



**HAL**  
open science

# Synthèse de nanocomposites cœur-coquille silicium carbone par pyrolyse laser double étage : application à l'anode de batterie lithium-ion

Julien Sourice

► **To cite this version:**

Julien Sourice. Synthèse de nanocomposites cœur-coquille silicium carbone par pyrolyse laser double étage : application à l'anode de batterie lithium-ion. Matériaux. Université Paris Sud - Paris XI, 2015. Français. NNT : 2015PA112166 . tel-01302856

**HAL Id: tel-01302856**

**<https://theses.hal.science/tel-01302856>**

Submitted on 15 Apr 2016

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

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

## UNIVERSITÉ PARIS-SUD

### ÉCOLE DOCTORALE 470 : CHIMIE DE PARIS SUD

Laboratoire Edifices Nanométriques (CEA Saclay, DSM/IRAMIS)

Laboratoire des Composants pour Batteries (CEA Grenoble, DRT/LITEN)

# THÈSE DE DOCTORAT

CHIMIE

par

**Julien SOURICE**

Synthèse de nanocomposites cœur-coquille silicium carbone  
par pyrolyse laser double étage : application à l'anode de  
batterie lithium-ion

**Date de soutenance : 22/09/15**

#### **Composition du jury :**

Directeur de thèse : Cécile REYNAUD

Rapporteurs : Laure MONCONDUIT

Bernard LESTRIEZ

Examineurs : Jean-Pierre PEREIRA-RAMOS

Sylvain FRANGER

Cédric HAON

Invité :

Nathalie Herlin

Directeur de recherche CEA (CEA Saclay)

Directeur de recherche CNRS (Université de Montpellier)

Maître de Conférences (Université de Nantes)

Directeur de recherche CNRS (Institut de Chimie et  
Matériaux Paris-Est)

Professeur (Université Paris-Sud/Paris-Saclay)

Chercheur CEA (CEA Grenoble)

Chercheur CEA (CEA Saclay)







A Lucie,

A ma famille,

A mes amis,

*En dehors des cinq ou six exceptions immenses qui font l'éclat d'un siècle, l'admiration contemporaine n'est guère que myopie. Dorure est or. Être le premier venu, cela ne gêne rien, pourvu qu'on soit le parvenu. Ils confondent avec les constellations de l'abîme les étoiles que font dans la vase molle du borbier les pattes des canards.*

V. Hugo, 1862



# REMERCIEMENTS

J'aimerais adresser ces premiers remerciements à Cécile Reynaud, directrice de thèse hors pair et ex-chef de service qui malgré ses nombreuses responsabilités a toujours trouvé le temps d'être présente dans le cadre de ces travaux. Je suis très fier que l'on ait pu travailler ensemble, d'autant plus que je compte parmi tes derniers doctorants (si je ne suis pas le dernier !). Merci pour tous tes conseils avisés, pour les longues sessions de discussions passionnantes autour de la pyrolyse laser et sur le manuscrit. J'espère que le caoutchouc tiendra le coup cette fois ci, quand il sera bien grand je ferais peut être à mon tour des boutures pour mes jeunes disciples. Je reviendrai avec plaisir au LEDNA pour discuter pyrolyse et jardinage avec toi !

Je remercie les membres du jury, le président Sylvain Franger, Laure Monconduit et Bernard Lestriez qui m'ont fait l'honneur de rapporter ce travail et enfin Jean-Pierre Pereira Ramos ainsi que Cedric Haon pour avoir examiné ces résultats.

J'aimerais également remercier très chaleureusement Nathalie Herlin-Boime, encadrante au jour le jour, pour son aide durant ces trois années tant sur le plan des expériences de synthèse que sur le travail du manuscrit. On a partagé les succès et les nombreuses galères sur la manip' et on a réussi, il me semble, à plutôt bien s'en sortir ! Ces moments passés avec toi, à la lueur d'une flamme de pyrolyse laser, ont toujours été agréables et je ne les oublierai jamais. En souvenir de nos nombreuses séances de synthèse et de nos discussions en tout genre autour d'un café, avec un œil sur la pression, une main sur la vanne de régulation et l'autre sur un RDM, je te remercie mille fois. J'espère avoir à nouveau l'honneur de travailler avec toi, bonne continuation avec le double étage et tous ses futurs locataires. Je repasserai au labo avec grand plaisir pour que tu me racontes toutes vos nouvelles réussites !

A ton tour à présent, Yann Leconte, qui a également encadré une bonne partie de ces travaux. Je revois encore et toujours ce regard, à moitié terrifié, à moitié enjoué, aux moments où je rentre rapidement dans ton bureau pour te demander « si c'est normal que XXXXX augmente brusquement ? » (Insérer au choix : la pression dans le réacteur, le niveau de l'eau dans la salle, la taille de la flamme s'échappant d'un filtre du RDM silane). J'aurais finalement réussi à apprendre des notions d'allemand après nos longues séances de déchiffrement des manuels du Trumpf (oui, 2 jours pour identifier qu'une ampoule est la cause d'une panne générale, c'est long). A ton contact, j'ai également développé des capacités professionnelles de premier rang telles que l'élaboration de dingbats Olympiques ou la création de jeux de mots géniaux qui me seront, à n'en pas douter, tout à fait préjudiciables par la suite. En bref, que des moments agréables en ta compagnie, qu'importe le degré de sérieux de la discussion ! Enfin, sachez M. Leconte, que je ne suis pas de ce genre de sous-marin qui se fera oublier rapidement. Vous êtes un chic type et mon sonar à bière est puissant, il saura vous retrouver assez facilement...

Pour poursuivre avec les encadrants, je monte dans le premier TGV direction Grenoble (qui accusera un retard de : 4 heures. Nous nous excusons pour la gêne occasionnée et vous souhaitons un bon voyage) pour remercier Willy Porcher et Cédric Haon, un relais fantastique, un duo inégalé entre Chartreuse, Vercors et Belledonne. Par leur présence à mes côtés dès les premiers instants de ces travaux, ils ont tout de suite réussi à me mettre à l'aise au sein d'une équipe qui m'a intégré très rapidement. Je vous remercie grandement, en particulier pour tous vos conseils avisés en

électrochimie, ainsi que sur le manuscrit de manière plus générale. Rien n'aurait été possible sans vous et j'espère sincèrement avoir à nouveau la chance de travailler un jour avec des collègues aussi intéressants et sympathiques. En espérant vous recroiser au détour d'un verre dans le grand Sud Isérois.

A présent que les encadrants directs ont subi leur lot de remerciements, la suite logique impose le passage par un bureau où il règne toujours une ambiance sportive de haut niveau. Mesdames et Messieurs, vous avez compris que je m'adresse à une personne d'exception, capable de tenir la dragée haute en course à pied aux plus grands champions mondiaux (nous reviendrons sur M. Bamogo un peu plus loin..). Il s'agit bien d'Olivier Sublemontier, tout dans les muscles, tout dans la tête. Cet homme est capable de modéliser n'importe quel système vivant ou non à l'aide de ses puissants logiciels. Il livre bataille depuis des décennies contre la pire des chimères de la boîte de Pandore, i.e. Windows, afin de nous concocter des modèles de réacteurs toujours plus aboutis. Merci à toi, Olivier, pour ta bonne humeur dont la constance ne peut jalouser les mouvements suisses les plus perfectionnés. Je te souhaite bonne continuation dans tout ce que tu entreprendras et j'espère également pouvoir croiser ton chemin à nouveau en vallée de Chevreuse.

J'aimerais à présent remercier Henri Perez, un grand électrochimiste qui a eu la gentillesse de m'accueillir dans son laboratoire et de me laisser jouer avec son potentiostat. Monsieur H, comme on l'appel, c'est d'abord une lumière au milieu du couloir noir du LEDNA à 7h30 du matin, et un « bonjour » qui peut rapidement prendre un air provençal : « OH Julieneuh, tu as fait pétéheu la chemisette à fleurs ! ». De café en café, avec des calambours et des jeux de mots plus ou moins subtils, j'ai vite réalisé qu'on ne s'ennuierait pas avec toi. Que ce soit simplement pour discuter de la vie de tous les jours ou lors de nos débats entre électrochimiste, tous ces moments partagés avec toi ont été fort agréables. J'espère sincèrement qu'on se recroisera à nouveau et je te souhaite le meilleur pour les temps à venir.

Que serais-je donc devenu sans l'aide précieuse du locataire du bureau 211 ? Il s'agit de Dominique Porterat, l'as du bricolage et de la construction en tout genre. Et oui, une journée classique au LEDNA est rythmée de façon étrangement régulière par des « Domiiiiiiiiiquuuuuue », et ce n'est pas pour rien. Chaque fois que j'ai eu un problème matériel, une commande un peu spéciale (qui ne s'avère pas si spéciale que ça), ou besoin d'un coup de main de qualité, tu as toujours été présent. Je te remercie pour tout, car non content d'être extrêmement efficace, te côtoyer pendant ces trois ans a été très agréable. Chapeau, monsieur Porterat !

Je n'oublie pas Madame *Lilitas*, *Lilitos*, *LiLi*, « *mon gros lard* »... Bien des sobriquets lui ont été affublés à tort car finalement, elle n'a pas pris tant de poids que ça en trois ans. Aurélie Habert est tout simplement « *Excellente...* ». Véritable machine de guerre au commandement du MEB, elle est dotée d'une précision hors norme. Plus sérieusement, Aurélie c'est la crème de la crème, et je souhaite à quiconque n'ayant jamais rencontré de technicienne aussi efficace et sympathique de faire ta connaissance dans des délais extrêmement brefs. Pendant cette thèse le café a coulé à flot et j'estime d'ailleurs, *mon très cher Smithers*, que l'on en a consommé pas moins de 1259 ensemble, ce n'est pas rien. Continue de travailler ce don étonnant te permettant de sucrer ton café au-delà de la limite de solubilité du saccharose. Ne change rien, si ce n'est éventuellement le choix de tes desserts à la cantine (qui sont le plus souvent infâmes). Passe le bonjour à *Madame Monsieur* (invoque la, au

pire) et à notre meilleur pote de la bibliothèque. Sans nouvelles régulières de ta part sache que je serai obligé de me falsifier un avis de rendez-vous pour venir piéger ton bureau !

De nombreux autres permanents du LEDNA doivent être remerciés, je commence très logiquement par Martine Mayne, nouvelle directrice du laboratoire, dont la gentillesse et l'efficacité se reflètent dans la qualité de son groupe. Merci à toi, je te souhaite beaucoup de réussite à la tête du laboratoire. Je remercie également Thu-Hoa Tran-Thi, Brigitte Bouchet-Fabre pour son aide en diffraction des neutrons et pour m'avoir mis en relation avec ses contacts au LLB, Mathieu Pinault pour ses pistes chez St Gobain, Laurent Mughferli, Olivier Guillois, Jeremy Descarpentries, Ana Borta, Sylvie Marguet, Charles Rivron, Eva Grinerval, Soline Allard et Guillaume Le Chevalier. Je n'oublie pas Véronique, notre agent d'entretien, qui nous a régalié de cacahuètes sucrées et de samossas..! Je remercie également le secrétariat, dont Véronique Gerecny, Jacqueline Bandura et Caroline Lebe pour l'ex-SPAM, Catherine Julien, Michèle Colin et Stéphanie Testamalle du NIMBE. Merci à Sylvie Jubera pour le support informatique. Un grand merci à Servane Coste pour nous avoir donné l'accès au DRX et pour son aide sur ces analyses, ainsi qu'à Mickael Bouhier pour les analyses de spectroscopie Raman. Sont également vivement remerciés le personnel de l'atelier, dont Sylvain Foucard, André Fillon et Dider Guyader pour leur travail de qualité dans des temps toujours plus courts, ainsi que Bruno Coltrinari notre verrier d'exception. Un grand merci à Gilles Le Chevalier et Sarah Kieffer pour le support en électronique, notamment lors des (nombreuses) pannes laser. Je remercie également les permanents côté Grenoble, Séverine Jouanneau, Sébastien Patoux, Marlène Chapuis, Hélène Bulet, Lise Daniel, Laura Boutafa, Daniel Tomasi, Cyril Cayron, Adrien Boulineau pour ses superbes analyses STEM EELS, Eric De Vito pour les analyses AES, Jean-François Colin pour toute l'aide qu'il m'a apporté au laboratoire.

A présent je vais pouvoir m'attaquer au gros du problème, les remerciements adressés aux post-docs et aux thésards qui ont tous plus ou moins contribué à ce travail (une contribution nulle/voir négative compte, sans quoi le Dr. Kintz n'aurait pu être intégré dans cette liste !).

Tout d'abord, mention spéciale à Sarah Bouhadoun, une co-thésarde incroyable, une princesse dans le désert. J'ai l'impression qu'on a démarré hier alors que tout est déjà fini aujourd'hui. Ces trois années sont passées beaucoup trop vite à tes côtés, et il y a une raison à cela : on n'a pas eu le temps de s'ennuyer. Entre mes blagues pouraves, les dessins au tableau, le temps passé à t'apprendre à jouer au diabolo (avec l'énergie du désespoir il faut le dire), les piégeages de bureaux, de chaises, de portes, de tout ! On s'est bien marré, on a bien galéré sur la manip', mais on y ait arrivé et c'est le plus important. Si c'était à refaire, je le referais 1000 fois sans rien changer. Jamais le temps de s'habituer à Sarah puisqu'elle nous surprend un peu plus chaque jour qui passe. Et maintenant que l'on est docteur, très chère consœur, j'espère que l'on continuera à se voir de temps en temps pour se raconter nos supers boulots respectifs ! On pourra alors à nouveau se lancer dans le trafic de potins en tout genre. Dans « *Plus belle ma thèse* », tu as le premier rôle !

A présent, j'aimerais vous parler d'un type que je n'ai côtoyé qu'une seule petite année (ouf ?), au début de ma thèse. Il s'agit d'Harold Kintz, bestiole de la vie, dont la réputation précède toujours son arrivée. Comment décrire le Dr. Kintz sans tomber dans l'excès ? En effet, Harold c'est le type le plus dingue, le plus joueur, le plus relax et le plus colérique dont j'ai pu faire la connaissance. Lors de cette première année de thèse, je pense pouvoir affirmer que j'ai été pour toi une sorte de béquille trop grande et qu'on a formé une chose monstrueuse, un duo craint et aimé. Accompagné de tes

fidèles serviteurs, Xavier Dran l'infâme poète à la plume maudite, Romain Cadilhon le conducteur fou et Patrick Lee ton petit protégé, on s'est toujours bien marré en semant ta bonne humeur autour de nous. Heureusement qu'il y avait Briac Lanfant, *notre lumière à tous*, pour contrebalancer le côté obscur de la force. La *jungle* ne nous a pas épargné, on a pris des claques et du *flame*, mais on s'est relevé, on n'a pas abandonné, et tu as *flamé* encore plus fort : *Classic missdirection*. C'était une année formidable en ta compagnie, qui s'est prolongée les weekends à la BNF, et qui se prolongera je l'espère pour longtemps encore (si tu daignes sortir ton périscope de temps en temps !). *Let's rollin' rollin' fuzzy wuzzy*.

Je remercie très chaleureusement, et avec toute la distinction dont il faut s'armer lorsque l'on s'adresse à un véritable gentleman, Briac Lanfant : un poussin parmi les anges, un *diamond d'innocence*. La fabrication d'engins volants en papier n'a plus aucun secret pour lui, il est un maître incontesté en la matière. Deux ans de thèse partagés auront conduit à la fabrication de nombreux projectiles démoniaques, d'un show à deux diabolos, du célèbre *Pussimus* adulé par petits et grands, du premier tome des aventures du *Biscuit Vampire*, et j'en passe. Briac est une source d'inspiration sans faille : armé d'une imagination qui dépasse l'entendement, il invente des mondes comme il respire. C'est un être unique et le commun des mortels ne perçoit pas immédiatement toute l'étendue de son génie tant le personnage est subtil. Lui-même m'ayant qualifié de *Labrador Fou*, je peux à mon tour lui trouver son totem : le *Canard Grandiose*. En espérant te revoir le plus souvent possible lors de tes passages en vallée de Chevreuse. On a du travail à finir sur le *BV*, et ça ne va pas se faire tout seul mon p'tit pote !

William Bamogo, ce bon vieux William, that *gooooood old WILLY*. L'incarnation des trois éléments essentiels d'un véritable guerrier Shaolin : la puissance, la maîtrise de soi, et la puissance. William fait de l'ombre dans les couloirs, il en impose le mec. Mais attention, car cette armoire de muscles renferme une seconde armoire de muscles, qui elle-même contient ce qui fait de William une personnalité (vachement musclée quand même) hors du commun : un docteur de génie à l'esprit fin, drôle et toujours de bonne humeur. Passez un repas des 1000 salades aux côtés de William permet de s'assurer qu'on va bien se marrer, à coup sûr. Merci encore William, pour ta compagnie pendant ces trois ans, en espérant également te recroiser très rapidement. Dans le doute, je passerai chez *Gladine* tous les samedis soirs pour prendre de tes nouvelles. Bon vent champion !

Je remercie tout particulièrement Axelle Quinsac, la dame de cœur de ces travaux, sans qui rien n'aurait été possible puisque tu as eu la lourde tâche de m'accompagner sur la plupart de mes manip. De plus, tu as su me mettre à l'aise dès les premières expériences passées ensemble en installant régulièrement des silences gênant de plusieurs dizaines de minutes. On m'a fait comprendre par la suite que c'était probablement ma faute, pauvre *Versillais* que je fus... Mais ensuite j'ai parlé, et parlé, je t'ai apprivoisé petit à petit, et tu as regretté un peu mon *balai* ! On a bien rit, on a bien joué, on a pas mal nettoyé, démonté, remonté, re-nettoyé, re-re-remonté... Je garde précieusement l'exemplaire du *Talent CEA* où tu figures avec Yann, beaucoup trop classe la photo. Je suis très heureux d'avoir travaillé à tes côtés et je te souhaite de réussir dans tout ce que tu entreprendras. A très bientôt je l'espère !

JRTC VJ, GPDA, DUDADS (*Je remercie très chaleureusement Virginie Jorda, grande prêtresse des abréviations, digne utilisatrice de l'accent du Sud*). Comment résumer ses trois années en se passant d'une de ces abréviations bien pensées telle que GCRN (*Gros caf right now*) ou bien MQGTDM (*un*

*qualificatif plus que douteux dont la traduction ne sera point assurée ici*). « On a vite bien *copinéuh* tous les *deuh* et on a bu les *caféheu* en quantité que je *qualifieraiheu* de totalement déraisonnables *hein* ! » Halala.. *Wirgen, Wirguinie, Wirg, W...* Trois ans passés tellement vite. Vous êtes une personne formidable mademoiselle Jorda, sous votre mini chapeau melon et dans vos grosses chaussures violettes. La prochaine *fanfaros* sur Paris, j'en serais. Je te remercie pour tous ces supers moments, et je te souhaite bon courage pour la rédaction qui approche à grand pas, même si je ne me fais aucuns soucis pour toi. J'ai bien hâte de me lancer dans la lecture de ce futur manuscrit! Salut l'artiste, merci pour tout et à bientôt sur Paris pour une *GB* !

Je remercie Youri Rousseau, une i-personne fort sympathique, qui forme le i-duo d'i-expert en i-mac du bureau 232 à l'aide de son comparse Olivier. Ton i-sens extrêmement poussé pour la technologie Apple impose le respect. A l'aide de ta superbe partenaire, Alice, tu es passé maître en la confection de dépôts de nanoparticules d'or (dont les cônes violets semblent tout droit tirés d'un film de science-fiction). A toi aussi bientôt les joies de l'écriture du manuscrit. Je ne fais pas de soucis et j'ai une totale confiance en ta capacité à éviter les *ganks* à répétition auxquelles sont soumis les thésards en rédaction. Prends quelques *red pots*, attrape une *BF*, et lance-toi dans le *TF* ! Je repasserai également avec plaisir pour lire ton tome d'amplification *+25 AP*. Bon courage !

Je salue avec dignité Mademoiselle Samantha Bourrioux, reine des félidés, prêtresse du cosplay, qui fête déjà sa première année au laboratoire ! On aura passé assez peu de temps dans le même bureau, puisque j'ai été gentiment évincé en faveur de ton co-thèse singapourien. Et heureusement au final, car avec ta capacité de discussion avancée et ma parlotte de combat niveau 12, Sarah aurait sans doute quittée de rage le bureau, la France, voir même notre planète, avant la fin de sa rédaction ! Les histoires de chats et d'électrochimie auront rythmé cette année passée en ta compagnie, sous le regard bienveillant du lithium céleste (cf. chat après 3 ans de Mc Donald). J'espère qu'on aura l'occasion de se recroiser, que ce soit en dehors du labo (un petit congrès à Arcachon ?) comme dans le cadre de nos futurs carrières en tant qu'éléments d'exceptions à la tête de la recherche française sur l'énergie (Oui, rien que ça !) A bientôt et bon courage pour ton grand voyage à Singapour !

I would like to switch to English now and thank Paul Wang, who honors us by his presence at the lab! Paul, motivated by an epic quest of tasting every single meal created on earth, travelled more in 6 months throughout Europe than I did in my entire life. I know that you will success in your PhD and I can't wait to read more about your future works. See you soon and good luck !

Je remercie Florent Boismain le modélisateur de génie, je te lègue le double étage ainsi que la collection de buse (dont la fameuse *buse Sourice*, la meilleure...). Va falloir s'armer de courage pour s'attaquer à l'escalade du mont Sylvana. D'ailleurs, je trouve que Svetlana ça sonne mieux, faudra penser à trouver un nouveau nom à ce réacteur ! D'ici quelques mois tu seras sans doute devenu parfaitement bilingue à l'aide de ton duo transatlantique, le bien nommé John Alper, *aka J. Cargo*. Je sais que vous allez faire du bon travail, et je repasserai avec plaisir au labo pour contempler vos avancés ! Bon courage et bon vent !

Je remercie également de nombreux autres doctorants, ex doctorants, techniciens, stagiaires et post-doc. Xi Cheng le magnifique en toute circonstance, Alex Jimenez « hum-humm » le meilleur lutteur péruvien, Nicolas Debski le pêcheur de la gonflette et joueur invétéré, Jin Wang le slurpeur de soupe, Olivier Duigou le calme incarné, Jonathan Bouillonec la blouse bleu, Flory-Anne Bareda le soleil roux,

Florent Tatard el Diablo de Diablo, Rhiad le briseur de CDD, Nina Landreau l'élégante, Emeline Charon la carbonée, Fabien Bouzat le polymériste, Fabien Nassoy l'odorat ultime et bruleur de nanopoudres à ses temps perdus, Jessica Picard le soleil blond, Baptiste Cotin le Bapt-man génie de la bricole, Adèle Gerdil la technicienne sensible, Adeline Trouve la bonne humeur, Celia Ventadour, Quentin Mestre et Xavier Agache les nouvelles recrues de la NT-team, Baptiste Pibaleau le crémant familial, Houssam Messaoudi mon pote du LPPI, Karim El-Hadj le mystérieux, Philippe Charton le viscosimètre, Gwenael Bourdeau le technicien roliste et festivalier, Remi Castaing, Barbara Le Roux et Léa Chancelier les copains du GFECI, Mélodie Leclere l'électrolyte polymère, Etienne Radvanyi l'alliage lithié, Benjamin Decoopman le grand nostalgique suisse cuivré, Hugo Bornand RENARDO la bestiole renarde, élu meilleur stagiaire de l'Europe de l'Ouest, Juan Ugalde stagiaire hors pair de niveau avancé, Francisco Rodriguez Beltran l'huile d'olive familiale, Louise Desbois le CV rose, Justine Letien Naf-Naf addict et Arnaud Bordes, la cachaça iséroise, dont les talents de conduite au volant d'un twizy ne sont plus à démontrer, porte toi bien et dont forget the rule : AEM NO → AMI YES.

Je n'oublierai jamais Housseem Djebbi un gars formidable parti bien trop vite. J'ai une pensée émue pour les membres de sa famille. Nos drôles de discussions me manquent beaucoup.

Je remercie mes parents et mon beau-père, présent à mes côtés et toujours intéressés par l'avancement de la thèse. Je remercie également ma mère-grand, Françoise, un soutien indéfectible au cours de ces trois dernières années, qui m'a toujours poussé à me surpasser ! Je remercie mon grand-père, très intéressés par mes différents avancés et qui est sans doute à la source de ma passion pour la science. Je remercie mes frères, Quentin / Clément / Edouard, qui m'ont aidé dans la gestion de mon stress au cours de nos nombreuses séances de discussions et/ou de bastons. Merci à Odile et Remy qui m'ont toujours considéré comme un membre de leur propre famille et qui m'ont aidé à décompresser lors de nos escapades mérysiennes. Merci à Tom et Tamara, futur docteur et futurs mariés ! Je remercie mes amis les plus proches, Arnaud, Linda, Yoann, Kevin, Anne-Lise, Achour, Geoffrey, Eddy, Jessica, Antony, Marine, Komar, Dorian, Julie, Sébastien, Kader et bien d'autres encore. Vous avez été au top, de près ou de loin (voir très, très très loin !). Enfin, un grand merci à Lucie, sans qui rien de tout ce qui m'est arrivé de bien ces huit dernières années n'aurait pu être possible. Tu m'as soutenu depuis le tout début de mes études en étant ma plus belle raison d'avancer et de me surpasser. Ce manuscrit, c'est autant le tien que le mien !



# TABLE DES MATIERES

<b>Introduction générale.....</b>	<b>17</b>
<b>Chapitre I. Etude bibliographique.....</b>	<b>22</b>
<b>I. L'accumulateur lithium-ion, des performances intéressantes mais une densité d'énergie insuffisante... 23</b>	
I-1. Historique et principe.....	23
I-2. Application de la technologie lithium-ion .....	24
I-2-1. Le stockage stationnaire .....	24
I-2-2. Le véhicule électrique (VE) .....	25
I-2-3. Le stockage portable.....	26
I-3. Matériaux actifs pour le remplacement du carbone graphite .....	26
I-3-1. Matériaux d'intercalation .....	27
I-3-1. Matériaux de conversion .....	28
I-3-2. Matériaux d'alliage .....	28
<b>II. Le silicium à l'anode de batterie lithium-ion .....</b>	<b>29</b>
II-1. Les alliages $Li_xSi_y$ .....	29
II-2. La lithiation du silicium.....	30
II-2-1. Première lithiation/délithiation du silicium.....	30
II-2-2. Seconde lithiation/délithiation du silicium amorphe .....	32
II-3. Mécanisme de dégradation du silicium .....	33
II-3-1. L'instabilité de la SEI .....	33
II-3-2. La pulvérisation du silicium .....	34
II-4. Voie de stabilisation du silicium à l'anode .....	35
II-4-1. La nanostructuration .....	35
II-4-2. Les modifications de l'électrolyte .....	39
<b>III. Synthèse de nanomatériaux composites silicium/carbone.....</b>	<b>40</b>
III-1. Synthèse en phase solide .....	40
III-1-1. Mécano-synthèse .....	40
III-1-2. Electrospinning .....	41
III-2. Synthèse en phase liquide.....	41
III-3. Synthèse en phase gaz .....	44
III-3-1. Conclusion intermédiaire.....	46
<b>IV. Pyrolyse laser en phase gaz.....</b>	<b>46</b>
IV-1. Pyrolyse laser du silane.....	46
IV-2. Pyrolyse laser de précurseurs carbonés .....	47
IV-3. Pyrolyse laser double étage .....	48
<b>V. Conclusion de l'étude bibliographique.....</b>	<b>49</b>
<b>Chapitre II. Pyrolyse laser double étage : mecanismes réactionnels et dispositif expérimental</b>	<b>51</b>
<b>I. Mécanismes réactionnels.....</b>	<b>52</b>
I-1. Dissociation des précurseurs $SiH_4$ et $C_2H_4$ .....	52
I-2. Nucléation .....	54
I-2-1. Nucléation homogène .....	54
I-2-2. Nucléation hétérogène .....	55
I-3. Croissance .....	56
I-4. Coagulation .....	57
I-5. Conclusion intermédiaire .....	58
<b>II. Expérience de pyrolyse laser simple et double étage .....</b>	<b>59</b>
II-1. Trajet optique.....	59
II-1-1. Le laser $CO_2$ .....	59
II-1-2. Lentilles de focalisation .....	60

II-2. Réacteur de synthèse en configuration simple étage .....	61
II-3. Réacteur en configuration double étage.....	62
II-3-1. Modélisation numérique .....	63
II-3-2. Insertion du second précurseur.....	64
II-3-3. Gestion des flux de gaz .....	67
I-1. Déroulement typique d'une expérience de pyrolyse laser double étage .....	71
I-1-1. Préparation .....	71
I-1-2. Synthèse .....	71
I-1-3. Fin de synthèse .....	73
I-1-4. Récolte des matériaux .....	73
I-2. Conclusion intermédiaire .....	74
<b>Chapitre III. Techniques de Caractérisation des matériaux et d'analyses électrochimiques ..</b>	<b>75</b>
<b>I. Caractérisation des matériaux.....</b>	<b>76</b>
I-1. Les analyses physico-chimiques .....	76
I-1-1. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	76
I-1-2. Analyseur chimique .....	77
I-1-3. Mesure de surface spécifique (BET) .....	78
I-1-4. Mesure de conductivité électronique .....	78
I-2. Techniques de diffraction.....	80
I-2-1. Diffractomètre X de poudres.....	80
I-2-2. Diffraction de neutrons (DN) .....	81
I-3. Spectroscopies .....	82
I-3-1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR).....	82
I-3-2. Spectroscopie Raman .....	83
I-3-3. Spectroscopie d'électrons Auger (AES).....	89
I-4. Microscopie.....	91
I-4-1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) .....	91
I-4-2. Microscopie Electronique à Transmission (MET).....	92
I-4-3. Microscope à Balayage par Transmission (STEM) .....	93
<b>II. Analyses électrochimiques .....</b>	<b>93</b>
II-1. Conception d'une pile bouton.....	94
II-1-1. Formulation de l'encre .....	94
II-1-2. Enduction et pastillage .....	96
II-1-3. Assemblage d'une pile bouton .....	97
II-2. Test électrochimiques .....	98
II-2-1. Potentiostats.....	98
II-2-2. Le cyclage galvanostatique limité en potentiel (GCPL).....	98
II-2-3. La voltammétrie cyclique (CV) .....	102
II-2-4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) .....	102
<b>III. Conclusion intermédiaire .....</b>	<b>106</b>
<b>Chapitre IV. Silicium nanométrique et composite cœur-coquille: synthèse et caractérisation</b>	<b>107</b>
<b>I. Contraintes paramétriques liées à la configuration double étage .....</b>	<b>108</b>
I-1. Production non désirée de carbure de silicium.....	108
I-2. Faible taux de décomposition de l'éthylène et production de suie.....	108
I-3. Répartition de la puissance laser .....	110
I-3-1. Configuration avec lame séparatrice .....	110
I-3-2. Configuration avec lentille de focalisation .....	110
I-3-3. Configuration à deux lasers .....	111
I-4. Conclusion intermédiaire .....	111
<b>II. Etude paramétrique .....</b>	<b>111</b>
II-1. Paramètres constants .....	112
II-1-1. Pression interne.....	112
II-1-2. Débit d'argon de cheminée .....	113

II-1-3. Débit d'argon de protection des fenêtres laser et des fenêtres de visualisation .....	113
II-2. Effet de la concentration en précurseur .....	113
II-2-1. Premier étage : silane .....	113
II-2-2. Deuxième étage : débit d'éthylène.....	116
II-3. Effet de la puissance laser .....	119
II-3-1. Premier étage : puissance laser .....	119
II-3-2. Deuxième étage : focalisation .....	120
II-4. Conclusion sur l'étude paramétrique.....	121
<b>III. Synthèse de silicium nanométrique cristallin et composites cœur-coquille associés .....</b>	<b>122</b>
III-1. Silicium cristallin $\phi < 50$ nm et composite associé .....	123
III-1-1. Synthèse .....	123
III-1-2. Microscopie .....	124
III-1-3. Analyse de la structure du carbone .....	128
III-1-4. Etude de la qualité de recouvrement par spectroscopie des électrons Auger.....	131
III-2. Composite à base de silicium cristallin $\phi > 50$ nm.....	132
III-2-1. Synthèse .....	132
III-2-2. Microscopie .....	133
III-2-3. Analyse de la structure du carbone présent dans c-Si <sub>120</sub> @C.....	134
III-3. Composite à base de silicium cristallin, insertion radiale de l'éthylène .....	136
III-3-1. Insertion radiale de l'éthylène.....	136
III-3-2. Caractérisation du composite c-Si@C <sub>RAD</sub> .....	141
III-4. Structuration in-situ par ajout de ferrocène .....	143
III-4-1. Synthèse .....	143
III-4-2. Caractérisations par spectroscopie Raman .....	144
III-5. Conclusion sur la synthèse de composite à base de silicium cristallin.....	146
<b>IV. Synthèse de composites à base de silicium amorphe .....</b>	<b>146</b>
IV-1. Silicium amorphe de diamètre $< 50$ nm.....	146
IV-1-1. Synthèse .....	146
IV-1-2. Caractérisations.....	147
IV-2. Composite à base de silicium amorphe $\phi < 50$ nm .....	151
IV-2-1. Synthèse .....	151
<b>V. Structuration du carbone .....</b>	<b>155</b>
V-1. Structuration ex-situ de la coquille de carbone par traitement thermique .....	156
V-1-1. Traitement thermique et analyses microscopiques .....	156
V-1-2. Analyses par spectroscopie Raman .....	157
V-2. Composite ex-situ .....	158
V-2-1. Synthèse par voie liquide .....	158
V-2-2. Caractérisation .....	159
<b>VI. Conclusion intermédiaire .....</b>	<b>161</b>

## **Chapitre V. Silicium nanométrique et composite cœur-coquille : analyses électrochimiques et performances en cyclage .....**

<b>I. Etude par voltammétrie cyclique .....</b>	<b>164</b>
I-1. Choix des conditions expérimentales.....	164
I-2. Première lithiation .....	165
I-2-1. Décomposition des additifs VC et FEC (3 à 0,8 V).....	166
I-2-2. Décomposition de EC et DEC (0,8 V à 0,2 V).....	169
I-2-3. Première lithiation du silicium de 0,2 V à 5 mV.....	171
I-3. Balayages voltamétriques des cycles suivants .....	173
I-3-1. Echantillons avec cœur cristallin $< 50$ nm : c-Si <sub>30</sub> , c-Si <sub>30</sub> @C et c-Si <sub>30</sub> @C-R .....	173
I-3-2. Echantillons avec cœur cristallin $> 50$ nm : c-Si <sub>120</sub> @C et c-Si@C <sub>RAD</sub> .....	175
I-3-3. Echantillons amorphes : a-Si <sub>20</sub> et a-Si <sub>20</sub> @C.....	176
<b>II. Cyclage galvanostatique et analyses post mortem .....</b>	<b>179</b>
II-1. Cyclage galvanostatique à C/5 .....	179
II-1-1. Conditions de cyclage .....	179

II-1-2. Echantillon à cœur cristallin <50nm: c-Si <sub>30</sub> , c-Si <sub>30</sub> @C et c-Si <sub>30</sub> @C-R .....	181
II-1-3. Echantillons avec cœur cristallin > 50 nm : c-Si <sub>120</sub> @C et c-Si@C <sub>RAD</sub> .....	182
II-1-4. Matériau amorphe : a-Si <sub>20</sub> et a-Si <sub>20</sub> @C .....	183
II-2. Cyclage galvanostatique à 2C .....	185
II-3. Etude post-mortem .....	187
II-3-1. Observations visuelles .....	187
II-3-2. Microscopie .....	187
II-3-3. Analyses par spectroscopie des électrons Auger (AES) des électrodes cyclées .....	191
<b>III. Spectroscopie d'impédance électrochimique .....</b>	<b>192</b>
III-1. Analyses SIERP .....	193
III-1-1. Programme d'analyse .....	193
III-1-2. Choix d'un circuit équivalent .....	195
III-2. Résultats .....	196
III-2-1. Données brutes .....	196
III-2-2. Affinement des spectres SIE .....	198
III-2-3. Variables R2, R3 et R4 issus de l'analyse SIERP .....	200
<b>IV. Conclusion intermédiaire .....</b>	<b>208</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>210</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>214</b>
<b>Table des Figures, tableaux et équations .....</b>	<b>218</b>
<b>Bibliographie .....</b>	<b>223</b>

# INTRODUCTION GENERALE

La troisième révolution industrielle est un concept avancé par Jeremy Rifkin, économiste et spécialiste de prospective, afin d'identifier une nouvelle ère technologique ayant débuté au milieu du XX<sup>ème</sup> siècle.<sup>1</sup> Cette révolution serait induite par la fin annoncée d'une économie fondée sur l'utilisation excessive d'énergies fossiles. La raréfaction imminente des ressources pétrolières, gazières, et des stocks d'énergie carbonée en général, doublée d'une crise climatique sans précédent, a conduit à la conclusion d'accords internationaux tels que la Convention-cadre des Nations unies sur les changements climatiques (CCNUCC) en 1992 suivie du protocole de Kyoto en 1997.<sup>2,3</sup> En France, l'accent est mis depuis une dizaine d'année sur la complémentarité entre l'énergie nucléaire (41 % de la production d'énergie primaire) et les énergies renouvelables (8,1 %). Une part encore trop importante de ce « mix énergétique » reste assurée par l'utilisation de pétrole (31 %) et de gaz naturel (15 %), dont la consommation est une source importante de gaz à effet de serre (Figure 1).

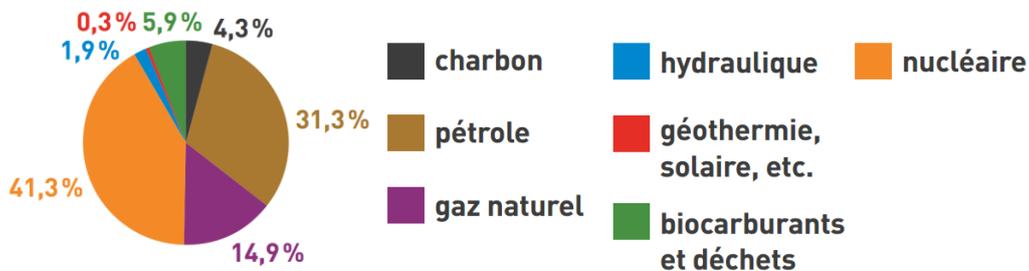


Figure 1. Production d'énergie primaire en France en 2009, d'après Devezeaux de Lavergne et les données de l'Agence Internationale de l'Energie<sup>4</sup>

Les secteurs du bâtiment et des transports, responsables à plus de 50 % de ces émissions de gaz à effet de serre, sont naturellement les premiers à bénéficier des avancées technologiques visant à améliorer leur sobriété/efficacité énergétique. Dans le premier cas, l'implantation de panneaux photovoltaïques est une des pistes privilégiées pour subvenir aux besoins énergétiques des bâtiments, permettant même à terme de dégager un excédent de production. Cependant, l'intermittence de la source solaire, et des sources d'énergie renouvelables en général, impose l'utilisation de systèmes de stockage capables de lisser la puissance électrique produite et de limiter les fluctuations sur le réseau. Dans le second cas, les véhicules hybrides ou tout électrique nécessitent une source d'énergie compacte permettant dans l'idéal d'obtenir une autonomie au moins égale à celle des véhicules thermiques.

Deux solutions sont envisagées pour répondre à ces problématiques multiples de stockage d'énergie: l'hydrogène et le stockage électrochimique. Cette dernière solution possède l'avantage d'être aisément miniaturisable, ce qui lui a valu de pénétrer rapidement le secteur émergent de l'électronique portable depuis les années 1990. En effet, l'accumulateur Li-ion fait aujourd'hui partie

des solutions de stockage électrochimique les plus performantes en terme de densité d'énergie massique et volumique, comme le montre le diagramme de Ragone de la Figure 2.

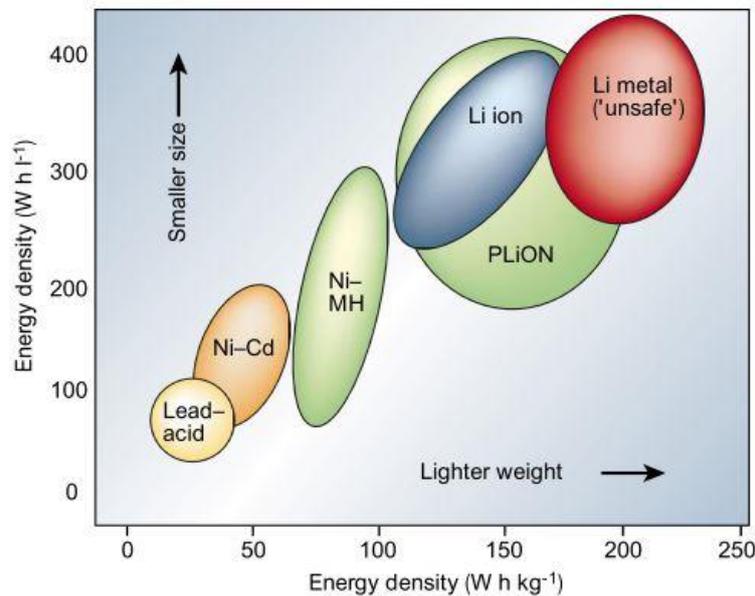


Figure 2. Principales technologies pour le stockage électrochimique d'énergie dans le diagramme de Ragone, d'après Tarascon et Armand<sup>5</sup>

Sans compter la technologie lithium-métal, dont l'aspect sécurité empêche un déploiement massif, le Li-ion (ainsi que le lithium-polymère PLiON) possède des performances électrochimiques supérieures aux anciennes technologies nickel-cadmium (Ni-Cd), nickel-métal hydrure (Ni-MH) et plomb-acide (Pb). Ces générations antérieures restent cependant largement implantées dans certains secteurs, par exemple le Pb pour les applications SLI (source d'énergie pour le démarrage des moteurs thermiques, en anglais Starting, Lighting, Ignition).<sup>6</sup>

L'implantation massive du Li-ion est limitée notamment par l'utilisation à l'anode de carbone graphite, dont la stabilité est exemplaire mais la capacité spécifique théorique relativement faible. Dans un contexte où la demande en solution de stockage toujours plus puissante est en perpétuelle croissance, la recherche s'oriente aujourd'hui vers de nouveaux matériaux d'anode. Dans l'idéal, ces matériaux devraient au minimum égaler la stabilité et la cyclabilité élevée du carbone graphite tout en multipliant sa capacité par deux.<sup>7</sup> De très nombreux candidats sont actuellement étudiés, pour ne citer que l'étain, le germanium, l'aluminium ou les oxydes de zinc.<sup>8-11</sup>

Le silicium est, entre autres, un candidat potentiel bénéficiant d'une capacité théorique près de 10 fois supérieure à celle du matériau d'anode commercial actuel.<sup>12</sup> En revanche, l'utilisation de particules de silicium micrométriques à l'anode pose deux problèmes. En premier lieu, à cause de la formation d'alliages riches en lithium, ces particules sont soumises à de fortes variations volumiques

au cours de leur cyclage, entraînant leur fracture puis leur pulvérisation. Dans un second temps, l'instabilité des solvants organiques à bas potentiel sur les surfaces de silicium entraîne la formation d'une couche de produits de décomposition peu conductrice électronique et peu stable, appelée Solid Electrolyte Interphase (SEI), s'accumulant sur le matériau actif. Les effets cumulés de la pulvérisation des particules et de la formation continue de SEI sur les surfaces fraîchement découvertes de silicium altèrent fortement les propriétés électrochimiques de l'électrode et ne permettent donc pas d'envisager un remplacement immédiat du carbone graphite.

Cependant, plusieurs équipes de recherche ont montré que l'utilisation de silicium nanométrique améliore très significativement la stabilité du matériau.<sup>13-15</sup> En effet, ces particules peuvent accommoder des déformations plastiques plus importantes sans initier la formation de fractures primaires, dont la présence précède l'apparition du phénomène de pulvérisation.<sup>16</sup> L'échelle nanométrique au travers du développement de morphologies particulières telles que les nanofils, les nanotubes, les structures poreuses et les nanoparticules confèrent une stabilité mécanique améliorée en cyclage.<sup>17-20</sup> Une seconde voie d'étude consiste à isoler la surface du silicium afin d'empêcher tout contact direct avec les solvants de l'électrolyte. Pour ce faire, le dépôt d'un revêtement conducteur ionique et électronique sur la surface des particules est l'une des solutions les plus étudiées. Dans ce rôle, le carbone s'est naturellement imposé en tant que matériau d'enrobage puisqu'il bénéficie également d'une excellente stabilité chimique.<sup>21-26</sup> Néanmoins, l'obtention de ces nanostructures enrobées est souvent soumise à l'utilisation de procédés multi-étapes complexes dont les capacités de production ne permettent pas d'envisager une synthèse à plus grande échelle.

Dans le cadre des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit, nous proposons de synthétiser différents types de nanoparticules de silicium enrobées de carbone par pyrolyse laser double étage. Cette nouvelle méthode de synthèse, développée en sein du Laboratoire Edifices Nanométriques, permet l'obtention de nanostructures cœur-coquille silicium carbone (Si@C) en une seule étape, en profitant de la souplesse et du rendement de production élevé d'un procédé en phase gaz. Il s'agira alors d'optimiser les conditions de synthèse du réacteur de pyrolyse à double étage afin de produire des nanomatériaux ayant les propriétés les plus intéressantes. L'objectif est d'obtenir des nanoparticules de silicium avec ou sans coquille de carbone ayant un cœur identique, afin de pouvoir clairement comparer l'influence de l'enrobage sur leurs propriétés. Dans le but de pouvoir étudier l'effet de la taille ou de la cristallinité du silicium, des cœurs amorphes ou cristallins de diamètre différent devront être synthétisés. Des techniques de caractérisation seront identifiées et mises en œuvre afin d'étudier les propriétés physico-chimiques et morphologiques de ces matériaux. Une

attention particulière sera accordée à l'homogénéité de recouvrement des cœurs de silicium par la coquille de carbone, ainsi qu'à sa structure et son épaisseur.

Dans un second temps, des électrodes de batterie Li-ion seront élaborées à partir des nanomatériaux Si@C jugés les plus pertinents, au sein du Laboratoire des Composants pour Batteries. Leurs performances électrochimiques seront évaluées et comparées par différentes méthodes permettant de mettre en évidence le rôle de la coquille carbonée sur la capacité et la tenue en cyclage des électrodes. L'impact de la structure cristalline du cœur de silicium sur ses propriétés électrochimiques sera également étudié. Enfin, l'étude des mécanismes de dégradation de ces électrodes et leur caractérisation post-mortem devraient permettre de proposer un type de matériau Si@C le mieux adapté pour une application en batterie.

Le manuscrit est organisé en cinq chapitres. Le premier chapitre est un état de l'art bibliographique permettant d'introduire le contexte dans le domaine des accumulateurs lithium-ion, de faire un point sur les performances et les limitations des différents matériaux proposés en tant que matière active d'électrode ainsi que sur les procédés de synthèse de silicium et de composites silicium/carbone. Le second chapitre présente les principes fondamentaux de la pyrolyse laser en phase gaz, les mécanismes réactionnels, le réacteur de pyrolyse laser double étage utilisé et enfin le déroulement typique d'une expérience de synthèse. Le troisième chapitre contient une description des techniques expérimentales de caractérisations physiques et électrochimiques utilisées au cours de ces travaux. Le quatrième chapitre est consacré à la synthèse des nanomatériaux. Tout d'abord, une étude paramétrique du réacteur double étage est réalisée afin d'identifier les facteurs permettant le contrôle des propriétés physico-chimiques et de la morphologie des nano-objets synthétisés. Ensuite, les synthèses de nanoparticules de silicium et de composites cœur-coquille sont décrites puis les nanomatériaux ainsi obtenus sont caractérisés par différentes techniques microscopiques et spectroscopiques. Le cinquième et dernier chapitre est consacré à l'analyse du comportement électrochimique de certains des matériaux précédemment synthétisés en tant que matière active d'électrode dans des piles au lithium. Il regroupe des études par voltammétrie cyclique et cyclage galvanostatique, la caractérisation post-mortem des matériaux d'électrodes et une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique résolue en potentiel. Enfin, ce manuscrit sera clos par une conclusion générale développant également les perspectives de ce travail.

