite « Au-SiNWs-Gt » : nanofils de silicium catalysés à l'or et synthétisés sur du graphite.

Afin d'obtenir une capacité spécifique de 1000 mAh/g, la proportion de silicium dans le matériau final doit être de 20 mas%. Comme les nanofils contiennent 78 mas% de silicium (voir chapitre 3), ils devront représenter 25 mas% de la masse de matériau actif.

Le ratio molaire entre or et silicium est adapté pour parvenir à cet objectif : en début de réaction, la quantité d'or est réduite à 0,3 mol% par rapport au silicium. Les composites sont obtenus avec des rendements de conversion du Si en SiNW de 25% en moyenne, et sont présentés sur la Figure 92 en imagerie électronique. Les grains de graphite sont recouverts de nanofils de silicium de manière homogène (Figure 93-a), avec un diamètre constant comme lorsqu'ils sont synthétisés sur NaCl (Figure 93-b). Ils sont cristallins comme l'indique l'imagerie MET (Figure 93-c), et ont chacun une nanoparticule d'or à leur bout, visible en noir sur la Figure 93-d.

Contrairement à la synthèse sur NaCl, cette méthode ne nécessite pas de lavage à l'eau ; en conséquence, les fils n'ont quasiment pas de couche d'oxyde, comme en atteste l'XPS centré sur Si 2p sur la Figure 94. Ceci pourrait aussi être lié à la présence d'une couche native de phényles à la surface des nanofils de silicium, comme discuté dans le chapitre 2. De même, le spectre XPS du C 1s ne montre pas de pic associé à C-O, mais seulement celui du carbone aromatique ainsi que celui du C-Si associé aux phényles en surface.

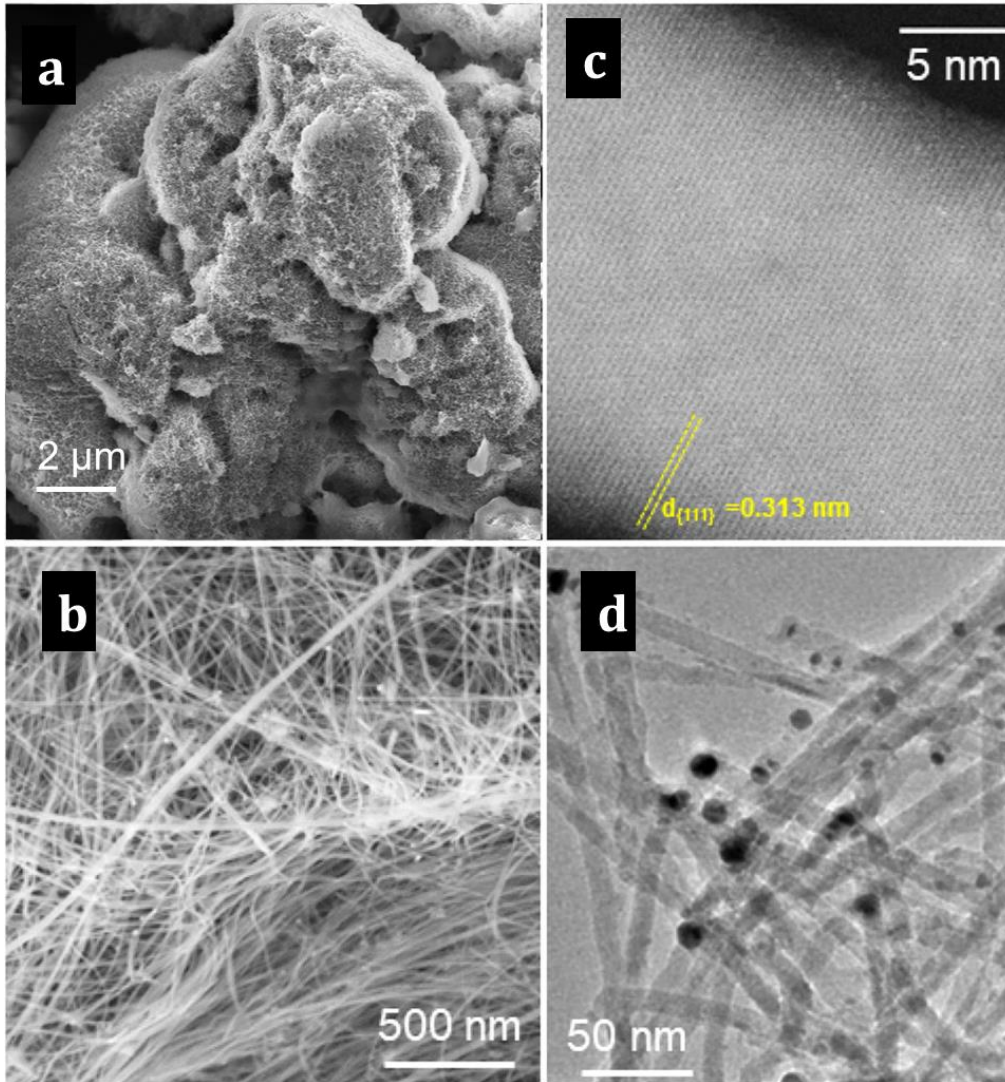


Figure 93. Images MEB (a-b) et MET (c-d) des Au-SiNWs-Gt

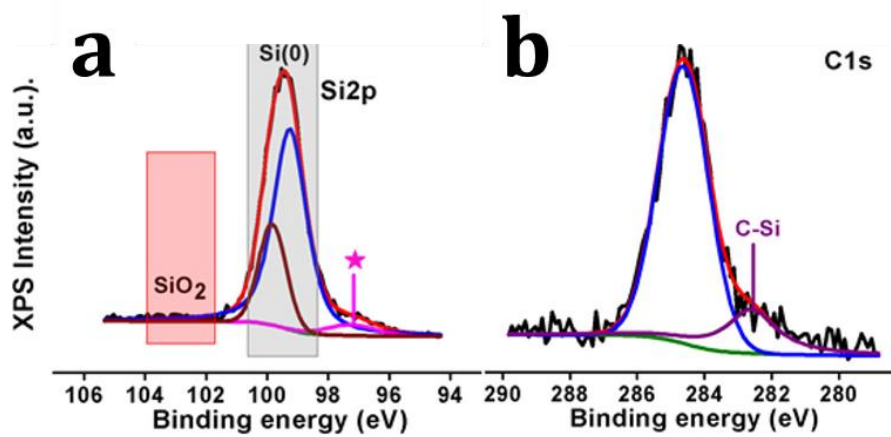


Figure 94. Spectres XPS déconvolués des nanofils de silicium, centrés sur (a) Si2p et (b) C1s. (*) est attribué à un signal plasmonique de Au4f, dont le signal est centré sur 86 eV.

II.2. Nanofils catalysés à l'étain

Les composites présentés ci-dessus sont catalysés avec des nanoparticules d'or. L'or utilisé dans la synthèse des nanofils de silicium reste présent dans le matériau final, et donc dans l'accumulateur électrochimique. Le coût du matériau en est fortement impacté. Il est possible de les enlever par des procédés de gravures chimiques, mais ceux-ci rajoutent des étapes avec des acides forts et ne sont pas souhaitables pour une production en masse²⁴⁰.

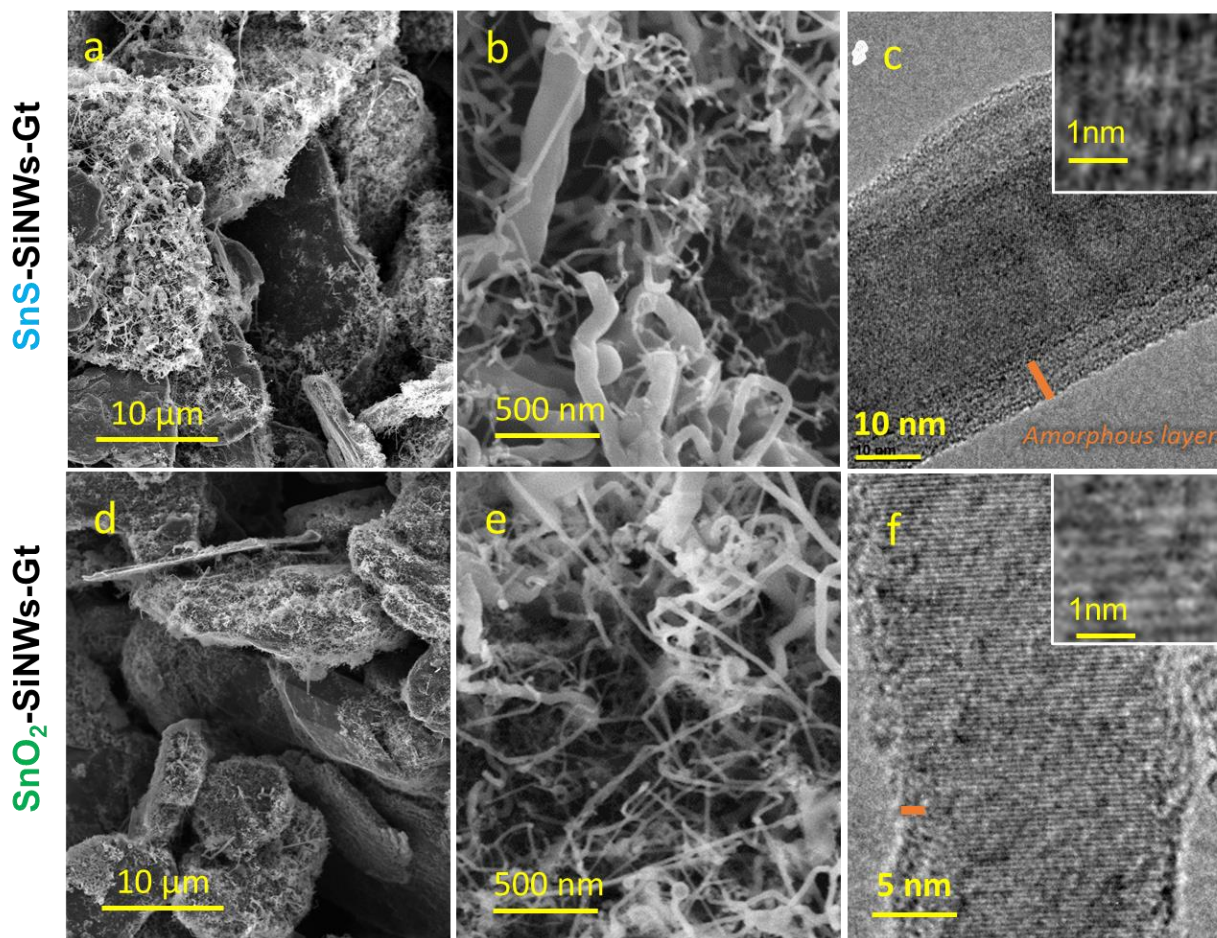
L'étain peut remplacer efficacement l'or pour les croissances de nanofils de silicium, comme montré dans le chapitre 2. Les croissances catalysées par l'étain fonctionnent bien sur le sel ; qu'en est-il sur un support de graphite ?

II.2.a- Influence du catalyseur à l'étain : soufré ou oxydé

Les particules d'étain étant pyrophoriques, elles ne peuvent être utilisées telles quelles comme catalyseur de croissance. Comme dans le chapitre 2, la croissance des nanofils de silicium est réalisée avec deux substituts : des nanoparticules de sulfure d'étain (SnS NPs) de 8 nm et des particules d'oxyde d'étain (SnO₂) de granulométries variables (10-200 nm). Les SnS NPs sont des nanoparticules synthétisées au laboratoire¹⁹¹, tandis que les particules de SnO₂ sont commerciales. Des images de microscopie électronique sont données dans le chapitre 2 (Figure 65).

Les nanofils synthétisés sur du graphite avec les deux catalyseurs sont présentés sur la Figure 95. Dans les deux cas, les grains de graphite sont recouverts de nanofils de silicium de manière homogène (Figure 95-a et d). Contrairement aux fils catalysés par des nanoparticules d'or, la morphologie de ces fils est tortueuse (Figure 95-b et e). Ceci est la conséquence d'une croissance instable, et de la tension de surface du catalyseur^{246,135}. Les images de microscopie électronique à transmission sur la Figure 95-c et f révèlent une couche d'amorphe plus épaisse pour les fils catalysés avec SnS.

Le Tableau 14 présente les caractérisations des compositions chimiques des composites. Deux méthodes sont comparées : la pesée des matériaux, avant et après synthèse, dans la partie gauche du tableau, et l'analyse EDX de pastilles pressées de composites. Des écarts de 25% sont constatés entre les deux mesures ; le silicium constitue entre 12 et 37 mas% du composite final. La plus grande incertitude provient de la mesure par pesée, qui ne prend pas en compte les pertes de masses lors des étapes de préparation et de lavage du matériau. L'analyse EDX a été optimisée pour la mesure quantitative de l'oxygène et du carbone, et donne un résultat plus fiable.


 Figure 95. Images MEB et MET des SnS- et SnO₂-SiNWs-Gt

Dans les deux échantillons, les taux de carbones sont très proches (60 mas% environ avec la mesure EDX), le silicium constitue environ 35 mas% du composite, et l'oxygène varie du simple au triple entre la catalyse avec SnS et SnO₂. Ce surplus d'oxygène peut provenir du SnO₂ non réagi, mis en évidence par l'analyse DRX dans le chapitre 2 (Figure 69). Le calcul en pourcentage atomique donne $0,31 \pm 0,04$ mol% d'étain et $2,7 \pm 0,4$ amol% d'oxygène dans les SnO₂-SiNWs-Gt : si tout l'oxygène était présent dans du SnO₂, il y en aurait le double de la quantité d'étain, soit 0,6%. Même en prenant en compte les incertitudes élevées, le compte n'y est pas, impliquant que l'oxygène est forcément ailleurs, sur le graphite ou dans les nanofils de silicium.

Catalyseur	Pesée			EDX			
	Si %	Sn %	Gt %	Si %	Sn %	C %	O %
SnS	12	4	84	37 ± 4	$1,7 \pm 0,8$	60 ± 2	$0,9 \pm 0,3$
SnO ₂	22	4	74	34 ± 8	$2,4 \pm 0,4$	61 ± 4	$2,8 \pm 0,4$

Tableau 14. Pourcentages massiques des constituants de SiNWs-Gt catalysés avec SnS et SnO₂, mesurés par pesée avant la synthèse puis par EDX sur une pastille de composite (moyenne sur 17 points de mesure). L'EDX est réalisée sous 5 kV avec des échantillons calibrés de chaque élément, afin de permettre une analyse quantitative des taux d'oxygène et de carbone.

Peu de différences morphologiques sont observées, que les fils soient catalysés avec de l'oxyde ou du sulfure d'étain, comme dans le chapitre 2 avec la synthèse sur NaCl. La principale différence est chimique : les fils catalysés avec SnO₂ contiennent, comme attendu, plus d'oxygène que ceux catalysés avec SnS.

II.2.b- Contrôle du rendement et du diamètre des fils : cas de la catalyse avec SnO₂

Ajout de phénylsilane et de nanoparticules d'or

En moyenne, les taux de conversion du Si en SiNW avec le catalyseur à l'étain sont moins bons qu'avec l'or : 25% en moyenne avec l'or contre 11% avec l'étain sans additif, sur graphite. Deux effets participent à cette diminution : d'une part, la température de croissance diminuée ne favorise pas la transformation du diphénylsilane en silane. D'autre part, l'eutectique Sn-Si contient très peu de silicium (<1% atomique) ; la croissance des fils de silicium en est forcément ralentie^{135,154}.

Afin de l'augmenter, une stratégie déjà appliquée dans le chapitre 2 consistait à utiliser un mélange de phénylsilane et de diphénylsilane. Le premier étant plus léger et plus réactif, sa dissociation sera plus aisée même à basse température, et il produit plus de sous-produits (polymères). Dans ce chapitre, une autre stratégie a été étudiée : l'ajout de nanoparticules d'or dans le réacteur, sur une poudre de NaCl. Le chapitre 2 a mis en évidence des différences de mécanismes de décomposition du diphénylsilane entre la catalyse à l'or et celle à l'étain ; l'hypothèse est avancée que l'or, en plus d'être l'agent de la croissance des nanofils de silicium, agit aussi comme catalyseur de la décomposition du diphénylsilane. Dans la littérature, il a été montré que l'or est un catalyseur de choix vis-à-vis des silanes, même à température ambiante, pour des réactions d'oxydation en silanol²¹² ou encore de formation de liaisons Si-C²¹³. Ainsi, son absence dans le réacteur pourrait diminuer la pression partielle de SiH₄ et donc le rendement.

Le Tableau 15 présente les taux de conversion du silicium obtenus avec ces différentes stratégies de synthèse. Il met en avant les effets bénéfiques de l'ajout d'or et de phénylsilane ; tous deux permettent d'augmenter le taux de conversion du Si en SiNWs. Cependant, un mélange des deux stratégies ne permet pas de l'améliorer encore. La présence d'or dans le réacteur a un effet secondaire : il y a compétition entre la catalyse de croissance à l'or et à l'étain. Des nanofils de silicium vont également croître avec les nanoparticules d'or, diminuant la quantité de nanofils de silicium synthétisés avec l'étain.

Conditions de synthèse	100% DPS	100% DPS, Au	70% DPS, 30% MPS	70% DPS, 30% MPS, Au
Taux de conversion Si	7 %	13 %	15 %	13 %
Diamètres (MEB)	16 ± 10 nm	16 ± 7 nm	14 ± 10 nm	17 ± 12 nm

Tableau 15. Taux de conversion du Si et diamètres moyens des nanofils de silicium selon différentes stratégies de synthèse (catalyseur : 50 mg de SnO₂)

Les diamètres moyens calculés statistiquement grâce à l'imagerie MEB sont également présentés dans le Tableau 15. L'ajout de phénylsilane ou de nanoparticules d'or dans le réacteur n'a pas d'influence significative sur ce paramètre.

Quantité d'étain catalyseur

La quantité de catalyseur à utiliser est à optimiser pour améliorer le taux de conversion du Si. La croissance est réalisée avec plusieurs taux de dioxyde d'étain, et les taux de conversion du silicium en SiNW sont présentés dans la Figure 96-a. Il apparaît qu'il peut être augmenté jusque 31% avec un ratio atomique Sn/Si de 1,5%. Au-delà, le rendement n'est pas amélioré.

De manière plus inattendue, le ratio atomique Sn/Si a une forte influence sur le diamètre moyen des nanofils de silicium, comme le montre la Figure 96-b ; celui-ci augmente avec le ratio Sn/Si. Au maximum, un diamètre de 37 nm est atteint avec 2% d'étain par rapport au silicium.

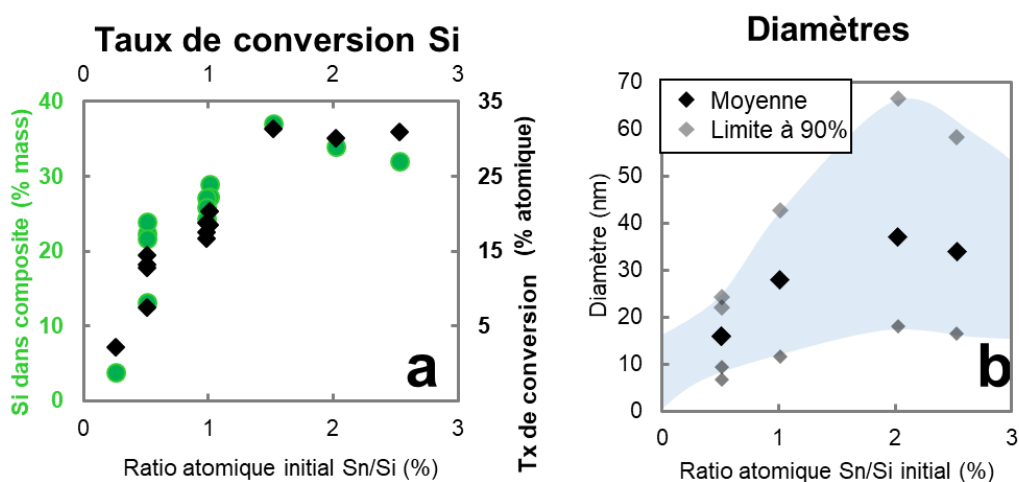


Figure 96. Influence du ratio Sn/Si sur (a) le taux de conversion du silicium et le pourcentage de Si dans le matériau final et (b) le diamètre des fils.

L'observation des images MEB des nanofils catalysés à l'étain donne un indice sur l'origine de cet effet. La Figure 97-a montre un fil de diamètre modéré qui, après un virage, a un diamètre augmenté. L'image b met en évidence la présence de nœuds de silicium pour une

croissance avec SnS ; le cercle rouge montre une étoile d'où partent au moins cinq fils. Les zones entourées montrent des nanofils qui rejoignent la croissance d'un autre, et l'alimentent pour augmenter son diamètre. Ainsi, ces fils ne croissent pas tout droit jusqu'à atteindre leur taille maximale. Au contraire, si au cours de leur croissance, ils se rencontrent, ils peuvent fusionner, soit pour faire des nœuds, soit des fils de plus gros diamètre. Cela explique pourquoi, lorsque le ratio Sn/Si augmente, le diamètre moyen des fils augmente aussi ; lorsque la quantité de particules de SnO₂ est accrue, la probabilité que deux fils ou particules d'étain se rencontrent est elle aussi accrue, et la probabilité de former des nanofils plus gros également.

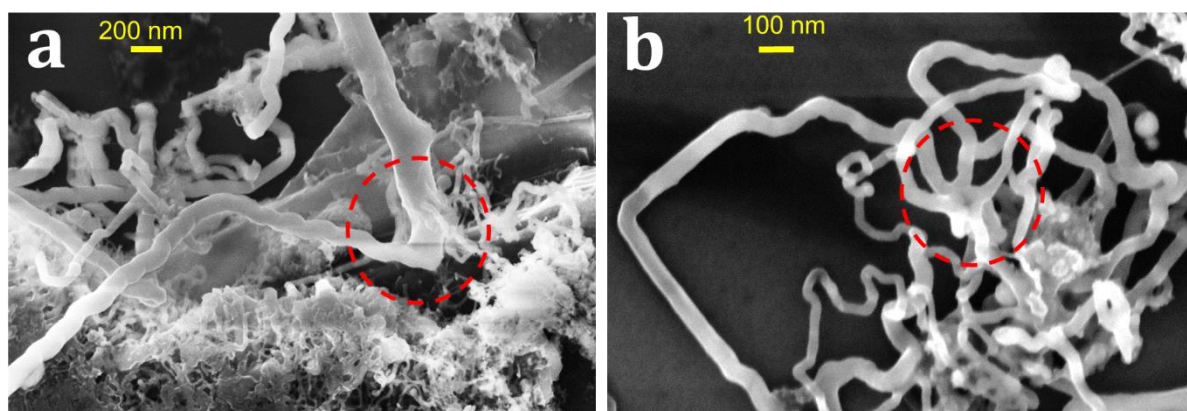


Figure 97. Images MEB (a) de nanofils d'étains catalysés avec SnO₂ et (b) avec SnS. Les nanofils ne sont pas linéaires mais connectés à d'autres.

Pression initiale en Argon

Dans le chapitre 2, il a été montré que l'augmentation du diamètre des nanofils catalysés à l'or était possible par la modification de deux facteurs : le diamètre initial des nanoparticules d'or, et la pression partielle de silane. Ce dernier paramètre est directement lié à la thermodynamique de croissance ; il est crucial.

Dans cette nouvelle expérience, la pression initiale en Argon est variée. Des nanoparticules de SnO₂ sont déposées sur une poudre de graphite, et placées dans le réacteur avec un mélange de 70 mol% de diphénylsilane et 30 mol% de phénylesilane. Avant d'être chauffé, l'air dans le réacteur est remplacé par de l'Argon. Sa pression initiale est modifiée entre 50 mbar et 1 bar, puis le réacteur est chauffé dans les conditions habituelles : 5 heures à 380 °C.

Les taux de conversion du silicium sont présentés sur la Figure 98-a et ne sont pas dépendants de la pression initiale en Argon. Ici, un ratio atomique Sn/Si de 1 permet d'obtenir un taux de conversion d'environ 20%.

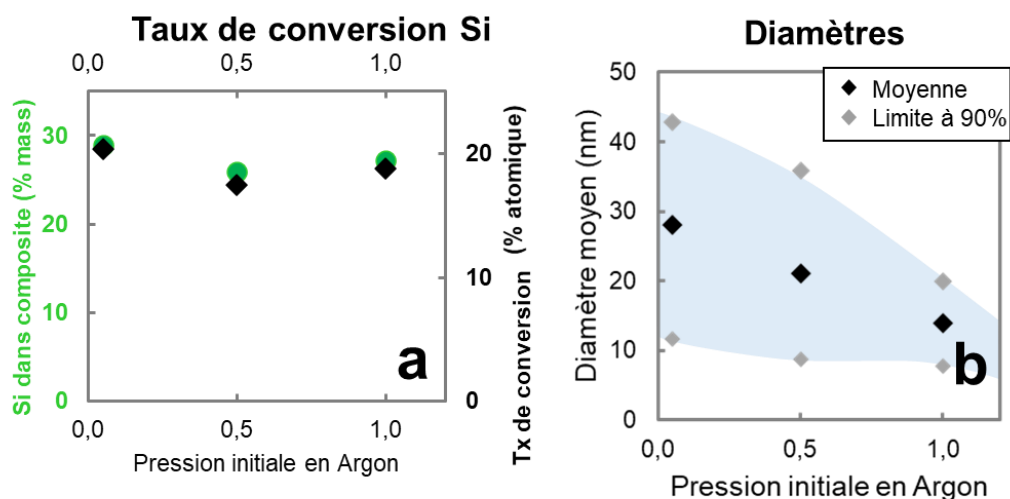


Figure 98. Influence de la pression initiale en Argon sur (a) le taux de conversion du silicium en SiNW et le pourcentage de silicium dans le composite et (b) le diamètre moyen.

Les nanofils synthétisés de cette façon sont étudiés en microscopie électronique (Figure 99 a-c), et leurs diamètres sont mesurés et reportés sur la Figure 99-d et tracés sur la Figure 98-b. Il est évident que la modification de pression initiale en Argon a eu un fort impact sur le diamètre des nanofils. Plus la pression initiale est élevée, plus le diamètre des fils est petit. Cette méthode est très simple à mettre en œuvre pour contrôler le diamètre des nanofils de silicium catalysés par SnO₂.

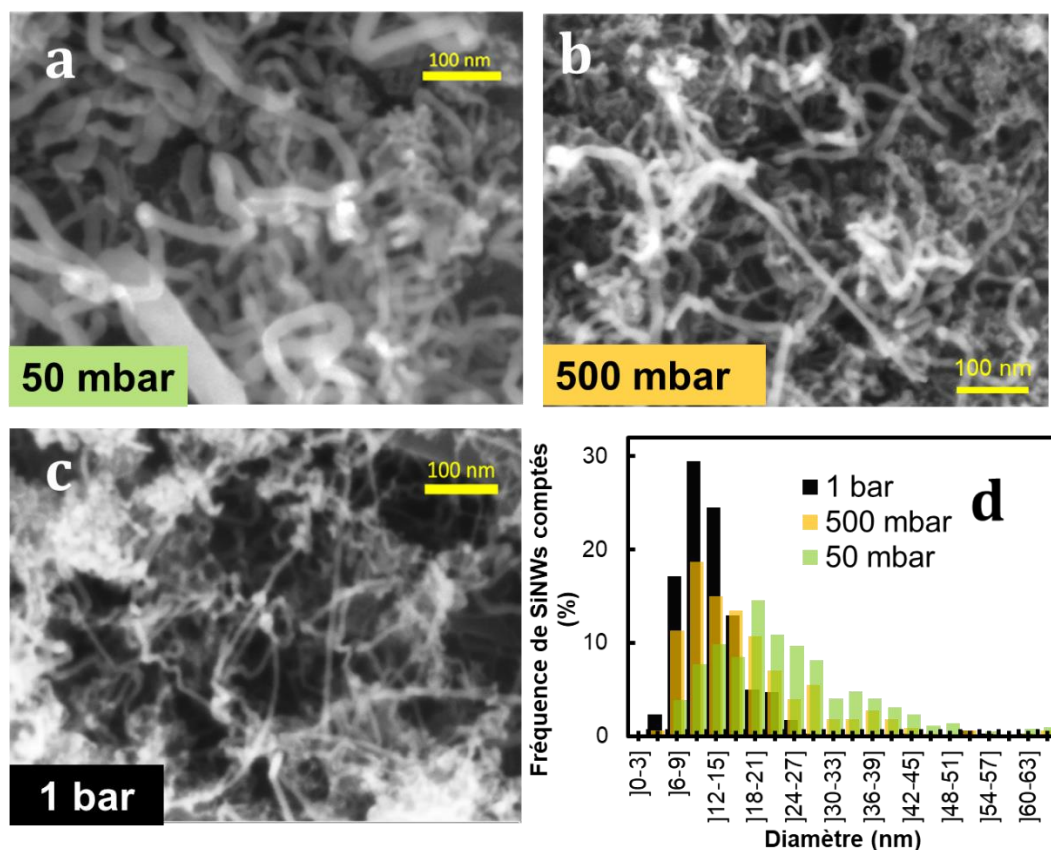


Figure 99. Images MEB des nanofils de silicium synthétisés sous (a) 50 mbar, (b) 500 mbar et (c) 1 bar d'Argon, et (d) les fréquences de diamètres mesurés sur au moins 300 fils par échantillon

Selon Dhaluin et al.¹⁵⁰, une faible pression partielle de silane engendre des nanofils de gros diamètre, et inversement (Figure 36-b dans le chapitre 1). Dans notre cas, l'ajout d'argon dans le réacteur a deux conséquences possibles :

- i. Une augmentation de la température d'évaporation du diphénylsilane, qui contribue à diminuer la pression partielle de silane dans le réacteur ;
- ii. Une fois évaporé, le diphénylsilane se décompose en silane par disproportionation^{192,247,248}. Cette étape se fait à plus haute température et sous plus haute pression, favorisant les chocs entre les molécules et donc la cinétique de réaction. Cet effet augmente la pression partielle de silane dans le réacteur.

Il y a compétition entre ces deux effets ; le premier devrait augmenter le diamètre des fils avec une faible pression partielle de silane, tandis que le second devrait diminuer leur diamètre. Comme nous constatons une diminution du diamètre des fils lorsque la pression augmente, c'est l'étape (ii) qui domine la réaction de croissance des nanofils de silicium. L'étape de disproportionation est accélérée, et la pression partielle de silane est augmentée lorsque la pression initiale en argon est augmentée. Cet effet se vérifie lorsque l'évolution de la pression et de la température de réaction sont tracées (Figure 100). La dérivée dP/dt est maximale dans le cas d'une pression initiale de 1 bar, et ce, même avec la soustraction de la pression d'Argon. La pression augmente plus vite, et les réactions chimiques sont plus rapides.

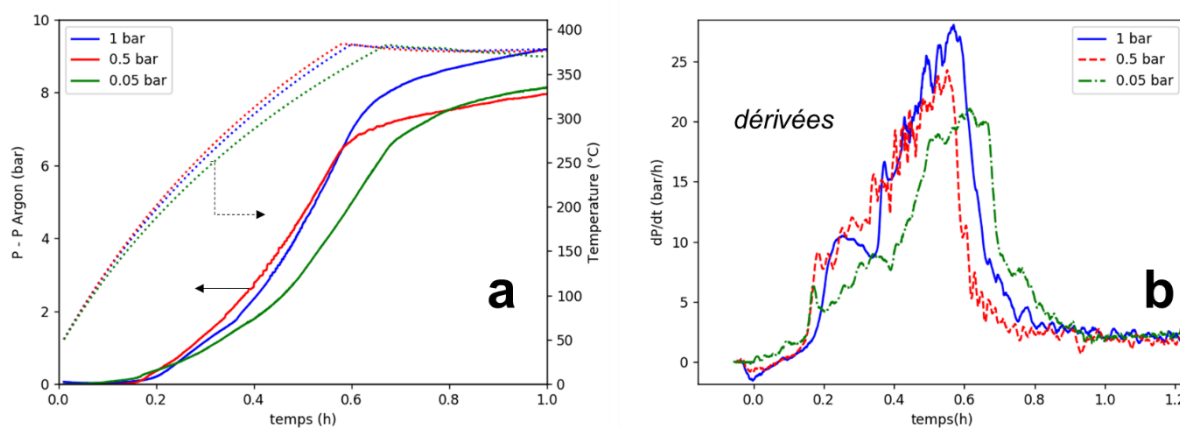


Figure 100. (a) Evolution de la pression et de la température pendant la réaction de croissance des SiNWs en fonction du temps et (b) dérivée de la pression en fonction du temps. La pression présentée ici est la pression de réaction à laquelle est soustraite la pression due à l'Argon (par la loi des gaz parfaits).

En conclusion, la synthèse des nanofils à l'étain est très sensible aux paramètres de synthèse. Le rendement peut être amélioré en ajoutant du phénylsilane, des particules d'or, ou en augmentant le ratio Sn/Si jusqu'à 1,5 % atomique. Le diamètre des nanofils à l'étain est quant à lui sensible au ratio Sn/Si et à la pression initiale de la réaction. C'est la première fois que ces relations sont mises en évidence dans une synthèse VLS. D'autres études avaient montré une dépendance entre le diamètre des nanofils de silicium et le diamètre des nanoparticules²⁴⁹, l'épaisseur de la couche mince¹⁵² ou encore le temps de réaction²⁵⁰.

III. Electrochimie : un composite performant

Le choix du catalyseur a une influence sur la morphologie des nanofils, leur diamètre, et leur composition chimique. Toutes ces variations peuvent avoir une importance dans le comportement électrochimique de ces matériaux, qui sont testées et discutées dans cette partie.

Comme de nombreux matériaux sont comparés ici, une notation contenant le type de catalyseur et la présence de graphite est utilisée. Elle est explicitée dans le Tableau 16.

Echantillon	Description
Au-SiNWs	Nanofils catalysés avec Au, en poudre
SnS-SiNWs	Nanofils catalysés avec SnS, en poudre
SnO₂-SiNWs	Nanofils catalysés avec SnO ₂ , en poudre
Au-SiNWs-Gt	Nanofils catalysés avec Au sur du graphite (composite)
SnS-SiNWs-Gt	Nanofils catalysés avec SnS sur du graphite (composite)
SnO₂-SiNWs-Gt	Nanofils catalysés avec SnO ₂ sur du graphite (composite)

Tableau 16. Description des échantillons comparés dans cette partie.

III.1. Performances électrochimiques

III.1.a- Rétention de capacité et efficacités coulombiques

Les composites nanofils de silicium-graphite synthétisés sont cyclés électrochimiquement dans les mêmes conditions que les nanofils seuls (Chapitre 3). Les caractéristiques principales des matériaux testés sont résumées dans Tableau 17, pour des échantillons sélectionnés. Les fils catalysés à l'or sont caractérisés par un diamètre homogène de 9 nm, tandis que les fils à l'étain ont des diamètres variés autour de 30 nm. Les SnO₂-SiNWs-Gt ont un diamètre de 16 nm en moyenne, soit plus petit que leurs homologues catalysés par SnS, car la quantité de SnO₂ utilisée pour la synthèse de cet échantillon était faible.

Echantillon	Diamètre et écart type	% massique SiNWs	% massique Graphite
Au-SiNWs	9 ± 3 nm	100	0
SnS-SiNWs	33 ± 12 nm	100	0
SnO₂-SiNWs	27 ± 20 nm	100	0
Au-SiNWs-Gt	9 ± 3 nm	34	66
SnS-SiNWs-Gt	36 ± 15 nm	20	80
SnO₂-SiNWs-Gt	16 ± 7 nm	24	74

Tableau 17. Diamètres moyens et compositions chimiques de quelques matériaux comparés. Les compositions massiques sont calculées par rapport à la pesée.

Le Tableau 18 présente quelques résultats du cyclage galvanostatique de ces échantillons : capacité réversible, rétention de capacité, et efficacités coulombiques. Les nanofils seuls ont des capacités réversibles éloignées d'environ 700 mAh/g par rapport à ce qui est attendu. Associés au graphite, cette différence est diminuée, et 98% de la capacité théorique

est atteinte dans le cas des SnS-SiNWs-Gt. Les composites ont également l'avantage d'améliorer d'environ 6% la rétention de capacité, d'environ 3% la première efficacité coulombique et de quelques dixièmes de pourcents la 20^{ème} efficacité coulombique.

	Capacité théorique (mAh/g)	Capacité réversible (mAh)	Rétention de capacité au 50^e cycle	1^{ère} efficacité coulombique	20^e efficacité coulombique
Au-SiNWs	2740	2137	88%	70%	99,1%
SnS-SiNWs	3250	2554	77%	78%	98,3%
SnO₂-SiNWs	2555	1968	91%	75%	98,8%
Au-SiNWs-Gt	1180	931	94%	72%	99,0%
SnS-SiNWs-Gt	1000	981	94%	82%	99,0%
SnO₂-SiNWs-Gt	1156	956	96%	78%	98,9%

Tableau 18. Tableau comparatif présentant les performances électrochimiques de six échantillons présentés dans le Tableau 17 et sur la Figure 101.

Afin d'avoir un point de vue plus général, la Figure 101 présente les cyclages de plusieurs échantillons provenant de lots différents, catalysés à partir d'or ou d'étain. Les nanofils en poudre y sont présentés dans le panneau de gauche, et les composites à droite. Dans cette représentation, différents lots synthétisés sont présentés dans les mêmes couleurs, afin d'évaluer la reproductibilité des résultats électrochimiques. Il y apparaît clairement un manque de reproductibilité des SiNWs catalysés à l'or (Au-SiNWs) : leur rétention de capacité varie entre 90 et 60% après 100 cycles. Quand ils sont synthétisés sur des grains de graphite (Au-SiNWs-Gt), la rétention de capacité est reproductible sur six échantillons, et est égale à 90% après 100 cycles. Les efficacités coulombiques sont marquées par le même gain de reproductibilité avec le graphite.

Les composites ont donc des performances électrochimiques plus reproductibles que les nanofils en poudre, avec une rétention de capacité et des efficacités coulombiques améliorées.

Concernant les composites uniquement, le choix de catalyseur n'a pas d'impact sur la rétention de capacité : elle atteint dans presque tous les cas 90% après 100 cycles. En revanche, il a un impact sur l'efficacité coulombique : alors que celle des nanofils catalysés à l'or et au SnS évoluent de la même façon, les fils catalysés par SnO₂ ont une efficacité coulombique inférieure. Dans ce cas, elle augmente d'abord jusqu'au 8^{ème} cycle, puis stagne jusqu'au 27^{ème} cycle avant de réaugmenter, pour atteindre 99,2% au 100^{ème} cycle. Ce comportement est typique de la présence de la phase c-Li₁₅Si₄ (voir chapitre 3 et la référence²²⁹). Pourtant, ces nanofils ont un diamètre plus petit que les SnS-SiNWs-Gt (Tableau 17) et cette phase ne devrait pas y être favorisée. La raison de cette baisse pourrait être la présence rémanente de SnO₂ ; l'oxygène pourrait former des produits indésirables comme Li₂O et diminuer l'efficacité coulombique.

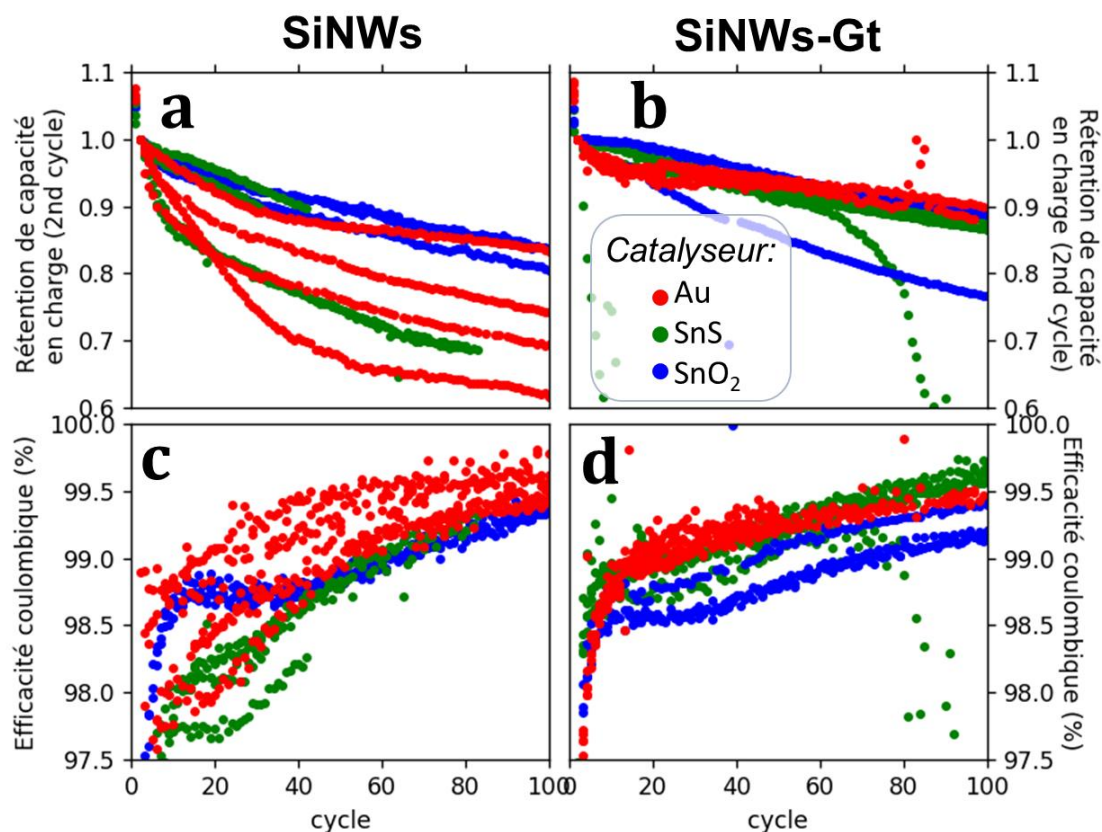


Figure 101. Comparaison de plusieurs échantillons de nanofils de silicium (a et c) et de composites nanofils de silicium-graphite (b et d) en rétention de capacité à 0,1C (a-b) et en efficacité coulombique (c-d). Nombre d'échantillons comparés : Au-SiNWs 5, SnS-SiNWs 4, SnO₂-SiNWs 3, Au-SiNWs-Gt 6, SnS-SiNWs-Gt 5, SnO₂-SiNWs-Gt 3.

Les profils électrochimiques ainsi que les dérivées capacitatives de chaque type de matériaux SiNWs-Gt sont présentés sur la Figure 102. Les échantillons sont choisis avec des densités surfaciques de matériau actif proches (entre 1,00 et 1,06 mg/cm²). Les profils sont proches pour les trois matériaux, avec peu de chute de capacité et peu d'augmentation de la polarisation au cours de cyclages.

Les dérivées capacitatives (Figure 102-b) sont également similaires entre les trois échantillons. Deux différences sont à noter : la présence de c-Li₁₅Si₄ dans les nanofils catalysés par SnS et SnO₂, caractérisée par le pic à 0,42 V en délithiation. Ce dernier est plus marqué dans les nanofils catalysés par SnO₂, ce qui se corrèle avec l'évolution de l'efficacité coulombique observée dans la Figure 101. La seconde différence à noter est la position des pics de lithiation et de délithiation du silicium : décalés vers les hauts potentiels en lithiation, et vers les bas potentiels en délithiation pour les SnS- et SnO₂-SiNWs. Ce décalage est caractéristique d'une polarisation moins prononcée dans les fils catalysés par l'étain.

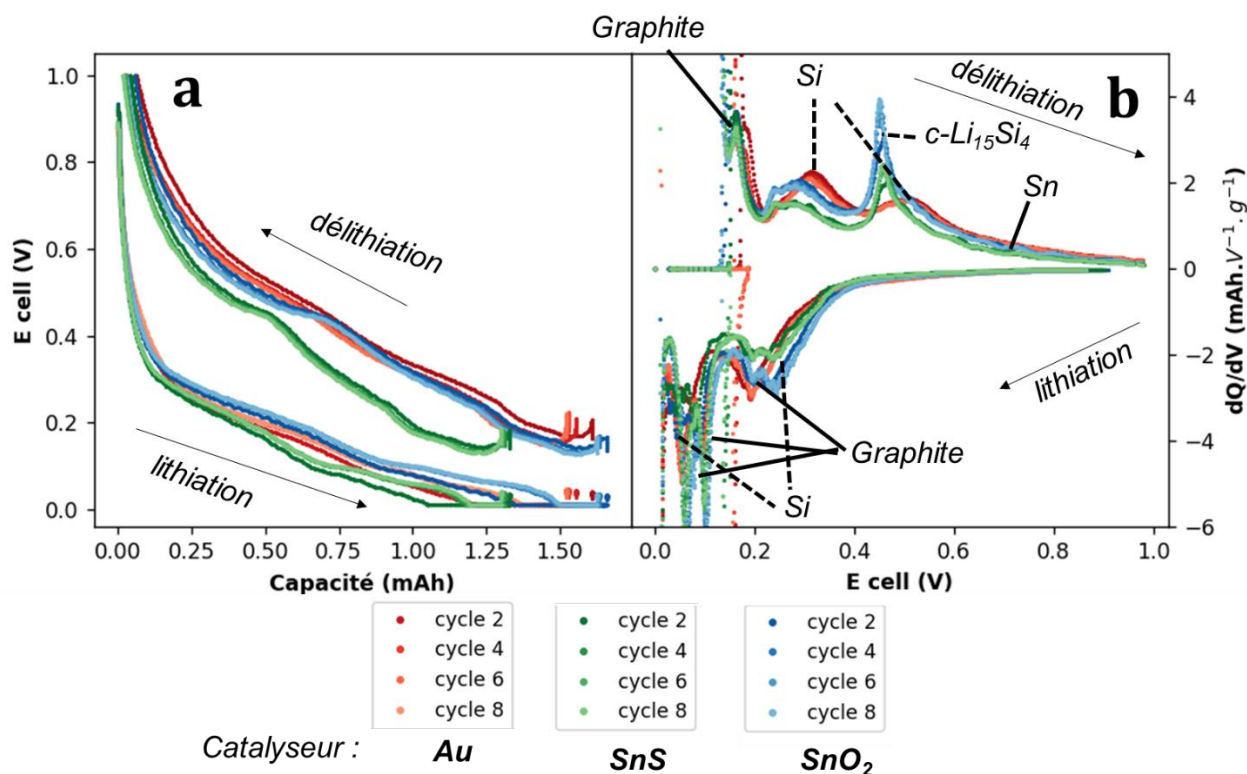


Figure 102. (a) Profils électrochimiques et (b) dérivées capacitatives des Au-, SnS- et SnO₂-SiNWs-Gt

La croissance des fils sur le graphite permet donc d'améliorer les performances électrochimiques du matériau, tout en gardant un capacité spécifique raisonnable pour les applications en cellules complètes.

III.1.b- Tests en puissance et en masse

Des tests en cyclage à des courants plus élevés ont été réalisés sur les SiNWs-Gt afin d'évaluer leurs performances en puissance. Les détails des protocoles de test sont donnés en Annexe I, et les résultats sont présentés sur la Figure 103. A C/10, 2C et 5C, les rétentions de capacités sont de 92%, 90% et 62% pour Au-SiNWs-Gt, 96%, 79% et 9% pour SnS-SiNWs-Gt et 98%, 89% et 78% pour SnO₂-SiNWs-Gt. Les composites avec des fils catalysés à l'or peuvent supporter des vitesses de charge jusque 2C ; au-delà, leur capacité spécifique est diminuée. Ils retrouvent cependant leur capacité spécifique complète après un retour à C/10, preuve que la vitesse de charge rapide n'a pas endommagé l'électrode. Pour les SnO₂-SiNWs-Gt, la capacité commence à chuter à 2C, et pour SnS-SiNWs-Gt elle chute plus drastiquement à ce régime. Après 175 cycles, dont 130 à 1C, les rétentions de capacité sont de 78% pour les Au- et SnO₂-SiNWs-Gt.

L'évolution du comportement en puissance va dans le même sens que le diamètre des nanofils ; Au-SiNWs < SnO₂-SiNWs < SnS-SiNWs en diamètre (Tableau 17), et Au-SiNWs > SnO₂-SiNWs > SnS-SiNWs pour les meilleures performances en puissance. Un petit diamètre de nanofils de silicium favorise une meilleure tenue à la cinétique de cyclage. D'autres

paramètres pourraient rentrer en jeu pour l'explication des différences observées, comme la couche d'oxyde ou la morphologie des fils.

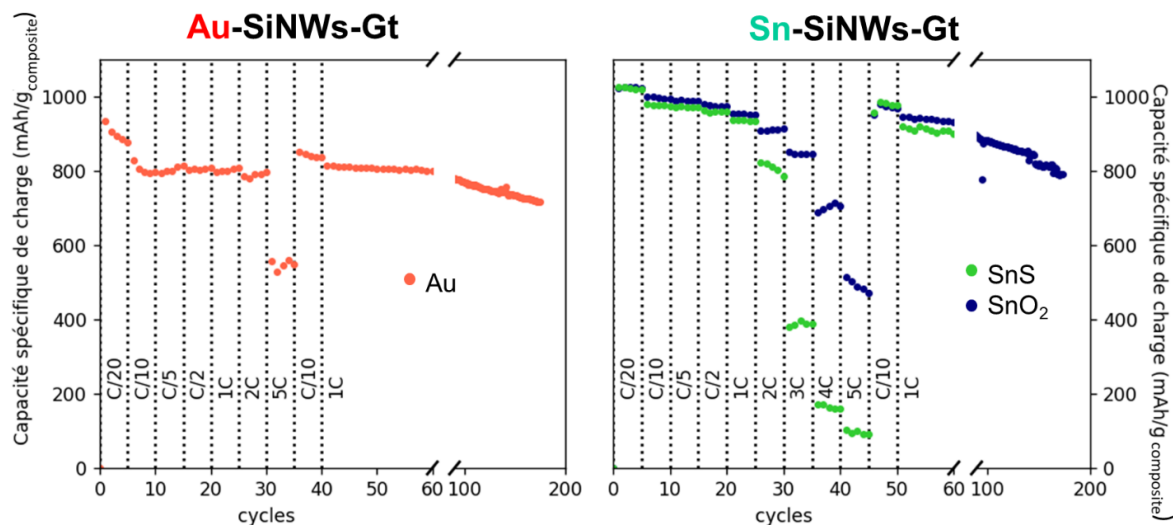


Figure 103. Tests électrochimiques en puissance des (a) Au-SiNWs-Gt et (b) SnS- et SnO₂-SiNWs-Gt (1,06 mg/cm², 1,53 mg/cm² et 1,03 mg/cm² respectivement)

Ces matériaux composites permettent d'obtenir des capacités surfaciques plus élevées lorsque le grammage est augmenté sans perte de stabilité en cyclage. En effet, la Figure 104 présente des cyclages avec des grammages entre 0,9 et 2,9 mg/cm², soit jusque près de 3 mAh/cm², et démontre un cyclage stable sur 100 cycles. Ces performances offrent la possibilité d'envisager ces matériaux pour des applications à haute densité d'énergie en travaillant sur la formulation des électrodes afin d'obtenir des capacités surfaciques proches de 5 mAh/cm². La Figure 103-c met d'ailleurs en évidence l'augmentation linéaire de la capacité surfacique obtenue au 50^{ème} cycle par rapport au grammage de l'électrode.

