



HAL
open science

Optimisation d'électrodes de silicium pour batteries lithium-ion : nouveaux liants moléculaires et revêtements de coordination

Nassima Kana

► **To cite this version:**

Nassima Kana. Optimisation d'électrodes de silicium pour batteries lithium-ion : nouveaux liants moléculaires et revêtements de coordination. Chimie théorique et/ou physique. Nantes Université, 2022. Français. NNT : 2022NANU4066 . tel-04343685

HAL Id: tel-04343685

<https://theses.hal.science/tel-04343685>

Submitted on 14 Dec 2023

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.

THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596
Matière, Molécules, Matériaux
Spécialité : *Sciences des matériaux*

Par

Nassima KANA

Optimisation d'électrodes de silicium pour batteries lithium-ion : nouveaux liants moléculaires et revêtements de coordination

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 13 décembre 2022
Unité de recherche : CNRS UMR 6502, Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN)

Rapporteurs avant soutenance :

Sophie LE CAER
Sophie CASSAIGNION

Directrice de recherche, université Paris-Saclay
Professeure, Sorbonne université

Composition du Jury :

Présidente : Sophie CASSAIGNION

Professeure, Sorbonne université

Examineurs : Catherine HENRY DE VILLENEUVE
Jean-Pierre BONNET

Chargée de recherche, CNRS-PMC, Ecole polytechnique Palaiseau
Maître de conférence, université Picardie Jules Verne

Dir. de thèse : Bernard LESTRIEZ
Co-dir. de thèse : Thomas DEVIC

Maître de conférence, CNRS-IMN, Nantes université
Directeur de recherche, CNRS-IMN, Nantes université

Abréviation

AC : Acide Citrique

Alg : Alginate

ATR : Attenuated Total Reflectance

AT : Acide Tannique

BA : Butyle Acrylate

CMC : Carboxymethyle Cellulose

DMC : Dimethyl Carbonate

DRIFT : Diffuse Reflection Infrared Spectroscopy

EC : Ethylene Carbonate

FEC : FluoroEthylene Carbonate

FS : Fraction Solide

MOF : Metal Organic Framework

PAA : Acide PolyAcrylique

PAI : PolyAmide-Imide

PAN : PolyAcryloNitrile

PC : Propylene Carbonate

PVDF : PolyVinyliDene Fluoride

SBR : Styrene-Butadiene Rubber

SEI : Solid Electrolyte Interphase

Remerciements

En préambule de ce mémoire, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin, à la réalisation et l'aboutissement de ce travail.

Avant tout, je souhaiterais remercier Mme Sophie Cassaignon, Professeure à sorbonne université d'avoir accepté d'être rapportrice de mon travail de thèse et de présider le jury lors de la soutenance. Je tiens également à remercier Mme Sophie Le-Caer, directrice de recherche à l'université de Paris Saclay de m'avoir fait l'honneur de juger ce travail, et d'être rapportrice. Je vous exprime, à toute les deux, ma profonde reconnaissance et tout mon respect. Je remercie Mme Catherine Henry de Villeneuve, chargée de recherche à l'école polytechnique de Palaiseau pour avoir accepté d'examiner cette thèse. J'adresse également mes sincères remerciements à Mr Jean-Pierre Bonnet, maître de conférence à l'université de Picardie Jules Verne, pour avoir accepté d'examiner ce travail de thèse et pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail. Merci à tous d'avoir accepté de faire partie de mon jury, ce fut un réel plaisir et un défi pour moi de soutenir cette thèse devant vous.

Je souhaite remercier Mr Florent Boucher, directeur de recherche à l'Institut des Matériaux de Nantes (IMN), de m'avoir accueilli dans son laboratoire. Je remercie également Mr Olivier Joubert, pour son accueil dans son équipe « Stockage et Transformation Électrochimique de l'Énergie (ST2E) ».

Je suis profondément reconnaissante envers mon directeur de thèse, Mr Bernard Lestriez, maître de conférences à l'université de Nantes, et à mon co-directeur Mr Thomas Devic, directeur de recherche à l'IMN. Les mots me manquent pour vous exprimer toute ma gratitude envers vous pour votre soutien indéfectible et pour avoir dirigé ces travaux. Je vous remercie également pour votre disponibilité et vos qualités humaines et scientifiques. J'ai énormément appris à vos côtés au cours de ces trois années. Vos idées très originales m'ont permises de mener à bien ce projet, et votre précieuse aide a été d'une grande importance lors de la rédaction des deux articles et des corrections du manuscrit. Vos encouragements dans les moments de doute et vos conseils avisés ont été essentiels pour me remonter le moral et me redonner confiance en moi.

Je tiens également à remercier les membres de mon comité de suivi de thèse (CSI) Mr Nicolas Louvain, maître de conférence à l'université de Montpellier et Mr Stéphane Diring, chargé de recherche au laboratoire CEISAM (Nantes université), pour avoir suivi mes travaux tout au long de ces trois années et pour avoir contribué au bon déroulement de ma thèse à tous les niveaux.

Je souhaite exprimer ma gratitude envers toutes les personnes qui ont participé aux différents projets, qu'ils soient internes ou externes au laboratoire. Je tiens à remercier spécifiquement Nicolas Dupré, Michaël Paris, Lenaïc Madec, Nicolas Gautier, Philippe Moreau, Bernard

Humbert, Ivan Lucas, Joël Gaubicher, Philippe Poizot et Clémence Sicard pour leur collaboration, leur soutien et leur guidance tout au long de ces trois années pour mener à bien ce projet. J'ai appris énormément de chacun d'entre eux.

Je voudrais adresser mes sincères remerciements à Sarah Olivier-Archambaud pour son aide inestimable durant les manipulations, en particulier à la fin de la thèse. Je souhaiterais également remercier mes deux stagiaires du Master 2, Kaouther Toudjine et Aline Kneubl, que j'ai eu le plaisir de superviser, je leur souhaite le meilleur pour leur avenir.

Je remercie toutes les personnes qui m'ont aidé et guidé dans l'apprentissage des différentes techniques du laboratoire, notamment Patrick Soudan, Florent Massuyeau, Jonathan Hamon, Hélène Terrisse, Jean-Yves Mevellec, Pierre-emmanuel Petit, Stéphane Grolleau, Nicolas Stéphant et Amina Merabet.

Je souhaite également remercier le personnel administratif et informatique pour leur disponibilité et leur aide. Merci aussi à tous mes collègues et amis pour leur générosité et pour les moments agréables passés ensemble, notamment Gudaysaw, Hind, Amal, Insaf, Lucas, Matt, Jianhan, Driss, Pablo B., Maria, Pablo S., Clément, Youcef, Nusik, Bachchar, Lozane, Arvinder et Alia.

Je tiens à exprimer ma gratitude à Milan, la personne la plus aimable que j'ai rencontrée depuis mon arrivée en France, pour sa présence et sa gentillesse sans faille. elle sait toujours trouver les mots justes pour me reconforter et je suis très reconnaissante de l'avoir rencontrée. Je souhaite également remercier mes amies de longue date: Saliha, Nouara, Noura, Lamia et Kahina, avec qui je forme un groupe inséparable depuis 13 ans. Je suis très reconnaissante pour leur amitié et leur bienveillance.

Pour terminer, merci à toute ma famille ici et de l'autre côté de la Méditerranée pour leur soutien inconditionnel et leur présence. Je suis particulièrement reconnaissante envers mes parents, mes adorables frères, Fahem et Massi et ma merveilleuse petite sœur Thanina, pour leur soutien infaillible, leur confiance et surtout pour leur amour. Maman, mille mercis d'avoir toujours cru en moi et de m'avoir transmis ton courage, ta persévérance et ton amour à la vie et au travail. Enfin, je souhaite remercier ma belle-famille et mon conjoint pour leur soutien et leur amour.

Un Grand merci à tous !

Table des matières

Chapitre 1 : Etat de l'art	6
1. Les accumulateurs au Li-ion.....	7
1.1 Historique des accumulateurs	7
1.2 Principe de fonctionnement des accumulateurs au Li-ion	7
1.3 Les constituants d'un accumulateur au Li-ion	9
1.3.1 Les matériaux d'électrode positive.....	9
1.3.2 Les électrolytes.....	12
1.4.3 Les matériaux d'électrode négative.....	13
2. Le silicium, matériau actif d'électrode négative des batteries Li-ion : Atout et limitation	14
2.1 Atout du matériau silicium.....	14
2.2 Mécanismes de dégradation de l'électrode au silicium.....	18
2.2.1 Pulvérisation des particules du silicium	19
2.2.2 Délamination et fissuration de l'électrode.....	20
2.2.3 Couche SEI instable	20
2.2.4 Nanoporosification	21
2.3 Formation de la SEI sur les électrodes au silicium	21
2.4 Les stratégies développées pour réduire la dégradation des électrodes au silicium.....	23
2.4.1 Le contrôle de la taille et de la morphologie du silicium	24
2.4.2 Revêtement sur la surface du silicium.....	26
2.4.3 L'optimisation de la SEI.....	28
2.4.4 L'optimisation des constituants de la formulation (additif conducteur et liant).....	30
2.4.5 L'optimisation des conditions de cyclage	36
2.4.6 Dilution avec du graphite	37
3. Mise en œuvre et caractérisation d'une encre d'électrode.....	38
3.1 Dispersion et stabilité.....	38
3.2 Propriétés rhéologiques.....	40
3.3 Conditions de séchage.....	41
3.4 Porosité et calandrage	42
3.5 Grammage en matière active.....	44
4. Conclusion	46
Références bibliographiques	47
Chapitre 2 : Partie expérimentale	59

1.	Produits chimiques et solvants utilisés	60
1.1.	Caractéristique du silicium et de l'acide tannique	61
2.	Préparation et caractérisation des formulations d'électrode	62
2.1	Mesure du potentiel zêta	64
2.2	Mesure de viscosité	64
2.3	Mesure de la résistivité à 4 pointes	64
2.4	Mesure de la résistivité à 2 pointes	65
2.5	Test de résistance à la rayure	66
2.6	Calcul de la porosité des électrodes	66
3.	Caractérisation électrochimique	67
3.1	Cyclage galvanostatique.....	67
3.2	Voltampérométrie cyclique.....	67
3.3	Spectroélectrochimie.....	67
4.	Techniques de caractérisation physico-chimique	68
4.1	Spectroscopie infrarouge.....	68
4.2	Spectroscopie RAMAN	68
4.3	Spectroscopie UV-visible.....	69
4.4	Résonance magnétique nucléaire à angle magique	69
4.5	Diffraction des rayons X sur poudre	69
4.6	Microscopie électronique à balayage	69
4.7	Microscopie électronique à transmission	70
4.8	Analyse thermogravimétrique.....	70
	Références	71
	Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents.....	73
1.	Introduction.....	74
2.	Synthèse et caractérisation des composés de coordination à base du mélange AT-Ti(OiPr) ₄	77
3.	Caractérisation des formulations d'électrodes à base des liants AT-Ti(OiPr) ₄	83
3.1	Mesure de viscosité.....	83
3.2	Caractérisation par DRIFT et ATR de la surface du silicium	86
3.3	Caractérisation morphologique par MEB/EDX	87
3.4	Résultats du test de rayure.....	89
4.	Résultats électrochimiques	90
4.1	Influence du solvant de formulation	93

4.2	Influence de la teneur en carbone conducteur.....	95
5.	Synthèse et caractérisation d'autres complexes à base d'acide tannique	99
5.1	Synthèse et caractérisation des composés de coordination à base AT/TiO(acac) ₂	99
5.2	Synthèse et caractérisation des composés de coordination à base AT/ Ti(C ₆ H ₄ O ₂) ₃ Mg(H ₂ O) ₆ 100	
5.3	Synthèse et caractérisation des composés de coordination à base AT/Zr(OnPr) ₄	103
6.	Résultats des mesures électrochimiques d'autres complexes à base d'acide tannique.....	105
6.1	Résultats des mesures électrochimiques AT/ Ti(C ₆ H ₄ O ₂) ₃ Mg(H ₂ O) ₆	105
6.2	Résultats des mesures électrochimiques AT/ Zr(OnPr) ₄	107
7.	Conclusion	108
	Références	110
	Chapitre 4: Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium	113
1.	Introduction.....	115
2.	Performances et comportement électrochimiques d'électrodes formulées avec l'acide tannique en tant que liant	116
2.1	Influence du taux de liant.....	116
2.2	Influence du taux de carbone conducteur.....	118
2.3	Influence de la nature du collecteur de courant et de l'ajout délibéré de CuSO ₄	122
2.4	Influence du régime de cyclage au premier cycle	124
2.5	Influence du calandrage	126
2.6	Conclusion	128
3.	Caractérisations macroscopiques des électrodes silicium-acide tannique : mise en évidence de la transformation de l'acide tannique lors du cyclage.....	130
3.1	Observation de l'amélioration de la stabilité mécanique des électrodes dans l'électrolyte après le 1 ^{er} cycle.....	130
3.2	Caractérisation par microscopie à balayage et EDX des électrodes avant et après cyclage	131
3.3	Mesure de la conductivité électronique des électrodes sans carbone conducteur à l'état lithié 135	
3.4	Etude électrochimique de l'activité intrinsèque de l'acide tannique en réduction.....	136
3.5	Etude galvanostatique d'électrodes TiN/acide tannique.....	138
3.6	Etude par voltampérométrie cyclique et spectro-électrochimie de solutions d'acide tannique dans un électrolyte	139
3.7	Caractérisation ex-situ par infrarouge et Raman des électrodes	143
3.8	Caractérisation ex situ par RMN du solide à l'angle magique du ¹³ C dans les électrodes sans carbone conducteur.....	147

3.9	Analyse des électrodes par RMN du solide à l'angle magique du ^7Li et ^{19}F de la SEI.....	148
4.	Conclusion	151
	Références	152
	Chapitre 5 : Elaboration de revêtements MOFs sur les particules de silicium et étude de leurs performances électrochimiques.....	156
1.	Introduction.....	157
2.	Synthèse et caractérisations du MIL-53(Al)-AF	160
2.1	Spectroscopie infrarouge.....	161
2.2	Diffraction des rayons X	161
2.3	Microscopie électronique à balayage	162
2.4	Analyse thermogravimétrique	162
2.5	Spectroscopie RMN ^{27}Al	163
2.6	Activité électrochimique du MIL53-(Al)-AF	164
3.	Synthèse et caractérisations du Si-MOF standard	166
3.1	Spectroscopie infrarouge.....	166
3.2	Diffraction des rayons X	167
3.3	Analyse thermogravimétrique	167
3.4	Microscopie électronique à balayage	168
3.5	Spectroscopie RMN ^{27}Al	168
3.6	Microscopie électronique à transmission	169
4.	Synthèse et caractérisations du Si-MOF à basse température	170
4.1	Diffraction des rayons X	171
4.2	Spectroscopie infrarouge.....	171
4.3	Microscopie électronique à balayage	173
4.4	Analyse thermogravimétrique	174
5.	Performances et comportements électrochimiques d'électrodes formulées avec le Si-MOF.....	175
5.1	Préparation des électrodes.....	175
5.2	Résultats des mesures électrochimiques	176
6.	Evolution du MOF au contact de l'électrolyte et au cours du cyclage électrochimique	180
6.1	Diffraction des rayons X	180
6.2	Spectroscopie infrarouge.....	181
6.3	Spectroscopie RMN ^{9}F et ^7Li de la SEI	182
6.4	Spectroscopie RMN ^{27}Al	183
6.5	Microscopie électronique à transmission	184

7. Conclusion	186
Références	187
Conclusion générale et perspectives.....	190
Annexes.....	196
Annexes chapitre 3	197
Annexes chapitre 4	204
Annexes chapitre 5	211

Introduction générale

La consommation d'énergie, qui suit la croissance de la population mondiale et du niveau de vie, augmente d'une manière fulgurante ces dernières décennies. Ce besoin en énergie est aujourd'hui assuré principalement par les combustibles fossiles (pétrole, gaz, charbon etc.). Cependant, la production massive de combustibles fossiles pose de graves problèmes environnementaux. Au-delà de l'épuisement de ces ressources (bien que, techniquement, il existe encore de nombreuses réserves de pétrole récemment découvertes), leurs exploitations sont très polluantes et contribuent à la production importante de gaz à effet de serre, notamment le CO₂, qui contribue massivement au réchauffement climatique. Donc l'un des plus grand défis de ce siècle est de réduire les émissions de CO₂ pour maintenir la hausse des températures au-dessous de 2°C selon, les ambitions des 196 états participants à la COP21 à paris¹. Pour avoir une idée sur cette hausse de température, ces dernières décennies et au siècle d'avant, en France métropolitaine, par exemple, ce réchauffement climatique s'est traduit par une hausse des températures moyennes de 1,7 °C depuis 1900, dont +0,8 °C sur la seule période 2012-2021².

Dans ce contexte environnemental alarmant, il est nécessaire de s'orienter vers des énergies moins polluantes et renouvelables (éolien, solaire, biomasse, etc.). Ces énergies étant intermittentes, elles nécessitent des moyens de stockage pour pouvoir en bénéficier. Parmi les différentes technologies de stockage existantes, le stockage de l'énergie par voie électrochimique est l'une des pistes les plus étudiées. En effet, les accumulateurs présentent des performances de stockage très intéressantes que ce soit pour les applications stationnaires ou pour le transport. Pour cette dernière application, le diagramme de Ragone en Figure 1, permet d'évaluer les performances énergétiques de différents systèmes en mettant en relation la puissance accessible (l'accélération d'un véhicule) et l'énergie (son autonomie). Il s'avère que c'est la technologie lithium-ion (Li-ion) qui offre le meilleur compromis en termes de densités d'énergie massique (W/Kg) et densité de puissance massique (Wh/Kg) requise dans des applications automobiles, bien meilleures que les autres technologies de stockage : Pb, Ni-Cd, Ni-MH.

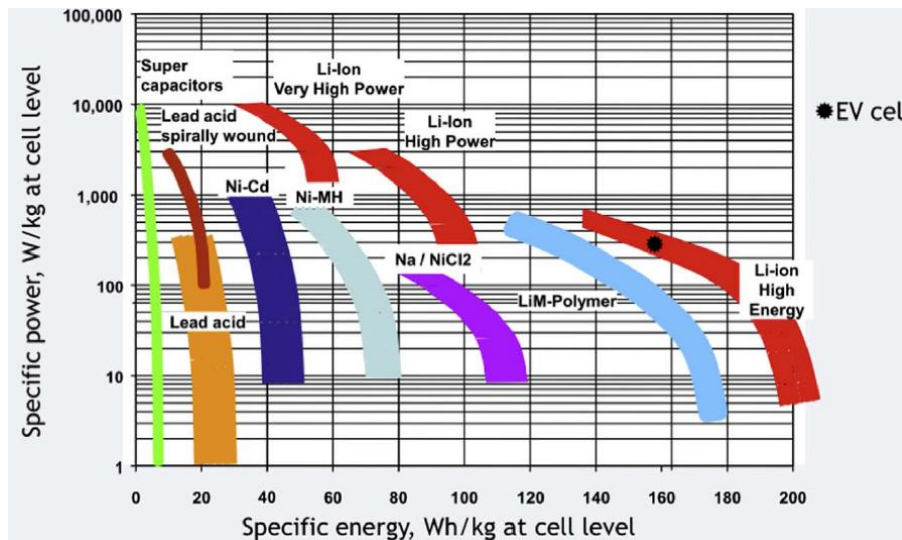


Figure 1: Classification des différentes technologies d'accumulateurs en fonction de leur densité d'énergies massique et densité de puissance massique³

Cependant l'autonomie des véhicules électriques offertes par la technologie Li-ion et le temps de recharge long (quelques heures) reste, à l'heure actuelle, des verrous technologiques auxquels il faut

faire face. De ce fait, de nombreuses entreprises et groupes de recherche à travers le monde travaillent sur l'amélioration des performances électrochimiques des électrodes des batteries Li-ion. En particulier, le remplacement de l'électrode de graphite, actuellement utilisée en tant qu'électrode négative, par le silicium qui possède un bas potentiel et une capacité spécifique théorique dix fois supérieure à celle du graphite, est une voie intéressante. Toutefois, malgré cet avantage du silicium, un certain nombre de problématiques entravent son utilisation au sein des batteries Li-ion commerciales.

L'alliage que le lithium forme avec le silicium conduit à une forte expansion volumique de l'ordre de 280 % (contre 10 % avec le graphite). Ce changement de volume provoque notamment la pulvérisation des particules de silicium, la fissuration de l'électrode et sa délamination du collecteur de courant. En conséquence, certaines particules de silicium ne sont plus en mesure de participer à la réaction d'alliage ce qui cause une chute de la capacité. Enfin, lors du cyclage, il se forme à la surface du silicium une couche de passivation appelée SEI (Solid Electrolyte Interphase) provenant de la dégradation de l'électrolyte à bas potentiel. Cette couche de passivation est très instable en raison de la forte expansion volumique du silicium, ce qui induit sa reformation à chaque cycle, provoquant des pertes irréversibles de capacité et une consommation continue de l'électrolyte. Cette instabilité de la SEI est identifiée par une mauvaise efficacité coulombique de la batterie⁴.

Ainsi l'objectif de cette thèse est d'optimiser les formulations d'électrode à base de silicium, pour une rétention de capacité optimum et cela en optimisant d'une part, le liant qui joue un rôle prépondérant dans le maintien de l'intégrité de l'électrode, et d'autre part l'enrobage des particules de silicium par un composé pouvant potentiellement jouer le rôle de SEI artificielle. Dans les deux cas, nous nous appuyerons sur les possibilités offertes par la chimie de coordination. Cette thèse se divise en cinq chapitres, avec en premier lieu une étude bibliographique sur les batteries lithium-ion ainsi que sur les différents matériaux d'électrodes et la problématique des électrodes à base de silicium. Le second chapitre décrit les différentes techniques expérimentales et les matériaux employés durant cette thèse. Le troisième chapitre est consacré aux résultats et discussions sur la synthèse et caractérisation des polymères de coordination à base de ligand phénolique et de cation tétravalent utilisés par la suite comme liants d'électrode au silicium. A l'issue des résultats de ce chapitre, le chapitre quatre portera sur l'utilisation d'une « petite » molécule phénolique comme liant. Enfin, le dernier chapitre abordera l'élaboration de revêtement de type MOF (Metal-Organic Framework) à la surface des nanoparticules de silicium.

Référence

- (1) *Qu'est-ce que l'Accord de Paris ? | CCNUCC*. <https://unfccc.int/fr/process-and-meetings/l-accord-de-paris/qu-est-ce-que-l-accord-de-paris> (accessed 2022-06-21).
- (2) *Le changement climatique en France | Météo-France*. <https://meteofrance.com/changement-climatique/observer/le-changement-climatique-en-france> (accessed 2022-10-27).
- (3) Mahmoudzadeh Andwari, A.; Pesiridis, A.; Rajoo, S.; Martinez-Botas, R.; Esfahanian, V. A Review of Battery Electric Vehicle Technology and Readiness Levels. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2017**, 78, 414–430. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.138>.
- (4) Kwon, T.; Choi, J. W.; Coskun, A. The Emerging Era of Supramolecular Polymeric Binders in Silicon Anodes. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, 47 (6), 2145–2164. <https://doi.org/10.1039/C7CS00858A>.

Chapitre 1 : Etat de l'art

1. Les accumulateurs au Li-ion

1.1 Historique des accumulateurs

Il est important de rappeler que les dispositifs électrochimiques existent depuis plus de 200 ans, initié par la découverte de la première pile (non rechargeable) Volta, en 1797 par A.Volta. Cette pile fonctionne en mettant en contact un empilement alterné de 24 rondelles de cuivre et de zinc, séparées par un carton imbibé d'eau salée (saumure) jouant le rôle d'électrolyte. Suivi par la pile Daniell, en 1836 qui est constituée d'une lame de zinc, plongée dans une solution contenant du sulfate de zinc (comme anode), et d'une lame de cuivre, plongée dans une solution de sulfate de cuivre (comme cathode). Les deux solutions sont reliées par un pont salin (solution de chlorure de potassium KCl) qui sert à équilibrer la charge¹. C'est l'apparition du télégraphe électrique, dans les années 1830 qui a encouragé les recherches sur les générateurs électrochimiques et a conduit aux premières piles réellement utilisables. Vient par la suite la pile Leclanché inventée en 1867 où l'électrode de cuivre de la pile Daniell a été remplacée par du dioxyde de manganèse en usage encore de nos jours dans des systèmes de batteries primaires¹.

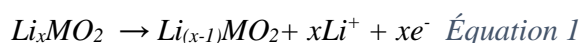
En 1859, G. Planté a réalisé le premier accumulateur au plomb, qui est constitué de deux feuilles de plomb enroulées en spirale et plongées dans une solution d'acide sulfurique. C'est l'ingénieur chimiste C. Faure qui perfectionne le système au plomb dans un brevet publié en 1880, pour devenir le premier accumulateur industrialisé. En 1899, W. Jünger invente l'accumulateur Nickel-cadmium. Le cadmium étant toxique, a été remplacé par le fer, en 1901. Ce dernier est resté le modèle le plus répandu jusqu'en 1920. Plus tard en 1970, le cadmium a été remplacé par les hydrures métalliques, mais les accumulateurs Ni-MH (métal hydrure) n'ont été commercialisés qu'en 1990¹.

L'utilisation du lithium métallique à l'électrode négative d'un accumulateur électrochimique a été proposée par J. Hajek 1949². L'intérêt du lithium réside dans sa faible masse atomique ($6,94 \text{ g mol}^{-1}$) et dans son potentiel très réducteur ($-3,05 \text{ V vs. ENH}$). Ce n'est qu'en 1970 que le concept d'accumulateur au lithium métallique survient, grâce à la découverte des premiers composés capables d'intercaler du Li (TiS_2 ^{3,4} et MoS_2 ⁵). En revanche, la technologie lithium pose des problèmes de sécurité, notamment des explosions, causées par des court-circuits provenant de la croissance de dendrites de lithium dans les cellules. Des solutions ont été imaginées au cours des années 1980 pour pallier ce problème. D'une part, par l'utilisation d'un électrolyte polymérique comme le polyoxyde d'éthylène (POE). En revanche, cette technologie nécessite une température de fonctionnement élevée (supérieure à 60°C) afin d'assurer la conductivité ionique de l'électrolyte⁶. D'autres part, par substitution de l'électrode en Li métallique par un composé d'insertion du Li à bas potentiel, , proposé par D.W. Murphy² et B. Scrosati⁷, appelée la technologie Lithium-ion.

1.2 Principe de fonctionnement des accumulateurs au Li-ion

Le principe de fonctionnement d'un accumulateur au Li-ion repose sur l'exploitation des réactions d'oxydoréduction, qui sont des réactions chimiques mettant en jeu des transferts d'électrons. Ce dispositif se compose de deux électrodes, positive et négative, séparées physiquement par un séparateur poreux, le tout baigné dans un système d'électrolyte(s) qui assure la mobilité ionique des ions lithium.

Ainsi les électrons générés par les réactions redox vont pouvoir circuler entre les deux électrodes via le circuit extérieur, après leurs collectes par les collecteurs de courant. Par convention, on désigne par électrode positive la borne qui présente le potentiel le plus haut et par opposition, négative, la seconde électrode. Le terme de cathode est réservé à un processus de réduction et celui d'anode à une oxydation. La Figure 1. 1 montre les différents constituants d'un accumulateur au Li-ion et les réactions qui ont lieu dans les deux électrodes durant le processus de charge. Ici par exemple, l'électrode négative est à base de graphite et l'électrode positive est de type oxyde métallique lithié Li_xMO_2 . Lors du processus de la charge, les ions Li^+ vont être extraits de l'électrode positive Li_xMO_2 selon la réaction d'oxydation donnée en équation 1. En parallèle, les ions Li^+ vont s'insérer dans l'électrode négative suivant la réaction de l'équation 2. Les réactions inverses se produisent lors du processus de la décharge. Durant ces réactions, les électrons sont collectés par les collecteurs de courant qu'on trouve de part et d'autre des deux électrodes pour être acheminés par le circuit externe et produire ainsi de l'énergie électrique.



Tandis que l'électrode négative subit une réduction selon la réaction suivante :

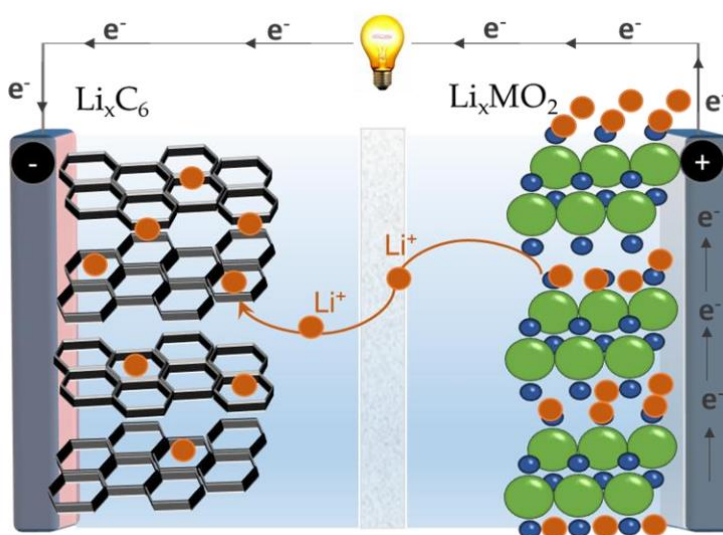
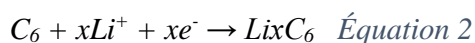


Figure 1. 1: Schéma de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion lors du processus de la charge³.

Les performances électrochimiques d'un accumulateur sont évaluées par plusieurs grandeurs notamment :

- Sa tension, ou potentiel de travail (V) moyen, délivré par le système qui représente la différence de potentiel entre les électrodes positive et négative.
- Sa capacité massique ou volumique (Q en Ah/Kg ou Ah/l) qui représente la quantité d'électricité échangée au cours de la réaction chimique par unité de masse ou de volume.

- Sa densité d'énergie massique ou volumique (Wh/Kg ou Wh/l) correspondant à la quantité d'énergie stockée par unité de masse ou de volume, qui fait intervenir le produit de la capacité avec le potentiel de travail moyen délivré par le système selon l'équation : $E=Q.V$
- Sa puissance (W), représente la quantité d'énergie fournie (E) par unité de temps selon l'équation suivante : $P = E/t$. Elle est reliée à la rapidité des échanges et donc à des paramètres intrinsèques de l'accumulateur tels que la conductivité électronique et ionique des matériaux utilisés, la conductivité ionique de l'électrolyte ainsi que de la géométrie des différents constituants.
- Son efficacité coulombique (%) ou rendement, qui est le rapport entre la capacité spécifique de charge récupérable et la capacité mesurée à la décharge précédente. La différence entre la capacité de décharge et de charge apparaît généralement comme une perte de capacité, qui peut être irréversible ou réversible, selon le type de cellule, et qui peut avoir différentes origines :
 1. Déconnexion électrique de la matière active par endommagement mécanique ou formation d'une SEI (solid electrolyte interphase) épaisse isolante (irréversible)
 2. Piégeage du lithium (irréversible en pile complète, réversible en demi-pile)
 3. Augmentation de la polarisation (réversible en diminuant le régime de courant)
- Son régime de décharge exprimé en C/n désigne la valeur de courant appliquée de telle sorte à effectuer cette décharge en un temps donné, par exemple si une cellule est déchargée à un régime de C/10 c'est que la pleine capacité de la cellule est délivrée en 10 h.
- Sa cyclabilité est évaluée par le nombre de cycles où la capacité restituée reste au moins égale à 80% de la capacité initiale.
- Autodécharge, perte en capacité d'une cellule en fonction du temps lorsque celle-ci ne débite pas. Cette chute est liée à l'existence de réactions secondaires (chimiques) qui ont lieu au sein de la cellule (corrosion, dissolution des matériaux d'électrode, etc.)

1.3 Les constituants d'un accumulateur au Li-ion

Il existe trois principales classes de ces matériaux : matériaux d'insertion, de conversion et d'alliage défini par leur mécanisme de lithiation.

1.3.1 Les matériaux d'électrode positive

Dans une cellule électrochimique, l'électrode positive est l'électrode qui présente le potentiel le plus haut des deux électrodes. Les principaux matériaux d'insertion sont des oxydes métalliques à base de métaux de transition, qui peuvent se classer en trois familles, selon leur structure cristallographique : les oxydes lamellaires, les spinelles et les composés polyanioniques⁴. Le premier matériau d'insertion de type oxyde lamellaire, commercialisé en 1991 par Sony, était le LiCoO_2 (LCO)⁵. Le LiMn_2O_4 (LMO)^{8,9} de type spinelle a été découvert quelques années plus tard, suivi par le $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (NMC)¹⁰.

Le LiCoO_2 (LCO) domine toujours le marché des appareils électroniques portables. Il fonctionne à relativement haut potentiel (4,2 V vs. Li^+/Li) et peut fournir une capacité pratique de 150 mAh/g sur 100 cycles sans perte⁴. En revanche, cette capacité pratique représente à peu près 50% de la capacité théorique du matériau (274 mAh/g) en raison de l'instabilité structurale de l'état

totalemment délithié. Le coût élevé associé à la faible abondance de cet élément, la toxicité du cobalt, et l'instabilité thermique du LiCoO_2 sont à ce jour, un frein pour son utilisation pour les batteries des voitures électriques¹¹.

L'idée de substituer complètement le cobalt par un autre métal de transition moins cher et plus disponible tel que le Ni est survenue une décennie après, donnant ainsi naissance au matériau LiNiO_2 ^{12,13}. Ce dernier a la même structure cristalline que le LCO et possède une capacité théorique très proche (275 mAh/g)¹⁴. Cependant, ce matériau LNO présente aussi quelques inconvénients comme la migration des ions Ni^{2+} sur les sites Li^+ bloquant ainsi les voies de diffusion de Li^+ et présente une instabilité thermique supérieure à celle de LCO, car le Ni^{2+} se réduit plus facilement que Co^{2+} ¹⁵. En effet, malgré plus de 20 ans de recherche, le LNO pur n'a pas encore pu être commercialisé¹⁶.

Le matériau LiMnO_2 (LMO) a aussi la même structure que les deux matériaux précédemment cités. En revanche, il présente une meilleure stabilité sur une plage plus étendue de composition en lithium, en plus d'être moins cher et moins toxique que le cobalt. Son inconvénient majeur réside dans l'instabilité de sa structure qui passe progressivement d'une structure lamellaire vers une structure spinelle lors de la désinsertion du Li^+ . D'autre part, la dissolution des ions Mn^{2+} dans l'électrolyte cause une perte de matière active et une défaillance prématurée du système.

Une autre approche semble plus attractive pour stabiliser la structure du matériau. Cette approche consiste à substituer partiellement le cobalt par les deux métaux précités : Ni et Mn pour obtenir un oxyde complexe $\text{LiNi}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ avec $x+y+z=1$ (NMC) de structure lamellaire. La combinaison de ces trois éléments Co, Ni et Mn a considérablement amélioré la durée de vie et la sécurité des batteries. Le NMC111 était le premier matériau de cette famille à être commercialisé. Il offre une grande stabilité en cyclage, associée à une sécurité raisonnablement élevée et à une capacité spécifique modérée. Cependant, après avoir été bien établi pendant longtemps, il perd progressivement des parts du marché. La raison revient au fait que les composés NMC à plus forte teneur en Ni (NMC532, NMC622 et NMC811) présentent deux avantages majeurs : (i) une teneur en cobalt réduite et (ii) une capacité spécifique élevée qui peut aller jusqu'à 180 mAh/g . En revanche, l'augmentation de la proportion en Ni augmente l'instabilité thermique du matériau¹⁷.

D'autres recherches ont montré que la substitution du lithium dans les systèmes d'oxyde lamellaire NMC peut être bénéfique, ce qui conduit à des matériaux appelés Li-rich NMC qui combinent les avantages du Ni, Co et du Mn en présence du Li dans les couches de métaux de transition, en plus du Li présent dans l'espace inter-feuillet. Ce matériau atteint une capacité spécifique de 270 mAh/g . Toutefois, sa mise en œuvre dans des cellules Li-ion se heurte à une cinétique médiocre et à une forte baisse de tension lors du cyclage¹⁷. La Figure 1. 2 illustre l'évolution chronologique de la chimie des oxydes lamellaires LCO depuis 1990.

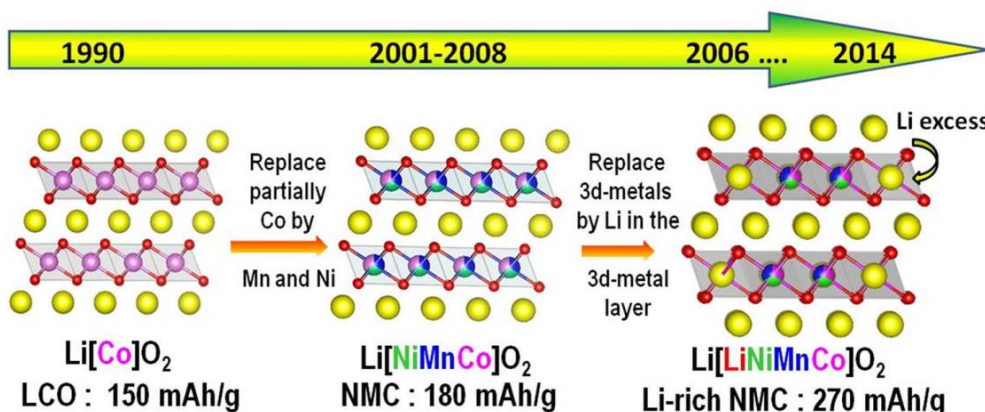


Figure 1. 2: Evolution chronologique de la chimie des oxydes lamellaires LiCoO_2 assurée par la substitution cationique au sein des couches métalliques¹⁷.

Des matériaux spinelles des électrodes positives, le LiMn_2O_4 (voir sa structure sur la Figure 1. 3) suscite particulièrement l'intérêt des chercheurs, car il a une structure plus stable que les oxydes lamellaires préalablement cités. Son prix bas (>10 \$/Kg) a permis sa commercialisation par Moli Energy. Cependant, sa capacité pratique reste faible (140 mAh/g). Un mélange avec $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ ou $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ a été proposé pour diminuer la dissolution du Mn et d'augmenter en conséquence la rétention de capacité du matériau LiMn_2O_4 ¹⁸.

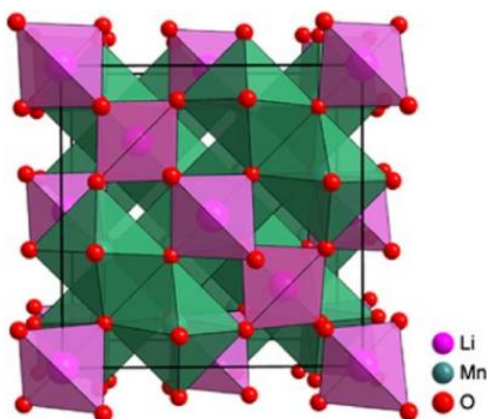


Figure 1. 3: Structure cristallographique du composé LiMn_2O_4 ¹⁹.

Les matériaux poly anioniques sont constitués de cations métalliques et d'anions polyatomiques, (phosphates, sulfates, etc). LiFePO_4 est un matériau polyanionique qui présente une excellente stabilité au cyclage grâce à sa structure relativement stable par rapport aux oxydes, en plus de son bas coût. En revanche, il présente une faible densité d'énergie associée à son potentiel de fonctionnement qui est inférieur aux NMC par exemple.

Il est peu commun d'employer des matériaux d'alliage en tant que matériau d'électrode positive. On peut citer le sélénium, qui se lithie à 2.5 V vs Li^+/Li , selon le mécanisme suivant : $\text{Li}^+ + \text{Se}(s) + 2e^- \rightarrow \text{Li}_2\text{Se}(s)$. Malgré sa capacité volumique élevée 3270 mAh/cm³, son prix et sa faible disponibilité à l'état

naturel en font un candidat moins étudié²⁰. En ce qui concerne les matériaux de conversion, citons FeF_2 . Ce composé présente une bonne conductivité électronique, une capacité de 418 mAh/g à 40°C, après 25 cycles et un potentiel de fonctionnement de 1.8V vs. Li^+/Li ²¹. D'autres matériaux comme AgCl et CuCl_2 ont été sélectionnés comme matériaux de conversion pour électrode positive. Ces derniers présentent aussi une capacité réversible intéressante de l'ordre de 466 mAh/g, après 20 cycles²². En revanche, ces matériaux de conversion présentent un potentiel de fonctionnement plus bas (2.85 et 3.07 V vs. Li^+/Li pour AgCl et CuCl_2 respectivement) par rapport aux matériaux d'insertion et une cyclabilité médiocre⁴.

1.3.2 Les électrolytes

Dans un accumulateur au Li-ion, l'électrolyte, au même titre que les électrodes, est un élément clé pour le bon fonctionnement de l'accumulateur. L'électrolyte est composé principalement d'un sel de lithium à base d'anions, soit organiques (Bis(trisfluorométhyl)sulfonyl)imid : TFSI, Bis(sfluorométhyl)sulfonyl)imid : FSI, trifluorométhylsulfonate : CF_3SO_3^-), soit minéraux (tétrafluoroborates: BF_4^- , perchlorates: ClO_4^- , hexafluorophosphates: PF_6^-). Typiquement, la teneur en sel permettant une conductivité optimale de l'électrolyte est de l'ordre de 1 mol/l²³. Ce sel est dissout dans un ou plusieurs solvants organiques (essentiellement des carbonates) qui doivent avoir, d'une part une faible viscosité pour faciliter la mobilité des ions lithium, et d'autre part une constante diélectrique élevée pour une bonne dissociation du sel de lithium. Il est connu que les carbonates cycliques ont une constante diélectrique élevée, mais ils sont très visqueux (voire solides) à température ambiante, contrairement aux carbonates linéaires, d'où la nécessité d'ajouter ces derniers, comme le diméthyle carbonate (DMC), ou l'éthyle méthyle carbonate (EMC) pour un meilleur compromis entre la viscosité et la constante diélectrique (Figure 1. 4). Entre autres, l'électrolyte doit être un bon conducteur ionique et un isolant électronique pour assurer le transport des ions lithium d'une électrode à une autre, d'un côté et limiter l'autodécharge de l'autre. Comme il doit aussi avoir une bonne stabilité électrochimique sur une large fenêtre de potentiel (0 à 4,5 V vs Li^+/Li) et une bonne stabilité thermique (-30 à 80°C). Enfin, il est nécessaire qu'il soit stable chimiquement, vis-à-vis des matériaux d'électrodes utilisés dans le dispositif²³.

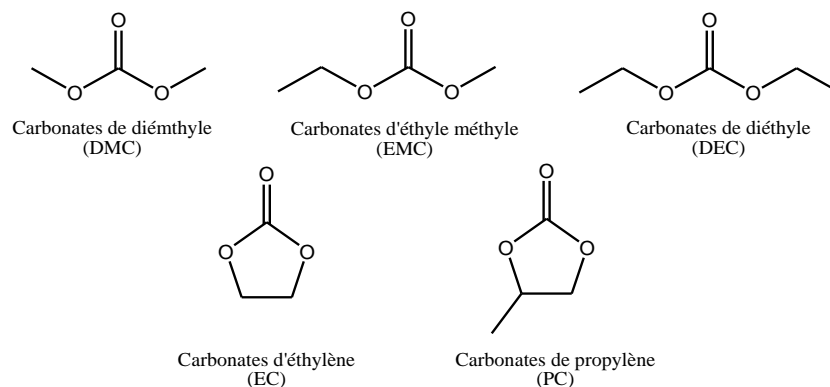


Figure 1. 4: Structures chimiques des principaux solvants carbonatés cycliques ou linéaires d'électrolytes des batteries Li-ion²⁴.

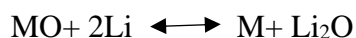
1.4.3 Les matériaux d'électrode négative

Les matériaux actifs d'électrodes négatives sont principalement classés en trois groupes, et cela, selon leurs mécanismes de fonctionnement :

- a) Matériaux d'intercalation, principalement le graphite et le titanate de lithium (LTO)
- b) Matériaux de conversion dit de 2^{ème} type
- c) Matériaux de conversion dit d'alliage

La technologie des batteries Li-ion a été tout d'abord déclenchée par le remplacement du lithium métal utilisé comme matériau actif d'électrode négative par un matériau d'intercalation, notamment par du graphite²⁵, qui a une capacité théorique gravimétrique de l'ordre de 372 mAh/g lorsque LiC₆ est formé. L'intercalation du lithium se déroule entre les plans de graphène qui a un potentiel légèrement supérieur à celui du couple Li⁺/Li (0.125 V Vs. Li⁺/Li), ce qui permet d'avoir des batteries avec une différence de potentiel élevée entre les deux électrodes et une densité d'énergie raisonnable. Cette intercalation de Li⁺ ne provoque pas de changement structural majeur au sein du matériaux, car elle s'accompagne d'une faible expansion volumique de l'ordre de 10%²⁶. Malgré les performances fiables et bien connues du graphite, ces électrodes possèdent quelques problématiques, particulièrement leur bas potentiel qui est propice d'une part à la réduction des composants de l'électrolyte, et d'autre part à la formation de lithium métallique, lorsque la cinétique d'intercalation du lithium dans le graphite est limitée. Face à ces problèmes, le titanate de lithium Li₄Ti₅O₁₂ (LTO) peut être une alternative, de par son potentiel de travail plus élevé que le graphite de l'ordre de 1.55 V Vs. Li⁺/Li, en plus d'avoir une très bonne stabilité en cyclage (bonne réversibilité de dé/lithiation) et une très faible expansion volumique (0.2% lors de la de/lithiation)^{27,28}. En revanche, la densité d'énergie est nettement plus faible en raison de sa faible capacité théorique 175 mAh/g et de son haut potentiel de travail²⁹.

En ce qui concerne les matériaux de conversion à base d'oxyde de métaux de transition (2^{ème} type), le mécanisme de réaction impliqué pendant la dé/lithiation est différent de celui de l'intercalation/désintercalation et de l'alliage/désalliage. Cette réaction de conversion implique la formation et la décomposition de Li₂O, ainsi que la réduction et l'oxydation de l'élément métallique suivant la réaction³⁰ :



(M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu)

Ces électrodes permettent d'atteindre des capacités spécifiques supérieures à celles du graphite. Par exemple, dans le cas de Cu₂O et CuO la capacité réversible est de l'ordre de 400 mAh/g après 70 cycles, à un régime 0.2 C³¹. Toutefois, ces matériaux de conversion souffrent d'une faible cyclabilité, d'une forte polarisation, et leur potentiel de fonctionnement est assez élevé (>1V vs. Li⁺/Li).

Les matériaux d'alliage comme leur nom l'indique sont les matériaux qui forment un alliage avec le lithium. Ces matériaux offrent généralement des capacités spécifiques les plus élevées que les deux types précédemment cités (matériaux d'intercalation et de conversion)³². Par ailleurs, la dé/lithiation de ces composés induit une expansion/contraction volumique très importante au cours du cyclage, avec une valeur de 255% et 130% par exemple pour Sn et Sb respectivement³³. Parmi les métaux et

metalloïdes existant dans cette catégorie (Ge, Sb, Sn, Mg et Zn), le silicium est considéré l'un des plus prometteur pour plusieurs raisons : 1) sa non-toxicité et son abondance ; 2) sa grande capacité gravimétrique (3579 mAh/g) et volumétrique (2194 mAh/cm³) à température ambiante pour la phase Li₁₅Si₄ et 3) son potentiel moyen d'environ 0.4 V Vs. Li⁺/Li. Par contre, son expansion volumique ~270% entrave sa commercialisation pour des raisons que nous détaillerons ci-dessous.

2. Le silicium, matériau actif d'électrode négative des batteries Li-ion : Atout et limitation

2.1 Atout du matériau silicium

En plus de présenter une capacité très intéressante, appréciable pour les systèmes nécessitant une forte densité d'énergie, le silicium est le deuxième élément le plus abondant sur la surface de notre planète, après l'oxygène. Le silicium purifié a une conductivité électrique relativement faible à température ambiante ($< 10^{-3} \text{ S cm}^{-1}$)³⁴. En revanche, il a été démontré qu'un film de silicium amorphe lithié voit sa conductivité électronique très fortement augmentée (jusqu'à $10-40 \text{ S cm}^{-1}$)³⁵. Il a été largement utilisé dans les cellules solaires et dans les cartes électroniques à semi-conducteurs et dans la plupart des ordinateurs et des téléphones. Sur la base de la structure cristalline, le silicium peut être classé en deux catégories : le silicium amorphe (a-Si) et le silicium cristallin (silicium monocristallin et polycristallin). Le silicium est produit par réduction carbothermique dans des fours à arcs électriques. Il se trouve dans la nature sous forme de quartz mais aussi sous forme de silicates, donc afin de l'extraire de son oxyde, cette réaction fait intervenir un agent réducteur comme le carbone nécessitant ainsi une haute température³⁶.

L'intérêt porté pour le silicium comme électrode négative dans des accumulateurs au Li-ion n'est pas récent. Depuis les années 2000, des chercheurs académiques^{37,38} et industriels³⁹ essayent de comprendre le fonctionnement de ce matériau et de résoudre les problématiques liées à son utilisation. Du fait que la lithiation du silicium engendre de profonds changements structuraux, il est primordial de rappeler la structure cristalline initiale du silicium. Sa structure cristallographique est de type diamant. Chaque atome de silicium est au centre d'un tétraèdre Si (Si)₄ avec des distances interatomiques Si-Si de 2.35 Å. Après lithiation (formation de la phase Li₁₅Si₄), l'atome de Si va avoir que des atomes de Li comme proches voisins avec des distances interatomiques Si-Li entre 2.6- 2,8 Å (voir Figure 1. 5).

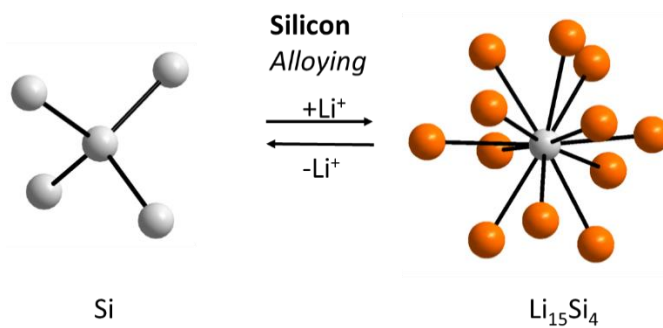


Figure 1. 5: Structure du silicium et de la phase $Li_{15}Si_4$.

Les premières études électrochimiques sur les systèmes Li-Si à haute température (400°C) ont été initiées en 1976, par Lai et *al.*⁴⁰, qui avait observé plusieurs plateaux de potentiel lors du cyclage. Chaque plateau correspond à un processus biphasique et la marche entre chaque plateau correspond à une phase cristalline Li/Si. Dans le diagramme de phases Li/Si donné dans la Figure 1. 6⁴¹, Okamoto a défini cinq phases thermodynamiquement stables $Li_{12}Si_7$, Li_7Si_3 , $Li_{13}Si_4$ et $Li_{22}Si_{15}$ et une phase LiSi définie par Stern et *al.*⁴².

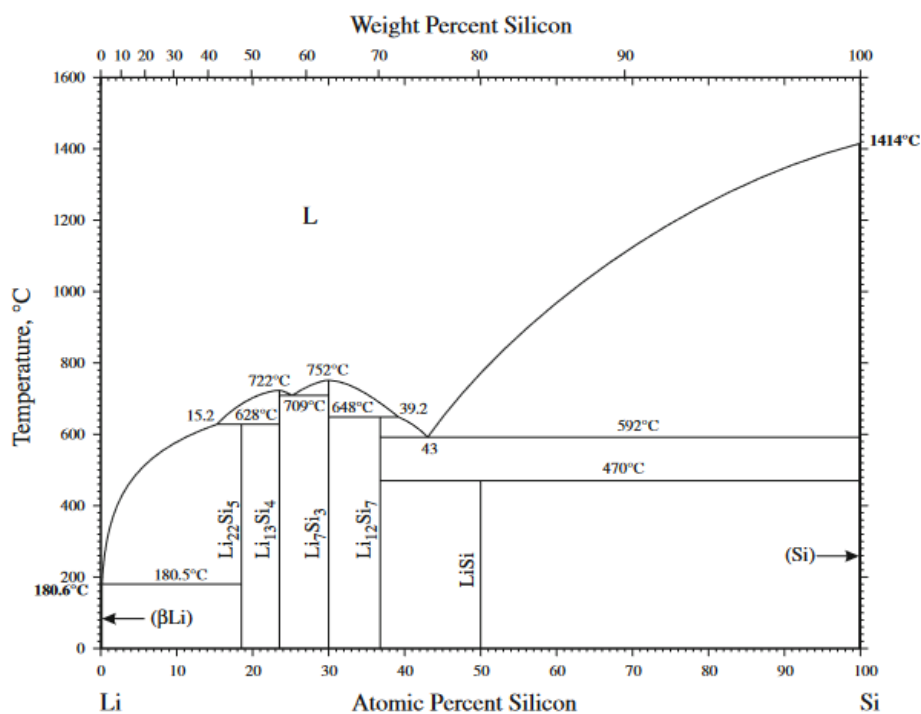


Figure 1. 6: Diagramme de phases Li/Si⁴¹.

En revanche, à température ambiante, le profil de décharge du silicium cristallin ne présente qu'un seul plateau à 0.1 V Vs. Li^+/Li , comme montré dans la Figure 1. 7. Il est associé à un processus biphasique résultant de la transformation du silicium cristallin en un silicium amorphe lithié⁴³.

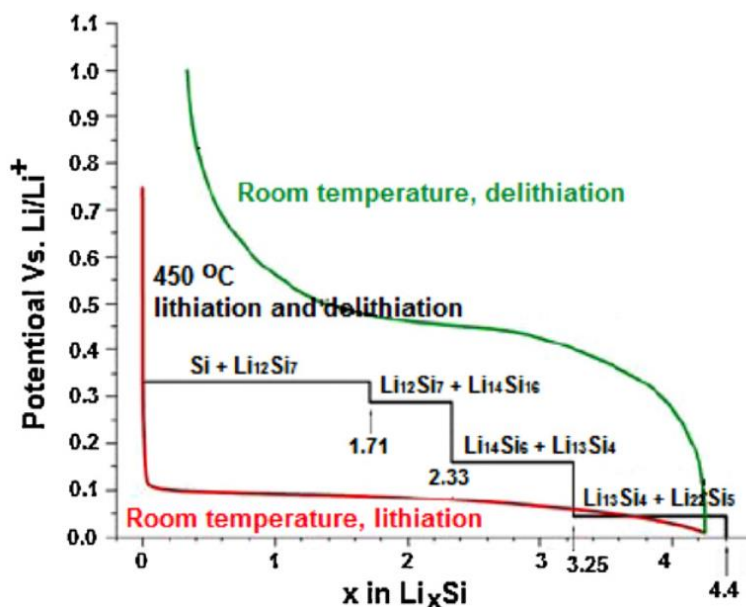


Figure 1. 7: Courbe de lithiation/délithiation du silicium cristallin (1^{er} cycle) à température ambiante (courbe en rouge et verte) et à 450°C (courbe noire)⁴³.

En 2004, Obrovac et Christensen sont parvenus à démontrer par diffraction de rayons X la formation de la phase cristalline Li₁₅Si₄ en fin de lithiation du silicium cristallin et ce lorsque le potentiel atteint 50 mV vs. Li⁺/Li³⁸. Quelques années plus tard, ce même auteur donne des explications plus complètes sur les mécanismes de lithiation/délithiation du silicium cristallin sur les quatre premiers cycles. En revanche la formation de cette phase cristalline engendre plus de contraintes sur les particules de silicium que lors de la formation de la phase amorphe, comme a pu être démontré dans plusieurs modèles théoriques et dans des études expérimentales, ce qui accentue sa fracturation (voir plus loin les mécanismes de défaillance des électrodes à base de silicium)⁴⁴. L'évolution du potentiel en fonction de la capacité est présentée dans la Figure 1. 8, montrant un plateau à 170 mV (I) qui correspond à la lithiation du silicium cristallin et formation de l'alliage amorphe a-Li_xSi dans une réaction biphasée. Si aucune limite de potentiel n'est imposée, la phase cristalline c-Li₁₅Si₄ apparaît autour de 50 mV (II et VI). La lithiation du silicium devenue amorphe, au deuxième cycle (IV) est caractérisée par deux plateaux en pente, qui correspondent à la lithiation du Si, avec Si comme proche voisin (Li-Si). La seconde pente correspond à la lithiation du silicium où le lithium n'a pas de silicium comme proche voisin (Li-Li).

Concernant la délithiation, les auteurs observent clairement que ce mécanisme est fortement corrélé à la lithiation précédente, à savoir à la formation ou non de la phase cristalline cr-Li₁₅Si₄. Si cette dernière est formée (II et VI), la délithiation se déroule selon le mécanisme biphasé (III et VII) caractérisé par un long plateau à 0.45 V Vs. Li⁺/Li, où le silicium amorphe est formé. Si la phase cristalline Li₁₅Si₄ ne s'est pas formée, la phase amorphe a-Li_xSi se délithie progressivement suivant un mécanisme type solution solide caractérisé par deux pseudo-plateaux à 0.3 et 0.5 V vs. Li⁺/Li qui correspondent à la délithiation du Li-Li et celle de Li-Si, respectivement⁴⁵.

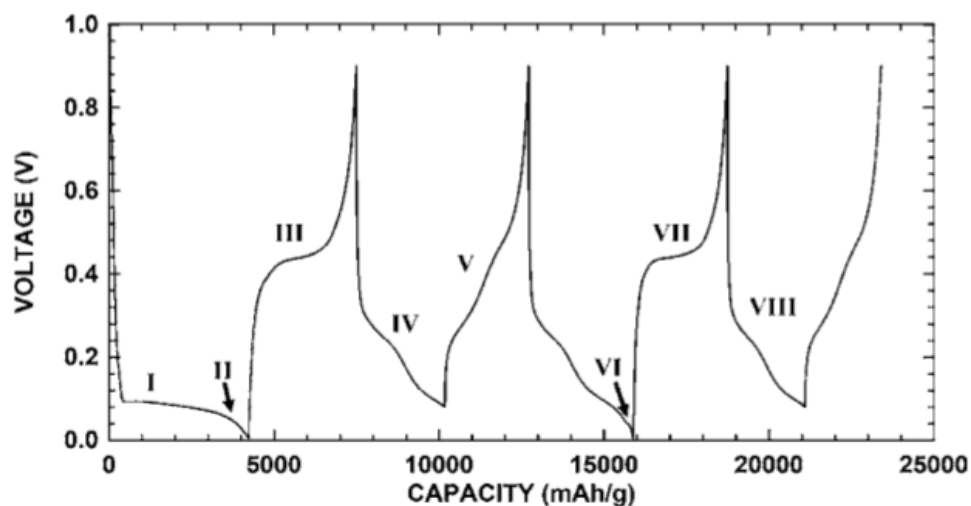


Figure 1. 8: Courbe de cyclage d'une électrode de silicium cristallin illustrant les processus décrits par Obrovac (voir le texte correspondant)⁴⁵.

D'autres études se sont intéressées à la caractérisation des mécanismes de dé/lithiation du silicium à l'échelle de la particule en utilisant par exemple, la microscopie électronique à transmission (MET) *in situ*. Ces expériences ont tout d'abord confirmé la présence du mécanisme biphasé $c\text{-Si}/a\text{-Li}_x\text{Si}$ lors de la première lithiation, qu'il soit sur du silicium sous forme de nanofils, de billes ou bien de films minces^{46,47,48,49}. Le mécanisme de la formation d'une structure cœur-coquille a été aussi mis en évidence, avec un cœur en $c\text{-Si}$ et une coquille en $a\text{-Li}_x\text{Si}$. La phase amorphe $a\text{-Li}_x\text{Si}$ progresse vers le cœur cristallin le long d'une interface de l'ordre de ~ 1 nm comme illustré dans la Figure 1. 9⁵⁰. Ce mécanisme de lithiation en cœur-coquille est aussi observé dans le cas du silicium amorphe⁵¹.

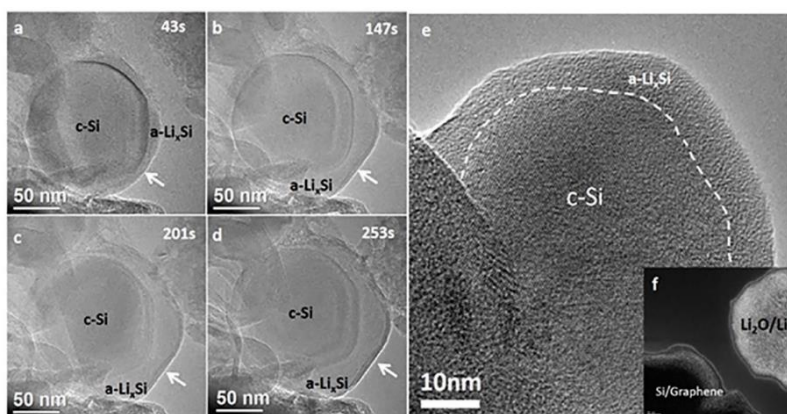


Figure 1. 9: Images de la première lithiation par MET *in situ* d'une nanoparticule de Si cristallin à différents temps (a)43s, (b)147s, (c)201s et (d)253s⁵⁰.

L'anisotropie de la première lithiation a pu être démontrée grâce aux analyses MET et MEB réalisées sur des nanofils de silicium d'orientations cristallines différentes^{52,53}. D'après ces études, il est cinétiquement favorable que les ions lithium pénètrent et cassent le réseau cristallin de silicium selon la direction orientée $\langle 110 \rangle$. Ces observations expérimentales ont été confirmées par Chan *et al.*⁵⁴ en

2012, par calcul DFT (Density Functional Theory) montrant que la lithiation d'une surface orientée $\langle 110 \rangle$ serait thermodynamiquement plus favorable qu'une surface orientée $\langle 111 \rangle$ ou bien $\langle 100 \rangle$. Cette anisotropie peut être prise en compte pour concevoir des structures performantes d'électrodes négatives de silicium dans lesquelles l'expansion volumique est mieux contrôlée⁵⁵.

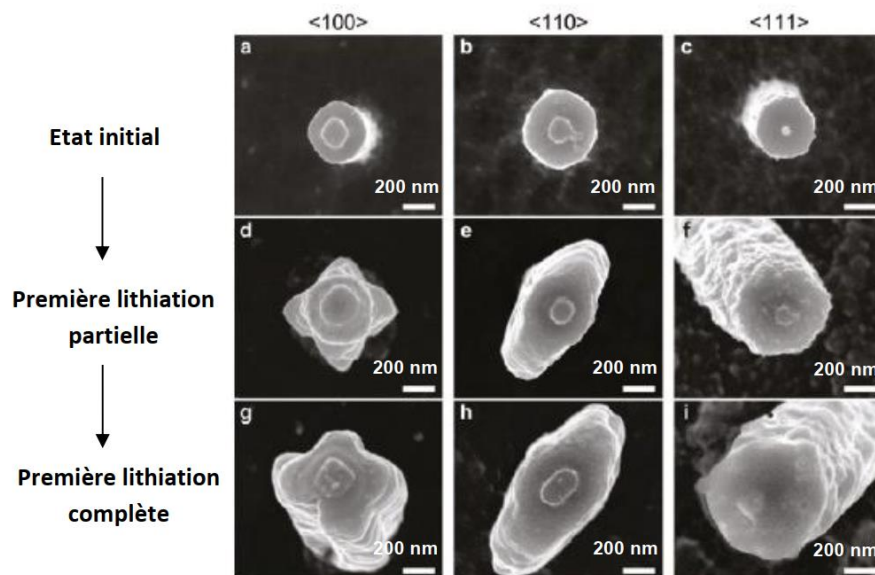


Figure 1. 10: Images MEB obtenues durant la première lithiation des nanofils de silicium pour plusieurs orientations cristallines $\langle 100 \rangle$, $\langle 110 \rangle$ et $\langle 111 \rangle$ ⁵⁵.

2.2 Mécanismes de dégradation de l'électrode au silicium

Les problèmes illustrés dans la Figure 1. 11 sont les conséquences de l'expansion volumique, allant jusqu'à 280% du volume initial que connaît le silicium. Cette expansion est le résultat de la formation d'un alliage de Li_xSi lors des réactions de lithiation du silicium. La dégradation des électrodes au silicium peut être résumée en trois processus qui peuvent se dérouler simultanément : a) pulvérisation des particules, b) désintégration de l'électrode et c) instabilité de la couche protectrice de la SEI qui nécessite sa reformation à chaque cycle⁵⁶.

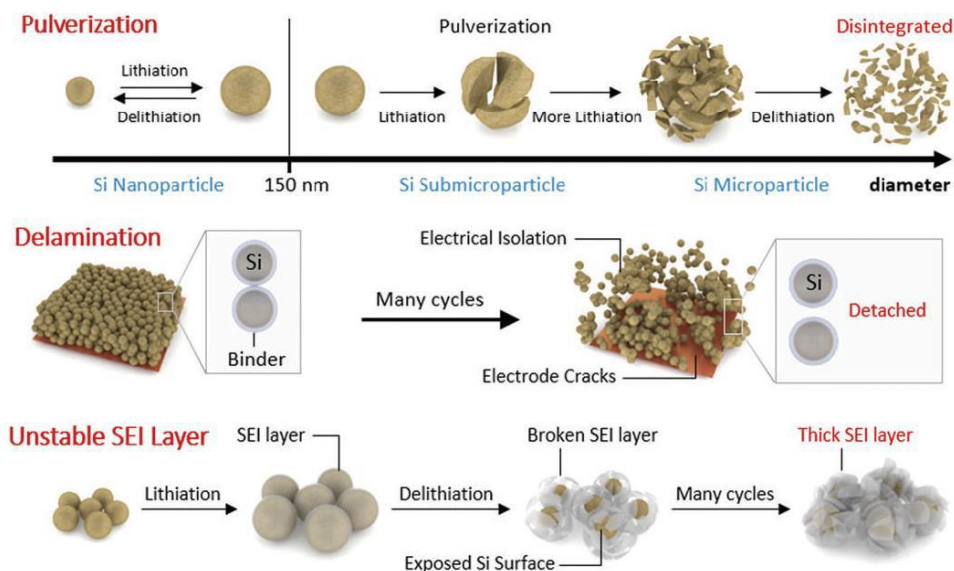


Figure 1. 11: Mécanisme de dégradations des électrodes au silicium⁵⁶.

2.2.1 Pulvérisation des particules du silicium

Le mécanisme de la formation d'une structure dite cœur-coquille, abordé précédemment, a mis en évidence l'existence du front de phase α -Si / α -Li_ySi, où la phase amorphe α -Li_ySi progresse vers le cœur cristallin le long d'une interface. Ce mécanisme est à l'origine de contraintes importantes qui finissent par engendrer des fractures. L'apparition de ces fissures dépend fortement de la taille des particules et de la cristallinité du matériau. Il s'est avéré que les fissures apparaissent sur les nanoparticules supérieures à 150 nm et 850 nm pour le Si cristallin et amorphe respectivement^{53,57}. Des études MET ont permis de suivre *in situ* la propagation de la fissuration d'une nanoparticule de silicium (voir Figure 1. 12)⁵⁷.

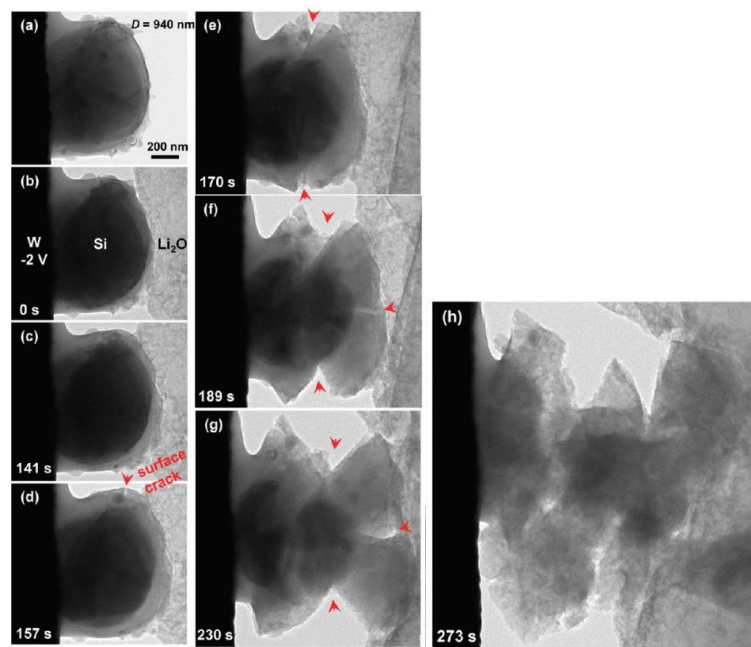


Figure 1. 12: Images TEM du suivi de la fissuration d'une nanoparticule du silicium au cours de la lithiation⁵⁷

2.2.2 Délamination et fissuration de l'électrode

Comme le matériau Si subit ces expansions/contractions de volume d'une manière continue durant les différents cycles de lithiation et de délithiation, l'électrode se fissure d'une part, et se délamine du collecteur de courant d'autre part. Ces deux phénomènes engendrent une diminution de la quantité de matière active connectée au collecteur de courant et donc une diminution de la capacité. Au cours de ces deux dernières décennies, différentes structurations de collecteurs de courant ainsi que des traitements spécifiques pour améliorer le contact entre le collecteur de courant et l'électrode ont vu le jour⁵⁸. Par exemple, une étude de notre groupe a montré que l'utilisation d'un collecteur de courant avec une surface texturée par un procédé électrochimique confère une meilleure adhésion de l'électrode sur le collecteur, donc une moindre déconnection électrique, et par conséquent une moindre perte de capacité⁵⁹. Notre groupe, et d'autres, ont également montré que la sélection du liant et un traitement post-fabrication de l'électrode (maturation) jouent sur le phénomène de fissuration.

2.2.3 Couche SEI instable

La SEI (solid electrolyte interphase) est une interface dynamique, dont la nature, composition et densité changent en fonction de l'électrolyte (solvant et sel) et aussi du matériau d'électrode. Elle résulte de la réduction à bas potentiel des composants de l'électrolyte au contact du matériau d'électrode avec transfert d'électrons à cette interface. Lors de la première lithiation/délithiation, l'électrolyte réagit avec la surface du silicium pour former cette couche de passivation (SEI). Cette couche est isolante aux électrons mais elle conduit les ions lithium. En raison de l'expansion volumique ainsi que la pulvérisation du silicium, la couche de SEI formée sur le silicium se fissure également laissant

apparaître d'autres surfaces nues. Par conséquent, l'électrolyte sera dégradé cycle après cycle sur les nouvelles interfaces Si/électrolyte. Ce qui engendre une couche de plus en plus épaisse, et résistive qui entrave la diffusion des ions lithium⁶⁰.

2.2.4 Nanoporosification

Wetjen et al⁶¹ ont observé qu'il existe une autre évolution des particules de silicium que la fissuration. En effet, initialement denses, elles se transforment progressivement en une structure nanoporeuse comme montré sur Figure 1. 13, ce qui ressemble à ce qui a été observé sur les particules d'étain⁶². Depuis, d'autres groupes ont confirmé ce phénomène^{63,64}. L'augmentation de la surface développée par les particules de silicium est aussi à l'origine d'une augmentation irréversible de l'épaisseur de l'électrode, et d'une augmentation de la dégradation de l'électrolyte. Ce qui résulte en une augmentation de la polarisation de l'électrode et une diminution de la capacité.

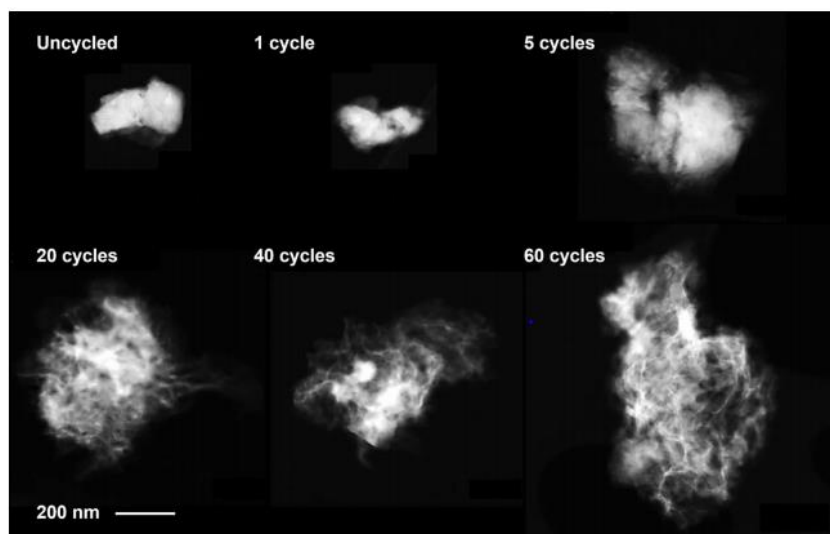


Figure 1. 13: Images par microscopie électronique à transmission et à balayage des particules de silicium provenant d'une électrode non cyclée et après cyclage⁶⁵.

2.3 Formation de la SEI sur les électrodes au silicium

Dans le cas du graphite, la SEI qui se forme lors des premiers cycles est stable et agit ainsi par la suite comme une couche de passivation qui prévient la réduction de l'électrolyte lors des cycles suivants. Le problème rencontré avec le silicium est que cette SEI n'est pas stable, au moins du point de vue mécanique. En effet, elle ne peut suivre les variations de volume du silicium et donc se fissure ou se décolle de la surface de la matière active, qui se retrouve alors comme au premier cycle en contact avec l'électrolyte, qui se réduit à nouveau, etc⁶⁰.

Les techniques utilisées pour caractériser cette SEI sont la spectroscopie d'impédance électrochimique, les spectroscopies de photoélectrons X (XPS) et de résonance magnétique nucléaire (RMN). Afin d'améliorer les performances électrochimiques des électrodes, en général et celles à base de Si en

particulier, il est primordial de former une SEI qui soit stable à l'interface entre le Si et l'électrolyte. Car elle influence d'une manière très importante les caractéristiques d'autodécharge et la perte de capacité au cyclage de l'électrode au Si. Par conséquent, une connaissance pointue des différents mécanismes de formation et de l'évolution de la SEI est très importante dans l'étude des performances électrochimique du silicium. La composition chimique ainsi que le mécanisme de formation de la SEI ont été beaucoup étudiés dans la littérature. Cependant la couche de la SEI formée sur l'électrode au Si est très complexe à étudier à cause de son hétérogénéité. Il s'avère qu'elle est composée principalement de deux couches ; d'une part, une couche intérieure formée majoritairement de matières inorganiques telles que Li_2O et LiF . D'autre part, une couche externe proche de l'interface de l'électrolyte qui contient principalement de la matière organique comme les dicarbonates d'éthylène de lithium (LEDC) et des composés de type ROLi (R dépend du solvant)⁶⁶. Ces couches précédemment citées sont des produits de dégradation du solvant et du sel d'électrolyte. Par exemple, Michan et al.⁶⁷ ont étudié la décomposition du carbonate d'éthylène (EC) et du diméthyle carbonate (DMC) indépendamment, sur des électrodes composites à base de nanoparticules de Si/carboxymethylcellulose(CMC)/C à un ratio massique 1/1/1. Ils ont constaté par RMN du ^{19}F , ^7Li et ^{13}C , que les produits de décomposition les plus abondants du EC sont les oxydes de polyéthylène ($-\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O}^-$) et d'autres produits tels que le carbonate d'éthylène de lithium ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li}$). En revanche, les produits de décomposition du DMC sont des carbonates de méthyl de lithium ($\text{CH}_3\text{OCO}_2\text{Li}$ ou LMC), LiF et Li_2CO_3 .

En parallèle, une autre étude combinant XPS et spectroscopie IR, a montré que la composition de la SEI dépend aussi du sel de Lithium utilisé. Cette étude a été menée sur des électrodes composites au Si (Si/C/CMC: acide polyacrylique (PAA) 50/25/12.5:12.5), cyclées avec des électrolytes contenant différents sels. Avec les sels comme le LiPF_6 , LiTFSI et LiClO_4 , la composition de la SEI est dominée par le LEDC et le Li_2CO_3 . En revanche, avec LiBF_4 la SEI est dominée par le LiF et les borates⁶⁸. Yoon et al.⁶⁹ ont pu définir les épaisseurs de la SEI sur un film de silicium (épaisseur de l'ordre de 60 μm), grâce à la microscopie de force atomique. Dans les deux électrolytes utilisés (1,2 M LiPF_6 dans le EC/PC), l'épaisseur de la SEI est de 17 et ~ 10 nm pour EC et PC respectivement.

Hormis l'altération des propriétés mécaniques de l'électrode au Si observée lors de la lithiation, une autre cause de la perte de capacité au cyclage des électrodes au Si est la dégradation continue de l'électrolyte comme évoqué plus haut. Cette dégradation résulte en la formation d'une grande quantité de produits de dégradation de l'électrolyte qui remplit au fur et à mesure la porosité de l'électrode et inhibe la diffusion du lithium à travers l'électrode composite^{70,71}. Par conséquent, des études *in situ* jouent un rôle très important dans la compréhension des mécanismes d'évolution de cette couche. Ces dernières se développent, mais elles sont encore rares car elles sont très compliquées à mettre en œuvre, coûteuses et sont conduites sur des systèmes modèles éloignés des électrodes composites utilisables pratiquement.

Nous ne pouvons parler de l'électrode au Si sans évoquer la couche native d'oxyde de Si à la surface de cette électrode (SiO_2)⁷², car c'est cette dernière qui est au contact direct avec l'électrolyte. Philippe et al.⁷³ ont montré que, pendant le processus de la lithiation d'une électrode composite Si/C/CMC dans LiPF_6 (EC/DEC 2/1), la couche de SiO_2 change progressivement pour devenir Li_2O et Li_xSiO_y (très probablement Li_4SiO_4). Une autre étude de ce même groupe montre qu'après 100 cycles, le Li_xSiO_y est toujours présent comme au premier cycle et que le Li_2O disparaît après la délithiation⁷⁴. Dans le même axe d'étude, Cao et al.⁷⁵ montre que la SEI inorganique se compose de deux parties : 1) une SEI inférieure (la plus au contact du silicium) qui contient principalement du Li_xSiO_y et qui se forme à $\sim 0,7$

V, remplaçant ainsi la couche de SiO₂. 2) Une SEI supérieure (contenant principalement du LiF) qui se forme à l'interface SEI (inférieure) / électrolyte à ~0,6 V (voir Figure 1. 14). Bien que le LiPF₆ puisse être réduit pour produire du LiF à un potentiel supérieur à 1,0 V, le SiO₂ électriquement isolant empêcherait ceci. Ainsi la SEI inférieure apparaît d'abord, puis la SEI supérieure en deuxième lieu.

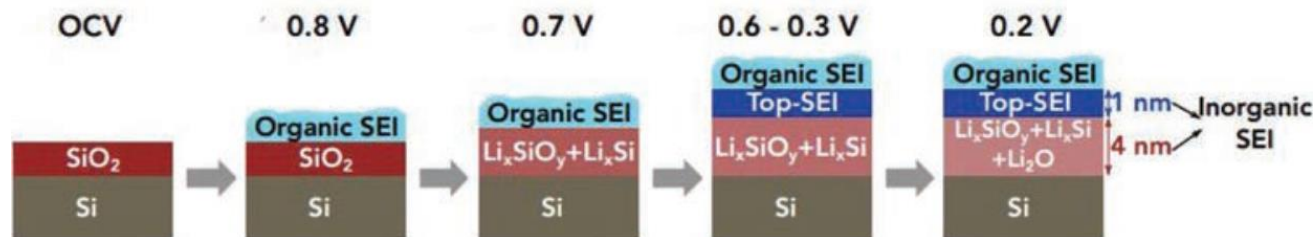


Figure 1. 14: Schéma du mécanisme de croissance de la SEI en fonction du potentiel, sur la film SiO₂ au cours du premier cycle de lithiation de l'électrolyte LiPF₆ dans (EC/DMC 1/1)⁷⁵.

Dans le précédent paragraphe, les constituants chimiques et les mécanismes de formation de la SEI selon le solvant d'électrolyte et le sel de Li utilisés ont été décrits. Nous pouvons conclure que cette SEI peut avoir différentes compositions chimiques, donc différentes propriétés mécaniques, électriques, et électrochimiques. La couche organique externe est généralement considérée comme souple, elle présente une résistance électrique élevée, tandis que la couche interne inorganique est dure et dense, permettant un transport rapide de Li⁺ ⁷⁶. Ces différentes propriétés mécaniques de la SEI mèneront également à des tenues en cyclage différentes. Lors du cyclage d'une électrode au Si avec des sels tels que LiPF₆, LiTFSI et LiClO₄, Yoon et *al.*⁶⁹ ont observé une bonne rétention de capacité et une bonne efficacité coulombique avec une faible impédance, sur les films de silicium. En revanche, dans les mêmes conditions de cyclage, avec le sel LiBF₄, la rétention de capacité et l'efficacité coulombique sont médiocres et présentent une impédance élevée. Toutes ces études suggèrent qu'une bonne connaissance des relations entre la composition de l'électrolyte, la composition et les propriétés de la SEI, est essentielle pour aboutir à des performances électrochimiques améliorées.

2.4 Les stratégies développées pour réduire la dégradation des électrodes au silicium

Dans le but d'atténuer les processus de dégradation des électrodes au silicium cités dans les paragraphes précédents, les différentes solutions proposées sont

- l'amélioration de la matière active via : le contrôle de la taille et de la morphologie du silicium, la réalisation d'un revêtement sur la surface du silicium, ou la préparation de silicium composite.
- l'optimisation de la SEI à travers l'optimisation de l'électrolyte.
- l'optimisation des constituants de la formulation : liant et additif conducteur *Figure 1. 15*

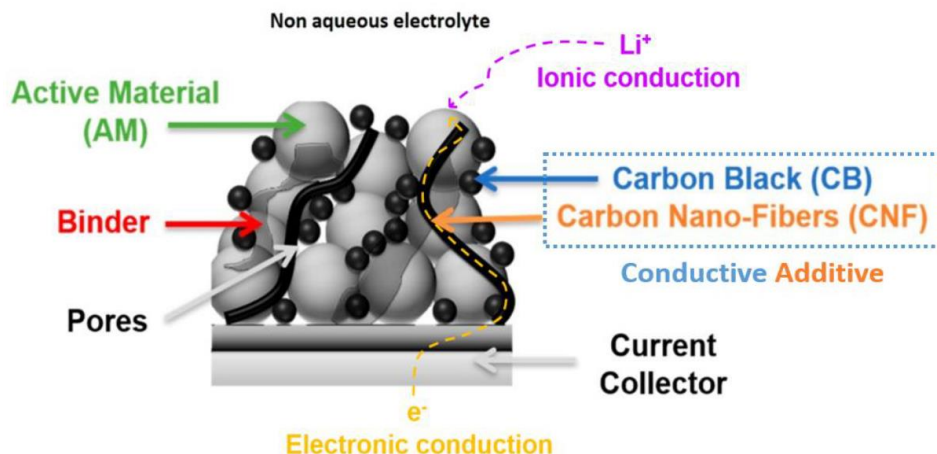


Figure 1. 15: Constituants d'une électrode composite au silicium⁷⁷.

Plusieurs études seront présentées dans ce qui suit, en revanche ces dernières restent impossibles à comparer en termes de performances électrochimiques. Ceci est principalement dû au fait que plusieurs facteurs peuvent intervenir comme : le type de Si, grammage, l'électrolyte et le régime de cyclage, etc.

2.4.1 Le contrôle de la taille et de la morphologie du silicium

Le coefficient de diffusion du Li dans le Si est beaucoup plus faible ($10^{-13} \sim 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$) que dans le graphite ($10^{-8.5} \sim 10^{-7.7} \text{ cm}^2/\text{s}$)⁷⁸. La modification de la morphologie du silicium s'avère être efficace pour minimiser sa dégradation et améliorer la diffusion du lithium dans le silicium. Plusieurs architectures de Si de taille nanométrique ont été étudiées au cours de ces dernières années. La Figure 1. 16 représente ces différentes structures et leurs formes lithiées, les nanoparticules (0D), les nanofils, les nanotubes et les nanofibres qui sont des objets 1D, les couches minces (2D) et les structures poreuses (3D), avec les changements ayant lieu lors de leurs lithiation. Le fait d'avoir une structure poreuse au départ minimise la variation de volume car le silicium a ainsi de l'espace pour pouvoir gonfler avec plus d'aisance lors de sa lithiation³⁴.

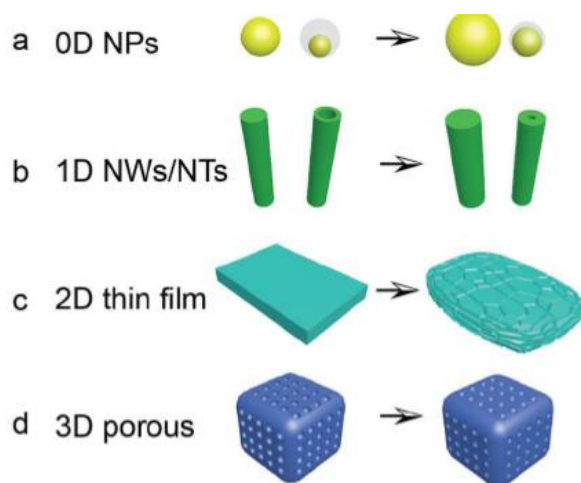


Figure 1. 16: Illustration schématique des changements structuraux lors de la lithiation de (a) une nanoparticule (0D) de silicium, (b) un nanofil (1D), (c) un film mince (2D) et (d) une structure poreuse (3D)³⁴.

Structure 0D : L'utilisation des particules nanométriques (0D) accroît la résistance à la fracturation lors des cycles de dé/lithiation comparativement à des particules micrométriques. La taille critique est d'environ 150 nm pour le silicium cristallin et 870 nm pour le silicium amorphe⁵⁷. Cependant, ce silicium nanométrique expose plus de surface nue, donc il consomme plus d'électrolyte pour la formation de la première SEI que dans le cas du silicium micrométrique. En parallèle, en l'absence de fissuration dans ce silicium nanométrique, il y aura moins de nouvelles surfaces qui nécessitent la formation d'une SEI supplémentaire. Ces nanoparticules de silicium sont préparées par différents procédés : plasma⁷⁹, CVD (dépôt chimique en phase vapeur), broyage mécanique et aussi par réduction de SiO₂ nanométrique. À ce jour, la morphologie 0D synthétisée par broyage mécanique et par pyrolyse sont celles préconisées pour la production à grande échelle, car elles sont peu coûteuses et moins complexes que les procédés plasma et CVD.

Structure 1D : Un autre type de nanostructure a suscité un grand intérêt des chercheurs⁸⁰, il s'agit des nanofils de silicium. Ceux-ci ont généralement un bon contact électrique avec le collecteur de courant qui a servi de support pour les faire croître⁸¹. Dans cette catégorie nous trouvons aussi d'autres structures comme les nanofibres⁸² ou les nanotubes qui contrairement aux nanofils présentent un cœur creux. Une étude a montré que cette structure se maintient au cours du cyclage (voir Figure 1. 17) avec une très bonne rétention de capacité qui a été mesurée à 3247 mAh/g après 200 cycles pour des régimes de cyclage très rapide (5C correspondant à 15 A/g)⁸³. Le vide à l'intérieur du tube accommode partiellement l'expansion volumique du silicium lors de la lithiation. En revanche, ces structures présentent un inconvénient majeur, qui est leur faible capacité surfacique (0.15 mAh/cm²), comparativement au graphite (6 mAh/cm²).

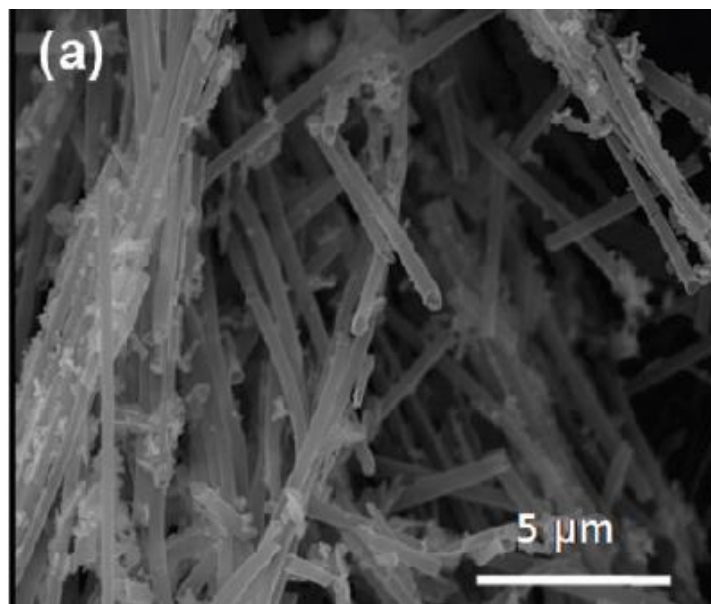


Figure 1. 17: Image MEB des nanotubes de silicium après 200 cycles⁸³.

Structure 2D : les films minces de silicium ont l'avantage d'avoir des épaisseurs très faibles, ce qui permet une diffusion plus facile des ions lithium et de minimiser la pulvérisation de l'électrode. Une

étude a montré que les performances électrochimiques de ces films sont directement liées à l'épaisseur. Par exemple, pour une épaisseur de 50 nm, une capacité de 3000 mAh/g a été observée pendant 100 cycles. En revanche, cette capacité diminue à 1800 mAh/g en augmentant l'épaisseur à 300 nm (0.07 mg/cm^2)⁸⁴. Cette même équipe a réussi en 2006 à maintenir la capacité à 2000 mAh/g après 50 cycles pour un film de $3.6 \mu\text{m}$ d'épaisseur (0.8 mg/cm^2)⁸⁵, grâce à la texturation du collecteur de cuivre. Il faut tout de même noter que ces films minces ont une faible masse de matériau actif, ce qui limite leur utilisation à des micro-batteries. Par contre, cette structure simplifiée permet de mieux étudier la formation de la SEI.

Structure 3D : la synthèse de silicium nanoporeux ou microporeux a été aussi l'une des approches intéressantes pour accommoder l'expansion volumique, grâce à la présence de porosités intrinsèques dans le silicium. Ces structures poreuses permettent aussi des chemins de diffusion du lithium plus courts étant donné que le silicium est plus exposé à l'électrolyte dans les trois dimensions^{86,87}. Un exemple de silicium macroporeux, combiné à un polymère (PAN, polyacrylonitrile) pyrolysé, s'avère posséder une bonne capacité (de l'ordre de 1000 mA/g après 600 cycles)⁸⁸. De même, le Si nanoporeux produit par attaque chimique (3:1 HF:Et-OH) d'un film de Si s'avère être un matériau prometteur d'électrode négative avec une rétention de capacité qui est passée de 1000 mAh/g à 2570 mA/g après 200 cycles⁸⁹. Toutefois, la présence de ces pores diminue la densité d'énergie volumique de l'électrode.

Notons que dans toutes les études citées ici, le grammage des électrodes n'est pas donné, ce qui rend difficile l'appréciation des performances de ces matériaux du point de vue de leur application pratique.

2.4.2 Revêtement sur la surface du silicium

L'une des stratégies développées ces dernières décennies pour minimiser l'impact lié à l'instabilité de la SEI, est la réalisation de revêtements à la surface du silicium. Ces revêtements peuvent avoir différentes compositions chimiques : organique, inorganique ou encore hybride organique-inorganique. Il faut tout de même noter que ces revêtements doivent être perméables aux ions lithium. Ici, nous allons détailler les deux premiers types de revêtements et plus loin, le troisième type (hybride) sera exposé dans le chapitre Si-MOF (metal organic framework), qui comporte nos résultats sur la modification de la surface du silicium avec un revêtement MOF

Revêtement à base de carbone

Le carbone, en plus d'avoir une bonne conductivité électronique favorable au maintien de la percolation électronique dans l'électrode, il possède aussi une bonne résistance mécanique, qui pourrait lui permettre de s'accommoder de l'expansion volumique du silicium. Les structures *core-shell* (cœur de silicium revêtu d'une coquille de carbone) et *yolk-shell* (cœur de silicium incorporé dans une coquille de carbone de plus grande dimension, Figure 1. 18) sont les formes les plus connues des revêtements de carbone sur les nanoparticules de Si. D'une part, la couche de carbone protectrice minimise le contact direct Si/électrolyte. D'autre part, le vide présent dans la structure de la coquille (Si@vide@C) dans le cas d'une structure *yolk-shell* permet d'accommoder le changement de volume pendant la lithiation/délithiation. Cela explique l'intérêt que portent plusieurs équipes de recherche au développement de ce type de revêtement^{90,91}. Sur la Figure 1. 18, le composite Si@vide@C montre une très bonne rétention de capacité (de l'ordre de 1500 mAh/g) après 800 cycles à 1C ⁹². Les méthodes

de fabrication de ces matériaux Si/C sont : le broyage mécanique⁹³, la pyrolyse, les dépôts thermiques⁹⁴ ou chimiques en phase vapeur⁹⁵ (TVD et CVD respectivement), ou la combinaison du broyage avec une des trois autres méthodes^{96,97}.

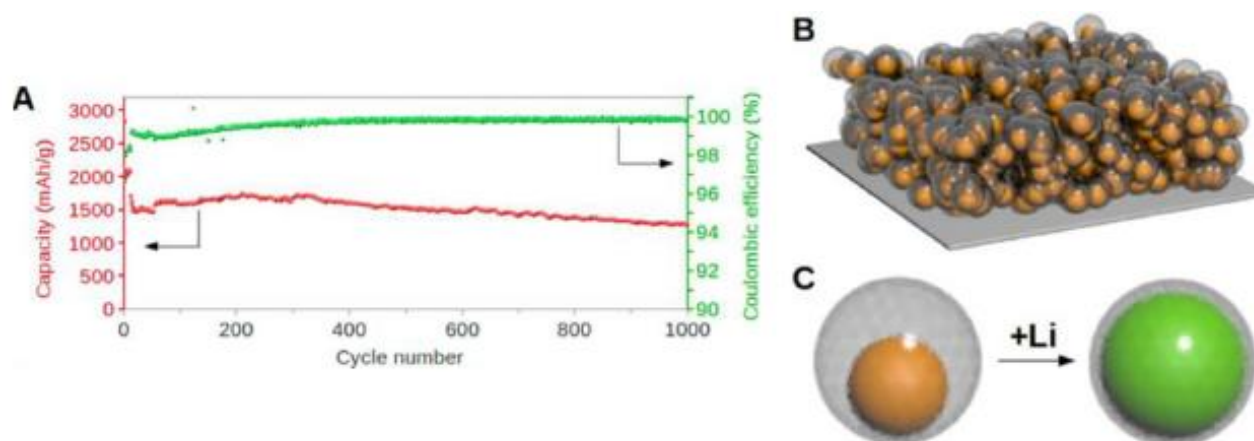


Figure 1. 18: A) Répartition de capacité des nanoparticules de silicium incorporées dans un carbone mésoporeux B) Schéma de la structure poreuse et C) Lithiation des particules de silicium à l'intérieur du carbone⁹⁸.

Revêtements et composites à base de métaux

Il existe aussi des revêtements à base d'oxyde de métaux, comme celui à base de TiO_2 sur des particules de silicium qui s'avère améliorer les performances électrochimiques. Une étude a été réalisée sur des électrodes composites Si/C/PAA : acide polyacrylique, avec des grammages entre 0.9-1.4 mg/cm^2 . En limitant la capacité à 1500 $\text{mAh}/\text{g}_{\text{Si}}$, les particules de silicium revêtues ont cyclé sans perte de capacité pendant 50 cycles, contrairement au silicium nu, qui voit sa capacité chuter de 30% après 50 cycles. Cela grâce à la formation d'une SEI plus stable que celle du silicium nu. En présence du revêtement TiO_2 , les composés majoritaires observés par TEM et XPS sont $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ et LiF d'une épaisseur de l'ordre de 2-3 nm. En revanche, la SEI du silicium nu est composée majoritairement de Li_2O et LiF d'une épaisseur de l'ordre de 8-10 nm⁹⁹.

Des matériaux composites Si/métal sont aussi utilisés dans la littérature afin d'améliorer la résistance mécanique et d'augmenter la conductivité électronique de l'électrode de silicium. Deux catégories de matériaux composites existent : matériaux dits à matrice métallique active comme Mg_2Si , SiAg , SiGe et CaSi_2 , en raison de l'implication du métal dans le processus électrochimique. D'autres matériaux tels que NiSi et FeSi et TiSi_2 sont des matériaux à matrice inactive, car ces métaux ne sont pas impliqués dans l'activité électrochimique de l'électrode¹⁰⁰. Les composites formés avec des métaux actifs ont une capacité élevée grâce à la combinaison de l'activité électrochimique du silicium et du métal. Par ailleurs, l'expansion volumique n'est pas accommodée, par conséquent, ceci aboutit à des rétentions de capacités faibles. En ce qui concerne les composites formés avec les métaux inactifs, les capacités spécifiques sont moins importantes que celles de la première catégorie. En revanche, la rétention de capacité est plus intéressante grâce à la plus faible expansion volumique et à la bonne conductivité électronique du composite

2.4.3 L'optimisation de la SEI

Des chercheurs se sont tournés vers la possibilité d'obtenir une SEI stable sur l'électrode au Si, suivant deux stratégies : (i) d'une part, par ajout d'additifs électrolytiques comme le carbonate de vinylène (VC)^{101,102}, le carbonate de fluoroéthylène (FEC)¹⁰³, et le carbonate de vinyl éthylène (VEC)¹⁰⁴. Ces additifs ont la particularité d'avoir des potentiels de réduction plus élevés que les solvants de l'électrolyte. Par conséquent, ils se réduisent à la surface du silicium avant les solvants pour former une couche de passivation contrôlée et plus stable. Des études^{105,106,107}, montrent en effet que lors du premier cycle, la SEI formée avec VC ou FEC est plus stable (moins endommagée) que sans ces additifs et permet une meilleure protection de la surface de l'électrode, même après 30 cycles, la SEI formée reste cohésive (comme illustré dans Figure 1. 19).

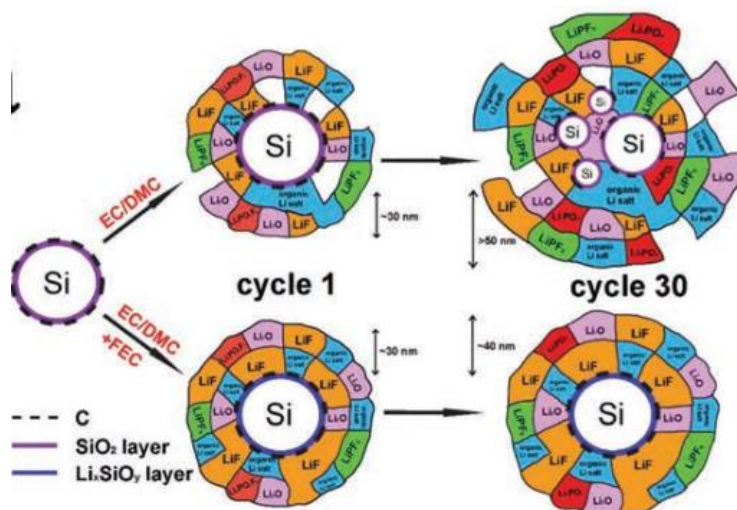


Figure 1. 19: Schéma de la SEI sur des électrodes en Si avec et sans FEC comme additif électrolytique¹⁰⁶.

Xu et *al.* ont étudié la composition de la SEI par spectroscopie photoélectronique au synchrotron, ils ont conclu que la présence de FEC favorise la formation, d'une manière homogène, des composés LiF et -CHF-OCO₂ selon la réaction présentée dans la Figure 1. 20. En revanche, en l'absence de FEC, la SEI formée est inhomogène et composée majoritairement des espèces carbonées et oxygénées, qui sont principalement des produits de dégradation des solvants d'électrolyte¹⁰⁸.