# CHAPITRE I. ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

---

Dans ce premier chapitre, une étude bibliographique permet d'introduire le contexte dans lequel se sont déroulés ces travaux de thèse. La première partie est un rappel des principales technologies actuellement commercialisées et des principes fondamentaux du stockage électrochimique de l'énergie. Dans un deuxième temps, un état de l'art concernant l'utilisation du silicium en tant que matière active d'électrode est effectué. Dans une troisième partie, les procédés de synthèse permettant l'obtention de nanomatériaux composites à base de silicium et de carbone sont détaillés. Enfin, un état de l'art sur la synthèse par pyrolyse laser en phase gaz de matériaux à base de silicium et de carbone est réalisé.

---

## I. L'accumulateur lithium-ion, des performances intéressantes mais une densité d'énergie insuffisante

### I-1. Historique et principe

La première occurrence de l'utilisation de l'ion lithium comme vecteur de stockage d'énergie est attribuée à M. S. Whittingham dans les années 1970.<sup>27</sup> Cependant l'intercalation réversible d'ion lithium dans le graphite, mécanisme à la base du développement des batteries modernes, a été découverte par J. O. Besenhard à la même période.<sup>28</sup> A la suite de ces travaux, les premières batteries fonctionnelles sans lithium métallique, dites lithium-ion (Li-ion), ont été développées dans les laboratoires de Bell Labs : leur fonctionnement est basé sur l'échange réversible d'ion lithium entre une anode et une cathode.

Lors de la décharge de la batterie, des ions lithium sont extraits de l'anode, transportés au travers de l'électrolyte et s'insèrent dans la cathode. Il en résulte un courant électronique, dans le sens inverse du mouvement ionique. Le mécanisme inverse a lieu lors de la charge de la batterie : en soumettant la cellule à une différence de potentiel suffisamment basse, le transfert ionique inverse est réalisé et l'anode s'enrichit en ions lithium provenant de la cathode. Ces mécanismes sont qualifiés de « rocking-chair » : à l'image d'une chaise à bascule, les ions lithium sont balancés d'une électrode à l'autre, de façon spontanée lors de la décharge et par un apport extérieur d'énergie lors de la charge.

La Figure I.3 est un diagramme représentant les niveaux énergétiques dans une cellule composée d'une anode, d'une cathode et d'un électrolyte aqueux.<sup>29</sup>

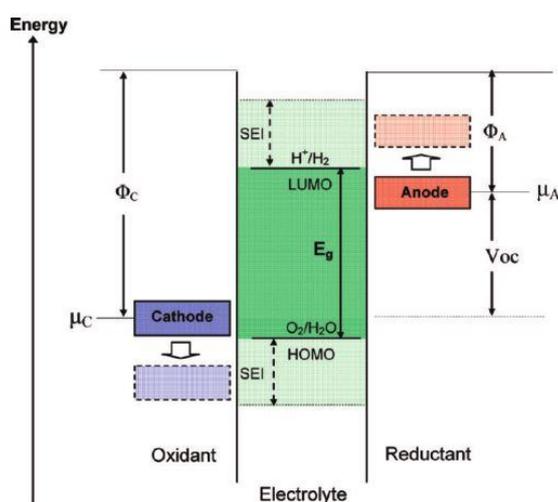


Figure I.3. Diagramme en énergie décrivant le fonctionnement d'une cellule lithium-ion à électrolyte aqueux, d'après Goodenough<sup>29</sup>

L'anode et la cathode sont des conducteurs électroniques dont les potentiels électrochimiques sont respectivement  $\mu_a$  et  $\mu_c$ , la différence de potentiel  $V_{OC}$  entre les deux électrodes est définie par l'équation suivante, avec  $e$  la charge élémentaire :

$$eV_{oc} = \mu_a - \mu_c$$

Les électrodes possèdent une capacité spécifique théorique  $C_{théo}$  équivalent à la quantité de charges ioniques maximale qu'elles peuvent stocker par unité de masse, en  $\text{mAh.g}^{-1}$ . Dans un système de stockage électrochimique, les électrodes sont choisies de façon à présenter une différence de potentiel  $V_{oc}$  maximale. En effet, le produit de  $V_{oc}$  par  $C_{théo}$  donne l'énergie spécifique en  $\text{Wh.g}^{-1}$ . Ainsi, plus la fenêtre électrochimique de cyclage  $V_{oc}$  est grande et plus les capacités des matériaux de cathode et d'anode sont élevées, plus l'énergie spécifique de la batterie sera importante.

De plus, l'équilibre thermodynamique impose que  $V_{oc}$  soit localisée dans la fenêtre de stabilité  $E_g$  de l'électrolyte. Lorsque les potentiels électrochimiques des électrodes se trouvent en dehors de cette zone, une interface appelée Solid Electrolyte Interphase (SEI) est formée en surface des électrodes à partir des produits de décomposition de l'électrolyte. La stabilité des matériaux d'électrode au cours du cyclage des batteries est intimement liée à la stabilité de cette interface et sera discutée plus loin dans ce chapitre.

## I-2. Application de la technologie lithium-ion

Le stockage de l'énergie électrochimique est aujourd'hui décliné sous la forme de nombreuses solutions technologiques dont le choix est souvent dépendant de l'application visée. Trois exemples parmi les plus intéressants pour souligner la diversité des applications possibles sont traités dans les paragraphes suivants, par ordre de sédentarité décroissante : le stockage stationnaire, l'électrification de l'automobile et enfin le stockage portable. La place de la technologie lithium-ion dans chacun de ces secteurs est discutée.

### I-2-1. Le stockage stationnaire

L'énergie électrique consommée chaque année dans le monde a été multipliée par 3 depuis les années 1970 pour s'élever à environ 20 000 TWh en 2010.<sup>30,31</sup> Les gestionnaires du réseau électrique sont confrontés quotidiennement à la gestion de pics de demande à certaines heures de la journée ou dans le cas d'un incident sur une unité de production. Or, en Europe, une fréquence de 50 Hz doit être constamment maintenue sur l'ensemble du réseau sous peine d'endommager les installations.<sup>32</sup> Ils ne disposent alors que d'une seule solution économiquement viable : l'activation de moyens supplémentaires exceptionnels de production électrique, très souvent des centrales électriques à gaz ou à charbon. On comprend que des solutions de stockage stationnaire sont également nécessaires afin de compenser ces pics de demande en stockant de l'énergie en période creuse et en la délestant en période de pointe. Or celles-ci sont extrêmement limitées et assurées à hauteur de 98 % par les barrages hydroélectriques, ou stations de transfert d'énergie par pompage (STEP), solution la plus rentable pour un stockage de moyenne et longue durée.<sup>33</sup> Les 2 % restants sont partagés entre le

stockage sous forme thermique, mécanique, chimique et électrochimique. Cette dernière solution est très faiblement représentée puisqu'elle représente au final moins de 5%, partagée entre différentes technologies telles que le redox-flow et le lithium-ion (Figure I.4a).

L'intérêt des batteries lithium-ion dans le cadre du stockage stationnaire est pourtant réel : ces systèmes ont un temps de réponse quasiment instantané aux sollicitations du réseau alors qu'il faut plusieurs heures avant qu'une unité de production thermique au gaz ou une unité de stockage STEP n'atteigne son rendement de production maximal. En revanche, le coût des infrastructures de stockage à base de Li-ion est tel que celles-ci sont réduites aujourd'hui à des utilisations extrêmement ponctuelles, le plus souvent dans des zones peu ou pas reliées à un réseau d'électricité continental. Par exemple, le projet européen STORE (Storage Technologies Of Reliable Energy) porté par la SAFT, permet de lisser la production d'énergie d'une ferme éolienne à l'aide d'un pack Li-ion capable de restituer 1 MW en trois heures sur l'île espagnole de Grande Canarie.<sup>34</sup>

#### I-2-2. Le véhicule électrique (VE)

L'électrification totale ou partielle de l'automobile fait partie des grands enjeux du siècle à venir afin de diminuer drastiquement la pollution aux particules fines et l'émission de gaz à effet de serre engendrée par les moteurs thermiques.<sup>35</sup> Si le moteur électrique est déjà technologiquement prêt, les sources d'énergie électrique embarquées ne permettent pas encore d'assurer une autonomie équivalente à celle des véhicules thermiques. Des véhicules hybrides ou tout électrique sont néanmoins commercialisés et sont majoritairement basés depuis 2011 sur la technologie Nickel-Hydrure Métallique (NiMH).<sup>36</sup> Cependant, les prix élevés et la faible autonomie de ces batteries entraînent un marché du véhicule électrique encore à l'état de niche : moins de 1 % des immatriculations neuves en 2013 en France, dont seulement un tiers en véhicule particulier.<sup>37</sup>

Les batteries lithium-ion sont perçues comme un choix intéressant pour l'électrification des véhicules, notamment au travers du développement récent de nouveaux matériaux actifs tels que le lithium fer phosphate (LFP), le lithium dioxyde de manganèse (LMO) ou encore le lithium nickel manganèse cobalt (NMC).<sup>38-40</sup> En effet, l'absence d'effet mémoire ainsi que la durée de vie et l'énergie spécifique délivrée par ces batteries les rendent compétitives face aux batteries NiMH. Les principaux freins à leur utilisation résident à la fois dans des coûts encore trop élevés, des problèmes de sécurité engendrés par l'utilisation d'électrolytes sensibles à l'oxygène et à l'eau et la difficulté de conception de batteries volumineuses. Ainsi, en 2014, seulement 25 % des véhicules tout électrique ou hybrides sont alimentés par la technologie Li-ion (Figure I.4b).

Des exemples d'intégration probante du Li-ion dans le secteur du véhicule tout électrique existent malgré tout chez Renault, Tesla ou Mitsubishi et la plupart des analystes prévoient que cette technologie supplantera, à terme, le NiMH à l'horizon 2020.<sup>6</sup>

### I-2-3. Le stockage portable

L'évolution rapide de la puissance de calcul des ordinateurs portables et des appareils de téléphonie mobile a induit une forte demande en source d'alimentation toujours plus petites, puissantes et fiables.<sup>41</sup> A l'inverse des cas présentés précédemment, la technologie lithium-ion s'est progressivement imposée dans le domaine de l'électronique portable depuis le début des années 1990, date de la première commercialisation d'un tel système par Sony Energytec.<sup>42</sup> En effet, le gain important en capacité par rapport aux anciennes générations NiMH et NiCd, rapporté au coût modéré de ces systèmes de faible volume, ont permis au Li-ion de devenir rapidement la technologie majoritaire sur ce secteur (Figure I.4c).<sup>43</sup>

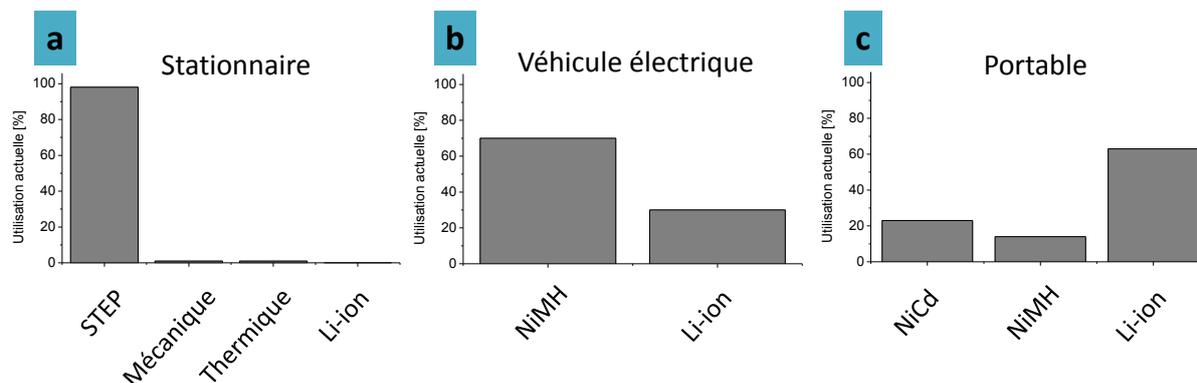


Figure I.4. Répartition des solutions actuellement appliquées au stockage d'énergie stationnaire (a), pour le véhicule électrique (b), pour l'électronique portable (c)

Cependant les systèmes actuellement commercialisés, en majeure partie basés sur l'échange réversible entre une cathode  $\text{LiCoO}_2$  et une anode en graphite, atteignent une limite en densité d'énergie imposée notamment par la faible capacité spécifique du carbone graphite ( $372 \text{ mAh.g}^{-1}$ ). L'amélioration des performances de ces batteries passe par le remplacement du carbone graphite par des matériaux d'anode aux capacités plus élevées, mais souvent au détriment de la cyclabilité de la batterie.

### I-3. Matériaux actifs pour le remplacement du carbone graphite

Un très grand nombre de matériaux sont capables de stocker des ions lithium. Sans établir une liste exhaustive, les paragraphes suivants permettent de faire un état de l'art sur les principaux candidats au remplacement du carbone graphite.

### I-3-1. Matériaux d'intercalation

#### a. Les matériaux carbonés

Le carbone graphite est le matériau d'intercalation de référence pour deux principales raisons. Tout d'abord son coût est faible, deuxièmement son potentiel de travail est bas et permet, lorsqu'il est associé par exemple à une cathode  $\text{LiCoO}_2$  (Figure I.5), de maximiser la différence de potentiel  $V_{OC}$  entre les deux électrodes et donc d'obtenir une densité d'énergie importante.<sup>44</sup>

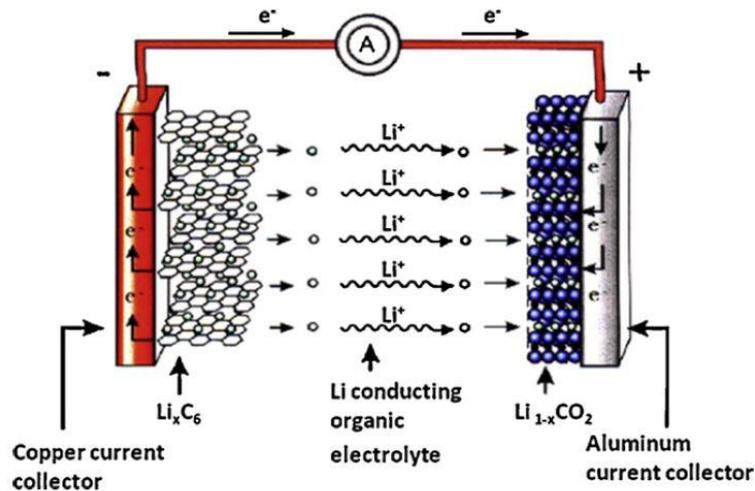
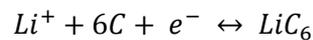


Figure I.5. Schéma de fonctionnement d'une cellule lithium-ion graphite/ $\text{LiCoO}_2$ , d'après Scrosati.<sup>44</sup>

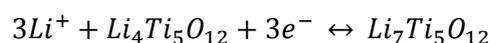
La réaction d'intercalation dans le graphite peut être résumée par l'équation suivante :



La capacité spécifique théorique limitée du graphite ( $372 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) a poussé la communauté scientifique à tester d'autres matériaux carbonés tels que les nanotubes de carbone ( $1100 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) ou le graphène ( $780$  à  $1100 \text{ mAh.g}^{-1}$ ). Permettant de stocker plus de lithium, ces composés souffrent néanmoins d'un coût de production plus élevé et d'un rendement coulombique plus faible.<sup>45-50</sup>

#### b. Les spinelles

Le matériau d'intercalation  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  est un exemple de spinelle, récurrent dans la littérature, utilisé en tant que matériau hôte d'ions lithium.<sup>51-53</sup> La réaction d'intercalation est résumée par l'équation suivante :

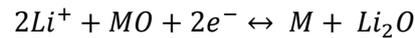


Associant un faible coût de production et une bonne cyclabilité à régimes élevés (application de puissance), il souffre néanmoins d'une très faible capacité spécifique théorique ( $175 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) et d'un potentiel de travail élevé.

### I-3-1. Matériaux de conversion

#### a. Les oxydes métalliques

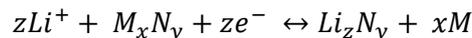
De nombreux oxydes métalliques à base de fer, de cobalt, de manganèse, de nickel ou encore de chrome ont été étudiés en tant que matériaux de conversion à l'anode de batteries lithium-ion.<sup>54-57</sup> Les réactions de stockage sont alors basées sur la formation réversible de  $Li_2O$  par réduction d'un oxyde  $MO$  (avec  $M = Fe, Co, Cu, Mn, Ni, Cr$ ) :



Ces matériaux ont une capacité spécifique théorique élevée (500 à 1200 mAh.g<sup>-1</sup>) et un bas potentiel de travail mais ils souffrent d'un rendement coulombique faible, notamment au premier cycle, et d'une cyclabilité limitée.<sup>58,59</sup>

#### b. Les phosphures, nitrures et sulfures métalliques

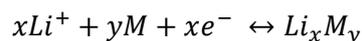
Les composés  $M_xN_y$  (avec  $M = Fe, Co, Cu, Mn, Ni, Cr$  et  $N = P, S, N$ ) sont des matériaux de conversion également basés sur la réduction du centre métallique.<sup>60-66</sup> Ici le stockage d'ions lithium se fait via la formation de composés  $Li_zN_y$  selon la réaction suivante :



Bénéficiant également d'une capacité spécifique théorique importante (500 à 1800 mAh.g<sup>-1</sup>), leurs coûts de production sont cependant plus élevés que les oxydes métalliques bien qu'ils partagent les mêmes désavantages.

### I-3-2. Matériaux d'alliage

L'étain, le silicium, le germanium ou encore l'antimoine sont des métaux pouvant former des alliages avec le lithium.<sup>8,9,12,67,68</sup> Obrovac et Chevrier font un état de l'art complet des matériaux d'alliages et constatent qu'il est très difficile de comparer les résultats de la littérature en l'absence de tests standards.<sup>69</sup> La capacité spécifique théorique des métaux formant des alliages avec le lithium varie fortement, de 660 et 960 mAh.g<sup>-1</sup> pour l'étain et l'antimoine, jusqu'à 1380 et 3580 mAh.g<sup>-1</sup> pour le germanium et le silicium.<sup>70</sup> Les réactions de stockage sont basées sur l'équation suivante :



On comprend l'intérêt du silicium en tant que matériau d'alliage dans la mesure où il présente la seconde plus importante capacité spécifique théorique du tableau périodique, derrière le lithium métallique, comme le montre le Tableau I.1 :

## Le silicium à l'anode de batterie lithium-ion

Tableau I.1. Tableau périodique représentant les capacités spécifiques théoriques (en mAh.g<sup>-1</sup>) des éléments capables de former un alliage lithié, utilisés en tant qu'anode (rouge) ou en tant que cathode (bleu). La couleur est atténuée lorsque l'élément possède une abondance inférieure à 10<sup>-5</sup> % dans la croûte terrestre. D'après G. Yushin<sup>71</sup>

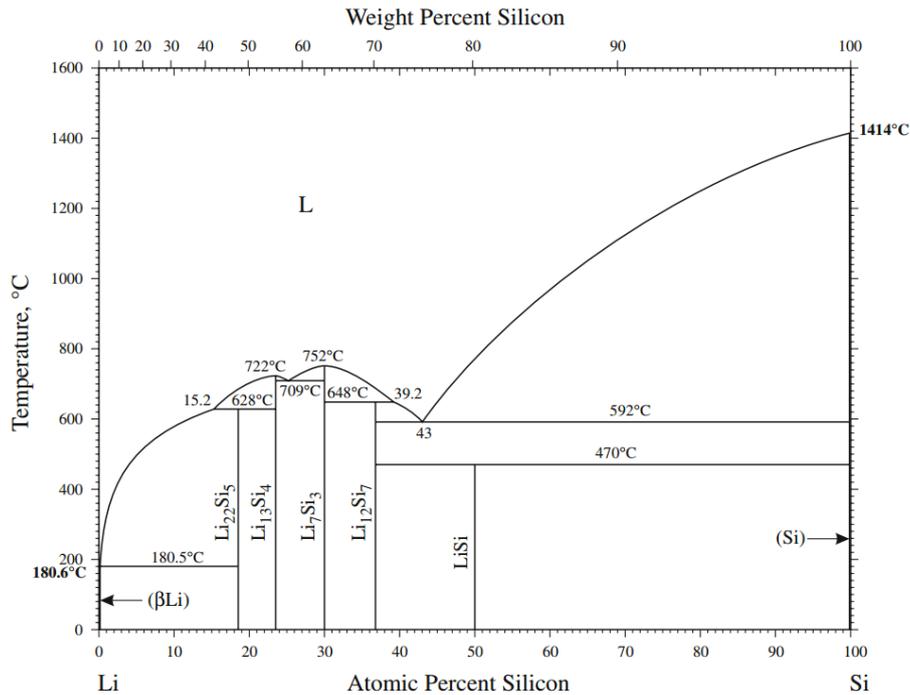
		372 Capacité spécifique (mAh.g <sup>-1</sup> )															
		<div style="display: flex; align-items: center; gap: 10px;"> <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: red; border: 1px solid black;"></div> Anode  <div style="width: 15px; height: 15px; background-color: blue; border: 1px solid black;"></div> Cathode         </div>															
H																	He
Li 3861	Be											B 1081	C 372	N 1000	O 1300	F 1000	Ne
Na	Mg 195											Al 993	Si 3579	P 2596	S 1675	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn 410	Ga 769	Ge 1384	As 1073	Se 678	Br 335	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag 248	Cd 238	In 1012	Sn 960	Sb 660	Te 420	I 211	Xe
Cs	Ba	Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au 510	Hg	Tl	Pb 550	Bi 385	Po	At	Rn

## II. Le silicium à l'anode de batterie lithium-ion

Les premiers travaux portant sur la lithiation du silicium sont réalisés par Lai *et al* en 1976.<sup>72</sup> Il faudra cependant attendre les années 1990 avant que la communauté scientifique ne commence à étudier intensivement le silicium comme matériau d'anode, motivée par l'augmentation d'un facteur 10 de la capacité par rapport à celle du carbone graphite.<sup>73</sup> Egalement doté d'un potentiel de travail proche de 0,4 V vs Li/Li<sup>+</sup> lui permettant d'être associé à de nombreux matériaux de cathode éprouvés, le silicium présente ainsi toutes les caractéristiques d'un matériau d'anode idéal. Les propriétés électrochimiques et les freins à son intégration rapide en remplacement du carbone graphite sont discutés ci-après.

### II-1. Les alliages Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub>

Le diagramme de phase Li-Si, présenté en Figure I.6, fait état de 5 alliages Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub> : LiSi, Li<sub>1,71</sub>Si, Li<sub>2,33</sub>Si, Li<sub>3,25</sub>Si et Li<sub>4,4</sub>Si.



A l'exception de LiSi, l'ensemble de ces alliages ont pu être obtenus électrochimiquement à 415°C.<sup>75</sup> En revanche, à température ambiante, deux différences sont remarquées. Tout d'abord, un second alliage  $\text{Li}_{4,4}\text{Si}$  ne semble pas pouvoir être formé électrochimiquement. Deuxièmement, l'alliage  $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$ , pourtant absent du diagramme de phase, est formé électrochimiquement et identifié pour la première fois par Dahn *et al.* puis confirmé par d'autres groupes de recherche.<sup>76,77</sup> Notons que seule cette phase  $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$  est cristalline, tous les autres alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  obtenus électrochimiquement sont amorphes.<sup>78</sup>

## II-2. La lithiation du silicium

### II-2-1. Première lithiation/délithiation du silicium

La première lithiation du silicium a été décrite par Danet *et al.*, puis par d'autres équipes de recherche, comme faisant intervenir un mécanisme biphasé où le réseau de silicium cristallin est progressivement amorphisé au cours de la lithiation.<sup>76,79</sup> L'arrivée récente de nouvelles analyses *in situ* par microscopie électronique a offert une résolution inédite sur ces mécanismes de lithiation/délithiation. Le groupe de Wang *et al.* a notamment confirmé visuellement un phénomène de lithiation biphasique du silicium cristallin.<sup>80</sup> Le cliché METHR de la Figure 1.7a montre la présence d'une fine interface entre le silicium cristallin et un alliage amorphe  $\alpha\text{-Li}_x\text{Si}$ , facilement identifiable à l'aide de la différence de contraste électronique.

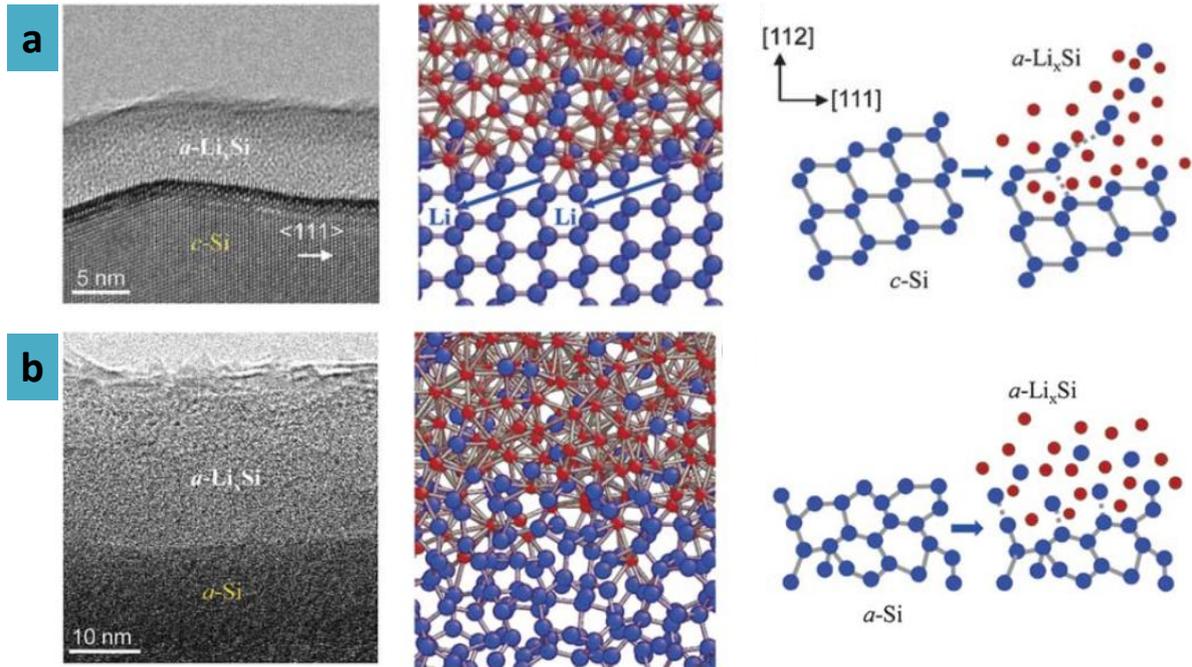


Figure 1.7. Cliché METHR de la première lithiation d'un film mince de silicium cristallin (a) et amorphe (b), et modélisation par dynamique moléculaire, d'après Wang<sup>80</sup>

Cette interface est liée à la nécessité d'obtenir une concentration en lithium suffisamment forte en contact avec le réseau cristallin afin d'affaiblir et de rompre les liaisons Si-Si. Il est intéressant de noter que Wang *et al.* ont également effectué cette analyse sur un film mince de silicium amorphe, et tirent les mêmes conclusions quant à la présence d'un mécanisme biphasique (Figure 1.7b). Le groupe de Cui *et al.* confirme également la présence de ce mécanisme lors de la lithiation *in-situ* d'une particule de silicium amorphe.<sup>81</sup>

Ces analyses présentent cependant une particularité à prendre en compte. Devant l'impossibilité d'observer un système complet, i.e. anode/électrolyte/cathode, à l'intérieur d'un microscope pour des raisons évidentes d'évaporation de l'électrolyte et d'instabilité des matériaux de cathode à très basse pression, il faut avoir recours à une stratégie de lithiation différente. Celle-ci est basée sur la mise en contact direct d'un morceau de lithium passivé en surface par la formation d'une couche de  $\text{Li}_2\text{O}$ , seule source de lithium suffisamment stable à très basse pression, avec le film mince de silicium. Malgré la création de ce court-circuit, la faible surface du contact développée par l'interface  $\text{Li}_2\text{O}/\text{Si}$  et la conduction ionique très limitée de  $\text{Li}_2\text{O}$  empêche la lithiation galvanostatique et impose alors de soumettre ce système à une différence de potentiel très importante pour permettre la lithiation.<sup>78</sup> La dynamique et la nature des mécanismes de lithiation pourraient donc être différentes d'un comportement classique en batterie, ce qui doit être gardé à l'esprit lors de la discussion de tels résultats.<sup>82</sup>

Il a donc été montré que la première lithiation du silicium cristallin conduit à son amorphisation progressive par la formation d'alliages  $a\text{-Li}_x\text{Si}$  de plus en plus riches en lithium, lorsque le potentiel diminue depuis le potentiel en circuit ouvert (OCV) jusqu'à 0 V. La Figure I.8 montre les tracés de la capacité en fonction du potentiel, au cours de la première lithiation et de la première délithiation, pour une demi-pile à base de silicium et de lithium métallique.

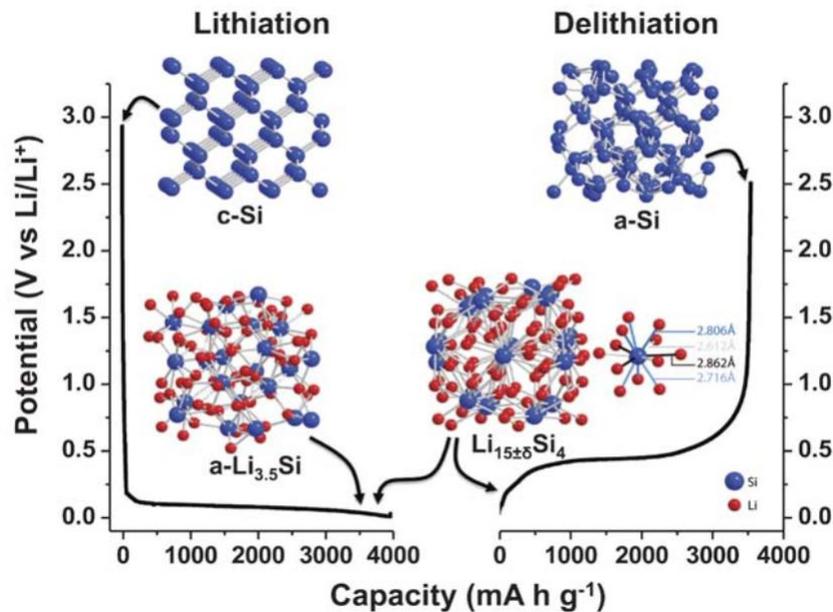


Figure I.8. Première lithiation et première délithiation galvanostatique du silicium cristallin, d'après Zamfir<sup>83</sup>

La première lithiation se présente sous la forme d'un plateau entre 0,25 V et 50 mV au cours duquel Pribat *et al.* décrivent la formation de l'alliage  $a\text{-Li}_{3,5}\text{Si}$  puis de la phase  $c\text{-Li}_{3,75}\text{Si}$  en dessous de 50 mV. Du lithium métallique peut se déposer directement sur le silicium lorsque le potentiel est proche de 0 V vs Li/Li<sup>+</sup> d'où la limitation volontaire de la lithiation à 5 mV. La délithiation est composée soit d'un unique plateau à 0,45 V ou de deux pseudo-plateaux entre 0,3 et 0,45 V selon la phase atteinte pendant la lithiation, respectivement  $c\text{-Li}_{3,75}\text{Si}$  et  $a\text{-Li}_{3,75}\text{Si}$ . Dans le premier cas, le silicium s'appauvrit progressivement en lithium jusqu'à l'obtention de  $a\text{-Si}$ . Dans le second cas, au moins deux alliages intermédiaires ( $\text{Li}_{2,33}\text{Si}$  et  $\text{Li}_{1,71}\text{Si}$  sont souvent cités) sont obtenus avant d'atteindre la phase amorphe délithiée  $a\text{-Si}$ .<sup>83,84</sup>

#### II-2-2. Seconde lithiation/délithiation du silicium amorphe

La lithiation du silicium amorphe est ensuite décrite par Pribat *et al.* par la formation successive, toujours à l'aide d'un mécanisme biphasique, de  $a\text{-Li}_{2,33}\text{Si}$  puis  $a\text{-Li}_{3,25}\text{Si}$  au-dessus de 50 mV, puis de  $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$  en dessous de 50 mV. La seconde délithiation, ainsi que les suivantes, est similaire à la première délithiation, i.e. en passant par les alliages  $\text{Li}_{2,33}\text{Si}$  et  $\text{Li}_{1,71}\text{Si}$ .

### II-3. Mécanisme de dégradation du silicium

Les mécanismes conduisant à la perte de capacité et à la dégradation des anodes à base de silicium sont principalement basés sur deux phénomènes : l'instabilité de la SEI et la pulvérisation du silicium.

#### II-3-1. L'instabilité de la SEI

Le silicium travaillant en dehors du domaine de stabilité de la plupart des électrolytes organiques, les solvants se décomposent et forment une couche de SEI passivante. Cette couche est composée, lors de l'utilisation de solvants classiques tels que l'éthylecarbonate (EC) et le diéthylecarbonate (DEC), de produits de décomposition dont la nature est fortement dépendante de la surface de dépôt. Or, les produits de décomposition de EC et DEC sur les surfaces de silicium sont décrits, notamment par les groupes de Stevenson *et al.* et Balbuena *et al.*, comme étant majoritairement composés de polycarbonates métastables tel que  $-R-O-OCO_2Li$ .<sup>85-87</sup>

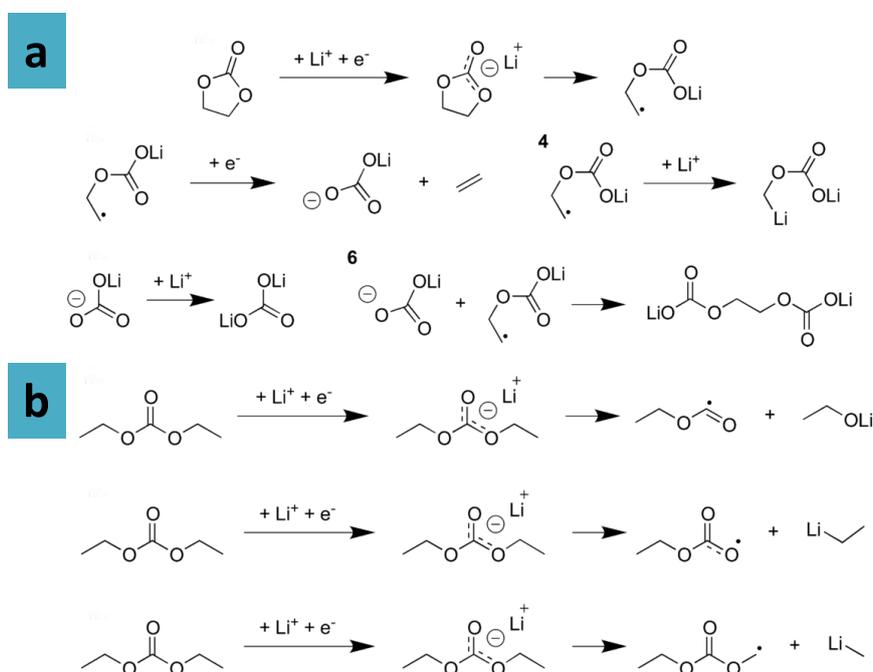


Figure I.9. Réactions de décomposition de EC (a) et DEC (b) sur une surface de silicium, d'après Stevenson<sup>86</sup>

Ainsi, en dessous de 0,5 V vs  $Li/Li^+$ , EC et DEC forment une couche de SEI peu stable et susceptible de se pulvériser lors des variations volumiques du silicium, empêchant toute passivation définitive.<sup>88</sup> Or, pour chaque électron consommé dans la formation de SEI, un ion  $Li^+$  quitte la cathode et n'est pas stocké réversiblement dans le matériau hôte. Notons que l'état d'oxydation de la surface des nanoparticules de silicium joue un rôle important au niveau de la quantité de SEI formée : les surfaces peu ou pas oxydées ayant tendance à engendrer la formation de SEI épaisse contrairement aux surfaces oxydées.<sup>87</sup> Ce phénomène se répétant à chaque cycle, la capacité réversible de la batterie diminue avec la consommation irréversible d'ion lithium. Au fur et à mesure du cyclage, les

produits de décomposition s'accumulent et remplissent les porosités de l'électrode. L'isolation électronique et ionique de la matière active induit une chute rapide de la capacité spécifique de l'électrode (Figure I.10a).<sup>89,90</sup>

### II-3-2. La pulvérisation du silicium

Les transformations de phase endurées par le silicium lors de la formation d'alliage  $\text{Li}_x\text{Si}$  résultent en l'augmentation du volume du matériau actif et plus globalement de l'anode. Ces variations volumiques sont très prononcées, jusqu'à 300 %v pour l'alliage  $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$ .<sup>91</sup> Lorsque le silicium est sous forme de particules de taille micrométrique, la lithiation génère un stress mécanique intense conduisant à la formation de fractures primaires et à la pulvérisation du matériau (Figure I.10b).<sup>92</sup>

Ainsi, de larges portions de matériaux peuvent se retrouver progressivement isolées électriquement du reste de l'électrode, diminuant alors fortement la capacité réversible. De plus, la mise en contact entre l'électrolyte et les surfaces fraîchement découvertes conduit à nouveau à la formation de SEI. Il s'ensuit une production en grande quantité de SEI pouvant conduire à une augmentation globale du volume de l'anode et à la délamination de la couche de matériau depuis son collecteur de courant (Figure I.10c).

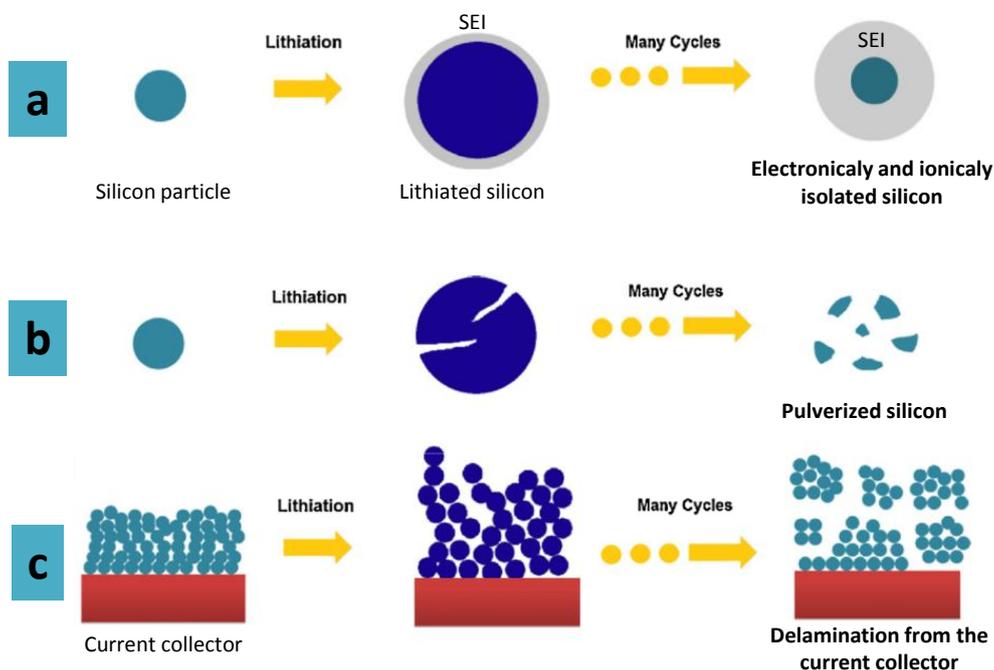


Figure I.10. Formation continue de SEI (a), pulvérisation (b) et délamination (c), d'après Cui<sup>90</sup>

L'effet combiné de la formation de SEI instable chimiquement et mécaniquement et de l'expansion volumique du silicium au cours de la lithiation conduit donc à la rapide diminution des propriétés électrochimiques de l'anode et à la perte irréversible de capacité. La partie suivante est un état de l'art des solutions présentes dans la littérature pour remédier à ce problème d'instabilité.

### II-4. Voie de stabilisation du silicium à l'anode

De très nombreuses voies de stabilisation du silicium ont été étudiées dans la littérature. Parmi elles, la nanostructuration du silicium, les modifications de l'électrolyte et la formation de composites font partie des options les plus pertinentes. Par choix, l'adaptation des conditions de cyclage, le choix du liant polymérique ou encore des collecteurs de courant, discutés dans de nombreuses revues, ne seront pas abordés ici.<sup>93-98</sup>

#### II-4-1. La nanostructuration

La première voie de stabilisation du silicium consiste en la réduction de la taille des particules de matière active. En effet, à l'échelle nanométrique, la matière active développe une résistance accrue à la formation de fractures primaires lors des déformations plastiques engendrées par la lithiation/délithiation. Or, ce sont ces fractures primaires qui sont les principales responsables de la pulvérisation du matériau.<sup>16</sup> En s'appuyant sur les avancées effectuées depuis les années 1980 dans le domaine de la synthèse de nanomatériaux, le silicium nanométrique a été étudié sous toutes les dimensions possibles par la communauté scientifique, à savoir le silicium 0D, 1D, 2D et 3D.

##### a. Le silicium 0D

Le silicium 0D présente une structure assimilable à un point ou à une sphère de dimension nanométrique. On considère en général deux entités différentes selon le diamètre de la sphère: le quantum dot, dont le diamètre est inférieur à environ  $\varnothing 10$  nm, et la nanoparticule dont le diamètre est supérieur à  $\varnothing 10$  nm.

Un quantum dot (QD), ou point quantique, est un nanocrystal de semi-conducteur dont la taille est suffisamment faible pour que ses propriétés soient régies par le confinement quantique. De même, les propriétés mécaniques des QD sont singulières: Cho *et al.* ont montré que la longueur caractéristique des fractures primaires conduisant à la pulvérisation du silicium est plus grande que les dimensions du quantum dot, qui ne souffrent donc plus des phénomènes de dégradation liés à l'expansion volumique.<sup>15,99</sup> Ils montrent que la capacité réversible d'anode à base de QD de 5 et 10 nm de diamètre après 30 cycles est respectivement de 3000 et 2000 mAh.g<sup>-1</sup> au régime de C/5 (Figure I.11).

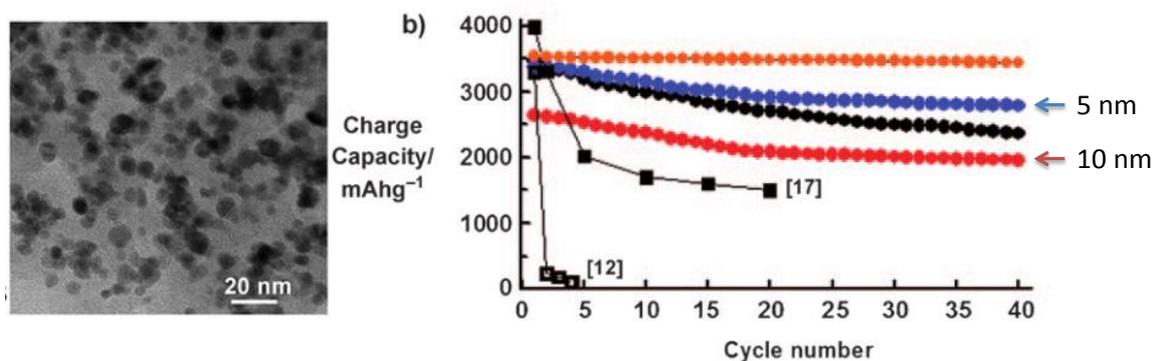


Figure I.11. Cliché METHR de quantum dots de silicium de 10 nm de diamètre et comportement en cyclage galvanostatique, en bleu QD de 5 nm de diamètre, en rouge QD de 10 nm de diamètre. D'après Cho et al.<sup>15</sup>

En revanche, la synthèse de QD par la méthode de la réduction de  $\text{SiCl}_4$  en présence de sodium métallique est très coûteuse et peu adaptée à la production en grande quantité.<sup>100</sup> La synthèse par pyrolyse laser en phase gaz du silane, développée au sein du Laboratoire Edifices Nanométriques, pourrait présenter une alternative plus souple pour l'obtention de QD de taille inférieure à 5 nm.<sup>101</sup>

Les nanoparticules de silicium, également considérées comme des structures 0D, présentent deux avantages. Tout d'abord elles conservent également un effet de résistance à la pulvérisation lors de leur lithiation/délithiation si elles conservent un diamètre inférieur à 150 nm.<sup>102,103</sup> Deuxièmement, les techniques actuelles de production de tels nano-objets sont très nombreuses. On dénombre entre autres des synthèses en phase liquide telles que la réduction magnésiothermique<sup>104-106</sup> et en phase gaz (CVD<sup>107</sup>, plasma<sup>108</sup>, micro-onde<sup>109</sup>).

La pyrolyse laser est également une technique de synthèse de nanoparticules de silicium en phase gaz.<sup>25,110,111</sup> Nous ne nous attarderons pas ici sur ce procédé puisqu'il fait l'objet de ce travail de recherche et sera plus amplement discuté dans la suite de ce chapitre. De même, les performances électrochimiques de nanoparticules de silicium ont été très largement décrites dans la littérature, notamment dans le cadre de revues<sup>12,112</sup> et de publications<sup>13,113-115</sup> et seront discutées plus loin.

#### b. Le silicium 1D

Deux structures sont discutées ici, les nanotubes de silicium et les nanofils de silicium. Les nanotubes de silicium (NTSi) sont des structures où seule la dimension longitudinale n'est pas nanométrique. Ils sont le plus souvent obtenus par des procédés CVD et présentent alors l'intérêt majeur de croître directement sur un collecteur de courant. Ainsi, le matériau peut être utilisé tel quel à l'anode d'une batterie, sans mélange avec un percolateur électronique, puisque chaque nanofils est relié individuellement au collecteur. De plus, le diamètre creux du tube permet à l'expansion volumique de s'effectuer à la fois vers l'intérieur et l'extérieur, limitant les variations volumiques lors de la lithiation. Les NTSi présentent aujourd'hui parmi les meilleures performances électrochimiques de l'état de l'art, notamment à vitesse de charge/décharge élevée. Le groupe de Wu *et al.* montre que

des NTSi dont on a préalablement recouvert la surface extérieure de SiO<sub>2</sub> effectuent 6000 cycles à un régime de 20C, soit une charge/décharge en moins de 3 minutes, en maintenant une capacité supérieure à 500 mAh.g<sup>-1</sup> (Figure I.12).<sup>116</sup> En revanche, ces électrodes sont souvent très peu grammées compte tenu de la forte porosité du tapis de NTSi. De plus, les procédés de synthèse en grande quantité de tels matériaux ne sont pas encore optimisés.