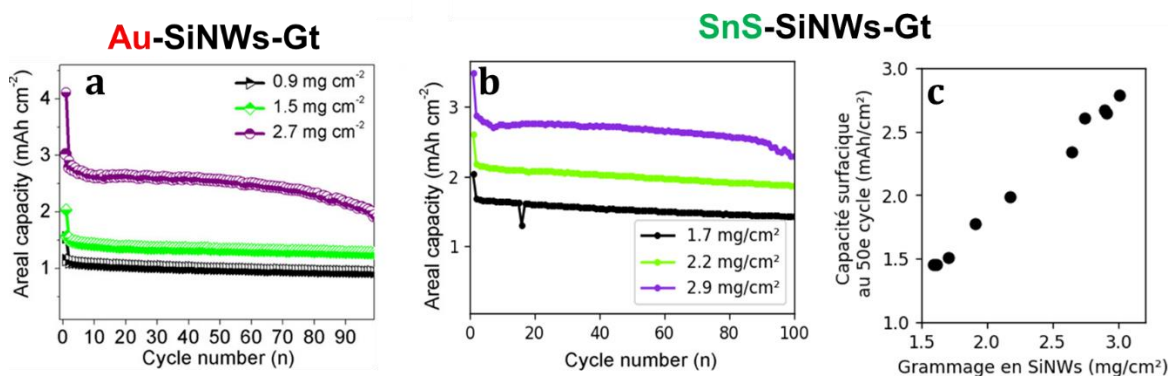


Figure 104. Cyclages galvanostatiques avec différentes capacités surfaciques pour (a) Au-SiNWs-Gt et (b) SnS-SiNWs-Gt, et (c) Capacité surfacique au 50^e cycle représentée en fonction du grammage en nanofils de silicium pour une catalyse avec SnS.

En comparaison avec la littérature, ces matériaux sont performants. Les études qui s'intéressent à des composites silicium-graphite décrivent des mélanges avec moins de silicium (6-22 mas%) et ont, en conséquence, des capacités spécifiques inférieures^{107,116,251-256}. En

comparaison à ces études, la rétention de capacité obtenue ici est bonne mais pourrait être améliorée avec un enrobage de carbone^{107,109}. L'enrobage de carbone permet aussi d'améliorer significativement l'efficacité coulombique, et d'atteindre des niveaux permettant une commercialisation (> 99,9%⁸³). De plus, ces matériaux souffrent encore d'une grande capacité irréversible au premier cycle, qui pourrait être améliorée par la même technique, ou par pré-lithiation.

III.2. Variation du diamètre des Sn-SiNWs-Gt : conséquences en électrochimie

Comme déjà discuté dans ce manuscrit, le diamètre des nanofils est crucial et influence plusieurs caractéristiques de leur cyclage électrochimique : la première efficacité coulombique, l'évolution des suivantes, ou encore la polarisation. Dans la première partie de ce chapitre, un effort de synthèse a été réalisé pour obtenir des SnO₂-SiNWs-Gt de diamètre contrôlé. Des échantillons avec des nanofils de 14 nm et de 30 nm de diamètre sont testés en demi-piles face au lithium, dans un mode de cyclage CC/CV. Les résultats de capacité spécifique et d'efficacité coulombique sont présentés sur la Figure 105, et les caractéristiques des deux matériaux dans le Tableau 19.

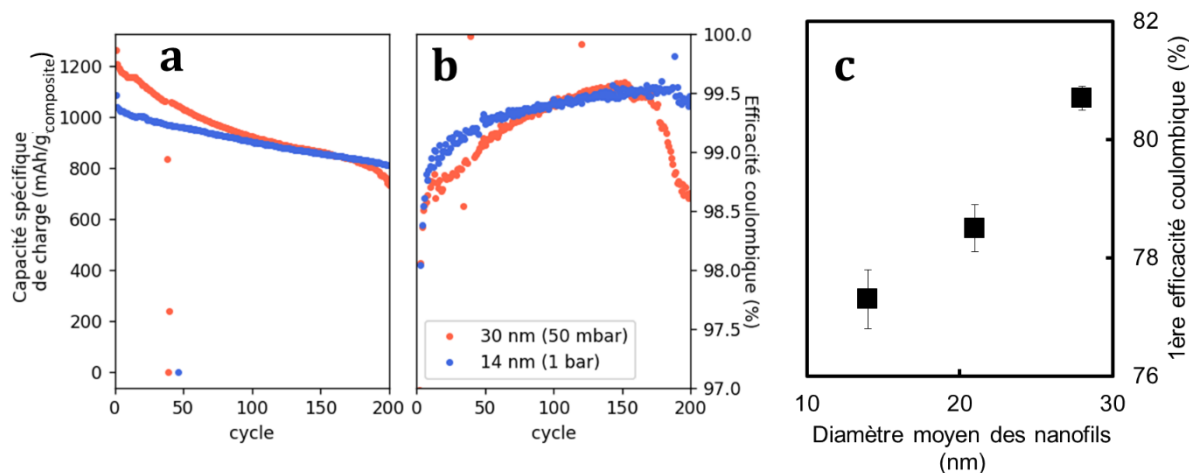


Figure 105. Cyclages électrochimiques des SnO₂-SiNWs-Gt avec deux diamètres moyens différents : (a) capacité spécifique de charge, (b) efficacité coulombique et (c) première efficacité coulombique en fonction du diamètre moyen.

Diamètre des fils	% Si	Q _{exp} / Q _{théo}	Rétention de capacité au 50 ^{ème} cycle	1 ^{ère} efficacité coulombique	Efficacité coulombique au 50 ^{ème} cycle
14 nm	26	84%	92%	77,2%	99,3%
30 nm	29	91%	85%	80,8%	99,1%

Tableau 19. Caractéristiques des matériaux présentés sur la Figure 105

La rétention de capacité des petits fils est meilleure, ainsi que leur efficacité coulombique qui augmente à 99% dès le 13^e cycle. Les fils plus gros, eux, ont l'évolution d'efficacité coulombique caractéristique de c-Li₁₅Si₄, comme mis en évidence dans le chapitre 3. La première efficacité coulombique est quant à elle bien corrélée à l'évolution des diamètres moyens. Dans cette partie, il est une nouvelle fois démontré que les petits nanofils favorisent une meilleure rétention de capacité, une meilleure efficacité coulombique, mais également une plus forte capacité irréversible initiale.

En conclusion, les matériaux composites SiNWs-Gt montrent de bonnes performances électrochimiques : une capacité spécifique stable sur plusieurs centaines de cycles, une efficacité coulombique qui augmente rapidement au-delà de 99%, ainsi que de bonnes performances en puissance et en densité surfacique. Les nanofils catalysés avec des nanoparticules d'or montrent les meilleures performances, principalement à cause du diamètre des fils ; un petit diamètre favorise une meilleure tenue en puissance et une meilleure efficacité coulombique. Cependant, les fils à l'étain ont l'avantage d'apporter moins de polarisation, comme observé sur la Figure 102 ; la cause n'est pas clairement mise en évidence, mais pourrait être liée à la morphologie tortueuse de ces fils.

Des nanofils catalysés à l'étain avec un diamètre diminué sont, en conséquence, très performants. Ce matériau est synthétisable facilement en modifiant la pression initiale de gaz inerte dans le réacteur, par exemple. L'efficacité coulombique doit cependant encore être augmentée au-delà de 99,9% afin de permettre une utilisation en pile-complète⁸³. Pour cela, un recouvrement de la surface du silicium par du carbone doit être considéré.

Concernant la catalyse à l'étain, la comparaison entre les particules de SnO₂ et celles de SnS a montré une plus grande quantité d'oxygène dans les SnO₂-SiNWs, associé à des efficacités coulombiques plus faible que leurs homologues catalysés avec SnS. Des nanofils aux petits diamètres avec peu d'oxygène doivent être favorisés pour maximiser l'efficacité coulombique.

Dans la littérature, seuls quelques exemples décrivent l'utilisation de nanofils catalysés à l'étain dans les batteries lithium-ion^{96,97,104,119,257}. Utilisés tels quels, ils atteignent des capacités réversibles comprises entre 1400 et 2500 mAh/g, avec des efficacités coulombiques de 96% en moyenne, quand elles sont discutées^{96,97,104,119}. Les diamètres moyens des fils considérés sont compris entre 50 et 100 nm, soit bien plus gros que les nanofils considérés ici. Cela peut expliquer la faiblesse des efficacités coulombiques. L'équipe de K.M. Ryan teste des nanofils catalysés à l'étain et synthétisés sur des fibres de carbone, résultant en des composites aux grammages élevés (1,32 mg.cm⁻²) avec des capacités spécifiques de 2000 mAh/g et une efficacité coulombique de 99,5% en moyenne au 500^e cycle.²⁵⁷

Les composites de nanofils de silicium-graphite présentés ici ont de bonnes performances comparées à leurs homologues ; l'efficacité coulombique dépasse 99% dès le 10^e

cycle, et la capacité spécifique est de 980 mAh/g, avec 30% de nanofils de silicium et 70% de graphite, soit une utilisation quasi-totale des matériaux actifs. Des grammages jusque 3 mg/cm² restent performants avec ces matériaux. Des perspectives d'améliorations, comme la diminution du diamètre des SnS-SiNWs-Gt, un travail sur la couche d'oxyde et le recouvrement par une couche de carbone, sont envisagés pour améliorer encore ces performances, et obtenir des performances plus viables.

III.3. Gonflement du composite Au-SiNWs-Gt

Les caractérisations des matériaux composites sont approfondies pour mieux comprendre les causes de leurs bonnes performances. Des images MEB des électrodes contenant Au-SiNWs-Gt en coupe sont présentées sur la Figure 106, avant et après le cyclage électrochimique.

Ces images sont obtenues par faisceau d'ion focalisés (FIF-MEB), avec l'aide du Dr. Praveen Kumar. Les électrodes sont cyclées selon un programme électrochimique CC/CV, puis elles sont démontées et analysées *post-mortem*.

Avant cyclage, le graphite est aligné au collecteur de courant (Figure 106-a et b), et les nanofils de silicium sont intégrés entre les grains de graphite. Quelques agglomérats de nanofils de silicium sont observés (Figure 106-c), ainsi que des nanopores entre les fils.

Après une lithiation, les porosités sont remplies par le silicium gonflé (Figure 106-d,e,f). Après trente lithiations, le même phénomène est observé (Figure 106-j,k,l). Après la délithiation, les porosités sont à nouveau visibles, indiquant le dégonflement du silicium (Figure 106- g,h,i et m,n,o).

Les agglomérats de nanofils de silicium sont au fur et à mesure recouverts d'une couche probablement composée de Li_xSi_y et de SEI (Figure 106- j,m,r), comme déjà mis en évidence dans d'autres études^{258,259} sur des particules de silicium. Malgré la morphologie des SiNWs, cette structure cœur-coquille est observée, comme si l'agglomérat formait un grain de silicium. Il est possible que les nanofils enfouis à l'intérieur de ces grains ne participent pas toujours à la lithiation, et que ce soient eux qui causent la faible différence de capacité spécifique comparée à la théorique (7% de différence). Cette structure cœur-coquille s'accroît au fur et à mesure des cycles.

Après 200 cycles, un fort gonflement du matériau et des fissures à l'interface entre le graphite et le silicium sont observées (Figure 106-p-r). Des images MEB de la surface de l'électrode après 100 cycles (Figure 107) ne montrent quant à elles pas de fissures transversales à l'électrode.

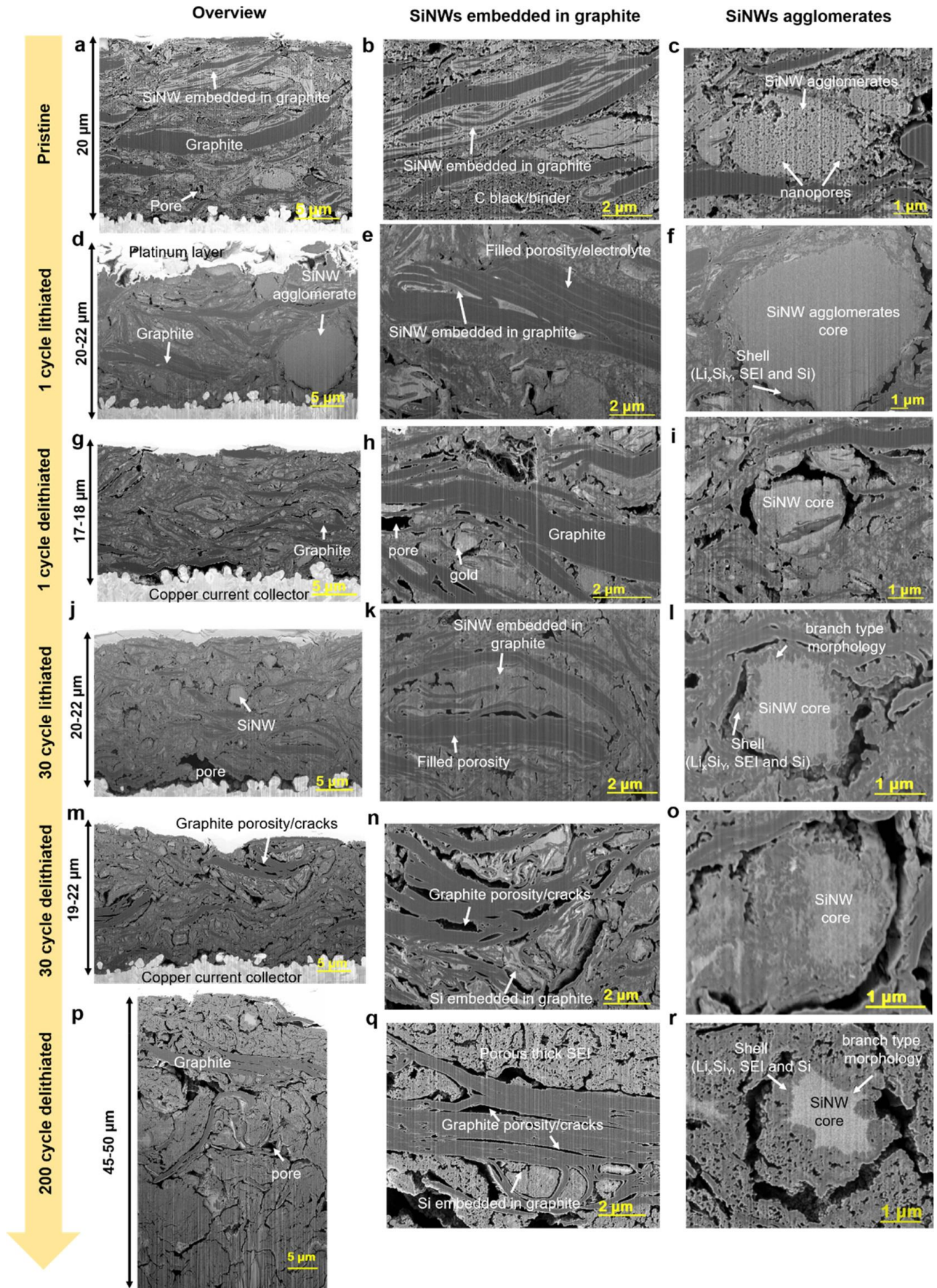


Figure 106. Etude FIF-MEB post-mortem des composites SiNWs-Gt

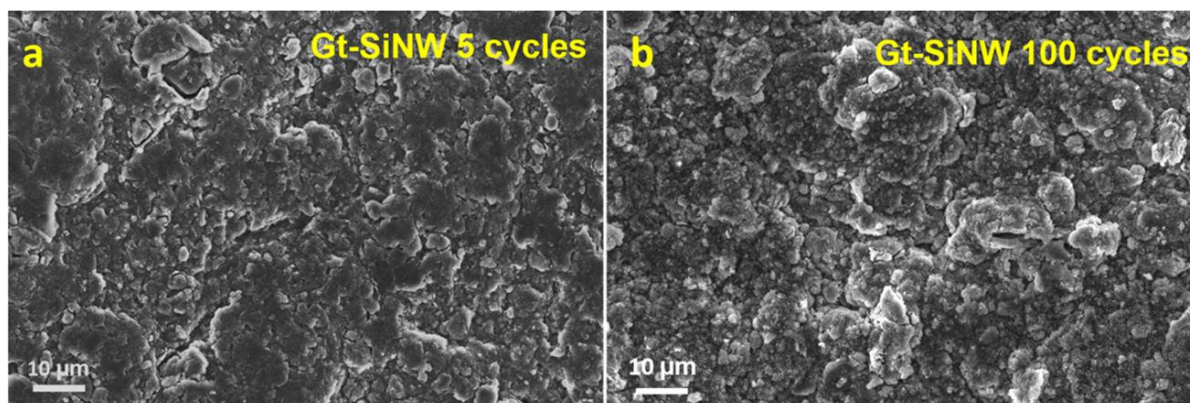


Figure 107. Images MEB de la surface d'une électrode de Au-SiNWs-Gt après 5 (a) et 100 cycles (b)

L'épaisseur de l'électrode a été mesurée *post-mortem*, par imagerie électronique de la section des électrodes et au pied à coulisse, et les résultats sont présentés sur la Figure 108. Elle est comparée à des nanofils de silicium synthétisés sur une poudre de carbone nanométrique (CB-SiNW). Les SiNW-Gt gonflent peu, et restent sous les 30% jusqu'au 50^e cycle. C'est un matériau qui gonfle très peu en comparaison avec les autres composites Si-Graphite étudiés dans la littérature, comme montré sur la Figure 108-b.

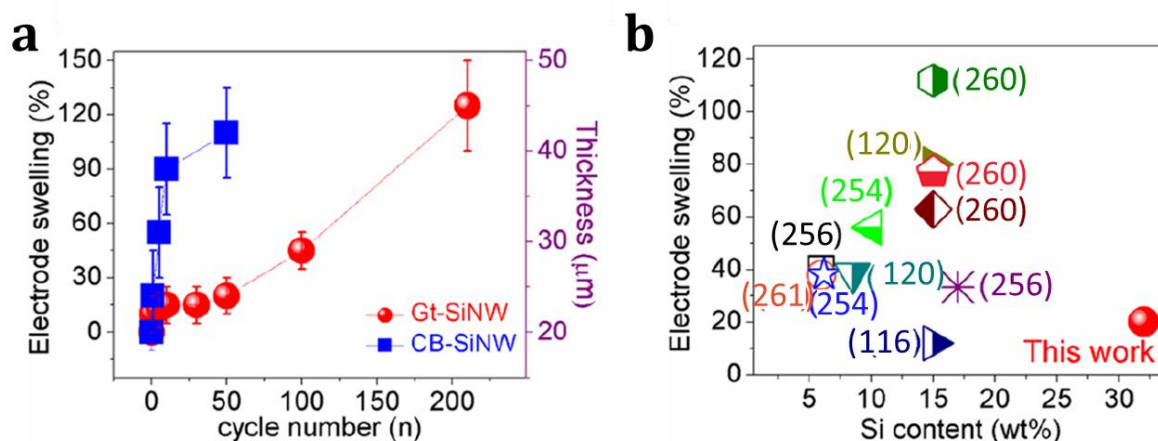


Figure 108. (a) Gonflement de l'électrode de Au-SiNW-Gt en fonction du nombre de cycles, comparé à une électrode contenant des SiNWs synthétisés sur du noir de carbone. (b) Comparaison du gonflement de l'électrode à 50 cycles avec d'autres mesures dans la littérature^{116,120,254,256,260,261}.

Les composites nanofils de silicium-graphite sont donc des matériaux performants qui gonflent peu. Les nanoporosités observées en FIF-MEB expliquent ce faible gonflement ; elles permettent d'accommoder les changements de volumes à l'échelle locale. Peu de fissures sont observées à la surface de l'électrode ; cette dernière caractéristique peut s'expliquer par l'alignement des grains de graphite avec le collecteur de courant. La contrainte générée par les nanofils de silicium leur est orthogonale, générant des fissures à l'interface entre le silicium et le graphite, mais pas verticalement à l'électrode. De plus, le graphite agit comme un tampon mécanique sur le silicium, mitigeant son gonflement grâce à la bonne dispersion des nanofils.

III.4. Comparaison de nanofils synthétisés sur du graphite à ceux simplement mélangés

Le premier intérêt des composites nanofils de silicium-graphite est leur synthèse, facilitée par rapport aux nanofils purs. La croissance directe sur graphite permet d'enlever une étape de rinçage à l'eau et de réduire la durée totale de la synthèse. Le composite qui en résulte est composé de nanofils de silicium intimement mélangés à des grains de graphite. Dans cette partie, nous nous posons la question de la différence que cette méthode de synthèse apporte par rapport à un simple mélange SiNWs/graphite. Quels bénéfices y-a-t-il en électrochimie ?

Pour répondre à cette question, des nanofils synthétisés sur du graphite (Au-Comp et Sn-Comp) sont comparés des nanofils mélangés à du graphite (Au-Mix et Sn-Mix), dans les mêmes proportions. Les caractéristiques des matériaux comparés sont présentés dans le Tableau 20. Les proportions en silicium sont d'environ 30% pour les quatre matériaux (la proportion de silicium dans Sn-Comp est sous-estimée, comme montré dans le Tableau 14). Un point remarquable de ces caractérisations est la diminution de la surface spécifique du matériau lorsque les fils sont synthétisés sur le graphite, comparé à un simple mélange : elle est diminuée de 21 m²/g.

La Figure 109 présente les cyclages CC/CV de ces échantillons, avec deux types de catalyseurs (Au et Sn). Avec les deux catalyseurs, la capacité spécifique obtenue lorsque la synthèse est faite sur le graphite est bien meilleure que dans le mélange. Comme pour les nanofils de silicium purs, le simple mélange de nanofils et de graphite contribue à former des agrégats de silicium déconnectés du système électronique, et qui, par conséquent, ne participent pas à la lithiation. Ce type d'agrégats est aussi observé dans les composites (Comp) et est mis en évidence sur la Figure 106-i. Au contraire, lorsque les nanofils de silicium sont synthétisés sur du graphite, le bon mélange des deux phases permet une connexion de quasiment tout le silicium au réseau électronique, et il participe ainsi complètement à la lithiation.

Les efficacités coulombiques sont présentées sur la Figure 109-b. Ici, la moins bonne performance est attribuée au Sn-Mix, qui, malgré un diamètre moyen plus petit que les Sn-Comp (15 et 35 nm de moyenne, respectivement), n'atteignent 99% d'efficacité coulombique qu'après 30 cycles, contre 6 pour les Sn-Comp. Les nanofils catalysés à l'or ont quant à eux une meilleure efficacité coulombique lorsqu'ils sont mélangés au graphite, et atteignent 99,5% après 30 cycles.

Le Tableau 20 présente également quelques valeurs caractéristiques de l'électrochimie de ces matériaux. Il met en évidence l'amélioration de la première efficacité coulombique dans les composites (Comp) par rapport aux mélanges (Mix), en cohérence avec leurs surfaces spécifiques. Cet effet est à souligner car il n'est pas évident de gagner des points de première efficacité coulombique. Peut-être que les fils présents entre deux feuillets de graphite ne sont

pas accessibles à la mesure BET, ou bien qu'une partie de la surface du graphite étant recouverte de nanofils, ne compte plus dans cette mesure.

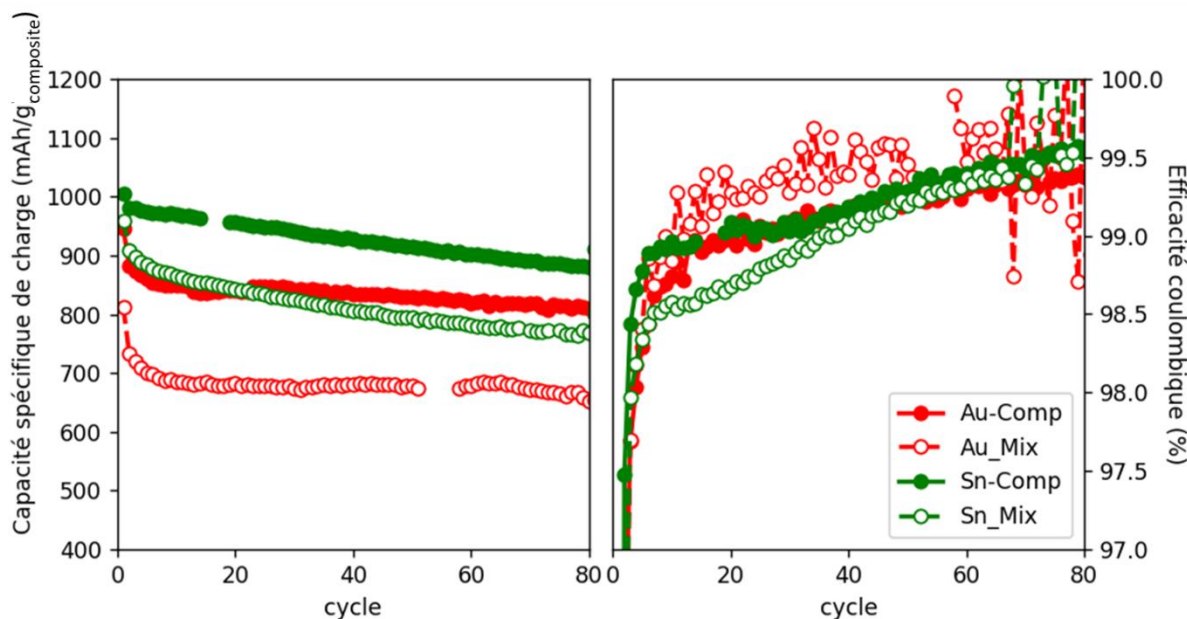


Figure 109. Cyclages électrochimiques de quatre échantillons de composites de nanofils de silicium et graphite. Le premier cycle a lieu à C/20, les suivants à C/10.

Echantillons	% massique Si	Diamètre moyen (nm)	Surface spécifique (m ² /g)	Porosité de l'électrode (%)
Au-Comp	31	9 ± 3	56	50
Au-Mix	32	9 ± 3	77	46
Sn-Comp	16*	35 ± 15	12	62
Sn-Mix	26	15 ± 7	28	70

	Capacité réversible (mAh/g _{comp.})	Capacité réversible/théorique	Rétention de capacité au 50 ^e cycle	1 ^{ère} efficacité coulombique	50 ^e efficacité coulombique
Au-Comp	884	78%	92%	72%	99,3%
Au-Mix	734	62%	92%	67%	99,5%
Sn-Comp	982	108%*	93%	82%	99,3%
Sn-Mix	910	75%	87%	77%	99,2%

Tableau 20. Spécifications des quatre matériaux présentés sur la Figure 109 et quelques valeurs caractéristiques de l'électrochimie. Le pourcentage massique de Si est calculé selon la pesée. Les surfaces spécifiques sont calculées par BET. *La teneur en silicium dans cet échantillon est sous-estimée, comme mis en évidence dans le Tableau 14 ; en conséquence, la capacité théorique est sous-estimée.

Les valeurs des premières efficacités coulombiques sont comparées sur la Figure 110 pour les 4 matériaux ainsi que pour les SnO₂-Comp (nanofils catalysés par SnO₂ sur du graphite). Une figure de ce type avait déjà été tracée dans le chapitre 3 avec les nanofils seuls (Figure 77-a). Une flagrante dépendance à la surface spécifique et au diamètre est mise en évidence, peu importe la nature du catalyseur ou la nature du mélange entre le silicium et le graphite.

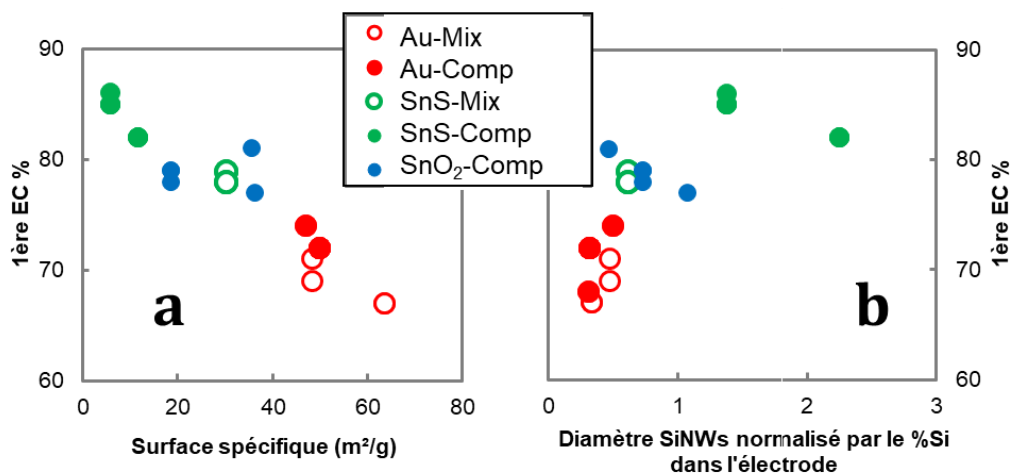


Figure 110. Premières efficacités coulombiques en fonction de la surface spécifique mesurée par BET (a) et du diamètre moyen des SiNWs mesuré par MEB, et normalisé par le pourcentage de silicium dans l'électrode (b)

Des images issues d'une coupe par faisceau d'ions focalisés (FIF) au microscope électronique à balayage (MEB) sont présentées sur la Figure 111, pour les matériaux synthétisés avec SnS, en comparaison à la Figure 106 avec l'or. Ces images ont été obtenues grâce à une collaboration avec Patrice Perrenot. Les différences entre les composites et les mélanges sont ici importantes. Avant cyclage, les nanofils de silicium sont bien mieux mélangés au graphite dans le cas des composites, formant des enroulés de graphite contenant des nanofils de silicium. Les mélanges forment deux phases distinctes : les agrégats de nanofils de silicium d'un côté, et le graphite de l'autre. Dans les deux cas, de grosses porosités microniques sont présentes entre les grains. Un calendrage plus conséquent pourrait être intéressant afin de diminuer la porosité de ces électrodes. Une autre piste pourrait être l'utilisation de grains de graphite de différentes tailles, comme suggéré dans la littérature, afin de combler tous les pores^{262,263}. Cette méthode pourrait permettre de diminuer largement la porosité et d'augmenter la densité d'enduction des électrodes. D'autres pores sont visibles sur les images b,c,h et i : des nanoporosités entre les nanofils de silicium, comme mis en évidence dans les Au-Comp (Figure 106).

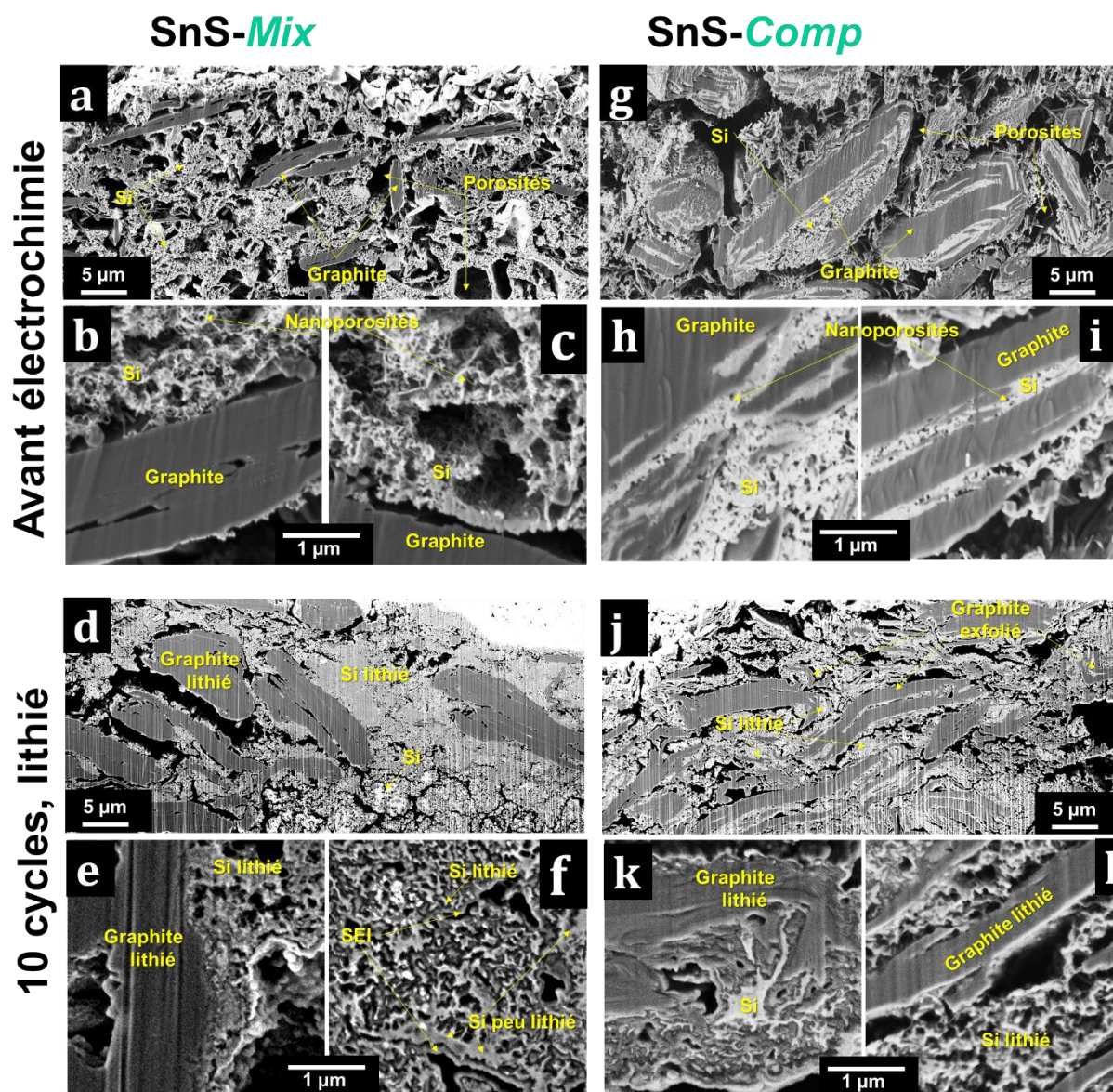


Figure 111. Images FIB-MEB des électrodes de Sn-Mix (a-f) et Sn-Comp (g-l) avant cyclage et après 9 cycles et une lithiation.

Après 9 cycles et une lithiation, les porosités mises en évidence sur les Figure 111-a et g sont remplies par le gonflement du silicium (images d à l). Quelques-unes subsistent encore. Sur l'image d, les grains de graphite et les agrégats de silicium sont facilement différenciables ; ils forment deux phases distinctes. A certains endroits, le silicium n'est pas complètement lithié, comme le montrent les petites taches blanches en bas de l'image. L'image j, avec les composites, montre en revanche un composite bien mieux mélangé. Le graphite y est exfolié ; contrairement aux grains de plusieurs microns sur l'image d, ici les grains sont moins épais et plus répartis au sein de l'électrode. Entre deux feuillets, les nanofils sont lithiés et des nanoporosités subsistent (images k et l). Sur l'image k, un mélange intime des phases Si et graphite semble avoir eu lieu, mais il n'est pas clair si le silicium à l'intérieur est lithié ou isolé de son environnement extérieur. Enfin, les images rapprochées des nanofils de silicium lithiés

des mélanges (Figure 111-e et f) montrent plusieurs phases présentes : du silicium lithié, du silicium non lithié et de la SEI.

Les images FIF-MEB ont mis en évidence la présence de silicium peu lithié dans l'échantillon de nanofils de silicium et de graphite mélangé. Les composites sont quant à eux bien mélangés, et le graphite s'exfolie pendant la croissance des fils puis sous leur pression de gonflement, pendant la lithiation.

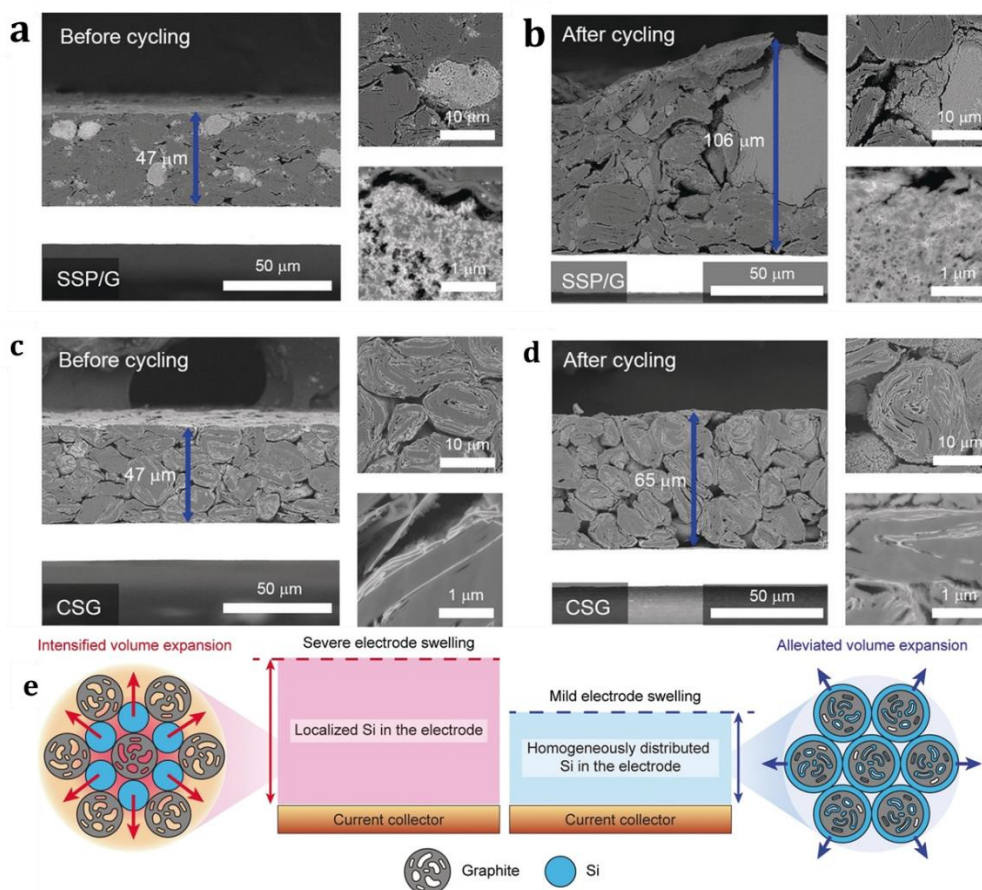


Figure 112. Etude FIF-MEB par S.Chae et al. : comparaison de deux matériaux Si-C et de leur gonflement après cyclage¹²⁰. SSP-G est un composite de nanoparticules de silicium et de carbone pitch fabriqué par spray-drying, mélangé à du graphite. CSG : composite silicium-graphite fabriqué par CVD.

S. Chae et al. se sont posés la même question sur leurs propres matériaux : quelle différence entre un mélange de silicium/graphite et un composite où le silicium est déposé sur le graphite ? Ils étudient pour cela du silicium déposé en couche mince sur des grains de graphite¹²⁰. Le composite résultant est similaire au nôtre (Figure 112), et contient du silicium à l'intérieur des grains de graphite, ainsi qu' autour. Ils comparent leur matériau composite à un simple mélange entre de graphite et de silicium, et l'étudient *post-mortem* en imagerie électronique en coupe. Le mélange présente alors un gonflement beaucoup plus important et inhomogène que le composite intimement mélangé, preuve du bénéfice apporté.

Le mélange intime des deux phases SiNWs et graphite a donc de nombreux avantages : facilitation de la synthèse, meilleures connexions électrique et mécanique du silicium au graphite, meilleure dispersion du silicium dans le graphite, et faible gonflement de l'électrode.

IV. Conclusions

Les composites nanofils de silicium-graphite résolvent le problème de reproductibilité des nanofils en poudre. Tous les nanofils sont alors bien dispersés et connectés au graphite, assurant une bonne connexion du silicium au réseau électronique et ionique percolant.

Les composites synthétisés avec de l'étain ou de l'or sont tous deux performants. Avec la catalyse à l'étain, il vaut mieux choisir un catalyseur ne contenant pas d'oxygène, afin de limiter la quantité de SiO_x dans le matériau final, et d'augmenter l'efficacité coulombique.

Comparé à la littérature, ces composites gonflent peu (moins de 20% de gonflement au 50^{ème} cycle avec 30% de silicium), et contiennent plus de silicium que ce qui a été rapporté, permettant d'atteindre des capacités spécifiques élevées, avec une bonne rétention de capacité (90% sur 100 cycles, avec une capacité réversible d'environ 1000 mAh/g). En particulier, les nanofils catalysés à l'étain ont été très peu décrits et des améliorations sont apportées dans ces travaux ; amélioration de l'efficacité coulombique (99,5% dès le 45^e cycle) et de la rétention de capacité (90% après 100 cycles).

Les bonnes performances obtenues ici ne sont cependant pas encore suffisantes pour imaginer une utilisation dans des batteries commerciales. L'efficacité coulombique n'est pas assez élevée, et la capacité irréversible au premier cycle est encore trop importante (18% au mieux) ; ces problèmes sont souvent réglés par l'ajout d'une couche de carbone, afin de contrôler l'interface entre le silicium et le graphite. Un autre problème concernant ce matériau est sa faible densité, comme illustré sur les images en coupe des électrodes. Augmenter cette densité en diminuant les porosités (actuellement entre 50 et 80% de l'enduction) pourrait permettre d'atteindre des capacités volumiques élevées. C'est l'étape suivante, avec un travail sur la formulation ; pour le moment, les meilleures porosités obtenues sont de l'ordre de 50% (1,1 g/cm³). Les objectifs des industriels seraient plutôt autour de 20-30%, afin d'atteindre des densités de l'ordre de 1,65 g/cm³.

Chapitre 5

**Caractérisation *operando* d'électrodes
composites de nanofils de silicium / graphite**

Les composites nanofils de silicium - graphite sont performants pour les accumulateurs électrochimiques. De nombreuses caractéristiques ont déjà été démontrées : bonne dispersion du silicium sur le graphite, nanoporosité bénéfique, alignement des grains de graphite avec le collecteur de courant pour réduire le gonflement et amélioration de la connexion des nanofils de silicium au réseau électrochimique. Intéressons-nous maintenant aux mécanismes de (dé)lithiation de ces matériaux grâce à une caractérisation *operando*. Dans cette étude, des nanofils de silicium synthétisés sur du graphite seront comparés à des nanofils de silicium mélangés au graphite. Certains seront des nanofils catalysés à l'or, et d'autres à l'étain, ce qui implique des morphologies différentes. Ces modifications ont introduit des changements dans les performances électrochimiques. Qu'en est-il de leurs mécanismes de (dé)lithiation ?

Les (dé)lithiations respectives du silicium et du graphite sont étudiées par des techniques *operando* depuis quelques années. K.P. Yao *et al.* commencent par étudier la lithiation du graphite par DRX *operando* en 2019¹⁷⁹. En soustrayant la capacité du graphite calculée par DRX à la capacité totale, ils calculent les capacités respectives de chaque phase et montrent que les (dé)lithiations des deux phases sont successives. C. Berhaut *et al.*, dans notre laboratoire, confirment ces résultats en analysant directement la lithiation du silicium grâce à une nouvelle technique de caractérisation qui allie diffusion aux grands angles (WAXS, similaire à la DRX) et aux petits angles (SAXS) simultanément¹⁵⁷. Ils trouvent, similairement à Yao *et al.*, que les (dé)lithiations du silicium et du graphite sont séquentielles. En 2020, P.F. Lory *et al.* confirment une nouvelle fois ces résultats par modélisation¹⁸⁰. C. Heubner *et al.* mettent en place une expérience électrochimique dans laquelle deux électrodes, l'une de silicium et l'autre de graphite, sont court-circuitées et placées face à une contre-électrode en lithium, ce qui leur permet de mesurer séparément les contributions de chacun des matériaux²⁶⁴. Avec cette méthode, ils concluent également à la délithiation séquentielle des deux phases. En lithiation, le caractère séquentiel est également présent.

D'autres travaux ont permis de mettre en évidence un phénomène de relaxation entre les deux phases ; lorsque la vitesse de cyclage augmente, le caractère séquentiel de la lithiation s'estompe^{157,180}, et le graphite redistribue du lithium au silicium lors de l'étape de relaxation^{182,264,265}. La polarisation de la cellule augmente, rendant ainsi accessibles les potentiels de lithiation profonds du graphite : la limitation est cinétique. Lors de l'étape de relaxation, l'équilibre thermodynamique reprend alors le dessus ; le graphite et le silicium échangent du lithium. Ce mécanisme est résumé dans la Figure 113.

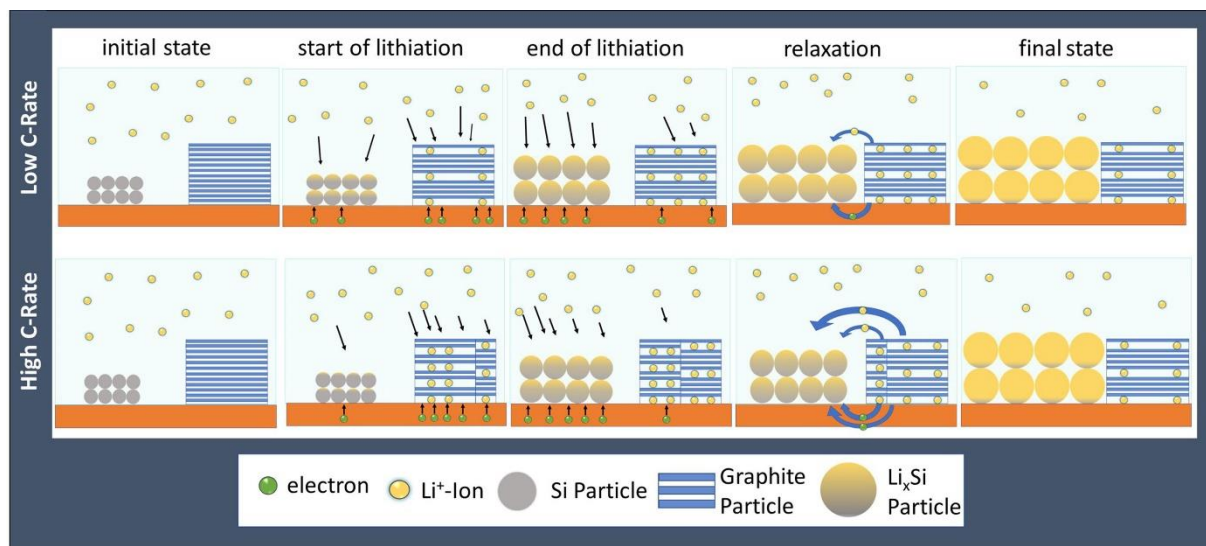


Figure 113. Mécanismes de distribution du lithium entre le silicium et le graphite selon C. Heubner et al.²⁶⁴

Toutes ces études s'intéressent aux poids relatifs du silicium et du graphite dans les processus électrochimiques, mais elles ne se posent pas la question de l'impact de la structuration et de la morphologie sur ces mécanismes. K.P. Yao *et al.* étudient des nanoparticules de silicium, C. Berhaut *et al.* du silicium nanostructuré incorporé dans une matrice de FeSi_2 , et C. Heubner *et al.* une couche mince de silicium. Or, les morphologies ont un important impact sur les mécanismes de lithiation ; les chemins de percolation sont liés à la diffusion du lithium¹⁸⁴ et la nanostructuration du silicium peut empêcher la phase $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ de se former^{219,222,232}. De plus, les phénomènes de redistribution du silicium et du graphite mis en évidence plus haut pourraient être impactés par la proximité des deux phases. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons donc à étudier les mécanismes de (dé)lithiation de quatre différentes structurations et morphologies de composites de nanofils de silicium – graphite. Les composites seront caractérisés *operando* au premier et au huitième cycle par une méthode de SAXS-WAXS similaire à C. Berhaut *et al.*¹⁵⁷ avec les experts en diffraction *operando* de notre laboratoire : Sandrine Lyonnard, Samuel Tardif et Claire Villevieille.

La diffusion des rayons X aux petits (SAXS) et grands (WAXS) angles est adaptée à la caractérisation *operando* des composites nanofils de silicium - graphite : d'une part, la lithiation du graphite forme des phases cristallines et peut être suivie par WAXS. D'autre part, le silicium perd sa cristallinité dès le premier cycle, mais l'évolution de sa nanostructure peut être suivie en SAXS. La diffusion aux petits angles permet en effet de suivre les évolutions structurales à l'échelle de quelques nanomètres (1-100 nm) grâce à l'utilisation de petits angles. La source de rayons X est le rayonnement synchrotron de l'ESRF, qui, par sa brillance, nous permet d'acquérir un profil de diffusion en 20 secondes et de suivre *operando* les évolutions cristallines et morphologiques de notre système électrochimique.

I. Matériel et méthodes

I.1. Synthèse des matériaux d'étude

Quatre matériaux sont préparés pour cette étude. Deux d'entre eux sont des nanofils de silicium synthétisés sur des grains de graphite (Comp), et les deux autres sont des nanofils de silicium mélangés à des grains de graphite (Mix). Parmi eux, deux sont catalysés à l'or (Au-Comp et Au-Mix), et deux à l'étain (Sn-Comp et Sn-Mix). Les conditions de synthèse de chaque matériau sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Matériau	Catalyseur	Support	Chauffe	Process post-synthèse
Au-Comp	Au NPs	Graphite	2h 430°C	Lavage avec dichlorométhane, acétone
Au-Mix	Au NPs	NaCl	2h 430°C	1. Lavage avec eau, dichlorométhane, acétone 2. Mélange avec du graphite
Sn-Comp	SnS NPs	Graphite	5h 370°C	Lavage avec dichlorométhane, acétone
Sn-Mix	SnS NPs	NaCl	5h 370°C	1. Lavage avec eau, dichlorométhane, acétone 2. Mélange avec du graphite

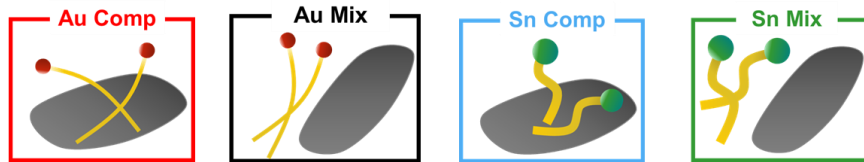


Tableau 21. Résumé des conditions de synthèse des quatre matériaux d'étude

Les synthèses sont réalisées comme dans le chapitre 2 pour les Mix, et comme dans le chapitre 4 pour les Comp. Les détails des masses des réactifs et des produits sont donnés dans le tableau ci-dessous :

Matériau	m(cat) mg	m(Gt) mg	V(DPS) mL	m(produit) g	%mass SiNWs
Au-Comp	40	800	12	1,507	47
Au-Mix	55	-	12	0,632	100**
Sn-Comp*	2x70	2x725	2x12	2,051	27
Sn-Mix	80	-	12	0,451	100**

Tableau 22. Quantités de réactifs et de produit pour les synthèses des échantillons d'étude. *Sn-Comp est un mélange de deux synthèses. **Au-Mix et Sn-Mix seront par la suite mélangés à du graphite.