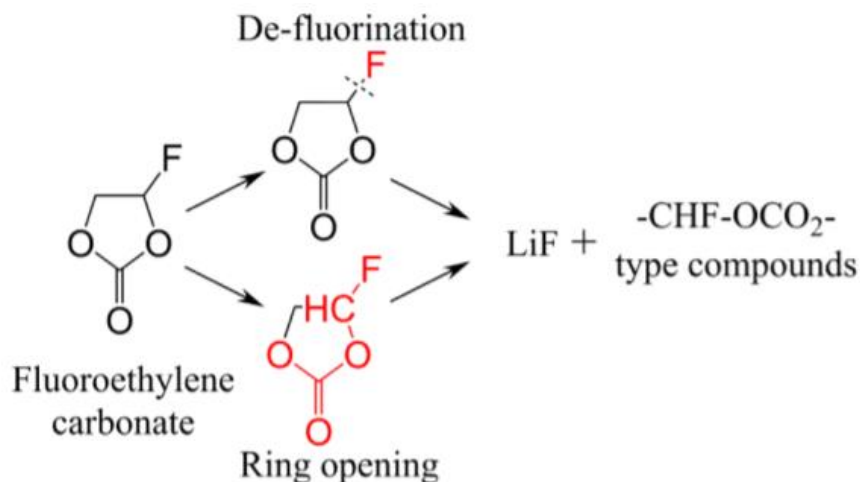
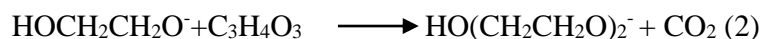


Figure 1. 20: Réactions de décomposition de FEC et produits générés¹⁰⁸.

Cependant, ces additifs ont un coût plus élevé que les électrolytes conventionnels. Récemment une alternative à l'additif FEC a été proposée, qui est le CO₂. Il est aussi intéressant de noter que le CO₂ est également un produit de la réduction du FEC¹⁰⁹. Ces auteurs ont suggéré que ce CO₂ peut réagir avec les composantes de la SEI comme les alcoxydes de Li (ROLi) pour former les carbonates d'alkyles (ROCOOLi) et peut aussi former les oxalates de Li (Li₂C₂O₄). Tous ces produits sont plus denses et insolubles, d'où tout leur intérêt. Une autre étude très récente¹¹⁰, a démontré que l'ajout accidentel dans une cellule complète NMC/Si-C de 500 ppm H₂O semble améliorer de 17% la rétention de capacité, équivalent à l'ajout de 10% d'additif FEC. Encore une fois, cette amélioration est liée à la présence de CO₂, étant donné que les ions OH⁻ générés par la réduction de l'eau vont réagir avec les carbonates d'éthylènes pour générer du CO₂ selon les mécanismes réactionnels (1) et (2), qui comme évoqué précédemment est bénéfique pour le cyclage électrochimique du silicium.



Une étude très intéressante a été publiée récemment par Kim et al.¹¹¹ ; elle porte sur l'ajout d'un additif silane à un électrolyte classique LiPF₆ (EC/EMC) pour des cellules complètes SiO_x/C/NMC₈₁₁. Celui-ci possède deux fonctions silanes différentes, l'une (trimethylsilyl)-oxy, qui permet de piéger le HF généré par la décomposition du PF₆⁻, et l'autre vinyle qui permet la polymérisation d'une SEI plus déformable que la SEI classiquement formée avec ce type d'électrolyte (LiC₂O₃ et autres carbonates). Différentes caractérisations assez probantes ont été réalisées montrant le bénéfice et l'activité spécifique de cet additif, notamment par des observations MEB qui montrent l'absence de croissance massive de SEI sur l'électrode négative, qui retient alors beaucoup mieux sa morphologie initiale et aussi une plus faible prise en masse mesurée par microbalance électrochimique. Des analyses RMN de l'électrolyte après chauffage à 60°C témoignent de la moindre concentration en HF et en produits de la réaction du HF avec les solvants de l'électrolyte. Par XPS, les auteurs concluent en l'absence ou en une plus faible quantité de Li_xP_yF_z à la surface de l'électrode. Hormis l'ajout d'additif pour avoir une SEI stable, l'autre stratégie consiste à fonctionnaliser la surface du Si avec un revêtement susceptible de jouer le rôle de

SEI artificielle. Par exemple, Min et al.¹¹² ont greffé un réseau de silanes à la surface du matériau Si. Les résultats électrochimiques montrent une amélioration de la stabilité lors du cyclage de ces particules fonctionnalisées. Quant à Li et al.¹¹³, ils ont mené une étude comparative de trois silicium possédant différents états de surface : soit une surface naturelle hydroxylée (silanol, nommé Sis), soit traitée à haute température pour la déshydrater (siloxane, nommé Sio), soit greffée avec tout d'abord un amino-silane puis réagit avec un anhydride d'acide (carboxyles Si, nommé Sic). Ils ont observé que les performances au cyclage avec les carboxyles sont inférieures à celles avec les silanols.

En résumé, la fonctionnalisation de la surface du Si est un axe de recherche prometteur pour une amélioration des performances électrochimiques des batteries au Si. En revanche, cette étape a des limitations. Nous citons par exemple : la perte de l'effet de fonctionnalisation lorsque les particules de Si fonctionnalisées seront couvertes de produit de dégradation de l'électrolyte. C'est pourquoi, conserver l'effet de la fonctionnalisation est parmi les défis majeurs de ces études. En plus de la perte d'interactions spécifiques de la surface des particules de silicium avec le liant. Ces revêtements sont aussi instables et évoluent au cours du cyclage, en particulier dans les conditions très réductrices (après la lithiation).

2.4.4 L'optimisation des constituants de la formulation (additif conducteur et liant)

Conducteur électronique

Le silicium est un matériau semi-conducteur, qui présente une faible conductivité électronique $< 10^{-3}$ S/cm³⁴ à température ambiante. Pour pallier cette problématique l'ajout d'un additif conducteur est apparu nécessaire afin de permettre la bonne percolation électronique au sein de l'électrode. Cependant, il faut noter que les alliages de silicium (comme le Si lithié) possèdent une conductivité électronique élevée³⁵. Les additifs conducteurs carbonés ne seraient donc utiles que pour initier la lithiation du silicium.

Différents matériaux carbonés peuvent être utilisés, comme le noir de carbone, les nanotubes et nanofibres de carbone, ou encore les feuillets de graphène. Ces additifs conducteurs sont caractérisés par leur nature, densité, morphologie, taille, cristallinité et propriétés de surface différentes, donnant ainsi des valeurs de conductivités intrinsèques différentes, comme indiqué dans le Tableau 1. 1.

Tableau 1. 1: Caractéristiques des différents additifs conducteurs.

Additif conducteur	Densité (g/cm ³)	S _{BET} (m ² /g)	Dimensions	Conductivité (S/m)
Noir de carbone (super P, Timcal) ¹¹⁴	0.16	59	40 nm	10 ³
Graphite (SFG-6, Timcal) ¹¹⁵	0.07	17	5.5-7.5 μm	10 ³
Nanofibre (ShowaDenko) ¹¹⁴	0.04	21	80 nm*10 μm	10 ⁶
Nanotubes (Nanografi) ¹¹⁶	0.15	370	1 nm*1-3 μm	10 ⁴

Graphene (GM15, XGSciences) ¹¹⁴	0.03	74	5-10 nm*15 µm	10 ⁷
--	------	----	---------------	-----------------

La quantité de l'additif conducteur doit être faible pour ne pas diminuer la densité d'énergie de l'électrode, mais suffisante pour assurer une percolation électronique uniforme. Généralement, la masse de l'additif conducteur représente 5-10% de la masse totale de l'électrode. Le noir de carbone est l'agent conducteur le plus utilisé. Ce dernier est sous forme de particules d'un diamètre de 10 à 90 nm, liées entre elles, formant ainsi 4 types d'agrégats appelés structures primaires : sphérique, ellipsoïde, linéaire, et ramifié. Ces différents agrégats se lient entre eux par des liaisons faibles (type Van der Waals) pour former des agrégats dit secondaires de taille plus importantes¹¹⁷. Dans le cas des autres structures, les plaquettes de graphite (feuillet de graphène), les nanotubes et les fibres de carbone, d'une part l'une des dimensions des particules conductrices est élevée, ce qui favorise la percolation électronique et sa durabilité au cours du cyclage, d'autre part la surface de contact avec les particules de matériau actif est plus grande, donc le transfert électronique au matériau actif est plus efficace.

Les particules carbonées non-sphériques peuvent aussi apporter un rôle de maintien structural, ce qui participe à l'amélioration des performances électrochimiques des électrodes^{108,114,118}. Une étude comparative entre trois types d'additifs : noir de carbone, nanofibres de carbone et feuillets de graphène a été menée au sein de notre équipe. Les feuillets de graphène s'avèrent conférer à l'électrode une rétention de capacité plus importante que les autres agents conducteurs, y compris pour les électrodes à fort grammage, malgré une conductivité d'électrode plus faible qu'avec les nanofibres. Cette amélioration des performances électrochimiques a été attribuée à la morphologie de l'agent conducteur qui accommode la variation de volume des particules de silicium, par l'effet de lubrification des plans de graphite¹¹⁴. Comme dans le cas des liants, il peut aussi être intéressant de combiner plusieurs additifs conducteurs afin d'en augmenter l'efficacité : dans une étude menée par notre équipe, l'utilisation d'un mélange de nanotubes et nanofibres s'est révélée particulièrement performante pour une électrode à base de silicium micrométrique¹¹⁹.

Liant

Le liant a pour rôle de maintenir la cohésion mécanique des composants de l'électrode et l'adhésion de ces derniers avec le collecteur de courant tout au long des processus de charge et de décharge du matériau actif. Le choix de ce composé est d'autant plus important dans le cas des électrodes au silicium, car ce dernier subit une expansion volumique très importante lors de sa dé/lithiation. Un liant adapté doit donc accommoder cette expansion volumique et interagir fortement avec les constituants de l'électrode (Si, conducteur électronique) et le collecteur pour maintenir l'intégrité de l'électrode. Pour cela, le liant doit être réparti de manière homogène au sein de l'électrode. La formation d'un réseau de particules pontées par les chaînes du liant polymère apparaît être en effet une condition pour obtenir une tenue correcte de l'électrode. De nombreuses études ont été menées ces dernières années sur le choix des liants dans l'électrode au Si. Les revues montrent d'une manière générale, que les liants de type poly(acide carboxylique) tels que la CMC (carboxyméthylcellulose), le PAA et Alg (alginate), sont de loin supérieurs au PVDF (polyfluorure de vinylidène), ces liants peuvent en effet former des liaisons hydrogènes, covalentes ou ioniques à la surface du silicium, ce qui conduit à une plus grande cohésion de l'électrode et une meilleure accommodation de l'expansion de volume du silicium (voir leurs structure en Figure 1. 22). Dans le même champ d'étude, notre équipe a montré que la CMC joue le rôle de dispersant de l'additif conducteur (noir de carbone) et de la matière active (silicium) en raison de sa conformation étendue en solution qui permet la formation de ponts entre les particules d'une

part,¹²⁰ et de la structure chimique de la chaîne qui lui permet d'interagir avec le graphite via le squelette cellulosique et avec le silicium via les groupements carboxylates et les hydroxyles d'autre part⁵⁶. La CMC peut présenter différents degrés de substitution (DS) allant de 0,8 à 1,2. Ce DS représente le nombre de fonctions carboxylates par motif cellulose. Avec le silicium, les performances électrochimiques sont apparues meilleures quand DS est grand, dû à la présence de fonctions carboxylates en plus grand nombre¹²¹. En plus de la stabilisation mécanique de la structure de l'électrode, le liant peut aussi jouer le rôle de couche de passivation artificielle ou de prés-SEI. En effet, une couche de liant imperméable à l'électrolyte et donc assurant son isolation électrique en prévenant les transferts électroniques entre le silicium et l'électrolyte, mais autorisant le passage des ions lithium par exemple via des fonctions carboxylates,⁵⁶ présente toutes les propriétés d'une couche de passivation. Comme du point de vue des propriétés mécaniques, les liants de type CMC et PAA s'avèrent plus performants que le PVdF de ce point de vue^{64,122}.

La teneur en liant est un paramètre important. Dans une étude de notre équipe, Karkar et al.¹²³ montrent qu'un faible taux de liant (environ 4% en masse) dans la formulation induit une grande irréversibilité au premier cycle, due au fait que cette faible quantité ne permet pas d'assurer la cohésion mécanique de l'électrode lors de la variation de volume du silicium d'une part, et d'autre part de couvrir le Si et d'agir comme une prés-SEI. Cette irréversibilité a tendance à diminuer en augmentant la quantité de liant. Par ailleurs l'influence de la teneur en liant sur la cyclabilité est fortement dépendante du grammage des électrodes. A titre d'exemple, au 50^{ème} cycle la perte de capacité est accentuée par les forts grammages, pour les deux liants. Ceci confirme le rôle clé du liant pour renforcer la résistance mécanique de l'électrode, ce qui minimise les déconnexions électriques lors des cycles. A faible teneur en liant, le système CMC/CA (acide citrique) semble avoir une rétention de capacité supérieure à celle du PAA pour les deux grammages étudiés. Cette tendance est inversée pour les fortes teneurs. Cela est probablement dû à la conformation plus étendue (monomère en chaîne longue) et au plus grand poids moléculaire de la CMC.

Le pH de l'encre d'électrode préparée avec le liant CMC joue aussi un rôle prépondérant dans l'amélioration des performances lors du cyclage. En effet, il s'est avéré qu'à pH acide (en utilisant de l'acide formique ou en tamponnant avec un mélange AC/KOH) les performances électrochimiques sont améliorées^{124,125}. Ceci a différentes origines, d'une part, le pH (~3) est proche du point isoélectrique du silicium et du pKa de la CMC, ce qui augmente la neutralisation des groupes ionisés SiO^- de surface en SiOH et des COO^- de la CMC en COOH , favorisant ainsi leur interaction dans la formulation d'électrode et la condensation de ces fonctions pour former des liaisons silylestères lors de l'étape de séchage selon le mécanisme réactionnel proposé dans la Figure 1. 21. D'autre part, il survient à pH~3 une légère corrosion du collecteur de courant en cuivre, qui favorise la dissémination d'ions Cu^{2+} dans les couches d'électrodes les plus proches du collecteur de courant. Ce phénomène est susceptible d'accroître l'accroche mécanique de l'électrode au collecteur de courant, ainsi que sa cohésion au voisinage du collecteur de courant, suite à la formation de liaisons de coordination (carboxylates de cuivre)^{126,127}. Ce phénomène peut être amplifié en effectuant une maturation de l'électrode en l'exposant pendant quelques jours à une atmosphère humide. La teneur en cuivre dans l'électrode, les propriétés mécaniques et la cyclabilité de l'électrode s'en trouvent considérablement augmentées¹²⁸.

Hormis la CMC, d'autres liants polymériques (seul ou combiné)^{129,130} ont été étudiés ces dernières années comme le PAA qui est un composé polaire susceptible d'interagir fortement avec la surface du

Si. Avec ce liant porteur de fonctions acide carboxylique, le rôle du pH de l'encre et donc du taux de neutralisation de ces fonctions est également majeur¹²².

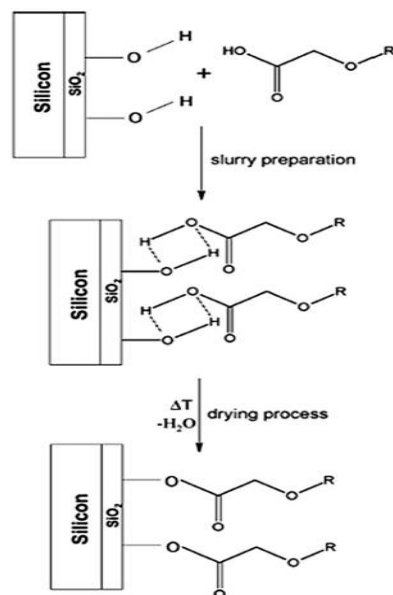


Figure 1. 21: Mécanisme de condensation des fonctions acides carboxyliques de la CMC avec les groupements silanols de surface¹²⁴.

D'autres études comparatives ont été réalisées sur les liants les plus utilisés PAA, CMC, PVDF, PAN (polyacrylonitrile), PAI (polyamide imide) et SBR (Copolymère élastomère de styrène et de butadiène). D'une part, PAN a montré des performances comparables à celles de la CMC pour des électrodes composites en silicium / graphite¹³¹ à 1.13 g_{Si+Gr}/cm². D'autre part, Le PAI quant à lui, a montré une bonne rétention de capacité par rapport au mélange de polymères CMC / SBR¹³². Afin de tenter de relier les propriétés mécaniques et les performances électrochimiques de ces liants, Yim et al. ont étudié (i) la résistance mécanique intrinsèque, (ii) la résistance au pelage par adhérence et l'élasticité de l'électrode correspondante et enfin (iii) la stabilité des encres des électrodes préparées avec ces deux liants : PAA et PAI. Le PAA montre une résistance mécanique intrinsèque la plus élevée et confère une élasticité plus forte à l'électrode, mais la stabilité de la suspension, dont le pH est acide avec le PAA, est médiocre. En revanche, le PAI montre une bonne stabilité de la suspension avec une meilleure adhésion de l'électrode au collecteur de courant¹³³. Les études relatives à l'influence de la structure chimique du liant sont très nombreuses. Une critique générale est que ces études sont le plus souvent réalisées sur électrodes de faible grammage, typiquement inférieur à 1 mg de silicium par cm². A ces grammages la reproductibilité est influencée par la difficulté d'apprécier correctement la masse de l'électrode, très inférieure à la masse du collecteur en cuivre qui la supporte et qui doit être estimée. De plus, il est très rare que les propriétés rhéologiques des encres soient ajustées en fonction du liant. Il résulte que les morphologies des électrodes qui sont comparées ne sont pas optimisées. Ces biais rendent difficile la rationalisation des résultats de la littérature.

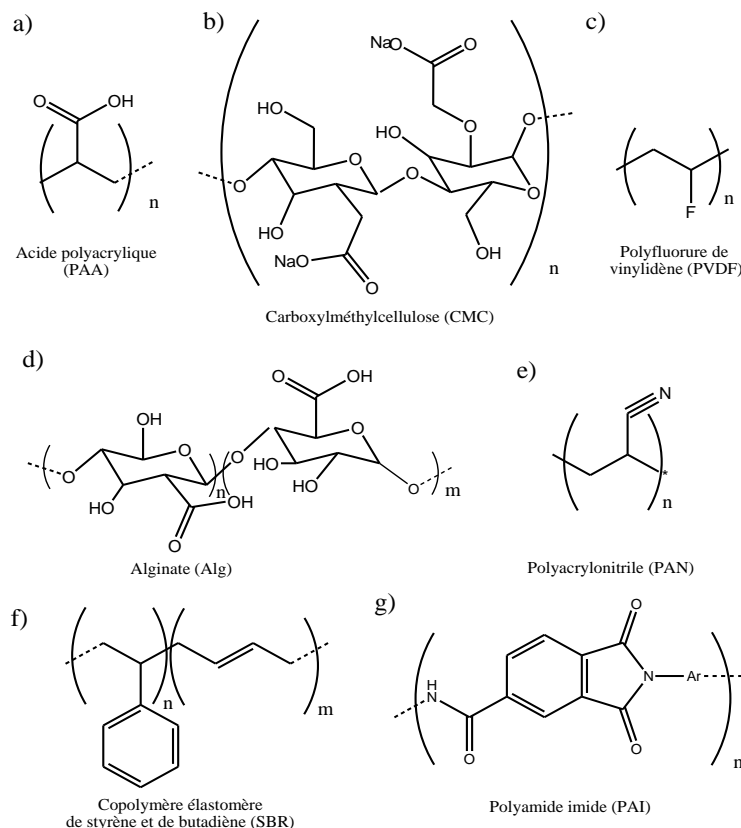


Figure 1. 22: Structures chimiques des polymères a) PAA, b) CMC, c) PVDF d) Alg e) PAN, f) SBR et g) PAI.

Il s'avère aussi important d'étudier le comportement de ces liants dans les solvants d'électrolyte, pour prédire leurs comportements dans les cellules lors du cyclage électrochimique. Magasinski et al.¹³⁰ ont étudié l'imprégnation du PAA, du CMC et du PVDF dans un solvant d'électrolyte, le carbonate de propylène (PC). Ils ont observé que le PAA et la CMC ne présentent presque pas de gonflement et conservent un module d'élasticité élevé. Inversement au PVDF qui présente un gonflement considérable et devient facilement déformable, avec un faible module élastique et une forte déformation plastique (irréversible). Ceci peut expliquer en partie les meilleures performances électrochimiques du PAA et de la CMC par rapport au PVDF.

D'autres nouveaux matériaux ont été intégrés en tant que liant dans ces électrodes au Si, notamment les polymères de coordination. Ils ont fait l'objet de plusieurs études montrant qu'ils assurent une meilleure cyclabilité, qui résulterait d'une meilleure intégrité mécanique de l'électrode^{134,135,136}. Parmi les propriétés intéressantes recherchées pour les liants d'électrode au Si, figure la propriété d'auto-réparation,^{137,138,139} c'est-à-dire la capacité de reformer les ponts moléculaires entre les particules si ceux-ci ont été rompus suite à l'expansion volumique du Si. L'approche la plus commune repose sur l'utilisation de liants polaires classiques, auxquels sont ajoutés des cations métalliques afin de réticuler les chaînes polymériques via des liaisons de coordination. En 2014, trois équipes indépendantes ont mené des études similaires sur les performances électrochimiques d'électrodes au Si formulées avec des alginates coordonnés avec des métaux de transitions. Liu et al.¹⁴⁰ ont utilisé les alginates avec le cation Ca^{2+} comme liant avec du Si enrobés de carbone (Si/C 80/20). Une capacité de 1822 mAh/g

(correspondant à 82,3% de la capacité initiale) a été observée après 120 cycles. Concernant l'électrode de référence (alginate seul) la capacité est de l'ordre de 700 mAh/g après 120 cycles. Cette amélioration a été attribuée au fait que les propriétés mécaniques de cette électrode seraient meilleures que celles de l'électrode contenant le liant alginate seul, grâce en partie à la réticulation entre les chaînes d'alginate et le cation métallique Ca^{2+} . En effet la résistance à la traction mesurée sur un film massif de liant est deux fois plus élevée que pour les alginate seuls. Une incertitude importante résulte dans le taux d'hydratation de ces films qui n'a pas été contrôlé, et qui peut varier avec la réticulation au Ca^{2+} . Or l'alginate est un polymère hygroscopique dont les propriétés mécaniques varient significativement avec la teneur en eau. De leur côté, Zhang et al.¹³⁴ ont étudié l'effet de la réticulation d'Alg – Ca^{2+} sur les performances électrochimiques d'électrodes au Si en variant la fraction molaire entre le Ca^{2+} et Alg de 0 à 0,15 pour des électrodes à 70 % en masse de Si. Ils ont conclu que le liant contenant la quantité la plus élevée de Ca^{2+} présente la plus grande capacité spécifique qui est de l'ordre de 2838 mAh/g après 200 cycles, ce qui représente 86,2% de la capacité initiale. En revanche sans cation Ca^{2+} la capacité chute à 1000 mAh/g après 200 cycles pour des électrodes à 1.1 mg/cm². Yoon et al.¹⁴¹ ont également étudié le système Alg – Ca^{2+} comme liant pour l'anode au Si. En revanche, la méthode de synthèse développée dans cet article est complètement différente des deux études précitées. Dans cette étude, les cations Ca^{2+} sont introduits en pulvérisant une solution aqueuse à 10 % en masse de CaCl_2 sur un film contenant le Si, le carbone conducteur et l'alginate, préalablement enduit et séché sur feuille de Cu. Ce liant Alg – Ca^{2+} aboutit aussi à une amélioration de la rétention de capacité, qui est de l'ordre de 83% de la capacité initiale, tandis que l'électrode standard voit sa capacité chuter à 60% de la capacité initiale après 300 cycles, pour des électrodes de 0.5 mg_{Si}/cm². Le défi majeur de ces études particulières est l'obtention d'une bonne dispersion des composants de l'électrode compte tenu de la cinétique de gélification extrêmement rapide des alginate mis en présence des cations métalliques. Dans cette optique d'étude, notre équipe a démontré que le pH acide tamponné à pH 3 retarde la gélification et rend possible le procédé conventionnel sur des complexes de coordination à base de CMC et CuSO_4 ¹²⁶. Cette complexation a permis d'améliorer les propriétés mécaniques des électrodes, et par conséquent les performances électrochimiques.

Dans le même axe de recherche, Wu et al.¹⁴² ont synthétisé des liants pour l'électrode au Si à base d'alginate tout en variant les cations métalliques utilisés ($\text{M} = \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$ et Al^{3+}). Ces liants ont été synthétisés avant leur introduction dans les encres. Les électrodes à base de Ba-alg et Al-alg (grammages faibles 0.4-0.5 mg_{Si}/cm²) présentent une rétention de capacité de l'ordre de 45% et 39% de la capacité initiale après 100 cycles respectivement. En revanche, la rétention de capacité est médiocre (moins de 38% de la capacité initiale) pour les liants à base de Na-alg, Zn-alg et Mn-alg. Il s'est avéré que les deux films de liants à base de Ba^{2+} et Al^{3+} ont le plus grand indice de dureté Vickers (1,9 et 2,6 N pour Al-Alg et Ba-Alg respectivement), ce qui indiquerait que l'origine de cette amélioration des performances électrochimiques résulterait d'une augmentation du module élastique du liant suite à sa réticulation. En 2018, une autre équipe de recherche a réalisé une étude similaire à celle de Wu et al. L'objectif étant d'analyser l'impact des cations métalliques comme le $\text{Ni}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Cu}^{2+}$ et Ca^{2+} , utilisés encore une fois avec le liant alginate, sur les performances électrochimiques d'électrodes au Si et plus particulièrement sur la SEI formée. Les auteurs ont conclu que le liant qui contient le cation Ni^{2+} présente les meilleures propriétés électrochimiques par rapport aux autres cations. La raison de ces meilleures performances avec Ni^{2+} résiderait dans la formation d'une couche de SEI plus stable et compacte à la surface du silicium, mis en évidence par mesure d'impédance électrochimique, où ils ont observé que la résistance liée à la SEI (hautes fréquences) est moindre pour

l'électrode à base de Ni-alginate que celle d'alginate seul. Ces résultats ont aussi été confrontés à des analyses XPS et IR des électrodes après cyclage¹⁴³. Tian et al.¹⁴⁴ ont étudié un liant de type PAA combiné avec des carbonates de calcium (ACC)-PAA. Le liant ici (ACC-PAA) est préparé en amont de la formulation, le silicium et le conducteur électronique ont été ajoutés en deuxième temps. La mesure des propriétés mécaniques montre que le liant ACC-PAA possède un module d'élasticité supérieur à celui de la forme lithiée $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ (22 GPa Vs. 12 GPa). Ces auteurs pensent que cette condition permet une rétention de capacité de 75 % de la capacité initiale après 100 cycles, contre une rétention de 50% de la capacité initiale, pour la formulation sans carbonate de calcium, pour des électrodes de 1 mg/cm² en matière active

Dans une étude récente de Jeong et al.,¹³⁸ l'impact de la présence de metallopolymères à base de polyphénols (des copolymères de la DMA : dopamine méthacrylate) et de fer sur les performances électrochimiques d'électrodes au Si a été étudiée. Tout d'abord, l'ajout de l'entité BA (butyle acrylate) permet de diminuer la Tg de la DMA qui est de 175°C, estimée trop élevée, afin de présenter une bonne flexibilité de ce polymère lors de la lithiation (expansion) du Si, mais aussi une bonne mouillabilité de ce polymère dans le solvant d'électrolyte grâce à sa chaîne aliphatique. De plus, 1% molaire d'acrylate de polyéthylène glycol (PEGdA, Mn = 575 g/mol) a été ajouté pour effectuer une réticulation chimique tout en augmentant encore la mouillabilité et même l'adsorption de l'électrolyte. La réticulation de ce liant par les ions Fe^{2+} a aussi été étudiée, et il a été observé par spectroscopie Raman et UV-Vis que le type de complexation (mono et polydentate) ayant lieu est très dépendant du pH du milieu. Une rétention de 1500 mAh/g a été observée après 300 cycles au régime de 1C pour l'électrode qui contient le liant à base du complexe au Fer, cette dernière est nettement supérieure aux électrodes qui contiennent du PAA comme liant. Il faut tout de même noter que le grammage dans cette étude le de l'électrode est assez faible 0,7 mg/cm².

2.4.5 L'optimisation des conditions de cyclage

Deux approches ont été étudiées pour limiter les effets néfastes de l'expansion volumique au sein de l'électrode :

i) la limitation du potentiel de fin de lithiation (>50 mV), pour éviter la lithiation du cœur de la particule. En effet, plus le lithium diffuse profondément, plus la dégradation des particules est grande. Dans le cas où le potentiel de lithiation est limité, le silicium sera lithié en surface sans subir la formation de la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ^{145,45}.

ii) la limitation de la capacité demandée en décharge (lors de la lithiation, ce qui revient au même que la première approche).¹⁴⁶ Dans la *Figure 1. 23* Oumellal et al.¹⁴⁷ montrent clairement que la limitation de la capacité améliore significativement la durée de vie de l'électrode.

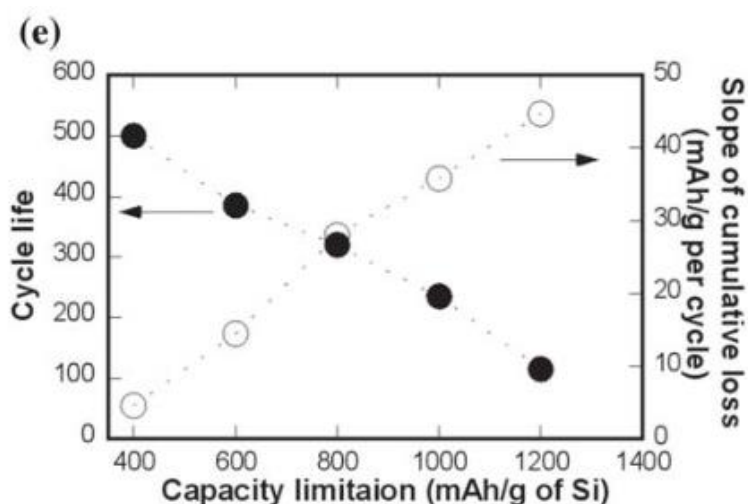


Figure 1. 23: Durée de vie d'une électrode au Si en fonction de la limitation de capacité imposée en lithiation¹⁴⁷.

2.4.6 Dilution avec du graphite

Une autre approche pour limiter les effets de l'expansion volumique consiste à diluer le silicium en le mélangeant avec du graphite. Les contraintes mécaniques dans l'électrode sont ainsi moins sévères. Cette approche est d'autant plus attirante que les calculs de densité d'énergie menés au niveau de la cellule montrent qu'il n'est pas utile de concevoir des électrodes négatives de forte capacité (supérieure à 1500 mAh/g), du fait de la limite en capacité des électrodes positives actuelles (voir Figure 1. 23)¹⁶.

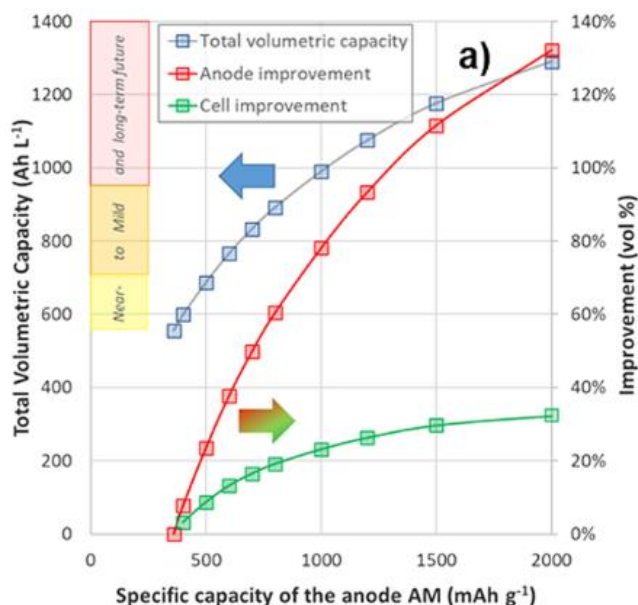


Figure 1. 24: Capacité volumétrique totale en fonction de la capacité spécifique de l'anode (MA) et de l'amélioration qui en résulte au niveau de l'anode et de la cellule (en % vol)¹⁶.

3. Mise en œuvre et caractérisation d'une encre d'électrode

À l'échelle du laboratoire, la préparation d'une encre d'électrode à base de silicium consiste à mélanger la matière active (MA), l'additif conducteur (C) et la solution de liant (L) dans un broyeur à billes. L'encre obtenue est ensuite enduite sur une feuille de cuivre qui sert de collecteur de courant. Industriellement, le film serait ensuite calandré pour réduire sa porosité vers 40%, dans le but d'augmenter la densité d'énergie et d'améliorer les contacts entre les différents constituants de l'électrode ainsi qu'à l'interface avec le collecteur de courant. Les trois constituants de l'encre précités (MA+C+L) forment un réseau 3D qui perdure même après le séchage grâce aux ponts formés par le liant entre les différentes particules. Dans ce qui suit, nous allons détailler les points cruciaux qui permettent d'obtenir une électrode optimisée (étapes 1 à 3 Figure 1. 25) : dispersion et stabilité, propriétés rhéologiques et conditions de séchage. Une fois l'encre séchée, les paramètres importants à analyser sont : la porosité, les propriétés mécaniques et le grammage de l'électrode, ceci dans le but de pouvoir interpréter son comportement électrochimique par comparaison avec d'autres électrodes de référence.¹⁴⁸ Une pré-étape avant cyclage peut aussi être réalisée sur les électrodes fabriquées, appelée étape de formation, où l'électrode est laissée à T° contrôlée pour que l'électrolyte soit bien imprégné (étape 8, Figure 1. 25).

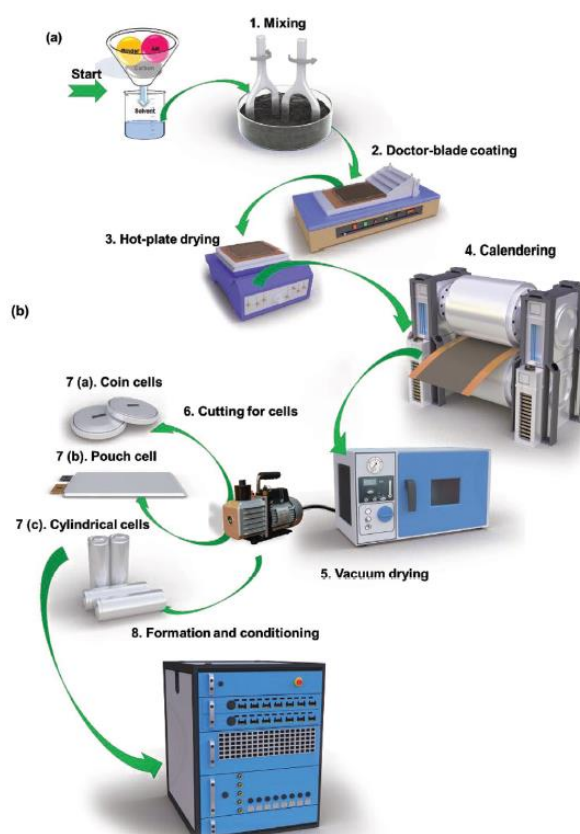


Figure 1. 25: Processus de fabrication d'une batterie¹⁴⁹.

3.1 Dispersion et stabilité

De la qualité de l'encre dépend la morphologie finale de l'électrode et par conséquent ses performances électrochimiques. Obtenir une dispersion homogène dans l'encre est donc très important pour fabriquer

une électrode homogène. Plusieurs paramètres peuvent intervenir dans la préparation de l'encre comme : 1) le temps et la vitesse de mélange, 2) la consistance (viscosité) de l'encre, 3) les propriétés des matériaux (chimie de la surface, densité, surface spécifique et morphologie) qui gouvernent les interactions physico-chimiques entre eux et avec le solvant. Il est intéressant de connaître et de définir toutes les forces agissant sur ces particules afin d'être capable d'expliquer au mieux les interactions ayant lieu dans les mélanges. Ces dernières sont classées en trois types, selon leur force relative :

- i) Les interactions de type Van der Waals, correspondant à une interaction entre dipôles, sont universelles dans les systèmes dispersés. Elle est attractive, inversement proportionnelle à r^6 où r est la distance interparticulaire, et aussi proportionnelle à la densité et au diamètre des particules.
- ii) Les interactions électrostatiques (attractives et répulsives). Lorsqu'une particule est mise en suspension dans un solvant, sa surface est généralement chargée. Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de cette charge : l'ionisation des groupes acides ou basiques en fonction du pH, la dissolution d'ions de surface, l'adsorption spécifique d'ions (cations ou anions) ou tout simplement à cause de la différence de polarité des molécules. Cette interaction peut être attractive dans le cas des particules à charges opposées et répulsive dans le cas des particules de même charge. Expérimentalement, la charge des particules en suspension en fonction de leur environnement est mesurée par une technique appelée la zétamétrie. Celle-ci consiste en la mesure du potentiel électrostatique au niveau du diamètre hydrodynamique (ou plan de cisaillement) permettant ainsi la caractérisation de la charge électrique au voisinage de la surface de la particule, comme schématisé Figure 1. 26¹⁵⁰.

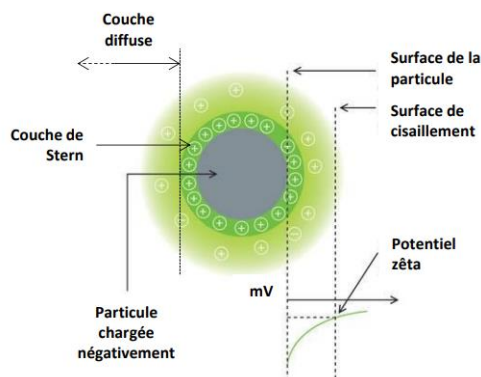


Figure 1. 26: Présentation schématique du potentiel zêta¹⁵⁰.

- iii) Les interactions osmotiques ou stériques, sont dues à la présence de polymères adsorbés à la surface des particules, elles dépendent de la quantité de polymère, du type d'adsorption (physisorption, simplement à la surface) ou greffé irréversiblement (chimisorption)¹⁵¹ et de la masse molaire du polymère¹⁵². Elles sont généralement répulsives, et cette répulsion est dépendante du recouvrement

Au vu de l'importance de ces interactions sur la structuration de l'encre, une étude théorique (Brownian dynamics simulation) a été réalisée par notre groupe à ce sujet¹⁵³. La Figure 1. 27 donne des exemples de structuration d'encre en fonction de la force des interactions Si/Si, C/C et Si/C qui est mesurée par une valeur du potentiel d'interaction pour chacun des couples précités. Plus celui-ci est élevé, plus les

interactions sont fortes et attractives. Dans les exemples montrés ici, une valeur de 14 signifie une interaction attractive forte, et une valeur de 2 une interaction faible à négligeable. Si on visualise le cas où l'interaction Si/C est faible (14/14/2) tandis que les interactions Si/Si et C/C sont fortes, on constate que le nombre de contact entre le Si et le carbone est faible, avec présence de ségrégation de chacun des composants. En revanche, à faible interactions entre les particules de silicium et fortes interactions entre les particules de Si et C (cas 2/14/14) les particules sont bien réparties dans le réseau de carbone, avec de nombreux points de contacts entre les nanoparticules de Si et C. Enfin, si on compare le premier cas de figure, au cas où l'interaction C/C est faible et les interactions Si/Si et Si/C sont fortes (14/14/2), une amélioration de répartition a été observée, accompagnée de l'augmentation des points de contact entre le C et Si. Ces exemples illustrent bien comment les interactions dans l'encre influencent sa structuration.

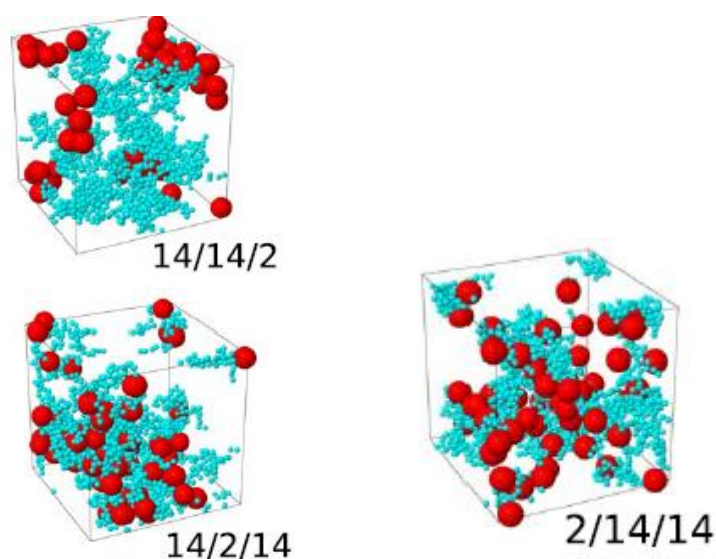


Figure 1. 27: Simulations obtenues pour des systèmes avec des nanoparticules de silicium de 150 nm et différentes forces d'interactions Si/Si, C/C, et Si/C. Les agrégats de carbone sont représentés en bleu et les particules de silicium en rouge.

3.2 Propriétés rhéologiques

L'un des principaux paramètres d'intérêt pour les formulations de l'électrode est sa viscosité. Pour avoir des électrodes homogènes, le bon contrôle/compréhension de ce paramètre est crucial. Dans une encre diluée (faible teneur en matière sèche), les particules se déplacent librement dans le solvant, ce qui favorise une sédimentation des particules plus lourdes, lors du séchage, créant ainsi un gradient de concentration en matière active dans l'électrode¹⁵⁴. A contrario, dans une encre peu diluée (forte teneur en matière sèche), le mouvement des particules est limité, ce qui peut causer une mauvaise dispersion des constituants lors du mélangeage et peut aussi rendre l'enduction impossible¹⁵⁵. En pratique, le comportement en écoulement d'une suspension se définit par une contrainte (τ) par rapport au taux de cisaillement imposé ($\dot{\gamma}$). Quant à la viscosité (η), elle est déterminée par le ratio entre la contrainte et le taux de cisaillement selon l'équation suivante : $\eta = \tau/\dot{\gamma}$, comme montré dans la Figure 1. 28¹⁵⁶.

Lorsque la viscosité est indépendante du taux de cisaillement, la formulation est dite à comportement « newtonien », tel que l'eau. En revanche, un comportement rhéofluidifiant est illustré par une diminution de viscosité lorsque le taux de cisaillement augmente. Les formulations des électrodes se rapprochent plus de ce deuxième cas de figure. Ce caractère rhéofluidifiant est attribuable à deux phénomènes : (i) la formation d'agglomérats lorsque les interactions attractives dominent¹⁵⁷, agglomérats qui se désagrègent sous l'effet du cisaillement. (ii) l'orientation des chaînes du liant dans le sens de l'écoulement sous l'effet du cisaillement. Le premier phénomène est dominant, car la teneur en liant est faible. Le type de comportement rhéologique, rhéofluidifiant ou newtonien, renseigne donc sur la nature des interactions dominantes, respectivement attractives ou répulsives. Par ailleurs, notre équipe a établi des valeurs de viscosité de référence (entre 0.1-1 Pas.s, à 10 s^{-1}) pour lesquelles les phénomènes de sédimentation sont minimisés et l'encre peut être correctement mélangée et enduite¹²². Une approche consiste donc à ajuster la teneur en matière sèche de l'encre pour se rapprocher de cette courbe de viscosité de référence.

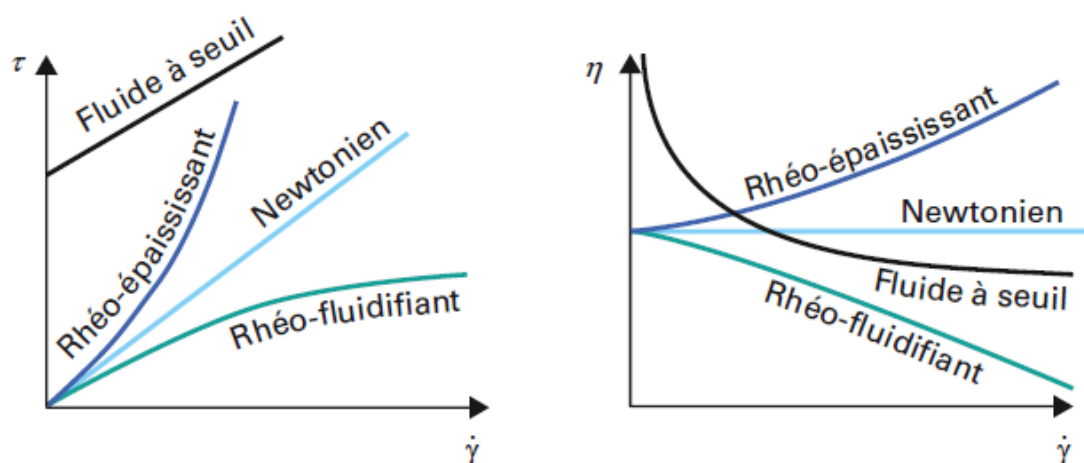


Figure 1. 28: Relation contrainte/taux de cisaillement des principaux comportements de fluide (gauche) et viscosité en fonction du taux de cisaillement correspondants (droite)¹⁵⁶.

3.3 Conditions de séchage

L'étape de séchage est très importante dans le processus de fabrication de l'électrode, car l'eau résiduelle peut réagir avec le sel de l'électrolyte (LiPF_6) ce qui génère du HF, qui est très corrosif vis-à-vis des matériaux et néfaste au bon cyclage de la cellule⁶⁰.

Le séchage est traditionnellement effectué en deux temps. Tout d'abord à température ambiante, puis à haute température et sous vide. La majorité de l'eau est évacuée lors de la première étape. Pendant celle-ci, les molécules de solvant proches de la surface vont s'évaporer en premier, suivi des molécules qui diffusent dans l'épaisseur du film vers la surface. La migration de ces molécules de solvant va entraîner avec elles les molécules de liant et éventuellement les plus petites particules d'additifs conducteurs provoquant ainsi l'établissement d'un gradient de concentration avec un enrichissement de ces composés à la surface de l'électrode, et une déplétion au voisinage du collecteur de courant (voir Figure 1. 29). Ceci affecte les propriétés de ces films d'électrodes, notamment l'adhésion au collecteur de courant, et donc influence leurs performances électrochimiques^{149,158}. Ainsi une évaporation très

rapide (température élevée) peut engendrer une migration notable de liant vers la surface de l'électrode et diminuer sa concentration à l'interface collecteur de courant-électrode, ce qui favorise la délamination de l'électrode et par conséquent sa perte de capacité^{159,160}. Dans le cas des encres d'électrode à base de silicium, de graphite, et de CMC, ce phénomène n'a pas été décelé, ce qui peut résulter des interactions fortes Si-CMC et C-CMC, qui favorisent l'adsorption des chaînes de CMC à la surface de ces matériaux. A noter toutefois que cette dernière étude a été menée avec des électrodes peu épaisses, de faible grammage¹²². Lorsque la continuité de la phase liquide est rompue, à la fin de cette première étape de séchage, les poches de solvant isolées diminuent de volume suite à l'évaporation des molécules de solvant, et régressent dans les plus petits pores sous l'effet de la pression capillaire. Il résulte que le liant qui s'y trouve encore solubilisé s'y concentre et s'y solidifie. C'est la raison pour laquelle on observe une concentration plus élevée de liant dans les plus petits pores des électrodes, qui peuvent même en être obturés, et aux points de contact entre les particules.

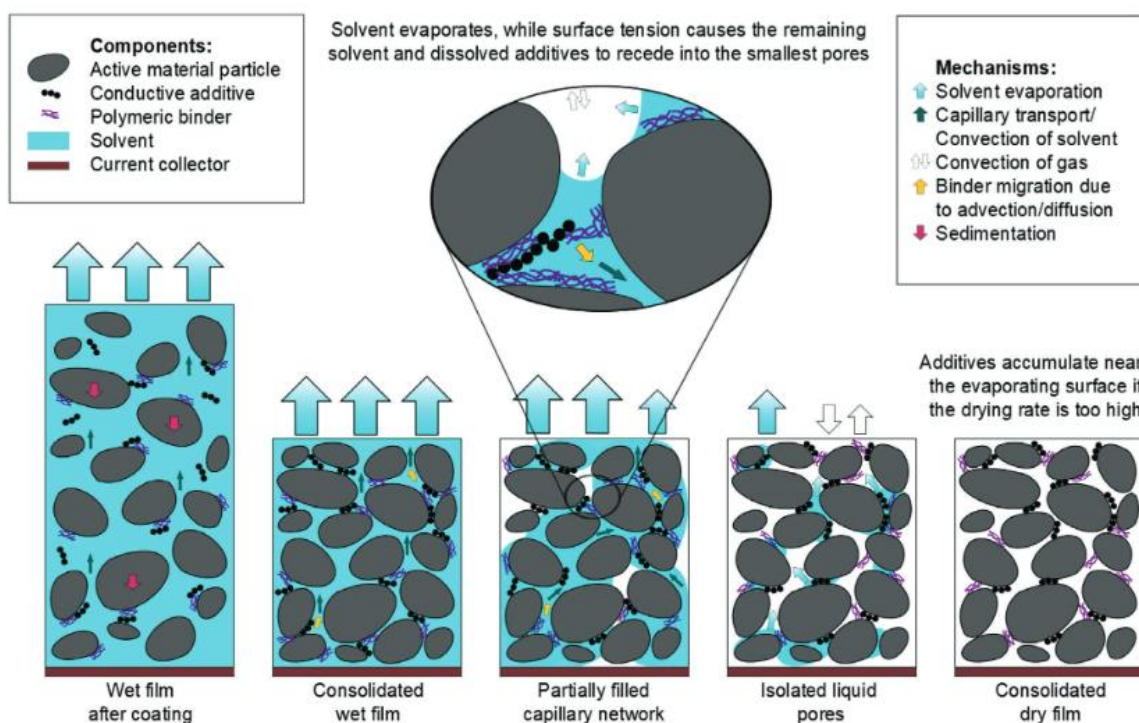


Figure 1. 29: Résumé des étapes de séchage de l'enduction ¹⁴⁹.

La dernière étape de séchage est conduite à haute température et sous vide. C'est à ce moment-là que la condensation des silanols avec les fonctions acides carboxyliques pour former des liaisons silylestères s'opérait.

3.4 Porosité et calandrage

Pour permettre une diffusion facile des ions lithium à travers l'électrode au silicium, une porosité suffisante est recommandée. En revanche, cette porosité diminue la densité d'énergie volumétrique de l'électrode. Afin de réduire la porosité, le moyen le plus courant est le calandrage qui, opéré entre la première et deuxième étape de séchage, compacte l'électrode via l'exercice d'une pression définie.

Cependant, plusieurs études montrent que ce calandrage a un effet néfaste sur la cyclabilité des électrodes de silicium. Ce résultat a été attribué à une dégradation mécanique du silicium et aux modifications des interfaces^{161,162}. Obrovac et al.¹⁶¹ ont observé au MEB que le calandrage induit des fractures sur les particules micrométriques d'un alliage de Si, entraînant une perte de cohésion entre elles et une rupture de la percolation électronique. En revanche, le simple mélangeage physique de ces particules d'alliage avec du graphite permet de mieux tolérer le processus de calandrage grâce aux propriétés lubrifiantes des plaquettes de graphite qui favorisent le glissement des particules de matière active et évite leur fracturation. Dans le cas de silicium nanométrique, non sujet à la fracturation, c'est la rupture des ponts de polymère entre les particules et à l'interface avec le collecteur de courant qui est à l'origine de la chute drastique de cyclabilité des électrodes calandrées. Une solution proposée par notre équipe pour annuler les effets néfastes du calandrage est la maturation de l'électrode (voir Figure 1. 30)¹⁶².

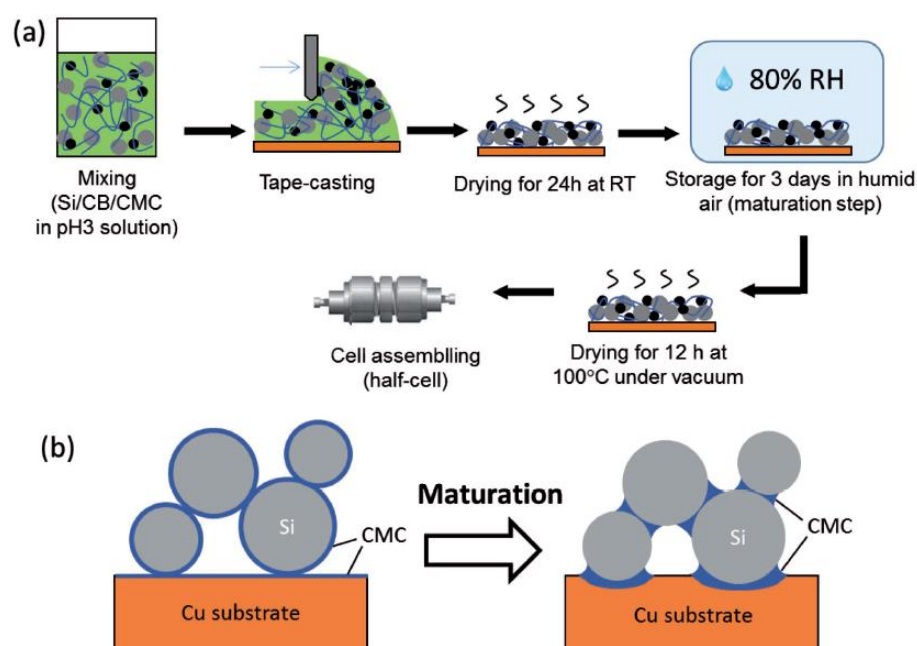


Figure 1. 30: Processus de maturation de l'électrode¹⁶³.

Ce processus consiste à stocker une électrode sous 80% d'humidité pendant 3 jours, ce qui permet d'améliorer considérablement la force d'adhésion de l'électrode (voir Figure 1. 31)¹⁶³. En effet, l'humidification de la CMC, hygroscopique, permet de restaurer les ponts de polymères, car l'augmentation de mobilité moléculaire apportée par la plastification de la CMC par l'eau permet de reformer des enchevêtrements. Par ailleurs, la corrosion du collecteur et la diffusion du cuivre dans les premières couches de l'électrode peut restaurer l'adhésion au collecteur de courant. Cependant cette maturation n'est pas applicable aisément en milieu industriel.

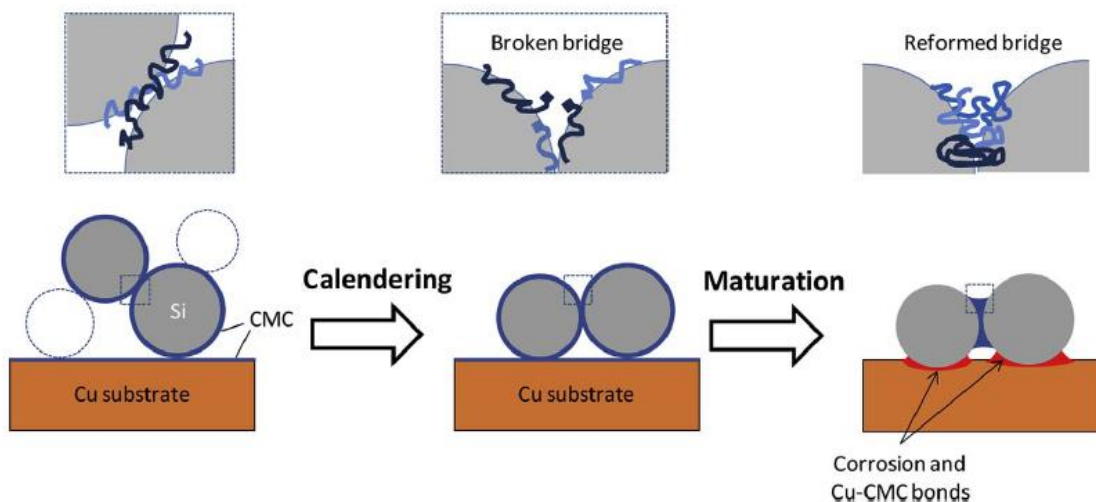


Figure 1. 31: Représentation des modifications des interfaces électrode- collecteur de courant dues au calandrage et le rôle de la maturation dans l'amélioration de ces interfaces¹⁶².

3.5 Grammage en matière active

La quantité de matière active sur une section donnée d'électrode impacte directement la rétention de capacité. Plus le grammage augmente, plus les performances électrochimiques diminuent. Dans la littérature, la majorité des travaux sur les électrodes au silicium se limitent à des grammages faibles, inférieurs à 1 mg/cm². Deux études de notre équipe ont montré cette influence significative du grammage des électrodes sur leurs performances électrochimiques. Karkar et al. ont tout d'abord montré qu'il existe une valeur seuil du grammage au-delà de laquelle les performances s'effondrent. Ce seuil dépend de l'additif conducteur, et augmente dans le sens noir de carbone (CB), nanofibres de carbone (VGCF), graphène (GM15) (Figure 1. 32)¹¹⁴.

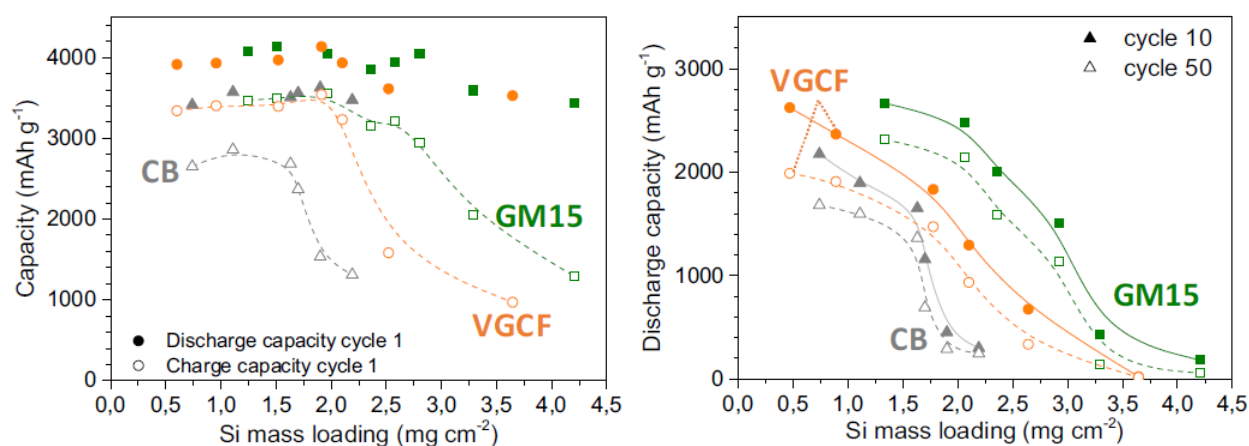


Figure 1. 32: Capacité au 1^{er}, 10^{ème}, et 50^{ème} cycles d'électrodes Si/CMC/CA/C 73/7/9/11, en fonction du grammage et pour différents additifs conducteurs. L'électrolyte est du LP30+10% de FEC¹¹⁴.

Une deuxième étude de Karkar et al. comparant deux systèmes de liant (PAA et CMC-CA) confirme cet effet du grammage. On observe clairement que la capacité irréversible au 1^{er} cycle augmente et que la capacité résiduelle au 50^{ème} cycle diminue avec l'augmentation du grammage, toutes deux significativement. Cette même étude confirme l'effet bénéfique d'une étape de maturation. Celle-ci diminue la perte de capacité au 1er cycle (Figure 1. 33 a et b) pour les deux liants (CMC et PAA), en particulier pour les électrodes à fort grammage. La capacité de décharge au 50^{ème} cycle est également augmentée de manière très significative (pour une électrode à 4.5 mg/cm², passage de 200 mAh/g à 1700 mAh/g après maturation (Figure 1. 33 c et d). Ceci est en accord avec le fait que la maturation améliore la résistance mécanique des électrodes, ce qui est plus critique pour les électrodes à forte charge (plus épaisses).

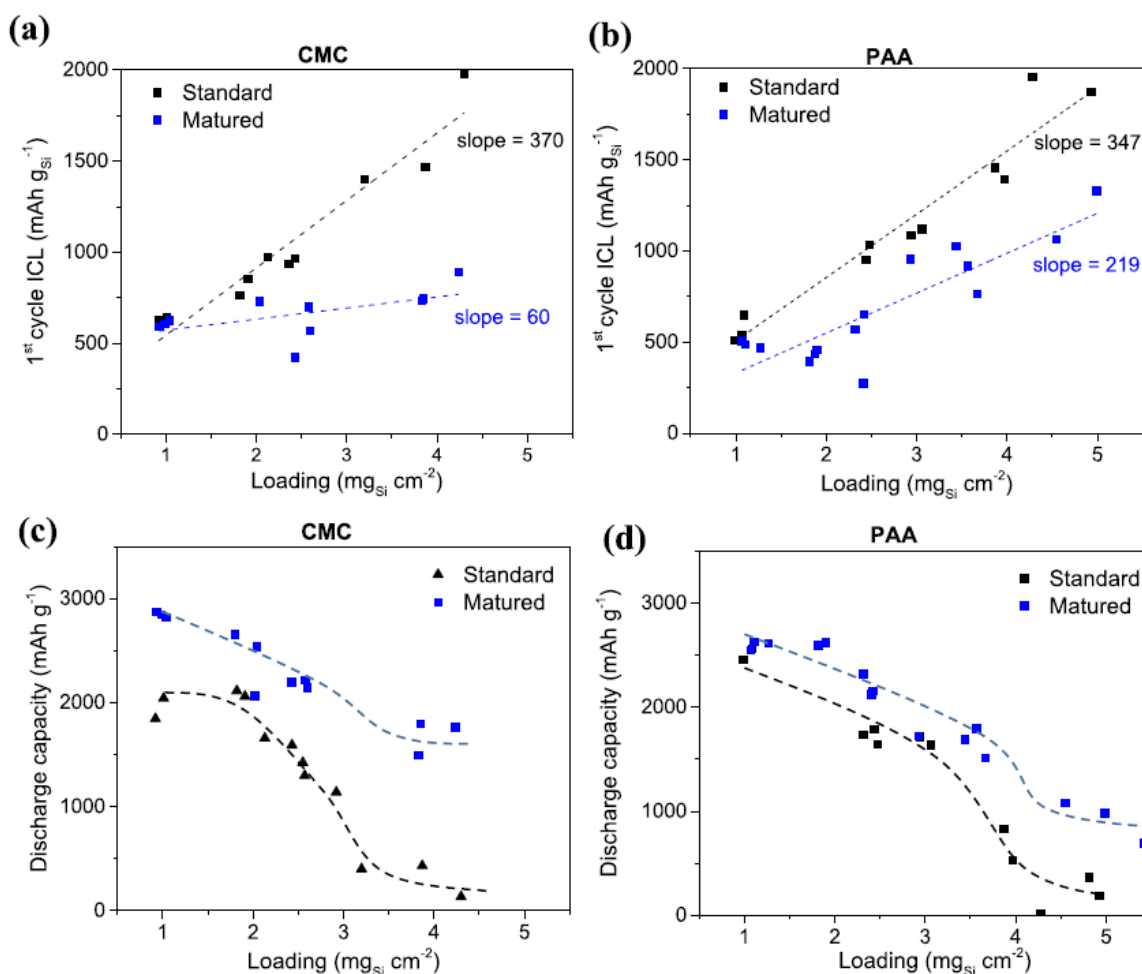


Figure 1. 33: (a,b) Perte de capacité irréversible au 1^{er} cycle et (c,d) capacité de décharge au 50^{ème} cycle en fonction du grammage de Si pour des électrodes standards (courbe noire) et après le processus de maturation (courbe bleue) à base de 7% de CMC + 9% de AC.

4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, le principe de fonctionnement des batteries lithium-ion, ses principaux constituants ont été brièvement décrits. Dans le souci de développer des batteries avec une densité d'énergie plus élevée, le remplacement du graphite à l'électrode négative semble être une solution prometteuse. En revanche, la courte durée de vie des électrodes au silicium, causée par l'expansion volumique que subissent les particules du silicium lors de la lithiation, rend son utilisation commerciale délicate. Les recherches exposées dans ce chapitre, sont principalement focalisées sur l'optimisation du matériau actif (taille, morphologie), de l'électrolyte ou encore du liant polymérique.

Le matériau actif utilisé tout au long de ces travaux de thèse est un silicium cristallin de taille nanométrique ($d \sim 150$ nm), car ce dernier résiste mieux aux fractures au niveau de la particule, lors de la lithiation⁵⁷. Le choix de l'additif conducteur s'est reposé sur des nanofeuillets de graphène, car ces dernières s'avèrent contribuer aux bonnes propriétés mécaniques des électrodes et sont mieux adaptées aux électrodes à forts grammages comme celles utilisées lors de ces études ($1.7-2.2$ mg/cm²)¹¹⁴. Enfin nous utiliserons un électrolyte additionné de FEC pour évaluer les performances de nos électrodes.

Dans le cadre de cette thèse, la stratégie suivie s'est tout d'abord articulée autour de l'élaboration de polymères de coordination comme liant, basés sur l'acide tannique (ligand) et le cation Ti(IV) (centre métallique), dans le but d'optimiser les propriétés mécaniques en cyclage et de minimiser la dégradation de l'électrolyte. L'hypothèse de travail est qu'il est possible de préparer des polymères de coordination fortement réticulés, et que le caractère labile de la liaison de coordination métal-ligand, associé à son énergie de liaison modérée, conférerait à ces polymères de coordination des propriétés mécaniques adaptées. Le choix de l'acide tannique repose sur le fait que ce dernier contient beaucoup de fonctions phénolates complexantes, et sur l'originalité des composés formés avec ce ligand et les ions Ti(IV). En effet, dans les études conduites sur des systèmes aqueux, ces complexes forment des gels qui possèdent de bonnes propriétés mécaniques, notamment une bonne élasticité, nécessaire pour accommoder l'expansion de volume des électrodes au silicium^{164,165}.

Une autre stratégie a été la modification de la composition de la surface du Si pour optimiser sa réactivité vis-à-vis de l'électrolyte. Cette approche présente de nombreux défis car ce traitement de surface devra résister mécaniquement aux variations volumiques du Si et être stable dans la plage de potentiel balayée. L'utilisation de revêtements protecteurs à base de polymère de coordination pourrait s'avérer judicieuse étant donné leur facilité de synthèse, leur flexibilité, et leur potentielle porosité. Notre choix s'est reposé sur un polymère de coordination microporeux (ou MOF, Metal Organic Framework), constitués de ligand fumarate et d'ions Al(III), qui peut être synthétisé dans des conditions adaptées à la formulation d'électrode au silicium (solvant : l'eau, température et pression atmosphérique).

Références bibliographiques

- (1) Mayé, P. *Générateurs électrochimiques : Piles, accumulateurs et piles à combustible*; Dunod, 2010.
- (2) *Materials for Advanced Batteries*; Murphy, D. W., Broadhead, J., Steele, B. C. H., Eds.; Springer US: Boston, MA, 1980. <https://doi.org/10.1007/978-1-4684-3851-2>.
- (3) Celasun, Y. Synthesis and Characterization of New Positive Electrode Materials for Li-Ion High Energy Applications. phdthesis, Université Grenoble Alpes [2020-....], 2020.
- (4) Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. Li-Ion Battery Materials: Present and Future. *Mater. Today* **2015**, *18* (5), 252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- (5) Mizushima, K.; Jones, P. C.; Wiseman, P. J.; Goodenough, J. B. Li_xCoO_2 (0. *Mater. Res. Bull.* **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).
- (6) Xue, Z.; He, D.; Xie, X. Poly(Ethylene Oxide)-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3* (38), 19218–19253. <https://doi.org/10.1039/C5TA03471J>.
- (7) Lazzari, M.; Scrosati, B. A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **1980**, *127* (3), 773–774. <https://doi.org/10.1149/1.2129753>.
- (8) Thackeray, M. M.; Johnson, P. J.; de Picciotto, L. A.; Bruce, P. G.; Goodenough, J. B. Electrochemical Extraction of Lithium from LiMn_2O_4 . *Mater. Res. Bull.* **1984**, *19* (2), 179–187. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(84\)90088-6](https://doi.org/10.1016/0025-5408(84)90088-6).
- (9) Tarascon, J. M.; Guyomard, D. Li Metal-Free Rechargeable Batteries Based on $\text{Li}_1 + x \text{Mn}_2 \text{O}_4$ Cathodes ($0 \leq x \leq 1$) and Carbon Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **1991**, *138* (10), 2864. <https://doi.org/10.1149/1.2085331>.
- (10) OhzukuTsumotu; MakimuraYoshinari. Layered Lithium Insertion Material of $\text{LiCo}_1/3\text{Ni}_1/3\text{Mn}_1/3\text{O}_2$ for Lithium-Ion Batteries. *Chem. Lett.* **2003**. <https://doi.org/10.1246/cl.2001.642>.
- (11) Olivetti, E. A.; Ceder, G.; Gaustad, G. G.; Fu, X. Lithium-Ion Battery Supply Chain Considerations: Analysis of Potential Bottlenecks in Critical Metals. *Joule* **2017**, *1* (2), 229–243.
- (12) Dahn, J. R.; von Sacken, U.; Michal, C. A. Structure and Electrochemistry of $\text{Li}_{1\pm y}\text{NiO}_2$ and a New Li_2NiO_2 Phase with the $\text{Ni}(\text{OH})_2$ Structure. *Solid State Ion.* **1990**, *44* (1), 87–97. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(90\)90049-W](https://doi.org/10.1016/0167-2738(90)90049-W).
- (13) Ohzuku, T.; Ueda, A.; Nagayama, M. Electrochemistry and Structural Chemistry of LiNiO_2 ($\text{R}3\text{m}$) for 4 Volt Secondary Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.* **1993**, *140* (7), 1862. <https://doi.org/10.1149/1.2220730>.
- (14) Rougier, A.; Gravereau, P.; Delmas, C. Optimization of the Composition of the $\text{Li}_{1-z}\text{Ni}_{1+z}\text{O}_2$ Electrode Materials: Structural, Magnetic, and Electrochemical Studies. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143* (4), 1168. <https://doi.org/10.1149/1.1836614>.
- (15) Arai, H.; Okada, S.; Sakurai, Y.; Yamaki, J. Thermal Behavior of $\text{Li}_{1-y}\text{NiO}_2$ and the Decomposition Mechanism. *Solid State Ion.* **1998**, *109* (3), 295–302. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(98\)00075-7](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(98)00075-7).
- (16) Armand, M.; Axmann, P.; Bresser, D.; Copley, M.; Edström, K.; Ekberg, C.; Guyomard, D.; Lestriez, B.; Novák, P.; Petranikova, M.; Porcher, W.; Trabesinger, S.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Zhang, H. Lithium-Ion Batteries – Current State of the Art and Anticipated Developments. *J. Power Sources* **2020**, *479*, 228708. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.228708>.
- (17) Rozier, P.; Tarascon, J. M. Review—Li-Rich Layered Oxide Cathodes for Next-Generation Li-Ion Batteries: Chances and Challenges. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (14), A2490. <https://doi.org/10.1149/2.0111514jes>.
- (18) Kim, D. K.; Muralidharan, P.; Lee, H.-W.; Ruffo, R.; Yang, Y.; Chan, C. K.; Peng, H.; Huggins, R. A.; Cui, Y. Spinel LiMn_2O_4 Nanorods as Lithium Ion Battery Cathodes. *Nano Lett.* **2008**, *8* (11), 3948–3952. <https://doi.org/10.1021/nl8024328>.

- (19) Zhang, T.; Li, D.; Tao, Z.; Chen, J. Understanding Electrode Materials of Rechargeable Lithium Batteries via DFT Calculations. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2013**, *23*, 256–272. <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2013.04.005>.
- (20) Wu, F.; Lee, J. T.; Xiao, Y.; Yushin, G. Nanostructured Li₂Se Cathodes for High Performance Lithium-Selenium Batteries. *Nano Energy* **2016**, *27*, 238–246. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.07.012>.
- (21) Reddy, M. A.; Breitung, B.; Chakravadhanula, V. S. K.; Wall, C.; Engel, M.; Kübel, C.; Powell, A. K.; Hahn, H.; Fichtner, M. CFX Derived Carbon–FeF₂ Nanocomposites for Reversible Lithium Storage. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3* (3), 308–313. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200788>.
- (22) Li, T.; Chen, Z. X.; Cao, Y. L.; Ai, X. P.; Yang, H. X. Transition-Metal Chlorides as Conversion Cathode Materials for Li-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* **2012**, *68*, 202–205. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.02.061>.
- (23) Park, M.; Zhang, X.; Chung, M.; Less, G. B.; Sastry, A. M. A Review of Conduction Phenomena in Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2010**, *195* (24), 7904–7929. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.060>.
- (24) Nowak, S.; Winter, M. The Role of Sub- and Supercritical CO₂ as “Processing Solvent” for the Recycling and Sample Preparation of Lithium Ion Battery Electrolytes. *Molecules* **2017**, *22* (3), 403. <https://doi.org/10.3390/molecules22030403>.
- (25) Winter, M.; Besenhard, J. O.; Spahr, M. E.; Novák, P. Insertion Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Adv. Mater.* **1998**, *10* (10), 725–763. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(199807\)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(199807)10:10<725::AID-ADMA725>3.0.CO;2-Z).
- (26) Nishi, Y. The Development of Lithium Ion Secondary Batteries. *Chem. Rec.* **2001**, *1* (5), 406–413. <https://doi.org/10.1002/tcr.1024>.
- (27) Birrozzi, A.; Copley, M.; Zamory, J. von; Pasqualini, M.; Calcaterra, S.; Nobili, F.; Cicco, A. D.; Rajantie, H.; Briceno, M.; Bilbé, E.; Cabo-Fernandez, L.; Hardwick, L. J.; Bresser, D.; Passerini, S. Scaling up “Nano” Li₄Ti₅O₁₂ for High-Power Lithium-Ion Anodes Using Large Scale Flame Spray Pyrolysis. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (12), A2331. <https://doi.org/10.1149/2.0711512jes>.
- (28) Sandhya, C. P.; John, B.; Gouri, C. Lithium Titanate as Anode Material for Lithium-Ion Cells: A Review. *Ionics* **2014**, *20* (5), 601–620. <https://doi.org/10.1007/s11581-014-1113-4>.
- (29) Wang, Y.-Q.; Gu, L.; Guo, Y.-G.; Li, H.; He, X.-Q.; Tsukimoto, S.; Ikuhara, Y.; Wan, L.-J. Rutile-TiO₂ Nanocoating for a High-Rate Li₄Ti₅O₁₂ Anode of a Lithium-Ion Battery. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (18), 7874–7879.
- (30) Reddy, M. V.; Subba Rao, G. V.; Chowdari, B. V. R. Metal Oxides and Oxysalts as Anode Materials for Li Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2013**, *113* (7), 5364–5457. <https://doi.org/10.1021/cr3001884>.
- (31) 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>.
- (32) 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>.
- (33) Huggins, R. A. Lithium Alloy Negative Electrodes. *J. Power Sources* **1999**, *81–82*, 13–19. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00124-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00124-X).
- (34) Li, J.-Y.; Xu, Q.; Li, G.; Yin, Y.-X.; Wan, L.-J.; Guo, Y.-G. Research Progress Regarding Si-Based Anode Materials towards Practical Application in High Energy Density Li-Ion Batteries. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1* (9), 1691–1708. <https://doi.org/10.1039/C6QM00302H>.
- (35) Pollak, E.; Salitra, G.; Baranchugov, V.; Aurbach, D. In Situ Conductivity, Impedance Spectroscopy, and Ex Situ Raman Spectra of Amorphous Silicon during the Insertion/Extraction of Lithium. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (30), 11437–11444. <https://doi.org/10.1021/jp0729563>.

- (36) Schei, A.; Tuset, J. K.; Tveit, H. *Production of High Silicon Alloys*; Tapir: Trondheim, Norway, 1998.
- (37) Bourderau, S.; Brousse, T.; Schleich, D. M. Amorphous Silicon as a Possible Anode Material for Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **1999**, *81*, 233–236. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(99\)00194-9](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(99)00194-9).
- (38) 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>.
- (39) *Panasonic Develops High-Capacity Lithium-Ion Battery Cells That Can Power Laptops and Electric Vehicles | Headquarters News | Panasonic Newsroom Global*. <https://news.panasonic.com/global/press/data/en091225-3/en091225-3.html> (accessed 2022-03-13).
- (40) Lai, S. Solid Lithium-Silicon Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123* (8), 1196–1197. <https://doi.org/10.1149/1.2133033>.
- (41) Okamoto, H. Section III: Supplemental Literature Review. *J. Phase Equilibria* **1998**, *19* (5), 486–486. <https://doi.org/10.1007/BF02700865>.
- (42) Stearns, L. A.; Gryko, J.; Diefenbacher, J.; Ramachandran, G. K.; McMillan, P. F. Lithium Monosilicide (LiSi), a Low-Dimensional Silicon-Based Material Prepared by High Pressure Synthesis: NMR and Vibrational Spectroscopy and Electrical Properties Characterization. *J. Solid State Chem.* **2003**, *173* (1), 251–258. [https://doi.org/10.1016/S0022-4596\(03\)00045-8](https://doi.org/10.1016/S0022-4596(03)00045-8).
- (43) 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>.
- (44) McDowell, M. T.; Lee, S. W.; Nix, W. D.; Cui, Y. 25th Anniversary Article: Understanding the Lithiation of Silicon and Other Alloying Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (36), 4966–4985. <https://doi.org/10.1002/adma.201301795>.
- (45) Obrovac, M. N.; Krause, L. J. Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154* (2), A103. <https://doi.org/10.1149/1.2402112>.
- (46) Liu, X. H.; Liu, Y.; Kushima, A.; Zhang, S.; Zhu, T.; Li, J.; Huang, J. Y. In Situ TEM Experiments of Electrochemical Lithiation and Delithiation of Individual Nanostructures. *Adv. Energy Mater.* **2012**, *2* (7), 722–741. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200024>.
- (47) Liu, X. H.; Huang, J. Y. In Situ TEM Electrochemistry of Anode Materials in Lithium Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4* (10), 3844. <https://doi.org/10.1039/c1ee01918j>.
- (48) Liu, X. H.; Wang, J. W.; Huang, S.; Fan, F.; Huang, X.; Liu, Y.; Krylyuk, S.; Yoo, J.; Dayeh, S. A.; Davydov, A. V.; Mao, S. X.; Picraux, S. T.; Zhang, S.; Li, J.; Zhu, T.; Huang, J. Y. In Situ Atomic-Scale Imaging of Electrochemical Lithiation in Silicon. *Nat. Nanotechnol.* **2012**, *7* (11), 749–756. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.170>.
- (49) Chon, M. J.; Sethuraman, V. A.; McCormick, A.; Srinivasan, V.; Guduru, P. R. Real-Time Measurement of Stress and Damage Evolution during Initial Lithiation of Crystalline Silicon. *Phys. Rev. Lett.* **2011**, *107* (4), 045503. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.107.045503>.
- (50) 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. *Sci. Rep.* **2014**, *4* (1), 3863. <https://doi.org/10.1038/srep03863>.
- (51) 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>.
- (52) 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>.
- (53) 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>.
- (54) Chan, M. K. Y.; Wolverton, C.; Greeley, J. P. First Principles Simulations of the Electrochemical Lithiation and Delithiation of Faceted Crystalline Silicon. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134* (35), 14362–14374. <https://doi.org/10.1021/ja301766z>.
- (55) Goldman, J. L.; Long, B. R.; Gewirth, A. A.; Nuzzo, R. G. Strain Anisotropies and Self-Limiting Capacities in Single-Crystalline 3D Silicon Microstructures: Models for High Energy Density Lithium-Ion Battery Anodes. *Adv. Funct. Mater.* **2011**, *21* (13), 2412–2422. <https://doi.org/10.1002/adfm.201002487>.
- (56) Kwon, T.; Choi, J. W.; Coskun, A. The Emerging Era of Supramolecular Polymeric Binders in Silicon Anodes. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47* (6), 2145–2164. <https://doi.org/10.1039/C7CS00858A>.
- (57) 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>.
- (58) Zhu, P.; Gastol, D.; Marshall, J.; Sommerville, R.; Goodship, V.; Kendrick, E. A Review of Current Collectors for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2021**, *485*, 229321. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2020.229321>.
- (59) Reyter, D.; Rousselot, S.; Mazouzi, D.; Gauthier, M.; Moreau, P.; Lestriez, B.; Guyomard, D.; Roué, L. An Electrochemically Roughened Cu Current Collector for Si-Based Electrode in Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2013**, *239*, 308–314. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.03.108>.
- (60) Eshetu, G. G.; Figgemeier, E. Confronting the Challenges of Next-Generation Silicon Anode-Based Lithium-Ion Batteries: Role of Designer Electrolyte Additives and Polymeric Binders. *ChemSusChem* **2019**, *12* (12), 2515–2539. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900209>.
- (61) Wetjen, M.; Solchenbach, S.; Pritzl, D.; Hou, J.; Tileli, V.; Gasteiger, H. A. Morphological Changes of Silicon Nanoparticles and the Influence of Cutoff Potentials in Silicon-Graphite Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (7), A1503. <https://doi.org/10.1149/2.1261807jes>.
- (62) Chen, Q.; Sieradzki, K. Spontaneous Evolution of Bicontinuous Nanostructures in Dealloyed Li-Based Systems. *Nat. Mater.* **2013**, *12* (12), 1102–1106. <https://doi.org/10.1038/nmat3741>.
- (63) Vanpeene, V.; Soucy, P.; Xiong, J.; Dupré, N.; Lestriez, B.; Roué, L. Sequential Focused Ion Beam Scanning Electron Microscopy Analyses for Monitoring Cycled-Induced Morphological Evolution in Battery Composite Electrodes. Silicon-Graphite Electrode as Exemplary Case. *J. Power Sources* **2021**, *498*, 229904. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2021.229904>.
- (64) Xiong, J.; Dupré, N.; Moreau, P.; Lestriez, B. From the Direct Observation of a PAA-Based Binder Using STEM-VEELS to the Ageing Mechanism of Silicon/Graphite Anode with High Areal Capacity Cycled in an FEC-Rich and EC-Free Electrolyte. *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12* (12), 2103348. <https://doi.org/10.1002/aenm.202103348>.
- (65) Wetjen, M.; Solchenbach, S.; Pritzl, D.; Hou, J.; Tileli, V.; Gasteiger, H. A. Morphological Changes of Silicon Nanoparticles and the Influence of Cutoff Potentials in Silicon-Graphite Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (7), A1503. <https://doi.org/10.1149/2.1261807jes>.
- (66) Wang, A.; Kadam, S.; Li, H.; Shi, S.; Qi, Y. Review on Modeling of the Anode Solid Electrolyte Interphase (SEI) for Lithium-Ion Batteries. *Npj Comput. Mater.* **2018**, *4* (1), 1–26. <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0064-0>.
- (67) Michan, A. L.; Divitini, G.; Pell, A. J.; Leskes, M.; Ducati, C.; Grey, C. P. Solid Electrolyte Interphase Growth and Capacity Loss in Silicon Electrodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (25), 7918–7931. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b02882>.

- (68) Yoon, T.; Chapman, N.; Seo, D. M.; Lucht, B. L. Lithium Salt Effects on Silicon Electrode Performance and Solid Electrolyte Interphase (SEI) Structure, Role of Solution Structure on SEI Formation. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (9), A2082–A2088. <https://doi.org/10.1149/2.1421709jes>.
- (69) Yoon, I.; Abraham, D. P.; Lucht, B. L.; Bower, A. F.; Guduru, P. R. In Situ Measurement of Solid Electrolyte Interphase Evolution on Silicon Anodes Using Atomic Force Microscopy. *Adv. Energy Mater.* **2016**, *6* (12), 1600099. <https://doi.org/10.1002/aenm.201600099>.
- (70) 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>.
- (71) Radvanyi, E.; Porcher, W.; Vito, E. D.; Montani, A.; Franger, S.; Larbi, S. J. S. Failure Mechanisms of Nano-Silicon Anodes upon Cycling: An Electrode Porosity Evolution Model. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (32), 17142–17153. <https://doi.org/10.1039/C4CP02324B>.
- (72) Delpuech, N.; Mazouzi, D.; Dupré, N.; Moreau, P.; Cerbelaud, M.; Bridel, J. S.; Badot, J.-C.; De Vito, E.; Guyomard, D.; Lestriez, B.; Humbert, B. Critical Role of Silicon Nanoparticles Surface on Lithium Cell Electrochemical Performance Analyzed by FTIR, Raman, EELS, XPS, NMR, and BDS Spectroscopies. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (31), 17318–17331. <https://doi.org/10.1021/jp503949y>.
- (73) 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>.
- (74) Philippe, B.; Dedryvère, R.; Gorgoi, M.; Rensmo, H.; Gonbeau, D.; Edström, K. Role of the LiPF₆ Salt for the Long-Term Stability of Silicon Electrodes in Li-Ion Batteries – A Photoelectron Spectroscopy Study. *Chem. Mater.* **2013**, *25* (3), 394–404. <https://doi.org/10.1021/cm303399v>.
- (75) Cao, C.; Shyam, B.; Wang, J.; Toney, M. F.; Steinrück, H.-G. Shedding X-Ray Light on the Interfacial Electrochemistry of Silicon Anodes for Li-Ion Batteries. *Acc. Chem. Res.* **2019**. <https://doi.org/10.1021/acs.accounts.9b00233>.
- (76) Tokranov, A.; Sheldon, B. W.; Li, C.; Minne, S.; Xiao, X. In Situ Atomic Force Microscopy Study of Initial Solid Electrolyte Interphase Formation on Silicon Electrodes for Li-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2014**, *6* (9), 6672–6686. <https://doi.org/10.1021/am500363t>.
- (77) Rynne, O.; Dubarry, M.; Molson, C.; Lepage, D.; Prébé, A.; Aymé-Perrot, D.; Rochefort, D.; Dollé, M. Designs of Experiments for Beginners—A Quick Start Guide for Application to Electrode Formulation. *Batteries* **2019**, *5* (4), 72. <https://doi.org/10.3390/batteries5040072>.
- (78) Ding, N.; Xu, J.; Yao, Y. X.; Wegner, G.; Fang, X.; Chen, C. H.; Lieberwirth, I. Determination of the Diffusion Coefficient of Lithium Ions in Nano-Si. *Solid State Ion.* **2009**, *180* (2–3), 222–225. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2008.12.015>.
- (79) Liu, W.; Xu, H.; Qin, H.; Lv, Y.; Zhu, G.; Lin, F.; Lei, X.; Zhang, Z.; Wang, L. Silicon Nanoparticles Preparation by Induction Plasma Technology for Li-Ion Batteries Anode Material. *Silicon* **2020**, *12* (9), 2259–2269. <https://doi.org/10.1007/s12633-019-00320-4>.
- (80) 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. *Sustain. Energy Fuels* **2020**, *4* (4), 1577–1594. <https://doi.org/10.1039/C9SE01165J>.
- (81) Chan, C. K.; Peng, H.; Liu, G.; McIlwrath, K.; Zhang, X. F.; Huggins, R. A.; Cui, Y. High-Performance Lithium Battery Anodes Using Silicon Nanowires. *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3* (1), 31–35. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.411>.

- (82) Lee, D. J.; Lee, H.; Ryou, M.-H.; Han, G.-B.; Lee, J.-N.; Song, J.; Choi, J.; Cho, K. Y.; Lee, Y. M.; Park, J.-K. Electrospun Three-Dimensional Mesoporous Silicon Nanofibers as an Anode Material for High-Performance Lithium Secondary Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2013**, *5* (22), 12005–12010. <https://doi.org/10.1021/am403798a>.
- (83) Park, M.-H.; Kim, M. G.; Joo, J.; Kim, K.; Kim, J.; Ahn, S.; Cui, Y.; Cho, J. Silicon Nanotube Battery Anodes. *Nano Lett.* **2009**, *9* (11), 3844–3847. <https://doi.org/10.1021/nl902058c>.
- (84) 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. *J. Power Sources* **2004**, *129* (1), 96–100. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.11.014>.
- (85) Takamura, T.; Uehara, M.; Suzuki, J.; Sekine, K.; Tamura, K. High Capacity and Long Cycle Life Silicon Anode for Li-Ion Battery. *J. Power Sources* **2006**, *158* (2), 1401–1404. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.081>.
- (86) Ge, M.; Fang, X.; Rong, J.; Zhou, C. Review of Porous Silicon Preparation and Its Application for Lithium-Ion Battery Anodes. *Nanotechnology* **2013**, *24* (42), 422001. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/42/422001>.
- (87) Wang, B.; Li, X.; Qiu, T.; Luo, B.; Ning, J.; Li, J.; Zhang, X.; Liang, M.; Zhi, L. High Volumetric Capacity Silicon-Based Lithium Battery Anodes by Nanoscale System Engineering. *Nano Lett.* **2013**, *13* (11), 5578–5584. <https://doi.org/10.1021/nl403231v>.
- (88) Thakur, M.; Sinsabaugh, S. L.; Isaacson, M. J.; Wong, M. S.; Biswal, S. L. Inexpensive Method for Producing Macroporous Silicon Particulates (MPSPs) with Pyrolyzed Polyacrylonitrile for Lithium Ion Batteries. *Sci. Rep.* **2012**, *2* (1), 795. <https://doi.org/10.1038/srep00795>.
- (89) Zhu, J.; Gladden, C.; Liu, N.; Cui, Y.; Zhang, X. Nanoporous Silicon Networks as Anodes for Lithium Ion Batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *15* (2), 440–443. <https://doi.org/10.1039/C2CP44046F>.
- (90) Azam, M. A.; Safie, N. E.; Ahmad, A. S.; Yuza, N. A.; Zulkifli, N. S. A. Recent Advances of Silicon, Carbon Composites and Tin Oxide as New Anode Materials for Lithium-Ion Battery: A Comprehensive Review. *J. Energy Storage* **2021**, *33*, 102096. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.102096>.
- (91) Dou, F.; Shi, L.; Chen, G.; Zhang, D. Silicon/Carbon Composite Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Energy Rev.* **2019**, *2* (1), 149–198. <https://doi.org/10.1007/s41918-018-00028-w>.
- (92) Liu, N.; Wu, H.; McDowell, M. T.; Yao, Y.; Wang, C.; Cui, Y. A Yolk-Shell Design for Stabilized and Scalable Li-Ion Battery Alloy Anodes. *Nano Lett.* **2012**, *12* (6), 3315–3321. <https://doi.org/10.1021/nl3014814>.
- (93) Kim, I.; Blomgren, G. E.; Kumta, P. N. Si–SiC Nanocomposite Anodes Synthesized Using High-Energy Mechanical Milling. *J. Power Sources* **2004**, *130* (1), 275–280. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2003.12.014>.
- (94) Yoshio, M.; Wang, H.; Fukuda, K.; Umeno, T.; Dimov, N.; Ogumi, Z. Carbon-Coated Si as a Lithium-Ion Battery Anode Material. *J. Electrochem. Soc.* **2002**, *149* (12), A1598. <https://doi.org/10.1149/1.1518988>.
- (95) Wilson, A. M.; Dahn, J. R. Lithium Insertion in Carbons Containing Nanodispersed Silicon. *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142* (2), 326–332. <https://doi.org/10.1149/1.2043994>.
- (96) Zhang, W.-J. A Review of the Electrochemical Performance of Alloy Anodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196* (1), 13–24. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.020>.
- (97) Park, C.-M.; Kim, J.-H.; Kim, H.; Sohn, H.-J. Li-Alloy Based Anode Materials for Li Secondary Batteries. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39* (8), 3115. <https://doi.org/10.1039/b919877f>.

- (98) Liu, N.; Wu, H.; McDowell, M. T.; Yao, Y.; Wang, C.; Cui, Y. A Yolk-Shell Design for Stabilized and Scalable Li-Ion Battery Alloy Anodes. *Nano Lett.* **2012**, *12* (6), 3315–3321. <https://doi.org/10.1021/nl3014814>.
- (99) John, J.; Gangaja, B.; Nair, S. V.; Santhanagopalan, D. Conformal Coating of TiO₂ Shell on Silicon Nanoparticles for Improved Electrochemical Performance in Li-Ion Battery Applications. *Electrochimica Acta* **2017**, *235*, 191–199. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.03.127>.
- (100) Ding, B.; Cai, Z.; Ahsan, Z.; Ma, Y.; Zhang, S.; Song, G.; Yuan, C.; Yang, W.; Wen, C. A Review of Metal Silicides for Lithium-Ion Battery Anode Application. *Acta Metall. Sin. Engl. Lett.* **2021**, *34* (3), 291–308. <https://doi.org/10.1007/s40195-020-01095-z>.
- (101) Chen, L.; Wang, K.; Xie, X.; Xie, J. Effect of Vinylene Carbonate (VC) as Electrolyte Additive on Electrochemical Performance of Si Film Anode for Lithium Ion Batteries. *J. Power Sources* **2007**, *174* (2), 538–543. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.149>.
- (102) Domi, Y.; Usui, H.; Shimizu, M.; Miwa, K.; Sakaguchi, H. Effect of Film-Forming Additive on Electrochemical Performance of Silicon Negative-Electrode in Lithium-Ion Batteries. *Int J Electrochem Sci* **2015**, *10*, 9.
- (103) Schroder, K.; Alvarado, J.; Yersak, T. A.; Li, J.; Dudney, N.; Webb, L. J.; Meng, Y. S.; Stevenson, K. J. The Effect of Fluoroethylene Carbonate as an Additive on the Solid Electrolyte Interphase on Silicon Lithium-Ion Electrodes. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (16), 5531–5542. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01627>.
- (104) Kennedy, T.; Brandon, M.; Laffir, F.; Ryan, K. M. Understanding the Influence of Electrolyte Additives on the Electrochemical Performance and Morphology Evolution of Silicon Nanowire Based Lithium-Ion Battery Anodes. *J. Power Sources* **2017**, *359*, 601–610. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.05.093>.
- (105) Martin, L.; Martinez, H.; Uildemolins, M.; Pecquenard, B.; Le Cras, F. Evolution of the Si Electrode/Electrolyte Interface in Lithium Batteries Characterized by XPS and AFM Techniques: The Influence of Vinylene Carbonate Additive. *Solid State Ion.* **2012**, *215*, 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2012.03.042>.
- (106) Li, Q.; Liu, X.; Han, X.; Xiang, Y.; Zhong, G.; Wang, J.; Zheng, B.; Zhou, J.; Yang, Y. Identification of the Solid Electrolyte Interface on the Si/C Composite Anode with FEC as the Additive. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2019**, *11* (15), 14066–14075. <https://doi.org/10.1021/acsami.8b22221>.
- (107) Jung, R.; Metzger, M.; Haering, D.; Solchenbach, S.; Marino, C.; Tsiouvaras, N.; Stinner, C.; Gasteiger, H. A. Consumption of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on Si-C Composite Electrodes for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (8), A1705–A1716. <https://doi.org/10.1149/2.0951608jes>.
- (108) 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>.
- (109) Krause, L. J.; Chevrier, V. L.; Jensen, L. D.; Brandt, T. The Effect of Carbon Dioxide on the Cycle Life and Electrolyte Stability of Li-Ion Full Cells Containing Silicon Alloy. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (12), A2527. <https://doi.org/10.1149/2.1121712jes>.
- (110) Young, R. S.; Yu, H.; Obrovac, M. N. Enhancing NMC/Silicon Alloy Full Cell Cycling by Adding Water to the Electrolyte. *J. Appl. Electrochem.* **2021**, *51* (10), 1501–1507. <https://doi.org/10.1007/s10800-021-01594-6>.
- (111) Kim, H.; Kim, T. H.; Park, S. S.; Kang, M. S.; Jeong, G. Interphasial Engineering via Individual Moiety Functionalized Organosilane Single-Molecule for Extreme Quick Rechargeable SiO/NCM811 Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (37), 44348–44357. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c12240>.