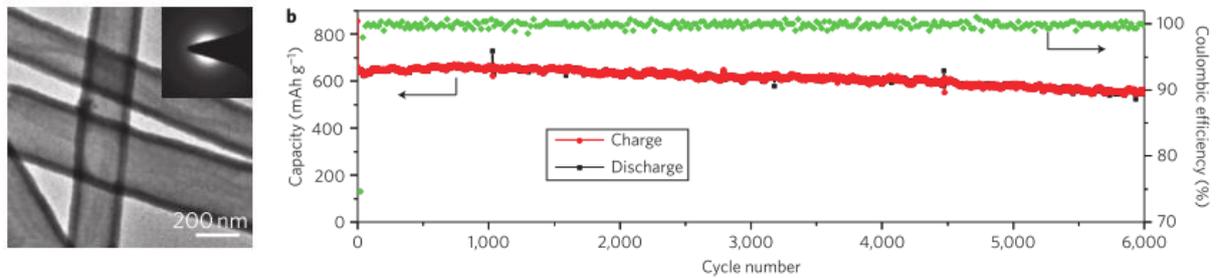


Figure I.12. Cliché METHR de nanotubes de silicium et comportement électrochimique en cyclage, d'après Wu *et al.*

Les nanofils de silicium (NFSi) sont également considérés en tant que structure à une dimension dans la mesure où leur diamètre est inférieur à 500 nm.<sup>103</sup> Les NFSi sont majoritairement synthétisés par un procédé VLS (vapeur-liquide-solide).<sup>83</sup> De façon identique au NTSi, chaque fil est connecté individuellement au collecteur de courant. Le groupe de Laïk *et al.* montre qu'une anode à base de NFSi de 300 nm de diamètre possède une capacité surfacique réversible de 3 mAh.cm<sup>-2</sup> (Figure I.13).<sup>117</sup>

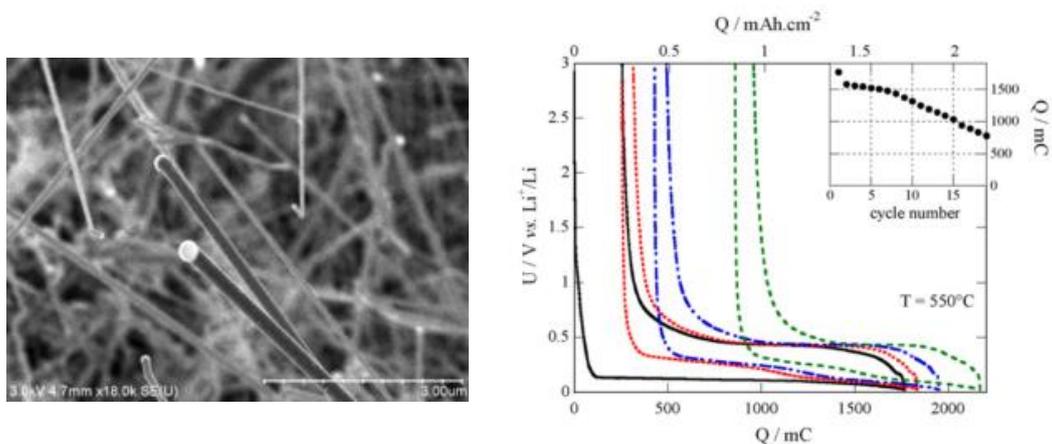


Figure I.13. Cliché MEB de nanofils de silicium et comportement électrochimique en cyclage, d'après Laïk *et al.*

La densité plus importante des nanofils pleins permet d'atteindre des capacités surfaciques supérieures aux nanotubes de silicium creux. Cependant ils souffrent également d'un procédé de synthèse dont l'application à grande échelle est difficilement réalisable, limitant leur utilisation par le secteur industriel.

### c. Le silicium 2D

Les films minces de silicium (FMSi), dont l'épaisseur ne dépasse pas 10 à 20 nanomètres, entrent dans la catégorie des nanostructures à deux dimensions. Les FMSi présentent l'avantage d'être obtenus de façon souple et rapide par pulvérisation magnétron, ouvrant la voie à la synthèse de larges surfaces d'électrode par des technologies au défilé.<sup>118</sup> Les films minces de silicium sont pulvérisés directement sur le collecteur de courant permettant, comme dans le cas des NTSi, une utilisation directe en tant qu'électrode, sans formulation particulière.<sup>119-121</sup> Aurbach *et al.* mettent en avant une capacité de près de 3000 mAh.g<sup>-1</sup> pendant 30 cycles pour un film de silicium amorphe travaillant contre du lithium métallique (Figure I.14).<sup>122</sup>

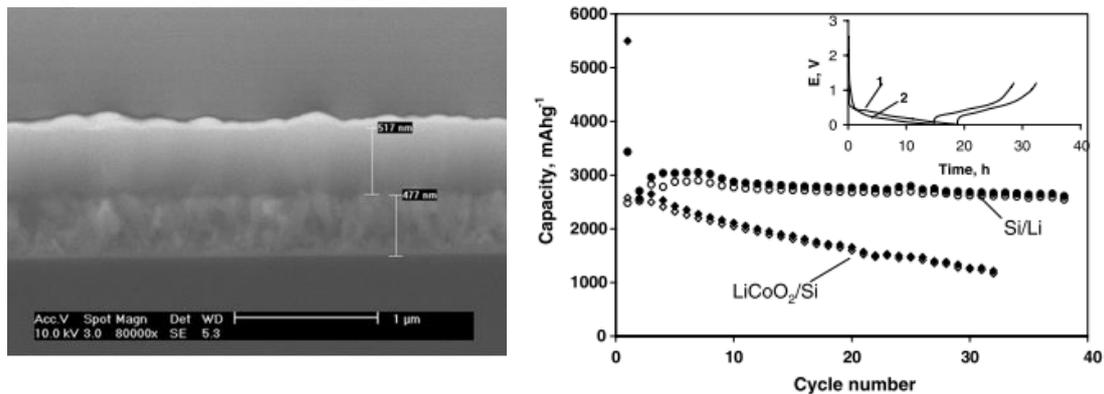


Figure I.14. Cliché MEB de la tranche d'un film mince de silicium amorphe et comportement en cyclage galvanostatique, d'après Aurbach<sup>122</sup>

Ces films minces sont particulièrement adaptés à l'intégration dans des systèmes de stockage très peu volumineux, tels que les micro-batteries, dont les applications sont en plein essor.<sup>123</sup> La faible quantité de silicium déposée induit une capacité surfacique très faible mais permet souvent d'atteindre des régimes de charge/décharge très rapides, nécessaire pour ces applications. Notons ici la diminution rapide de la capacité du système Li-ion (LiCoO<sub>2</sub>/Si) par rapport au système en demi-pile (Si/Li), signe que l'efficacité coulombique est faible.

#### d. Le silicium 3D

Les structures poreuses à base de silicium sont qualifiées de 3D et sont souvent obtenues par réduction magnésiothermique d'un template SiO<sub>2</sub>. Elles sont composées de nombreux canaux et pores nanométriques traversant un film ou une microparticule de silicium, permettant un transport ionique efficace au travers de l'ensemble de l'électrode. Ainsi, des régimes rapides sont accessibles : Kim *et al.* montrent par exemple que de telles structures présentent des capacités supérieures à 2400 mAh.g<sup>-1</sup> pendant 100 cycles au régime de 1C (Figure I.15).

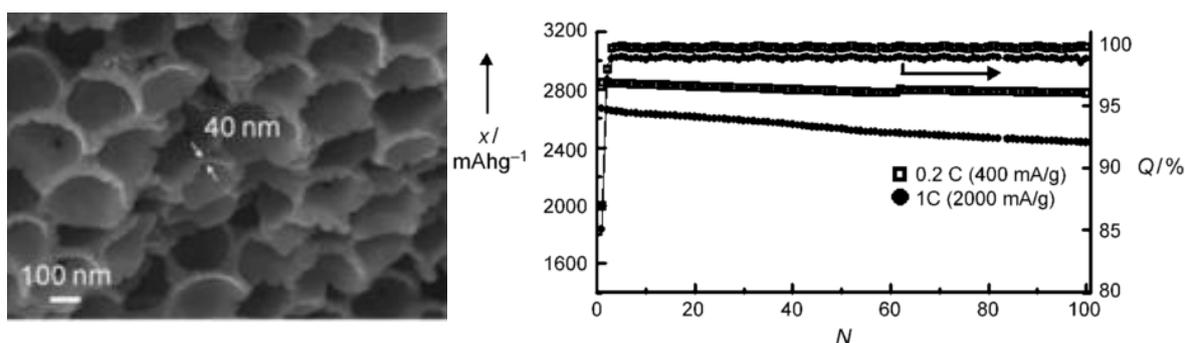


Figure I.15. Cliché MEB de la structure poreuse à base de silicium et comportement électrochimique en cyclage, d'après Kim<sup>20</sup>

En revanche, ces matériaux souffrent également d'un procédé multi-étape limitant leur production à grande échelle.

#### II-4-2. Les modifications de l'électrolyte

Nous avons vu que la décomposition des solvants tels que EC et DEC combinée à la pulvérisation du silicium sont responsables en grande partie de la perte de capacité de ces électrodes. Les modifications de l'électrolyte par ajout d'additifs ont été largement étudiées depuis quelques années et ont permis de mettre en évidence deux molécules vinyliques particulièrement efficaces : le carbonate de vinylène (VC) et le carbonate de fluoroéthylène (FEC).<sup>124-126</sup> Ces additifs ont des potentiels de décomposition supérieurs à 1V et vont donc se réduire avant EC et DEC sur la surface de la matière active. Les réactions de décomposition sont complexes car elles diffèrent selon la nature de la surface électrochimique. Il est admis en général que FEC se décompose sur les surfaces de silicium par la formation d'une molécule de VC et une molécule de HF (Figure I.16), cette dernière permettant de stabiliser la surface des électrodes de lithium métallique en limitant fortement la formation de dendrite.<sup>126</sup>

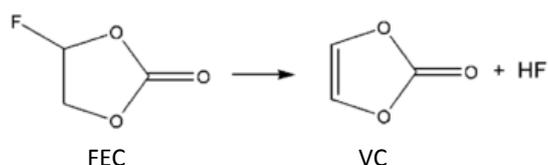
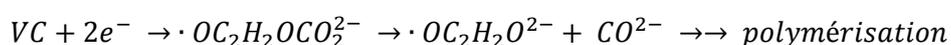


Figure I.16. Réaction de décomposition de FEC, d'après Balbuena.<sup>85</sup>

Ainsi, Balbuena *et al.* mettent en avant que les couches de SEI formées sur du silicium à partir de FEC ou VC sont chimiquement très similaires puisqu'elles proviennent en fait toutes les deux *in fine* de la décomposition de VC.<sup>85</sup> La littérature fait état de plusieurs mécanismes pour la décomposition de ce dernier, le plus récurrent est lié à l'ouverture du cycle puis à sa réduction en différents radicaux polycarbonates aptes à polymériser pour former de longues chaînes de carbonate :



Ces polymères constituent une couche très stable chimiquement et très flexible en surface du silicium, isolant la matière active du contact avec les solvants et résistant à l'expansion volumique engendrée par la formation des alliages les plus lithiés, contrairement à la SEI formée par EC et DEC.<sup>127,128</sup>

### III. Synthèse de nanomatériaux composites silicium/carbone

Afin d'isoler la surface de la matière active du contact direct avec les solvants de l'électrolyte, la formation d'un composite est une autre voie de protection du silicium très étudiée. En s'inspirant des performances électrochimiques du carbone graphite, notamment sa stabilité élevée au cours du cyclage, de nombreuses équipes de recherche ont tenté de protéger les surfaces de silicium en les revêtant d'une couche carbonée. En effet, les solvants usuels tels que EC et DEC se décomposent sur ces surfaces en formant des composés plus stables chimiquement tels que  $(CH_2OCO_2Li)_2$ .<sup>129</sup> De plus, la couche carbonée permet souvent une augmentation de la conductivité électronique tout en offrant une perméabilité aux ions lithium.

La nanostructure cœur-coquille fait partie des solutions les plus étudiées dans la littérature afin d'isoler les surfaces de silicium du contact direct avec les solvants de l'électrolyte. Elle peut s'envisager sous différentes formes, de l'unique particule individuellement enrobée à un ensemble de particules dans une matrice de carbone. Les paragraphes suivants offrent un résumé des principales techniques de synthèse de nanomatériaux composites à base de silicium et de carbone. Ces composites sont classés par leurs voies de synthèse : les synthèses en phase solide, en phase liquide et en phase gaz.

#### III-1. Synthèse en phase solide

##### III-1-1. Mécano-synthèse

La mécano-synthèse est un procédé de broyage à haute énergie visant à diviser des poudres micrométriques en grains de taille nanométrique.<sup>130,131</sup> Le matériau micrométrique est inséré dans un container scellé mis en rotation et le broyage est assuré par des billes en acier ou en tungstène. Ce procédé se prête bien à la synthèse de système bimétallique de taille nanométrique, notamment dans le domaine des batteries pour la préparation de poudre nickel/métal hydrure. Liu *et al.* montre que le broyage mécanique de particules de silicium de 1  $\mu\text{m}$  de diamètre, de polyfluorure de vinylidène (PVDF) et de sucre permet l'obtention après traitement thermique d'un composite Si@C (Figure I.17).<sup>132</sup> Ce composite offre une capacité réversible de 800  $\text{mAh.g}^{-1}$  après 50 cycles à C/2.

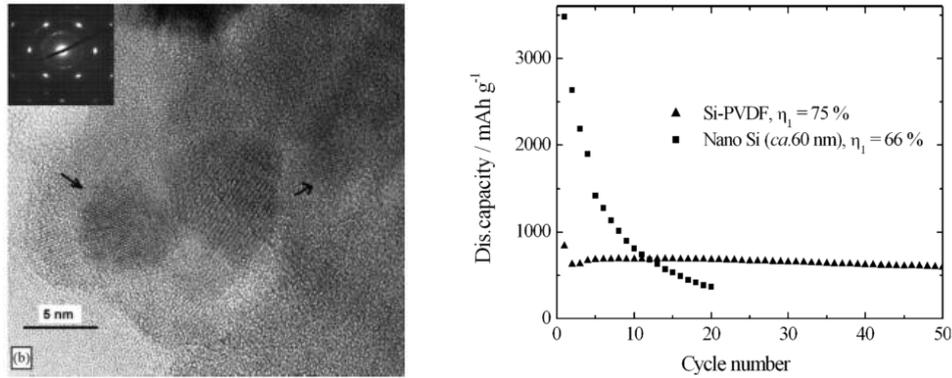


Figure I.17. Cliché de microscopie haute résolution d'un composite Si@C obtenu par broyage mécanique de NpSi, de PVDF et de sucre, d'après Liu<sup>132</sup>

Notez que la mécano-synthèse ne permet pas d'obtenir une nanostructuration sous forme de particules très sphériques et que le diamètre des particules synthétisées par ce procédé présente un fort caractère polydisperse. De plus, les billes de broyage ainsi que le container sont susceptibles d'introduire des impuretés au sein de l'échantillon à broyer.

### III-1-2. Electrospinning

Cette technique de synthèse permet l'obtention de tubes creux de carbone renfermant un matériau actif au moyen de deux buses coaxiales.<sup>133</sup> Zhang *et al.* ont synthétisé par electrospinning des tubes de carbone contenant un mélange de fibres de carbone et de nanoparticules de silicium commerciales (Figure I.18)<sup>134</sup>.

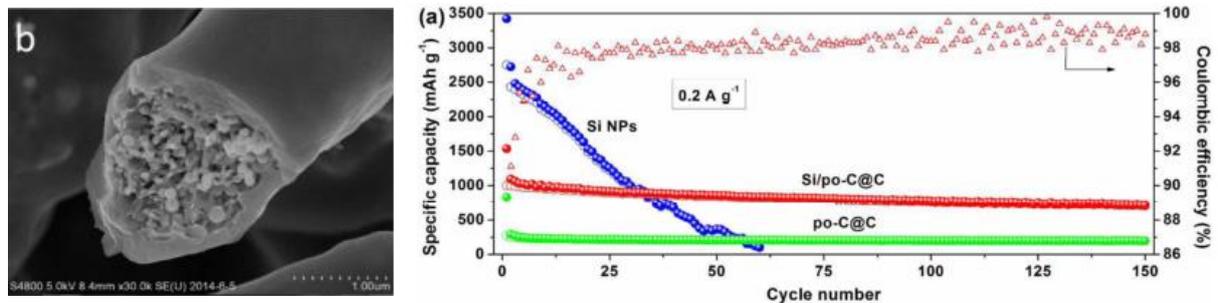


Figure I.18. Cliché MEB d'un tube de carbone renfermant des nanoparticules de silicium synthétisé par electrospinning et performance électrochimique, d'après Zhang<sup>134</sup>

Cette méthode est très efficace pour l'isolation de nanoparticules de silicium en une étape de synthèse mais possède un taux de production limité permettant difficilement d'envisager une application à échelle semi-industrielle. Ce composite possède une capacité réversible de 750 mAh.g<sup>-1</sup> après 150 cycles à environ 2C.

### III-2. Synthèse en phase liquide

#### a. Pyrolyse de précurseur organique

Le dépôt d'un polymère carboné en surface de nanoparticules de silicium puis sa carbonisation par traitement thermique est la méthode la plus décrite dans la littérature pour l'élaboration de nanocomposite type cœur-coquille car elle est simple et peu coûteuse.

Hwa et al. utilisent le dépôt puis la carbonisation par traitement thermique de polyacétate de vinyle (PVA) autour de nanoparticules de silicium commerciales afin d'obtenir une structure Si@C (Figure I.19b).<sup>135</sup> Après 50 cycles à un régime proche de C, ce composite montre une capacité réversible de 1500 mAh.g<sup>-1</sup>.

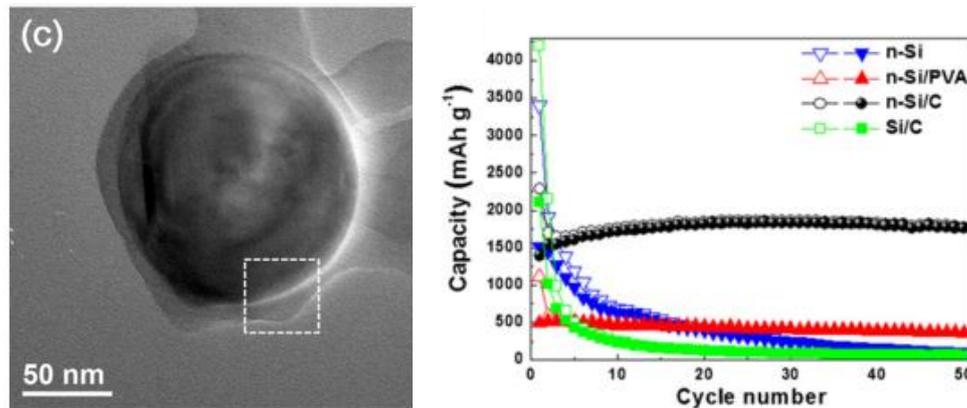


Figure I.19. Cliché MET et performances électrochimiques d'un nanocomposite Si/PVA d'après Hwa<sup>136</sup>

Ces procédés sont considérés comme facilement industrialisables simplement par l'utilisation de réacteur de synthèse de grand volume. Cependant, l'obtention de nanocomposites en phase aqueuse impose de nombreuses étapes de séchage, de rinçage, voire de broyage post-traitement thermique avant l'obtention d'un produit final.

#### b. Composite multi-échelle

En multipliant les étapes de synthèse, il est possible d'obtenir des composites multi-échelles de structure très complexe. Par exemple, Chen *et al.* décrivent un procédé de synthèse d'un composite dit « yolk-shell », où une nanoparticule de silicium est contenue dans une coquille creuse de carbone (Figure I.20). Cette structure est souvent obtenue par dissolution préférentielle à l'acide fluorhydrique d'une couche interfaciale de silice disposée entre un cœur de silicium et une coquille de carbone.<sup>137</sup>

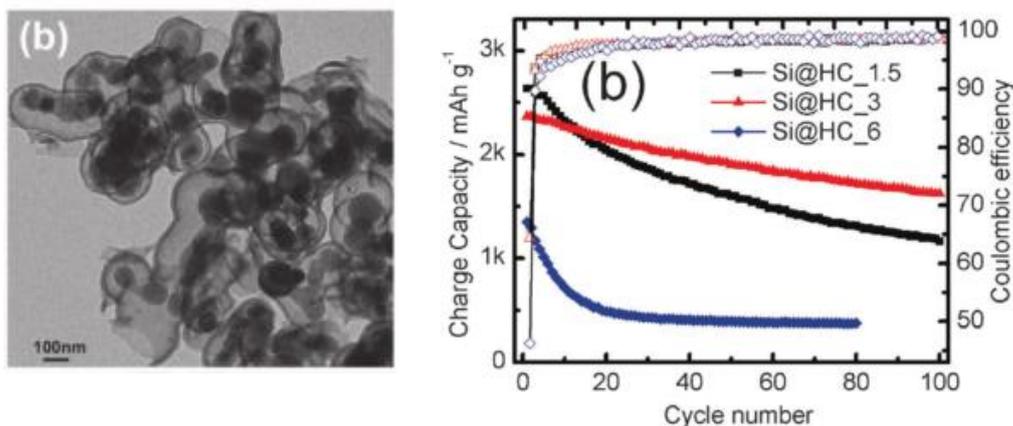


Figure 1.20. Cliché MET et performance en cyclage (tracé en rouge) d'un composite yolk-shell silicium/carbone, d'après Chen<sup>21</sup>

En permettant l'expansion volumique de la particule de silicium tout en limitant le contact avec la coquille carbonée, Chen *et al.* affirment que la nanostructure gagne en stabilité, contrairement à une structure cœur-coquille classique.<sup>21</sup> Ce matériau montre une capacité de 1500 mAh.g<sup>-1</sup> après 100 cycles à C/2.

Cui *et al.* poussent le concept multi-échelle plus loin encore en proposant la synthèse d'un composite « pomegranate » dont la structure ressemble à l'intérieur d'une grenade (Figure 1.21)<sup>138</sup>. Basé sur le principe décrit précédemment pour l'obtention de nanoparticules yolk-shell, une étape supplémentaire de microémulsion permet l'obtention d'une grappe de particules secondaires incluses dans une structure primaire micrométrique. Ce composite permet l'obtention d'une capacité réversible de plus de 1000 mAh.g<sup>-1</sup> après 1000 cycles au régime de C/2.

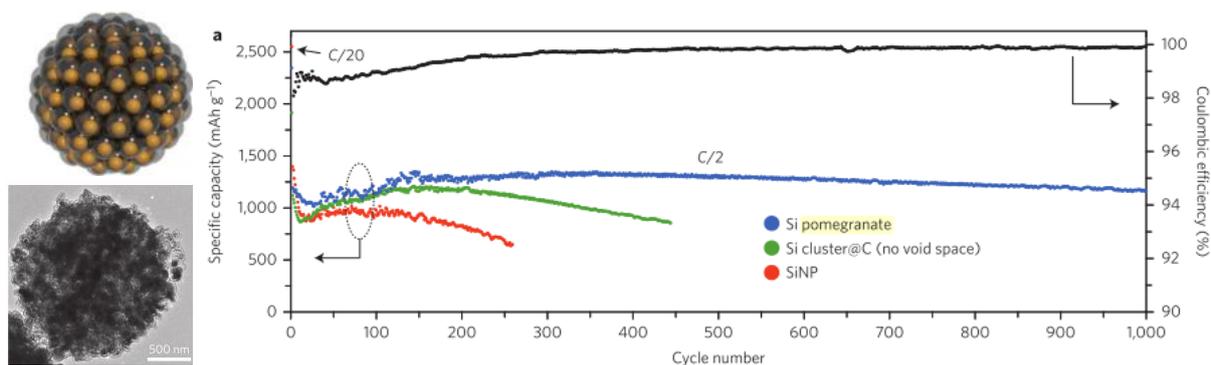


Figure 1.21. Cliché MET et performance en cyclage d'un composite « pomegranate », d'après Cui<sup>138</sup>

Cette structure très hiérarchisée possède des performances électrochimiques parmi les plus intéressantes de la littérature au niveau de la capacité, de la cyclabilité et de la vitesse de charge décharge atteinte. En revanche, l'efficacité coulombique est encore mauvaise, notamment pendant les 100 premiers cycles. De plus, l'obtention du composite pomegranate s'effectue au travers de 6 étapes successives chacune étant soumise à une étape intermédiaire de rinçage et de séchage, puis à

un traitement thermique final. Ainsi, le matériau final n'est obtenu qu'en très faible quantité par un procédé dont on envisage, dans l'état actuel, très difficilement l'industrialisation.

c. *Electrospray/pyrolyse*

Un electro spray est un système de génération de gouttelettes de très faible diamètre. Lorsque des nanoparticules de silicium sont solubilisées avec un polymère type alginate, des microsphères d'alginate renfermant des nanoparticules de silicium sont obtenus. Après traitement thermique, Yin et al. décrivent l'obtention d'un matériau composite microporeux dont la capacité réversible atteint 1000 mAh.g<sup>-1</sup> après 50 cycles à un régime proche de C/2 (Figure I.22).<sup>139</sup>

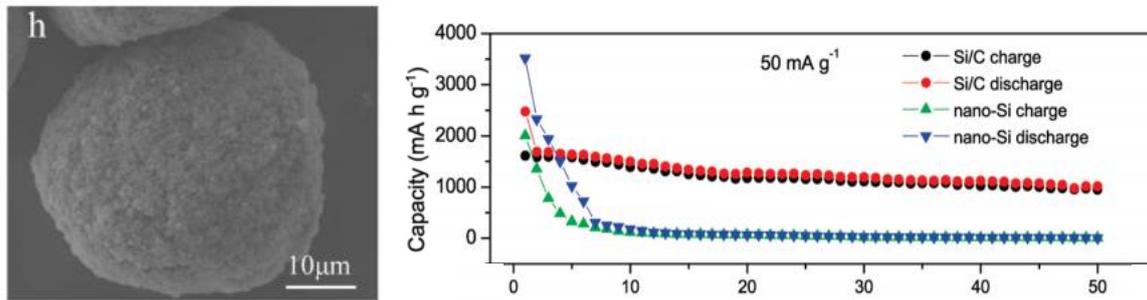


Figure I.22. Cliché MET et performance électrochimique (tracés rouge et noir) de nanoparticules de silicium contenues dans un composite microporeux carboné, d'après Yin<sup>139</sup>

Ce matériau possède l'avantage d'offrir une surface spécifique limitée car sous forme de microparticules, tout en conservant une structure secondaire nanométrique. En revanche, le procédé electro spray/calcination inclus plusieurs étapes de filtration, de rinçage et de traitement thermique limitant à nouveau un développement à plus grande échelle.

III-3. Synthèse en phase gaz

a. *CVD*

Les méthodes CVD (Chemical Vapor Deposition) consistent en général à exposer des nanoparticules de silicium à une vapeur d'un précurseur carboné dans un four en quartz. Yang *et al.* décrivent l'obtention de nanoparticules de silicium de 50 à 200 nm de diamètre enrobées de carbone à l'aide d'un four rotatif (Figure I.23).<sup>140</sup>

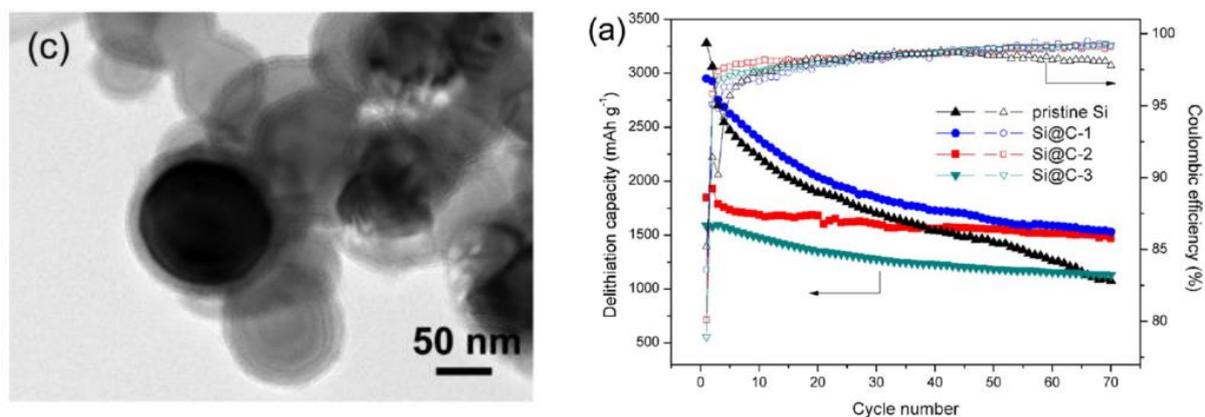


Figure I.23. Cliché MET et propriétés électrochimiques de composites Si@C obtenus par CVD, d'après Yang<sup>141</sup>

Cette méthode permet d'obtenir différentes épaisseurs de carbone par un contrôle sur la quantité de précurseur carboné, ici de l'éthylène, introduit : respectivement 7, 12 et 15 nm pour les tracés en bleu, rouge et vert. Le composite avec 12 nm d'épaisseur de carbone présente une capacité de 1500 mAh.g<sup>-1</sup> après 150 cycles à un régime proche de C/2. En revanche, si cette méthode CVD permet facilement d'envisager une production à grande échelle, l'utilisation d'un four tubulaire, y compris un four tournant, est facteur d'hétérogénéité de recouvrement par des effets ponctuels de masquage.<sup>141</sup>

Un second exemple de synthèse par CVD est donné par le groupe de J. Cho *et al.* Par CVD du silane sur des feuillets de graphène, les nanoparticules de silicium sont obtenues directement enveloppées dans du carbone (Figure I.24).<sup>142</sup>

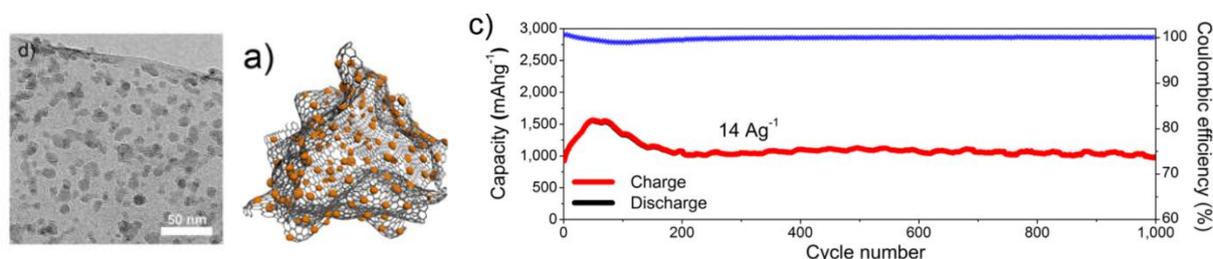


Figure I.25. Nanoparticules de silicium, synthétisées par CVD, enveloppées dans des feuillets de graphène, d'après J. Cho<sup>142</sup>

Les performances obtenues sont exceptionnellement élevées : une très bonne stabilité sur plus de 1000 cycles à 1000 mAh.g<sup>-1</sup> à très haut régime de charge/décharge. En revanche l'utilisation de graphène est un point contraignant quant à la conception d'électrode de grande surface puisque les procédés actuels de synthèses par exfoliation sont peu efficaces et coûteux.

#### b. PECVD

Le point fort de cette technique est de pouvoir envisager l'obtention d'un composite cœur coquille en une seule étape de synthèse. La décomposition de silane puis d'éthylène induite par plasma (PECVD) a été utilisée par Chaukulkar *et al.* afin d'effectuer la synthèse de composite Si@C. La Figure

I.26 contient un schéma de l'expérience et un cliché METHRR d'un nanocrystal de silicium enrobé de carbone obtenu via cette méthode de synthèse.

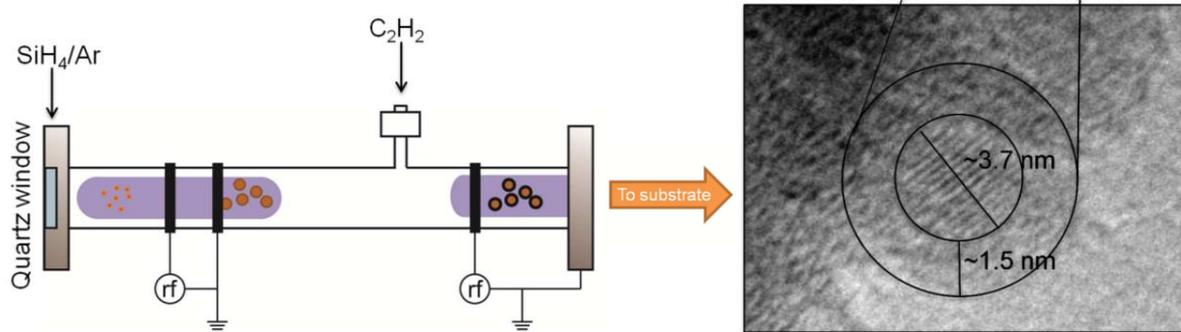


Figure I.26. Nanoparticules cœur coquille obtenues par PECVD en une seule étape, d'après Chaukulkar<sup>143</sup>

Cependant, la faible décomposition du silane dans la première zone de réaction induit la formation de carbure de silicium en grande quantité par réaction entre la fraction de  $\text{SiH}_4$  avec l'éthylène dans la seconde zone de réaction. Cette espèce étant très faiblement conductrice ionique et électronique, cela empêche l'utilisation de ce matériau à l'anode de batterie.

### III-3-1. Conclusion intermédiaire

La plupart des méthodes d'obtention de nanomatériaux composites en phase solide, liquide et gaz décrites ci-dessus présentent un défaut commun : ils ne permettent pas la synthèse en quantité importante, et en une seule étape, de nanocomposites. Or, l'un des principaux freins à l'industrialisation de tels procédés est souvent lié au coût représenté par la nécessité de multiplier les opérations de synthèse, entraînant également des risques d'exposition aux nanomatériaux pendant les étapes de transfert des poudres, et diminuant le rendement global de production. De plus, bien que recouvert de carbone, la plupart des matériaux présentent une surface de silicium très oxydée, notamment ceux synthétisés par voie liquide.

La partie suivante permet d'introduire la pyrolyse laser du silane et de l'éthylène dans un premier temps, puis la pyrolyse laser double étage dans un second temps. Cette méthode souple et innovante permet la synthèse de nanoparticules cœur coquille silicium/carbone en une seule étape de synthèse et sans manipulation de nanomatériaux.

## IV. Pyrolyse laser en phase gaz

### IV-1. Pyrolyse laser du silane

La pyrolyse laser est une méthode de synthèse de nanoparticules basée sur la décomposition d'un précurseur gazeux par un faisceau laser. Elle est introduite au début des années 1980 par une équipe du MIT composée de Haggerty, Cannon et Marra, qui sont alors les premiers à l'utiliser pour la

synthèse de céramiques SiC et SiCN.<sup>144-146</sup> Ils utilisent alors des précurseurs gazeux tels que le silane, l'ammoniac ou l'éthylène, un faisceau IR et un réacteur dont un schéma est donné en Figure I.27.

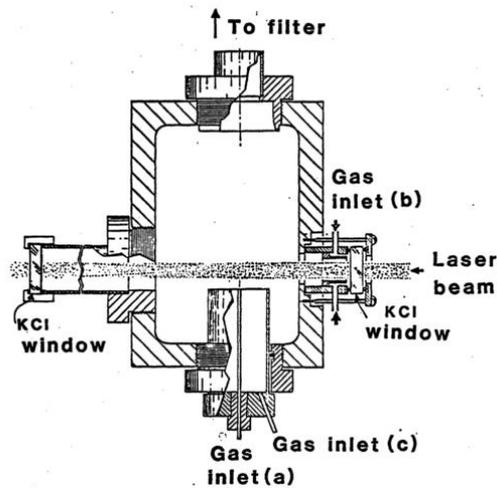


Figure I.27. Réacteur de synthèse pour la production de nanoparticule de silicium, d'après Marra<sup>147</sup>

Marra décrit lors de ses travaux de thèses en 1982 les principaux mécanismes de nucléation croissance du silicium lors de la pyrolyse laser en phase gaz du silane, nous reviendrons sur ces mécanismes au début du chapitre II.<sup>147</sup> A la même période, Cauchetier et al. développent en France la technique de pyrolyse laser du silane pour la synthèse de nanoparticules de silicium et de carbure de silicium.<sup>148</sup> Puis, depuis la fin des années 1990, un nouvel effort est fourni afin de diminuer la taille des nanoparticules et/ou d'en augmenter le rendement de production, notamment par les équipes de Fantoni, Borsella *et al.*<sup>149,150</sup>, Huisken *et al.*<sup>151,152</sup>, Swihart *et al.*<sup>153,154</sup>, Veliscek et al.<sup>113</sup> et Herlin *et al.*<sup>155,156</sup> du CEA. Cet effort est motivé par l'intérêt croissant des structures quantum dot, notamment pour leurs propriétés de photoluminescence (Figure I.28).

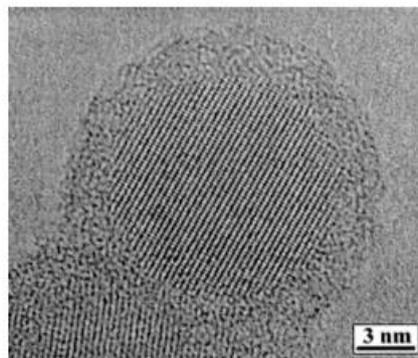


Figure I.28. Nanocristal de silicium obtenue par pyrolyse laser du silane, d'après Huisken<sup>157</sup>

#### IV-2. Pyrolyse laser de précurseurs carbonés

Parallèlement aux activités de synthèse de silicium et de carbure de silicium, Huisken *et al.*<sup>158</sup> réalisent en 1993 la première synthèse de nanoparticules de carbone à partir de l'éthylène. D'autres

équipes de recherche tels que Alexandrescu *et al.*<sup>159,160</sup>, et Herlin *et al.*<sup>161</sup> ont également effectué ce type de synthèse dans les années 1990, notamment afin de concevoir un matériau carboné modèle des poussières cosmiques (Figure I.29) ou des structures fullerènes.

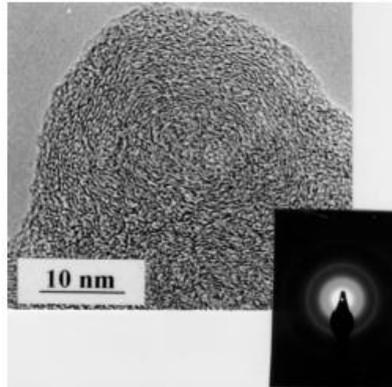


Figure I.29. Nanoparticules de carbone synthétisées par pyrolyse laser de l'éthylène, d'après Herlin<sup>161</sup>

L'éthylène ( $C_2H_4$ ), le propadiène ( $C_3H_4$ ) et le butadiène ( $C_4H_6$ ) sont les précurseurs les plus utilisés pour la production de nanoparticules de carbone puisqu'ils sont capables d'absorber la radiation d'un laser infra-rouge à  $10,6 \mu m$  sans nécessité d'y adjoindre un photosensibilisant.<sup>159,162</sup> En pratique, l'éthylène est le plus utilisé de ces précurseurs car son coût est le moins élevé.

La pyrolyse laser d'un précurseur source de silicium et d'un précurseur source de carbone dans une unique zone réactionnelle à haute température conduit systématiquement à la formation de nanoparticules de carbure de silicium. La Figure I.30 montre une image METHR de nanoparticules de carbure de silicium synthétisées lors d'une expérience de pyrolyse laser de silane et d'acétylène effectuée par Herlin *et al.*<sup>163</sup>

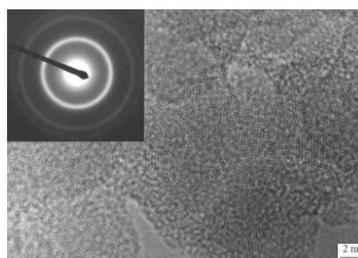


Figure I.30. Nanocristaux de carbure de silicium obtenus par pyrolyse laser de silane et d'éthylène, d'après Herlin<sup>163</sup>

Ainsi, dans l'optique de synthétiser un composite silicium/carbone par pyrolyse laser, on comprend alors que les deux zones réactionnelles doivent être séparées. Cette constatation a conduit à la création d'un réacteur double étage au sein de l'équipe pyrolyse laser du Laboratoire Edifices Nanométriques du CEA.

#### IV-3. Pyrolyse laser double étage

## Conclusion de l'étude bibliographique

Le réacteur de pyrolyse laser double étage est composé de deux réacteurs superposés selon le schéma de la Figure I.31.

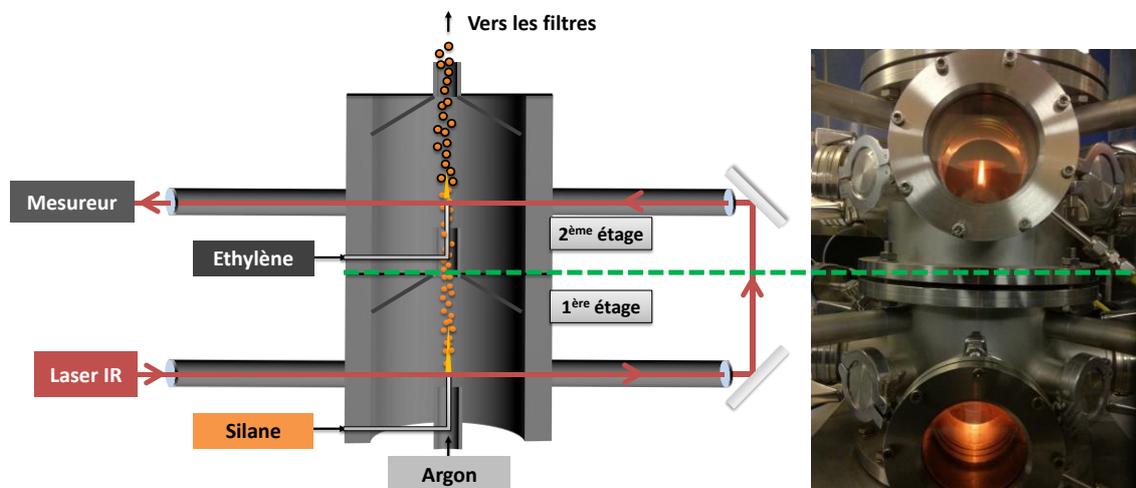


Figure I.31. Schéma et photographie du réacteur double étage en fonctionnement

Il permet la séparation des zones de réaction du silane (premier étage) et de l'éthylène (second étage). Un flux de nanoparticules de silicium est synthétisé au premier étage par interaction entre  $\text{SiH}_4$  et le faisceau du laser  $\text{CO}_2$ . Le flux de particules de silicium est transmis vers le deuxième étage de réaction où le précurseur carboné est introduit et se décompose sur la surface des nanoparticules de silicium, formant une coquille de carbone. Ainsi, des nanoparticules composites cœur-coquille sont synthétisées en une seule étape. C'est à l'aide de cette expérience de pyrolyse laser double étage que les nanomatériaux présentés au cours de ce travail de thèse ont été synthétisés puis testés à l'anode de batterie au lithium.

## V. Conclusion de l'étude bibliographique

Nous avons montré l'intérêt du silicium en tant que matériau actif à l'anode de batteries Li-ion et la nécessité d'obtenir ce matériau à l'échelle nanométrique. Le contact répété de la matière active, même sous forme de nanoparticules, avec l'électrolyte pose des problèmes de stabilité au cours du cyclage. Obtenir une structure cœur-coquille où les nanoparticules de silicium sont enrobées d'une couche de carbone serait un moyen efficace pour stabiliser ce matériau. Synthétiser de telles nanostructures en quantité importante par une méthode souple telle que la pyrolyse laser permettrait d'offrir un contrôle important sur la morphologie des matériaux. La pyrolyse laser du silane et de l'éthylène au sein d'une seule et même zone de réaction ne permettant que la production de carbure de silicium, une expérience de pyrolyse laser à deux étages a été créée afin d'obtenir un matériau Si@C. Dans le chapitre suivant, les mécanismes réactionnels régissant la pyrolyse laser en phase gaz seront décrits puis l'ensemble des éléments constituant l'expérience de

## Conclusion de l'étude bibliographique

pyrolyse laser double étage seront discutés. Enfin, le déroulement typique d'une synthèse de nanomatériaux Si@C sera détaillé.

# **CHAPITRE II. PYROLYSE LASER DOUBLE ETAGE :**

## **MECANISMES REACTIONNELS ET DISPOSITIF**

### **EXPERIMENTAL**

---

Ce chapitre a pour but la description théorique et expérimentale de l'expérience de pyrolyse laser. Dans un premier temps, les mécanismes réactionnels régissant les processus de nucléation et de croissance des matériaux lors d'une expérience de synthèse en phase gaz sont décrits. Dans un second temps, avec l'appui de synoptiques, l'expérience de pyrolyse laser est décrite dans les configurations simple et double étage.

---

## I. Mécanismes réactionnels

La synthèse de nanoparticules en phase gaz est régie par trois évènements réactionnels que sont la dissociation de précurseurs gazeux, la nucléation/croissance et la coagulation. Une connaissance précise des mécanismes et des lois physico-chimiques gouvernant ces trois étapes est primordiale dans un but de maîtrise globale du procédé de synthèse.

### I-1. Dissociation des précurseurs $\text{SiH}_4$ et $\text{C}_2\text{H}_4$

Le silane est un gaz dont les molécules tétraédriques sont constituées d'un atome de silicium hybridé  $\text{sp}^3$  et de quatre atomes d'hydrogène.  $\text{SiH}_4$  appartient au groupe de symétrie  $T_d$  qui lui confère plusieurs bandes d'absorption dans l'infrarouge ; elle possède  $2N - 6 = 4$  modes normaux de vibration répertoriés dans le Tableau II.1.

Tableau II.1. Informations relatives aux modes de vibration du silane, source NIST et Cauchetier *et al.*<sup>148,164</sup>

Mode fondamentaux	Nombre d'onde ( $\text{cm}^{-1}$ )	Longueur d'onde ( $\mu\text{m}$ )	Symétrie dans le groupe $T_d$
$\nu_1$	2187	4,4	$T_2$
$\nu_2$	970	4,6	$E$
$\nu_3$	2191	4,6	$T_2$
$\nu_4$	910	11,0	$A_1$

La Figure II.1 est un spectre expérimental de l'absorption du silane dans l'IR, à pression atmosphérique.<sup>148</sup>

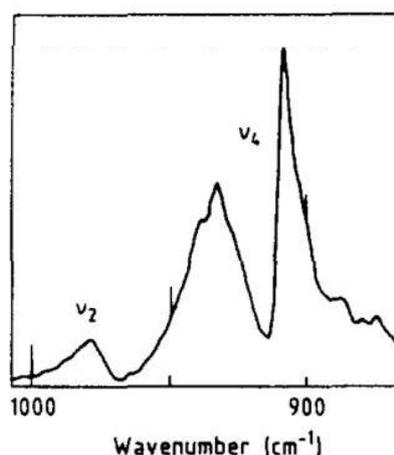


Figure II.1. Spectre IR du silane dans l'IR, d'après Cauchetier *et al.*<sup>148</sup>

Il est donc possible de conférer de l'énergie et d'exciter les molécules de silane par l'intermédiaire du mode fondamental  $\nu_4$  par absorption d'un rayonnement autour de 11  $\mu\text{m}$ . Le laser  $\text{CO}_2$  dont dispose le laboratoire est idéal puisqu'il peut émettre un rayonnement à 10,6  $\mu\text{m}$ .

L'éthylène est un gaz dont les molécules planes sont constituées de deux atomes de carbone hybridés  $sp^2$  et de quatre atomes d'hydrogène.  $C_2H_4$  appartient au groupe de symétrie  $D_{2H}$  et possède  $3N - 6 = 12$  modes normaux de vibration répertoriés dans le Tableau II.2.