Les échantillons Au-Mix et Sn-Mix sont mélangés, lors de la préparation de l'encre, à du graphite (SLP 30, TIMREX, Imerys) : 208 mg de nanofils de silicium et 592 mg de graphite pour Au-Mix (soit 26%mass SiNWs et 74%mass Graphite), et 163 mg de nanofils de silicium avec 404 mg de graphite pour Sn-Mix (soit 29%mass de SiNWs et 71%mass de graphite).

I.2. Electrochimie

Chaque matériau est formulé dans une encre contenant 80% de matériau actif, 10% de fibres de carbone verticalement alignées (VGCF-H, Showa Denko, 150 nm de diamètre, 10 à 20 μm de long) et 10% de CMC (MW 250 kg/mol, DS :0,7, Sigma Aldrich, préalablement dissous dans l'eau à 3 mas%). Le VGCF est utilisé comme additif conducteur, pour éviter le noir de carbone, qui produit un signal parasite en SAXS. Après enduction (procédé similaire aux chapitres 3 et 4), les demi-piles sont assemblées avec, dans l'ordre de montage : électrode, séparateurs Villedon et Celgard 2400 enduits d'électrolyte (1M LiPF_6 dans carbonate d'éthylène : carbonate de diéthylène 1:1 (v:v) avec 10% de carbonate de fluoroéthylène et 2% de carbonate de vinylène), et lithium, dans des cellules pochettes. Ces cellules sont facilement positionnables dans un porte-échantillon pour l'analyse *operando*.

Le cyclage des demi-piles suit un programme CC/CV avec le premier cycle à C/15 et les suivants à C/5, une limite en potentiel à 10 mV suivi d'une limite en courant à C/100 pour le premier cycle, et C/50 pour les suivants.

I.3. SAXS-WAXS : théorie, technique d'acquisition et traitement des données

I.3.a- Principes de la diffusion des rayons X

La diffusion des rayons X est un outil puissant pour étudier la structure des matériaux. Aux grands angles (WAXS pour Wide Angle X-Ray Scattering en anglais), l'onde est diffusée par les atomes du cristal ; son motif de diffraction contient de l'information cristallographique. Lorsque la diffusion a lieu aux petits angles (SAXS pour Small Angle X-Ray Scattering), des informations sur la nanostructure du matériau sont obtenues.

La longueur d'onde du rayon X incident est comparable aux distances inter-atomiques et inter-domaines dans la matière condensée. Ici, l'expérience est réalisée à partir de la source de rayons X de l'ESRF, sur la ligne de lumière BM02 – D2AM, et la longueur d'onde est de 0,7293 Å.

Dans cette technique, c'est la diffusion élastique d'une onde cohérente qui est étudiée. Un rayonnement incident, d'intensité I_0 , de longueur d'onde λ et de vecteur d'onde \vec{k}_i , est diffusé par l'échantillon qu'il traverse. Les photons diffusés forment une figure de diffusion en 2D sur le détecteur, et l'intensité diffusée est représentée en fonction du vecteur de diffusion \vec{Q} , comme schématisé sur la Figure 114. Avec \vec{k}_s le vecteur d'onde du rayonnement diffusé, \vec{Q} est égal à $(\vec{k}_s - \vec{k}_i)$, et son module, défini en \AA^{-1} est égal à :

$$\|\vec{Q}\| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (\text{V-1})$$

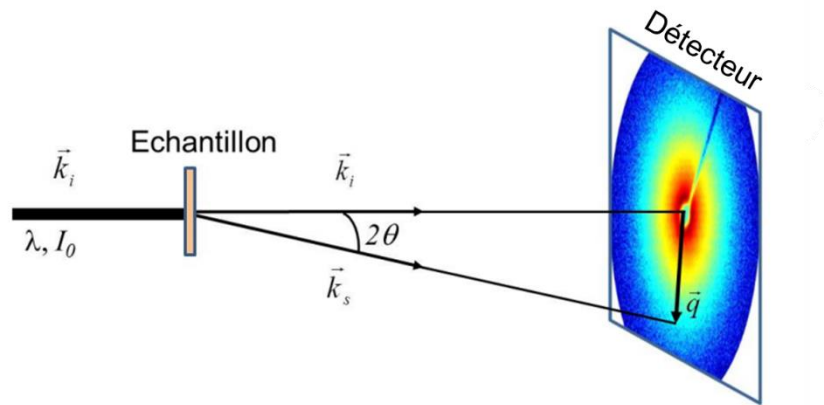


Figure 114. Schéma de la diffusion des rayons X par un échantillon, en transmission²⁶⁶

Dans le cas d'une structure périodique (réseau cristallin ou nanostructure ordonnée), Q peut être associé à une distance de répétition d , dans l'espace réel, selon une analogie de la loi de Bragg :

$$Q = \frac{2\pi}{d} \quad (\text{V-2})$$

La figure de diffusion est ensuite intégrée en coordonnées radiales pour obtenir un profil de diffusion en 1D dans l'espace réciproque, comme schématisé sur la Figure 115.

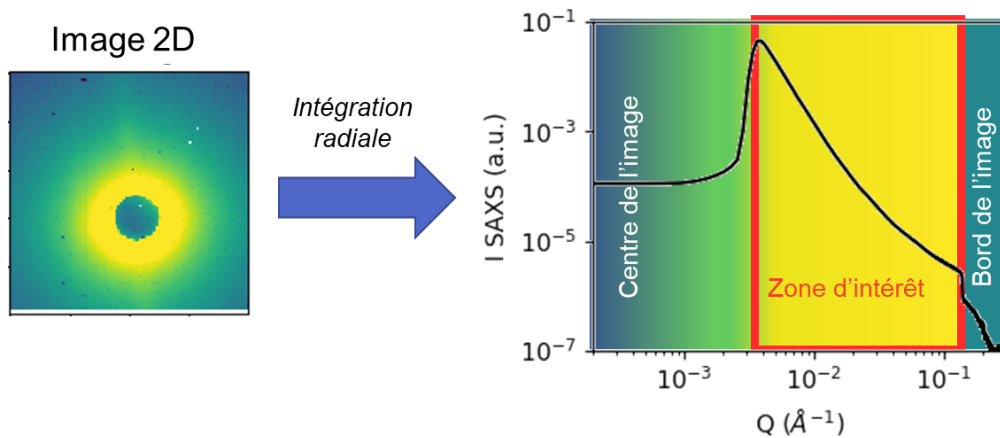


Figure 115. Image 2D récupérée après la diffusion des rayons X aux petits angles, et son intégration.

Ainsi, en WAXS, des pics de Bragg associés à des réflexions sur les plans cristallins sont obtenus sur le profil 1D. La seule différence entre le WAXS et la diffraction des rayons X (DRX) de laboratoire est le temps d'acquisition d'un spectre : en DRX de laboratoire, une acquisition dure environ 1h, tandis que la brillance du faisceau du synchrotron permet l'acquisition d'un profil WAXS en quelques secondes. En conséquence, le rayon très énergétique du faisceau synchrotron peut parfois dégrader l'échantillon.

Aux petits angles (SAXS), les distances caractéristiques sondées sont plus grandes que pour le WAXS (5 – 500 nm pour le SAXS, et 0,1 – 1 nm pour le WAXS). Quand les échantillons

sont nanostructurés et très bien arrangés, des pics de corrélation comme en WAXS peuvent être observés²⁶⁷. Dans le cas de particules sphériques homogènes et dispersées de volume V_p , l'intensité diffusée $I(Q)$ par unité de volume peut s'écrire de la manière suivante :

$$I(Q) = \Phi V_p \Delta\rho^2 P(Q)S(Q) \quad (V-3)$$

Avec Φ la fraction volumique des particules, $\Delta\rho$ le facteur de contraste entre la particule et son milieu de dispersion, $P(Q)$ le facteur de forme et $S(Q)$ le facteur de structure. $P(Q)$ permet d'obtenir des informations sur la forme des particules qui diffusent le faisceau incident. Aux grands Q (à l'échelle des interfaces), la rugosité est caractérisée par une dimension fractale D_s et $P(Q)$ est proportionnel à $1/Q^{6-D_s}$. D_s varie entre 2 (surface lisse) et 3 (surface rugueuse). Ainsi, une pente SAXS entre Q^{-4} (surface lisse) et Q^{-3} (surface rugueuse) est caractéristique d'une interface. C'est la loi de Porod :

$$P(Q) \sim \frac{1}{Q^{6-D_s}} \quad \text{aux grands } Q \quad (V-4)$$

Le facteur de structure possède aussi une dimension fractale, appelée « fractale de masse », qui caractérise plutôt une structure de type réseau comme les polymères, les fibres ou les nanofils. Aux moyens Q , il peut être décrit²⁶⁸ comme proportionnel à Q^{-D} :

$$S(Q) \sim \frac{1}{Q^D} \quad \text{aux moyens } Q \quad (V-5)$$

Dans ce cas, D varie également entre 2 et 3. $D=2$ est caractéristique de chaînes gaussiennes diluées, tandis que $D=3$ est causé par un réseau aggloméré.

La Figure 116 résume les prédictions théoriques basées sur l'analyse fractale en diffusion des rayons X et des neutrons. Selon les valeurs de Q , la pente logarithmique du signal nous informe sur la structure et la forme du système observé. La déviation à ce modèle permet, quant à elle, de déterminer des tailles caractéristiques^{269,270}.

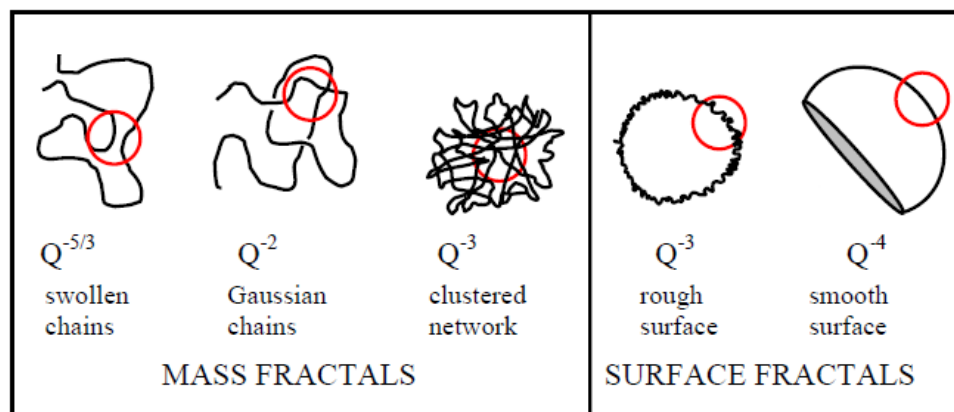


Figure 116. Résumé des différentes valeurs que peut prendre Q^n et des structures ou interfaces associées²⁷¹

1.3.b- Technique d'acquisition des données

Dans cette expérience, la cellule pochette contenant le matériau à caractériser est placée transversalement aux rayons X dans un porte échantillon en plastique, avec des trous pour faire passer le faisceau (Figure 118). Un premier détecteur percé d'un trou central est placé derrière la cellule. Il permet de détecter les rayons X diffusés aux grands angles (WAXS). Un second détecteur placé plus loin détecte les rayons X diffusés aux petits angles (SAXS). Cette installation unique a été récemment utilisée par une équipe de notre institut pour l'étude des matériaux pour l'énergie¹⁵⁷. L'expérience est résumée sur la Figure 117.

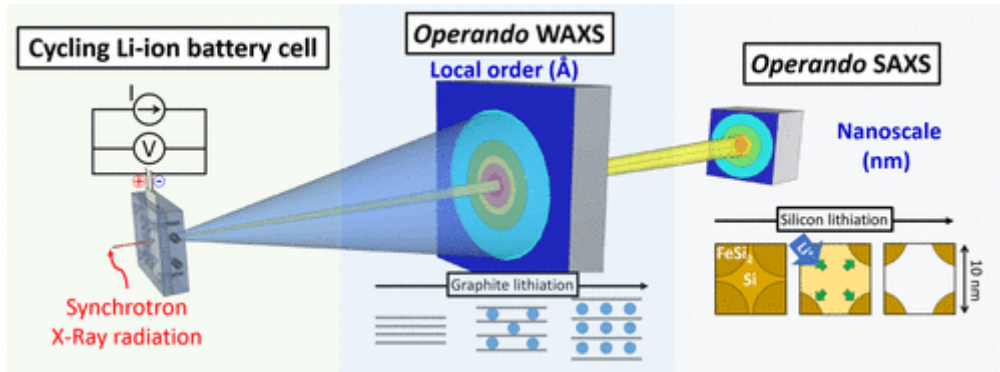


Figure 117. Schéma récapitulant l'acquisition *operando* de données WAXS et SAXS en simultané ¹⁵⁷

La Figure 118 présente le porte-cellule en plastique. La cellule pochette a besoin d'être pressée lors du cyclage pour garantir un bon contact entre tous ses constituants. Les cinq trous présents permettent de faire passer les rayons X. La majorité des données de diffusion sont acquises sur la zone centrale (C), et à certains moments du cyclage la cellule est translatée afin de sonder les autres zones et de vérifier l'homogénéité de la cellule.

Dans chaque zone, le faisceau parcourt neuf points dans une grille de 3x3, chacun étant séparé de l'autre de 500 μm comme illustré dans la Figure 118-a. Chaque acquisition dure 15 secondes, et donc chaque scan (ensemble de 9 points) dure 2 minutes et 15 secondes. Ces conditions permettent d'étudier le matériau *operando* dans une cellule pochette, avec une vitesse d'acquisition beaucoup plus rapide que l'électrochimie (2 minutes par scan contre plusieurs heures par cycle). Le balayage entre 9 points permet d'acquérir plus de données, et d'évaluer les différences à l'échelle de la centaine de micromètres sur une même enduction.

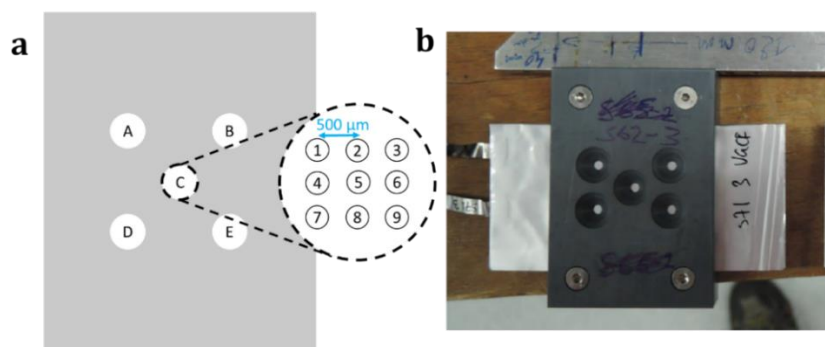


Figure 118. a- Schéma et b- Photo du porte échantillon utilisé pour l'analyse

1.3.c- Traitement des données

WAXS

Après intégration radiale des profils de diffusion 2D par une procédure de l'ESRF, les profils WAXS des quatre matériaux sont représentés en *Annexe IV*, au point central de la grille (C). Pour rendre compte de tous les signaux présents, les profils à différents moments du cyclage sont superposés sur la même figure : en début de lithiation, les profils sont bleus, puis jaunes en fin de lithiation, et enfin rouges en fin de délithiation. La quasi-totalité des pics sont identifiés : ceux qui évoluent dans le temps (graphite, silicium, LiC_{24} , LiC_{12} , LiC_6 , $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, Sn, Li) et ceux qui sont fixes : Cu (collecteur de courant), Al (cellule pochette), polyéthylène et polypropylène (séparateurs et/ou cellule pochette). Quelques pics restants sont non identifiés mais aussi fixes et proviennent de l'environnement extérieur aux matériaux actifs. L'or n'est pas visible car ses signaux ($2,66$ et $3,08 \text{ \AA}^{-1}$) se confondent derrière ceux de l'Al et du Cu.

Les pics concernant le graphite et ses phases lithiées, ainsi que le silicium sont intéressants à suivre et à mettre en parallèle de l'électrochimie. Ils sont intégrés afin d'étudier leur évolution. La Figure 119 présente la méthode d'intégration. Pour le silicium (Figure 119-a), l'intégration est facile car le pic est isolé : une ligne de base locale permet d'intégrer tout le signal du silicium.

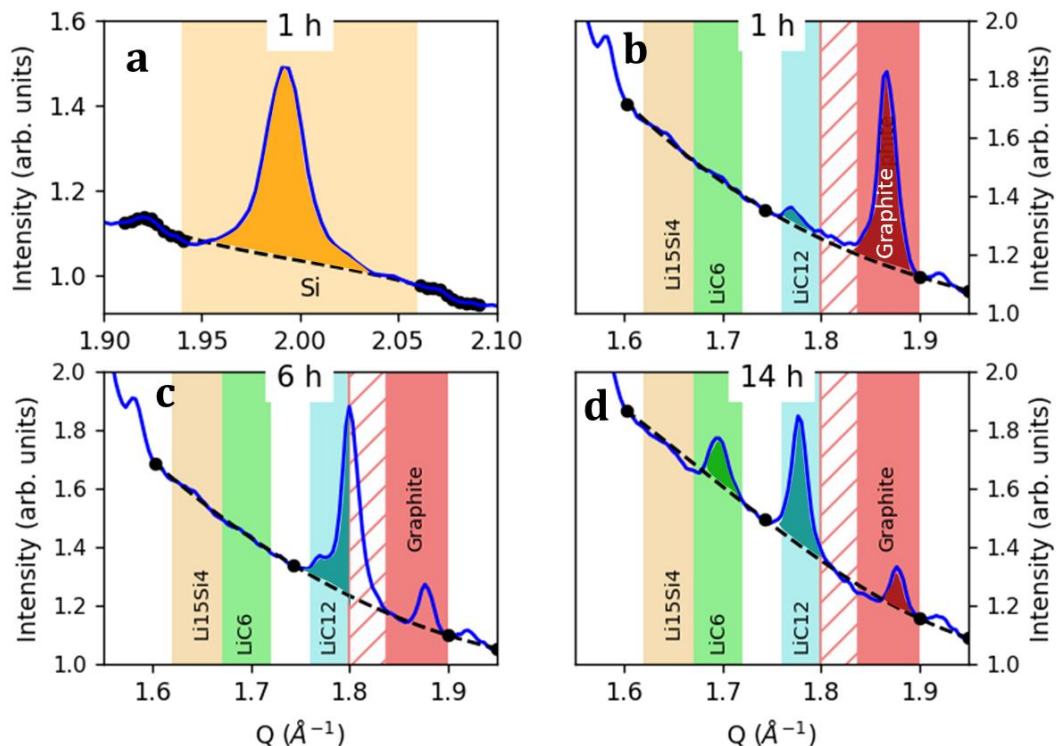


Figure 119. Méthode d'intégration des pics WAXS, pour Sn-Comp. (a) Intégration du pic du Si (111), (b-d) Intégrations des pics du $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (220), LiC_6 (001), LiC_{12} (002) et Graphite (002). Les zones colorées correspondent aux bornes d'intégration de chaque phases, les zones foncées sont les intégrales, et les hachures montrent la zone de transition entre le graphite et le LiC_{12} . Les points noirs sont les points choisis pour la définition des lignes de base.

L'intégration des phases entre $1,6$ et 2 \AA^{-1} (Figure 119-b à d) nécessite de définir une ligne de base à partir de quatre points. Ces quatre points sont choisis à des Q n'appartenant à aucun pic de diffraction. Cette méthode induit des erreurs qui ont été prises en compte pour l'interprétation, car certains pics ne peuvent pas être discriminés de leurs voisins. C'est le cas des phases graphite et LiC_{12} , entre lesquelles la transition est progressive ; le pic du graphite (002) se déplace progressivement de $1,87 \text{ \AA}^{-1}$ à $1,78 \text{ \AA}^{-1}$ en passant par les phases LiC_{36} et LiC_{24} . Ainsi, l'intégration de la phase LiC_{12} est faite entre $1,76$ et $1,8 \text{ \AA}^{-1}$, et elle inclut la phase $\text{LiC}_{12+\delta}$. La Figure 119-c met en évidence l'erreur induite sur l'intégration de LiC_{12} .

Une méthode plus rigoureuse aurait été la déconvolution de ces pics ; je n'ai pas pu l'aboutir ici car la ligne de base est trop variable.

SAXS

Plusieurs filtres sont appliqués aux profils de diffusion 2D SAXS, afin de retirer les pixels défaillants, et de décorréler les signaux isotropes et anisotropes. Les signaux anisotropes sont principalement dus au séparateur composé de fibres polymères, et peuvent cacher de l'information. La Figure 120 présente ces traitements, effectués en amont de mes traitements par Samuel Tardif.

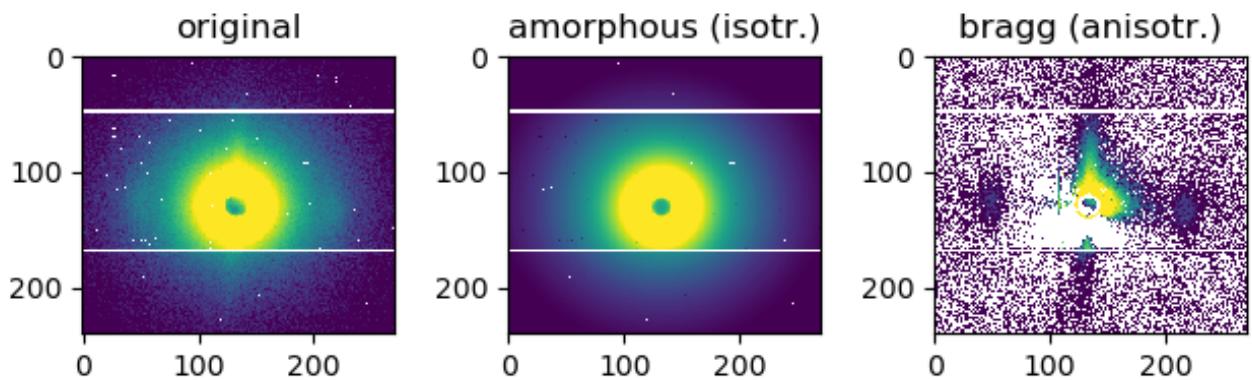


Figure 120. Traitement de l'image SAXS originale (gauche) et sa décorrélation en signaux isotrope (centre) et anisotropes (droite)

Les profils de diffusion 2D sont finalement intégrés radialement, par une procédure de l'ESRF. La Figure 121 présente la méthode de traitement de ces données. Dans cette figure comme dans tout ce chapitre, le code couleur utilisé pour la représentation des profils est le même : le bleu foncé correspond au début de la lithiation, le vert à la fin de la lithiation et au début de la délithiation, et le rouge à la fin de la délithiation.

La Figure 121-a présente les profils SAXS bruts. Le signal évolue avec la lithiation, comme nous pouvons le voir par l'évolution de sa forme et de son intensité. Sur cette même figure est tracé, en pointillés, le signal de la cellule pochette contenant tous les constituants de notre cellule, sans l'électrode composite : pochette en aluminium, collecteurs de courants en cuivre, séparateur en polymère, lithium, et électrolyte. La principale forme du signal SAXS est

donnée par cette cellule pochette ; afin d'exacerber les évolutions dues à l'électrode, il est intéressant de la soustraire.

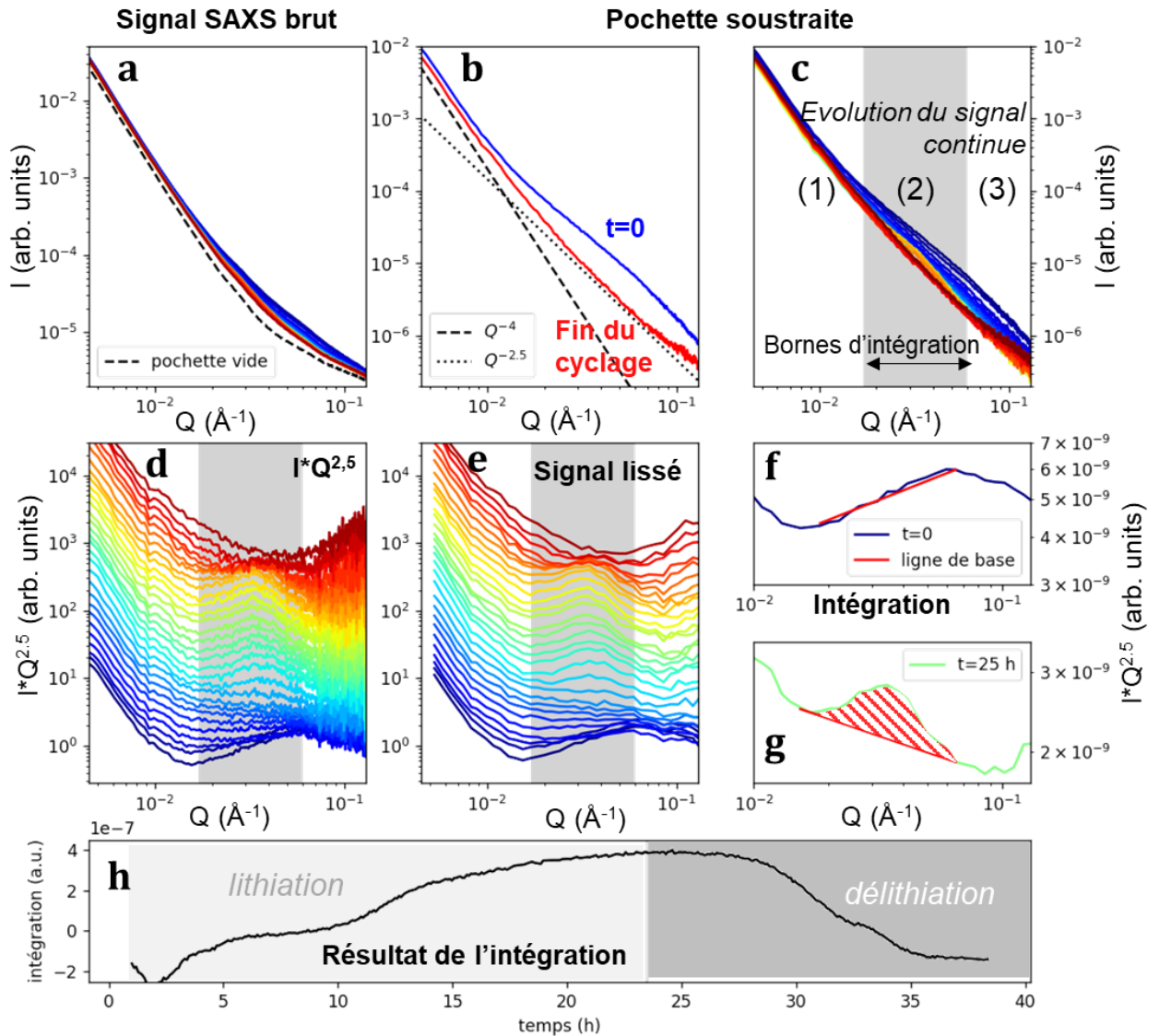


Figure 121. Présentation de la méthode de traitement des données SAXS. Les profils SAXS sont tous tracés selon le même code couleur, du bleu foncé (début de lithiation) au rouge (fin de lithiation). (a) Profils de SAXS bruts et signal de la cellule pochette et de ses autres constituants, (b) Profils SAXS en début et fin de cyclage après soustraction du signal des autres constituants, (c) Profils SAXS pendant le premier cycle de l'électrochimie après soustraction du signal des autres constituants, (d) Profils présentés dans (c) multipliés par $Q^{2,5}$, (e) et après lissage, (f) et (g) Définition de la ligne de base pour l'intégration du signal SAXS entre $1,7 \cdot 10^{-2}$ et $7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, (f) Résultat de l'intégration du signal SAXS avec la ligne de base, au cours du temps (premier cycle).
L'échantillon présenté ici est Au-Mix.

La Figure 121-b présente les profils SAXS avant électrochimie et en fin de premier cycle, après soustraction de la cellule pochette. Il apparaît de manière évidente une modification de forme et d'intensité entre ces deux signaux ; ces évolutions pourront être associées à des changements de morphologie et de contraste dans l'électrode. La Figure 121-c présente l'évolution continue de ces profils au cours du premier cycle. On y distingue trois zones :

- La zone (1), entre $4 \cdot 10^{-3}$ et $1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ est stable pendant tout le cycle électrochimique. Cette zone, aux petits Q, correspond probablement au graphite, qui subit peu de variations de morphologie et de gonflement lors de sa lithiation.
- La zone (2), entre $1 \cdot 10^{-2}$ et $7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ subit dans un premier temps une variation d'intensité (profils bleus), puis de forme (profils oranges). Cette variation de forme est intéressante et sera étudiée plus en détail par intégration.
- La zone (3), entre $7 \cdot 10^{-2}$ et $1 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$, subit une variation d'intensité accompagnée par une variation de forme, au début du cyclage. Les zones (2) et (3) sont probablement associées aux variations volumiques et chimiques du silicium, et l'interprétation de leurs variations seront discutées plus en détail dans la partie IV.

Avant d'être intégré, les profils SAXS sont d'abord multipliés par $Q^{2.5}$ (Figure 121-d) et lissés (Figure 121-e). Ces traitements permettent de redresser les signaux pour mieux se rendre compte de leurs évolutions, mais également d'éviter des sur-contributions de l'intégration aux petits Q, car l'échelle est logarithmique. L'évolution de la forme du signal est rendue plus nette, et le signal à $3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ est mis en évidence.

L'intégration de ce signal est faite entre $1,7$ et $7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, avec une ligne de base définie localement comme présenté sur les Figure 121-f et g. En résulte une valeur d'intégration qui est tracée en fonction du temps sur la Figure 121-h ; cette valeur augmente pendant la lithiation et diminue pendant la délithiation, suggérant qu'elle est bien associée aux évolutions morphologiques du silicium.

Cette méthode induit des erreurs, prises en compte dans l'interprétation des résultats. Comme l'intensité et la forme du signal SAXS évoluent fortement en début de première lithiation, l'intégration est faussée. La Figure 122 illustre cette erreur ; deux heures après le début de l'électrochimie, le signal caractéristique à $3 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ n'est pas encore présent mais la forme du signal entraîne une valeur d'intégrale négative.

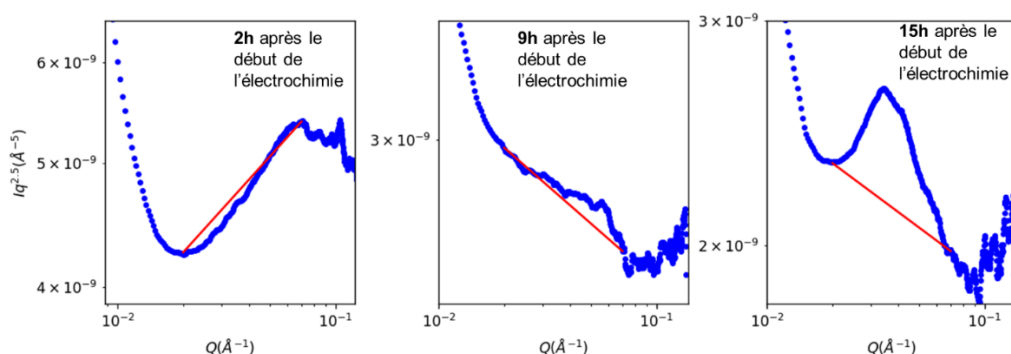


Figure 122. Définition de la ligne de base pour l'intégration du signal SAXS entre $1,7$ et $7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ pour Au-Mix. La méthode comporte des défauts, comme illustré ici à 2h d'intégration : la valeur de l'intégrale est négative, à cause de la forme du signal SAXS.

II. Description des échantillons

II.1. Matériaux pristines

Chacun des quatre matériaux étudiés contient entre 22 et 44% de silicium en masse, entre 53 et 74% de graphite et entre 2 et 5 % de métal catalyseur. Leurs compositions détaillées sont données dans le Tableau 23. En réalité, trois des matériaux sont très proches en composition (22-25% de Si, 71-75% de graphite), et seul Au-Comp est différent. L'enduction avec l'échantillon initialement prévu, qui contenait 22% de silicium, s'étant révélée trop hétérogène pour l'analyse SAXS-WAXS, c'est celui présenté ci-dessous qui a été analysé *operando*, malgré sa plus grande proportion en silicium.

	% mass. Si	% mass. Gt	% mass. Au ou % mass. Sn
Au-Mix	24	74	2
Au-Comp	44	53	3
Sn-Mix	25	71	4
Sn-Comp	22	72	5

Tableau 23. Compositions des différents matériaux étudiés, en % massique (calculé par pesée).

Des images MEB des nanofils synthétisés selon les quatre méthodes sont présentées sur la Figure 123. La morphologie et le diamètre des fils dépend surtout du catalyseur. Avec les nanoparticules d'or, les SiNWs ont un diamètre de 10 ± 2 nm, tandis que l'étain donne des SiNWs avec un diamètre de 28 ± 15 nm et 15 ± 7 nm pour Sn-Comp et Sn-Mix respectivement. En plus d'être davantage disperses en taille, les fils catalysés à l'étain ont une morphologie tortueuse, comme déjà mis en évidence dans les chapitres précédents. Les nanofils catalysés à l'étain sont ainsi plutôt adaptés pour la caractérisation WAXS, car leur diamètre plus gros engendre des pics avec une faible largeur à mi-hauteur (relation de Laue-Scherrer). En revanche, ils ne sont pas adaptés pour le SAXS, qui nécessite une nanostructure organisée et une bonne homogénéité en taille. Les nanofils catalysés à l'or seront plus adaptés pour cette analyse, grâce à leur structure droite et leur faible dispersion en diamètre. Ils peuvent également être observés en WAXS mais avec un rapport signal sur bruit beaucoup plus important que les nanofils catalysés à l'étain.

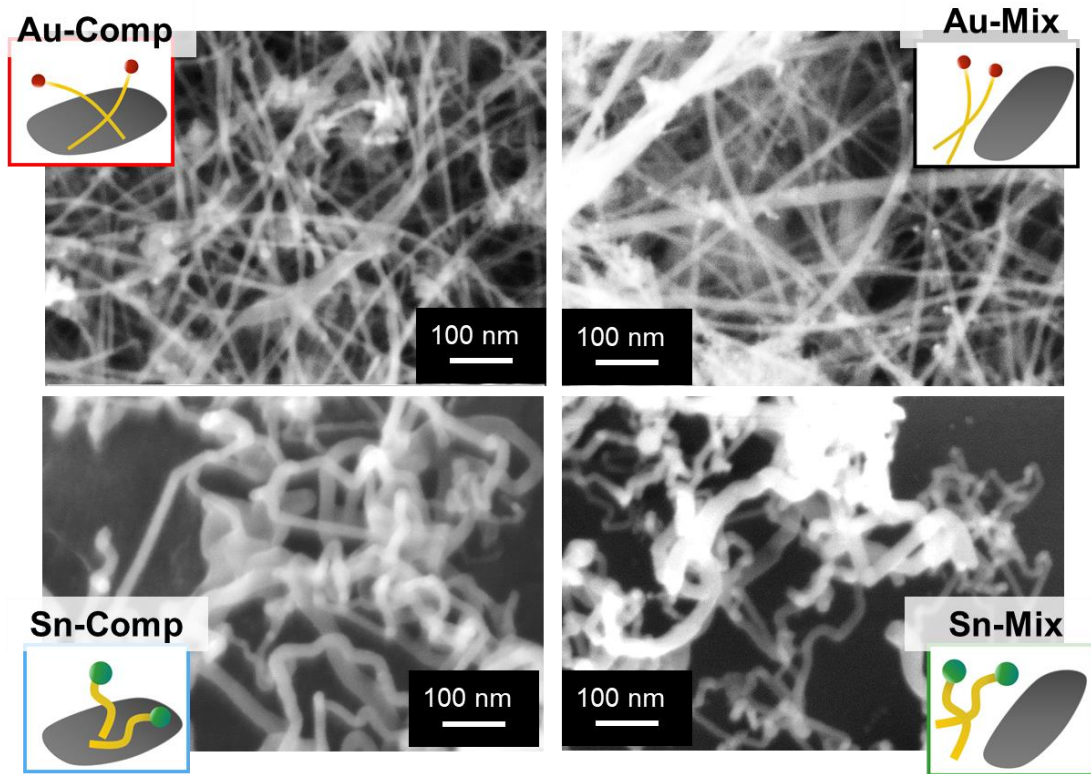


Figure 123. Images MEB des quatre échantillons d'étude

II.2. Electrodes

Le Tableau 24 présente les capacités théoriques, les masses surfaciques et les porosités des différentes électrodes. Les capacités massiques théoriques sont comprises entre 1146 et 1190 mAh/g, sauf Au-Comp à 1787 mAh/g. Les charges surfaciques sont de $2,25 \pm 0,35$ mg/cm². Les porosités sont élevées et comprises entre 58 et 77%, mais restent habituelles pour des électrodes de nanofils avec la formulation choisie et sont comparables à celles réalisées dans les chapitres précédents.

	Capacité théorique (mAh/g _{comp.})	Grammage (mg/cm ²)	Porosité (%)
Au-Mix	1146	2,0	72
Au-Comp	1787	1,9	77
Sn-Mix	1190	2,2	69
Sn-Comp	1115	2,6	58

Tableau 24. Capacités théoriques, densités surfaciques et porosités des cinq enductions.

Des coupes d'imagerie FIF-MEB (Faisceau d'Ions Focalisés couplé à de la Microscopie Electronique à Balayage) sont présentées sur la Figure 124 pour les quatre matériaux, avec deux grossissements différents. Grâce à ces images, la différence entre nanofils attachés et mélangés au graphite est bien visible. Pour les deux catalyseurs, les nanofils sont présents dans les grains,

entre les feuillets de graphite, quand ils sont synthétisés sur graphite. Ils remplissent les porosités. Dans l'autre cas, ils forment deux phases distinctes. Pour les quatre matériaux, on observe des pores micrométriques entre les grains : ce qui est cohérent avec la grande porosité mentionnée plus tôt, dans le Tableau 24.

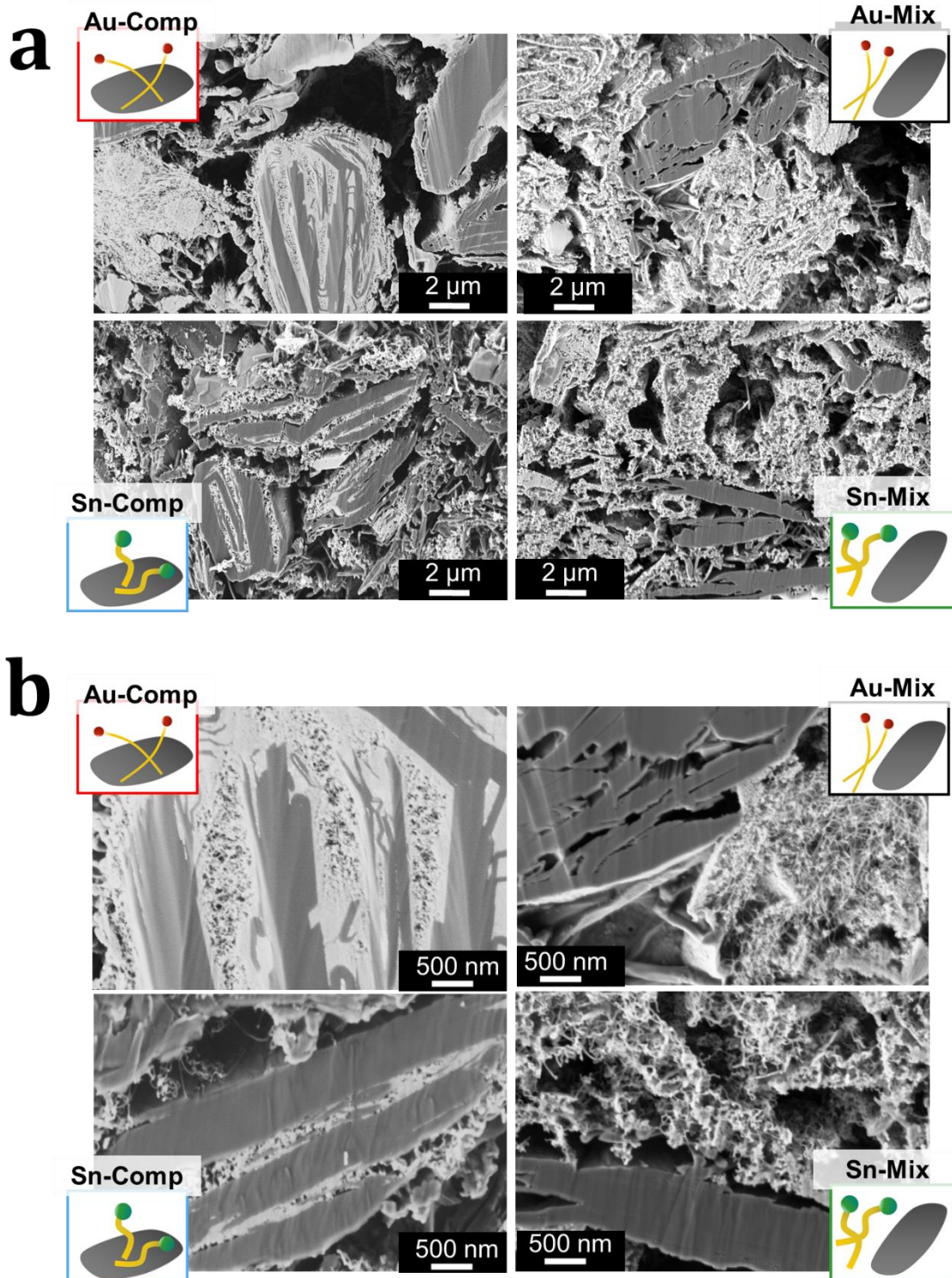


Figure 124. Images FIF-MEB des quatre échantillons, à deux grossissements différents.

Les profils SAXS ne seront étudiés que pour les nanofils catalysés à l'or. En effet, cette technique est sensible à la nanostructure du matériau pour des objets de tailles bien définies, et elle est bien plus sensible dans le cas de la catalyse à l'or (nanofils droits de 10 nm de diamètre) que dans le cas de la catalyse à l'étain, qui en plus d'être disperses en diamètre sont tortueux.

En résumé :

- **Deux types de catalyseurs** sont comparés :
 - Deux sont catalysés avec de l'or, ont un diamètre contrôlé de 10 nm et sont droits. Ces nanofils seront étudiés en SAXS.
 - Deux sont catalysés avec de l'étain, avec des diamètres plus gros (15-40 nm) et disperses et des morphologies tortueuses. Ces nanofils seront étudiés en WAXS.
- **Deux types de mélanges** sont comparés :
 - Deux sont des nanofils de silicium synthétisés séparément au graphite, puis mélangés avec. Dans l'enduction résultante, les deux matériaux sont séparés et forment deux phases distinctes.
 - Deux sont des nanofils de silicium synthétisés directement sur la poudre de graphite. Dans l'enduction résultante, les deux matériaux sont intimement mélangés et les nanofils de silicium sont intégrés dans les grains de graphite, entre ses feuillets.

III. Electrochimie *operando*

III.1. Premier cycle des quatre matériaux

Les quatre profils de cyclage *operando* sont présentés sur la Figure 125 et suivent le profil habituel de lithiation/délithiation pour les composites Si-Graphite (voir Chapitre 4). Les Sn-Comp ont subi un problème pendant la délithiation : quand le potentiel atteint 0,8V, il diminue brutalement puis ré-augmente, deux fois (cercle en pointillé). En conséquence, la capacité récupérée en délithiation est largement supérieure à celle attendue, et l'efficacité coulombique est de 101%. Les Sn-Mix et les Sn-Comp ont un comportement similaire aux cycles suivants (Annexe II). Comme cela n'a jamais été observé avant, ni en piles boutons ni en cellules pochettes, il s'agit peut-être d'une conséquence de l'exposition au faisceau de rayons X, ou du porte-échantillon. L'Annexe III montre que les nanofils catalysés à l'or n'ont pas subi cet effet.

Le reste des profils est cohérent avec ce qui est habituellement observé. En lithiation, un long plateau vers 100 mV est caractéristique des lithiations du silicium et du graphite. En

délithiation, les fils à l'étain, plus gros, présentent un plateau à 0,42V tandis que les fils à l'or se délithient avec un potentiel graduel.

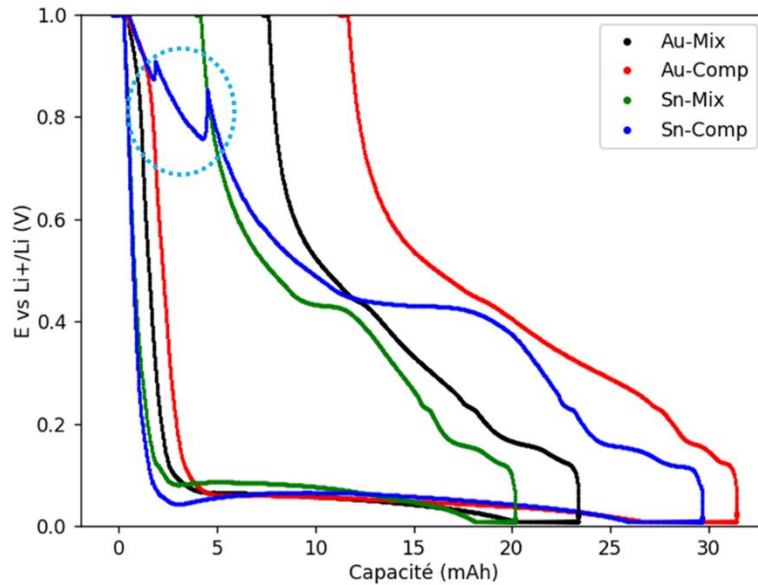


Figure 125. Profils de cyclage *operando* (1er cycle) des quatre matériaux à C/15, avec une étape à potentiel imposé de 10 mV en fin de lithiation.

Les premières efficacités coulombiques (EC) sont résumées dans le Tableau 25, pour les cyclages *operando* ainsi qu'en moyenne sur les autres cyclages. Les Au-Comp ont la 1^{ère} EC la plus faible, comme attendu avec leur plus grande proportion de nanofils de silicium. Les autres vont dans le même sens que les diamètres moyens et que les surfaces spécifiques mesurées par BET (non présentées ici, car discutées dans le chapitre 4).

Le Tableau 25 renseigne également sur les rapports entre les capacités expérimentales et théoriques des quatre échantillons, et montre qu'elles sont pour la plupart inférieures d'au moins 9 %. Les Au-Comp ont la capacité expérimentale la plus éloignée de la théorie, probablement car le taux de SiNWs y est plus élevé. En effet, comme montré dans les chapitres 3 et 4, plus il y a de nanofils, moins la reproductibilité est bonne, probablement car leur dispersion homogène est plus compliquée. La capacité de charge très élevée des Sn-Comp est probablement liée à l'exposition aux rayons X.

	1 ^{ère} EC Operando (%)	1 ^{ère} EC moyenne (%)	1 ^{ère} capacité décharge (mAh/g _{comp.})	1 ^{ère} capacité charge (mAh/g _{comp.})	% 1 ^{ère} capa charge exp / capa théorique
Au-Mix	69	70 ± 1	1270	872	88
Au-Comp	64	64 ± 2	2020	1293	83
Sn-Mix	81	79 ± 2	1215	985	91
Sn-Comp*	101*	85 ± 1	1143	1156*	111

Tableau 25. Premières efficacités coulombiques, premières capacités de décharge et de charge, et rapport entre les capacités expérimentales et théoriques (* artefact dans la mesure, voir Figure 125)

Les dérivées capacitives des profils de la Figure 125 sont tracées sur la Figure 126. En lithiation, le pic à 0,96 V est caractéristique de la formation de la SEI⁷⁶, celui vers 100 mV correspond à la lithiation du graphite¹⁶⁵, et celui inférieur à 100 mV à la lithiation du silicium cristallin²⁰. En délithiation, les trois pics étroits à 120, 160 et 225 mV sont caractéristiques de la délithiation du graphite¹⁶⁵, les bosses centrées à 290 mV et 465 mV correspondent à la délithiation du silicium lithié amorphe⁵², et le pic étroit vers 440 mV à la délithiation de la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ²⁰. Enfin, un petit pic à 580 mV est observé pour la délithiation de l'étain²⁷².

En lithiation, les Au-Comp ont un pic de formation de la SEI plus important que les autres échantillons, en accord avec leur surface spécifique plus importante (car plus de SiNWs). Le pic de lithiation du graphite apparaît séparément de la lithiation du silicium pour les Sn-Mix et les Au-Mix. Dans les deux autres cas, ils sont confondus.

Le signal de délithiation du silicium amorphe vers 290 mV est beaucoup plus important pour les Au-Comp, ce qui est encore une fois corrélé à la plus grande proportion de silicium dans cet échantillon. Au contraire, les Sn-Comp n'en ont pas et leur pic étroit à 440 mV est très marqué : cela montre que dans la lithiation précédente, le matériau a formé la phase $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ en majorité. Sn-Mix en forment également, contrairement aux Au-Mix et Au-Comp qui en ont très peu. Cela s'explique par la différence de diamètre entre les deux types de nanofils, comme discuté dans le chapitre 3.