- (112)Min, J.-H.; Bae, Y.-S.; Kim, J.-Y.; Kim, S.-S.; Song, S.-W. Self-Organized Artificial SEI for Improving the Cycling Ability of Silicon-Based Battery Anode Materials. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2013**, *34* (4), 1296–1299. <https://doi.org/10.5012/bkcs.2013.34.4.1296>.
- (113)Li, C.; Shi, T.; Li, D.; Yoshitake, H.; Wang, H. Effect of Surface Modification on Electrochemical Performance of Nano-Sized Si as an Anode Material for Li-Ion Batteries. *RSC Adv.* **2016**, *6* (41), 34715–34723. <https://doi.org/10.1039/C5RA28021D>.
- (114)Karkar, Z.; Mazouzi, D.; Hernandez, C. R.; Guyomard, D.; Roué, L.; Lestriez, B. Threshold-like Dependence of Silicon-Based Electrode Performance on Active Mass Loading and Nature of Carbon Conductive Additive. *Electrochimica Acta* **2016**, *215*, 276–288. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.118>.
- (115)TIMCAL TIMREX® SFG6 Primary Synthetic Graphite. <http://www.matweb.com/search/datasheettext.aspx?matguid=7ccdb40c6318412eb847b97a27876491> (accessed 2021-12-20).
- (116)(-COOH) Functionalized Short Length Single Walled Carbon Nanotubes, Purity: > 92%. Nanografi Nano Technology. <https://nanografi.com/carbon-nanotubes/cooh-functionalized-short-length-single-walled-carbon-nanotubes-purity-92/> (accessed 2021-12-20).
- (117)Spahr, M. E.; Goers, D.; Leone, A.; Stallone, S.; Grivei, E. Development of Carbon Conductive Additives for Advanced Lithium Ion Batteries. *J. Power Sources* **2011**, *196* (7), 3404–3413. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.07.002>.
- (118)Nguyen, B. P. N.; Kumar, N. A.; Gaubicher, J.; Duclairoir, F.; Brousse, T.; Crosnier, O.; Dubois, L.; Bidan, G.; Guyomard, D.; Lestriez, B. Nanosilicon-Based Thick Negative Composite Electrodes for Lithium Batteries with Graphene as Conductive Additive. *Adv. Energy Mater.* **2013**, *3* (10), 1351–1357. <https://doi.org/10.1002/aenm.201300330>.
- (119)Lestriez, B.; Desaeveer, S.; Danet, J.; Moreau, P.; Plée, D.; Guyomard, D. Hierarchical and Resilient Conductive Network of Bridged Carbon Nanotubes and Nanofibers for High-Energy Si Negative Electrodes. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12* (4), A76. <https://doi.org/10.1149/1.3074312>.
- (120)Lestriez, B.; Bahri, S.; Sandu, I.; Roué, L.; Guyomard, D. On the Binding Mechanism of CMC in Si Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9* (12), 2801–2806. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2007.10.001>.
- (121)Ns, H.; Mr, S.; S, K.; Pr, R.; T, W.; C, W.; M, W. Silicon/graphite composite electrodes for high-capacity anodes: Influence of binder chemistry on cycling stability. *Electrochem. Solid State Lett.* **2008**, *11* (5), A76–A80.
- (122)Xiong, J.; Dupré, N.; Mazouzi, D.; Guyomard, D.; Roué, L.; Lestriez, B. Influence of the Polyacrylic Acid Binder Neutralization Degree on the Initial Electrochemical Behavior of a Silicon/Graphite Electrode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (24), 28304–28323. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c06683>.
- (123)Karkar, Z.; Guyomard, D.; Roué, L.; Lestriez, B. A Comparative Study of Polyacrylic Acid (PAA) and Carboxymethyl Cellulose (CMC) Binders for Si-Based Electrodes. *Electrochimica Acta* **2017**, *258*, 453–466. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.082>.
- (124)Ding, N.; Xu, J.; Yao, Y.; Wegner, G.; Lieberwirth, I.; Chen, C. Improvement of Cyclability of Si as Anode for Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2009**, *192* (2), 644–651. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.03.017>.
- (125)Mazouzi, D.; Lestriez, B.; Roué, L.; Guyomard, D. Silicon Composite Electrode with High Capacity and Long Cycle Life. *Electrochem. Solid State Lett. - ELECTROCHEM SOLID STATE LETT* **2009**, *12*. <https://doi.org/10.1149/1.3212894>.
- (126)Mazouzi, D.; Grissa, R.; Paris, M.; Karkar, Z.; Huet, L.; Guyomard, D.; Roué, L.; Devic, T.; Lestriez, B. CMC-Citric Acid Cu(II) Cross-Linked Binder Approach to Improve the

- Electrochemical Performance of Si-Based Electrodes. *Electrochimica Acta* **2019**, *304*, 495–504. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.026>.
- (127) Tranchot, A.; Idrissi, H.; Thivel, P. X.; Roué, L. Influence of the Si Particle Size on the Mechanical Stability of Si-Based Electrodes Evaluated by in-Operando Dilatometry and Acoustic Emission. *J. Power Sources* **2016**, *330*, 253–260. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.017>.
- (128) Reale Hernandez, C.; Karkar, Z.; Guyomard, D.; Lestriez, B.; Roué, L. A Film Maturation Process for Improving the Cycle Life of Si-Based Anodes for Li-Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* **2015**, *61*, 102–105. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.10.014>.
- (129) Buqa, H.; Holzapfel, M.; Krumeich, F.; Veit, C.; Novák, P. Study of Styrene Butadiene Rubber and Sodium Methyl Cellulose as Binder for Negative Electrodes in Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* **2006**, *161* (1), 617–622. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.03.073>.
- (130) Magasinski, A.; Zdyrko, B.; Kovalenko, I.; Hertzberg, B.; Burtovyy, R.; Huebner, C. F.; Fuller, T. F.; Luzinov, I.; Yushin, G. Toward Efficient Binders for Li-Ion Battery Si-Based Anodes: Polyacrylic Acid. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2* (11), 3004–3010. <https://doi.org/10.1021/am100871y>.
- (131) Gong, L.; Nguyen, M. H. T.; Oh, E.-S. High Polar Polyacrylonitrile as a Potential Binder for Negative Electrodes in Lithium Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* **2013**, *29*, 45–47. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.01.010>.
- (132) Uchida, S.; Mihashi, M.; Yamagata, M.; Ishikawa, M. Electrochemical Properties of Non-Nano-Silicon Negative Electrodes Prepared with a Polyimide Binder. *J. Power Sources* **2015**, *273*, 118–122. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.09.096>.
- (133) Yim, T.; Choi, S. J.; Jo, Y. N.; Kim, T.-H.; Kim, K. J.; Jeong, G.; Kim, Y.-J. Effect of Binder Properties on Electrochemical Performance for Silicon-Graphite Anode: Method and Application of Binder Screening. *Electrochimica Acta* **2014**, *136*, 112–120. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.062>.
- (134) Zhang, L.; Zhang, L.; Chai, L.; Xue, P.; Hao, W.; Zheng, H. A Coordinatively Cross-Linked Polymeric Network as a Functional Binder for High-Performance Silicon Submicro-Particle Anodes in Lithium-Ion Batteries. *J Mater Chem A* **2014**, *2* (44), 19036–19045. <https://doi.org/10.1039/C4TA04320K>.
- (135) Tian, M.; Chen, X.; Sun, S.; Yang, D.; Wu, P. A Bioinspired High-Modulus Mineral Hydrogel Binder for Improving the Cycling Stability of Microsized Silicon Particle-Based Lithium-Ion Battery. *Nano Res.* **2019**, *12* (5), 1121–1127. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2359-y>.
- (136) Gu, Y.; Yang, S.; Zhu, G.; Yuan, Y.; Qu, Q.; Wang, Y.; Zheng, H. The Effects of Cross-Linking Cations on the Electrochemical Behavior of Silicon Anodes with Alginate Binder. *Electrochimica Acta* **2018**, *269*, 405–414. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.168>.
- (137) Chen, Z.; Wang, C.; Lopez, J.; Lu, Z.; Cui, Y.; Bao, Z. High-Areal-Capacity Silicon Electrodes with Low-Cost Silicon Particles Based on Spatial Control of Self-Healing Binder. *Adv. Energy Mater.* **2015**, *5* (8), 1401826. <https://doi.org/10.1002/aenm.201401826>.
- (138) Jeong, Y. K.; Choi, J. W. Mussel-Inspired Self-Healing Metallopolymers for Silicon Nanoparticle Anodes. *ACS Nano* **2019**, *13* (7), 8364–8373. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b03837>.
- (139) Wang, C.; Wu, H.; Chen, Z.; McDowell, M. T.; Cui, Y.; Bao, Z. Self-Healing Chemistry Enables the Stable Operation of Silicon Microparticle Anodes for High-Energy Lithium-Ion Batteries. *Nat. Chem.* **2013**, *5* (12), 1042–1048. <https://doi.org/10.1038/nchem.1802>.
- (140) Liu, J.; Zhang, Q.; Wu, Z.-Y.; Wu, J.-H.; Li, J.-T.; Huang, L.; Sun, S.-G. A High-Performance Alginate Hydrogel Binder for the Si/C Anode of a Li-Ion Battery. *Chem. Commun.* **2014**, *50* (48), 6386–6389. <https://doi.org/10.1039/C4CC00081A>.
- (141) Yoon, J.; Oh, D. X.; Jo, C.; Lee, J.; Hwang, D. S. Improvement of Desolvation and Resilience of Alginate Binders for Si-Based Anodes in a Lithium Ion Battery by Calcium-Mediated Cross-

- Linking. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (46), 25628–25635. <https://doi.org/10.1039/C4CP03499F>.
- (142) Wu, Z.-Y.; Deng, L.; Li, J.-T.; Huang, Q.-S.; Lu, Y.-Q.; Liu, J.; Zhang, T.; Huang, L.; Sun, S.-G. Multiple Hydrogel Alginate Binders for Si Anodes of Lithium-Ion Battery. *Electrochimica Acta* **2017**, *245*, 371–378. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.05.094>.
- (143) Gu, Y.; Yang, S.; Zhu, G.; Yuan, Y.; Qu, Q.; Wang, Y.; Zheng, H. The Effects of Cross-Linking Cations on the Electrochemical Behavior of Silicon Anodes with Alginate Binder. *Electrochimica Acta* **2018**, *269*, 405–414. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.168>.
- (144) Tian, M.; Chen, X.; Sun, S.; Yang, D.; Wu, P. A Bioinspired High-Modulus Mineral Hydrogel Binder for Improving the Cycling Stability of Microsized Silicon Particle-Based Lithium-Ion Battery. *Nano Res.* **2019**, *12* (5), 1121–1127. <https://doi.org/10.1007/s12274-019-2359-y>.
- (145) 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>.
- (146) Jung, H.; Park, M.; Yoon, Y.-G.; Kim, G.-B.; Joo, S.-K. Amorphous Silicon Anode for Lithium-Ion Rechargeable Batteries. *J. Power Sources* **2003**, *115* (2), 346–351. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(02\)00707-3](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(02)00707-3).
- (147) 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. <https://doi.org/10.1039/c1jm10213c>.
- (148) Li, J.; Fleetwood, J.; Hawley, W. B.; Kays, W. From Materials to Cell: State-of-the-Art and Prospective Technologies for Lithium-Ion Battery Electrode Processing. *Chem. Rev.* **2022**, *122* (1), 903–956. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00565>.
- (149) Zhang, Y. S.; Courtier, N. E.; Zhang, Z.; Liu, K.; Bailey, J. J.; Boyce, A. M.; Richardson, G.; Shearing, P. R.; Kendrick, E.; Brett, D. J. L. A Review of Lithium-Ion Battery Electrode Drying: Mechanisms and Metrology. *Adv. Energy Mater.* **2022**, *12* (2), 2102233. <https://doi.org/10.1002/aenm.202102233>.
- (150) Plusquellec, G. Analyse in Situ de Suspensions de Silicate de Calcium Hydraté : Application Aux Interactions Ioniques à La Surface Des Particules, 2014. <https://doi.org/10.13140/2.1.1293.0886>.
- (151) Ponomarev, A. L.; Sewell, T. D.; Durning, C. J. Adsorption of Isolated, Flexible Polymers onto a Strongly Attracting Surface. *Macromolecules* **2000**, *33* (7), 2662–2669. <https://doi.org/10.1021/ma9808732>.
- (152) Leong, Y. K.; Scales, P. J.; Healy, T. W.; Boger, D. V. Interparticle Forces Arising from Adsorbed Polyelectrolytes in Colloidal Suspensions. *Colloids Surf. Physicochem. Eng. Asp.* **1995**, *95* (1), 43–52. [https://doi.org/10.1016/0927-7757\(94\)03010-W](https://doi.org/10.1016/0927-7757(94)03010-W).
- (153) Cerbelaud, M.; Lestriez, B.; Videcoq, A.; Ferrando, R.; Guyomard, D. Understanding the Structure of Electrodes in Li-Ion Batteries: A Numerical Study. *J. Electrochem. Soc.* **2015**, *162* (8), A1485–A1492. <https://doi.org/10.1149/2.0431508jes>.
- (154) Ligneel, E.; Lestriez, B.; Hudhomme, A.; Guyomard, D. Effects of the Solvent Concentration (Solid Loading) on the Processing and Properties of the Composite Electrode. *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A235–A241. <https://doi.org/10.1149/1.2431316>.
- (155) Li, J.; Fleetwood, J.; Hawley, W. B.; Kays, W. From Materials to Cell: State-of-the-Art and Prospective Technologies for Lithium-Ion Battery Electrode Processing. *Chem. Rev.* **2022**, *122* (1), 903–956. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.1c00565>.
- (156) *Suspensions rhéo-épaississantes*. Techniques de l'Ingénieur. <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/materiaux-th11/surfaces-et-structures-fonctionnelles-42534210/suspensions-rheo-epaississantes-n3310/> (accessed 2022-03-08).

- (157)Zhang, W.; He, X.; Pu, W.; Li, J.; Wan, C. Effect of Slurry Preparation and Dispersion on Electrochemical Performances of LiFePO₄ Composite Electrode. *Ionics* **2011**, *17*, 473–477. <https://doi.org/10.1007/s11581-011-0560-4>.
- (158)Kumberg, J.; Müller, M.; Diehm, R.; Spiegel, S.; Wachsmann, C.; Bauer, W.; Scharfer, P.; Schabel, W. Drying of Lithium-Ion Battery Anodes for Use in High-Energy Cells: Influence of Electrode Thickness on Drying Time, Adhesion, and Crack Formation. *Energy Technol.* **2019**, *7* (11), 1900722. <https://doi.org/10.1002/ente.201900722>.
- (159)Baunach, M.; Jaiser, S.; Schmelzle, S.; Nirschl, H.; Scharfer, P.; Schabel, W. Delamination Behavior of Lithium-Ion Battery Anodes: Influence of Drying Temperature during Electrode Processing. *Dry. Technol.* **2016**, *34* (4), 462–473. <https://doi.org/10.1080/07373937.2015.1060497>.
- (160)Jaiser, S.; Funk, L.; Baunach, M.; Scharfer, P.; Schabel, W. Experimental Investigation into Battery Electrode Surfaces: The Distribution of Liquid at the Surface and the Emptying of Pores during Drying. *J. Colloid Interface Sci.* **2017**, *494*, 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.01.063>.
- (161)Du, Z.; Dunlap, R. A.; Obrovac, M. N. High Energy Density Calendered Si Alloy/Graphite Anodes. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (10), A1698–A1705. <https://doi.org/10.1149/2.0941410jes>.
- (162)Karkar, Z.; Jaouhari, T.; Tranchot, A.; Mazouzi, D.; Guyomard, D.; Lestriez, B.; Roué, L. How Silicon Electrodes Can Be Calendered without Altering Their Mechanical Strength and Cycle Life. *J. Power Sources* **2017**, *371*, 136–147. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.10.042>.
- (163)Hernandez, C. R.; Etienne, A.; Douillard, T.; Mazouzi, D.; Karkar, Z.; Maire, E.; Guyomard, D.; Lestriez, B.; Roué, L. A Facile and Very Effective Method to Enhance the Mechanical Strength and the Cyclability of Si-Based Electrodes for Li-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* **2018**, *8* (6), 1701787. <https://doi.org/10.1002/aenm.201701787>.
- (164)Rahim, Md. A.; Björnmalm, M.; Suma, T.; Faria, M.; Ju, Y.; Kempe, K.; Müllner, M.; Ejima, H.; Stickland, A. D.; Caruso, F. Metal-Phenolic Supramolecular Gelation. *Angew. Chem.* **2016**, *128* (44), 14007–14011. <https://doi.org/10.1002/ange.201608413>.
- (165)Rahim, Md. A.; Lin, G.; Tomanin, P. P.; Ju, Y.; Barlow, A.; Björnmalm, M.; Caruso, F. Self-Assembly of a Metal-Phenolic Sorbent for Broad-Spectrum Metal Sequestration. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (3), 3746–3754. <https://doi.org/10.1021/acsami.9b19097>.

Chapitre 2 : Partie expérimentale

1. Produits chimiques et solvants utilisés

Les réactifs de départ et les solvants proviennent de différents fournisseurs, tels que Sigma-Aldrich, Alfa aesar et d'autres, et sont utilisés sans purification particulière (voir détails des produits sur le Tableau 2. 1). L'eau ultrapure (milli Q) utilisée est caractérisée par une conductivité de 18,5 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Tableau 2. 1: Récapitulatif des produits utilisés dans les différentes études

Produits	Noms	Source	Pureté	Caractéristique
Précurseurs métalliques	Isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$	Aldrich	$\geq 97\%$	
	Acétylacétonate de titane $\text{TiO}(\text{acac})_2$	ALFA AESAR	-	
	n-propoxyde de zirconium $\text{Zr}(\text{OnPr})_4$	Aldrich	70% dans propanol	
	Acétylacétonate de zirconium $\text{Zr}(\text{acac})_4$	Sigma-aldrich	-	
	Sulfates de cuivre pentahydraté $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	PANREAC	-	
	aluminat de sodium NaAlO_2	STREM	-	
Précurseurs organiques	Acide tannique	Sigma-aldrich	$\geq 98,0\%$	
	Acide gallique monohydraté	Sigma-aldrich	$\geq 99\%$	
	Acide benzoïque	Aldrich	99%	
	Pyrogallol	ALFA AESAR	$\geq 98\%$	
	Catéchol	Reconditionné	-	
	Acide polyacrylique	Aldrich	-	M(g/mol) 450 K
	Carboxyméthylcellulose (CMC)	Sigma-aldrich	-	M(g/mol) 700K, Ds 0.9 densité 1.59
	Acide citrique	Aldrich	99%	
Acide fumarique	ALFA AESAR	99%		
Bases	Hydroxyde de sodium (NaOH)	Aldrich	-	
	Hydroxyde de lithium monohydraté ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$)	Sigma-aldrich	$\geq 98\%$	
	Dihydroxyde de magnésium $\text{Mg}(\text{OH})_2$	Sigma-aldrich	95%	
Solvant	Propan-1-ol	CRLO ERBA	$\geq 99\%$	densité 0.8
Matériau actif	Silicium	CEA		d ~150 nm $S_{\text{spe}} 13.8 \text{ m}^2/\text{g}$
	Graphite grade SFG6 (Synthetic Flake Graphite)	Imerys, grade Timrex		« 6 » indique que 90 % v de particules de graphite ont une taille inférieure à 6,5 μm
Additif conducteur	Nanofeuillets de graphène	XG Science		e ~7 nm d~15 μm $S_{\text{spe}} 120-150 \text{ m}^2/\text{g}$
	Nitride de titane (TiN)	Sigma-aldrich		d < 3 μm
Electrolyte	1 M Hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) dans éthylène carbonates (EC) / diméthyle carbonates (DMC) 1/1 v/v	Solvionic	99.9%	< 20 ppm
	1 M bis(trifluorométhanesulfonimide) de lithium (LiTFSI) dans éthylène	Solvionic	99.9%	< 20 ppm

	carbonates (EC) / diméthyle carbonates (DMC) 1/1 v/v			
	Fluoroéthylène carbonate (FEC)	Solvionic	99.9%	< 20 ppm
Lithium	Lithium	Aldrich		e= 0.38 mm

1.1. Caractéristique du silicium et de l'acide tannique

La poudre de silicium utilisée comme matériau actif est nanométrique $d \sim 150$ nm, la distribution de la taille des particules est assez homogène selon l'image MEB (Figure 2. 1a). La teneur en oxygène à la surface des particules de silicium est de 0.84% massique. Cette dernière est définie par l'analyse élémentaire O, N et H par fusion, réalisée par le laboratoire Eurofins. Le spectre RAMAN du silicium (λ 514 nm) montre la présence du pic caractéristique du silicium cristallin vers 520 cm^{-1} . La courbe d'analyse thermogravimétrique (sous air, $5^\circ\text{C}/\text{min}$) du Si (Figure 2. 1c) ne montre pas de perte de masse, donc on peut conclure que le Si utilisé ne contient pas d'impuretés organiques. Son point isoélectrique (pH pour lequel le potentiel zêta est nul) a été mesuré par zétamétrie, il est situé entre le pH 2,1-2,3 (Figure 2. 1d).

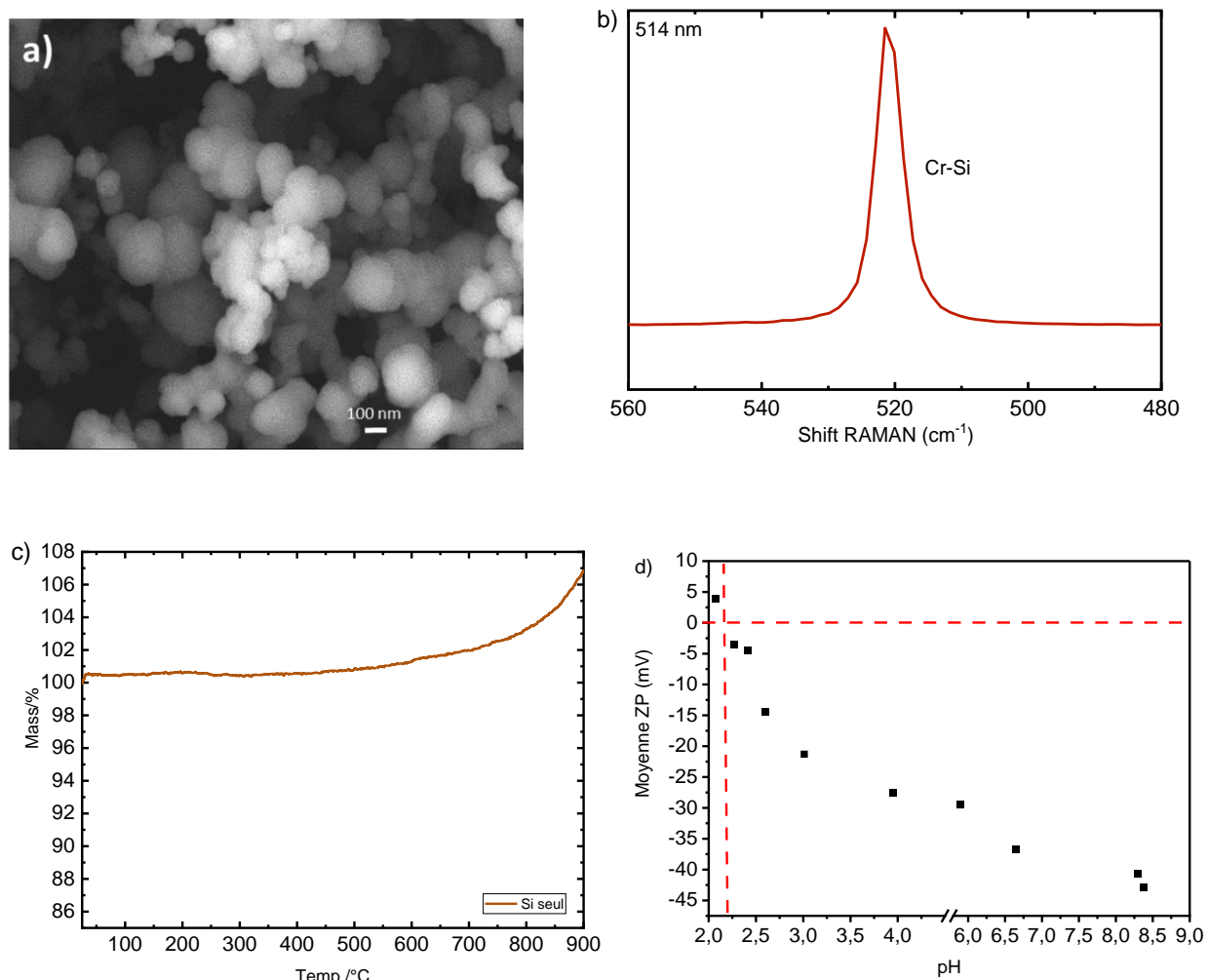
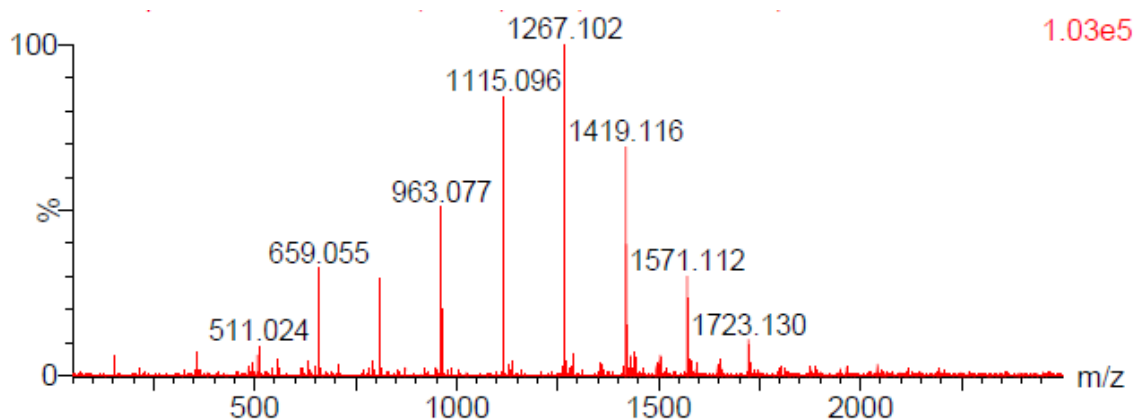


Figure 2. 1: Cliché MEB du matériau actif Si, b) Spectre RAMAN du Si, c) ATG du Si (sous air $5^\circ\text{C}/\text{min}$) et d) mesure du potentiel zêta

L'analyse par spectrométrie de masse MALDI TOF en mode positif sur l'acide tannique a été réalisée par Cédric Przybylski à l'institut parisien de chimie moléculaire. On retrouve toute une série de masses, inférieures à l'acide tannique théorique (1700 g/mol) et séparées par une masse de 152 Daltons. Ce massif d'allure Gaussienne est centré sur 1267,102 qui correspond à 7 unités d'acide gallique. Les pertes successives de 152 Da correspondent aux motifs $C_7H_4O_4$, soit l'acide gallique ayant perdu un O et deux H. En conclusion, l'acide tannique commercial est un mélange et l'intensité des signaux peut ici être reliée à l'abondance sans trop d'erreurs. Cela est assez commun pour les produits naturels car la structure dépend de la source d'extraction. En revanche, c'est confirmé par l'analyse thermogravimétrique sous air, que l'acide tannique ne possède pas d'impuretés inorganiques, car la masse résiduelle après combustion est égale à zéro.



Pertes successives de 152 Da soit $C_7H_4O_4$ avec transfert a 4 centres dun proton ou bien

Masse (Da)	Abondance (%)	Formules
1267.102	100	$C_5H_4O(C_7O_4H_4)_7$
1115.096	87	$C_5H_4O(C_7O_4H_4)_6$
1419.116	70	$C_5H_4O(C_7O_4H_4)_8$
963.077	50	$C_5H_4O(C_7O_4H_4)_5$
596.055	32	$C_5H_4O(C_7O_4H_4)_4$
1571.112	30	$C_5H_4O(C_7O_4H_4)_9$
511.024	10	$C_5H_4O(C_7O_4H_4)_3$
1723.130	10	$C_5H_4O(C_7O_4H_4)_{10}$

Figure 2. 2: Spectre de perte de masse de l'acide tannique et tableau des formules correspondante

2. Préparation et caractérisation des formulations d'électrode

La préparation de l'encre est réalisée en mélangeant intimement le silicium et l'additif conducteur dans un mortier. Le liant en solution, préalablement préparé, est ensuite ajouté. Ces trois composants sont mélangés avec trois billes de nitrure de silicium à 9 mm dans un broyeur planétaire (Pulvérisette P7 Fritsch) à une vitesse de 500 tr/min pendant 1 h. L'encre préparée avec une certaine fraction solide (FS)

Chapitre 2 : Partie expérimentale

est ensuite enduite à l'aide d'un doctor blade, sur une feuille de cuivre ($e \sim 27 \mu\text{m}$) préalablement nettoyée à l'éthanol. Cette fraction solide est définie par l'éq. (1)

$$FS(\%m) = \frac{m_{sec}}{m_{sec} + (V_{H2O} \times \rho_{H2O})} \times 100 \quad (1)$$

Avec m_{sec} , la masse des constituants de l'électrode : Si, carbone conducteur et le liant. La masse de l'eau est calculée en multipliant le volume d'eau utilisé par la densité 1 g/ml. La fraction utilisée dans les encres étudiées est d'environ 22%.

L'encre est ensuite séchée à température ambiante pendant 12 h, puis sous vide à 100°C pendant 2 h. Une prise de masse et d'épaisseur est réalisée, puis, on sélectionne les électrodes à cycler. Ces dernières sont reséchées sous vide à 100°C pendant 1 h (voir étapes Figure 2. 3).

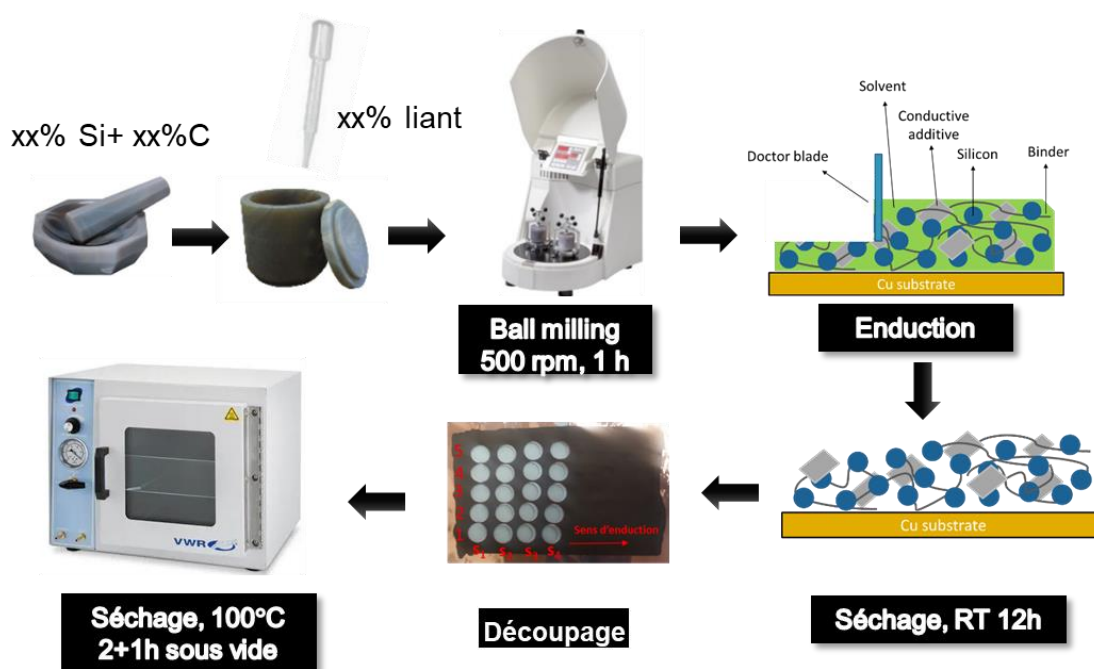


Figure 2. 3: Processus de fabrication des électrodes composite au silicium

Les tests électrochimiques ont été réalisés en mode galvanostatique, dans des cellules à deux électrodes de type Swagelok en inox (Figure 2. 4). Une électrode au Li métal ($d=10 \text{ mm}$, $e=0.38 \text{ mm}$) joue le rôle de contre électrode et d'électrode de référence, posée sur un collecteur de courant en cuivre ($d=12 \text{ mm}$, $e=0.25 \text{ mm}$). Elle est séparée de l'électrode au Si ($d=10 \text{ mm}$) par deux membranes en microfibrilles de verre (grade GF/D, $d=13 \text{ mm}$, $e=0.67 \text{ mm}$, Whatman) et un celgard (monocouche de polypropylène, grade 2500). Ces séparateurs sont imbibés de 300 μl de LP30 (1 M LiPF_6 dans EC/DMC=50/50 (v/v)) avec 10% de FEC.

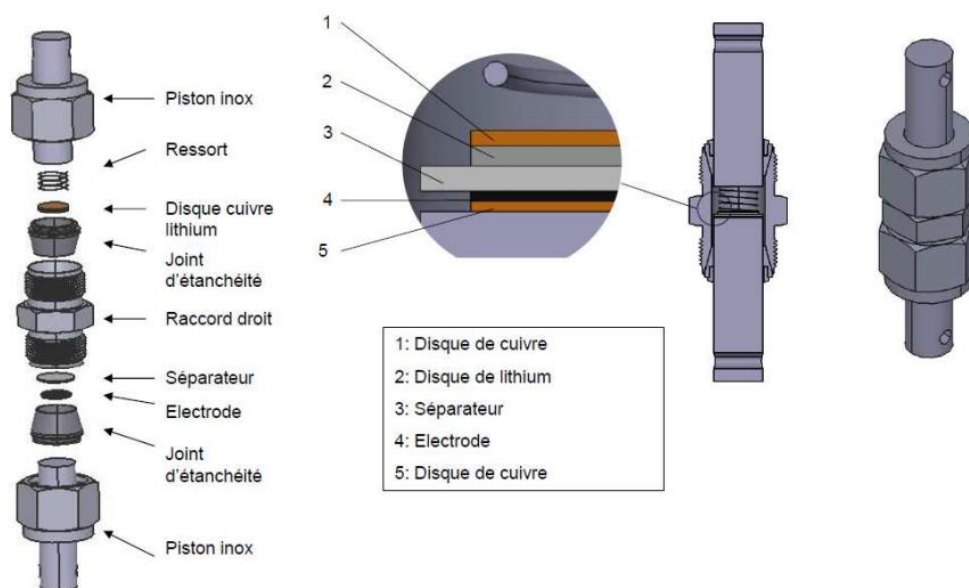


Figure 2. 4: Schéma d'une cellule Swagelok à deux électrodes.

2.1 Mesure du potentiel zêta

Les mesures ont été réalisées à l'aide de l'appareil Malvern Nano-ZS. Ces dernières ont été effectuées à 25°C, en diluant le silicium dans différentes solutions de pH ajustées avec du HCl et du NaOH. Les valeurs du potentiel zêta en fonction du pH ont été calculées automatiquement selon le modèle de Smoluchowski. Ces mesures permettent d'étudier les interactions à la surface des particules de silicium et son environnement, dans la suspension d'électrode à un pH donné. Une valeur absolue élevée du potentiel zêta est généralement associée à une suspension stable (forte répulsion entre les particules), alors qu'une valeur faible proche du point isoélectrique, les particules auront tendance à se sédimenter¹.

2.2 Mesure de viscosité

Un contrôle adéquat de la viscosité est très important dans le cas de l'enduction à la racle. Cette mesure a été réalisée à l'aide d'un rhéomètre (Anton Paar, MCR101) avec une géométrie plan-plan de 50 mm de diamètre et un écart entre l'échantillon et la géométrie de 0.6 mm. Le test a été réalisé avec un gradient de cisaillement continu et une vitesse de balayage comprise entre 0.1 à 100 s⁻¹ pour déterminer la viscosité des encres.

2.3 Mesure de la résistivité à 4 pointes

La mesure a été réalisée à l'aide d'un système Microworld, modèle 280SI (Figure 2. 5a), elle consiste à appliquer un courant entre deux électrodes externes et la seconde paire d'électrodes internes mesure la tension qui conduit à la valeur de la résistance du matériau² (Figure 2. 5c). L'encre a été enduite sur un polymère isolant (Mylar), pour s'affranchir de la contribution du collecteur cuivre. La force appliquée sur les pointes de rayon de courbure 100 μm est de 60 g et les 4 pointes ont un espacement de 1 mm. Les mesures de résistivité ont été réalisées sur un film de 3X3 cm², à 100 emplacements différents. Ce type de mesure permet de caractériser l'homogénéité des enductions, la capacité des films composites à conduire les électrons et permet aussi de connaître le seuil de percolation pour une

formulation d'électrode donnée. La cartographie obtenue permettra d'avoir un aperçu en 3D de la qualité du réseau de percolation électronique (Figure 2. 5b).

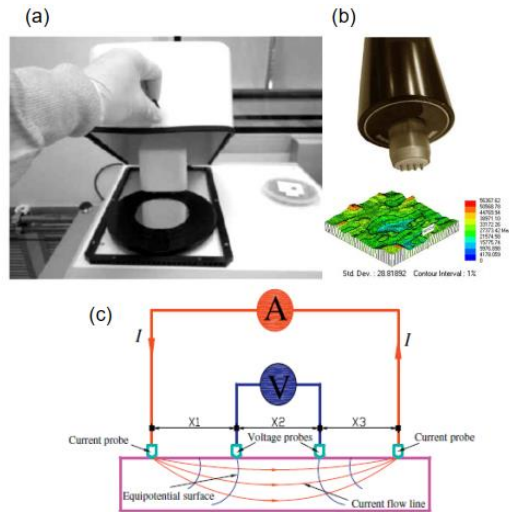


Figure 2. 5 : a) et b) appareil résistivité à 4 points « Four dimensions 208SI » et c) principe de la mesure

2.4 Mesure de la résistivité à 2 points

Des mesures de résistivité électronique à deux pointes ont été réalisées par spectroscopie d'impédance sur l'électrode au silicium sandwichée entre le piston de la swagelok et la pièce A, qui a un diamètre inférieur au piston, pour éviter un court-circuit (Figure 2. 6). La gamme de fréquences a été balayée de 189 kHz à 10 mHz. Plusieurs compositions ont été étudiées à différentes épaisseurs. La mesure a été répétée trois fois sur chaque échantillon. La résistance (R , ohm) de l'électrode se lit sur l'axe des réels, du point qui tend vers zéro (voir annexe chapitre 4). Puis la résistivité (ρ , ohm.cm) est calculée selon l'équation $R = \rho \times l / S$, avec l (épaisseur d'électrode), et S la surface de contact ($d_{\text{pièce A}} = 0.8 \text{ cm}$, $S = 0.502 \text{ cm}^2$).



Figure 2. 6: Photo d'un assemblage en Swagelok pour une mesure de la résistivité à deux pointes.

2.5 Test de résistance à la rayure

Ce test de résistance à la rayure permet d'évaluer les propriétés adhésives et cohésives de l'enduction après séchage. Une pointe est mise en contact avec l'enduction et la plaque coulissante sur laquelle est déposée l'enduction est déplacée à une vitesse constante de 100 mm/min. Différentes masses sont appliquées (20 g à 500 g), afin de déterminer la charge nécessaire pour arracher l'enduction du collecteur de cuivre (Figure 2. 7).

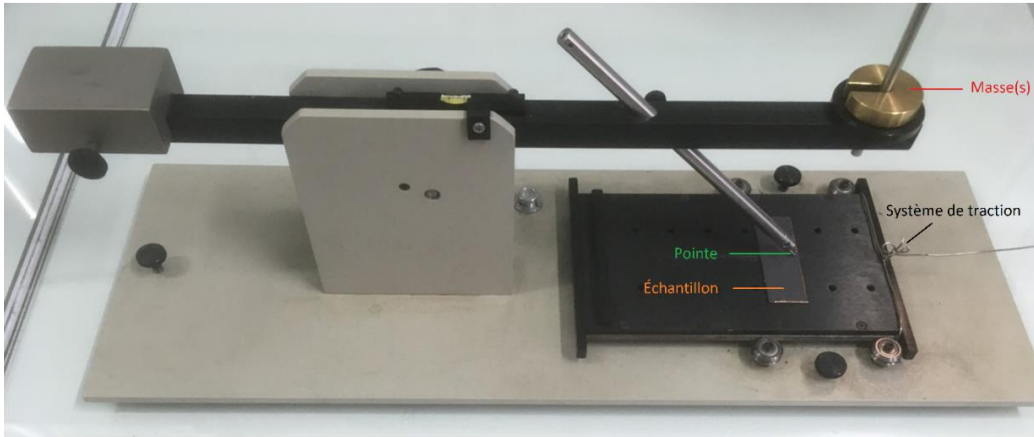


Figure 2. 7: Appareil du test de la résistance à la rayure

2.6 Calcul de la porosité des électrodes

Ce calcul de porosité va nous permettre de mieux interpréter ce qui se passe à l'intérieur de l'encre lors de son enduction. Normalement une suspension qui se sédimente rapidement (cas de la formulation avec acide tannique comme liant) forme des agglomérats mal empilés et donc emprisonnerait plus de porosité. En revanche, dans une suspension plus stable (cas de la formulation avec CMC ou PAA), l'arrangement devrait être plus régulier, donc une porosité moindre.

Le calcul de la porosité se fait par l'équation suivante :

$$P(\%) = \left(1 - \frac{\rho_{app}}{\rho_{theo}}\right) * 100$$

Où la densité apparente (ρ_{app}) de l'électrode, est définie par la masse et le volume de l'électrode comprenant les pores, qui est calculée par la formule suivante :

$$\rho_{app} = \frac{m}{A \times h}$$

m : masse de l'électrode (sans le collecteur de courant Cu)

A : surface de l'électrode (0.785 cm²)

h : l'épaisseur de l'électrode (sans le collecteur de courant Cu).

Et la densité théorique (ρ_{theo}) est calculée comme suit :

$$\rho_{theo} = (\phi_{m,Si} \times \rho_{Si}) + (\phi_{m,GM15} \times \rho_{GM15}) + (\phi_{m,TA} \times \rho_{AT})$$

Avec $\rho_{Si} = 2.33$, $\phi_{m,Si}$ la teneur (% massique) en Si, $\rho_{GM15} = 2.2$ et $\phi_{m,GM15}$ la teneur (% massique) en Si, $\rho_{AT} = 2.12$ et $\phi_{m,AT}$ la teneur (% massique) en AT

3. Caractérisation électrochimique

3.1 Cyclage galvanostatique

Les tests électrochimiques des différentes compositions d'électrodes ont été réalisés à l'aide d'un potentiostat/galvanostat multicanal de marque BioLogic, dans des demi-cellules face au lithium métallique (voir détail Figure 2. 8) entre 0.005 V et 1V vs. Li^+/Li à un régime de C/40 (90 mA g^{-1}) pour le premier cycle, C/20 (180 mA g^{-1}) pour les 5 cycles suivant et C/10 (360 mA g^{-1}) pour soixante derniers cycles. Avant le cyclage, les cellules sont laissées au repos pendant 2 h en circuit ouvert (OCV) et sont également laissées relaxer à l'OCV pendant 10 s et 1 min après chaque étape de décharge (lithiation) et de charge, respectivement. L'ensemble des capacités spécifiques est rapporté à la masse active de silicium. Toutes les mesures ont été effectuées à température ambiante.

3.2 Voltampérométrie cyclique

La voltampérométrie cyclique est menée dans la boîte à gants, à l'aide d'un potentiostat SP-300 de marque BioLogic. L'acide tannique est dissout dans 3 ml de LP30 (1M LiPF_6 dans EC/DMC 1/1 v/v) +10% FEC à 0.4 mM. L'électrode de travail est une microélectrode de cuivre de diamètre de 3 mm ($S= 0.07 \text{ cm}^2$), la contre électrode et celle de référence sont deux morceaux de lithium collés sur des plaques de cuivre (voir montage Figure 2. 8). La VC s'est opérée du potentiel d'équilibre (OCV $\sim 3\text{V}$ vs Li^+/Li) à 5 mV (en réduction) suivie d'un balayage retour à 1 V vs. Li^+/Li . Les vitesses de balayage choisies sont de 100 mV/s pour les 5 premiers cycles, puis 150 mV/s les 5 cycles suivants et finalement de 200 mV/s pour les 5 derniers cycles.

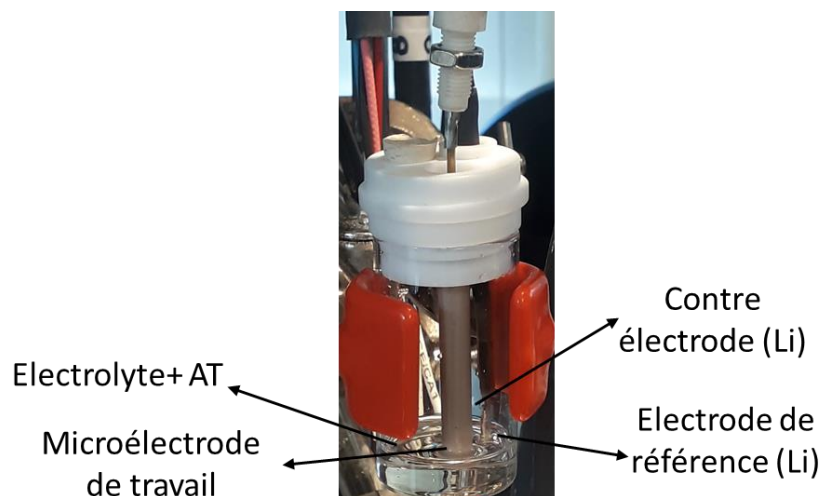


Figure 2. 8: Cellule électrochimique utilisée pour la voltampérométrie cyclique

3.3 Spectroélectrochimie

L'étude est menée dans la boîte à gants, à l'aide d'un potentiostat SP-300 de marque BioLogic. Ici on a couplé la voltampérométrie cyclique et l'UV-Vis, dans une cellule en quartz. L'électrode de travail utilisée est une plaque de cuivre, la surface de contact avec l'électrolyte est d'environ 5 X 5 mm ($S= 0.25 \text{ cm}^2$), la contre électrode et celle de référence sont deux morceaux de lithium collés sur des grilles

en inox. La cellule UV-vis utilisée possède une large ouverture pour pouvoir introduire ces trois électrodes. Pour éviter l'évaporation du DMC (solvant de l'électrolyte), nous avons pris soin de boucher les orifices avec de la résine (voir montage Figure 2. 9). La VC a été opérée du potentiel d'équilibre (OCV ~ 2.7 V vs. Li^+/Li) à 5 mV (en réduction), suivi d'un balayage retour jusqu'à 1 V vs Li^+/Li . La vitesse de balayage a été de 10 mV/s pour les 5 cycles réalisés.

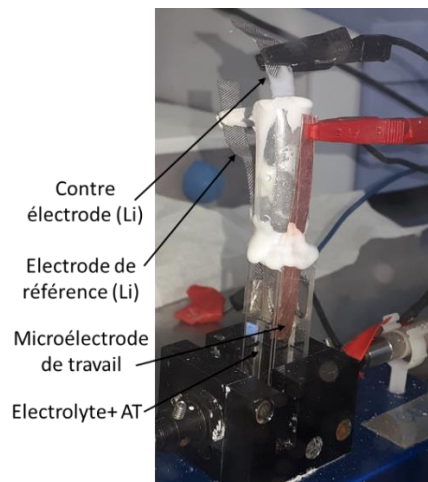


Figure 2. 9: Photo du montage de l'étude UV-Vis couplé à la voltamétrie cyclique

4. Techniques de caractérisation physico-chimique

4.1 Spectroscopie infrarouge

L'analyse des liaisons chimiques des matériaux utilisés a été réalisée à l'aide de la spectroscopie infrarouge en mode réflexion diffuse (RD), transmission et réflectance totale atténuée (ATR) selon le besoin, sur deux appareils différents. En mode RD, l'appareil utilisé est un spectromètre FTIR Bruker Vertex 70. Pour la RD, les poudres sont introduites directement dans un support sans pastillage, pour éviter l'endommagement de leurs surfaces. Les spectres infrarouge ont été collectés dans la gamme $8000-400\text{ cm}^{-1}$, avec un nombre de scans de 800 et une résolution de 4 cm^{-1} . En mode transmission et ATR, l'appareil utilisé est un spectromètre Bruker alpha. En transmission les échantillons ont été mélangés à hauteur de 1% avec du bromure de potassium KBr (séché et conservé dans l'étuve à 60°C). La poudre est pressée à 1 tonne, à l'aide d'une presse hydraulique. Les spectres infrarouge ont été collectés entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} , avec un nombre de scan de 100 et une résolution de 4 cm^{-1} . En mode ATR, les spectres infrarouges ont été collectés entre 4000 cm^{-1} et 400 cm^{-1} , avec un nombre de scan de 24 et une résolution de 4 cm^{-1} . Une correction de la ligne de base (mode inélastique), proposée par OPUS (logiciel de traitement des spectres IR), est appliquée seulement pour les spectres acquis par transmission (chapitre 4).

4.2 Spectroscopie RAMAN

La spectroscopie RAMAN a été réalisée afin d'évaluer la transformation de l'acide tannique dans l'électrode au silicium en cours de cyclage galvanostatique. L'électrode cyclée a été analysée dans un

porte échantillon étanche. Le spectromètre utilisé est de type Jobin-Yvon T6400 avec une lumière monochromatique (laser) avec une longueur d'onde de 735 nm. La puissance du laser est de 5 mW et la taille du faisceau est de 60 μm . Le spectromètre est couplé à un microscope optique confocal Olympus et d'une table XY et une caméra (CCD) refroidie à 144 K afin de visualiser précisément la zone irradiée de l'échantillon. Une correction de la ligne de base est appliquée pour réduire le fond de fluorescence causé par la présence du silicium et de l'électrolyte.

4.3 Spectroscopie UV-visible

Les mesures en solution et en phase solide ont été réalisées à l'aide d'un spectrophotomètre Perkin Elmer Lambda 1050. La cuve utilisée est en quartz avec une largeur de 1 cm. Les composés en phase solide ont été dilués dans du KBr, puis mesurés en réflectance.

4.4 Résonance magnétique nucléaire à angle magique

Les mesures RMN du solide des éléments ^{19}F , ^7Li et ^{13}C ont été effectuées par Nicolas Dupré (Chapitre 4) à l'IMN et celles de ^{27}Al par Mickaël Paris (Chapitre 5). Tous les composés étudiés ont été acquis sur un spectromètre Bruker Avance III 500 ($B_0 = 11,8 \text{ T}$). Les fréquences de Larmor ν_0 de ^7Li , ^{19}F , ^{13}C et ^{27}Al sont de 194, 470, 125.7, 130.3 MHz respectivement. La préparation de tous les échantillons a été réalisée dans la boîte à gants. Après un rinçage avec 3- 4 gouttes de diméthylcarbonates (DMC), les électrodes ont été séchées dans la BAG à température ambiante pendant 12 h, puis grattées du collecteur de courant et placées dans le rotor en zircone de 2,5 mm de diamètre. Les expériences RMN ^7Li , ^{19}F et ^{27}Al ont été effectuées à une vitesse de rotation de 25 kHz et celles du $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$ de polarisation croisée sont acquises à une vitesse de rotation de 11 kHz.

4.5 Diffraction des rayons X sur poudre

Les diagrammes de diffraction des rayons X sur poudre ont été mesurés sur un diffractomètre Bruker D8 Advance en géométrie Bragg-Bretano équipé d'une anticathode de cuivre ($\lambda_{K_{\alpha 1}} = 1,54056 \text{ \AA}$, $\lambda_{K_{\alpha 2}} = 1,54439 \text{ \AA}$) opérant à 40 kV et 40 mA. L'enregistrement des données s'effectue sur un domaine angulaire (2θ) allant de 4° à 40° avec un pas de 0.018° et un temps de comptage de 1.7 seconde par pas. Pour les échantillons qui doivent être mesurés à l'abri de l'air, ils étaient déposés dans un porte - échantillon étanche « Airtight specimen holder » de chez Bruker.

4.6 Microscopie électronique à balayage

Les images MEB ont été réalisées avec un microscope JEOL JSM-7001F avec un détecteur BRUKER SDD. L'appareil est aussi équipé d'un spectromètre à rayon X à dispersion d'énergie (EDX) qui permet de déterminer la composition chimique de la surface analysée. La tension appliquée est de 5 et 15 kV dans le cas de l'imagerie et de l'EDX respectivement. Les échantillons ont été préalablement métallisés avec une couche fine de platine afin d'éviter l'accumulation de charges.

Pour des images en coupes transversales des électrodes, nous avons utilisé un microscope électronique à balayage à faisceau d'ions focalisé (FIB-SEM) 550 L (ZEISS). La colonne FIB possède une source de gallium qui permet de générer un faisceau d'ions Ga^+ , servant dans notre cas à la gravure de la surface de l'électrode pour pouvoir voir la coupe. La tension appliquée est fixée à 7 et 15 kV pour l'imagerie et l'EDX respectivement.

4.7 Microscopie électronique à transmission

Les images et cartographies TEM ont été réalisées par Nicolas Gautier à l'IMN, à l'aide du Nant'Themis, un microscope (S)TEM Themis Z G3 corrigé par sonde Cs (Thermo Fisher Scientific). L'appareil est équipé d'un spectromètre RX pour les mesures EDX. Les échantillons ont été déposés sur une grille en or recouverte d'une membrane de carbone amorphe (lacey carbon). Dans le cas des échantillons sensibles à l'air, notamment les électrodes après cyclage, un porte-échantillon sous vide (GATAN 648) permet de faire le transfert de la boîte à gants au TEM sans exposer à l'air. Le courant appliqué et la tension est de 100 pA et 80 kV respectivement. La quantification des éléments tout au long d'un balayage linéaire (résultats TEM chapitre 5) a été obtenue après un traitement des données EDX à l'aide du logiciel Velox.

4.8 Analyse thermogravimétrique

Ces analyses ont été réalisées par Stéphane Grolleau à l'IMN, à l'aide d'un appareil NETZSCH de type STA 449F3 Jupiter. 10-20 mg de produit dans un creuset en alumine ont été nécessaire pour la mesure. Les mesures ont été réalisées sous air avec une vitesse de chauffe de 5 °C/min, allant de la température ambiante à 1000°C.

Références

- (1) Delpuech, N.; Mazouzi, D.; Dupré, N.; Moreau, P.; Cerbelaud, M.; Bridel, J. S.; Badot, J.-C.; De Vito, E.; Guyomard, D.; Lestriez, B.; Humbert, B. Critical Role of Silicon Nanoparticles Surface on Lithium Cell Electrochemical Performance Analyzed by FTIR, Raman, EELS, XPS, NMR, and BDS Spectroscopies. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118* (31), 17318–17331. <https://doi.org/10.1021/jp503949y>.
- (2) Zhou, W.; Tang, Y.; Song, R.; Jiang, L.; Hui, K. S.; Hui, K. Characterization of Electrical Conductivity of Porous Metal Fiber Sintered Sheet Using Four-Point Probe Method. *Materials & Design* **2012**, *37*, 161–165. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2011.12.046>.

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

1. Introduction

L'une des stratégies pour atténuer les effets catastrophiques de l'expansion volumique du Si, est l'utilisation de liants adéquats. Dans ce contexte, les composés de coordination polymériques semblent être de bons candidats. Ces derniers sont constitués de ligands organiques et de cations inorganiques, interagissant via des liaisons de coordination, qui ont une force généralement intermédiaire entre les liaisons purement covalentes (fortes) et supramoléculaires (faibles). Si l'on considère la grande variété de cations métalliques (provenant des blocs s, p, d, ou f) et des groupes complexants (soit neutres : amine, pyridine, nitrile, ... ou anioniques : carboxylate, phosphonate, azolate, phénolate, ...) disponibles,¹ un grand nombre de compositions est accessible. En vue de leur intégration comme liants dans des électrodes au silicium, deux caractéristiques des composés de coordination semblent particulièrement intéressantes : **i**) Les liaisons de coordination peuvent être formées dans une très large gamme de solvants, dans des conditions douces, en particulier à basse température (de la température ambiante à 200 °C), à un pH modulable, qui dépend de la nature des parties organiques et inorganiques en jeu. Il est donc possible de trouver des conditions de formation de polymères de coordination compatibles avec la préparation d'électrodes au Si. **ii**) Ces liaisons sont hautement dynamiques², elles peuvent donc être réversibles, se former et se rompre sans génération de sous-produit. Cela pourrait avoir un énorme avantage pour accommoder l'expansion volumique du silicium lors du cyclage.

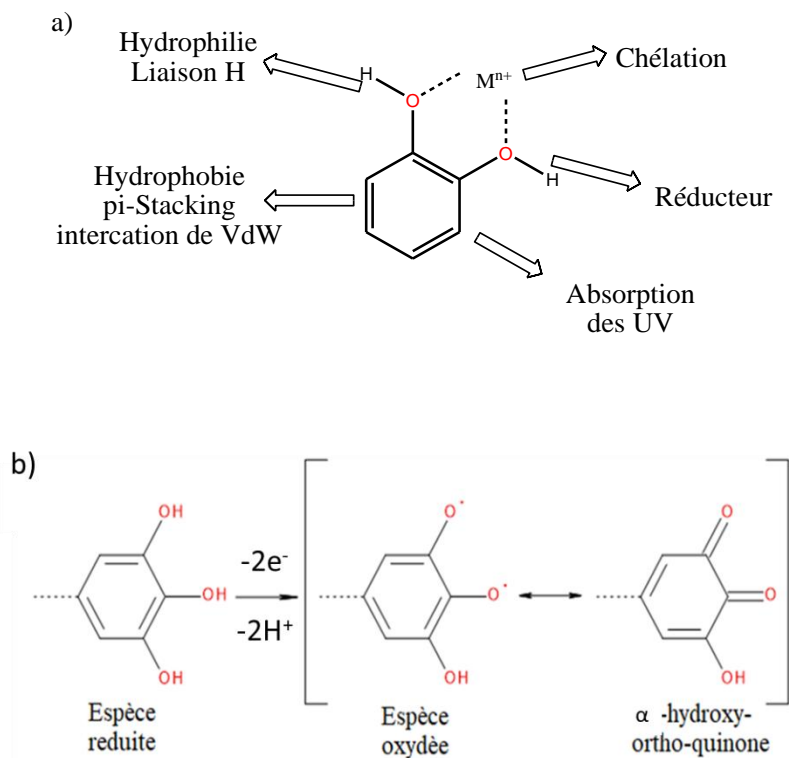
Les composés de coordination les plus communément utilisés dans la littérature pour servir de liants des électrodes au Si, sont des polymères porteurs de fonctions carboxylates (carboxyméthylcellulose, acide polyacrylique, alginate etc)¹. Seuls, ce sont de bons liants pour électrodes de silicium, mais il a été démontré que l'ajout de cations métalliques di- ou tri-valents conduit à une amélioration des performances électrochimiques, qui est généralement associée à une amélioration des propriétés mécaniques de l'électrode. Dans notre étude, nous avons exploité une autre fonction complexante, de type phénolique portées par des polyphénols naturels de bas poids moléculaires. Ce choix a été dans le but de vérifier si l'approche des composés de coordination est généralisable à d'autres fonctions, mais aussi parce que la liaison ligand-cation formée est robuste³, et leur pKa est éloigné du pH des formulations standards d'électrode de Si (pH 3), ce qui pourrait rendre ces formulations plus robustes (moins sensibles à des petites variations de pH).

La première appellation des polyphénols naturels fut tanin végétal, car ces molécules étaient extraites des végétaux et utilisées pour tanner les peaux. Une définition de ces molécules a été donnée par quatre chercheurs, on parle alors de la définition de WBSSH (The White–Bate–Smith–Swain–Haslam). Ils décrivent les polyphénols comme des composés solubles dans l'eau avec une masse molaire comprise entre 500 - 4000 Da et qui possèdent entre 12 et 16 fonctions hydroxyles sur 5 à 7 cycles aromatiques par masse relative de 1000 Da.

Les polyphénols ont de nombreuses propriétés notables dues à leurs structures qui contiennent plusieurs cycles aromatiques ainsi que des fonctions hydroxyles. Parmi ces propriétés : ils peuvent former des liaisons hydrophobes par π -stacking, ils sont amphiphiles, pouvant ainsi être à la fois accepteurs et donneurs de liaison hydrogène et ils peuvent interagir avec des cations métalliques, grâce à la présence de deux ou trois fonctions hydroxyles adjacentes sur un seul cycle aromatique (Figure 3. 1)⁴. De plus, ils ont aussi une activité redox, les fonctions phénols pouvant être oxydées en quinone à des potentiels > 2 V vs. Li⁺/Li) comme montré sur la Figure 3. 1. Par contre, ce qui nous intéresse n'est pas leur propension à s'oxyder, mais à se complexer. D'autre part, nous allons incorporer ces molécules dans

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

les électrodes négatives, travaillant à bas potentiel ($< 1 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$), domaine dans lequel aucune activité électrochimique de ces molécules n'a été décrite.



Il existe trois classes de polyphénols qui répondent à la définition de WBSSH⁶ :

- Les tannins condensés, qui proviennent de l'oligomérisation de flavanols
- Les phlorotanins qui proviennent notamment des algues rouges
- Les tannins hydrolysables, qui sont généralement composés de nombreux groupes galloyls autour le plus souvent d'un D-glucose central comme dans le cas de l'acide tannique (voir Figure 3. 2)

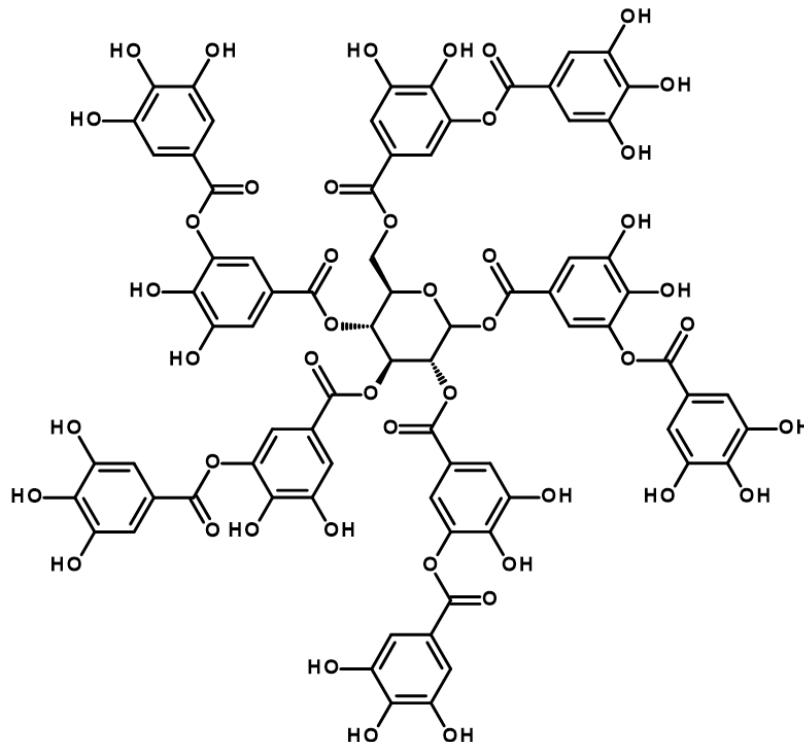


Figure 3. 2: Structure chimique de l'acide tannique (AT).

Les dérivés polyphénoliques sont connus pour former facilement des gels, par polymérisation oxydative comme détaillé dans cette revue,⁷ mais surtout par réaction de complexation⁸. Nous nous intéressons en particulier à l'acide tannique (AT) pour son abondance et sa facilité à former des gels par réaction de complexation avec des cations tétravalents^{3,9}. En plus d'être formés dans des conditions compatibles avec celles de la formulation d'électrodes (H_2O comme solvant, pH acide et T° ambiante pour l'enduction et jusqu'à $100-120^\circ C$ pour le séchage), les hydrogels ou organogels résultants ont de bonnes propriétés mécaniques qui peuvent préfigurer de bonnes propriétés mécaniques d'électrodes.

La formation des gels est conditionnée par plusieurs paramètres expérimentaux qui sont détaillés ci-dessous³:

- 1) **Température de synthèse** : la température du milieu est un facteur important dans la formation de gels, car celle-ci joue un rôle sur la cinétique de complexation du ligand. La gélification est accélérée en augmentant la température. Par exemple, en allant de $25^\circ C$ à $85^\circ C$, la formation de gel passe de 10 min à 3 min pour le système AT/Zr¹⁰. Dans notre étude, nous nous sommes focalisés sur les métallogels qui se forment facilement à température ambiante, car la préparation des encres d'électrodes est réalisée sans chauffage.
- 2) **Nature du précurseur métallique** : les cations tétravalents comme le Ti^(IV) et Zr^(IV) ont tendance à former des gels avec l'acide tannique, sans avoir recours à des additifs, contrairement aux cations divalent ou trivalents comme le Fe, Co, Cr, V, Cu, Mn, Zn et Ni¹¹. La nature du contre anion (complexant ou non) joue aussi sur la cinétique de réaction, et la nature du produit formé (solide vs. gel).
- 3) **pH de la solution** : le pH est un facteur très important lors de la synthèse des polymères de coordination. Cela contrôle l'état de protonation du ligand et la nature des espèces métalliques

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

présentes dans le milieu (espèces moléculaires solubles vs. oxydes et hydroxydes solides). Ce dernier point est critique en particulier pour les cations +3 et +4, pour lesquels la formation d'oxydes/hydroxydes est facilitée. Le pH choisi dans ce type de formulation de métallogels est généralement ajusté par ajout de soude à un pH aux alentours de 6¹² – 7¹¹.

- 4) **Le solvant** : ces métallogels peuvent se former dans un milieu aqueux ou/et organique. La dissolution de l'acide tannique peut avoir lieu dans des solvants comme le N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), N,N-diméthylformamide (DMF)¹¹ et Et-OH¹⁰. Cametti, M. et al. obtiennent un gel plus homogène en utilisant un co-solvant DMSO/H₂O¹³. Nous portons un intérêt particulier aux gels formés dans un milieu aqueux, car celui-ci est compatible avec les conditions de formulation des électrodes au silicium classiquement utilisées au laboratoire.
- 5) **Ratio molaire Ligand/cation métallique** : les ratios molaires utilisés dans les études exposées dans cette synthèse bibliographique, avec l'acide tannique comme ligand (AT) sont de l'ordre de **AT/Métal = 1/5**¹¹. En revanche, la formation du métallogel du système AT/Zr peut avoir lieu à une quantité de métal inférieure à celle-ci, comme montré dans une récente étude de Rahim et al., dont le ratio molaire de AT/Zr est de l'ordre de 1/1,2¹⁰.

Il est important de noter que les métallogels à base d'acide tannique et de titane sont stables à des pH allant de 2 à 10. Cette stabilité est attribuée à la forte réticulation entre AT et le métal, qui résulte de la forte acidité de Lewis du métal et de son haut degré d'oxydation^{10,11}.

Inspiré par les études de Rahim et al.^{9,3} présentées plus haut et par les propriétés mécaniques remarquables -auto-réparation totale, 2h après la fracturation du gel, capacité à supporter une charge 70 fois supérieure au poids de l'éprouvette de gel- des hydro- ou organogels à base d'acide tannique et de cation tétravalent comme Ti ou Zr, nous nous sommes intéressés à l'élaboration de ces composés gélinifiés pour les utiliser comme liants pour les électrodes au silicium. En revanche, il faut tout de même rappeler que, toutes ces propriétés remarquables sont déterminées sur des gels contenant encore l'eau ou le solvant. Dans notre cas (utilisation comme liant), la phase liquide sera éliminée au séchage, donc rien n'indique pour le moment que ces propriétés seront conservées dans les électrodes quand elles sont immergées dans l'électrolyte. Nous avons d'abord préparé des composés de coordination à partir des précurseurs métalliques standards, plus simples que ceux de ces études (bis (ammonium lactato) dihydroxyde de titane), cela afin d'éviter toutes réactions parasites lors des études électrochimiques. Nous nous sommes en particulier tout d'abord concentrés sur des alcoolates de métaux, qui ne génèrent que des espèces volatiles (alcools) après réaction. Dans ce qui suit, la synthèse et la caractérisation de ces composés seront détaillées, suivies des études réalisées sur les encres à base de ces différents composés, et enfin les performances électrochimiques de ces différentes formulations seront discutées.

2. Synthèse et caractérisation des composés de coordination à base du mélange AT-Ti(OiPr)₄

Dans cette partie, nous présentons les différents tests exploratoires réalisés dans le but de préparer des gels à base d'acide tannique (AT) comme ligand et de l'isopropoxyde de titane (Ti(OiPr)₄) comme précurseur métallique (voir structure dans la Figure 3. 3). Une série d'expériences dans l'eau en variant : les ratios molaires AT/Ti et la concentration en acide tannique a été réalisée (Figure 3. 3). Ces paramètres de réaction ont été orientés par ce qui été décrit dans les deux articles de Rahim et al^{3,9}.

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

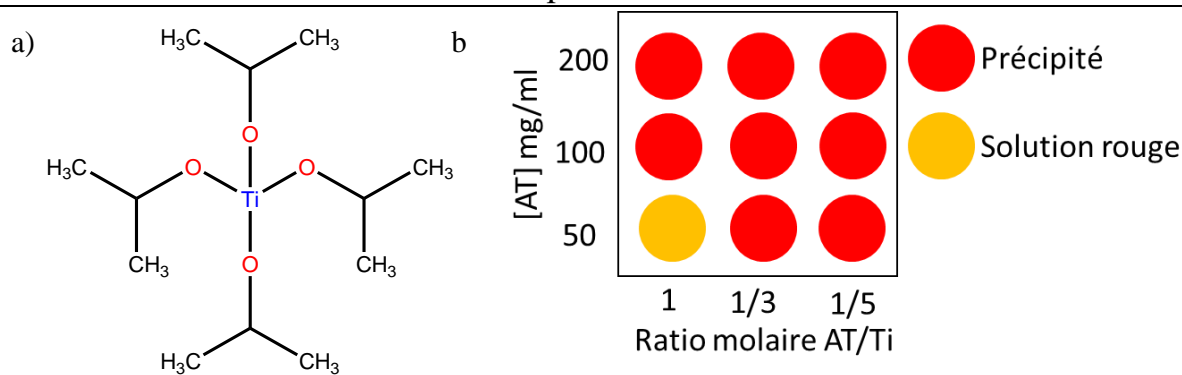
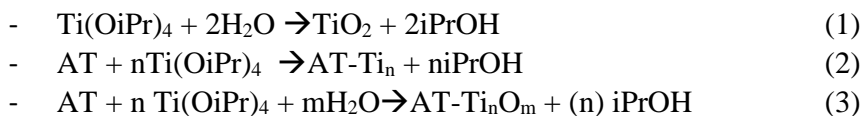


Figure 3. 3: Structure chimique de l'isopropoxyde de titane et conditions expérimentales des réactions réalisées avec $Ti(OiPr)_4$ et AT et résultat de la synthèse

Après la dissolution de l'acide tannique dans l'eau, $Ti^{(IV)}$ $Ti(OiPr)_4$ est ajouté. Nous constatons que lors de l'ajout de $Ti(OiPr)_4$ à la solution d'acide tannique, un précipité blanc se forme, vraisemblablement du TiO_2 selon la réaction (1) ci-dessous (voir caractérisation de ce composé en annexe). Ensuite ce dernier se mélange (il peut aussi être attaqué progressivement par AT) à la solution qui devient très rapidement de coloration marron-rouge, couleur caractéristique du complexe catéchol-Ti obtenu selon la réaction (2) et/ou (3) ci-dessous.



La Figure 3. 4 montre un mode de coordination possible de l'acide tannique et du titane, il est à noter que les fonctions gallols peuvent être coordonnées même en étant partiellement protonées, comme cela a été démontré dans différents gallates de métaux cristallisés.

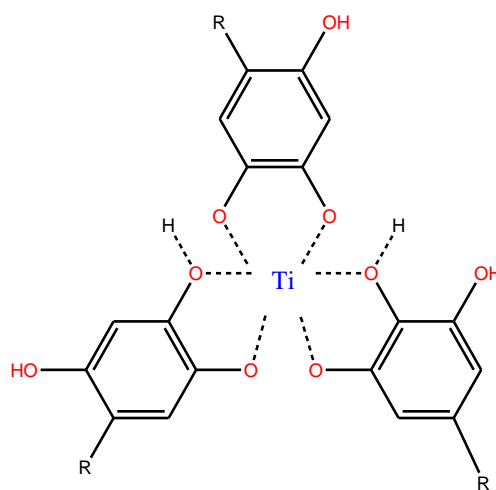


Figure 3. 4: Coordination de AT et Ti

Qualitativement, nous remarquons que la quantité du précipité formé augmente avec la concentration d'acide tannique et le ratio AT/Ti. En revanche, nous n'observons pas de formation de gel. Ceci est probablement dû à la cinétique rapide de la réaction (de l'ordre de quelques minutes). Le rendement de

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

la réaction à 50 mg/ml d'acide tannique et AT/Ti=1/5 est de l'ordre de 50%. Ce rendement est évalué par le calcul de la masse récupérée comparativement à la masse attendue pour un composé à base d'un acide tannique et de 5 atomes de Ti. Pour éviter l'hydrolyse initiale de $Ti(OiPr)_4$ dans H_2O (même s'il semble ensuite réagir, au moins pour partie, avec le AT), nous avons réalisé un nouveau test dans un solvant anhydre, le propan-1-ol ($\leq 0.5\% m H_2O$). Notre choix s'est orienté vers le propan-1-ol car il dissout complètement l'acide tannique aux concentrations utilisées, mais aussi pour sa température d'ébullition qui est proche de celle de l'eau ($97^\circ C$), ce qui permet une évaporation lente lors du séchage de la formulation d'électrode. Lorsqu'on a remplacé l'eau par le propan-1-ol, nous n'avons pas observé la formation du précipité blanc identifié comme du TiO_2 , mais nous n'avons pas non plus réussi à former de gels.

Le solide et le surnageant formés avec 200 mg/ml d'acide tannique, et un ratio AT/Ti de 1/5 ont été séparés par centrifugation (5k tr/min, 15 min) pour être caractérisés séparément par différentes techniques :

- Spectroscopie d'absorption UV-vis pour identifier la nature des liaisons formées, et évaluer le rendement
- Diffraction des rayons X (DRX) pour déterminer la cristallinité et la présence d'éventuelles impuretés
- Analyse thermogravimétriques (ATG) pour déterminer la formule approximative, par calcul du ratio molaire entre le ligand et le métal.

La Figure 3. 5a présente les spectres d'absorption UV-Vis en mode réflexion à l'état solide de l'acide tannique (en noir), du précipité (rouge) et du produit obtenu après évaporation complète du surnageant nommé « surnageant » pour simplifier (orange). Nous remarquons la présence d'une large bande aux alentours de 400- 600 nm sur le spectre du précipité et du surnageant. Cette bande est caractéristique du transfert de charge entre le ligand catécholate et le $Ti(IV)^{14}$. Cela confirme donc la formation de liaisons de coordination à la fois dans le précipité et dans le surnageant.

Une autre mesure a été réalisée en phase liquide sur l'acide tannique et sur le surnageant (Figure 3. 5b). On observe que le spectre du surnageant présente les deux bandes caractéristiques de l'acide tannique vers 213 et 278 nm, attribuées aux transitions $\pi \rightarrow \pi^*$ du cycle aromatique et de la fonction C=O. En plus de ces deux bandes, une large bande d'adsorption vers 380- 450 nm est observée. Ceci témoigne de la présence de complexes de AT-Ti soluble dans le surnageant (espèces chargées et/ ou petits oligomères).

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

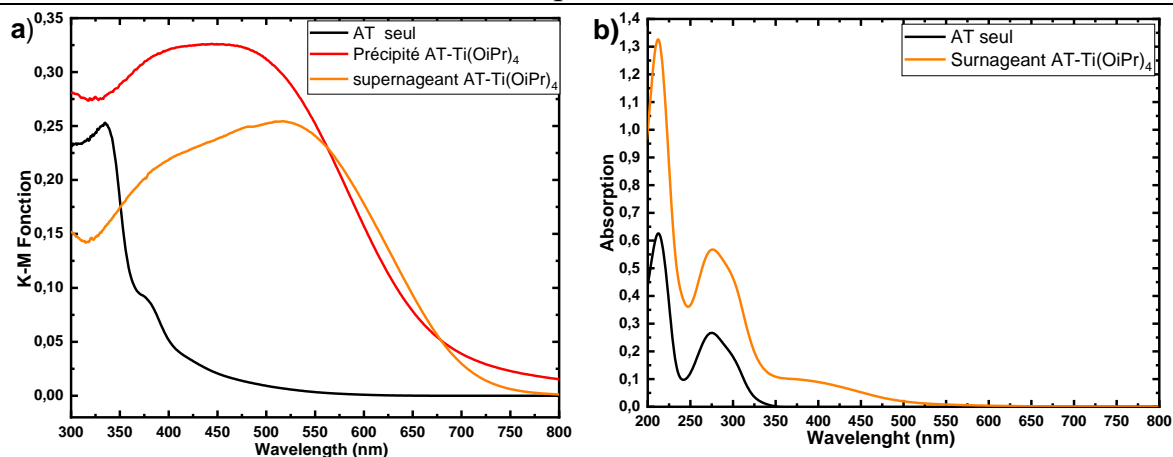


Figure 3. 5: Spectres d'absorption UV-Vis en phase solide a) de l'acide tannique (en noir), du précipité (en rouge) et du supernageant après évaporation de l'eau (en orange) et b) Spectres UV-Vis en phase liquide de l'acide tannique et du supernageant

Les diffractogrammes (Figure 3. 6 du précipité et du supernageant séchés ne présentent pas de pic de diffraction définis, ce qui indique qu'ils sont amorphes, probablement parce que notre ligand organique (acide tannique) est trop volumineux et flexible pour pouvoir former une structure cristalline une fois complexé avec le Ti. Ceci est en accord avec les études sur les complexes à base d'acide tannique comme ligand¹¹. En revanche nous distinguons une bosse large centrée à 25,5° sur le diffractogramme du supernageant, qui est attribuée à la formation de TiO₂ mal cristallisé, issu de l'hydrolyse de Ti(OiPr)₄^{15,16}.

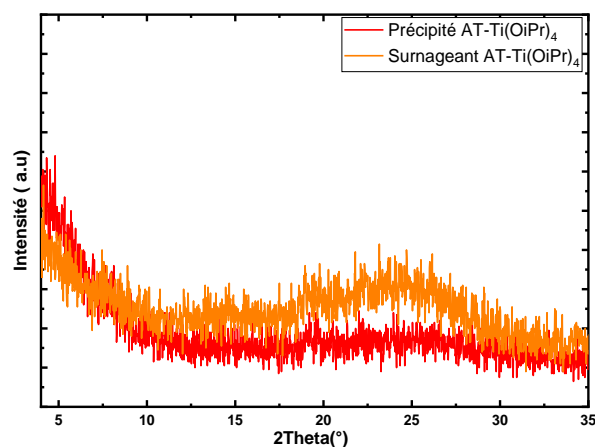


Figure 3. 6: Diffractogrammes du précipité (en rouge) et du supernageant après évaporation d'H₂O (en orange)

L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sur le précipité et le supernageant après séchage. Sur les deux courbes du précipité et du supernageant issus de la synthèse dans l'eau, on distingue clairement deux pertes de masse. Les premières pertes à basse température entre 100-150°C qui sont associées au départ d'eau. Les secondes pertes de masses entre 300 et 450°C pour le précipité et le supernageant respectivement, correspondent à la combustion du ligand, conduisant à la formation de TiO₂. Ces

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

courbes ont été utilisées pour déterminer la formule brute des composés, en considérant les formules suivantes :

- $\text{AT}-(\text{Ti})_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$ à température ambiante
- $\text{AT}-(\text{Ti})_n$ sur le plateau intermédiaire
- TiO_2 sur le plateau final

Cependant, on ne peut pas exclure la présence de TiO_2 également dans le produit initial. Donc, la masse résiduelle provient à la fois du TiO_2 présent initialement et du TiO_2 résultant de la combustion au-dessus de 180°C du complexe AT/Ti (voir détail dans le tableau Figure 3. 7) mais la quantité du premier n'est pas connu. Nous n'avons donc tenu compte que de la combustion dans notre évaluation. Le ratio molaire entre l'acide tannique et le titane calculé à partir des résultats ATG est d'environ 30 équivalents de Ti par AT, au lieu de 5 équivalents pour un AT. Ce calcul a été tout simplement réalisé en associant la masse résiduelle, par exemple celle à 63% au dioxyde de titane, qui a une masse molaire de 80 mol/g. Nous pouvons ainsi déduire la masse molaire du composé $\text{AT}(\text{Ti})_n$ et donc le nombre de Ti pour un équivalent de AT. Nous concluons ici que l'acide tannique n'a pas complètement réagi avec le titane pour former le complexe. Ceci est dû en partie à l'hydrolyse rapide du $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ pour former TiO_2 . A l'inverse, lors de la synthèse dans le propan-1-ol anhydre, nous observons que le ratio molaire AT/Ti calculé à partir de la courbe ATG (Figure 3. 7) est proche du ratio molaire introduit 1/7 vs. 1/5 respectivement.

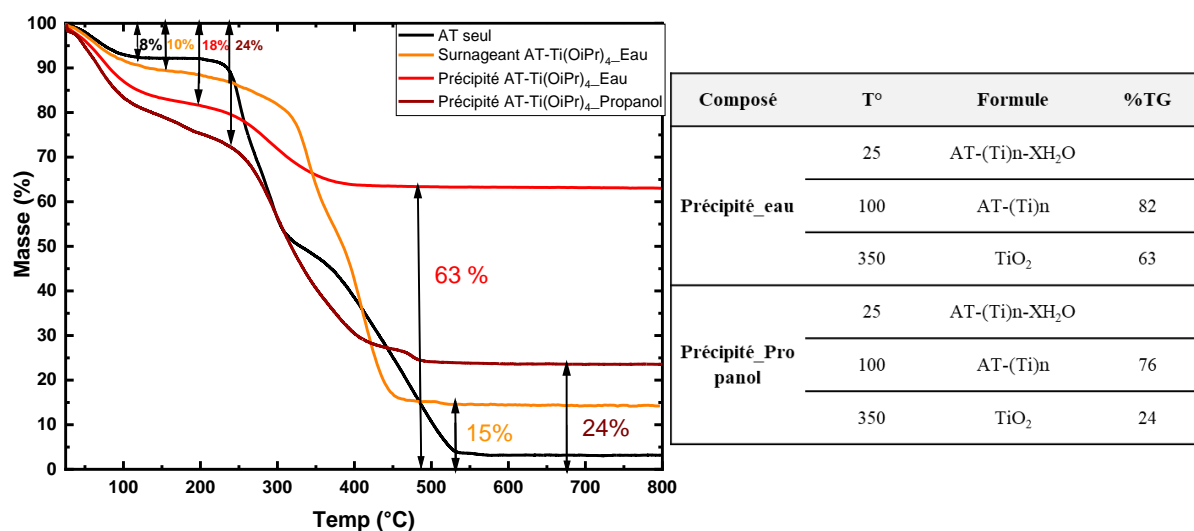


Figure 3. 7: Résultat d'analyse thermogravimétrique, de l'acide tannique (en noir), du surnageant après évaporation d' H_2O (en orange), du précipité (en marron) issu de la synthétisé l'eau et du précipité issu de la synthétisé dans le propanol (en marron) et tableau récapitulatif des pertes de masses.

Comme nous avons pu voir précédemment par spectroscopie d'absorption UV-vis, le surnageant contient encore de l'acide tannique, vraisemblablement à cause principalement de l'hydrolyse du $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ au contact de l'eau (utilisé comme solvant). Nous avons décidé de déterminer la quantité de l'acide tannique non réagi par un dosage UV-vis et corrélér ce résultat à celui des ratios molaires AT/Ti calculés auparavant par ATG. Cela a nécessité d'établir d'abord une courbe d'étalonnage de l'acide

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

tannique dans l'eau (Figure 3. 8a), afin de déterminer les coefficients d'absorption molaires en utilisant la loi de Beer-Lambert . Nous avons pu calculer le nombre de moles d'acide tannique en solution en se reposant sur les deux bandes d'absorption à 217 et 278 nm (voir détail de calcul dans tableau ci-dessous). Nous avons isolé trois surnageants issus de trois réactions entre l'acide tannique et $Ti(OiPr)_4$, réalisées à différentes concentrations en acide tannique (30, 40 et 60 mg/ml), et nommés surnageant 1, 2 et 3 respectivement (Figure 3. 8b), avec le même ratio AT/Ti=1/5. A rappeler ici que ces concentrations sont définies de telle sorte à avoir une formulation d'électrode à 10% massique de ce composé de coordination et une fraction solide (Pourcentage de la matière sèche dans l'encre) de 21%.

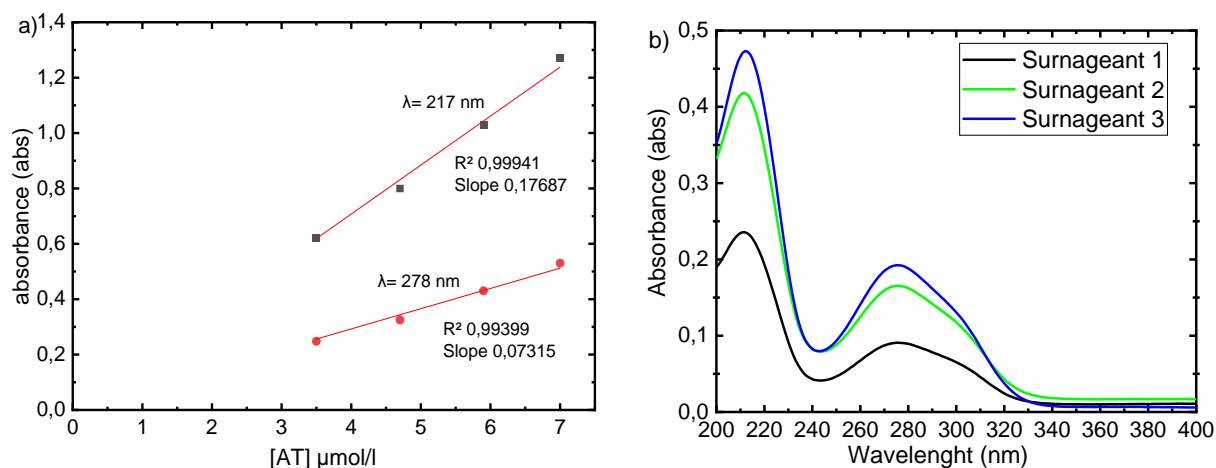


Figure 3. 8: a) Droite d'étalonnage de l'acide tannique à en utilisant les bandes d'absorption $\lambda = 217$ et 278 nm, b) Spectres UV-Vis des surnageants de la réaction AT-Ti (OiPr)₄ à différentes concentrations en AT.

Sur le Tableau 3. 1 est reporté le nombre de mole d'acide tannique introduit dans les réactions ($1,6 ; 2,7$ et $3,2 \cdot 10^{-4}$ mol), ce qui correspond aussi aux concentrations de 30 - 40 et 50 mg/ml données précédemment. Le nombre de mole d'acide tannique C (μmol/l) en solution a été déduit par la loi de Beer Lambert ci-dessous :

$$A.n = \epsilon.l.C$$

A absorbance, n facteur dilution, le coefficient d'extinction molaire de la bande à 217 nm ou à 278 nm ($l. mol^{-1}. cm^{-1}$) et l le trajet optique (cm). Nous remarquons que, quel que soit la bande utilisée dans la quantification, les résultats obtenus montrent que la quantité d'acide tannique en solution est aux alentours de 80 % de celle introduite. Donc, finalement il n'y a que 20% de AT qui se retrouve dans le précipité, ce qui donne un ratio molaire AT/Ti est d'environ 1/25 au lieu de 1/5 dans le précipité (complexe formé). Ceci est en accord avec le résultat ATG présenté plus haut, où le ratio molaire AT/Ti~ 1/30 dans le précipité.

Tableau 3. 1: Calcul de la quantité de l'acide tannique en solution.

	n AT utilisé (μmol)	Abs λ_{217}	[AT] en solution ($\mu\text{mol/l}$)	n AT en solution (μmol)	AT en solution (%)	Abs λ_{278}	[AT] en solution ($\mu\text{mol/l}$)	n AT en solution (mol)	AT en solution (%)
Surnageant 1	16	0,23	1,3	13	80	0,1	1,2	12	77
Surnageant 2	27	0,42	2,4	24	88	0,2	2,3	23	83
Surnageant 3	32	0,47	2,7	27	82	0,2	2,6	26	81

Dans cette partie, nous sommes confrontés à l'hydrolyse du précurseur de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ en TiO_2 dans le milieu aqueux en réalisant la complexation avec l'acide tannique. Finalement, seule une fraction de ce dernier a pu réagir avec le titane, donnant ainsi un ratio molaire AT/Ti de 1/25, au lieu de 1/5. Pour pallier ce problème, nous nous sommes tournés vers un autre solvant, anhydre, qui s'avère empêcher l'hydrolyse du $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ et faciliter la complexation de l'acide tannique. Le ratio molaire obtenu est proche de celui attendu (7 éq de Ti vs. 5 éq attendu, pour 1 AT). La suite de l'étude sera portée sur la caractérisation des formulations d'électrode à base AT-Ti(OiPr) comme nouveau liant ; on s'intéresse particulièrement à la viscosité, la stabilité de l'encre, et à l'homogénéité de l'électrode, mais également aux interactions à la surface des particules de silicium, notamment analysées par infrarouge en réflexion diffuse et zêtamétrie.

3. Caractérisation des formulations d'électrodes à base des liants AT-Ti(OiPr)₄

Une fois les composés de coordination synthétisés, la suspension est ensuite mélangée avec le carbone conducteur électronique (GM15) et le silicium, pour former une encre d'électrode, qui est ensuite déposée sur une feuille de cuivre en guise de collecteur de courant. Ces formulations élaborées avec les liants AT-Ti(OiPr)₄ ont des teneurs massiques de 75, 10 et 15 % en Si, carbone et liant respectivement. Ces formulations ont été caractérisées par différentes techniques. La viscosité des encres a tout d'abord été mesurée en fonction du taux de cisaillement pour appréhender le comportement de l'encre lors de son enduction. Cela a été suivi par des tests de sédimentation pour évaluer la stabilité de l'encre au repos, d'une mesure du potentiel zêta des particules de silicium en présence de ces liants pour interpréter ces tests de sédimentation, et enfin des mesures des propriétés mécaniques de l'enduction, notamment par des tests de résistance à la rayure. Les résultats obtenus pour ces formulations à base de AT-Ti sont systématiquement comparés à ceux obtenus pour une électrode formulée avec AT seul (sans Ti), ainsi qu'à une formulation plus classique à base de polymère (CMC+ tampon acide citrique, AC) utilisée classiquement au laboratoire¹⁷.

3.1 Mesure de viscosité

Le résultat de viscosité des encres à base d'acide tannique seul ou complexé avec le titane est présenté sur la Figure 3. 9 la composition de ces deux formulations sont données dans le Tableau 3. 2 avec celle de l'électrode de référence utilisant la carboxyméthylcellulose et un dispersant (PAMA : acide polyacrylique-co-maléique), réalisé dans un travail antérieur de l'équipe¹⁸. Notons que la fraction

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

solide (FS), qui correspond au pourcentage de la matière sèche dans l'encre est identique dans les trois formulations comparées. Car les interactions entre les composants au sein de l'encre peuvent énormément dépendre de la composition massique de celle-ci.

Tableau 3. 2: Compositions des formulations des électrodes.

	Si (%m)	C (%m)	CMC (%m)	Tampon (%m)	PAMA (%m)	AT (%m)	Ti(OiPr) ₄ (%m)	FS (%)	η (Pa.s) à 10 s ⁻¹
Référence ¹⁸	65,9	10,1	4,8	15,5	1,7	-	-	17	0,25
AT seul	74	11	-	-	-	14		17	0,25
AT- Ti(OiPr)₄	72,5	11	-	-	-	14,5	2	17	0,02

La viscosité des encres à base de AT-Ti comme liant est plus faible que celles à base de AT seul. Ce qui indique des interactions différentes dans ces formulations, qui pourraient provenir soit de la formation d'agglomérats de particules plus denses, présentant alors moins d'interactions hydrodynamiques entre elles, soit de l'adsorption d'espèces Ti favorisant au contraire une répulsion électrostatique entre les particules. Le caractère rhéofluidifiant (viscosité qui diminue en augmentant le taux de cisaillement) indique la présence de floccs, généralement constitués d'agglomérats poreux de grandes dimensions et facilement détruits par l'agitation, suggérant l'existence d'interactions attractives faibles entre les particules. En comparant les résultats de viscosité à 10 s⁻¹ de taux de cisaillement. Nous constatons que la viscosité de l'encre à base d'acide tannique comme liant est très proche de celle avec un liant polymérique. En revanche après ajout du Ti(OiPr)₄, la viscosité est 10 fois inférieure.

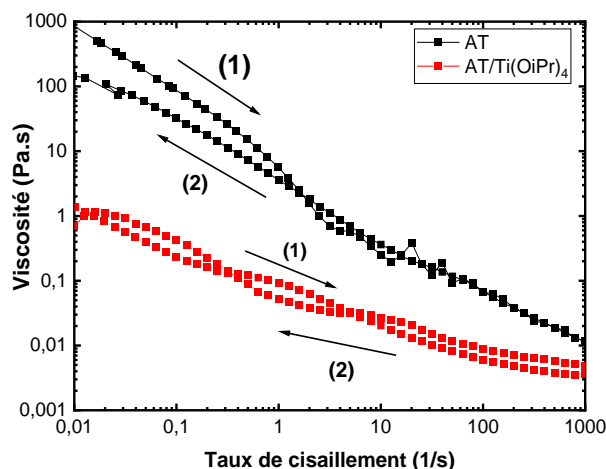


Figure 3. 9: Evolution de la viscosité en fonction du gradient de cisaillement des encres à base de Si/GM15 et du liant AT avec et sans Ti(OiPr)₄.

Ces expériences ont été suivies par des tests de sédimentation. Ces derniers ont été réalisés en introduisant 160 mg de silicium dans 10 ml de la solution aqueuse d'acide tannique ou dans la

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

suspension contenant le mélange de AT et de $Ti(OiPr)_4$. Des photos ont été prises à différents temps, pour nous permettre de voir la progression de la sédimentation. Nous remarquons une sédimentation très rapide du silicium dans la solution d'acide tannique seul. Ce résultat est communément observé à pH acide (2.8) proche du point isoélectrique de ce silicium pour lequel la surface de ce dernier est très peu chargée¹⁸. Toutefois, le silicium reste en suspension dans la solution qui contient le complexe d'acide tannique et $Ti(OiPr)_4$ comme montré dans Figure 3. 10.

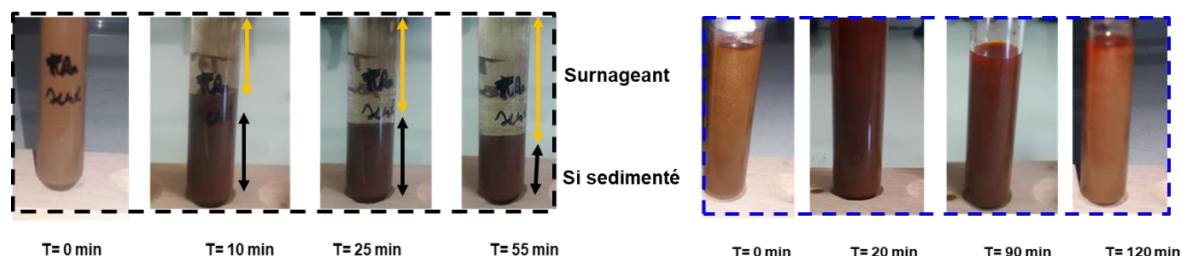


Figure 3. 10: Photos des tests de sédimentation du silicium dans la solution de AT seul (à gauche), dans la suspension AT- $Ti(OiPr)_4$ (à droite).

Les résultats de sédimentation ont été confrontés à ceux issus de la mesure du potentiel de la surface des particules du silicium. Ces mesures ont été réalisées avec l'aide de H. Terrisse à l'aide de l'appareil Malvern Nano-ZS et les valeurs ont été calculées automatiquement suivant le modèle de Smoluchowski. Tout d'abord, nous devons repérer le point isoélectrique de notre silicium et cela en mesurant le potentiel zêta du silicium dans des solutions à différents pH (obtenus par ajout de de NaOH ou HCl). La préparation de ces suspensions est réalisée en mélangeant ~1 mg de Si dans 5 ml de solution. Après 1h d'agitation pour atteindre l'équilibre, les pH des suspensions sont mesurés. Nous constatons que le point isoélectrique de ce Si est situé entre le pH 2,1-2,3 (Figure 3. 11). Ensuite nous avons mesuré le potentiel zêta des deux échantillons : silicium dans la solution d'acide tannique seul à pH 2,9 et Si dans la surnageant aqueux de la réaction de AT/ $Ti(OiPr)_4$ à pH= 2,5. Dans la solution d'acide tannique seul, le potentiel zêta est quasi nul (-6 mV), ce qui explique la sédimentation rapide du silicium. En ce qui concerne les résultats du potentiel zêta dans la solution de AT- $Ti(OiPr)_4$, il est de -17 mV Nous pouvons conclure qu'il y a un changement à la surface du Si en présence des cations métalliques. Nous supposons que les complexes AT/ $Ti(OiPr)_4$, en s'adsorbant à la surface des particules de silicium, augmentent leur charge de surface (en valeur absolue), ce qui favorise la répulsion électrostatique entre elles, d'où la stabilité accrue de l'encre et sa plus faible viscosité.

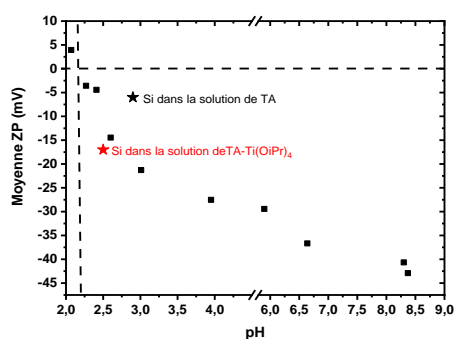


Figure 3. 11: Mesure du potentiel zêta du Si en fonction du pH et des solutions : AT seul et avec $Ti(OiPr)_4$.

3.2 Caractérisation par DRIFT et ATR de la surface du silicium

Des mesures infrarouge par réflexion diffuse (DRIFT) ont été réalisées sur un silicium mis en contact avec une solution de AT seul ou de AT-Ti(OiPr)₄ dans le but d'analyser les liaisons à la surface des particules de silicium. Cette technique exacerbe les signaux des espèces se trouvant aux interfaces et semble adéquate pour étudier l'interaction silicium-acide tannique. La composition des trois premiers échantillons analysés est donnée dans le Tableau 3. 4 (en annexe). La préparation de ces derniers est la même que celle des électrodes, mais sans graphène (1h, 500 rpm). Les parties d'intérêt de ces spectres sont présentés Figure 3. 12 (voir annexe Figure 3. 37 pour les spectres complets en DRIFT). Pour les mélanges Si-AT et Si-AT/Ti(OiPr)₄, nous remarquons que les intensités relatives des signaux attribués aux groupements Si-OH libre (3750 cm⁻¹) et Si-OH en liaison hydrogène (bande large à 3500 cm⁻¹) décroît (Figure 3. 12a), si on le compare au spectre du silicium après suspension dans une solution à de HCl à pH = 2.8 (identique à celui mesuré dans les solutions d'acide tannique). Cette diminution peut être expliquée par la formation de liaisons hydrogène entre les groupements Si-OH et l'acide tannique. Nous observons également des bandes vers 2900 cm⁻¹ sur le silicium seul et celui qui contient AT-Ti(OiPr)₄. Ces bandes sont attribuées à des groupements aliphatiques (-CH₂, CH₃), qui sont probablement des impuretés issues de la production du Si, qui sont restées collés à sa surface.

En ce qui concerne les bandes caractéristiques de l'acide tannique, particulièrement les fonctions esters (C=O 1700 cm⁻¹ et C-O 1100 cm⁻¹), celles-ci étaient déformées en mesure DRIFT (spectre rouge, Figure 3. 37 en annexe), donc impossible de comparer avec les spectres en présence de AT ou AT/Ti(OiPr)₄. En conséquence, nous avons analysé ces échantillons en mode ATR, où nous constatons que la bande C-O des esters de l'acide tannique à 1171 cm⁻¹ est décalée vers des nombres d'ondes plus élevés à 1184 cm⁻¹. Cela pourrait être dû à la réaction de cette fonction avec la surface du silicium pour former des liaisons Si-O-C. Néanmoins si cette réaction avait lieu, cela supposerait la dégradation de l'acide tannique, du moins partielle, et la libération de l'acide gallique. Une autre hypothèse serait que ce déplacement témoigne d'une interaction non covalente avec la surface du silicium. Malheureusement, même en combinant ces deux modes de mesure, nous n'avons pas pu tirer des conclusions claires quant aux réactions qui peuvent avoir lieu entre le silicium et l'acide tannique seul ou complexé avec le titane.

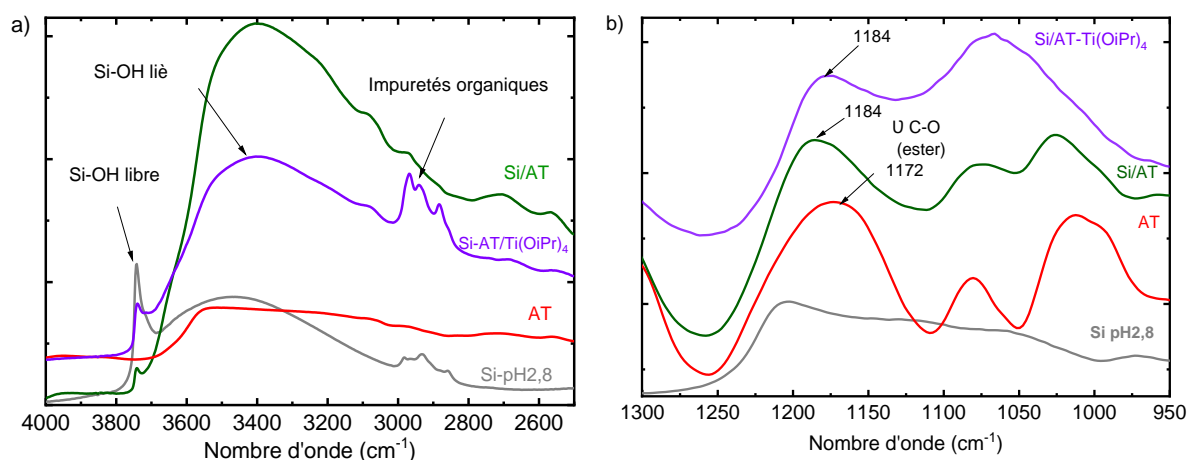


Figure 3. 12: Spectre infrarouge de AT, Si, Si/AT et Si/AT-Ti(OiPr)₄ a) sur la zone des Si-OH libres et liés par DRIFT et b) sur la zone des C-O de la fonction ester par ATR.

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

Des mélanges Si/AT à différents ratios massiques (Si/AT= 4, 12, 20 et 40) ont aussi été analysés par ATR. Nous constatons que le spectre du mélange à $R_{\text{(massique)}}\text{Si/AT} = 12$ et $= 20$ sont différents (Figure 3.13). On ne remarque plus la présence d'épaulement vers 1039 cm^{-1} qu'on observait dans le composé riche en acide tannique (Si/AT=4). Cela suggère qu'au-delà de ce ratio Si/AT= 12, c'est-à-dire pour des mélanges moins concentrés en acide tannique, ce dernier est proportionnellement plus absorbé à la surface du silicium. Si on rapporte cette quantité massique à un volume, considérant la densité de l'acide tannique, puis à une épaisseur considérant la surface développée par la poudre de Silicium l'épaisseur de AT directement au contact de la surface de silicium est d'environ 3 nm (voir détail du calcul en annexe). En confrontant ces résultats à celui issu de la quantification de l'acide tannique dissout dans l'eau pour des électrodes à différents teneurs en acide tannique, la quantité de l'acide tannique en interaction forte avec la surface du Si correspond à un ratio Si/AT entre 6 et 9. Ce qui est en accord avec les résultats de l'analyse DRIFT. Dit autrement, lorsque le ratio Si/AT est inférieur à environ 9, une fraction de cet AT est en forte interaction avec la surface du silicium, et le restant est moins en interaction avec la surface du silicium.