Tableau II.2. Informations relatives aux modes de vibration de l'éthylène, source NIST<sup>164</sup>

Mode fondamental	Nombre d'onde ( $cm^{-1}$ )	Longueur d'onde ( $\mu m$ )	Symétrie dans le groupe $D_{2H}$
$v_1$	3026	3,3	$A_g$
$v_2$	1623	6,2	$A_g$
$v_3$	1343	7,4	$A_g$
$v_4$	1026	9,7	$A_u$
$v_5$	3083	3,2	$B_{2g}$
$v_6$	1225	8,2	$B_{2g}$
$v_7$	949	10,5	$B_{2u}$
$v_8$	940	10,6	$B_{3g}$
$v_9$	3105	3,2	$B_{3u}$
$v_{10}$	826	12,1	$B_{2u}$
$v_{11}$	2989	3,3	$B_{1u}$
$v_{12}$	1442	6,9	$B_{1u}$

Le spectre IR de l'éthylène est reproduit en Figure II.2.<sup>164</sup> On voit donc que l'éthylène va absorber la radiation à  $10,6 \mu m$  du laser  $CO_2$ .

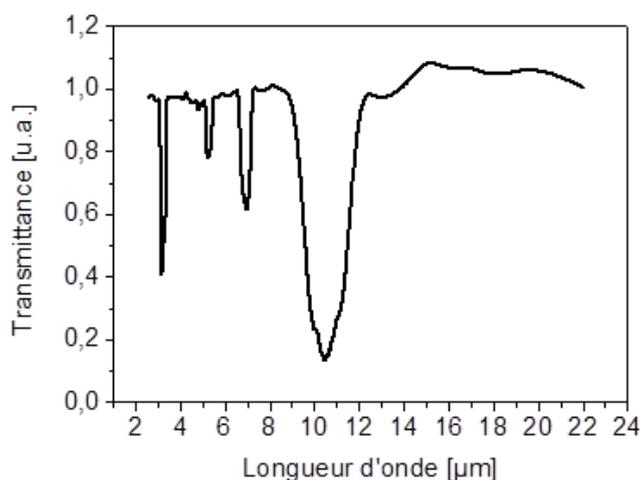


Figure II.2. Spectre IR de l'éthylène, source NIST.<sup>164</sup>

Après absorption de la radiation laser, la décomposition des précurseurs est induite par un régime collisionnel en condition de pression élevée (proche de la pression atmosphérique). Celui-ci permet une équi-répartition de l'énergie sur l'ensemble du milieu réactionnel et la dissociation des molécules de précurseur. Ainsi la décomposition thermique assistée par collisions du précurseur silane (ou éthylène), entraîne la formation d'une vapeur atomique de

silicium (ou de carbone) accompagnée éventuellement de radicaux et d'espèces intermédiaires, ainsi que la production d'hydrogène. Cette vapeur est thermodynamiquement instable, conduisant au phénomène de nucléation décrit dans les paragraphes suivants.

### I-2. Nucléation

Dans le but d'atteindre la nucléation, il est nécessaire que la pression partielle de la vapeur atomique dans la zone de réaction dépasse sa pression de vapeur saturante. La sursaturation est définie selon l'Équation I.1 comme le rapport de la pression partielle de la vapeur atomique sur sa pression de vapeur saturante.

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

Équation I.1. Expression de la sursaturation  $S$  en fonction de la pression partielle en élément  $M$  dans la zone de réaction  $P_{M(g)}$  et de la pression de vapeur saturante  $P_{\text{sat}}$

Lorsqu'une grande quantité de précurseurs est dissociée, la sursaturation prend une valeur supérieure à 1 et les atomes de la phase vapeur réagissent pour former une phase condensée thermodynamiquement stable : c'est la nucléation. Plus la sursaturation sera élevée plus la nucléation sera rapide et efficace.

Il faut alors séparer deux mécanismes de nucléation : la nucléation homogène et la nucléation hétérogène.

#### I-2-1. Nucléation homogène

La nucléation homogène ( $N_{\text{hom}}$ ) est un processus gouverné par le mouvement brownien des atomes. Elle est prédominante lorsque le milieu est monophasique. La vapeur atomique condense alors sur elle-même en formant des agrégats (ou clusters) sous l'effet de l'agitation thermique par accréation d'atome. Tant qu'un diamètre critique n'est pas dépassé, l'agrégat est instable et le mécanisme d'accréation d'atome est réversible. Lorsque l'agrégat atteint un diamètre critique, il est stable et il est alors appelé « germe » : c'est la plus petite entité stable obtenue dans la phase condensée.

Un schéma de l'évolution de la taille des agrégats puis des germes, d'après Nijhawan *et al.*, est proposé en Figure II.3 et l'énergie libre de formation d'un agrégat de taille critique est donnée par l'Équation I.2.

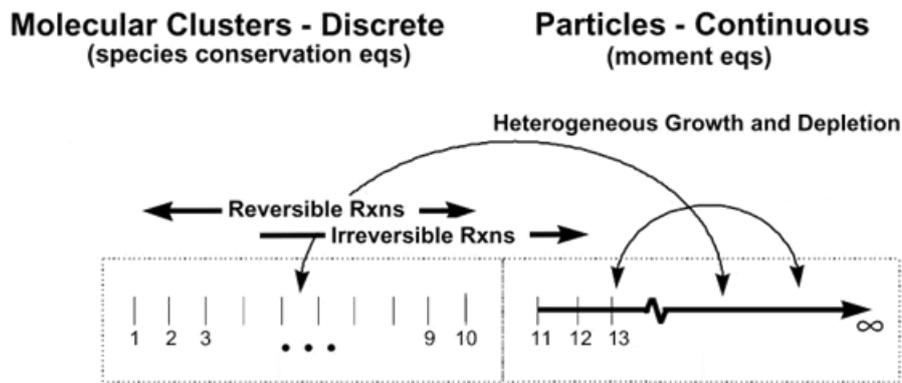


Figure II.3. Schématisation de la séparation entre phase gaz et phase solide, d'après Nijhawan *et al.*<sup>153</sup>

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

Équation I.2. Energie libre de formation  $\Delta F^*$  d'un germe de taille critique dans le cadre de la nucléation homogène.  $\sigma$  l'énergie interfaciale,  $\nu$  le volume moléculaire de la phase condensée,  $k$  la constante de Boltzman,  $T$  la température de la zone réactionnelle, et  $\frac{P_{Si(g)}}{P_{sat}}$  la sursaturation. D'après Volmer et Weber<sup>165</sup>

Diminuer l'énergie libre de formation  $\Delta F^*$  via une sursaturation importante et une température élevée permet d'abaisser le diamètre critique et donc d'engendrer une densité plus importante de germes stables. Dans le cadre de la synthèse de silicium nanométrique, on comprend que ce dernier point est essentiel.

Ainsi, la pression partielle de la vapeur et la température de la zone de réaction sont des grandeurs physiques fondamentales accessibles à l'expérimentateur pour contrôler la cinétique de nucléation, en particulier pour la synthèse de silicium nanométrique.

### I-2-2. Nucléation hétérogène

La nucléation hétérogène ( $N_{het}$ ) a pour origine l'accrétion d'atomes sur un agrégat déjà formé ou une surface. Dans le cadre de la synthèse de silicium enrobé de carbone, c'est un mécanisme idéal afin de déposer des atomes de carbone sur des nanoparticules de silicium. Ce processus est énergétiquement favorisé par rapport à la nucléation homogène : en effet, en formant des agrégats hémisphériques en surface d'un support, la barrière d'énergie nécessaire à la formation des germes de taille critique est diminuée d'un facteur de forme  $f(m)$  compris entre 0 et 1 (Équation I.3).

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

Équation I.3. Energie libre de formation  $\Delta F^*$  d'un germe de taille critique dans le cadre de la nucléation hétérogène,  $f(m)$  le facteur de forme compris entre 0 et 1 est fonction du rayon de courbure de l'agrégat

Ainsi la nucléation du carbone à la surface du silicium est un processus énergétiquement favorable, facilitant en théorie la synthèse des composites cœur-coquille. Bien que la  $N_{het}$  soit favorisée, nous verrons que dans le cadre des expériences menées au cours de ces travaux de thèse, il existe en réalité une compétition avec la  $N_{hom}$  résultant en la production simultanée de nanoparticules de carbone pur par un processus similaire à celui décrit dans le paragraphe I-1-1.

### I-3. Croissance

Lors de l'étape de nucléation, une partie de la vapeur atomique peut ne pas s'être condensée, symbolisé sur la Figure II.3 par une double flèche reliant le continuum des germes stables et l'état discret des agrégats. Cette fraction peut alors se condenser sur les germes de silicium déjà formés, contribuer à leur croissance par accréation d'atomes, et augmenter le diamètre des germes. Lorsque ce phénomène prend fin, les germes de silicium ont alors atteint leur taille maximale et sont qualifiés de particules primaires.

Plusieurs possibilités sont alors envisageables pour conserver des particules primaires de silicium de taille nanométrique :

- La condensation complète de la vapeur atomique permettrait de ne plus avoir d'apport de matière via des espèces moléculaires n'ayant pas réagi.
- Une trempe en sortie de la zone de nucléation diminuerait fortement la cinétique de réaction hétérogène de la phase vapeur.
- Le temps passé par les germes dans la zone de réaction devrait être court afin de diminuer leur croissance par accréation d'atomes.

On comprend qu'une nouvelle grandeur physique fondamentale apparait : le temps de résidence des germes dans les zones de réaction.

Dans l'optique de limiter la croissance des germes, il faudrait donc former une zone de dissociation très haute en température pour maximiser dans un premier temps la sursaturation et la nucléation homogène puis rapidement effectuer une trempe de la phase

condensée. Or, la pyrolyse laser répond parfaitement à ces conditions de réaction puisque la zone d'interaction laser/précurseur permet localement un apport très énergétique et une élévation très importante de la température. Des mesures de la température en différents points avant, dans et après la zone d'interaction laser/précurseur effectuées par Marra *et al* à l'aide d'un micropyromètre, sont reportées dans la Figure II.4.<sup>147</sup>

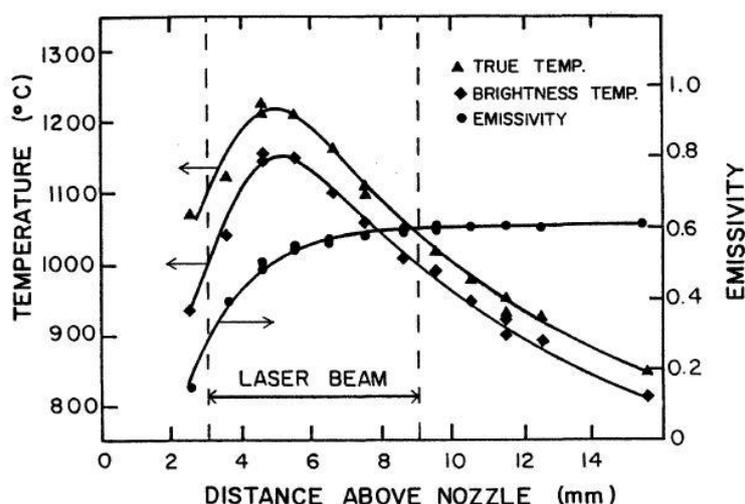


Figure II.4. Température en fonction de la distance depuis la sortie d'une buse de silane ( $\blacktriangle$ ), d'après Marra *et al.*<sup>147</sup>

Les germes de silicium, dès lors qu'ils ont atteint leur taille critique de stabilité, sont transparents au faisceau infra-rouge et la température chute avant même la sortie de la zone d'intersection avec le faisceau. Ce phénomène limite naturellement l'apport de matière supplémentaire via la vapeur atomique non condensée.

#### I-4. Coagulation

La phase de coagulation des nanoparticules primaires est provoquée par la probabilité élevée de collisions entre les nanoparticules dans le milieu réactionnel. Elle sera donc d'autant plus importante que la concentration en nanoparticules y sera grande. Deux mécanismes sont en compétition : l'agglomération et la coalescence. La coalescence pouvant être incomplète, un état intermédiaire est également possible. La Figure II.5 est un schéma représentant les différents régimes de coagulation.<sup>166</sup>

La coalescence est gouvernée à la fois par la dynamique de relaxation lors de la rencontre de deux nanoparticules ainsi que par leur cinétique d'agglomération. La dynamique de relaxation est dépendante d'un temps caractéristique  $t_s$  fonction de la température de réaction et du produit des carrés des rayons des deux germes.

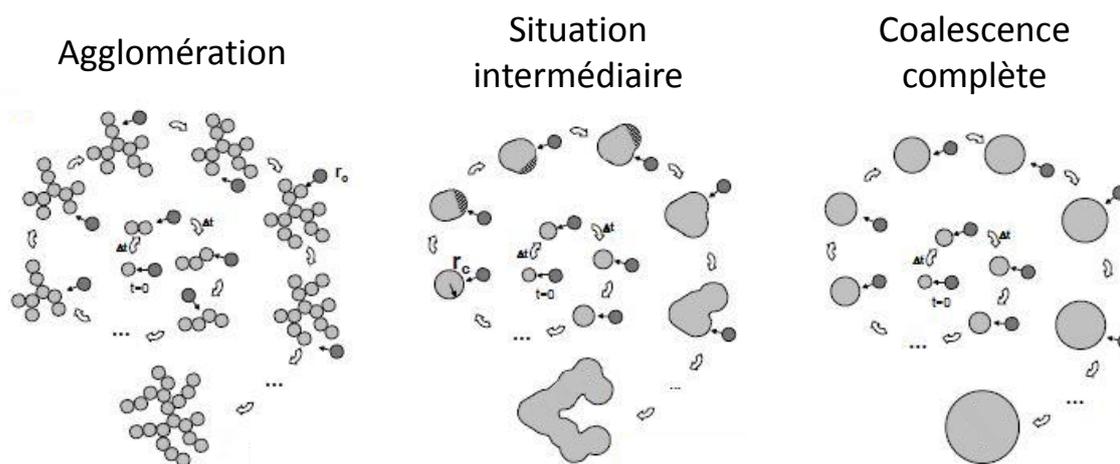


Figure II.5. Régimes d'agglomération, intermédiaire et de coalescence complète, d'après Alayan *et al.* <sup>166</sup>

La cinétique d'agglomération est quant à elle fonction de l'intervalle de temps entre deux collisions. Quand cet intervalle est très petit devant  $t_s$ , alors l'agglomération domine et on obtient des objets très ramifiés, à structure fractale. Dans le cas contraire, la coalescence domine et l'on obtient un grossissement important des particules qui adoptent une forme parfaitement sphérique, classique de la coalescence complète. La coalescence est favorisée à haute température.

Lors de la synthèse par pyrolyse en phase gaz, il sera montré que le régime de coalescence intermédiaire est souvent obtenu, les nanoparticules étant toujours plus ou moins sous la forme de chaînette. Cette structure est un avantage indirect de la synthèse par pyrolyse laser car elle peut être bénéfique aux propriétés électrochimiques en favorisant la conduction électronique et ionique au travers d'un ensemble de nanoparticules de silicium.

#### I-5. Conclusion intermédiaire

La Figure II.6 récapitule les étapes réactionnelles rencontrées lors de la synthèse de silicium nanométrique dans un premier étage de réaction et lors de la synthèse des coquilles carbonées dans le deuxième étage de réaction.

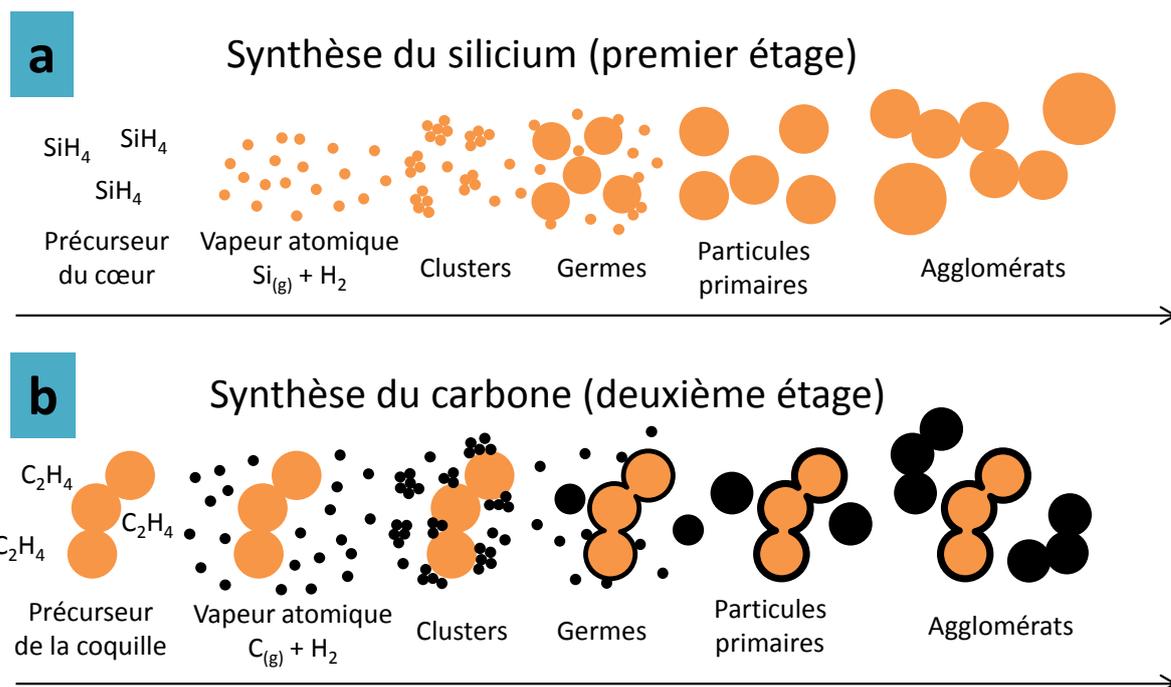


Figure II.6. Récapitulatif des différentes étapes réactionnelles conduisant à la formation des chainettes de nanoparticules de silicium au premier étage(a) et à la synthèse des coquilles de carbone au deuxième étage (b).

Trois principales grandeurs physiques permettant d’influer directement sur les différents mécanismes ont été identifiées : la température des zones de réaction (1<sup>er</sup> ou 2<sup>ème</sup> étage), la pression partielle des vapeurs atomiques (de silicium ou de carbone) et les temps de résidence des germes dans les deux zones de réaction. Nous verrons dans le chapitre III que des facteurs expérimentaux tels que la puissance laser ou le débit des précurseurs permettent de jouer sur ces grandeurs physiques et d’obtenir un contrôle sur les mécanismes de nucléation/croissance.

## II. Expérience de pyrolyse laser simple et double étage

Dans le but de décrire avec précision l’expérience de pyrolyse laser, les principaux éléments constitutifs sont détaillés, depuis la génération du faisceau laser jusqu’au réacteur de synthèse, en s’appuyant sur les synoptiques des configurations simple et double étage présents en annexe 1 et 2 (Pages 215 et 216). Notons que le réacteur double étage et son application pour la synthèse de composé Si@C font l’objet de deux brevets.<sup>167,168</sup>

### II-1. Trajet optique

#### II-1-1. Le laser CO<sub>2</sub>

Un laser CO<sub>2</sub> TLF 2400T de la marque Trumpf est utilisé afin d’obtenir un rayonnement à 10,6 μm (Figure II.7a). Une décharge RF dans une cavité remplie de dioxyde de carbone, d’azote et

d'hélium permet l'obtention d'un faisceau laser IR présentant, en sortie d'appareil, un profil gaussien de diamètre 1,8 cm (Figure II.7b).

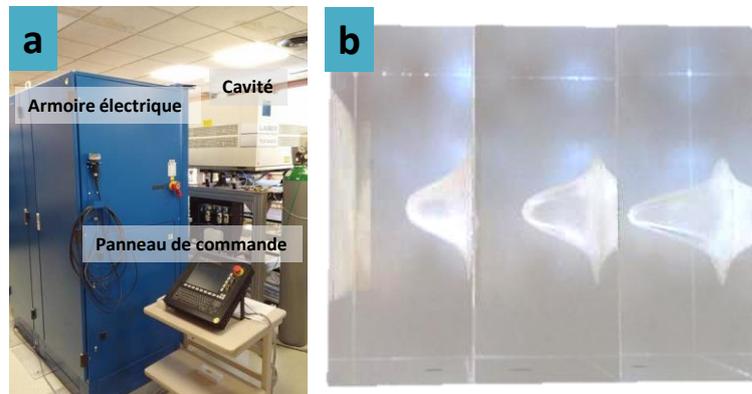


Figure II.7. Photographie de l'installation Laser CO2 Trumpf TLF 2400T (a) et impact du faisceau non focalisé à différentes puissances dans des blocs de poly(méthacrylate de méthyle) (b)

La modulation ou non de cette décharge permet de travailler avec un faisceau pulsé ou continu. Lorsqu'une faible densité d'énergie est nécessaire, le panneau de commande permet la sélection d'un mode pulsé dont le contrôle de la puissance s'effectue via le réglage de la fréquence d'impulsion, en pourcentage. Lorsqu'une énergie importante est demandée, typiquement pour des valeurs supérieures à 80%, le mode continu est préféré. Dans ce cas, le réglage s'effectue via l'intensité de la décharge RF: 100% correspondant à 2400 W, la valeur maximale qu'il est possible d'obtenir pour cet appareil. Des commandes déportées permettent l'allumage du faisceau et l'ouverture d'un obturateur de sécurité en sortie de la cavité. Le trajet optique du laser CO<sub>2</sub> est indiqué par une ligne rouge en pointillé sur les synoptiques des configurations simple et double étage.

#### II-1-2. Lentilles de focalisation

La synthèse de certains matériaux impose d'atteindre des densités d'énergie plus élevées que celle disponible sur le faisceau natif délivré par l'appareil. Pour remédier à ce problème, la focalisation du faisceau laser est une solution efficace et souple. Parmi les différents types de lentilles pouvant être interposées, une lentille cylindrique a été utilisée dans les situations requérant une densité d'énergie élevée. (Figure II.8).

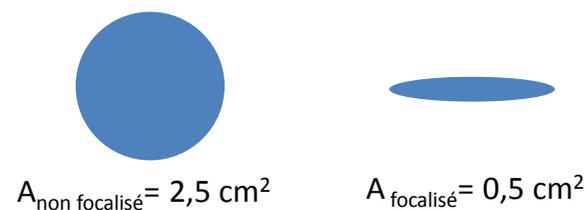


Figure II.8. Schéma des tâches laser sans ou avec focalisation

Celle-ci permet alors de passer d'une tache laser circulaire de 1,8 cm de diamètre à une tache ellipsoïdale de 2 cm de grand axe et 3 mm de petit axe. La densité d'énergie est multipliée par 5, par exemple dans le cas d'un faisceau de 500 W la densité d'énergie passe de  $200 \text{ W.cm}^{-2}$  à  $1 \text{ KW.cm}^{-2}$ .

## II-2. Réacteur de synthèse en configuration simple étage

La Figure II.9 est un schéma du réacteur de pyrolyse laser en configuration simple étage. La configuration simple étage est utilisée afin d'obtenir un matériau composé de nanoparticules de silicium sans coquille. La zone de réaction entre le laser et le flux de précurseur est confinée dans un réacteur cylindrique en inox. Celui-ci est étanche à l'atmosphère extérieure et est maintenu sous pression atmosphérique d'argon. Avant l'expérience, le réacteur est mis sous vide primaire afin de vérifier le vide limite et l'absence de fuites, puis plusieurs purges à l'argon sont effectuées. Celles-ci sont particulièrement importantes pour la synthèse de nano-silicium puisque des traces d'oxygène éventuellement présentes dans le réacteur pourraient être facilement incorporées dans le volume des particules, résultant en la production de  $\text{SiO}_2$ . De plus, le silane est un gaz hautement réactif dont la combustion est spontanée à température ambiante en présence d'oxygène.

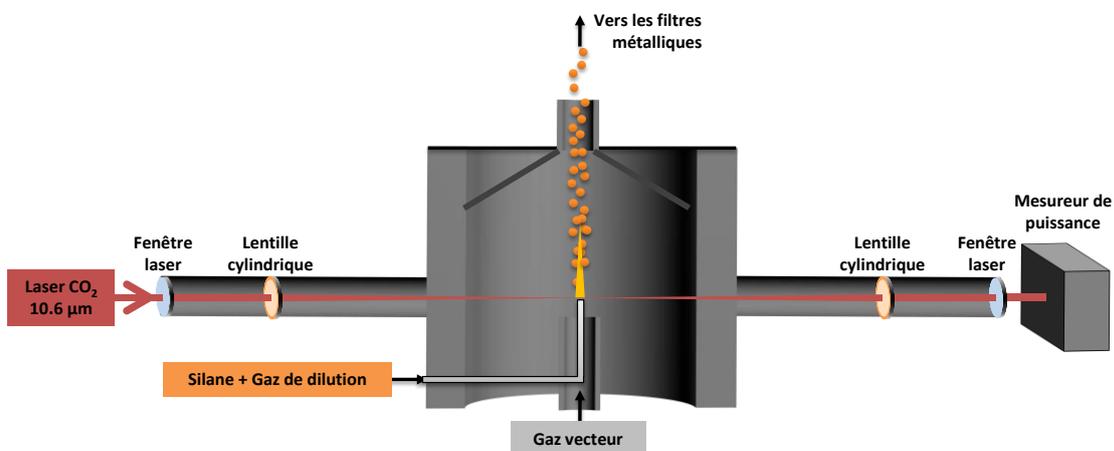


Figure II.9. Schéma du réacteur en configuration simple étage

Une buse de diamètre 10 mm, à la base du réacteur, entraîne le silane dans la zone d'interaction avec le faisceau laser. Une cheminée concentrique à cette buse, de diamètre 24 mm, maintient le flux de précurseur dans une enveloppe d'argon. Ce système d'insertion buse/cheminée permet de confiner le silane et de maintenir un écoulement laminaire, i.e. sans turbulence, permettant de réduire au maximum la circulation de poudre en dehors de son axe de transfert vers le haut du réacteur. Deux fenêtres de visualisation à l'avant et à l'arrière du réacteur permettent l'observation directe de la flamme de réaction. Deux cylindres en inox

sont reliés au réacteur et fermés à leur extrémité par une fenêtre laser en KCl, transparente au faisceau IR. Avec ce système, les fenêtres sont éloignées le plus possible des zones où le faisceau est potentiellement focalisé, limitant leur détérioration. Enfin, une pièce en inox de forme conique est posée au-dessus de la chambre de réaction afin de faciliter l'extraction des matériaux synthétisés vers les collecteurs.

Lors d'une expérience de synthèse, les fenêtres de visualisation ainsi que les fenêtres d'entrée et de sortie du faisceau laser sont sous balayage d'argon. Il s'agit d'éviter le dépôt progressif par recirculation de matériaux sur ces supports qui, dans le cas des fenêtres de visualisation, empêche progressivement l'observation de la flamme. Dans le cas des fenêtres laser, le balayage d'argon permet majoritairement d'empêcher le dépôt de poussières qui, en absorbant la radiation laser, crée un point chaud et cause la détérioration des optiques.

### II-3. Réacteur en configuration double étage

Dans le but de synthétiser des matériaux cœur-coquille, la configuration double étage est utilisée. Il s'agit de superposer un second étage de réaction par-dessus la configuration simple étage, comme schématisé en Figure II.10.

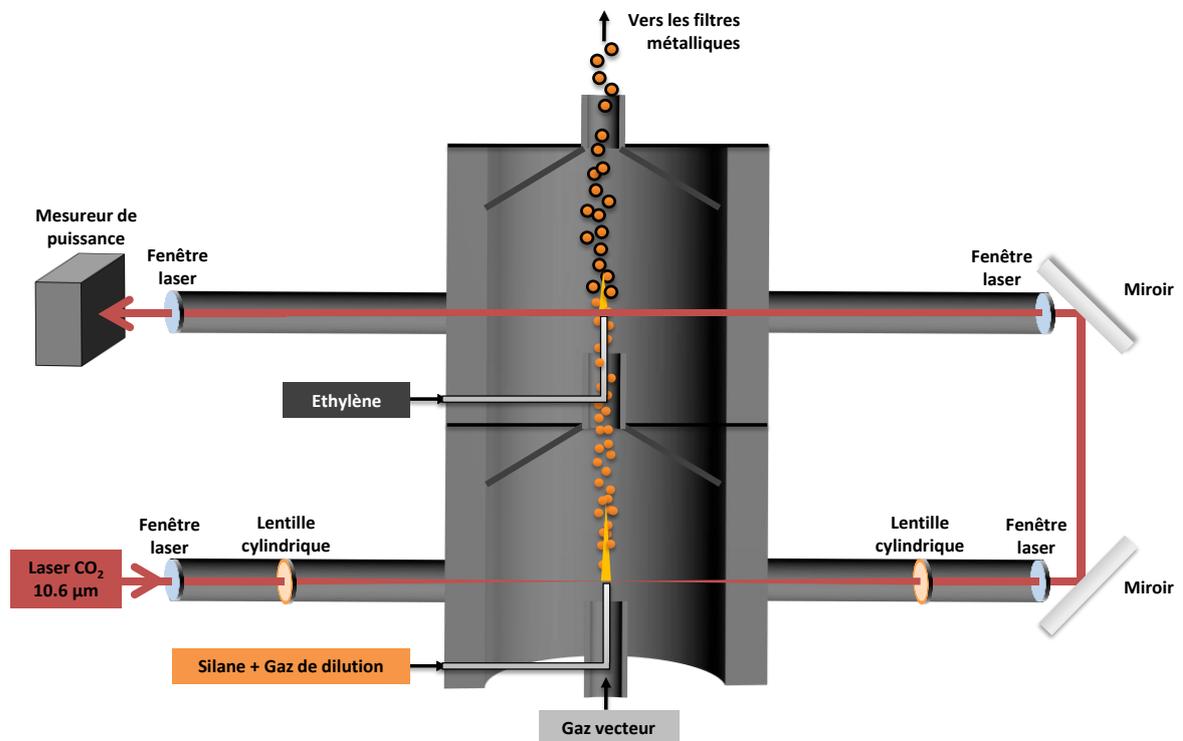


Figure II.10. Schéma du réacteur en configuration double étage

Cette configuration originale permet de synthétiser des nanoparticules de silicium au premier étage et, par dissociation puis nucléation hétérogène d'un précurseur carboné, de les recouvrir d'une coquille de carbone au second. En pratique, à la sortie du premier étage décrit dans le paragraphe précédent, le trajet optique est cette fois-ci dévié par deux miroirs formant un périscope. Le réglage de l'orientation de ces deux miroirs permet l'alignement du trajet optique avec l'axe des cylindres en inox du second étage. Le faisceau traverse alors une nouvelle fenêtre laser, passe au-dessus d'un second ensemble cheminée/buse et crée une seconde zone d'interaction, cette fois-ci entre le flux de précurseur carboné et les nanoparticules de silicium provenant du premier étage. Le faisceau sort ensuite du réacteur avant d'être intercepté par le mesureur de puissance.

Dans l'ensemble des synthèses qui seront décrites dans ce manuscrit, le précurseur du cœur de silicium est le silane et le précurseur de la coquille carbonée est l'éthylène.

### II-3-1. Modélisation numérique

Le réacteur double étage a fait l'objet d'une modélisation numérique par O. Sublemontier à l'aide du logiciel Catia afin de simuler l'écoulement des gaz et de vérifier entre autres la présence éventuelle de perturbations de leur flux. Plusieurs points critiques sont directement liés à la configuration double étage, en particulier au niveau de la zone de communication entre les deux étages et au niveau de la zone d'évacuation du flux de poudre vers les collecteurs au deuxième étage. Ces deux zones sont le siège de recirculations importantes du flux de poudre si leur géométrie et les flux de gaz neutres ne sont pas correctement optimisés. La Figure II.11 présente des résultats de simulation des écoulements gazeux dans le réacteur double étage.

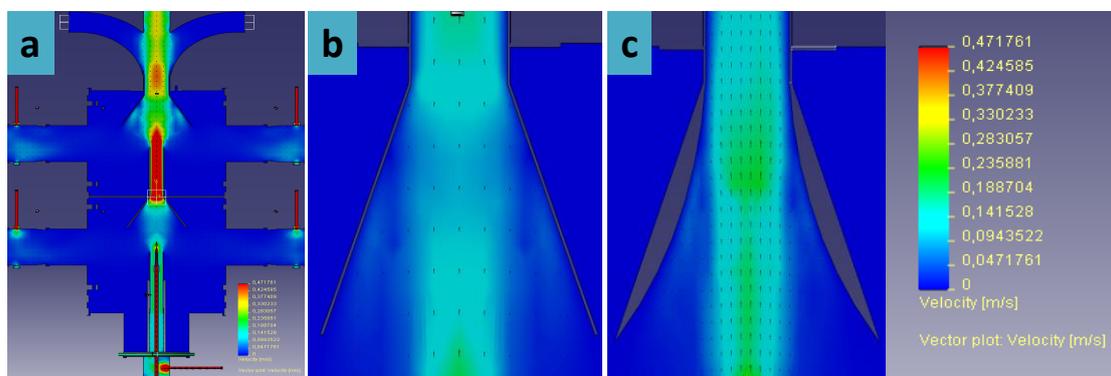


Figure II.11. Modélisation de la vitesse des flux dans la configuration double étage (a). Modélisation de l'écoulement dans le cône de communication vers les collecteurs dans le cas d'une géométrie simple (b) et d'une géométrie « trompette » (c).

Sur la vue d'ensemble (Figure II.11a), la vitesse des gaz est modélisée dans le cas d'un flux entrant de 50 centimètres cube standard par minute (sccm) de silane dilué dans 0,7 litre standard par minute (slm) d'hélium et 2,8 slm d'argon de cheminée.

Plusieurs observations peuvent être faites depuis cette simulation. Tout d'abord, la vitesse du flux dans la cheminée du second étage est très nettement augmentée par rapport à la vitesse du flux entrant. Cet effet est directement lié au rétrécissement du diamètre depuis le cône du premier étage vers la cheminée d'insertion du deuxième étage. La vitesse du flux est alors multipliée par 2 par rapport à la vitesse de sortie de la buse du premier étage, influant potentiellement sur le temps de résidence des précurseurs du second étage dans la zone de réaction.

Un deuxième point notable est la présence de turbulences lors de l'entrée du flux de poudre dans le second cône, celui qui emmène les produits vers les collecteurs. La Figure II.11b est un agrandissement de cette zone critique et montre clairement l'apparition de turbulences de faibles vitesses, de l'ordre de  $0,2 \text{ m.s}^{-1}$ . Ces recirculations de poudres dans le réacteur entraînent la plupart du temps une obstruction progressive des fenêtres de visualisation, malgré le balayage en argon auquel elles sont soumises. Plus grave encore, dans le cas de l'insertion d'éthylène au second étage, une fraction du précurseur non dissocié dans la flamme recircule dans le volume mort du réacteur et provoque l'allumage du faisceau le long du trajet optique. Ces turbulences peuvent être réduites très significativement par l'accélération du flux de poudre vers les collecteurs.

La Figure II.11c présente la solution retenue : il s'agit d'une géométrie dont l'évasement est progressif, permettant d'accélérer le flux laminaire vers la partie haute du réacteur et diminuant une grande partie des recirculations. Cette géométrie est utilisée dans l'ensemble des expériences décrites dans ce manuscrit au premier comme au second étage.

### II-3-2. Insertion du second précurseur

Deux configurations d'insertion de l'éthylène ont été testées : une insertion par une buse concentrique à la cheminée et une insertion radiale dans la cheminée. Les problématiques et les avantages liées à chacune de ces deux méthodes d'insertion du précurseur carboné sont discutés dans les paragraphes suivants.

a. Insertion concentrique de l'éthylène

La Figure II.12 est un schéma représentant l'ensemble des éléments permettant l'insertion concentrique de l'éthylène au deuxième étage. Ce système utilise une buse de 6 mm de diamètre coudée et une pièce métallique appelée centreur, qui permet comme son nom l'indique de maintenir l'arrivée d'éthylène centrée de façon concentrique vis-à-vis de la cheminée par laquelle arrivent les poudres de silicium du premier étage. Ce réglage est particulièrement important car un léger écart induirait des turbulences dans le flux laminaire et de possibles recirculations de poudres non prises en compte par la simulation numérique. Un problème de dépôt progressif de poudres découle de l'utilisation de ce couple « buse coudée/centreur » car ces deux éléments traversent le flux de poudre issu du premier étage de réaction. Selon la quantité massique de silane délivrée, il arrive qu'un agglomérat de particules de silicium se forme lentement au cours de l'expérience au niveau de la partie coudée de la buse d'éthylène. Cet agglomérat est susceptible de tomber lorsqu'il devient trop lourd risquant ainsi d'obstruer la buse de silane et parfois d'entrer directement en contact avec le faisceau laser s'il croît de façon trop importante, imposant l'arrêt prématuré de l'expérience. Plus rarement, des poudres peuvent également se déposer sur le centreur de la buse. Ce dépôt n'obstrue pas la cheminée mais il rétrécit nettement son diamètre et modifie au cours de l'expérience le flux de particules de silicium arrivant au second étage.

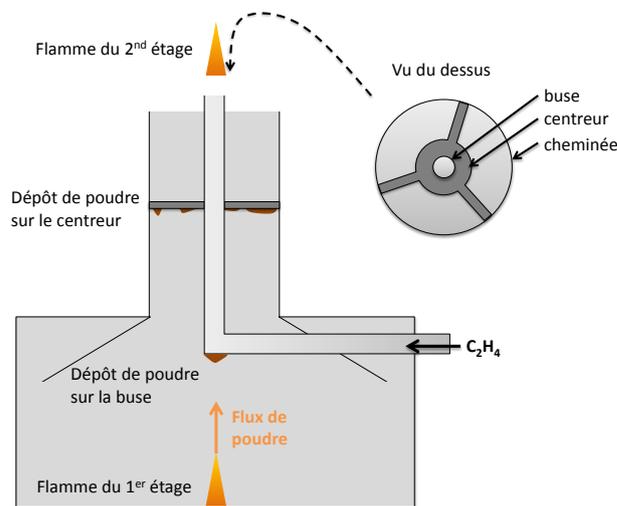


Figure II.12. Schéma de l'insertion concentrique d'éthylène

L'utilisation d'un flux de silane modéré, le nettoyage aux ultrasons et le polissage des éléments interceptant le flux de poudre sont souvent suffisants pour assurer un temps de manipulation suffisamment long, i.e. permettant la synthèse de plus de 1 g de Si@C, avant que les problèmes liés aux dépôts de poudres n'apparaissent. Cette technique d'insertion a été

privilegiée au cours des expériences de ce travail de thèse, et sauf mention contraire, elle est utilisée dans l'ensemble des expériences décrites dans le chapitre IV. Son avantage est d'éviter la dilution rapide de l'éthylène dans le milieu réactif et ainsi de favoriser sa dissociation avec une densité d'énergie minimale, permettant plus de souplesse dans le choix de la puissance demandée au premier étage.

Le revers de l'absence de dilution de l'éthylène est la favorisation des réactions de nucléation homogène conduisant à la formation de nanoparticules de carbone, appelées plus communément « suies ». C'est pourquoi une seconde méthode d'insertion de l'éthylène a été envisagée.

b. *Insertion radiale de l'éthylène*

L'insertion radiale consiste en une buse d'éthylène de 6 mm de diamètre débouchant dans la cheminée, de façon radiale au flux de poudre. Le diamètre de sortie de la cheminée doit être ajusté à l'aide d'un rétrécisseur de façon à obtenir un diamètre compatible avec la largeur du faisceau laser.

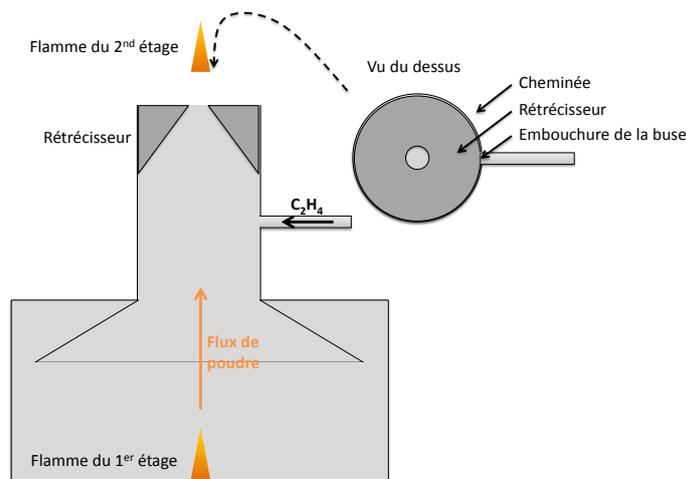


Figure II.13. Schéma de l'insertion radiale d'éthylène

Cette technique d'insertion possède plusieurs avantages. En premier lieu, contrairement au cas précédent de l'insertion concentrique, l'éthylène est très largement dilué lorsqu'il arrive dans la zone de réaction et le risque de former des nanoparticules de carbone par nucléation homogène de l'éthylène est diminué. Le flux de poudre, l'éthylène, l'hydrogène issu de la décomposition du silane, l'argon de la cheminée, l'argon des fenêtres de visualisation et des fenêtres laser forment un mélange homogène en sortie du rétrécisseur assurant en théorie un taux de couverture maximal des particules de silicium. Ce montage possède également

l'avantage de n'exposer aucune pièce métallique au flux de particules et permet de négliger les problèmes de dépôts mentionnés précédemment. De plus, les nanoparticules de silicium étant en contact intime avec l'éthylène au sein de la seconde zone de réaction, les phénomènes de nucléation hétérogène de l'éthylène sur la surface des cœurs de silicium sont théoriquement favorisés. Cependant, la forte dilution de l'éthylène rend l'allumage d'une flamme de synthèse difficile, malgré une densité d'énergie très élevée (focalisation cylindrique et puissance laser maximum). Il en résulte des poudres très pauvres en carbone qui peuvent sembler au premier abord non compatibles avec l'obtention d'un matériau composite totalement recouvert de carbone.

### II-3-3. Gestion des flux de gaz

#### *Régulateur de débit massique (RDM)*

Afin de contrôler la quantité massique de précurseur ou de gaz neutre entrant dans le réacteur, chaque flux de gaz traverse un RDM commandé en pourcentage, 0 % correspondant à aucun débit et 100 % au débit maximum que peut fournir le régulateur massique. Le débit est calculé par différence de pression entre une voie principale et un capillaire. Le RDM module l'ouverture de la voie principale afin de régler la quantité massique de gaz sortante selon la consigne appliquée. La plupart des RDM sont étalonnés en usine à partir d'un flux d'azote mais il est plus pratique dans notre cas de les étalonner avec de l'argon. La calibration des RDM s'effectue à l'argon grâce à un volumètre à lame de savon. Un débit d'argon est calculé et rapporté au gaz en question à l'aide de son facteur de conversion. Il est alors nécessaire d'utiliser des facteurs de conversion de débit, reportés dans le Tableau II.3, et d'appliquer l'Équation I.4.

Gaz	Facteur de conversion $f_{gaz}$
Ar	1,395
N	1,395
He	1,386
SiH <sub>4</sub>	0,625
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	0,619

$$D_{gaz} = D_{Ar} \cdot \frac{f_{gaz}}{f_N}$$

Équation I.4. Calcul du débit d'un gaz  $D_{gaz}$  en fonction du débit d'argon mesuré  $D_{Ar}$  et des facteurs de conversion adéquats

Tableau II.3. Facteurs de conversion des précurseurs et gaz neutres utilisés

En l'espace de quelques expériences, certains de ces régulateurs subissent parfois des dérives, notamment les RDM alloués à la régulation des gaz précurseurs. En effet, les capillaires peuvent s'encombrer de résidus, faussant la valeur de différence de pression. Cela engendre

un débit de précurseur plus ou moins important que celui imposé par la consigne. En étalonnant régulièrement les RDM, la répétabilité des débits de précurseurs est assurée au fur et à mesure des expériences.

### a. Armoire de distribution des gaz

L'armoire de distribution centralise l'ensemble des arrivées et des départs de gaz précurseurs et de gaz neutres depuis leurs bouteilles respectives vers le réacteur. Chaque gaz possède sa propre voie de circulation associée à un code couleur que l'on retrouve sur les synoptiques et dans leurs légendes respectives (Annexe 1 et 2). Cette armoire regroupe également des vannes de distribution permettant d'envoyer les différents gaz au travers des RDM puis vers le réacteur.

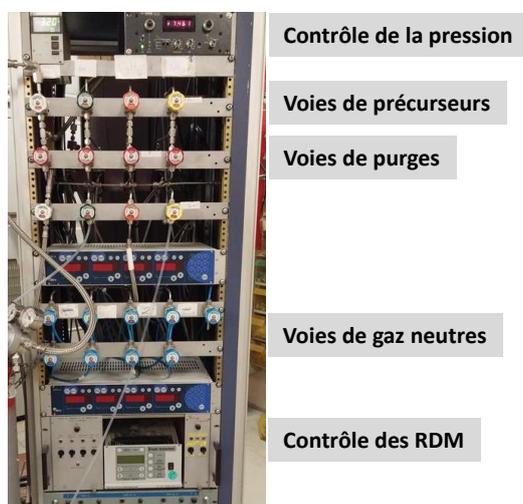


Figure II.14. Armoire de distribution des gaz neutres et des précurseurs

Dans chacune des voies de précurseur ou de gaz neutre, il est possible de faire circuler de l'argon grâce à une circulation parallèle appelée « voie de purge ». Ces voies sont également reliées au système de pompage de façon à pouvoir tirer au vide sur les voies de précurseurs : en fin d'expérience, il est nécessaire de s'assurer qu'il n'y reste plus aucune trace de gaz réactif, notamment de silane et d'éthylène.

### b. Collecteurs et barrières microporeuses

Pendant l'expérience de pyrolyse laser, les matériaux synthétisés sont entraînés grâce à un flux de gaz neutre, puis par le système de pompage, vers le haut du réacteur. Le flux ainsi obtenu est un écoulement laminaire non turbulent permettant de limiter la recirculation chaotique de poudre dans le réacteur. Lorsque les particules sortent du réacteur, il est nécessaire de les collecter puis de pouvoir les prélever facilement en fin d'expérience. En pratique, il est idéal de

pouvoir obtenir plusieurs types de matériaux lors d'une unique expérience, en changeant un paramètre expérimental et en disposant de plusieurs zones de collecte. On utilise alors une pièce en inox en forme de « tulipe » qui permet de diriger le flux de poudre vers trois sorties différentes (Figure II.15a), chacune reliée à un couple collecteur/barrière (Figure II.15b).

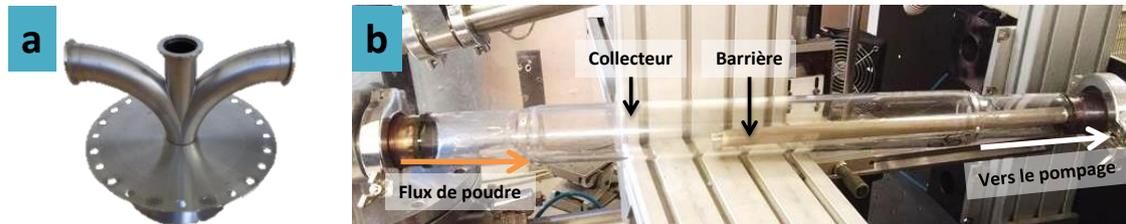


Figure II.15. Tulipe permettant l'adaptation de trois collecteurs (a) et couple collecteur/barrière (b)

Ces systèmes sont composés d'un cylindre en inox ou en verre qui contiennent une barrière métallique microporeuse composée d'un alliage de nickel et d'aluminium. Les nanomatériaux, tirés au vide au travers de l'une de ces barrières, se déposent à leur surface tandis que le flux de gaz est pompé au travers. La Figure II.16 montre des clichés par microscopie électronique à balayage de la surface d'une barrière microporeuse avant synthèse (Figure II.16a) et après le dépôt de nanomatériaux sur sa surface (Figure II.16b).