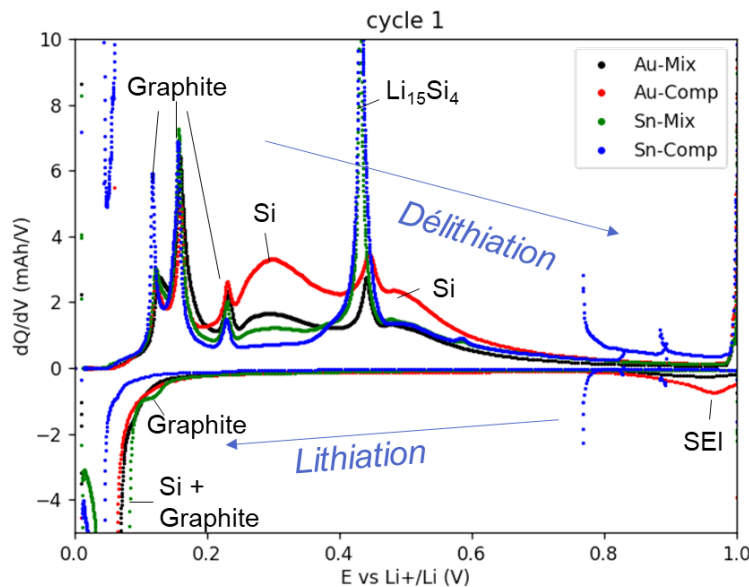


Figure 126. Dérivées capacitives (dQ/dV) du premier cycle *operando* des quatre échantillons

III.2. Cycles suivants pour les nanofils catalysés à l'or

Une seconde analyse *operando* SAXS/WAXS est réalisée lors du 8^{ème} cycle sur les matériaux nanofils catalysés à l'or. La Figure 127 présente leurs caractéristiques électrochimiques. La capacité spécifique est stable, même si inférieure à la théorie pour les Au-

Comp (1066 mAh/g au huitième cycle contre 1787 mAh/g attendus), probablement à cause de la trop grande proportion de SiNWs. Une partie des nanofils sont probablement déconnectés du réseau électrochimique. Les efficacités coulombiques sont également habituelles, entre 98 et 99% au huitième cycle. Les profils de cyclages et dérivées capacitives sont similaires, avec les pics de lithiations et délithiations du graphite et du silicium amorphe visibles (190 et 94 mV en lithiation et 300 et 480 mV en délithiation). La phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ n'est plus présente, comme l'atteste la disparition du pic à 440 mV comme attendu d'après l'étude du chapitre 3. Les pics associés aux (dé)lithiations du graphite sont à 50 mV en lithiation et 180 mV en délithiation.

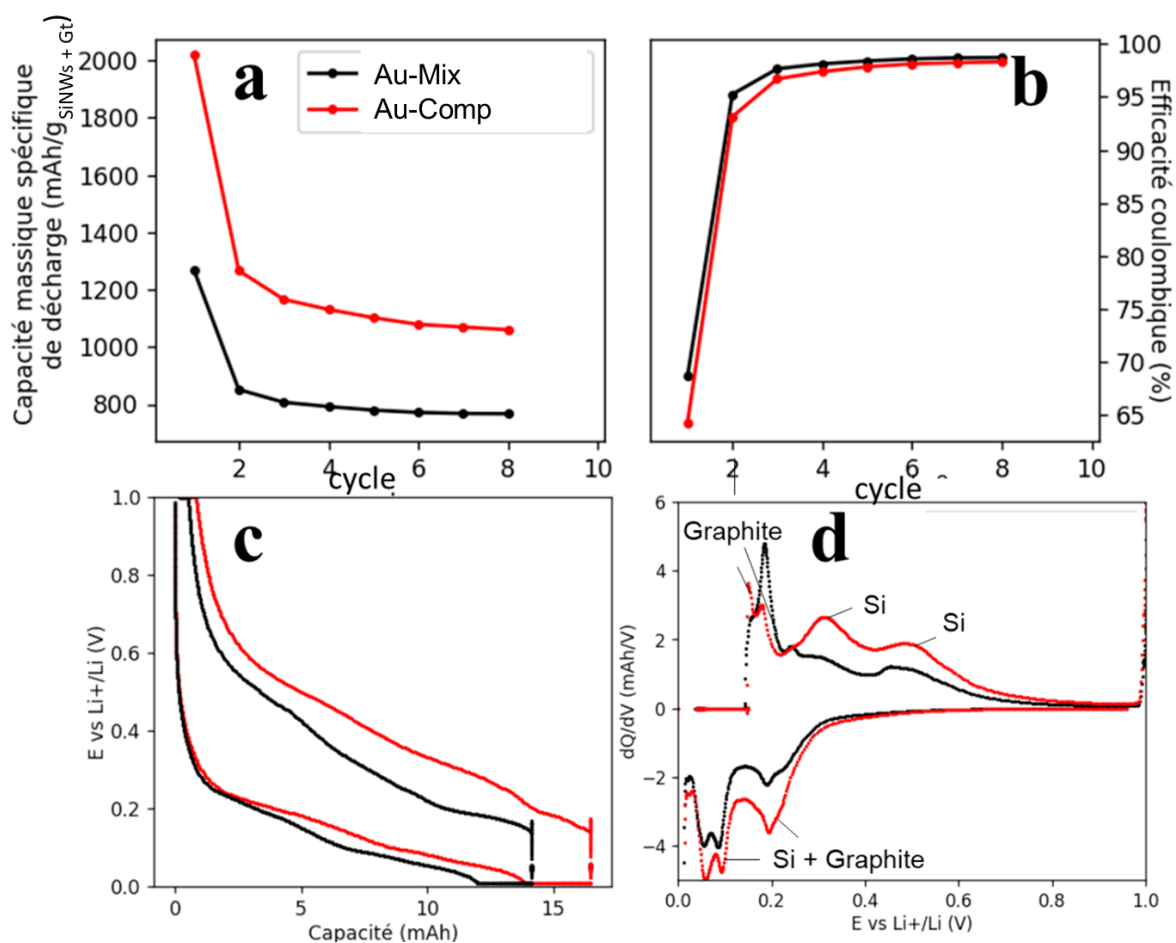


Figure 127. Electrochimie des Au-Mix et Au-Comp pendant les 8 premiers cycles. (a) Capacité massique spécifique de décharge en fonction du cycle, (b) efficacité coulombique en fonction du cycle, (c) profils électrochimiques au 8^e cycle et d- dérivées capacitives au 8^e cycle.

En résumé :

- Le cyclage électrochimique *operando* est similaire aux expériences de laboratoire, excepté pour Sn-Comp qui montre une capacité de délithiation plus grande qu'attendue.
- Les échantillons avec Au sont analysés *operando* au premier et au huitième cycle électrochimique, en cyclage galvanostatique ; le premier est fait à C/15, et le huitième à C/5.

IV. Description qualitative des profils WAXS et SAXS

IV.1. Description qualitative des pics du silicium et de l'étain observés en WAXS (1^{er} cycle)

La lithiation du silicium vue en WAXS est présentée sur la Figure 128, pour un endroit dans la grille d'analyse (point central, C5 sur la Figure 118). Le signal des nanofils catalysés à l'or est étalé : leur diamètre est plus petit qu'avec une catalyse à l'étain, donc la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction est plus grande (loi de Laue-Scherrer). Le signal du silicium est plus intense pour les nanofils catalysés à l'étain. Son maximum se décale au fil de la lithiation : cela peut indiquer une contrainte dans la maille du silicium.

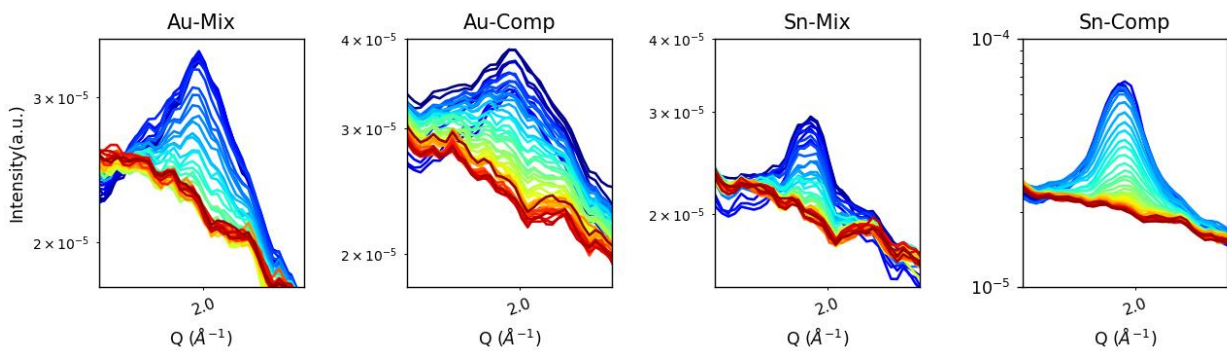


Figure 128. Lithiation du silicium cristallin (111) observée en WAXS au point C5. Le bleu correspond au début de la lithiation, le rouge à la fin de la délithiation.

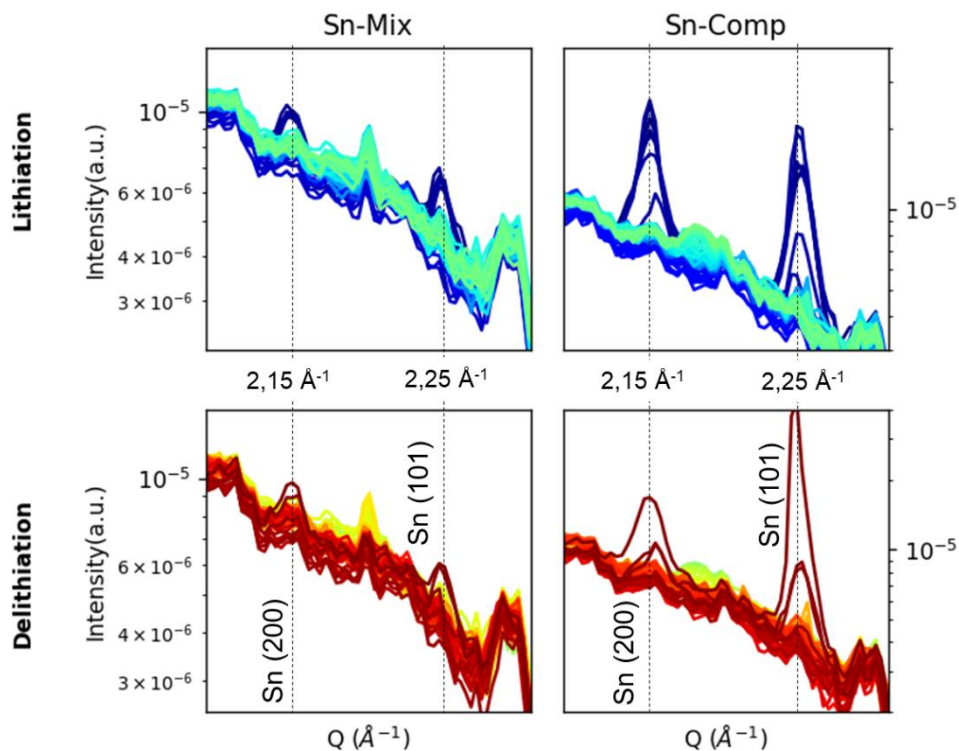


Figure 129. Lithiation de l'étain observée en WAXS au point C5. Le bleu correspond au début de la lithiation, le jaune au début de la délithiation, et le rouge/brun à la fin de la délithiation.

La lithiation de l'étain est également observée (Figure 129) : l'étain cristallin disparaît au début de la lithiation totale du matériau, puis réapparaît à la fin de la délithiation. Malheureusement, une coupure du faisceau de rayons X inattendue nous a empêché de voir l'évolution de sa délithiation.

IV.2. Interprétation des profils SAXS

Les profils SAXS des deux échantillons sont présentés sur la Figure 130, après soustraction du signal de la cellule pochette vide.

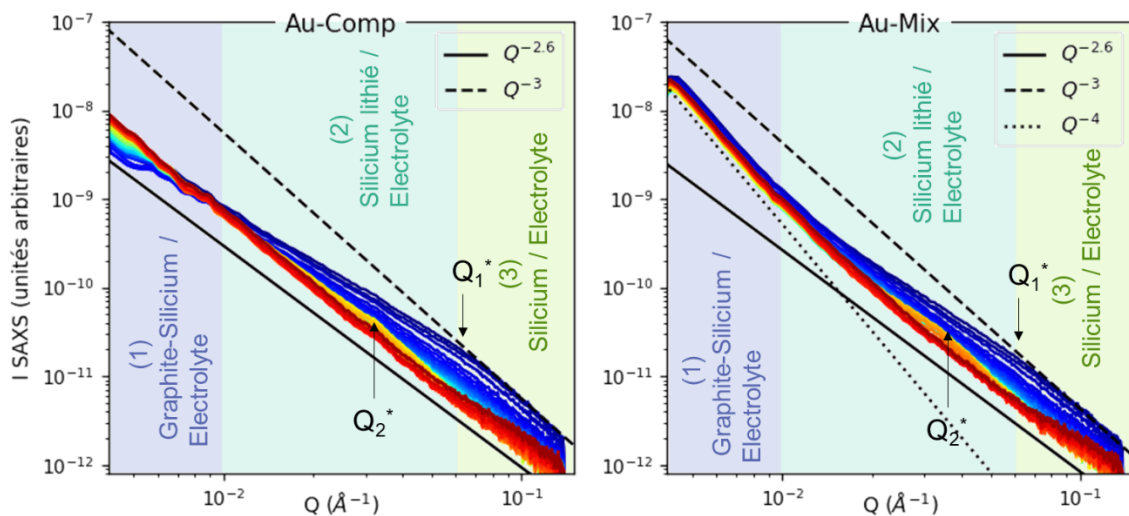


Figure 130. Profils SAXS, après soustraction de la pochette vide, des Au-Comp (gauche) et Au-Mix (droite). Les profils évoluent du bleu (début de lithiation) au rouge (fin de lithiation).

Sur ces représentations, trois zones sont distinguables :

- Zone (1), entre $4 \cdot 10^{-3}$ et $1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$: cette zone contient l'information à l'interface du graphite. Elle est différente entre les deux échantillons : dans Au-Mix, elle est stable et suit une pente en Q^{-4} , caractéristique des interfaces lisses selon la loi de Porod. Dans Au-Comp en revanche, elle évolue constamment, preuve que ces deux interfaces évoluent différemment pendant l'électrochimie. L'interface du graphite n'est plus indépendante dans le cas de Au-Comp.
- Les zones (2) et (3) entre $1 \cdot 10^{-2}$ et $7 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ et $7 \cdot 10^{-2}$ et $1 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ respectivement, contiennent l'information sur les interfaces du silicium. Ces deux zones évoluent similairement dans les deux échantillons.
 - Dans la zone (3), en début de lithiation (profils bleus), la pente en Q^{-3} est caractéristique d'une interface, et sa déviation aux profils donne une valeur caractéristique Q_1^* égale à $6,2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$. Cette valeur correspond à un d_1^* de 10 nm, soit le diamètre moyen des fils pristines.
 - Après le début de la lithiation, l'intensité diminue et la forme des profils évolue. Dans la zone (2), à plus petits Q, l'intensité SAXS augmente à

$Q_2^* \sim 3,2 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, qui correspond à une taille caractéristique d_2^* de 20 nm. Après lithiation et expansion volumique de 300%, les nanofils de 10 nm auront un diamètre de 20 nm ; ce signal à Q_2^* pourrait donc être une bosse de corrélation, associée à l'existence d'une taille caractéristique des nanofils lithiés.

Cette interprétation est cohérente avec l'évolution morphologique attendue de la phase silicium et renforce notre interprétation du signal SAXS, qui révèle les évolutions structurales du silicium.

L'évolution du signal en début de lithiation, dans la zone 3 du bleu vers le bleu clair, entre 3 et 0,35V), est caractérisé par une chute d'intensité SAXS, qui pourrait être associée à la formation de la SEI. Celle-ci change un paramètre crucial dans l'équation (3) : le facteur de contraste $\Delta\rho$. Ainsi, l'interface initiale Silicium/Electrolyte se transforme en une interface plus complexe Silicium/SEI/électrolyte, entraînant un changement de contraste entre les deux phases. Il pourrait être intéressant d'utiliser ce phénomène pour étudier directement la SEI.

La pente dominante dans cette représentation logarithmique est une ligne de base à $Q^{-2.5}$. Cela pourrait correspondre à des chaînes gaussiennes fractales enchevêtrées²⁷¹, dues aux nanofils qui forment un réseau dense (Figure 131). L'échelle d'observation est ici entre $4 \cdot 10^{-3}$ et $1,5 \cdot 10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$, soit des distances entre 4 et 160 nm. La Figure 131 montre qualitativement la « loupe » avec laquelle on regarde le système aux très petits angles ($d \sim \frac{2\pi}{Q}$).

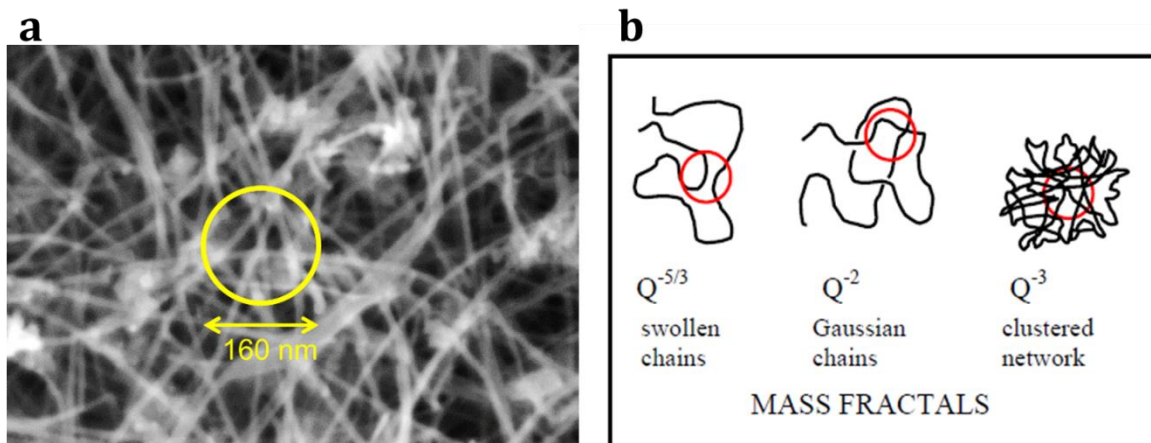


Figure 131. a- Image MEB des SiNWs avec l'échelle de la loupe maximale du SAXS, qui correspond à $Q = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$. b- Fractales de masses pour l'interprétation des profils SAXS.²⁷¹

IV.3. Evolution des profils SAXS

La représentation des profils SAXS en $I^*Q^{2.5}$ permet d'obtenir un signal redressé dans lequel les différences entre les profils ressortent mieux. La Figure 132 utilise cette représentation et les profils y sont normalisés par la valeur de I à $1 \cdot 10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$, puis échelonnés.

Avec cette représentation, la bosse à $3.10^{-2} \text{ \AA}^{-1}$ apparaît très clairement pour les Au-Mix, moins pour les Au-Comp.

En fin de délithiation, la bosse aux grands Q est déplacée vers $1.10^{-1} \text{ \AA}^{-1}$, soit une taille caractéristique de 6 nm. Il est tout à fait possible que les SiNWs, après une première lithiation, diminuent en diamètre, notamment si la SEI consomme une partie de la surface et forme une interface rugueuse^{257,259}. Cet effet est généralement observé avec le silicium, et des structures de silicium très fines et divisées se forment après cyclage avec du lithium. Une autre hypothèse est que ce signal ne correspond plus aux nanofils, mais à un autre objet comme la SEI par exemple.

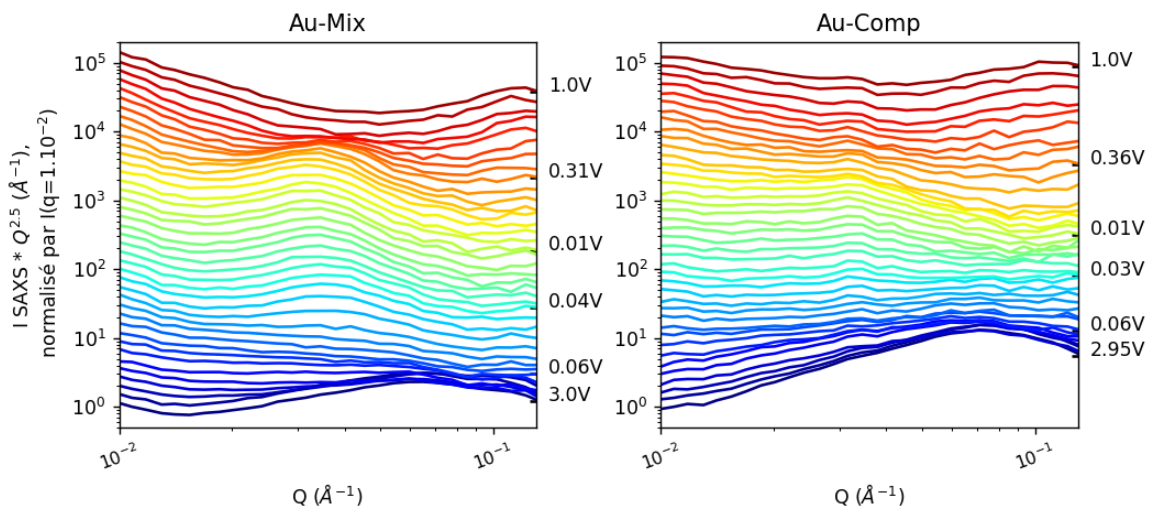


Figure 132. Profils SAXS $I*Q^{2.5}$ pendant le premier cycle de lithiation/délithiation. Du bleu (début de lithiation) au jaune (début de délithiation) jusqu'au rouge (fin de délithiation).

En résumé :

- WAXS :
 - Le pic du silicium (111) diminue et disparaît pendant la première lithiation. Son centre de masse se déplace, indiquant une potentielle contrainte dans la maille.
 - Les pics de l'étain (200) et (101) disparaissent en début de lithiation puis réapparaissent en fin de lithiation.
- SAXS :
 - Les échantillons attachés et mélangés se différencient à l'interface du graphite ; celle de Au-Mix reste immobile en SAXS, tandis que Au-Comp évolue fortement.
 - Deux tailles caractéristiques d_1^* et d_2^* ont pu être extraites à 10 et 20 nm respectivement, correspondant aux diamètres des fils avant et après lithiation
 - Le signal correspondant à d_2^* sera intégré pour suivre l'évolution de la lithiation des nanofils de silicium.

V. Lithiation du graphite

V.1. Premier cycle

Les transitions de phases du graphite au 1^{er} cycle observées en WAXS sont présentées sur la Figure 133, avec quelques potentiels indicatifs. Chaque profil est séparé par 25 minutes. Pour les quatre échantillons, les transitions de phases habituelles sont observées^{165,166} : le graphite se lithie progressivement pour devenir du LiC_{12} ($1,780 \text{ \AA}^{-1}$), en passant par des phases intermédiaires comme LiC_{24} ($1,815 \text{ \AA}^{-1}$). Puis la lithiation continue vers LiC_6 ($1,690 \text{ \AA}^{-1}$). En toute fin de lithiation, un léger signal de lithiation du silicium à $1,65 \text{ \AA}^{-1}$ ($\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$) est observé pour les nanofils catalysés à l'étain, qui disparaît en délithiation vers 0,42 V. Puis la délithiation entraîne les mêmes changements de phase qu'en lithiation, mais dans le sens inverse.

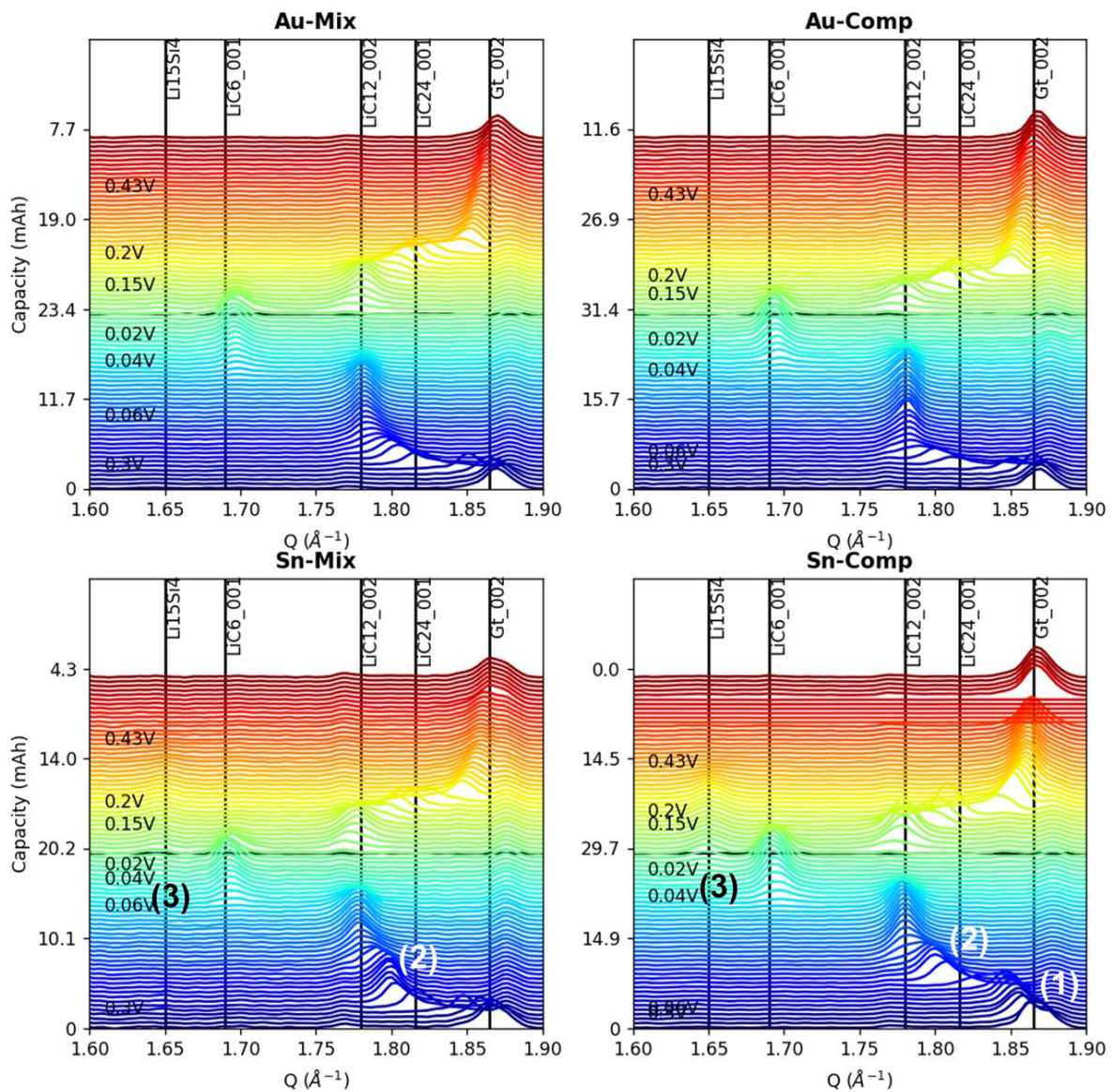


Figure 133. Lithiation du graphite observée en WAXS au point C5, au premier cycle. Le bleu correspond au début de la lithiation, le rouge à la fin de la délithiation. La ligne noire horizontale correspond à la limite entre décharge et charge.

Quelques différences visuelles entre les matériaux sont à noter :

- La lithiation de la phase graphite est très différente entre Sn-Mix et Sn-Comp. Pour Sn-Comp, on observe un délai à la lithiation. (1)
- Dans ces deux échantillons encore, le graphite stagne quelques temps dans une phase entre LiC_{24} et LiC_{12} avant de se lithier en LiC_{12} . Dans les nanofils catalysés à l'or, la transition est plus continue. (2)
- La phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ n'apparaît que pour les nanofils catalysés à l'étain. (3)

La Figure 133 représente les données brutes obtenues sur un des neuf points de la grille d'analyse. Sur la Figure 134, une autre représentation de ces données est proposée. Les données des neuf positions de la grille y sont moyennées pour avoir une représentation globale qui intègre les différentes régions de la cellule ; les pics de Bragg ayant la plus forte intensité y sont représentés, et leurs positions peuvent maintenant être analysées.

Le retard de lithiation du graphite dans Sn-Comp est clairement mis en évidence : la position du pic du carbone diminue doucement jusque $1,84 \text{ \AA}^{-1}$ à 20% de capacité, contre 10% pour les autres.

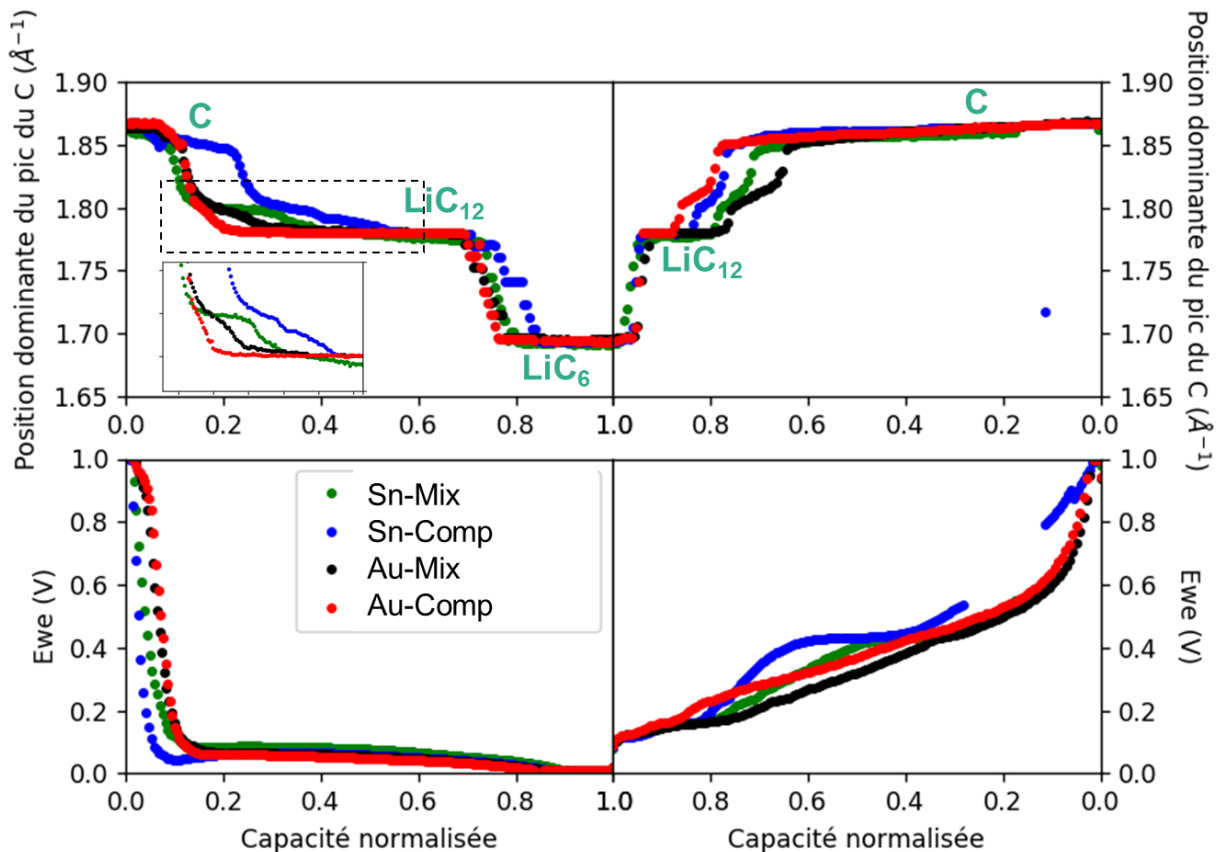


Figure 134. Evolution de la position dominante du pic du C en fonction de la capacité normalisée (panneau haut), et profil de cyclage associé (panneau bas)

L'encart présente un zoom sur la transition entre LiC_{24} et LiC_{12} : les composés avec Sn restent plus longtemps sur un plateau à $1,8 \text{ \AA}^{-1}$ avant d'atteindre le LiC_{12} à $1,78 \text{ \AA}^{-1}$. Le passage de LiC_{12} à LiC_6 est retardé pour les Sn-Comp.

En délithiation, le passage de la phase LiC_6 à LiC_{12} se déroule en même temps pour tous, mais c'est encore une fois la transition de LiC_{12} à C qui est la plus différente.

La même donnée représentée en fonction du potentiel permet de tracer également Au-Comp sur la Figure 135. Dans une telle représentation, les différences entre Sn-Mix et les Sn-Comp sont exacerbées : dans le premier cas, le graphite commence à se lithier dès 120 mV, contre 60 mV dans le second. La lithiation du graphite est également légèrement retardée en potentiel dans Au-Comp comparé aux Au-Mix. Ici, quand les nanofils sont synthétisés sur le graphite, celui-ci se lithie plus tard en capacité et en potentiel.

En lithiation toujours, la phase LiC_6 se forme beaucoup plus tôt dans Sn-Mix que dans les autres échantillons. En délithiation, une différence nette est observée entre les échantillons catalysés à l'étain et ceux à l'or : les premiers passent de LiC_6 à LiC_{12} à 110 mV contre 130 mV pour les seconds. La transition de LiC_{12} à LiC_{24} est aussi avancée pour les Sn-Comp, et la dernière (de LiC_{24} à C) se déroule au même potentiel pour tous les échantillons.

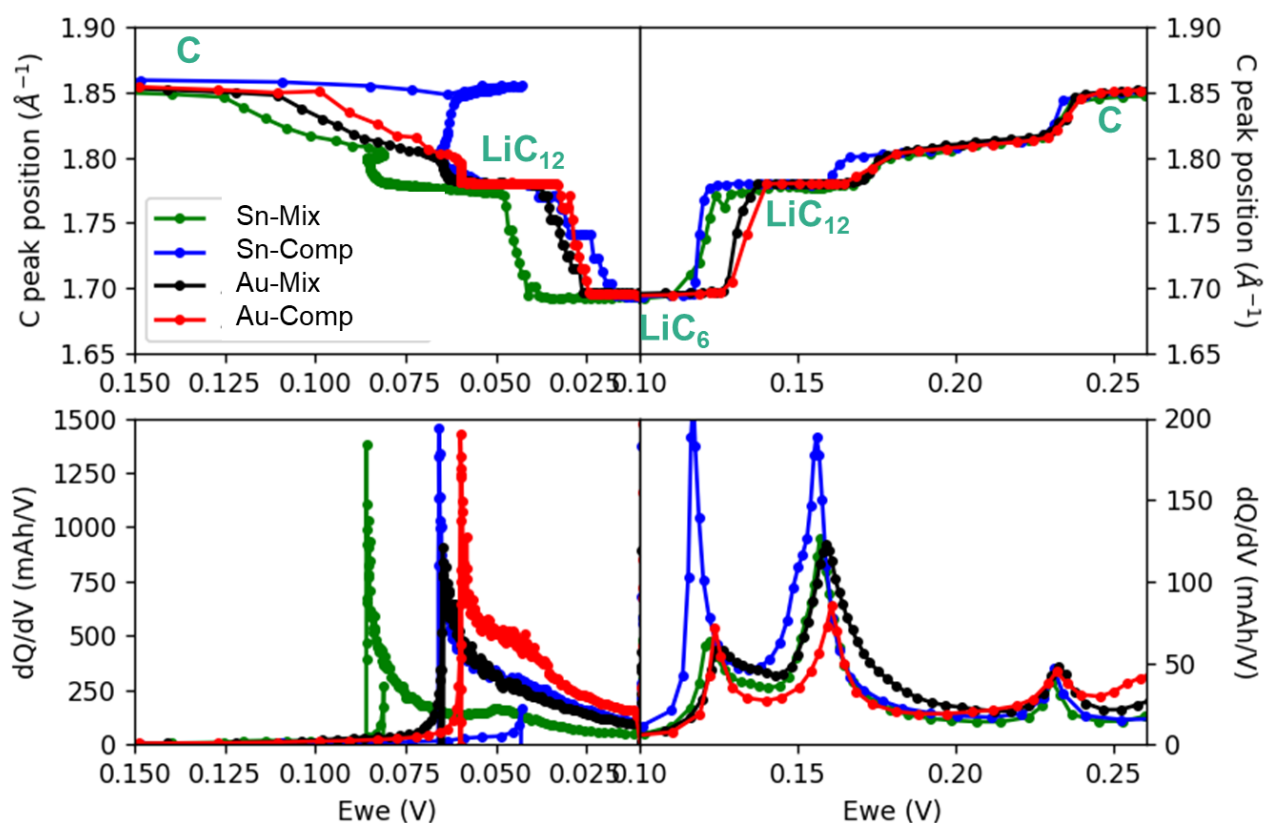


Figure 135. Suivi de la position dominante du pic du C en fonction du potentiel (panneau haut), et dérivées capacitatives associées (panneau bas)

Nos mesures montrent de nombreuses différences dans les mécanismes de (dé)lithiations du graphite au premier cycle selon les échantillons. Dans la littérature, les

mécanismes d'intercalation du lithium dans le graphite sont encore discutés, car dépendants des conditions de cyclages et de la polarisation^{165,167-169}. Le diagramme de phase du graphite et du lithium, tel que décrit par J.R. Dahn¹⁶⁶, met en évidence une lithiation par stade, avec insertion du lithium uniquement entre certaines couches du graphite (Figure 136, Modèle de Rüdorff-Hofman). Mais lorsque la cinétique ne permet pas d'atteindre un équilibre thermodynamique, le lithium s'insère plus aléatoirement dans le graphite, favorisant l'insertion proche des bords du grain¹⁶⁹ (Figure 136, modèle proposé par H. He *et al.*¹⁶⁹).

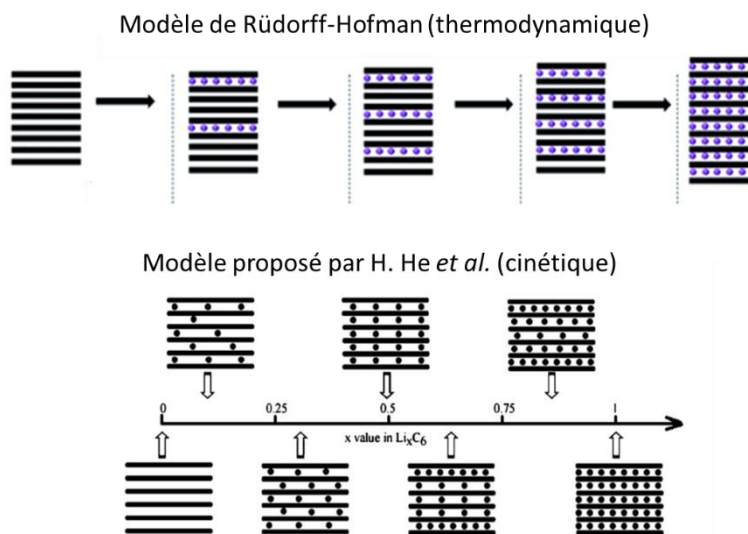


Figure 136. Deux exemples de modèles de lithiation du graphite^{163,165,169}

Les différences que nous observons ici entre les (dé)lithiations du graphite sont plutôt corrélées au type de nanofils :

- Le graphite associé aux nanofils catalysés à l'étain reste plus longtemps sur un plateau associé à LiC_{18} ;
- La délithiation de LiC_6 à LiC_{12} se passe à des potentiels plus bas pour nanofils catalysés à l'étain par rapport à l'or (moins de polarisation pour la catalyse à l'étain).

Les nanofils catalysés à l'étain étant plus gros et tortueux, il est possible que les pores soient également plus gros dans ces échantillons. La diffusion de Li^+ en serait alors affectée, et cela pourrait se répercuter sur les mécanismes de lithiation dans le graphite. En l'occurrence, une meilleure diffusion de Li^+ avec des nanofils catalysés à l'étain entraînerait une polarisation plus faible.

Les différences entre les nanofils synthétisés sur le graphite et mélangés ne sont pas évidentes. Seul un retard de lithiation du graphite semble corrélé à cette modification. Très visible pour les nanofils catalysés à l'étain et beaucoup moins pour ceux catalysés à l'or, les

causes peuvent être multiples. D'autres éléments nous permettront d'enrichir cette discussion plus tard dans le manuscrit.

V.2. Huitième cycle (nanofils catalysés à l'or)

Les composites avec des nanofils de silicium catalysés à l'or sont également analysés au cours de leur huitième cycle. L'évolution des pics associés au graphite est présentée sur la Figure 137, sur la position C5 de l'échantillon. Les mêmes caractéristiques sont observées que sur la Figure 133 au premier cycle. Cependant, le passage de phase graphite \rightarrow LiC_{24} inclut des phases intermédiaires dans le cas de Au-Comp, au contraire de Au-Mix (cercle pointillés).

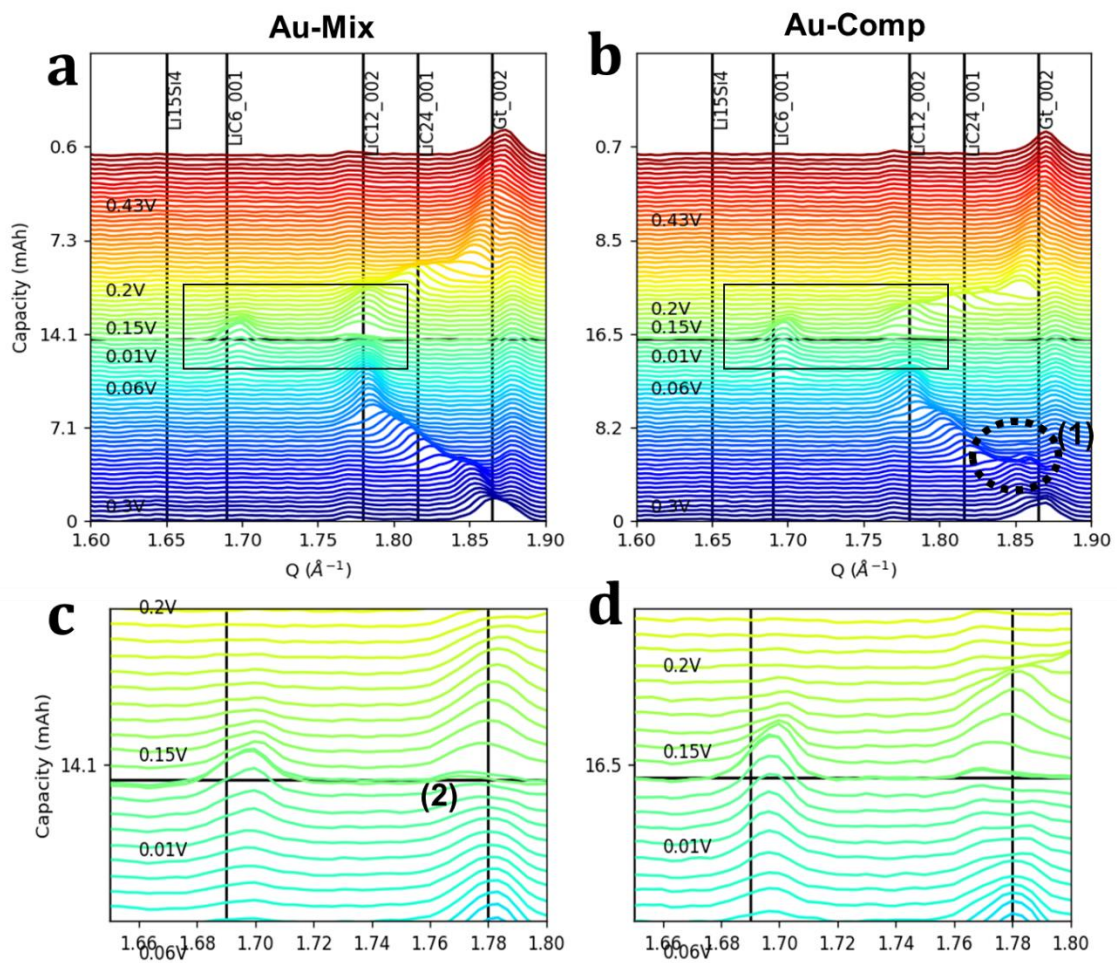


Figure 137. Evolution du pic du graphite pour a,c – Au-Mix et b,d – Au-Comp. Les panneaux a-b montrent l'évolution au cours du 8^e cycle, tandis que les panneaux c et d se focalisent sur la fin de la lithiation et le début de la délithiation. La limite entre les deux est marquée par une ligne noire. Les couleurs correspondent à l'évolution dans la (dé)lithiation, du bleu (début de lithiation), au vert (fin de lithiation), jusqu'au rouge (fin de délithiation)

Sur le panneau du bas, un zoom de la zone encadrée met en évidence l'état du graphite en fin de lithiation. Dans les deux échantillons, une bosse très large reste présente au niveau du LiC_{12} , indiquant que cette phase est toujours présente, soit dans de très petits domaines, soit à des états de lithiation $\text{LiC}_{12+\delta}$ (comme déjà observé par D.P. Finegan *et al.*¹⁸³). En fin de lithiation, la phase graphite n'est donc pas complètement lithiée.

Les moyennes des positions dominantes des pics du graphite sur les neuf zones mesurées sur l'échantillon sont présentées sur la Figure 138 en fonction du potentiel, avec les écart-types associés. En plus des différences observées quant à la position moyenne, les barres d'erreurs sont beaucoup plus importantes pour Au-Comp, indiquant une lithiation inhomogène du graphite au sein de la zone étudiée.

En lithiation, comme au premier cycle, le passage du C à LiC_{24} est légèrement retardé pour les Au-Comp (1). Puis, lors du plateau associé à LiC_{12} , la position du pic augmente temporairement avant de passer à LiC_6 (2) ; c'est l'effet observé sur la Figure 137 (panneau bas) : entre le moment où le pic du LiC_{12} s'élargit et celui où la phase LiC_6 devient dominante, la position du maximum de LiC_{12} est décalée vers les grands Q (il passe de 1,78 à 1,765 \AA^{-1}).

De même, en fin de lithiation, et en début de délithiation, le plateau du LiC_6 ne se situe pas au même niveau pour les deux échantillons. Cet effet est dû à la moyenne faite entre les 9 positions de l'échantillon, et implique que certains endroits sont lithiés complètement, tandis que d'autres non. La Figure 138 met également en évidence que la formation de la phase LiC_6 au 8^e cycle intervient uniquement pendant la phase à potentiel constant.

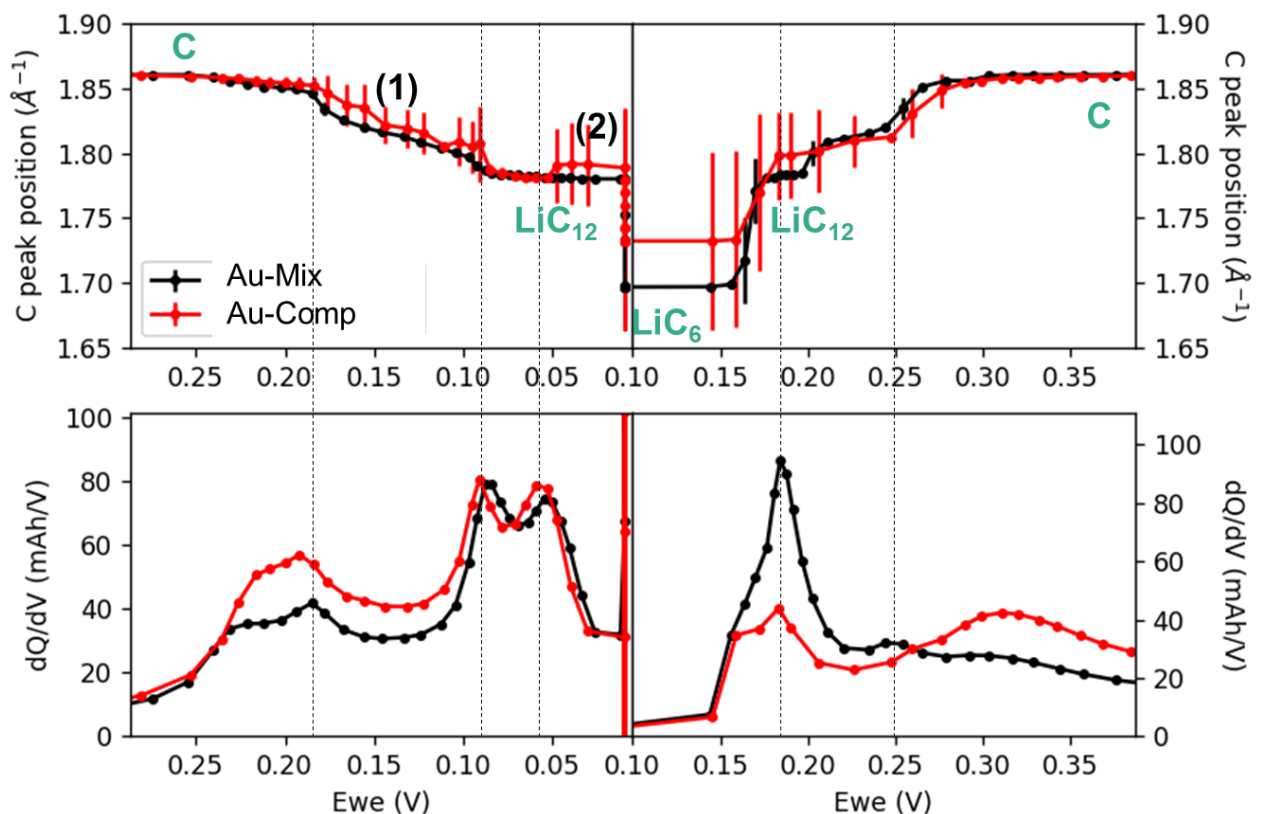


Figure 138. Suivi de la position dominante du pic du C en fonction du potentiel (panneau haut), et dérivées capacitatives associées (panneau bas)

Au huitième cycle, la lithiation du graphite n'aboutit pas : du LiC_{12} reste présent dans les deux composites. Le graphite est lithié de manière plus dispersée dans Au-Comp, comme en

témoignent les variations dans le passage entre C et LiC_{24} sur la Figure 137, et les variations dans les moyennes des positions du pic du C sur la Figure 138. Ces différences locales seront étudiées plus en détail dans la partie 0. Encore une fois, les différences de microstructure et de répartition des SiNWs et du graphite dans l'électrode impactent les mécanismes de lithiation du graphite.

En résumé :

- Le carbone subit de nombreuses variations dans ses mécanismes de (dé)lithiations entre les 4 échantillons.
- Un important retard de lithiation du graphite est marqué sur Sn-Comp, et un léger pour Au-Comp.
- La phase LiC_{18} est plus marquée pour les échantillons avec des nanofils catalysés à l'étain. (1^{er} cycle)
- En délithiation, la polarisation du graphite est moins marquée avec les nanofils catalysés à l'étain. (1^{er} cycle)
- Au huitième cycle, le graphite de l'échantillon composite se lithie de manière plus disperse, et la phase LiC_6 n'est pas atteinte partout.

VI. Capacités relatives entre le silicium et le graphite

VI.1. Premier cycle

VI.1.a- Diffusion aux grands angles

Les intégrations WAXS des pics du silicium (Figure 128), du graphite et de $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ (Figure 133) au 1^{er} cycle sont toutes représentées sur la Figure 139 en fonction du potentiel, pour les quatre matériaux. Le panneau inférieur rapporte les dérivées capacitatives (dQ/dV) des profils électrochimiques (Figure 126).