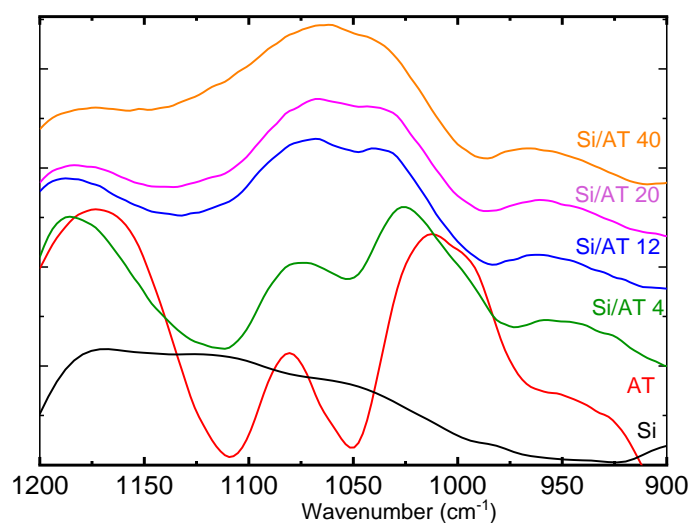


Figure 3. 13: Spectres IR-ATR des différents mélanges Si/AT.

3.3 Caractérisation morphologique par MEB/EDX

Nous avons effectué des analyses MEB sur deux électrodes avant cyclage, avec et sans $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$. On distingue clairement les particules de silicium (gris clair, sphériques), et de l'additif conducteur (feuilletés plus foncés). Pour l'électrode avec le liant AT seul, Figure 3. 14, on distingue plus facilement ces deux constituants. En revanche en présence de Ti, les feuilletés de graphène semblent altérés, et les constituants de l'électrode semblent être agglomérés. Sur les images inserts à fort grossissement, nous remarquons qu'il n'y a pas de particules à la surface du graphène en l'absence de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$. En revanche sur l'électrode avec le liant AT/ $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$, nous remarquons qu'il semble y avoir une fracturation du graphène, et un dépôt à sa surface. Ces deux phénomènes pourraient affecter la conduction électronique dans l'électrode. Une mesure de la conductivité à 4 pointes a été effectuée sur ces deux formulations. La formulation à base de AT seul présente une résistivité homogène (10 Ohm.cm) sur la section mesurée, contrairement à la formulation à base de AT/ $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ qui présente une résistivité plus élevée avec une distribution hétérogène de celle-ci (Figure 3. 39 annexe). Lors de l'utilisation du propan-1-ol

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

comme solvant (Figure 3. 40 annexe), les images MEB montrent une distribution plus homogène des constituants avec une absence de dépôt à la surface du graphène et de fracturation de ce dernier.

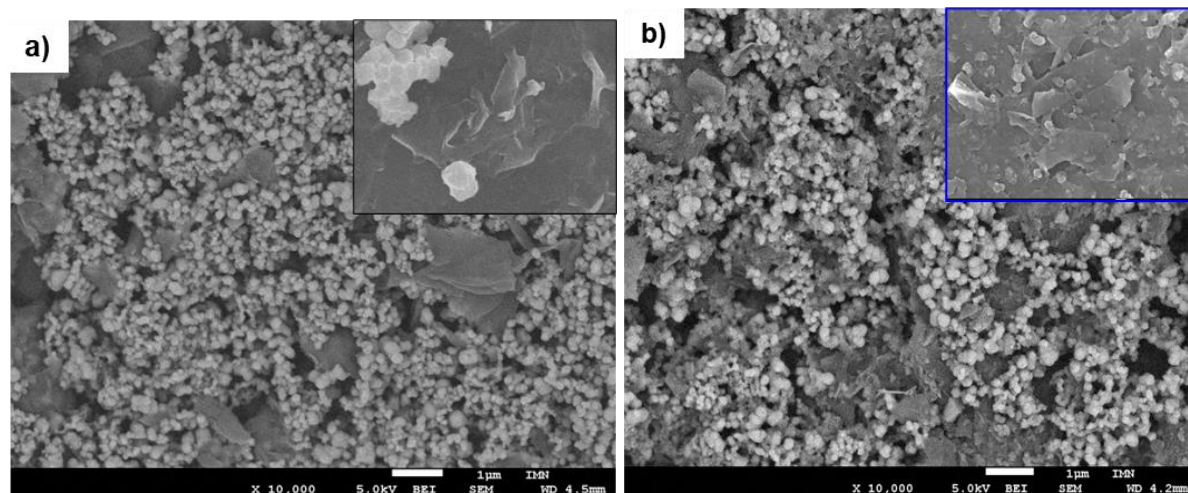


Figure 3. 14: Images MEB des électrodes au silicium avant cyclage a) avec acide tannique b) avec acide tannique/Ti(OiPr)₄, comme liant. Les inserts sont les mêmes images à forts grossissements (50 Kx).

Pour mieux voir la distribution du liant dans l'électrodes, une formulation sans graphène (Si/AT-Ti(OiPr)₄ 84/16% massique) a été préparée. Les cartographies EDX présentées dans la Figure 3. 15 montrent des zones de surconcentration à la fois en Ti et en O, qui sont aussi des zones de déplétion en Si. Donc, ici nous concluons que l'électrode contient des particules ou agglomérats de particules de TiO₂, en accord avec les résultats ATG. Dans un deuxième temps nous avons ajouté 3% de CMC à la formulation Si/AT+Ti(OiPr)₄, afin d'améliorer la distribution du complexe AT-Ti(OiPr)₄. Les cartographies EDX montrent toujours des zones riches en Ti et en O, comme précédemment. Finalement l'ajout de la CMC n'a pas modifié en apparence la formation du composé de coordination et la distribution des particules de TiO₂. Au-delà de la présence de celles-ci, on peut noter une distribution homogène en Ti à la surface de l'électrode, suggérant une distribution homogène du composé de coordination AT/Ti(OiPr)₄.

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

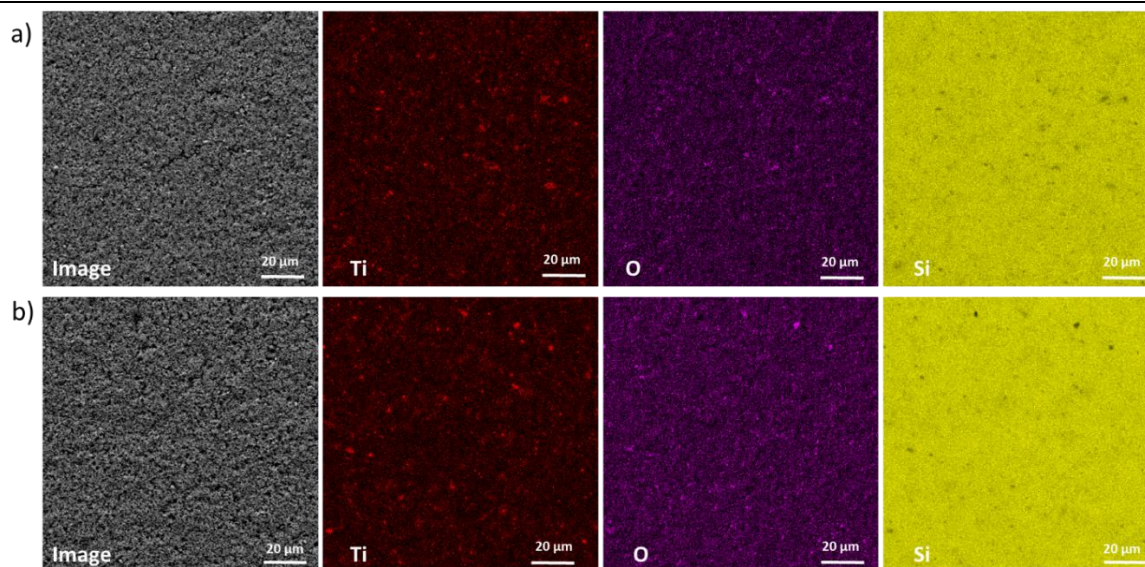


Figure 3. 15: Cartographies des éléments (O, Si et Ti) de l'échantillon à base AT/Ti(OiPr)₄ sans et avec CMC a) et b) respectivement

3.4 Résultats du test de rayure

Le scratch test a été réalisé sur trois enductions de formulation différente : une formulation standard (optimisée auparavant par notre équipe) composée de CMC et de tampon (acide citrique, NaOH, pH 3)¹⁷, la formulation composée de AT seul, et celle composée avec AT/Ti(OiPr)₄. La vitesse de déplacement de la plaque sur laquelle est déposée l'enduction est de 100 mm/min. Ce test nous renseigne sur la force de cohésion et d'adhésion au collecteur de courant (cuivre) des différentes formulations. On voit sur le premier scratch test de l'enduction standard (Figure 3. 16a) qu'il a fallu une masse de 350 g pour pouvoir voir une surface nette du collecteur de courant. En revanche, pour l'enduction avec le liant AT seul, une partie de l'enduction s'est décollée dès 170 g de charge (Figure 3. 16b). Pour la formulation qui contient du titane, on observe moins d'endommagement de l'encre. La charge nécessaire pour voir le collecteur de courant est de 300 g. D'après ces résultats, on peut déduire que la formulation qui contient l'acide tannique complexé avec le titane a des propriétés mécaniques meilleures que celle contenant l'acide tannique seul, proches de celles à base du liant polymérique.

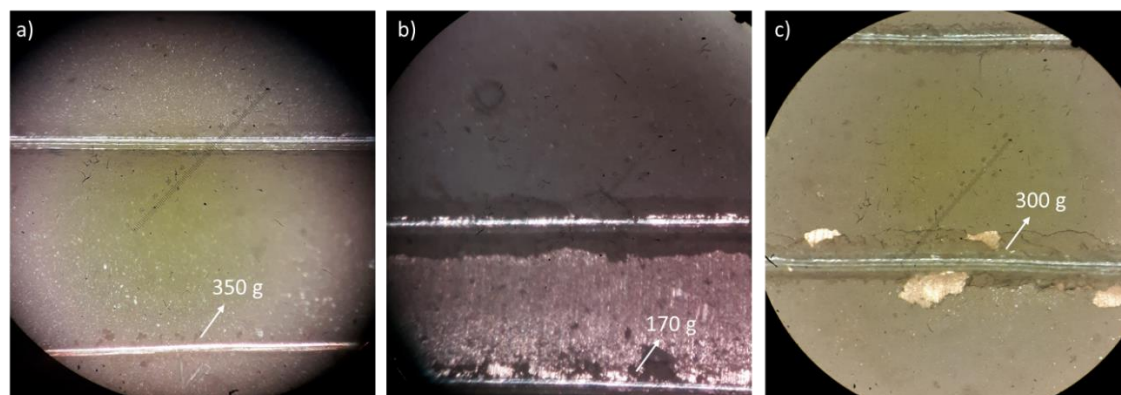


Figure 3. 16: Photos des scratch tests sous microscope optique des trois formulations à différents liants a) CMC-Tampon b) AT seul et c) AT-Ti(OiPr)₄

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

A l'issue ces travaux, nous avons conclu que l'ajout du titane(IV) peut améliorer la stabilité de l'encre, comme l'atteste le test de sédimentation. Ceci est aussi confirmé par les résultats de la zétamétrie qui montre une surface de silicium plus chargée en présence de AT-Ti(OiPr)₄, ce qui explique la répulsion entre les particules de silicium et leur maintien en suspension. La mesure de viscosité vient aussi confirmer ce résultat, où nous avons remarqué que l'encre à base de AT-Ti(OiPr)₄ comme liant est moins visqueuse que celle à base de AT seul. Les mesures des propriétés mécaniques des électrodes, notamment par le test de rayure, montrent que l'ajout de titane améliore la tenue mécanique (300 g vs. 150 g avec et sans Ti(OiPr)₄ respectivement). En revanche ces électrodes à base de AT-Ti présente des inconvénients, qui sont la présence de particules de TiO₂ formé lors de l'hydrolyse de Ti(OiPr)₄ et aussi une altération des feuillets de graphène et/ou la formation d'un dépôt à sa surface, ce qui a conduit à une conductivité plus faible (que celle avec TA seul).

4. Résultats électrochimiques

Les tests électrochimiques sont réalisés dans des demi-cellules « swagelok », avec du Li métal comme électrode de référence et contre électrode. Les teneurs massiques des constituants de l'électrode Si, C et Liant sont de 75, 10 et 15% respectivement, sauf mention contraire. Le cyclage galvanostatique, est réalisé à 89 mA/g (C/40) pour le premier cycle, 179 mA/g (C/20) pour les 5 cycles suivant et à 358 mA/g (C/10) pour les 60 derniers cycles, entre 0.005-1 V vs Li⁺/Li. D'autres informations sur les conditions expérimentales des tests électrochimiques sont indiquées dans la partie expérimentale. Tout d'abord une formulation de référence a été réalisée à base de carboxyméthylcellulose et de tampon acide citrique (référence 1), qui est un liant déjà optimisé par notre équipe. Mais aussi nous avons comme deuxième référence l'électrode qui contient l'acide tannique seul (référence 2) comme liant. Nous nous sommes intéressés à évaluer les performances électrochimiques, lors de la complexation de l'acide tannique avec l'isopropoxyde de titane. L'objectif ici c'est de comparer entre toutes ces formulations, différents critères de performance électrochimique : tension de polarisation, rétention de capacité au cours du cyclage, et efficacité coulombique (EC). De plus, nous avons étudié l'influence du solvant utilisé pour la fabrication des électrodes (eau vs. propanol) et de la teneur en additif conducteur.

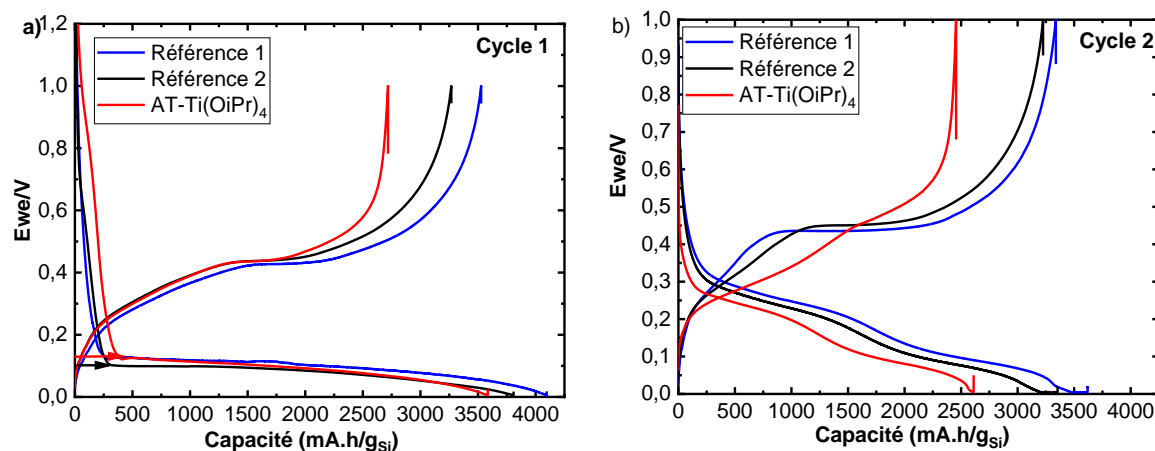
Comme démontré plus haut, les formulations à base de TA et Ti(iOPr)₄ contiennent des particules de TiO₂. Le TiO₂ cristallin peut posséder une activité électrochimique. Selon la réaction suivante : $\text{Li}^+ + \text{TiO}_2 + \text{xe}^- \leftrightarrow \text{Li}_x\text{TiO}_2$ ($0 \leq x \leq 1$), cette dernière s'opère à 1.6 V vs. Li⁺/Li est a une capacité expérimentale de 175 mAh/g¹⁹. Ayant une teneur très faible de TiO₂ qui en plus est non cristallin, cette réaction est considérée négligeable sur la capacité mesurée.

Les courbes de potentiel en fonction de la capacité du 1^{er} et 2^{ème} cycle des trois formulations sont présentées dans Figure 3. 17. Au 1^{er} cycle des plateaux de lithiation et délithiation vers 0,1 et 0,43 V vs Li⁺/Li respectivement sont observés, quelle que soit la formulation de l'électrode. La phase de la délithiation est marquée sur les courbes de capacité incrémentale par un pic fin à 0,43 V (Figure 3. 17c). Ce dernier est attribué à la cristallisation de la phase Li₁₅Si₄ à bas potentiel lors de la lithiation qui se transforme en Li₂Si phase amorphe, par une réaction biphasée, lors de la délithiation²⁰. En parallèle, on constate une différence dans la capacité irréversible avant la première lithiation du silicium de ces trois formulations (désignée par une flèche sur la Figure 3. 17a). Cette capacité est plus élevée dans la formulation qui contient le liant AT-Ti(OiPr)₄ par rapport aux deux formulations de référence (370 vs 260 mAh/g_{Si}). Ceci peut être dû à une plus faible couverture de la surface du silicium par ce liant, la

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

surface directement exposée à l'électrolyte engendre plus de dégradation, ou bien cela pourrait dénoter une réactivité de l'électrolyte avec le complexe AT/Ti.

En ce qui concerne le 2^{ème} cycle, le profil de lithiation des deux références sont similaires. Il montre deux pseudo plateaux, qui sont très visibles sur les courbes de la capacité incrémentale à 0,09 et 0,24 V vs. Li⁺/Li. Ceux-ci sont attribués à la lithiation du silicium amorphe pour former Li₂Si à 0,24 V et Li₁₅Si₄ à 0,09 V. Pour la formulation à base de AT-Ti(OiPr)₄, la lithiation se fait à des potentiels légèrement plus bas, ce qui témoigne d'une tension de polarisation plus forte. La délithiation au deuxième cycle des deux références est présentée par un pseudo plateau et un plateau qui sont bien distinguables sur les courbes de capacité incrémentale, un large pic vers 0,3 V vs Li⁺/Li et un pic fin vers 0,43 V vs. Li⁺/Li, superposé à un pic large. Les deux pics larges sont attribués à la délithiation des composés Li₁₅Si₄ amorphe puis Li₂Si, tandis que le pic fin est attribuable comme précédemment à la délithiation du composé Li₁₅Si₄ cristallin. En revanche le système à base de AT-Ti(Opr)₄ ne présente pas ce pic à 0,43 V, indiquant que le composé Li₁₅Si₄ cristallin ne s'est pas formé, possiblement en raison de la tension de polarisation plus forte. La forte tension de polarisation et la difficulté de ce système à lithier le silicium peut avoir différentes origines, dont l'altération des nanofeuillets de graphène ou la présence d'un dépôt isolant à leur surface montrée précédemment (Figure 3. 14), qui causerait une mauvaise conductivité électronique dans l'électrode.



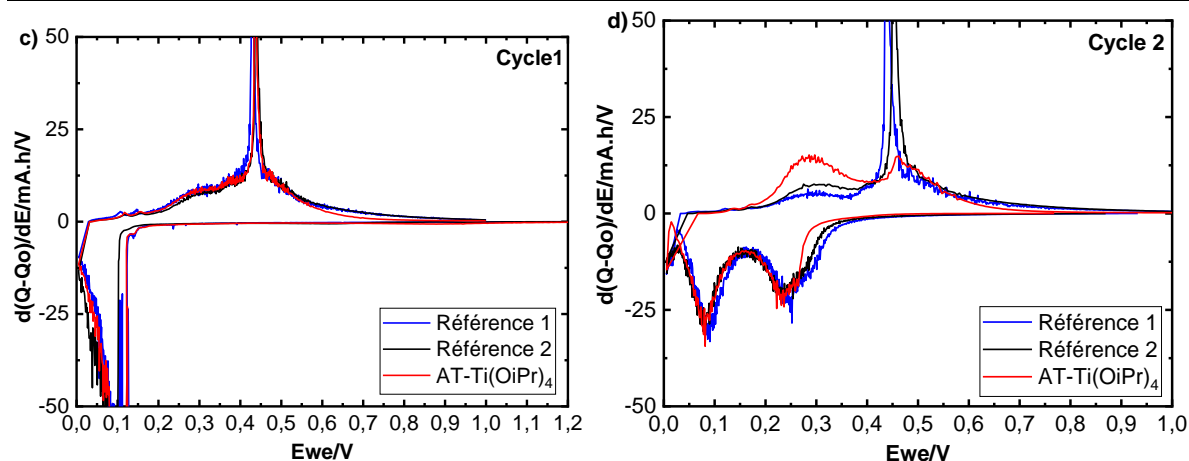


Figure 3. 17: Résultats des tests électrochimiques des formulations de référence et AT-Ti(OiPr)₄ a) b) Courbes de potentiel-capacité pour les cycles 1 et 2 et c),d) Capacités incrémentales-potential pour les cycles 1 et 2

Les courbes de la capacité de décharge et de l'efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles de ces trois formulations sont présentées sur la Figure 3. 18. Ces résultats sont les moyennes de 3-4 cellules. La capacité initiale de la formulation à base de CMC/tampon nommée référence 1 (4100 mAh/g_{Si}) est plus élevée que les deux autres formulations : AT et AT-Ti(OiPr)₄ (3600 mAh/g_{Si}). Ces capacités diminuent progressivement pour atteindre 2500 mAh/g_{Si} après 30 cycles pour les deux références, et 2000 mAh/g_{Si} pour l'électrode à base de AT-Ti(OiPr)₄. Ces diminutions à 61, 69 et 55 % de la capacité initiale pour la référence 1, 2 et AT-Ti(OiPr)₄ respectivement, sont dues en partie à la forte teneur en silicium (75% Si) dans les électrodes. Cette diminution est plus importante pour les électrodes qui ont AT-Ti(OiPr)₄ comme liant, comparativement à AT, suggérant que ce liant de coordination n'est pas aussi efficace que les deux autres et n'a pas permis par exemple la conservation du contact entre les particules et/ou entre les particules et le collecteur de courant. Nous avons également remarqué une mauvaise reproductibilité de la capacité initiale (écart de 500 mAh/g_{Si}) pour la formulation AT-Ti(OiPr)₄. Celle-ci pourrait avoir pour origine une non-homogénéité de la conductivité électronique dans l'électrode. L'efficacité coulombique au premier cycle de l'électrode à base de AT-Ti(OiPr)₄ comme liant, est plus faible que celle de l'acide tannique seul (86 vs 76%). Cela peut être corrélé à une dégradation plus importante de l'électrolyte lors de la décharge, ou à une délithiation incomplète à cause d'un endommagement de l'électrode plus important après son expansion volumique. Toutefois, les efficacités de ces trois formulations suivent la même évolution moyenne et augmentent progressivement vers 95 % au deuxième cycle et finissent par se stabiliser vers 98-99 % à partir du dixième cycle. Les résultats obtenus pour la référence 2 (acide tannique seul comme liant) sont de façon surprenante voisine de la référence, et donc ont fait l'objet d'une étude approfondie qui sera présentée en détail dans le chapitre 4. En effet, l'acide tannique est un composé de bas poids moléculaire dont les propriétés mécaniques sont attendues médiocres comparativement à un polymère tel que la CMC.

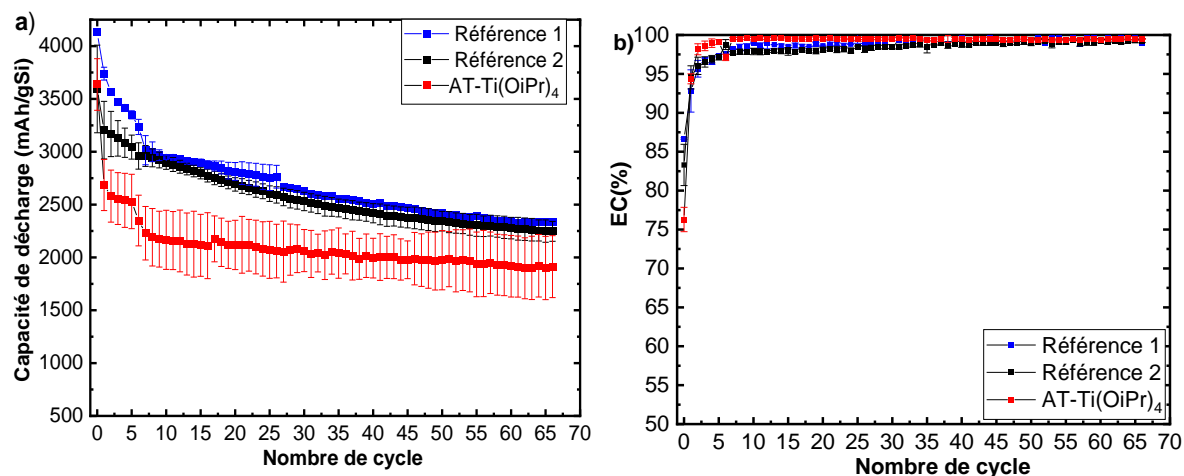


Figure 3. 18: a) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles, b) évolution de l'efficacité coulombique (EC) en fonction du nombre de cycles, des formulations de référence et AT-Ti(OiPr)₄

4.1 Influence du solvant de formulation

Nous avons vu précédemment, que la composition du composé AT-Ti(OiPr)₄ dépend du solvant de synthèse. Il s'avère que dans l'eau l'acide tannique ne réagit pas totalement avec le précurseur de Ti^(IV), à cause de l'hydrolyse de ce dernier pour former TiO₂. En revanche, dans le propan-1-ol anhydre, nous avons montré, notamment par ATG, que le ratio molaire AT/Ti est en accord avec celui introduit. Pour voir l'effet du solvant, les électrodes préparées dans l'eau et celle dans le propan-1-ol sont comparées. Les courbes du potentiel en fonction de la capacité au premier cycle du complexe formé dans l'eau et celui formé dans le propanol (Figure 3. 19a et b), montrent des plateaux de lithiation et délithiation similaires. En revanche, au 2^{ème} cycle, l'électrode préparée dans le propan-1-ol montre une polarisation très importante. Si l'on analyse la courbe de capacité incrémentale au 2^{ème} cycle (Figure 3. 19) on remarque qu'en délithiation, cette formulation ne possède que le pic de délithiation de la phase Li₁₅Si₄ cristallisée en Li₂Si vers 0.45 V vs. Li⁺/Li, tandis que la courbe de l'autre formulation AT-Ti(OiPr) préparée dans l'eau, présente les deux pics de délithiation attendus (pour respectivement la phase Li₁₅Si₄ amorphe et Li₂Si). Cette différence du type de silicium lithié formé est probablement attribuable à une différence d'accessibilité des particules de Si aux ions lithium et/ou aux électrons. Lorsque l'acide tannique est totalement complexé avec le titane (le cas du AT-Ti(OiPr)₄ préparé dans le propanol) alors seulement une fraction du silicium apparaît restée active au 2^{ème} cycle.

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

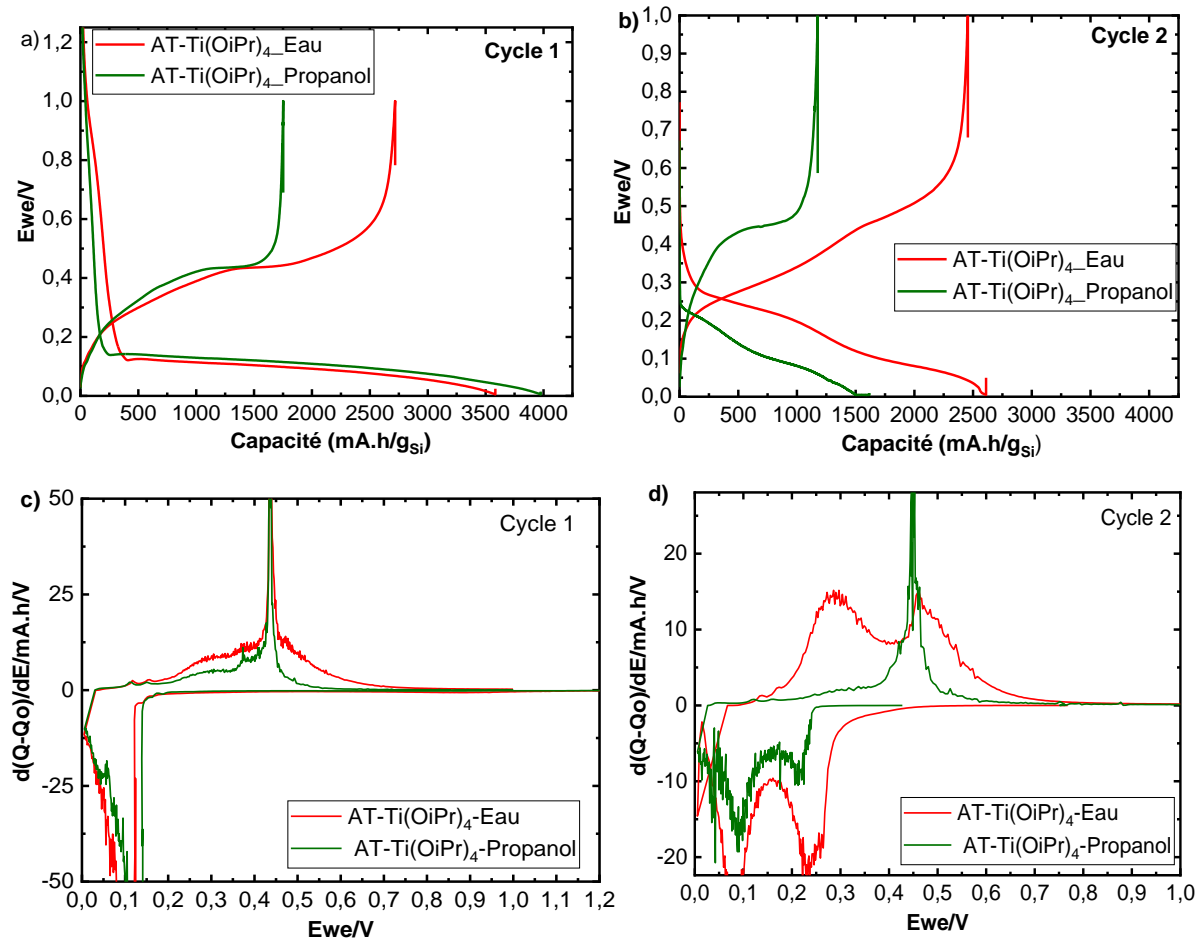


Figure 3. 19: Résultats des tests électrochimiques des formulations à base de AT-Ti(OiPr)₄ comme liant dans l'eau et le propanol : a), b) Courbes de potentiel-capacité pour le cycle 1 et 2, c), d) Capacités incrémentales-potential pour le cycle 1 et 2

Les courbes de capacité spécifique et d'efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles de ces deux formulations sont présentées Figure 3. 20. Les capacités initiales des deux formulations sont très proches de la capacité théorique du silicium (3579 mAh/g_{Si}). La capacité de l'électrode formée avec le composé de coordination synthétisé dans le propanol, diminue drastiquement pour atteindre 1500 mAh/g_{Si} au deuxième cycle, soit environ 38% de la capacité initiale, ce qui représente une perte très importante. L'efficacité coulombique au premier cycle de cette formulation est aussi médiocre (41%) par rapport à l'autre formulation (80%). L'EC est à relier aux taux de couverture de la surface du silicium par le liant : une surface nue réagira plus avec l'électrolyte et conduira à une EC plus faible. Mais aussi à la stabilité mécanique de l'électrode : une mauvaise cohésion ou adhésion conduira à une déconnection de la matière active. Mais en général les conséquences de cette dégradation mécanique sont plus visibles lors du 2^{ème} cycle avec une capacité de décharge plus faible, ce qui est le cas ici. En guise de conclusion, bien que le composé de coordination formé soit plus pur, les performances électrochimiques sont mauvaises, donc on peut avancer que les performances médiocres de l'électrode préparée dans l'eau avec le complexe AT/Ti n'est pas attribuable à la présence de TiO₂ ni à l'altération des particules de graphène (qui n'est pas observée lors de la fabrication dans le propanol).

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

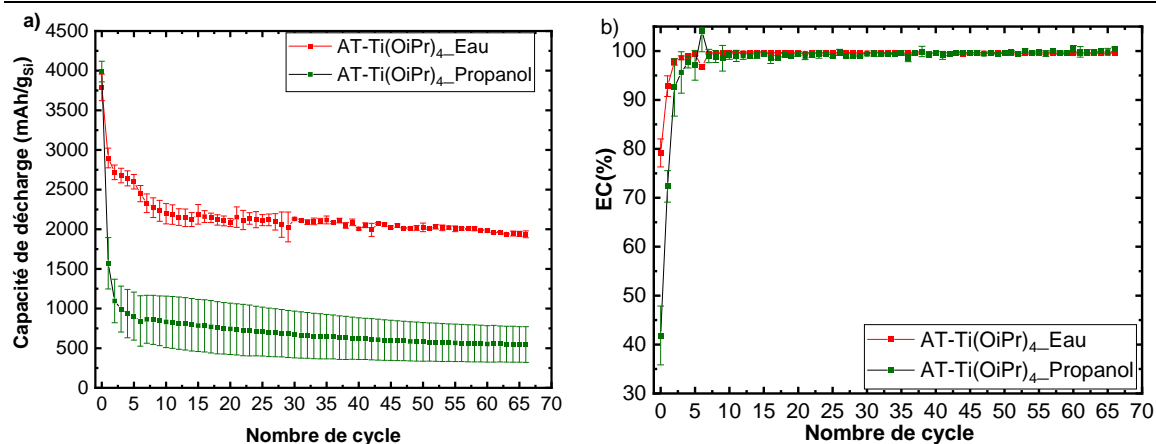
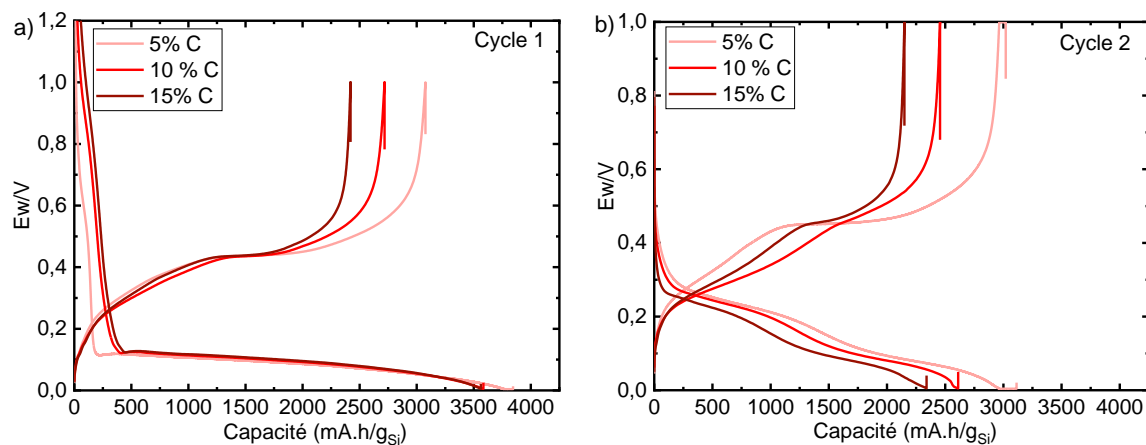


Figure 3. 20: a) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles, b) évolution de l'efficacité coulombique (EC) en fonction du nombre de cycles des formulations à base de AT-Ti(OiPr)₄ réalisées dans l'eau et le propanol.

4.2 Influence de la teneur en carbone conducteur

Dans la littérature, la proportion de l'additif conducteur varie typiquement entre 5 et 20%. Afin d'évaluer l'importance de ce paramètre, nous avons réalisé trois formulations à différentes teneurs de graphène (5, 10 et 15%), tout en conservant la teneur du liant (AT-Ti(OiPr)₄) à 15%. Ici le liant AT/Ti(OiPr)₄ a été préparé dans l'eau. Les courbes du potentiel en fonction de la capacité au premier cycle, montrent des plateaux de lithiation et délithiation similaires (Figure 3. 21a), avec une capacité irréversible avant la première lithiation, plus faible pour la formulation à 5% de graphène (200 vs. 410 mAh/g_{Si}). Les courbes de potentiel-capacité au 2^{ème} cycle des trois formulations sont typiques d'électrodes de Si : elles présentent deux pseudo plateaux (Figure 3. 21b) en lithiation, qui sont bien visibles sur les courbes de la capacité incrémentale avec les bosses à 0,09 et 0,24 V vs. Li⁺/Li, attribuables à la formation des phases Li₂Si puis Li₁₅Si₄, dont la délithiation est observable vers 0,25 et 0,45 V (Figure 3. 21d). De façon inattendue les capacités de lithiation et délithiation diminuent avec l'augmentation de la teneur en graphène.



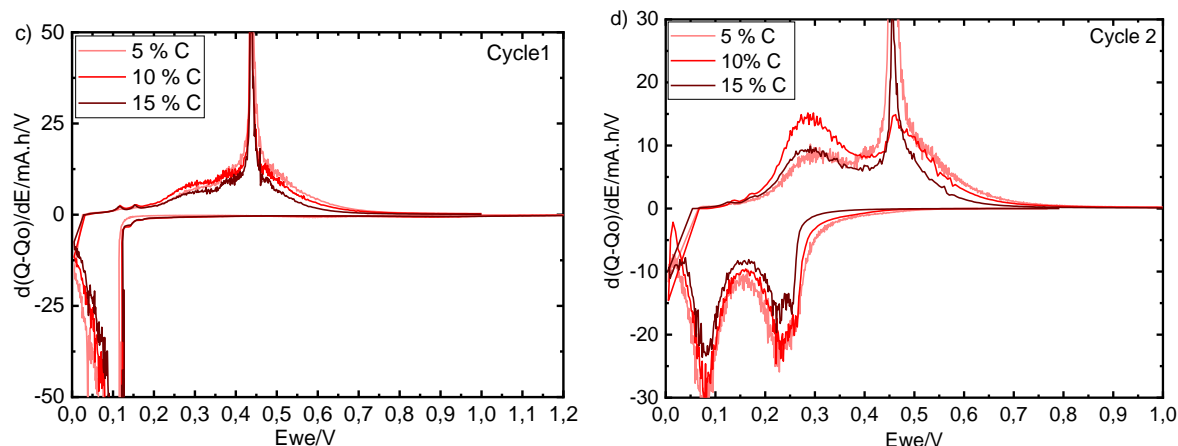


Figure 3. 21: Résultats des tests électrochimiques des formulations à base de AT-Ti(OiPr)₄ comme liant à différentes teneur en additif conducteur : a), b) Courbes de potentiel-capacité pour le cycle 1 et 2 et c), d) Capacités incrémentales-potential pour le cycle 1 et 2

La Figure 3. 22 montre les courbes de capacité spécifique et d'efficacité coulombique en fonction du nombre de cycle, des électrodes à différentes teneurs en additif conducteur nommées 5, 10 et 15% C. D'une manière surprenante, les électrodes qui contiennent 5% d'additif présentent de bien meilleures rétentions de capacité par rapport aux deux autres formulations, avec une capacité coulombique au 1^{er} cycle la plus élevée 80%. Toutefois, concernant les efficacités coulombiques de ces trois formulations, elles suivent la même évolution moyenne et augmentent progressivement pour atteindre 95-96 % au deuxième cycle et finalement se stabiliser vers 99-100 % à partir du troisième cycle. Nous constatons une baisse de l'EC au 7^{ème} cycle à cause du changement de régime de cyclage de C/20 à C/10. En termes de rétention de capacité, au 20^{ème} cycle par exemple, l'électrode à 5% de carbone, a une capacité de 2700 mAh/g_{Si}, celle à 10% de 2200 mAh/g_{Si} et celle à 15% de 1800 mAh/g_{Si}. En revanche, la perte de capacité de l'électrode à 5% de carbone à une pente plus importante, donc sa capacité au 60^{ème} cycle est très proche des deux autres formulations (10 et 15% C). Ces résultats indiquent une incidence néfaste du graphène sur la cyclabilité des électrodes. Les images MEB présentées Figure 11 témoignent de ce qui semble être une précipitation des composés AT/Ti à la surface du graphène. Une augmentation de la teneur de l'additif conducteur pourrait donc avoir pour conséquence un appauvrissement de la quantité de liant AT/Ti dans l'entourage du silicium, affaiblissant la tenue mécanique de l'électrode et donc sa cyclabilité. Il faut relativiser cette interprétation à la lumière des résultats obtenus pour l'électrode à base de AT/Ti et préparée dans le propanol. En effet, les images MEB de celles-ci montraient l'absence de dépôt à la surface du graphène. Pourtant leur cyclabilité était médiocre, suggérant que d'autre(s) interaction(s) ou phénomène(s) sont à l'œuvre, comme on le verra dans le chapitre dédié aux électrodes à base d'acide tannique seul. Le Tableau 3. 3 comporte le bilan des résultats électrochimiques des cellules discutées dans cette partie.

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

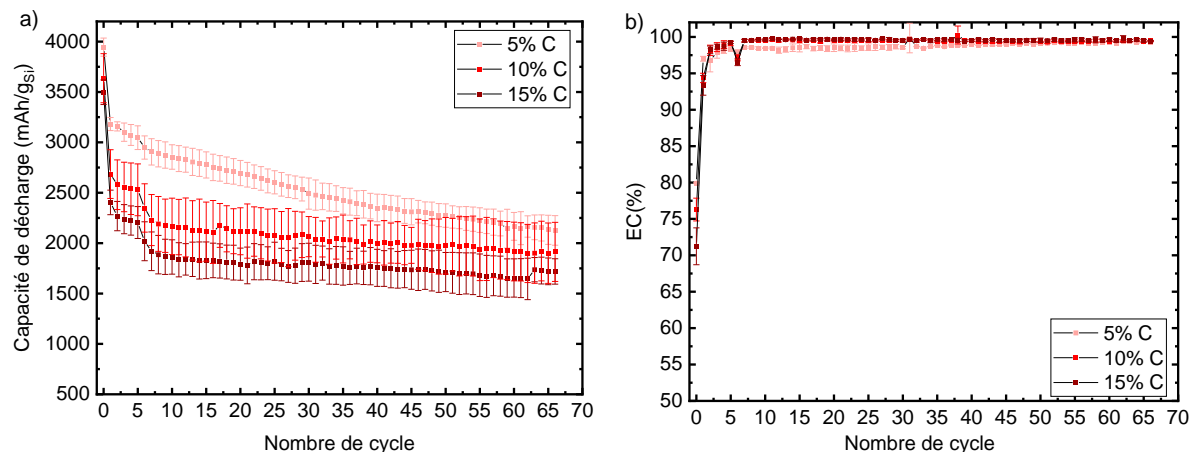


Figure 3. 22: a) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles, b) évolution de l'efficacité coulombique (EC) en fonction du nombre de cycles des formulations à base de AT-Ti(OiPr)₄ comme liant à différentes teneur en additif conducteur

Pour évaluer l'évolution des électrodes après cyclage, des images MEB de leur surface ont été réalisées après 66 cycles, pour les différentes formulations (liant : AT seul vs. AT-Ti(OiPr)₄). Nous observons que l'intégrité mécanique de l'électrode semble mieux préservée dans les formulations avec l'acide tannique seul, contrairement à la formulation avec AT-Ti(OiPr)₄ où des fissures très larges (jusqu'à 10 μm) sont observées, témoignant de la plus grande fragilité de l'électrode. On voit à contrario dans l'électrode avec l'acide tannique seul de nombreuses petites fissures. La comparaison est délicate car les électrodes ne sont pas dilatées autant, puisque les capacités délivrées sont différentes. Mais on peut rapprocher les patterns de fissures à ceux des électrodes mûrées et non mûrées, dans une étude précédente de notre équipe. La résistance mécanique très élevée des électrodes mûrées se traduisait par des endommagements plus homogènes (petites fissures)²¹. Quand on zoome, on voit sur l'électrode avec AT que la très grande majorité des particules de Si ont changé de forme, indiquant qu'elles ont cyclé. Pour l'électrode avec Ti, de nombreuses particules de Si à la surface de l'électrode semblent avoir conservé leur forme, suggérant qu'elles n'ont pas cyclé très longtemps, en accord avec la plus faible capacité de ces électrodes²². Cette dernière aurait donc pour origine la plus faible cohésion de l'électrode et la formation de macrofissures isolant électriquement une fraction de la matière active, témoignant de l'inadéquation du complexe AT/Ti(OiPr)₄ au rôle de liant d'électrode, contrairement à l'acide tannique seul.

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

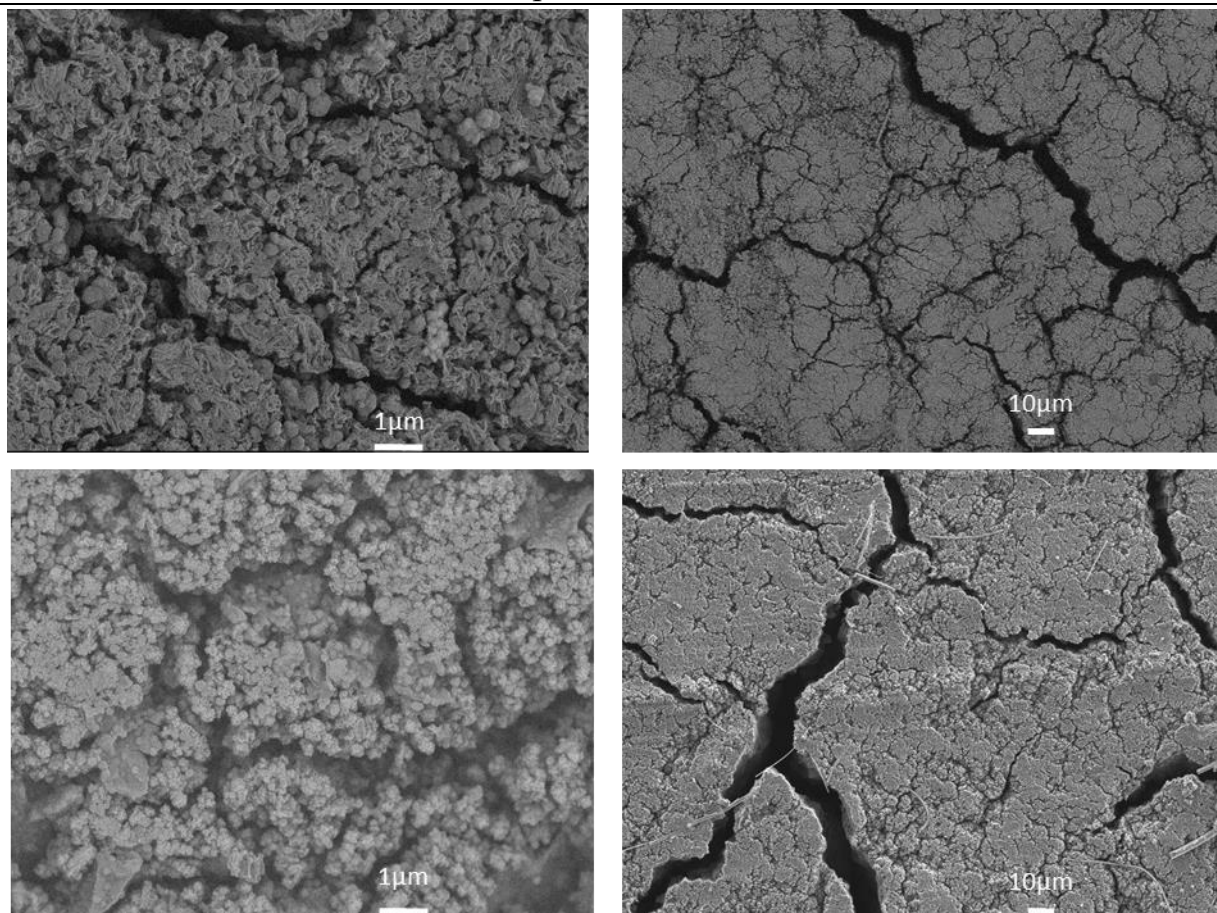


Figure 3. 23: Images MEB des électrodes cyclées : AT sans et avec $Ti(OiPr)_4$ en haut et en bas respectivement

Tableau 3. 3: Récapitulatif des performances électrochimiques des différentes formulations discutées dans cette partie

Nom	1 ^{er} Capacité de décharge (mAh/g _{Si})	Capacité de décharge au 20 ^{ème} Cycle (mAh/g _{Si})	Capacité irréversible avant la 1 ^{ère} lithiation de décharge (mAh/g _{Si})	Efficacité coulombique au 1 ^{er} Cycle (%)	Efficacité coulombique au 20 ^{ème} Cycle (%)
Référence 1	4129±12	2814±84	260	87±0,1	99±0,2
Référence 2	3594±414	2710±60	260	83±3	98±0,4
AT-Ti(OiPr) ₄	3637±243	2119±223	370	76±2	99,6±0,2
AT-Ti(OiPr) ₄ _Eau	3788±167	2105±62	374	79±3	99,6±0,1
AT-Ti(OiPr) ₄ _propanol	3988±130	751±324	215	42±6	99±0,2
5% C	3945±90	2713±127	174	80±01	98±0,4
10% C	3637±243	2119±223	370	76±2	99,6±0,2
15% C	3498±122	1807±173	370	71±3	99,7±0,2

De cette première partie du chapitre, nous avons montré qu'il est possible de former des composés de coordination AT-Ti, relativement purs dans le milieu propanol. D'après les mesures du potentiel zêta, ces composés ont tendance, dans l'eau, à se déposer à la surface du silicium, et d'après les observations MEB à la surface du graphène. Néanmoins, ces composés AT/Ti ne sont pas en capacité de jouer le rôle de liant, à la différence de l'acide tannique. D'autre part, pour les synthèses réalisées dans l'eau, nous avons rencontré le problème d'hydrolyse du précurseur, ce qui aboutit à la précipitation rapide d'un mélange hétérogène composé du complexe AT-Ti et TiO_2 . D'où une motivation de passer à

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

d'autres précurseurs, principalement pour ralentir la vitesse de réaction AT-Ti, dans le but de former des composés de coordination purs et distribués différemment dans l'électrode, de façon plus homogène qu'un précipité.

5. Synthèse et caractérisation d'autres complexes à base d'acide tannique

5.1 Synthèse et caractérisation des composés de coordination à base AT/TiO(acac)₂

Afin d'obtenir ces complexes sous forme de gels et d'éviter l'hydrolyse du précurseur métallique rencontré précédemment en utilisant Ti(OiPr)₄ nous avons sélectionné des précurseurs métalliques à base d'un anion plus complexant comme l'acétylacetonate (acac), que l'on trouve dans le composé TiO(acac)₂ (voir structure Figure 3. 24). Dans un premier essai nous avons utilisé une concentration de 50 mg/ml d'acide tannique, dans l'eau. La réaction a été plus lente, indiquée par l'apparition progressive, et non immédiate, de la coloration rouge-marron (nommée synthèse 1). Cependant des particules blanches sont observées même après 20 h d'agitation. Ceci est dû soit à la formation du TiO₂, soit à la mauvaise solubilité du précurseur métallique, cette dernière hypothèse semblant la plus probable. Pour augmenter la solubilité du précurseur, un chauffage à 60°C a été réalisé. Après la solubilisation de l'acide tannique dans l'eau, TiO(acac)₂ à l'état solide a été ajouté. Le changement de couleur a été plus rapide (2h vs. 20h, sans et avec chauffage, respectivement). Le précipité formé a été récupéré par centrifugation (30 min, à 4K tr/min), séché à 100°C sous vide pendant 1h pour être analysé (nommée synthèse 2). La même méthode de récupération du précipité a été utilisée pour toutes les autres synthèses.

Au vu des résultats ATG (Figure 3. 25) sur ces deux précipités (synthèse 1 et 2), qui montre une fraction inorganique plus importante que celle attendue (25 vs. 5 respectivement), nous avons estimé intéressant de procéder de deux manières différentes :

a) synthèse du composé de coordination dans le propan-1-ol. Dans ce cas, un précipité avec une texture pâteuse est obtenu (nommée synthèse 3).

b) pré-déprotonation des phénols de l'acide tannique, pour faciliter la complexation avec le cation métallique (Ti^{IV}). Celle-ci est assurée par l'ajout (~1e goutte/min) d'une solution de LiOH (0.3 M). Quantitativement 1/10 des phénols d'acide tannique a été déprotonés (nommée synthèse 4). La coloration rouge, qui démontre la coordination, a cette fois été immédiate. Dans ces quatre tests, aucune formation d'un gel homogène n'a été observée.

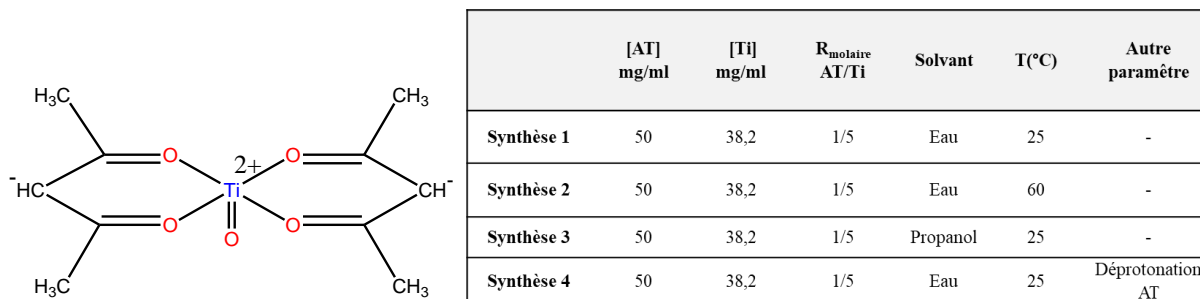


Figure 3. 24: Structure chimique de TiO(acac)₂ et tableau de composition des différentes synthèses

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

Les analyses thermogravimétriques de ces quatre produits de synthèse sont présentées dans la Figure 3. 25. La quantité de Ti a été évaluée par la même méthode que précédemment. Dans les premières synthèses réalisées dans d'eau (1 et 2), la teneur en titane dans les précipités est largement supérieure à celle introduite (~25 équivalents au lieu de 5 équivalents de titane pour un acide tannique). En revanche pour la synthèse dans le propan-1-ol ou celle après déprotonation de l'acide tannique (synthèse 3 et 4). Le ratio molaire entre le titane et l'acide tannique dans le précipité est proche de celui introduit : 5 et 7 équivalents de titane pour 1 équivalent d'acide tannique, pour les synthèses 3 et 4 respectivement. En ce qui concerne la température de dégradation de ces produits de synthèse, le composé obtenu après déprotonation de l'acide tannique présente une température de dégradation plus élevée, de l'ordre de 450°C. En parallèle le produit obtenu dans le propan-1-ol a une température de dégradation plus faible, de l'ordre de 300°C. En plus, nous remarquons que la première perte pour la synthèse 1 et 2 est bien définie (présence d'un plateau entre 100 et 200°C). Par contre, ce qui n'est pas le cas pour la synthèse 3 et 4. Ceci est probablement dû à la présence des espèces différentes, comme les hydroxydes et les oxyhydroxydes de titane dans les différents composés de synthèse, ou encore à la présence de produits organiques résiduels.

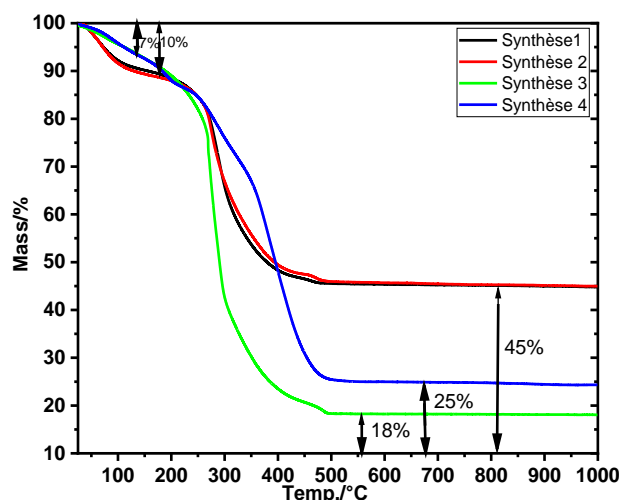


Figure 3. 25: Résultats ATG des précipités issus de la réaction de AT et $TiO(acac)_2$ dans différentes conditions.

5.2 Synthèse et caractérisation des composés de coordination à base AT/ $Ti(C_6H_4O_2)_3Mg(H_2O)_6$

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'étude de la réactivité de l'acide tannique avec un autre précurseur de titane sous forme de complexe moléculaire $Ti(C_6H_4O_2)_3Mg(H_2O)_6$. Ce composé est constitué d'anions $Ti(cat)_3^{2-}$ (cat = catécholates), dont la charge est compensée par des cations $Mg^{(II)}$ hexahydratés. Ce complexe a été synthétisé et caractérisé par nos soins en se reposant sur les travaux de Assi et *al* (voir annexe)¹⁸. Notre choix s'est reposé sur ce complexe, car le $Ti^{(IV)}$ est entouré de 3 ligands très complexant, de même nature chimique que ceux portés par l'acide tannique. Cela va permettre de ralentir encore plus la cinétique de réaction entre l'AT et le Ti, qui se réalisera par échange de ligand. De la même manière que précédemment, l'acide tannique a été dissout dans l'eau à différentes concentrations (Figure 3. 26), puis le complexe solide a été ajouté. Nous avons remarqué un

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

changement de couleur vers le rouge instantanément, qui serait lié à la dissolution du $Ti(C_6H_4O_2)_3Mg(H_2O)_6$. Un gel est formé au bout de 1h pour une concentration d'AT à 200 mg/ml, et au bout de 20 min pour une concentration de 100 mg/ml (ratio molaire identique AT/Ti=1/5). Cette formation de gel résulte d'un échange de ligand autour du centre métallique (entre catéchol et acide tannique). En revanche à faible ratio molaire (AT/Ti= 1) et faible concentration en acide tannique (50 et 100 mg/ml), la formation du gel n'a pas eu lieu. La dilution du milieu et la faible teneur en Ti n'ont pas permis la mise en place d'interactions entre le ligand et le métal, pour former un réseau tridimensionnel.

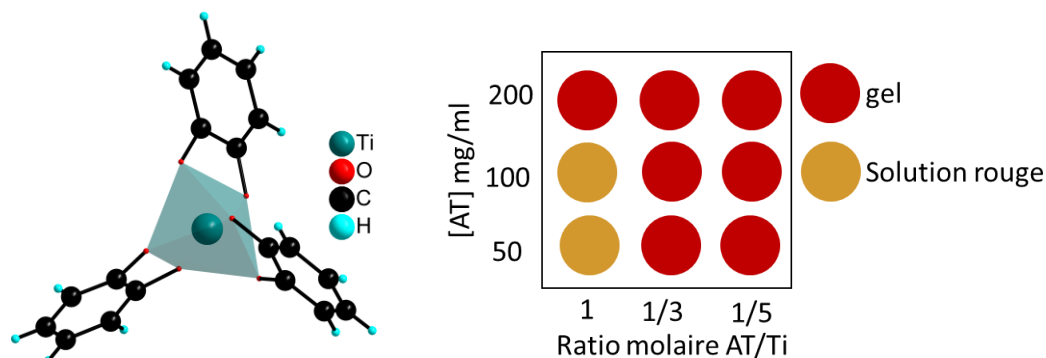


Figure 3. 26: Structure cristallographique de $Ti(C_6H_4O_2)_3 Mg (H_2O)_6$ et conditions expérimentales des réactions réalisées avec $Ti(C_6H_4O_2)_3 Mg (H_2O)_6$ et AT

Le gel formé avec 50 mg/ml d'acide tannique et un ratio molaire de AT/Ti=5 a été séché à 100°C sous vide puis analysé par ATG (Figure 3. 27). A basse température (50- 250°C), des pertes de masse peu définies sont observées. Cette perte est associée au départ en plusieurs étapes, de molécules d'eau plus ou moins liées. A plus haute température, nous distinguons deux pertes de masses de 16 et 59 % à 350 et 500 °C respectivement. Ceci est probablement dû à l'hétérogénéité du composé en termes de composition. Ce composé de coordination pourrait en effet avoir dans sa structure deux ligands différents, l'acide tannique et le catéchol. En revanche pour simplifier les calculs du ratio molaire de AT/Ti, nous supposons que l'échange de ligand entre les catéchols et l'acide tannique a été complet. Dans ce cas, le calcul de la teneur en titane est inférieur à celle introduite (~3 équivalents au lieu de 5 équivalents de titane pour un acide tannique). Ce calcul a été réalisé en considérant les formules suivantes :

- $AT-(Ti)_n \cdot xH_2O$ à température ambiante
- $AT-(Ti)_n$ sur le plateau intermédiaire
- $TiO_2 + MgO$ sur le plateau final

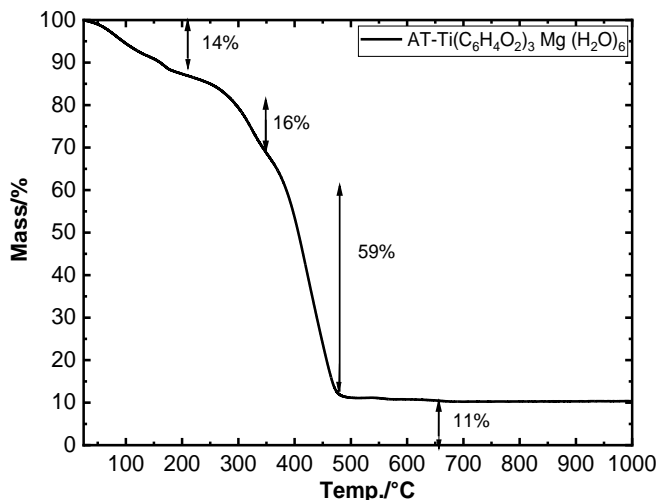


Figure 3. 27: Courbe ATG du produit de réaction (gel) de AT et $Ti(C_6H_4O_2)_3 Mg (H_2O)_6$

Nous avons comparé la viscosité d'une encre à base de Si/graphène et du complexe $Ti(C_6H_4O_2)_3 Mg(H_2O)_6$ combiné à l'acide tannique à celle d'une encre ne contenant que l'acide tannique (Figure 3. 28). La quantité de matière sèche est à 20% dans les deux cas. Cette mesure vise à vérifier que la formation du gel peut aussi s'opérer en présence du silicium et de l'additif conducteur lors du mélangeage. Le ratio molaire AT/Ti et la concentration en acide tannique choisies sont guidés par le temps de gélification. En d'autres termes, nous savons que pour $AT/Ti=1/3$ et $[AT]= 50$ mg/ml le gel peut se former au bout d'environ 40 min. L'encre a été préparée en mélangeant les quatre poudres : complexe moléculaire $Ti(C_6H_4O_2)_3Mg(H_2O)_6$, acide tannique, silicium et graphène (mis à la fois) avec 900 μ l d'eau dans un broyeur à bille, à 500 tr/min pendant 1h. Cette mesure de viscosité est réalisée en fonction du taux de cisaillement. Nous avons comparé la viscosité de cette encre à celle qui contient que l'acide tannique seul avec la même fraction solide et les mêmes teneurs en Si/C/Liant. Le résultat montre que l'encre qui contient le complexe est très visqueuse en comparant à celle avec l'acide tannique seul. Donc le gel a pu être formé en présence du silicium et l'additif conducteur, comme nous le souhaitions.

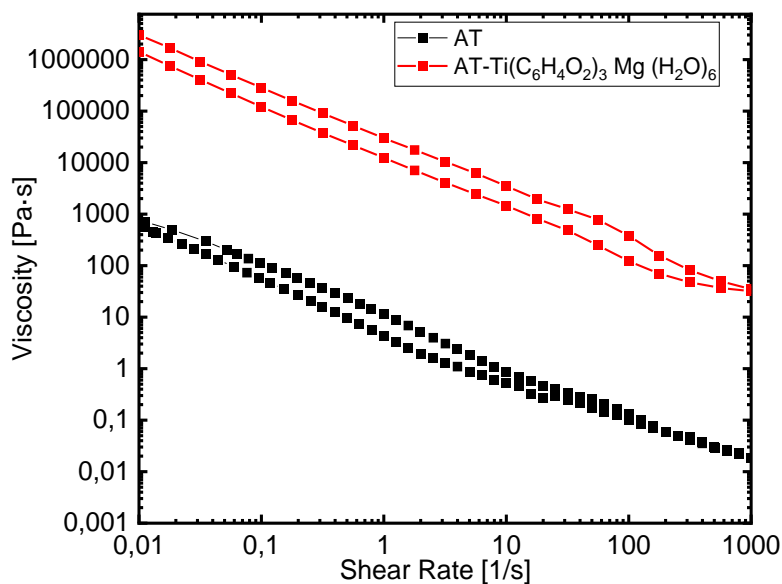


Figure 3. 28: Mesure de viscosité en fonction du gradient de cisaillement de l'encre avec AT seul et $AT-Ti(C_6H_4O_2)_3 Mg (H_2O)_6$

5.3 Synthèse et caractérisation des composés de coordination à base $AT/Zr(OnPr)_4$

Ces expériences de formation de gels, pour servir de liant, ont aussi été conduites avec un autre cation métallique tétravalent qui est le zirconium (IV). Ici encore les conditions opératoires (concentration en acide tannique et ratio molaire AT/Zr) sont orientées par l'étude de Rahim et *al.*⁹. Le précurseur utilisé est le n-propoxyde de Zr par analogie à $Ti(OiPr)_4$. Nous présentons sur la Figure 3. 29 les différentes combinaisons réalisées entre les différentes concentrations de l'acide tannique et le ratio molaire AT/Zr . Tous ces tests ont été réalisés dans l'eau, à température ambiante. Les différentes réactions n'aboutissent pas à la formation d'un gel, néanmoins, un précipité jaune a été observé pour toutes les synthèses.

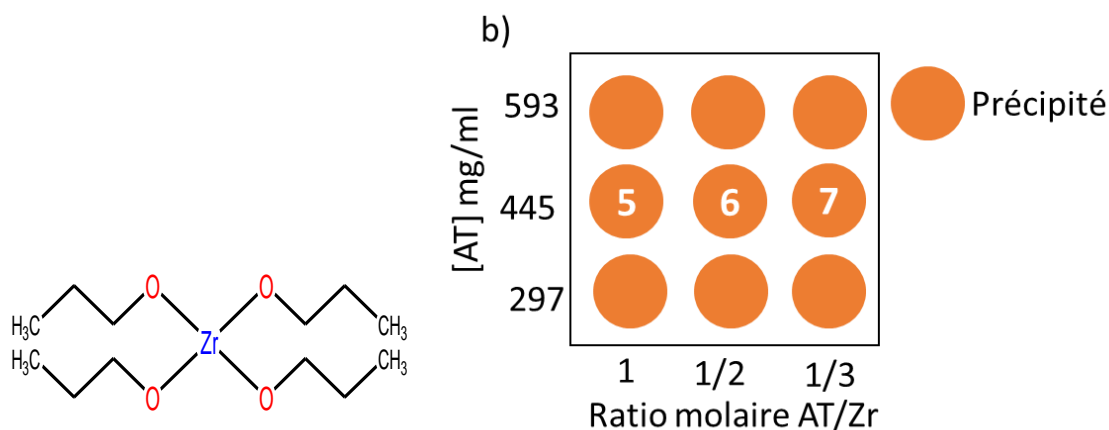


Figure 3. 29: Structure chimique du n-propoxyde de zirconium et conditions expérimentales des réactions réalisées avec $Zr(OnPr)_4$ et AT.

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

Une mesure DRX sur poudre a été réalisée seulement sur le composé synthétisé avec une concentration de 445 mg/ml d'acide tannique et un ratio AT/Zr de 1/3 (nommé synthèse 7). Le diffractogramme obtenu ne présente pas de pics de diffraction, donc le composé obtenu est amorphe, comme attendu. En revanche les analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les trois précipités obtenus avec une concentration de 445 mg/ml d'acide tannique et un ratio AT/Zr de 1, 1/2 et 1/3 nommés synthèses 5, 6 et 7 respectivement. Les analyses thermogravimétriques de ces trois composés montrent deux pertes de masses bien distinctes, vers 100°C, qui témoignent du départ de l'eau, et une autre perte vers 400°C, qui résulte de la dégradation de la partie organique du produit de synthèse. Les ratios molaires de AT/Zr après calculs (en supposant que la masse résiduelle est du ZrO_2), sont à 1/4, 1/6 et 1/8, pour des ratios introduits de 1, 1/2 et 1/3 respectivement. Dans les trois synthèses, il reste donc de l'acide tannique en solution, qui n'a pas pu réagir. En conclusion, cette synthèse n'a pas abouti à la formation des composés complexés aux ratios envisagés, mais plutôt à des composés contenant un défaut de ligand, comme dans le cas du titane, malgré l'utilisation des concentrations en AT plus élevées pour favoriser la complexation.

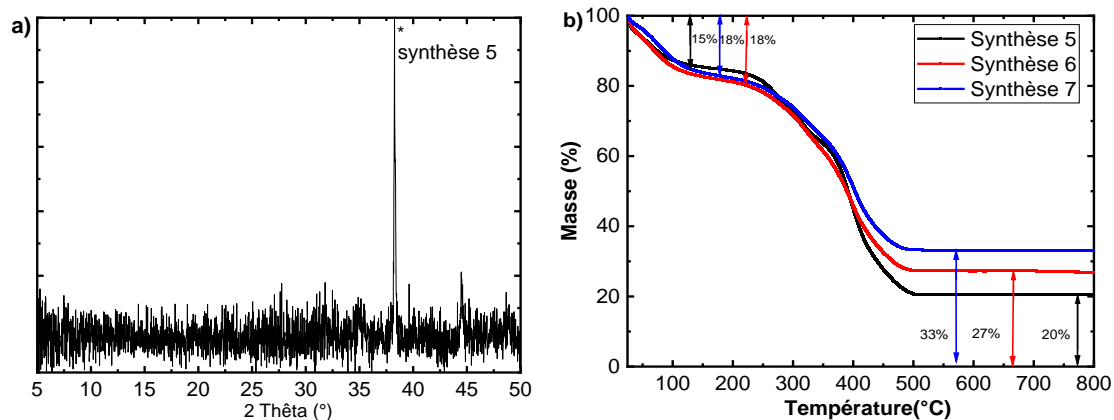


Figure 3. 30: Caractérisation du précipité de la réaction $AT-Zr(OnPr)_4$: a) Diffractogrammes sur poudre * pic de diffraction du porte échantillon et b) courbes ATG des produits de synthèse de $AT-Zr(OnPr)_4$

Pour déterminer la distribution du liant dans l'électrode au Si, une formulation sans graphène (Si/TA- $Zr(OnPr)_4$ 84/16 %massique) a été préparée. La Figure 3. 31 montre des cartographies de la distribution du Zr, O, Si dans cette électrode. Des zones riches en Zr et O, et pauvres en Si sont bien distinguables (zones encadrées en rouge). Donc, nous déduisons la présence de particules de composés inorganiques, sans doute ZrO_2 . Dans un deuxième temps nous avons ajouté 3% de carboxyméthylcellulose (CMC) afin d'améliorer la distribution du composé $AT-Zr(OnPr)_4$. Les cartographies EDX montrent toujours des zones riches en zirconium et en oxygène. Finalement l'ajout de la CMC n'a pas modifié de manière significative la distribution du composé, comme nous l'avons déjà observé dans le cas des formulations $AT-Ti(OiPr)_4$.

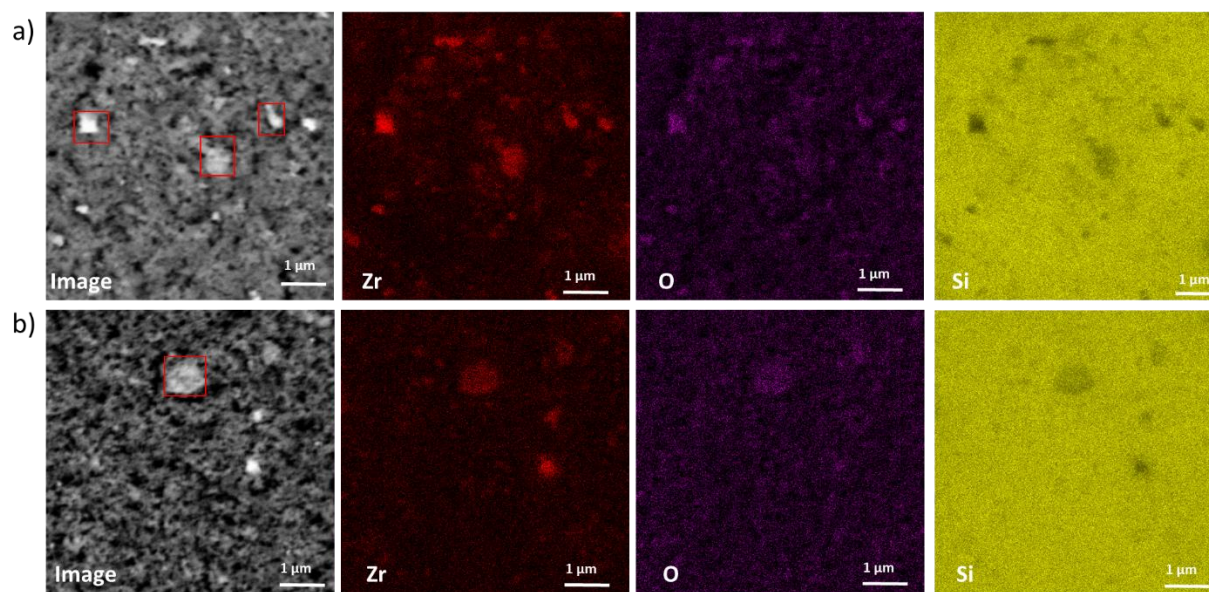


Figure 3. 31: Cartographies des éléments (O, Si, Zr et C) de l'échantillon à base d'acide tannique/ $Zr(OnPr)_4$ sans et avec CMC (a et b) respectivement

A l'issu de ces synthèses exploratoires de nouveaux liants, nous avons conclu qu'il était possible de fabriquer un gel à base d'un complexe moléculaire de $Ti(C_6H_4O_2)_3 Mg(H_2O)_6$, avec l'acide tannique par une réaction d'échange de ligand. La préparation de ce gel a tout de même nécessité deux étapes : d'abord, la synthèse et caractérisation du complexe moléculaire, puis la formation du gel en ajoutant l'acide tannique. Afin de réduire le nombre d'étapes nous avons estimé intéressant de faire réagir directement le précurseur métallique utilisé dans la synthèse de ce complexe moléculaire $TiO(acac)_2$ et l'acide tannique. Cette réaction n'a pas abouti à la formation d'un gel, même en modulant la température de synthèse (RT vs. $60^\circ C$), le solvant utilisé et le pH (ajout de LiOH). Néanmoins dans tous les cas un précipité amorphe a été formé.

6. Résultats des mesures électrochimiques d'autres complexes à base d'acide tannique

6.1 Résultats des mesures électrochimiques AT/ $Ti(C_6H_4O_2)_3Mg(H_2O)_6$

Nous avons étudié l'influence du mode d'introduction du liant sur les performances électrochimiques des électrodes résultantes. D'une part, nous avons synthétisé le gel à base de AT- $Ti(cat)_3 Mg(H_2O)_6$ au préalable, ce dernier est alors ajouté au silicium et à l'additif conducteur dans des proportions massiques de 72/11/17 de Si/C/liant, pour être mélangé pendant 1h (broyeur à billes, 500 tr/min). D'autre part nous avons préparé une encre avant gélification, et cela en mélangeant tout d'abord le silicium, l'additif conducteur carboné et l'acide tannique pendant 30 min, puis en ajoutant le complexe $Mg(H_2O)_6[Ti(cat)_3]$ avant de remélanger pendant 30 min. Ces deux formulations ont été comparées à l'électrode qui contient l'acide tannique seul comme liant (nommée référence 2). La courbe du potentiel en fonction de la capacité au premier cycle (Figure 3. 32a) de la formulation où le gel s'est formé en présence du silicium et de l'additif carboné montre une capacité irréversible (avant la première lithiation) plus élevée que les autres formulations (500 vs 250 mAh/g_{Si}) indiqué par la flèche (Figure 3.

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

32a). Cette capacité est opérée à un potentiel supérieur à 1.5 V vs. Li^+/Li , qui peut probablement venir de la réduction de l'eau résiduelle présente dans l'électrode à cause d'un séchage insuffisant, bien que ces trois formulations ont été séchées de la même manière (voir chapitre expérimental). En revanche les plateaux de lithiation et délithiation sont similaires pour les trois formulations, avec des tensions de polarisation similaires. Les courbes de potentiel-capacité au 2^{ème} cycle de la formulation à base AT-Ti(cat)₃ Mg(H₂O)₆-après gélification, présentent une polarisation inférieure lors de sa délithiation par rapport aux deux autres (Figure 3. 32b). En ce qui concerne les rétentions de capacité, le système où le liant est introduit avant gélification présente la capacité la plus élevée par rapport à la formulation où le gel est formé en présence du Si. En revanche, la rétention de capacité reste inférieure à celle de l'acide tannique seul, tout en étant un peu supérieure à celle observée pour le précurseur $\text{Ti}(\text{OPr})_4$ (2500 vs. 2100 mAh/g respectivement au cycle 20).

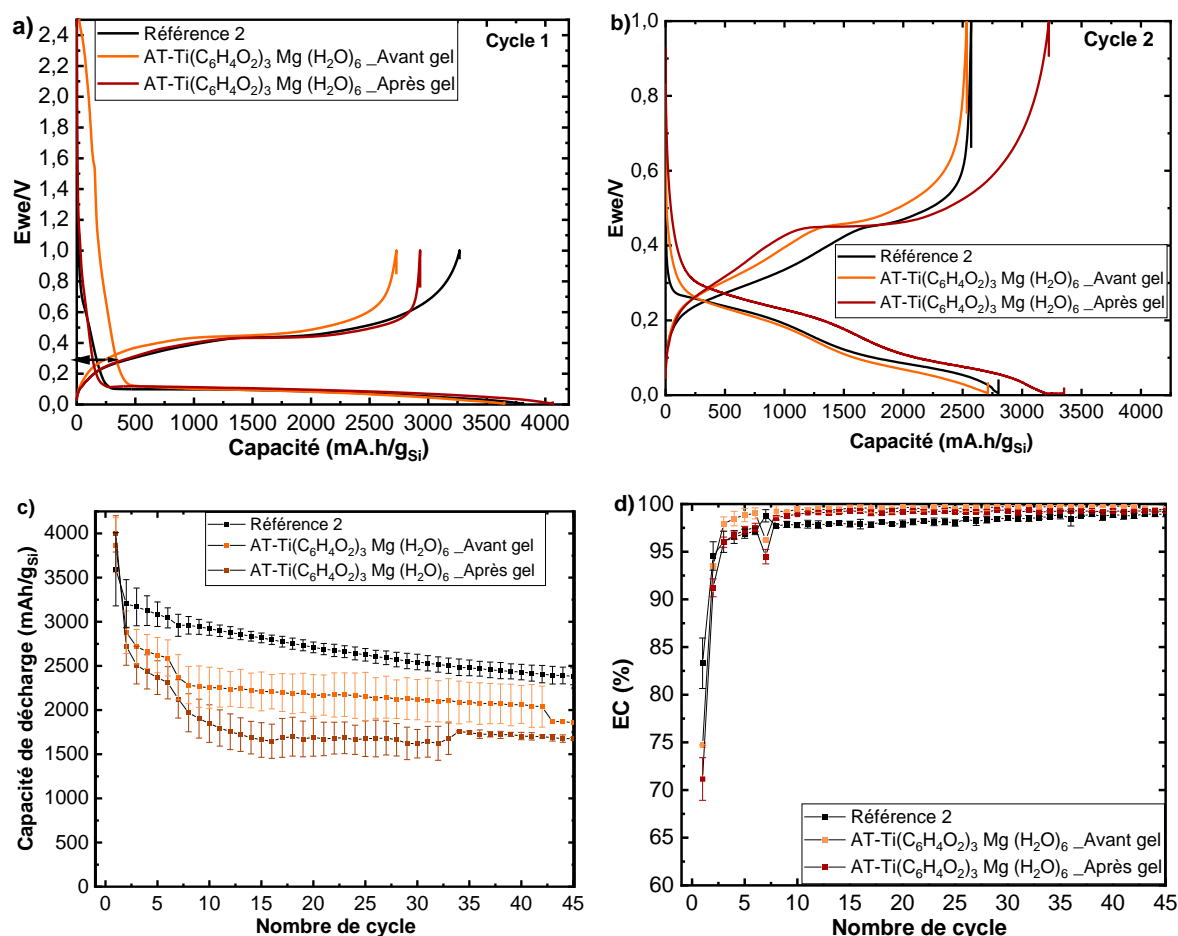


Figure 3. 32: Résultats des tests électrochimiques des formulations à base de AT-Ti(C₆H₄O₂)₃ Mg(H₂O)₆ comme liant a), b) Courbes de potentiel-capacité pour les cycles 1 et 2 et c), d) évolution de la capacité et de l'efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles.

En résumé, il a été possible de produire un gel à partir de l'acide tannique et du Ti, en utilisant le complexe de coordination $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3 \text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6$ comme précurseur métallique, cela grâce à un échange de ligand entre les catéchols et l'acide tannique, qui s'opère à une cinétique lente, favorisant ainsi cette gélification. Ce gel semble être conservé après l'étape de formulation, comme le suggère la mesure de viscosité de l'encre. Néanmoins, les formulations à base de ces gels conduisent à des

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

performances électrochimiques inférieures à celle contenant l'acide tannique seul quelques soit le mode de préparation du gel (avant ou après cyclage). Opérer la gélification au cours du mélange conduit néanmoins à des performances encourageantes, supérieures à celles obtenues avec le précurseur $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$.

6.2 Résultats des mesures électrochimiques AT/ $\text{Zr}(\text{OnPr})_4$

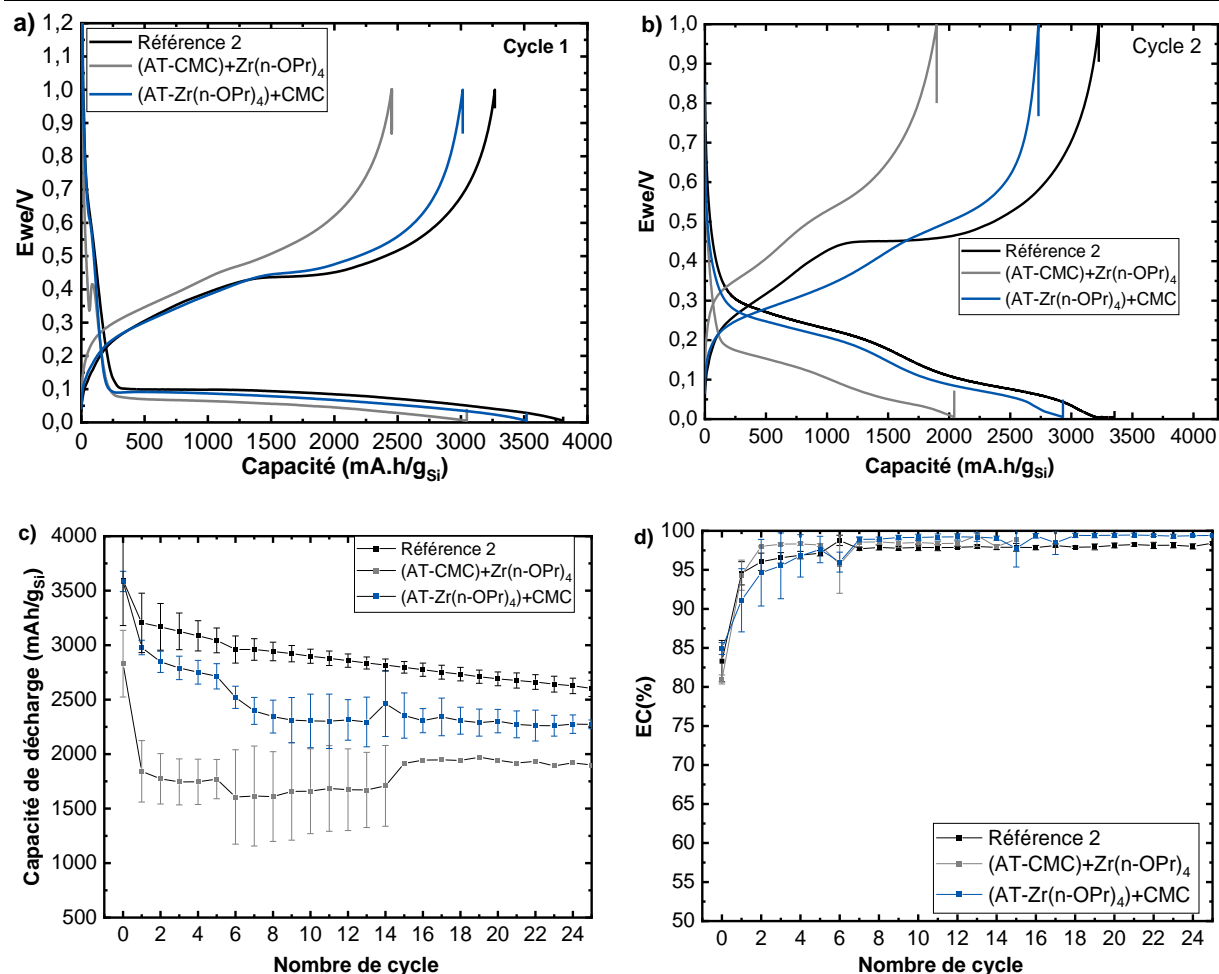
En ce qui concerne le précurseur de Zr, nous avons procédé de deux manières différentes pour préparer des formulations à base de CMC, acide tannique et $\text{Zr}(\text{OnPr})_4$ comme liant :

i) une solution d'acide tannique/CMC dans l'eau (pH = 3) a été mélangée avec le silicium et l'additif conducteur dans le broyeur planétaire. Après 30 min d'agitation, le $\text{Zr}(\text{OnPr})_4$ a été ajouté au mélange pour être agité pendant 30 min à 500 rpm. Puis la formulation a été enduite sur un collecteur de courant.

ii) le composé d'acide tannique/ $\text{Zr}(\text{OnPr})_4$ est tout d'abord préparé puis est ensuite mélangé avec le silicium, l'additif conducteur et la solution aqueuse de CMC (une seule agitation 1h, 500 rpm). Les proportions massiques de chaque constituant sont les suivantes : Si/C/AT-CMC-Zr 73/11/11-2-3. Le ratio molaire AT/Zr est égal à 1/3.

Sur la Figure 3. 33 les performances électrochimiques de ces deux formulations sont présentées, et comparées à celles de la référence 2 (acide tannique seul). La formulation où le précurseur de Zr été rajouté en dernier (AT-CMC)+ $\text{Zr}(\text{OnPr})_4$ présente une polarisation très élevée au premier cycle (Figure 3. 33a). Nous remarquons aussi pour cette même formulation un phénomène électrochimique vers 0,4 V vs Li^+/Li avec une remontée du potentiel avant qu'il ne redescende à la valeur à laquelle s'initie la lithiation du silicium. La capacité spécifique au premier cycle (Figure 3. 33d) de cette formulation est très inférieure à la capacité théorique attendue (2700 mAh/g_{Si} vs. 3579 mAh/g_{Si}). De plus la capacité chute notablement au deuxième cycle et la polarisation est encore plus importante (Figure 3. 33 b). La formulation où le complexe acide tannique/ $\text{Zr}(\text{OnPr})_4$ est tout d'abord préparé puis ajouté à un mélange Si/C/CMC présente de meilleures performances et la réaction parasite à 0,4 V n'est pas observé au premier cycle. Le phénomène parasite à 0,4 V pourrait témoigner de la présence d'un oxyde/hydroxyde de Zr qui se formerait lorsque le précurseur est ajouté en dernier, car alors une fraction de l'acide tannique peut ne plus être accessible pour complexer le Zr, se trouvant par exemple en interaction avec la surface des particules de silicium et/ou de graphène. En conclusion, l'ajout de CMC en plus du complexe AT- $\text{Ti}(\text{OnPr})_4$ ne semble pas améliorer les performances électrochimiques des électrodes, et cela quel que soit le mode de préparation (ordre d'ajout).

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents



7. Conclusion

Dans cette étude, nous avons synthétisé des composés de coordination à base d'acide tannique comme ligand et d'un cation tétravalent comme centre métallique, dans le but de les utiliser comme liant. Dans un premier temps, nous avons réalisé des tests exploratoires, en se basant sur des études de Rahim et al.^{9,3,23,24} en terme de conditions de synthèse (ratio molaire L/M, solvant, concentration et T°). Notre choix du précurseur métallique s'est d'abord porté sur l'isopropoxyde de titane Ti(OiPr)₄. Nous nous sommes heurtés au problème d'hydrolyse du précurseur (formation de TiO₂) et de sa cinétique de réaction rapide avec l'acide tannique. Ce qui n'a pas permis de former un gel. Pour pallier cette problématique, nous nous sommes orientés vers des précurseurs métalliques à base d'anion plus complexant comme l'acétylacétonate (acac) ou le catécholates. A l'issue des différentes synthèses réalisées, nous avons identifié quelques paramètres clés :

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

- **La nature du précurseur métallique** : quelles que soient les conditions de synthèse (concentration de l'acide tannique et ratio molaire M/L, le solvant), l'utilisation de l'isopropoxyde de titane $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ et de l'oxyacetylacetonate de titane $\text{TiO}(\text{acac})_2$ et des précurseurs de Zr $\text{Zr}(\text{n-OPr})_4$ et $\text{Zr}(\text{acac})_4$ n'a conduit qu'à la formation de solides. Seul le complexe moléculaire $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3 \text{Mg} (\text{H}_2\text{O})_6$ a abouti à la formation d'un gel, grâce au mécanisme d'échange de ligand, qui a une cinétique de réaction plus lente.

- **Le solvant** : sachant que ces composés de coordination vont être utilisés comme liant dans des formulations d'électrodes au silicium, nous avons estimé important de privilégier les synthèses réalisées dans l'eau. Suite au problème d'hydrolyse rencontré avec le $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ l'utilisation du propa-1-ol anhydre a été proposé.

- **La ratio molaire ligand/métal/ (L/M)** : pour favoriser la complexation d'acide tannique le ratio molaire L/M a été varié de 1, 1/3 et 1/5. Nous constatons que l'augmentation de la quantité du précurseur métallique favorise la formation du composé de coordination. Notamment lors de l'utilisation de $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3 \text{Mg} (\text{H}_2\text{O})_6$ à (L/M=1/3), la formation de gels a pu avoir lieu même à faible concentration en d'acide tannique (50 mg/ml).

Après caractérisation de ces composés de coordination par ATG, DRX et UV-Vis, nous avons estimé intéressant d'évaluer les deux types de composés obtenus (solide et gel) comme liant dans les électrodes à base de silicium (matériau actif) et de GM15 (additif conducteur), dans le but d'aboutir à différentes architectures d'électrodes.

Avant les tests électrochimiques en cellules, nous avons estimé important de caractériser ces encres d'électrodes. Par des mesures de viscosité, où nous constatons que la formulation qui contient AT- $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ comme liant a une viscosité inférieure à celle de l'acide tannique seul. En revanche la présence de ce composé de coordination favorise la stabilité de l'encre, ainsi que la tenue mécanique de l'électrode.

La dernière étape a consisté à réaliser des tests électrochimiques en demi-cellules de ces différentes formulations. Les principaux résultats électrochimiques de ces électrodes composites à base de complexes d'acide tannique/Ti ou Zr comme liant restent insatisfaisants et surtout inférieures à ceux de l'électrode à base d'acide tannique seul. Au vu des résultats très encourageants (cyclabilité similaire à celle d'un liant polymérique comme la CMC) des formulations avec l'acide tannique seul, nous avons donc décidé d'explorer cette étude, qui sera présentée dans le chapitre suivant

Références

- (1) Devic, T.; Lestriez, B.; Roué, L. Silicon Electrodes for Li-Ion Batteries. Addressing the Challenges through Coordination Chemistry. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4* (2), 550–557. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.8b02433>.
- (2) Lai, J.-C.; Li, L.; Wang, D.-P.; Zhang, M.-H.; Mo, S.-R.; Wang, X.; Zeng, K.-Y.; Li, C.-H.; Jiang, Q.; You, X.-Z.; Zuo, J.-L. A Rigid and Healable Polymer Cross-Linked by Weak but Abundant Zn(II)-Carboxylate Interactions. *Nat Commun* **2018**, *9* (1), 2725. <https://doi.org/10.1038/s41467-018-05285-3>.
- (3) Rahim, Md. A.; Björnmalm, M.; Suma, T.; Faria, M.; Ju, Y.; Kempe, K.; Müllner, M.; Ejima, H.; Stickland, A. D.; Caruso, F. Metal-Phenolic Supramolecular Gelation. *Angew. Chem.* **2016**, *128* (44), 14007–14011. <https://doi.org/10.1002/ange.201608413>.
- (4) Quideau, S.; Deffieux, D.; Douat-Casassus, C.; Pouységu, L. Plant Polyphenols: Chemical Properties, Biological Activities, and Synthesis. *Angew Chem Int Ed Engl* **2011**, *50* (3), 586–621. <https://doi.org/10.1002/anie.201000044>.
- (5) Yan, W.; Shi, M.; Dong, C.; Liu, L.; Gao, C. Applications of Tannic Acid in Membrane Technologies: A Review. *Advances in Colloid and Interface Science* **2020**, *284*, 102267. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2020.102267>.
- (6) Khanbabaee, K.; Ree, T. van. Tannins: Classification and Definition. *Nat. Prod. Rep.* **2001**, *18* (6), 641–649. <https://doi.org/10.1039/B101061L>.
- (7) Kobayashi, S.; Higashimura, H. Oxidative Polymerization of Phenols Revisited. *Progress in Polymer Science* **2003**, *28* (6), 1015–1048. [https://doi.org/10.1016/S0079-6700\(03\)00014-5](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(03)00014-5).
- (8) Chen, C.; Yang, H.; Yang, X.; Ma, Q. Tannic Acid: A Crosslinker Leading to Versatile Functional Polymeric Networks: A Review. *RSC Advances* **2022**, *12* (13), 7689–7711. <https://doi.org/10.1039/D1RA07657D>.
- (9) Rahim, Md. A.; Lin, G.; Tomanin, P. P.; Ju, Y.; Barlow, A.; Björnmalm, M.; Caruso, F. Self-Assembly of a Metal–Phenolic Sorbent for Broad-Spectrum Metal Sequestration. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (3), 3746–3754. <https://doi.org/10.1021/acsaami.9b19097>.
- (10) Rahim, Md. A.; Lin, G.; Tomanin, P. P.; Ju, Y.; Barlow, A.; Björnmalm, M.; Caruso, F. Self-Assembly of a Metal–Phenolic Sorbent for Broad-Spectrum Metal Sequestration. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (3), 3746–3754. <https://doi.org/10.1021/acsaami.9b19097>.
- (11) Rahim, Md. A.; Björnmalm, M.; Suma, T.; Faria, M.; Ju, Y.; Kempe, K.; Müllner, M.; Ejima, H.; Stickland, A. D.; Caruso, F. Metal-Phenolic Supramolecular Gelation. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55* (44), 13803–13807. <https://doi.org/10.1002/anie.201608413>.
- (12) Fan, H.; Wang, L.; Feng, X.; Bu, Y.; Wu, D.; Jin, Z. Supramolecular Hydrogel Formation Based on Tannic Acid. *Macromolecules* **2017**, *50* (2), 666–676. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02106>.
- (13) Cametti, M.; Cetina, M.; Džolić, Z. Cu(II)-Specific Metallogel Formation by an Amido-Anthraquinone-Pyridyloxalamide Ligand in DMSO–Water. *Dalton Trans.* **2015**, *44* (16), 7223–7229. <https://doi.org/10.1039/C4DT03976A>.
- (14) Assi, H.; Haouas, M.; Mouchaham, G.; Martineau-Corcous, C.; Allain, C.; Clavier, G.; Guillou, N.; Serre, C.; Devic, T. MgTi(Cat)₃, a Promising Precursor for the Preparation of Ti–MOFs? *Polyhedron* **2018**, *156*, 111–115. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.09.022>.
- (15) Mahshid, S.; Ghamsari, M. S.; Askari, M.; Afshar, N.; Lahuti, S. Synthesis of TiO₂ Nanoparticles by Hydrolysis and Peptization of Titanium Isopropoxide Solution. *Semiconductor Physics* **2006**, *9* (2), 4.
- (16) S. Muniandy, S.; Mohd Kaus, N. H.; Jiang, Z.-T.; Altarawneh, M.; Lee, H. L. Green Synthesis of Mesoporous Anatase TiO₂ Nanoparticles and Their Photocatalytic Activities. *RSC Adv.* **2017**, *7* (76), 48083–48094. <https://doi.org/10.1039/C7RA08187A>.

Chapitre 3 : Synthèse et évaluation de nouveaux liants polymères de coordination à base d'acide tannique et de cations tétravalents

- (17) Karkar, Z.; Guyomard, D.; Roué, L.; Lestriez, B. A Comparative Study of Polyacrylic Acid (PAA) and Carboxymethyl Cellulose (CMC) Binders for Si-Based Electrodes. *Electrochimica Acta* **2017**, *258*, 453–466. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.082>.
- (18) Nguyen, B. P. N.; Chazelle, S.; Cerbelaud, M.; Porcher, W.; Lestriez, B. Manufacturing of Industry-Relevant Silicon Negative Composite Electrodes for Lithium Ion-Cells. *Journal of Power Sources* **2014**, *262*, 112–122. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.119>.
- (19) Song, T.; Paik, U. TiO₂ as an Active or Supplemental Material for Lithium Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *4* (1), 14–31. <https://doi.org/10.1039/C5TA06888F>.
- (20) Gauthier, M.; Mazouzi, D.; Reyter, D.; Lestriez, B.; Moreau, P.; Guyomard, D.; Roué, L. A Low-Cost and High Performance Ball-Milled Si-Based Negative Electrode for High-Energy Li-Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* **2013**, *6* (7), 2145–2155. <https://doi.org/10.1039/C3EE41318G>.
- (21) Reale Hernandez, C.; Karkar, Z.; Guyomard, D.; Lestriez, B.; Roué, L. A Film Maturation Process for Improving the Cycle Life of Si-Based Anodes for Li-Ion Batteries. *Electrochemistry Communications* **2015**, *61*, 102–105. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.10.014>.
- (22) Wetjen, M.; Solchenbach, S.; Pritzl, D.; Hou, J.; Tileli, V.; Gasteiger, H. A. Morphological Changes of Silicon Nanoparticles and the Influence of Cutoff Potentials in Silicon-Graphite Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (7), A1503. <https://doi.org/10.1149/2.1261807jes>.
- (23) Rahim, Md. A.; Kempe, K.; Müllner, M.; Ejima, H.; Ju, Y.; van Koeveden, M. P.; Suma, T.; Braunger, J. A.; Leeming, M. G.; Abrahams, B. F.; Caruso, F. Surface-Confined Amorphous Films from Metal-Coordinated Simple Phenolic Ligands. *Chem. Mater.* **2015**, *27* (16), 5825–5832. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02790>.
- (24) Rahim, M. A.; Kristufek, S. L.; Pan, S.; Richardson, J. J.; Caruso, F. Phenolic Building Blocks for the Assembly of Functional Materials. *Angewandte Chemie International Edition* **2019**, *58* (7), 1904–1927. <https://doi.org/10.1002/anie.201807804>.
- (25) Assi, H. Nouveaux polymères de coordination à base de titane et de dérivés phénoliques. phdthesis, Université Paris-Saclay, 2016.
- (26) Mazouzi, D.; Lestriez, B.; Roué, L.; Guyomard, D. Silicon Composite Electrode with High Capacity and Long Cycle Life. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12* (11), A215. <https://doi.org/10.1149/1.3212894>.