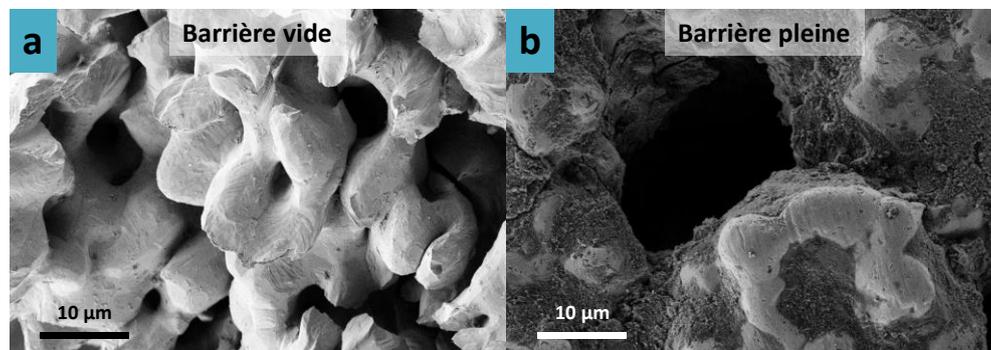


Figure II.16. Cliché de microscopie à balayage de la surface d'une barrière avant (a) et après (b) dépôt de nanomatériaux

Chacune des sorties est munie d'une vanne en entrée de collecteur afin de sélectionner l'un des trois couples collecteur/barrière. En général, le premier des couples collecteur/barrière est constitué d'un collecteur en verre de façon à pouvoir directement observer la quantité et la couleur du matériau qui se dépose sur la barrière microporeuse. Cette voie, trivialement appelée « poubelle », est attribuée à la configuration préliminaire des différents paramètres afin d'obtenir un état stationnaire soit en début de synthèse, soit lors de la modification d'un paramètre expérimental en cours de synthèse. Ensuite, il est possible de basculer vers l'un des

deux couples collecteur/barrière disponibles afin de commencer la synthèse d'un matériau dans les conditions expérimentales définies.

c. *Système de pompage*

Afin d'entraîner le flux laminaire de matériaux vers les collecteurs, l'ensemble du réacteur est soumis à un pompage continu. Ce pompage est assuré par une pompe Bush capable de fonctionner avec d'importants volumes de gaz. De plus, préliminairement à une expérience de synthèse, le réacteur est mis sous vide dans le but d'effectuer un test d'étanchéité. Une seconde pompe, à palette, est alors utilisée car permettant d'atteindre un vide limite plus faible. Il s'agit alors d'atteindre une pression, en pompage dynamique, généralement en dessous de 5 Torr, puis d'observer sa remontée lorsque le réacteur est isolé, en vide statique. Il est considéré qu'une remontée de 1 à 2 Torr en 5 minutes, depuis un vide limite de moins de 20 Torr, est une valeur acceptable pour l'utilisation de silane. En fin d'expérience, il est également nécessaire de tirer au vide sur le réacteur et les collecteurs de matériaux afin de s'assurer qu'il ne reste aucune trace de précurseur gazeux avant la remise sous air.

d. *Piège froid*

En aval du réacteur, un piège cryogénique en verre borosilicaté est interposé sur la ligne de pompage entre les collecteurs et les pompes. Celui-ci est plongé dans un Dewar d'azote liquide et permet de recueillir les condensats des gaz réactifs, notamment de silane et d'éthylène, avant qu'elles n'atteignent les pompes.

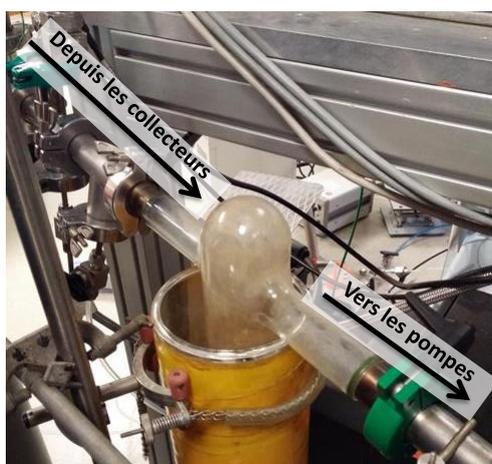


Figure II.17. Piège froid interposé entre les collecteurs et le système de pompage

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

### e. *Régulateur de pression*

La pression interne du réacteur de pyrolyse doit être stable afin d'obtenir des matériaux dans des conditions reproductibles. Cependant, les flammes de pyrolyse produisent une élévation de température et une grande quantité volumique de gaz, notamment de l'hydrogène dans le cas des précurseurs silane et éthylène. Ces conditions peuvent soumettre le réacteur à des variations ponctuelles de pression entraînant des conditions de synthèse non homogènes. Une augmentation de pression constante est également possible lors du dépôt de matériau sur la barrière microporeuse ; celle-ci peut s'obstruer progressivement, en particulier lors de la décomposition partielle de l'éthylène en composés gras obstruant les porosités de la barrière. Pour remédier à ces difficultés, un système de régulation de la pression est placé en aval des collecteurs et relié à une jauge de pression Baratron située à l'intérieur du réacteur. Ce dispositif permet de maintenir la pression d'argon à 740 Torr, i.e. légèrement en dessous de la pression atmosphérique afin d'éviter toute fuite de gaz depuis le réacteur vers l'extérieur. Une voie parallèle est installée de façon à pouvoir tirer ponctuellement au vide sur le réacteur sans endommager la vanne de régulation.

### I-1. Déroulement typique d'une expérience de pyrolyse laser double étage

#### I-1-1. Préparation

Dans un premier temps, il est nécessaire de s'assurer que les RDM sont étalonnés. Ensuite, l'étanchéité du réacteur est soumise à un test de vide comme décrit précédemment. Une fois ce test validé, la cavité du laser CO<sub>2</sub> subit un cycle de purification de 30 minutes puis est allumé, obturateur fermé, afin de le mettre en chauffe pendant 30 minutes. Le piège froid est alimenté en azote liquide et les différentes circulations de gaz neutres sont activées afin d'établir une pression dynamique de 740 Torr dans le réacteur. Les vannes en amont des collecteurs sont fermées à l'exception de la vanne du collecteur poubelle.

#### I-1-2. Synthèse

L'obturateur du laser est ouvert et la « puissance argon » est relevée ; elle correspond au maximum de puissance laser effectivement disponible pour la réaction. La puissance argon est

plus faible que la puissance délivrée en sortie du laser, une partie étant absorbée par les différents éléments présents sur le trajet optique (lentilles et fenêtres laser). Le pompage s'effectue initialement au travers du couple « poubelle » collecteur/barrière en verre. Les vannes de distribution du silane peuvent être ouvertes, mais la flamme de synthèse du premier étage met parfois plusieurs minutes à apparaître compte tenu des faibles débits de silane utilisés au cours de ces expériences. Dès que la flamme est apparue et stabilisée, on bascule vers un collecteur propre et le chronomètre est enclenché. Par la suite, chaque étape de la synthèse (allumage ou extinction des flammes, changement de conditions, etc..) est reportée sur un cahier de manipulation afin de pouvoir calculer les temps de manipulation et éventuellement les rendements de production. Si l'expérience consiste en la synthèse d'un composite cœur coquille, quand les conditions expérimentales le permettent (flamme du premier étage stable, absence de turbulence, pression stable à 740 Torr), la circulation d'éthylène vers le second étage est activée. Après apparition et stabilisation de la seconde flamme de synthèse, la circulation du flux de poudre est basculée depuis le couple collecteur/barrière « poubelle » vers un couple propre. La Figure II.18 est un cliché du réacteur double étage en fonctionnement, lorsque les deux flammes de synthèse sont allumées.

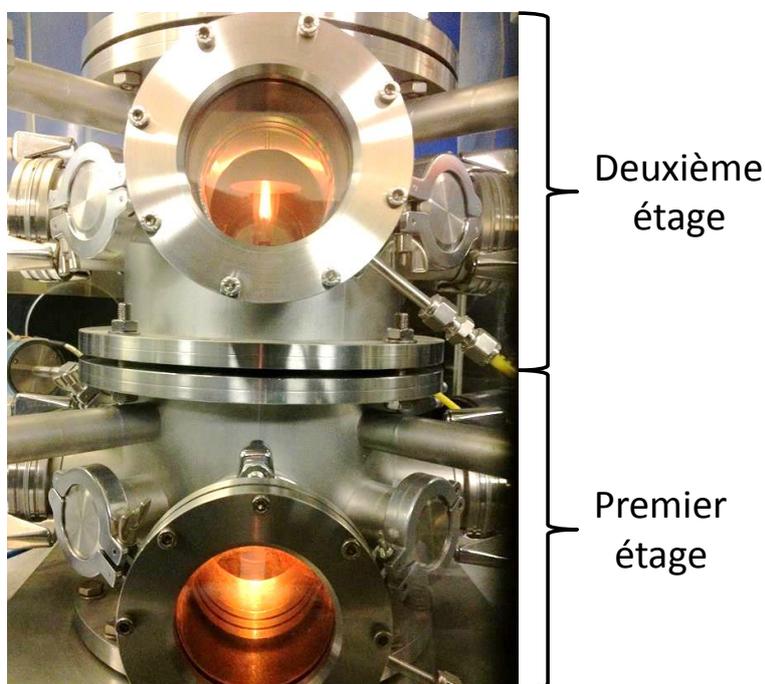


Figure II.18. Réacteur double étage en fonctionnement

La puissance laser absorbée par la/les zones de réaction est calculée par différence avec la puissance argon noté en début d'expérience. Après 10 à 30 minutes de synthèse, dans la

plupart des expériences, suffisamment de matériau est déposé sur la barrière microporeuse, i.e. plus d'un gramme. Le flux de poudre est alors basculé à nouveau sur la barrière poubelle le temps de rétablir des conditions de synthèse stables en ayant pris soin de modifier un paramètre expérimental, puis le second couple collecteur/barrière peut être utilisé à son tour.

### I-1-3. Fin de synthèse

Lorsque les deux couples collecteur/barrière ont été utilisés, le flux est basculé une dernière fois sur le collecteur poubelle, les arrivées d'éthylène et de silane sont coupées et remplacées par des flux d'argon afin de vider les lignes des traces de réactifs. Dès l'extinction des deux flammes, l'obturateur du laser peut être fermé. L'ensemble des vannes en amont des collecteurs sont ouvertes et de l'argon est laissé en balayage sur toutes les barrières pendant une dizaine de minutes avant une mise sous vide complète de l'ensemble réacteur et collecteurs. Cette opération a pour but d'éliminer les éventuelles traces de silane adsorbées dans le volume des poudres déposées sur la barrière, qui lors de la collecte et de la remise à l'air, sont susceptibles de s'enflammer spontanément et de dégrader irrémédiablement les matériaux obtenus. Enfin, une pression statique atmosphérique d'argon est établie dans le réacteur. A l'exception de la ligne de silane, compte tenu de la dangerosité de ce précurseur, les lignes sont tirées sous un vide partiel et remplies d'argon jusqu'aux détendeurs des bouteilles en question grâce aux voies de purge. Le piège froid est réchauffé progressivement à température ambiante et un flux d'hélium emmène les condensats vers le bec type bunsen sous sorbonne.

### I-1-4. Récolte des matériaux

L'étape de récolte des matériaux s'effectue sous sorbonne, l'expérimentateur étant muni d'une combinaison cagoulée à pression positive. Celle-ci permet de l'isoler de l'air extérieur grâce à une ventilation constante de la combinaison au travers de filtres HEPA et permet d'éviter toute exposition respiratoire aux nanomatériaux. Les collecteurs sont détachés de leur support et transporté sous sorbonne afin d'être ouverts. Les barrières sont ensuite extraites des collecteurs, les matériaux se détachent facilement par simple frottement puis sont isolés dans des containers et pesés. Les barrières font l'objet d'un nettoyage dans un bain composé d'un mélange 1:1 éthanol-acétone, sous ultrasons, afin d'évacuer les traces de nanomatériaux non récoltés. Les parois internes du réacteur sont nettoyées à l'éthanol occasionnellement lorsqu'un dépôt de poudre s'y est formé ou lorsque l'expérience a entraînée de fortes turbulences. Il en est de même pour les vitres des fenêtres de visualisation et des fenêtres

laser. Les joints toriques assurant l'étanchéité des différents éléments entre eux sont régulièrement nettoyés à l'éthanol.

#### I-2. Conclusion intermédiaire

Le réacteur de synthèse double étage, associé à un puissant laser CO<sub>2</sub>, constitue un système souple de production de nanomatériaux simples ou composites cœur-coquille. De nombreux contrôles sont offerts via la gestion des débits de gaz précurseur, de gaz de dilution, de la puissance laser ou encore de la focalisation du faisceau. Le chapitre suivant présente un recueil des techniques de caractérisation des matériaux synthétisés via la pyrolyse laser.

# **CHAPITRE III. TECHNIQUES DE CARACTERISATION DES MATERIAUX ET D'ANALYSES ELECTROCHIMIQUES**

---

Il est proposé dans ce troisième chapitre un détail de l'ensemble des techniques de caractérisation, appliquées aux nanopoudres et aux électrodes, rencontrées au cours de ce travail de recherche. Dans un premier temps, les techniques de caractérisations physico-chimiques, spectroscopiques, de diffraction et microscopiques sont exposées. La seconde partie est quant à elle consacrée à la mise en forme de piles prototypes et aux différentes analyses électrochimiques qui leur ont été appliquées.

---

## I. Caractérisation des matériaux

La caractérisation des matériaux obtenus par pyrolyse laser simple et double étage est primordiale afin d'établir l'influence des paramètres expérimentaux étudiés sur les propriétés des objets synthétisés. Les techniques de caractérisations utilisées au cours de ce projet sont classées en quatre catégories : les analyses physico-chimiques, les analyses de diffraction, de spectroscopie et de microscopie.

### I-1. Les analyses physico-chimiques

#### I-1-1. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'ATG est une technique basée sur le gain ou la perte de masse d'un échantillon soumis à une rampe de température croissante. En pratique, l'échantillon est disposé dans une nacelle en alumine reliée à une balance de précision et placée dans un four balayé sous air. La masse de la nacelle est relevée à chaque instant au cours de la chauffe de l'échantillon, permettant l'obtention d'un signal thermogravimétrique (abrégé TG) (Figure III.1a). En pratique, ce signal est dérivé (dTG) afin d'obtenir des pics positifs ou négatifs directement assimilables à des phénomènes d'oxydation avec gain ou perte de masse (Figure III.1b).

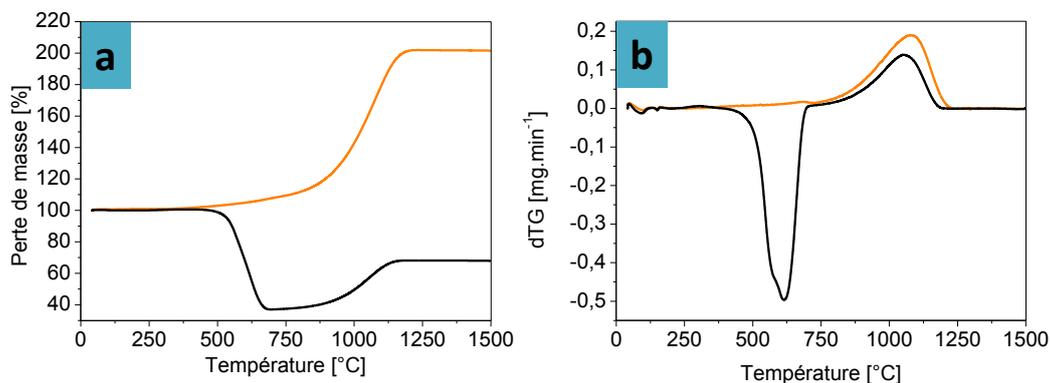


Figure III.1. Exemple de signaux TG (a) et dTG (b) obtenus sur des échantillons de nanoparticules de silicium (orange) et de nanoparticule cœur-coquille silicium-carbone (noir)

Plus la montée en température est lente, meilleure est la résolution du signal thermogravimétrique. Dans le cas d'espèces composées de silicium et de carbone, une rampe à  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  entre  $20^{\circ}\text{C}$  et  $1500^{\circ}\text{C}$  permet l'observation de l'ensemble des phénomènes d'oxydation. Les espèces carbonées s'oxydent généralement dans un domaine de température s'étalant de  $300$  à  $800^{\circ}\text{C}$  sous la forme d'une perte de masse par production de  $\text{CO}_2$  tandis que le silicium s'oxyde lentement avant  $600^{\circ}\text{C}$ , et très rapidement entre  $800$  et  $1200^{\circ}\text{C}$  sous la forme d'un gain de masse par formation de  $\text{SiO}_2$ . Les analyses thermogravimétriques ont été effectuées sur une Setaram 92-16-18, et ont permis de déterminer les taux en carbone de la

plupart des matériaux : à partir du signal dTG, il suffit d'intégrer le pic relatif à l'oxydation du carbone pour obtenir la masse de carbone. L'analyse thermogravimétrique est pratique car elle consomme peu de matériau, moins de 10 mg, ce qui permet de l'utiliser y compris sur des matériaux synthétisés en très faible quantité. Les premières mesures des taux de carbone ont été vérifiées et validées à l'aide d'un analyseur chimique afin de s'assurer de la validité de cette méthode.

#### I-1-2. Analyseur chimique

L'analyseur chimique permet par décomposition rapide d'un échantillon soumis à une très brusque montée en température, d'obtenir les taux massiques de certains éléments. L'analyseur chimique Horiba EMIA-V2 carbone-soufre permet d'obtenir un taux de carbone en analysant les gaz issus de la décomposition d'un échantillon. Cet appareil a été utilisé en complément de l'ATG pour quelques échantillons afin de valider la précision d'obtention du taux de carbone par la méthode de l'intégration du signal dTG. En effet, le mode opératoire de l'analyseur chimique nécessite 3 analyses consécutives consommant à chaque fois 30 mg de poudre afin d'obtenir une statistique suffisante sur la mesure, ce qui peut être rédhibitoire à son utilisation dans le cadre de composé obtenus en faible quantité. Le Tableau III.1 répertorie les taux de carbones obtenus grâce aux analyses ATG et par analyseur chimique effectuées sur des composites Si@C.

Tableau III.1. Taux de carbone obtenus par intégration du signal dTG et par l'analyseur chimique Horiba

Echantillon	Taux de carbone (%m)				
	Intégration du signal dTG	Analyse chimique 1	Analyse chimique 2	Analyse chimique 3	Analyse chimique (moyenne)
1	14,49	14,3	14,4	14,5	14,4
2	32,35	32,3	32,1	32,8	32,4
3	59,70	59,6	59,3	60,2	59,7
4	64,20	64,6	64,2	64,7	64,5
5	70,64	70,9	70,5	70,7	70,7

L'erreur moyenne étant de 0,27% entre la moyenne des mesures effectuées par l'analyseur chimique et l'analyse ATG, les taux de carbone de l'ensemble des poudres composites Si@C exposées dans ce manuscrit sont calculés par la méthode de l'intégration dTG citée précédemment.

I-1-3. Mesure de surface spécifique (BET)

Les poudres nanométriques développent une surface spécifique très élevée, exprimée en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Si l'on considère des sphères dures, la relation entre la masse et la surface des particules s'exprime selon l'Équation II.1 :

$$S_{spe} = \frac{6000}{\rho \cdot D}$$

Équation II.1. Relation entre la surface spécifique  $S_{spe}$  en  $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et le diamètre des sphères dures  $D$  en nm, avec  $\rho$  la masse volumique en  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$

L'appareil utilisé est un Micromeritics modèle Flowsorb 2300 alimenté par un mélange azote/hélium 1:3. En pratique, l'analyseur BET (d'après la théorie de Brunauer, Emmett et Teller) utilise l'adsorption d'une monocouche d'un gaz à la surface du matériau à analyser. La surface spécifique développée par le matériau peut être calculée en connaissant le volume de gaz adsorbé, l'air occupé par une de ses molécules et la masse d'échantillon. La Figure III.2 présente l'évolution théorique de la surface spécifique de nanoparticules de silicium et de carbone en fonction de leur diamètre.

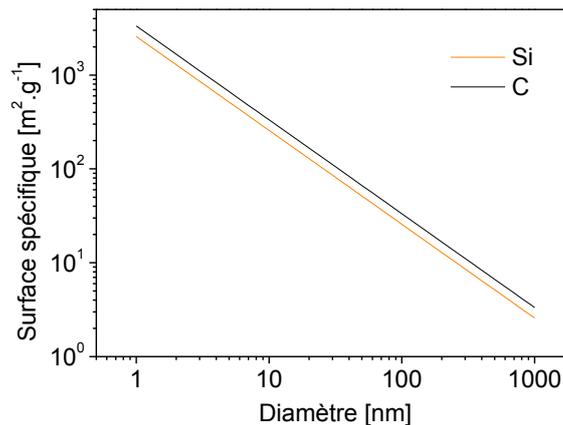


Figure III.2. Relation logarithmique entre le diamètre des nanoparticules et la surface spécifique

La porosité est également un facteur d'augmentation de la surface BET. Des particules avec des micropores (< 2nm) ou des mésopores (<50 nm) développent une surface spécifique plus importante que des particules composées de sphères dures aux volumes fermés. Les composés carbonés obtenus par pyrolyse laser intégrant souvent des micropores, les nanoparticules Si@C présentent toujours une porosité plus élevée que les particules non couvertes de silicium, à diamètre comparable.

I-1-4. Mesure de conductivité électronique

Les matériaux semi-conducteurs tels que les nanoparticules de silicium peuvent être caractérisées par leur conductivité électronique élevée, proche de  $2,5 \cdot 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ .<sup>169</sup> Le carbone

présente des valeurs de conductivité sur une plage allant de  $10^{-7} \text{ S.m}^{-1}$  pour un carbone très amorphe à  $10^5 \text{ S.m}^{-1}$  pour le graphite.<sup>170</sup> Les composites peuvent donc posséder des valeurs de conductivité électronique très différentes en fonction de leur taux de carbone et de leur degré de graphitisation. La cellule d'analyse présentée sur la Figure III.3 a été utilisée afin de déterminer les conductivités électroniques des poudres synthétisées.

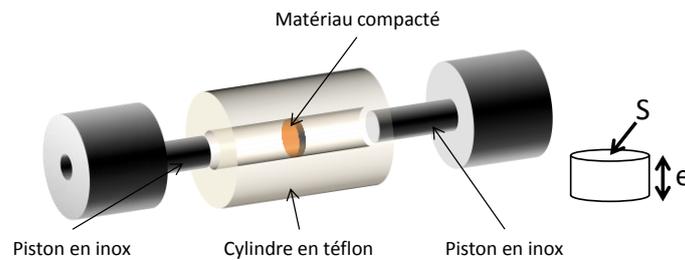


Figure III.3. Schéma simplifié de la cellule de conductivité type « Swagelock »

La cellule est composée d'un cylindre en téflon percé d'un diamètre de 14 mm dans lequel est déposée une masse donnée de la poudre à analyser, et de deux pistons de  $\varnothing 14 \text{ mm}$ . En appliquant une pression d'une tonne à la cellule, les pistons se mettent en contact avec le matériau et le compactent sous la forme d'une pastille. L'épaisseur de la pastille est mesurée par différence de longueur entre la cellule vide et la cellule contenant la poudre compressée, à l'aide d'un pied à coulisse. Les pistons en inox sont reliés à un potentiostat VMP-3 Biologic et une mesure de résistance complexe, également appelée impédance, permet de remonter à la conductivité électronique de la pastille de poudre compressée. Il s'agit d'appliquer une tension sinusoïdale d'amplitude 10 mV en faisant varier la fréquence entre 1 kHz et 1 MHz et de mesurer l'impédance résultante. Le graphe  $-Z(\text{Im})$  en fonction de  $Z(\text{Re})$ , plus communément appelé diagramme de Nyquist, est ensuite tracé. Suivant les matériaux analysés, un demi-cercle ou un point peuvent être obtenus, comme indiqué sur la Figure III.4.

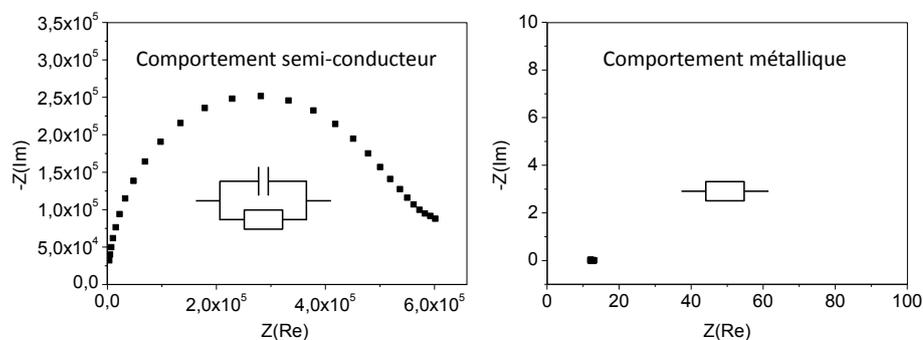


Figure III.4. Diagrammes de Nyquist obtenus sur des matériaux aux comportements semi-conducteur et métallique, circuits équivalents en insert

La résistance du système est donnée par la largeur du demi-cercle ou la position du point, lu directement sur l'axe des abscisses. Lorsque la valeur de la résistance  $R$  est déterminée, connaissant la section  $S$  de la pastille de matériau ainsi que son épaisseur  $e$ , la valeur de conductivité électrique  $\sigma$  est déterminée grâce à l'Équation II.2.

$$\sigma = \frac{e}{R.S}$$

Équation II.2. Détermination de la conductivité électrique.  $\sigma$  la conductivité électrique ( $S.m^{-1}$ ),  $e$  l'épaisseur de poudre (m),  $R$  la résistance ( $\Omega$ ) et  $S$  la section ( $m^2$ ).

## I-2. Techniques de diffraction

Deux techniques de diffraction ont été utilisées pour caractériser les matériaux. La diffraction des rayons X a été effectuée à l'INSTN et utilisée en analyse de routine sur l'ensemble des échantillons produits par pyrolyse laser afin de vérifier l'état cristallin des poudres. La diffraction des neutrons a été effectuée au sein du Laboratoire Léon Brillouin et n'a été utilisée que sur les échantillons très peu cristallins.

### I-2-1. Diffractomètre X de poudres

Un faisceau de rayon X est généré à partir d'une haute tension et d'une cible de cuivre puis envoyé sur un échantillon de poudre, préalablement tassé et aplani. Lorsque le faisceau rencontre une structure cristalline, il est diffracté selon le principe de la loi de Bragg.

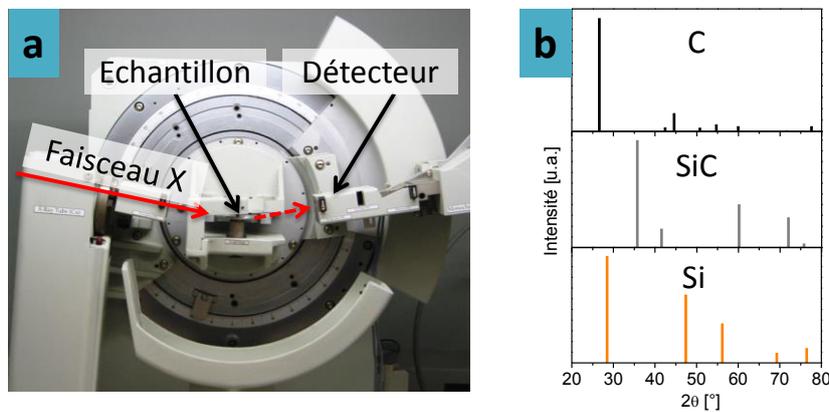


Figure III.5. Diffractomètre X Siemens D5000 (a) et spectre de diffraction classique d'une poudre composite de silicium cristallin enrobé de carbone

L'analyse de la position des pics dans le spectre de diffraction (Figure III.5b) permet de remonter à la phase cristalline de l'échantillon (base de données EVA). Moyennant quelques approximations, en particulier en supposant sphérique la forme des cristallites, la formule de Scherrer permet d'obtenir la taille des cristallites présentes dans l'échantillon (Équation II.3).

$$\pi = \frac{k \cdot \lambda}{H \cdot \cos \theta}$$

Équation II.3. Equation de Scherrer.  $\pi$  le diamètre du cristallite (m),  $k$  facteur de forme avec  $k=0,89$  si l'on utilise la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction,  $\lambda$  la longueur d'onde du faisceau (m),  $H$  la largeur à mi-hauteur (rad),  $\theta$  le centre du pic de diffraction.

En effet, la succession de plans cristallins forme des rayons diffractés en phase, i.e. dont l'intensité est de plus en plus importante lorsque les plans cristallins s'accumulent. Lorsque les cristallites diminuent en taille, il en résulte des rayons diffractés présentant de légers décalages de phase, dont les intensités ne s'additionnent plus à la même valeur angulaire. Ce phénomène conduit alors à des intensités de diffraction plus faibles et à des pics élargis dans le spectre de diffraction. La taille des cristallites obtenue par la méthode de Scherrer est généralement inférieure à la taille des nanoparticules puisque les nanoparticules de silicium nanométrique synthétisées par pyrolyse laser sont souvent polycristallines.

#### I-2-2. Diffraction de neutrons (DN)

La diffraction de neutrons fait appel à la diffusion élastique de neutrons thermiques dans la matière. Contrairement au rayonnement X qui pénètre dans l'échantillon à hauteur de quelques micromètres car interagissant avec le nuage électronique des éléments en présence, un faisceau de neutrons sonde la totalité du matériau. En effet, les neutrons possèdent de faibles interactions avec la matière et ne portent pas de charges électriques. Ainsi, les intensités diffractées en DRX sont proportionnelles au numéro atomique  $Z$  de l'élément analysé tandis que les intensités diffractées en DN n'ont aucune corrélation avec  $Z$ , permettant l'analyse d'élément léger tel que le lithium ou l'hydrogène.

L'accès au détecteur du LLB est soumis à de nombreux contrôles liés aux risques d'exposition aux rayonnements. Les échantillons analysés doivent être préalablement identifiés afin d'évaluer s'ils présentent des éléments activables suite au bombardement neutronique. Le détecteur 7C2 est un détecteur 2-axes spécialisé dans l'étude de la diffraction de neutrons dans les systèmes désordonnés tels que les liquides ou les solides amorphes. Il est composé de 256 cellules détectrices sensibles en position verticale, chacune remplie de 30 bars d' $^3\text{He}$  regroupées par 16 dans des unités indépendantes (Figure III.6).

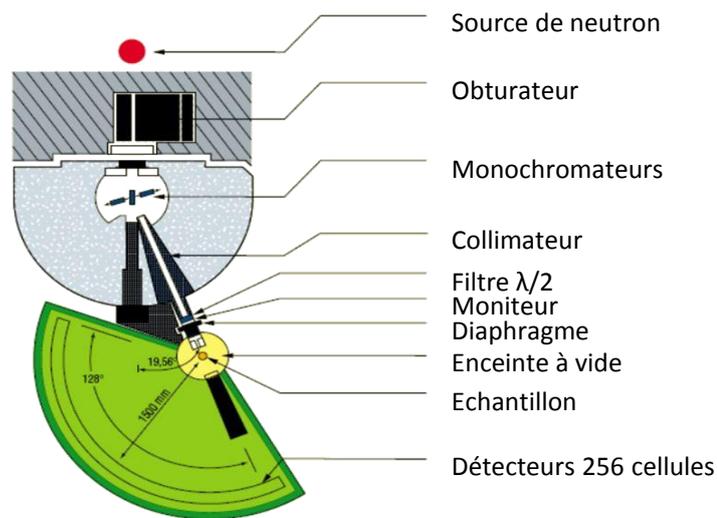


Figure III.6. Schéma du détecteur 7C2, image LLB

Cette installation permet une efficacité de détection de 76% à la longueur d'onde de  $0,7 \text{ \AA}$ . Les porte-échantillons sont constitués d'un tube de vanadium ne diffractant que très faiblement les neutrons. Les tubes sont remplis de matériau et placés dans un carrousel à 5 positions à l'intérieur d'une enceinte à vide. Deux positions sont utilisées pour effectuer un background, l'un sur une position vide, l'autre sur une position occupée par un porte échantillon vide. Ces mesures ont permis d'obtenir des informations sur la structure de composés amorphes n'ayant pu être analysés par diffraction des rayons X, faute de signal en l'absence d'ordre cristallin.

### I-3. Spectroscopies

Les techniques de spectroscopies apportent des informations essentielles sur les liaisons chimiques présentes dans les matériaux synthétisés, sous forme de poudres ou de matériaux d'électrodes avant et après cyclage électrochimique.

#### I-3-1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infra-rouge est une technique exploitant l'absorption d'un photon par un mode vibrationnel caractéristique du moment dipolaire d'une liaison présente dans le matériau à analyser. La gamme de longueur d'onde étudiée est typiquement dans le domaine de l'infra-rouge moyen, i.e. de  $4000 \text{ à } 400 \text{ cm}^{-1}$ . L'échantillon à analyser est broyé finement dans un mortier et mélangé avec du bromure de potassium, un sel invisible dans la gamme spectrale étudiée. L'appareil utilisé, un FTIR Bruker alpha, est composé d'un interféromètre de Michelson dont le schéma de principe est présenté sur la Figure III.7.

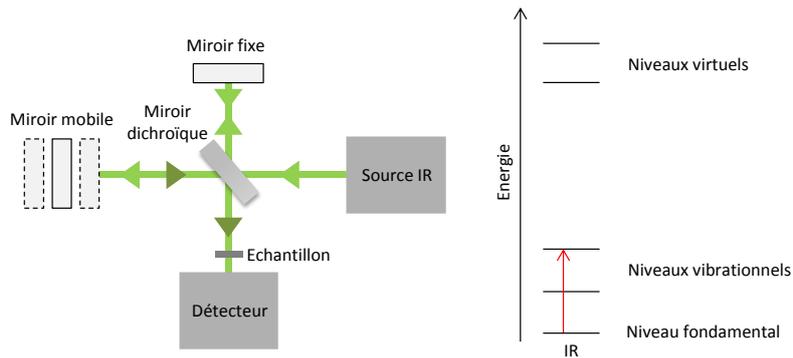


Figure III.7. Schéma de principe d'un appareil de spectroscopie FT-IR à interféromètre de Michelson et absorption caractéristique

Ce système permet la création d'un interférogramme modulé par les absorptions discrètes d'énergie au sein de l'échantillon. La transformée de Fourier de ce signal permet l'obtention d'un spectre en nombre d'onde dont la présence de bandes d'absorption est caractéristique de la composition chimique de l'échantillon. La spectroscopie infra-rouge est utilisée dans ce manuscrit afin de caractériser la présence de liaison C-H dans certains matériaux composites. Le Tableau III.2 répertorie les modes de vibrations attribuées à ces liaisons dans la zone 750 à 900  $\text{cm}^{-1}$ .

Tableau III.2. Fréquences des modes de vibrations des liaisons C-H dans la gamme 700 à 900  $\text{cm}^{-1}$

Fréquence [ $\text{cm}^{-1}$ ]	Groupe	Type
879		1 H : déformation hors du plan
839		2 H : déformation hors du plan
815		3 H : déformation hors du plan
755		4 et 5 H : déformation hors du plan

### I-3-2. Spectroscopie Raman

#### a. Principe

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation complémentaire à la spectroscopie IR. Elle exploite la diffusion inélastique de la lumière par les modes vibrationnels d'un matériau (effet Raman). Les modes actifs sont liés à la polarisabilité des liaisons en présence : si le mode implique une vibration symétrique, il y a variation de la polarisabilité et la transition est permise. La diffusion élastique du rayonnement produit une raie Rayleigh tandis que la diffusion inélastique implique l'échange d'énergie entre les photons incidents et le

matériau analysé, i.e. la génération ou l'annihilation d'un phonon optique. Lorsque la fréquence du rayonnement diffusé est plus faible il y a création d'un phonon (effet Stokes), lorsqu'elle est plus grande il y a annihilation d'un phonon (effet anti-Stokes). La section efficace de diffusion inélastique étant faible, il est nécessaire d'utiliser une source de lumière intense telle qu'une diode laser. En pratique l'analyse Raman est effectuée uniquement du côté Stokes de la raie Rayleigh. La collecte de la lumière diffusée s'effectue à l'aide d'une grille diffractante et d'une camera CCD. Ce système permet de tracer l'intensité en fonction de la longueur d'onde exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ . Ce spectre offre des informations sur la composition chimique et l'état de cristallinité d'un échantillon de manière non destructive et requiert une quantité très faible de matériau, l'analyse pouvant être aisément conduite sur moins de 1 mg de poudre par exemple. La position d'une raie renseigne sur la nature chimique de la liaison chimique analysée et sa largeur à mi-hauteur est d'autant plus grande que le désordre local est élevé. Le déplacement d'une raie par rapport à sa valeur référence est lié à la présence d'une perturbation extérieure dans l'environnement direct de la liaison sondée (effet de stacking, greffage fonctionnel, interaction de faible énergie) tandis que son amplitude est liée à la concentration en liaisons.

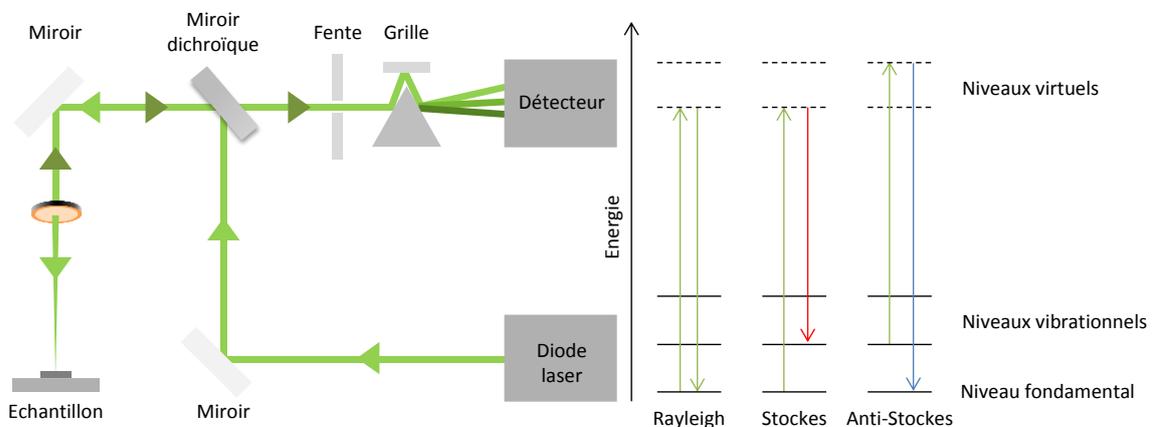


Figure III.8. Schéma de principe d'un appareil de spectroscopie Raman

L'appareil utilisé est un spectromètre Raman Renishaw InVia dont la longueur d'onde est de 532 nm. Les matériaux à analyser sont déposés sur des scotchs carbone fixés sur une lamelle de verre. Un objectif x50 est utilisé afin de faire la mise au point du faisceau laser à la surface des matériaux. Les analyses sont généralement réalisées entre 400 et 1700  $\text{cm}^{-1}$  : Cette fenêtre permet d'obtenir les signaux des composés à base de silicium (entre 400 et 600  $\text{cm}^{-1}$ ) ainsi que les composés carbonés (1100 à 1700  $\text{cm}^{-1}$ ).

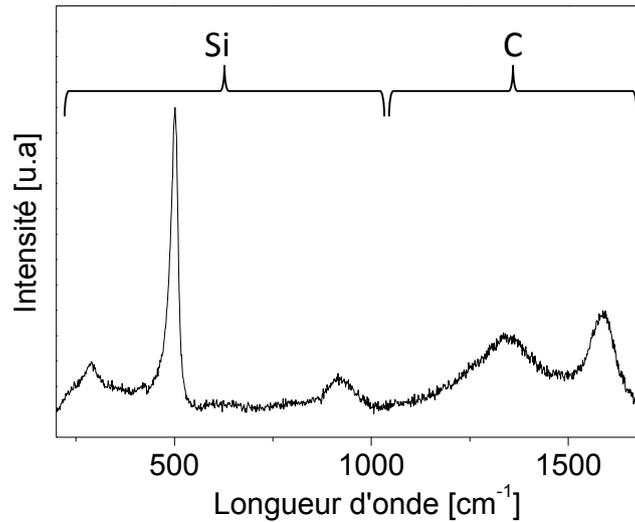


Figure III.9. Spectre Raman typique d'un composite Si@C entre 450 et 3000  $\text{cm}^{-1}$

#### b. Application à l'analyse du carbone

La plage de 1100 à 1700  $\text{cm}^{-1}$  est la principale zone d'intérêt lors des analyses réalisées dans ce manuscrit car elle contient des phonons ayant pour origine des transitions liées à des liaisons carbone-carbone. Les deux bandes à 1360 et 1610  $\text{cm}^{-1}$ , communément dénommées bande D (Désordre) et bande G (Graphitique), sont caractéristiques de la présence respective de carbone non ordonné et de carbone organisé en structures graphitiques. Dans la littérature, le rapport d'intensité  $i = \frac{I_D}{I_G}$  est utilisé à partir de ces deux bandes afin de déterminer un degré de graphitisation. Plus  $i$  est petit, plus les espèces carbonées sont graphitiques. Cependant ce rapport comprend une erreur d'approximation importante, d'autant plus lorsque l'on s'intéresse à des carbones faiblement structurés. En effet, les bandes D et G peuvent être déconvoluées en 5 contributions lorentziennes : une bande graphitique  $G_1$  à 1580  $\text{cm}^{-1}$  et 4 bandes de désordre  $D_1$  à 1350  $\text{cm}^{-1}$ ,  $D_2$  à 1610  $\text{cm}^{-1}$ ,  $D_3$  à 1500  $\text{cm}^{-1}$  et  $D_4$  à 1250  $\text{cm}^{-1}$ . La Figure III.10 présente le résultat des déconvolutions des bandes D et G entre 1000 et 1700  $\text{cm}^{-1}$  sur un échantillon carboné.

La plage de 1000 à 1700  $\text{cm}^{-1}$  concerne des phonons ayant pour origine des transitions liées à des liaisons carbone-carbone. Les deux bandes à 1360 et 1610  $\text{cm}^{-1}$ , communément dénommées bande D (Désordre) et bande G (Graphitique), sont caractéristiques de la présence d'espèces carbonées graphitiques. Dans la littérature, le rapport d'intensité  $i = \frac{I_D}{I_G}$  est utilisé à partir de ces deux bandes afin de déterminer un degré de graphitisation. Plus  $i$  est petit, plus les espèces carbonées sont graphitiques.

Cependant ce rapport comprend une erreur d'approximation trop importante pour être utilisé tel quel, d'autant plus lorsque l'on s'intéresse à des carbones faiblement structurés. En effet, les bandes D et G peuvent être déconvoluées en 5 contributions<sup>171</sup> : une bande graphitique  $G_1$  à  $1580\text{ cm}^{-1}$  et 4 bandes de désordre  $D_1$  à  $1350\text{ cm}^{-1}$ ,  $D_2$  à  $1610\text{ cm}^{-1}$ ,  $D_3$  à  $1500\text{ cm}^{-1}$  et  $D_4$  à  $1250\text{ cm}^{-1}$ . Les bandes  $G_1$ ,  $D_1$ ,  $D_2$  et  $D_4$  sont déconvoluées par des lorentziennes tandis que la bande  $D_3$  est déconvoluée par une gaussienne.<sup>172</sup> Le logiciel Wire de Renishaw a été utilisé pour ces déconvolutions et un degré de liberté de  $20\text{ cm}^{-1}$  autour des valeurs théoriques présentées précédemment a été accordé. En effet, ces valeurs théoriques sont généralement admises pour des composés relativement graphitiques et peuvent subir de légers décalages sur nos échantillons peu structurés. Le résultat de la déconvolution d'un spectre est donné en Figure III.10.

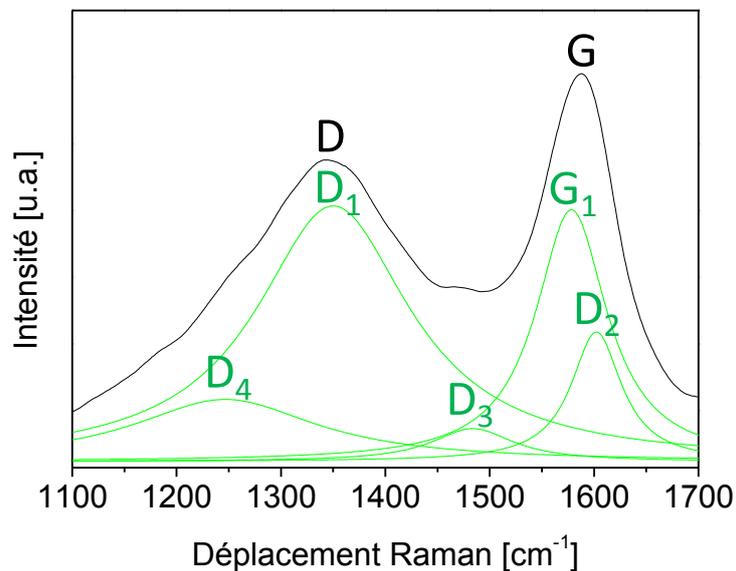
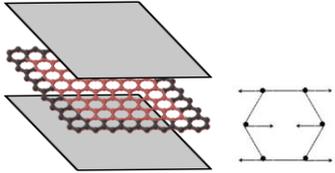
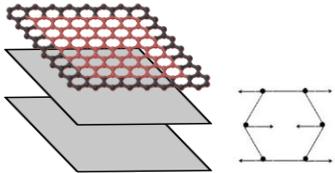
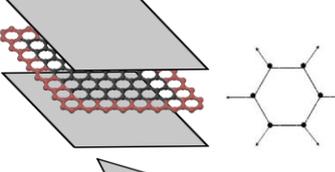
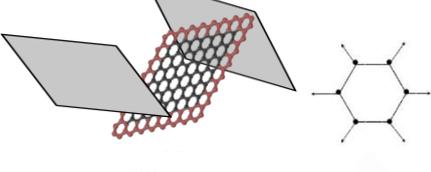
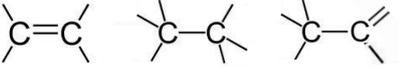


Figure III.10. Déconvolution des bandes D et G en 5 contributions lorentzienne  $G_1$ ,  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  et  $D_4$ .

La nature des vibrations liées à ces bandes ne sont pas encore unanimement admises, et les informations qu'il est possible d'obtenir dans la littérature font parfois l'objet de contresens selon les groupes de recherche. Seuls les groupes de Santamaria, Sadezky et Sze proposent des explications suffisamment documentées et réalistes. Basé sur certaines de ces observations ainsi que sur nos propres conclusions, nous proposons d'attribuer ces cinq bandes de la manière suivante (Tableau III.3) :

Tableau III.3. Interprétation des phonons liés aux bandes déconvoluées, schéma de la conformation, mode de symétrie et valeur référence de la fréquence du phonon. En rouge sur le schéma, les atomes de carbone liés au phonon étudié.