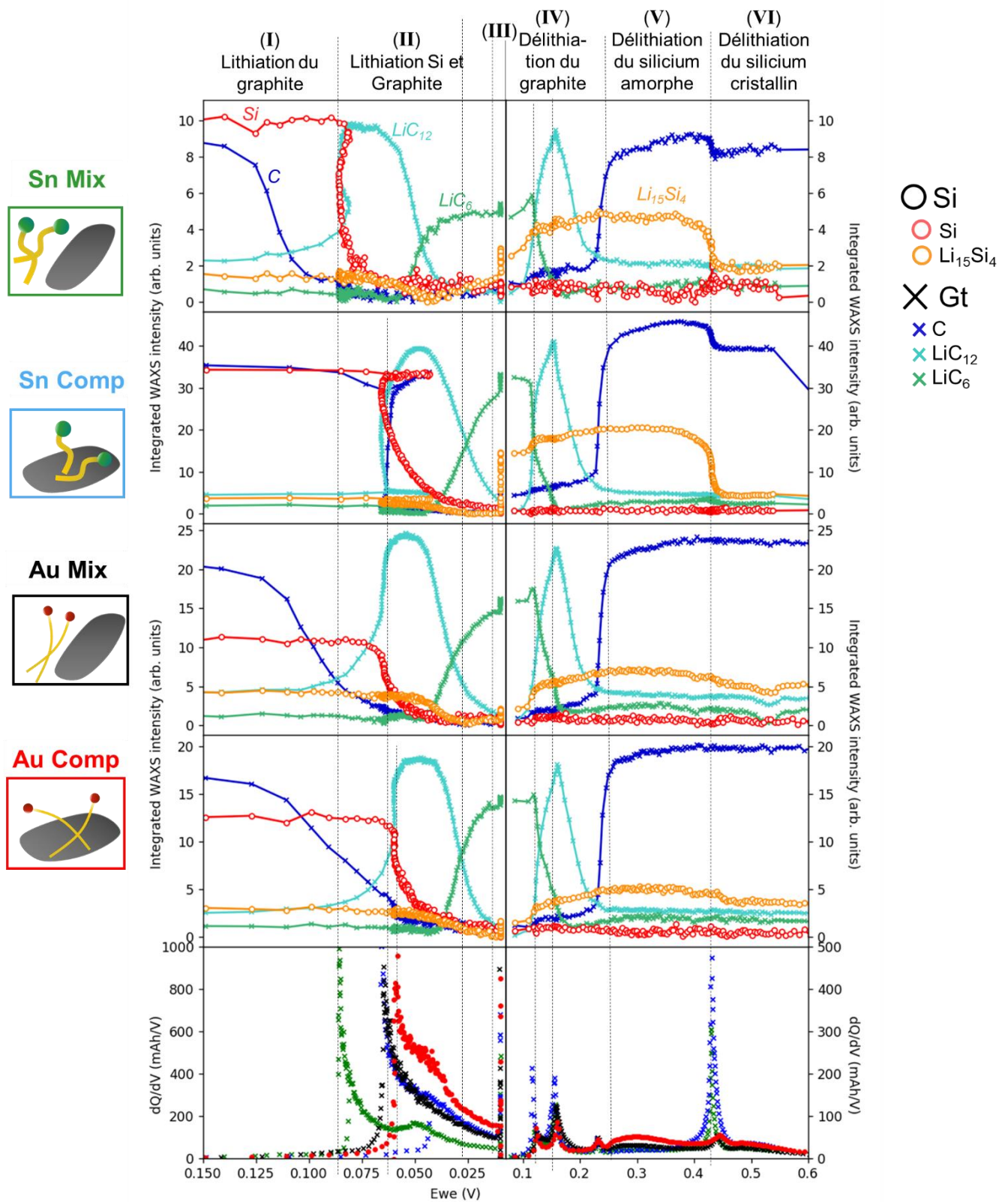


Figure 139. Intégrations des phases observées en WAXS pour les quatre échantillons, représentées en fonction du potentiel (vs Li^+/Li), et les dérivées capacitives correspondantes (panneau du bas)

Les (dé)lithiations suivent un mécanisme similaire dans les quatre matériaux :

- Dans la zone (I), le carbone commence à se lithier, et le pic associé au graphite (002) disparaît. Cette étape n'est pas visible sur les dérivées capacitives.
- Dans la zone (II), le silicium se lithie à un potentiel fixe, en même temps qu'apparaît la phase LiC_{12} . Un pic intense accompagne cette transition sur les dérivées capacitives, entre 80 et 60 mV selon les échantillons. Puis la phase LiC_{12} disparaît pour laisser la place à LiC_6 , entre 25 et 50 mV.
- La zone (III) est l'étape à potentiel constant (10 mV) : la phase LiC_6 finit de se former, et la phase $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ est formée entièrement pendant cette étape.
- La zone (IV) est le début de la délithiation. Elle commence par la délithiation du graphite, qui passe de LiC_6 à LiC_{12} puis à C. Ces transitions sont marquées par trois pics en dQ/dV , à 120, 150 et 230 mV.
- Dans la zone (V), rien ne se passe en WAXS. C'est le silicium amorphe qui est délithié entre 0,25 et 0,4 V.
- Enfin, la zone (VI) est centrée sur 430 mV et sur la disparition de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.

Dans les quatre échantillons, ces six étapes ont lieu, parfois à des potentiels différents. Il apparaît clairement des différences de lithiation entre les composites et les mélanges sur cette représentation. D'une part, la phase graphite ne disparaît pas au même potentiel selon l'attache des SiNWs au graphite, comme déjà observé sur la Figure 135. Alors que le graphite se lithie seul à 120 mV pour les Sn-Mix, il se lithie au même potentiel que le silicium en LiC_{12} , à 60 mV dans le cas des Sn-Comp. Le phénomène est moins marqué pour les nanofils catalysés à l'or, mais une légère différence peut être observée entre les deux baisses d'intensité du pic du graphite : elle a lieu en deux temps pour les Au-Mix, alors qu'elle est plus lente et progressive pour les Au-Comp.

D'autre part, les lithiations de LiC_{12} et du silicium ont lieu à un potentiel plus faible (60 mV) pour les Sn-Comp que pour les Sn-Mix (80 mV). La même chose se produit dans une moindre mesure pour les nanofils catalysés à l'or (60 et 70 mV).

La délithiation des phases cristallines se passe quant à elle de manière quasi-identique pour les quatre matériaux, malgré la disparition marquée de la phase $\text{c-Li}_{15}\text{Si}_4$ pour les nanofils catalysés à l'étain (diamètre plus gros). Nous observons donc que les différences entre les échantillons apparaissent toutes à la lithiation ; la délithiation se passe de façon identique pour tous, quelle que soit leur micro- ou nanostructure. La principale caractéristique est une lithiation à plus faible potentiel pour les composites comparé aux mélanges, caractéristique d'une polarisation plus importante au premier cycle, et un délai à la lithiation du graphite pour ces mêmes échantillons.

VI.1.b- Diffusion aux petits angles : nanofils catalysés à l'or

Les intégrations SAXS des échantillons contenant les nanofils catalysés à l'or sont réalisées sur les profils de la Figure 132 et présentées sur la Figure 140, avec les intégrations WAXS et le potentiel, en fonction de la capacité normalisée. En lithiation, les premiers points de l'intégration (jusqu'à 40% de capacité normalisée, tracés en petit) ne sont pas présentés car dus à une mauvaise définition de la ligne de base (Figure 122).

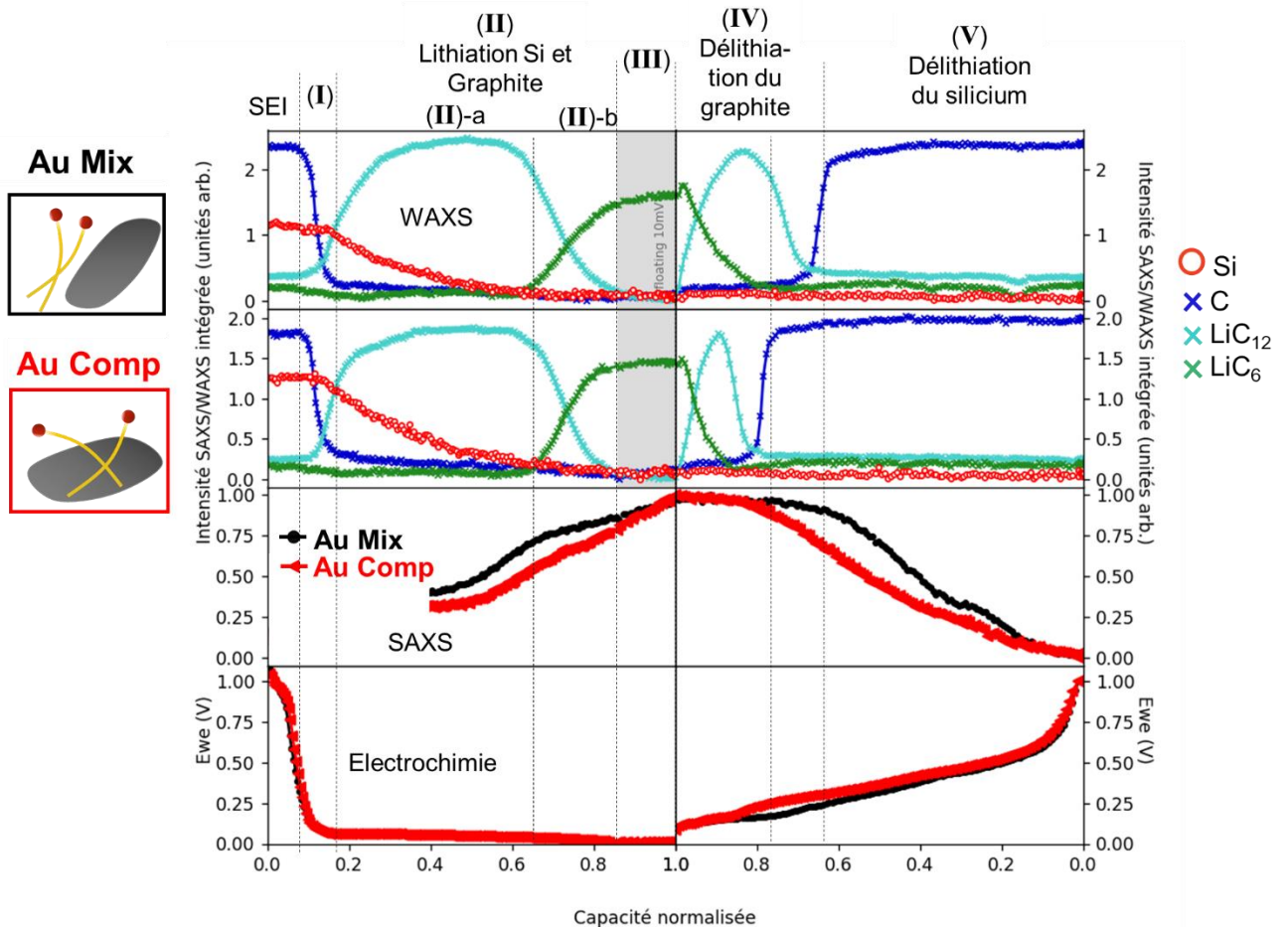


Figure 140. Intégrations WAXS et SAXS des composites avec des nanofils catalysés à l'or en fonction de la capacité normalisée, et profils électrochimiques associés (panneau bas). Les points d'intégration SAXS tracés en petit sont dus à une mauvaise définition de la ligne de base.

Cette nouvelle représentation permet d'affiner et de compléter le mécanisme de (dé)lithiation des composites :

- La zone de formation de la SEI est mise en évidence, avant 10% de la capacité normalisée.
- La zone (I) correspond à la disparition de la phase du C, sans lithiation du silicium cristallin.
- La zone (II) est affinée :
 - Dans un premier temps, le silicium seul se lithie pendant que la phase LiC₁₂ est stable (zone II-a);

- Dans un second temps, la transition de LiC_{12} à LiC_6 s'opère et une brisure de pente dans l'intégration SAXS est observée. Cette évolution séquentielle de la lithiation du silicium a déjà été observée dans des expériences ou des modélisations^{157,179,180}, dont le Chapitre 1 fait mention. Cette caractéristique est moins marquée pour les Au-Comp.
 - La zone (III), à potentiel constant, ne voit que le silicium se lithier, avec une légère augmentation de l'intégration de LiC_6 .
 - Le caractère séquentiel de la délithiation (graphite puis silicium) est confirmé par le SAXS. Dans la zone (IV), l'intégration du signal SAXS est stable, indiquant que le silicium n'évolue pas morphologiquement, tandis que le graphite se délithie. La différence observée entre les deux échantillons est attribuée à la plus grande proportion de nanofils de silicium dans Au-Comp.
 - Enfin dans la zone (V), le silicium se délithie.

L'intégration SAXS, indiquant l'état de lithiation du silicium, combinée aux positions des pics du graphite nous permettent de calculer les capacités respectives de chaque phase, tracées sur la Figure 141. Pour le silicium, l'intégration SAXS est directement utilisée comme suivi de son état de lithiation. Pour le graphite, la position du pic du carbone permet de retrouver l'état de charge. Avant d'atteindre la phase LiC_{12} , la quantité de lithium est indexée proportionnellement à la position du pic entre C et LiC_{12} dans une première approximation, même si la réalité est plus complexe²⁷³. Puis ce sont les intégrales relatives de LiC_{12} et LiC_6 qui sont utilisées pour donner la proportion de chaque phase, et l'état de charge correspondant.

Entre 0 et 50% de lithiation, les changements abrupts du SAXS rendent l'intégration du pic difficile, et donnent lieu à des faux effets d'augmentation suivi de diminution (Figure 122). Ces changements sont associés à la croissance de la SEI, qui peut continuer jusque 80% de lithiation¹⁷⁴. Il s'agit d'une étape où le graphite se lithie peu, et la capacité totale augmente quand même : ici, le silicium se lithie, mais ce n'est pas visible en SAXS.

La suite de la lithiation est en revanche bien corrélée à l'évolution de la forme du signal SAXS. Pour les Au-Mix, l'augmentation a lieu en deux temps. D'abord, entre 50 et 65%, une forte augmentation, puis entre 65 et 100%, l'augmentation est plus lente. Les mécanismes discutés ici sont corrélés avec ceux de la littérature et présentés sur la Figure 142^{157,179,180}.

Contrairement à ce qui a été montré dans la littérature^{182,264,265}, aucun phénomène de relaxation n'est observé ici. Cependant, le premier cycle se faisant à vitesse lente, il n'était pas forcément attendu.

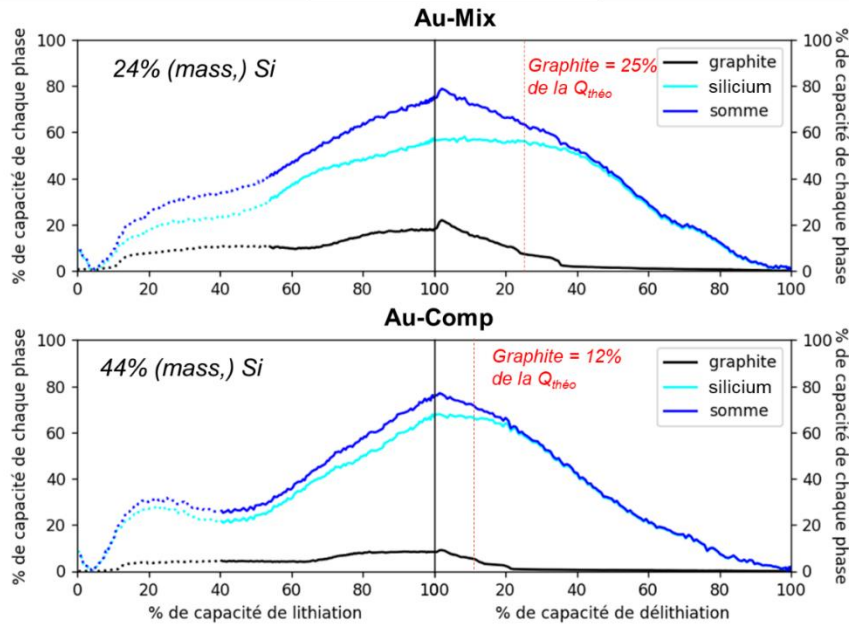


Figure 141. Contributions électrochimiques des deux phases, tracées en fonction de la capacité normalisée.

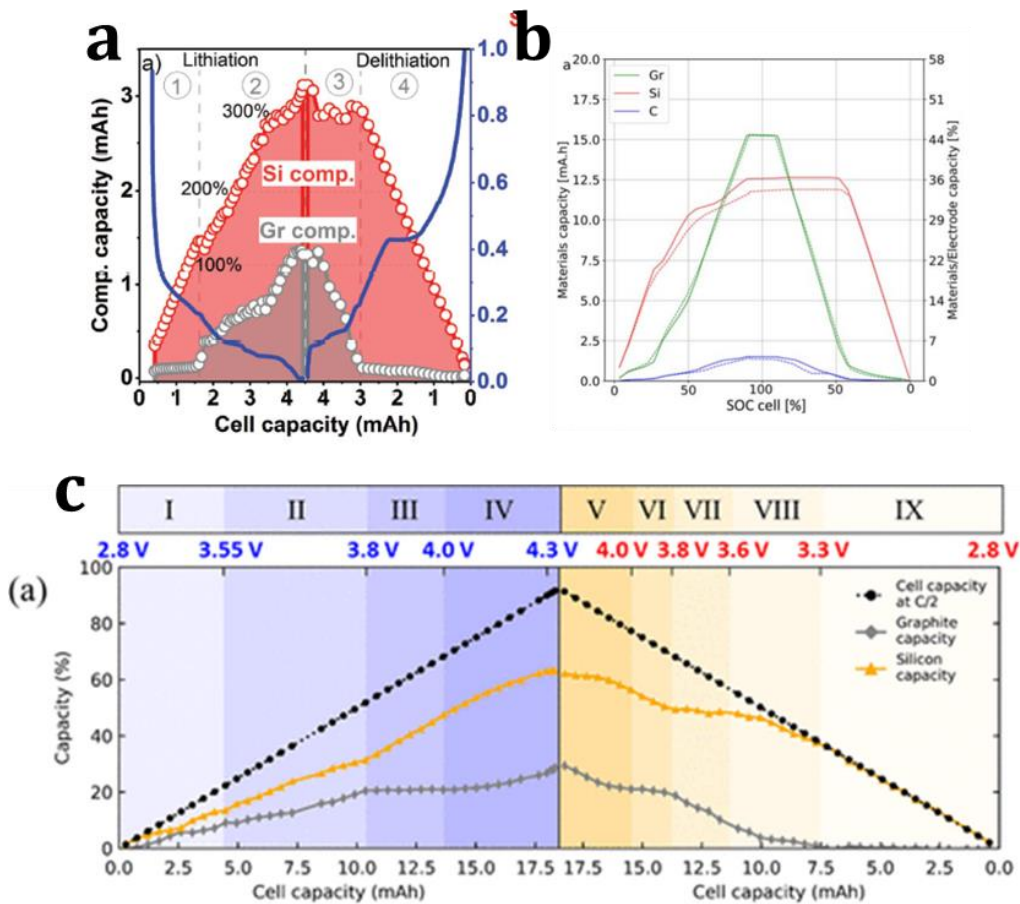


Figure 142. Contributions à la capacité du silicium et du graphite observées dans la littérature. a- K.P. Yao et al., par DRX *operando* sur des nanoparticules de silicium mélangées à du graphite¹⁷⁹, b- P.F. Lory et al., par modélisation¹⁸⁰ et c- C.L. Berhaut et al., par SAXS-WAXS sur des composites Si/FeSi₂/Graphite¹⁵⁷

VI.2. Huitième cycle (nanofils catalysés à l'or)

Les intégrales des signaux WAXS et SAXS au huitième cycle sont calculées comme précédemment et présentées dans la Figure 143. Les lithiations et délithiations sont très similaires, et tout se passe de la même façon pour les deux matériaux.

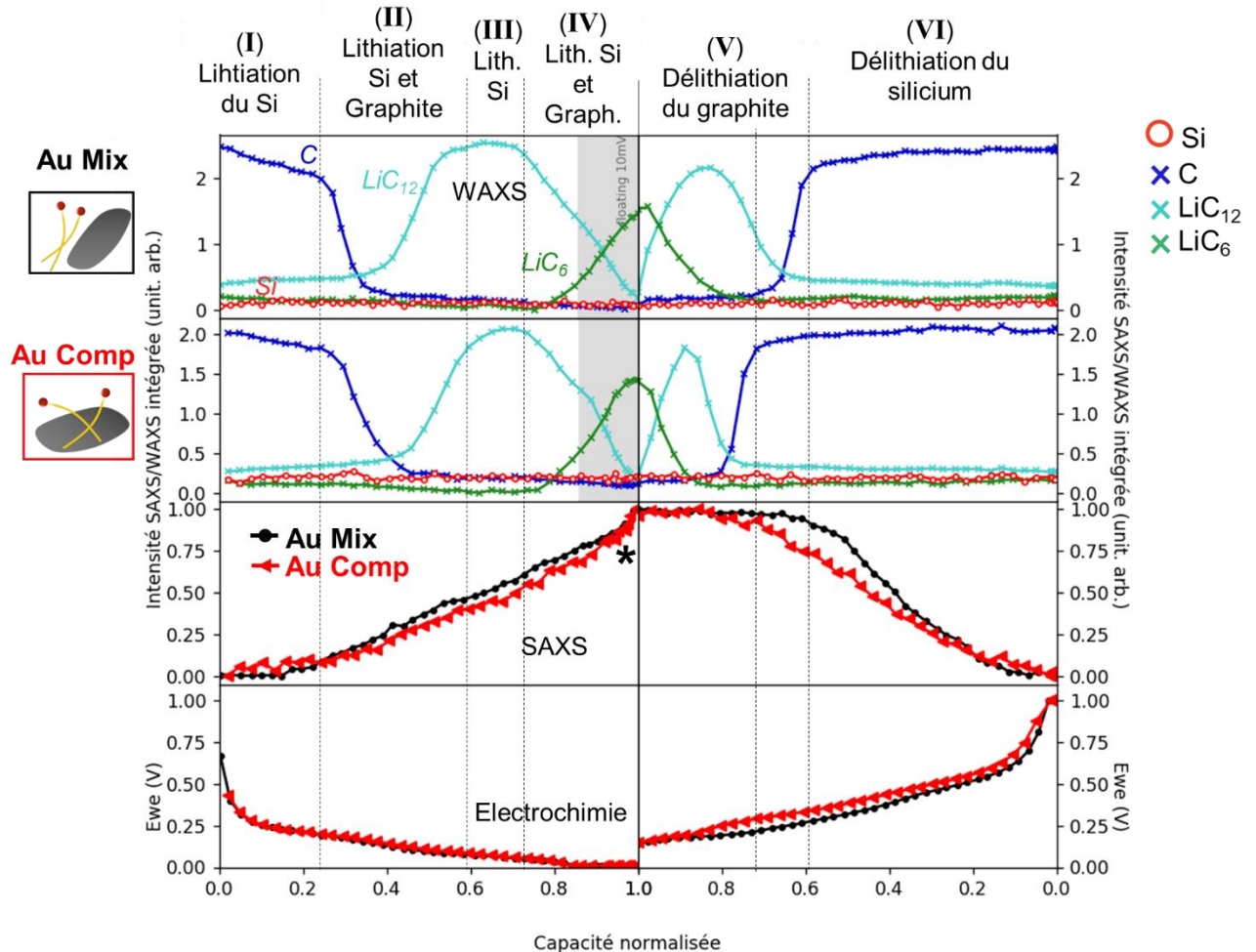


Figure 143. Intégrations WAXS (deux panneaux du haut) et SAXS (troisième panneau) en fonction de la capacité normalisée. Sur le panneau du bas, les profils électrochimiques sont tracés. L'étape à potentiel constant est indiquée par un rectangle grisé.

Le mécanisme est un peu différent du premier cycle :

- Dans une première zone (I), le silicium se lithie seul ;
- Puis, le graphite évolue en LiC₁₂ pendant que le silicium continue à se lithier (zone II).
- Dans la zone (III), le silicium se lithie seul pendant que le LiC₁₂ est stable.
- En fin de lithiation, dans la zone (IV), le silicium et le graphite se lithient conjointement. La phase à potentiel constant permet au LiC₆ de se former, et on note une accélération de l'augmentation de l'intégration du signal SAXS en toute fin de lithiation (*).
- La délithiation se passe comme au premier cycle : d'abord celle du graphite (zone V), puis celle du silicium (zone VI), de manière séquentielle.

La lithiation du silicium se fait de manière continue, contrairement au premier cycle, où l'intégration SAXS était marquée par une brisure de pente.

Le phénomène de redistribution du lithium entre le silicium et le graphite rapportés dans la littérature^{182,264,265} ne sont observées pendant l'étape de relaxation. Pourtant, ici, la vitesse de cyclage est plus rapide qu'au premier cycle (C/5 et C/15, respectivement). Pendant l'étape de relaxation, les deux phases continuent à se lithier indépendamment ; il y a bien un retard cinétique, mais il est similaire sur les deux phases, et aucune ne joue le rôle de tampon par rapport à l'autre.

Le SAXS est une méthode puissante pour observer *operando* la (dé)lithiation du silicium nanostructuré ; l'intégration de la bosse observée évolue clairement en fonction de l'électrochimie, et il est clair qu'elle est reliée à la lithiation du silicium. Cependant, la méthode d'intégration n'est pas efficace pour la première lithiation, car la formation de la SEI amène de trop nombreux changements au profil SAXS. De plus, le faible grammage de Au-Comp résulte en une faible intensité de diffusion.

En résumé :

- La lithiation a lieu en trois temps : (1) lithiation du graphite, (2) lithiations concomitantes du silicium et du graphite et (3) fin de la formation de LiC_6 et éventuellement formation de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ pendant l'étape à potentiel constant.
- La lithiation du silicium est marquée par deux étapes : la première est plus rapide, jusqu'à la formation de la phase LiC_6 , puis sa vitesse ralentit. Cet effet n'a été observé qu'au premier cycle. Il n'est pas clair si la disparition de cet effet au huitième cycle est dû à la cinétique (C/15 vs C/5) ou au vieillissement de l'électrode.
- Les étapes observées en lithiation sont toutes les mêmes pour les quatre matériaux, même si elles ont lieu à des potentiels variés. La plus grosse différence observée est un retard dans la disparition de la phase C pour Au-Comp, qui disparaît en même temps que le silicium cristallin, alors que ces évolutions sont séparées dans les autres échantillons.
- La délithiation est séquentielle au 1^{er} et au 8^e cycle. Elle commence par le graphite, puis finit par le silicium.
- Les délithiations sont similaires pour les quatre matériaux. Cela montre que ni la microstructure, ni la proportion de silicium n'ont eu d'influence sur les contributions des phases à la capacité totale, en délithiation.
- Aucune redistribution du lithium n'a lieu entre les deux phases, contrairement à ce qui a été observé dans la littérature^{182,264,265}.

VII. Observation locale : répartition du lithium dans les deux phases

Dans la partie V (lithiation du graphite), des inhomogénéités de lithiation ont été mises en évidence par la moyenne des neuf points de mesures. Afin de les étudier, la Figure 144 représente une moyenne des trois points alignés en y sur la grille d'analyse, au huitième cycle. La partie supérieure (a-b) s'intéresse au graphite. Il y apparaît clairement que sa lithiation est homogène dans l'espace avec Au-Mix, alors qu'elle est très inhomogène pour Au-Comp.

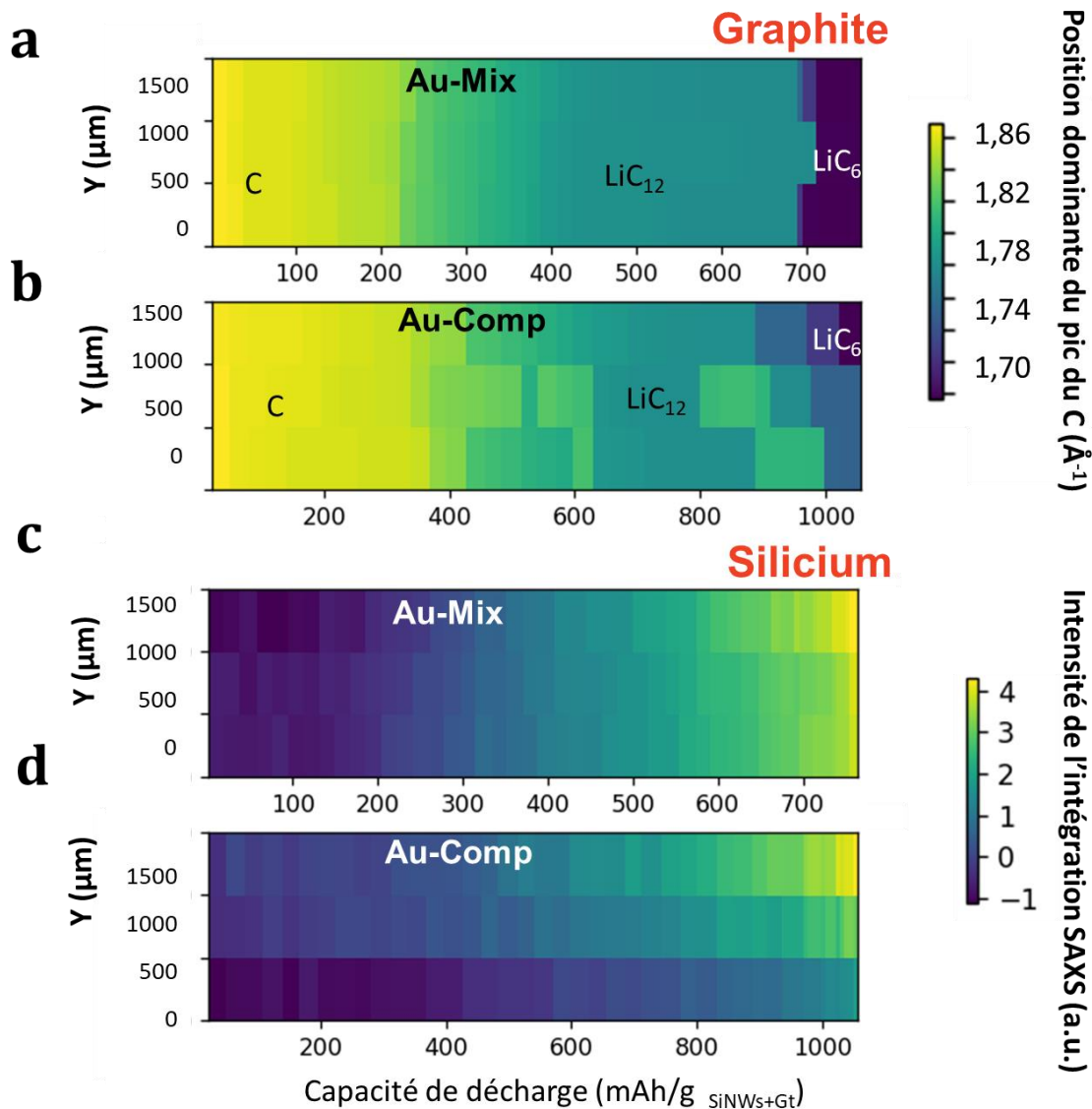


Figure 144. Evolution du pic du carbone et de l'intensité SAXS (silicium) intégrée en fonction de la position dans la grille, et de la lithiation (8e cycle)

De même, sur les panneaux c et d la lithiation du silicium est étudiée, grâce à l'intégration du signal SAXS. Là aussi, la lithiation du silicium est inhomogène pour les Au-Comp, même si l'effet est moins marqué. La ligne du bas (entre 0 et 500μm) apparaît clairement moins intense que les deux supérieures, indiquant qu'il y a soit peu de SiNWs ou bien qu'ils

sont peu lithiés. La lithiation serait donc moins homogène dans les Au-Comp comparé aux Au-Mix.

Cet effet est aussi observé, de manière plus globale, dans les Sn-Comp. L'intégration de ses signaux WAXS en fonction de la capacité normalisée (Figure 145) montre qu'en début de lithiation, alors que 25% de capacité est atteinte, ni le silicium ni le graphite n'ont entamé leur lithiation (c'est le retard de lithiation du graphite déjà mis en évidence dans la partie V). Ce surplus de capacité ne peut pas être attribué uniquement à la SEI, car le plateau de potentiel atteint à ce moment correspond bien à la lithiation du graphite et du silicium. Une explication plus rationnelle serait que la lithiation ait commencé ailleurs dans l'électrode ; la zone analysée en WAXS ne correspond qu'à un carré de 1,5x1,5 mm.

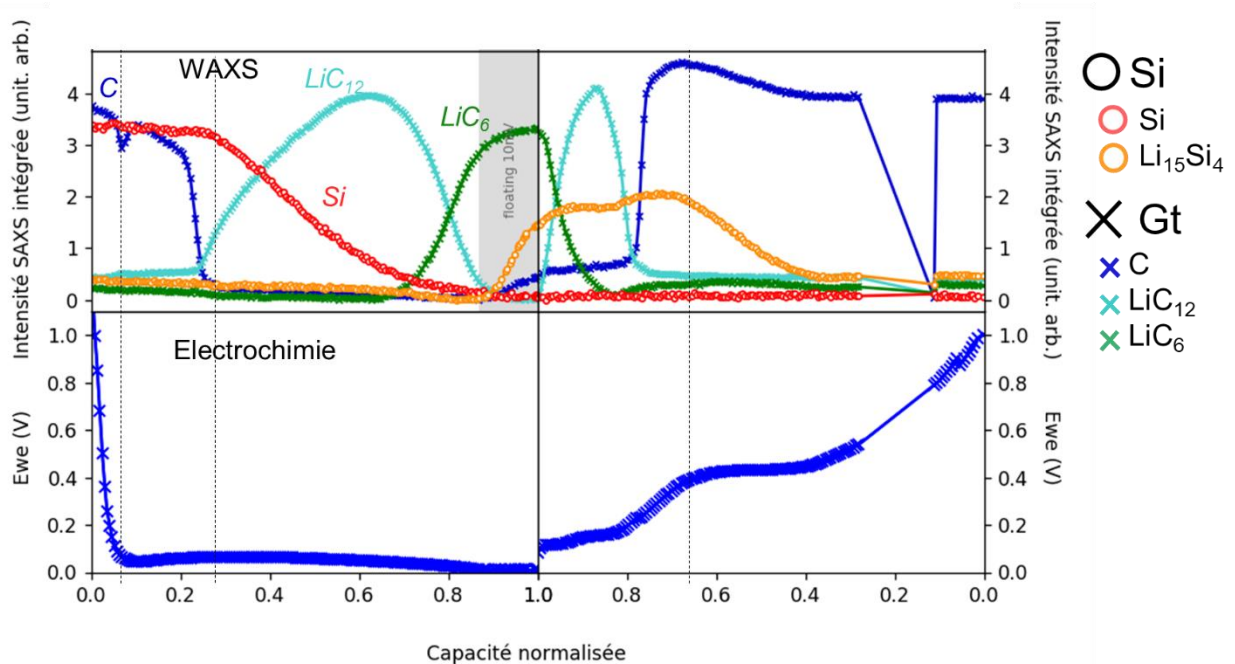


Figure 145. Intégration des signaux WAXS de Sn-Comp en fonction de la capacité normalisée, et profil de potentiel correspondant.

A certains moments du cyclage, les quatre autres zones (A,B,C,D et E, sur la Figure 118) de l'échantillon sont aussi analysées en WAXS, et le résultat est présenté sur la Figure 146. Là aussi, des différences majeures apparaissent sur les Sn-Comp ; notamment un point où le silicium n'est pas du tout lithié (en vert clair), probablement complètement déconnecté du réseau électronique et/ou ionique. Cet effet n'est pas unique car un autre endroit présente la même caractéristique de silicium non lithié en fin de premier cycle, même en décalant les cellules (bleu foncé, en bas à droite).

Le graphite est également inhomogènement lithié. Dans Sn-Comp, au début de la relaxation, le graphite est soit lithié complètement (LiC_6 visible sur les courbes bleues marine et oranges), soit partiellement (phase proche de LiC_{12} sur la courbe verte claire). Cette dernière position étant celle où le silicium ne se lithie pas, elle est probablement déconnectée du réseau

électronique et/ou ionique. Les deux emplacements restants (vert et rouge) ne contiennent ni silicium, ni graphite (le pic restant est provoqué par le séparateur de courant en polypropylène).

Dans Sn-Mix, tout le silicium cristallin a disparu, et aucune phase intermédiaire du graphite n'est observée en début de relaxation. En revanche, en fin de 1^{er} cycle, une partie du graphite n'est pas complètement délithiée, et toujours dans un état proche de LiC_{24+x} .

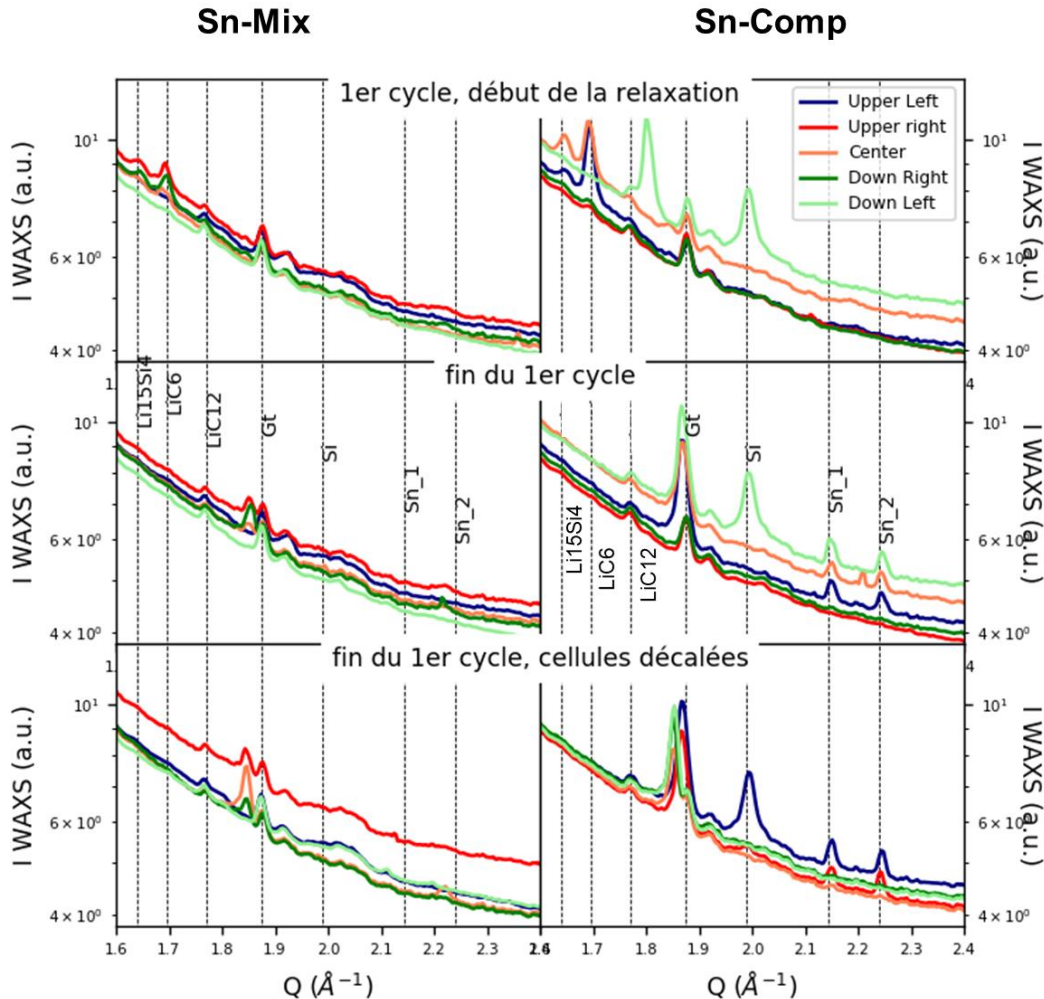


Figure 146. Profils WAXS de Sn-Mix et Sn-Comp dans les cinq trous du porte échantillon (Figure 118) à deux moments du cyclage. Le panneau du bas représente le même moment que celui du milieu (fin du 1^{er} cycle), mais après avoir décalé les cellules dans le porte-échantillon, pour évaluer l'impact du faisceau et de la presse.

Ces analyses locales ont mis en évidence que les lithiations du graphite et du silicium ne sont pas homogènes dans les nanofils attachés au graphite ; à certains endroits, le silicium n'est même pas lithié (Figure 146), et le graphite ne suit pas le même chemin de lithiation en fonction de son emplacement dans l'électrode (Figure 144).

En résumé :

- Les échantillons mélangés (**Mix**) ont des degrés de lithiation plus homogènes dans l'électrode que les composites (**Comp**).
- Dans les composites, certaines zones ne sont pas du tout lithiées.

VIII. Discussion

Les caractérisations *operando* des 1^{er} et 8^e cycles permettent d'aboutir à ces conclusions :

- 1) La lithiation du graphite dépend fortement de son environnement : arrangement des microstructures de silicium et de graphite, mais aussi nanostructure du silicium ;
- 2) A l'échelle de l'électrode, les (dé)lithiations séquentielles (graphite puis silicium) ne sont que faiblement impactées par la répartition des deux phases au sein de l'électrode. Seules deux légères différences sont notées : la lithiation du silicium et du graphite (phase $C \rightarrow LiC_{24}$) est concomittante pour les composites, séparée pour les mélanges, et la polarisation est moins importante pour les mélanges.
- 3) Aucun phénomène de redistribution du lithium n'est observé entre les deux phases, peut-être parce que la vitesse de cyclage est trop faible ;
- 4) A l'échelle locale, des différences plus importantes sont observées, et les composites, où les nanofils de silicium sont attachés au graphite, sont moins homogènement lithiés.

Le manque d'homogénéité de lithiation des composites peut être contre-intuitif, car les images FIF-MEB des matériaux initiaux montrent plutôt un matériau dont les deux phases sont particulièrement bien mélangées (Figure 124). Ce comportement peut néanmoins se comprendre en observant des coupes d'électrodes après 10 cycles lithiés, comme présenté sur la Figure 147. Sur ces images, il apparaît que le graphite est fortement exfolié après 10 lithiations dans le cas des Sn-Comp, tandis que ses grains restent intègres avec Sn-Mix. Or, le Li^+ diffuse très mal à travers les grains de graphite ; ceux-ci sont composés de feuillets de graphène alignés parallèlement les uns aux autres. Le Li^+ diffuse bien dans les feuillets mais très mal perpendiculairement à eux²⁷⁴. Ainsi, les grains de graphite parallèlement alignés au collecteur de courant agissent comme des barrières de diffusion du Li^+ . Comme dans le cas de Sn-Comp, ceux-ci sont plus exfoliés, la tortuosité vue par le Li^+ augmente, comme illustré par les flèches bleues dans la Figure 147. La percolation électronique doit aussi être considérée, et est caractérisée par la connexion entre les grains de graphite, et le VGCF. Lorsque les nanofils de silicium sont intimement mélangés au graphite, la continuité de phase est moins évidente pour les électrons, qui doivent régulièrement passer d'une phase graphite à une phase silicium. Dans l'autre cas, les transitions de graphite à silicium sont moins nombreuses, mais les grains de graphites sont plus espacés. Ces considérations sont qualitatives, et mériteraient d'être

approfondies avec une analyse de l'électrode en trois dimensions et des mesures de conductivités.

La meilleure dispersion des nanofils de silicium a pourtant des effets bénéfiques : comme montré dans le chapitre 4, dans le cas des Au-Comp, le degré de lithiation du silicium est meilleur que lors d'un simple mélange avec le graphite. Cependant, cette étude *operando* a montré que l'homogénéité, aux échelles de la centaine de micromètres et du millimètre, était moins bonne pour les nanofils synthétisés sur du graphite (Comp). Ce défaut n'impacte pas les performances de cyclage de l'électrode, mais pourrait diminuer les performances en puissance des composites. Afin de combiner les deux effets positifs, il pourrait être intéressant d'aligner les grains de graphite perpendiculairement au collecteur de courant, comme déjà fait par J. Billaud *et al.* sur le graphite²⁷⁴.

Les mécanismes de relaxation précédemment discutés dans la littérature^{182,264,265} ne sont pas observés dans notre cas, ni au 1^{er} ni au 8^e cycle. Pendant la phase à potentiel constant, le silicium continue à se lithier comme précédemment, et la phase LiC₆ se forme, ce qui démontre un retard cinétique, mais aucun échange entre les deux phases n'a lieu.

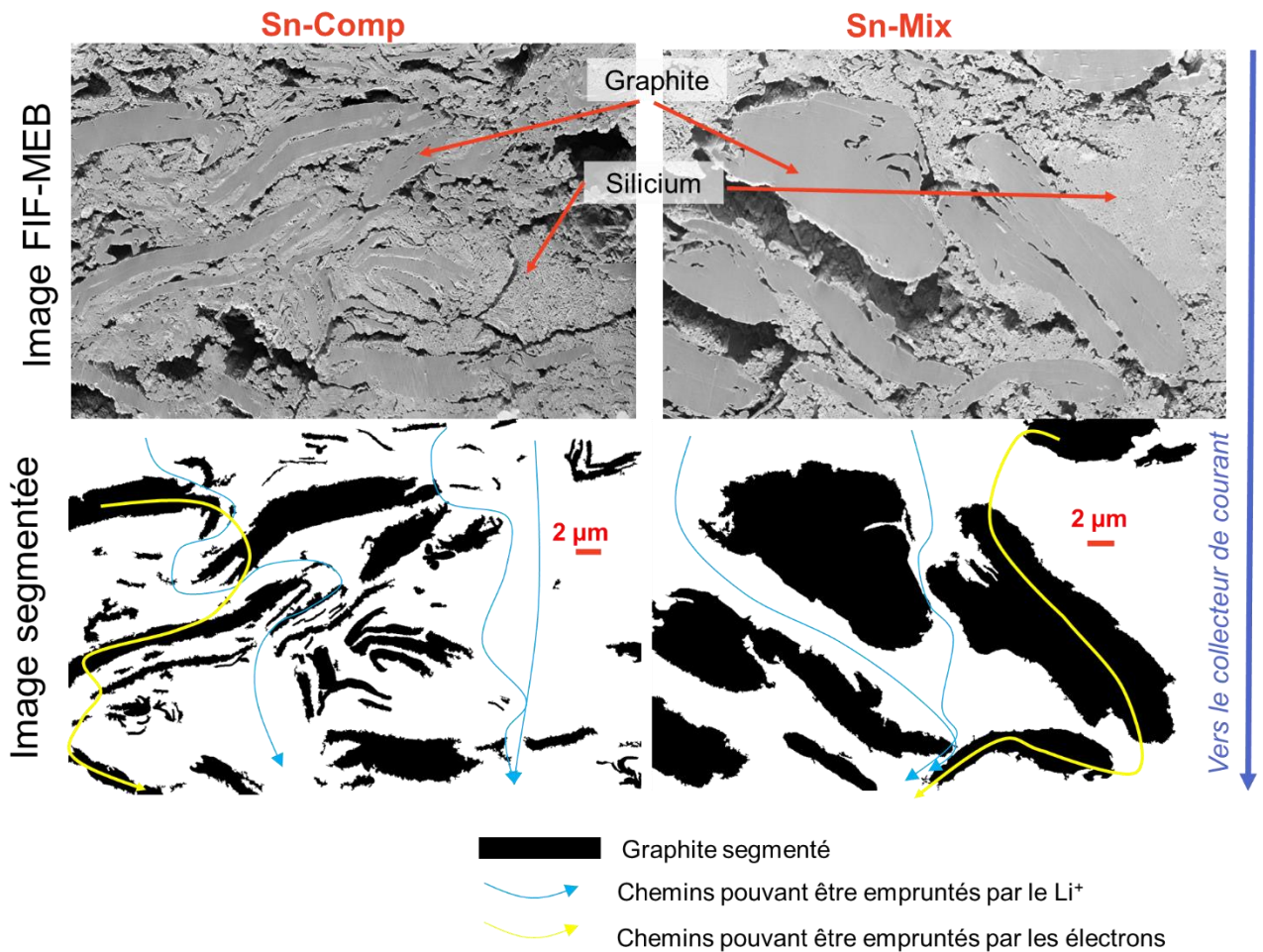


Figure 147. Coupes FIF d'électrodes Sn-Comp (gauche) et Sn-Mix (droite) observées au MEB (panneau du haut) puis segmentées pour mettre en évidence les grains de graphite (panneau du bas).

La lithiation du graphite a suivi des chemins différents, selon le potentiel et la capacité, pour les quatre échantillons. Cette étape est clairement modulée par l'environnement du graphite, notamment le diamètre des nanofils de silicium. D'autres causes pourraient provoquer les changements observés comme la charge massique de l'électrode, ou encore l'état de la contre-électrode en lithium.

En conclusion, la synthèse des nanofils de silicium sur le graphite ne modifie pas les mécanismes généraux de lithiations du mélange silicium-graphite. En revanche, lorsque les nanofils sont très bien mélangés au graphite (cas des composites), ce dernier s'exfolie de plus en plus lors des lithiations, sous la pression du gonflement des nanofils de silicium. En conséquence, les chemins de diffusion du Li^+ sont probablement plus tortueux, et le matériau se lithie de façon moins homogène au sein de l'électrode. Cela peut avoir des conséquences à long terme : si le Li^+ a des difficultés d'accès à certains endroits de l'électrode dès le premier cycle, cela empirera forcément au fur et à mesure des lithiations, avec une SEI qui grandit¹⁸⁴.