Chapitre 4: Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

1. Introduction

A l'issu des résultats surprenants, mais prometteurs, présentés dans le chapitre précédent sur l'acide tannique en tant que liant, nous avons consacré tout un chapitre pour comprendre le mécanisme de fonctionnement de cette molécule au sein de l'électrode au silicium. Malheureusement, la bibliographie de l'acide tannique, pour des applications dans le stockage électrochimique de l'énergie est très peu étoffée. Les études publiées consistent en l'utilisation d'acide tannique comme revêtement ou co-liant d'électrode négatives d'un côté, et comme matériau actif d'électrode positive de l'autre. Concernant la première approche, Tian et *al.* ont utilisé cette molécule comme revêtement sur des particules de silicium¹. Ils ont conclu que les fonctions phénols développent un réseau en 3D avec les fonctions acides carboxyliques du PAA (acide polyacrylique) utilisé comme liant, ce qui renforce la tenue mécanique de l'électrode. Concrètement la force de pelage des électrodes à base de PAA-AT est deux fois supérieure à celle du PAA seul (7 N vs. 15 N). Ce qui a aussi été vu dans les électrodes après 100 cycles, où celles à base de PAA-AT semblent avoir moins de fracturations que celles avec le PAA seul. Avec le même objectif, l'acide tannique a aussi été utilisé comme co-liant pour former un réseau 3D réticulé avec le polyoxyde d'éthylène (POE), pour des électrodes au soufre². Enfin, il a aussi été utilisé seul comme liant dans des électrodes au silicium³, comme dans notre étude. En revanche le grammage des électrodes utilisées est assez faible (0.8 vs. 2 mg/cm² ici). Malgré ces faibles grammages, la rétention de capacité après 50 cycles est inférieure à celle de notre étude (~900 mAh/g_{Si} vs. 2500 mAh/g_{Si}), mais leur régime de cyclage a été très élevé (C/2 contre C/40-C/10 dans notre étude). Concernant la seconde approche, Illic et *al.* ont montré qu'un mélange de carbone poreux et d'acide tannique (C/AT 60/40 %m) peut être aussi utilisé comme matériau actif d'électrode positive. Ils ont montré une activité électrochimique réversible à 3.4 V vs. Li⁺/Li, liée au couple redox connu phénolate/quinone, avec une capacité de 108 mAh/g après 90 cycles à 0.1 A/g⁴. Dans la même année Fang et *al.* ont utilisé un sel d'acide tannique NaAT et LiAT aussi comme matériau actif d'électrode négative⁵. Dans ce cas, l'acide tannique semble avoir été hydrolysé (formation supposée de carboxylate de Li) par traitement chimique (au MeOLi dans du MeOH), et l'activité redox serait liée à la lithiation réversible des carboxylates (couple RCO₂Li → RCO₂Li₂). LiAT présente une capacité initiale de 480 mAh/g, avec seulement ~100 mAh/g qui sont réversibles.

Dans notre étude, nous allons décomposer le travail en deux parties : une première qui va porter sur les performances électrochimiques, avec notamment l'étude de l'influence de la teneur en carbone conducteur qui a mis en évidence une possible réaction de l'acide tannique, lors du premier cycle, que nous avons tenté de comprendre via différentes caractérisations dans la deuxième partie de ce chapitre.

2. Performances et comportement électrochimiques d'électrodes formulées avec l'acide tannique en tant que liant

Les mesures électrochimiques ont été réalisées dans des demi-cellules avec du Li métal comme contre électrode et électrode de référence. Deux séparateurs en fibre de verre Whatman et 300 μ l d'électrolyte à base de 1M LiPF₆, dans EC/DMC 1/1 v/v +10%FEC ont été utilisés. Le cyclage galvanostatique est réalisé à 89 mA/g (C/40) pour le premier cycle, 179 mA/g (C/20) pour les 5 cycles suivants et à 358 mA/g (C/10) pour les 60 derniers cycles, entre 0.005-1 V vs. Li⁺/Li. Ici nous allons poursuivre l'étude des performances électrochimiques des formulations à base d'acide tannique seul comme liant. Nous nous sommes intéressés à (i) optimiser la formulation en termes de quantité du liant, de quantité de l'additif conducteur, et de porosité, et (ii) étudier l'influence du régime de cyclage.

2.1 Influence du taux de liant

La formulation de référence est réalisée à base de carboxyméthylcellulose CMC (dont les caractéristiques sont données dans le chapitre 2) et de tampon à base d'acide citrique, qui est une formulation de liant déjà optimisée par notre équipe⁶. Classiquement, nous utilisons 14% en masse de ce liant dans nos formulations. Nous savons que la teneur en liant dans une électrode au silicium doit être modérée car ce dernier est considéré comme une masse morte, qui ne contribue donc pas à la capacité de l'électrode. En revanche sa quantité doit être suffisante pour assurer une bonne cohésion entre les particules de la matière active et surtout dans le cas du silicium. Pour cela, nous avons varié les teneurs de 5 à 20% massique de liant, tout en gardant celle de l'additif conducteur (dont les caractéristiques sont données dans le chapitre 2) à 10% (voir détail de la composition sur Tableau 4. 1).

Tableau 4. 1: Compositions des formulations d'électrodes

Formulation	Si (%m)	CMC/tampon (%m)	AT (%m)	GM15 (%m)
Référence 1	74.8	14.2	-	11
5% AT	85	-	5	10
10% AT	80	-	10	10
15% AT	74	-	15	11
20% AT	70	-	20	10

La Figure 4. 1 montre le profil de tension et le tracé de la capacité incrémentale correspondante pour les 1^{er} et 2^{ème} cycles des formulations à base de Si/AT/C à différents teneurs massiques d'acide tannique. Précisant que les capacités reportées sont en mAh par g de silicium. Le premier cycle montre un plateau de lithiation et de délithiation typique du silicium cristallin bien défini à environ 0,10 et 0,45 V vs. Li⁺/Li pour la première lithiation et délithiation respectivement. Ces plateaux sont bien visibles en tant que pics dans les courbes de capacité incrémentale avec le pic aigu à 0,45 V qui résulte d'une transformation de la phase cristalline c-Li₁₅Si₄ en une phase amorphe a-Li_xSi par une réaction biphasée. Les courbes de capacité incrémentale au 2^{ème} cycle de toutes ces formulations montrent que le pic aigu à 0,45 V est toujours présent. On peut également noter une délithiation incomplète au 1^{er} cycle ainsi qu'une polarisation très importante au 2^{ème} cycle de la formulation à 5% d'acide tannique.

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

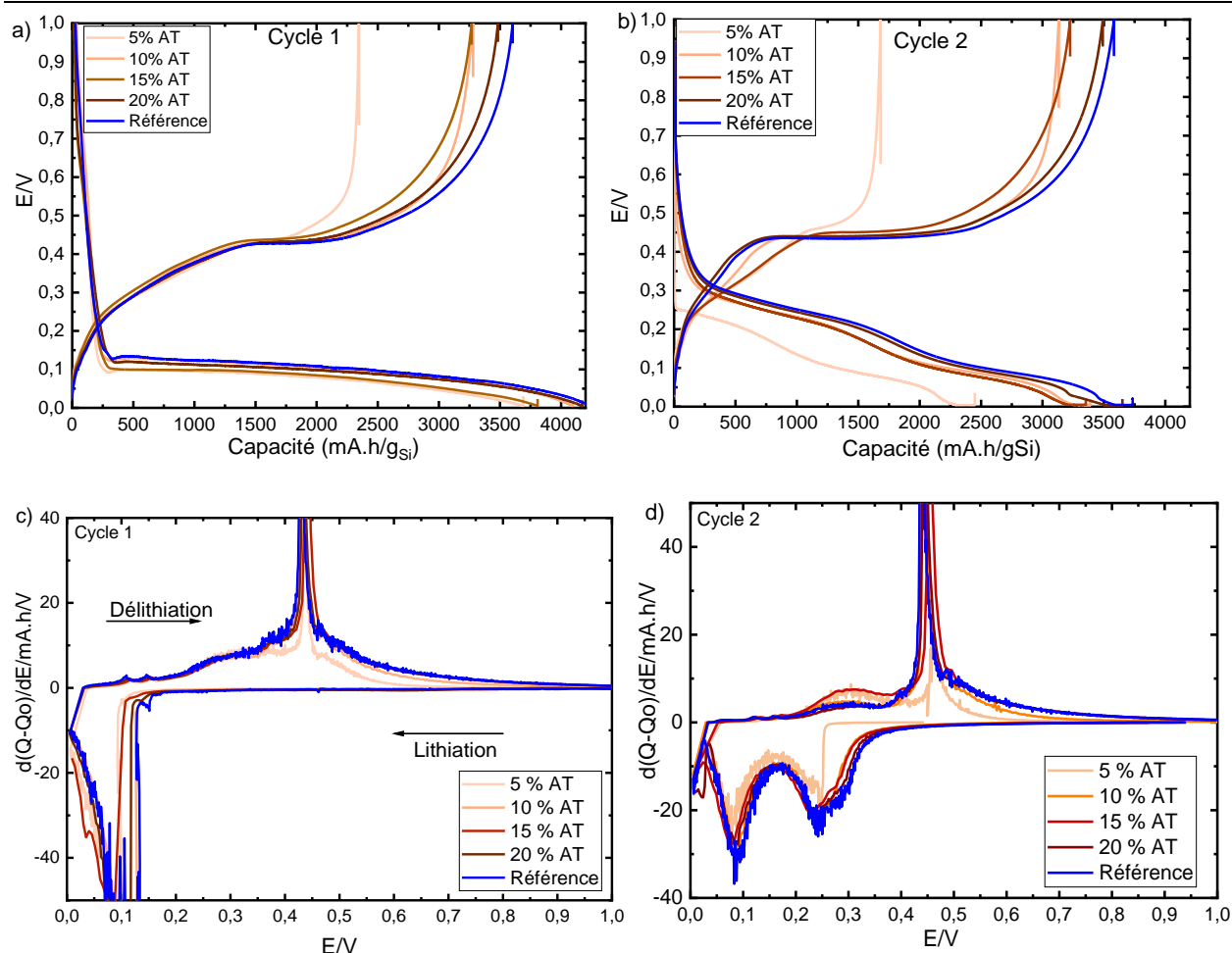


Figure 4. 1 : Résultats des tests électrochimiques de la formulation de référence et celles à base d'acide tannique à différentes teneurs en AT : a), b) courbes de potentiel-capacité pour les cycles 1 et 2 et c), d) capacités incrémentales vs potentiel correspondants.

La cyclabilité de ces électrodes est présentée dans la Figure 4. 2. On peut tout d'abord observer que l'électrode contenant 20% d'acide tannique présente une cyclabilité voisine de celle de l'électrode de référence, ce qui est remarquable, car il est notoire que les polymères, tels que la CMC, qui sont des matériaux macromoléculaires, possèdent des propriétés mécaniques très largement supérieures à celles des « petites » molécules organiques, telles que l'acide tannique, en raison des enchevêtrements entre macromolécules qui autorisent de forts allongements avant la rupture. Plusieurs publications^{7,8} dans le domaine des batteries montrent d'ailleurs que la cyclabilité d'électrodes à base de silicium diminue avec la diminution de la masse molaire du liant. En soi, ce résultat apparaît remettre en cause cet état de l'art. Comme dans de nombreux articles⁶, on observe une diminution de la rétention de capacité avec la diminution de la teneur en liant, ici l'acide tannique. Ainsi, la diminution de l'acide tannique de 20 à 15% résulte en une diminution de la capacité à 65 cycles de ~2600 à 2250 mA.h/g_{Si}. La diminution de la masse de l'acide tannique à 10% cause une mauvaise reproductibilité dans la rétention de capacité (la barre d'erreur est sur une moyenne de trois électrodes cyclées). Ceci peut refléter la contribution de l'acide tannique à une bonne homogénéisation des formulations. Enfin, la diminution à 5% conduit à une rétention de capacité médiocre (moins de 750 mA.h/g_{Si} à 65 cycles).

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

Si nous comparons notre résultat à celui de Kasturi et al.³, où l'acide tannique a été utilisé comme liant pour l'électrode de silicium ($d=50$ nm) avec des ratios de Si/C/AT de 70/20/10, on remarque que leur rétention de capacité est assez modérée ~ 900 mAh/g_{Si} après 50 cycles, même pour des électrodes faiblement grammées (0.7- 0.8 mg/cm²). En revanche le régime de cyclage choisi est assez élevé C/2, dans ce cas les limites cinétiques des réactions électrochimiques peuvent intervenir. En ce qui concerne les efficacités coulombique de nos électrodes, d'une manière générale, elles suivent la même tendance que celle du résultat de la cyclabilité. On observe une meilleure efficacité coulombique au premier cycle, pour les électrodes à 20% d'acide tannique, qui est assez proche de celle de l'électrode de référence (86%). Cette efficacité (1^{er} cycle) est beaucoup plus faible et non reproductible pour les électrodes à 5% d'acide tannique (57%), et est attribuable à une cohésion mécanique insuffisante de ces électrodes pour permettre une délithiation complète.

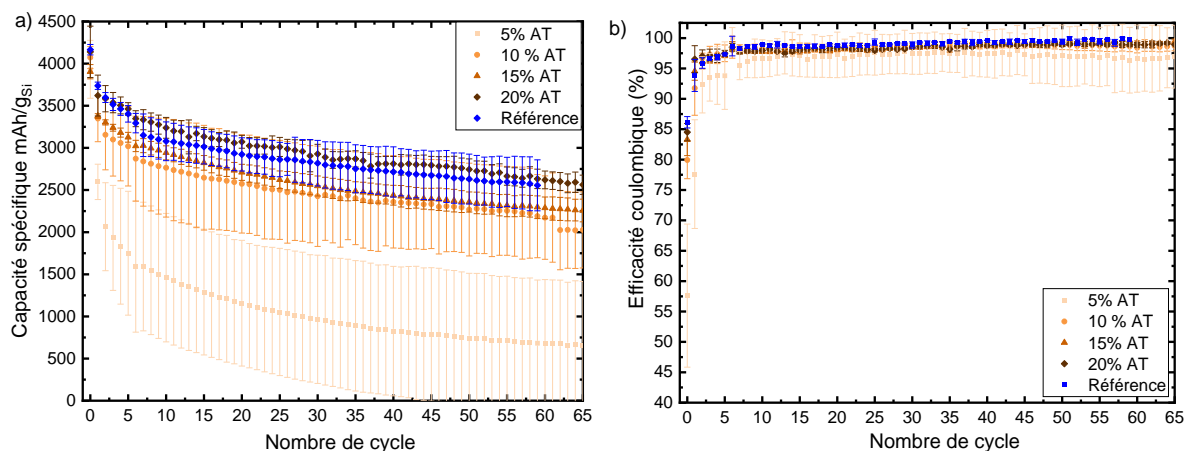


Figure 4. 2 : a) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles, b) évolution de l'efficacité coulombique (EC) en fonction du nombre de cycles des formulations de référence à base de CMC/tampon et celles à base d'acide tannique à différents teneurs en AT.

2.2 Influence du taux de carbone conducteur

Dans cette étude nous avons varié la teneur du carbone conducteur entre 0 et 16 % massique dans les formulations à base d'acide tannique et de 0-3 % dans la formulation à base de CMC/AC (acide citrique), appelée ici référence, afin d'évaluer son influence sur les résultats électrochimiques (voir détails de la composition dans le Tableau 4. 2) et aussi dans le but de s'affranchir de la présence du carbone conducteur pour l'analyse d'électrodes cyclées par différentes spectroscopies (RAMAN, infrarouge et RMN ¹³C). Les valeurs de la résistivité électrique de ces électrodes avant cyclage (voir détail de la mesure et du calcul dans le chapitre 2) est également donnée Tableau 4. 2. Ces valeurs montrent que le seuil de percolation électrique, qui définit le passage de l'état isolant à l'état conducteur de l'électrode, est vers 5%_m de C.

Tableau 4. 2: Compositions des formulations d'électrodes avec différentes teneurs en GM15 et résistivité électrique transverse mesurée à sec par une méthode 2 pointes.

Formulation	Si (%m)	CMC/AC	AT (%m)	GM15 (%m)	Résistivité (ohm.cm)
0% C_Référence	80	20	-	0	-
3 % C_Référence	83	14	-	3	-

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

0% C	80	-	20	0	42.10^8
3% C	83	-	14	3	5.10^5
5% C	81	-	14	5	2.10^4
11% C	75	-	14	11	2.10^3
16% C	70	-	14	16	3.10^2

La Figure 4. 3a montre que les profils de tension de première lithiation comportent des différences avec la teneur en carbone conducteur. Les capacités reportées sont en mAh par g de silicium. Pour les formulations à faible teneur en carbone conducteur, 0 et 3%*m*, nous observons une diminution de potentiel jusqu'à une valeur inférieure à celle pour laquelle la réaction d'alliage entre le silicium et le lithium est attendue (voir le zoom Figure 4. 5), avant de remonter à environ 0,1 V sur le plateau de la lithiation du Si, indiquant que la lithiation du silicium peut tout de même s'opérer en l'absence de carbone, mais qu'elle doit être activée par une surtension. Il faut rappeler que les alliages Li_xSi sont de bons conducteurs électroniques⁹. On peut donc expliquer ces observations en émettant l'hypothèse que les particules de silicium directement en contact avec le collecteur de courant pourraient, en l'absence de carbone conducteur, réagir pour former un alliage conducteur Li_xSi , et que cette réaction d'alliage se propage ensuite en progressant depuis le collecteur de courant vers la surface de l'électrode en contact avec le séparateur.

En complément, on peut tout de suite remarquer sur Figure 4. 3 que les formulations de référence CMC/AC contenant très peu (3%*m*) ou pas du tout (0%*m*) de carbone conducteur ont une très faible capacité réversible, ce qui est attendu au regard de l'état de l'art, mais fait remarquable et très surprenant, dans les mêmes conditions les formulations à base d'acide tannique présentent une rétention de capacité très élevée, pratiquement égale à celles contenant une teneur en carbone conducteur standard pour des électrodes à base de silicium (11 à 16%*m*). Cela suggère que l'acide tannique puisse en quelque sorte jouer le rôle d'additif conducteur électronique. D'après la structure chimique de ce matériau, celui-ci est un isolant électrique. Ces deux observations illustrées sur la Figure 4. 5, additionnée à celle que l'acide tannique concurrence sur un cyclage long un liant polymère de référence, nous ont amené à émettre l'hypothèse que l'acide tannique réagit lors du premier cycle en se réduisant en un composé conducteur électronique, possiblement macromoléculaire comme on le verra par la suite.

Les courbes de capacité incrémentale n'apportent pas d'information importante supplémentaire. On peut noter que la quantité de la phase amorphe $a-Li_2Si$ qui s'est formée, identifiable en délithiation par le pic large à 0.3 V vs. Li^+/Li de ces formulations, est plus intense pour les formulations à 11 et 5%, suivie de celle à 3 et 16% et enfin quasi-inexistante pour la formulation sans carbone.

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

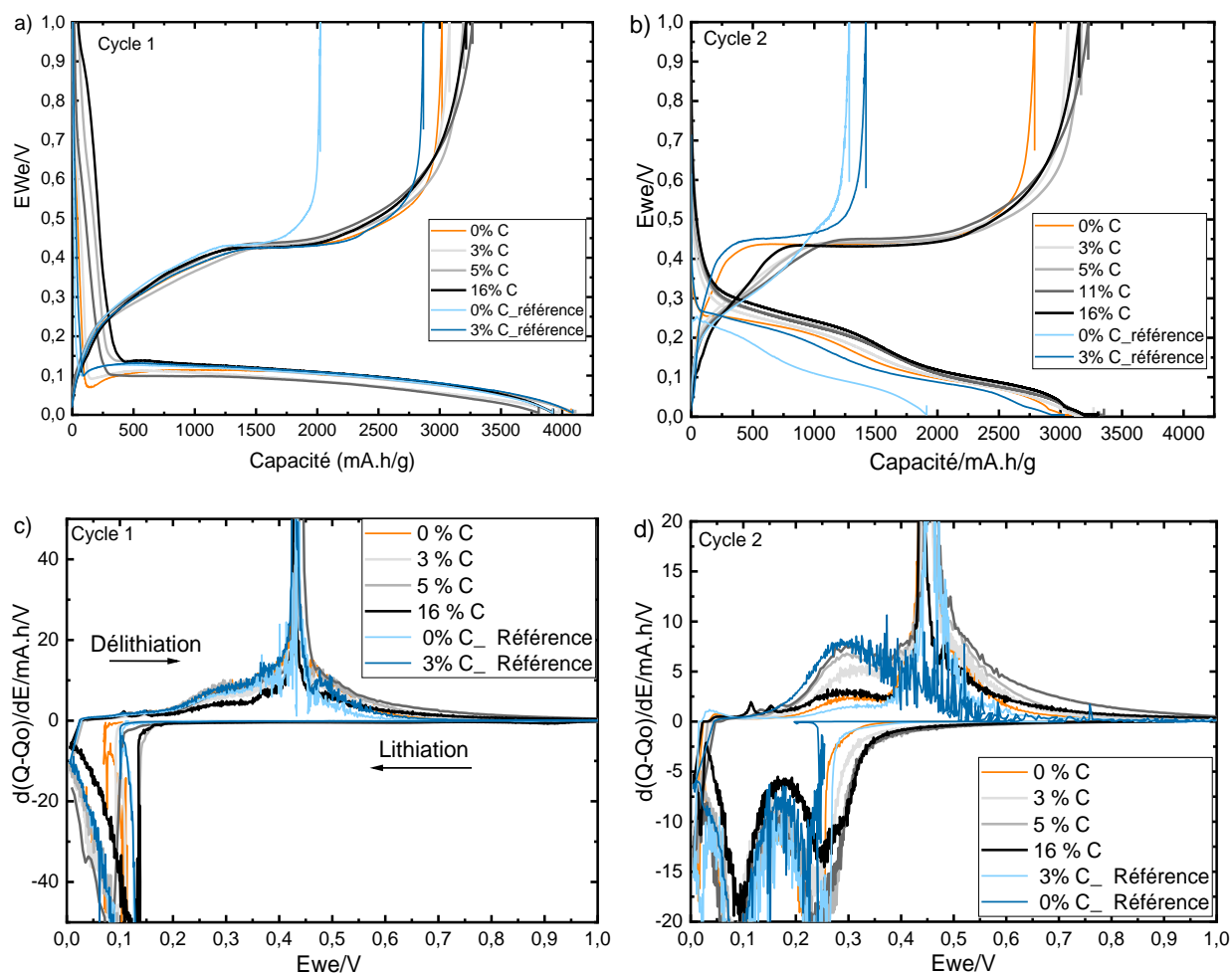


Figure 4. 3: Résultats des tests électrochimiques des formulations de référence et celle à base d'acide tannique comme liant à différentes teneurs en carbone conducteur a), b) Courbes de potentiel-capacité pour le cycle 1 et 2 et c), d) Capacités incrémentales vs. potentiel correspondants

La Figure 4. 4 montre la rétention de capacité et l'efficacité coulombique de ces différentes formulations. La teneur en additif conducteur a peu d'influence sur les formulations à base d'acide tannique, de façon surprenante encore une fois. Cette rétention de capacité est très élevée, de l'ordre de 2500 mAh/g_{Si} après 50 cycles. D'autre part, les efficacités coulombiques au premier cycle sont aussi de l'ordre des valeurs attendues pour ce type de composition (EC ~80%). Par contre, les électrodes à base de CMC/acide citrique comme liant présentent des performances électrochimiques médiocres en l'absence ou avec peu d'additif conducteur. La capacité atteint 500 mAh/g_{Si} au bout de 10 cycles. Ceci témoigne de l'importance du conducteur électronique dans le cas du liant CMC/AC. De la même manière, les efficacités coulombiques (EC) de ces deux formulations au premier cycle s'avèrent être très faibles. Au deuxième cycle, cette EC chute à 15 % pour la formulation à 3% de carbone, car la capacité de délithiation au deuxième cycle est très inférieure (500 mAh/g_{Si}) à celle de la lithiation (3000 mAh/g_{Si}). Ceci témoigne de la difficulté à se délithier complètement, ce qui cause une chute de capacité au 3^{ème} cycle (voir Figure 4. 4a). Cette tendance est différente de celle observée pour l'électrode de référence à 0% de carbone, où cette chute de capacité est observée directement au deuxième cycle avec une faible EC au premier cycle 55%.

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

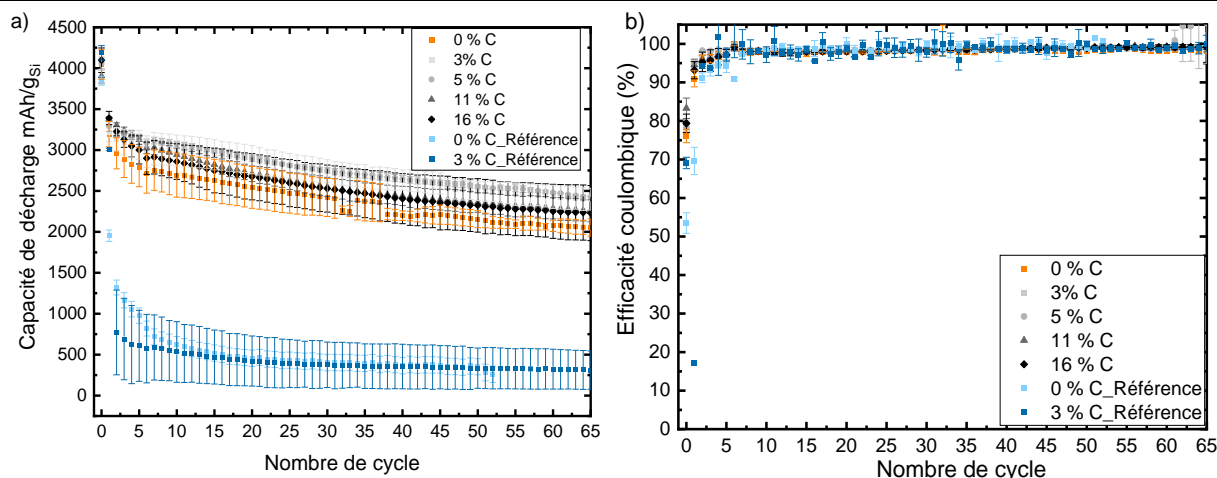


Figure 4. 4: a) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles, b) évolution de l'efficacité coulombique (EC) en fonction du nombre de cycles, des formulations de référence à base de CMC/tampon à 3 et 0 % de carbone conducteur et celles à base d'acide tannique à différents teneurs de carbone conducteur.

Avant le plateau de lithiation du silicium, on observe une décroissance plus ou moins douce du potentiel avec une capacité associée qui varie de 100 à 400 mAh/g. Ce phénomène est mieux observable sur la Figure 4. 5. La capacité associée croît avec l'augmentation de la teneur en carbone. En complément, on peut noter que ce phénomène est indépendant de la teneur en acide tannique et que la capacité associée est du même ordre de grandeur pour les formulations de référence. On peut donc attribuer ce phénomène principalement à l'insertion du lithium dans les nanoplaquettes de graphite du GM15 et à la formation d'une SEI à sa surface. Karkar et al. ont mesuré une capacité au 1^{er} cycle de 1300 mAh.g⁻¹ pour le GM15, dont 930 mAh.g⁻¹ de capacité irréversible attribuable à la formation d'une SEI à sa surface¹⁰. Dans le tableau ci-dessous nous comparons les valeurs de la capacité mesurée avant la lithiation du silicium en mAh par g d'électrode à celle attendue pour la contribution du GM15 d'après les valeurs ci-dessus. La différence entre ces deux valeurs apparaît constante, mettant de côté la valeur singulière obtenue pour 5% de GM15, avec une moyenne de 70 mAh par g d'électrode. Ce résiduel pourrait correspondre à la formation de la SEI à la surface du silicium avant que ne s'opère sa lithiation.

Tableau 4. 3 : Calcul des différentes contributions de la capacités (du GM15 et autre) à partir des capacités irréversibles avant la première lithiation indiquées par une flèche sur la Figure 4. 5

Teneur en AT (%)	Teneur en Si (%)	Teneur en C (%)	capa irréversible (mAh/g _{Si})	capa irréversible (mAh/g _{électrode})	Contribution du GM15 (mAh/g _{électrode})	Différence (mAh/g _{électrode})
14	70	16	390	273	208	65
14	75	11	279	209	143	66
14	81	5	282	228	65	163
14	83	3	122	101	39	62
20	80	0	110	86	0	86

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

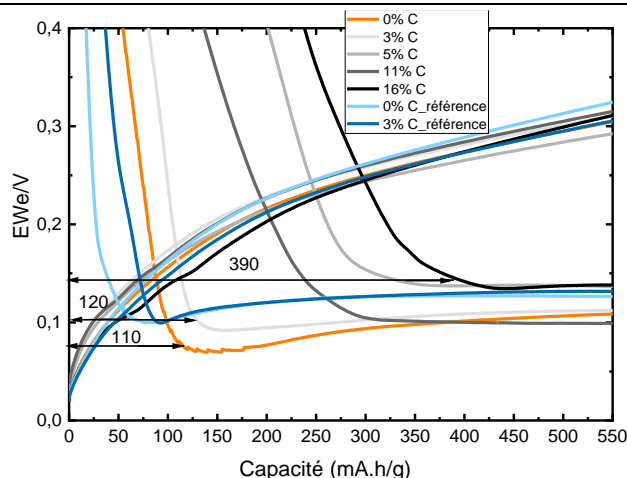


Figure 4. 5: Courbes de potentiel-Capacité au 1^{er} cycle présentées à la Figure 4. 3, zoomées dans la zone de 0 à 550 mA.h.g⁻¹

2.3 Influence de la nature du collecteur de courant et de l'ajout délibéré de CuSO₄

Une façon de mettre en évidence l'influence de l'interface électrode/collecteur de courant sur le cyclage des électrodes est de modifier la surface du collecteur. Dans cette optique, nous avons utilisé un collecteur de courant revêtu avec une couche conductrice formée d'un mélange de noir de carbone (conducteur) et d'un polymère, qui nous a été fourni par ARMOR¹¹. Les teneurs massiques en silicium et acide tannique dans l'électrode sont de 80/20. Le collecteur de courant revêtu a une épaisseur de 12 μm (9 μm de cuivre et 3 μm de couche de carbone). Sachant que le collecteur de courant utilisé depuis le début de notre étude est un film de cuivre de 28 μm , nous avons estimé intéressant de refaire une formulation Si/AT 80/20 sur un collecteur non revêtu de 9 μm pour une comparaison plus rigoureuse. La Figure 4. 6 montre l'évolution de la capacité spécifique au cours du cyclage. La rétention de capacité de l'électrode déposée sur un collecteur revêtu décroît très rapidement par rapport à celle de l'électrode déposée sur le collecteur non revêtu (La Figure 4. 6a).

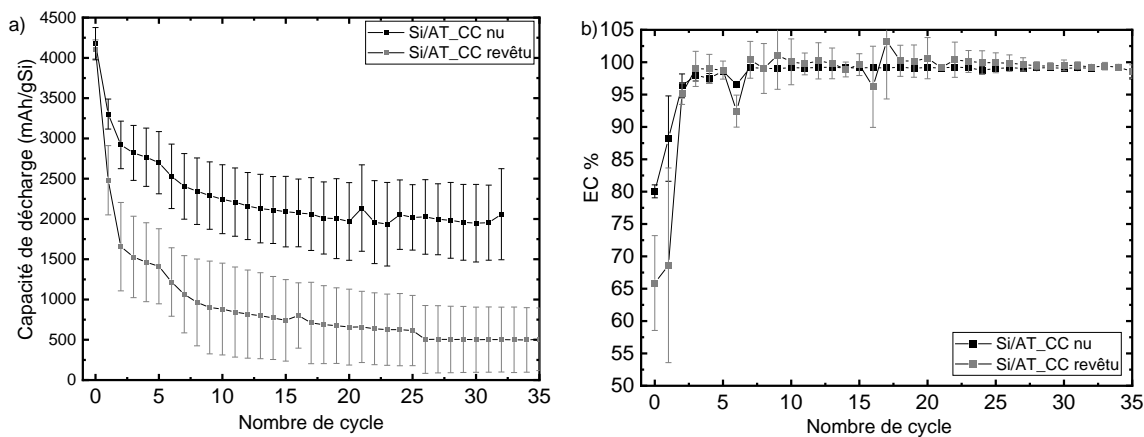


Figure 4. 6 : a) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles, b) évolution de l'efficacité coulombique (EC) en fonction du nombre de cycles des formulations à base de Si/AT 80/20 déposées sur différents collecteurs de courant.

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

Ce résultat peut être interprété de différentes façons. On peut d'abord considérer la réactivité électrochimique supposée de l'acide tannique directement en contact avec le collecteur de courant, là où sont disponibles les électrons dans le cas d'une électrode sans carbone conducteur : la nature hétérogène du collecteur de courant revêtu peut résulter en une réaction de conversion disparate, c'est-à-dire qui s'opère au contact des particules de noir de carbone, et ne s'opère pas au contact de la phase polymère autour de celles-ci. On peut aussi évoquer la nature de l'accroche mécanique de l'acide tannique et de son produit de conversion qui pourrait être différente (plus faible) sur le collecteur de courant revêtu et (plus forte) sur le cuivre nu. Enfin, on peut émettre l'hypothèse que les ions cuivre(II), qui se trouvent présents à l'état de traces (pour partie sous la forme d'ions Cu^{2+} complexé à l'acide tannique) dans l'électrode, suite à la corrosion de l'extrême surface du collecteur par l'acide tannique¹², puissent participer à la réaction de conversion de l'acide tannique lors du cyclage. Pour investiguer cette hypothèse, des électrodes à base d'acide tannique et de CuSO_4 ont été fabriquées pour augmenter la quantité de cuivre. La formulation est composée de silicium, sans graphène (voir détail de la composition dans le Tableau 4. 4).

Tableau 4. 4: Composition des formulations d'électrodes

Formulation	Si (%m)	AT (%m)	Cu (%m)
Si/AT_0% Cu	80	20	-
Si/AT_1,4% Cu	78.9	19.7	1,4
Si/AT_2,5% Cu	78	19.5	2,5
Si/AT_4,8% Cu	79.1	16	4,8

La capacité spécifique en fonction du nombre de cycle des électrodes qui contiennent du CuSO_4 sont inférieures à celle sans CuSO_4 . A 4,8% m de Cu^{2+} dans l'électrode, la capacité de cette dernière chute drastiquement. De la même manière que dans les formulations à base de Si/C/AT-Ti (présenté dans le chapitre précédemment), l'ajout de cations à l'acide tannique avant sa mise en contact avec le silicium s'avère avoir des effets négatifs sur les performances électrochimiques. Ainsi, contrairement au cas des liants polymériques carboxylates (référence maturation CMC-Cu)¹³, l'apport potentiel d'ions métalliques par corrosion ne semblent pas être à l'origine des bonnes performances du liant acide tannique.

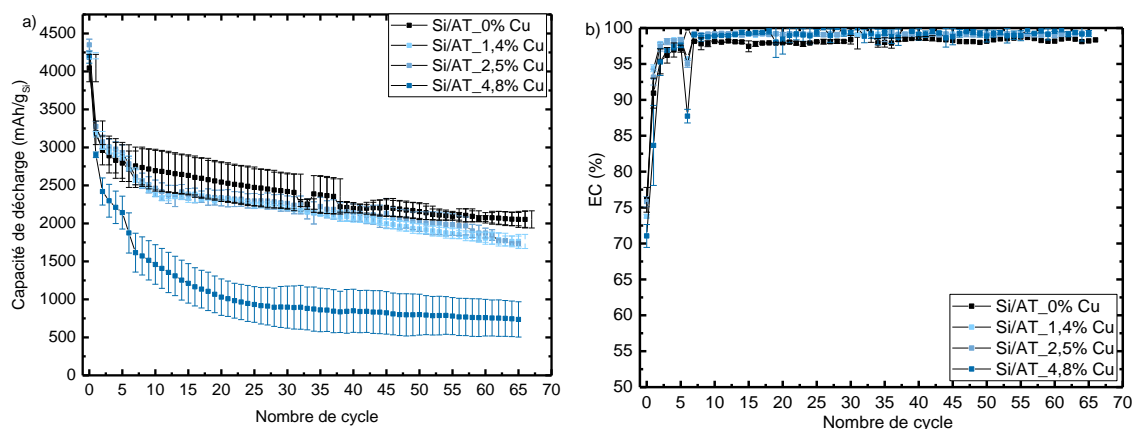
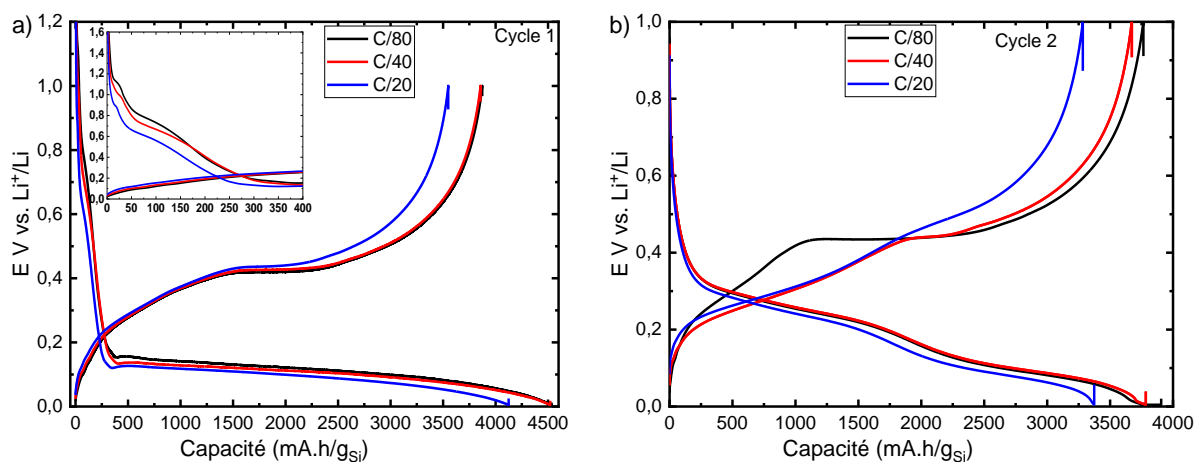


Figure 4. 7: a) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles, b) évolution de l'efficacité coulombique (EC) en fonction du nombre de cycles des formulations à différentes teneurs en Cu^{2+}

2.4 Influence du régime de cyclage au premier cycle

Dans les tests électrochimiques précédents, nous avons fixé le régime de cyclage au premier cycle à C/40 (89 mA/g_{Si}). Nous avons postulé une réaction de l'acide tannique lors de la lithiation du silicium. Nous nous sommes donc interrogés sur l'impact du prolongement du temps du premier cycle sur cette activité. La composition choisie pour ce test est celle à 75% Si, 11% C et 14% AT. Nous remarquons tout d'abord que lors du premier cycle, la tension de polarisation en lithiation diminue avec la diminution du régime (Figure 4. 8a). Nous observons sur l'insert de la Figure 4. 8a, un plateau vers 1.1 V vs. Li⁺/Li pour les régimes les plus lents C/40 (89 mA/g) et C/80 (45 mA/g), qui est moins présent pour le régime plus rapide C/20 (179 mA/g). Cette observation est cohérente avec l'activité électrochimique associée à l'additif conducteur. En effet, Karkar et al.¹⁰ observaient ce plateau dans le cas des carbones conducteurs de type noir de carbone et nanofibres de carbone. Ils ne l'observaient pas pour le GM15 au régime de 40 mA/g.

Sur la courbe de capacité incrémentale au premier cycle (insert Figure 4. 8c), nous observons aussi des petits pics de réduction vers 1.8 V vs. Li⁺/Li qui sont dépendants du régime de cyclage. En effet, ces pics sont plus prononcés pour le régime à C/80, un peu moins pour C/40 et quasi-inexistants pour C/20. Ceci pourrait être attribuable à la réduction des protons de l'acide tannique (voir discussion plus loin), mieux discernable à régime très lent. Nguyen et al. a reporté que la réduction des protons de l'acide carboxylique du PAA s'opère à 1.6 V¹⁴. Sur le deuxième cycle (Figure 4. 8b), nous remarquons que le plateau de la délithiation de la phase c-Li₁₅Si₄ est plus large pour le cyclage à C/80. Il est aussi visible pour le régime à C/40, en revanche ce plateau est inexistant pour le cyclage à C/20. Comme nous pouvons bien le voir sur la courbe de la capacité incrémentale (Figure 4. 8d), par la présence du pic fin vers 0.4 V vs. Li⁺/Li pour le régime à C/80 et C/40 seulement. Ceci témoigne de l'influence de la polarisation dans la formation ou non de la phase cristalline Li₁₅Si₄.



Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

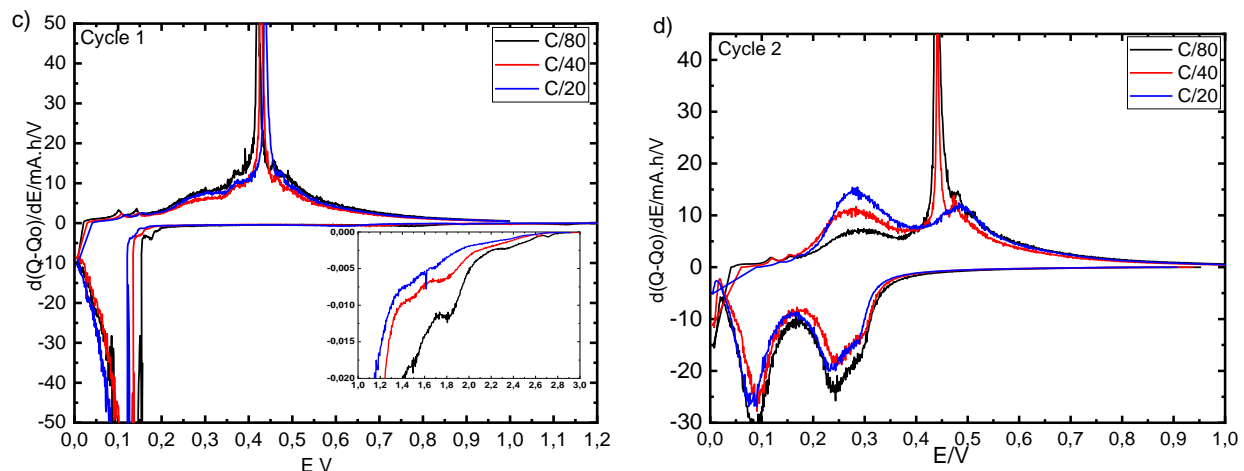


Figure 4. 8: Résultats des tests électrochimiques de la formulation à base de Si/C/AT 75/11/14 à différents régimes de cyclage, au premier cycle a) b) Courbes de potentiel-capacité pour le cycle 1 et 2 et c), d) Courbes de capacités incrémentales vs potentiel, correspondant

La rétention de capacité et l'efficacité coulombique de ces électrodes sont présentées dans la Figure 4. 9. Nous remarquons tout d'abord que la capacité initiale des électrodes est plus élevée aux plus faibles courants, C/80 et C/40, par rapport à C/20 (4500 mAh/g_{Si} vs. 4200 mAh/g_{Si}). En revanche, l'efficacité coulombique au premier cycle est légèrement plus élevée pour le cyclage à C/20, comparativement à C/40 et C/80 (86% vs. 85% respectivement), ce qui suggère qu'aux régimes plus lents il survient plus de dégradation d'électrolyte et de formation de la SEI. Nous remarquons que la capacité a tendance à décroître plus rapidement, à partir du 7^{ème} cycle pour l'électrode cyclée à C/40 (au 1^{er} cycle), par rapport à celle cyclée à C/80 (au 1^{er} cycle). Ceci est associé au changement de régime de cyclage de C/20 à C/10 (voir détail régime de cyclage dans le Tableau 4. 5). Comparativement, le changement de régime de cyclage de C/20 à C/10 n'affecte pas l'électrode qui a cyclé à C/80 au premier cycle (courbe noire, Figure 4. 9a). En conclusion on peut noter qu'effectuer un premier cycle à un régime très lent (C/80) affecte notablement la cyclabilité, puisqu'après 20 cycles la capacité réversible est encore supérieure à 3000 mAh/g_{Si}, alors qu'elle n'est plus que de 2400 mAh/g_{Si} lorsque le premier cycle est effectué au régime de C/20. Il est cependant difficile d'identifier l'origine de ces meilleures performances et plus particulièrement d'affirmer que cela puisse résulter d'une conversion plus complète de l'acide tannique au premier cycle.

Tableau 4. 5: Régime de cyclage des électrodes à base de Si/C/AT 75/11/14

Nom	1 ^{er} cycle	5 cycles suivants	60 cycles derniers
C/80	C/80	C/20	C/10
C/40	C/40	C/20	C/10
C/20	C/20	C/10	C/10

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

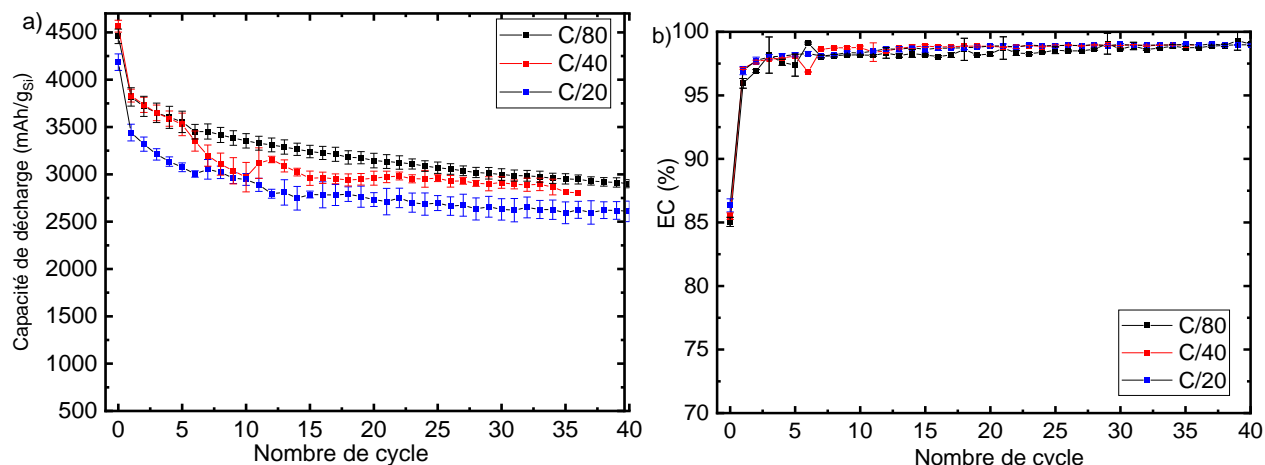


Figure 4. 9: a) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles, b) évolution de l'efficacité coulombique (EC) en fonction du nombre de cycles des électrodes à base de Si/C/AT 75/11/14 à différents régimes de cyclage, au premier cycle

2.5 Influence du calandrage

Industriellement, l'utilisation d'électrodes présentant un taux de porosité faible (~40%) est privilégiée, car cela permet d'atteindre des capacités volumiques plus importantes que des électrodes à porosités élevées. Le moyen pour réduire la porosité des électrodes est d'effectuer une étape de calandrage, qui consiste à passer le collecteur de courant enduit d'électrodes entre deux rouleaux métalliques. Cette étape altère significativement la tenue mécanique des électrodes. L'explication la plus probable est la rupture des liens cohésifs formés par le liant entre les constituants particuliers de l'électrode (particule de silicium et de carbone conducteur), ainsi qu'avec le collecteur de courant. Cette perte de cohésion rend les électrodes calandrées moins résistantes à la contrainte mécanique liée au changement de volume du Si¹⁵. Dans notre étude, nous supposons que le calandrage ne causerait pas de dégradation du liant puisque ce dernier n'est pas un polymère. Nous avons calandré ces électrodes à l'aide d'une presse hydraulique uniaxiale (~2.5 T/cm²) jusqu'à l'obtention des porosités de l'ordre de 45%, et comparé les résultats obtenus avec une électrode de référence calandree dans les mêmes conditions (voir détail de la composition dans le Tableau 4. 6).

Tableau 4. 6: Compositions des formulations d'électrodes et porosités avant et après densification

Formulation	Si (m%)	CMC/tampon	AT (m%)	Graphène (m%)	Porosité avant calandrage	Porosité après calandrage
Référence	74	15	-	11	74	48
Si/C/AT	74.8	14.2	-	11	75	41

La Figure 4. 10a montre une diminution de la tension de polarisation lors de la lithiation de l'électrode à base d'acide tannique comme liant avec le calandrage. Ceci indique une cinétique de réaction plus rapide. Lors de sa délithiation, cette dernière présente un pic de délithiation à un potentiel plus bas que

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

celle à porosité élevée (voir insert Figure 4. 10c). En revanche, cette tendance est inversée dans le cas du liant CMC/acide citrique, témoignant d'une différence de comportements électrochimiques. Sur le deuxième cycle, les deux formulations qui ont une polarisation plus faible au premier cycle, soit l'électrode de référence à 74% de porosité et l'électrode Si/C/AT à 41% de porosité, présentent logiquement un pic marquant la délithiation de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ plus intense. Les capacités de lithiation au premier cycle sont aussi plus élevées pour ces deux électrodes. Mais l'électrode de référence non densifiée se distingue avec une capacité de délithiation la plus élevée (Figure 4. 10a).

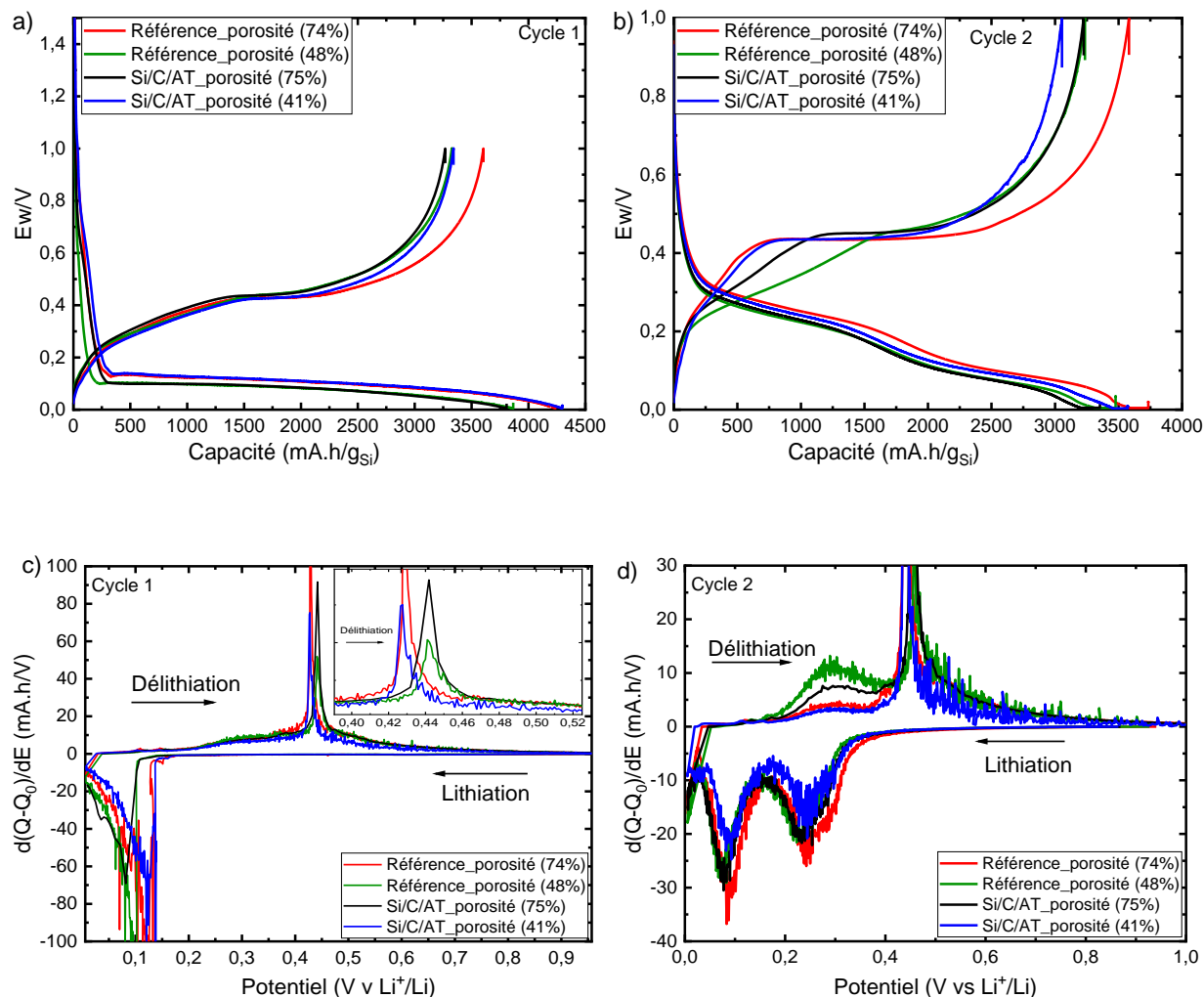


Figure 4. 10: Résultats des tests électrochimiques des formulations à base de CMC/tampon à différentes porosités (74 et 48%) et celles de l'acide tannique à différentes porosités (75 et 41%) a) b) Courbes de potentiel-capacité pour le cycle 1 et 2 et c), d) Capacités incrémentales correspondantes.

La Figure 4. 11 montre la rétention de capacité spécifique des électrodes de référence et à base d'acide tannique à différentes porosités. La capacité diminue lorsque la porosité diminue, quel que soit le liant utilisé. En revanche, nous remarquons une capacité en moyenne supérieure pour l'électrode à base d'acide tannique après calandrage. On note aussi une très mauvaise reproductibilité dans le cas des électrodes à base de CMC calandrées. En ce qui concerne l'efficacité coulombique de ces électrodes,

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

elle se stabilise (atteignant 99%) après une dizaine de cycles, contrairement à celles sans calandrage qui se stabilisent au bout du troisième cycle.

On remarque donc un avantage de la formulation à base d'acide tannique, qui après calandrage possède une polarisation initiale plus faible et une chute moins drastique de la cyclabilité, avec environ 750 mAh/g_{Si} vs. 500 mAh/g_{Si} après 60 cycles. Nous postulons que cet avantage est lié à la réaction de conversion de l'acide tannique pour former un composé conducteur. En effet, dans le cas de l'électrode de référence, la rupture des ponts de liant entre les particules et à l'interface avec le collecteur de courant dégrade les contacts mécaniques et électriques. Dans le cas de l'électrode avec l'acide tannique, il est attendu que les ponts formés par l'acide tannique soient aussi dégradés par le calandrage. Cependant, la conversion de l'acide tannique pour former un matériau liant et conducteur électronique in situ dans l'électrode calandree peut restaurer et/ou créer des contacts électriques entre les particules et avec le collecteur de courant, expliquant un meilleur comportement en cyclage que celui de l'électrode de référence.

Nous observons aussi que l'une de ces trois électrodes (formulation référence à 48% de porosité) a une très faible EC (22%) par rapport au deux autres (62%). Cette très faible efficacité coulombique est causée par un changement de régime de C/20 (lithiation) à C/10 (délithiation). Les courbes Potentiel-capacité de cette électrode (EC 22%) au moment de ce changement de régime, donc du cycle 6 (C/20) et cycle 7 (C/10) sont présentées en Figure 4. 28 (en annexe).

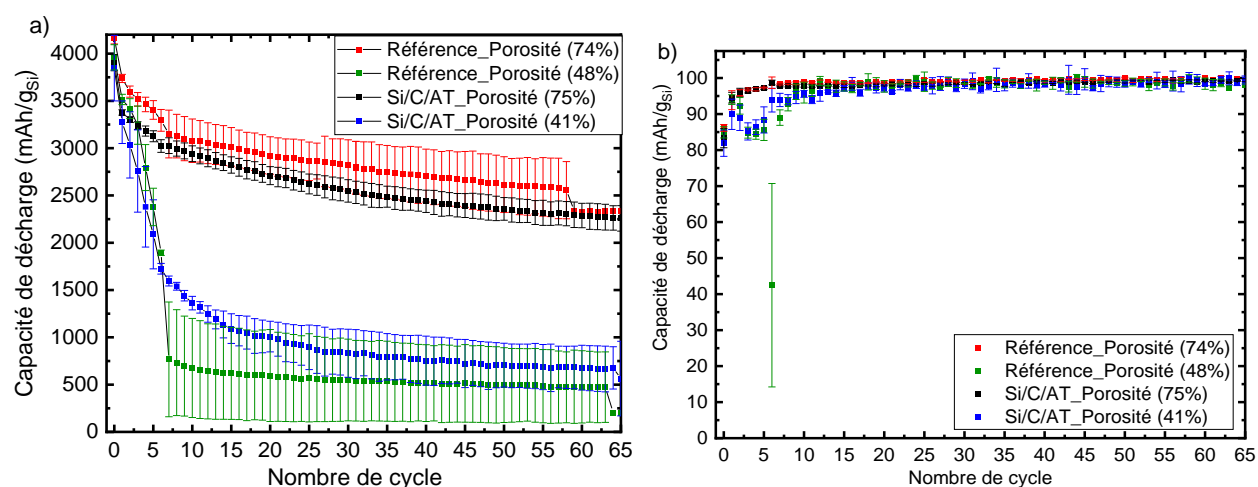


Figure 4. 11: a) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles, b) évolution de l'efficacité coulombique (EC) en fonction du nombre de cycles des formulations à base de CMC/tampon à différentes porosités (74 et 48%) et celle de l'acide tannique à différentes porosité (75 et 41%).

2.6 Conclusion

En conclusion de cette partie, nous avons en particulier obtenu deux résultats majeurs :

- il est possible de formuler des électrodes de silicium présentant des performances électrochimiques satisfaisantes en remplaçant les liants polymériques polaires standards (CMC, PAA), par une « petite » molécule, l'acide tannique, portant également des fonctions polaires. Pour des électrodes à base de silicium nanométrique cristallin que nous avons utilisé, sa quantité doit être supérieure à 10 %m pour obtenir une bonne reproductibilité (écarts entre électrodes de l'ordre de 100 mAh/g_{Si}).

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

- plus surprenant encore, il est possible de cycliser des électrodes silicium-acide tannique qui ne contiennent aucun additif carboné conducteur. Ceci n'a pas été possible pour le liant CMC, même avec 3% de carbone.

Ces deux phénomènes semblent difficiles à expliquer si l'acide tannique, qui présente une structure moléculaire et n'est pas complètement conjugué, reste intègre lors du cyclage électrochimique. Nous supposons donc qu'il subit une conversion irréversible lors de sa réduction, pour former un produit présentant les propriétés mécaniques, et de transport électronique, suffisantes pour assurer ces deux fonctions dans l'électrode finale.

La suite de ce chapitre est consacrée à la confirmation de ces hypothèses (aspects liant et conduction), et à l'étude de la nature chimique du produit ainsi formé, et ce par différentes techniques :

- études de stabilité des électrodes dans l'électrolyte, et analyses MEB post-mortem pour démontrer la nature « liante » du composé formé.
- mesure de conductivité électronique pour démontrer ses propriétés de transport.
- étude de l'activité électrochimique de l'acide tannique à bas potentiel, dans le but d'identifier les couples redox éventuellement mis en jeu.
- caractérisation des électrodes silicium-acide tannique après cyclage par différentes spectroscopies (RMN ^7Li , ^{19}F , ^{13}C , IR et Raman), dans le but d'identifier les transformations chimiques mises en jeu.

Un tableau a été établi afin de récapituler les performances des différentes formulations étudiées dans cette première partie (Tableau 4. 7).

Tableau 4. 7: Récapitulatif des performances électrochimiques des différentes formulations discutées dans cette partie

Formulation	Composition Si/C/liant	1 ^{ère} Capacité décharge (mAh/g _{Si})	Capacité décharge 30 ^{ème} Cycle (mAh/g _{Si})	EC 1 ^{er} Cycle (%)	EC 30 ^{ème} Cycle (%)
Référence	74.8/11/14.2	4165±62	2818±271	86±1	99±0.5
5% AT	85/10/5	3933±344	966±761	58±12	97±3
10% AT	80/10/10	4072±130	2426±595	80±3	99±0,4
15% AT	74/11/15	3904±85	2548±118	83±3	99±0.2
20% AT	70/10/20	4140±304	2928±114	85±1	99±0.5
0% C	80/0/20	4045±180	2419±232	76±2	98±0.6
3% C	83/3/14	3891±93	2742±140	79±1.4	98.5±0.7
5% C	81/5/14	4056±80	2712±36	78±0.6	98.6±0.2
16% C	70/16/14	4097±151	2529±288	79±2	98±0.2
0% C_ Référence	80/0/20	3847±107	404±126	99±1	53±3
3% C_ Référence	83/3/16	4188±88	366±283	69±1	100±3
Référence_Porosité (48%)	74.8/11/14.2	3960±134	549±432	85±2	98±1

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

Si/C/AT_Porosité (41%)	74/11/15	3904±85	2533±118	83±3	98±0.3
C/80	74/11/15	4458±77	3012±60	85±0.4	99±0.03
C/20	74/11/15	4186±86	2674±116	86±0.5	99±0.07

3. Caractérisations macroscopiques des électrodes silicium-acide tannique : mise en évidence de la transformation de l'acide tannique lors du cyclage

A présent nous allons chercher à mettre en évidence et caractériser cette conversion de l'acide tannique dans les électrodes au silicium que nous avons supposé suite à l'analyse des mesures électrochimiques. Le premier test conduit a été un test de stabilité de ces électrodes en présence de l'électrolyte liquide.

3.1 Observation de l'amélioration de la stabilité mécanique des électrodes dans l'électrolyte après le 1^{er} cycle

Nous avons tout d'abord évalué la solubilité de l'acide tannique dans le solvant d'électrolyte (EC/DMC 1/1), ainsi que dans deux électrolytes : 1 M LiPF₆ dans le mélange EC/DMC 1:1+ % de FEC, et 1 M LiTFSI dans le mélange EC/DMC 1:1 + 10 % de FEC, pour voir l'impact du sel d'électrolyte. Comme nous pouvons l'observer, l'acide tannique se dissout dans les deux électrolytes à base de LiPF₆ et LiTFSI (Figure 4. 12a et b respectivement), mais ne se dissout pas dans le solvant d'électrolyte EC/DMC seul (Figure 4. 12c). Donc nous pouvons conclure que la dissolution de l'acide tannique est causée par la réaction de l'acide tannique, notamment due à la présence des protons acides, avec le sel d'électrolyte (LiPF₆ ou LiTFSI).

Ces tests ont été poursuivis sur une électrode à base d'acide tannique dans un volume de 900 µl d'électrolyte : 1 M LiPF₆ dans le mélange EC/DMC 1:1+10 % de FEC. Nous avons sélectionné cet électrolyte car c'est celui utilisé classiquement dans nos cycles galvanostatiques. A l'issue de ce test, nous avons observé que l'électrode se décolle totalement du collecteur de courant avec une désagrégation de celle-ci au bout de quelques heures, a priori du fait de la solubilisation de l'acide tannique dans le milieu, comme évoqué précédemment (Figure 4. 12d). Le même test a été réalisé sur une électrode après un cycle. Cette fois, l'électrode ne se désagrège pas dans l'électrolyte (Figure 4. 12), même après plusieurs jours. Même si la SEI formée pendant le cyclage peut participer pour partie à la cohésion de l'électrode, cette observation suggère la conversion de l'acide tannique en un composé insoluble au cours du 1^{er} cycle.

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

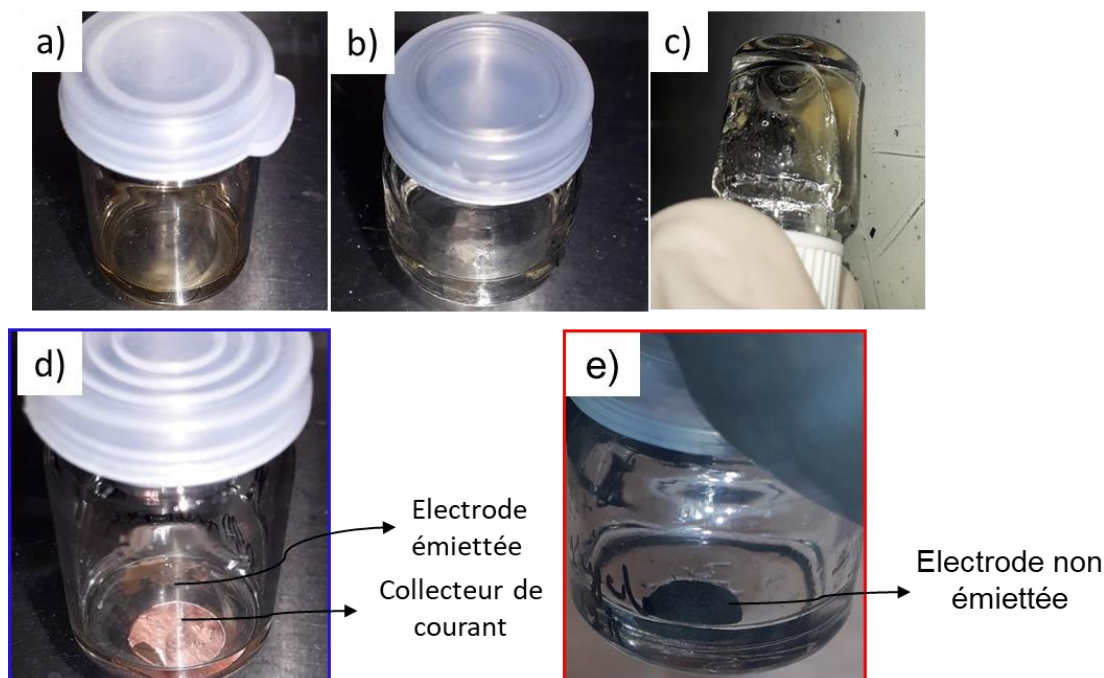


Figure 4. 12 : Photos des tests de solubilité de 40 mg de AT dans 3 ml de : a) 1 M $\text{LiPF}_6(\text{EC}/\text{DMC})+10\%\text{FEC}$, b) dans 1 M $\text{LiTFSI}(\text{EC}/\text{DMC})+10\%\text{FEC}$, c) EC/DMC , test de dégradation d'électrodes $\text{Si}/\text{C}/\text{AT}$ d) avant cyclage et e) après 1 cycle.

3.2 Caractérisation par microscopie à balayage et EDX des électrodes avant et après cyclage

La surprenante stabilité (non dispersabilité) dans l'électrolyte des électrodes à base d'acide tannique après le premier cycle suggère que le produit de conversion de l'acide tannique est un produit insoluble dans l'électrolyte contrairement à l'acide tannique. Nous avons posé l'hypothèse que le produit de conversion pourrait préférentiellement se former à l'interface entre le collecteur de courant et l'électrode, car c'est la partie la plus conductrice. Nous avons étudié cette interface par imagerie MEB. Après un cycle, les électrodes ont été décollées du collecteur de courant à l'aide d'un scotch, en BAG. Les observations MEB montrent la présence de dépôts texturés qui tapissent le collecteur de courant dans le cas des électrodes à base d'acide tannique, avec et sans carbone conducteur (Figure 4. 13b et Figure 4. 13c respectivement). Ce dépôt n'a pas été observé sur l'électrode non cyclée, présentée dans Figure 4. 13a. Au contraire, lors d'utilisation du liant CMC/acide citrique, le dépôt texturé n'est pas observé (Figure 4. 13b), bien que le collecteur apparaisse revêtu d'une phase non texturée, puisque les stries caractéristiques de sa surface initiale (Figure 4. 13d) ont disparu. Cette phase amorphe, dans le cas du liant CMC/acide citrique peut être composée de ce même liant, ou résulter des produits de la corrosion du cuivre par l'acidité du liant¹².

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

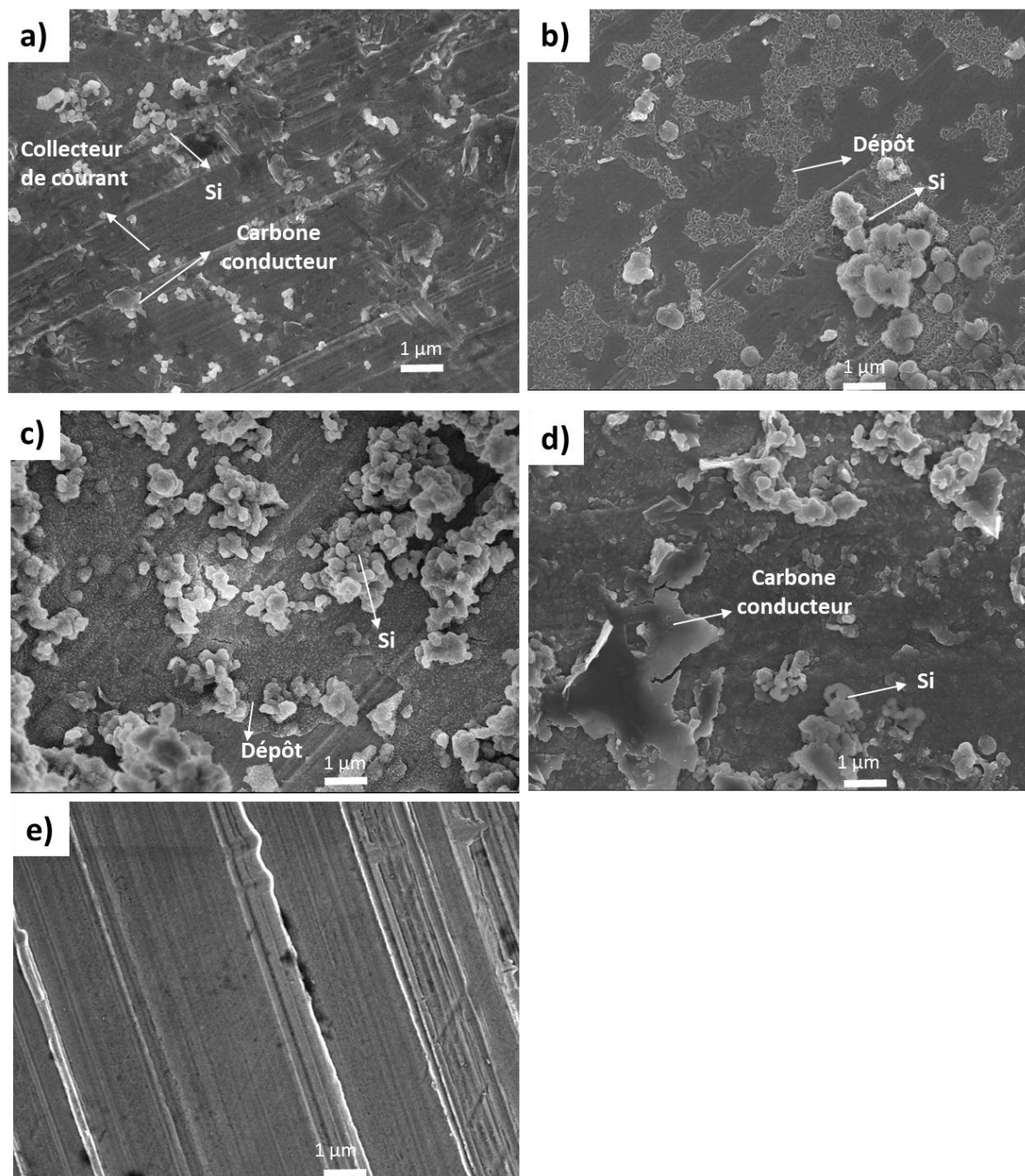
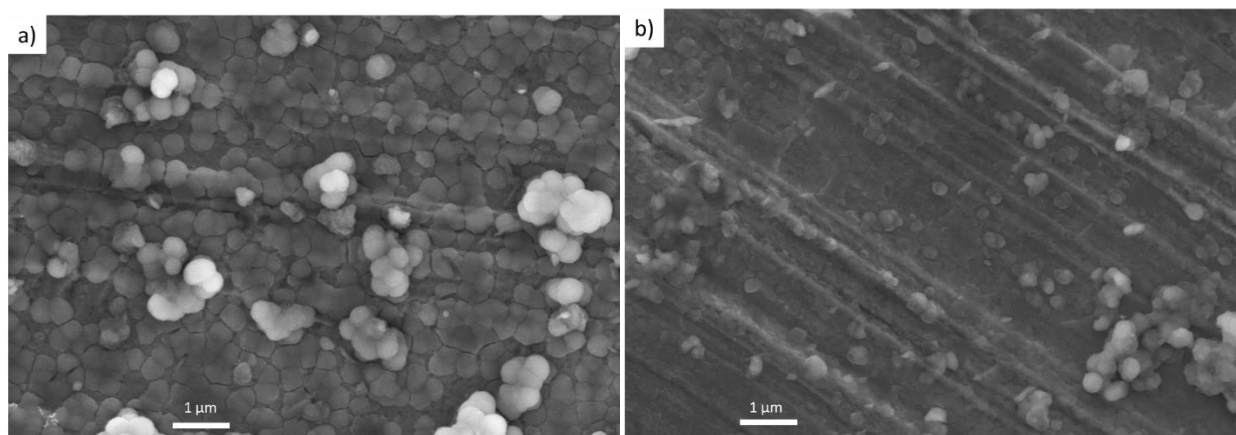


Figure 4. 13: Clichées MEB des interfaces collecteur de courant/électrode a) Si/C/AT avant cyclage b) Si/C/AT après un cycle, c) Si/AT 80/20 après un cycle d) Si/C/CMC-AC après un cycle, e) collecteur de courant nu.

Afin de savoir à quel moment le dépôt sur le collecteur de courant vu précédemment est formé (lors de la lithiation ou de la délithiation), nous avons réalisé la même étude, mais cette fois sur des électrodes silicium/acide tannique (sans GM15 à la différence du paragraphe précédent) juste après la première lithiation (OCV-5 mV). A titre de comparaison une électrode à base de Si/CMC-AC a aussi été observée. Ces électrodes ont été préparées et confinées dans un système de transfert à l'intérieur de la

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

BAG, et ensuite transférées à l'abri de l'air dans la chambre d'observation du MEB. Sur la Figure 4. 14a on remarque la présence d'un dépôt qui paraît épais et craquelé sur le collecteur de courant de l'électrode Si/AT. En contrepartie, sur l'électrode à base de Si/CMC-AC (Figure 4. 14b) on retrouve les stries caractéristiques du collecteur de courant. Une analyse EDX a été réalisée sur ces deux surfaces. La Figure 4. 14c présente les cartographies des éléments constitutifs de l'électrode, à savoir Si, C, et O, ainsi que du F qui est caractéristique de certains produits de dégradation de l'électrolyte, et du Cu venant du collecteur de courant. Les principaux éléments détectés dans ce dépôt sont le fluor, l'oxygène et le carbone. Ce dépôt ne contient pas de phosphore (pas présenté ici), ni de silicium. Donc ce dépôt est un produit fluoré, qui peut être un produit venant de la dégradation de l'additif FEC, typiquement LiF, ou encore un produit de réaction de l'acide tannique avec le FEC. Il s'avère que ce dépôt se dégrade sous le faisceau des électrons, après la première acquisition des cartographies élémentaires (Figure 4. 30, en annexe). Sur la Figure 4. 14d, l'électrode à base de CMC/acide citrique montre aussi la présence du fluor sur le collecteur de courant. En revanche ce dépôt apparaît plus mince, car le cuivre est perçu plus nettement en-dessous de ce dépôt, comme le montrait déjà les images MEB.



Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

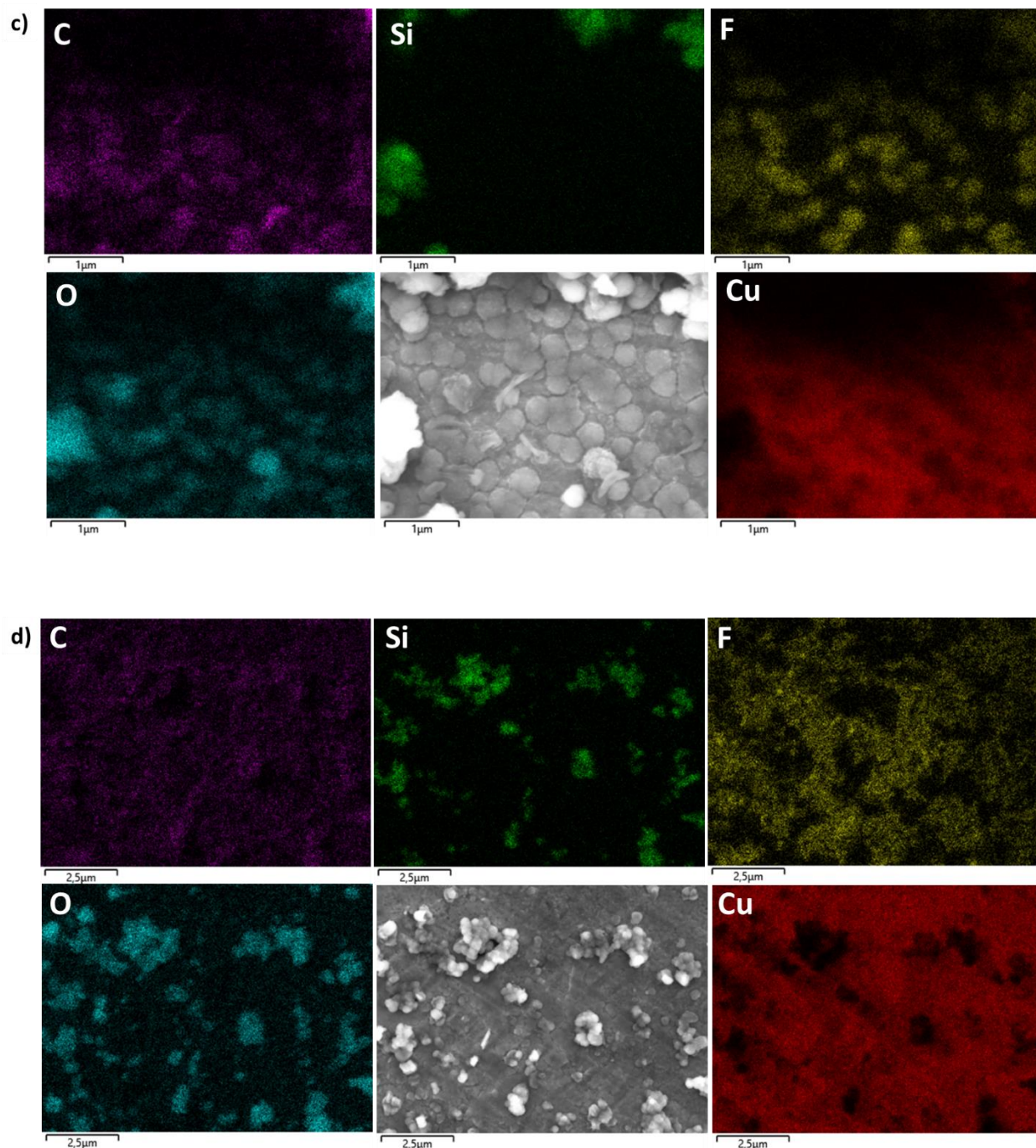


Figure 4. 14: Clichées MEB des interfaces collecteur de courant/électrode a) Si/AT 70/30 et b) Si/CMC-AC 70/30, c) et d) Cartographies élémentaires du carbone (violet), silicium (vert), fluor (jaune), l'oxygène (cyan) et le cuivre (rouge) de l'électrode à base de Si/AT et Si/CMC-AC 70/30 après la première lithiation respectivement.

Pour visualiser le degré de cohésion après cyclage des différentes formulations d'électrodes, Si/C/AT, Si/C/CMC-AC et Si/AT sans carbone conducteur, des images MEB de leur surface ont été prises après 1 cycle. Nous observons que l'intégrité mécanique de l'électrode semble être mieux préservée dans les deux formulations qui contiennent du GM15 (Figure 4. 15a et b respectivement). Nous observons en

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

effet de petites fissures, contrairement à la formulation sans GM15 (Figure 4. 15c) où de très larges et profondes fissures sont observées, témoignant d'une meilleure tenue mécanique au cyclage des électrodes avec GM15^{16,10,17}. Par contre, il n'apparaît pas de différences flagrantes entre les formulations avec le liant de référence et l'acide tannique. A fort grossissement, nous pouvons voir la présence de dépôts sur les nanoplaquettes de graphite (Figure 4. 15d), vraisemblablement issus des produits de dégradation de l'électrolyte. Dans le cas de l'électrode Si/AT (Figure 4. 15f), il semble que le silicium est comme englué dans une phase amorphe, qui pourrait être constituée des produits issus de la dégradation de l'électrolyte, en plus grande quantité que pour les deux électrodes contenant du carbone conducteur. Cette dernière hypothèse sera examinée plus loin via des analyses en RMN du solide du ¹⁹F et ⁷Li.

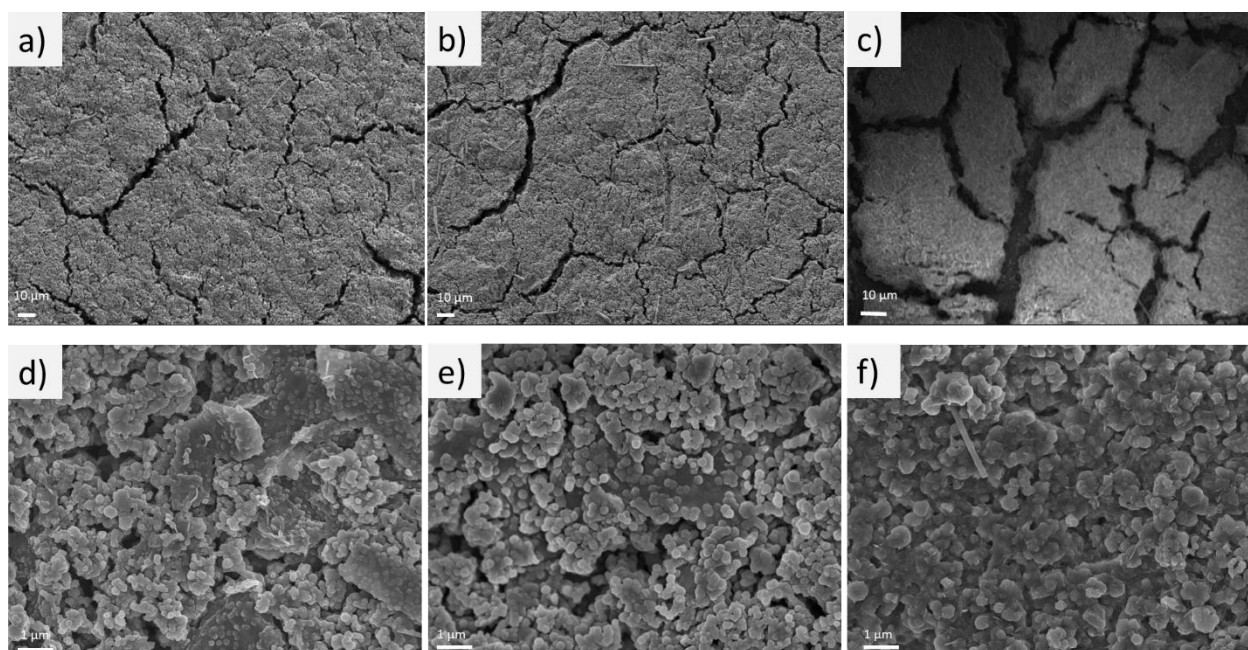


Figure 4. 15 : Images MEB des électrodes après un cycle a) d) Si/C/CMC-AC, b) e) Si/C/AT et c) f) Si/AT.

En résumé, les analyses présentées ci-dessus suggèrent que les électrodes à base d'acide tannique présentent, une fois cyclées, des propriétés mécaniques proches de celles des électrodes de référence à base de liant polymériques, sauf peut-être dans les conditions extrêmes (sans additif conducteur, voir ci-dessus).

3.3 Mesure de la conductivité électronique des électrodes sans carbone conducteur à l'état lithié

Comme souligné dans le chapitre de l'état de l'art, le silicium a intrinsèquement une faible conductivité électronique qui est de l'ordre de 10^{-5} S/cm¹⁸ et l'ajout d'un additif conducteur électronique est capital pour obtenir une bonne rétention de capacité. Cela est communément admis dans la littérature, et nous l'avons vérifié avec la formulation avec le liant de référence CMC-AC. Le carbone est l'agent

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

conducteur le plus largement utilisé dans la formulation des électrodes, mais ce carbone peut être déconnecté du silicium lors des variations répétées de volume, ce qui entraîne une diminution de la capacité. Une stratégie rencontrée dans la littérature est l'utilisation de polymères conducteurs adhésifs, c'est-à-dire des matériaux qui agissent à la fois comme liant et agent conducteur¹⁹. Généralement, les polymères conducteurs sont des polymères organiques avec des liaisons π conjuguées et étendues dans le squelette du polymère, qui permettent le transport des électrons^{20,21,22}. Nos observations expérimentales (paragraphe Influence du taux de carbone conducteur) suggèrent que le produit de conversion de l'acide tannique pourrait être conducteur électronique. Afin de confirmer cette hypothèse, nous avons cherché à mesurer la conductivité des électrodes après la première lithiation, en comparant les formulations Si/AT et Si/CMC-AC. Sachant que le silicium lithié est conducteur, mais que le mélange CMC-AC ne l'est pas, nous pourrions peut-être détecter une influence du produit de conversion de l'acide tannique sur la conductivité électronique de l'électrode qui le contient ; en posant tout de même comme hypothèses que les autres résistances venant des interfaces (collecteur de courant/électrode, collecteur de courant/support de la cellule) ainsi que celle des connectiques (câbles électriques) sont identiques. Le montage de la cellule pour la mesure à deux pointes est détaillé dans la partie expérimentale (chapitre 2) de ce manuscrit. Nous avons tout d'abord vérifié que les électrodes de départ sont isolantes (conductivité $< 10^{-10}$ S/cm). Le Tableau 4. 8 récapitule les valeurs de conductivité mesurées pour les électrodes lithiées (les spectres d'impédance obtenus sont dans la Figure 4. 31 en annexe). Pour l'électrode de référence, elle est de l'ordre de 2.10^{-3} S/cm, par comparaison, l'électrode Si/AT avec les mêmes proportions massiques a une conductivité deux fois plus élevée. Enfin, lorsque la teneur massique en acide tannique est augmentée à 30%, la conductivité est doublée. Pour aller plus loin dans cette étude, une mesure par spectroscopie à large bande in situ pourrait être intéressante,²³ mais ces résultats préliminaires tendent à confirmer que le produit de conversion de l'acide tannique présente une certaine conductivité électronique.

Tableau 4. 8: Résultats des mesures de la conductivité des électrodes à base de Si/AT et Si/CMC

Electrode	Conductivité (S/cm) Après lithiation
Si/CMC 80/20 (référence)	2.10^{-3}
Si/AT 80/20	4.10^{-3}
Si/AT 70/30	8.10^{-3}

3.4 Etude électrochimique de l'activité intrinsèque de l'acide tannique en réduction

Les propriétés macroscopiques des électrodes de silicium à base d'acide tannique semblant évoluer lors du premier cycle, nous avons cherché à mettre en lumière une éventuelle activité électrochimique irréversible de l'acide tannique en réduction. Il faut rappeler que celle-ci n'était pas attendue au regard de la littérature relative à ce composé. Pour documenter cette réaction et tenter d'identifier le produit

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

résultant de la transformation de l'acide tannique, nous avons mis en œuvre un ensemble de caractérisations électrochimiques complémentaires : cyclage galvanostatique d'une électrode TiN/AT, voltampérométrie cyclique de solution d'acide tannique dans l'électrolyte au contact de différentes électrodes et spectroélectrochimie (UV).

La structure de l'acide tannique, glu(gal)₁₀, est rappelée ci-dessous. Il s'agit de la structure idéale, car pour rappel (voir partie expérimentale), le composé commercial utilisé dans notre étude est un mélange d'espèces glu(gal)_n, avec pour produits majoritaires glu(gal)₆, glu(gal)₇, et glu(gal)₈.

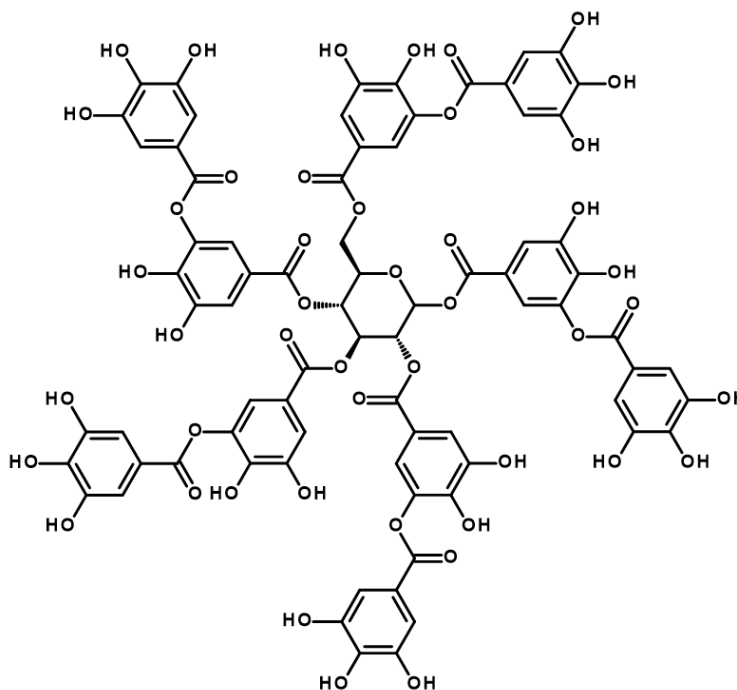
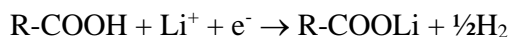


Figure 4. 16: Structure chimique de l'acide tannique

A priori les processus redox envisageables en réduction sont les suivants :

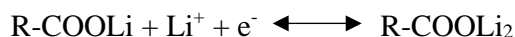
- la réduction des protons acides en dihydrogène. Il est établi^{14,24} dans le cas du liant acide polyacrylique (PAAH) que ses fonctions acides carboxyliques réagissent lors de la première lithiation selon la réaction suivante, à un potentiel de l'ordre de 1.5-2 V vs. Li⁺/Li :



Nous envisageons une réaction similaire dans le cas des fonctions phénols de l'acide tannique. En supposant une réaction totale (25 protons réduits), la capacité irréversible attendue est d'environ 390 mAh/g_{TA}. Le composé final contiendrait alors des groupements phénolates lithiés. Il faut noter que ces fonctions peuvent aussi résulter de la réaction chimique entre les groupements phénols et les anions PF₆⁻ (accompagnée de la formation de HF). Ces groupements phénolates pourraient éventuellement être ensuite oxydés réversiblement en quinone, mais ce processus a lieu à des potentiels supérieurs à ceux utilisés pour le cyclage de nos électrodes (typiquement > 2V vs. Li⁺/Li), et ne devrait donc pas être observé.

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

- la réduction du système π . Bien que la molécule d'acide tannique ne soit pas conjuguée, chaque noyaux gallate l'est. Il est possible d'envisager une réduction de ces fragments (ajout d'un électron ou plus dans le système conjugué, impliquant le cycle aromatique et éventuellement la fonction ester). Bien que ceci ne soit pas décrit dans la littérature, la réduction réversible des fonctions carboxylates, notamment aromatiques, à un potentiel de l'ordre de 1 V vs. Li^+/Li suivant la réaction suivante est, elle, documentée²⁵ :



La capacité associée à la réduction hypothétique de tous les noyaux aromatiques à un électron est d'environ 160 mAh/g_{TA}.

- Autre processus, non identifiés, conduisant à la formation d'espèces polymériques par couplage C-C ou C-O, conduisant éventuellement à la formation de systèmes π étendus.

3.5 Etude galvanostatique d'électrodes TiN/acide tannique

Un moyen de mesurer l'activité électrochimique intrinsèque de l'acide tannique est de formuler une électrode d'acide tannique en le mélangeant avec une poudre de nitrure de titane TiN (diamètre des particules < 3 μm) qui est un conducteur électronique sans activité électrochimique à la différence des carbones, comme décrit dans l'article de Hatchard *et al.*²⁶. En premier lieu, nous avons préparé des électrodes comme pour le silicium, à savoir par broyage du nitrure de titane avec la solution aqueuse d'acide tannique dans le broyeur à bille pendant 1h à 500 rpm. Les premiers résultats électrochimiques obtenus sur les électrodes fabriquées de cette façon ne sont pas reproductibles (non montrés ici). Il est possible que le broyage très énergétique ait altéré chimiquement le TiN. En deuxième lieu nous avons mélangé à la spatule les constituants TiN/AT dans de l'eau avant d'enduire sur le collecteur de courant. Nous avons réalisé trois formulations à différents ratios massiques d'acide tannique : 5, 10 et 20 %m (voir Tableau 4. 9). La densité de courant imposée au premier cycle pour les électrodes à base de silicium est de 116 mA par g électrode, ce qui correspond à 580 mA/g_{TA}, si l'on ne prend en compte que la masse d'acide tannique dans celles-ci. Ici les densités de courant choisies sont de l'ordre de 200 mA/g_{AT}, soit environ 3 fois moins. Nous avons effectué ce choix, pour faire un compromis entre la densité de courant qui est vue par l'acide tannique dans les électrodes à base de silicium et la durée pour laquelle le potentiel de 5 mV vs. Li^+/Li sera atteint lors de la première réduction. Néanmoins, le temps de la première réduction du mélange TiN/AT (de l'OCV à 5 mV vs. Li^+/Li) est très inférieur à celui de Si/AT ~2h vs. 40 h respectivement. Il est très difficile d'extrapoler les conditions de cyclage galvanostatique imposées dans le cas des électrodes au silicium à celles où l'acide tannique est considéré comme le matériau actif (TiN/AT).

Tableau 4. 9: Compositions des formulations TiN/AT

Formulation	TiN (m%)	AT (m%)	grammage (mg _{AT} /cm ²)
TiN/AT_0%	100	0	-
TiN/AT_5%	95	5	0.64
TiN/AT_10%	90	10	0.94
TiN/AT_20%	80	20	1.01

Sur la Figure 4. 17 sont présentées les courbes potentiel vs. capacité (en mAh par g d'échantillon) des quatre formulations : 0- 5- 10 et 20% massique d'acide tannique. Les capacités aux premiers cycles de ces trois formulations à base d'acide tannique, sont proches de celle de l'électrode de TiN seul, qui présente une capacité de 30 mAh/g_E. Si l'on considère les deux réactions mentionnées plus haut, auxquelles sont associées des capacités de 390 et 160 mAh/g_{TA}, cela ajouterait 110, 55, et 27,5 mAh/g_E pour les échantillons contenant respectivement 20, 10 et 5% d'acide tannique. Ce qui n'est pas observé ici. Donc nous concluons que l'acide tannique n'a pas d'activité électrochimique intrinsèque à bas potentiel. Cela suggère que la conversion de l'acide tannique vu précédemment, pour se faire nécessite le contact avec les alliages de silicium et de lithium.

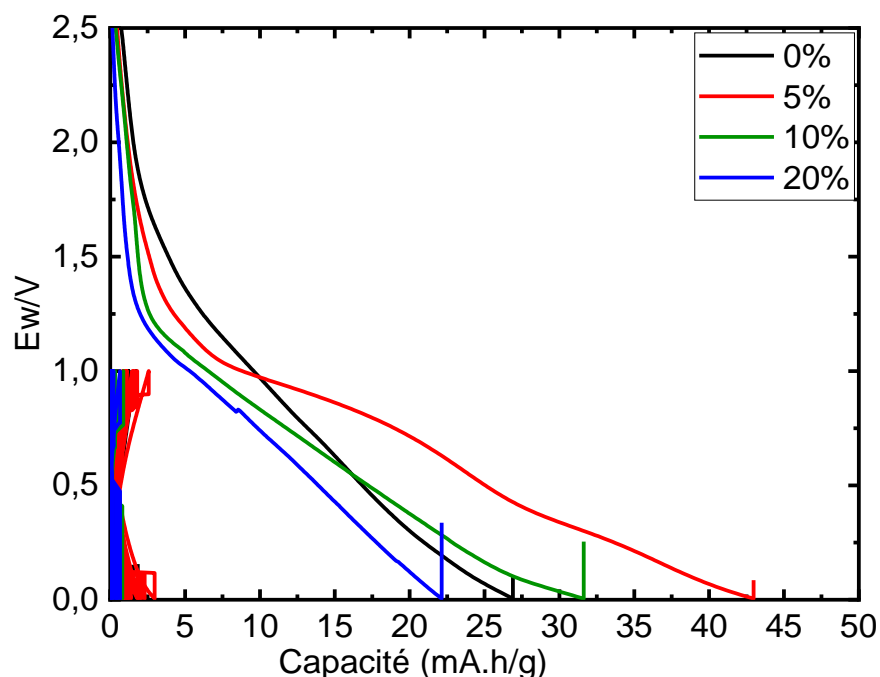


Figure 4. 17: Courbes potentiel vs. capacité des formulations à base de TiN/AT à différents ratios

3.6 Etude par voltampérométrie cyclique et spectro-électrochimie de solutions d'acide tannique dans un électrolyte

La caractérisation par voltampérométrie cyclique a été réalisée en collaboration avec Philippe Poizot (IMN), dans le but d'identifier d'éventuels phénomènes en réduction et/ou oxydation de l'acide tannique dans la fenêtre de potentiel de cyclage du silicium, soit de 5 mV à 1 V vs. Li⁺/Li, quand il se trouve dissous dans l'électrolyte LP30 + 10% FEC. Au préalable, nous avons réalisé les mesures sur l'électrolyte seul. L'électrode de travail est une microélectrode de cuivre de diamètre 3 mm (S= 0.07 cm²). La contre-électrode et celle de référence sont deux morceaux de lithium collés sur des plaques de cuivre (voir montage cellule décrit dans la partie expérimentale). La mesure a été opérée du potentiel d'équilibre (OCV ~3V vs. Li⁺/Li) à 5 mV (en réduction) suivie d'un balayage retour à 2.5 V vs. Li⁺/Li. Les vitesses de balayage qui ont été choisies sont 100 mV/s pour les 5 premiers cycles, puis 150 mV/s

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

les 5 cycles suivants, et finalement 200 mV/s pour les 5 derniers. La concentration de l'acide tannique est de 0,4 mM, identique à celle contenue dans les cellules électrochimiques pour l'étude en cyclage galvanostatique (0.2 mg d'acide tannique dans l'électrode Si, dans un volume de 300 μ l d'électrolyte). En absence d'acide tannique (voltampérogramme rose), cinq pics de réduction ont été observés, respectivement vers 2.4, 1.9, 1.4, 1 et 0.6 V vs. Li^+/Li . Ces pics sont attribuables à la réduction des solvants d'électrolyte et à la formation d'une SEI sur l'électrode de travail. En présence de l'acide tannique, le pic vers 1.9 V a une densité de courant plus importante (-0.2 mA/cm² vs. -0.35 mA/cm²). Le phénomène associé semble irréversible car aucun pic en oxydation n'est observé au balayage retour (100 mV/s). Il s'agit vraisemblablement de la réduction des protons acide de l'acide tannique. Nous remarquons aussi l'absence des pics vers 2.4 V et 1.4 V vs. Li^+/Li , qui étaient présents dans l'électrolyte seul. Au deuxième balayage, on retrouve un pic résiduel lié au phénomène à 1,9 V mais qui s'atténue très vite au cours du cyclage tout comme le reste des signaux électrochimiques, pour ne laisser apparaître que 2 pics larges en oxydation et en réduction émergeant d'une enveloppe de type capacitive. Ces derniers ressortent naturellement mieux à vitesse de balayage plus élevée (150 puis 200 mV/s Figure 4. 18b et c). On peut noter que les densités de courants associés à cette enveloppe capacitive sont supérieures dans l'électrolyte seul, ce qui peut se comprendre par un phénomène de passivation de la microélectrode de cuivre en présence d'acide tannique.

En résumé, dans ces conditions (en particulier vitesse de balayage élevée comparativement aux conditions des tests en batterie), le signal de réduction majeur semble être la réduction de toute ou d'une partie des protons ; en particulier, aucun signal significatif n'est détecté à bas potentiel.