	Bandes	Conformation et mode de vibration	Déplacement Raman
De moins en moins organisé	<b>Bande G1</b> : Vibration dans le réseau ( $E_{2g}$ ) des cycles à 6 carbones $sp^2$ présent à l'intérieur d'USB stackés.		1580 $cm^{-1}$
	<b>Bande D2</b> : Vibration dans le réseau ( $E_{2g}$ ) des cycles à 6 carbones $sp^2$ présent en surface d'USB stackés.		1610 $cm^{-1}$
	<b>Bande D1</b> : Vibration hors du réseau ( $A_{1g}$ ) des cycles à 6 carbones $sp^2$ aux bords d'USB stackés.		1350 $cm^{-1}$
	<b>Bande D3</b> : Vibration hors du réseau ( $A_{1g}$ ) des cycles à 6 carbones $sp^2$ aux bords d'USB non stackés.		1500 $cm^{-1}$
	<b>Bande D4</b> : Vibration d'élongation de liaisons carbone-carbone $sp^2-sp^2$ , $sp^3-sp^3$ et $sp^2-sp^3$ non cycliques.		1250 $cm^{-1}$

Les phonons des bandes G1 et D2 présentent des similitudes, d'où leurs valeurs de références proches : les contraintes géométriques liés à cette conformation du carbone impose un mode de vibration dit « dans le réseau », noté  $E_{2g}$ . Plus le degré de liberté dans l'environnement spatial proche du phonon est grand, plus la bande est décalée vers les fréquences faibles, ou « décalé vers le rouge ». A l'inverse, si l'environnement spatial contraint le phonon, sa vibration est décalée vers les fréquences plus élevées, ou « décalé vers le bleu ». Or, la vibration dans le réseau est d'autant plus contrainte dans le cas des feuillets internes (G1) que des feuillets externes (D2). Ainsi, un matériau très graphitique possède une bande G1 très intense, et une bande D2 faible car le rapport du nombre de feuillet interne sur le nombre de feuillet en surface est très grand.

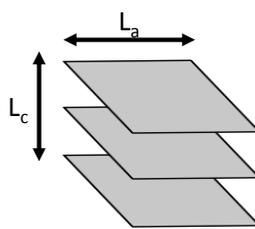
Dans l'absolue, si l'on considère des feuillets uniques non stackés, comme dans le cas du graphène, une sixième bande décalée encore plus vers les basses fréquences devrait

apparaître, car liés à des phonons libres de toute contrainte spatiale. Ainsi, les bandes G1 et D2 sont bien adaptées à la caractérisation des matériaux carbonés ordonnés. En revanche, comme nous le montrerons dans les chapitres suivants, le carbone contenu dans les composites Si@C n'est pas suffisamment graphitique pour se baser uniquement sur ces deux bandes. De plus, notez que les harmoniques aux bandes G1 et D2 représentatives des vibrations dans des domaines très cristallins au-dessus de  $2000\text{ cm}^{-1}$  n'ont pas été étudiés dans ce travail pour la simple raison qu'elles ne figurent pas sur les spectres des composés non graphitiques.

Les vibrations associées aux bandes D1 et D3 sont liées à l'existence de phonons vibrant selon le mode  $A_{1g}$ , c'est-à-dire « hors du réseau ». Pour que ce mode de vibration soit possible, les membres à 6 carbones doivent être situés aux extrémités d'un feuillet. De la même façon que décrit précédemment, la valeur de fréquence de la vibration est liée à l'arrangement des feuillets : lorsque les feuillets sont stackés, le phonon est contraint et sa fréquence est décalée vers le rouge (D1) et lorsque les feuillets sont libres, la fréquence du phonon est décalée vers le rouge (D3). Ces deux bandes sont particulièrement adaptées à l'étude des carbones amorphes riches en carbone  $sp^2$  : les conformations des atomes de carbone produisant ces phonons sont typiques des arrangements en USB court des particules de suie.

Enfin, la bande D4 correspond à un phonon où les atomes de carbone ne sont plus organisés en cycles à 6 membres. Le phonon est relatif aux elongations des liaisons  $sp^2$ - $sp^2$ ,  $sp^3$ - $sp^3$  et  $sp^2$ - $sp^3$  majoritairement présentes dans les carbones très amorphes et aux bords des USB. La bande D4 est généralement faible car lié à un phonon au sein de molécule plutôt qu'au sein d'un cristal, or les énergies des phonons sont d'autant plus intenses que le milieu de propagation est cristallin.

La puissance de la spectroscopie Raman provient du fait qu'en général ces 5 contributions sont observables : les rapports de leurs aires ou de leurs intensités permettent de déterminer avec précision l'organisation cristalline du matériau. Par exemple, Song et al. interprètent la dimension latérale  $L_a$  d'un feuillet aromatique grâce à l'Équation II.4a et Sze et al. interprètent l'épaisseur d'un stack de feuillets aromatique  $L_c$  selon l'Équation II.4b.

**a**  $L_a \sim \left(\frac{A_{D_1}}{A_{G_1}}\right)^{-1}$       **b**  $L_c \sim \left(\frac{I_{D_2}}{I_{G_1}}\right)^{-1}$       **c** 

Équation II.4. Relation de proportionnalité entre la dimension latérale d'un feuillet aromatique  $L_a$  et le ratio des aires sous les bandes  $D_1$  et  $G_1$  (a). Relation de proportionnalité entre l'épaisseur d'un stack de feuillets aromatiques  $L_c$  et le ratio des intensités des bandes  $D_2$  et  $G_1$  (b). Schéma associé (c).

Ces équations ne permettent pas d'accéder directement aux dimensions réelles des USB car elles nécessitent pour cela l'utilisation de facteurs de correction non appliqués pendant ces travaux, cependant elles permettent de comparer plusieurs spectres entre eux afin de déterminer un changement d'organisation du carbone.

### I-3-3. Spectroscopie d'électrons Auger (AES)

Lors du bombardement d'un échantillon avec un faisceau d'électrons de haute énergie, un électron de cœur peut être éjecté laissant place à une lacune électronique. Celle-ci peut être comblée par une transition d'un électron de plus haut niveau énergétique et l'énergie résultante permet l'émission d'un photon dans le domaine des rayons X, phénomène connu sous le nom de fluorescence X. Parfois, cette énergie est transférée à un électron d'un niveau voisin qui est alors éjecté du nuage atomique : c'est l'effet Auger.

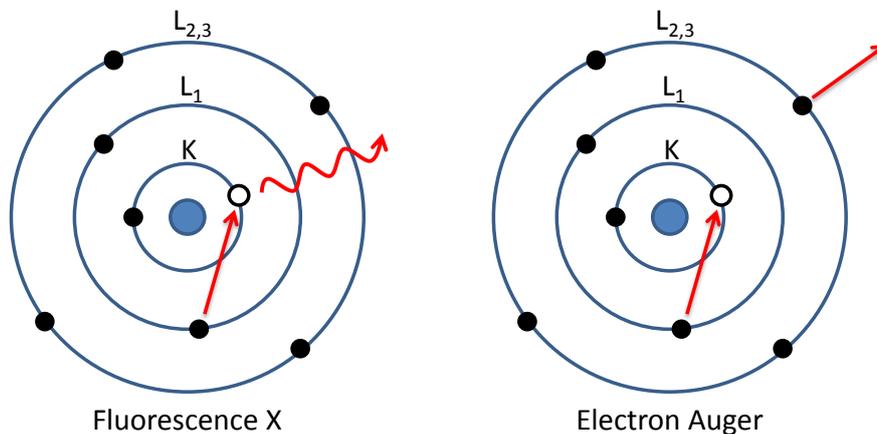


Figure III.11. Schéma d'une transition KL-rayon X et d'une transition KLL Auger. Une lacune sur le niveau K est occupé par un électron descendant depuis le niveau  $L_1$  résultant soit en l'émission d'un photon X soit en l'émission d'un électron Auger depuis le niveau supérieur,  $L_{2,3}$ .

L'énergie de l'électron Auger est directement liée aux transitions énergétiques associées à son émission et les raies Auger sont dénommées d'après les 3 niveaux impliqués, i.e. KLL ou LVV dans le cas des raies étudiées dans ce manuscrit. L'analyse des raies Auger émises par un

échantillon permet de déterminer la composition chimique des atomes de surface. En effet, la distance d'échappement des électrons Auger est courte, elle est déterminée par le libre parcours moyen,  $\lambda$ , des électrons dans la matière qui est fonction de leur énergie cinétique et de la composition chimique du matériau traversé. On considère le plus souvent que cette distance d'échappement est égale à 3 fois ce libre parcours moyen, distance au-delà de laquelle la probabilité d'échappement de l'électron est proche de zéro. Par exemple, en considérant que  $\lambda$  vaut à peu près 7,5 Å pour des électrons  $Si_{LVV}$  dans une couche de carbone amorphe, un électron Auger  $Si_{LVV}$  possède une distance moyenne d'échappement de 2,5 nm au travers de cette couche.<sup>173</sup> Dans les mêmes conditions, un électron Auger KLL possède une distance d'échappement de 12,5 nm. En pratique, dans le cas des composites cœur-coquille silicium carbone, ce phénomène permet de remonter à l'épaisseur de la couche de carbone comme illustré sur la Figure III.12. Le signal KLL du silicium est peu affecté par un revêtement de faible épaisseur de carbone et sert d'étalon en intensité. Le signal LVV du silicium, très largement atténué par ce même revêtement, permet d'établir un facteur d'atténuation en comparaison avec un échantillon non recouvert de carbone et d'en déduire une épaisseur de la couche grâce à l'Équation II.5.

$$e_{coquille} = -\ln \frac{I}{I_0} \cdot 3\lambda$$

Équation II.5. Calcul de l'épaisseur de la coquille carbonée à l'aide de l'atténuation du signal  $Si_{LVV}$  :  $I_0$  l'intensité du signal  $Si_{LVV}$  sans coquille,  $I$  l'intensité du signal  $Si_{LVV}$  avec coquille et  $\lambda$  le libre parcours moyen des électrons  $Si_{LVV}$  à travers une couche de carbone amorphe

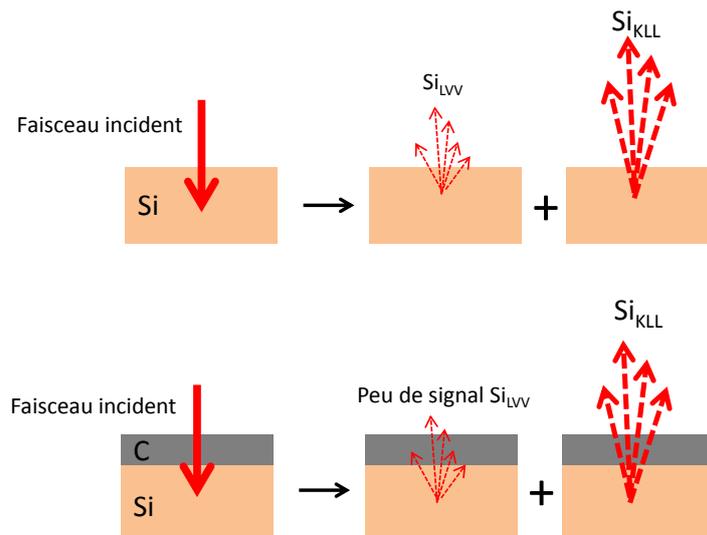


Figure III.12. Application de la spectroscopie des électrons Auger à la détermination de l'épaisseur d'un coating

Au-delà de cette application, les électrons Auger permettent également d'obtenir des informations chimiques sur la surface de l'échantillon, notamment sur la surface d'électrodes extraites après cyclage. En effet, un sas de transfert sous argon permet de conserver les échantillons à l'abri de l'air et de réaliser des analyses chimiques de surface d'éléments tels que le fluor ou le lithium. L'appareil utilisé est un PHI 700 Xi Physical Electronics. Les échantillons sont déposés sur des scotchs carbonés doubles faces puis placés dans une chambre où la pression est ajustée à  $5.10^{-9}$  Torr. Les échantillons ont été analysés avec une tension d'accélération de 20kV et 1nA d'intensité. Les zones d'analyses font environ  $10\mu\text{m}^2$ .

### I-4. Microscopie

La caractérisation structurale des nanomatériaux synthétisés est essentielle afin de mieux contrôler les différents paramètres expérimentaux de l'expérience de pyrolyse laser. La microscopie à transmission électronique permet d'obtenir rapidement la dispersion en taille et le diamètre des nanoparticules. La microscopie à balayage électronique a été principalement utilisée dans le but de caractériser la morphologie des électrodes en post-mortem.

#### I-4-1. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Un faisceau d'électron de haute énergie est focalisé sur l'échantillon et sonde sa surface sur une zone rectangulaire. Les électrons interagissent avec l'échantillon et produisent des électrons secondaires et des rayons X. Les électrons secondaires sont captés pour reconstituer une image ayant la particularité de présenter une grande profondeur de champ, ce qui permet d'obtenir des informations sur la texture et la morphologie des échantillons de nanomatériaux analysés (Figure III.13).

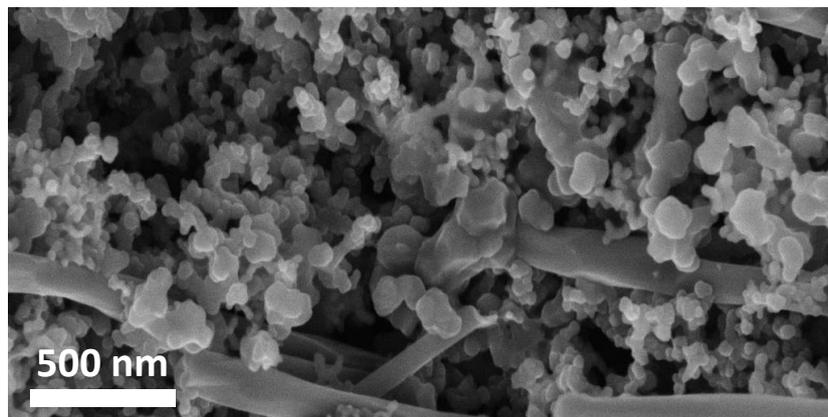


Figure III.13. Image MEB de la tranche d'une électrode non cyclée

Ces images permettent à fort grossissement d'effectuer des histogrammes de distributions en taille qui soulignent la présence d'une ou plusieurs populations de particules. Ces histogrammes sont réalisés à l'aide du logiciel image J.

#### I-4-2. Microscopie Electronique à Transmission (MET)

Les limites de la microscopie optique sont basés sur une observation de Ernst Abbe en 1873 qui prouve qu'un utilisant la lumière visible, la résolution maximale d'un appareil de microscopie optique n'excèdera pas la moitié de la longueur d'onde employée, soit environ 250 nm dans le meilleur des cas. En utilisant une longueur d'onde plus courte telle que celle présente dans un faisceau d'électrons, il est possible d'améliorer grandement la résolution. La microscopie à transmission électronique utilise un faisceau d'électrons créé à partir d'un filament de tungstène soumis à une haute tension et placé sous vide poussé. Le faisceau d'électrons incident est accéléré, focalisé par un système de lentilles électrostatiques et électromagnétiques puis transmis au travers de l'échantillon. Si l'échantillon est suffisamment fin, le faisceau d'électrons est diffusé élastiquement en dehors de l'échantillon et contient des informations structurales dont la variation spatiale forme une image électronique sur un écran phosphorescent. Principalement limités par l'aberration sphérique, les MET de haute résolution (METHR) possède un système de correction informatique élevant la résolution à moins de un nanomètre. La Figure III.14 montre un cliché METHR et un cliché MET d'un échantillon de composite cœur-coquille silicium carbone. Le cliché METHR dont la résolution est près de 100 fois plus élevée que sur un cliché MET classique, permet de mesurer avec précision l'épaisseur d'un recouvrement en carbone.

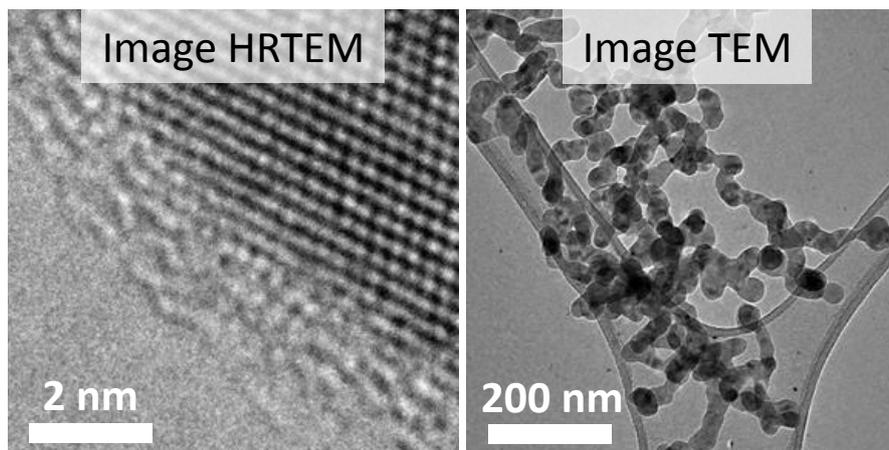


Figure III.14. Comparaison d'un cliché METHR et d'un cliché MET

Les caractérisations MET ont été réalisées au CEA de Saclay sur un Phillips CM12 avec une tension d'accélération de 80kV. Les clichés METHR ont été obtenus sur deux appareils similaires Phillips CM200 opérant à 150kV: au Laboratoire de Géologie de l'École Normale Supérieure de Paris à sur la plateforme de caractérisation Minatec du CEA de Grenoble.

### I-4-3. Microscope à Balayage par Transmission (STEM)

Ce microscope allie des caractéristiques du MET et du MEB. Un faisceau d'électrons de haute énergie est focalisé sur l'échantillon et sonde sa surface de façon similaire au MEB et les électrons transmis forment une image sur un écran phosphorescent. L'intérêt du STEM réside en la possibilité d'y adjoindre un détecteur d'électrons qui permet d'obtenir des informations chimiques sur l'échantillon simultanément à l'acquisition d'une image de très haute résolution. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) couplée à un STEM utilisé sur la plateforme de nanocaractérisations Minatec du CEA Grenoble a permis par exemple d'effectuer des cartographies élémentaires des composites Si@C. Les électrons diffusés inélastiquement sont filtrés en énergie et détectés. La Figure III.15 montre une image STEM d'une nanoparticule composite cœur-coquille et la cartographie EELS qui lui est associée. Sans l'analyse EELS, il est très difficile d'obtenir les informations chimiques caractérisant la présence de carbone ou d'oxygène à la surface de la nanoparticule.

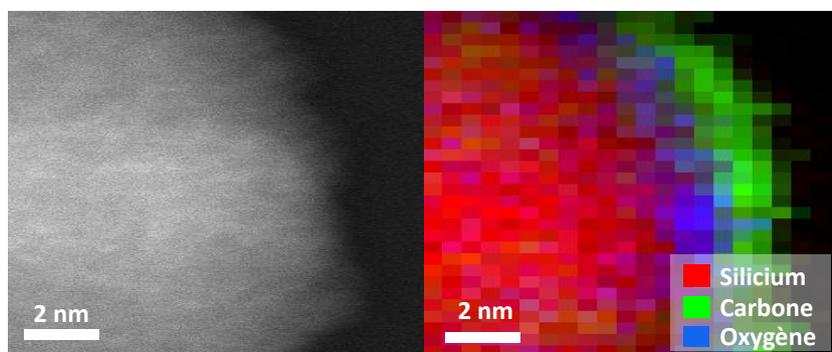


Figure III.15. Cliché STEM et cartographie EELS des éléments silicium, carbone et oxygène

## II. Analyses électrochimiques

Les matériaux synthétisés par pyrolyse laser ont été utilisés en tant que matériau actif d'électrode sur la base de leurs propriétés intrinsèques caractérisées par les méthodes décrites précédemment. Cette deuxième sous-partie clos le chapitre des techniques expérimentales en développant dans un premier temps la méthode d'élaboration des piles laboratoires. Dans un second temps, les tests électrochimiques appliqués à ces batteries sont explicités de manière à dégager leurs intérêts et leurs points faibles.

### II-1. Conception d'une pile bouton

Dans le but de tester les propriétés électrochimiques des matériaux synthétisés au cours de ce travail de thèse, ils doivent être mis en œuvre avec une formulation adéquate afin d'obtenir une électrode. La pile bouton au format 2032, i.e. 20 mm de diamètre et 3,2 mm d'épaisseur, est le format de référence. Les paragraphes suivant détaillent la conception de ces prototypes.

#### II-1-1. Formulation de l'encre

Les matériaux actifs sous forme de poudre doivent être incorporés à une encre électroactive. En effet, leur simple dépôt ou pulvérisation sur un collecteur ne permet que dans de très rares cas d'obtenir une électrode aux propriétés mécaniques convenables. Le rôle de l'encre est de mélanger intimement 3 composants : la matière active, les composés carbonés assurant la percolation électronique, et un polymère électrochimiquement neutre qui assure la cohésion mécanique de l'électrode après séchage. Le choix de la nature de ces 3 composantes et de leurs proportions respectives est critique et est décrit dans les paragraphes suivants.

##### a. *La matière active*

La matière active est l'élément apportant la capacité spécifique à l'électrode. Afin d'évaluer les nanoparticules de silicium simple ou les composites cœur-coquille silicium carbone dont les propriétés électrochimiques sont relativement variables, une même formulation a été employée avec pour exigence d'être robuste et tolérante: il s'agit d'une formulation où l'encre est composée à 50 %m de matériaux actifs.

##### b. *Les conducteurs carbonés*

Les conducteurs carbonés assurant la percolation électronique sont de deux types. Les conducteurs à longue distance tels que les fibres de carbone (VGCF) sont obtenus par un procédé CVD par croissance à partir d'un précurseur métallique. Ils assurent la conduction électronique au travers de larges portions d'électrodes grâce à un facteur de forme très élevé :  $\varnothing 150$  nm et entre 10 et 20  $\mu$ m de longueur. Les VGCF utilisées sont obtenues chez Showa Denko et sont utilisées sans traitement supplémentaire. Les conducteurs à courte distance tels que les nanoparticules de carbone permettent une conduction électronique de proche en proche, en contact intime avec la matière active. Les nanoparticules de carbone utilisées sont obtenues chez Timcal sous la référence Super P C-65 et font environ 50 nm de diamètre.

Si la conduction électronique au travers de l'électrode est trop faible, les charges ne peuvent se déplacer et des phénomènes de polarisation entraînent une baisse très importante des

performances électrochimiques. Afin de pouvoir obtenir une seule et même formulation pour les nanoparticules de Si et de Si@C, une proportion de 20 %m de Super P C-65 et de 5 %m de VGCF a été utilisé. Ainsi, les électrodes sont suffisamment conductrices pour exploiter de façon optimale les propriétés électrochimiques des matériaux enrobés ou non. Ce ratio a été appliqué à l'ensemble des formulations présentes dans ce manuscrit.

### c. *Liant polymérique*

Le liant doit être électrochimiquement inactif sous peine de se dégrader au cours du cyclage et de diminuer la tenue mécanique de l'électrode. Il doit également être intimement en contact avec la matière active et les conducteurs carbonés de façon à former un réseau percolant. Cet ensemble doit être capable d'absorber les variations volumiques de l'électrode lors du cyclage. Un autre rôle du polymère est d'apporter des propriétés rhéologiques à l'encre adaptée au procédé d'enduction.

De nombreuses études sur le choix du liant montrent que les polymères possédant des affinités chimiques avec la surface des matériaux sont plus efficaces.<sup>98,174,175</sup> La carboxyméthylcellulose (CMC) est un polymère de la cellulose dont une fraction des groupements hydroxyles a été carboxylée. Ce polymère est intéressant car ses groupements polaires forment de nombreuses liaisons de type van der Waals avec les surfaces composées de silicium ou de carbone, assurant des propriétés mécaniques élevées à l'électrode. Surtout, par rapport au PVdF, il possède une rigidité appropriée aux matériaux actifs présentant une forte expansion volumique augmentant la durée de vie des électrodes. 25 %m de CMC sont incorporée à la formulation. La CMC utilisée est un polymère de masse molaire moyenne  $250 \text{ Kg.mol}^{-1}$  avec un degré de substitution de 0,7, i.e. 70% des groupes hydroxyles sont carboxylés.

En résumé, l'encre est composée d'un mélange matière active / CMC / SP / VGCF avec les proportions 50/25/20/5 %m.

### d. *Dispersion de l'encre*

Après une incorporation des poudres à la spatule, l'encre est dispersée par le défloculateur (Figure III.16a) muni d'une tête rotative dont la géométrie permet un fort cisaillement (Figure III.16b) pendant 15 minutes. Une encre homogène est récupérée et passée dans un laminoir tri-cylindre Exakt (Figure III.16c). Cet appareil a pour objectif d'affiner la dispersion de l'encre et d'éliminer les plus gros agglomérats.

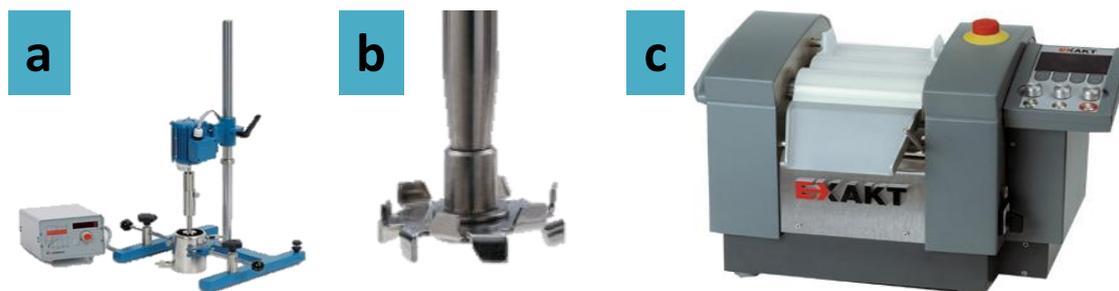


Figure III.16. Défloclateur Dispermat (a), pelle à fort cisaillement (b) et Laminoir tri-cylindre Exakt (c)

### II-1-2. Enduction et pastillage

L'enduction est une étape permettant de déposer l'encre sur un feillard de cuivre, ici de 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur. Noter que le cuivre est utilisé à l'anode car il ne s'oxyde pas sous 3V vs  $\text{Li/Li}^+$ . Le feillard est posé sur une table d'enduction percée d'orifices reliés à une pompe à palette permettant le maintien de la feuille. Une racle d'enduction réglée à 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur est placée sur la table et une bande d'encre est déposée. (Figure III.17a). La racle est déplacée à vitesse contrôlée, étalant au passage une épaisseur de 100  $\mu\text{m}$  d'encre sur le feillard. Le feillard recouvert d'encre est ensuite séché à 80°C pendant 12 heures. Une fois séché, il est découpé avec une pince de découpe Elcut afin d'obtenir des électrodes de diamètre  $\varnothing 14$  mm (Figure III.17b).

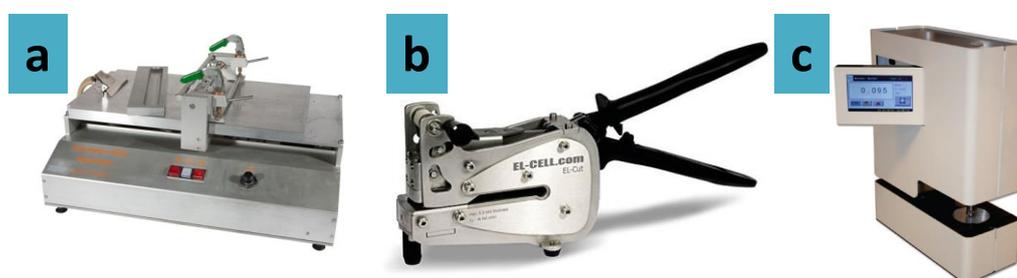


Figure III.17. Table d'enduction Elcometer 4340 (a), pince de découpe d'électrode Elcut diamètre 14 mm (b) et micromètre digital 49-56 TMI

Les électrodes ainsi découpées sont pesées sur une balance avec une précision à  $10^{-5}$  g afin d'obtenir la masse d'encre  $m_{elec}$ . Cette valeur détermine la capacité spécifique des électrodes grâce à la formule suivante :

$$C_{elec} = m_{elec} \cdot \tau \cdot (C_{Si} \cdot (1 - t) + C_C \cdot t)$$

Équation II.6. Calcul de la capacité spécifique d'une électrode  $C_{elec}$  en fonction de sa masse  $m_{elec}$ , du pourcentage de matière active dans l'électrode  $\tau$ , des capacités spécifiques théoriques du silicium  $C_{Si}$  et du carbone  $C_C$  et du taux de carbone  $t$  présent dans le composite.

Les valeurs généralement admises dans la littérature pour la capacité du silicium et du carbone ont été utilisées, soit  $C_{Si} = 3580 \text{ mAh.g}^{-1}$  et  $C_C = 372 \text{ mAh.g}^{-1}$ .

Les électrodes sont ensuite calandrées sous une pression d'une tonne afin de les densifier. L'épaisseur des électrodes est mesurée avant et après calandrage à l'aide d'un micromètre digital 49-56 TMI. Grâce aux densités des différents composants de l'encre et à leurs ratios massiques respectifs, la porosité de l'électrode est évaluée et généralement sa valeur se trouve comprise entre 50 et 60 %. Cette porosité élevée est liée à l'utilisation de nanoparticules et permet à l'électrolyte d'imprégner facilement tout le volume de l'électrode.

### II-1-3. Assemblage d'une pile bouton

L'assemblage s'effectue sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants dédiée où les taux d'oxygène et d'humidité sont maintenus en dessous de 10 ppm (Figure III.18a). Un schéma de la pile bouton complète est détaillé en Figure III.18b. Notons que dans la configuration Si/Li<sub>m</sub>, le silicium a le rôle de cathode tandis que le lithium métallique a le rôle d'anode. Ce système électrochimique à deux électrodes ne possède pas d'électrode de référence, les potentiels sont donc indiqués en fonction du couple Li<sup>+</sup>/Li.

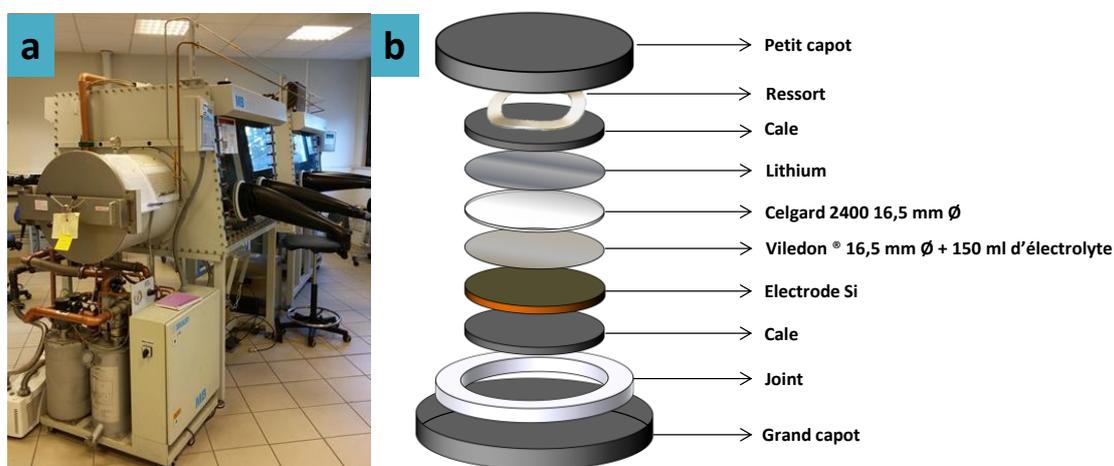


Figure III.18. Station dédiée à l'assemblage des piles bouton (a) et schéma détaillé des composants d'une pile bouton format 2032 (b)

La pile bouton est composée d'un petit capot et d'un grand capot dont le diamètre interne est réduit à l'aide d'un joint. Ce joint fait également office d'étanchéité lors du sertissage de la pile. L'électrode est placée sur une cale en inox puis recouverte d'un Viledon poreux de diamètre 16,5 mm assurant le rôle de réservoir d'électrolyte. Le Viledon est imprégné de 150  $\mu\text{L}$  d'un électrolyte à base de  $\text{LiPF}_6$  1M, dans un mélange 1:1 carbonate d'éthylène (EC)/diéthyle carbonate (DEC) contenant 10 %m d'additif carbonate de fluoroéthylène (FEC) et

2 %m d'additif carbonate de vinyène (VC). Le Viledon est recouvert d'un film Celgard 2400 de diamètre 16,5 mm. Une pastille est découpée dans un ruban de lithium métallique et déposée sur une seconde cale en inox puis placée face lithium contre le film Celgard. Une pièce métallique faisant office de ressort est ensuite placée sur la seconde cale afin de maintenir les éléments en contact intime puis l'ensemble est fermé à l'aide du petit capot. La pile est ensuite sertie pour être étanche.

### II-2. Test électrochimiques

#### II-2-1. Potentiostats

Les potentiostats modernes permettent d'effectuer de nombreux tests électrochimiques. Au cours de ces travaux, les appareils utilisés sont de deux types : des bancs de test Arbin et des potentiostats VMP Biologic.



Figure III.19. Banc de test Arbin (a) et potentiostat VMP Biologic (b)

Les potentiostats Arbin sont ici qualifiés de banc de test car ils regroupent plusieurs dizaines de voies dans un seul appareil au format armoire. La précision en intensité de ces potentiostats est moins élevée que celle disponible sur le système VMP de Biologic. Les bancs de test Arbin sont utilisés pour effectuer du cyclage galvanostatique de longue durée sur de nombreuses batteries lorsqu'il n'est pas nécessaire d'avoir une grande précision sur l'intensité. Le potentiostat VMP Biologic est principalement utilisé pour les techniques nécessitant une très grande précision dans la mesure du courant, tel que les analyses de voltammétrie cyclique et de spectroscopie d'impédance électrochimique.

#### II-2-2. Le cyclage galvanostatique limité en potentiel (GCPL)

##### a. Principe de la GCPL

Le cyclage galvanostatique limité en potentiel (GCPL) est une analyse électrochimique de routine permettant d'évaluer la durée de vie et la capacité effective d'une batterie. Il s'agit d'imposer alternativement un courant négatif ou positif au cours du temps et de relever le

potentiel du système. Lorsque le courant imposé est négatif, le potentiel de la batterie se déplace vers des valeurs de plus en plus faibles et les mécanismes de lithiation du silicium ont lieu. A l'inverse, lorsqu'un courant positif est imposé, le potentiel du système augmente et le silicium est progressivement délithié. La Figure III.20a décrit schématiquement le déroulement d'une expérience GCPL. En pratique, comme montré sur la Figure III.20b, le graphe de la capacité spécifique en fonction du potentiel est tracé.

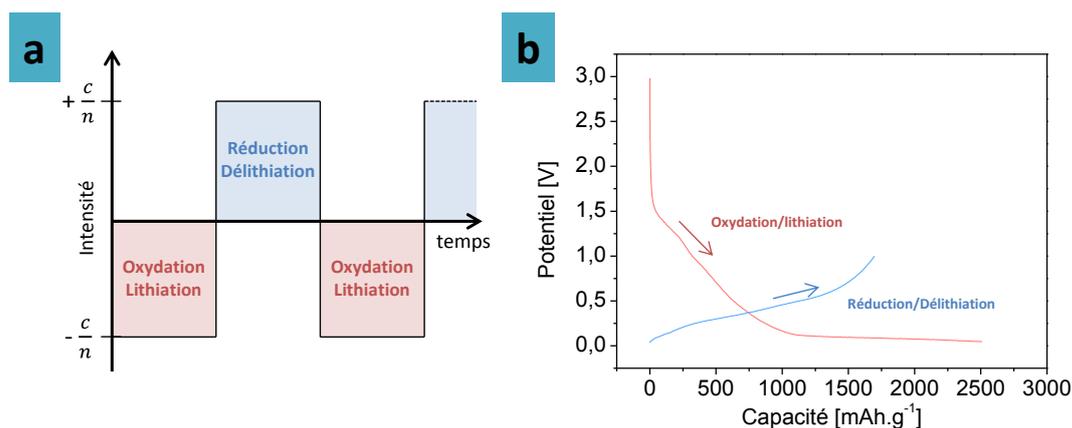


Figure III.20. Expérience GCPL sur une pile composée de silicium nanométrique et de lithium métallique. En rouge le tracé de la lithiation, en bleu le tracé de la delithiation (a). Schématisation de l'expérience GCPL (b).

La capacité spécifique, exprimé en  $\text{mAh.g}^{-1}$ , se calcule selon l'Équation II.7 :

$$c_{spe} = \frac{i \cdot t}{m_{elec}}$$

Équation II.7. Calcul de la capacité spécifique  $c_{spe}$  à partir du courant imposé  $i$ , de la masse de matériau actif  $m_{elec}$  et du temps  $t$ .

Des bornes en potentiel sont fixées à 5 mV en lithiation et 1 V en delithiation pour les expériences GCPL décrites dans ce manuscrit. Dans cette fenêtre électrochimique, les matériaux sont lithiés profondément ( $\alpha\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ ), sans dépôt de lithium métallique.

#### b. Régime C-rate

La valeur du courant imposé est souvent exprimée en C-rate, i.e. sous la forme d'une fraction  $i = \frac{c_{elec}}{n}$  ou  $c_{elec}$  est la capacité de l'électrode exprimé en mAh et  $n$ , exprimé en heure, le temps maximum alloué à la charge ou à la décharge, généralement compris en 0,1 et 20. Plus la valeur de  $n$  est faible, plus le C-rate est élevé et plus le courant imposé est grand (Figure III.21).

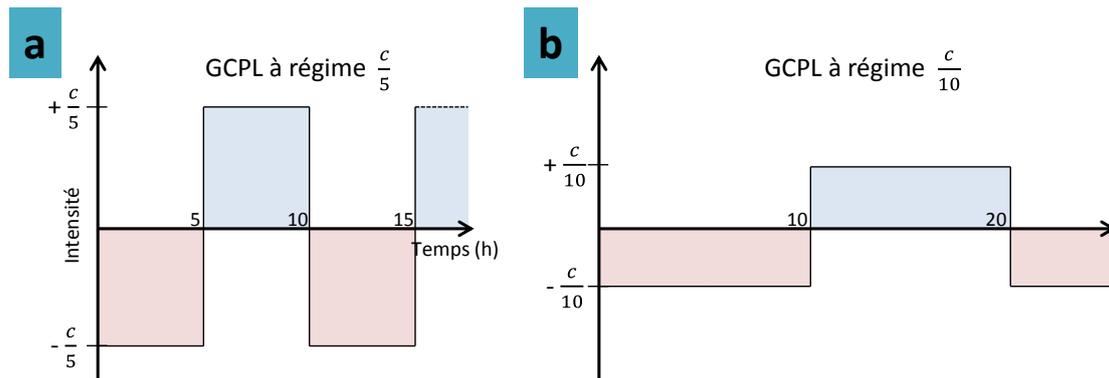


Figure III.21. Comparaison des intensités imposées dans le cas d'une expérience à régime élevé (a) et faible (b)

Les expériences à C-rates élevés permettent de lithier et délithier la batterie dans des temps plus courts, souvent en faisant le sacrifice d'une partie de sa capacité et/ou de sa durée de vie, notamment dans le cas des anodes commerciales à base de graphite. En effet, un courant plus important induit automatiquement des effets de polarisation plus forts qui conduisent à une évolution du potentiel plus rapide vers les bornes imposées. De plus, les phénomènes de dégradation sont favorisés par les courants élevés, diminuant la cyclabilité des matériaux actifs. En revanche, un C-rate faible conduit automatiquement à des expériences de très longues durées et à la stabilisation outre-mesure des matériaux, il s'agit alors de conditions parfois très éloignées d'un système en fonctionnement réel. Dans la plupart des expériences un C-rate modéré est imposé ( $\frac{c}{5}$ ) afin d'exploiter au maximum la capacité des matériaux à base de silicium tout en permettant d'accumuler plus d'une centaine de cycles en moins d'un mois d'expérience. Dans de rares cas, des régimes élevés ont également été testés, en particulier sur les composites cœur-coquille, afin de démontrer leur potentiel d'application dans des systèmes capables de délivrer de forte puissance. Le régime C-rate est toujours accompagné d'une limitation en temps égale au  $n$  fixé afin de limiter les incidents.

### c. Cycle de formation

Comme décrit dans le chapitre précédent, le silicium subit pendant sa première lithiation des transformations structurales irréversibles accompagnées de la formation d'une couche de passivation composée des produits de dégradation de l'électrolyte et de ses additifs appelée SEI. Afin de déposer une couche de passivation homogène, et dans le but d'assurer l'amorphisation profonde du silicium cristallin, un cycle de formation est appliqué à la pile bouton initiale avant de démarrer une expérience galvanostatique à proprement parlé. Cette étape consiste en un cycle de lithiation/délithiation entre le potentiel en circuit ouvert, généralement 3,1 V, et 5 mV en utilisant un C-rate faible de  $\frac{c}{20}$ .

d. *Efficacité coulombique*

Le ratio entre la capacité lithiée et la capacité délithiée lors d'un cycle est un nombre compris entre 0 et 1 appelé efficacité coulombique et abrégé CE. Plus CE est proche de 1, moins le cycle de lithiation/delithiation en question a fait intervenir de phénomène de dégradation. A l'inverse, pour des valeurs de CE faible, le système électrochimique n'est pas performant compte tenu de la consommation élevée d'électrons dans des réactions parasites.

L'efficacité coulombique d'un système électrochimique est un indice important de sa performance. En effet, dans les systèmes Si/Li<sub>m</sub> étudiés ici, le lithium est en large excès et la surconsommation d'ion n'est pas problématique pour le fonctionnement de la pile. En revanche, lorsque le silicium est utilisé en configuration Li-ion i.e. avec un matériau de cathode commun type LiFePO<sub>4</sub>, les ions lithium ne sont plus en excès. Les ions lithium consommé par les réactions parasites sont définitivement perdus et la capacité de la batterie diminue très rapidement. On considère généralement qu'un système Li-ion est défaillant lorsqu'il présente une capacité réversible inférieure à 80 % de la capacité initiale. La Figure III.22 est un graphe de l'efficacité coulombique en fonction du nombre de cycle total qu'il est possible d'effectuer avant que le système soit considéré défaillant.

En dessous de 99 %, un système qui aurait effectué 500 cycles en configuration lithium métal ne pourrait effectuer que 20 cycles en configuration Li-ion. Il est possible de remarquer que le gain en stabilité est très élevé à partir de 99,9 %. Dans le but d'égaliser les systèmes commerciaux les plus performants actuellement, tel que le graphite, une EC de 99,95 % est une valeur de référence permettant d'effectuer en théorie plus de 500 cycles en Li-ion.

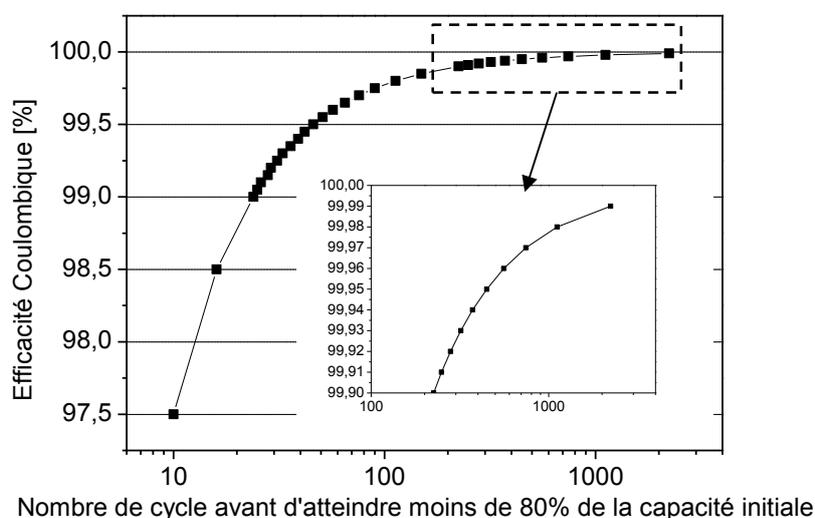


Figure III.22. Graphe du nombre maximal de cycle en configuration Li-ion en fonction de l'efficacité Coulombique

### II-2-3. La voltammétrie cyclique (CV)

La voltammétrie cyclique est une analyse complémentaire à la GCPL ayant pour objectif de caractériser les réactions de réduction et d'oxydation électrochimiques subies par un matériau sur une gamme de potentiel. A l'inverse de la GCPL où l'on contrôle le courant circulant dans la batterie, la CV impose le potentiel. En pratique, le potentiel du système étudié est balayé cycliquement à vitesse constante entre deux bornes, la valeur du courant est relevée à chaque instant (Figure III.37a). Le diagramme de voltampérométrie résultant est un tracé comportant des augmentations locales d'intensité positives dans le cas de réactions d'oxydation et négatives dans le cas de réactions de réduction. Dans le cas du système Si/Li, la voltammétrie cyclique entre 5 mV et 1 V permet de visualiser les potentiels de lithiation et de delithiation du silicium, donnés en fonction du couple Li<sup>+</sup>/Li. La Figure III.36b est un voltamogramme typique d'une pile composée d'un matériau nano-silicium  $\varnothing 20$  nm commercial en face d'une électrode de lithium métallique. La vitesse de balayage fixée à  $20 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

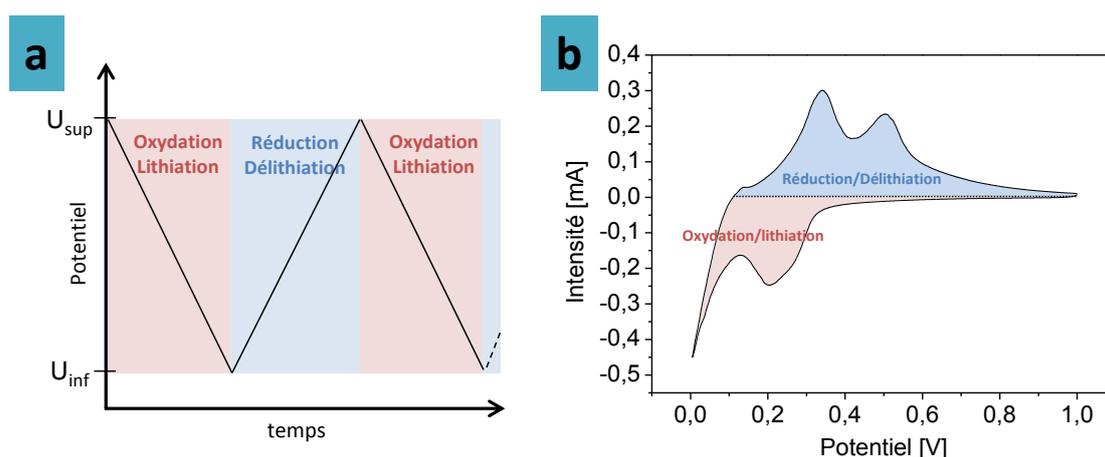


Figure III.23. Diagramme de voltampérométrie classique d'une pile à base de silicium et de lithium métallique, balayage entre 1 V et 5 mV à la vitesse de  $20 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  (a).

Les pics de réduction à partir de 0,3 et 0,1 V sont liés à des processus de lithiation du silicium tandis que les pics d'oxydation à partir de 0,25 et 0,4 V sont liés à des processus de délithiation du silicium.

### II-2-4. Spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE)

La spectroscopie d'impédance électrochimique (SIE) est un outil puissant de diagnostic des systèmes électrochimiques. Cependant, l'interprétation des signaux obtenus par cette technique nécessite l'utilisation de modèles de circuits équivalents d'autant plus complexes que le système possède de nombreuses interfaces électrochimiques (interface électrolyte/SEI,

SEI/matière active, électrolyte/matière active...). Ces modèles imposent de longues opérations de fit sur les spectres obtenus, entraînant de long temps de traitement. Ce problème est exacerbé dans le cadre des analyses SIE résolues en potentiel (SIERP) où l'on accumule parfois plus d'un millier de spectres d'impédance. Il sera démontré dans le chapitre 4 qu'en choisissant des circuits équivalents de complexités modérées, il est possible d'obtenir rapidement des informations essentielles sur les interfaces électrochimiques des systèmes étudiés, y compris dans le cas de système à deux électrodes.

a. *Principe de la spectroscopie d'impédance électrochimique*

Un système électrochimique auquel on impose une tension sinusoïdale oppose une résistance complexe nommée impédance. La mesure de l'impédance d'un système est réalisée en faisant varier la fréquence de la sinusoïde imposée sur une gamme du Hz au MHz. Les systèmes électrochimiques sont fortement non linéaires, c'est-à-dire qu'il n'existe pas de relation simple entre la tension imposée et le courant. En revanche, Oppenheim et Willsky ont montré que ces systèmes possèdent localement des zones de pseudo-linéarité qu'il est possible d'exploiter lorsque l'amplitude crête à crête  $\Delta V$  du signal imposé est suffisamment faible (Figure III.24).