Conclusion générale

La synthèse des nanofils de silicium brevetée en 2015 au laboratoire a été approfondie pour adapter les matériaux aux batteries lithium-ion. Au début de cette thèse, les nanofils synthétisés l'étaient sur une poudre de NaCl, catalysés avec de l'or et avaient 10 nm de diamètre. Ils montraient de bonnes performances en cellule électrochimique, notamment une rétention de capacité de 88% après 40 cycles, et de bonnes efficacités coulombiques (99% après 15 cycles et >99,5% après 45 cycles), mais souffraient d'une grande capacité irréversible initiale (62% de première efficacité coulombique) et de problèmes de reproductibilité. J'ai développé plusieurs voies pour améliorer leurs comportements électrochimiques :

1. **L'augmentation du diamètres des nanofils de silicium.** En augmentant le diamètre des nanoparticules de catalyseur, en jouant sur la pression ou en faisant varier la quantité de catalyseur, le diamètre des fils peut facilement être augmenté. En électrochimie, l'augmentation du diamètre s'est traduite par une diminution de la capacité irréversible initiale, mais également par une formation accrue de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$, néfaste pour l'efficacité coulombique, et par une diminution de la rétention de capacité.
2. **L'utilisation d'un catalyseur à l'étain.** Cela a permis de diminuer le coût final du matériau, car l'or est coûteux, mais également car la température de réaction a pu être abaissée. Les rendements obtenus avec la catalyse à l'étain restent cependant inférieurs à la catalyse à l'or. Les nanofils synthétisés de cette façon ont une morphologie tortueuse, et des diamètres disperses souvent centrés sur une trentaine de nanomètres. La variation de diamètre de ces fils est facilement permise par le contrôle de la pression initiale ou de la quantité d'étain à ajouter, et leur première efficacité coulombique atteint 75%. Les efficacités coulombiques suivantes ne sont cependant pas aussi élevées que les fils de référence (99% atteints au 60^e cycle) ce qui pourrait être dû à leur diamètre, à la présence d'étain, ou à des sous-produits de la synthèse.
3. **La synthèse de nanofils directement sur les grains de graphite, en *one-pot*.** Cette voie m'a permis de synthétiser des matériaux composites performants en cellules électrochimiques, avec un gonflement très réduit. La synthèse est facilitée par rapport à la croissance sur NaCl, et l'efficacité coulombique, la rétention de capacité ou encore la reproductibilité sont améliorées. Leur première efficacité coulombique est améliorée jusque 82% avec la catalyse à l'étain, et les suivantes atteignent 99% dès le 15^e cycle, et 99,5% dès le 65^e cycle. Nous avons également démontré que ces matériaux restent performants, jusqu'à 3 mg/cm² enduits sur l'électrode. En revanche, ces matériaux sont poreux et les densités ne sont pas encore au niveau des attentes industrielles (1,1 g/cm³ atteint, 1,65 g/cm³ attendu²⁷⁵). Un travail sur la formulation, notamment la taille et la forme des grains de graphite pourrait être intéressant afin d'améliorer ce paramètre.

En parallèle de ces évolutions, j'ai également pu caractériser les matériaux composites *operando* au synchrotron, afin d'étudier leurs évolutions cristallines et structurales en même temps que leur électrochimie. Il en est ressorti que les mécanismes de (dé)lithiations sont

similaires peu importe les structurations des composites et les morphologies des nanofils. En revanche, des inhomogénéités de lithiation locales ont été mises en évidence dans les matériaux composites par rapport au simple mélange nanofils/graphite, ce qui était inattendu au vu de nos résultats précédents. Ces résultats pourraient s'expliquer par une mauvaise percolation électronique dans ces matériaux, où toute la surface du graphite est recouverte de nanofils de silicium, et donc où le contact direct entre deux grains de graphite n'est pas évident. Cette différence de comportement des surfaces du graphite a d'ailleurs été mise en évidence en SAXS ; c'est la partie la plus affectée par le niveau de mélange entre les deux phases.

En conclusion, les matériaux composites, avec des nanofils catalysés par l'étain semblent intéressants, mais ils nécessitent encore quelques améliorations afin d'être performants dans les cellules lithium-ion. Diminuer le diamètre des fils a montré beaucoup de bénéfices, comme l'augmentation de la rétention de capacité ou l'augmentation rapide de l'efficacité coulombique vers des valeurs élevées. Cependant, la capacité irréversible initiale reste trop élevée et les efficacités coulombiques ont encore besoin d'être augmentées. Une solution souvent exploitée dans la littérature et le recouvrement de la surface du silicium par une couche de carbone, ce qui permet de mitiger les réactions parasites à l'interface avec le silicium. Je pense qu'il s'agit d'une bonne piste pour la suite, par exemple en exploitant la présence des phényles¹¹⁸ ou encore en utilisant un polymère comme la polydopamine²⁷⁶.

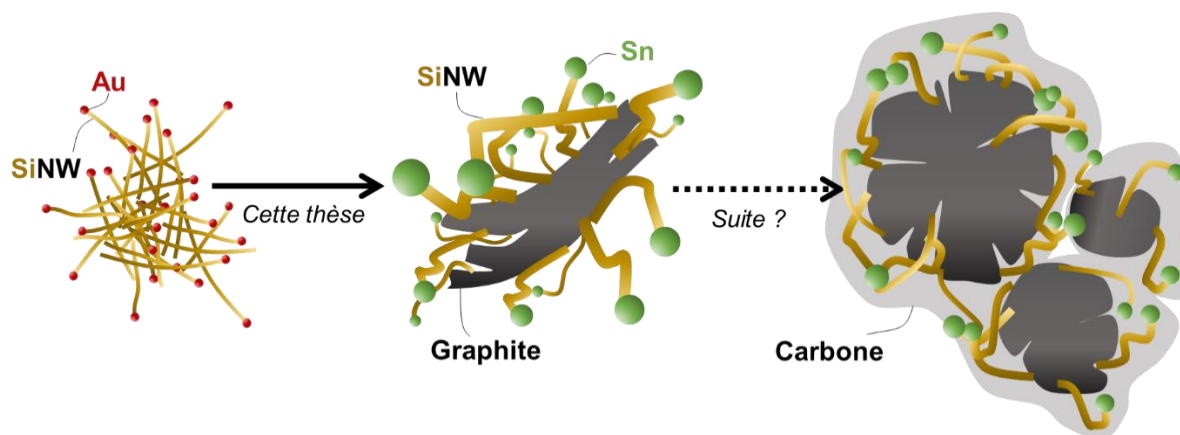


Figure 148. Evolution des matériaux pendant la thèse, et proposition pour la suite.

Bibliographie

- (1) Summary for Policymakers. In *Climate Change 2021: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Sixth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*; Masson-Delmotte, V., Zhai, P., Pirani, A., Connors, S. L., Péan, C., Berger, S., Caud, N., Chen, Y., Goldfarb, L., Gomis, M. I., Huang, M., Leitzell, K., Lonnoy, E., Matthews, J. B. R., Maycock, T. K., Waterfield, T., Yelekçi, Ö., Yu, R., Zhou, B., Eds.; Cambridge University Press, 2021.
- (2) Ritchie, H.; Roser, M. CO₂ and Greenhouse Gas Emissions. *Our World in Data* **2020**.
- (3) Chenevier, P.; Reiss, P.; Burchak, O. Method for Producing Silicon Nanowires. FR3022234 (A1) Abstract of corresponding document: WO2015189827 (A1), December 18, 2015.
- (4) Whittingham, M. S.; Gamble, F. R. The Lithium Intercalates of the Transition Metal Dichalcogenides. *Materials Research Bulletin* **1975**, 10 (5), 363–371. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(75\)90006-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(75)90006-9).
- (5) Leblanc-Soreau, A.; Danot, M.; Trichet, L.; Rouxel, J. Les Intercalaires Ax Ti S₂ et Ax Zr S₂. Structure et Liaisons. (A = Li, Na, K, Rb, Cs). *Materials Research Bulletin* **1974**, 9 (2), 191–197. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(74\)90198-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(74)90198-6).
- (6) Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. Li_xCoO₂ (0) : A New Cathode Material for Batteries of High Energy Density. *Materials Research Bulletin* **1980**, 15 (6), 783–789. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90012-4](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90012-4).
- (7) Godshall, N. A.; Raistrick, I. D.; Huggins, R. A. Thermodynamic Investigations of Ternary Lithium-Transition Metal-Oxygen Cathode Materials. *Materials Research Bulletin* **1980**, 15 (5), 561–570. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(80\)90135-X](https://doi.org/10.1016/0025-5408(80)90135-X).
- (8) Lopatka, A. Goodenough, Whittingham, and Yoshino Share 2019 Nobel Prize in Chemistry. *Physics Today* **2019**. <https://doi.org/10.1063/PT.6.1.20191009a>.
- (9) Whittingham, M. S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science* **1976**, 192 (4244), 1126–1127. <https://doi.org/10.1126/science.192.4244.1126>.
- (10) Liu, Y.; Liu, Q.; Xin, L.; Liu, Y.; Yang, F.; Stach, E. A.; Xie, J. Making Li-Metal Electrodes Rechargeable by Controlling the Dendrite Growth Direction. *Nat Energy* **2017**, 2 (7), 1–10. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2017.83>.
- (11) Fast Ion Transport in Solids: Solid State Batteries and Devices. Proceedings of the NATO Sponsored Advanced Study Institute on Fast Ion Transport in Solids, Solid State Batteries and Devices, Belgirate, Italy, 5-15 September 1972; Gool, W. van, North Atlantic Treaty Organization, Eds.; North Holland Pub. Co.; American Elsevier Pub. Co: Amsterdam, New York, 1973.
- (12) Lazzari, M.; Scrosati, B. A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, 127 (3), 773. <https://doi.org/10.1149/1.2129753>.
- (13) Murphy, D. W.; Di Salvo, F. J.; Carides, J. N.; Waszczak, J. V. Topochemical Reactions of Rutile Related Structures with Lithium. *Materials Research Bulletin* **1978**, 13 (12), 1395–1402. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90131-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90131-9).
- (14) Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* **2004**, 104 (10), 4303–4418. <https://doi.org/10.1021/cr030203g>.
- (15) Zhang, H.; Li, C.; Eshetu, G. G.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Zaghbi, K.; Julien, C.; Mauger, A.; Guyomard, D.; Rojo, T.; Gisbert-Trejo, N.; Passerini, S.; Huang, X.; Zhou, Z.; Johansson, P.; Forsyth, M. From Solid-Solution Electrodes and the Rocking-Chair Concept to Today's Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, 59 (2), 534–538. <https://doi.org/10.1002/anie.201913923>.
- (16) Besenhard, J. O.; Fritz, H. P. Cathodic Reduction of Graphite in Organic Solutions of Alkali and NR₄⁺ Salts. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1974**, 53 (2), 329–333. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(74\)80146-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(74)80146-4).
- (17) Guyomard, D.; Tarascon, J. M. Rechargeable Li₁ + x Mn₂ O₄ / Carbon Cells with a New Electrolyte Composition: Potentiostatic Studies and Application to Practical Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, 140 (11), 3071. <https://doi.org/10.1149/1.2220987>.
- (18) Chan, C. K.; Ruffo, R.; Hong, S. S.; Cui, Y. Surface Chemistry and Morphology of the Solid Electrolyte Interphase on Silicon Nanowire Lithium-Ion Battery Anodes. *Journal of Power Sources* **2009**, 189 (2), 1132–1140. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.01.007>.

-
- (19) Oumellal, Y.; Delpuech, N.; Mazouzi, D.; Dupré, N.; Gaubicher, J.; Moreau, P.; Soudan, P.; Lestriez, B.; Guyomard, D. The Failure Mechanism of Nano-Sized Si-Based Negative Electrodes for Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem.* **2011**, 21 (17), 6201–6208. <https://doi.org/10.1039/C1JM10213C>.
- (20) Obrovac, M. N.; Chevrier, V. L. Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2014**, 114 (23), 11444–11502. <https://doi.org/10.1021/cr500207g>.
- (21) Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. Li-Ion Battery Materials: Present and Future. *Materials Today* **2015**, 18 (5), 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- (22) Nouvelle, L. Le roi Li-ion - Technos et Innovations. **2016**.
- (23) Bloch, D.; Priem, T.; Martinet, S.; Ngô, C.; Perralta, D.; Le Cras, F.; Ducros, J.-B.; Bourbon, C.; Colin, J.-F.; Patoux, S. Batteries Li-Ion. Du Présent Au Futur. Chapitre 2 : Matériaux d'électrode Positive Des Accumulateurs "Lithium-Ion"; InterSections; Edp Sciences, 2020.
- (24) de las Casas, C.; Li, W. A Review of Application of Carbon Nanotubes for Lithium Ion Battery Anode Material. *Journal of Power Sources* **2012**, 208, 74–85. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.02.013>.
- (25) Tang, Y.; Zhang, Y.; Li, W.; Ma, B.; Chen, X. Rational Material Design for Ultrafast Rechargeable Lithium-Ion Batteries. *Chem. Soc. Rev.* **2015**, 44 (17), 5926–5940. <https://doi.org/10.1039/C4CS00442F>.
- (26) Toshiba presents new 20 Ah LTO cell <https://www.electrive.com/2022/01/12/toshiba-presents-new-20-ah-lto-cell/> (accessed 2022 -01 -21).
- (27) Teshima, K.; Inagaki, H.; Tanaka, S.; Yubuta, K.; Hozumi, M.; Kohama, K.; Shishido, T.; Oishi, S. Growth of Well-Developed Li₄Ti₅O₁₂ Crystals by the Cooling of a Sodium Chloride Flux. *Crystal Growth & Design* **2011**, 11 (10), 4401–4405. <https://doi.org/10.1021/cg200578r>.
- (28) Poizot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J.-M. Nano-Sized Transition-Metal Oxides as Negative-Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Nature* **2000**, 407 (6803), 496–499. <https://doi.org/10.1038/35035045>.
- (29) Bhatt, M. D.; Lee, J. Y. High Capacity Conversion Anodes in Li-Ion Batteries: A Review. *International Journal of Hydrogen Energy* **2019**, 44 (21), 10852–10905. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.02.015>.
- (30) Fang, S.; Bresser, D.; Passerini, S. Transition Metal Oxide Anodes for Electrochemical Energy Storage in Lithium- and Sodium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* **2020**, 10 (1), 1902485. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902485>.
- (31) Wang, J.; Raistrick, I. D.; Huggins, R. A. Behavior of Some Binary Lithium Alloys as Negative Electrodes in Organic Solvent- Based Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.* **1986**, 133 (3), 457. <https://doi.org/10.1149/1.2108601>.
- (32) Tarascon, J.-M.; Simon, P. Le stockage électrochimique de l'énergie, Collection Energie.; ISTE Editions: London, 2015; Vol. Chapitre 4.
- (33) Armand, M. B.; Chabagno, M.; Duclot, M. J. Second International Meeting on Solid Electrolytes, University of St. Andrews.; University of St Andrews: Scotland, 1978.
- (34) LES BATTERIES LMP (LITHIUM MÉTAL POLYMÈRE) | Bluecar <https://www.bluecar.fr/les-batteries-lmp-lithium-metal-polymer> (accessed 2022 -01 -03).
- (35) Kwabi, D. G.; Ortiz-Vitoriano, N.; Freunberger, S. A.; Chen, Y.; Imanishi, N.; Bruce, P. G.; Shao-Horn, Y. Materials Challenges in Rechargeable Lithium-Air Batteries. *MRS Bulletin* **2014**, 39 (5), 443–452. <https://doi.org/10.1557/mrs.2014.87>.
- (36) Mozhzhukhina, N. Estudios fundamentales de reacción de electrorreducción de oxígeno en electrolitos no acuosos para el desarrollo de tecnología de batería de Litio-aire. Tesis Doctoral, Universidad de Buenos Aires. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, 2017.
- (37) Xu, Z.-L.; Kim, J.-K.; Kang, K. Carbon Nanomaterials for Advanced Lithium Sulfur Batteries. *Nano Today* **2018**, 19, 84–107. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2018.02.006>.
- (38) Delmas, C.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. Structural Classification and Properties of the Layered Oxides. *Physica B+C* **1980**, 99 (1), 81–85. [https://doi.org/10.1016/0378-4363\(80\)90214-4](https://doi.org/10.1016/0378-4363(80)90214-4).
- (39) Yabuuchi, N.; Kajiyama, M.; Iwatate, J.; Nishikawa, H.; Hitomi, S.; Okuyama, R.; Usui, R.; Yamada, Y.; Komaba, S. P2-Type Na_x[Fe^{1/2}Mn^{1/2}]O₂ Made from Earth-Abundant Elements for Rechargeable Na Batteries. *Nature Mater* **2012**, 11 (6), 512–517. <https://doi.org/10.1038/nmat3309>.
-

-
- (40) Askenazi, B. Batterie : Tiamat Energy lève 5 millions pour embrayer sur le véhicule hybride <https://business.lesechos.fr/entrepreneurs/financer-sa-creation/0610582220243-batterie-tiamat-energy-leve-5-millions-pour-embrayer-sur-le-vehicule-hybride-342553.php#Xtor=AD-6000> (accessed 2022 -01 -21).
- (41) Choi, J. W.; Aurbach, D. Promise and Reality of Post-Lithium-Ion Batteries with High Energy Densities. *Nature Reviews Materials* **2016**, 1 (4), 1–16. <https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.13>.
- (42) Beaulieu, L. Y.; Hatchard, T. D.; Bonakdarpour, A.; Fleischauer, M. D.; Dahn, J. R. Reaction of Li with Alloy Thin Films Studied by In Situ AFM. *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150 (11), A1457. <https://doi.org/10.1149/1.1613668>.
- (43) Limthongkul, P.; Jang, Y.-I.; Dudney, N. J.; Chiang, Y.-M. Electrochemically-Driven Solid-State Amorphization in Lithium-Silicon Alloys and Implications for Lithium Storage. *Acta Materialia* **2003**, 51 (4), 1103–1113. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00514-1](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00514-1).
- (44) Obrovac, M. N.; Krause, L. J. Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, 154 (2), A103. <https://doi.org/10.1149/1.2402112>.
- (45) Wu, H.; Cui, Y. Designing Nanostructured Si Anodes for High Energy Lithium Ion Batteries. *Nano Today* **2012**, 7 (5), 414–429. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.08.004>.
- (46) Zhang, W.-J. A Review of the Electrochemical Performance of Alloy Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2011**, 196 (1), 13–24. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.020>.
- (47) Beaulieu, L. Y.; Eberman, K. W.; Turner, R. L.; Krause, L. J.; Dahn, J. R. Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, 4 (9), A137. <https://doi.org/10.1149/1.1388178>.
- (48) McDowell, M. T.; Ryu, I.; Lee, S. W.; Wang, C.; Nix, W. D.; Cui, Y. Studying the Kinetics of Crystalline Silicon Nanoparticle Lithiation with In Situ Transmission Electron Microscopy. *Advanced Materials* **2012**, 24 (45), 6034–6041. <https://doi.org/10.1002/adma.201202744>.
- (49) Liu, X. H.; Wang, J. W.; Huang, S.; Fan, F.; Huang, X.; Liu, Y.; Krylyuk, S.; Yoo, J.; Dayeh, S. A.; Davydov, A. V.; Mao, S. X.; Picraux, S. T.; Zhang, S.; Li, J.; Zhu, T.; Huang, J. Y. In Situ Atomic-Scale Imaging of Electrochemical Lithiation in Silicon. *Nature Nanotech* **2012**, 7 (11), 749–756. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.170>.
- (50) Li, J.; Dahn, J. R. An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154 (3), A156. <https://doi.org/10.1149/1.2409862>.
- (51) Wang, J. W.; He, Y.; Fan, F.; Liu, X. H.; Xia, S.; Liu, Y.; Harris, C. T.; Li, H.; Huang, J. Y.; Mao, S. X.; Zhu, T. Two-Phase Electrochemical Lithiation in Amorphous Silicon. *Nano Lett.* **2013**, 13 (2), 709–715. <https://doi.org/10.1021/nl304379k>.
- (52) Chevrier, V. L.; Zwanziger, J. W.; Dahn, J. R. First Principles Study of Li–Si Crystalline Phases: Charge Transfer, Electronic Structure, and Lattice Vibrations. *Journal of Alloys and Compounds* **2010**, 496 (1), 25–36. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.01.142>.
- (53) Sethuraman, V. A.; Srinivasan, V.; Newman, J. Analysis of Electrochemical Lithiation and Delithiation Kinetics in Silicon. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, 160 (2), A394. <https://doi.org/10.1149/2.008303jes>.
- (54) Sethuraman, V. A.; Chon, M. J.; Shimshak, M.; Srinivasan, V.; Guduru, P. R. In Situ Measurements of Stress Evolution in Silicon Thin Films during Electrochemical Lithiation and Delithiation. *Journal of Power Sources* **2010**, 195 (15), 5062–5066. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.02.013>.
- (55) Lai, S. Y.; Knudsen, K. D.; Sejersted, B. T.; Ulvestad, A.; Mæhlen, J. P.; Kopolov, A. Y. Silicon Nanoparticle Ensembles for Lithium-Ion Batteries Elucidated by Small-Angle Neutron Scattering. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, 2 (5), 3220–3227. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00071>.
- (56) Obrovac, M. N.; Christensen, L. Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, 7 (5), A93. <https://doi.org/10.1149/1.1652421>.
- (57) McDowell, M. T.; Lee, S. W.; Harris, J. T.; Korgel, B. A.; Wang, C.; Nix, W. D.; Cui, Y. In Situ TEM of Two-Phase Lithiation of Amorphous Silicon Nanospheres. *Nano Lett.* **2013**, 13 (2), 758–764. <https://doi.org/10.1021/nl3044508>.
- (58) Lee, S. W.; McDowell, M. T.; Choi, J. W.; Cui, Y. Anomalous Shape Changes of Silicon Nanopillars by Electrochemical Lithiation. *Nano Lett.* **2011**, 11 (7), 3034–3039. <https://doi.org/10.1021/nl201787r>.
-

- (59) Bordes, A.; De Vito, E.; Haon, C.; Boulineau, A.; Montani, A.; Marcus, P. Multiscale Investigation of Silicon Anode Li Insertion Mechanisms by Time-of-Flight Secondary Ion Mass Spectrometer Imaging Performed on an In Situ Focused Ion Beam Cross Section. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (5), 1566–1573. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b00155>.
- (60) Hatchard, T. D.; Dahn, J. R. In Situ XRD and Electrochemical Study of the Reaction of Lithium with Amorphous Silicon. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151* (6), A838. <https://doi.org/10.1149/1.1739217>.
- (61) Feng, K.; Li, M.; Liu, W.; Kashkooli, A. G.; Xiao, X.; Cai, M.; Chen, Z. Silicon-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries: From Fundamentals to Practical Applications. *Small* **2018**, *14* (8), 1702737. <https://doi.org/10.1002/sml.201702737>.
- (62) 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.* **2014**, *29* (6), 1120–1131. <https://doi.org/10.1039/C3JA50362C>.
- (63) 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.* **1999**, *2* (11), 547. <https://doi.org/10.1149/1.1390899>.
- (64) Graetz, J.; Ahn, C. C.; Yazami, R.; Fultz, B. Highly Reversible Lithium Storage in Nanostructured Silicon. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, *6* (9), A194. <https://doi.org/10.1149/1.1596917>.
- (65) Liu, X. H.; Zhong, L.; Huang, S.; Mao, S. X.; Zhu, T.; Huang, J. Y. Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation. *ACS Nano* **2012**, *6* (2), 1522–1531. <https://doi.org/10.1021/nn204476h>.
- (66) Gao, B.; Sinha, S.; Fleming, L.; Zhou, O. Alloy Formation in Nanostructured Silicon. *Advanced Materials* **2001**, *13* (11), 816–819. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(200106\)13:11<816::AID-ADMA816>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/1521-4095(200106)13:11<816::AID-ADMA816>3.0.CO;2-P).
- (67) Guo, Z. P.; Wang, J. Z.; Liu, H. K.; Dou, S. X. Study of Silicon/Polypyrrole Composite as Anode Materials for Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2005**, *146* (1), 448–451. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.112>.
- (68) Christensen, L.; Obrovac, M. N. Electrode Compositions Based On An Amorphous Alloy Having A High Silicon Content. US2007128517 (A1).
- (69) Lee, J.-I.; Ko, Y.; Shin, M.; Song, H.-K.; Choi, N.-S.; Kim, M. G.; Park, S. High-Performance Silicon-Based Multicomponent Battery Anodes Produced via Synergistic Coupling of Multifunctional Coating Layers. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (7), 2075–2084. <https://doi.org/10.1039/C5EE01493J>.
- (70) Beaulieu, L. Y.; Hewitt, K. C.; Turner, R. L.; Bonakdarpour, A.; Abdo, A. A.; Christensen, L.; Eberman, K. W.; Krause, L. J.; Dahn, J. R. The Electrochemical Reaction of Li with Amorphous Si-Sn Alloys. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *150* (2), A149. <https://doi.org/10.1149/1.1530151>.
- (71) Roberts, G. A.; Cairns, E. J.; Reimer, J. A. Magnesium Silicide as a Negative Electrode Material for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2002**, *110* (2), 424–429. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00207-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00207-0).
- (72) Fleischauer, M. D.; Obrovac, M. N.; Dahn, J. R. Al–Si Thin-Film Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2008**, *155* (11), A851. <https://doi.org/10.1149/1.2977971>.
- (73) Abel, P. R.; Chockla, A. M.; Lin, Y.-M.; Holmberg, V. C.; Harris, J. T.; Korgel, B. A.; Heller, A.; Mullins, C. B. Nanostructured Si(1-x)Gex for Tunable Thin Film Lithium-Ion Battery Anodes. *ACS Nano* **2013**, *7* (3), 2249–2257. <https://doi.org/10.1021/nn3053632>.
- (74) Kasavajjula, U.; Wang, C.; Appleby, A. J. Nano- and Bulk-Silicon-Based Insertion Anodes for Lithium-Ion Secondary Cells. *Journal of Power Sources* **2007**, *163* (2), 1003–1039. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.084>.
- (75) Dalavi, S.; Guduru, P.; Lucht, B. L. Performance Enhancing Electrolyte Additives for Lithium Ion Batteries with Silicon Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **2012**, *159* (5), A642–A646. <https://doi.org/10.1149/2.076205jes>.
- (76) Ota, H.; Sakata, Y.; Inoue, A.; Yamaguchi, S. Analysis of Vinylene Carbonate Derived SEI Layers on Graphite Anode. *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151* (10), A1659. <https://doi.org/10.1149/1.1785795>.
- (77) Xu, C.; Lindgren, F.; Philippe, B.; Gorgoi, M.; Björefors, F.; Edström, K.; Gustafsson, T. Improved Performance of the Silicon Anode for Li-Ion Batteries: Understanding the Surface Modification Mechanism

- of Fluoroethylene Carbonate as an Effective Electrolyte Additive. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (7), 2591–2599. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00339>.
- (78) Hochgatterer, N. S.; Schweiger, M. R.; Koller, S.; Raimann, P. R.; Wöhrle, T.; Wurm, C.; Winter, M. Silicon/Graphite Composite Electrodes for High-Capacity Anodes: Influence of Binder Chemistry on Cycling Stability. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11* (5), A76–A80. <https://doi.org/10.1149/1.2888173>.
- (79) Masias, A.; Marcicki, J.; Paxton, W. A. Opportunities and Challenges of Lithium Ion Batteries in Automotive Applications. *ACS Energy Lett.* **2021**, *6* (2), 621–630. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.0c02584>.
- (80) Tesla. Tesla Battery Day; 2020.
- (81) What is the secret behind a safe and long-lasting battery? The answer is anode materials! <https://www.samsungdi.com/column/all/detail/56502.html> (accessed 2021 -12 -03).
- (82) Wu, J.; Cao, Y.; Zhao, H.; Mao, J.; Guo, Z. The Critical Role of Carbon in Marrying Silicon and Graphite Anodes for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Carbon Energy* **2019**, *1* (1), 57–76. <https://doi.org/10.1002/cey2.2>.
- (83) Eshetu, G. G.; Zhang, H.; Judez, X.; Adenusi, H.; Armand, M.; Passerini, S.; Figgemeier, E. Production of High-Energy Li-Ion Batteries Comprising Silicon-Containing Anodes and Insertion-Type Cathodes. *Nat Commun* **2021**, *12* (1), 5459. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25334-8>.
- (84) Yim, C.-H.; Niketic, S.; Salem, N.; Naboka, O.; Abu-Lebdeh, Y. Towards Improving the Practical Energy Density of Li-Ion Batteries: Optimization and Evaluation of Silicon:Graphite Composites in Full Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *164* (1), A6294. <https://doi.org/10.1149/2.0481701jes>.
- (85) Kim, H.; Seo, M.; Park, M.-H.; Cho, J. A Critical Size of Silicon Nano-Anodes for Lithium Rechargeable Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, *49* (12), 2146–2149. <https://doi.org/10.1002/anie.200906287>.
- (86) Shen, T.; Yao, Z.; Xia, X.; Wang, X.; Gu, C.; Tu, J. Rationally Designed Silicon Nanostructures as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Engineering Materials* **2018**, *20* (1), 1700591. <https://doi.org/10.1002/adem.201700591>.
- (87) Chan, C. K.; Peng, H.; Liu, G.; McIlwrath, K.; Zhang, X. F.; Huggins, R. A.; Cui, Y. High-Performance Lithium Battery Anodes Using Silicon Nanowires. *Nature Nanotechnology* **2008**, *3*, 31–35.
- (88) Laïk, B.; Eude, L.; Pereira-Ramos, J.-P.; Cojocaru, C. S.; Pribat, D.; Rouvière, E. Silicon Nanowires as Negative Electrode for Lithium-Ion Microbatteries. *Electrochimica Acta* **2008**, *53* (17), 5528–5532. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.02.114>.
- (89) Nguyen, H. T.; Yao, F.; Zamfir, M. R.; Biswas, C.; So, K. P.; Lee, Y. H.; Kim, S. M.; Cha, S. N.; Kim, J. M.; Pribat, D. Highly Interconnected Si Nanowires for Improved Stability Li-Ion Battery Anodes. *Advanced Energy Materials* **2011**, *1* (6), 1154–1161. <https://doi.org/10.1002/aenm.201100259>.
- (90) Cui, L.-F.; Ruffo, R.; Chan, C. K.; Peng, H.; Cui, Y. Crystalline-Amorphous Core–Shell Silicon Nanowires for High Capacity and High Current Battery Electrodes. *Nano Lett.* **2009**, *9* (1), 491–495. <https://doi.org/10.1021/nl8036323>.
- (91) Su, X.; Wu, Q.; Li, J.; Xiao, X.; Lott, A.; Lu, W.; Sheldon, B. W.; Wu, J. Silicon-Based Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries: A Review. *Advanced Energy Materials* **2014**, *4* (1), 1300882. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300882>.
- (92) Leveau, L.; Laïk, B.; Pereira-Ramos, J.-P.; Gohier, A.; Tran-Van, P.; Cojocaru, C.-S. Silicon Nano-Trees as High Areal Capacity Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2016**, *316*, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.053>.
- (93) Peng, K.-Q.; Wang, X.; Li, L.; Hu, Y.; Lee, S.-T. Silicon Nanowires for Advanced Energy Conversion and Storage. *Nano Today* **2013**, *8* (1), 75–97. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.12.009>.
- (94) Ashuri, M.; He, Q.; Shaw, L. L. Silicon as a Potential Anode Material for Li-Ion Batteries: Where Size, Geometry and Structure Matter. *Nanoscale* **2015**, *8* (1), 74–103. <https://doi.org/10.1039/C5NR05116A>.
- (95) Chan, C. K.; Patel, R. N.; O’Connell, M. J.; Korgel, B. A.; Cui, Y. Solution-Grown Silicon Nanowires for Lithium-Ion Battery Anodes. *ACS Nano* **2010**, *4* (3), 1443–1450. <https://doi.org/10.1021/nn901409q>.

-
- (96) Chockla, A. M.; Klavetter, K. C.; Mullins, C. B.; Korgel, B. A. Tin-Seeded Silicon Nanowires for High Capacity Li-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2012**, *24* (19), 3738–3745. <https://doi.org/10.1021/cm301968b>.
- (97) Loveridge, M. J.; Malik, R.; Manjunatha, K. N.; Gallanti, S.; Tan, C.; Lain, M.; Roberts, A. J.; Bhagat, R. Binder-Free Sn–Si Heterostructure Films for High Capacity Li-Ion Batteries. *RSC Advances* **2018**, *8* (30), 16726–16737.
- (98) 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.* **2014**, *4* (79), 42022–42028. <https://doi.org/10.1039/C4RA07418A>.
- (99) He, Y.; Yu, X.; Wang, Y.; Li, H.; Huang, X. Alumina-Coated Patterned Amorphous Silicon as the Anode for a Lithium-Ion Battery with High Coulombic Efficiency. *Advanced Materials* **2011**, *23* (42), 4938–4941. <https://doi.org/10.1002/adma.201102568>.
- (100) Yang, Y.; Yuan, W.; Kang, W.; Ye, Y.; Pan, Q.; Zhang, X.; Ke, Y.; Wang, C.; Qiu, Z.; Tang, Y. A Review on Silicon Nanowire-Based Anodes for next-Generation High-Performance Lithium-Ion Batteries from a Material-Based Perspective. *Sustainable Energy Fuels* **2020**, *4* (4), 1577–1594. <https://doi.org/10.1039/C9SE01165J>.
- (101) 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* **2004**, *129* (1), 96–100. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.11.014>.
- (102) Liu, X. H.; Zhang, L. Q.; Zhong, L.; Liu, Y.; Zheng, H.; Wang, J. W.; Cho, J.-H.; Dayeh, S. A.; Picraux, S. T.; Sullivan, J. P.; Mao, S. X.; Ye, Z. Z.; Huang, J. Y. Ultrafast Electrochemical Lithiation of Individual Si Nanowire Anodes. *Nano Lett.* **2011**, *11* (6), 2251–2258. <https://doi.org/10.1021/nl200412p>.
- (103) Kim, J. S.; Choi, W.; Byun, D.; Lee, J. K. Electrochemical Characteristics of Phosphorus Doped Silicon for the Anode Material of Lithium Secondary Batteries. *Solid State Ionics* **2012**, *212*, 43–46. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.01.046>.
- (104) Chang, C.-B.; Tsai, C.-Y.; Chen, K.-T.; Tuan, H.-Y. Solution-Grown Phosphorus-Hyperdoped Silicon Nanowires/Carbon Nanotube Bilayer Fabric as a High-Performance Lithium-Ion Battery Anode. *ACS Appl. Energy Mater.* **2021**, *4* (4), 3160–3168. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c02932>.
- (105) Zhang, X.; Kong, D.; Li, X.; Zhi, L. Dimensionally Designed Carbon–Silicon Hybrids for Lithium Storage. *Advanced Functional Materials* **2019**, *29* (2), 1806061. <https://doi.org/10.1002/adfm.201806061>.
- (106) Hertzberg, B.; Alexeev, A.; Yushin, G. Deformations in Si–Li Anodes Upon Electrochemical Alloying in Nano-Confined Space. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (25), 8548–8549. <https://doi.org/10.1021/ja1031997>.
- (107) Xiao, C.; He, P.; Ren, J.; Yue, M.; Huang, Y.; He, X. Walnut-Structure Si–G/C Materials with High Coulombic Efficiency for Long-Life Lithium Ion Batteries. *RSC Advances* **2018**, *8* (48), 27580–27586. <https://doi.org/10.1039/C8RA04804E>.
- (108) Lin, D.; Lu, Z.; Hsu, P.-C.; Lee, H. R.; Liu, N.; Zhao, J.; Wang, H.; Liu, C.; Cui, Y. A High Tap Density Secondary Silicon Particle Anode Fabricated by Scalable Mechanical Pressing for Lithium-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2015**, *8* (8), 2371–2376. <https://doi.org/10.1039/C5EE01363A>.
- (109) Wang, B.; Qiu, T.; Li, X.; Luo, B.; Hao, L.; Zhang, Y.; Zhi, L. Synergistically Engineered Self-Standing Silicon/Carbon Composite Arrays as High Performance Lithium Battery Anodes. *J. Mater. Chem. A* **2014**, *3* (2), 494–498. <https://doi.org/10.1039/C4TA06088A>.
- (110) Piper, D. M.; Yersak, T. A.; Son, S.-B.; Kim, S. C.; Kang, C. S.; Oh, K. H.; Ban, C.; Dillon, A. C.; Lee, S.-H. Conformal Coatings of Cyclized-PAN for Mechanically Resilient Si Nano-Composite Anodes. *Advanced Energy Materials* **2013**, *3* (6), 697–702. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200850>.
- (111) Zhu, J.; Wang, T.; Fan, F.; Mei, L.; Lu, B. Atomic-Scale Control of Silicon Expansion Space as Ultrastable Battery Anodes. *ACS Nano* **2016**, *10* (9), 8243–8251. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b04522>.
- (112) Hassan, F. M.; Batmaz, R.; Li, J.; Wang, X.; Xiao, X.; Yu, A.; Chen, Z. Evidence of Covalent Synergy in Silicon–Sulfur–Graphene Yielding Highly Efficient and Long-Life Lithium-Ion Batteries. *Nat Commun* **2015**, *6* (1), 8597. <https://doi.org/10.1038/ncomms9597>.
- (113) Du, F.-H.; Ni, Y.; Wang, Y.; Wang, D.; Ge, Q.; Chen, S.; Yang, H. Y. Green Fabrication of Silkworm Cocoon-like Silicon-Based Composite for High-Performance Li-Ion Batteries. *ACS Nano* **2017**, *11* (9), 8628–8635. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b03830>.
-

-
- (114) Jeong, S.; Lee, J.-P.; Ko, M.; Kim, G.; Park, S.; Cho, J. Etched Graphite with Internally Grown Si Nanowires from Pores as an Anode for High Density Li-Ion Batteries. *Nano Lett.* **2013**, 13 (7), 3403–3407. <https://doi.org/10.1021/nl401836c>.
- (115) Deng, J.; Ji, H.; Yan, C.; Zhang, J.; Si, W.; Baunack, S.; Oswald, S.; Mei, Y.; Schmidt, O. G. Naturally Rolled-Up C/Si/C Trilayer Nanomembranes as Stable Anodes for Lithium-Ion Batteries with Remarkable Cycling Performance. *Angewandte Chemie International Edition* **2013**, 52 (8), 2326–2330. <https://doi.org/10.1002/anie.201208357>.
- (116) Kim, N.; Chae, S.; Ma, J.; Ko, M.; Cho, J. Fast-Charging High-Energy Lithium-Ion Batteries via Implantation of Amorphous Silicon Nanolayer in Edge-Plane Activated Graphite Anodes. *Nat Commun* **2017**, 8 (1), 812. <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00973-y>.
- (117) Chen, H.; Dong, Z.; Fu, Y.; Yang, Y. Silicon Nanowires with and without Carbon Coating as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J Solid State Electrochem* **2010**, 14 (10), 1829–1834. <https://doi.org/10.1007/s10008-009-1001-4>.
- (118) Chockla, A. M.; Harris, J. T.; Akhavan, V. A.; Bogart, T. D.; Holmberg, V. C.; Steinhagen, C.; Mullins, C. B.; Stevenson, K. J.; Korgel, B. A. Silicon Nanowire Fabric as a Lithium Ion Battery Electrode Material. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133 (51), 20914–20921. <https://doi.org/10.1021/ja208232h>.
- (119) Bogart, T. D.; Oka, D.; Lu, X.; Gu, M.; Wang, C.; Korgel, B. A. Lithium Ion Battery Performance of Silicon Nanowires with Carbon Skin. *ACS Nano* **2014**, 8 (1), 915–922. <https://doi.org/10.1021/nn405710w>.
- (120) Chae, S.; Choi, S.-H.; Kim, N.; Sung, J.; Cho, J. Integration of Graphite and Silicon Anodes for the Commercialization of High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **2020**, 59 (1), 110–135. <https://doi.org/10.1002/anie.201902085>.
- (121) Xu, W.; Flake, J. C. Composite Silicon Nanowire Anodes for Secondary Lithium-Ion Cells. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157 (1), A41–A45. <https://doi.org/10.1149/1.3251341>.
- (122) Yu, Z.; Fang, S.; Wang, N.; Shi, B.; Hu, Y.; Shi, Z.; Shi, D.; Yang, J. In-Situ Growth of Silicon Nanowires on Graphite by Molten Salt Electrolysis for High Performance Lithium-Ion Batteries. *Materials Letters* **2020**, 273, 127946. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127946>.
- (123) Liu, B.; Huang, P.; Xie, Z.; Huang, Q. Large-Scale Production of a Silicon Nanowire/Graphite Composites Anode via the CVD Method for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Energy Fuels* **2021**, 35 (3), 2758–2765. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03725>.
- (124) Matsubara, K.; Tsuno, T.; Yoon, S.-Y. Negative Active Material for Rechargeable Lithium Battery and Method of Preparing Same. US20020009646A1, January 24, 2002.
- (125) Hwang, C.-H.; Kim, B.-C.; Park, S.; Kim, D.-Y. Negative Active Material for Rechargeable Lithium Battery and Rechargeable Lithium Battery Comprising Same. US8309254B2, November 13, 2012.
- (126) Moon, J.; Kim, M.; Kim, S.; SHIM, K.; HAN, S.; SON, I.; LEE, J. Porous Silicon Composite Cluster Structure, Method of Preparing the Same, Carbon Composite Using the Same, and Electrode, Lithium Battery, and Device Each Including the Same. US10978701B2, April 13, 2021.
- (127) Amprius Technologies awarded US Army contract to develop 100% silicon anode Li-ion batteries for UAS applications <https://www.greencarcongress.com/2021/10/20211013-amprius.html> (accessed 2021 -12 -03).
- (128) COMPANY | OneD Battery Sciences <https://onedsinanode.com/company/> (accessed 2021 -08 -30).
- (129) home <http://enwires.com/> (accessed 2021 -12 -12).
- (130) Liang, X.; Yun, J.; Wang, Y.; Xiang, H.; Sun, Y.; Feng, Y.; Yu, Y. A New High-Capacity and Safe Energy Storage System: Lithium-Ion Sulfur Batteries. *Nanoscale* **2019**, 11 (41), 19140–19157. <https://doi.org/10.1039/C9NR05670J>.
- (131) Xu, Y.; Swaans, E.; Basak, S.; Zandbergen, H. W.; Borsa, D. M.; Mulder, F. M. Reversible Na-Ion Uptake in Si Nanoparticles. *Advanced Energy Materials* **2016**, 6 (2), 1501436. <https://doi.org/10.1002/aenm.201501436>.
- (132) Wu, Z.; Kong, D. Comparative Life Cycle Assessment of Lithium-Ion Batteries with Lithium Metal, Silicon Nanowire, and Graphite Anodes. *Clean Techn Environ Policy* **2018**, 20 (6), 1233–1244. <https://doi.org/10.1007/s10098-018-1548-9>.
-

- (133) Li, B.; Gao, X.; Li, J.; Yuan, C. Life Cycle Environmental Impact of High-Capacity Lithium Ion Battery with Silicon Nanowires Anode for Electric Vehicles. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, 48 (5), 3047–3055. <https://doi.org/10.1021/es4037786>.
- (134) Wagner, R. S.; Ellis, W. C. Vapor- liquid- solid Mechanism of Single Crystal Growth. *Appl. Phys. Lett.* **1964**, 4 (5), 89–90. <https://doi.org/10.1063/1.1753975>.
- (135) Schmidt, V.; Wittemann, J. V.; Goesele, U. Growth, Thermodynamics, and Electrical Properties of Silicon Nanowires. *Chem. Rev.* **2010**, 110 (1), 361–388. <https://doi.org/10.1021/cr900141g>.
- (136) Justin D. Homes; Johnston, K. P.; Doty, R. C.; Korgel, B. A. Control of Thickness and Orientation of Solution-Grown Silicon Nanowires. *Science* **2000**, 287 (5457), 1471–1473.
- (137) Tuan, H.-Y.; Lee, D. C.; Korgel, B. A. Nanocrystal-Mediated Crystallization of Silicon and Germanium Nanowires in Organic Solvents: The Role of Catalysis and Solid-Phase Seeding. *Angewandte Chemie* **2006**, 118 (31), 5308–5311. <https://doi.org/10.1002/ange.200601078>.
- (138) Heitsch, A. T.; Fanfair, D. D.; Tuan, H.-Y.; Korgel, B. A. Solution–Liquid–Solid (SLS) Growth of Silicon Nanowires. *Journal of the American Chemical Society* **2008**, 130 (16), 5436–5437.
- (139) Supercritical Fluid–Liquid–Solid (SFLS) Synthesis of Si and Ge Nanowires Seeded by Colloidal Metal Nanocrystals - Hanrath - 2003 - *Advanced Materials* - Wiley Online Library <https://onlinelibrary-wiley-com.gaelnomade-1.grenet.fr/doi/abs/10.1002/adma.200390101> (accessed 2021 -12 -29).
- (140) Chan, J. C.; Tran, H.; Pattison, J. W.; Rananavare, S. B. Facile Pyrolytic Synthesis of Silicon Nanowires. *Solid-State Electronics* **2010**, 54 (10), 1185–1191. <https://doi.org/10.1016/j.sse.2010.05.011>.
- (141) Zamfir, M. R.; Nguyen, H. T.; Moyon, E.; Lee, Y. H.; Pribat, D. Silicon Nanowires for Li-Based Battery Anodes: A Review. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1 (34), 9566–9586. <https://doi.org/10.1039/C3TA11714F>.
- (142) Solanki, A.; Um, H. Chapter Two - Top-Down Etching of Si Nanowires. In *Semiconductors and Semimetals; Mokkaapati, S., Jagadish, C., Eds.; Nanowires for Energy Applications; Elsevier, 2018; Vol. 98, pp 71–149.* <https://doi.org/10.1016/bs.semsem.2018.04.001>.
- (143) Hung, Y.-J.; Lee, S.-L.; Thibeault, B. J.; Coldren, L. A. Fabrication of Highly Ordered Silicon Nanowire Arrays With Controllable Sidewall Profiles for Achieving Low-Surface Reflection. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics* **2011**, 17 (4), 869–877. <https://doi.org/10.1109/JSTQE.2010.2068540>.
- (144) Schmidt, V.; Wittemann, J. V.; Senz, S.; Gösele, U. Silicon Nanowires: A Review on Aspects of Their Growth and Their Electrical Properties. *Advanced Materials* **2009**, 21 (25–26), 2681–2702. <https://doi.org/10.1002/adma.200803754>.
- (145) Mallet, J.; Molinari, M.; Martineau, F.; Delavoie, F.; Fricoteaux, P.; Troyon, M. Growth of Silicon Nanowires of Controlled Diameters by Electrodeposition in Ionic Liquid at Room Temperature. *Nano Lett.* **2008**, 8 (10), 3468–3474. <https://doi.org/10.1021/nl802352e>.
- (146) Hamidinezhad, H. Thickness Effect of Catalyst Layer on Silicon Nanowires Morphology and Features. *Applied Surface Science* **2016**, 364, 484–489. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.12.191>.
- (147) Sharma, S.; Kamins, T. I.; Williams, R. S. Synthesis of Thin Silicon Nanowires Using Gold-Catalyzed Chemical Vapor Deposition. *Appl. Phys. A* **2005**, 80 (6), 1225–1229. <https://doi.org/10.1007/s00339-004-3155-3>.
- (148) Gohier, A.; Laik, B.; Pereira-Ramos, J.-P.; Cojocar, C. S.; Tran-Van, P. Influence of the Diameter Distribution on the Rate Capability of Silicon Nanowires for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2012**, 203, 135–139. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.023>.
- (149) Langklotz, U.; Lein, T.; Schulze, C.; Weiser, M.; Krause, A.; Michaelis, A. Scalable Fabrication of Gold Nanoparticles with Adjustable Size Distribution as Catalytic Nuclei for the CVD Growth of Silicon Nanowires. *Applied Surface Science* **2020**, 502, 144203. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144203>.
- (150) Dhalluin, F.; Desré, P. J.; den Hertog, M. I.; Rouvière, J.-L.; Ferret, P.; Gentile, P.; Baron, T. Critical Condition for Growth of Silicon Nanowires. *Journal of Applied Physics* **2007**, 102 (9), 094906. <https://doi.org/10.1063/1.2811935>.
- (151) Westwater, J.; Gosain, D. P.; Tomiya, S.; Usui, S.; Ruda, H. Growth of Silicon Nanowires via Gold/Silane Vapor–Liquid–Solid Reaction. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and*

- Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena **1998**, 15 (3), 554. <https://doi.org/10.1116/1.589291>.
- (152) Al-Taay, H. F.; Mahdi, M. A.; Parlevliet, D.; Jennings, P. Controlling the Diameter of Silicon Nanowires Grown Using a Tin Catalyst. *Materials Science in Semiconductor Processing* **2013**, 16 (1), 15–22. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2012.07.006>.
- (153) Nebol'sin, V. A.; Shchetinin, A. A. Role of Surface Energy in the Vapor–Liquid–Solid Growth of Silicon. *Inorganic Materials* **2003**, 39 (9), 899–903. <https://doi.org/10.1023/A:1025588601262>.
- (154) Wagner, S.; Ellis, W. C. *Transactions of the Metallurgical Society of AIME* **1965**, 233, 1053–1054.
- (155) Ulvestad, A.; Singer, A.; Clark, J. N.; Cho, H. M.; Kim, J. W.; Harder, R.; Maser, J.; Meng, Y. S.; Shpyrko, O. G. Topological Defect Dynamics in Operando Battery Nanoparticles. *Science* **2015**.
- (156) Pietsch, P.; Hess, M.; Ludwig, W.; Eller, J.; Wood, V. Combining Operando Synchrotron X-Ray Tomographic Microscopy and Scanning X-Ray Diffraction to Study Lithium Ion Batteries. *Scientific Reports* **2016**, 6 (1), 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep27994>.
- (157) Berhaut, C. L.; Dominguez, D. Z.; Kumar, P.; Jouneau, P.-H.; Porcher, W.; Aradilla, D.; Tardif, S.; Pouget, S.; Lyonnard, S. Multiscale Multiphase Lithiation and Delithiation Mechanisms in a Composite Electrode Unraveled by Simultaneous Operando Small-Angle and Wide-Angle X-Ray Scattering. *ACS Nano* **2019**, 13 (10), 11538–11551. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05055>.
- (158) Philippe, B.; Dedryvère, R.; Allouche, J.; Lindgren, F.; Gorgoi, M.; Rensmo, H.; Gonbeau, D.; Edström, K. Nanosilicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Interfacial Mechanisms Studied by Hard and Soft X-Ray Photoelectron Spectroscopy. *Chem. Mater.* **2012**, 24 (6), 1107–1115. <https://doi.org/10.1021/cm2034195>.
- (159) Sun, F.; Markötter, H.; Manke, I.; Hilger, A.; Alrwashdeh, S. S.; Kardjilov, N.; Banhart, J. Complementary X-Ray and Neutron Radiography Study of the Initial Lithiation Process in Lithium-Ion Batteries Containing Silicon Electrodes. *Applied Surface Science* **2017**, 399, 359–366. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.12.093>.
- (160) Liu, D.; Shadik, Z.; Lin, R.; Qian, K.; Li, H.; Li, K.; Wang, S.; Yu, Q.; Liu, M.; Ganapathy, S.; Qin, X.; Yang, Q.-H.; Wagemaker, M.; Kang, F.; Yang, X.-Q.; Li, B. Review of Recent Development of In Situ/Operando Characterization Techniques for Lithium Battery Research. *Advanced Materials* **2019**, 31 (28), 1806620. <https://doi.org/10.1002/adma.201806620>.
- (161) Pecher, O.; Vyalikh, A.; Grey, C. P. Challenges and New Opportunities of in Situ NMR Characterization of Electrochemical Processes. *AIP Conference Proceedings* **2016**, 1765 (1), 020011. <https://doi.org/10.1063/1.4961903>.
- (162) Leriche, J. B.; Hamelet, S.; Shu, J.; Morcrette, M.; Masquelier, C.; Ouvrard, G.; Zerrouki, M.; Soudan, P.; Belin, S.; Elkaïm, E.; Baudelet, F. An Electrochemical Cell for Operando Study of Lithium Batteries Using Synchrotron Radiation. *J. Electrochem. Soc.* **2010**, 157 (5), A606. <https://doi.org/10.1149/1.3355977>.
- (163) Rüdorff, W.; Hofmann, U. Über Graphitsalze. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie* **1938**, 238 (1), 1–50. <https://doi.org/10.1002/zaac.19382380102>.
- (164) Daumas, N.; Herold, A. Relations between the Elementary Stage and the Reaction Mechanisms in Graphite Insertion Compounds. *Comptes Rendus des Seances de l'Academie des Sciences, Serie C: Sciences Chimiques* **1969**, 268 (5), 375–5.
- (165) Asenbauer, J.; Eisenmann, T.; Kuenzel, M.; Kazzazi, A.; Chen, Z.; Bresser, D. The Success Story of Graphite as a Lithium-Ion Anode Material – Fundamentals, Remaining Challenges, and Recent Developments Including Silicon (Oxide) Composites. *Sustainable Energy & Fuels* **2020**, 4 (11), 5387–5416. <https://doi.org/10.1039/D0SE00175A>.
- (166) Dahn, J. R. Phase Diagram of Li_xC_6 . *Phys. Rev. B* **1991**, 44 (17), 9170–9177. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.44.9170>.
- (167) Senyshyn, A.; Dolotko, O.; Mühlbauer, M. J.; Nikolowski, K.; Fuess, H.; Ehrenberg, H. Lithium Intercalation into Graphitic Carbons Revisited: Experimental Evidence for Twisted Bilayer Behavior. *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160 (5), A3198. <https://doi.org/10.1149/2.031305jes>.
- (168) Wu, X.; Song, B.; Chien, P.-H.; Everett, S. M.; Zhao, K.; Liu, J.; Du, Z. Structural Evolution and Transition Dynamics in Lithium Ion Battery under Fast Charging: An Operando Neutron Diffraction Investigation. *Advanced Science* n/a (n/a), 2102318. <https://doi.org/10.1002/advs.202102318>.