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

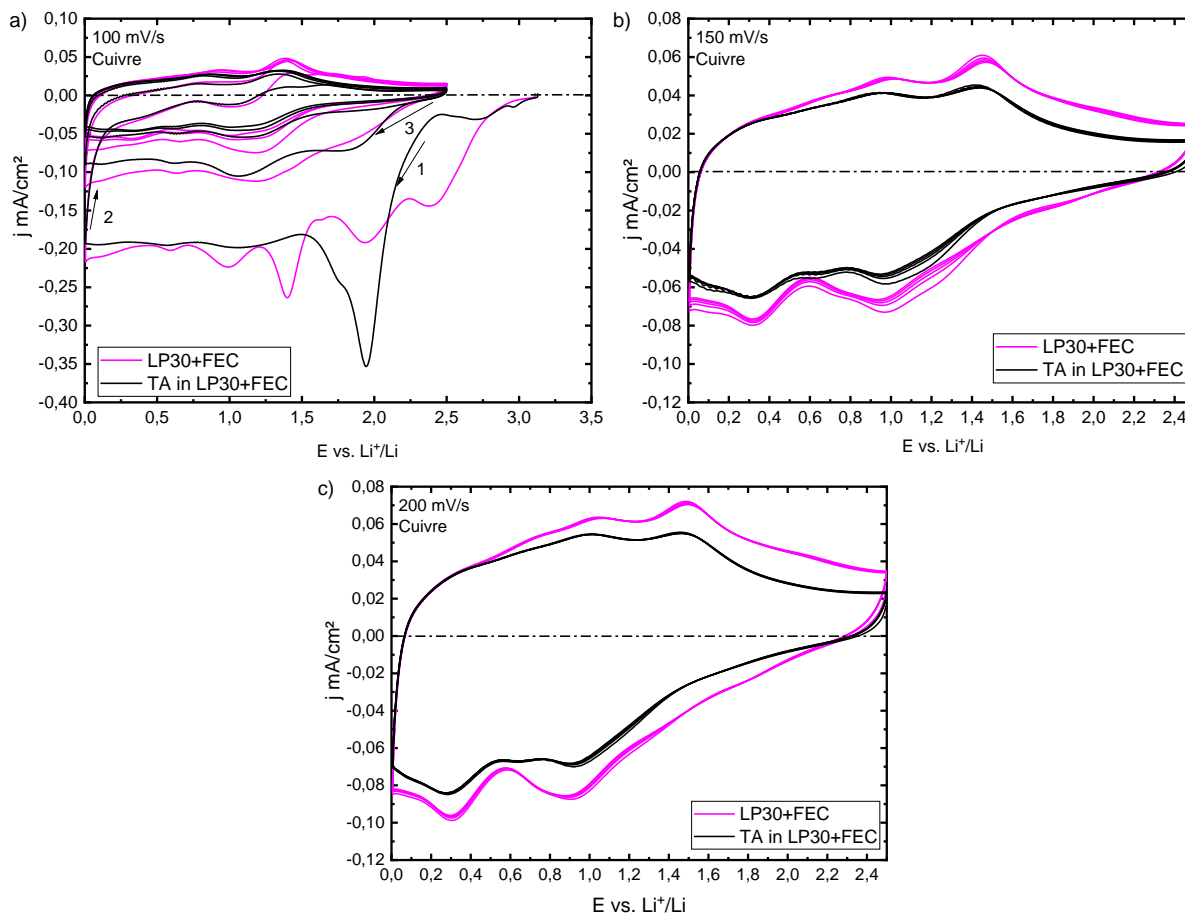


Figure 4. 18: Etude par voltampérométrie cyclique sur microélectrode de cuivre de l'acide tannique dissout dans l'électrolyte (LP30+FEC) à différentes vitesses de balayage a)100 b)150 et c)200 mV/s

En complément, nous avons réalisé une étude couplant la voltampérométrie à une caractérisation par spectrométrie UV-vis, puisque l'acide tannique absorbe fortement en UV. Cette étude a été menée en collaboration avec Joël Gaubicher (IMN). L'électrode de travail utilisée est une plaque de cuivre, la surface de contact avec l'électrolyte est d'environ 5 mm x 5 mm ($S= 0.25 \text{ cm}^2$), la contre électrode et celle de référence sont deux morceaux de lithium collés sur des grilles en inox. La cellule UV-vis utilisée est en quartz à large ouverture pour pouvoir introduire ces trois électrodes et pour éviter l'évaporation du DMC (solvant de l'électrolyte) nous avons bouché les orifices avec de la résine (voir montage cellule décrit dans la partie expérimentale). La voltampérométrie cyclique a été opérée du potentiel d'équilibre (OCV $\sim 2.7\text{V}$ vs. Li^+/Li) à 5 mV (en réduction) suivie d'un balayage retour jusqu'à 1 V vs Li^+/Li . La vitesse de balayage a été de 10 mV/s pour les 5 cycles réalisés, afin de pouvoir enregistrer une éventuelle modification sur le spectre UV-vis. Etant donné que l'acide tannique absorbe fortement dans l'UV-Vis, nous avons utilisé une concentration très faible comparativement à l'étude en voltampérométrie simple (0.04 mM vs. 0.4 mM). La mesure des spectres UV-vis est réalisée en transmission, et les spectres UV-vis sont acquis chaque 60 s (donc chaque 600 mV). Le voltammogramme obtenu (Figure 4. 19a) montre des pics de réduction vers 1.9 et 1.4 V vs. Li^+/Li , qui sont attribués à la réduction des protons de l'acide tannique et de l'électrolyte comme observé précédemment (Figure 4. 18a). Encore une fois une passivation de l'électrodes a eu lieu après le premier cycle, reconnue par la diminution de la densité de courant à partir du premier cycle (Figure 4. 19). Les

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

spectres UV-vis présentés ici sont ceux des trois points indiqués dans le voltammogramme t_0 , t_1 et t_2 . Ceux-ci sont identiques et présentent deux bandes à 217 nm et 278 nm dont les intensités respectives et relatives ne changent pas (Figure 4. 19b). Le spectre de l'électrolyte a été soustrait en le passant comme blanc. Ces mesures tendent donc à suggérer que l'acide tannique est stable à bas potentiel et au contact du cuivre. Cependant, c'est assez surprenant de ne pas détecter de modification du spectre lors de la réduction des protons, mais la quantité qui est réduite est peut-être faible. Il est à noter que le dépôt d'un produit de réduction insoluble sur l'électrode ne serait pas détecté directement, car seule la solution est sondée.

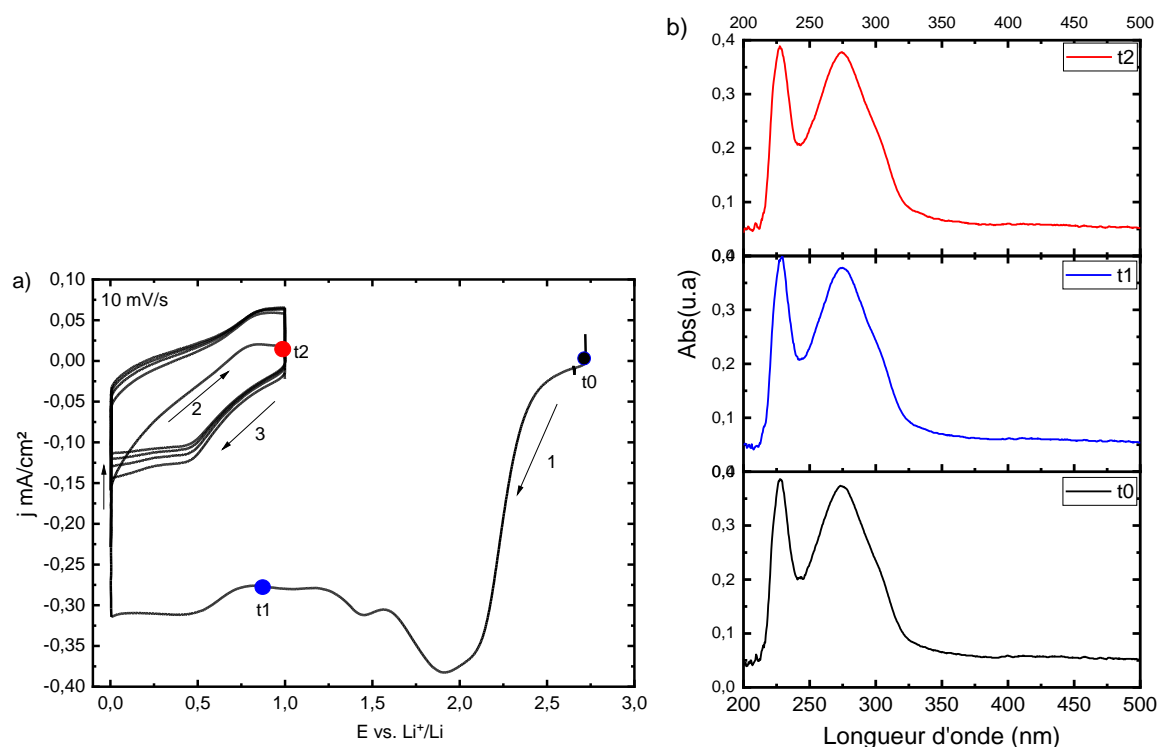


Figure 4. 19: a) Voltammogramme de l'acide tannique dissout dans l'électrolyte (LP30+FEC) à une vitesse de balayage de 10 mV/s couplée à la spectroscopie b) spectre d'absorption UV-Vis (la contribution de l'électrolyte a été soustraite)

En résumé, ces différentes caractérisations électrochimiques de l'acide tannique suggèrent que, hormis la réduction des protons acides, cette molécule ne présente pas de phénomène de réduction majeur dans le domaine de potentiel d'intérêt pour les électrodes de silicium. Cela suggère que la transformation de l'acide tannique que nous postulons dans les électrodes de Si ne mets en jeu qu'un nombre d'électrons faible (donc non détecté ici), ou bien qu'elle nécessite la présence de silicium ou de silicium lithié. Dans la suite de ce chapitre, nous nous sommes donc intéressés à la caractérisation d'électrodes complètes à différents états de réduction, dans le but de déterminer la nature chimique des espèces en présence. Les études qui seront montrées dans la partie suivante sont menées en collaboration avec Bernard Humbert (FTIR), Ivan Lucas (RAMAN) et Nicolas Dupré (RMN MAS C) à l'IMN

3.7 Caractérisation ex-situ par infrarouge et Raman des électrodes

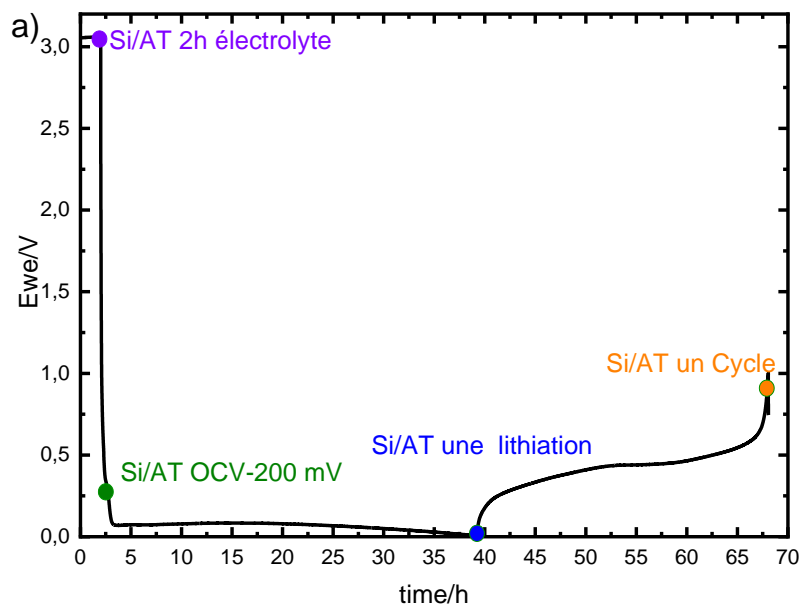
Nous avons suivi l'évolution de l'acide tannique dans les électrodes à base de silicium, sans carbone (Si/AT 80/20) à différents états de cyclage comme illustré sur la Figure 4. 20a. Nous avons aussi préparé une demi-cellule où l'électrode Si/AT a été juste exposée à l'électrolyte (contenu dans le séparateur) pendant 2h. Car toutes nos mesures galvanostatiques s'initient par 2h d'imprégnation d'électrolyte par l'électrode avant de commencer la première décharge. Le deuxième point est celui de l'OCV vers 200 mV (avant la lithiation du Si). Le troisième point était après la lithiation complète de l'électrode et enfin après un cycle. Toutes ces électrodes ont été rincées au DMC et séchées à température ambiante dans la BAG où les mesures étaient réalisées. Les premiers spectres infrarouge ont été collectés en mode ATR (Attenuated total reflectance) à l'aide d'un accessoire diamant, directement sur l'électrode (sans décollement du collecteur de courant). Dans le cas des électrodes après lithiation et après un cycle, aucun signal d'absorption IR n'est détecté. Ceci est probablement dû au fait que le silicium lithié est conducteur, donc avec un indice optique complexe plus élevé que celui du diamant n'assurant plus les conditions de création d'onde évanescente en réflexion totale d'où la perte de signal²⁷. Pour pallier ce problème, nous avons réalisé des mesures en transmission dans des pastilles KBr en BAG (pression 1 tonne). Notons que des différences de quelques cm^{-1} sont attendus entre les deux modes de collections (ATR et Transmission) en raison des constantes diélectriques optiques de la matrice KBr et des phénomènes physiques d'interaction onde-matière impliqués dans le mode de réflexion interne lui-même. Aucune chimie n'est donc impliquée dans ces changements de nombres d'onde. En particulier, les fonctions ester C=O, avec une absorption intense en moyen infrarouge et donc avec des fortes variations des indices de réfraction autour de 1700 cm^{-1} , sont caractérisées respectivement à 1699 et 1717 cm^{-1} en mode ATR et en mode transmission. Dans les deux modes de collecte du spectre infrarouge, nous remarquons que le spectre de l'électrode avant cyclage (spectre en rouge, Figure 4. 20 b et c) possède les mêmes déplacements des bandes caractéristiques de l'acide tannique (spectre en noir, Figure 4. 20 b et c) avec une légère modification dans la zone des $1200\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$ due à la présence des fonctions Si-O-Si (spectre en marron, Figure 4. 20b). Ceci est cohérent avec l'analyse RMN ^{13}C (voir plus loin). La même observation est faite pour l'échantillon après 2h dans l'électrolyte (LiPF_6 dans EC/DMC 1/1+ 10% FEC) : toutes les bandes caractéristiques de l'acide tannique sont identiques (spectre en violet, b et c), avec la présence de deux épaulements vers $1772\text{-}1802 \text{ cm}^{-1}$ attribués à l'électrolyte (voir spectre en gris, Figure 4. 20b). Ceci confirme que l'acide tannique n'évolue pas au contact de l'électrolyte et du silicium au potentiel d'équilibre.

Concernant les électrodes réduites jusqu'à 200 mV vs. Li^+/Li , une transformation majeure a été observée quel que soit le mode de mesure (spectres verts, Figure 4. 20b et c). Les bandes caractéristiques des liaisons esters vers 1717 et 1304 cm^{-1} ($\nu(\text{C}=\text{O})$ et $\nu(\text{C}-\text{O})$ respectivement) ont disparu. L'intensité de la bande vers 1073 cm^{-1} caractéristique des modes impliquant les groupements Si-O-Si augmente lors de la transformation de l'acide tannique, qui engendrerait donc une surface de Si plutôt dénudée. Un recouvrement avec des bandes du produit issu de l'acide tannique n'est pas non plus à exclure. Deux bandes vers 1345 et 830 cm^{-1} apparaissent. Celles-ci peuvent être attribuées aux anions hydrogencarbonates (HCO_3^-)²⁸ issus de la dégradation de l'électrolyte ayant réagi avec les protons de l'acide tannique (SEI) ou issus du produit de transformation de l'acide tannique. Enfin, nous remarquons la diminution de l'intensité des bandes d'élongations $\nu(\text{C}=\text{C})$ des noyaux aromatiques vers 1600 et 1400 cm^{-1} (bandes de Wilson), ce qui suggère une importante transformation des noyaux aromatiques.

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

En résumé, après réduction à 200 mV vs. Li^+/Li , le noyau aromatique, ainsi que les fonctions esters sont modifiés. Concernant cette dernière, la modification pourrait provenir de sa conjugaison avec les cycles aromatiques, ou bien d'une hydrolyse, les groupements oxygénés à la surface du silicium jouant alors probablement le rôle de base.

Les électrodes après une lithiation et après un cycle ont été mesurées en transmission (spectres en bleu et orange, Figure 4. 20c). Là encore, nous ne retrouvons pas la signature de l'acide tannique dans ces deux échantillons : $\text{C}=\text{C}$ aromatique (1600 et 1400 cm^{-1}), $\text{C}=\text{O}$ et $\text{C}-\text{O}$ esters (1717 et 1304 cm^{-1}). Nous remarquons la présence d'une bande large vers 1460 cm^{-1} attribuée au mode asymétrique des anions carbonates (CO_3^-), présence confirmée par l'apparition concomitante d'une absorption caractéristique des modes de déformation de ces anions vers 853 cm^{-1} . Ces anions carbonates, dont la présence est confirmée par RMN ^{13}C (voir plus bas), peuvent venir de la SEI. A partir des résultats de la RMN ^7Li et ^{19}F de l'électrode Si/AT 80/20 présentés également plus loin (Figure 4. 24), les carbonates représentent environ 10% la masse totale de l'échantillon après cyclage (détail calcul dans le Tableau 4. 10) une quantité deux fois plus faible que celle d'acide tannique introduite. Cela confirme que le signal de l'acide tannique n'est pas masqué par celui des carbonates, mais que ce qui est observé (spectres en bleu et orange, Figure 4. 20c) est bel et bien une transformation irréversible de l'acide tannique, puisqu'un cycle complet ne permet pas de retrouver sa signature.



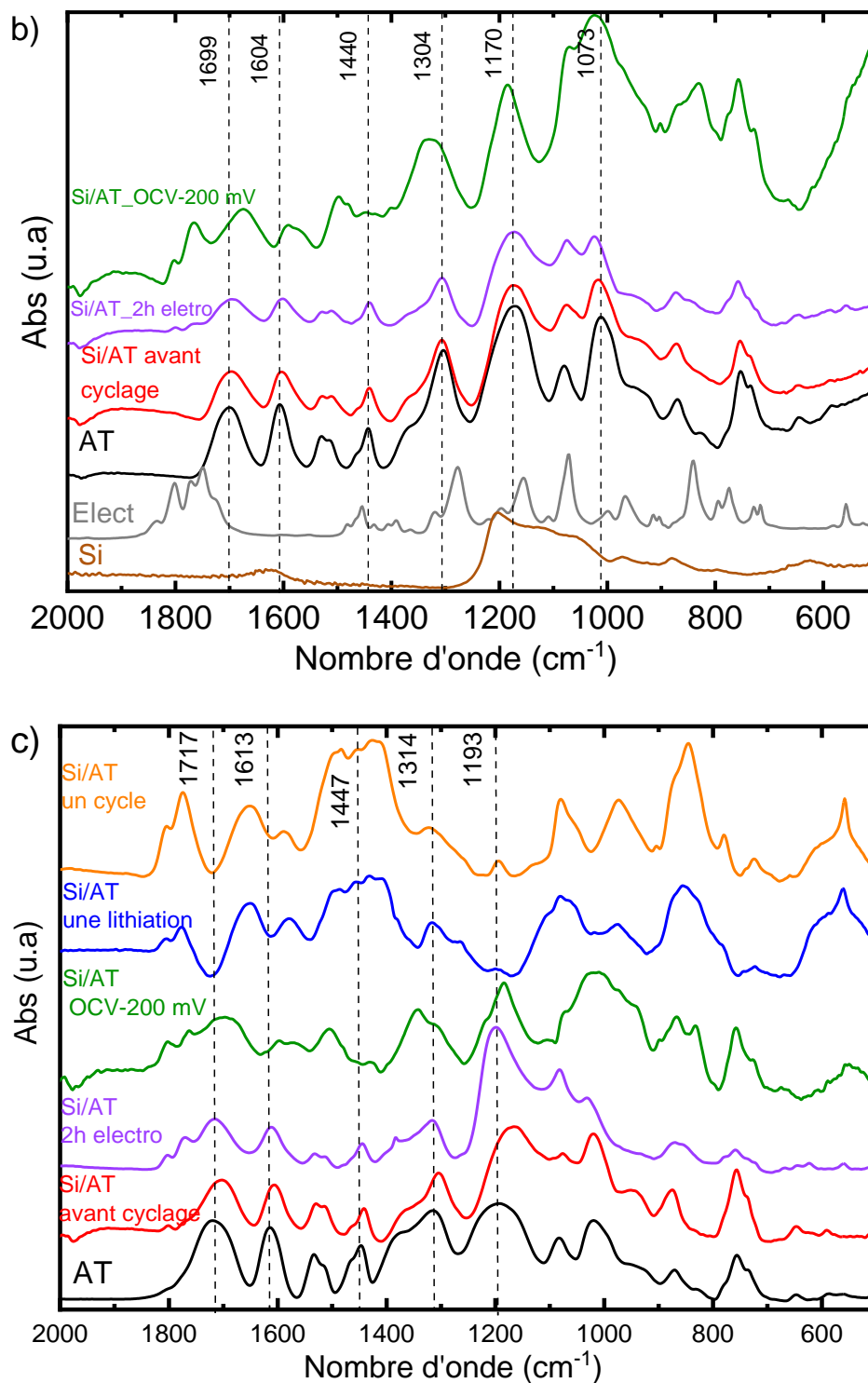


Figure 4. 20 : a) Positionnement des différents points de mesures des électrodes à l'infrarouge en mode b) ATR et c) en transmission dans le KBr en pastille.

Pour compléter l'étude infrarouge présentée dans le paragraphe précédent, trois des électrodes (avant cyclage_OCV-200 mV et une lithiation) ont aussi été mesurées par spectroscopie RAMAN. La

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

longueur d'onde du laser choisie est à 785 nm et chaque spectre présenté ici résulte d'une moyenne de 5 mesures. Les électrodes ont été mesurées dans un porte échantillons étanche pour ne pas être en contact avec l'air. Le spectre RAMAN de l'acide tannique correspond parfaitement avec celui de la littérature²⁹ (spectre noir, Figure 4. 21), la signature de cet acide est bien visible dans l'électrode avant cyclage, en plus de la présence de la bande intense à 941 cm^{-1} attribuée au mode transverse optique (TO) Si-Si du second ordre³⁰. Ceci est en accord avec l'analyse infrarouge. Sur l'électrode cyclée jusqu'à 200 mV vs. Li^+/Li , un élargissement de la bande vers 940 cm^{-1} a été observé, qui est probablement dû à la contribution des produits de dégradation de l'électrolyte. Ce spectre a été lissé et sa ligne de base corrigée, car le rapport signal/bruit est très bas à cause du phénomène de la fluorescence de l'électrolyte. Nous remarquons que la bande à 1700 cm^{-1} attribuée à la vibration des C=O des esters a disparu, et celle de C-O à 1350 cm^{-1} est devenue plus fine. La bande à 1600 cm^{-1} attribuée à la vibration C=C est devenue plus large et on voit aussi apparaître une bande à 1500 cm^{-1} . Ces observations témoignent d'un début de transformation de l'acide tannique, semblable à ce qui avait été observé en infrarouge. Quant au spectre après une lithiation, il ne contient que le pic fin vers 1100 cm^{-1} des carbonates de lithium (Li_2CO_3) issus de la dégradation de l'électrolyte avec un fond de fluorescence très important (pas visible ici, car la ligne de base a été corrigée) qui couvrait notre zone d'intérêt.

En résumé, la spectroscopie vibrationnelle confirme la transformation de l'acide tannique en présence de silicium à bas potentiel. Cette transformation, bien que pas élucidée totalement, s'accompagne de modifications notables des liaisons chimiques CC et CO.

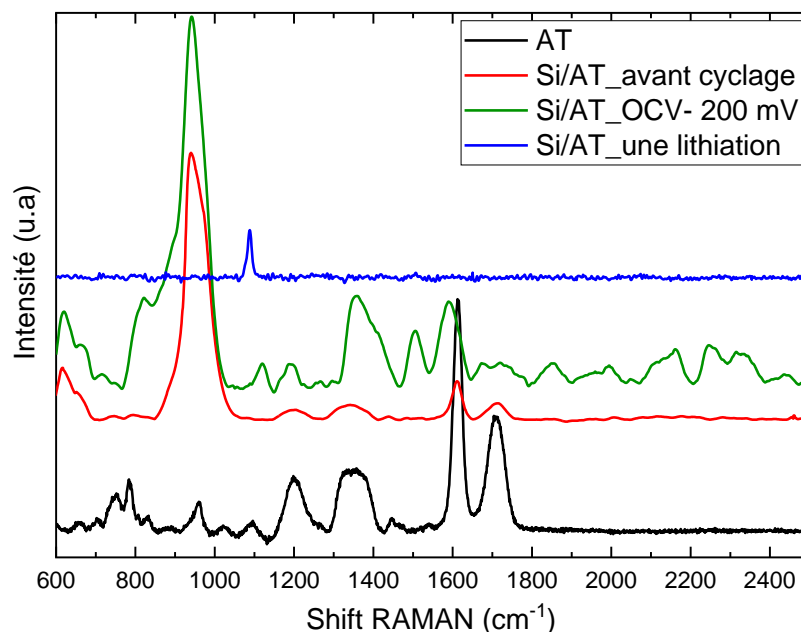


Figure 4. 21: Spectres RAMAN de l'acide tannique (noir), de l'électrode Si/AT avant cyclage (en rouge), Si/AT opérant de l'OCV à 200 mV vs. Li^+/Li (en vert) et de celle de Si/AT après une lithiation (en bleu).

3.8 Caractérisation ex situ par RMN du solide à l'angle magique du ^{13}C dans les électrodes sans carbone conducteur

Les électrodes à base de Si/AT 80/20 ont aussi été analysées par RMN MAS du ^{13}C par la méthode de la polarisation croisée $^1\text{H} \rightarrow ^{13}\text{C}$. Plusieurs électrodes ont été analysées, et comparées à l'acide tannique : une électrode non cyclée, une électrode réduite à 200 mV vs. Li^+/Li , et une électrode cyclée 3 fois dans la fenêtre 0.005-1 V vs. Li^+/Li . Les spectres RMN peuvent être divisés en quatre grandes zones correspondant aux déplacements chimiques des atomes de carbone des fonctions C=O (de 178 à 184 ppm), C-O (de 147 à 162 ppm), des carbones aromatiques (de 121 à 132 ppm) et aliphatiques (de 80 à 30 ppm). Le spectre de l'acide tannique correspond bien à celui de la littérature³¹. On retrouve la signature de l'acide tannique sur le spectre de l'électrode avant cyclage (Figure 4. 22, spectre rouge) même à faible teneur (Si/AT 80/20 massique). Ceci est indiqué par la présence de deux résonances dans la région des C=O et aussi dans la région des C aromatique. Ce résultat est en accord avec les analyses infrarouge et Raman. Le spectre de l'échantillon réduit à 200 mV (Figure 4. 22, spectre vert) ne présente lui aucune signal visible, alors que des vibrations C-C et C-O sont clairement identifiables par les spectroscopies mentionnés ci-dessus. Ce résultat surprenant pourrait découler de la présence d'une espèce paramagnétique dans l'électrode. Cette espèce entrainerait un temps de relaxation trop rapide pour la mesure RMN³². Cette hypothèse est compatible avec la formation de radicaux organiques par réduction des noyaux aromatiques. Le spectre des électrodes après 3 cycles présente lui des signaux, mais est très différent de celui avant cyclage. Nous remarquons tout d'abord l'apparition d'un pic fin aux alentours de 170 ppm, attribuable³³ aux carbonates de la SEI. La différence de largeur entre ce pic et les autres signaux suggère un type d'environnement local très différent. Concernant les autres signaux, on constate une modification des signaux dans les zones correspondant aux C-O, C aromatiques, et C aliphatiques. Cette modification semble plus marquée dans la zone 100-160 ppm, donc pour les atomes de carbone hybridés sp^2 . Cela peut attester de la transformation des noyaux aromatiques des groupement gallate, qui est probablement en relation avec la transformation de l'acide tannique lors du cyclage. Malheureusement, une analyse plus poussée est compliquée, à cause du signal/bruit faible, mais aussi à cause des problèmes d'attribution des signaux du fait de leur recouvrement avec les bandes de rotation.

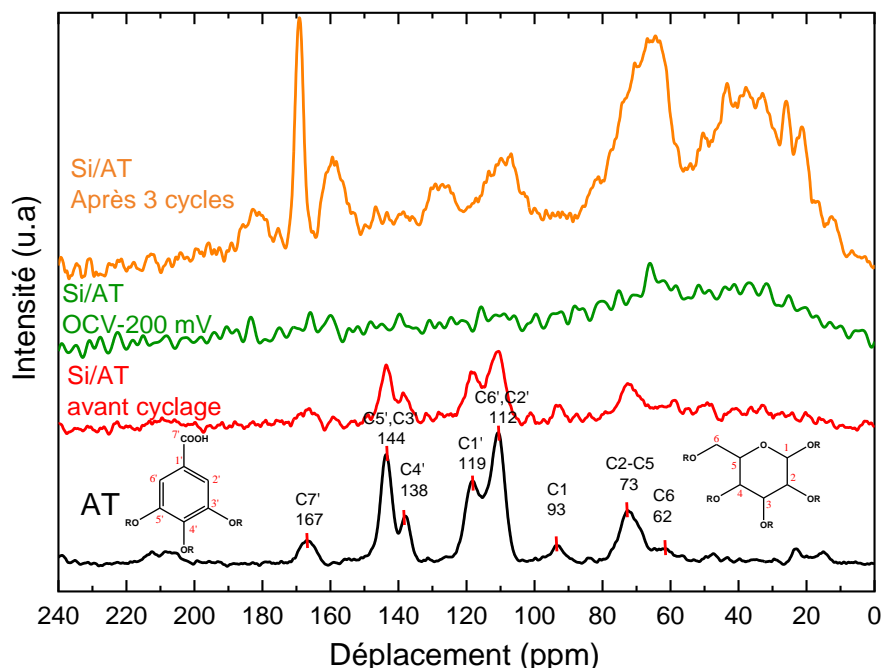


Figure 4. 22 : Superposition de spectres RMN CP-MAS des composés acide tannique (noir), électrode à base de Si/AT avant cyclage (rouge) et OCV-200 mV (vert) et après 3 cycles (orange).

3.9 Analyse des électrodes par RMN du solide à l'angle magique du ^7Li et ^{19}F de la SEI

La RMN du solide est un outil de choix pour étudier les composants de la SEI (Li_2CO_3 , LiF , Li_2O , etc.)³⁴, notamment de façon quantitative (voir plus bas). Trois électrodes ont été considérées : celles contenant du silicium et de l'acide tannique, avec et sans additif carboné, et l'électrode de référence à base de CMC, après un cycle.

Les spectres RMN MAS du ^7Li et ^{19}F présentés dans la Figure 4. 23 ont été normalisés par rapport au nombre de scans, et à la masse de l'échantillon. Ces expériences ont été réalisées à la fin du processus de délithiation du Si pour détecter uniquement les noyaux de Li impliqués dans la SEI. Sachant que tout le lithium est extrait du silicium, car nous obtenons la capacité attendue en charge. Le spectre de la RMN ^7Li , du système Si/AT (Figure 4. 23a) montre un pic dont l'asymétrie suggère que plusieurs environnements chimiques sont présents^{35,36}. Une première contribution fine est visible avec un déplacement chimique de 0,5 ppm. Ce déplacement du signal vers une valeur légèrement positive suggère la présence de produits lithiés carbonés et/ou organiques tels que des carbonates et alkyl-carbonates de lithium. Les composés diamagnétiques lithiés présentent en général une faible gamme de déplacements chimiques ne permettant malheureusement pas une détermination plus précise. Une deuxième contribution, plus large, présente un déplacement chimique faiblement négatif vers -1.3 ppm. Les spectres des deux autres formulations qui contiennent du carbone conducteur présentent également une résonance large et contenant vraisemblablement plusieurs contributions, avec un maximum apparent vers -1.3 ppm, quel que soit le liant. Ce déplacement de signal vers des valeurs négatives suggère fortement la présence de espèces fluorées lithiées. La RMN ^{19}F confirme sans ambiguïté la présence de LiF , par la présence du pic vers -205 ppm. Ce dernier est produit lors de la dégradation des anions du sel LiPF_6 et du FEC utilisé comme électrolyte additif. Nous observons aussi la présence d'un

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

pic supplémentaire dans le cas des électrodes qui contiennent de l'acide tannique (avec et sans carbone conducteur), vers -75 ppm qui est attribué au PF_6^- ou aux produits de dégradation intermédiaires comme $\text{Li}_x\text{PO}_y\text{F}_z$ issu de sel LiPF_6 , qui serait bloqué dans les porosités mêmes après lavage au DMC³⁷.

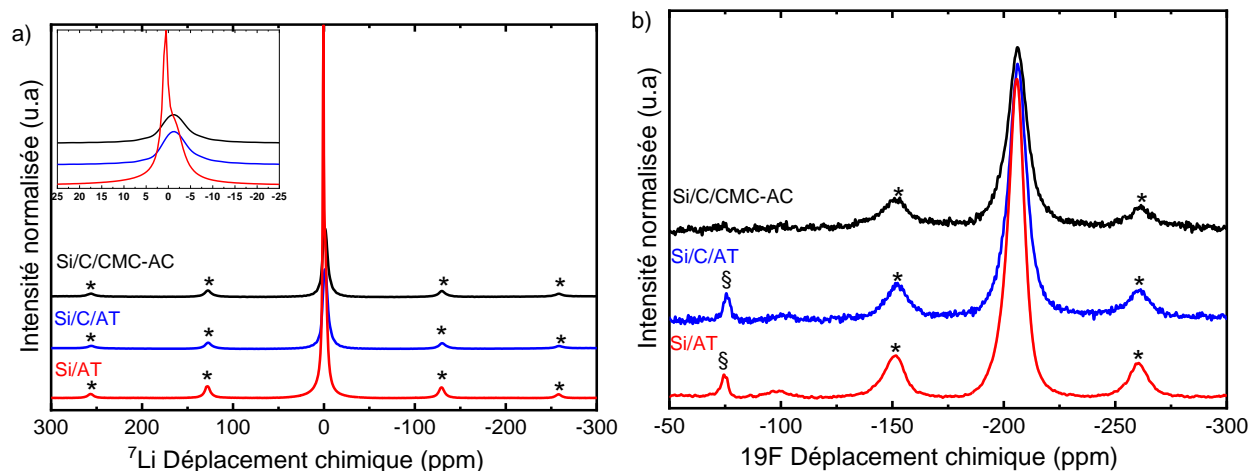


Figure 4. 23 : Spectres RMN ^7Li et ^{19}F des électrodes : Si/CMC-AC/C, Si/AT/C et celle de Si/AT après un cycle.

La RMN est une technique intrinsèquement semi-quantitative. Cependant, notre équipe a mis au point une méthode permettant d'atteindre une quantification absolue (en μmol par gramme d'échantillon) des noyaux Li et F à l'aide des intensités intégrées des pics après décomposition. Cette méthode permet ainsi une analyse très précise, en termes de quantité, des composants de la SEI³⁶. Cette décomposition a été réalisée à l'aide d'un logiciel de simulation spectrale dmfit³⁸. Le point de départ est la réalisation d'une courbe d'étalonnage (Figure 4. 24a et b) en mélangeant à des proportions différentes le Si et le LiF (% LiF est de 1.5- 2.5- 3.5 et 4.5%)^{37,39,33}. Le LiF présentant un déplacement en RMN du ^{19}F très caractéristiques, il est aisément identifiable et quantifiable. Une fois sa quantité connue, la quantité correspondante de lithium peut être soustraite à la quantité totale de lithium évaluée. Il est ainsi possible d'obtenir la quantité de lithium contenue dans les espèces lithiées et non fluorées présentes dans la SEI. Sur les histogrammes présentés sur la Figure 4. 24c, nous avons représenté le produit de décomposition LiF calculé à partir du spectre du fluor et les autres composés lithiés. La quantité de LiF dans les trois formulations est très proche (1 mmol/géchantillon). La quantité de produits lithiés non fluorés est également similaire dans les deux électrodes contenant l'additif carboné, que le liant soit l'acide tannique ou la CMC (~6 mmol/géchantillon). En revanche la formulation Si/AT sans carbone contient une grande quantité de composés lithiés organiques supplémentaires, non identifiés. Dans le cas où toutes les fonctions phénolates de l'acide tannique sont lithiées, la quantité de lithium en sus du LiF est de l'ordre de 2 et 3 mmol pour l'électrode Si/AT/C et Si/AT respectivement (voir détails de calcul dans le Tableau 4. 10 en annexe). La quantité des produits organiques lithiés dans le cas de l'électrode à base de Si/AT est donc largement supérieure à la quantité de Li pouvant provenir des fonctions phénolates (14.7 vs. 3 mmol). C'est aussi le cas mais dans une moindre mesure pour l'électrode Si/AT/C 6,5 vs. 2). En l'absence de carbone conducteur, plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de cet excès de Li :

- l'acide tannique pourrait subir une lithiation plus importante, selon une réaction non élucidée.

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

- une plus grande quantité de SEI (Li_2CO_3 et autres composés organiques lithiés) serait formée.

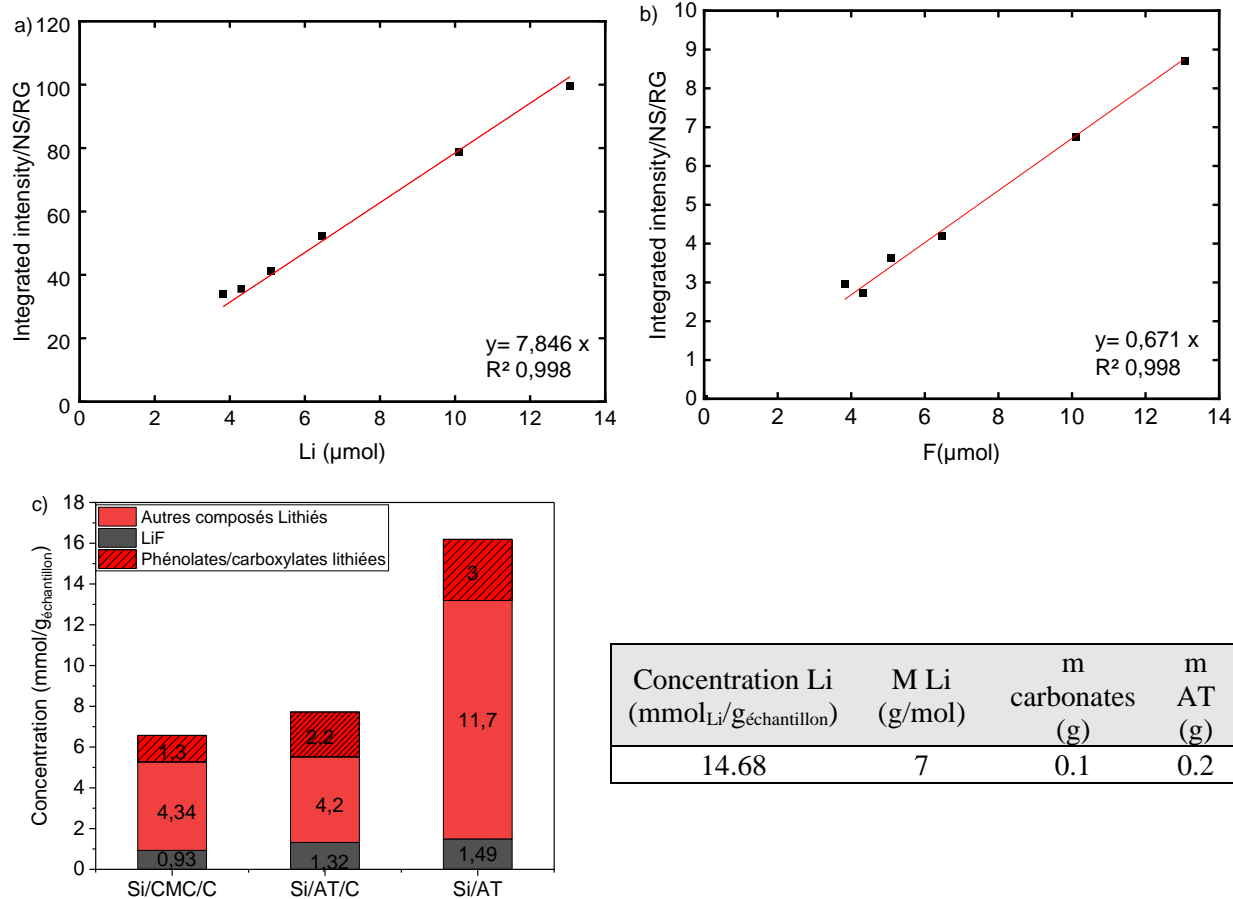


Figure 4. 24 : a) et b) Courbes d'étalonnages du Lithium et du Fluor et c) Résultat de la quantification des produits de la SEI par RMN du ^7Li et ^{19}F des électrodes après un cycle et tableau de calcul de la masse des carbonates dans 1 g d'échantillon (formulation Si/AT 80/20)

4. Conclusion

Dans cette étude, la première partie consistait à montrer la possibilité de remplacer les liants conventionnels polymériques comme la CMC, PAA et alginates par un liant moléculaire (acide tannique) dans les électrodes composites de silicium. Nous avons démontré que des performances électrochimiques comparables sont obtenues pour des teneurs en acide tannique au-delà de 10% massique dans l'électrode. Par rapport aux liants polymériques, une amélioration modeste est même observée pour les électrodes calandrées. D'une manière surprenante, nous avons également découvert que les électrodes à base d'acide tannique sans additif carboné conducteur présentent une rétention de capacités proche des électrodes avec additif, ce qui n'est pas le cas pour les électrodes à base de CMC comme liant. Ces résultats sont difficilement explicables si l'on considère l'acide tannique inerte durant le cyclage. Nous avons donc postulé que le renforcement de la cohésion de l'électrode et l'amélioration de sa conductivité électronique repose sur une transformation irréversible de l'acide tannique lors de la réduction. Les études électrochimiques menées sur l'acide tannique seul, à l'état solide et en solution, n'ont pas permis d'identifier de réduction caractéristique, hormis celle des protons acides. Cependant, en présence de silicium, nous avons détectée par différentes spectroscopies (IR, Raman, RMN) une transformation de l'acide tannique à bas potentiel. Cette transformation, irréversible, est associée à une modification des liaisons CC et CO, et probablement à l'apparition d'espèces radicalaires. Il n'a cependant pas été possible de proposer un modèle chimique de ces composés, du fait de la qualité intrinsèquement limitée des données spectroscopiques (qui découle en particulier du fait que ce que nous cherchons à observer n'est qu'un composant minoritaire de l'électrode composite), et de la complexité de l'espèce moléculaire choisie (l'acide tannique a un poids moléculaire élevée, en plus d'être en réalité un mélange de plusieurs molécules). Cela nous a conduit à envisager d'extrapoler cette étude à des molécules phénoliques plus simples et mieux définies, comme le pyrogallol et l'acide gallique. Quelques résultats préliminaires seront discutés dans la conclusion et perspectives générales.

Références

- (1) Tian, M.; Wu, P. Nature Plant Polyphenol Coating Silicon Submicroparticle Conjugated with Polyacrylic Acid for Achieving a High-Performance Anode of Lithium-Ion Battery. *ACS Appl. Energy Mater.* **2019**, *2* (7), 5066–5073. <https://doi.org/10.1021/acsaem.9b00734>.
- (2) Zhang, H.; Hu, X.; Zhang, Y.; Wang, S.; Xin, F.; Chen, X.; Yu, D. 3D-Crosslinked Tannic Acid/Poly(Ethylene Oxide) Complex as a Three-in-One Multifunctional Binder for High-Sulfur-Loading and High-Stability Cathodes in Lithium-Sulfur Batteries. *Energy Storage Materials* **2019**, *17*, 293–299. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.07.006>.
- (3) Sarang, K. T.; Li, X.; Miranda, A.; Terlier, T.; Oh, E.-S.; Verduzco, R.; Lutkenhaus, J. L. Tannic Acid as a Small-Molecule Binder for Silicon Anodes. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, *3* (7), 6985–6994. <https://doi.org/10.1021/acsaem.0c01051>.
- (4) Ilic, I. K.; Tsouka, A.; Perovic, M.; Hwang, J.; Heil, T.; Loeffler, F. F.; Oschatz, M.; Antonietti, M.; Liedel, C. Sustainable Cathodes for Lithium-Ion Energy Storage Devices Based on Tannic Acid—Toward Ecofriendly Energy Storage. *Advanced Sustainable Systems* **2021**, *5* (1), 2000206. <https://doi.org/10.1002/adsu.202000206>.
- (5) Liu, F.; Liao, S.; Lin, H.; Yin, Y.; Liu, Y.; Meng, H.; Min, Y. A Facile Strategy for Synthesizing Organic Tannic Metal Salts as Advanced Energy Storage Anodes. *ChemElectroChem* **2021**, *celc.202100569*. <https://doi.org/10.1002/celec.202100569>.
- (6) Karkar, Z.; Guyomard, D.; Roué, L.; Lestriez, B. A Comparative Study of Polyacrylic Acid (PAA) and Carboxymethyl Cellulose (CMC) Binders for Si-Based Electrodes. *Electrochimica Acta* **2017**, *258*, 453–466. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.082>.
- (7) Bridel, J.-S.; Azaïs, T.; Morcrette, M.; Tarascon, J.-M.; Larcher, D. Key Parameters Governing the Reversibility of Si/Carbon/CMC Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (3), 1229–1241. <https://doi.org/10.1021/cm902688w>.
- (8) Chartrel, T.; Ndour, M.; Bonnet, V.; Cavalaglio, S.; Aymard, L.; Dolhem, F.; Monconduit, L.; Bonnet, J.-P. Revisiting and Improving the Preparation of Silicon-Based Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Ball Milling Impact on Poly(Acrylic Acid) Polymer Binders. *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3* (5), 881–891. <https://doi.org/10.1039/C8QM00660A>.
- (9) Pollak, E.; Salitra, G.; Baranchugov, V.; Aurbach, D. In Situ Conductivity, Impedance Spectroscopy, and Ex Situ Raman Spectra of Amorphous Silicon during the Insertion/Extraction of Lithium. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111* (30), 11437–11444. <https://doi.org/10.1021/jp0729563>.
- (10) Karkar, Z.; Mazouzi, D.; Hernandez, C. R.; Guyomard, D.; Roué, L.; Lestriez, B. Threshold-like Dependence of Silicon-Based Electrode Performance on Active Mass Loading and Nature of Carbon Conductive Additive. *Electrochimica Acta* **2016**, *215*, 276–288. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.118>.
- (11) Busson, C.; Blin, M.-A.; Guichard, P.; Soudan, P.; Crosnier, O.; Guyomard, D.; Lestriez, B. A Primed Current Collector for High Performance Carbon-Coated LiFePO₄ Electrodes with No Carbon Additive. *Journal of Power Sources* **2018**, *406*, 7–17. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.10.018>.
- (12) Xiong, J.; Dupré, N.; Mazouzi, D.; Guyomard, D.; Roué, L.; Lestriez, B. Influence of the Polyacrylic Acid Binder Neutralization Degree on the Initial Electrochemical Behavior of a Silicon/Graphite Electrode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (24), 28304–28323. <https://doi.org/10.1021/acsaami.1c06683>.
- (13) Mazouzi, D.; Grissa, R.; Paris, M.; Karkar, Z.; Huet, L.; Guyomard, D.; Roué, L.; Devic, T.; Lestriez, B. CMC-Citric Acid Cu(II) Cross-Linked Binder Approach to Improve the

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

- Electrochemical Performance of Si-Based Electrodes. *Electrochimica Acta* **2019**, *304*, 495–504. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.026>.
- (14) Nguyen, C. C.; Yoon, T.; Seo, D. M.; Guduru, P.; Lucht, B. L. Systematic Investigation of Binders for Silicon Anodes: Interactions of Binder with Silicon Particles and Electrolytes and Effects of Binders on Solid Electrolyte Interphase Formation. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (19), 12211–12220. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03357>.
- (15) Karkar, Z.; Jaouhari, T.; Tranchot, A.; Mazouzi, D.; Guyomard, D.; Lestriez, B.; Roué, L. How Silicon Electrodes Can Be Calendered without Altering Their Mechanical Strength and Cycle Life. *Journal of Power Sources* **2017**, *371*, 136–147. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.10.042>.
- (16) Reale Hernandez, C.; Karkar, Z.; Guyomard, D.; Lestriez, B.; Roué, L. A Film Maturation Process for Improving the Cycle Life of Si-Based Anodes for Li-Ion Batteries. *Electrochemistry Communications* **2015**, *61*, 102–105. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2015.10.014>.
- (17) Nguyen, B. P. N.; Chazelle, S.; Cerbelaud, M.; Porcher, W.; Lestriez, B. Manufacturing of Industry-Relevant Silicon Negative Composite Electrodes for Lithium Ion-Cells. *Journal of Power Sources* **2014**, *262*, 112–122. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.119>.
- (18) Li, J.-Y.; Xu, Q.; Li, G.; Yin, Y.-X.; Wan, L.-J.; Guo, Y.-G. Research Progress Regarding Si-Based Anode Materials towards Practical Application in High Energy Density Li-Ion Batteries. *Mater. Chem. Front.* **2017**, *1* (9), 1691–1708. <https://doi.org/10.1039/C6QM00302H>.
- (19) Eshetu, G. G.; Figgemeier, E. Confronting the Challenges of Next-Generation Silicon Anode-Based Lithium-Ion Batteries: Role of Designer Electrolyte Additives and Polymeric Binders. *ChemSusChem* **2019**, *12* (12), 2515–2539. <https://doi.org/10.1002/cssc.201900209>.
- (20) Wu, M.; Xiao, X.; Vukmirovic, N.; Xun, S.; Das, P. K.; Song, X.; Olalde-Velasco, P.; Wang, D.; Weber, A. Z.; Wang, L.-W.; Battaglia, V. S.; Yang, W.; Liu, G. Toward an Ideal Polymer Binder Design for High-Capacity Battery Anodes. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (32), 12048–12056. <https://doi.org/10.1021/ja4054465>.
- (21) Liu, D.; Zhao, Y.; Tan, R.; Tian, L.-L.; Liu, Y.; Chen, H.; Pan, F. Novel Conductive Binder for High-Performance Silicon Anodes in Lithium Ion Batteries. *Nano Energy* **2017**, *36*, 206–212. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.04.043>.
- (22) Higgins, T. M.; Park, S.-H.; King, P. J.; Zhang, C. (John); McEvoy, N.; Berner, N. C.; Daly, D.; Shmeliov, A.; Khan, U.; Duesberg, G.; Nicolosi, V.; Coleman, J. N. A Commercial Conducting Polymer as Both Binder and Conductive Additive for Silicon Nanoparticle-Based Lithium-Ion Battery Negative Electrodes. *ACS Nano* **2016**, *10* (3), 3702–3713. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b00218>.
- (23) Seid, K.-A.; Badot, J.-C.; Perca, C.; Dubrunfaut, O.; Soudan, P.; Guyomard, D.; Lestriez, B. An In Situ Multiscale Study of Ion and Electron Motion in a Lithium-Ion Battery Composite Electrode. *Advanced Energy Materials* **2015**, *5* (2), 1400903. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400903>.
- (24) Porcher, W.; Chazelle, S.; Boulineau, A.; Mariage, N.; Alper, J. P.; Rompaey, T. V.; Bridel, J.-S.; Haon, C. Understanding Polyacrylic Acid and Lithium Polyacrylate Binder Behavior in Silicon Based Electrodes for Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, *164* (14), A3633. <https://doi.org/10.1149/2.0821714jes>.
- (25) Armand, M.; Grugeon, S.; Vezin, H.; Laruelle, S.; Ribi re, P.; Poizot, P.; Tarascon, J.-M. Conjugated Dicarboxylate Anodes for Li-Ion Batteries. *Nature Mater* **2009**, *8* (2), 120–125. <https://doi.org/10.1038/nmat2372>.
- (26) Hatchard, T. D.; Bissonnette, P.; Obrovac, M. N. Phenolic Resin as an Inexpensive High Performance Binder for Li-Ion Battery Alloy Negative Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (9), A2035. <https://doi.org/10.1149/2.1121609jes>.

Chapitre 4 : Acide tannique comme liant et précurseur de conducteur électronique dans les électrodes de silicium

- (27) Feng, Y. Lithiation of Methylated Amorphous Silicon. phdthesis, Institut Polytechnique de Paris, 2021.
- (28) Garand, E.; Wende, T.; Goebbert, D. J.; Bergmann, R.; Meijer, G.; Neumark, D. M.; Asmis, K. R. Infrared Spectroscopy of Hydrated Bicarbonate Anion Clusters: $\text{HCO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_{1-10}$. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (2), 849–856. <https://doi.org/10.1021/ja9093132>.
- (29) Fan, H.; Wang, L.; Feng, X.; Bu, Y.; Wu, D.; Jin, Z. Supramolecular Hydrogel Formation Based on Tannic Acid. *Macromolecules* **2017**, *50* (2), 666–676. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b02106>.
- (30) Temple, P. A.; Hathaway, C. E. Multiphonon Raman Spectrum of Silicon. *Phys. Rev. B* **1973**, *7* (8), 3685–3697. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.7.3685>.
- (31) Weber, F.; Sagstuen, E.; Zhong, Q.-Z.; Zheng, T.; Tiainen, H. Tannic Acid Radicals in the Presence of Alkali Metal Salts and Their Impact on the Formation of Silicate-Phenolic Networks. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (47), 52457–52466. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c16946>.
- (32) Jouhara, A. De La Conception de Matériaux d'électrode Organiques Innovants à Leur Intégration En Batteries « tout Organique », 2018. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.12078.46404>.
- (33) Delpuech, N.; Dupré, N.; Mazouzi, D.; Gaubicher, J.; Moreau, P.; Bridel, J. S.; Guyomard, D.; Lestriez, B. Correlation between Irreversible Capacity and Electrolyte Solvents Degradation Probed by NMR in Si-Based Negative Electrode of Li-Ion Cell. *Electrochemistry Communications* **2013**, *33*, 72–75. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.05.001>.
- (34) Heiskanen, S. K.; Kim, J.; Lucht, B. L. Generation and Evolution of the Solid Electrolyte Interphase of Lithium-Ion Batteries. *Joule* **2019**, *3* (10), 2322–2333. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.08.018>.
- (35) Meyer, B. M.; Leifer, N.; Sakamoto, S.; Greenbaum, S. G.; Grey, C. P. High Field Multinuclear NMR Investigation of the SEI Layer in Lithium Rechargeable Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2005**, *8* (3), A145. <https://doi.org/10.1149/1.1854117>.
- (36) Cuisinier, M.; Martin, J.-F.; Moreau, P.; Epicier, T.; Kanno, R.; Guyomard, D.; Dupré, N. Quantitative MAS NMR Characterization of the $\text{LiMn}_{1/2}\text{Ni}_{1/2}\text{O}_2$ Electrode/Electrolyte Interphase. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2012**, *42*, 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2011.09.001>.
- (37) Dupré, N.; Moreau, P.; De Vito, E.; Quazuguel, L.; Boniface, M.; Bordes, A.; Rudisch, C.; Bayle-Guillemaud, P.; Guyomard, D. Multiprobe Study of the Solid Electrolyte Interphase on Silicon-Based Electrodes in Full-Cell Configuration. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (8), 2557–2572. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04461>.
- (38) Home | dmfit - D.Massiot - NMR@CEMHTI CNRS UPR3079 Orléans France. <https://nmr.cemhti.cnrs-orleans.fr/dmfit/> (accessed 2022-08-25).
- (39) Nie, M. Silicon Solid Electrolyte Interphase (SEI) of Lithium Ion Battery Characterized by Microscopy and Spectroscopy. *J. Phys. Chem. C*, *2013*, *117* (26), pp 13403–13412 **2013**.
- (40) Youssry, M.; Madec, L.; Soudan, P.; Cerbelaud, M.; Guyomard, D.; Lestriez, B. Non-Aqueous Carbon Black Suspensions for Lithium-Based Redox Flow Batteries: Rheology and Simultaneous Rheo-Electrical Behavior. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (34), 14476. <https://doi.org/10.1039/c3cp51371h>.
- (41) Nguyen, B. P. N.; Chazelle, S.; Cerbelaud, M.; Porcher, W.; Lestriez, B. Manufacturing of Industry-Relevant Silicon Negative Composite Electrodes for Lithium Ion-Cells. *Journal of Power Sources* **2014**, *262*, 112–122. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.119>.

Chapitre 5 : Elaboration de revêtements MOFs sur les particules de silicium et étude de leurs performances électrochimiques

1. Introduction

Les matériaux hybrides nommés MOFs (en anglais, *metal organic framwork*), ont récemment attiré l'attention des chercheurs dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie. Ces derniers ont été principalement utilisés comme matériaux actifs d'électrode négative ou positive ; ou encore comme électrolyte solide¹. Ces solides sont des polymères de coordination, constitués de briques inorganiques connectés entre elles par des ligands organiques polytopiques, pour former des structures tridimensionnelles présentant des pores, de taille et forme variées. Quelques exemples de ligands sont représentés dans la Figure 5. 1. En ce qui concerne la partie inorganique elle peut être construite quasiment de tous les cations du tableau périodique, néanmoins les métaux de transition sont les plus communément utilisés. Ainsi la topologie du réseau final va dépendre de la géométrie des deux constituants.

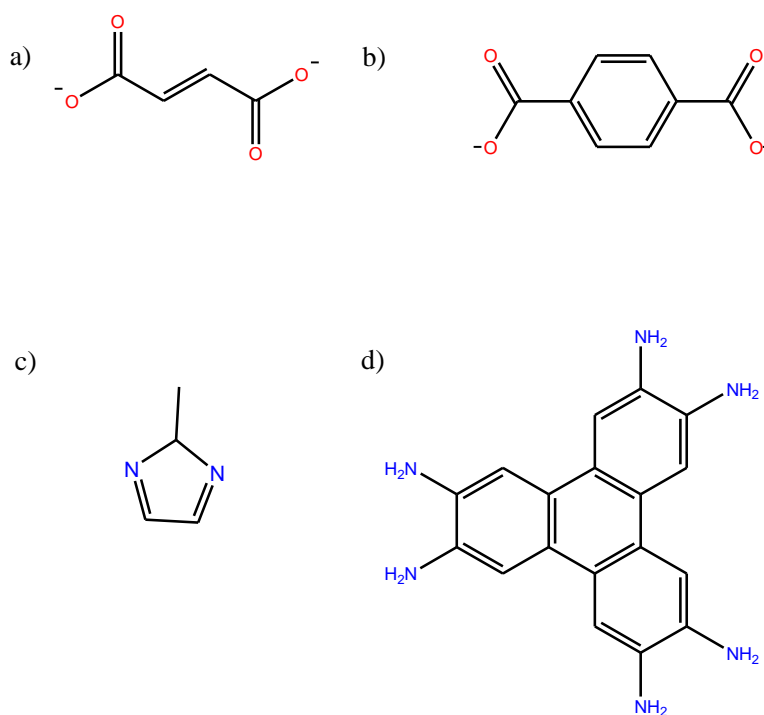


Figure 5. 1 : Exemples de ligands organiques polytopiques utilisés pour la synthèse de MOFs : a) fumarate, b) terephthalate, c) methylimidazole et d) HITP

La nature très poreuse des MOFs est l'une des qualités de ces matériaux. Pour cette raison, ils sont principalement étudiés pour des applications liées à l'adsorption/désorption d'espèces (stockage de CH₄, capture du CO₂, séparation d'oléfines...).

Dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie, ils ont été initialement évalués comme matériaux actifs d'électrode, en cherchant à exploiter l'activité redox des constituants organiques ou/et inorganiques. Cependant, leur microporosité (taille typique des pores 3-15 Å) et leur facilité de mise en œuvre peuvent être mis à profit différemment : les MOFs peuvent être élaborés sur les surfaces d'un matériau d'électrode en tant que couche de revêtement afin d'améliorer les propriétés électrochimiques. La porosité pourrait éventuellement augmenter l'adsorption de l'électrolyte pour faciliter le transport

Chapitre 5 : Elaboration de revêtements MOFs sur les particules de silicium et étude de leurs performances électrochimiques

des ions Li^+ , contrairement à d'autres formes de revêtement, qui peuvent l'entraver, tout en empêchant la diffusion des autres composants de l'électrolyte, et ainsi empêcher la formation massive de SEI. Ce revêtement jouerait alors le rôle de couche de passivation artificielle. En plus, dans le cas du silicium, la flexibilité du MOF pourrait amortir l'énorme changement volumique pendant le cyclage, et ainsi améliorer la cyclabilité. Certains de ces solides sont en effet connus pour présenter une flexibilité structurale importante (adaptation de la taille et forme des pores à des stimuli), cette flexibilité pouvant avoir comme origine celle du ligand, ou bien découler de la structure cristalline. Un point peut cependant s'avérer critique : ces matériaux sont très souvent des isolants électroniques. A noter toutefois qu'un choix adéquat de composants organique et inorganique permet d'obtenir parfois des MOFs semi-conducteurs.

Les MOFs sont généralement synthétisés en solution, à partir de précurseurs moléculaires solubles. Selon la composition et l'état cristallin recherchés (cristaux massifs, micrométrique ou nanométriques, sous forme de poudre ou déposé sur un substrat), ils peuvent être préparés dans 1) une très large gamme de solvants, 2) dans des conditions de température et pression modérées et 3) dans une gamme de pH variée². Quelques articles portant sur la synthèse de MOFs en surface de silicium ont déjà été publiés. Dans un premier article, Han *et al.* ont synthétisé in-situ le ZIF-8, un imidazolate de zinc, comme revêtement de nanoparticules de Si. Ils ont ensuite pyrolysé ce composé, dans le but d'obtenir des nanoparticules de Si encapsulées de façon homogène dans une matrice de carbone afin d'éviter tout contact direct entre le Si et l'électrolyte. Ces nanocomposites Si@C présentent des performances électrochimiques meilleures que celles du silicium nu,³ mais aucune information concernant les performances des particules de Si couvert de ZIF-8 n'est fournie. Dans un deuxième temps, ce même groupe, a étendu ses recherches pour étudier les performances de certains revêtements MOF (non pyrolysé) dans une configuration de type sandwich où le film du MOF a été déposé sur la surface de silicium et pris en sandwich entre le matériau actif et le séparateur. En outre, dans cette étude, plusieurs MOFs ont été évalués : des MOFs intrinsèquement flexibles à porosité intermédiaires (5-10 Å, MIL-53 et NH_2 -MIL-53), des MOFs avec de petits pores (< 5 Å, ZIF-8, ZIF-67) et des MOFs à « grands pores » (>10 Å, MOF-5 et MOF-199) pour voir l'influence de ces caractéristiques (flexibilité et porosité) sur les performances électrochimiques⁴. Ils concluent que les revêtements à base de MOFs à petits pores (ZIF-8 et ZIF-67) conduisent de bien meilleures rétentions de capacité que ceux à plus grand pores. Une autre étude a montré que la croissance in situ d'un MOF conducteur électronique (Si@Cu₃(HITP)₂), autour des nanoparticules de Si améliore significativement les performances électrochimiques⁵. Malik *et al.* ont utilisé une autre approche. En ajoutant des carboxylates de zirconium (UiO-66 et UiO-67) comme additifs dans des électrodes de silicium, ils ont amélioré légèrement la rétention de capacité de leurs électrodes de silicium. Les auteurs attribuent cette amélioration des performances au MOF, qui favoriserait le transport des ions lithium au courant du cyclage, et accommoderait les variations de volumes du fait de sa porosité⁶. Le Tableau 5. 1 récapitule les caractéristiques des électrodes issues de ces travaux. A l'heure actuelle, la bibliographie sur ces revêtements MOF sur silicium est donc limitée, et il est difficile de comparer les résultats entre eux car les conditions de préparation, de cyclage sont très variables, et d'établir si l'ajout de MOF est vraiment bénéfique. D'autre part, le devenir du MOF au cours du cyclage électrochimique est rarement abordé.

Chapitre 5 : Elaboration de revêtements MOFs sur les particules de silicium et étude de leurs performances électrochimiques

*Tableau 5. 1 : Récapitulatif des caractéristiques des électrodes et des performances électrochimiques présentées dans la littérature * pas renseigné*

Réf	Matériau actif (MA)	Carbone (C)	Liant (L)	Teneur (MA/C/L)	MOF/ Quantité/ épaisseur (nm)	Grammage (mg/cm ²)	1 ^{er} Capa (mAh/g)	1 ^{er} EC (%)	Capa cycle 20 (mAh/g)
Han et al. (2015) ⁴	Si 50-100 nm Épaisseur 50-100-150 µm	super P	Na-Alg	70/20/10	HKUST-1 MOF-5 ZIF-8 ZIF67 MIL-53 NH ₂ -MIL-53/ 50 µm	0.4-0.6 (Si_ZIF-8)	2000 (Si_ZIF-8)	72 (Si_ZIF-8)	1200 (Si_ZIF-8)
Nazir et al. (2021) ⁵	SiO ₂ (10-40 nm)	Super P	LiPAAH	70/20/10	(Cu ₃ (HITP) ₂)/5-10-15% m	0.8-1	A 5% m MOF (présente les meilleures performances) 3210	78.5	2483
Malik et al. (2019) ⁶	Si/SFG6 2.2 µm	Super C65	NaPAAH	(Si :Gr)/C/L 70 :11/7/12	UiO-67	1.05	2700	*	1250

Dans notre étude, le défi est de pouvoir réaliser ce revêtement MOF in situ (en présence du Si) dans les conditions de formulation d'électrodes au silicium utilisées classiquement au laboratoire, soit à température et pression ambiante, en milieu aqueux, à un pH de l'ordre de 3, et sous broyage énergétique (500 rpm, 1h), et d'autre part d'étudier l'évolution de ce MOF au courant du cyclage électrochimique.

Le MOF sélectionné pour cette étude est le MIL-53(Al)-AF (ou Basolite A520, ou Al-fum). Ce MOF est l'un des rares MOFs commercialisés, notamment parce qu'il est facile à préparer à partir de réactifs peu coûteux et non-toxiques (sulfate d'aluminium et l'acide fumarique), et qu'il possède une excellente stabilité dans l'eau et une surface spécifique relativement élevée (~1100 m²/g)⁷. Il a notamment été proposé comme pour le stockage du méthane par BASF. La structure du MIL-53(Al)-AF, formulé Al(OH)(fum), est présentée la Figure 5. 2. Elle est constituée de chaînes inorganiques formés d'octaèdres d'Al(III) connectés par leurs sommets via des ponts hydroxyles, et liées entre elles par les ligands fumarates, ce qui donne une structure microporeuse avec des canaux présentant une ouverture de 5,7 × 6,0 Å⁸ Ce MOF a été sélectionné pour les raisons suivantes :

- Il est facilement synthétisé en milieu aqueux, à température ambiante. D'autre part, il a déjà été utilisé comme revêtement sur des molécules d'enzymes, pour les stabiliser et les protéger d'un environnement agressif (thèse de doctorat de E. Gkaniatsou⁹ ce qui a fait l'objet dans la présente thèse d'une collaboration avec un des auteurs de ce travail (Clémence Sicard).

- du fait de sa structure cristalline analogue au MIL-53, ce composé est flexible¹⁰, c'est-à-dire que la taille et la forme des pores s'adaptent à des stimuli internes (adsorption) ou externes –(température, pression isostatique), sans rupture de liaison¹¹. Cela peut être bénéfique pour résister mécaniquement aux variations volumiques du Si.

Chapitre 5 : Elaboration de revêtements MOFs sur les particules de silicium et étude de leurs performances électrochimiques

Néanmoins, ce MOF présente un désavantage, il est isolant électrique. Une épaisseur trop importante de dépôt pourrait donc avoir un impact négatif sur les performances électrochimiques des électrodes au silicium.

Ce travail a été réalisé avec *Kaouther Toudjine*, dans le cadre de son stage de M2 (février-juillet 2021). Dans ce travail, nous avons étudié l'influence de la présence du silicium sur la formation du MIL-53(Al)-AF (appelé MOF_STD pour simplifier l'écriture), ainsi que l'effet la température et la durée de synthèse, dans le but de favoriser la formation de ce MOF d'une manière homogène à la surface des particules de silicium. Nous avons constaté que le composé synthétisé à une température de 0°C forme un revêtement plus homogène que celui synthétisé à température ambiante. Ces deux siliciums revêtus différemment ont été cyclés dans des demi-cellules pour évaluer leurs performances électrochimiques. Au préalable, nous allons présenter la synthèse et les caractérisations du MOF seul (sans silicium). Ce MOF a été caractérisé par différentes techniques, notamment diffraction des rayons X sur poudre, analyse thermogravimétrique, spectroscopie infra-rouge et microscopie à balayage et à transmission.

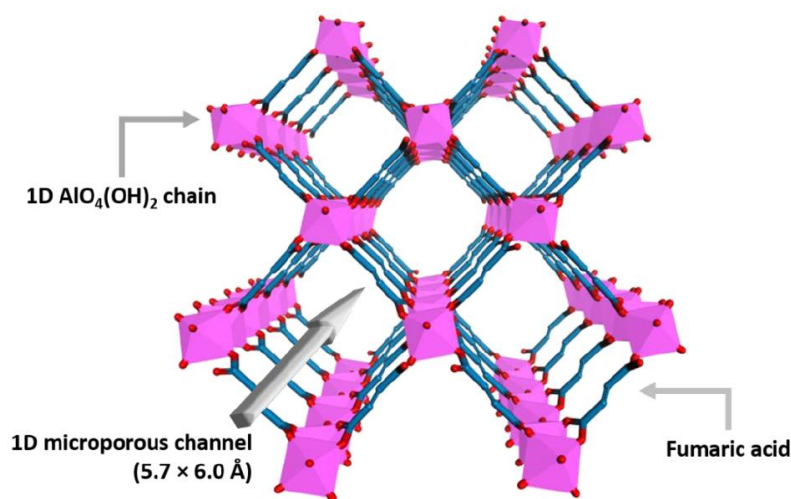


Figure 5. 2: Structure du MIL53-(Al)-AF, ou $\text{Al}(\text{OH})(\text{fum})$, $\text{fum} = \text{fumarate}$ ⁹

2. Synthèse et caractérisations du MIL-53(Al)-AF

La synthèse de ce MOF est bien décrite dans la littérature^{8,7}: elle est réalisée dans l'eau, à partir d'acide fumarique, d'un sel d'aluminium (par exemple des sulfates d'Al), et éventuellement d'une base. Nous avons ici utilisé comme précurseur métallique l'aluminate de sodium (comme proposée dans la thèse de E. Gkaniatsou)⁹, car il présente l'avantage de générer des sous-produits de réaction bénins (ion sodium et eau). 1,5 mmol d'aluminate de sodium (NaAlO_2) sont placées dans 20 ml de H_2O déionisée ($<0.05 \mu\text{S cm}^{-1}$). 2 mmol d'acide fumarique (sous forme de poudre) ont été ajoutés après la dissolution de NaAlO_2 . Le mélange a été maintenu sous agitation magnétique (température ambiante, 700 rpm) pendant 48 h. Progressivement un précipité blanc se forme. Ce solide blanc obtenu a été récupéré par centrifugation à 75K rpm, puis lavé deux fois avec de l'eau déionisée (2h, d'agitation pour chaque lavage) pour bien éliminer les réactifs résiduels, et finalement séché à 60°C pendant toute la nuit. Le rendement de cette réaction est d'environ 67.3%.

2.1 Spectroscopie infrarouge

Les spectres IR en mode ATR de l'acide fumarique et du MIL-53(Al)-AF obtenus par la méthode décrite plus haut sont présentés dans la Figure 5. 3. La disparition de la bande à environ 1660 cm^{-1} , attribuée à la vibration C=O et caractéristique de l'acide carboxylique libre, est une première indication que l'acide fumarique a réagi et que des liaisons carboxylates-aluminium ont été formées. De nouvelles bandes apparaissent vers 1620 et 1480 cm^{-1} sont attribuées aux bandes des carboxylates coordonnés. Un pic fin vers 3700 cm^{-1} a aussi été observé (voir zoom sur la Figure 5. 3), qui est attribué à la vibration $\nu(\mu_2\text{-OH})$ des groupes hydroxo inorganiques. Il est caractéristique des chaînes inorganiques présentées Figure 5. 2¹².

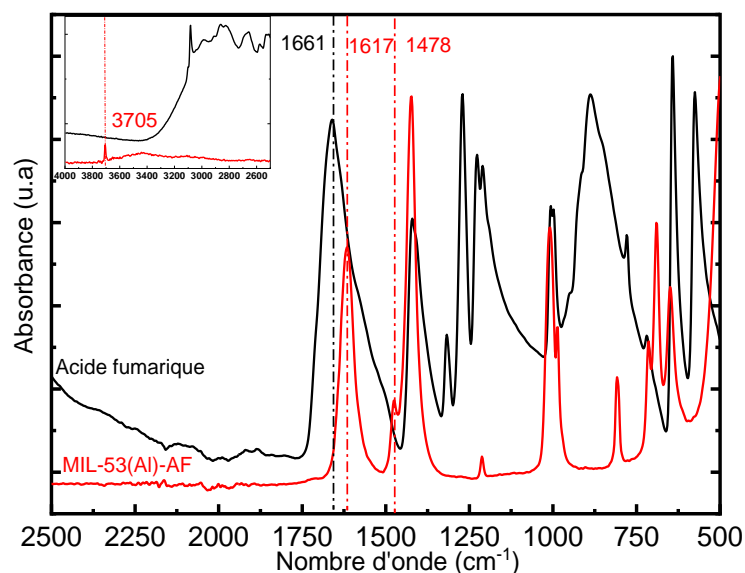


Figure 5. 3: Spectres infrarouge du MIL-53(Al)-AF en rouge et de l'acide fumarique (noir)

2.2 Diffraction des rayons X

Ce composé a été analysé par diffraction des rayons X sur poudre. Le résultat obtenu est présenté Figure 5. 4. Le diffractogramme correspond bien à celui de l'étude de référence^{7,8}, indiquant la formation de la phase cristalline désirée. Par contre, les pics de Bragg caractéristiques de ce MOF (10,5, 15, 21, 30 et $31,6$) sont assez large, ce qui est le signe d'un ordre à longue distance limité⁸.

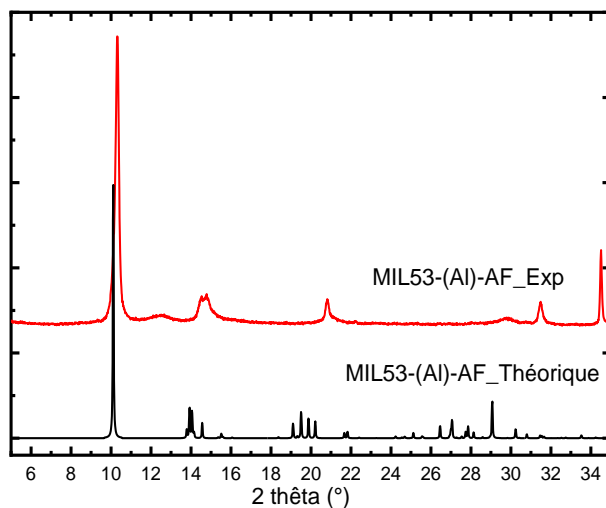


Figure 5. 4: Diffractogramme du MIL-53(Al)-AF en rouge et théorique en noir

2.3 Microscopie électronique à balayage

La morphologie des particules a été étudiée par MEB : l'échantillon est constitué de particules agglomérées d'environ 100 nm, et leur morphologie correspond bien à celle observée dans la littérature¹¹ (voir Figure 5. 5). L'analyse EDX sur ce composé, montre qu'il n'y pas de sodium résiduel issu du précurseur d'Al (Figure 29), ce qui indique que notre lavage a été bien suffisant.

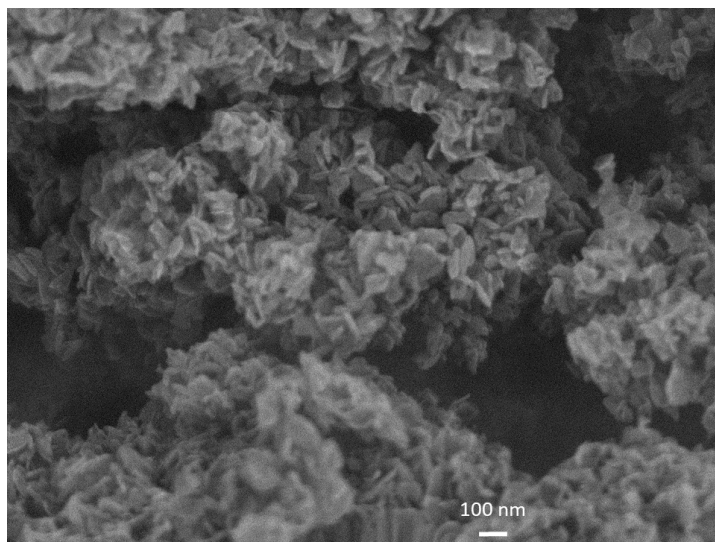


Figure 5. 5 : Image MEB du MIL-53(Al)-AF

2.4 Analyse thermogravimétrique

La Figure 5. 6 montre la courbe d'analyse thermogravimétrique du MIL-53(Al)-AF sous air pour un chauffage de 5°C/min. Une perte de masse initiale de 9%, à basse température (< 100°C), correspond

Chapitre 5 : Elaboration de revêtements MOFs sur les particules de silicium et étude de leurs performances électrochimiques

au départ des molécules d'eau contenus dans les pores. La perte de masse vers 480°C est associée à la combustion du composé, ce qui est en accord avec le résultat de Alvarez et *al.*⁸ En analysant les pertes de masse de façon quantitative, il est possible d'évaluer la pureté du matériau, en particulier la présence d'impureté dense inorganique comme $\text{Al}(\text{OH})_3$. Celle-ci est commune lors de la synthèse de MOFs à base d'aluminium en milieu aqueux.

Dans le cas d'un échantillon pur, on peut considérer les formules suivantes sur la courbe ATG,

- $\text{Al}(\text{OH})(\text{fum}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ à température ambiante ($M = 171.5 \text{ g mol}^{-1}$ pour $x = 0.75$)
- $\text{Al}(\text{OH})(\text{fum})$ sur le plateau intermédiaire ($M = 158$)
- Al_2O_3 sur le plateau final ($M = 51$ rapporté à 1 Al)

Et en déduire le pourcentage massique théorique associé. Pour $x = 0.75$, elles sont égales à 100%, 92 et 30%. Ces valeurs sont en excellent accord avec les données expérimentales (100, 92 et 31% respectivement), ce qui indique que le composé est relativement pur (la présence d'une impureté inorganique aurait conduit à une masse résiduelle mesurée supérieure à la valeur théorique).

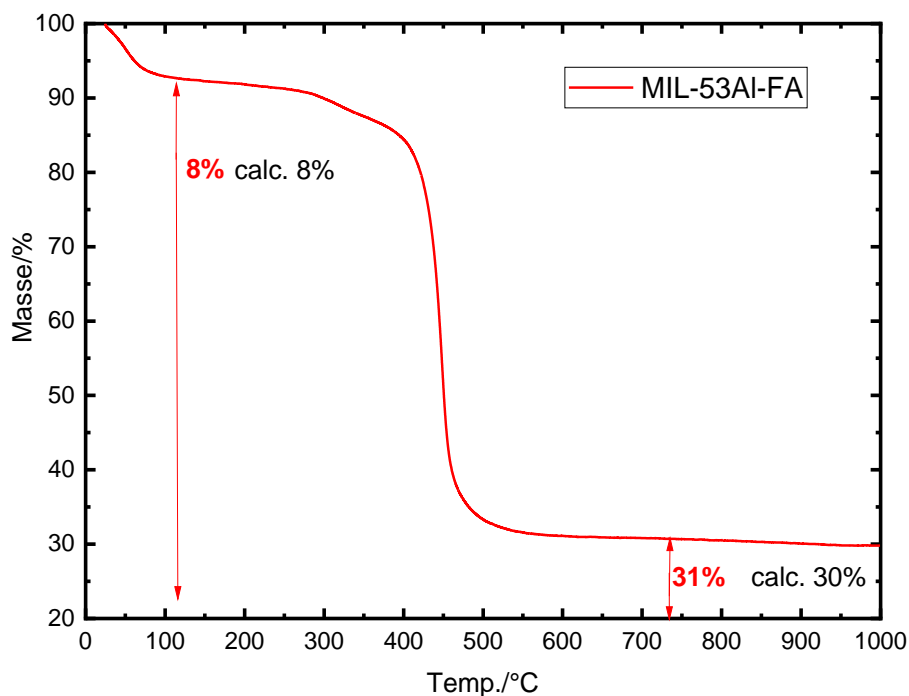


Figure 5. 6 : Courbe ATG du MIL-53(Al)-AF, les pertes de masses calculées sont basées sur la formule théorique $\text{AlOH}(\text{C}_4\text{O}_4\text{H}_2) \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($x \sim 0.75$)

2.5 Spectroscopie RMN ^{27}Al

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) de ^{27}Al est une technique de choix pour étudier les MOFs à base d'aluminium. Elle permet de sonder l'environnement des ions $\text{Al}(\text{III})$ dans la structure du MOF, mais aussi de voir s'il y a la formation d'autres phases (amorphes). Nous savons que la tendance générale est que les sites d'aluminium en coordination octaédrique présentent généralement

des résonances à plus bas champ que ceux en coordinance tétraédrique et pentaédrique. Le déplacement chimique de l'Al est principalement influencé par l'électronégativité du ligand. Plus l'aluminium est coordonné avec des ligands donneurs (par exemple : O-, S-, -N-, P-), plus le blindage autour du centre de l'aluminium est fort¹³. Dans les MOFs à base d'aluminium, l'atome d'aluminium est toujours, au moins à l'état hydraté, dans un environnement octaédrique. Cependant, en fonction des conditions de synthèse (ligands, température, solvant, pression, temps de réaction, etc.), différents clusters d'aluminium peuvent être formés. Enfin, la forme du spectre est influencée de manière importante par l'état d'hydratation du MOF et le degré de cristallinité¹³.

Cette étude a été réalisée en collaboration avec Mickaël Paris (IMN). Ici le composé est analysé après 2h de séchage à 100°C sous vide, le rotor rempli en boîte à gants (à l'abri de l'air) pour éviter une réhydratation du matériau. Cette procédure a aussi été appliquée à tous les échantillons présentés par la suite.

La Figure 5. 7 montre que le spectre RMN ²⁷Al de MIL-53(Al)-AF a une forme de raie avec un déplacement chimique similaire à ceux de la littérature⁸. Le déplacement chimique proche de 0 ppm est caractéristique d'aluminium en coordinance octaédrique AlO₆, au sein d'une chaîne constitués d'octaèdre connectés par leurs sommets. Néanmoins, nous remarquons la présence d'un pic vers les basses fréquences (20 ppm), qui pourrait attester de la présence de traces d'oxyde/hydroxyde d'Al amorphe⁸. Ceci est en contradiction avec l'analyse ATG, qui semble indiquer que la phase est pure.

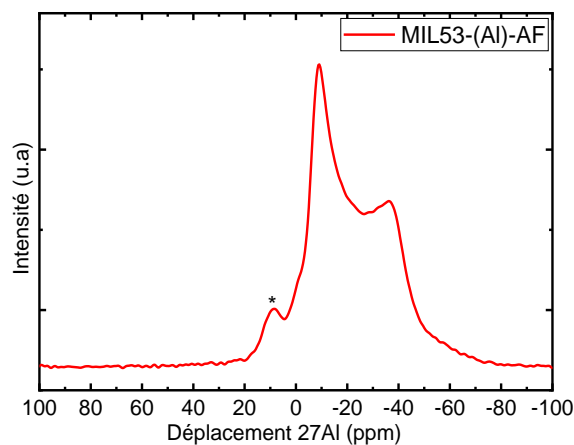
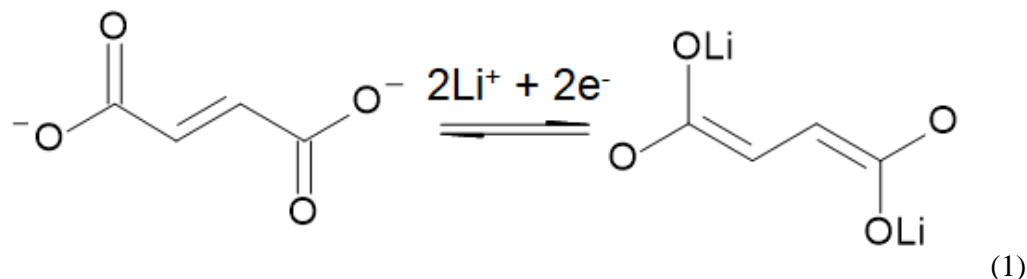


Figure 5. 7: Spectre RMN MAS ²⁷Al du MIL53-(Al)-AF * impuretés

2.6 Activité électrochimique du MIL53-(Al)-AF

Pour savoir si le MOF a une activité électrochimique intrinsèque, nous l'avons cyclé en réduction avec le nitrure de titane ($d < 3\mu\text{m}$) qui est un conducteur électronique sans activité électrochimique, à la différence des carbones¹⁴. Dans la littérature, de nombreux articles décrivent l'utilisation de MOFs comme matériaux d'anodes. Dans ces articles, les auteurs cyclent les électrodes typiquement entre 0 et 3 V du fait d'hystéreses importantes, ce qui limite fortement leur intérêt comme matériaux d'anode « réels ». Dans ces cas, l'activité redox est associée à la réduction complète du cation métallique en métal(0) (voire en alliage lithié), et à la réduction du ligand carboxylate, selon l'équation suivante :



En considérant une réduction à 5 électrons par unité formulaire (réduction des carboxylates selon la réaction (1) et Al^{3+} en $\text{Al}(0)$), on attend à une capacité théorique maximale de l'ordre de 850 mAh g^{-1} . Wang et al ont étudié¹⁵ l'activité électrochimique de ce MOF, en mélange avec du carbone (acetylene black) en rapport 5 :4, entre 0 et 3 V ; une capacité réversible de l'ordre de 250 à 350 mAh g^{-1} a été observée, sans que la nature des couples redox mis en jeu soit clairement définie. Nous avons mélangé le MOF avec le TiN dans un mortier (à l'état sec) à deux proportions massiques différentes de TiN/MOF: 80/20 et 95/5. En ajoutant un volume d'eau l'encre peut ensuite être enduite sur du mylar. Après séchage à température ambiante pendant 1h, la poudre de TiN/MOF a été récupérée du mylar pour être séchée à 100°C sous vide pendant 1h. Une masse définie de la poudre TiN/MOF a été écrasée sur un disque de cuivre de 10 mm de diamètre (collecteur de courant) grâce à une presse hydraulique (pression de 10 tonnes). Les électrodes ont été ensuite séchées à 100°C sous vide pendant 1h. Les électrodes ont été cyclées en demi-cellules (face Li métal), dans une fenêtre de potentiel de 5 mV-1V vs Li^+/Li et sous une densité de courant au premier cycle de $767 \text{ mA/g}_{\text{MOF}}$. Celle-ci correspond à la densité de courant appliquée aux électrodes au silicium par gramme de MOF. Pour TiN seul, la capacité est réversible et de l'ordre de $30 \text{ mAh/g}_{\text{TiN}}$ Figure 5. 8. Une capacité irréversible au premier cycle, d'environ $20 \text{ mAh/g}_{\text{MOF}}$ a été observée sur les électrodes à forte teneur en MOF (20%) et $15 \text{ mAh/g}_{\text{MOF}}$ sur les électrodes à faible teneur en MOF (5%). La capacité délivrée au premier cycle n'est pas proportionnelle à la teneur en MOF. Ce résultat montre clairement que ce MOF ne représente aucune activité électrochimique dans la fenêtre du potentiel dans laquelle les électrodes Si-MOF sont cyclées.

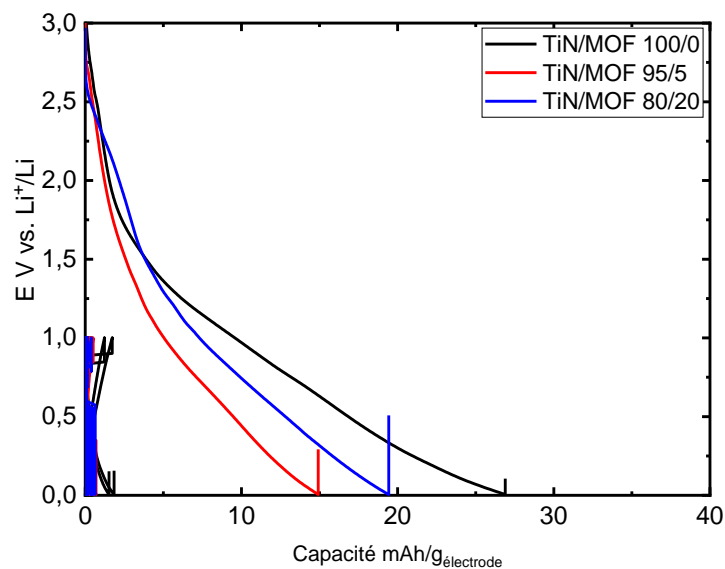


Figure 5. 8: Courbe du potentiel-capacité du cycle 1 du mélange TiN/MOF à différents ratios (LP30 (1M LiPF_6 EC/DMC 1/1)+10%FEC)

3. Synthèse et caractérisations du Si-MOF standard

Après avoir vérifié que nous maîtrisons la synthèse du MIL53-(Al)-AF, nous avons procédé à la synthèse de ce MOF en présence des particules du silicium (matériau actif). L'objectif est de réaliser un revêtement homogène et fin, autour des particules de silicium. Dans un premier temps, nous avons adapté les quantités de réactifs de façon à représenter au maximum 10% massique de MOF dans le composite Si-MOF final. Pour ce faire, 0.38 mmol d'aluminate de sodium sont dissoutes dans 5 ml d'eau déionisée (dissolution rapide et totale), 9 mmol de silicium (agitation pendant 20 min) sont ensuite introduites. Finalement, 0.5 mmol d'acide fumarique sont ajoutées au mélange précédent, et le tout est agité à l'aide d'un agitateur magnétique dans un bécher à 700 rpm pendant 48h à température ambiante. Le composite Si-MOF (nommé Si-MOF_STD pour standard) est récupéré par centrifugation, lavé deux fois à l'eau pendant 2h, et enfin séché à 60°C pendant toute la nuit.

3.1 Spectroscopie infrarouge

Des caractérisations physico-chimiques ont été réalisées sur le Si-MOF_STD, avant d'explorer ses performances électrochimiques. Les spectres IR (mode ATR) de Si-MOF et du MOF seul sont présentés Figure 5. 9. Les deux spectres présentent de fortes similarités. De la même manière que le MOF, le spectre du Si-MOF montre que la bande caractéristique des fonctions acides carboxyliques de l'acide fumarique à 1661 cm^{-1} a disparu, et l'apparition d'une bande vers 1622 cm^{-1} , attribuée aux fonctions carboxylates connectés à Al^{3+} . Nous remarquons une bande large vers 1250-1000 cm^{-1} , qui est propre aux vibrations Si-OH à la surface du silicium. Cela indique peut-être qu'il n'y a pas un revêtement total de la surface du silicium. Le pic vers 3706 cm^{-1} attribué à la vibration $\nu(\mu_2\text{-OH})$, est lui difficilement distinguable pour le Si-MOF_STD (voir insert Figure 5. 9).

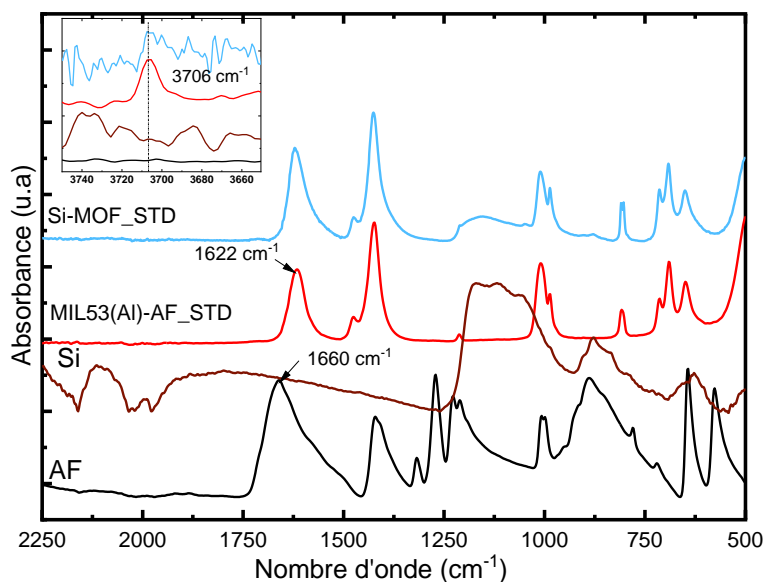


Figure 5. 9 : Spectres infrarouge en mode ATR de l'acide fumarique (noir), du Si (marron), MIL-53(Al)-AF (rouge) et du Si-MOF_STD (cyan)

3.2 Diffraction des rayons X

Le diffractogramme du Si-MOF_STD montre la présence des pics caractéristiques du MIL-53(Al)-AF (voir Figure 5. 10), même en présence du silicium. En normalisant l'intensité du pic vers 10.2° du MOF et celui du Si-MOF (voir insert Figure 5. 10), on s'aperçoit que les largeurs à mi-hauteur sont identiques dans les deux échantillons, ce qui suggère un même état de cristallinité. Le pic à 28° est caractéristique du silicium cristallin, utilisé dans cette étude.

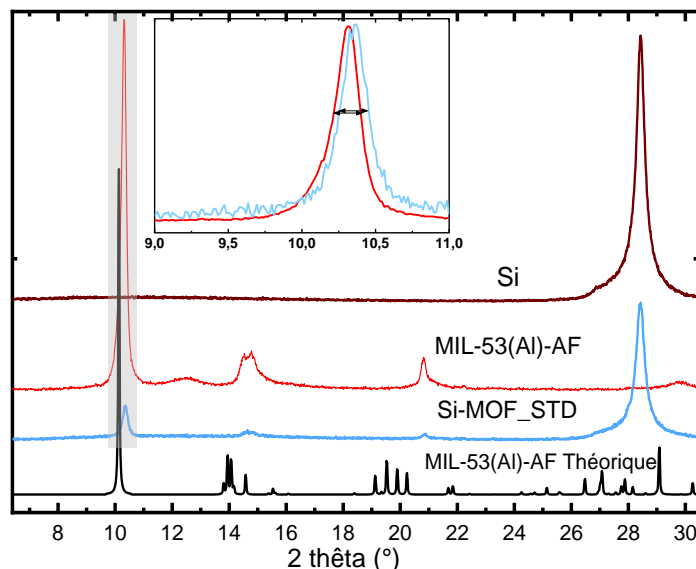


Figure 5. 10: Diffractogramme théorique (noir), du Si-MOF STD (cyan), du MIL-53(Al)-Al (rouge) et du Si (marron)

3.3 Analyse thermogravimétrique

Une analyse thermogravimétrique a été réalisée sous air avec une vitesse de chauffe de 5°C/min sur le Si-MOF. Cette ATG montre deux pertes de masses : une de 1% associée au départ de l'eau vers 100°C et une autre perte de 9 %, vers 450°C associée à la combustion de MIL-53(Al)-AF en Al₂O₃. Le gain de masse observé au-dessus de 500°C est associée à l'oxydation du silicium, comme on peut le voir aussi sur l'ATG du silicium seul Figure 5. 11. Nous avons estimé la quantité de MOF formé, en considérant les compositions suivantes :

- Al(OH)(fum). xH₂O + nSi à température ambiante
- Al(OH)(fum) + nSi sur le plateau intermédiaire (100-200°C)
- 1/2Al₂O₃ + nSi à 500°C

Le calcul des ratios molaires entre les différents constituants (organique, Si et Al) montre que le ratio molaire de Si/Al est supérieur au ratio introduit 37 vs. 25 respectivement. Ceci est probablement dû à un rendement de la réaction (formation du MOF) inférieur à 100%. Finalement le pourcentage massique correspondant est d'environ 87% pour le Si et de 13% pour le MOF.

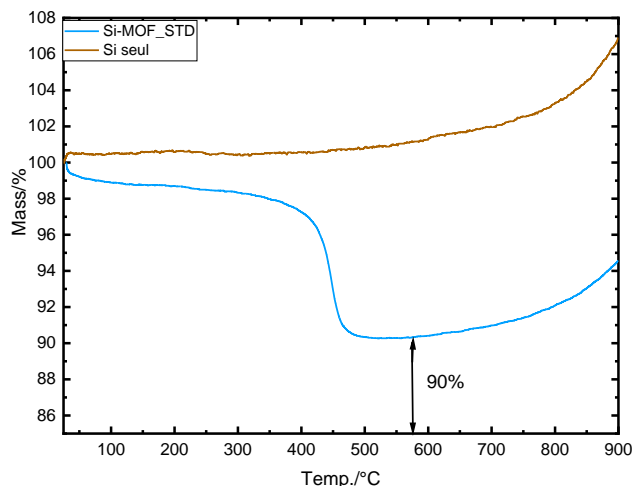


Figure 5. 11 : Courbes ATG Si-MOF_STD et Si seul

3.4 Microscopie électronique à balayage

L'image MEB de l'échantillon à base de Si-MOF_STD synthétisé dans les conditions standard montre la présence de deux types de particules (Figure 5. 12):

- des agrégats de particules de morphologie semblables à celles observées dans la synthèse du MOF seul (Figure 5. 12), et donc associé à du MOF isolé.
- des particules sphériques, typiques du silicium utilisé, mais il semble couvertes d'une couche supplémentaire, que nous supposons être du MOF.

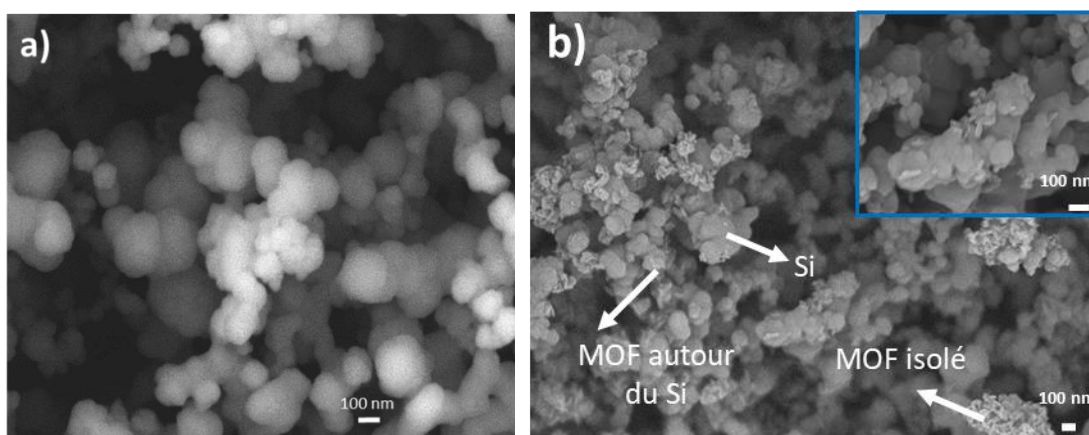


Figure 5. 12 : Images MEB du a) Si nu et b) Si-MOF_STD insert à fort grandissement (30 Kx)

3.5 Spectroscopie RMN ^{27}Al

Les spectre ^{27}Al du Si-MOF_STD est similaire à celui du MOF synthétisé seul, en revanche avec des raies plus larges pour le Si-MOF_STD. Ce qui témoigne d'une plus faible cristallinité, ou de la présence de plus de défauts qui sont très facilement détectables avec cette technique (Figure 5. 13).

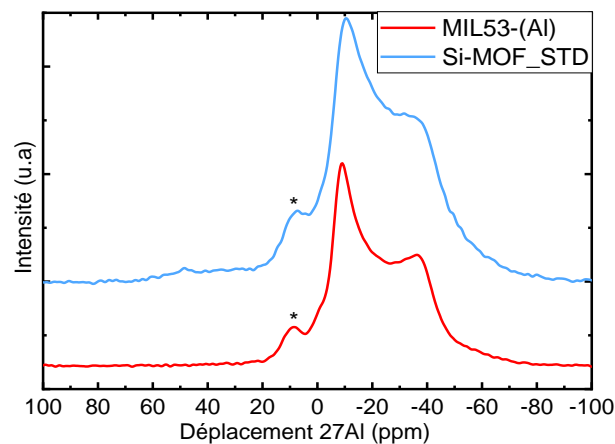


Figure 5. 13 : Spectres RMN solide ^{27}Al du MIL53-(Al) et du Si-MOF_STD

3.6 Microscopie électronique à transmission

La localisation de MOF en surface des particules de Si a été confirmée par une analyse couples STEM-EDX. Celle-ci a été réalisée non pas sur les particules seules, mais sur des électrodes complètes à base de Si-MOF_STD/C et PAAH_{0.85}Li_{0.15}, qui seront décrites plus loin.