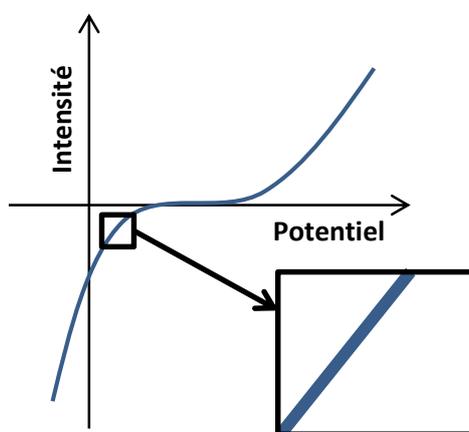


Figure III.24. Schéma représentant une zone de pseudo-linéarité dans un système électrochimique

La réponse en fréquence du système donne des informations critiques sur ses propriétés électrochimiques telles que la présence de condensateurs électrochimiques ou de résistances au transfert de charges. Le diagramme de Nyquist est un tracé du logarithme de la partie réelle de l'impédance en fonction de l'opposé du logarithme de sa partie imaginaire, i.e.  $\log(Z_{Re})$  en fonction de  $-\log(Z_{Im})$ . Les analyses SIE décrites dans ce manuscrit sont conduites sur un potentiostat VMP-3 Biologic, avec  $\Delta V = 10$  mV et sur une gamme de fréquence de 100 mHz à 100 KHz.

b. Déterminer un circuit équivalent

Les systèmes électrochimiques simples sont modélisés par des circuits équivalents composés de résistances et de condensateurs en série ou en parallèle. Une interface électrochimique simple, par exemple l'interface entre un électrolyte et la surface d'un matériau conducteur électronique (Figure III.25a), est modélisée par une résistance intrinsèque à l'électrolyte  $R_{el}$  puis une résistance au transfert de charge  $R_{ct}$  en parallèle avec un condensateur  $C_{dl}$ , représentant la double couche électrochimique. Cette interface est liée à l'accumulation de charge selon le modèle de Stern ; tout conducteur électronique plongé dans une solution électrolytique voit sa surface recouverte de deux monocouches d'ions de polarité opposée. Le diagramme de Nyquist d'un tel système est composé d'un demi-cercle. Le diamètre de ce demi-cercle lu sur l'axe des abscisses est égal à la résistance au transfert de charge  $R_{CT}$  à l'interface électrolyte/collecteur et son point d'origine est égal à la résistance intrinsèque de l'électrolyte. La fréquence au sommet du demi-cercle est telle que  $|Z_{re}| = |Z_{im}|$  soit

$$\omega = \frac{1}{R_{ct}C_{dl}}.$$

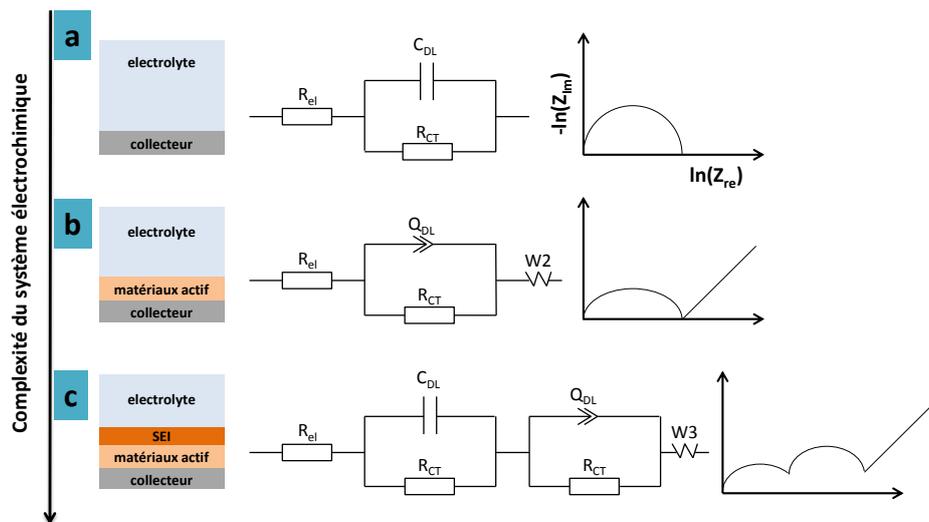


Figure III.25. Circuits équivalents et diagrammes de Nyquist associés.

Dans le cas de systèmes plus complexes, par exemple lorsque le matériau en question devient électrochimiquement actif, i.e. peut insérer des ions dans sa structure tel le silicium vis-à-vis des ions lithium, des modèles plus complexes doivent être adoptés (Figure III.25b). La double couche électrochimique modélisée par une capacitance pure n'est pas assez représentative des interfaces nano-silicium/électrolyte : la distribution de taille des nanoparticules induit un système non homogène et forme une légère dépression du demi-cercle. De plus, il est nécessaire de modéliser la diffusion du porteur de charge au travers du matériau actif.

L'impédance de Warburg, notée  $W$ , se prête bien à la modélisation de ces réactions faradiques en présence de diffusion linéaire infinie ou semi-infinie d'ions dans un matériau actif. Sa présence est caractérisée dans le diagramme de Nyquist par une droite de pente 0,5 dans le domaine des basses fréquences. Un ensemble de plusieurs interfaces, comme décrites en Figure III.25c, induit un modèle composé de plusieurs circuits RC en série où les contributions des différents circuits équivalents se cumulent.

c. *Spectroscopie d'impédance résolue en potentiel (SIERP)*

La technique SIERP est une résolution en potentiel d'une analyse SIE classique. Le potentiel du système électrochimique est déplacé pas à pas entre deux bornes préalablement fixées. A chaque pas, le système est mis à l'équilibre par un floating à la valeur de potentiel en cours pendant 10 minutes, puis une analyse par SIE est effectuée. Cette technique originale permet d'obtenir les informations relatives aux spectres SIE cités précédemment sur l'ensemble de la fenêtre électroactive de la pile. Les acquisitions SIERP relatées dans ce manuscrit ont été effectuées entre 1 V et 5 mV (lithiation) puis entre 5 mV et 1 V (delithiation) avec un pas de 2 mV, soit 1000 spectres. La Figure III.26 montre un exemple d'analyse par SIERP obtenue sur un matériau silicium nanométrique en lithiation entre 1 V et 5 mV.

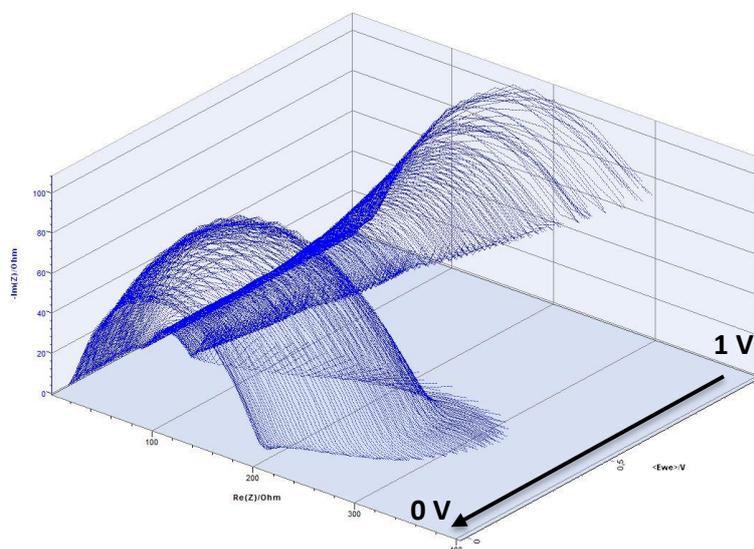


Figure III.26. Analyse SIERP d'un matériau silicium nanométrique : 500 spectres en lithiation entre 1 V et 5 mV

Ces spectres ont été acquis à l'aide d'une voie d'impédance sur un appareil VMP-3 Biologic, à température ambiante et sur des piles bouton en configuration deux électrodes. Les données sont traitées par groupe de 500 spectres à l'aide du logiciel EC-lab. Le circuit équivalent utilisé pour les fits est détaillé dans le paragraphe en question, chapitre 4.

### **III. Conclusion intermédiaire**

Les techniques de caractérisation détaillées dans ce chapitre ont joué un rôle primordial dans les deux chapitres suivants. Elles ont permis l'identification des propriétés des matériaux obtenus au cours des synthèses réalisées dans le quatrième chapitre, notamment dans le cadre d'une étude paramétrique puis lors des synthèses de matériaux.

Ces analyses électrochimiques seront appliquées à certains matériaux mis en forme en tant qu'électrode pour pile au lithium. Elles vont alors permettre de caractériser les performances électrochimiques de ces électrodes et de statuer sur les principaux mécanismes de dégradation du silicium nanométrique et des composites Si@C, en particulier au cours d'une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique résolue en potentiel.

# **CHAPITRE IV. SILICIUM NANOMETRIQUE ET COMPOSITE CŒUR-COQUILLE: SYNTHÈSE ET CARACTERISATION**

---

A travers ce troisième chapitre, les expériences de pyrolyse laser simple et double étage ainsi que les caractérisations des matériaux synthétisés sont détaillées. Dans un premier temps, en s'appuyant sur les expériences menées au Laboratoire Edifices Nanométriques, des contraintes paramétriques relatives ou non à la configuration double étage ont été dégagées. Basée sur ces conclusions, une étude paramétrique a été effectuée dans le but de relier l'impact des principaux facteurs expérimentaux aux propriétés morphologiques et physico-chimiques des matériaux obtenus. La synthèse de matériaux cœur-coquille à base de silicium cristallin et amorphe par pyrolyse laser double étage fait l'objet des deux parties suivantes. Enfin, une étude sur la formation et la structuration ex-situ d'une nanostructure cœur-coquille vient clore ce chapitre.

---

## I. Contraintes paramétriques liées à la configuration double étage

Dans un premier temps, il est important d'exposer les différentes contraintes expérimentales découlant de la configuration double étage. En effet, celles-ci ont défini une fenêtre d'utilisation de certains paramètres influant fortement sur les matériaux qu'il a été possible de synthétiser. Ces indications proviennent d'expériences menées au cours de différents travaux précédant ce travail de thèse, en configuration simple étage pour la synthèse de silicium nanométrique ou de particules de carbone et en configuration double étage pour les premiers tests de faisabilité et de validation de la simulation numérique.

### I-1. Production non désirée de carbure de silicium

Comme précisé précédemment, le carbure de silicium (SiC) est fortement nuisible aux propriétés électrochimiques des matériaux dû à leur faible conduction ionique et électronique. La réaction du silane et de l'éthylène au sein d'une seule et même zone de réaction, en configuration simple étage, est utilisée au sein du laboratoire pour la synthèse de nanoparticules de carbure de silicium.<sup>176</sup> Or, des expériences préliminaires en configuration double étage ont montré que dans des conditions de faibles puissances laser, il était parfois possible de ne pas décomposer la totalité du silane au premier étage de réaction. Ces synthèses ont toujours donné lieu à la production d'espèces SiC, facilement identifiables en diffraction des rayons X, par pyrolyse de la fraction de silane non décomposée et de l'éthylène introduit au deuxième étage.<sup>143</sup>

Ainsi, une première contrainte impose d'ajuster la puissance laser en fonction du débit de silane choisi afin que la température soit suffisante pour déclencher la décomposition totale du précurseur des cœurs de silicium. Comme nous voulons avoir une masse de produits suffisante pour tester l'application aux batteries Li-ion, soit quelques grammes pour chaque synthèse, l'utilisation d'un débit de silane suffisamment important, i.e. supérieur ou égal à 50 sccm (3,5 g.h<sup>-1</sup>), s'impose. Dans ces conditions, il sera montré plus loin qu'il est préférable de maintenir une puissance laser minimum de 900 W et de ne pas augmenter plus le débit de silane.

### I-2. Faible taux de décomposition de l'éthylène et production de suie

L'éthylène est un précurseur qui absorbe la radiation IR du laser mais qui se décompose mal. Il est souvent utilisé en tant que sensibilisateur, c'est-à-dire dans le but de pallier au manque d'absorption d'un second précurseur. Par exemple, au sein du laboratoire on l'utilise souvent dans le cadre de la synthèse en pyrolyse laser de nanoparticules de TiO<sub>2</sub> à partir de précurseur liquide, tel que l'isopropoxyde de titane (TTIP). Le TTIP absorbant très peu la radiation mais se décomposant facilement, l'ajout d'éthylène en faible proportion (typiquement inférieur à 50 sccm) absorbe

beaucoup la radiation laser et permet l'allumage d'une flamme de pyrolyse en enclenchant la décomposition du TTIP, sans décomposer l'éthylène.<sup>177</sup> Dans le cadre de nos expériences de pyrolyse laser double étage, cela signifie qu'il faudra utiliser une quantité plus importante d'éthylène et une puissance laser suffisamment élevée afin d'enclencher sa décomposition et enrichir suffisamment la zone de réaction en précurseur de carbone.

D'autre part, l'insertion concentrique du précurseur carboné a été préférée, sauf mention contraire, dans le cadre des synthèses qui seront décrites dans ce chapitre. Des expériences préliminaires à ce travail de thèse ont déterminé qu'en dessous d'un débit critique d'éthylène, proche de 200 sccm, les particules synthétisées ne semblaient pas recouvertes d'une coquille de carbone. En revanche, au-dessus de ce débit critique, si des coquilles de carbone sont bien formées, une nouvelle population de particules attribuée à la présence de nanoparticules de carbone pur apparaît systématiquement, accompagnée d'une forte hausse du taux de carbone. Ces particules n'ont pas d'impact négatif sur les propriétés électrochimiques des matériaux, cependant elles diminuent leur capacité spécifique puisqu'elles apportent de la masse en participant peu au stockage des ions lithium.

La Figure IV.1 montre le tracé théorique du taux de carbone nécessaire pour recouvrir des particules sphériques et individuelles de silicium avec une épaisseur de carbone variant de 0,5 à 2,5 nm de carbone. Ce taux est donc maximal puisque les synthèses en phase gaz ne permettent pas en général l'obtention de nanoparticules totalement individualisées. Avec pour objectif d'obtenir des cœurs de silicium de diamètre inférieur et supérieur à 50 nm, i.e. dans une fourchette de 20 à 150 nm, le taux de carbone devrait donc toujours être compris entre 10 et 45 %m. Or, ces valeurs sont parfois difficilement accessibles compte tenu de la remarque faite dans le paragraphe précédent.

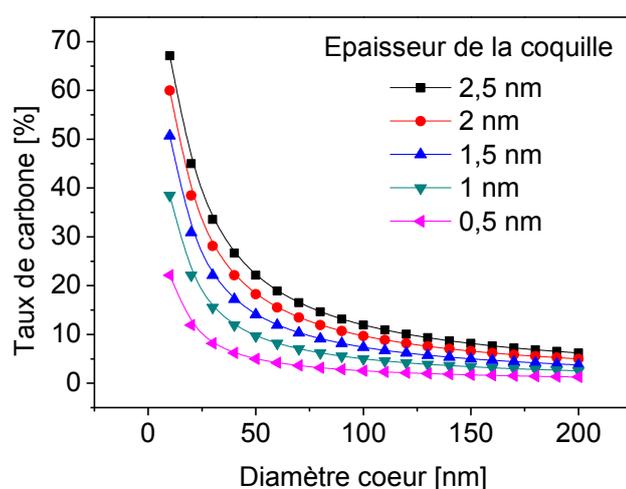


Figure IV.1 Tracés théoriques du taux de carbone nécessaire pour avoir un recouvrement total des cœurs de silicium avec une épaisseur  $e$  de carbone comprise entre 0,5 et 2,5 nm

Ainsi, deux effets contradictoires doivent être pris en compte : lorsque le débit d'éthylène est trop faible, les particules pourraient ne pas être entièrement recouvertes tandis qu'à partir d'un seuil, proche de 400 sccm, la présence de nanoparticules de carbone paraît inévitable. En prenant en compte l'innocuité des particules de suie sur les performances électrochimiques, il a été décidé de préférer des matériaux dont les taux de carbone sont élevés plutôt que de risquer de ne pas obtenir la structure cœur-coquille souhaitée.

### I-3. Répartition de la puissance laser

Le problème de la répartition de la puissance laser est spécifique à la configuration double étage et découle de l'utilisation d'un seul et même faisceau laser pour les deux zones de réactions. De ce fait, dès lors qu'une partie du rayonnement est absorbée par le silane du premier étage, l'énergie disponible au second étage en est diminuée d'autant. Plusieurs solutions techniques, schématisées sur la Figure IV.2 ont été envisagées :

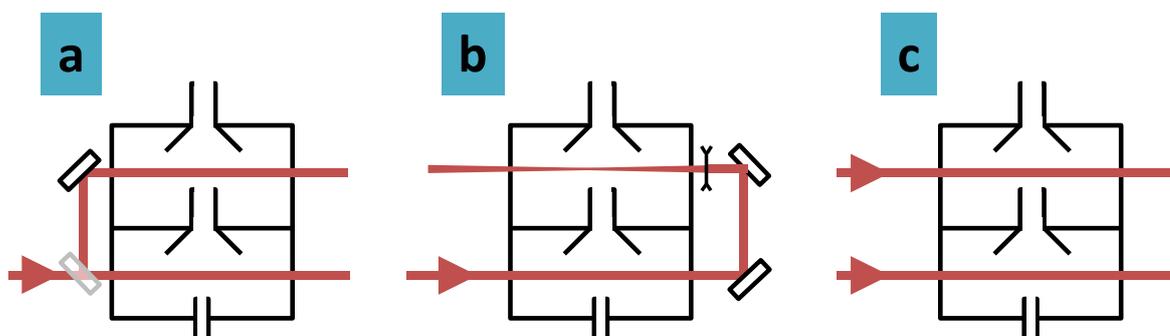


Figure IV.2. Schémas des solutions techniques permettant un contrôle de la distribution en énergie entre deux zones de réaction : configuration à lame séparatrice (a), lentille de focalisation (b) et deux lasers (c)

#### I-3-1. Configuration avec lame séparatrice

Une lentille séparatrice placée à la sortie du faisceau laser est une option qui a été envisagée afin de distribuer la puissance optique entre les deux zones de réaction (Figure IV.2a). En revanche, cette solution demande de fixer le rapport de puissance en fonction de la valeur intrinsèque de séparation de la lame optique, imposant l'utilisation d'un jeu entier de lames se révélant très coûteuse. En effet les optiques infrarouges sont taillées dans des matériaux type ZnSe et font l'objet de nombreux traitements antireflets particulièrement coûteux.

#### I-3-2. Configuration avec lentille de focalisation

L'utilisation d'une lentille de focalisation au deuxième étage permet d'obtenir des conditions telles que la densité d'énergie imposée aux précurseurs est faible pour le silane et élevée pour l'éthylène (Figure IV.2b). Cette solution a été adoptée car elle est simple à mettre en œuvre et ne nécessite aucun matériel supplémentaire en dehors d'un unique jeu de lentilles de focalisation. Cela a

notamment permet d'effectuer la synthèse de silicium amorphe enrobé de carbone, décrite plus loin dans ce chapitre.

### I-3-3. Configuration à deux lasers

L'utilisation d'un second laser dédié à la seconde zone de réaction est la solution la plus évidente (Figure IV.2c); elle permettrait non seulement de s'affranchir du problème de partage de la puissance laser entre les deux étages, mais aussi de régler précisément l'énergie qui y serait amenée. Cependant, ne disposant pas d'un second appareil pouvant être installé à plein temps sur l'expérience double étage, cette solution est reléguée au rang de perspective.

### I-4. Conclusion intermédiaire

En résumé, sur la base de l'expérience apportée par les précédents projets de recherche menés au sein du Laboratoire Edifices Nanométriques, les contraintes suivantes ont été notées :

- La puissance laser au premier étage doit être supérieure ou égale à 900 W afin d'optimiser la dissociation du silane dont le débit doit être supérieur à 50 sccm.
- Le débit d'éthylène doit être supérieur ou égal à 400 sccm dans le but de maximiser la production de composite cœur-coquille
- Dans ces conditions, des nanoparticules de carbone seront synthétisées en parallèle des composites cœur-coquille : leur présence n'affecte pas les propriétés électrochimiques intrinsèques aux nanoparticules cœur coquille mais abaisse la capacité spécifique globale du matériau.
- La densité d'énergie apportée dans une zone de réaction peut être ajustée à l'aide d'un jeu de lentille de focalisation. Le cas particulier où il est requis une densité d'énergie élevée au second étage et plus faible au premier étage est donc rendu expérimentalement possible avec un seul et unique faisceau laser.
- Enfin, une contrainte non technique impose d'obtenir des matériaux à tester suffisamment rapidement : en effet, afin de pouvoir obtenir un retour sur leurs propriétés électrochimiques, il est nécessaire de tester un certain nombre de matériau en pile bouton. C'est pourquoi certains matériaux élaborés dans les premières phases de ce travail de thèse n'ont pas toujours des propriétés physico-chimiques idéales.

## II. Etude paramétrique

En s'appuyant sur l'étude bibliographique, des objectifs ont été définis tant au niveau du diamètre du cœur de silicium et de ses propriétés de cristallinité qu'au niveau de la qualité du recouvrement de

carbone. Ces caractéristiques morphologiques et de cristallinité sont regroupées dans le Tableau IV.1 sur la base des conclusions de l'étude bibliographique.

Tableau IV.1. Matériaux cibles à synthétiser

Type de matériau	Diamètre cœur	Cristallinité du cœur
Si	Inférieur à 50 nm	Cristallin
Si@C	Inférieur à 50 nm	Cristallin
Si@C	Supérieur à 50 nm	Cristallin
Si	Inférieur à 50 nm	Amorphe
Si@C	Inférieur à 50 nm	Amorphe

Notons que cette liste est non exhaustive et constitue simplement un guide afin d'orienter les synthèses vers des matériaux d'intérêt. L'étude paramétrique suivante a pour but d'identifier l'effet des principaux paramètres expérimentaux d'une expérience de pyrolyse laser afin de pouvoir construire des jeux de conditions expérimentales permettant la synthèse des matériaux ciblés.

La première partie de l'étude paramétrique expose les paramètres maintenus constants pendant l'ensemble des expériences. La seconde partie concerne l'effet de la concentration en précurseur, au premier comme au deuxième étage. Enfin la troisième partie étudie l'impact de la puissance de l'irradiation laser. Précisons que les matériaux synthétisés pendant l'étude paramétrique n'ont été utilisés qu'à des fins de compréhension de l'expérience de pyrolyse laser et n'ont pas fait l'objet d'application dans le dernier chapitre.

### II-1. Paramètres constants

Dans l'ensemble des expériences décrites ci-après, certains paramètres ont été maintenus constants. Les paragraphes suivants explicitent ces paramètres et donnent des explications quant à l'origine de ces choix.

#### II-1-1. Pression interne

Nous avons vu que la variation de la pression interne du réacteur a un effet direct sur la valeur de la sursaturation.<sup>154</sup> Ceci entraîne une modification de la densité et de la taille des germes, jouant fortement sur la morphologie des poudres obtenues in fine. Ainsi, disposant d'autres paramètres permettant d'influer de la même façon ces mécanismes de croissance, il a été choisi de maintenir la pression interne à 740 Torr. Cette valeur légèrement inférieure à la pression atmosphérique participe aussi à la sécurisation de l'expérience en évitant toute fuite de gaz et de nanopoudres vers l'extérieur du réacteur.

### II-1-2. Débit d'argon de cheminée

La cheminée du premier étage de réaction est une sortie concentrique permettant de maintenir le flux de silane dans un manteau d'argon, limitant les turbulences, la recirculation de poudres et participant à la création d'un flux laminaire des nanoparticules de silicium. L'alimentation en argon de cette cheminée est fixée à 5,2 slm d'après les simulations numériques réalisées sur le réacteur double étage.

### II-1-3. Débit d'argon de protection des fenêtres laser et des fenêtres de visualisation

Les fenêtres laser du premier étage et du deuxième étage sont respectivement refroidies avec des débits de 2,1 et 1,35 slm d'argon, établis lors de la simulation numérique. Ces fenêtres absorbent peu la radiation laser lorsqu'elles sont neuves, mais leur échauffement continu pendant la synthèse impose de les remplacer régulièrement. Ce flux, dirigé vers l'intérieur du réacteur, limite le dépôt de particules sur leurs surfaces pouvant entraîner la formation d'un point chaud et permet de prolonger leur durée de vie.

Les fenêtres de visualisation, spatialement plus proche des zones de réaction, sont plus facilement soumises au dépôt de poudre à leur surface par recirculation. Elles sont toutes les deux balayées par 3,7 slm d'argon afin de maintenir la visualisation directe des deux flammes de synthèse. Ces valeurs ont également été définies par la simulation numérique.

## II-2. Effet de la concentration en précurseur

### II-2-1. Premier étage : silane

#### a. *Débit de silane*

Dans le souci de décomposer l'intégralité du silane tout en obtenant un rendement de production des cœurs de silicium suffisamment élevé, les expériences suivantes ont été réalisées à l'aide de 50 et 100 sccm de silane, avec une puissance laser de 900 W non focalisée. Les images MEB de la Figure IV.3a et Figure IV.3b montrent des particules sphériques présentant plusieurs populations en diamètre. L'histogramme de la Figure IV.3c met en avant un élargissement de la distribution de population à concentration de silane plus élevée.

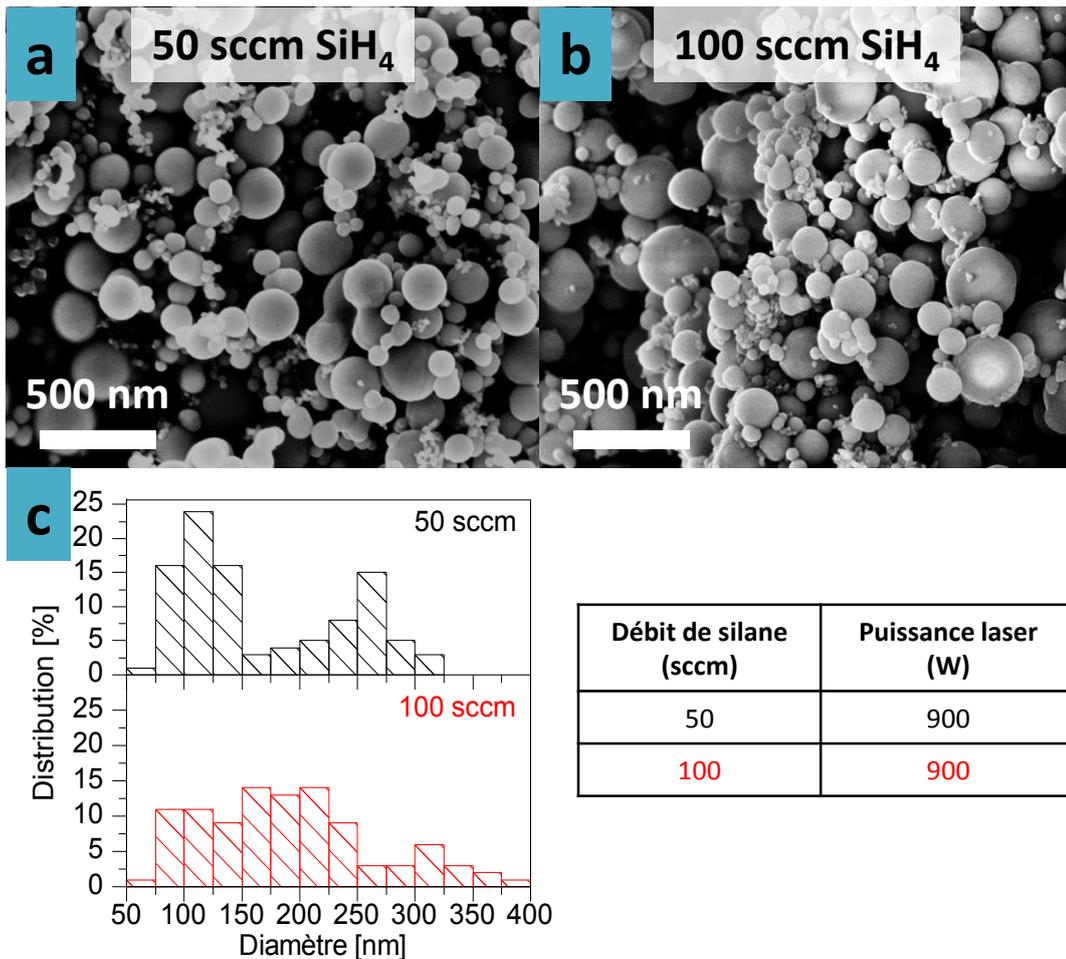


Figure IV.3. Clichés MEB de deux poudres de silicium nanométrique synthétisées avec 50 sccm (a) et 100 sccm (b) de silane et distribution des diamètres (c)

Or, il a été indiqué que le silane est un gaz absorbant très efficacement la radiation à 10,6  $\mu\text{m}$  et sa concentration a donc un effet direct sur la température de la zone de réaction.<sup>153</sup> En augmentant la température de la zone de réaction, la coalescence est favorisée, produisant de plus grosses particules de forme sphérique et produisant également cet élargissement de la distribution en taille avec à la fois les particules de diamètres élevés ainsi que des particules de tailles intermédiaires, y compris une population de très faible diamètre signe qu'une partie des nanoparticules primaires est encore présente.

Un autre effet pourrait être lié à l'allongement de la flamme de réaction à débit élevé de silane, augmentant le temps de résidence des particules primaires dans une zone où la température est suffisante pour assurer leur coalescence. La Figure IV.4 expose un schéma des flammes de synthèse dans ces deux conditions.

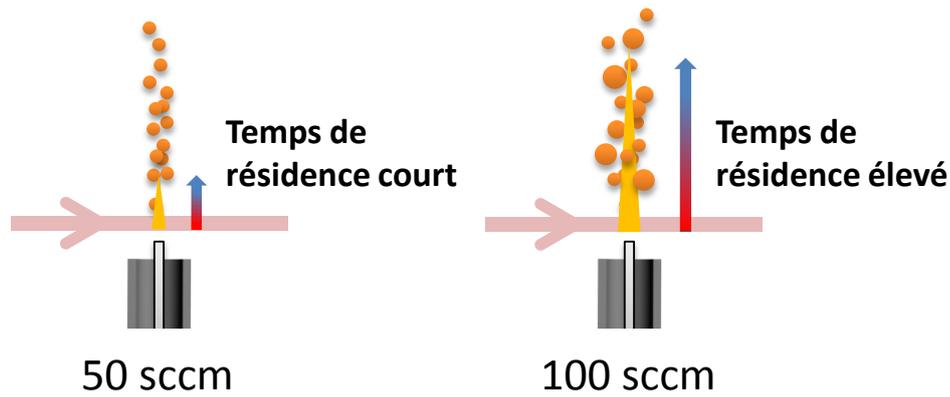


Figure IV.4 Schématisation de la différence de temps de résidence entre des flammes à faible et haut débit de silane

Il sera montré dans le paragraphe suivant que ce phénomène d'élargissement de la distribution en taille des particules peut être très largement atténué en jouant sur la dilution du silane dans l'hélium.

b. *Dilution du silane*

Les flammes issues de la décomposition du silane sont naturellement diluées dans l'hydrogène : une mole de silane conduit à la formation de deux moles d'hydrogène et d'une mole de vapeur atomique  $\text{Si}_{(g)}$ . La dilution supplémentaire du précurseur, en amont de la zone de réaction, dans un gaz neutre tel que l'hélium a des répercussions importantes sur la croissance des nanoparticules. Des modifications de la sursaturation en vapeur atomique, de la température de la zone de réaction et du temps de résidence sont attendues. En effet, le fort coefficient de diffusion de l'hélium couplé à un effet de bain thermique doit induire la diminution et l'homogénéisation de la température au sein de la zone de réaction.

Les Figure IV.5a et Figure IV.5b sont des clichés MEB d'échantillons de nanoparticules issues de synthèse respectivement sans et avec 750 sccm d'hélium, le débit de silane étant fixé à 50 sccm et la puissance laser à 900 W non focalisée.

La dilution en hélium induit un très net changement de morphologie des poudres. Visuellement, l'échantillon de nanoparticules de la Figure IV.5b possède une seule population de diamètre bien plus faible que l'échantillon obtenu à partir de silane non dilué. Les histogrammes de la Figure IV.5c montrent en effet un resserrement de la distribution en diamètre sous la forme d'une gaussienne centrée à 30 nm. Les germes, fortement dilués, voient leur croissance limitée : la diminution de leur concentration ainsi que la diminution de la température de la flamme limite considérablement la cinétique de coalescence et favorise l'agglomération.

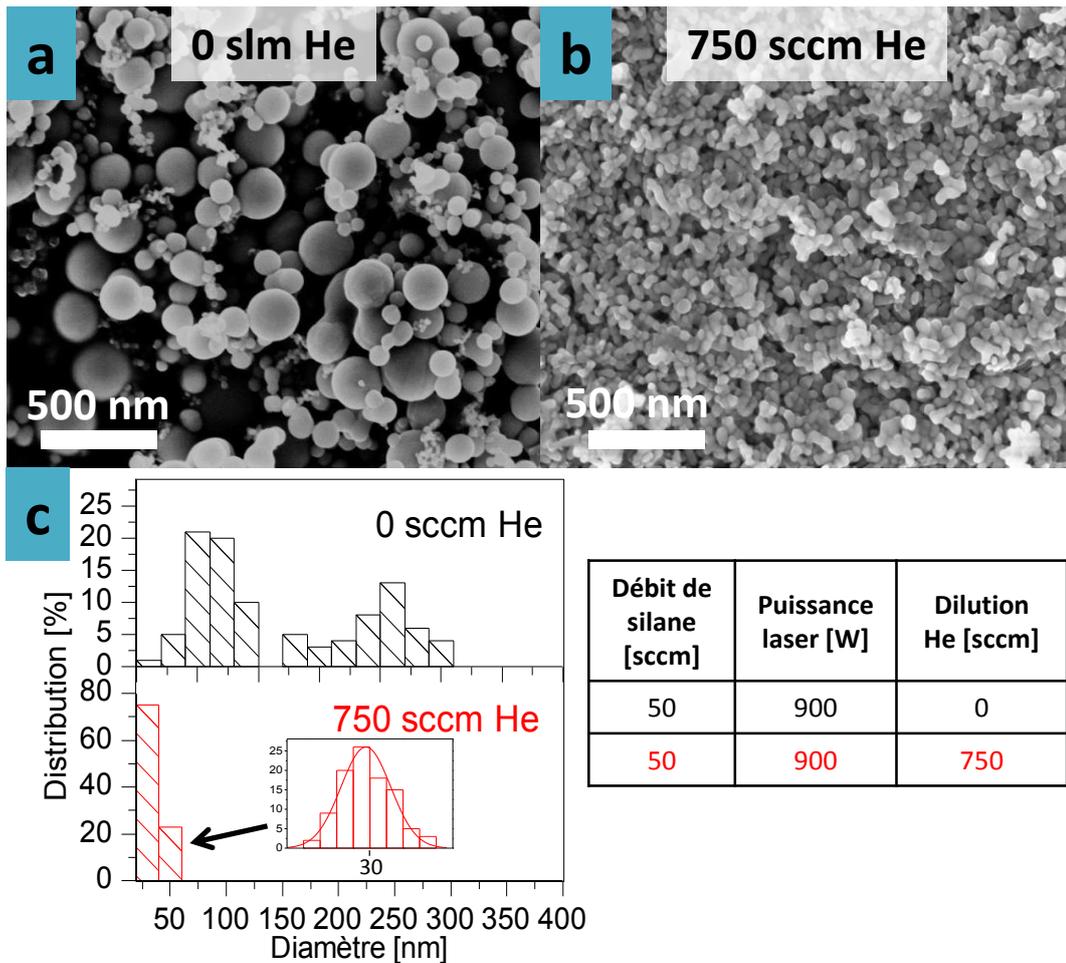


Figure IV.5. Clichés MEB de deux poudres de silicium nanométrique synthétisées avec 50 sccm de silane non dilué (a) et dilué dans 750 sccm d'He (b), distributions en diamètre (c)

Dans le but d'obtenir des particules nanométriques de tailles inférieures à 50 nm, il est donc possible de diluer un débit de silane modéré (50 sccm) dans une large proportion d'hélium (750 sccm).

#### II-2-2. Deuxième étage : débit d'éthylène

Des synthèses ont été réalisées en faisant varier le débit d'éthylène dans le but d'étudier l'impact de ce paramètre sur le taux de carbone des composites. Trois échantillons sont obtenus à partir de 50 sccm de silane non dilué dans l'hélium et avec des débits d'éthylène de 200, 400 et 600 sccm. La puissance laser est toujours fixée à 900 W, sans focalisation du faisceau. Des clichés MEB de ces échantillons sont représentés en Figure IV.6a, Figure IV.6b et Figure IV.6c.

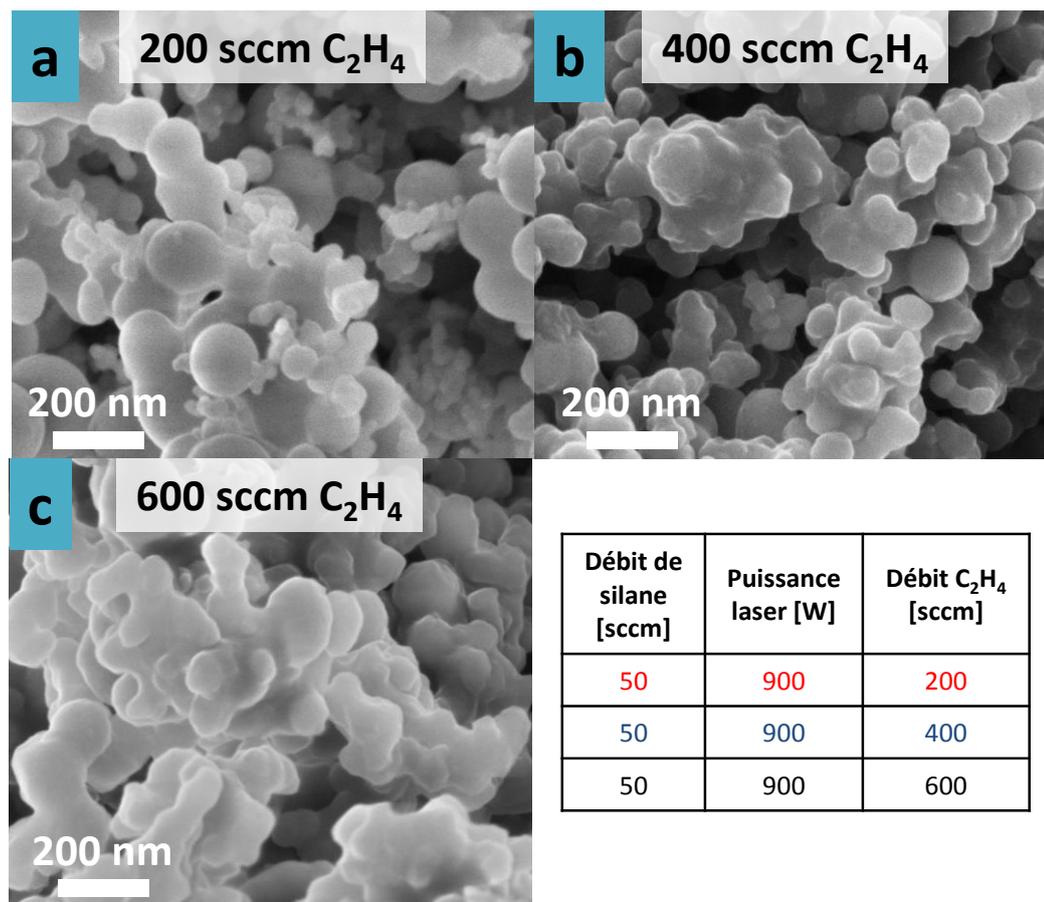


Figure IV.6. Clichés MEB de trois composites synthétisées avec 200 (a), 400 (b) et 600 sccm d'éthylène

La morphologie des matériaux visibles sur les clichés MEB est cohérente avec l'absence de dilution du silane, i.e. plusieurs populations de nanoparticules sont dénombrables dont des particules de grands diamètres. La texture de surface des objets semble en revanche différente des observations MEB de la Figure IV.3a : plus le débit d'éthylène est élevé, plus les nanoparticules sont difficiles à distinguer car recouvertes d'un voile possédant peu de contraste avec le silicium. Il sera montré plus loin dans le manuscrit que cette texture particulière est liée à la présence d'une coquille de carbone en surface des particules de silicium. Ces clichés ne permettent pas de distinguer les espèces carbonées des particules de silicium. Pour prouver qu'un recouvrement de carbone est présent, plusieurs techniques de caractérisation ont été employées par la suite telles que la microscopie STEM couplée à une cartographie EELS, ou encore l'AES.

Le taux de carbone de ces matériaux a été mesuré par la méthode de l'intégration des signaux dTG dont les graphes sont présentés en Figure IV.7a. La Figure IV.7b représente les valeurs expérimentales des taux de carbone en comparaison avec des valeurs calculées en supposant une efficacité de décomposition de l'éthylène de 100 %. Notons qu'il n'est pas nécessaire de normaliser les signaux dTG car une masse de 10 mg de matériau a été utilisée pour chaque échantillon.

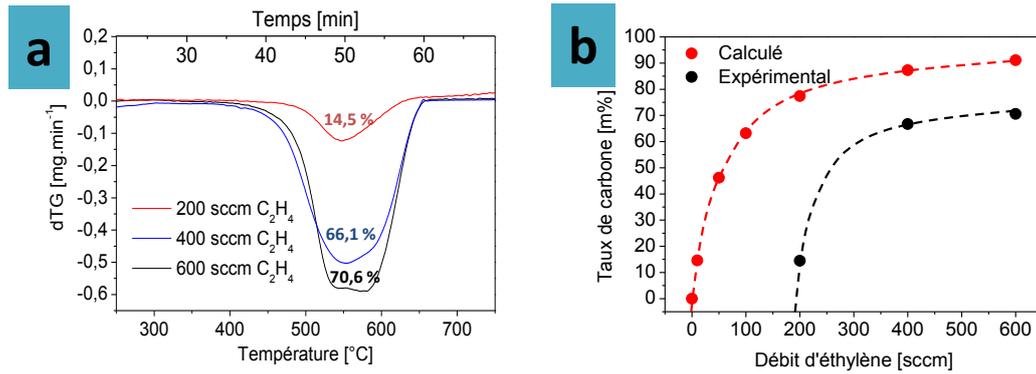


Figure IV.7. Signaux thermogravimétriques dérivés dTG et tracé des valeurs théoriques et expérimentales du taux de carbone en fonction du débit d'éthylène

Les signaux dTG de la Figure IV.7a présentent tous un phénomène d'oxydation avec perte de masse entre 450 et 650 °C correspondant à l'oxydation du carbone. Plus le débit d'éthylène est important, plus les signaux d'oxydation du carbone sont intenses, traduisant un taux de carbone croissant. L'intégration de ces pics donne en effet des valeurs respectives de 14.5, 66.1 et 70.6 %m de carbone dans les échantillons.

Le phénomène d'oxydation change d'allure selon le débit d'éthylène. A 200 sccm de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, une seule perte de masse centrée à 550 °C est visible, tandis qu'à 400 sccm de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, un épaulement se forme à 575 °C. A 600 sccm de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, la perte de masse est quasiment séparée en deux contributions à 575 °C et 675 °C. Ce phénomène ne peut être expliqué que par un changement de conformation du carbone. En effet, plus les espèces carbonées sont organisées, plus leur température d'oxydation est élevée. Ainsi, à plus haut débit d'éthylène, il semblerait que le carbone soit présent dans l'échantillon sous la forme de deux espèces dont l'une est plus structurée que l'autre. Ces deux pertes sont attribuées aux deux seuls types d'espèces carbonées qui pourraient être présente dans la poudre, i.e. des nanoparticules de carbone pur et des coquilles de carbone sur les cœurs de silicium. En revanche, il est difficile d'attribuer chacune des composantes à l'une ou l'autre de ces deux espèces, même si en théorie les coquilles de carbone formées par nucléation hétérogène devraient être légèrement plus structurées que les nanoparticules formées par nucléation homogène.

En comparant les taux de carbone obtenus ici avec les valeurs théoriques maximales qu'il faudrait atteindre pour obtenir une couverture homogène en carbone (Figure IV.1), on peut en déduire les taux de décomposition de l'éthylène lors de ces trois expériences. On obtient respectivement des valeurs de 5 %, 28 % et 23 % pour 200, 400 et 600 sccm d'éthylène. La valeur de 5% à 200 sccm est certainement induite par un effet de seuil en éthylène nécessaire pour allumer la flamme que nous situons entre 200 et 300 sccm. Puis on a une certaine stabilisation avec un taux de décomposition

autour de 25%. Il est clair que l'éthylène est un précurseur qui se décompose peu, d'où son utilisation habituelle en tant que gaz sensibilisateur. Nous avons opté pour l'utilisation d'un débit de 400 sccm dans le cadre de la plupart des synthèses de composites cœur-coquille afin d'être sûr de maximiser la décomposition de l'éthylène, quitte à former des particules de suie.

### II-3. Effet de la puissance laser

#### II-3-1. Premier étage : puissance laser

Dans l'optique de contrôler la cristallinité du silicium, nous avons indiqué que la grandeur physique expérimentale la plus impactante est la température, dont le contrôle est rendu possible via le réglage de la puissance laser au premier étage. Deux poudres de silicium ont été synthétisées avec un débit de 50 sccm de silane dilué dans 750 sccm d'hélium et avec des puissances laser de 700 et 900 W. Les images MEB de la Figure IV.8a et Figure IV.8b montrent que la morphologie des poudres obtenues est proche, avec de petites particules en chaînette de diamètre moyen 30 à 50 nm, avec agglomération mais coalescence limitée. La différence de puissance laser n'a donc pas modifié fortement la dynamique de nucléation et de croissance.