- (169) He, H.; Huang, C.; Luo, C.-W.; Liu, J.-J.; Chao, Z.-S. Dynamic Study of Li Intercalation into Graphite by in Situ High Energy Synchrotron XRD. *Electrochimica Acta* **2013**, *92*, 148–152. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.12.135>.
- (170) Tardif, S.; Pavlenko, E.; Quazuguel, L.; Boniface, M.; Maréchal, M.; Micha, J.-S.; Gonon, L.; Mareau, V.; Gebel, G.; Bayle-Guillemaud, P.; Rieutord, F.; Lyonnard, S. Operando Raman Spectroscopy and Synchrotron X-Ray Diffraction of Lithiation/Delithiation in Silicon Nanoparticle Anodes. *ACS Nano* **2017**, *11* (11), 11306–11316. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b05796>.
- (171) Misra, S.; Liu, N.; Nelson, J.; Hong, S. S.; Cui, Y.; Toney, M. F. In Situ X-Ray Diffraction Studies of (De)Lithiation Mechanism in Silicon Nanowire Anodes. *ACS Nano* **2012**, *6* (6), 5465–5473. <https://doi.org/10.1021/nn301339g>.
- (172) Taiwo, O. O.; Paz-García, J. M.; Hall, S. A.; Heenan, T. M. M.; Finegan, D. P.; Mokso, R.; Villanueva-Pérez, P.; Patera, A.; Brett, D. J. L.; Shearing, P. R. Microstructural Degradation of Silicon Electrodes during Lithiation Observed via Operando X-Ray Tomographic Imaging. *Journal of Power Sources* **2017**, *342*, 904–912. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.12.070>.
- (173) Jerliu, B.; Dörrer, L.; Hüger, E.; Borchardt, G.; Steitz, R.; Geckle, U.; Oberst, V.; Bruns, M.; Schneider, O.; Schmidt, H. Neutron Reflectometry Studies on the Lithiation of Amorphous Silicon Electrodes in Lithium-Ion Batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (20), 7777–7784. <https://doi.org/10.1039/C3CP44438D>.
- (174) Cao, C.; Steinrück, H.-G.; Shyam, B.; Stone, K. H.; Toney, M. F. In Situ Study of Silicon Electrode Lithiation with X-Ray Reflectivity. *Nano Lett.* **2016**, *16* (12), 7394–7401. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b02926>.
- (175) Cao, C.; Steinrück, H.-G.; Shyam, B.; Toney, M. F. The Atomic Scale Electrochemical Lithiation and Delithiation Process of Silicon. *Advanced Materials Interfaces* **2017**, *4* (22), 1700771. <https://doi.org/10.1002/admi.201700771>.
- (176) Seidlhofer, B.-K.; Jerliu, B.; Trapp, M.; Hüger, E.; Risse, S.; Cubitt, R.; Schmidt, H.; Steitz, R.; Ballauff, M. Lithiation of Crystalline Silicon As Analyzed by Operando Neutron Reflectivity. *ACS Nano* **2016**, *10* (8), 7458–7466. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b02032>.
- (177) Wang, X.; Fan, F.; Wang, J.; Wang, H.; Tao, S.; Yang, A.; Liu, Y.; Beng Chew, H.; Mao, S. X.; Zhu, T.; Xia, S. High Damage Tolerance of Electrochemically Lithiated Silicon. *Nature Communications* **2015**, *6* (1), 1–7. <https://doi.org/10.1038/ncomms9417>.
- (178) Liu, X. H.; Zheng, H.; Zhong, L.; Huang, S.; Karki, K.; Zhang, L. Q.; Liu, Y.; Kushima, A.; Liang, W. T.; Wang, J. W.; Cho, J.-H.; Epstein, E.; Dayeh, S. A.; Picraux, S. T.; Zhu, T.; Li, J.; Sullivan, J. P.; Cumings, J.; Wang, C.; Mao, S. X.; Ye, Z. Z.; Zhang, S.; Huang, J. Y. Anisotropic Swelling and Fracture of Silicon Nanowires during Lithiation. *Nano Lett.* **2011**, *11* (8), 3312–3318. <https://doi.org/10.1021/nl201684d>.
- (179) Yao, K. P. C.; Okasinski, J. S.; Kalaga, K.; Almer, J. D.; Abraham, D. P. Operando Quantification of (De)Lithiation Behavior of Silicon–Graphite Blended Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* **2019**, *9* (8), 1803380. <https://doi.org/10.1002/aenm.201803380>.
- (180) Lory, P.-F.; Mathieu, B.; Genies, S.; Reynier, Y.; Boulineau, A.; Hong, W.; Chandesris, M. Probing Silicon Lithiation in Silicon–Carbon Blended Anodes with a Multi-Scale Porous Electrode Model. *J. Electrochem. Soc.* **2020**, *167* (12), 120506. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abaa69>.
- (181) Park, J.; Park, S. S.; Won, Y. S. In Situ XRD Study of the Structural Changes of Graphite Anodes Mixed with SiO_x during Lithium Insertion and Extraction in Lithium Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2013**, *107*, 467–472. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.059>.
- (182) Richter, K.; Waldmann, T.; Paul, N.; Jobst, N.; Scurtu, R.-G.; Hofmann, M.; Gilles, R.; Wohlfahrt-Mehrens, M. Low-Temperature Charging and Aging Mechanisms of Si/C Composite Anodes in Li-Ion Batteries: An Operando Neutron Scattering Study. *ChemSusChem* **2020**, *13* (3), 529–538. <https://doi.org/10.1002/cssc.201903139>.
- (183) Finegan, D. P.; Vamvakeros, A.; Cao, L.; Tan, C.; Heenan, T. M. M.; Daemi, S. R.; Jacques, S. D. M.; Beale, A. M.; Di Michiel, M.; Smith, K.; Brett, D. J. L.; Shearing, P. R.; Ban, C. Spatially Resolving Lithiation in Silicon–Graphite Composite Electrodes via in Situ High-Energy X-Ray Diffraction Computed Tomography. *Nano Lett.* **2019**, *19* (6), 3811–3820. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.9b00955>.
- (184) Vorauer, T.; Kumar, P.; Berhaut, C. L.; Chamasemani, F. F.; Jouneau, P.-H.; Aradilla, D.; Tardif, S.; Pouget, S.; Fuchsichler, B.; Helfen, L.; Atalay, S.; Widanage, W. D.; Koller, S.; Lyonnard, S.; Brunner, R. Multi-

- Scale Quantification and Modeling of Aged Nanostructured Silicon-Based Composite Anodes. *Communications Chemistry* **2020**, 3 (1), 1–11. <https://doi.org/10.1038/s42004-020-00386-x>.
- (185) Zylberberg, A. Enwires booste l'énergie des batteries | Présences Grenoble <https://www.presences-grenoble.fr/actualites-start-grenoble/enwires-booste-l-energie-des-batteries.htm-0> (accessed 2021 -12 -12).
- (186) Brust, M.; Walker, M.; Bethell, D.; Schiffrin, D. J.; Whyman, R. Synthesis of Thiol-Derivatised Gold Nanoparticles in a Two-Phase Liquid–Liquid System. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, No. 7, 801–802. <https://doi.org/10.1039/C39940000801>.
- (187) Turkevich, J.; Stevenson, P. C.; Hillier, J. A Study of the Nucleation and Growth Processes in the Synthesis of Colloidal Gold. *Discuss. Faraday Soc.* **1951**, 11 (0), 55–75. <https://doi.org/10.1039/DF9511100055>.
- (188) Frens, G. Controlled Nucleation for the Regulation of the Particle Size in Monodisperse Gold Suspensions. *Nature Physical Science* **1973**, 241 (105), 20–22. <https://doi.org/10.1038/nphysci241020a0>.
- (189) Ziegler, C.; Eychmüller, A. Seeded Growth Synthesis of Uniform Gold Nanoparticles with Diameters of 15–300 Nm. *J. Phys. Chem. C* **2011**, 115 (11), 4502–4506. <https://doi.org/10.1021/jp1106982>.
- (190) Yang, J.; Lee, J. Y.; Deivaraj, T. C.; Too, H.-P. A Highly Efficient Phase Transfer Method for Preparing Alkylamine-Stabilized Ru, Pt, and Au Nanoparticles. *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, 277 (1), 95–99. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.03.074>.
- (191) de Kergommeaux, A.; Faure-Vincent, J.; Pron, A.; Malaman, B.; Reiss, P. Surface Oxidation of Tin Chalcogenide Nanocrystals Revealed by ¹¹⁹Sn–Mössbauer Spectroscopy - Journal of the American Chemical Society (ACS Publications). *Journal of American Chemical Society* **2012**, 134 (28), 11659–11666.
- (192) Gilman, H.; Miles, D. Communications - Disproportionation Reaction of Diphenylsilane in the Absence of Any Added Catalyst. *J. Org. Chem.* **1958**, 23 (2), 326–328. <https://doi.org/10.1021/jo01096a626>.
- (193) Onischuk, A. A.; Panfilov, V. N. Mechanism of Thermal Decomposition of Silanes. *Russ. Chem. Rev.* **2001**, 70 (4), 321. <https://doi.org/10.1070/RC2001v070n04ABEH000603>.
- (194) Lee, D. C.; Hanrath, T.; Korgel, B. A. The Role of Precursor-Decomposition Kinetics in Silicon-Nanowire Synthesis in Organic Solvents. *Angewandte Chemie International Edition* **2005**, 44 (23), 3573–3577. <https://doi.org/10.1002/anie.200463001>.
- (195) O'Neal, H. E.; Ring, M. A.; Kim, D.; King, K. D. Primary Reaction Channels and Kinetics of the Thermal Decomposition of Phenylsilane. *The Journal of Physical Chemistry* **1995**, 99 (23), 9397–9402. <https://doi.org/10.1021/j100023a015>.
- (196) Gaspar, P. P.; West, R. Silylenes. In *The Chemistry of Organic Silicon Compounds*; John Wiley & Sons, Ltd, 1998; pp 2463–2568. <https://doi.org/10.1002/0470857250.ch43>.
- (197) Niu, J.; Yang, D.; Sha, J.; Wang, J. N.; Li, M. Infrared Spectra of Silicon Nanowires. *Materials Letters* **2007**, 61 (3), 894–896. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2006.06.017>.
- (198) Informatics, N. O. of D. and. WebBook de Chimie NIST <https://webbook.nist.gov/chemistry/> (accessed 2019 -10 -02). <https://doi.org/10.18434/T4D303>.
- (199) Launer, P. J.; Arkles, B. Infrared Analysis of Organosilicon Compounds : Spectra-Structure Correlations. In *Silicon compounds : Silanes and silicones*.
- (200) Bashouti, M. Y.; Sardashti, K.; Ristein, J.; Christiansen, S. Kinetic Study of H-Terminated Silicon Nanowires Oxidation in Very First Stages. *Nanoscale Research Letters* **2013**, 8 (1), 41. <https://doi.org/10.1186/1556-276X-8-41>.
- (201) Iqbal, Z.; Vepřek, S.; Webb, A. P.; Capezzuto, P. Raman Scattering from Small Particle Size Polycrystalline Silicon. *Solid State Communications* **1981**, 37 (12), 993–996. [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(81\)91202-3](https://doi.org/10.1016/0038-1098(81)91202-3).
- (202) Lin-Vien, D.; Colthup, N. B.; Fateley, W. G.; Grasselli, J. G. *The Handbook of Infrared and Raman Characteristic Frequencies of Organic Molecules*, Academic Press.; 1991.
- (203) Bashouti, M. Y.; Garzuzi, C. A.; de la Mata, M.; Arbiol, J.; Ristein, J.; Haick, H.; Christiansen, S. Role of Silicon Nanowire Diameter for Alkyl (Chain Lengths C1–C18) Passivation Efficiency through Si–C Bonds. *Langmuir* **2015**, 31 (8), 2430–2437. <https://doi.org/10.1021/la5047244>.

- (204) Burchak, O.; Keller, C.; Lapertot, G.; Salaün, M.; Danet, J.; Chen, Y.; Bendiab, N.; Pépin-Donat, B.; Lombard, C.; Faure-Vincent, J.; Vignon, A.; Aradilla, D.; Reiss, P.; Chenevier, P. Scalable Chemical Synthesis of Doped Silicon Nanowires for Energy Applications. *Nanoscale* **2019**, 11 (46), 22504–22514. <https://doi.org/10.1039/C9NR03749G>.
- (205) Jourdain, V.; Bichara, C. Current Understanding of the Growth of Carbon Nanotubes in Catalytic Chemical Vapour Deposition. *Carbon* **2013**, 58, 2–39. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2013.02.046>.
- (206) Morjan, R. E.; Nerushev, O. A.; Sveningsson, M.; Rohmund, F.; Falk, L. K. L.; Campbell, E. E. B. Growth of Carbon Nanotubes from C60. *Appl. Phys. A* **2004**, 78 (3), 253–261. <https://doi.org/10.1007/s00339-003-2297-z>.
- (207) Langklotz, U.; Lein, T.; Schulze, C.; Weiser, M.; Krause, A.; Michaelis, A. Scalable Fabrication of Gold Nanoparticles with Adjustable Size Distribution as Catalytic Nuclei for the CVD Growth of Silicon Nanowires. *Applied Surface Science* **2020**, 502, 144203. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2019.144203>.
- (208) Dhalluin, F.; Baron, T.; Ferret, P.; Salem, B.; Gentile, P.; Harmand, J.-C. Silicon Nanowires: Diameter Dependence of Growth Rate and Delay in Growth. *Appl. Phys. Lett.* **2010**, 96 (13), 133109. <https://doi.org/10.1063/1.3373546>.
- (209) Gentile, P.; David, T.; Dhalluin, F.; Buttard, D.; Pauc, N.; Hertog, M. D.; Ferret, P.; Baron, T. The Growth of Small Diameter Silicon Nanowires to Nanotrees. *Nanotechnology* **2008**, 19 (12), 125608. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/12/125608>.
- (210) Chockla, A. M.; Bogart, T. D.; Hessel, C. M.; Klavetter, K. C.; Mullins, C. B.; Korgel, B. A. Influences of Gold, Binder and Electrolyte on Silicon Nanowire Performance in Li-Ion Batteries. **2012**. <https://doi.org/10.1021/jp305371v>.
- (211) Selon Le Cours Des Matières Premières à La Bourse Au 16/12/2021.
- (212) Dhiman, M.; Chalke, B.; Polshettiwar, V. Organosilane Oxidation with a Half Million Turnover Number Using Fibrous Nanosilica Supported Ultrasmall Nanoparticles and Pseudo-Single Atoms of Gold. *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5 (5), 1935–1940. <https://doi.org/10.1039/C6TA09434A>.
- (213) Kidonakis, M.; Stratakis, M. Au Nanoparticle-Catalyzed Insertion of Carbenes from α -Diazocarbonyl Compounds into Hydrosilanes. *Org. Lett.* **2018**, 20 (13), 4086–4089. <https://doi.org/10.1021/acs.orglett.8b01638>.
- (214) Kuantama, E.; Han, D.-W.; Sung, Y.-M.; Song, J.-E.; Han, C.-H. Structure and Thermal Properties of Transparent Conductive Nanoporous F:SnO₂ Films. *Thin Solid Films* **2009**, 517 (14), 4211–4214. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.02.044>.
- (215) Desrues, A. Matériaux Composites Si@C Nanostructurés Pour Anodes de Batterie Li-Ion à Haute Densité d'énergie. Relations Entre Structure/Morphologie et Mécanismes de Dégradation, 2019.
- (216) Jiao, M.; Wang, Y.; Ye, C.; Wang, C.; Zhang, W.; Liang, C. High-Capacity SiO_x (0 ≤ x ≤ 2) as Promising Anode Materials for next-Generation Lithium-Ion Batteries. *Journal of Alloys and Compounds* **2020**, 842, 155774. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155774>.
- (217) Liu, W.-R.; Yang, M.-H.; Wu, H.-C.; Chiao, S. M.; Wu, N.-L. Enhanced Cycle Life of Si Anode for Li-Ion Batteries by Using Modified Elastomeric Binder. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, 8 (2), A100–A103. <https://doi.org/10.1149/1.1847685>.
- (218) Buqa, H.; Holzappel, 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* **2006**, 161 (1), 617–622. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.073>.
- (219) Schott, T.; Robert, R.; Pacheco Benito, S.; Ulmann, P. A.; Lanz, P.; Zürcher, S.; Spahr, M. E.; Novák, P.; Trabesinger, S. Cycling Behavior of Silicon-Containing Graphite Electrodes, Part B: Effect of the Silicon Source. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121 (46), 25718–25728. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b08457>.
- (220) Yu, J.; Wang, K.; Song, W.; Huang, H.; Liang, C.; Xia, Y.; Zhang, J.; Gan, Y.; Wang, F.; Zhang, W. A Low Temperature MgH₂-AlCl₃-SiO₂ System to Synthesize Nano-Silicon for High-Performance Li-Ion Batteries. *Chemical Engineering Journal* **2021**, 406, 126805. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126805>.
- (221) Bärmann, P.; Diehl, M.; Göbel, L.; Rutttert, M.; Nowak, S.; Winter, M.; Placke, T. Impact of the Silicon Particle Size on the Pre-Lithiation Behavior of Silicon/Carbon Composite Materials for Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2020**, 464, 228224. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228224>.

- (222) Gan, C.; Zhang, C.; Wen, W.; Liu, Y.; Chen, J.; Xie, Q.; Luo, X. Enhancing Delithiation Reversibility of Li₁₅Si₄ Alloy of Silicon Nanoparticles-Carbon/Graphite Anode Materials for Stable-Cycling Lithium Ion Batteries by Restricting the Silicon Particle Size. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11 (39), 35809–35819. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b13750>.
- (223) Sun, F.; Tan, Z.; Hu, Z.; Chen, J.; Luo, J.; Wu, X.; Cheng, G.; Zheng, R. Ultrathin Silicon Nanowires Produced by a Bi-Metal-Assisted Chemical Etching Method for Highly Stable Lithium-Ion Battery Anodes. *NANO* **2020**, 15 (06), 2050076. <https://doi.org/10.1142/S1793292020500769>.
- (224) Ryu, I.; Choi, J. W.; Cui, Y.; Nix, W. D. Size-Dependent Fracture of Si Nanowire Battery Anodes. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **2011**, 59 (9), 1717–1730. <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2011.06.003>.
- (225) Liu, X. H.; Liu, Y.; Kushima, A.; Zhang, S.; Zhu, T.; Li, J.; Huang, J. Y. In Situ TEM Experiments of Electrochemical Lithiation and Delithiation of Individual Nanostructures. *Advanced Energy Materials* **2012**, 2 (7), 722–741. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200024>.
- (226) McDowell, M. T.; Lee, S. W.; Harris, J. T.; Korgel, B. A.; Wang, C.; Nix, W. D.; Cui, Y. In Situ TEM of Two-Phase Lithiation of Amorphous Silicon Nanospheres. *Nano Lett.* **2013**, 13 (2), 758–764. <https://doi.org/10.1021/nl3044508>.
- (227) Ma, Z.; Li, T.; Huang, Y. L.; Liu, J.; Zhou, Y.; Xue, D. Critical Silicon-Anode Size for Averting Lithiation-Induced Mechanical Failure of Lithium-Ion Batteries. *RSC Adv.* **2013**, 3 (20), 7398–7402. <https://doi.org/10.1039/C3RA41052H>.
- (228) Keller, C.; Desrues, A.; Karuppiyah, S.; Martin, E.; Alper, J. P.; Boismain, F.; Villevieille, C.; Herlin-Boime, N.; Haon, C.; Chenevier, P. Effect of Size and Shape on Electrochemical Performance of Nano-Silicon-Based Lithium Battery. *Nanomaterials* **2021**, 11 (2), 307. <https://doi.org/10.3390/nano11020307>.
- (229) Schmerling, M.; Fenske, D.; Peters, F.; Schwenzel, J.; Busse, M. Lithiation Behavior of Silicon Nanowire Anodes for Lithium-Ion Batteries: Impact of Functionalization and Porosity. *ChemPhysChem* **2018**, 19 (1), 123–129. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700892>.
- (230) Winter, M.; Novák, P.; Monnier, A. Graphites for Lithium-Ion Cells: The Correlation of the First-Cycle Charge Loss with the Brunauer-Emmett-Teller Surface Area. *J. Electrochem. Soc.* **1998**, 145 (2), 428. <https://doi.org/10.1149/1.1838281>.
- (231) Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M. Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, 47 (16), 2930–2946. <https://doi.org/10.1002/anie.200702505>.
- (232) Woodard, J. C.; Kalisvaart, W. P.; Sayed, S. Y.; Olsen, B. C.; Buriak, J. M. Beyond Thin Films: Clarifying the Impact of c-Li₁₅Si₄ Formation in Thin Film, Nanoparticle, and Porous Si Electrodes. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, 13 (32), 38147–38160. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c04293>.
- (233) Hovington, P.; Dontigny, M.; Guerfi, A.; Trottier, J.; Lagacé, M.; Mauger, A.; Julien, C. M.; Zaghbi, K. In Situ Scanning Electron Microscope Study and Microstructural Evolution of Nano Silicon Anode for High Energy Li-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2014**, 248, 457–464. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.09.069>.
- (234) Luo, L.; Wu, J.; Luo, J.; Huang, J.; Dravid, V. P. Dynamics of Electrochemical Lithiation/Delithiation of Graphene-Encapsulated Silicon Nanoparticles Studied by In-Situ TEM. *Scientific Reports* **2014**, 4 (1), 3863. <https://doi.org/10.1038/srep03863>.
- (235) Li, H.; Huang, X.; Chen, L.; Zhou, G.; Zhang, Z.; Yu, D.; Jun Mo, Y.; Pei, N. The Crystal Structural Evolution of Nano-Si Anode Caused by Lithium Insertion and Extraction at Room Temperature. *Solid State Ionics* **2000**, 135 (1), 181–191. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(00\)00362-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(00)00362-3).
- (236) Key, B.; Bhattacharyya, R.; Morcrette, M.; Seznéc, V.; Tarascon, J.-M.; Grey, C. P. Real-Time NMR Investigations of Structural Changes in Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131 (26), 9239–9249. <https://doi.org/10.1021/ja8086278>.
- (237) Gao, H.; Xiao, L.; Plümel, I.; Xu, G.-L.; Ren, Y.; Zuo, X.; Liu, Y.; Schulz, C.; Wiggers, H.; Amine, K.; Chen, Z. Parasitic Reactions in Nanosized Silicon Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Nano Lett.* **2017**, 17 (3), 1512–1519. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04551>.
- (238) Chevrier, V. L.; Liu, L.; Le, D. B.; Lund, J.; Molla, B.; Reimer, K.; Krause, L. J.; Jensen, L. D.; Figgemeier, E.; Eberman, K. W. Evaluating Si-Based Materials for Li-Ion Batteries in Commercially Relevant Negative Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, 161 (5), A783. <https://doi.org/10.1149/2.066405jes>.

- (239) Iaboni, D. S. M.; Obrovac, M. N. Li₁₅Si₄ Formation in Silicon Thin Film Negative Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, 163 (2), A255. <https://doi.org/10.1149/2.0551602jes>.
- (240) Hessel, C. M.; Heitsch, A. T.; Korgel, B. A. Gold Seed Removal from the Tips of Silicon Nanorods. *Nano Lett.* **2010**, 10 (1), 176–180. <https://doi.org/10.1021/nl903235e>.
- (241) Wang, G. X.; Ahn, J.-H.; Lindsay, M. J.; Sun, L.; Bradhurst, D. H.; Dou, S. X.; Liu, H. K. Graphite–Tin Composites as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2001**, 97–98, 211–215. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00619-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00619-X).
- (242) Yamaki, T.; Ukyo, Y. Evaluation of Coulombic Efficiency of Composite Graphite Anode by Ultrahigh-Precision Charge/Discharge System. *Journal of Power Sources* **2019**, 433, 126677. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.05.083>.
- (243) Li, P.; Kim, H.; Myung, S.-T.; Sun, Y.-K. Diverting Exploration of Silicon Anode into Practical Way: A Review Focused on Silicon-Graphite Composite for Lithium Ion Batteries. *Energy Storage Materials* **2021**, 35, 550–576. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.11.028>.
- (244) Du, Z.; Dunlap, R. A.; Obrovac, M. N. High Energy Density Calendered Si Alloy/Graphite Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, 161 (10), A1698. <https://doi.org/10.1149/2.0941410jes>.
- (245) Karuppiyah, S.; Keller, C.; Kumar, P.; Jouneau, P.-H.; Aldakov, D.; Ducros, J.-B.; Lapertot, G.; Chenevier, P.; Haon, C. A Scalable Silicon Nanowires-Grown-On-Graphite Composite for High-Energy Lithium Batteries. *ACS Nano* **2020**, 14 (9), 12006–12015. <https://doi.org/10.1021/acsnano.0c05198>.
- (246) McIntyre, P. C.; Fontcuberta i Morral, A. Semiconductor Nanowires: To Grow or Not to Grow? *Materials Today Nano* **2020**, 9, 100058. <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2019.100058>.
- (247) Speier, J. L.; Zimmerman, R. E. Disproportionation of Phenylsilanes with Aluminum Chloride as the Catalyst. *Journal of American Chemical Society* **1955**, 77 (23), 6395–9396.
- (248) Lee, D. C.; Hanrath, T.; Korgel, B. A. The Role of Precursor-Decomposition Kinetics in Silicon-Nanowire Synthesis in Organic Solvents. *Angewandte Chemie International Edition* **44** (23), 3573–3577. <https://doi.org/10.1002/anie.200463001>.
- (249) Ball, J.; Mendis, B. G.; Reehal, H. S. The Effects of Substrate Self-Biasing on the Growth of Sn-Catalysed Silicon Nanowires Grown at Low Pressure. *J Mater Sci* **2014**, 49 (5), 2078–2084. <https://doi.org/10.1007/s10853-013-7898-0>.
- (250) Tang, J.; Maurice, J.-L.; Chen, W.; Misra, S.; Foldyna, M.; Johnson, E. V.; Roca i Cabarrocas, P. Plasma-Assisted Growth of Silicon Nanowires by Sn Catalyst: Step-by-Step Observation. *Nanoscale Research Letters* **2016**, 11 (1), 455. <https://doi.org/10.1186/s11671-016-1681-5>.
- (251) Su, M.; Wang, Z.; Guo, H.; Li, X.; Huang, S.; Xiao, W.; Gan, L. Enhancement of the Cyclability of a Si/Graphite@Graphene Composite as Anode for Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2014**, 116, 230–236. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.195>.
- (252) Liu, W.; Zhong, Y.; Yang, S.; Zhang, S.; Yu, X.; Wang, H.; Li, Q.; Li, J.; Cai, X.; Fang, Y. Electrospray Synthesis of Nano-Si Encapsulated in Graphite/Carbon Microplates as Robust Anodes for High Performance Lithium-Ion Batteries. *Sustainable Energy & Fuels* **2018**, 2 (3), 679–687. <https://doi.org/10.1039/C7SE00542C>.
- (253) Yin, A.; Yang, L.; Zhuang, Z.; Feng, Q.; Liu, Z.; Chen, T.; Tu, F.; Peng, Q.; Luo, L.; Tang, G.; Chen, W.; Qin, S.; Wu, J. A Novel Silicon Graphite Composite Material with Core-Shell Structure as an Anode for Lithium-Ion Batteries. *Energy Storage* **2020**, 2 (4), e132. <https://doi.org/10.1002/est2.132>.
- (254) Zhu, S.; Zhou, J.; Guan, Y.; Cai, W.; Zhao, Y.; Zhu, Y.; Zhu, L.; Zhu, Y.; Qian, Y. Hierarchical Graphene-Scaffolded Silicon/Graphite Composites as High Performance Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Small* **2018**, 14 (47), 1802457. <https://doi.org/10.1002/sml.201802457>.
- (255) Lee, D.; Kondo, A.; Lee, S.; Myeong, S.; Sun, S.; Hwang, I.; Song, T.; Naito, M.; Paik, U. Controlled Swelling Behavior and Stable Cycling of Silicon/Graphite Granular Composite for High Energy Density in Lithium Ion Batteries. *Journal of Power Sources* **2020**, 457, 228021. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228021>.
- (256) Choi, S.-H.; Nam, G.; Chae, S.; Kim, D.; Kim, N.; Kim, W. S.; Ma, J.; Sung, J.; Han, S. M.; Ko, M.; Lee, H.-W.; Cho, J. Robust Pitch on Silicon Nanolayer-Embedded Graphite for Suppressing Undesirable Volume Expansion. *Advanced Energy Materials* **2019**, 9 (4), 1803121. <https://doi.org/10.1002/aenm.201803121>.

- (257) Imtiaz, S.; Amiin, I. S.; Storan, D.; Kapuria, N.; Geaney, H.; Kennedy, T.; Ryan, K. M. Dense Silicon Nanowire Networks Grown on a Stainless-Steel Fiber Cloth: A Flexible and Robust Anode for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials* **2021**, n/a (n/a), 2105917. <https://doi.org/10.1002/adma.202105917>.
- (258) Kumar, P.; Berhaut, C. L.; Dominguez, D. Z.; Vito, E. D.; Tardif, S.; Pouget, S.; Lyonnard, S.; Jouneau, P.-H. Nano-Architected Composite Anode Enabling Long-Term Cycling Stability for High-Capacity Lithium-Ion Batteries. *Small* **2020**, 16 (11), 1906812. <https://doi.org/10.1002/sml.201906812>.
- (259) Haufe, S.; Bernhard, R.; Pfeiffer, J. Revealing the Failure Mechanism of Partially Lithiated Silicon-Dominant Anodes Based on Microscale Silicon Particles. *J. Electrochem. Soc.* **2021**, 168 (8), 080531. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac1491>.
- (260) Jiang, S.; Hu, B.; Shi, Z.; Chen, W.; Zhang, Z.; Zhang, L. Re-Engineering Poly(Acrylic Acid) Binder toward Optimized Electrochemical Performance for Silicon Lithium-Ion Batteries: Branching Architecture Leads to Balanced Properties of Polymeric Binders. *Advanced Functional Materials* **2020**, 30 (10), 1908558. <https://doi.org/10.1002/adfm.201908558>.
- (261) Ko, M.; Chae, S.; Ma, J.; Kim, N.; Lee, H.-W.; Cui, Y.; Cho, J. Scalable Synthesis of Silicon-Nanolayer-Embedded Graphite for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Nature Energy* **2016**, 1 (9), 1–8. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.113>.
- (262) Hou, J.; Yang, M.; Zhou, L.; Yan, X.; Ke, C.; Zhang, J. Transforming Materials into Practical Automotive Lithium-Ion Batteries. *Advanced Materials Technologies* **2021**, 6 (8), 2100152. <https://doi.org/10.1002/admt.202100152>.
- (263) Park, J.-B.; Ham, J.-S.; Shin, M.-S.; Park, H.-K.; Lee, Y.-J.; Lee, S.-M. Synthesis and Electrochemical Characterization of Anode Material with Titanium–Silicon Alloy Solid Core/Nanoporous Silicon Shell Structures for Lithium Rechargeable Batteries. *Journal of Power Sources* **2015**, 299, 537–543. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.019>.
- (264) Heubner, C.; Liebmann, T.; Lohrberg, O.; Cangaz, S.; Maletti, S.; Michaelis, A. Understanding Component-Specific Contributions and Internal Dynamics in Silicon/Graphite Blended Electrodes for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Batteries & Supercaps* n/a (n/a). <https://doi.org/10.1002/batt.202100182>.
- (265) Moon, J.; Lee, H. C.; Jung, H.; Wakita, S.; Cho, S.; Yoon, J.; Lee, J.; Ueda, A.; Choi, B.; Lee, S.; Ito, K.; Kubo, Y.; Lim, A. C.; Seo, J. G.; Yoo, J.; Lee, S.; Ham, Y.; Baek, W.; Ryu, Y.-G.; Han, I. T. Interplay between Electrochemical Reactions and Mechanical Responses in Silicon–Graphite Anodes and Its Impact on Degradation. *Nat Commun* **2021**, 12 (1), 2714. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-22662-7>.
- (266) Yalaoui, I. Caractérisation multi-échelle et modélisation de la formation de dépôts paraffiniques dans les pipelines. phdthesis, Sorbonne Université, 2020.
- (267) Reinke, S. K.; Roth, S. V.; Santoro, G.; Vieira, J.; Heinrich, S.; Palzer, S. Tracking Structural Changes in Lipid-Based Multicomponent Food Materials Due to Oil Migration by Microfocus Small-Angle X-Ray Scattering. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7 (18), 9929–9936. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02092>.
- (268) Teixeira, J. Small-Angle Scattering by Fractal Systems. *J Appl Cryst* **1988**, 21 (6), 781–785. <https://doi.org/10.1107/S0021889888000263>.
- (269) Roth, S. V.; Burghammer, M.; Gilles, R.; Mukherji, D.; Rösler, J.; Strunz, P. Precipitate Scanning in Ni-Base γ/γ' -Superalloys. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **2003**, 200, 255–260. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(02\)01685-3](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(02)01685-3).
- (270) Li, Z. H.; Gong, Y. J.; Wu, D.; Sun, Y. H.; Wang, J.; Liu, Y.; Dong, B. Z. A Negative Deviation from Porod's Law in SAXS of Organo-MSU-X. Microporous and Mesoporous Materials **2001**, 46 (1), 75–80. [https://doi.org/10.1016/S1387-1811\(01\)00292-X](https://doi.org/10.1016/S1387-1811(01)00292-X).
- (271) Hammouda, B. Probing Nanoscale Structures - The SANS Toolbox. NIST.
- (272) Shi, S.; Deng, T.; Zhang, M.; Yang, G. Fast Facile Synthesis of SnO₂/Graphene Composite Assisted by Microwave as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2017**, 246, 1104–1111. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.06.111>.
- (273) Tardif, S.; Dufour, N.; Colin, J.-F.; Gébel, G.; Burghammer, M.; Johannes, A.; Lyonnard, S.; Chandris, M. Combining Operando X-Ray Experiments and Modelling to Understand the Heterogeneous Lithiation of Graphite Electrodes. *J. Mater. Chem. A* **2021**, 9 (7), 4281–4290. <https://doi.org/10.1039/D0TA10735B>.

- (274) Billaud, J.; Bouville, F.; Magrini, T.; Villevieille, C.; Studart, A. R. Magnetically Aligned Graphite Electrodes for High-Rate Performance Li-Ion Batteries. *Nat Energy* **2016**, *1* (8), 1–6. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.97>.
- (275) Wu, J.; Cao, Y.; Zhao, H.; Mao, J.; Guo, Z. The Critical Role of Carbon in Marrying Silicon and Graphite Anodes for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Carbon Energy* **2019**, *1* (1), 57–76. <https://doi.org/10.1002/cey2.2>.
- (276) Rage, B.; Delbague, D.; Louvain, N.; Lippens, P.-E. Engineering of Silicon Core-Shell Structures for Li-Ion Anodes. *Chemistry – A European Journal* **2021**, *27* (66), 16275–16290. <https://doi.org/10.1002/chem.202102470>.

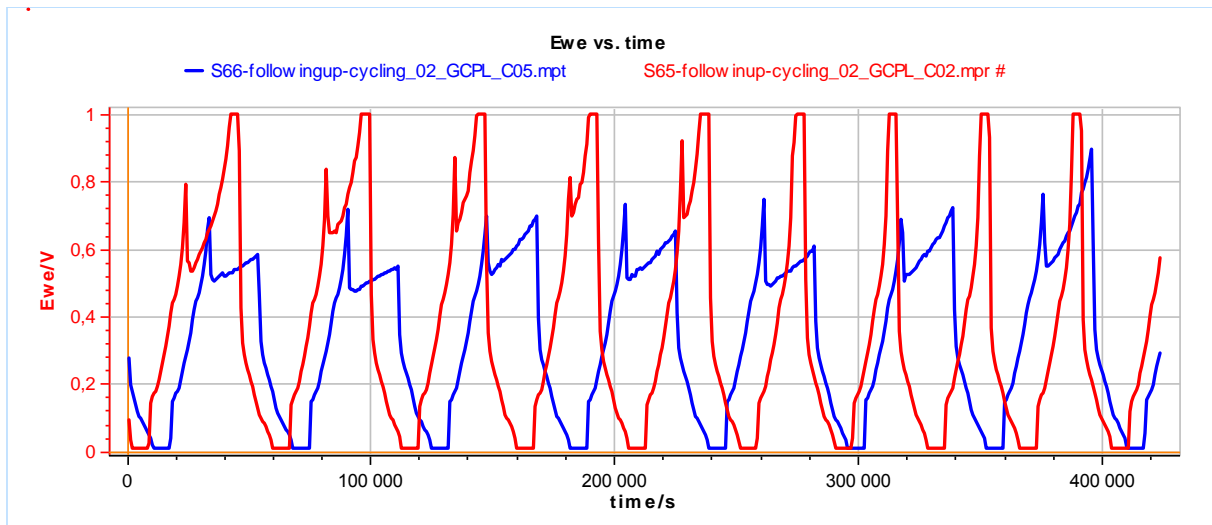
Annexes

I. Protocoles de cyclage électrochimiques des tests de puissance

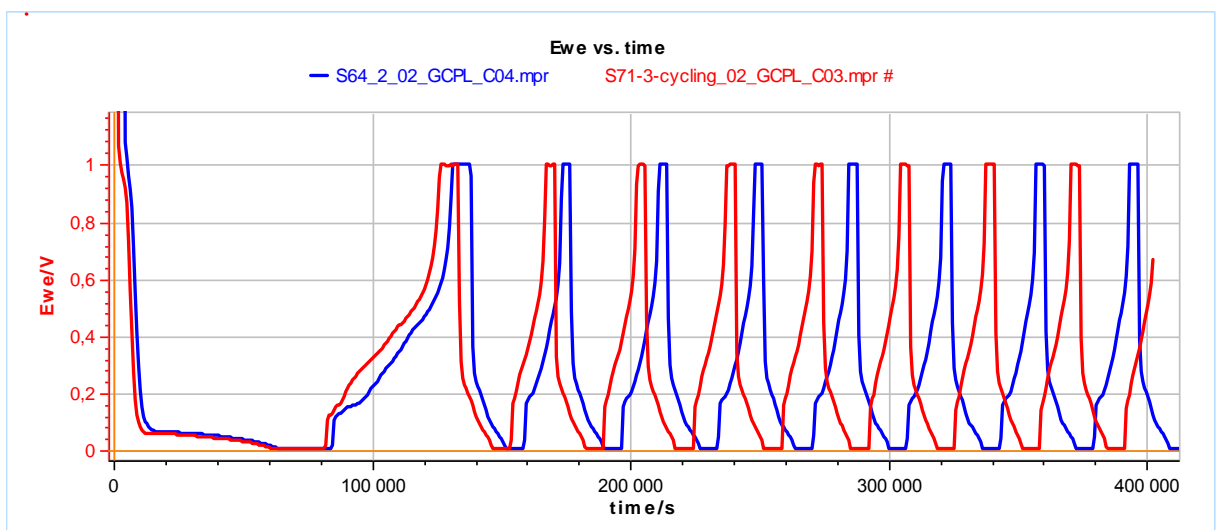
Au-SiNWs-Gt (Au-Comp)		
Etape	Conditions	Nombre de cycles
Dis	C/20 -> 0.01 V / CV < C/100 & 100 h	5
Ch	C/20 -> 1 V	
Dis	C/10 -> 0.01 V / CV < C/50 & 50 h	5
Ch	C/10 -> 1 V	
Dis	C/5 -> 0.01 V / CV < C/50 & 50 h	5
Ch	C/5 -> 1 V	
Dis	C/5 -> 0.01 V / CV < C/50 & 50 h	5
Ch	C/2 -> 1 V	
Dis	C/5 -> 0.01 V / CV < C/50 & 50 h	5
Ch	1C -> 1 V	
Dis	C/5 -> 0.01 V / CV < C/50 & 50 h	5
Ch	2C -> 1 V	
Dis	C/5 -> 0.01 V / CV < C/50 & 50 h	5
Ch	5C -> 1 V	
Dis	C/10 -> 0.01 V / CV < C/50 & 50 h	5
Ch	C/10 -> 1 V	
Dis	C/5 -> 0.01 V / CV < C/50 & 50 h	> 200
Ch	1C -> 1 V	
Dis	C/2 -> 3 V	

SnS et SnO2-SiNWs-Gt (Sn-Comp)		
Etape	Conditions	Nombre de cycles
Dis	C/20 -> 0.01 V / CV < C/100 & 100 h	5
Ch	C/20 -> 1 V	
Dis	C/10 -> 0.01 V / CV < C/50 & 50 h	5
Ch	C/10 -> 1 V	
Dis	C/5 -> 0.01 V / CV < C/50 & 50 h	5
Ch	C/5 -> 1 V	
Dis	C/5 -> 0.01 V / CV < C/50 & 50 h	5
Ch	C/2 -> 1 V	
Dis	C/5 -> 0.01 V / CV < C/50 & 50 h	5
Ch	1C -> 1 V	
Dis	C/5 -> 0.01 V / CV < C/50 & 50 h	5
Ch	2C -> 1 V	
Dis	C/5 -> 0.01 V / CV < C/50 & 50 h	5
Ch	3C -> 1 V	
Dis	C/5 -> 0.01 V / CV < C/50 & 50 h	5
Ch	4C -> 1 V	
Dis	C/5 -> 0.01 V / CV < C/50 & 50 h	5
Ch	5C -> 1 V	
Dis	C/10 -> 0.01 V / CV < C/50 & 50 h	5
Ch	C/10 -> 1 V	
Dis	C/5 -> 0.01 V / CV < C/50 & 50 h	> 200
Ch	1C -> 1 V	

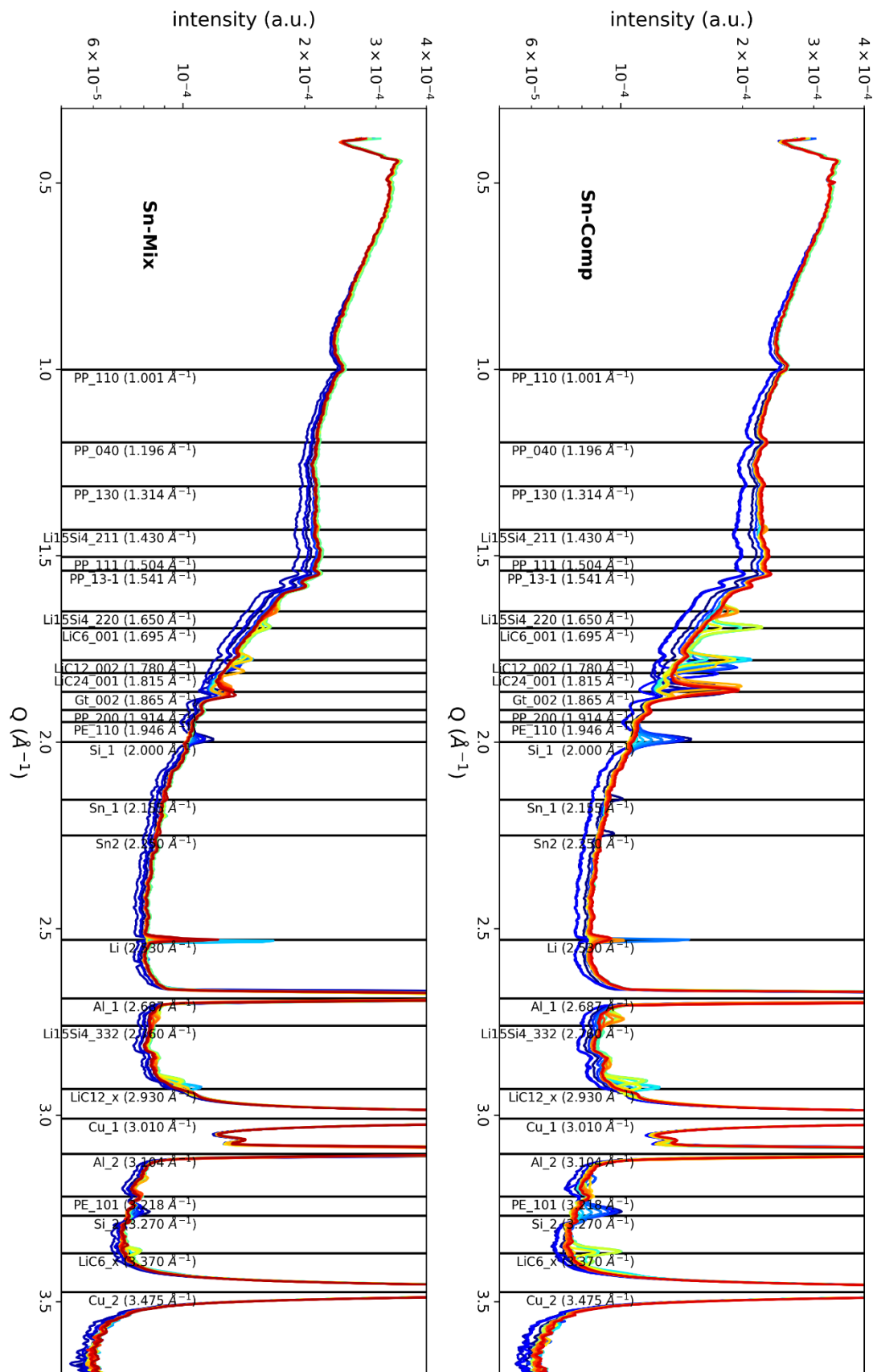
II. Suite des cyclages de Sn-Mix (S65) et Sn-Comp (S66)

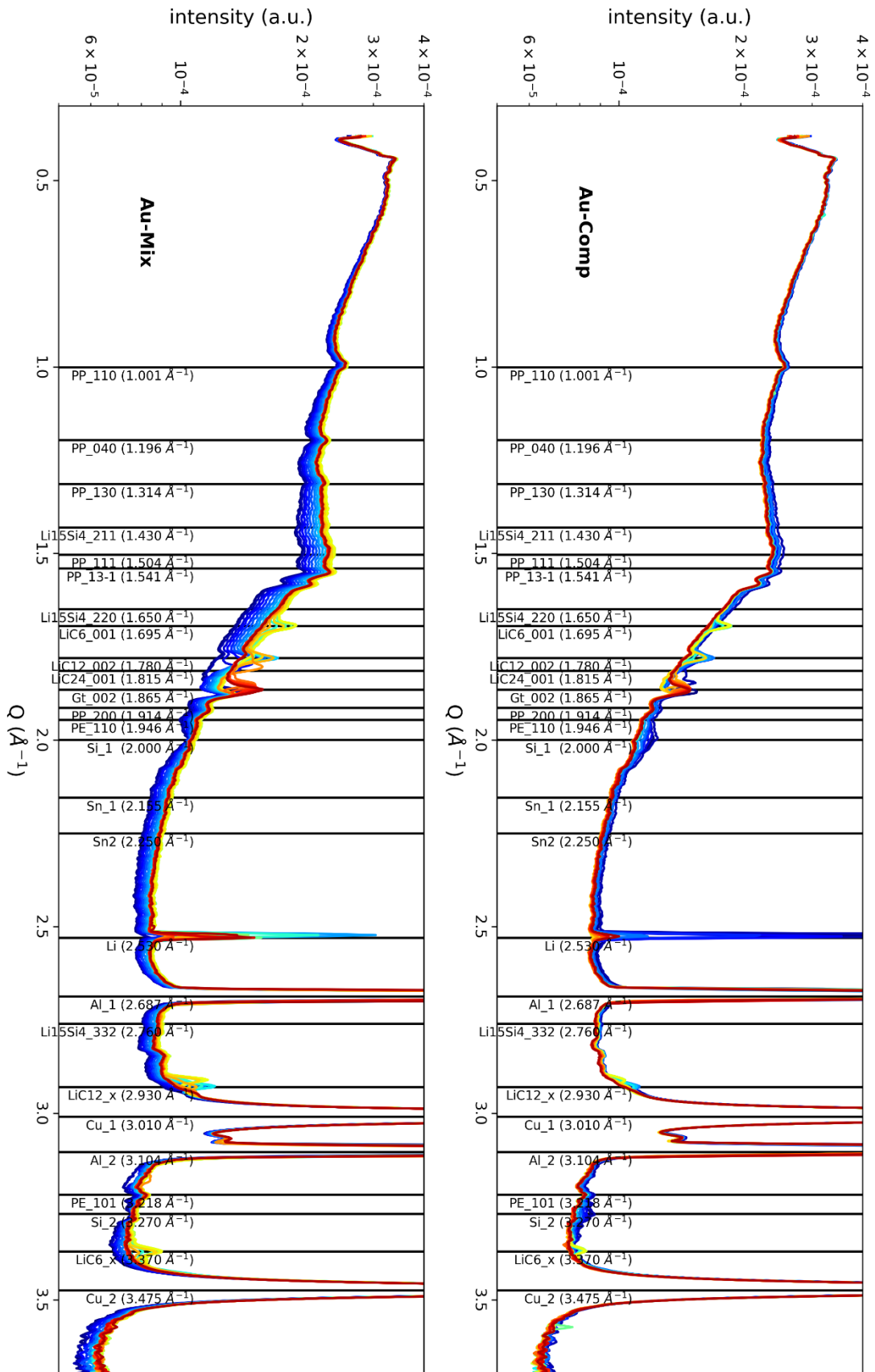


III. Cyclages de Au-Mix et Au-Comp



IV. Attribution des pics observés en WAXS





V. Portfolio du label « Recherche et Enseignement Supérieur » de l'Université Grenoble Alpes

En parallèle de ma thèse, j'ai participé à un programme « Label Recherche et Enseignement Supérieur » mis en place à l'Université Grenoble Alpes, pour développer mes compétences dans l'enseignement. J'ai rédigé le portfolio ci-dessous pour compléter le label et documenter mes avancées. Les annexes au portfolio ne sont pas fournies ici.