L'image HAADF (high-angle annular dark field) de l'électrode avant cyclage, ainsi que les cartographies EDX associées sont présentées dans la Figure 5. 14. Les éléments représentés sont : Si (rouge), O (cyan), C (bleu) et Al (jaune). Ce MOF se caractérise par l'élément Al, que nous considérons comme un marqueur. L'oxygène et le carbone sont aussi présents dans le MOF, mais l'oxygène est aussi concentré à la surface des particules de silicium comme couche native SiO_x et dans le liant (PAAH_{0.85}Li_{0.15}). En ce qui concerne le carbone, il est aussi présent dans le PAAH_{0.85}Li_{0.15} et le conducteur électronique. Pour ces raisons ces deux éléments sont exclus des marqueurs du MOF. Ces images montrent clairement la présence de revêtement de MOF assez homogène à la surface des particules de silicium. Néanmoins, nous constatons aussi la présence d'agrégats isolés de MOF, ce qui est en accord avec l'analyse MEB. Nous avons observé plusieurs régions (voir Figure 5. 35). D'une manière générale le MOF est bien réparti autour des particules de silicium ; l'épaisseur est cependant hétérogène, semblant varier entre ~10 et 100 nm.

Une autre région d'intérêt a été analysée avec la quantification correspondante sous forme de balayage linéaire EDX. Les pourcentages atomiques le long du balayage linéaire sont présentés Figure 5. 14c. Sur l'échelle de gauche O (cyan), Al (jaune) et C (en bleu) et sur l'échelle de droite Si (rouge). Le balayage choisi commence par une région à faible contraste HAADF (Figure 5. 14b), qui contient principalement les éléments Al, O et C à des fractions atomiques de 15, 30 et 45 % respectivement. Ces 45% de carbone sont issus uniquement de l'échantillon, car nous ne voyons pas de fibres de carbone, caractéristique de la grille qui supporte l'échantillon (Figure 5. 35). Dans cet exemple le revêtement MOF a une épaisseur d'environ 25 nm, estimée à partir de l'image HAADF (Figure 5. 14b b), où l'on repère un revêtement indiqué par son contraste moins foncé que celui des particules de silicium.

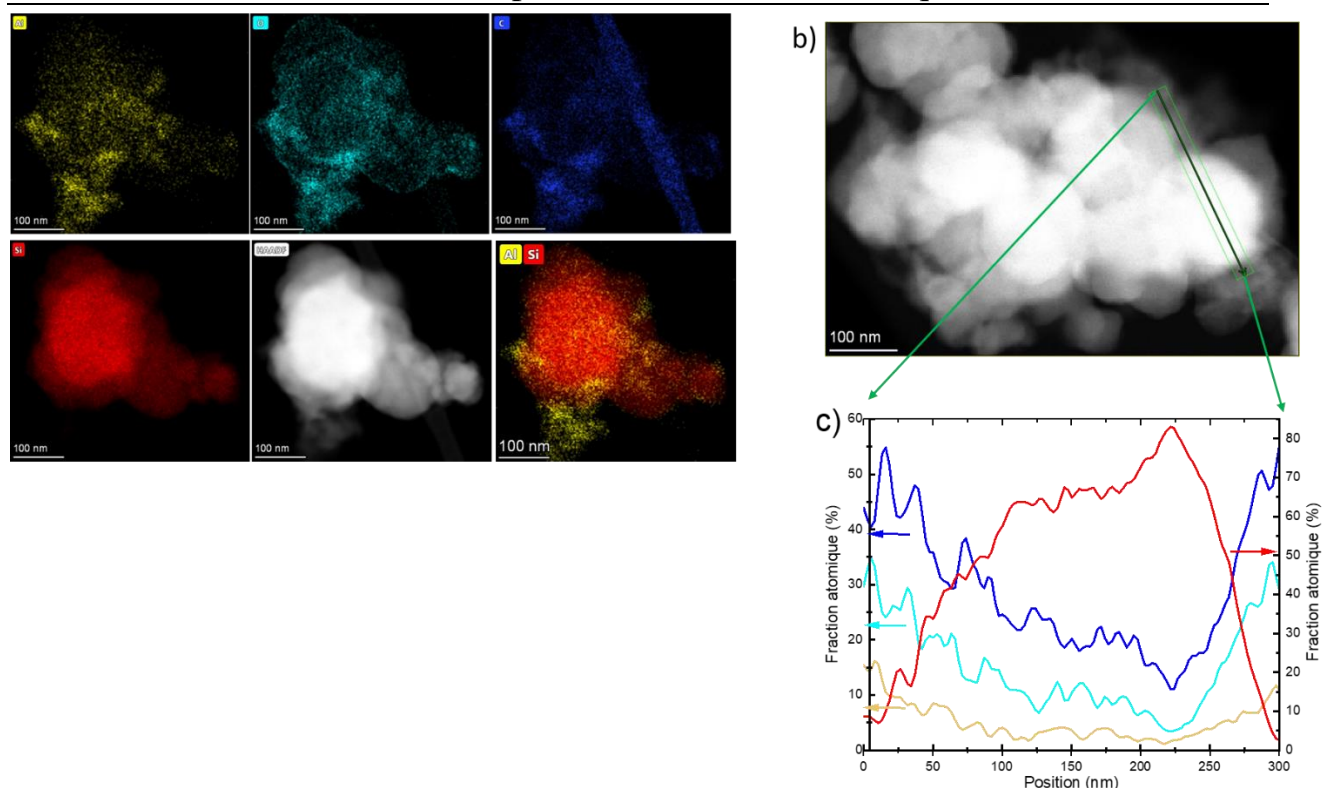


Figure 5. 14 : **a)** Image STEM-HAADF et cartographies élémentaires de comptage net correspondantes pour le silicium (rouge), l'oxygène (cyan) et l'aluminium (jaune) **b)** Image STEM-HAADF d'une autre région d'intérêt, où un balayage de lignes EDX a été extrait. La barre d'échelle est de 300 nm. **c)** Les pourcentages atomiques le long du balayage linéaire montré en (c) sont donnés pour O (cyan), Al (jaune) et C(bleu) sur l'échelle de gauche et pour Si (rouge) sur l'échelle de droite

4. Synthèse et caractérisations du Si-MOF à basse température

Les analyses (MEB, TEM) réalisées sur l'échantillon précédent ont démontré la formation de MOF non seulement en surface des particules de Si comme escompté, mais aussi sous la forme d'agrégats isolés (Figure 5. 12). Nous avons donc estimé intéressant de moduler les conditions réactionnelles pour favoriser la formation de MOF uniquement autour des particules du silicium. Nous avons pour cela travaillé à basse température et réduit de temps de synthèse pour limiter la nucléation et la croissance de particules de MOF isolées. Les autres conditions opératoires sont restées identiques à la synthèse précédente : ratio molaire des trois constituants (AF, Al et Si), concentrations, solvant et ordre d'ajout (voir détails dans le Tableau 5. 2). Dans un bécher placé dans le bain de glace, 0.5 mmol d'aluminate de sodium ont été dissoutes dans 5 ml d'eau déionisée (dissolution rapide), 9 mmol de silicium ont été ensuite introduites. Finalement, 0.38 mmol d'acide fumarique ont été ajoutées au mélange précédent, et le tout est agité à l'aide d'un agitateur magnétique à 500 rpm, pendant 4 h. Pour la récupération du Si-MOF_BT (basse température) formé, deux lavages à l'eau pendant 2h ont été nécessaires, suivis de centrifugation entre chaque lavage et enfin un séchage à 60°C pendant toute la nuit. Pour mieux analyser le MOF formé en présence du silicium dans ces conditions, nous avons jugé important de

Chapitre 5 : Elaboration de revêtements MOFs sur les particules de silicium et étude de leurs performances électrochimiques

réaliser la même synthèse sans la présence de silicium (détail de synthèse dans le Tableau 5. 2) nommé MOF_BT (basse température)

Tableau 5. 2 : Conditions opératoires des synthèses du MOF seul et Si-MOF

Composé	n AF (mmol)	n NaAlO ₂ (mmol)	n Si (mmol)	V _{H₂O} (ml)	T(°C)/durée de synthèse (h)
MIL-53(Al)-AF	2	1.5	-	20	25°C/48
Si-MOF_STD	0.5	0.38	9	5	25°C/48
MOF_BT	2	1.5	-	20	0°C/4
Si-MOF_BT	0.5	0.38	9	5	0°C/4

4.1 Diffraction des rayons X

Le diffractogramme du composé MOF_BT (Figure 5. 15), montre un pic de diffraction principal à la position attendu pour MIL-53(Al)-AF, mais il est extrêmement large, et anisotrope. Cela est confirmé ce qui était attendu, ces conditions de synthèse (basse température et temps court) défavorisant la formation de MOF bien cristallisé au profit d'un solide présentant des domaines cristallins de très petite taille et/ou de nombreux défauts. En présence du silicium, nous remarquons la présence uniquement du pic de diffraction de ce dernier, donc le composé formé n'est pas cristallin, ou en quantité trop faible pour être détecté. Cette second hypothèse est assez vraisemblable, car on estime que la masse formée est faible, vu notamment le résultat d'ATG (voir plus loin Figure 5. 18).

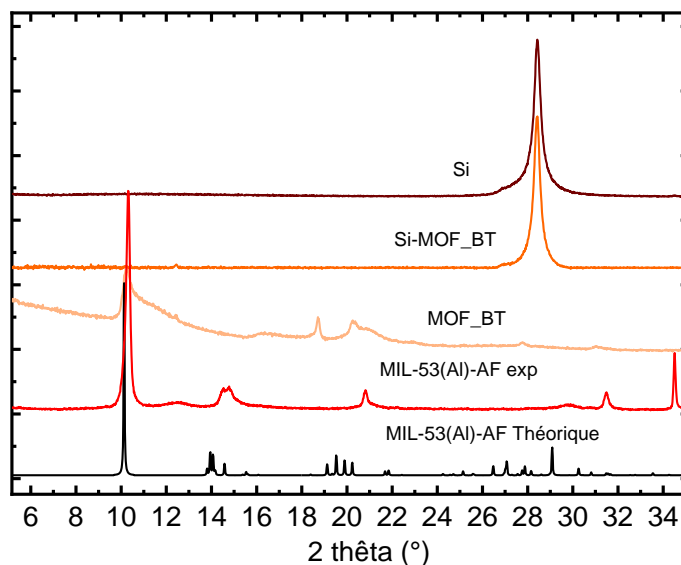


Figure 5. 15 : Diffractogrammes du MIL-53(Al)-AF théorique (en noir), MIL-53(Al)-AF expérimentale (en rouge) MOF_BT (en jaune), Si-MOF_BT (en orange) et Si (en marron)

4.2 Spectroscopie infrarouge

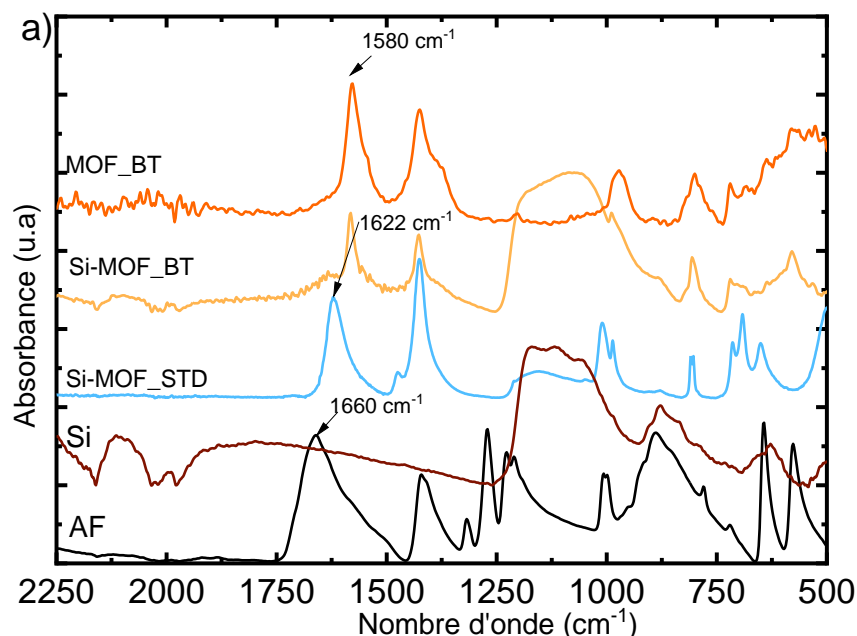
Les spectres IR du MOF_BT seul ou en présence du Si à basse température Si-MOF_BT (voir Figure 5. 16a), montrent la disparition de la bande des COOH vers 1660 cm⁻¹. Ceci témoigne de la déprotonation totale du ligand avec l'apparition d'une bande vers 1578 cm⁻¹, attribué à la vibration antisymétrique des carboxylates. Il y a une différence de 44 cm⁻¹ entre la position de cette bande pour

Chapitre 5 : Elaboration de revêtements MOFs sur les particules de silicium et étude de leurs performances électrochimiques

le MOF préparé à basse température et le MOF standard (1578 vs 1622 cm^{-1}). Celle-ci peut venir d'un taux d'hydratation différent (l'eau présentant une bande de vibration vers 1610 cm^{-1}), d'une complexation avec un autre cation que Al^{3+} (ici Na^+ issu de l'aluminate de sodium), ou encore d'un mode de complexation carboxylate- Al^{3+} différent. Pour tester ces hypothèses, nous avons mené deux études :

- la première, par mesure en IR en mode ATR du MOF à différents séchages. Le résultat est présenté sur la Figure 5. 16b. Les spectres infrarouges des deux échantillons, sont identiques, qu'il soit séché toute la nuit à 60°C à l'étuve (mesure à l'air) ou à 120°C toute la nuit, dans un four Buchi (mesure dans la boîte à gants). Nous concluons donc que cette bande à 1578 cm^{-1} , ne résulte pas d'un taux hydratation variable.
- la deuxième, par réaction de deux équivalents de NaOH et un équivalent d'acide fumarique, en vue de préparer le sel $\text{Na}_2(\text{fum})$. A l'issue de cette réaction aucun précipité s'est formé. Nous avons mis la solution dans une boîte de pétri et évaporé le solvant. Le précipité obtenu a été analysé par spectroscopie IR (mesure à l'air). Le spectre correspondant (spectre violet sur la Figure 5. 16b) présente une bande vers 1578 cm^{-1} , e qui suggère que le signal observé lors de la synthèse du MOF peut provenir d'une interaction fumarate- Na plutôt que fumarate- Al . Cependant, une analyse par EDX (voir Figure 5. 29 en annexe) du produit indiquant la présence d' Al et l'absence de Na dans l'échantillon permet d'infirmer cette hypothèse. Il semble donc que le déplacement observé soit le signe d'un mode de coordination fumarate- Al^{3+} différent dans le MOF cristallisé préparé à température ambiante et celui obtenu à basse température.

A noter qu'on observe également un signal vers 3700 cm^{-1} , caractéristique de groupements hydroxyles liés à des actions Al^{3+} , que nous pouvons voir sur le spectre orange MOF_BT sur la Figure 5. 16b



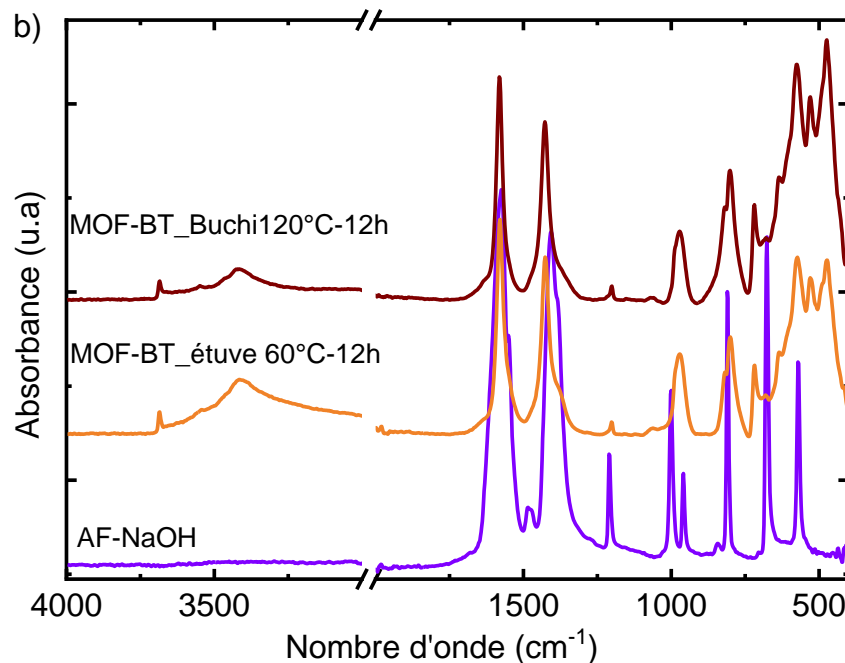


Figure 5. 16 : a) Spectres infrarouge de l'acide fumarique (noir), du Si (marron), Si-MOF_STD (cyan), Si-MOF_BT (jaune) et MOF_BT (orange) et b) Spectres infrarouge du MOF_BT différents séchages et AF-NaOH

4.3 Microscopie électronique à balayage

Les images MEB du MOF_BT et Si-MOF_BT sont présentées sur la Figure 5. 17. L'image MEB du MOF seul (Figure 5. 17a) montre que sa morphologie est très proche de celle du MOF préparé dans les conditions standards (Figure 5. 5). Pour le Si-MOF synthétisé à basse température (Figure 5. 17b), nous remarquons que le silicium apparaît être sous forme d'agglomérat de particules avec la présence d'un revêtement qui semble lier entre ces particules. Aucune particule de MOF isolé n'est visible, contrairement à la synthèse réalisée à température ambiante, ce qui suggère que cette méthode de synthèse permet d'obtenir des particules de Si recouvertes de MOFs de façon homogène.

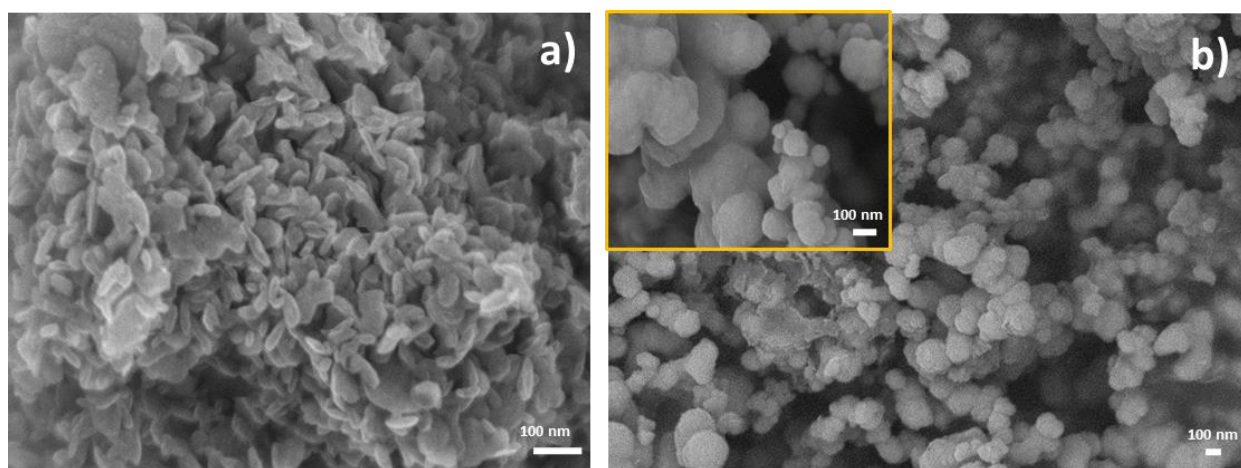


Figure 5. 17: Images MEB du a)MOF_BT seul et b)Si MOF_BT avec insert à fort grandissement

4.4 Analyse thermogravimétrique

Nous avons aussi réalisé une analyse thermogravimétrique de 25-1000 °C avec une vitesse de chauffe de 5°/min sous air. Le résultat est présenté dans la Figure 5. 18. On observe pour le MOF_BT une perte de 10% entre 25-250°C qui correspond au départ d'eau, une deuxième perte de 36% entre 250-480°C qui correspond à la décomposition du composé. En se reposant sur les résultats précédents 1) l'analyse EDX qui montre l'absence de Na dans l'échantillon (Figure 5. 29, en annexe), 2) la spectroscopie IR qui indique la présence de ligands complètement déprotonés et de fonctions OH inorganique, il est possible de proposer pour le composé préparé à basse température la formule générale $Al(OH)_n(fum)_m$. Il n'est cependant pas possible de déterminer les valeurs de n et m avec les données ATG. Nous pouvons seulement noter que la courbe ATG présente une masse résiduelle plus élevée que celle du MIL-53(Al)-AF (52 vs. 30%), ce qui suggère que cette phase est plus riche en composant inorganiques, donc que $m < 1$.

En ce qui concerne l'échantillon Si-MOF_BT (courbe en orange, la Figure 5. 18), celle-ci présente une très faible perte de masse, de l'ordre de 3%, avant l'oxydation du silicium vers 500°C, au lieu de 10% dans la synthèse précédente. Cette perte de masse n'a pas de température de bien définie à laquelle elle s'opère, néanmoins nous savons que cette perte provient de la décomposition du MOF, car nous n'avons pas d'autre composé organique dans le silicium de départ. Cela est notamment prouvé par la courbe ATG du silicium seul, qui ne présente aucune perte de masse. La quantité de MOF déposé est donc vraisemblablement plus faible à basse température qu'à température ambiante, comme recherché.

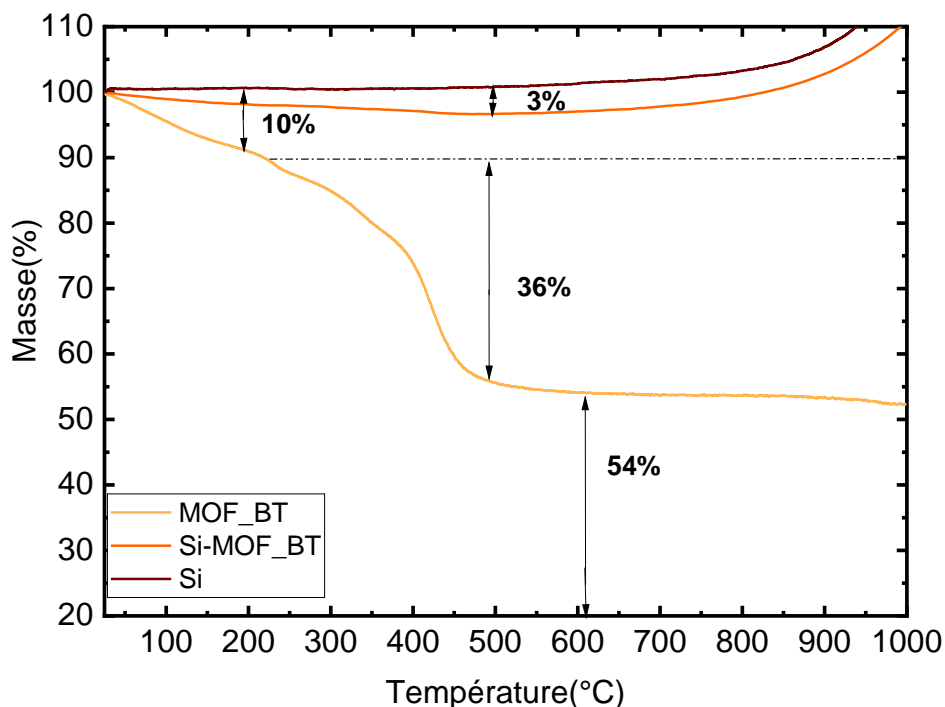


Figure 5. 18 : Spectre ATG du Si seul, Si-MOF_BT et MOF_BT

Au bilan, nous avons vu deux types de synthèse, celle du MOF seul, dans les conditions standards développées par notre collaboratrice (Clémence Sicard), et celle du MOF en présence des particules de silicium. En se rendant compte que le MOF formé dans ces conditions est à la fois sous la forme de

Chapitre 5 : Elaboration de revêtements MOFs sur les particules de silicium et étude de leurs performances électrochimiques

revêtement autour des particules de silicium (images TEM) et sous la forme d'agrégats (image MEB, Figure 5. 12), nous avons proposé de ralentir la cinétique de formation de ce MOF en présence des particules de silicium, par diminution de la température de synthèse. En parallèle nous avons préparé ce MOF à basse température seul, pour confirmer sa formation dans ces nouvelles conditions. A basse température, on n'aboutit pas à la formation du MIL-53(Al)-FA. Le composé formé est un fumarate d'aluminium, plus riche en aluminium que le MIL-53(Al)-FA, mal cristallisé, mais qui se dépose uniformément sur la surface des particules du Si. Cependant nous relevons une contradiction dans les résultats obtenus sur ce MOF synthétisé à basse température : la DRX semble indiquer que le MOF-BT a une structure semblable (même si mal cristallisé) au MOF-STD, les images MEB également semble montrer une morphologie similaire entre le MOF-STD et celui à basse température, alors que les spectres d'absorption IR sont différents, notamment les bandes des groupements carboxylates. En perspective une analyse en STEM-EDX est envisagée pour analyser ce MOF à la surface des particules de silicium de la même manière que le Si-MOF-STD.

5. Performances et comportements électrochimiques d'électrodes formulées avec le Si-MOF

5.1 Préparation des électrodes

Le liant utilisé pour toutes ces formulations est l'acide polyacrylique partiellement lithié (PAAH_{0.85}Li_{0.15}), cette formulation a été optimisée récemment dans le laboratoire¹⁶. Il est préparé d'abord par dissolution de l'acide polyacrylique (PAAH) dans l'eau pendant 5h. Ce PAAH a été séché pendant 3 h à 95 °C sous vide au préalable, (pour avoir la masse exacte, car il est très hygroscopique). Ensuite un volume de la solution LiOH à 0.6 mol/l a été ajoutée jusqu'à atteindre la stabilisation du pH à 4 selon la réaction acidobasique suivante : $\text{PAAH} + \text{LiOH} \rightarrow \text{PAAH}^- + \text{Li}^+ + \text{H}_2\text{O}$. Le pH de 4 de la solution PAAH⁻Li⁺, correspond à un degré de neutralisation x de 0,15 dans PAAH_{1-x}Li_x. Dans cette étude, nous présentons les résultats électrochimiques de trois formulations différentes (voir Tableau 5. 3). Vu que la référence 1 contient 80% massique de Si contre 70% pour l'électrode Si-MOF, nous estimons que cette référence peut introduire un biais dans la comparaison. Car une teneur plus élevée en Si entraînerait une expansion volumique plus importante de l'électrode, donc une tenue en cyclage plus faible. Par conséquent, nous avons préparé une autre formulation appelée référence 2 avec 70% Si et 10% graphite pour compenser. Une troisième référence, constituée d'un mélange physique de Si et de MOF, a également été étudiée (voir Annexe Figure 5. 33). Notre but c'est de comparer entre toutes ces formulations, différents critères de performance électrochimique : tension de polarisation, rétention de capacité au cours du cyclage, et efficacité coulombique (EC). De plus, nous avons étudié l'influence du type de MOF utilisé (Si/-MOF_STD et Si-MOF_BT).

Tableau 5. 3 : Composition des formulations d'électrodes

Formulation	Si (m%)	MOF (m%)	Graphite (m%)	Graphène (m%)	PAAH _{0.85} Li _{0.15} (m%)
Référence 1	80	-	-	10	10
Référence 2	70	-	10	10	10
Si/MOF-STD	70	10	-	10	10
Si/MOF-BT	77	3%	-	10	10

5.2 Résultats des mesures électrochimiques

Les courbes du potentiel en fonction de la capacité en charge et en décharge au premier cycle des trois premières formulations présentées dans le Tableau 5. 3 sont similaires (Figure 5. 19a). Nous n'observons pas de changement en termes de tension de polarisation, ou en termes de capacité irréversible associée à la dégradation de l'électrolyte avant la première lithiation, qui est marquée par le plateau vers 0,10 V. Cependant, les courbes de charge-décharge du deuxième cycle (Figure 5. 19b) montrent que l'électrode à base de Si/MOF_STD présente un seul plateau vers 0.45 V vs. Li⁺/Li, contrairement aux deux références qui possèdent un pseudo plateau et un plateau vers 0.25 et 0.45 V vs. Li⁺/Li respectivement. Ces derniers sont visibles sur les courbes de capacité incrémentales (Figure 5. 19d). Le pic large vers 0.25 V vs. Li⁺/Li est attribué à la délithiation du composé amorphe Li₂Si et le pic fin vers 0.45 V vs. Li⁺/Li est attribué à la délithiation de la phase cristalline Li₁₅Si₄.

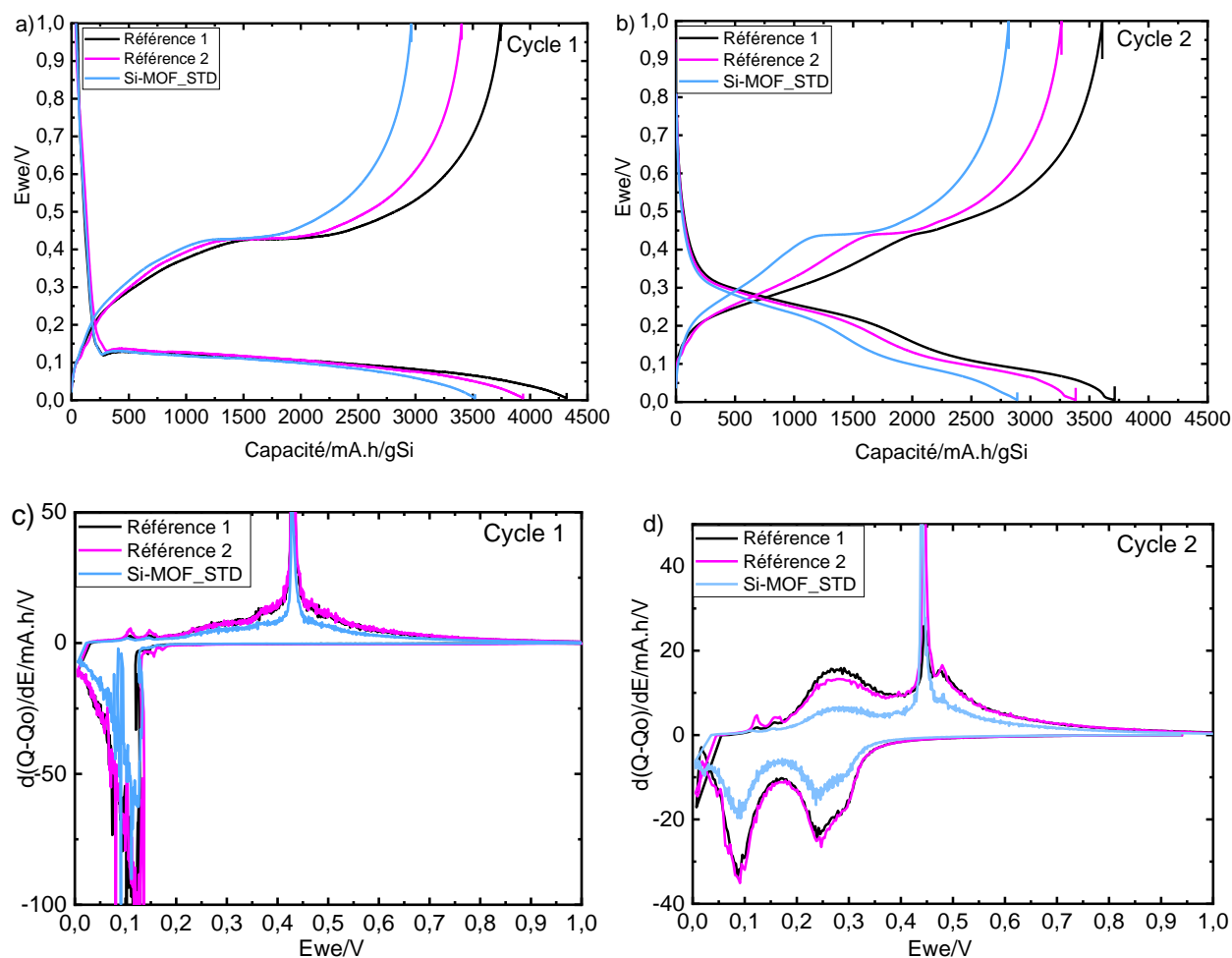


Figure 5. 19: Résultats des tests électrochimiques des formulations de référence 1, 2, Si/MOF_STD
a) b) Courbes de potentiel-capacité pour le cycle 1 et 2 et c) d) Capacités incrémentales-potential pour le cycle 1 et 2

La Figure 5. 20 montrent les courbes de la capacité spécifique et d'efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles. Nous remarquons que la formulation à base de Si/-MOF_STD a une capacité au premier cycle inférieure à celles des formulations de références (3500 mAh/g vs. 4000 mAh/g), qui

Chapitre 5 : Elaboration de revêtements MOFs sur les particules de silicium et étude de leurs performances électrochimiques

peut témoigner de la présence d'une partie de silicium non accessible. Pour savoir si cela est dû à la présence de MOF à la surface du silicium, nous avons comparé ces performances à celles d'électrodes à base d'un mélange physique de silicium et de MOF. Dans ces conditions il ne peut y avoir de silicium déposé à la surface du silicium et le MOF doit être distribué sous la forme d'agrégats comme dans le Si-MOF_STD. Les résultats sont présentés en annexe (Figure 5. 20). Ils montrent clairement que la présence du MOF simplement mélangé physiquement avec le silicium ne diminue pas la capacité spécifique au premier cycle (~ 4000 vs 3500 mAh/g pour Si-MOF_STD) et cela quelle que soit la teneur massique en MOF dans l'électrode (5-10 et 30%). Donc cette faible capacité spécifique au premier cycle du Si-MOF_STD, est peut-être dû au fait que le MOF a couvert la surface du silicium à une épaisseur assez élevée ~ 25 nm, déduite par les analyses STEM-EDX (Figure 5. 14), en plus du fait que ce MOF est isolant électriquement. Ces deux conditions peuvent donc entraver la diffusion des ions Li dans le Si. Les efficacités coulombiques au premier cycle des trois formulations sont très proches, de l'ordre de 86%. Nous remarquons au-delà de 20 cycles des efficacités coulombiques supérieures à 100% dans les trois électrodes. Ce phénomène traduit une charge (oxydation-délithiation) supérieure à une décharge (réduction-lithiation), qui semble être due à des réactions secondaires d'oxydation qu'on ne maîtrise pas. Ceci est aussi observé sur des électrodes d'autres collègues même en utilisant un autre silicium. Donc à l'heure actuelle nous ne connaissons pas l'origine de ce phénomène.

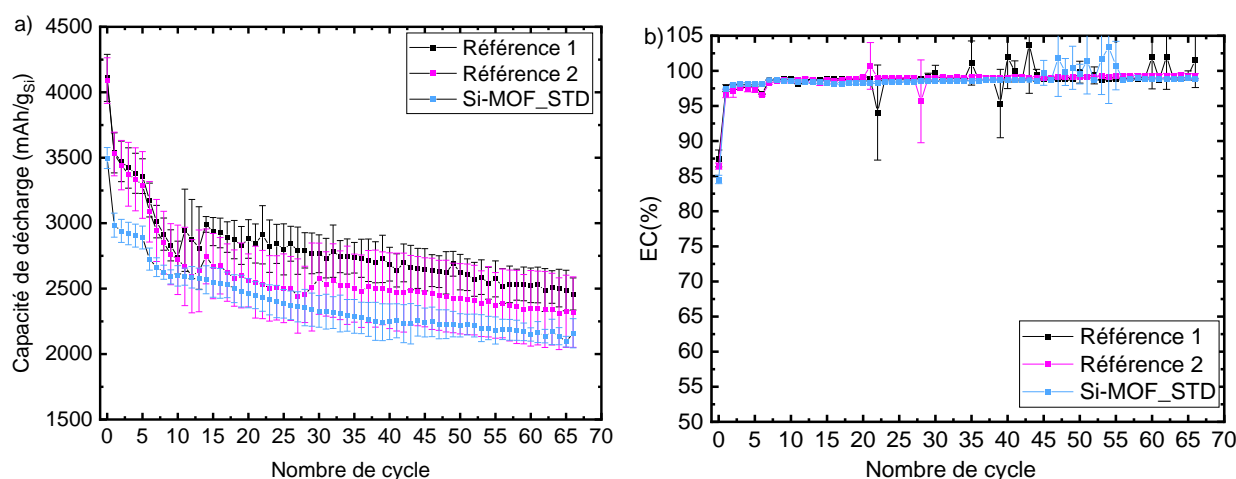


Figure 5. 20 : a) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles, b) évolution de l'efficacité coulombique (EC) en fonction du nombre de cycles, des formulations de référence 1, 2 et Si-MOF_STD

Sachant que la synthèse à basse température aboutit à la formation d'un MOF différent du MIL53-(Al-AF), et que ce dernier a tendance à se former uniquement autour des particules de silicium d'après les images MEB (Figure 5. 17), nous avons estimé intéressant de voir les performances électrochimiques des particules de silicium revêtues avec ce nouveau composé. La Figure 5. 21, présente les performances électrochimiques des deux types de MOF formé in situ, à température ambiante (courbe en cyan) et à basse température (courbe en orange). La courbe du potentiel en fonction de la capacité au premier cycle (Figure 5. 21a) des deux formulations présentent un plateau en lithiation et délithiation qui sont similaires, avec une tension de polarisation identique. Sur le deuxième cycle (Figure 5. 21b), la délithiation est similaire pour les deux formulations, en revanche la lithiation de Si-MOF_BT présente un pseudo plateau vers 0.25 V vs. Li⁺/Li qui est moins visible sur le Si-MOF_STD. Comme on peut aussi le constater sur les courbes de capacité incrémentale (Figure 5. 21d).

Chapitre 5 : Elaboration de revêtements MOFs sur les particules de silicium et étude de leurs performances électrochimiques

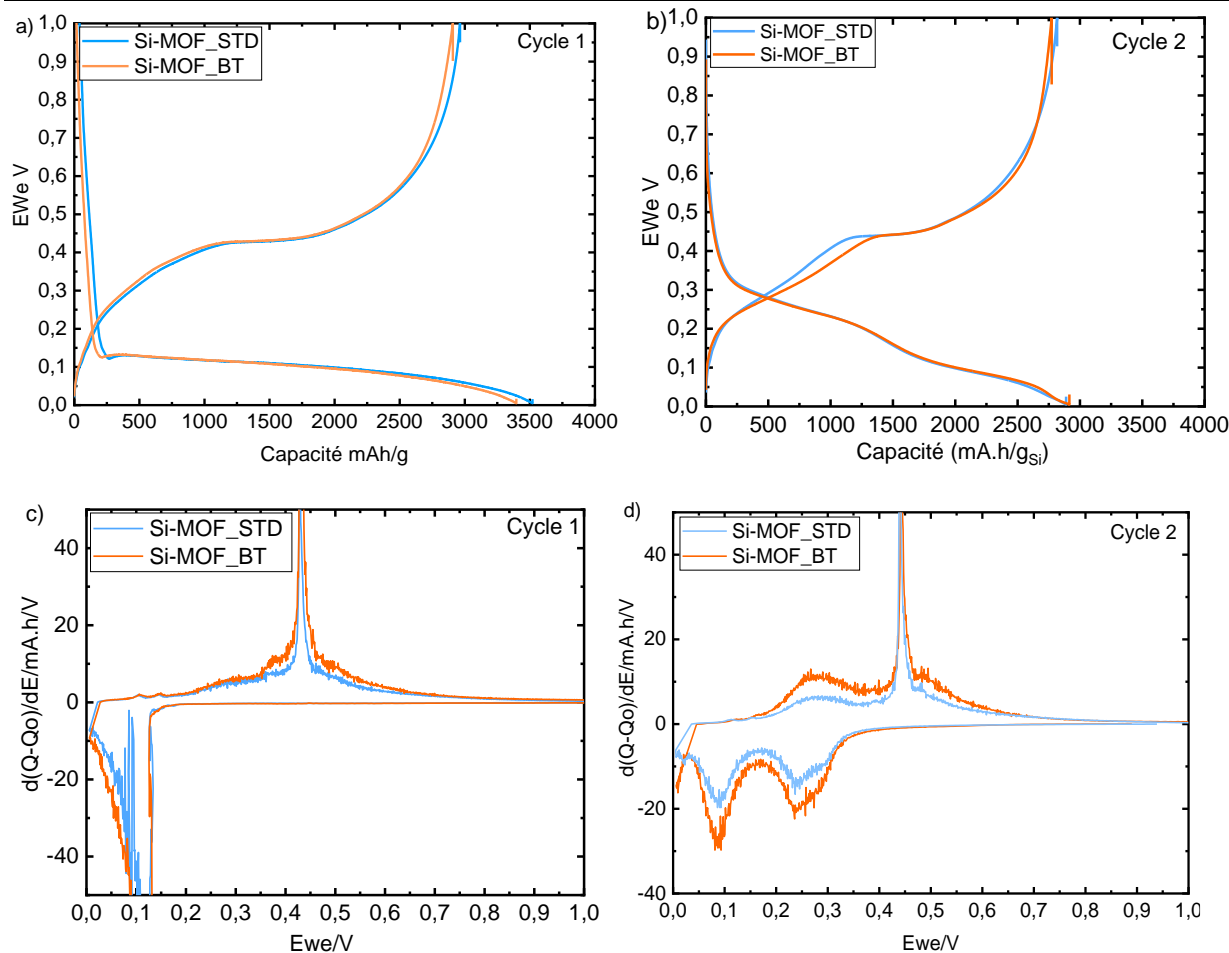


Figure 5. 21 : Résultats des tests électrochimiques des formulations à base du Si-MOF_STD et Si-MOF_BT a) b) Courbes de potentiel-capacité pour le cycle 1 et 2 et c), d) Capacités incrémentales-potentiel pour le cycle 1 et 2

Ces deux formulations qui contiennent le MOF, ont tendance à avoir une capacité au premier cycle inférieure à la formulation de référence : 3500 vs. 4000 mAh/g_{Si} (Figure 5. 22a). Comme expliqué dans le paragraphe précédent cela peut être le signe de l'isolation électronique (ou ionique) d'une fraction de la masse active en raison de dépôts trop épais. L'électrode qui contient le MOF synthétisé à basse température, montre une perte de capacité plus importante lors du changement de régime de cyclage de C/20 à C/10 au 7^{ème} cycle (Figure 5. 22a). Ceci peut témoigner de la fragilité de l'électrode, associable à une adhésion du liant diminuée à cause de la présence du MOF, ou de ses produits de dégradation, à la surface du silicium. Car en analysant les courbes de potentiel – capacité au cycle 6 (C/20) et cycle 7 (C/10) (Figure 5. 30 en annexe), on constate que la tension de polarisation des deux formulations sont très proches. Les courbes de rétention de capacité des deux formulations se rejoignent vers le 35^{ème} cycle (Figure 5. 22a). Les efficacités coulombiques au premier cycle de ces deux formulations sont identiques (85%). Toutefois, nous remarquons que l'EC au deuxième cycle du MOF à basse température tarde à se stabiliser (95%), contrairement à celle du MOF standard qui atteint 97% dès le deuxième cycle. Ceci est relié à la petite diminution de la capacité lors du changement de régime de C/40 à C/20 (du premier au deuxième cycle)

Chapitre 5 : Elaboration de revêtements MOFs sur les particules de silicium et étude de leurs performances électrochimiques

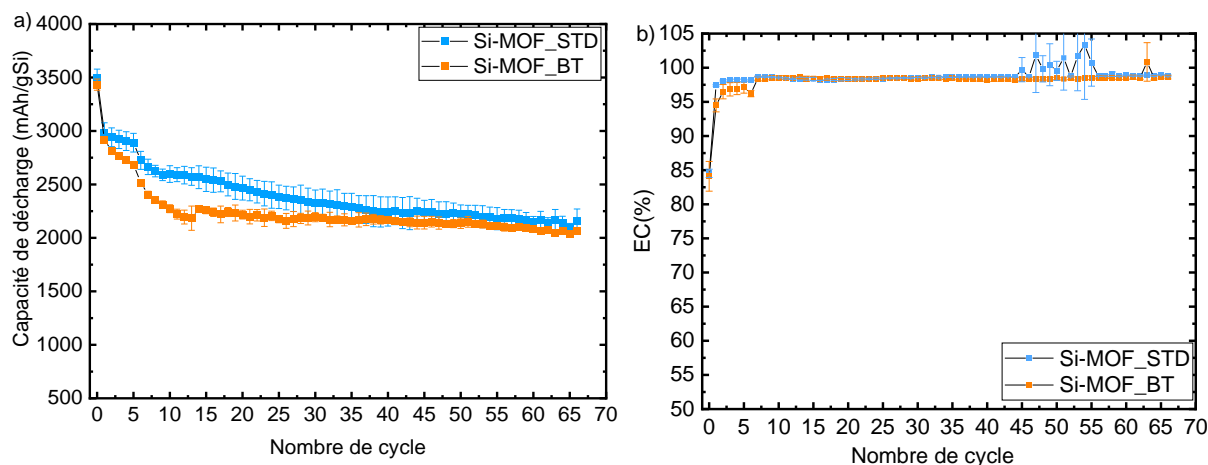


Figure 5. 22 : a) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles, b) évolution de l'efficacité coulombique (EC) en fonction du nombre de cycles, des formulations à base du Si-MOF_STD et Si-MOF_BT

Le Tableau 5. 4 reprend les différentes capacités et les EC au 1^{er}, au 30^{ème} cycle des sept formulations étudiées. A rappeler que la différence entre la référence 1 et 2 c'est la teneur en Si, qui est de 80%_m et 70%_m pour la référence 1 et 2 respectivement (voir détail de la composition dans En termes de rétention de capacité après 30 cycles, nous remarquons que la référence 1 a la plus grande capacité qui est de l'ordre de 2900 mAh/g_{Si}. Les efficacités coulombiques aux premiers cycles des formulations sont très proches, hormis celle à 30% de MOF mélangé physiquement ; cela pourrait être due à une délithiation très difficile des particules de silicium en présence d'agrégats isolants de MOF.

Tableau 5. 4 : Récapitulatif des performances électrochimiques des différentes formulations discutées

Formulation	1 ^{ere} Capacité décharge (mAh/g _{Si})	Capacité décharge 30 ^{ème} Cycle (mAh/g _{Si})	EC au 1 ^{er} Cycle (%)	EC au 30 ^{ème} Cycle (%)
Référence 1	4110±180	2923	86±1	99
Référence 2	4090±174	2512±336	86±0,4	99±0,2
Si-MOF_STD	3489±85	2355±139	85±0.6	99
Si-MOF_BT	3432±52	2182±48	84±2	98±0.2
Si+ 5%MOF	3840±125	2497±217	85±1	99±0,1
Si+ 10%MOF	3948±150	2432±164	85±1	101±5
Si+ 30%MOF	4197±64	2437±69	80±2	99±0,4

En résumé, l'objectif initial, qui était de réussir à couvrir des particules de silicium par un MOF a été atteint. Cependant, cela n'a pas contribué à améliorer la rétention de capacité électrochimique, mais plutôt de la diminuer. Ce résultat, évidemment décevant, nous a amené à tenter de caractériser plus finement l'évolution du MOF au cours du cycle électrochimique. C'est ce qui est présenté dans la suite de ce chapitre.

6. Evolution du MOF au contact de l'électrolyte et au cours du cyclage électrochimique

L'enjeu d'un revêtement MOF c'est qu'il se maintienne autour des particules de silicium sans s'altérer au cours du cyclage, suite à l'expansion volumique du silicium mais aussi au contact de l'électrolyte et aux différents potentiels de travail de l'électrode. A notre connaissance, cet aspect a pour le moment été très peu abordé dans la littérature. Nous nous sommes donc intéressés à suivre l'évolution du MOF par plusieurs techniques, notamment :

- La diffraction des rayons X sur poudre pour voir si une perte de cristallinité du MOF a eu lieu, dès la mise en contact avec l'électrolyte ou après cyclage.
- La spectroscopie IR afin de suivre l'évolution des liaisons chimiques, principalement les bandes des carboxylates complexés.
- La RMN de ^7Li et ^{19}F dans le but de déterminer d'éventuels produits de dégradation du MOF dans la SEI.
- La RMN de ^{27}Al dans le but de déterminer d'éventuels changements dans l'environnement de l'aluminium.
- L'analyse par microscopie électronique à transmissions assistée par EDX, pour évaluer l'évolution morphologique et de composition du MOF.

6.1 Diffraction des rayons X

Afin de connaître la stabilité du MIL53-(Al)-AF au contact de l'électrolyte utilisé dans les cyclages galvanostatiques, 15 mg de MOF ont été mis dans 1 ml d'électrolyte. Après 4 jours dans les différents électrolytes, LiPF_6 dans EC/DMC, LiTFSI dans EC/DMC ou le solvant seul (EC/DMC), les solutions étaient centrifugées et l'électrolyte était enlevé à l'aide d'une pipette. La poudre récupérée est ensuite remuée dans 2 ml de DMC, pour enlever les traces du sel d'électrolyte, puis centrifugée pour enlever le DMC. La poudre est séchée à température ambiante dans la BAG pendant une semaine. Les échantillons étaient mesurés à l'abri de l'air grâce à un porte échantillon étanche. Les résultats DRX sur poudre présentés sur la Figure 5. 23, montrent les diffractogrammes des différents échantillons. Le pic de Bragg caractéristique du MOF vers 10.5° est présent quel que soit l'électrolyte utilisé. Sur l'insert de la Figure 5. 23 est présentée ce pic caractéristique du MOF normalisé au pic le plus intense. On peut constater que ce pic est légèrement déplacé vers les bas angles après contact avec les différents électrolytes. Ceci pourrait tout simplement venir d'un décalage de hauteur d'échantillon lors de la mesure. En mesurant la largeur à mi-hauteur de ce pic, nous constatons qu'elle est similaire pour tous les échantillons. Ce qui indique un même degré de cristallinité. En revanche nous observons un pic fin supplémentaire vers 29° lors de l'utilisation du LP30 (1M LiPF_6 dans EC/DMC) qui n'apparaît pas dans les autres échantillons. Ceci est probablement dû à un produit (non identifié) dense vu la position du pic (per exemple sel inorganique). Finalement, ce MOF semble être stable au contact avec l'électrolyte utilisé pour le cyclage des électrodes au silicium.

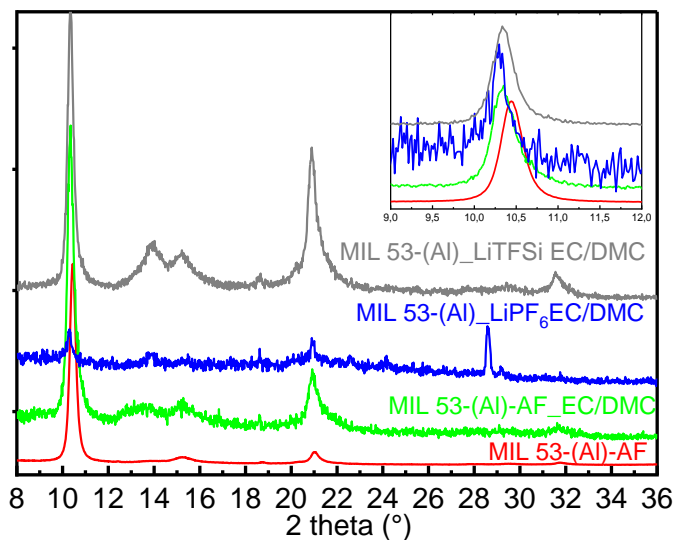


Figure 5. 23: Diffractogrammes du MIL-53(Al)-AF avant et après 4 jours dans différents l'électrolytes.

6.2 Spectroscopie infrarouge

Les échantillons présentés dans le paragraphe précédent ont aussi fait l'objet d'une analyse par spectroscopie infrarouge en mode ATR dans la boîte à gants. Les spectres obtenus sont présentés dans la Figure 5. 24. Le MOF mis en contact avec le solvant d'électrolyte seul (spectre en vert, Figure 5. 24), semble être identique à celui du MOF de départ (spectre rouge, Figure 5. 24), avec aussi la présence des bandes caractéristiques des carbonates du solvant (spectre orange, Figure 5. 24). Nous constatons également l'apparition d'une bande vers 1280 cm^{-1} dans les trois MOF exposés aux différents électrolytes, sans avoir pu attribuer ce signal.

En présence du sel de LiPF_6 dans l'électrolyte (spectre bleu, Figure 5. 24), le spectre IR du MOF présente des évolutions. En particulier, la bande situés 1616 cm^{-1} caractéristique des carboxylates complexés, présente un épaulement vers 1669 cm^{-1} qui suggère la présence d'autres contributions, par exemple des fonctions acides carboxyliques libres (signal vers 1660 cm^{-1}). Nous avons aussi constaté la disparition du pic fin vers 3700 cm^{-1} attribué à la vibration $\nu(\mu_2\text{-OH})$ des groupes Al-OH^{12} (insert, Figure 5. 27), uniquement en présence de LiPF_6 . Ceci suggère qu'il y a une réactivité du MOF avec le sel LiPF_6 . Cependant, cette bande est très sensible aux liaisons hydrogène, et sa disparition doit être confirmé sur des échantillons exempts de solvant et de sel.

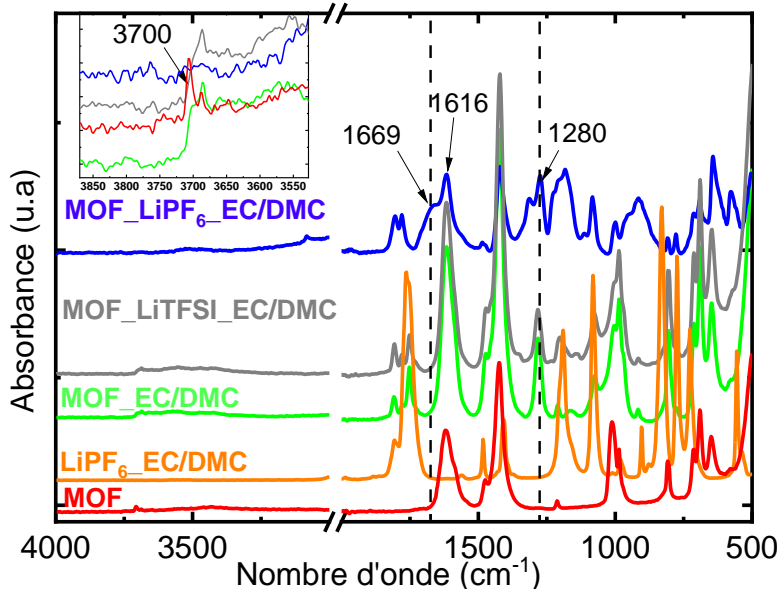


Figure 5. 24: Spectres IR-ATR du MOF avant et après exposition à l'EC/DMC, LiPF₆(EC/DMC), LiTFSI (EC/DMC) et EC/DMC

6.3 Spectroscopie RMN ⁹F et ⁷Li de la SEI

Des expériences de résonance magnétique nucléaire à angle magique (MAS NMR), à l'état solide au ⁷Li et au ¹⁹F ont été réalisées sur l'électrode de référence et celle à base de Si-MOF_STD. Ces expériences ont été réalisées à la fin du processus de délithiation du Si pour détecter uniquement les noyaux de Li impliqués dans la SEI. Sachant que tout le lithium est extrait du silicium, car nous obtenons la capacité attendue en charge. Ici les spectres n'ont pas été normalisés. Le but était de voir si les composés de dégradation de la formulation à base de Si-MOF_STD sont identiques à ceux du silicium nu, ou si des composés de dégradation du MOF, du type AlF_xO_y et AlF₃, sont formés.

Sur le spectre du ¹⁹F (Figure 5. 25a), on observe un déplacement isotopique vers -206 ppm qui est attribué au composé LiF¹⁷, avec deux bandes de rotation désignées par une étoile. L'échantillon Si-MOF_STD possède un pic additionnel vers -75 ppm qui est attribué aux produits de dégradation intermédiaires comme Li_xPO_yF_z issu de sel LiPF₆ qui peut être confiné dans les porosités. En revanche, nous n'observons pas de signature du composé AlF₃ attendue vers -175 et -160 ppm¹⁸. Concrètement, ce composé ou des composés similaires comme le AlF_xO_y, seraient issus d'une éventuelle réaction du MOF avec les ions du sel d'électrolyte LiPF₆ (PF₆⁻) ou avec du HF généré lors de la dégradation de ce sel. Sur le spectre du ⁷Li (Figure 5. 25b), Les composés diamagnétiques lithiés présentent en général une faible gamme de déplacements chimiques ne permettant malheureusement pas une détermination plus précise¹⁹. A l'issue de ces résultats nous avons conclu que qualitativement les produits de dégradation des électrodes à base du Si-MOF_STD sont similaires à ceux des électrodes de référence (Si seul) et sont majoritairement composé de LiF et de produits lithiés organiques, classiquement observés pour ce type d'électrode¹⁶.

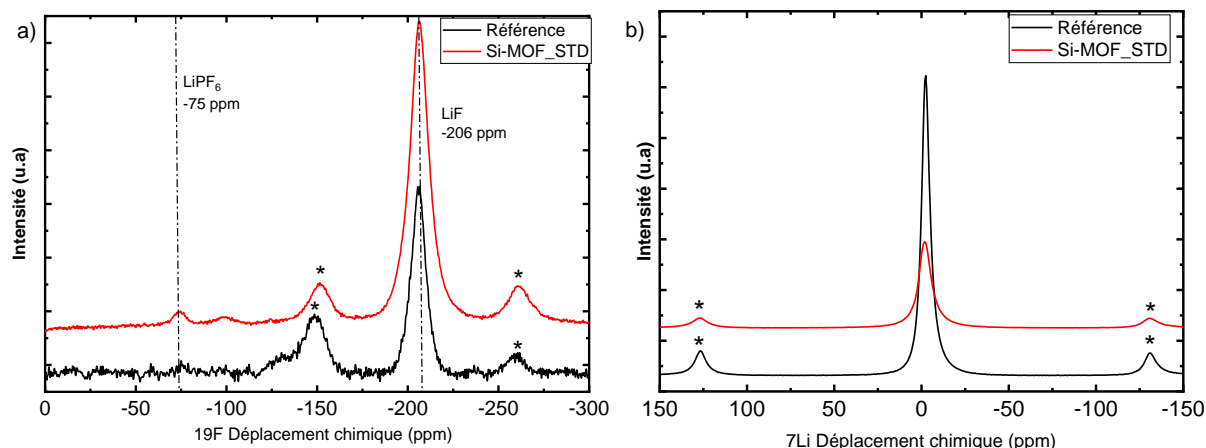


Figure 5. 25: Spectres RMN a) ^{19}F et b) ^7Li de l'électrode de référence et de celle à base de Si-MOF_STD

6.4 Spectroscopie RMN ^{27}Al

Comme discuté précédemment, la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire ^{27}Al est une bonne technique pour suivre l'environnement et la coordinance de l'aluminium. Notre objectif est de suivre l'évolution du MOF à partir de la coordinance de l'Al. Pour rappel, les spectres du MOF seul (rouge) et du Si-MOF_STD (cyan) sont présentés Figure 5. 26. Comme déjà discuté, les signaux sont identiques et caractéristiques d'ions aluminium(III) dans un environnement octaédrique. Ces spectres ont été comparés à ceux d'électrodes complètes à différents états :

- plongées séparément dans 600 μl d'électrolyte, pendant quatre jours dans la BAG, puis rincées, séchées et grattées du collecteur de courant et placées dans le rotor. Les résultats de cette mesure (spectre bleu, Figure 5. 26) montre que l'environnement des cations Al^{3+} a changé, vu le changement d'allure de la courbe en comparant à celle avant cyclage. Néanmoins, vu le déplacement chimique et la forme du signal, la coordinance de l'aluminium (coordinance AlO_6) ne semble pas avoir évolué. Cette variation peut être due à l'adsorption de l'électrolyte dans les pores du MOF, donc au voisinage des ions aluminium(III).

- lithiées. Après la première lithiation, les électrodes cyclées sont récupérées, rincées au DMC, laissées sécher dans la BAG à température ambiante pour être ensuite grattées du collecteur de courant et mises dans le rotor. Le signal obtenu est significativement différent de celui des électrodes avant cyclage (spectre violet, Figure 5. 26). Un signal vers 0 ppm, qui témoigne de la présence de l'aluminium en coordinance octaédrique est toujours détecté, mais l'évolution de la forme de raie suggère un environnement différent. On remarque aussi l'apparition d'une large bande entre 100 et 50 ppm. Cette bande est associée à des ions Al^{3+} en coordinance tétraédriques. Ceci peut être attribué à la présence des phases d'aluminium lithiées apparentées à Li_5AlO_4 ou encore LiAlO_2 qui ont des déplacements isotopiques vers 92.3 ppm²⁰ et 83 ppm²¹ respectivement.

- cyclées une fois. Après un cycle, les électrodes ont aussi été préparées comme décrit précédemment. Le spectre en vert (Figure 5. 26) montre que l'intensité relative de l'aluminium en coordinance tétraédrique a augmenté par rapport à celle de l'Al en site octaédrique. En plus, le pic a un déplacement

Chapitre 5 : Elaboration de revêtements MOFs sur les particules de silicium et étude de leurs performances électrochimiques

isotopique moins large que celui de l'échantillon après lithiation situé vers 75 ppm. Nous pouvons déduire que cette transformation du MOF n'est pas réversible après la délithiation, car le MOF n'a pas pu revenir à sa phase de départ après un cycle complet (réduction suivie d'oxydation).

A la suite de ces résultats, nous nous sommes interrogés sur l'influence de l'Al (précurseur métallique seul) sur les performances électrochimiques du silicium. Pour cela nous avons préparé une électrode à base de Si-NaAlO₂ (voir détail de préparation Figure 5. 31 dans l'annexe). Sur les résultats électrochimiques de cette formulation (Figure 5. 32), nous n'avons pas vu de signature caractéristique de l'aluminium, ni de modification de la réactivité électrochimique du Si. La réactivité électrochimique concomitante Al et Si a en effet déjà été décrite dans la littérature,^{22,23} et est associée à une lithiation à plus haut potentiel que celle du Si pur. Néanmoins, peu d'étude ont été menées sur les composés Si-Al à faible teneur en Al comme c'est le cas ici.

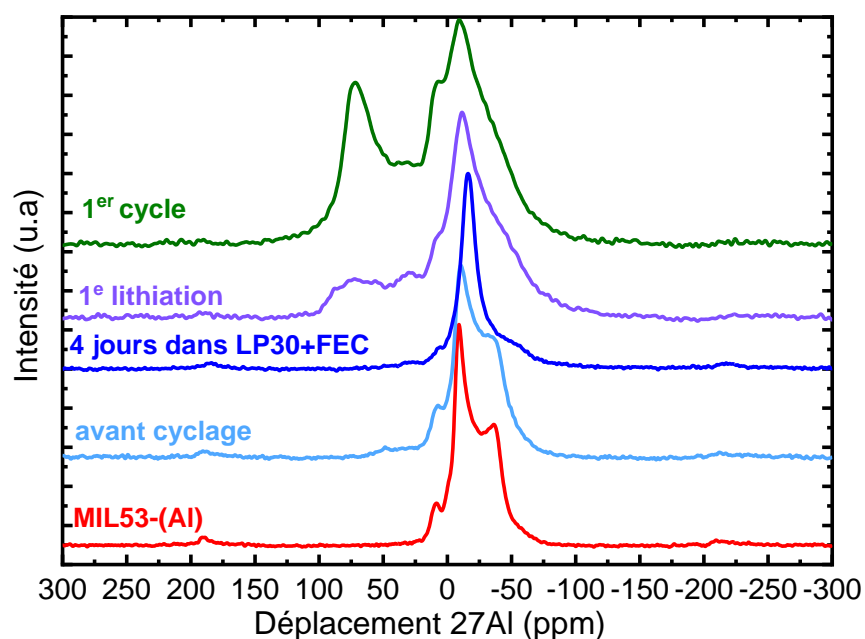


Figure 5. 26: Spectres RMN ²⁷Al des électrodes Si-MOF avant cyclage (cyan) après une lithiation (violet) après un cycle (vert) et du MOF seul (rouge)

6.5 Microscopie électronique à transmission

La Figure 5. 27 présente la même étude que celle présentée auparavant, sur l'électrode non cyclée (Figure 5. 14). Cette électrode a été rincée au DMC pour enlever le surplus d'électrolyte, puis séchée dans la boîte à gants pendant un jour à température ambiante. La préparation et le transfert de l'échantillon pour l'analyse a été réalisée à l'abri de l'air. Nous remarquons sur la Figure 5. 27a que l'aluminium est resté autour et entre les particules du silicium. Sur une autre région d'intérêt un balayage linéaire a été réalisé (Figure 5. 27c). Nous remarquons une distribution linéaire de l'Al qui varie entre 2 et 7% atomique et les ratios atomiques moyens de Al/O, Al/F et Al/C sont de l'ordre de 1/4, 1/4 et 1/8 respectivement. Il faut tout de même noter que la quantité du carbone et de l'oxygène sont surestimées car en plus de celui présent dans le MOF, il a d'autres contributions, notamment celle du carbone conducteur, du liant et celle de la SEI pour le carbone, et celles de la surface du Si, du liant de la SEI pour l'oxygène. Ce qu'on peut noter ici c'est que l'élément F corrèle bien avec Al, comme

Chapitre 5 : Elaboration de revêtements MOFs sur les particules de silicium et étude de leurs performances électrochimiques

nous pouvons aussi le voir sur d'autres régions d'intérêts (Figure 5. 36). Néanmoins, il est difficile de conclure sur une éventuelle formation de l'espèce AlF_xO_y vu les résultats RMN ^{19}F montrés précédemment (Figure 5. 25). Ce qu'on peut tout de même déduire de cette expérience que le produit de dégradation formé du MOF (identifié par RMN de ^{27}Al , Figure 5. 26), est resté préférentiellement accroché à la surface du Si, malgré son expansion volumique lors du cyclage.

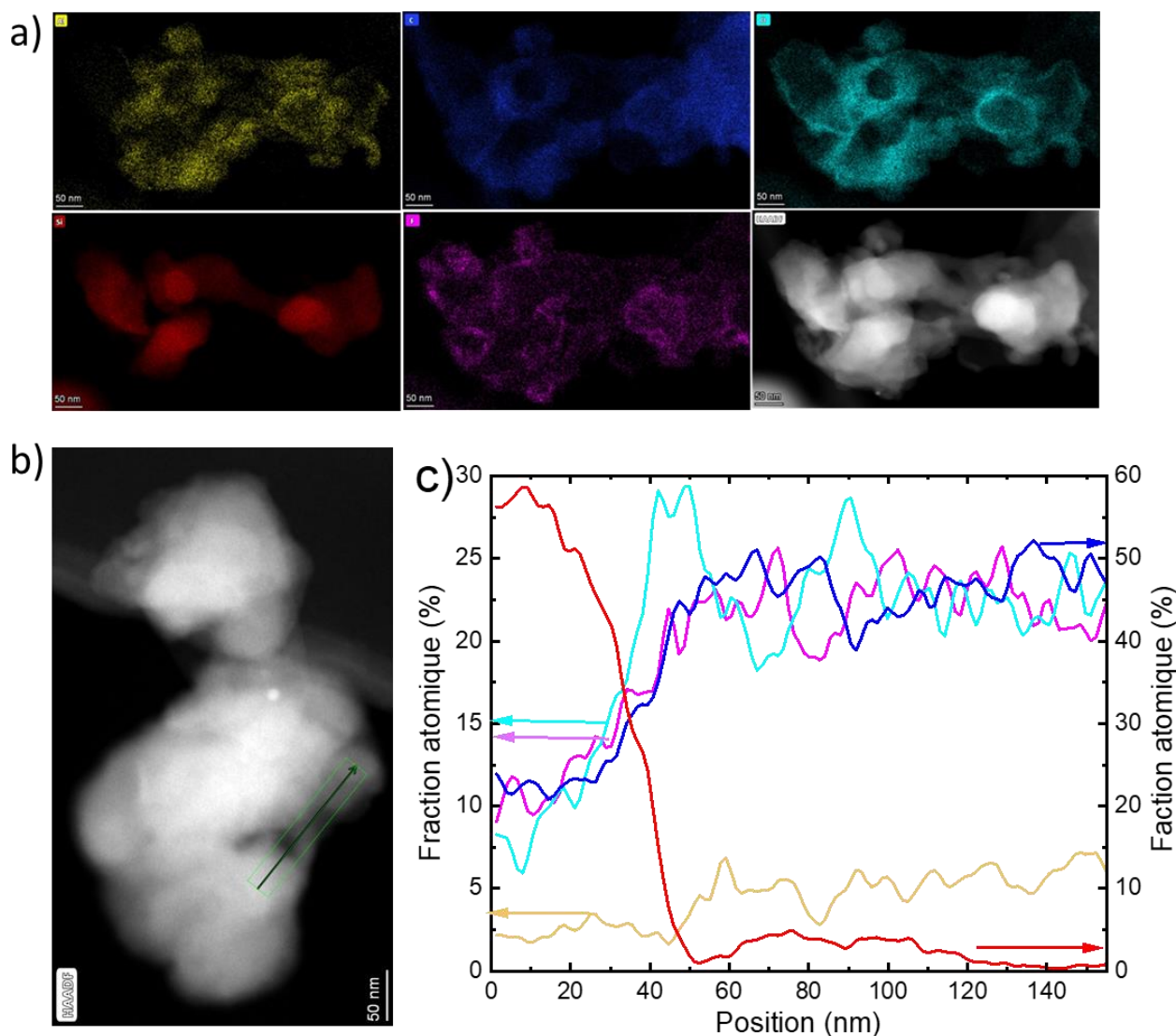


Figure 5. 27 : **a)** Image STEM-HAADF et cartographies élémentaires de comptage net correspondantes pour le silicium (rouge), l'oxygène (cyan) et l'aluminium (jaune) **b)** Image STEM-HAADF d'une autre région d'intérêt, où un balayage de lignes EDX a été extrait. La barre d'échelle est de 300 nm. **c)** Les pourcentages atomiques le long du balayage linéaire présentés en (c) sont donnés pour O (cyan), Al (jaune) et C (bleu) sur l'échelle de gauche et pour Si (rouge) sur l'échelle de droite.

7. Conclusion

Dans cette étude, nous avons effectué la synthèse d'un composite Si-MOF, à base d'un MOF formulé Al(OH)(fum), dans l'optique de réaliser un revêtement des particules de silicium. Dans un premier temps, nous avons utilisé les conditions standard de la synthèse du MOF en présence du Si (température ambiante, 48 h). Par une combinaison de techniques de caractérisation, nous avons montré que le MOF est bien formé autour des particules de silicium, avec une épaisseur de l'ordre de 25 nm. Néanmoins, nous observons aussi la formation d'agrégats isolés de MOFs. Afin de favoriser la formation du MOF seulement autour des particules de silicium, nous avons diminué la température de synthèse et le temps de réaction. Les images MEB de ce nouveau composé (Figure 5. 17), montrent la présence du MOF autour des particules de silicium uniquement. Par contre, bien qu'il s'agisse également d'un composé de coordination à base d'Al³⁺ et de fumarate, la nature du composé formé est différente, comme en atteste notamment la spectroscopie IR, l'analyse thermogravimétrique et la diffraction des RX.

Ces deux composites Si-MOF ont fait l'objet d'une étude de leurs performances électrochimiques au travers d'un cyclage galvanostatique. Les deux formulations présentent des capacités spécifiques et des efficacités coulombiques aux premiers cycles inférieures à celles de l'électrode de référence (Si nu). Cette moindre capacité est observée dès le premier cycle, où l'on constate une capacité de 3500 mAh/g_{Si} vs 4000 mAh/g_{Si} pour les silicium revêtu et nu respectivement. Pour mieux comprendre cette moindre capacité, nous avons réalisé des mélanges physiques entre le silicium (nu) et le MOF préalablement synthétisé (Figure 5. 33). Ces électrodes montrent une capacité au premier cycle de l'ordre de 4000 mAh/g_{Si}, ce qui veut dire que la faible capacité rencontrée dans les composites n'est pas due à la présence d'agrégats isolés de MOF mais à celle du revêtement, dont l'épaisseur importante (25 nm, et hétérogène) nuit au transport des charges.

Suite à ces résultats électrochimiques, qui montrent que la présence du MOF n'a pas amélioré les performances électrochimiques du silicium, nous avons investigué la stabilité du MOF, tout d'abord au contact de l'électrolyte, puis après cyclage, par différentes techniques (IR, DRX, TEM/EDX et RMN ²⁷Al). En présence de LiPF₆, le MOF subit une transformation partielle (observée après 4 jours), alors que celle-ci n'est pas observée dans le solvant seul (EC/DMC) ou en présence d'un autre sel (LiTFSI). Cela suggère que cette évolution est liée à la réactivité des ions PF₆⁻, probablement avec les groupes hydroxyles du MOF. Après un cycle, l'analyse RMN Al montre une transformation majeure du matériau, les ions aluminium(III) changeant d'environnement, passant d'une coordinance octaédrique à tétraédrique. Cette transformation est vraisemblablement associée à une dégradation complète du MOF (rupture des liaisons carboxylate-Al³⁺), et à la formation de phase parente de Li₅AlO₄ ou LiAlO₂. La cartographie EDX réalisée autour des particules de silicium montre cependant que les ions Al³⁺ restent localisées autour des particules de silicium, suggérant la formation d'un revêtement inorganique du Si par dégradation électrochimique du MOF.

Références

- (1) Wang, L.; Han, Y.; Feng, X.; Zhou, J.; Qi, P.; Wang, B. Metal–Organic Frameworks for Energy Storage: Batteries and Supercapacitors. *Coordination Chemistry Reviews* **2016**, *307*, 361–381. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2015.09.002>.
- (2) Devic, T.; Lestriez, B.; Roué, L. Silicon Electrodes for Li-Ion Batteries. Addressing the Challenges through Coordination Chemistry. *ACS Energy Lett.* **2019**, *4* (2), 550–557. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.8b02433>.
- (3) Han, Y.; Qi, P.; Feng, X.; Li, S.; Fu, X.; Li, H.; Chen, Y.; Zhou, J.; Li, X.; Wang, B. In Situ Growth of MOFs on the Surface of Si Nanoparticles for Highly Efficient Lithium Storage: Si@MOF Nanocomposites as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (4), 2178–2182. <https://doi.org/10.1021/am5081937>.
- (4) Han, Y.; Qi, P.; Zhou, J.; Feng, X.; Li, S.; Fu, X.; Zhao, J.; Yu, D.; Wang, B. Metal–Organic Frameworks (MOFs) as Sandwich Coating Cushion for Silicon Anode in Lithium Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, *7* (48), 26608–26613. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b08109>.
- (5) Nazir, A.; Le, H. T. T.; Kasbe, A.; Park, C.-J. Si Nanoparticles Confined within a Conductive 2D Porous Cu-Based Metal–Organic Framework (Cu₃(HITP)₂) as Potential Anodes for High-Capacity Li-Ion Batteries. *Chemical Engineering Journal* **2021**, *405*, 126963. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2020.126963>.
- (6) Malik, R.; Loveridge, Melanie. J.; Williams, L. J.; Huang, Q.; West, G.; Shearing, P. R.; Bhagat, R.; Walton, R. I. Porous Metal–Organic Frameworks for Enhanced Performance Silicon Anodes in Lithium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2019**, *31* (11), 4156–4165. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b00933>.
- (7) Gaab, M.; Trukhan, N.; Maurer, S.; Gummaraju, R.; Müller, U. The Progression of Al-Based Metal–Organic Frameworks – From Academic Research to Industrial Production and Applications. *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *157*, 131–136. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2011.08.016>.
- (8) Alvarez, E.; Guillou, N.; Martineau, C.; Bueken, B.; Van de Voorde, B.; Le Guillouzer, C.; Fabry, P.; Nouar, F.; Taulelle, F.; de Vos, D.; Chang, J.-S.; Cho, K. H.; Ramsahye, N.; Devic, T.; Daturi, M.; Maurin, G.; Serre, C. The Structure of the Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework A520. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54* (12), 3664–3668. <https://doi.org/10.1002/anie.201410459>.
- (9) Gkaniatsou, E. Elaboration of Novel Enzymatic Immobilization Matrices, Based on Metal–Organic Frameworks for the Catalytic Degradation of Environmental Pollutants. These de doctorat, Université Paris-Saclay (ComUE), 2019.
- (10) Yot, P. G.; Vanduyfhuys, L.; Alvarez, E.; Rodriguez, J.; Itié, J.-P.; Fabry, P.; Guillou, N.; Devic, T.; Beurroies, I.; Llewellyn, P. L.; Speybroeck, V. V.; Serre, C.; Maurin, G. Mechanical Energy Storage Performance of an Aluminum Fumarate Metal–Organic Framework. *Chem. Sci.* **2015**, *7* (1), 446–450. <https://doi.org/10.1039/C5SC02794B>.
- (11) Férey, G.; Serre, C. Large Breathing Effects in Three-Dimensional Porous Hybrid Matter: Facts, Analyses, Rules and Consequences. *Chemical Society Reviews* **2009**, *38* (5), 1380–1399. <https://doi.org/10.1039/B804302G>.
- (12) Volkringer, C.; Loiseau, T.; Guillou, N.; Férey, G.; Elkaïm, E.; Vimont, A. XRD and IR Structural Investigations of a Particular Breathing Effect in the MOF-Type Gallium Terephthalate MIL-53(Ga). *Dalton Trans.* **2009**, No. 12, 2241. <https://doi.org/10.1039/b817563b>.
- (13) Haouas, M.; Taulelle, F.; Martineau, C. Recent Advances in Application of ²⁷Al NMR Spectroscopy to Materials Science. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy* **2016**, *94–95*, 11–36. <https://doi.org/10.1016/j.pnmrs.2016.01.003>.

Chapitre 5 : Elaboration de revêtements MOFs sur les particules de silicium et étude de leurs performances électrochimiques

- (14) Hatchard, T. D.; Bissonnette, P.; Obrovac, M. N. Phenolic Resin as an Inexpensive High Performance Binder for Li-Ion Battery Alloy Negative Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* **2016**, *163* (9), A2035. <https://doi.org/10.1149/2.1121609jes>.
- (15) Wang, Y.; Qu, Q.; Liu, G.; Battaglia, V. S.; Zheng, H. Aluminum Fumarate-Based Metal Organic Frameworks with Tremella-like Structure as Ultrafast and Stable Anode for Lithium-Ion Batteries. *Nano Energy* **2017**, *39*, 200–210. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.06.007>.
- (16) Xiong, J.; Dupré, N.; Mazouzi, D.; Guyomard, D.; Roué, L.; Lestriez, B. Influence of the Polyacrylic Acid Binder Neutralization Degree on the Initial Electrochemical Behavior of a Silicon/Graphite Electrode. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2021**, *13* (24), 28304–28323. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c06683>.
- (17) Dupré, N.; Moreau, P.; De Vito, E.; Quazuguel, L.; Boniface, M.; Bordes, A.; Rudisch, C.; Bayle-Guillemaud, P.; Guyomard, D. Multiprobe Study of the Solid Electrolyte Interphase on Silicon-Based Electrodes in Full-Cell Configuration. *Chem. Mater.* **2016**, *28* (8), 2557–2572. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b04461>.
- (18) Camus-Génot, V.; Guet, A.; Lhoste, J.; Fayon, F.; Body, M.; Kodjikian, S.; Moury, R.; Leblanc, M.; Bobet, J. L.; Legein, C.; Maisonneuve, V. Controlled Morphology Synthesis of Nanostructured β -AlF_{3-x}(OH)_x with Tunable Specific Surface Area. *Crystal Growth & Design* **2021**, *21* (10), 5914–5927. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.1c00808>.
- (19) Cuisinier, M.; Martin, J.-F.; Moreau, P.; Epicier, T.; Kanno, R.; Guyomard, D.; Dupré, N. Quantitative MAS NMR Characterization of the LiMn_{1/2}Ni_{1/2}O₂ Electrode/Electrolyte Interphase. *Solid State Nuclear Magnetic Resonance* **2012**, *42*, 51–61. <https://doi.org/10.1016/j.ssnmr.2011.09.001>.
- (20) Hubaud, A. A.; Schroeder, D. J.; Key, B.; Ingram, B. J.; Dogan, F.; Vaughey, J. T. Low Temperature Stabilization of Cubic (Li_{7-x}Al_x/3)La₃Zr₂O₁₂: Role of Aluminum during Formation. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1* (31), 8813–8818. <https://doi.org/10.1039/C3TA11338H>.
- (21) Okada, K.; Machida, N.; Naito, M.; Shigematsu, T.; Ito, S.; Fujiki, S.; Nakano, M.; Aihara, Y. Preparation and Electrochemical Properties of LiAlO₂-Coated Li(Ni_{1/3}Mn_{1/3}Co_{1/3})O₂ for All-Solid-State Batteries. *Solid State Ionics* **2014**, *255*, 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2013.12.019>.
- (22) 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>.
- (23) Tahmasebi, M. H.; Kramer, D.; Geßwein, H.; Zheng, T.; Leung, K.-C.; Lo, B. T. W.; Mönig, R.; Boles, S. T. *In Situ* Formation of Aluminum–Silicon–Lithium Active Materials in Aluminum Matrices for Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* **2020**, *8* (9), 4877–4888. <https://doi.org/10.1039/C9TA13745A>.

Conclusion générale et perspectives

Les principales conclusions de ce travail seront résumées dans cette partie, suivies de quelques recommandations et perspectives. Dans le cadre de ce travail de thèse, nous avons essayé d'apporter une amélioration des performances électrochimiques des électrodes au silicium dans les batteries Li-ion, en tentant dans un premier temps de tirer parti de la chimie de coordination. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à l'optimisation du liant de l'électrode. En effet celui-ci joue un rôle important dans le maintien des contacts entre les différents composants de l'électrode : collecteur de courant, matière active, carbone conducteur. Notre attention s'est portée particulièrement sur les composés de coordination qui peuvent apporter une amélioration des propriétés mécaniques des électrodes au silicium grâce aux liaisons de coordination. Après une étude approfondie de l'état de l'art sur le sujet, nous avons constaté que les ligands étudiés sont principalement des polymères porteurs de fonctions acides carboxyliques. Nous avons donc décidé d'exploiter une autre fonction complexante, de type phénolique portée par des polyphénols naturels de bas poids moléculaires comme l'acide tannique (AT). Ce choix a été dans le but de vérifier si l'approche des composés de coordination comme liant est généralisable à d'autres fonctions, mais aussi parce que la liaison ligand-cation formée est robuste, notamment avec les cations tétravalents comme le titane ou le zirconium. Les expériences réalisées montrent que l'ajout du titane dans les formulations de silicium peut améliorer la stabilité de l'encre, par rapport à celle ne contenant que de l'acide tannique et la tenue mécanique de l'électrode, déduite des tests de rayure. En contrepartie, les performances électrochimiques des électrodes en présence de ce cation sont inférieures à celles avec l'acide tannique seul (référence). Nous avons corrélé cela au caractère isolant du produit de coordination, qui peut donc rendre le transport des charges plus délicat, ou du fait que la complexation des fonctions phénolates de l'acide tannique inhibe sa réactivité (discutée plus bas) et sa réaction à la surface du silicium. Le plus surprenant qui ressort de cette étude c'est la possibilité qu'une électrode au silicium puisse cycliser avec un liant constitué uniquement d'une « petite » molécule, avec une rétention de capacité similaire à un liant polymérique comme la CMC ou le PAA.

Ce résultat remarquable apparaît remettre en cause l'état de l'art sur les liants des électrodes au silicium, car plusieurs études^{1,2} montrent que la diminution de la masse molaire du liant polymérique, telle que la CMC, diminue la cyclabilité. Dans la seconde partie, nous avons essayé d'apporter des explications sur le mécanisme de fonctionnement de cette molécule au sein de l'électrode au silicium. Nous avons identifié que l'acide tannique joue plusieurs rôles. Il assure un rôle de liant, grâce notamment à la formation de liaison hydrogène à la surface de silicium dans l'électrode de départ. Nous avons également observé une amélioration de la cohésion de l'électrode après cyclage. Plus étonnant encore, il est possible de cycliser des électrodes ne contenant pas d'additif conducteur carboné. Cela suggère que la présence d'acide tannique améliore les propriétés de transport électronique au sein de l'électrodes. Ces deux phénomènes semblent difficiles à expliquer si l'acide tannique garde sa structure moléculaire, non conjuguée, de départ. Nous supposons donc qu'il subit une conversion irréversible lors de sa réduction in situ, pour former un produit présentant les propriétés mécaniques, et de transport électronique, suffisantes pour assurer ces deux fonctions dans l'électrode après la première lithiation.

A la suite de ces résultats nous avons étudié l'activité électrochimique de l'acide tannique à bas potentiel, à l'état solide et en solution, dans le but d'identifier les couples redox éventuellement mis en jeu. Ces études n'ont pas permis d'identifier des réactions de réduction caractéristiques, hormis celle des protons acides. Donc, nous avons suggéré que la réaction de transformation de l'acide tannique nécessiterait la présence du silicium ou silicium lithié. L'étape qui suit ce résultat, était de s'intéresser à la caractérisation d'électrodes complètes à différents états de réduction par différentes techniques (FTIR, RAMAN et RMN MAS ¹³C), dans le but de déterminer la nature chimique des espèces issues de la transformation de l'acide

tannique. Nous avons pu montrer que cette transformation, irréversible, est associée à une modification des liaisons CC et CO, et probablement à l'apparition d'espèces radicalaires. Il n'a cependant pas été possible de proposer un modèle chimique de ces composés, du fait de la qualité intrinsèquement limitée des données spectroscopiques (qui découle en particulier du fait que ce que nous cherchons à observer n'est qu'un composant minoritaire de l'électrode composite), et de la complexité de l'espèce moléculaire choisie (l'acide tannique a un poids moléculaire élevé, en plus d'être en réalité un mélange de plusieurs molécules).

Ces dernières observations nous ont, donc guidé pour les futurs travaux qui suivront cette thèse, qui est d'envisager d'extrapoler cette étude à des molécules phénoliques plus simples et mieux définies, comme le pyrogallol (Pyr) et l'acide gallique (AG), qui sont les unités de base de l'acide tannique (voir Figure 2). Cela permettra à la fois de confirmer que l'approche « petite molécule » est extrapolable, et d'avoir des produits plus simples à caractériser spectroscopiquement, ce qui devrait à terme nous permettre d'acquérir une meilleure compréhension du mécanisme de transformation de l'acide tannique. Les résultats préliminaires du cyclage galvanostatique d'électrodes à base de pyrogallol de teneur massique Si/C/liant = 75/10/15 sont présentés dans la Figure 2. Remarquablement, ces électrodes présentent une capacité très proche de celle des électrodes à base d'acide tannique (2500 mAh/g après 30 cycles). Comme dans le cas de l'acide tannique, il semble également possible de s'affranchir d'additif conducteur carboné. Il s'agira par la suite de s'assurer de la reproductibilité de ces expériences (cf. courbe verte, Figure 2), et d'analyser ces électrodes par spectroscopie IR, RAMAN, RMN MAS ¹³C, comme ce qui a été réalisé sur l'acide tannique pour déterminer plus précisément la nature des produits formés. Des expériences préliminaires similaires ont été menées avec l'acide gallique ; dans ce cas la rétention de capacité est médiocre dès le 2^{ème} cycle, ce qui témoigne d'une tenue mécanique très médiocre des électrodes. Cette différence inattendue entre pyrogallol et acide gallique nécessite donc plus d'étude pour comprendre le phénomène qui régit la bonne ou la mauvaise cyclabilité des électrodes au silicium.

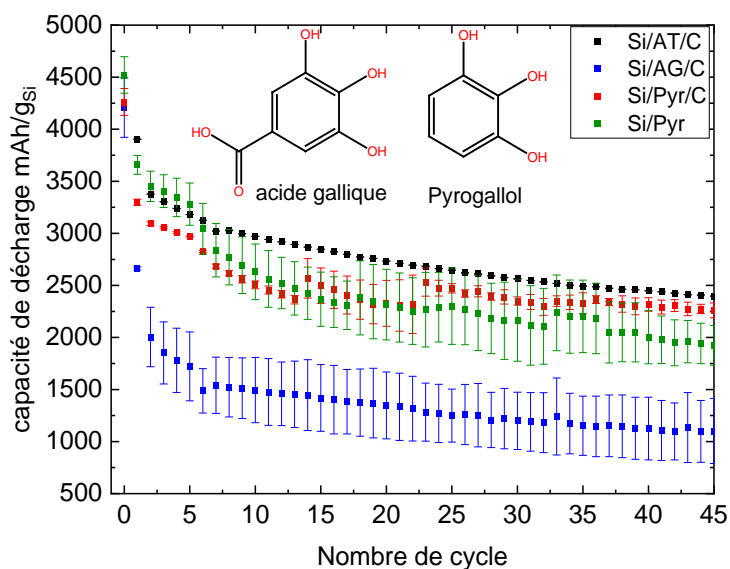


Figure 2: Rétention de capacité d'autres molécules phénoliques : acide gallique (en bleu), pyrogallol (en rouge) en présence du carbone conducteur et Pyrogallol sans carbone (en vert).

L'autre stratégie explorée durant cette thèse pour d'améliorer la tenue en cyclage a reposé sur l'élaboration d'un revêtement de coordination à la surface des nanoparticules de silicium. Nous avons sélectionné un

MOF, dont la nature poreuse pourrait améliorer l'adsorption de l'électrolyte et faciliter la diffusion des ions Li^+ . De plus, sa flexibilité structurale pourrait amortir l'expansion volumique du silicium. Nous avons sélectionné un MOF, MIL-53(Al)-AF, dont la synthèse est compatible avec les conditions de formulation standard de nos électrodes. Un premier composite de Si-MOF(Standard) a été préparé. Le MOF forme un revêtement d'une épaisseur de l'ordre de 25 nm autour des particules de silicium (STEM-EDX), mais nous observons conjointement la présence d'agrégats isolés de MOF. En jouant sur les conditions expérimentales (température, durée), nous avons modulé la vitesse de croissance du composé de coordination, et favorisé son développement uniquement à la surface des particules de silicium. Cependant, le polymère de coordination est constitué de cation Al(III) et de fumarate, mais de nature différente de celle du MOF MIL-53(Al)-AF. Néanmoins ces deux siliciums modifiés présentent des performances électrochimiques moins bonnes que celles du silicium de départ. Cela nous a amené à tenter de caractériser plus finement l'évolution du MOF au cours du cyclage, par plusieurs techniques, notamment, par STEM-EDX et la RMN MAS ^{27}Al . Après un cycle, l'analyse RMN ^{27}Al montre une transformation majeure du matériau, les ions aluminium(III) changeant d'environnement, passant d'une coordinance octaédrique à tétraédrique. Cette transformation est vraisemblablement associée à une dégradation complète du MOF. En revanche, la cartographie EDX réalisée autour des particules de silicium montre que les ions Al^{3+} restent localisées autour des particules de silicium, suggérant la formation d'un revêtement inorganique du Si par dégradation électrochimique du MOF. Une voie d'amélioration de la stabilité de ces revêtements au cours de cyclage, serait par exemple l'optimisation de l'électrolyte organique utilisé, qui peut être une des causes de la dégradation du MOF.

Référence

- (1) Bridel, J.-S.; Azaïs, T.; Morcrette, M.; Tarascon, J.-M.; Larcher, D. Key Parameters Governing the Reversibility of Si/Carbon/CMC Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2010**, *22* (3), 1229–1241. <https://doi.org/10.1021/cm902688w>.
- (2) Chartrel, T.; Ndour, M.; Bonnet, V.; Cavalaglio, S.; Aymard, L.; Dolhem, F.; Monconduit, L.; Bonnet, J.-P. Revisiting and Improving the Preparation of Silicon-Based Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Ball Milling Impact on Poly(Acrylic Acid) Polymer Binders. *Mater. Chem. Front.* **2019**, *3* (5), 881–891. <https://doi.org/10.1039/C8QM00660A>.

Annexes

Annexes chapitre 3

Caractérisation de l'intermédiaire de synthèse formé lors de la réaction de AT et $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$

Lors de l'ajout de l'isopropoxyde de Titane dans une solution aqueuse d'acide tannique, nous observons une formation d'un film blanc (Figure 3. 34), qui évolue ensuite au cours du temps. De quoi s'agit-il ? Pour répondre à cette question nous avons isolé ce film juste après sa formation et il a été analysé par FTIR. Nous pouvons constater que le film formé n'est pas une recristallisation de l'acide tannique, car il n'y a pas de bandes caractéristiques de celui-ci comme par exemple, les vibrations C=O à 1700 cm^{-1} et C-phénoliques entre $1500\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$, C-O-C à 1300 cm^{-1} (voir la Figure 3. 34 b). En revanche, le spectre IR de ce composé est superposable à celui de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ (spectre rouge, Figure 3. 34). Les résultats EDX de ce film montrent que le composé contient principalement de l'oxygène et de titane. Il s'agit donc sans doute d'un alcoolate de Ti partiellement hydrolysé.

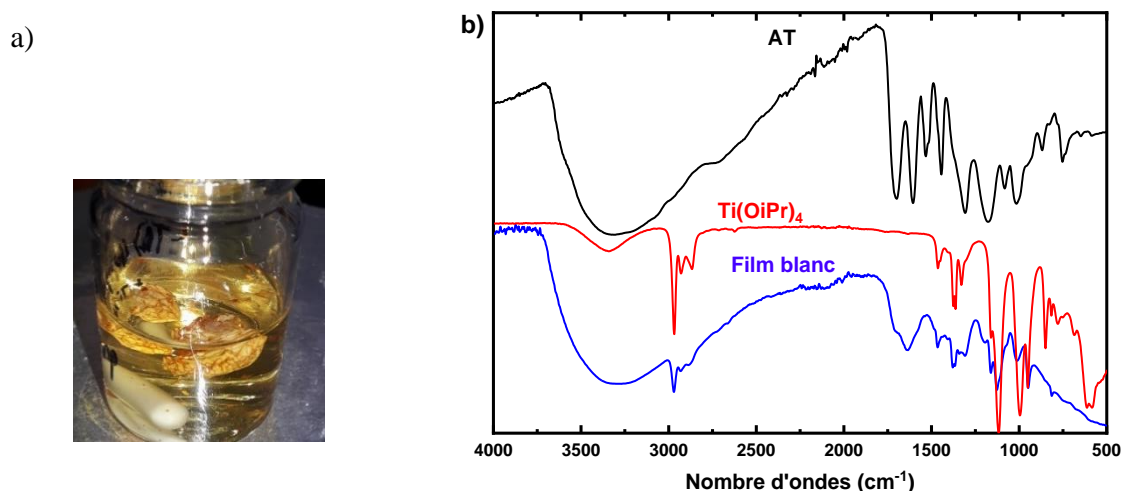


Figure 3. 34: a) Photo du film formé lors de l'ajout de $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$ à la solution d'acide tannique b) Résultats infra-rouge en mode ATR du film formé, de l'acide tannique et $\text{Ti}(\text{OiPr})_4$

Synthèse et caractérisation du complexe moléculaire $\text{Ti}(\text{C}_6\text{H}_4\text{O}_2)_3 \text{Mg} (\text{H}_2\text{O})_6$

Le point de départ de cette synthèse a été la publication de Assi et al.¹⁴ qui présente à la fois une synthèse hydrothermale (à 120°C pendant 72h) et une synthèse à reflux d'un complexe de coordination à base de pyrocatechol et de Ti. Celui-ci a été obtenu par réaction d'un excès de pyrocatechol (6 équivalents) avec l'acetylacetonate de Ti (1 équivalent) et une base forme $\text{Mg}(\text{OH})_2$, 2 équivalents). En détail, 3,3 g (30 mmol) pyrocatechol a été introduit dans 10 ml d'eau et agité à température ambiante. 1,3 g (5 mmol) de $\text{TiO}(\text{acac})_2$ a ensuite été ajouté, suivi de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (0,2 g, 5 mmol). Le complexe moléculaire formé est de nature anionique d'où la nécessité de rajouter un contre cation. L'objectif de cette synthèse est l'utilisation de ce complexe comme précurseur avec l'acide tannique dans une réaction d'échange de ligand. Cet échange de ligand étant long, permet d'aboutir à un gel

parfaitement homogène, qui sera utilisé par la suite comme liant dans la formulation de l'électrode au silicium. Pour la caractérisation et l'identification de ce produit de synthèse nous nous sommes reposés sur l'analyse par diffraction de rayons X sur poudre et l'analyse thermogravimétrique. Les résultats obtenus sont confrontés à ceux de la littérature.¹⁴ La poudre analysée a été récupérée par centrifugation et séchage sous vide à 90°C pendant 2h. Nous avons comparé les diffractogrammes obtenus en synthèse à reflux et hydrothermale, et le diffractogramme théorique du composé $Ti(C_6H_4O_2)_3 Mg (H_2O)_6$. Les diffractogrammes ont montré un bon accord avec le théorique, hormis la présence d'impuretés en faible quantité (produit de départ $TiO(acac)_2$, pic à 9°, et composé inorganique « non identifié », pic à 25°, pour les synthèses à reflux et hydrothermale respectivement). Nous pouvons voir différentes intensités pour le produit issu de la synthèse hydrothermale, cela est probablement dû à l'orientation préférentielle des cristaux. L'analyse thermogravimétrique a été réalisée sous air entre température ambiante à 800°C, avec une vitesse de 5 °C/min, dans le but de vérifier les teneurs en impuretés citées dans le paragraphe précédent. Les pertes de masse expérimentales présentent un bon accord avec les pertes théoriques, en supposant que les oxydes formés pendant la calcination sont TiO_2 et MgO . Finalement la formule chimique du complexe est la suivante : $Ti(C_6H_4O_2)_3 Mg (H_2O)_6$

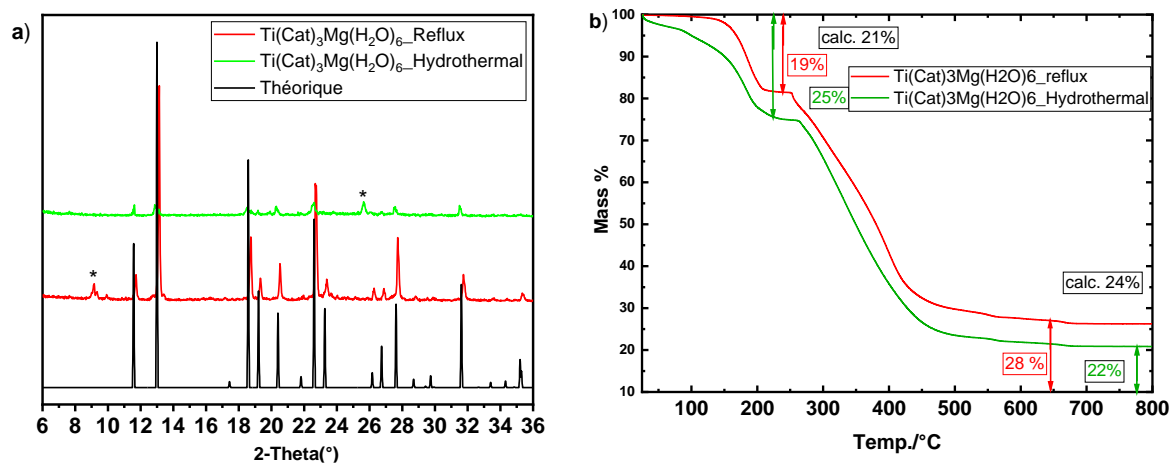


Figure 3. 35: a) Diffractogrammes des complexes de coordination : $Ti(Cat)_3Mg(H_2O)_6$ (synthèse hydrothermal et reflux) et théorique, * impuretés b) courbe ATG $Ti(Cat)_3Mg(H_2O)_6$ (synthèse hydrothermal et reflux)

Une autre synthèse a été réalisée dans les mêmes conditions que celles du complexe $Ti(Cat)_3Mg(H_2O)_6$ en remplaçant l'hydroxyde de magnésium par l'hydroxyde de lithium (synthèse hydrothermale). Le but de cette substitution du contre cation est de simplifier la formulation qui sera appliquée par la suite comme liant pour l'électrode au Si. Les deux premières synthèses ont été réalisées pour des ratio de catechol-Ti-Li de 6-1-2 et 3-1-2. Les précipités obtenus dans les deux cas sont amorphes (voir Figure 3. 36). En revanche, ils ont une couleur marron-rouge indiquant ainsi la formation du complexe cat-Ti (couleur caractéristique de ce complexe de coordination)²⁵. Les courbes ATG présentées dans la Figure 3. 36 des deux composés à différents ratios cat-Ti-Li (6-2-1 et 3-2-1), montrent que seulement 1,6 équivalent de catéchol qui ont réagi avec un Ti (au lieu de 3 attendu). Afin d'avoir un complexe cristallin, nous avons envisagé d'augmenter la quantité de catéchol dans le milieu réactionnel à 10

équivalents pour un titane. Dans ce cas nous avons obtenu un produit cristallin mais qui n'a pas été identifié (Figure 3. 36).