Enseigner l'atomistique et la chimie à l'IUT Mesures Physiques

Quand j'ai commencé à enseigner au département Mesures Physiques début 2019, je ne me doutais pas que l'année qui suivrait serait si déroutante. Enseigner l'atomistique sous une forme innovante, à des étudiants invisibles derrière leurs webcams éteintes, c'était nouveau, même pour un enseignant expérimenté. Cette période a été difficile pour tous. Les étudiants se sont retrouvés à devoir suivre de longues heures de cours derrière leurs écrans d'ordinateurs, parfois complètement isolés dans leur appartement. Nous, les enseignants, avons dû adapter nos programmes et nos cours en quelques jours, pour assurer une continuité pédagogique. Ce portfolio documentera entre autres ce passage en « distanciel ».

Cet enseignement si particulier, auquel j'ai contribué à passer en distanciel, c'est l'atomistique, sous forme d'Apprentissages Par Problèmes (APP). Cette méthode d'enseignement est utilisée depuis de nombreuses années, et permet d'apporter un enseignement actif aux étudiants ; ils deviennent acteurs de leur apprentissage. Ils apprennent à travers un problème qui leur est posé, qu'ils tentent de résoudre, pour acquérir de nouvelles connaissances et compétences. L'enseignant se meut alors en tuteur ; il n'est plus là pour apporter un savoir, mais pour aider l'étudiant à le construire. C'est un enseignement constructiviste. Une première sous-partie de ce portfolio présentera le passage en distanciel des APP. Concernant le cœur de l'apprentissage, j'ai pu identifier un concept clé pour l'enseignement de l'atomistique ; l'énergie. Grâce à ça, j'ai modifié le contenu d'un APP pour insister sur ce concept, et y rendre attentif les étudiants. Ce sera l'objet d'une deuxième sous-partie de ce document.

Mon parcours d'enseignante-doctorante a aussi été fortement marqué par les travaux pratiques (TP). J'en ai donné en chimie des solutions, électrochimie et cinétique chimique, uniquement à des étudiants de première année d'études. Ces travaux pratiques sont souvent évalués avec des comptes-rendus, dont la notation objective est difficile. A mon arrivée, deux types de notation étaient utilisés : soit une appréciation globale, à l'aide d'une grille critériée générale à tous les TPs, soit un barème. Après deux formations inspirantes, l'une sur les grilles critériées et l'autre sur l'enseignement des sciences expérimentales, j'ai décidé de créer mes propres grilles critériées, qui seront spécifiques à chaque TP, et partagées avec les autres enseignants pour permettre une notation harmonisée. Je détaillerai leur réflexion, leur construction et leur utilisation dans la deuxième partie de ce portfolio.

Enfin, comme ce label s'appelle « Recherche et Enseignement Supérieur », et non pas uniquement « Enseignement Supérieur », je documenterai dans une troisième partie ce qu'a été ma vie de doctorante, en dehors de l'aspect scientifique. En tant qu'élue représentante des non-permanents au conseil d'unité, j'ai pu activement prendre part à la vie du laboratoire. J'ai participé à des conseils d'unité, mais également à l'organisation de séminaires destinés aux non-permanents. J'ai aussi eu l'occasion de recruter et d'encadrer deux stagiaires.

1. Apprentissages par problèmes en atomistique

L'APP vise à passer d'un enseignement transmissif à un enseignement constructiviste. Le cours magistral est transmissif : le savoir part de l'enseignant et va vers l'étudiant, comme illustré sur la Figure 1. Dans un enseignement constructiviste, les connaissances sont acquises grâce à une série d'événements (assimilation du problème, déséquilibre, accommodation et équilibre), théorisés par Jean Piaget au début du 20^{ème} siècle¹. L'APP relève du constructivisme social, dans lequel l'interaction avec d'autres personnes (enseignants, groupe d'apprenants) est nécessaire à l'apprentissage. Le constructivisme social a été théorisé dans les années 1980 par Jerome Seymour Bruner².

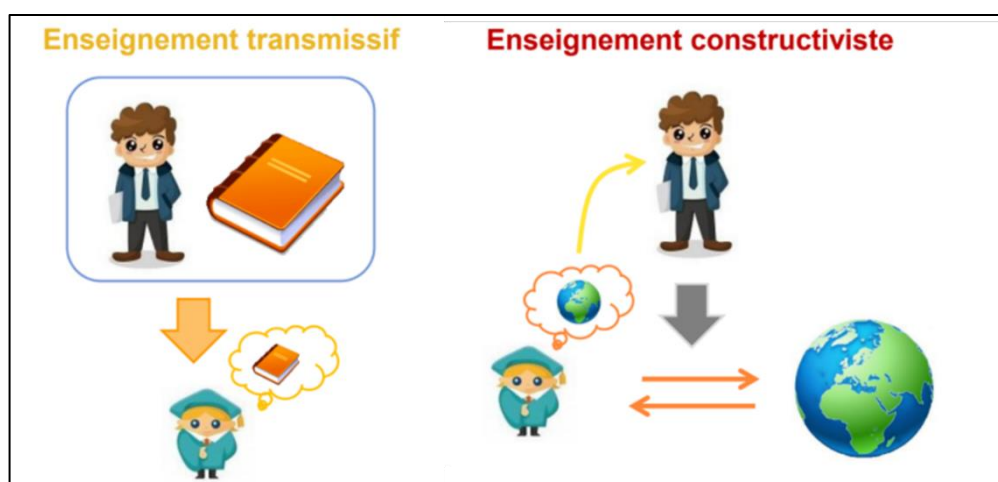


Figure 1. Illustration du constructivisme, tirée de la formation « Enseigner les sciences expérimentales » par Cédric d'Ham³

Concrètement, un enseignement d'APP se structure en trois séances de travail en groupe, séparées par des séances de travail personnel. Les trois séances de groupe s'articulent ainsi :

- La première, « aller », permet de poser le problème, et aux apprenants d'y avoir leurs premières réflexions ;
- La seconde « intermédiaire », constitue le fond de la réflexion. Les étudiants y échangent entre eux, sur le travail personnel qu'ils ont fait, les difficultés qu'ils ont rencontrées, et s'ils parviennent à répondre au problème ;

- La troisième « retour », sert de bilan, de mise en commun des connaissances acquises individuellement et en groupe. A cette occasion, un groupe présente, devant toute la classe, un tableau récapitulatif de la résolution du problème.
- Enfin, une dernière séance, la « restructuration », est un cours magistral dans lequel l'enseignant répond aux questions des apprenants, de façon plutôt transmissive.

L'enseignement sous forme d'APP peut paraître déstabilisant aux étudiants, car il est éloigné de ce dont ils ont l'habitude. Il a néanmoins montré plusieurs fois ses avantages depuis qu'il est utilisé ; deux études montrent une amélioration des compétences acquises^{4,5}. Les connaissances sont, quant à elles, similaires à celles d'un enseignement transmissif, mais les justifications données par les étudiants sont meilleures⁶. L'APP favoriserait également l'engagement et la persévérance des étudiants⁷.

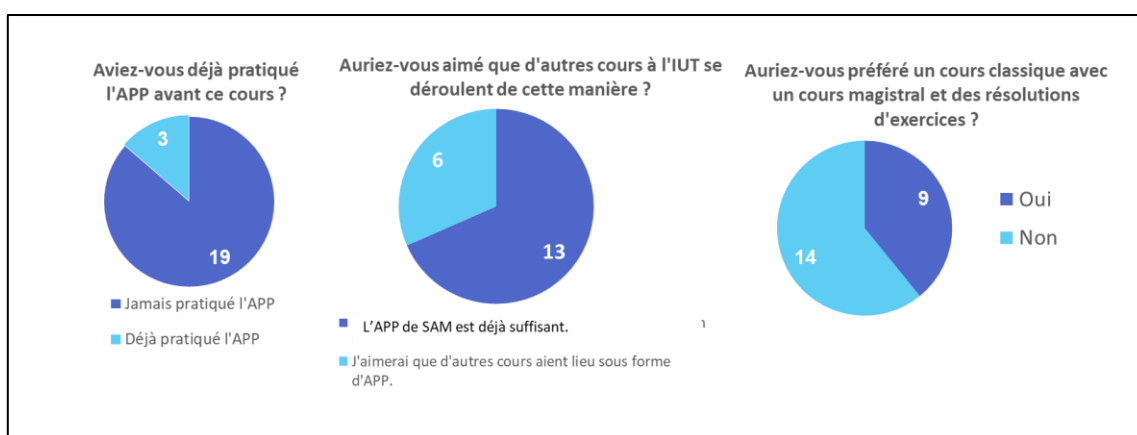


Figure 2. Réponses à un sondage aux 23 étudiants du groupe d'APP, à la fin de l'enseignement en distanciel, sur l'APP en général

Globalement, les étudiants ont plutôt apprécié ce cours sous la forme d'APP. Seuls 3 étudiants sur 22 avaient déjà pratiqué avant, mais presque deux tiers d'entre eux n'auraient pas préféré un cours magistral classique (Figure 2). En revanche, une grande majorité trouve qu'un enseignement d'APP est suffisant, et ne souhaiterait pas avoir d'autres cours sous cette forme. Peut-être que cela est dû à l'investissement personnel demandé pour participer aux APP.

1.1. Passage en distanciel

Passer un enseignement tel que l'APP en distanciel n'a pas été chose facile. Néanmoins, les étudiants étaient contents d'avoir un enseignement plus actif dans leur journée de cours magistraux derrière un PC. Fin octobre 2021, lorsqu'il a été rendu officiel que les TDs passeraient en distanciel, nous avons eu une réunion d'urgence avec l'équipe pédagogique. Nous avons alors décidé d'utiliser Zoom pour nos séances d'APP, car il nous permet de faire des petites salles dans lesquelles les groupes pourraient se retrouver, et il dispose de la fonction *tableau blanc*, pratiques pour remplacer les tableaux utilisés en cours.

Heureusement, les APP avaient déjà commencé en présentiel, et les étudiants ont pu avoir 6 séances à l'IUT. Ainsi, les dynamiques de groupe étaient déjà lancées, ce qui a permis

de les garder en majorité (voir la Figure 3). Le distanciel avait aussi l'avantage d'être plus silencieux que les séances en salle, rendant plus audibles les discussions en groupe. Enfin, zoom était tout à fait adapté pour les présentations des groupes en séance 3, grâce au partage d'écran.

Mais le bilan général reste plus négatif. Les petites salles de travail de Zoom ne sont pas équivalentes à des groupes en présentiel. Les groupes sont alors complètement isolés dans leur salle, sans possibilité d'interaction avec le tuteur (seul un bouton d'appel est disponible, mais pas de chat général). Nous nous sommes rendus compte de l'importance d'avoir tous les groupes dans une même salle pour une progression commune de tous les apprenants ; parfois, lorsqu'ils sont bloqués sur une réflexion, ils peuvent demander à un autre groupe, ou écouter les explications que l'enseignant donne ailleurs. Cette particularité a été rendue impossible par le distanciel.



Figure 3. Réponses à un sondage aux 23 étudiants d'APP, à la fin de l'enseignement en distanciel, sur le thème du distanciel

Les séances pouvaient durer jusqu'à deux fois plus que le temps initialement prévu ; il était très compliqué de gérer le temps passé avec chacun des groupes, en étant complètement aveugles sur ce qu'il se passait dans les autres groupes au même moment (voir Annexe 1 : compte-rendu des enseignants après le passage des APP en distanciel). Les étudiants l'ont aussi ressenti, comme en témoigne, sur la Figure 3, la réponse à la question « Est-ce que le tuteur passait assez de temps avec vous pendant la séance ? ». Presque la moitié des étudiants trouvaient que non. En contraste, les APP en présentiel de 2021 se finissent tous plus tôt que prévu, et les étudiants comprennent beaucoup plus rapidement.

Un autre point négatif a été mon manque de formation et d'équipement pour l'enseignement en distanciel. Enseigner sur Zoom avec une simple webcam et un

tableau blanc géré à la souris n'a pas été évident. J'ai découvert à la fin de mes séances

seulement, les méthodes d'enseignement utilisant deux caméras, l'une pour le visage et l'autre pour la main qui écrit ou dessine sur une feuille, par exemple. Certains enseignants ont pris le temps de réinventer leur enseignement et de trouver de nouvelles méthodes adaptées au distanciel⁸.

En conséquence de ces nombreux points négatifs, une majorité d'étudiants a diminué son investissement dans les APP, pourtant primordial (voir la Figure 3).

1.2. Intégration de la notion clé d'énergie dans un APP

Le déclic m'est venu à la toute fin des APP d'atomistique, en janvier 2021. Un de mes plus brillants étudiants me demande : « *Charge et énergie, ce n'est pas la même chose ?!* ». Là, je me suis dit qu'il était passé à côté de quelque chose de très important. De manière générale, les étudiants avaient tous un problème avec l'énergie ; nous, les enseignants, avons remarqué que les étudiants confondaient souvent les niveaux d'énergie avec les transitions énergétiques. C'est quelque chose qui avait déjà été remarqué dans une étude par E. Yalçinkaya et al., en Turquie en 2009 ; les auteurs mettent en évidence des mauvaises conceptions des apprenants sur l'énergie en chimie⁹.

Après la formation du label RES à Autrans, j'avais longuement réfléchi à la notion de concept seuil que j'avais trouvée très intéressante ; l'idée qu'un concept en particulier, lorsqu'on le comprenait, pouvait nous ouvrir des dizaines de portes à la compréhension nombreux sujets¹⁰, me paraissait tout à fait sensée. J'ai donc fait un bilan de mes propres apprentissages d'étudiante, en science. Mon concept seuil, celui qui m'a ouvert de nombreuses portes, c'était de comprendre que l'énergie était au centre de tout, particulièrement en chimie (c'est bien sûr aussi central en physique). Une molécule existe si elle est stable, si son niveau d'énergie est bas. Une réaction chimique se fera si le niveau d'énergie de la molécule résultante est plus faible que celui de la molécule initiale. Tout tend à aller vers un niveau d'énergie plus bas. La minimisation de l'énergie est un concept seuil en chimie. Mais l'énergie est une notion compliquée à appréhender ; on ne peut pas la toucher, ni la voir, parfois la ressentir. Est-ce que les étudiants ont bien conscience de cela ?

Le premier APP porte sur la compréhension du spectre solaire et la quantification de l'énergie. Lors de notre réunion de fin d'année, avec l'équipe pédagogiques, nous étions d'accord pour dire que cet APP était un peu trop facile ; il reprenait des notions vues au lycée par les étudiants. J'ai donc proposé de modifier cet APP, pour que la notion d'énergie y soit mieux représentée.

L'APP, avec mes modifications visibles, est présenté en Annexe 2. Le questionnement général reste le même : « *Pourquoi les raies caractéristiques de l'hydrogène se retrouvent-elles à des longueurs d'onde bien particulières ?* ». J'ai orienté mes modifications sur deux axes :

- 1) Les apprenants doivent d'abord se demander d'où vient l'énergie de l'hydrogène. Grâce à un vulgarisateur sur Youtube « *Physics Made Easy* », dont le lien vers la vidéo est

donné aux étudiants, ils devront comprendre que l'énergie de l'atome vient de la somme de l'énergie de ses protons, et de ses électrons. Les vidéos de ce vulgarisateur ont l'avantage d'être bien expliquées et schématisées^{11,12}. L'ajout de ces vidéos dans les ressources de l'APP a aussi pour but de pousser les étudiants à consulter ces ressources. Le sondage de fin d'APP 2020 a révélé que les étudiants se basent beaucoup sur le support de cours pour répondre aux questions, mais très peu sur les ressources mentionnées en début de livret (Figure 4).

- 2) Faire réfléchir les étudiants sur les notions de niveaux d'énergie et de transition énergétique. Pour cela, je leur demande, dès la première séance de travail personnel, de relier, eux-mêmes, l'énergie de l'atome au spectre solaire, par un schéma. De plus, ils devront réfléchir aux mécanismes par lesquels les atomes gagnent ou perdent de l'énergie : l'objectif caché, et ce à quoi je les mène pendant le tutorat, c'est de les faire réfléchir à qui est le vecteur d'énergie, à ce qu'est un photon, et à ce qu'est l'énergie. A ce stade, je souhaite que les étudiants trouvent par eux même les mots « absorption », « émission » et « photon », car ce sont des notions qu'ils ont déjà vues au lycée. C'est donc volontairement que ces mots n'apparaissent pas dans les questions.

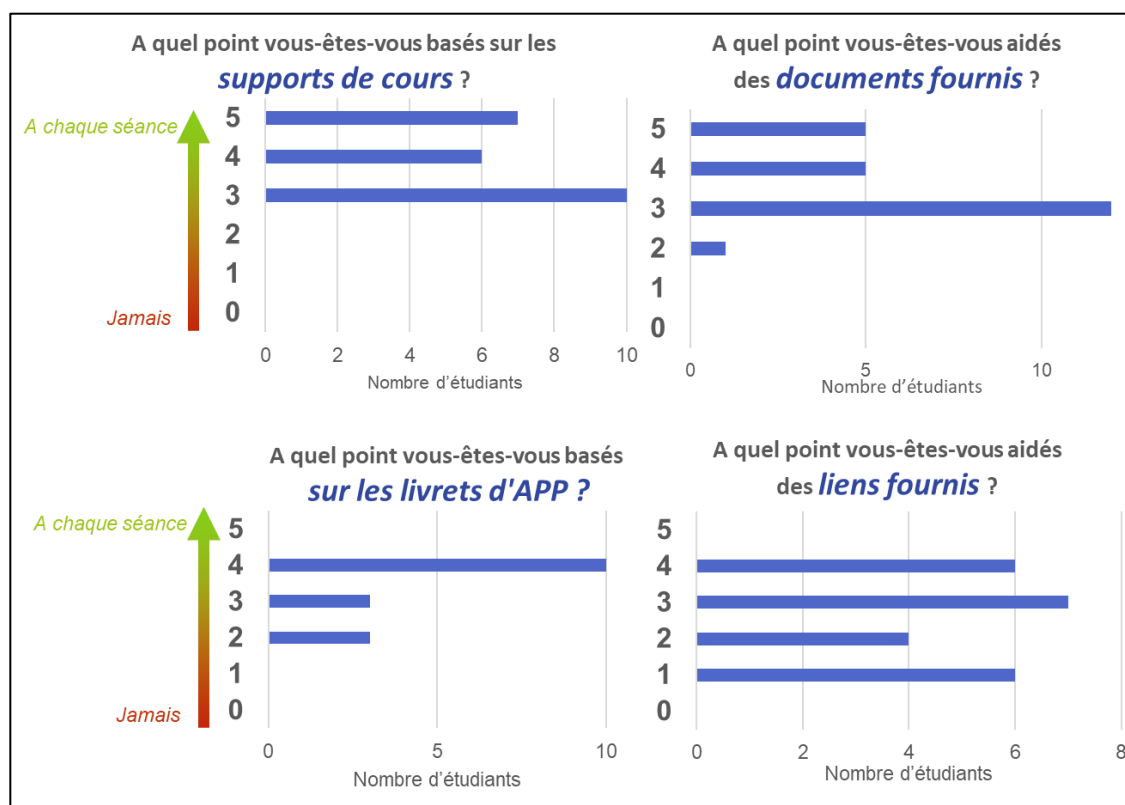


Figure 4. Réponses à un sondage aux 23 étudiants de l'APP, à la fin de l'enseignement en distanciel, sur le thème de l'utilisation des ressources données

Il reste une partie calculatoire qui était déjà présente dans l'APP de 2020. A travers l'équation empirique de Ritz, on trouve que chaque niveau d'énergie est lié à deux entiers n et m dont il s'agira de comprendre le rôle. J'ai noté lors de la session d'APP de 2020 que commencer à travailler sur cette formule a tendance à orienter les étudiants sur une

démonstration calculatoire, en leur faisant oublier le fond scientifique. C'est pour cette raison que j'introduis cette partie uniquement dans un second temps, après s'être assuré que les étudiants se posent les bonnes questions scientifiques. A ce stade, il s'agit de suivre le raisonnement qui a mené les scientifiques à comprendre que l'énergie était quantifiée : les raies associées à l'atome d'hydrogène sont liées entre elles par une formule, qui contient deux entiers n et m , qui correspondent aux niveaux d'énergie de l'atome d'H. La structure générale de l'APP ainsi modifié est présentée dans la Figure 5, et l'APP avec correction est fourni en Annexe 2.

Objectif : Proposer un modèle de l'atome d'hydrogène compatible avec le spectre solaire

Séance 1 :

- 1- Identifier la présence d'hydrogène dans le spectre solaire, à l'aide du spectre et des valeurs des raies d'énergie de l'atome d'hydrogène (séance 1)

Travail individuel 1 :

- 2- Comprendre que l'atome d'H = un proton + un électron, que son $E = E_{\text{électron}}$
- 3- Comprendre que cette énergie peut varier grâce à l'absorption ou l'émission d'un photon
- 4- Comprendre comment tout cela est relié, et proposer un schéma explicatif

Séance 2 :

- 5- Mise en commun du travail individuel : proposer un schéma explicatif qui explique la variation d'énergie de l'atome d'hydrogène.

Travail individuel 2 : Travail sur les formules

- 6- Montrer que la formule de Ritz est vérifiée dans le cas de l'hydrogène (nombre d'onde)
- 7- Ecrire la formule de Ritz avec la différence d'énergie à la place de la longueur d'onde.
- 8- Que représentent n et m ?
- 9- Pourquoi peut-on dire que l'énergie de l'atome d'hydrogène est quantifiée ? Calculez les valeurs de ses niveaux d'énergie, des transitions énergétiques associées, et associez-les aux longueurs d'ondes observées.

Séance 3 :

- 10- Mise en commun : proposer un modèle pour l'atome d'hydrogène, faire un diagramme énergétique, donner la formule pour calculer les transitions énergétiques de l'atome d'hydrogène à partir de n et m , celle pour calculer les niveaux d'énergie de H. Expliquer pourquoi il y a des raies sombres sur le spectre solaire (à l'aide d'un schéma).

Figure 5. Structure générale et raisonnement scientifique proposé pour la résolution de l'APP1

Il est difficile d'avoir un retour sur ces modifications. Elles ont bien été acceptées par les enseignants, et les étudiants ont pu arriver au bout de l'APP sans s'ennuyer. Dans mon groupe, la moyenne du test portant sur ce chapitre est inférieure d'un point à l'année dernière (6,8/10 contre 7,9/10 l'année dernière), mais ce n'est pas une statistique représentative sur 20 élèves, et les groupes sont souvent différents. De plus, les élèves arrivés cette année ont subi la crise du covid pendant leur année de terminale, et ont été les premiers à expérimenter la nouvelle réforme du baccalauréat.

En acceptant d'enseigner l'atomistique sous forme d'APP, je suis revenue sur mes convictions passées. Quand j'étais étudiante, j'étais plutôt réticente aux innovations pédagogiques. J'avais cette impression désagréable d'être un cobaye, et qu'en retour, nous n'avions pas de cours solide sur lequel appuyer nos connaissances. Après deux semestres

d'enseignement d'APP, je pense que lorsque cet enseignement est bien préparé, et que les étudiants ont accès à un polycopié complet avec des objectifs d'apprentissage bien définis, c'est une forme d'enseignement tout à fait positive, qui permet de développer de nombreuses compétences en plus des connaissances acquises : travail d'équipe, réflexion sur un problème, recherche d'informations sourcées, présentation scientifique...

2. Notation des comptes rendus de TP par la grille critériée

2.1. Motivations

L'évaluation des travaux pratiques n'est pas aisée. Différents types de savoir sont mis en jeu : savoir-faire pratiques, savoirs disciplinaires, savoir-faire rédactionnels, et savoir-être. L'alignement pédagogique semble respecté, comme en témoignent les réponses aux sondages présentées sur la Figure 6 : plus de 9 étudiants sur 10 sont complètement satisfaits ou presque (notes de 4 et 5) de leurs connaissances théoriques initiales pour comprendre les TP. De même, une grande majorité (>90%) d'entre eux trouvent que ces travaux pratiques permettent de mettre en pratique les notions théoriques vues en cours, et de progresser en technique (savoir-faire).

Le mode d'évaluation qui a été choisi pour évaluer les TPs de chimie à l'IUT Mesures Physiques est le compte rendu. Cette méthode évalue principalement les savoir-faire rédactionnels, et, dans une moindre mesure, les savoirs disciplinaires et savoir-faire pratiques. Ils permettent quand même de développer un savoir-faire rédactionnel qui est primordial en science. Les étudiants apprennent à communiquer leurs résultats, les synthétiser, et à les rendre présentables.

Un enseignement complémentaire aux TPs est spécialement destiné à la rédaction de comptes rendus. Il s'agit de TD de méthodologie de rédaction des comptes rendus, auquel j'ai également participé. Les élèves y apprennent la structure générale d'un compte-rendu, les attentes pour les présentations des graphiques, des tableaux, etc... Après avoir suivi ce module, nous, enseignants, constatons une nette progression dans la rédaction de leurs comptes rendus. Pendant cet enseignement, ils reçoivent une grille critériée générale, qui s'intéresse à la forme de leurs écrits (Annexe 3).

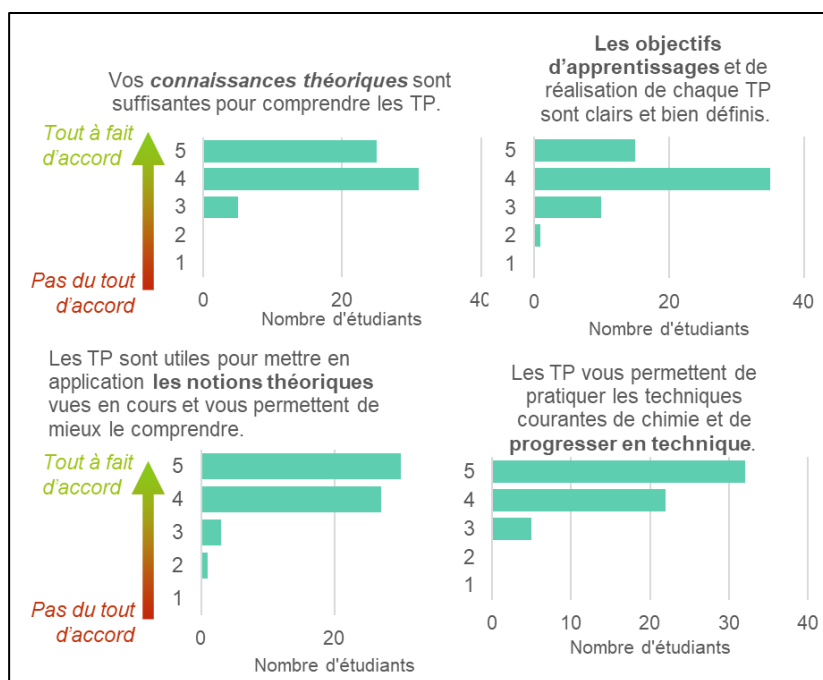


Figure 6. Réponses à un sondage donné aux étudiants à la fin du cycle de TP – connaissances, objectifs, savoir-faire

Si la grille critériée est spécifiquement adaptée aux TP de chimie, elle peut être un outil particulièrement utile aux correcteurs. La notation des comptes rendus s'avère en effet compliquée : pour les TP d'équilibre chimique, un barème nous a été fourni mais comme le montre Bruno Suchaut dans son étude¹³, la note attribuée avec un barème dépend largement de l'appréciation du professeur. Un moyen plus juste d'évaluer est la grille critériée, car elle

introduit des niveaux de compétences associés à des critères. Ces critères sont directement liés aux objectifs d'apprentissage.

Une certaine injustice est ressentie par les étudiants avec la notation de leurs comptes rendus, comme présenté sur la Figure 7. Plus de la moitié des étudiants trouvent que les notes reçues ne reflètent pas leur compréhension du sujet (note de 3 ou inférieure). De plus, les étudiants sont frustrés par le temps que leur prend la rédaction du compte-rendu, et souhaiteraient passer plus de temps sur les expériences.

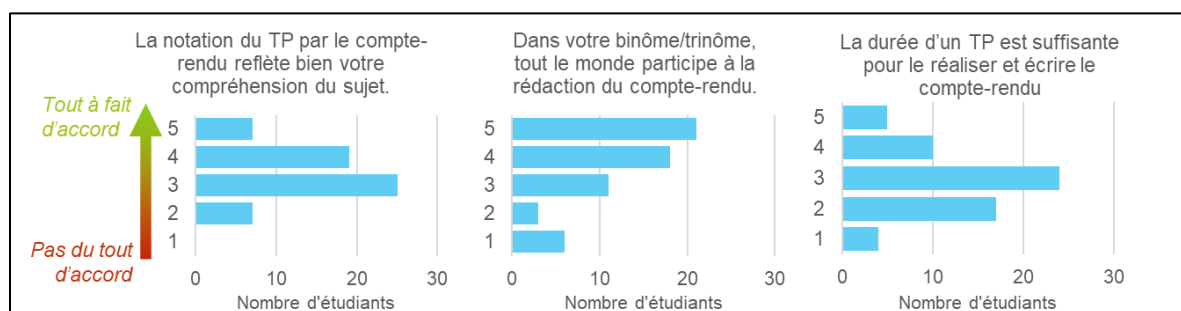


Figure 7. Réponses des étudiants à un sondage donné en fin de cycle de TPs : les comptes rendus

J'ai donc créé quatre grilles critériées correspondant aux quatre sujets de TP, afin d'aller vers une notation plus juste pour les étudiants. Ces grilles devraient aussi faciliter le travail de correction aux enseignants.

Dans les parties qui suivent, je décrirai la méthode employée pour créer la grille critériée associé au TP « Dosage de l'eau de Javel ». Les autres grilles ont été créées en suivant la même

méthodologie, et sont fournies en Annexe 5. Tous les protocoles de TP associés sont en Annexe 4.

2.2. Choix des critères

Chaque critère doit correspondre aux objectifs d'apprentissage. Les objectifs généraux d'apprentissage sont détaillés au début du polycopié de TP comme suit :

- a. Comprendre et illustrer les **notions théoriques** abordées en cours
- b. Acquérir des **techniques expérimentales**
- c. Maîtriser les **outils de mesure** en chimie
- d. Apprendre à **mettre au point et à rédiger un protocole** expérimental qui devra être utilisable par d'autres personnes

Les objectifs propres au TP « Dosage de l'eau de Javel » sont :

- 1.1. Déterminer la concentration des ions ClO^- et Cl^- dans un berlingot commercial d'eau de Javel
- 1.2. En déduire le degré chlorométrique et le pourcentage actif de l'eau de Javel
- 1.3. Connaître le principe d'un dosage indirect
- 1.4. Connaître le principe d'un dosage par oxydo-réduction
- 1.5. Connaître le principe d'un dosage par potentiométrie
- 1.6. Connaître les espèces chimiques à l'origine des propriétés de l'eau de Javel et savoir doser ces espèces
- 1.7. Connaître les notions de degré chlorométrique et de pourcentage de chlore actif et savoir les calculer à partir d'un dosage

Le TP se décline en deux expériences, je découpe donc la grille entre ces deux parties, j'en rajoute une sur l'introduction, une sur la conclusion, et une générale pour donner cinq parties au total. Je choisis les critères de deux façons différentes : ceux qui sont déjà présents dans la grille critériée générale, et qui s'appliquent à ce TP, et ceux qui correspondent aux questions posées dans le TP. De cette manière, les étudiants savent sur quoi ils sont notés.

Les critères que je propose pour l'élaboration de la grille sont listés dans le Tableau 1. Afin d'y vérifier la cohérence entre les critères choisis et les objectifs d'apprentissage, ce tableau met en relation, pour chaque critère, les objectifs d'apprentissages qui y sont associés.

Avec ces critères, tous les objectifs d'apprentissage sont évalués. L'objectif 1.6 « Connaître les espèces chimiques à l'origine des propriétés de l'eau de Javel et savoir doser ces espèces » sera majoritairement évalué, tandis que les critères 1.2 « Déduire le degré chlorométrique et le pourcentage actif de l'eau de Javel » et 1.7 « Connaître les notions de degré chlorométrique et de pourcentage de chlore actif et savoir les calculer à partir d'un dosage » le seront dans une moindre mesure.

Critères ↓ \ Objectifs d'apprentissage →	a	b	c	d	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5	1.6	1.7
0.1 Introduction	x			x			x	x	x	x	x
0.2 Questions préparatoires	x						x	x	x	x	
1.1 Objectif de l'expérience	x			x			x	x		x	
1.2 Préparation de la solution de thosilfate de sodium	x			x	x					x	
1.3 Dispositif expérimental		x		x			x			x	
1.4 Protocole		x		x	x		x			x	
1.5 Mesures		x	x	x	x					x	
1.6 Calculs		x	x		x	x	x			x	x
1.7. Analyse des résultats	x	x	x	x	x		x	x		x	
1.8 Réponses aux questions	x				x		x	x		x	
2.1 Objectif de l'expérience	x			x				x	x	x	
2.2 Dispositif expérimental		x		x					x	x	
2.3 Protocole		x		x	x				x	x	
2.4 Mesures		x	x	x	x					x	
2.5 Calculs		x	x		x	x			x	x	x
2.6. Analyse des résultats	x	x	x	x	x			x	x	x	
2.7 Graphique		x	x	x	x				x	x	
2.7.1 Méthode de détermination de V_{eq}		x	x	x	x				x	x	
2.8 Tableau		x	x	x	x				x	x	
3. Conclusion	x			x			x	x	x	x	x
4.1 Organisation du CR				x							
4.2 Equation des réactions	x						x	x	x		
SOMME	10	13	9	17	13	2	10	9	12	20	4

Tableau 1. Corrélations entre critères et objectifs d'apprentissages

2.3. Choix des descripteurs et des observables

Chaque critère sera évalué sur 4 niveaux : inacceptable (0), insuffisant (1), correct/bien (2) et très bien/excellent (3). Ces niveaux sont décrits par des *descripteurs*. Quelques règles sont à respecter :

- Les niveaux doivent être exclusifs ;
- Les niveaux doivent être continus ; le passage de l'un à l'autre doit se faire sans zone vide ;
- La formulation doit être concise : pour simplifier la grille au correcteur ;
- Le langage doit être précis et simple, pour éviter les ambiguïtés.

Dans certains cas, l'usage de descripteurs n'est pas adapté et complexifie largement le travail au correcteur. C'est particulièrement vrai pour l'évaluation des graphiques des comptes rendus ; de nombreuses attentes y sont associées, comme la présence d'une légende, de titre sur les axes, la représentation correcte des points et des points aberrants, etc... Alors, les descripteurs sont remplacés par des observables ; chaque observable accordera un point au critère correspondant. Par exemple, quatre observables sont demandés pour les graphiques : (1) représentation correcte des points de mesures, (2) titres des axes avec les unités (3) points aberrants éventuels commentés et (4) titre du graphique.

Avec cette méthode, j'ai proposé quatre grilles critériées à l'équipe pédagogique, disponibles en Annexe 5.

2.4. Utilisation de la grille critériée

Pour la notation à partir de la grille critériée, j'utilise un classeur excel adapté développé par Cédric d'Ham. Dans ce classeur, le calcul de la note est automatisé, et le poids de chaque critère peut être ajusté (en fonction de leur corrélation aux objectifs d'apprentissage par exemple). La Figure 8 est une fiche pratique destinée aux enseignants pour l'utilisation des grilles critériées.

3. Recherche

3.1. Mon rôle d'élue représentante des non-permanents

Depuis 2019, je suis élue représentante des non-permanents au conseil d'unité de mon laboratoire, avec deux collègues. A ce rôle particulier sont associées plusieurs responsabilités :

- **Une participation active aux conseils d'unités du laboratoire.** Divers points relatifs au fonctionnement du laboratoire y sont abordés. Mon rôle est d'y apporter le point de vue des non-permanents, grâce à une écoute et une participation active, mais aussi par le recueil des avis de tous les non-permanents du laboratoire. Comme nous sommes environ cinquante, ce n'est pas toujours évident, et cela passe par l'envoi de mails, et des discussions dans les couloirs.
- **Un rôle de représentante pour différentes occasions ;** par exemple, pour la journée du laboratoire, nous avons dû organiser deux prises de paroles communes aux cinquante non-permanents du laboratoire. Il s'agissait alors de coordonner et d'accompagner le travail de mes collègues ; j'ai dû prendre une posture de manager.
- **L'organisation de séminaires destinés aux non-permanents du laboratoire.** Ces séminaires ont évolué pendant trois ans ; initialement, on y présentait nos sujets de recherche. Nous avons ensuite décidé d'en faire quelque chose de plus pratique, où les non-permanents y présentent des méthodologies acquises, des logiciels, des techniques expérimentales... qui peuvent servir à tous. Par exemple, le sujet du dernier séminaire portait sur l'utilisation des outils de traitement de texte Latex et Word. C'est aussi l'occasion pour nous de faire connaissance avec les autres non-permanents, car nous avons peu l'occasion de tous nous côtoyer en ces périodes de pandémie.
- De manière générale, une tâche officieuse est de **s'assurer du bien-être des doctorants** du laboratoire dans leur environnement de travail, et de discuter et/ou faire remonter les problèmes s'ils sont constatés. Cette tâche a été particulièrement importante en périodes de confinement. Nous avons mis en place des moyens pour nous retrouver sans propager le virus, comme un serveur de discussion Discord.

Fiche pratique pour l'utilisation de la grille critériée

A destination des enseignants correcteurs

Le document excel contient deux onglets par TP : un onglet avec la grille critériée, et le second avec la grille de notation. Je recommande d'imprimer la grille critériée avant de commencer à corriger.

1.1. Fonctionnement de la grille critériée

Chaque ligne correspond à un critère, qui suivent normalement le déroulé du TP. Pour la notation des critères, on distingue deux cas :

- Certains sont notés par **niveaux** (0, 1, 2 ou 3). C'est le cas des critères généraux comme l'introduction ou la conclusion. Il faut alors choisir le niveau qui correspond le mieux au compte-rendu.
- D'autres sont notés par **observables** : dans ce cas, on attribue 1 point par observable présent sur la copie. Ici, la note peut aller de 0 jusqu'au nombre d'observables (parfois 8).

Critères

Niveaux ou observables

Critères	Descripteurs : choisir la colonne / Observables : -1 par • non validé sans descendre en-dessous de 0			
	0 - inacceptable	1 - insuffisant	2 - correct/bien	3 - très bien/excellent
0.1 Introduction	Pas d'introduction	Introduction recopiée ou à peine reformulée	Reformulation avec ses propres mots des objectifs et méthodes	Nr 2 + Titre des axes avec les unités • Points aberrants éventuels commentés • Titre du graphique
0.2 Questions préparatoires	Pas dans le compte-rendu	Questions sur feuille volante ou en annexe ou intégrées dans le compte-rendu mais faites à moitié	Questions intégrées dans le compte-rendu et faites à plus de la moitié correctement	Questions intégrées dans le compte-rendu et déroulé clair et faites en intégralité
1. Fabrication de la pile				
1.1 Dispositif expérimental	•Schéma de la pile • Schéma de la pile qui se décharge •Valeur de la résistance			
1.2 Protocole	•Protocole détaillé de la préparation •Présence des masses réellement pesées •Détail de la prise de points de mesure			
1.3 Mesures	•Fem en fonction de I •Comparaison avec la valeur attendue			
1.4 Graphique	• Représentation correcte des points de mesure •Titres des axes avec les unités •Points aberrants éventuels commentés •Titre du graphique			
1.5 Tableau	•Structure et mise en forme correctes •Unités pour toutes les grandeurs •Numéro et titre aux tableaux •Affichage d'un nombre de C.S. correct			
2.1 Démonstration	Pas de démonstration	Début de démonstration de la formule (fem = A - B x ln(1-x/v))	Valeurs de A et B correctes	Nr2 - Démonstration complète compréhensible
2.2 Tracé courbe théorique	• Représentation correcte de la modélisation •Titres des axes avec les unités •Equation affichée •Titre du graphique			
2.3 Equation de la réaction	• Demi-équations correctes •Equation générale OK •degrés d'oxydation ok			
2.4 Schéma pile	•Schéma lisible •Présence des demi-équations •Anode/Cathode •Pôles •Sens du courant •Sens des électrons •Mouvement des ions			
2.5 Rôle des éléments de la pile	• MnO2 = cathode • zn = anode • électrolyte = conducteur d'ions • Papier filtre = séparateur noir de carbone = conducteur électronique • Graphite = collecteur de courant			
2.6 Calcul de la capacité de la pile	• Formule Q = F * n présente • Q correct trouvé • n utilisé justifié			
2.7 Calcul de l'énergie de la pile	• Formule E = Q * U présente • Résultat OK			
2.8 Calcul de la durée de vie de la pile	• Formule t = I * Q présente • Résultat OK			
2.9 Comparaison avec les piles du commerce	• Caractéristiques des piles du commerce données : tension, durée de vie, chimie • Comparaison avec la pile lectionché			
3. Analyse des résultats et conclusion				
3.1 Analyse des résultats	• Comparaison et de la courbe expérimentale avec la courbe théorique • Commentaires sur cette comparaison • Modélisation de la courbe expérimentale avec un ln(x)			
3.2 Conclusion	Pas de conclusion	Résumé de la manipulation	Nv1 + résumé des connaissances acquises sur le fonctionnement de la pile	Nv2 + regard critique sur la méthodologie
4. Remarques générales				
4.1 Organisation du CR	• Phrases bien formées • Organisation lisible • Titres présents • Lisible			

Observables

Niveaux

1.2. Utilisation de la grille de notation

Seules les cases blanches doivent être modifiées par le correcteur. Ici, les critères sont représentés en colonnes, et pour chaque, il faut attribuer une note entre 0 et le niveau maximal. La note est alors calculée automatiquement pour chaque étudiant, ainsi que la moyenne de la classe, en haut à gauche de la feuille de calcul. Il est aussi possible d'ajouter un malus sur la dernière colonne du tableau.

Note totale sur	20	Nombre de notes	22	Min - max	8,6 - 15,6	Moyenne /20	12,73	Ecart-type	1,81	Moyenne	64%	91%	61%	56%	64%	91%	53%	86%	49%	68%	84%	79%	41%	55%	57%	35%	70%	70%	MALUS				
																														Ecart-type	23%	21%	37%
Barème /43	2	2	3	3	3	3	3	3	3	45,4	45,4	68,0	68,0	102,0	102,0	17,0	17,0	1,5	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	4			
Intro	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,2	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	4				
Q prep	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,2	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	4				
Disp exp	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,2	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	4				
Protocole	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,2	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	4				
Mesures	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,2	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	4				
Graphique	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,2	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	4				
Tableau	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,2	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	4				
Démonstration	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,2	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	4				
Courb théo	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,2	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	4				
Equation réaction	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,2	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	4				
Schéma pile	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,2	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	4				
Rôle	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,2	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	4				
Capacité	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,2	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	4				
Energie	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,2	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	4				
Durée de vie	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,2	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	4				
Comparaison	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,2	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	4				
Analyse	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,2	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	4				
Conclusion	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,2	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	4				
Organisation	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0,1	0,2	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,5	2,1	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	4				
Ne modifier que les cases blanches																																	
N°	Nom	Prénom	Gpe	Remarques	Total /20	Mettre ABS en cas d'absence - ABS ou ABJ = note neutralisée - ABI = 0																											
1	LOUX	LOUX	E1		14,9	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
1	LOUX	LOUX	E1		14,9	2	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
1	LOUX	LOUX	E1		14,9	2	3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			
2	LOUX	LOUX	E1		12,4	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2			

Figure 8. Mode d'emploi pour l'utilisation des grilles critériées

3.1. Recrutement et encadrement de stagiaires

J'ai pu, pendant ma thèse, participer au recrutement et à l'encadrement de deux stagiaires ; l'une durant 6 mois, et l'autre pendant 3 mois. J'ai aussi encadré des stagiaires qui suivaient une UE d'entraînement au laboratoire du master « Nanosciences & Nanotechnologies ». Ils venaient, par groupe de 4, un après-midi par semaine au laboratoire. Séance après séance, nous faisons des expériences, discussions des résultats et des prochaines expériences à prévoir.

L'encadrement de ces nombreux stagiaires m'a permis d'acquérir de nouvelles compétences en management et en communication scientifique.

4. Conclusions et remerciements

Ces trois années d'enseignement ont été riches en apprentissages ; les formations proposées par le label et les heures de cours ont souvent été inspirantes. Moi qui étais si réticente aux innovations pédagogiques, j'y ai aujourd'hui pris part. Je reste convaincue que le contact humain fait beaucoup dans ce métier, que les interactions avec les étudiants, la confiance qu'ils ont en nous, et surtout notre capacité à expliquer des concepts scientifiques sont très importants. Ces compétences, on les acquiert avec les expériences, et surtout avec le retour d'expérience.

Je tiens à remercier Elodie Bidal, ma tutrice pour ce label, et ma responsable à l'IUT, sans qui je n'aurais pas pu faire tout ce parcours. Tu m'as permis de proposer des choses pour faire évoluer l'enseignement à l'IUT Mesures Physiques, et je t'en remercie. Merci aussi à tous mes étudiants, dynamiques et curieux, avec qui il est très agréable de travailler. Merci à mes collègues enseignants : Ji-Hyung, Graziella, Pauline, Aurélien, avec qui les échanges étaient nombreux et presque toujours instructifs ! Enfin, je remercie l'équipe de formateurs du label RES, en particulier Yvan Pigeonnat et Christian Hoffman, sans qui ce travail n'aurait pas vu le jour. Merci également à Cédric d'Ham dont la formation « Enseigner les sciences expérimentales » m'a particulièrement intéressée.

5. Bilan des formations suivies et des enseignements donnés pendant le doctorat

Nom de la formation	Organisme / Formateur(s)	Période	Durée
Ethique de la recherche – sciences et sociétés	UGA – Nicolas Aumonier	Juin 2019	12h
Introduction au métier d’enseigner chercheur	Stage du label RES à Autrans	Déc 2019	20h
Stratégies pour intégrer la recherche scientifique	PhD Career Center (Elodie Chabrol pour Adoc)	Jan 2021	3h
Portfolio – Traces et preuves	Label RES – Yvan Pigeonnat et Christian Hoffmann	Mars 2021	2h
Evaluation des enseignements	UGA	Mars 2021	7h
Enseigner les sciences expérimentales	DFTIP - Cédric d’Ham	Mai 2021	10h
Enseigner et évaluer avec la grille critériée	DAPI	Juin 2021	2h30
Total			56,5 h

Tableau 2. Formations suivies liées à l’enseignement et la recherche

Dénomination de l’enseignement	Durée	Année scolaire	Composante
TP Chimie CHI201	28h	2018-2019	UFR Chimie-Biologie
TP Equilibres chimiques	40h	2019-2020	IUT Mesures Physiques
	20h	2020-2021	
TP Electrochimie / cinétique chimique	28h	2019-2020	
TD Structure atomique et moléculaire	19,25h	2020-2021	
	~20h prév.	2021-2022	
CM Structure atomique et moléculaire	2h	2021-2022	
TD Méthodologie des comptes rendus	4,5h	2019-2020	
	1,5h	2020-2021	
TP ESONN (école d’été)	8h	2019-2020	Ecole d’été
	2h	2020-2021	ESONN
Expérimentation. UE « Lab Training » du Master « Nanosciences et Nanotechnologies »	32h	2018-2019	Master
	32h	2019-2020	Nanosciences et Nanotechnologies
Total	146,25 h équivalent TD		

Tableau 3. Enseignements donnés pendant la thèse

6. Bibliographie du portfolio

- (1) Piaget, J. *La Naissance de l'intelligence Chez l'enfant*, Delachaux et Niestlé.; Paris, 1936.
- (2) Bruner, J. S. *Le développement de l'enfant : savoir faire, savoir dire*, PUF.; Paris, 1981.
- (3) D'ham, C. *Enseigner Les Sciences Expérimentales*, 2021, Formation de l'UGA.
- (4) Vernon, D. T.; Blake, R. L. Does Problem-Based Learning Work? A Meta-Analysis of Evaluative Research. *Academic Medicine* 1993, 68 (7), 550–563.
- (5) Dochy, F.; Segers, M.; Van den Bossche, P.; Gijbels, D. Effects of Problem-Based Learning: A Meta-Analysis. *Learning and Instruction* 2003, 13 (5), 533–568. [https://doi.org/10.1016/S0959-4752\(02\)00025-7](https://doi.org/10.1016/S0959-4752(02)00025-7).
- (6) Galand, B.; Frenay, M. *L'approche par problèmes et par projets dans l'enseignement supérieur : Impact, enjeux et défis*; 2005.
- (7) Bédard, D.; Lison, C.; Dalle, D.; Côté, D.; Boutin, N. Problem-Based and Project-Based Learning in Engineering and Medicine: Determinants of Students' Engagement and Persistence. *Interdisciplinary Journal of Problem-Based Learning* 2012, 6 (2). <https://doi.org/10.7771/1541-5015.1355>.
- (8) Raffin, O. Un an de crise sanitaire : comment les pratiques pédagogiques ont évolué dans l'enseignement supérieur ? *L'étudiant EducPros*. March 17, 2021.
- (9) Yalçinkaya, E.; Kırık, Ö.; Boz, Y. High School Students' Conceptions about Energy in Chemical Reactions. *Pamukkale University Journal of Education* 2009, 26, 1–11.
- (10) Timmermans, J. A.; Meyer, J. H. F. A Framework for Working with University Teachers to Create and Embed 'Integrated Threshold Concept Knowledge' (ITCK) in Their Practice. *International Journal for Academic Development* 2019, 24 (4), 354–368. <https://doi.org/10.1080/1360144X.2017.1388241>.
- (11) *Physics Made Easy. Energies in an Atom (IB Physics - Atomic Physics)*; 2016.
- (12) *Physics Made Easy. Energy Levels of an Atom (IB Physics - Atomic Physics)*; 2016.
- (13) Suchaut, B. *La loterie des notes au bac : un réexamen de l'arbitraire de la notation des élèves*. 2008, 17 p.