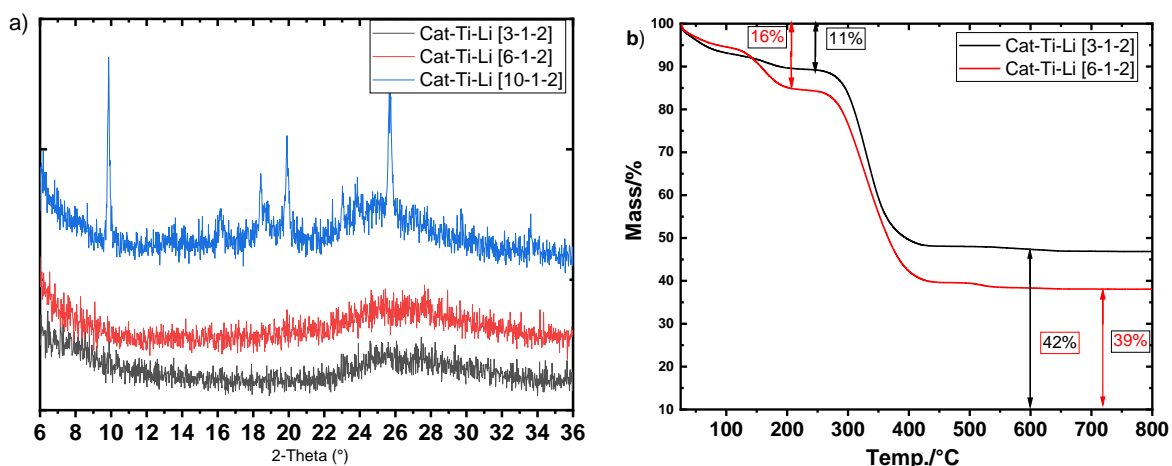


Figure 3. 36: a) Diffractogramme et b) courbes ATG des produits catéchol-Ti-Li à différents ratios molaires

Des synthèses similaires ont aussi été menées avec le cation Zr(VI), en utilisant $Zr(acac)_4$. Deux ratios cat-Zr-Li ou Mg ont été testés [3-1-2] et [6-1-2]. Ces quatre produits de synthèse sont tous amorphes, et l'étude n'a pas été poursuivie.

Caractérisation par réflexion diffuse de la surface du silicium

Tableau 3. 4: Composition des échantillons analysés par DRIFT et IR-ATR

Formulation	Si (mg)	AT (mg)	Ti(OiPr) ₄ (mg)	Ratio massique Si/AT
Référence Si_pH2.8	160	-	-	4
Si-AT	126.5	31.7		4
Si-AT/Ti(OiPr) ₄	126.5	31.7	26	4
Si-AT	126.5	10.6		12
Si-AT	126.5	6.4		20
Si-AT	126.5	3.2		40

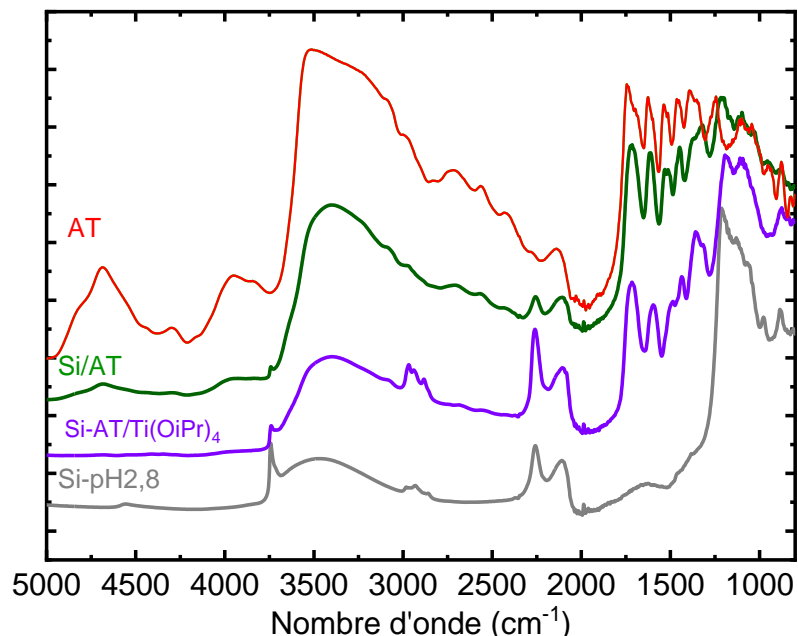


Figure 3. 37: Spectres DRIFT AT, Si, Si/AT-Ti(OiPr)₄ et Si/AT

Quantification de la dissolution de l'acide tannique à l'aide de l'UV-Vis

Les électrodes choisies pour ce test ont différentes teneurs massiques en acide tannique (10, 15 et 20%). Cela a nécessité d'établir d'abord une courbe d'étalonnage de l'acide tannique dans l'eau (Figure 3. 38a), afin de déterminer les coefficients d'absorption molaires en utilisant la loi de Beer-Lambert. Nous avons pu calculer les concentrations d'acide tannique en solution en se reposant sur les deux bandes d'absorption à 217 et 278 nm (voir détails de calculs dans le Tableau 3. 5). Les spectres UV-vis des solutions aqueuses dans lesquelles les électrodes ont été plongées pendant 2h sont montrés dans Figure 3. 38b. Les solutions étaient mesurées sans dilution sauf pour l'électrode à 20% d'acide tannique, où une dilution de 100 fois a été nécessaire. Un des quatre spectres des solutions d'étalonnage a aussi été représenté dans la Figure 3. 38b (ligne rouge en pointillée), pour montrer que le maximum d'absorption des solutions issues de la mise en contact des électrodes avec l'eau n'est pas exactement le même que pour la solution étalon préparée par simple dissolution de l'acide tannique dans l'eau. Ceci est possiblement dû à différents états de protonation de l'acide tannique. En effet, Driss et al.²⁶ ont montré que le pH d'une suspension de silicium dans une solution d'un acide évolue avec le temps. Ou encore à la complexité de la structure de l'acide tannique, qui est un mélange de molécules comme nous l'avons vu en MALDI-TOF (voir partie expérimentale). Les différentes molécules pourraient développer des interactions plus ou moins fortes avec le silicium et une dissolution sélective s'opérant alors par mise en contact d'une électrode avec un solvant.

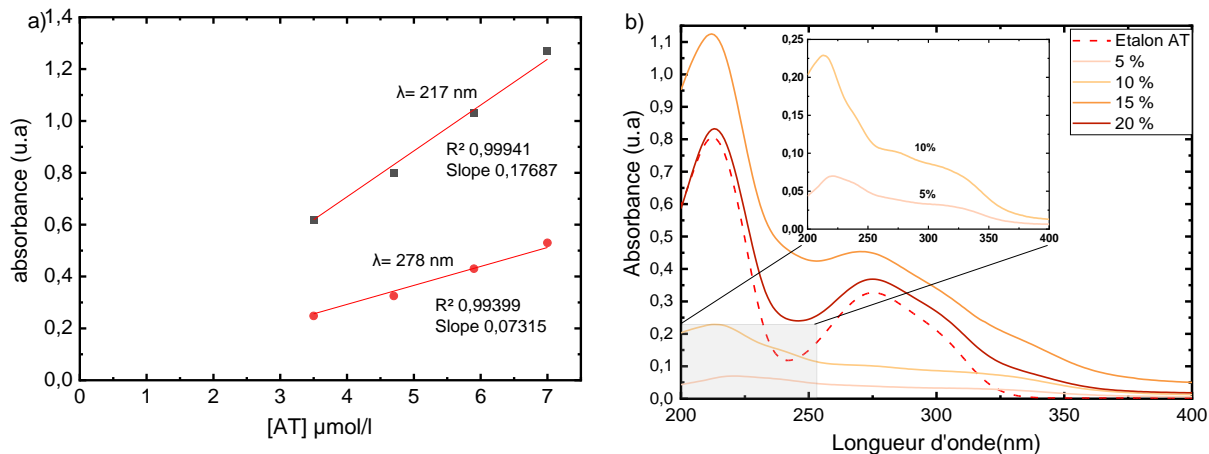


Figure 3. 38: a) Courbes d'étalonnage de l'acide tannique dans l'eau b) Spectres UV-Vis des solutions aqueuses après 2h de contact avec les électrodes

Sur le Tableau 3. 5 est reporté les concentrations totales d'acide tannique dans les électrodes immergées dans l'eau, sachant que le volume d'eau pour ces tests est de 3 ml. Ces concentrations sont de 1.6 à $9.2 \cdot 10^{-5}$ mol/l, selon la teneur d'acide tannique dans l'électrode. La concentration de l'acide tannique en solution a été déduite par la valeur de l'absorbance multipliée par le coefficient d'extinction molaire de la bande à 217 nm ou à 278 nm, et par le degré de dilution selon la loi de Beer-Lambert ($A = \lambda \cdot l \cdot C$), où A est l'absorbance mesurée, λ est le coefficient d'extinction molaire pour chaque bande, l est le trajet optique, et C est la concentration en acide tannique. Nous avons constaté que le taux de dissolution de l'acide tannique est différent selon la teneur de départ en acide tannique dans l'électrode. En effet, la quantité d'acide tannique dissous augmente lorsqu'il est plus concentré dans l'électrode. En se reposant sur la masse de l'acide tannique restante et de celle du silicium dans l'électrode, nous avons déduit le ratio massique entre les quantités de silicium et d'acide tannique résiduelle dans l'électrode. On peut noter que ce ratio tend vers une valeur limite égale à 6 à 9. Nous supposons que l'acide tannique en contact direct avec la surface du silicium sera plus retenu et même immobilisé, suite à l'établissement de liaisons fortes entre les silanols et les phénols par exemple. Cette valeur limite égale à 6 à 7 correspondrait alors à la saturation de la surface du silicium par l'acide tannique.

Tableau 3. 5: Calcul du taux de dissolution de l'acide tannique des électrodes Si/C/AT, dans l'eau après 2h d'exposition

Teneur en TA (%)	Teneur en TA (mg)	[TA] si tout est dissout mol/l	abs λ à 217	[TA] dissout (mol/l)	Taux de dissolution (%)	m AT dissoute (mg)	m AT restante (mg)	m de Si (mg)	ratio Si/AT
10%	0,07	1,4E-05	0,23	1,32E-06	9	0,007	0,067	0,587	9
15%	0,27	5,2E-05	1,12	6,50E-06	12	0,033	0,233	1,33	6
20%	0,47	9,2E-05	0,83	4,80E-05	52	0,245	0,224	1,64	7

Calcul de l'épaisseur maximal de l'acide tannique sur la surface du silicium

Calcul de l'épaisseur de l'acide tannique maximal qui peut réagir à la surface du silicium $R_{Si/TA} = 12$. 126 mg de Si utilisé développe une surface de $1,74 \text{ m}^2$ (surface spécifique $Si = 13.8 \text{ m}^2/\text{g}$), il s'adsorbe au maximum 10.6 mg d'acide tannique, ce qui correspond à $5.3 \times 10^{-9} \text{ m}^3$ (densité $TA \sim 2 \text{ g/cm}^3$). Donnant ainsi une épaisseur d'environ 3 nm ($5.6 \times 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ AT} / 1,74 \text{ m}^2 \text{ Si}$).

Conductivité à 4 points

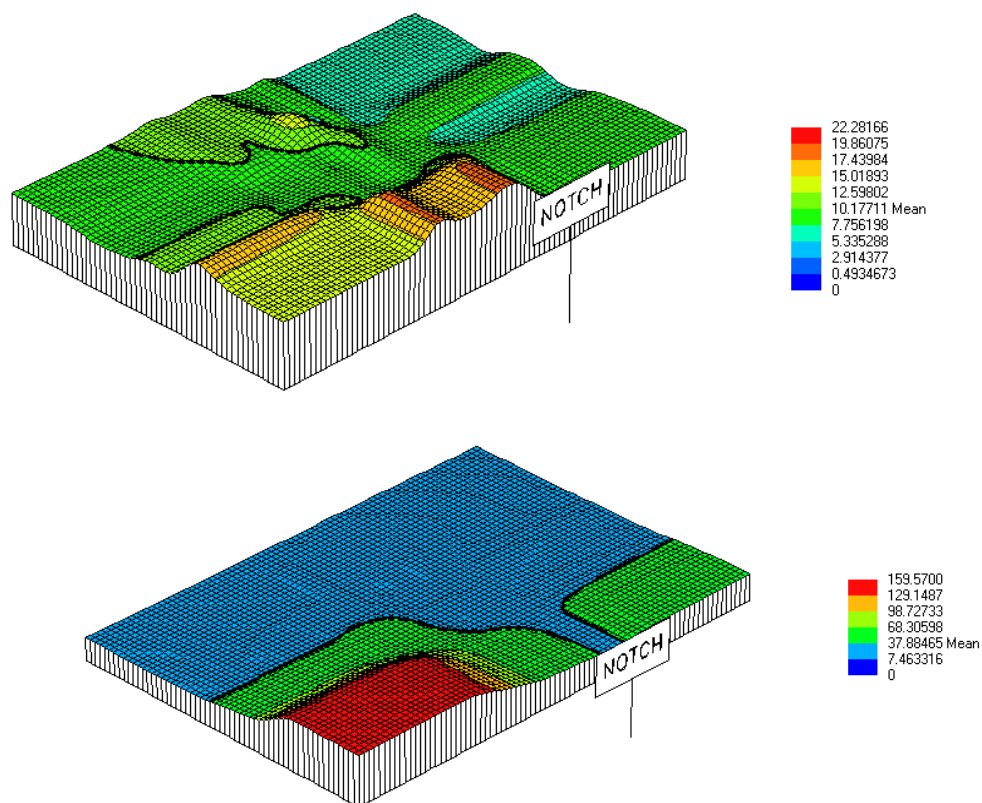
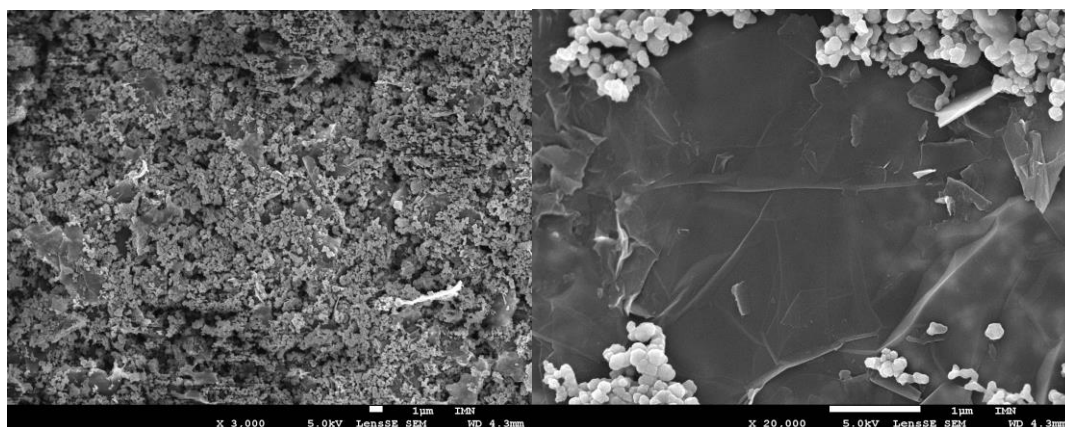


Figure 3. 39: Cartographie 3 D des mesures de la conductivité à 4 points de l'acide tannique seul (en haut) et AT/Ti(OiPr)₄ (en bas)

Images MEB des électrodes Si/C/AT et Si/C/AT-Ti(OiPr)₄ dans le propanol



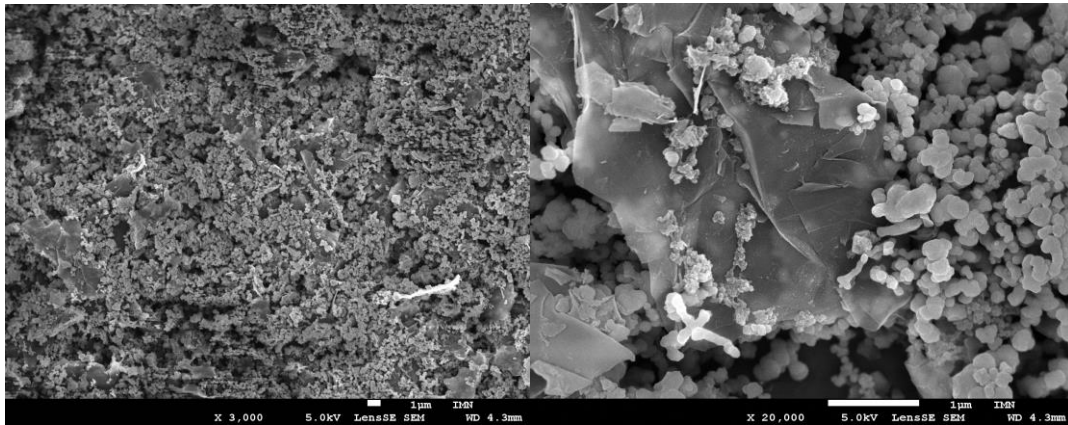


Figure 3. 40: Images MEB des électrodes non cyclées composées de Si/C/AT seul (en haut) et AT/Ti(iOpr)₄ dans le propan-1-ol (en bas)

Annexes chapitre 4

Test de stabilité de l'acide tannique après broyage

La préparation de la formulation d'électrode au niveau du laboratoire nécessite un mélange énergétique pour un mélange intime des constituants (matière active, additif conducteur et liant). La méthode de préparation est décrite dans la partie expérimentale. Etant donné que l'acide tannique est une petite molécule en comparaison avec les liants polymères classiquement utilisés dans les électrodes au silicium (Carboxymethylcellulose, acide polyacrylique et alginat... etc.), Une vérification de la stabilité de l'acide tannique sous broyage et d'abord réalisée. La Figure 4. 25 présente le spectre infrarouge en mode ATR du composé Si-TA avant et après broyage. Les bandes caractéristiques de l'acide tannique sont présentes dans le mélange même après broyage.

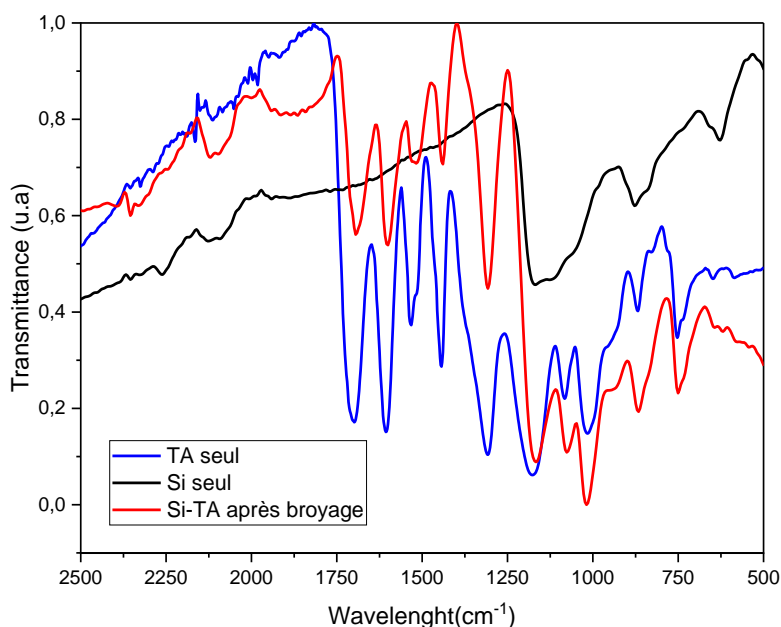


Figure 4. 25: Spectres IR mode ATR de l'acide tannique seul (bleu), silicium seul (noir) et le mélange Si-TA après broyage (rouge)

Mesure de viscosité

L'enduction à la racle qui a été choisie pour la préparation des électrodes nécessite un ajustement de la viscosité de la formulation d'électrode, dans le but de maintenir une dispersion stable et homogène dans l'enduction tout au long du processus de séchage. Pour se faire une optimisation de la fraction solide (FS) dans l'encre a été réalisée. La viscosité en fonction du taux de cisaillement est donnée sur la Figure 4. 26 pour les trois formulations d'électrodes à base de Si avec une fraction solide différente : 17, 21 et 25 %. Un comportement rhéofluidifiant est observé dans tous les cas (c'est-à-dire une diminution de la viscosité avec un taux de cisaillement croissant), avec une transition d'épaississement par cisaillement. Ce type de comportement est associé à une modification de la taille et de la morphologie des agglomérats de particules de silicium dans la suspension⁴⁰. La viscosité de l'encre augmente avec l'augmentation de la fraction solide. D'une part, l'encre à 25 % de FS a la viscosité la plus élevée qui dépasse 1 Pa.s à un taux de

cisaillement de 10 s^{-1} . D'autre part, la suspension avec la charge solide de 17 % a la viscosité la plus faible d'environ $0,3 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ à un même taux de cisaillement. Ceci est probablement dû à la présence d'interactions plus fortes dans l'encre la plus concentrée. En utilisant une qualité de silicium similaire, Nguyen et al. ont démontré qu'un film d'électrode de haute qualité était obtenu en utilisant de l'acide poly (acrylique-co-maléique) (PAMA) comme dispersant pour l'enduction à grande échelle rapporté ici sur la Figure 4. 26.b. Leur encre a une viscosité apparente d'environ $0,2 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ à une vitesse de cisaillement de 10 s^{-1} .

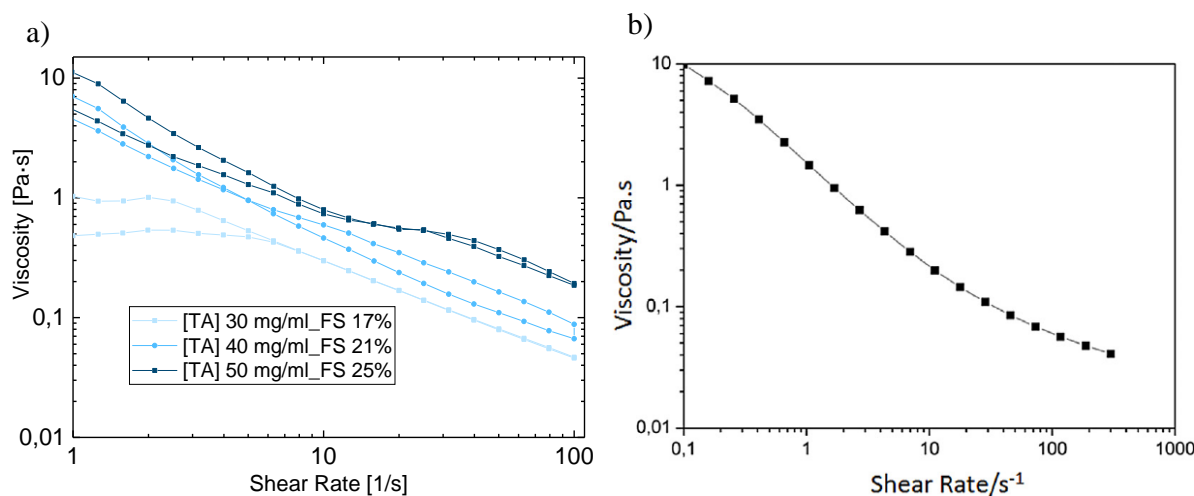


Figure 4. 26 : L'évolution de la viscosité en fonction du taux de cisaillement de a) encres à base de silicium avec différentes fractions solides : 17-21-25 % et b) d'une encre optimisée

Caractérisation morphologique

La morphologie et l'homogénéité de l'électrode ont été observées au moyen de la microscopie électronique à balayage. La Figure 4. 27 montre des images MEB de surface des électrodes composites avec différents liants : a) acide tannique et b) CMC/tampon. L'additif conducteur est coincé entre les particules nanométriques de Si et se distribue de manière homogène, quel que soit le liant utilisé. A un plus fort grossissement, la surface du graphite semble bien préservée même après le broyage énergétique (en utilisant 3 billes de nitrure de silicium, à 500 rpm pendant 1h). On observe pour toutes les formulations qu'une porosité est présente, qui est caractérisé par la présence d'espaces entre la matière active et le graphène. C'est dans ces pores que l'électrolyte va pouvoir mouiller et imprégner l'électrode. L'observation des images montrent que les pores ne présentent pas de forme caractéristique, il s'agit seulement d'espaces poreux de tailles différents.

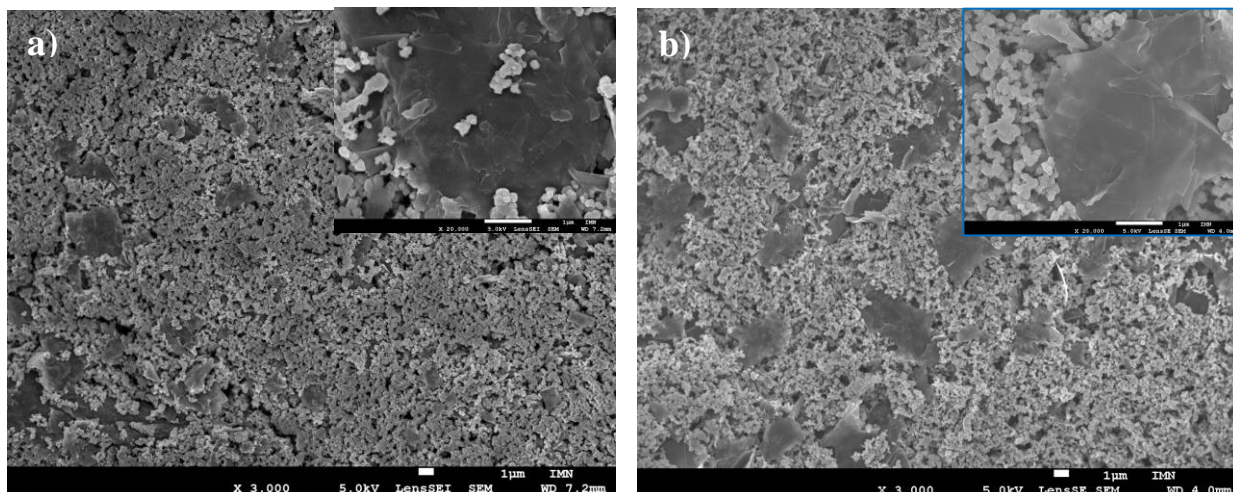


Figure 4. 27 : Images microscope à balayage d'électrodes de la surface des électrodes à base de Si préparées avec a) de l'acide tannique et b) du CMC_{Na} /Tampon

Courbe de potentiel-capacité du cycle 6 et 7 de l'électrode à base de Si/C/CMC-AC calandrée

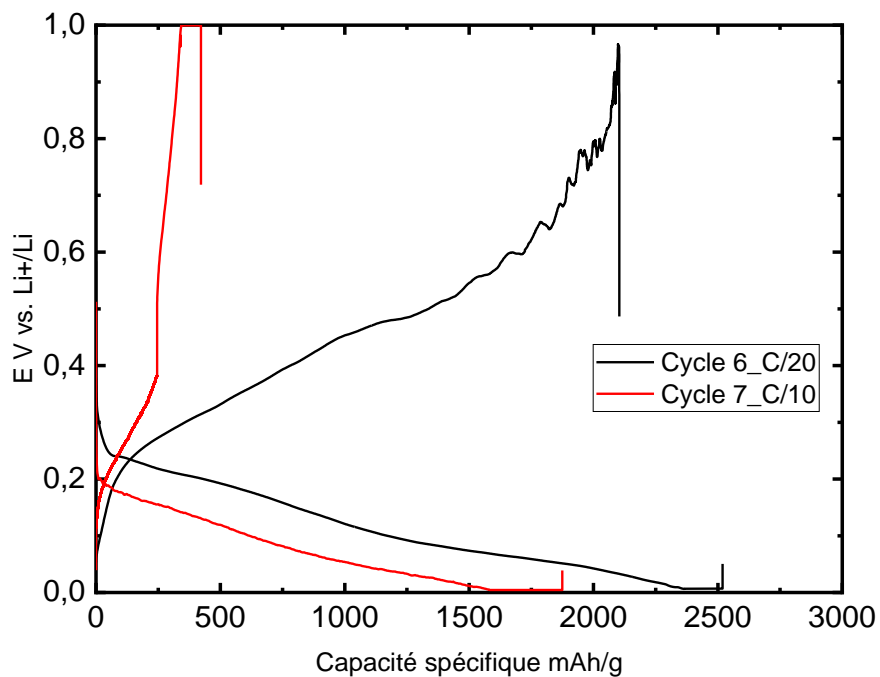


Figure 4. 28: Courbe de potentiel capacité au cycle 6 et 7, de l'électrode à base de Si/C/CMC à 47% de porosité

D'autres images MEB de l'interface collecteur de courant/électrode Si/AT 80/20 après 1 cycle

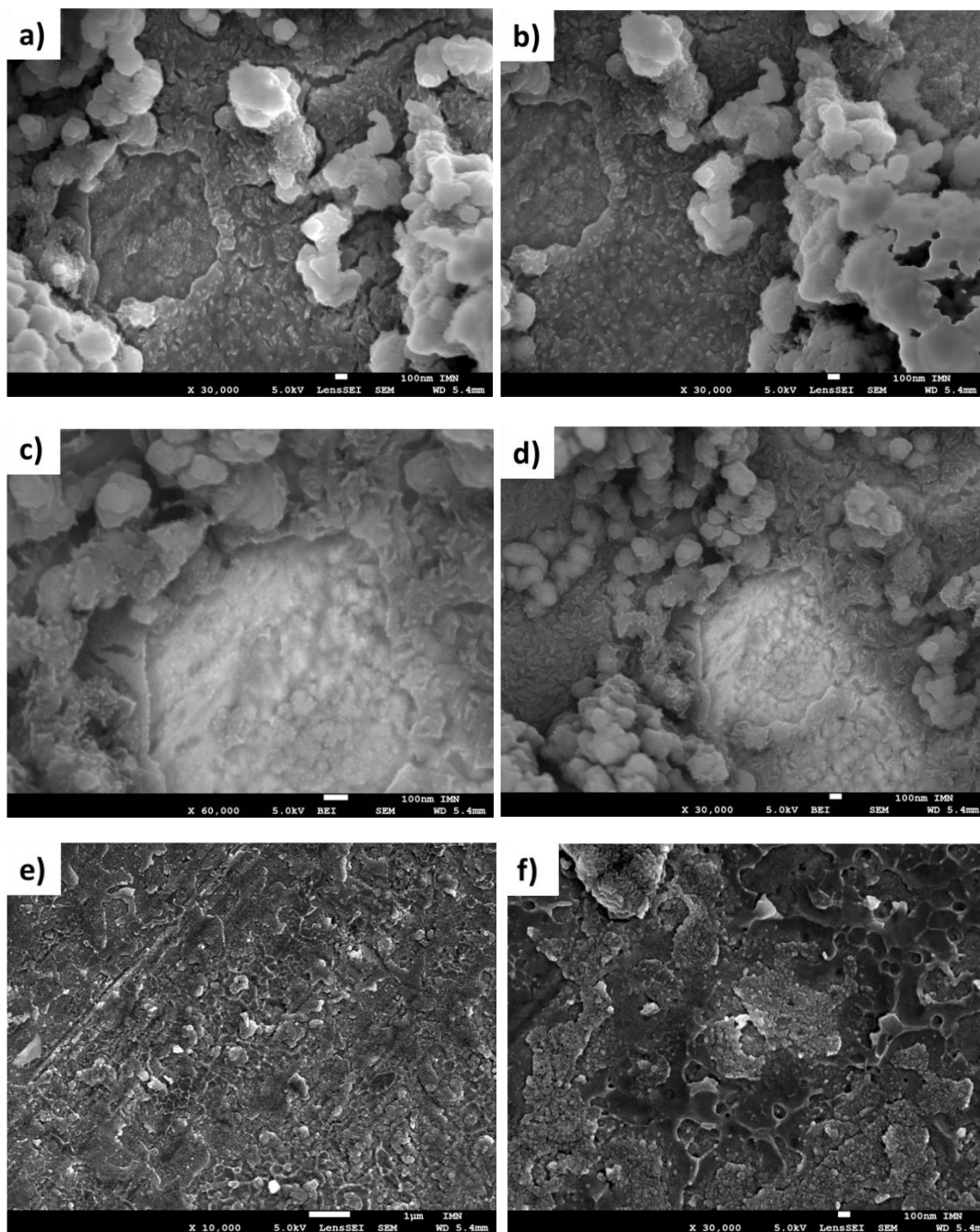


Figure 4. 29 : Interface électrode/collecteur de courant après un cycle Si/acide tannique 80/20

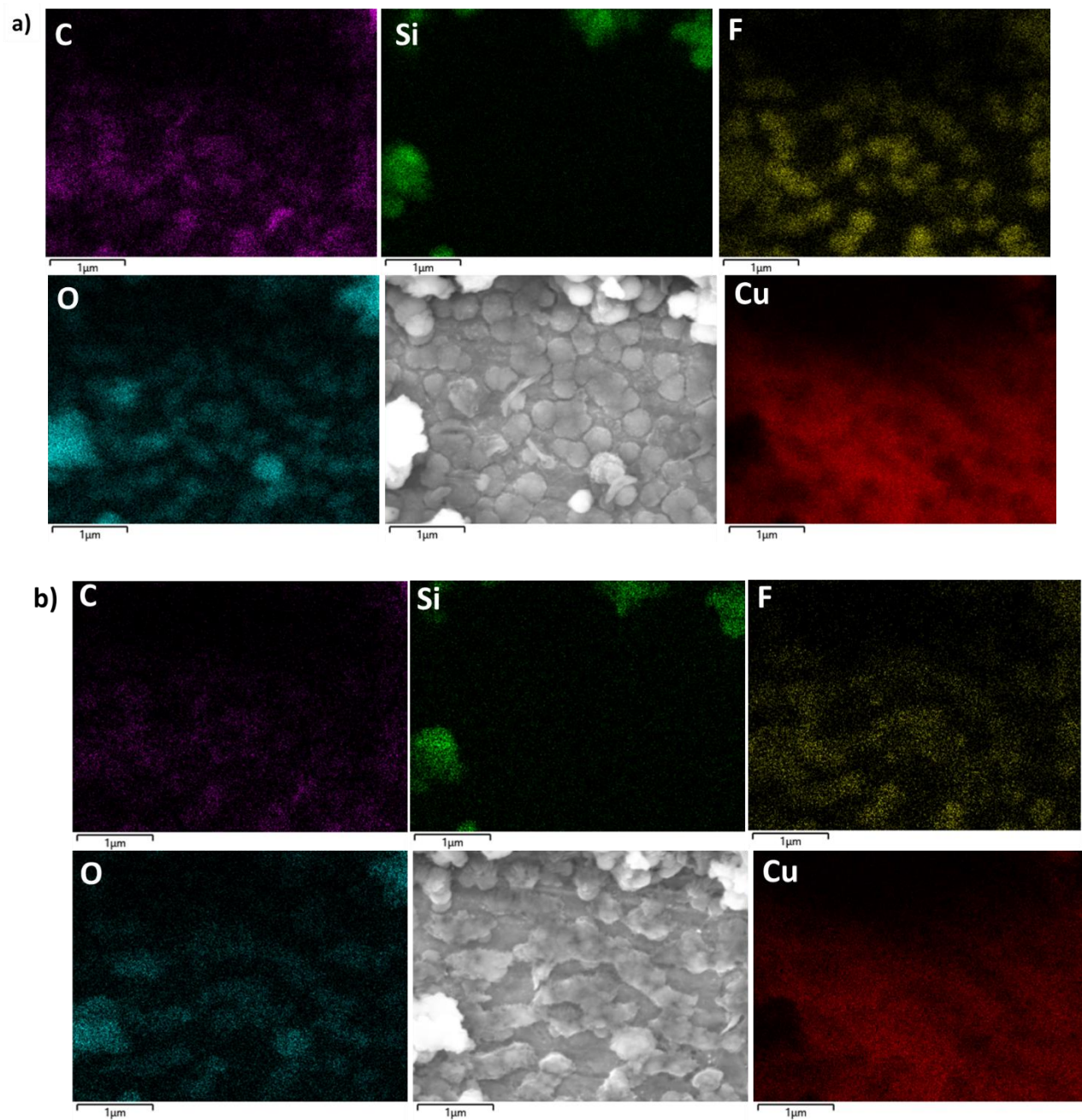


Figure 4. 30 : Cartographies élémentaires du carbone (violet), silicium (vert), fluor (jaune), l'oxygène (cyan) et le cuivre (rouge) de l'électrode à base de Si/AT 70/30 après la première lithiation a) première acquisition et b) deuxième acquisition

Calcul de la capacité théorique de l'électrolithiation des phénols d'acide tannique

Réaction de l'électrolithiation de l'acide tannique



La capacité théorique de cette réaction :

$$C_{AT} = \frac{n \times F}{A \times M_w} = \frac{25 \times 96485}{3600 \times 1701} = 394 \text{ mAh/g}$$

Avec ;

n : nombre d'électrons mis en jeu

F : constante de Faraday

M_w : masse molaire expérimentale de l'acide tannique

A : Constante de conversion des Coulombs vers mAh,

Calcul de la quantité de Li réagit avec les phénolates et carboxylates de AT et CMC-AC respectivement

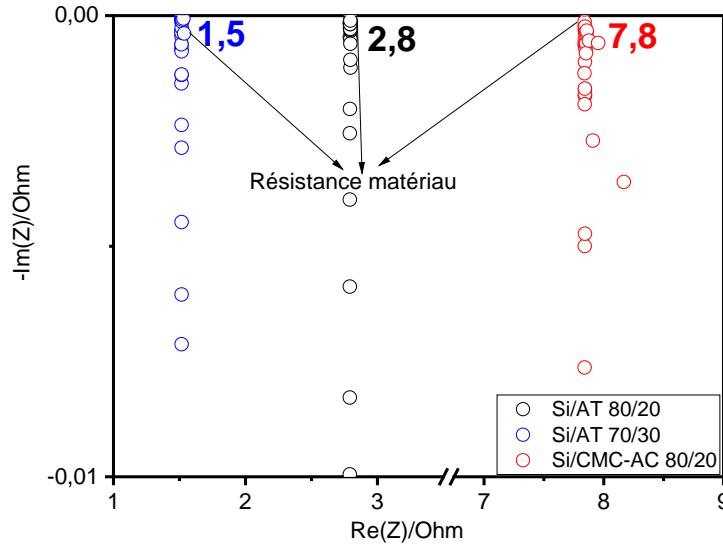
Tableau 4. 10 : Calcul de la quantité de Li réagit avec les phénolates et carboxylates de AT et CMC-AC respectivement

Nom électrode	m échantillon (g)	m AT (g)	m AC (g)	m CMC (g)	n AT (mol)	n AC (mol)	n CMC (mol)	n OH=nLi (mol)	n Li organique RMN (mol)	Différence
Si/CMC-AC/C	1		0,07	0,06		4,E-04	3,E-04	0,0013	0,0056	0,0043
Si/AT/C	1	0,15			1,E-04			0,0022	0,0065	0,0042
SiAT	1	0,2			2,E-04			0,0030	0,0147	0,0117

Les masses molaires utilisées dans ces calculs sont de : 1700, 192,1 et 239 g/mol pour l'acide tannique, l'acide citrique et la carboxyméthylcellulose.

Spectres impédances des électrodes au silicium lithiées sans carbone conducteur

La résistance (R, ohm) de l'électrode se lit sur l'axe des réels, du point qui tend vers zéro (comme indiqué avec la flèche). Puis la résistivité (ρ , ohm.cm) est calculée selon l'équation $R = \rho \times l / S$, avec l (épaisseur d'électrode), et S la surface de contact ($d_{pièce A} = 8 \text{ mm}$), voir détail de calcul dans le tableau ci-dessous.



Electrode	Résistance (ohm)	Epaisseur électrode (μm)	Résistivité (Ohm.cm)	Conductivité (S/cm)
Si/AT 80/20	2,8	60	235,2	4,E-03
Si/TA 70/30	1,5	60	126,0	8,E-03
Si/CMC-AC 80/20	7,8	70	561,6	2,E-03

Figure 4. 31 : Spectres d'impédance des électrodes lithiées à l'état sec et tableau de calcul de la

Annexes chapitre 5

Spectres EDX du MOF-STD sur quatre zones différentes

Tableau 5. 5 : Moyennes des teneurs des éléments (Al, O et Na) des 8 zones analysées

Élément	% massique	% atomique
O	15.43	75.3
Na	0.42	0.42
Al	23.49	23.91

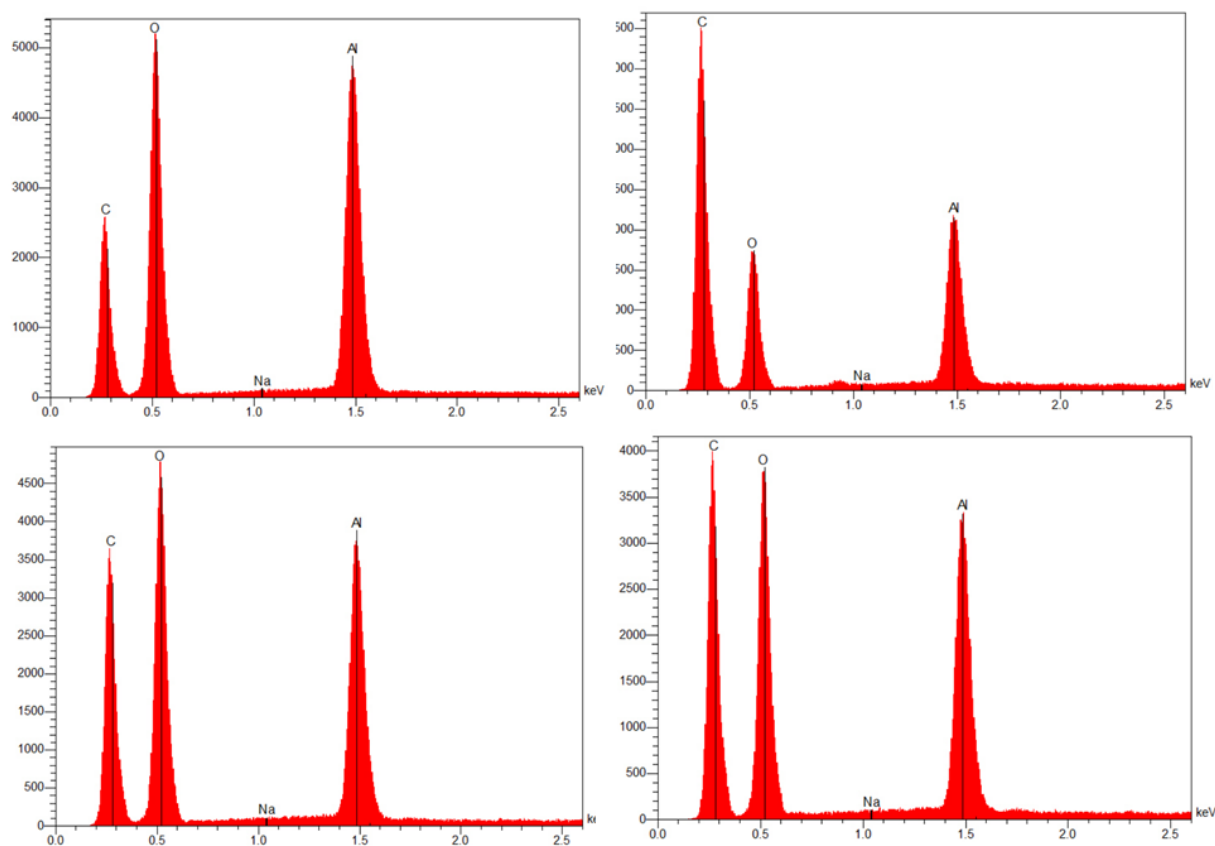


Figure 5. 28 : Spectres EDX du MOF-STD sur quatre zones différentes

Spectres EDX du MOF-BT sur quatre zones différentes

Tableau 5. 6 : Moyennes des teneurs des éléments (Al, O et Na) des 8 zones analysées

Élément	% massique	% atomique
O	6.6	38.3
Na	0.09	0.35
Al	3.33	11.39

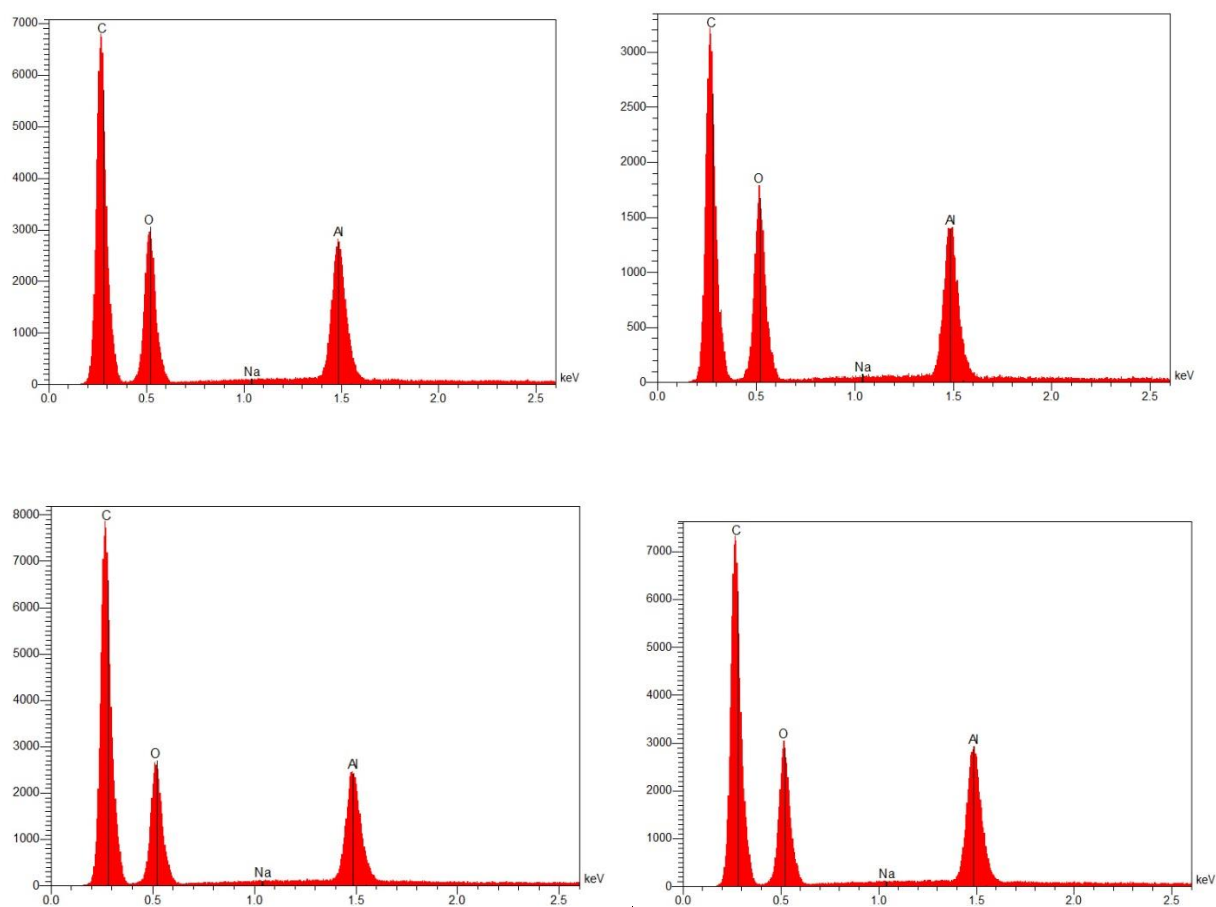


Figure 5. 29 : Spectres EDX du MOF-BT sur quatre zones différentes

Courbes de potentiel capacité au cycle 6 et 7 des électrodes Si-MOF_STD et Si-MOF_BT

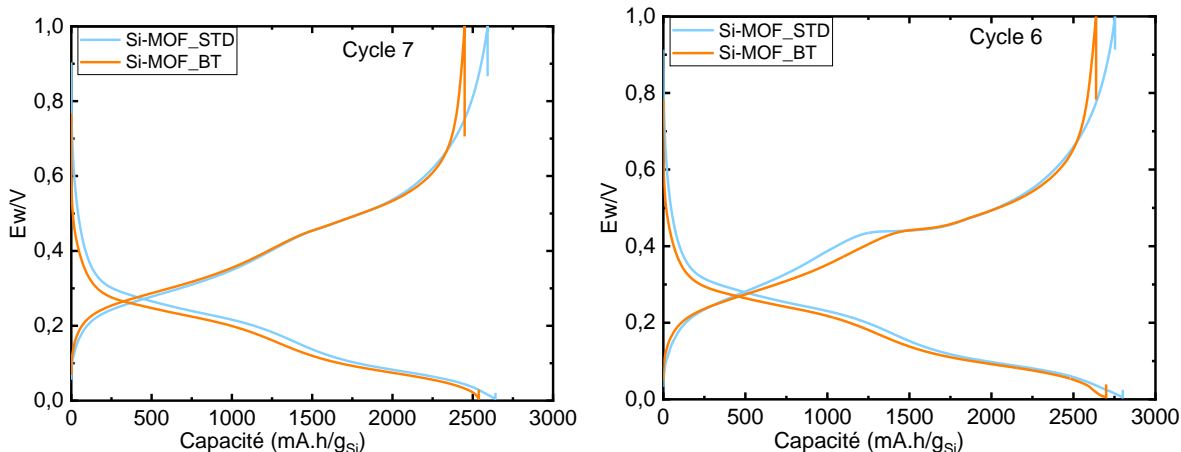


Figure 5. 30 : Courbes de potentiel capacité au cycle 6 et 7 des électrodes Si-MOF_STD (en cyan) et Si-MOF_BT (en orange)

Synthèse et caractérisation Si-NaAlO₂

Au vu de l'évolution du MOF dans l'électrode après le cyclage galvanostatique, montrée précédemment. Nous avons estimé important de voir l'effet du précurseur métallique sur les performances électrochimiques. Pour ce faire, nous avons synthétisé une formulation d'électrode avec du silicium mélangé à NaAlO₂ sans ajouter le ligand (acide fumarique). Nous avons d'abord mélangé le Si et NaAlO₂ et caractérisé le composé obtenu, principalement par IR. Pour cela, 30,8 mg de NaAlO₂ sont dissous dans 5 ml d'eau, maintenu en agitation pendant 20 min (pH=11,6), pour ramener le pH à 4, nous avons rajouté 1 ml de la solution d'HCl (1M). Puis 250 mg de Si sont ajoutées. Ce milieu est resté sous agitation (500 rpm) pendant 48h à température ambiante. Pour la récupération du composé, deux lavages de 2h ont été nécessaires. Enfin le composé obtenu était séché à l'étuve à 60°C, pendant 24h. Le résultat IR en mode ATR de ce composé est montré sur la Figure 5. 31 (spectre en gris). Nous remarquons une modification dans l'allure de la bande large de Si-O-Si vers 1150 cm⁻¹, ceci est probablement lié au changement d'environnement de la liaison Si-O-Si vers Si-O-Al. En plus, le spectre Si-NaAlO₂ contrairement à celui du Si seul, présente une bande vers 500 cm⁻¹ qui est attribuée à la liaison Al-OH.

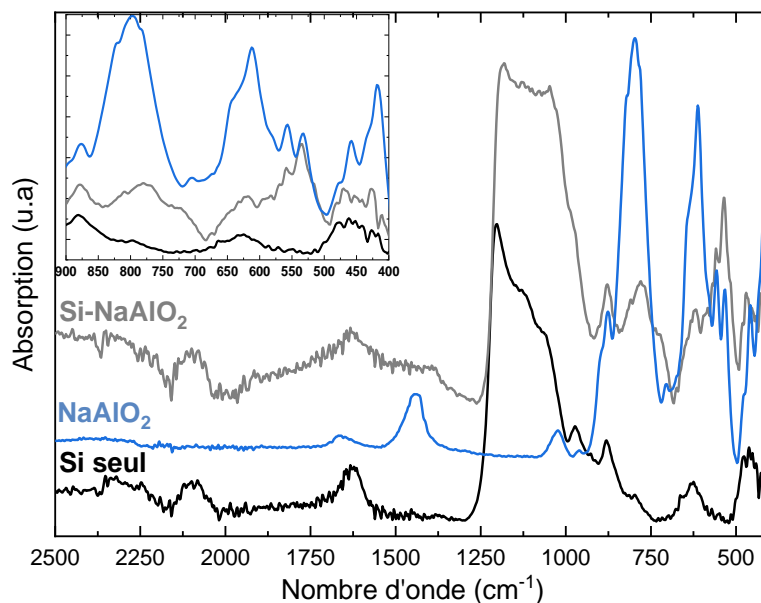


Figure 5. 31: Spectre infrarouge du silicium seul et celui mélangé avec NaAlO_2 , en insert les mêmes spectres sur la zone $900\text{-}400\text{ cm}^{-1}$

Electrochimie de la formulation Si-NaAlO_2

Le silicium préparé et analysé dans le paragraphe précédent, a été mélangé au carbone conducteur et au PAALiH à des proportions massiques de 80, 10 et 10% respectivement. L'encre obtenue est ensuite enduite, séchée à température ambiante. Les électrodes découpées du film obtenu, sont séchées à 200°C sous vide pour être cyclée. Les conditions de cyclage sont identiques à celles utilisées précédemment. Les performances électrochimiques de cette formulation sont comparées à celle de la référence (Figure 5. 32). Au premier cycle, les courbes de capacité en fonction du potentiel présentent des plateaux de dé/lithiation similaires. En revanche, nous remarquons une dégradation de l'électrolyte plus accentuée dans le cas de l'électrode de référence par rapport à Si-NaAlO_2 . Ceci est marqué par une capacité incrémentale supérieure pour la référence dans la fenêtre du potentiel de $2.5\text{-}1\text{ V}$ vs Li^+/Li (voir insert Figure 5. 32c). Sur le deuxième cycle (Figure 5. 32b et d), les deux formulations se comportent différemment. La courbe de capacité incrémentale de l'électrode à base de Si-NaAlO_2 possède majoritairement le pic de délithiation de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. En contrepartie, la référence possède les deux pics de délithiation de la phase Li_2Si amorphe et $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ vers 0.25 et 0.45 V vs Li^+/Li respectivement. La rétention de capacité et les EC (voir Figure 5. 32e et f) de ces deux formulations sont similaires. Nous n'avons pas vu de signature de la participation de l'Al dans la réaction électrochimique, ni ce dernier à modifier la réactivité électrochimique du Si. on y lit dans la littérature, que la réactivité électrochimique de Al et de Si ne se fait pas indépendamment^{22,23}. Il se forme avant la formation d'alliages Li_xSi . Néanmoins, peu d'étude ont été menées sur les composés Si-Al à faible teneur en Al.

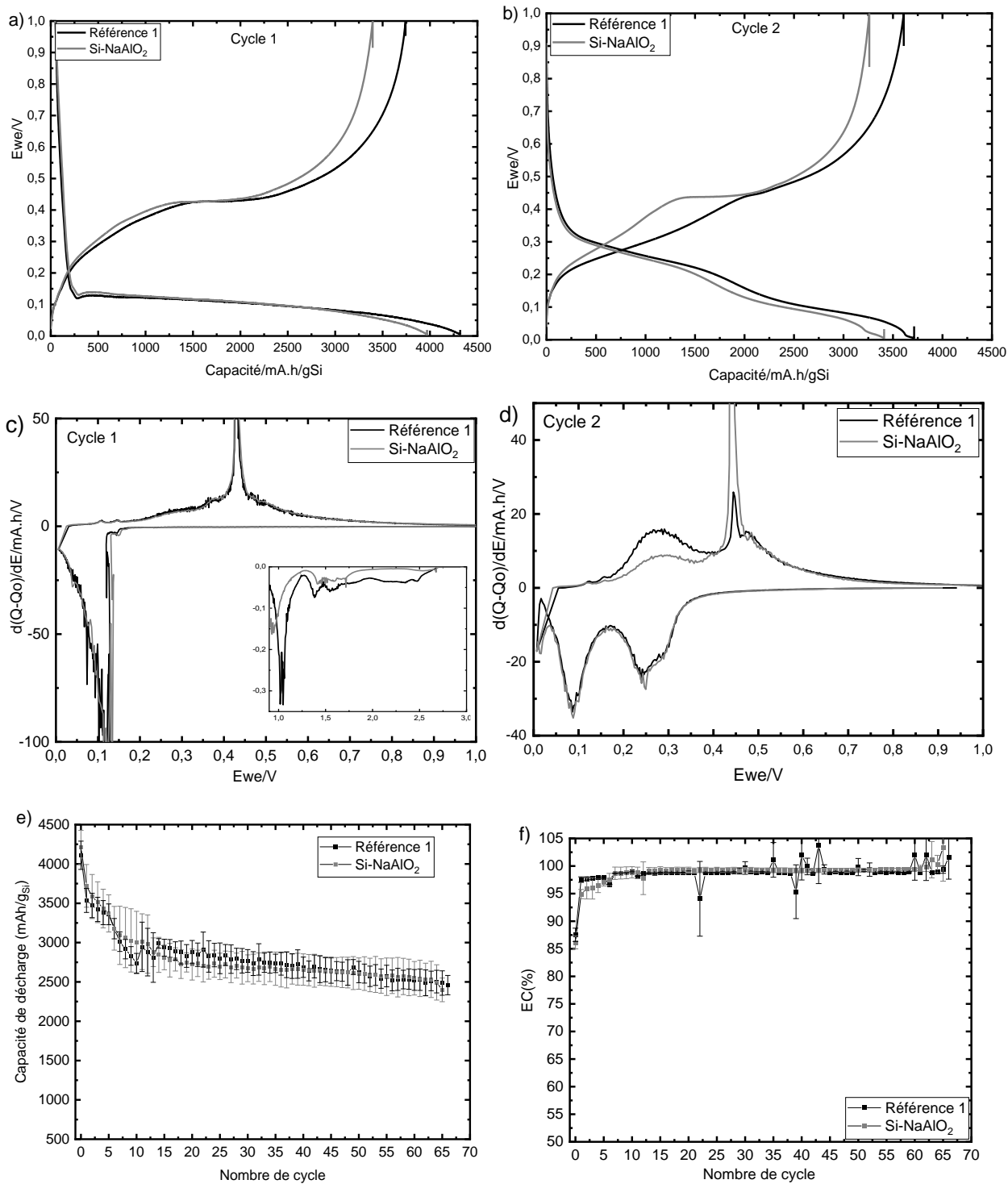


Figure 5.32: Résultats des tests électrochimiques des formulations à base de Si seul et Si-NaAlO₂ a) b) Courbes de potentiel-capacité pour le cycle 1 et 2 et c), d) Capacités incrémentales-potential pour le cycle 1 et 2, e) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles f) évolution de l'efficacité coulombique (EC) en fonction du nombre de cycles

Résultats des performances électrochimiques du mélange physique Si+MOF

Dans le but d'investiguer sur l'influence de la présence d'agrégats de MOFs, sur les performances électrochimiques, nous avons mélangé des ratios variés de MOF (préalablement synthétisé) au silicium et carbone conducteur. Ces trois composés sont d'abord broyés dans un mortier, puis versés dans une jare. Le liant est ensuite introduit. Ce mélange est broyé dans un broyeur à billes pendant 1h, à 500 rpm. L'encre à été enduite sur une feuille de cuivre. Une fois sec; le film est découpé en cercle de 10 mm et séché pendant 2h à 100°C sous vide. Puis les electrodes obtenues sont cyclées dans des demi-cellules face Li métal. Nous avons utilisé les mêmes conditions de cyclage (electrolyte, C-rate et fenêtre de potentiel), que celles des formulations présentées dans le texte principal (plus de détail dans le chapitre2 : méthodes expérimentales).

Les résultats électrochimiques de ces formulations sont données dans la Figure 5. 33. Au premiers cycles les profils de dé/lithiation des trois formulations sont similaires. En revanche pour le deuxième cycle, à 30% de MOF la courbe de la capacité incrémentale lors de délithiation possède une bande large vers 0.25 V vs Li⁺/Li moins intense que les deux autres ratios massiques (5 et 10%). En termes de rétention de capacité, celle-ci est identique à la formulation de référence, quelle que soit la teneur en MOF. En revanche l'efficacité coulombique au premier cycle diminue en augmentant la teneur en MOF. Ici le ratio massique de l'additif conducteur et du liant sont maintenus à 10 et 10% respectivement (voir détails composition dans le Tableau 5. 7).

Tableau 5. 7: Composition des formulations étudiées

	Si (%m)	C conducteur (%m)	Graphite (%m)	LiPAA (%m)	MOF (%m)
Référence 2	70	10	10	10	10
Si+5%MOF	75	10	-	10	10
Si+10%MOF	70	10	-	10	10
Si+30%MOF	50	10	-	10	10

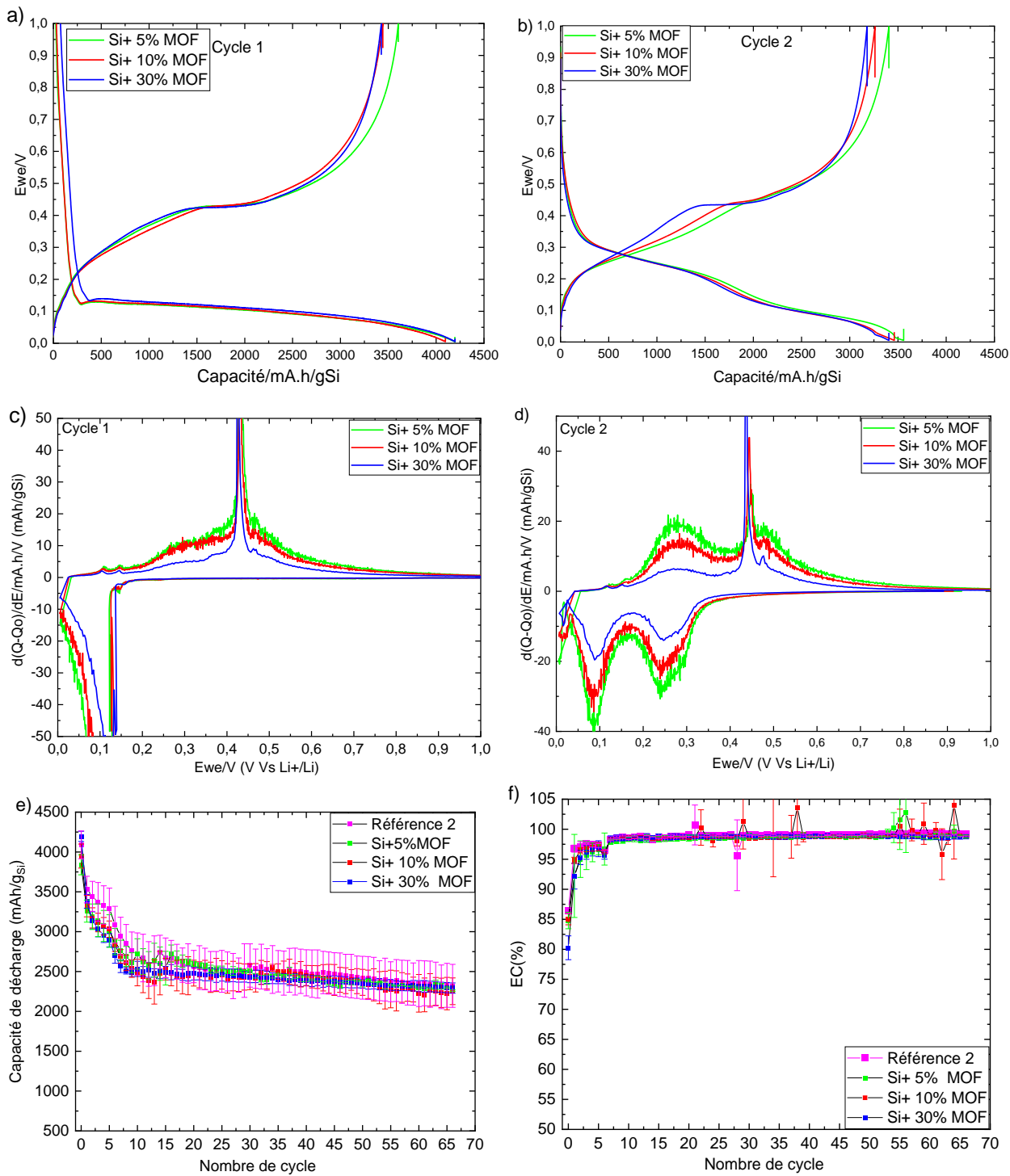
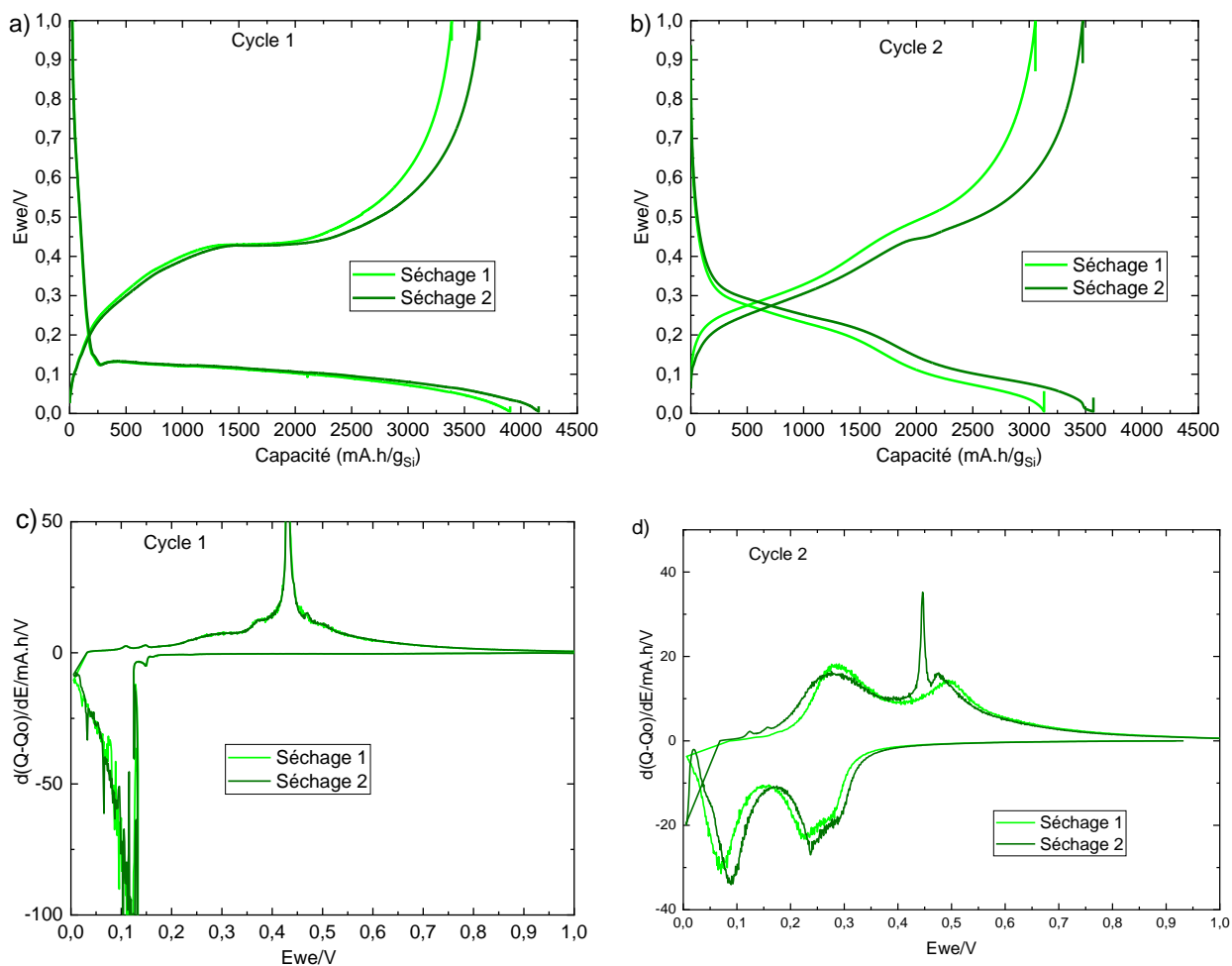


Figure 5. 33: Résultats des tests électrochimiques des formulations à base de mélange physique à 5, 10 et 30% MOF a) b) Courbes de potentiel-capacité pour le cycle 1 et 2 et c),d) Capacités incrémentales-potential pour le cycle 1 et 2, e) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles et f) évolution de l'efficacité coulombique (EC) en fonction du nombre de cycles Annexe 3 : Influence du séchage sur les performances électrochimiques

Etant donné que ce MOF est très hygroscopique du fait de sa grande porosité, nous avons estimé intéressant de voir l'effet du séchage sur les performances électrochimiques. Le séchage classique (séchage 1) sur les électrodes découpées, est réalisé en deux temps: à 100°C sous vide pendant 2h puis 1h dans une étuve, suivi d'un transfert des électrodes vers la chambre d'introduction de la boîte à gants (exposition à l'air pendant un laps de temps). Le séchage 2 quant à lui, est réalisé aussi en deux temps: à 100°C sous vide pendant 2h puis dans un four type bucchi à 120°C sous vide pendant 1h et le transfert se fait sans exposition à l'air. Nous remarquons que l'allure de la courbe de potentiel au premier cycle est identique quel que soit le mode de séchage (Figure 5. 34a). Par contre sur la courbe du deuxième cycle (Figure 5. 34b) de l'électrode séchée dans le bucchi semble être moins polarisée en délithiation et en lithiation que celle séchée à l'étuve. En ce qui concerne la rétention de capacité et d'efficacité coulombique, elles sont identiques.



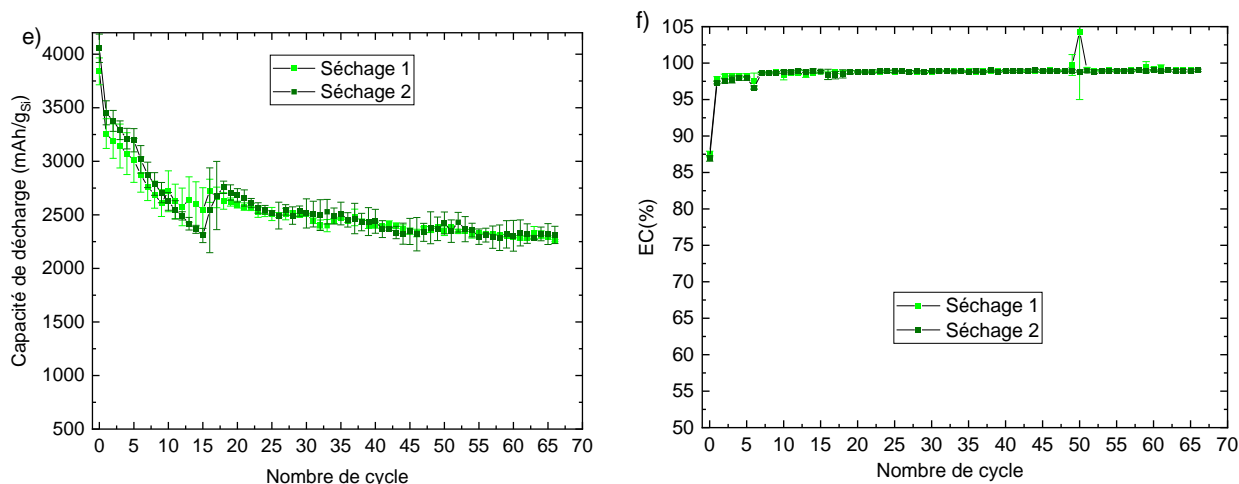
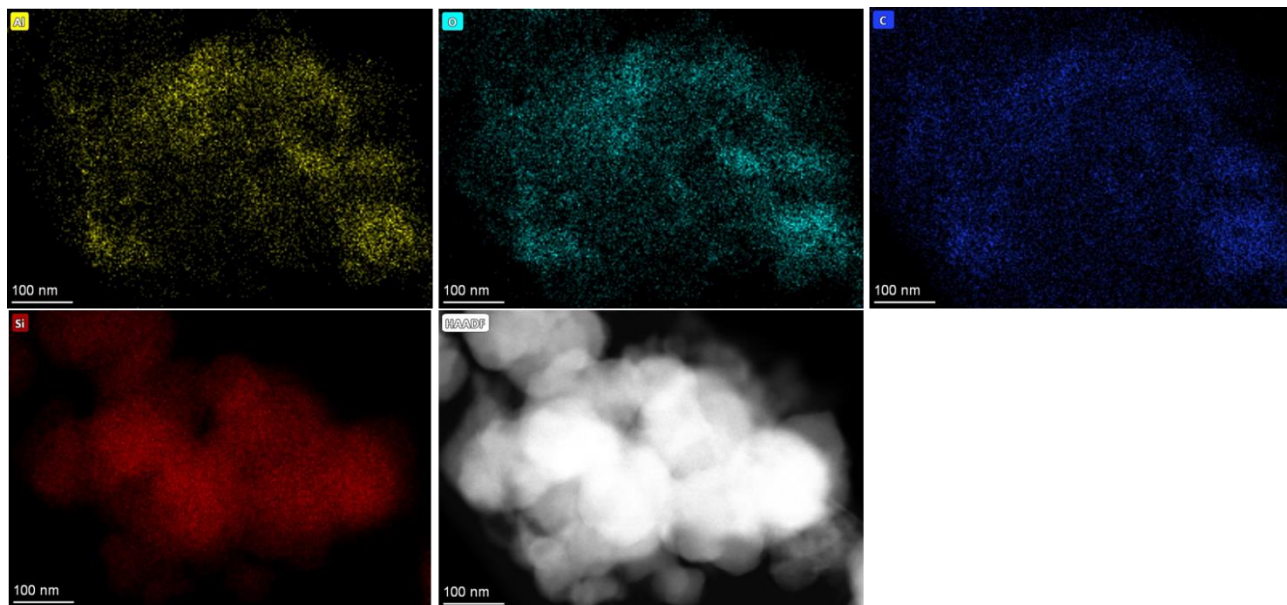
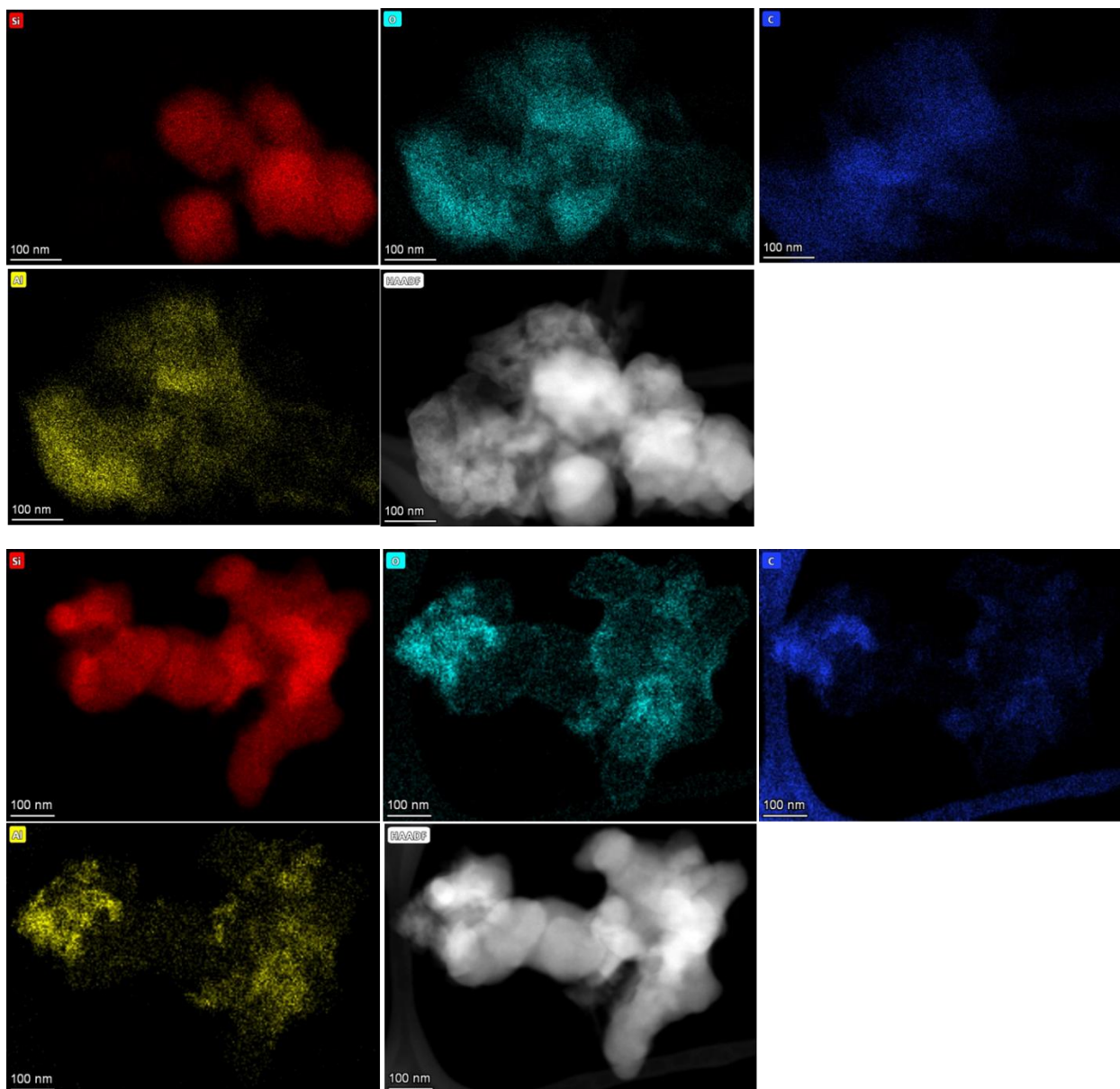


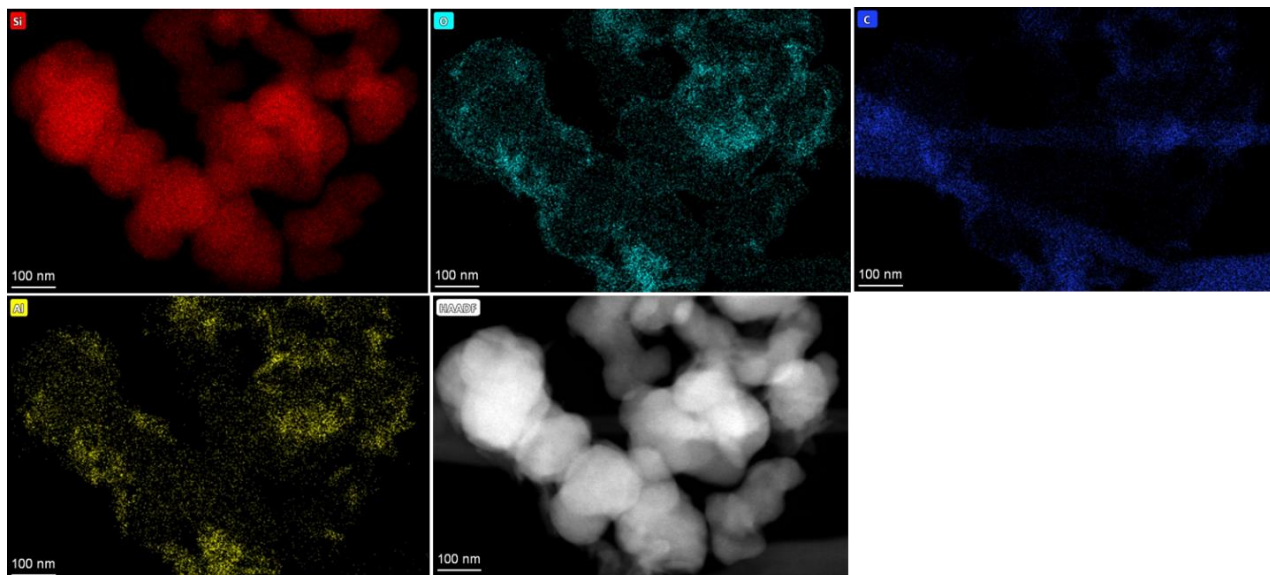
Figure 5. 34 : Résultats des tests électrochimiques des formulations Si+ 5% MOF à différent séchage a) b) Courbes de potentiel-capacité pour le cycle 1 et 2 et c), d) Capacités incrémentales-potential pour le cycle 1 et , e) Evolution de la capacité en fonction du nombre de cycles et f) évolution de l'efficacité coulombique (EC) en fonction du nombre de cycles

STEM/EDX d'autres régions d'intérêts d'électrode Si-MOF avant et après cyclage

La Figure 5. 35 et Figure 5. 36 montrent d'autres régions d'intérêts que celles présentées dans le texte principal. La Figure 5. 35 est celle de l'électrode avant cyclage et Figure 5. 36 celle de l'électrode après un cycle. Nous remarquons sur certaines cartographies, des grands fils de carbone qui sont facilement discernables et attribués à la grille TEM.







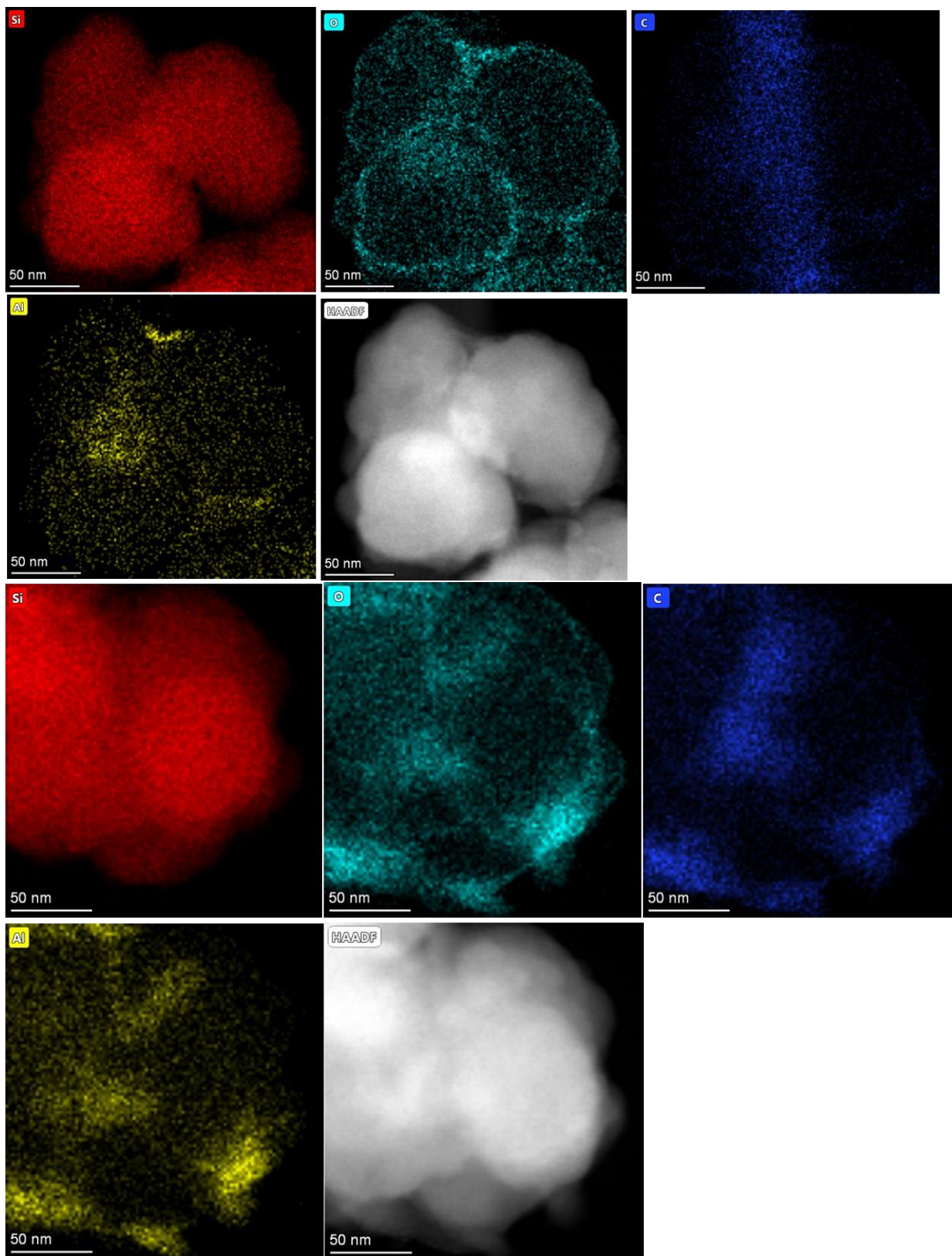
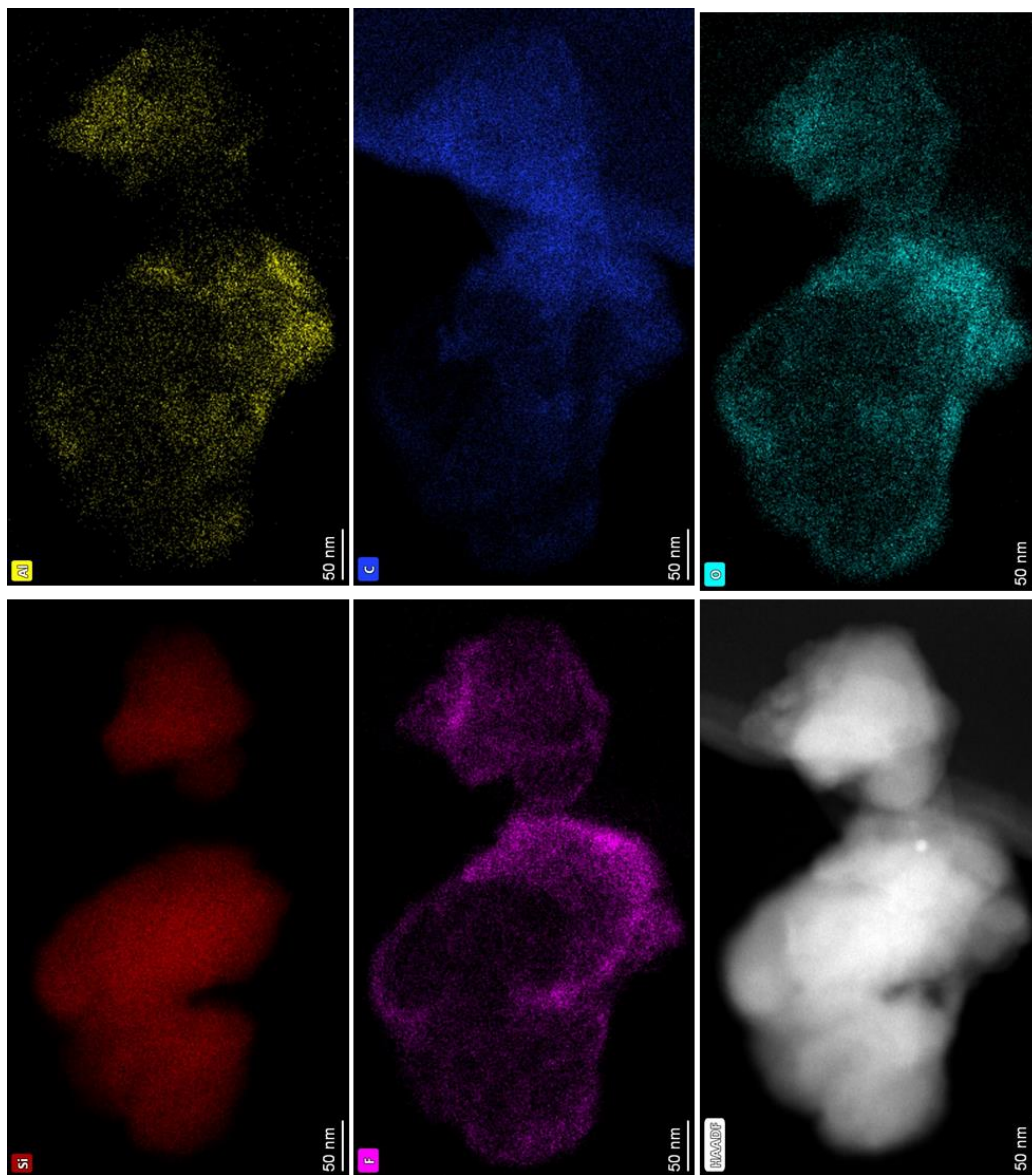
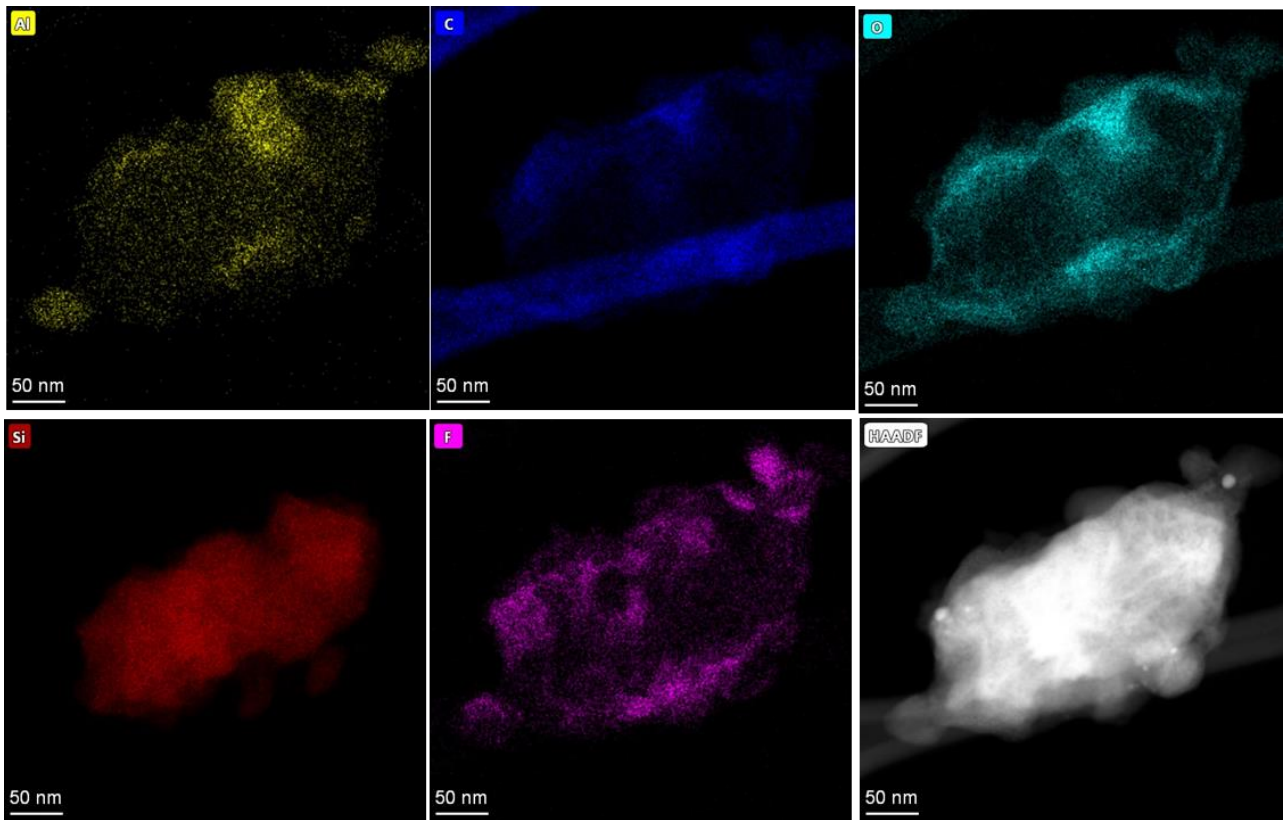
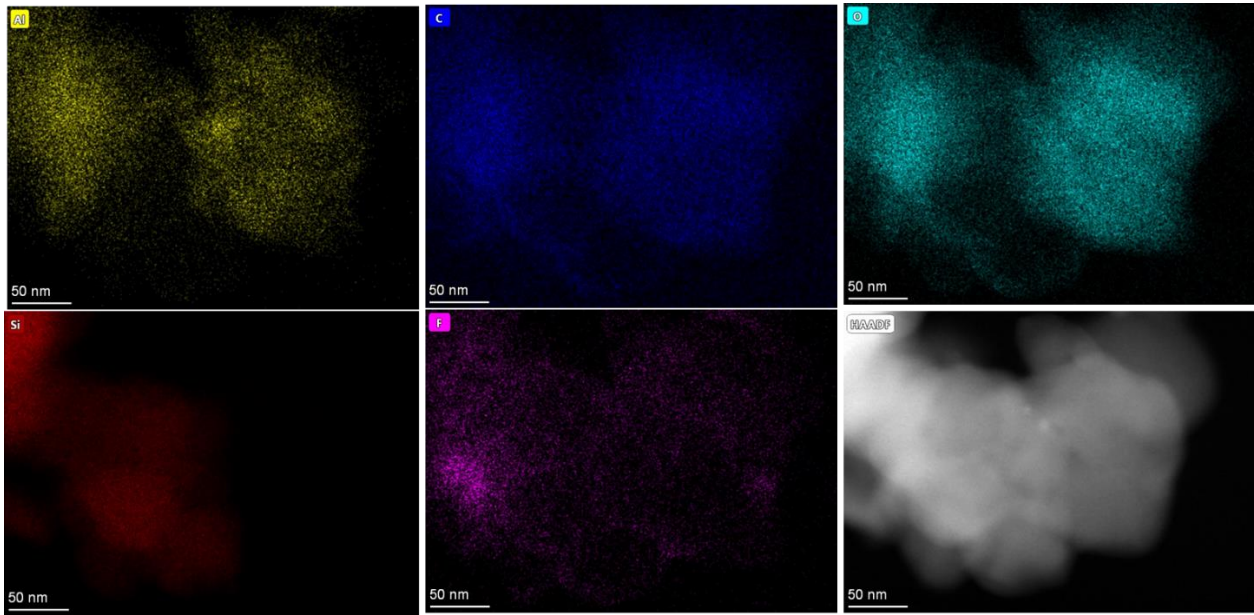


Figure 5. 35: Cartographies des éléments Si (rouge), O (cyan), C (bleu) et Al (jaune) de l'électrode à base de Si-MOF STD avant cyclage





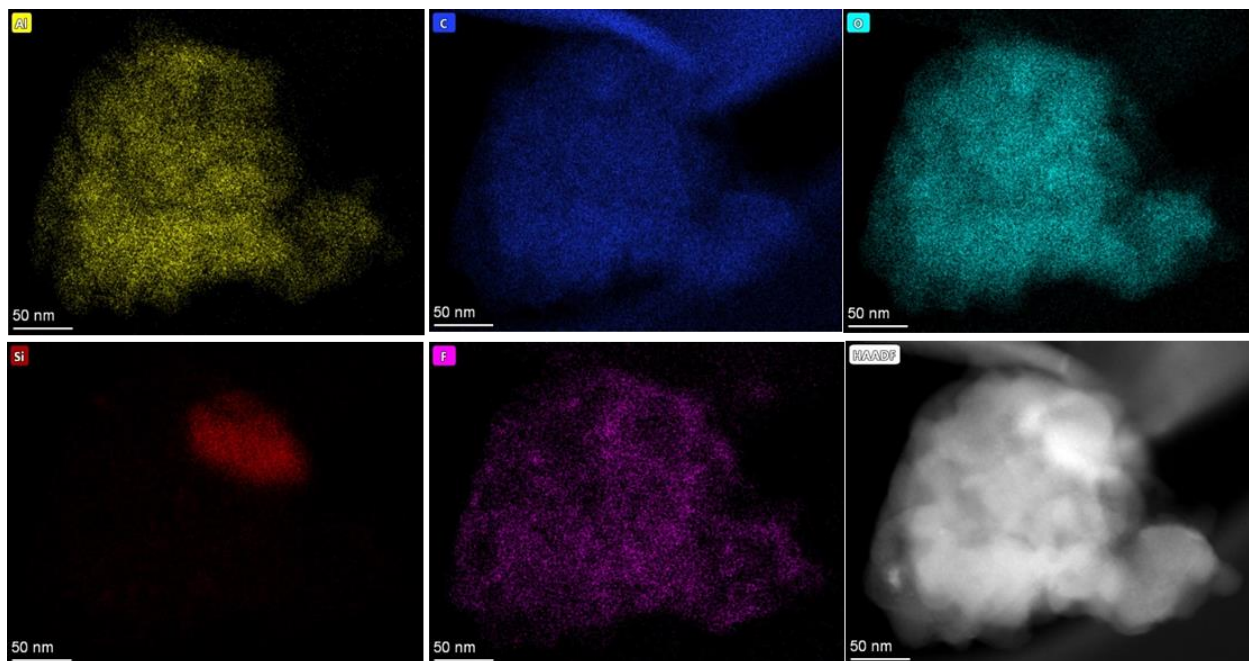


Figure 5. 36 : Cartographies des éléments Si (rouge), O (cyan), C (bleu) , Al (jaune) et F (rose) de l'électrode à base de Si-MOF_STD après 1 cycle

Titre : Optimisation d'électrodes de silicium pour batteries lithium-ion : nouveaux liants moléculaires et revêtements de coordination

Mots clés : Batteries Li-ion, silicium, liant, polymères de coordination, polyphénols

Résumé : Parmi tous les matériaux actifs ii) l'instabilité de l'interface électrode-électrolyte potentiels pour les électrodes négatives des (SEI) et iii) la perte de cohésion de l'électrode et batteries Li-ion, le silicium est considéré comme de son adhésion avec le collecteur de courant. l'un des candidats les plus prometteurs en raison Pour pallier ces problèmes, nous proposons une de ses capacités spécifiques et volumétriques nouvelle formulation d'électrode composite à élevées, environ 3600 mAh.g⁻¹ et 2200 mAh.cm⁻³ base d'un liant naturel de type polyphénol, à respectivement, ainsi que de son faible potentiel de fonctionnement (0,4 V vs. Li⁺/Li), de son de ce liant est qu'il permet de s'affranchir d'additif abondance et de sa faible toxicité. Cependant, conducteur électronique carboné. D'autre part, lors de la lithiation (formation de Li_xSi, x ~ 3.75) le nous explorons les propriétés d'un polymère de silicium subit une expansion d'environ 280% de coordination en tant que revêtement de la surface son volume initial qui induit de nombreux du silicium, et son rôle potentiel de couche de dommages à l'électrode tels que : i) la passivation artificielle. pulvérisation des particules de silicium,

Title : Optimization of silicon electrodes for lithium-ion batteries: new molecular binders and coordination coatings

Keywords : Li-ion batteries, silicon, binder, coordination polymers, polyphenols

Abstract : Among all potential active materials for the negative electrodes of Li-ion batteries, silicon is considered as one of the most promising candidate because of its high specific and volumetric capacities, about 3600 mAh.g⁻¹ and 2200 mAh.cm⁻³ respectively, as well as its low operation voltage (0.4 V vs. Li/Li⁺), natural abundancy and environmental benignity. However, during the lithiation (formation of Li_xSi, x~3.75) the silicon undergoes an expansion of about 280% of its initial volume which induces numerous damages to the electrode as: i) silicon particles pulverization, ii) instable solid electrolyte interface (SEI) and iii) loss of the cohesion of the electrode and of its adhesion with the current collector. To circumvove those issues, we propose a new formulation of composite electrode with an original binder based on a natural polyphenol, namely tannic acid. The very great originality of this binder is that it eliminates the need to add any electronic conducting carbon additive. In the other hand, we explore the properties of a coordination polymer a coating at the silicon surface, and its interest as an artificial passivation layer.