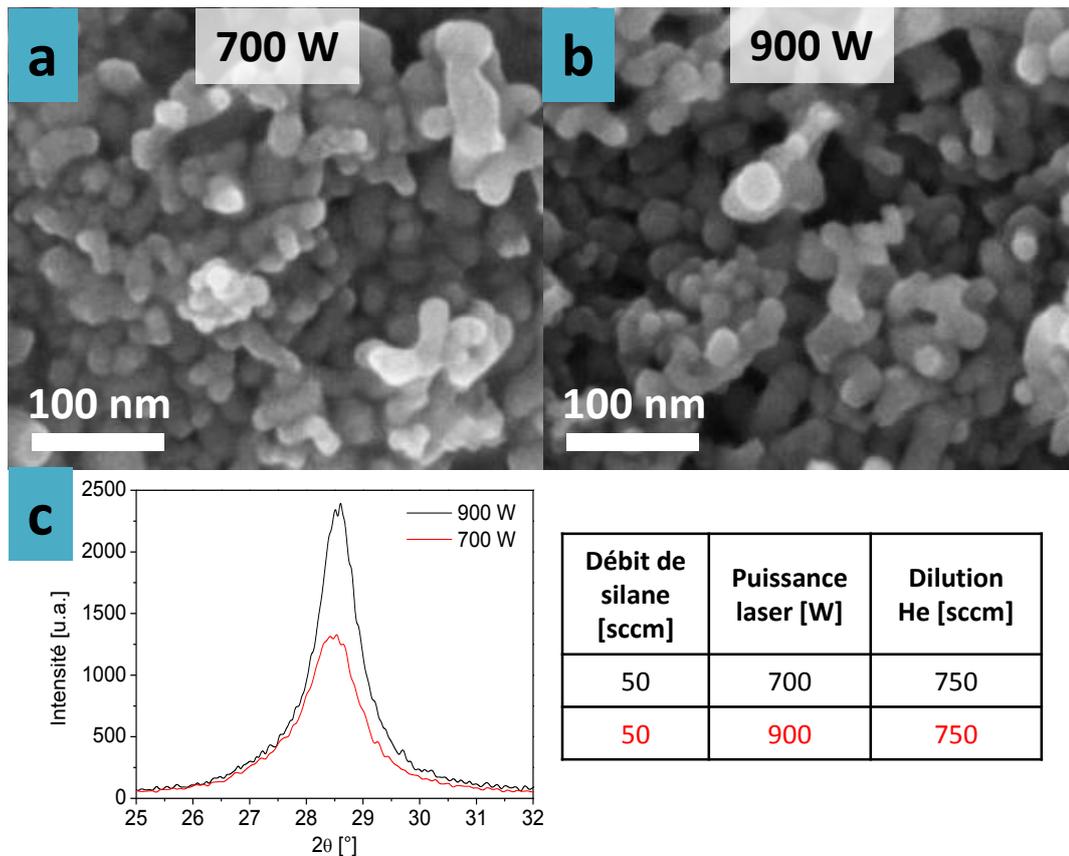


Figure IV.8. Clichés MEB de deux poudres de silicium nanométrique synthétisées avec 50 sccm de silane, 750 sccm d'hélium et une puissance laser de 700 W (a) et 900 W (b), Diffractogrammes des rayons X (c)

En revanche, les diffractogrammes des rayons X de la Figure IV.8c montre une nette différence de cristallinité entre ces deux poudres. La formule de Scherrer appliquée à ces diffractogrammes donne respectivement des cristallites de 7 et 11 nm.<sup>178</sup>

L'augmentation de la puissance laser, dans une gamme où tout le silane est toujours complètement décomposé, et dans une zone de réaction diluée, influe peu sur le phénomène de nucléation et de croissance des germes. En effet, une fois que toutes les particules primaires ont été formées à partir de la vapeur atomique, l'excès d'énergie ayant permis d'atteindre une température plus élevée entraîne leur cristallisation. Plus la température est élevée, i.e. plus la puissance laser est importante, plus la cristallisation sera prononcée. Ainsi, la puissance laser au premier étage est un paramètre facile d'accès et indispensable dans la mesure où l'on cherchera à produire des particules cristallines et des particules amorphes. De plus, les conditions de dilution du silane jouent en notre faveur puisque la morphologie des nanoparticules, au travers de mécanismes de nucléation non altérés, n'a pas été modifiée.

### II-3-2. Deuxième étage : focalisation

La puissance laser au deuxième étage est composée de la puissance laser restante en sortie de la première zone de réaction. Ainsi, la focalisation du faisceau a été utilisée comme principal moyen d'augmenter ponctuellement la densité d'énergie afin d'améliorer la dissociation de l'éthylène. Les lentilles utilisées sont cylindriques, de longueur focale 50 cm, afin d'obtenir une zone de réaction qui couvre la totalité du diamètre de la cheminée.

Deux matériaux composites sont synthétisés à partir de 50 sccm de silane non dilué, 200 sccm d'éthylène et une puissance laser de 900 W focalisée ou non. La première zone de réaction ayant absorbée 130 W, il reste 730 W au deuxième étage soit une densité d'énergie non focalisée de  $290 \text{ W.cm}^{-2}$  et une densité d'énergie focalisée de  $1460 \text{ W.cm}^{-2}$ . Les signaux dTG des deux échantillons dans la zone d'oxydation du carbone sont présentés en Figure IV.9a. Dans le but de vérifier si l'état cristallin des cœurs de silicium a pu être modifié par leur second passage dans une flamme de température élevée, les diagrammes de diffractions de rayons X des deux poudres sont donnés en Figure IV.9b.

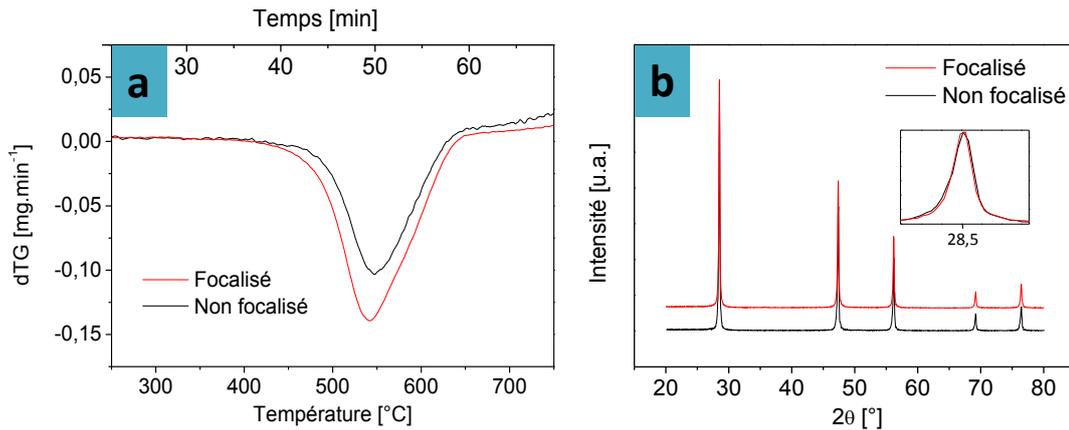


Figure IV.9. Signaux dTG (a) et diffractogrammes des rayons X (b) des échantillons de composites obtenus avec et sans focalisation du faisceau laser

Les taux de carbone, calculés à partir des signaux dTG sont respectivement de 14,5 et 20,6 %m sans et avec focalisation. La focalisation du faisceau engendre une densité d'énergie plus élevée dans la zone de réaction de l'éthylène et favorise sa décomposition. Notons un léger élargissement de la plage de température du départ de carbone avec focalisation qu'il est possible d'interpréter par une structure carbonée plus hétérogène induit par un gradient de puissance laser plus fort après focalisation. Il est intéressant de noter qu'il n'y a aucun effet de la focalisation au deuxième étage sur la taille des cristallites de silicium, comme en attestent les diffractogrammes de la Figure IV.9c et les valeurs moyennes des diamètres de cristallites données par l'équation de Scherrer : 43 et 44 nm. En effet, les particules de silicium n'absorbent pas la radiation à 10,6  $\mu\text{m}$  et la température de la flamme d'éthylène est probablement très insuffisante pour les cristalliser d'avantage.

La focalisation laser peut être utilisée afin d'augmenter le taux de carbone lorsque la puissance laser disponible au deuxième étage est faible, tout en maintenant un débit d'éthylène relativement faible.

#### II-4. Conclusion sur l'étude paramétrique

Cinq paramètres principaux ayant une influence sur les propriétés des objets synthétisés ont été dégagés de cette étude. Leurs principaux effets sur les caractéristiques physico-chimiques des matériaux sont résumés dans le Tableau IV.2. Quand cela n'est pas mentionné, les autres paramètres sont maintenus constants.

Paramètres	Grandeurs physiques affectées	Effets
Débit de silane (Sans dilution He)	T de la 1 <sup>ère</sup> zone de réaction P partielle de Si <sub>(g)</sub>	↗ Coalescence ↗ Dispersion en taille ↗ Rendement
Dilution du silane (A débit constant)	P partielle de Si <sub>(g)</sub> T de la 1 <sup>ère</sup> zone de réaction	↘ Coalescence ↘ Dispersion ↘ Diamètre moyen
Puissance laser dans la 1 <sup>ère</sup> zone de réaction	T de la 1 <sup>ère</sup> zone de réaction	↗ Cristallinité du silicium
Débit d'éthylène	T de la 2 <sup>nd</sup> zone de réaction	↗ Taux de carbone
Densité d'énergie dans la 2 <sup>nd</sup> zone de réaction	T de la 2 <sup>nd</sup> zone de réaction	↗ Taux de carbone

Tableau IV.2. Résumé des effets des paramètres expérimentaux étudiés (↗ pour augmentation, ↘ pour diminution)

Sur la base de cette étude, la suite de ce chapitre est vouée à la synthèse des matériaux ciblés dans le Tableau IV.1. Pour plus de clarté, les parties suivantes sont organisées en fonction de l'état cristallin du cœur. Les parties II et III concernent ainsi la synthèse des matériaux dont le cœur est respectivement cristallin et amorphe.

### III. Synthèse de silicium nanométrique cristallin et composites cœur-coquille associés

Dans cette partie, la synthèse de nanoparticules de silicium cristallin nues ou enrobées de carbone ainsi que les caractérisations physico-chimiques effectuées sur ces matériaux sont discutées. Nous nous intéresserons dans un premier temps à des nanoparticules dont le cœur de silicium est inférieur à 50 nm. Puis, nous chercherons à obtenir des nanoparticules cœur-coquille dont le diamètre des cœurs est supérieur à 50 nm. Confronté au problème de la formation des nanoparticules de carbone, une solution est étudiée, basée sur la modification du type d'insertion du précurseur éthylène au second étage. Enfin, dans l'optique de structurer la coquille carbonée afin d'en augmenter la conductivité électronique, une solution technique consistant en l'apport in-situ de ferrocène a été étudiée.

Une notation a été choisie pour l'ensemble des matériaux : x-Si<sub>y</sub>@C avec x un indicatif concernant l'état de cristallinité du cœur (« a » pour amorphe, « c » pour cristallin), y le diamètre du cœur de silicium en nm, @C signifiant qu'il s'agit d'un composite cœur coquille. D'autres indications sont parfois ajoutées afin de préciser des conditions particulières de synthèse (et sont précisées dans les

paragraphe concernés), par exemple c-Si@C-R signifie que le composite a subi un traitement thermique.

### III-1. Silicium cristallin $\phi < 50$ nm et composite associé

L'étude paramétrique a montré que l'obtention de nanoparticules de diamètre inférieur à 50 nm est rendue possible par la dilution du précurseur silane dans une large proportion d'hélium, mais que cette condition expérimentale tend également à réduire la taille des cristallites. En revanche, l'augmentation de la puissance laser, et donc de la température, dans la première zone de réaction tend à cristalliser d'avantage le silicium. Ainsi, il est proposé une expérience où la haute dilution du silane est associée à une puissance laser élevée et focalisée dans la première zone de réaction de façon à composer avec les effets de ces deux paramètres : la synthèse d'un cœur de silicium de faible diamètre à cristallinité élevée est visée.

#### III-1-1. Synthèse

Les paramètres de synthèse sont résumés dans la Figure IV.10a et 9b. Notons que la seconde zone de réaction n'est utilisée que dans le cas de la synthèse du composite associé, sur la Figure IV.10b. La puissance incidente est de 900 W, 160 W et 220 W sont respectivement absorbés, soit 160 W dans la première zone de réaction et 60 W dans la zone de réaction de l'éthylène lors de la seconde expérience.

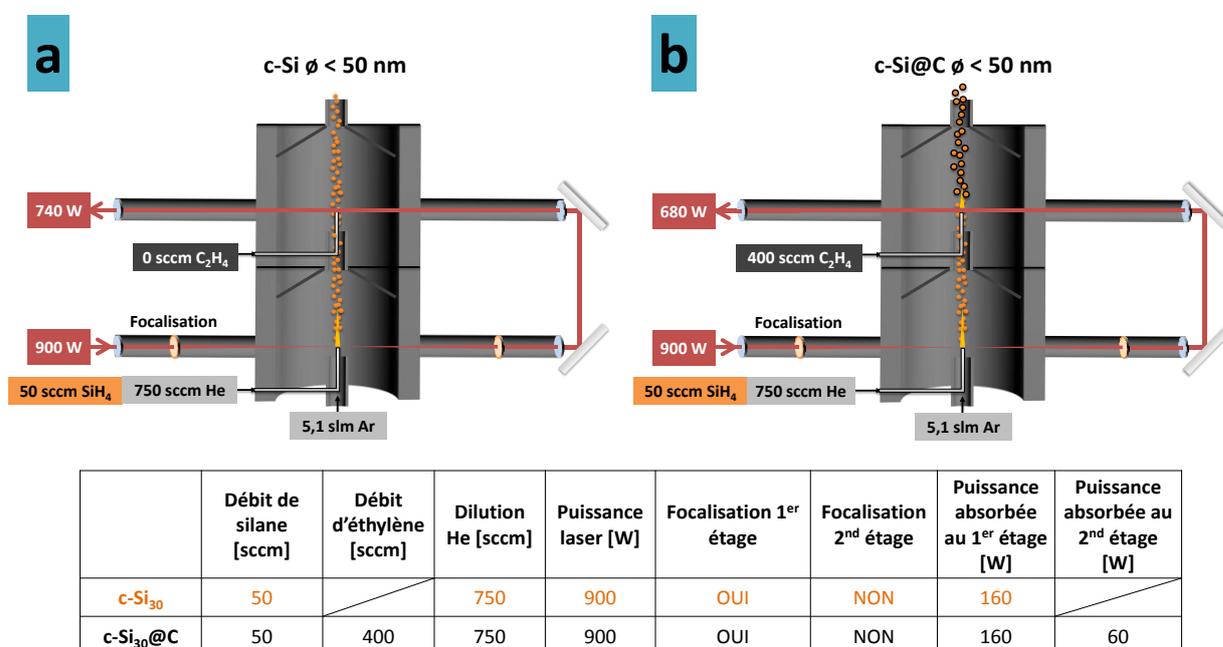


Figure IV.10. Schéma représentant les conditions de synthèse de silicium cristallin de diamètre inférieur à 50 nm (a) et de son composite associé (b)

La poudre de silicium récoltée est de couleur orange, typique des poudres nanométriques de silicium tandis que la poudre du composite est noire, traduisant la présence de carbone en grande quantité. Une analyse de la surface spécifique de cette poudre donne  $65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et permet de calculer un diamètre apparent de 40 nm, en faisant l'hypothèse que les particules de silicium sont individualisées et cristallines.

La poudre composite est de couleur noir, traduisant la présence de carbone. Le taux de carbone présent dans cet échantillon, calculé par intégration du signal dTG, est élevé : 62 %m. La surface BET de cette deuxième poudre est de  $156 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , il sera montré plus loin que l'augmentation importante de la surface spécifique est lié à la présence de particule de carbone pur. Les deux poudres sont respectivement produites à hauteur de 2 et  $4 \text{ g} \cdot \text{h}^{-1}$ .

### III-1-2. Microscopie

Ces observations se vérifient à l'aide des clichés MEB et MET présents sur la Figure IV.11 où l'on trouve à gauche les clichés pour les nanoparticules nues, et à droite ceux des nanoparticules enrobées. Les échantillons sont notés  $\text{c-Si}_{30}$  et  $\text{c-Si}_{30}@\text{C}$  respectivement, car comme on va le voir plus loin, le cœur de silicium est cristallin et son diamètre moyen vaut 30 nm.

En comparant les clichés MEB des Figure IV.11a et Figure IV.11b, il est possible d'observer un fort changement de morphologie entre les deux échantillons : les chainettes de nanoparticules de silicium agglomérées de la Figure IV.11a ne sont quasiment plus perceptibles sur la Figure IV.11b. Ceci correspond bien à ce que l'on attend d'un recouvrement par du carbone à concentration élevée. De plus, il est probable qu'une large partie de l'éthylène ait réagi de façon homogène en formant des suies. Ceci se vérifie en comparant les clichés MET des Figure IV.11c et Figure IV.11d. La Figure IV.11c présente des cœurs de silicium de diamètre moyen 30 nm disposés sous forme de chainettes. Cette valeur est cohérente avec le diamètre calculé par l'analyse BET puisque les particules en chainette offrent une surface spécifique naturellement plus faible. La dilution en hélium permet bien l'obtention de cœur de silicium de diamètre inférieur à 50 nm. En revanche, la Figure IV.11d dévoile deux populations de particules : des chainettes composées de nanoparticules de 30 nm de diamètre environ ainsi qu'une population de particules d'environ 50 à 60 nm de diamètre, dont le contraste moins élevé laisse à penser qu'il s'agit de nanoparticules de carbone.

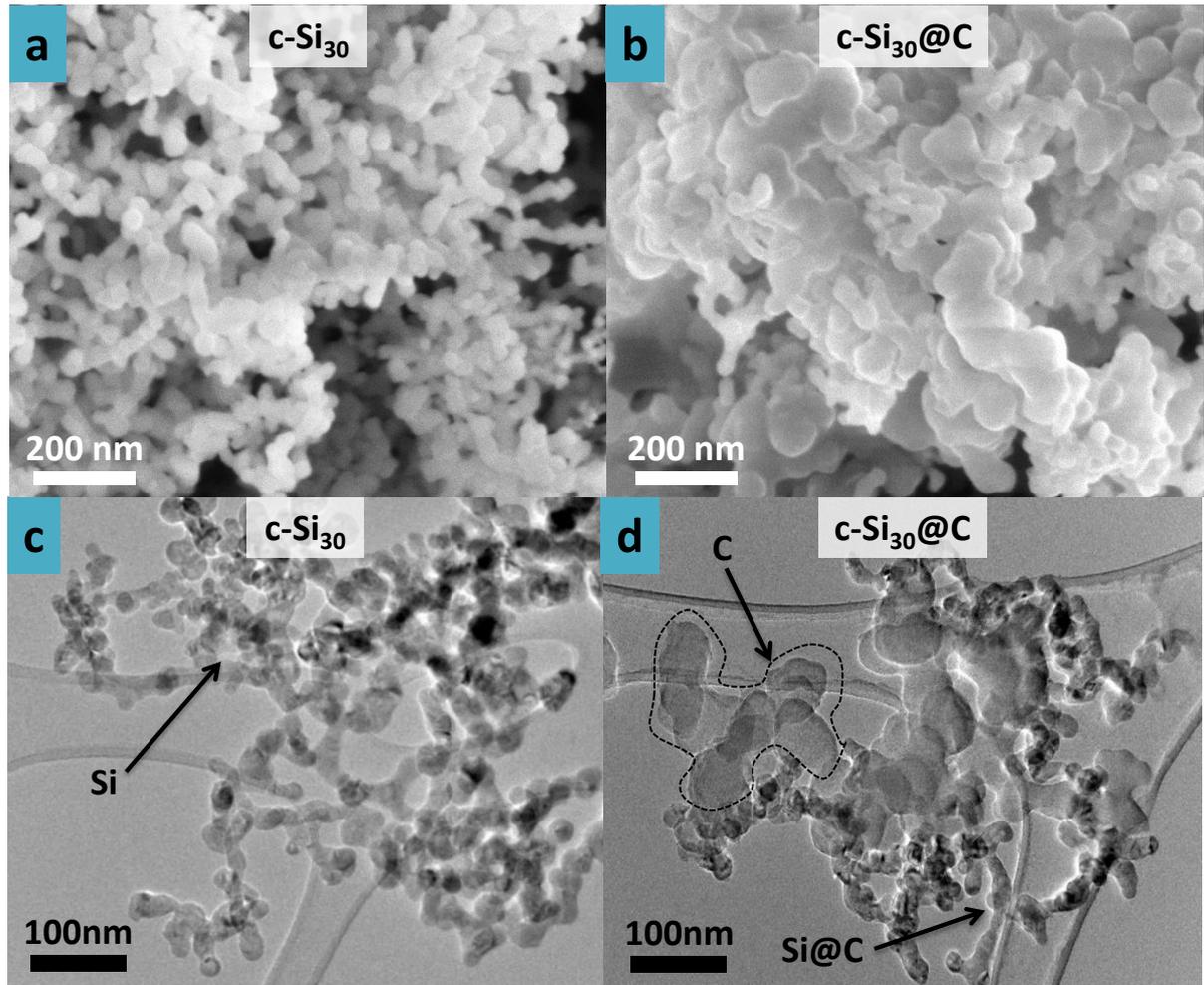


Figure IV.11. Clichés MEB (a,b) et MET (c,d) des matériaux c-Si<sub>30</sub> et c-Si<sub>30</sub>@C

Des clichés METHR de ces mêmes échantillons sont présentés en Figure IV.12a et Figure IV.12b. La Figure IV.12c et la Figure IV.12d présentent des nanoparticules de carbone de l'échantillon c-Si<sub>30</sub>@C. Le grossissement plus important apporté par la haute résolution permet de distinguer clairement la structure cristalline des particules de silicium. La surface de l'échantillon c-Si<sub>30</sub> semble recouverte d'une couche de 2 nm dont la texture désordonnée pourrait être attribuée à la présence d'un oxyde natif. La Figure IV.12b montre une particule de silicium recouverte d'un enrobage plus compact de 2 à 2,5 nm d'épaisseur que l'on attribue à la présence d'une coquille de carbone.

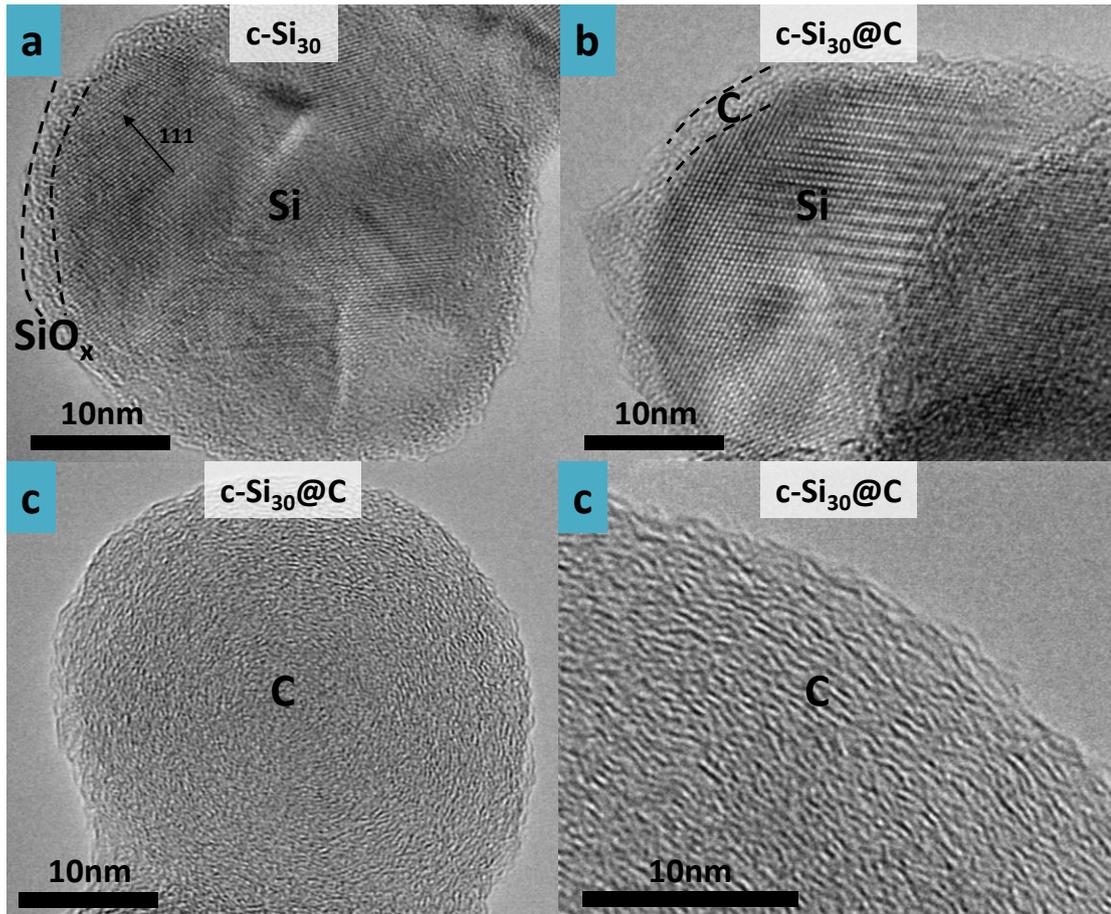
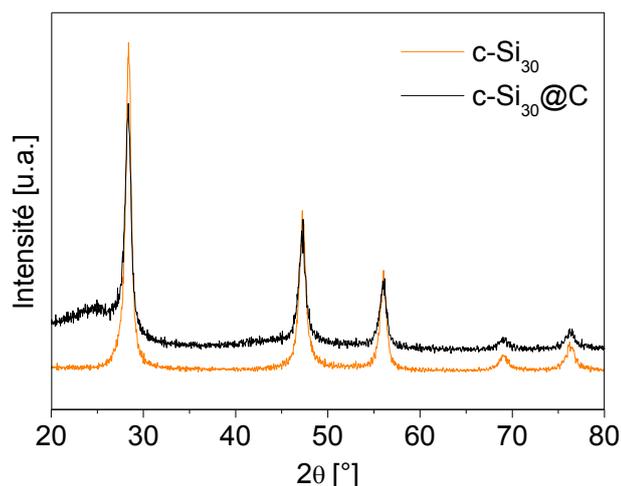


Figure IV.12. Cliché METHR de  $c\text{-Si}_{30}$  (a),  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$  (b) et nanoparticule de carbone de l'échantillon  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$  (c,d)

Si l'on fait l'hypothèse que l'ensemble des particules de silicium sont recouvertes d'un enrobage de 2,5 nm de carbone peu dense, i.e. une densité de 1,8, un calcul de la surface spécifique théorique de ces particules donne  $81 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Cette valeur est très éloignée de celle de  $156 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  mesurée expérimentalement et la différence, i.e.  $156 - 81 = 75 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  est attribué à la contribution des nanoparticules de carbone. Un diamètre BET des nanoparticules de carbone de 44 nm est calculé à partir de ces  $75 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  soit une valeur proche de celle mesuré par microscopie, en tenant compte de leur agglomération.

L'analyse par rayons X exposée en Figure IV.13 montre l'absence de phase de carbure de silicium. Notons également la présence de deux contributions très larges et peu intenses centrées sur  $25^\circ$  et  $50^\circ$  typiques de la présence de carbone peu cristallisé. La formule de Scherrer appliquée aux pics produits par le silicium cristallin donne des cristallites de taille moyenne égale à 10 et 11 nm pour  $c\text{-Si}_{30}$  et  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$  respectivement.

Figure IV.13. Diffractogrammes des rayons X de c-Si<sub>30</sub> et de c-Si<sub>30</sub>@C

Avec l'incertitude de cette méthode, on peut considérer que la taille des cristallites n'a pas été modifiée par le passage dans la seconde zone de réaction, comme vérifié pendant l'étude paramétrique. Nous verrons plus bas en analyse Raman que les nanoparticules présentent une composante amorphe très faible, indiquant leur état polycristallin.

L'analyse de la conductivité électronique de ces deux matériaux révèle que l'ajout des espèces carbonées augmente la résistivité des poudres, avec des valeurs de  $1,1 \text{ S.m}^{-1}$  pour c-Si<sub>30</sub> et  $0,7 \text{ S.m}^{-1}$  pour c-Si<sub>30</sub>@C. Les valeurs de conductivité des poudres de silicium nanométrique dépendent fortement de leur état d'agglomération et d'oxydation et sont donc difficilement comparables avec la littérature. En revanche, le composite cœur-coquille montre une conductivité comparable aux composés carbonés non graphitiques et non traités thermiquement présentés dans les travaux de Kazuyuki *et al.*<sup>170</sup>

La population de nanoparticules de plus grand diamètre de l'échantillon c-Si<sub>30</sub>@C semble bien être composée de particules de suies : la Figure IV.12c met en avant l'une de ces nanoparticules qui apparaît composée d'empilements de courts feuilletts polyaromatiques, appelés « unités structurales de base » (USB), arrangées de façon plus ou moins concentrique. La présence de ces USB de faible dimension et peu empilés traduit, selon Rouzaud et Oberlin, une organisation peu cristalline des composés carbonés formés généralement à des températures inférieures à  $1000 \text{ °C}$ .<sup>179</sup> La structure de ces suies semble proche de celle de la coquille visible sur l'échantillon c-Si<sub>30</sub>@C.

En l'absence de contraste chimique fort entre le silicium et le carbone, la coquille carbonée de l'échantillon c-Si<sub>30</sub>@C reste difficile à identifier. Ainsi, une analyse STEM couplée à une cartographie EELS a été effectuée sur une nanoparticule de cet échantillon. Les résultats sont disposés sur la

Figure IV.14a tandis que le spectre EELS résultant de l'analyse ainsi que des spectres de référence pour l'analyse du carbone sont en Figure IV.14b et c.

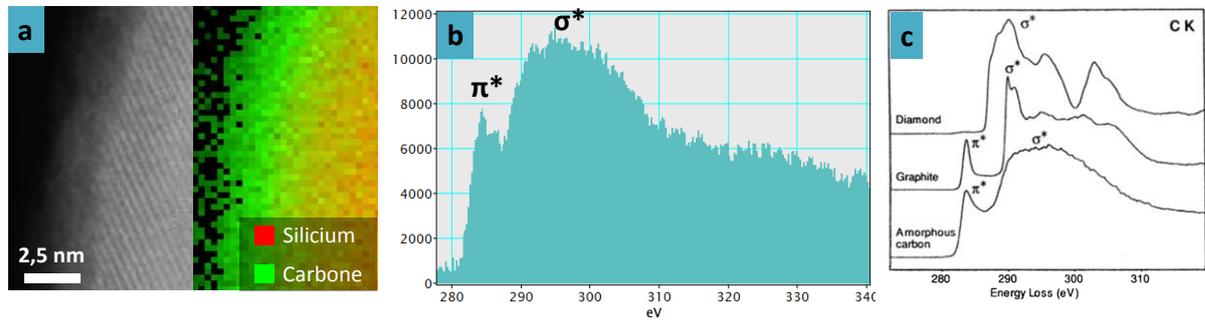


Figure IV.14. STEM-EELS sur la surface d'une nanoparticule de l'échantillon c-Si<sub>30</sub>@C (a), spectre EELS résultant et spectres de références d'après Garvie, Craven et Brydson.

A partir de la cartographie, il ne fait aucun doute que le dépôt en surface de la particule est composé de carbone. Le spectre EELS résultant de cette cartographie offre une autre information : la forme des signaux associés aux transitions  $\pi^*$  et  $\sigma^*$  semble également converger vers une structure amorphe du carbone de surface d'après les spectres de référence de ces transitions obtenues sur différents types de carbone par Garvie, Craven et Brydson.<sup>180</sup> Les analyses suivantes, FT-IR et Raman, ont pour objectif d'obtenir plus d'informations d'ordre chimique sur le carbone présent dans ce composite.

### III-1-3. Analyse de la structure du carbone

#### a. Spectroscopie FT-IR

La spectroscopie infra-rouge peut apporter des informations sur la structuration du carbone d'un échantillon par le biais de 4 bandes entre 650  $\text{cm}^{-1}$  et 950  $\text{cm}^{-1}$ . Ces bandes sont visibles sur la Figure IV.15a et un agrandissement de cette zone permet de mieux les distinguer sur la Figure IV.15b. Les autres bandes visibles Figure IV.13a correspondent à l'eau adsorbée et à la couche d'oxyde de surface et ne seront pas discutées ici. La littérature permet d'associer chacun de ses 4 pics à des modes hors du plan des liaisons C-H présentent dans un cycle aromatique, selon le nombre de liaisons C-H voisines dans le cycle : un seul hydrogène pour la bande à 837  $\text{cm}^{-1}$ , 2 pour la bande à 817  $\text{cm}^{-1}$ , 3 pour l'épaule à 752  $\text{cm}^{-1}$  et 4 et 5 hydrogènes pour la bande à 880  $\text{cm}^{-1}$ .

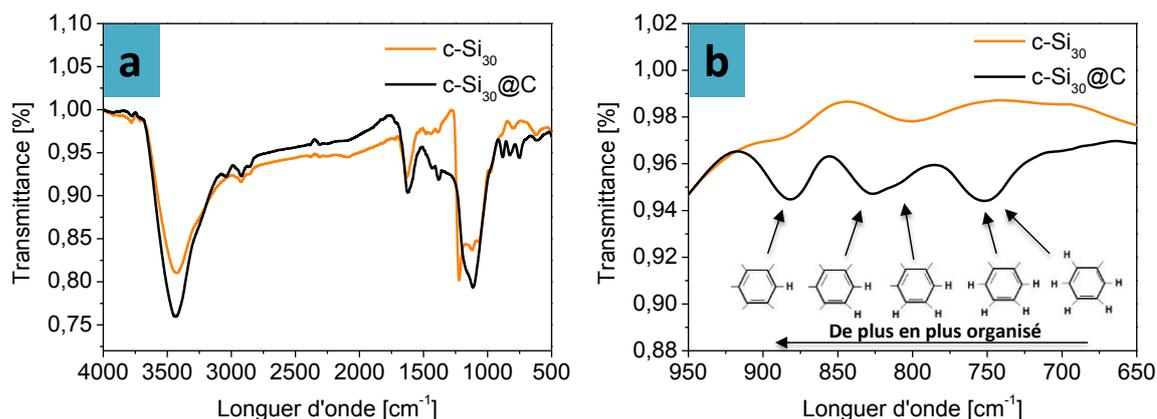


Figure IV.15. Spectre FT-IR des échantillons c-Si<sub>30</sub> et c-Si<sub>30</sub>@C complet (a). Agrandissement de la zone 650 cm<sup>-1</sup> à 950 cm<sup>-1</sup> avec interprétations des bandes (b)

La présence combinée de cycles peu et très riches en liaisons C-H est typique de structures polyaromatiques de petite taille avec des terminaisons fortement hydrogénées. Les liaisons C-H peuvent être présentes à l'intérieur des nanoparticules de carbone, mais il peut s'agir aussi de molécules polyaromatiques formées lors de la réaction au second étage et adsorbées sur les poudres produites. Dans les deux cas, ceci indique une tendance à obtenir du carbone de nature principalement sp<sup>2</sup> mais désordonnée. Dans le but de confirmer cette tendance, une analyse par spectroscopie Raman a été réalisée.

#### b. Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman est considérée comme la technique de référence pour la caractérisation du carbone compte tenu de sa sensibilité aux liaisons C-C. Les spectres de la Figure IV.16 ont été effectués entre 375 et 1800 cm<sup>-1</sup> et contiennent à la fois les signaux liés à la présence de silicium et du carbone.

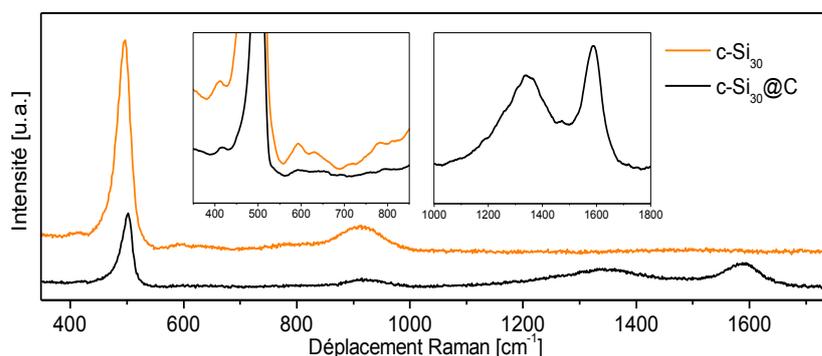


Figure IV.16. Spectres Raman des échantillons c-Si<sub>30</sub> et c-Si<sub>30</sub>@C

Les signaux présents dans le premier insert sont typiques de silicium polycristallin nanométrique, confirmant l'information visuelle des images de microscopie METHR et l'analyse DRX. La littérature permet d'attribuer les bandes à 510 et 960 cm<sup>-1</sup> respectivement au phonon optique transverse de

premier et de second ordre (TO et 2TO) dans le silicium cristallin.<sup>181,182</sup> L'épaulement à  $475\text{ cm}^{-1}$ , très peu visible sur ces spectres, est lié au phonon optique transverse de premier ordre dans le silicium amorphe. Les faibles contributions autour de  $420$  et  $600\text{ cm}^{-1}$  ont pour origines respectives un phonon optique longitudinal de premier ordre (LO) et la combinaison d'un phonon acoustique longitudinal de second ordre avec les phonons acoustique et optique transverse de premier ordre (2LA, TO+TA). L'ensemble de ces signaux sont visibles sur les deux spectres, leurs intensités sont simplement diminuées sur le spectre du composite car une partie du silicium est masquée par la grande quantité de carbone dans l'échantillon.

La Figure III.10 présente le résultat des déconvolutions des bandes D et G entre  $1000$  et  $1700\text{ cm}^{-1}$  sur le spectre Raman de l'échantillon c-Si<sub>30</sub>@C.

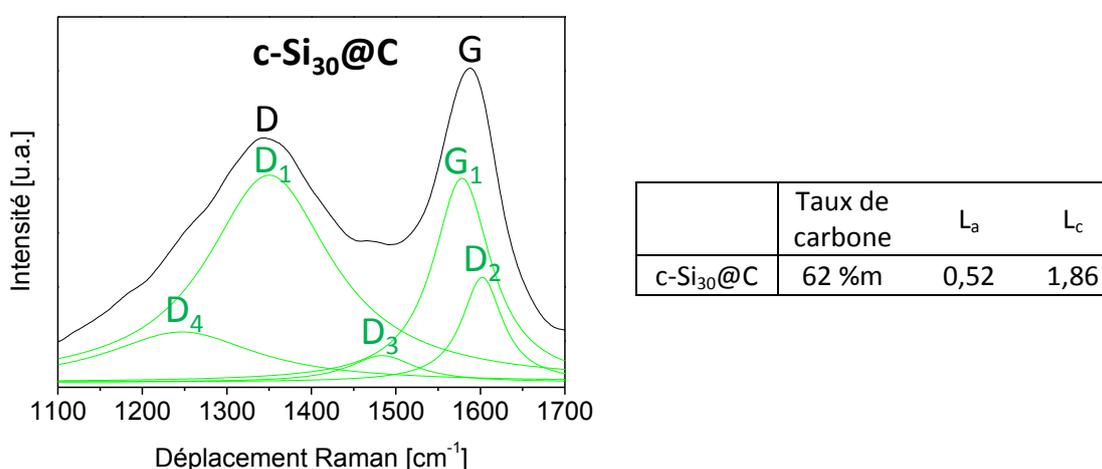


Figure IV.17. Déconvolution des bandes D et G en 5 contributions lorentziennes  $G_1$ ,  $D_1$ ,  $D_2$ ,  $D_3$  et  $D_4$ .

La déconvolution permet de calculer les indices  $L_a$  et  $L_c$  respectivement relatif à l'épaisseur des unités structurales de base et à la dimension latérale de leurs feuillets aromatiques. Ces valeurs seront comparées avec les données obtenues sur les autres matériaux présentés plus loin. En revanche, la présence combinée des bandes  $D_4$ ,  $D_1$  et  $G_1$  permettent d'affirmer que l'échantillon c-Si<sub>30</sub>@C est composé de carbone  $sp^2$  et de cycles aromatiques sous la forme de feuillets courts en majorité non empilés.

Rouzaud et Oberlin ont montré que selon la température de la zone de réaction ou d'un traitement thermique extérieur, le carbone se présente sous différentes conformations. D'après ces travaux, il semble que le carbone soit présent sous une forme comprise entre les stades 1 et 2 dans le composite c-Si<sub>30</sub>@C. Il sera montré plus loin dans ce chapitre qu'il est possible d'obtenir par traitement thermique sous atmosphère inerte à  $1000\text{ °C}$  et  $1500\text{ °C}$  des carbones de stade 2 et 3, avec pour le stade 3 des problèmes inhérents à la formation de carbure de silicium. De plus, la

spectroscopie Raman ayant permis d'obtenir des informations plus précises que la spectroscopie IR via la déconvolution, elle sera préférée au long de ce chapitre lors de l'étude de la structure du carbone.

#### III-1-4. Etude de la qualité de recouvrement par spectroscopie des électrons Auger

Nous avons montré que le matériau c-Si<sub>30</sub>@C est recouvert d'une épaisseur moyenne de 2,5 nm de carbone sp<sup>2</sup> peu structuré. Cependant, afin d'obtenir des propriétés électrochimiques améliorées, cette coquille de carbone doit être de préférence disposée de façon homogène sur l'ensemble du matériau. Les analyses microscopiques, au niveau de quelques particules, ne permettant pas d'obtenir une statistique convenable sur la présence de cette coquille à l'échelle de l'ensemble du matériau, une analyse par spectroscopie des électrons Auger a été réalisée sur une zone de 10 x 10 μm. Les signaux ont été enregistrés entre 30 et 2000 eV puis dérivés et normalisés à l'aide des transitions Si<sub>KLL</sub> (Figure IV.18b). En effet, comme mentionné dans le chapitre 2, l'intensité de la transition Si<sub>KLL</sub> n'est pas influencée par la présence de la coquille dans la gamme d'épaisseur considérée ici : la distance maximale d'échappement de ces électrons de haute énergie est un ordre de grandeur plus grand que l'épaisseur de carbone qu'ils traversent. Le rapport d'intensité des dérivés des transitions Si<sub>L<sub>VV</sub></sub> des spectres de c-Si<sub>30</sub> et c-Si<sub>30</sub>@C est calculé d'après les signaux de la Figure IV.18a et l'Equation I.3.

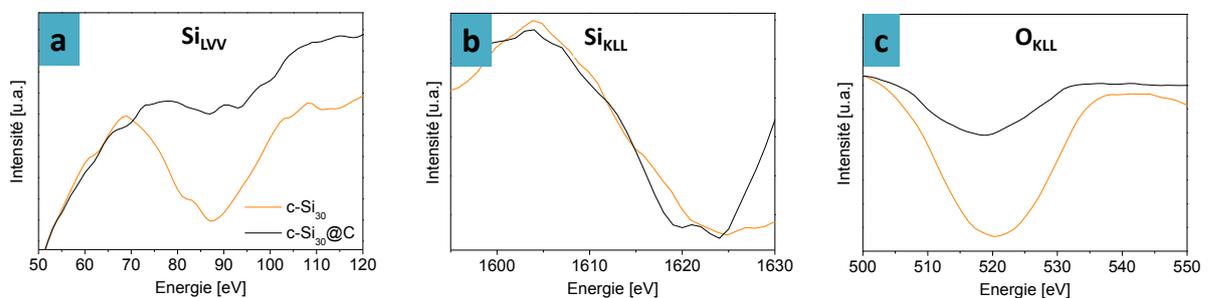


Figure IV.18. Transitions Si<sub>L<sub>VV</sub></sub> (a), Si<sub>KLL</sub> (b) et O<sub>KLL</sub> (c) sur les échantillons c-Si<sub>30</sub> (trait orange) et c-Si<sub>30</sub>@C (trait noir)

Avec un rapport  $\frac{I}{I_0} = 0,33$ , une épaisseur moyenne de 2,5 nm de carbone est calculée pour l'échantillon c-Si<sub>30</sub>@C. Cette valeur correspond aux observations locales obtenues grâce à la microscopie, et il est possible d'affirmer que le matériau composite est recouvert de façon relativement homogène d'une coquille de carbone d'environ 2,5 nm d'épaisseur. Notons que le signal O<sub>KLL</sub> est largement diminué mais qu'il n'est pas possible d'effectuer un calcul quantitatif sur une variation d'épaisseur d'oxyde de surface, de l'oxygène pouvant être présent à la surface du silicium comme dans les espèces carbonées.

En conclusion de ce paragraphe, nous avons synthétisé un matériau silicium cristallin de 30 nm de diamètre moyen recouvert ou non d'une coquille de carbone sp<sup>2</sup> désordonné et hydrogéné de 2,5 nm d'épaisseur moyenne. La couverture carbonée présente une homogénéité sur l'ensemble du matériau et valide le procédé de synthèse double étage. Les propriétés électrochimiques de ces deux matériaux seront étudiées dans le chapitre 5, l'impact de la coquille de carbone pouvant être facilement mise en avant en comparant les performances du composite avec son *alter ego* non carboné.

### III-2. Composite à base de silicium cristallin $\phi > 50$ nm

Dans le but d'évaluer dans le chapitre suivant l'influence de la taille du cœur de silicium sur les propriétés électrochimiques de nanoparticules Si@C, à épaisseur de coquille égale, un composite à base de silicium cristallin dont le diamètre du cœur est supérieur à 50 nm a été synthétisé. Notons que l'équivalent « silicium pur » ne nous intéresse pas dans ce travail ; beaucoup de résultats dans la littérature font déjà l'objet de l'utilisation de silicium de plus de 50 nm de diamètre en tant que matériau d'anode et leurs propriétés électrochimiques sont généralement médiocres, pour les raisons explicitées dans l'étude bibliographique.<sup>183</sup>

#### III-2-1. Synthèse

Les paramètres expérimentaux employés pour la synthèse de ce composite sont résumés sur la Figure IV.19.

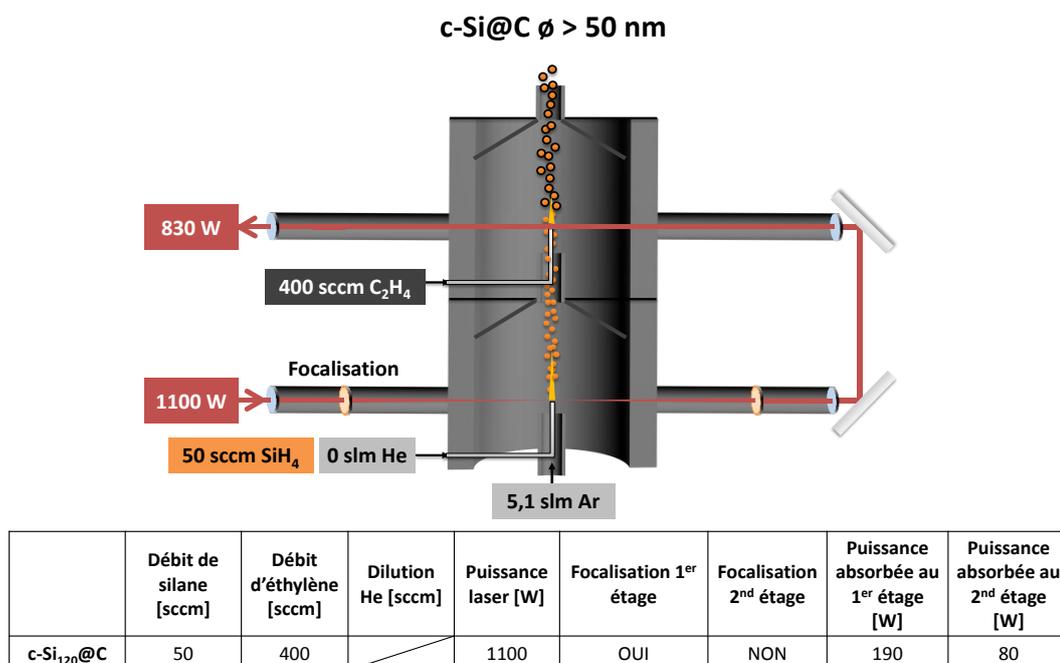


Figure IV.19. Schéma représentant les conditions de synthèse du composite cristallin de diamètre supérieur à 50 nm

Dans le but de synthétiser une population de nanoparticules de silicium cristallin au diamètre important, la dilution en hélium a été supprimée. La puissance laser a été légèrement augmentée, passant de 900 W à 1100 W afin de s'assurer de la cristallisation des cœurs de ces plus grosses particules. Dans le même esprit, la focalisation du laser au premier étage a été à nouveau utilisée. Le débit d'éthylène a été maintenu constant à 400 sccm afin d'obtenir un taux de carbone si possible similaire au composite c-Si<sub>30</sub>@C.

Notons que 270 W sont absorbés en tout dans les deux zones de réaction et répartis de la façon suivante : 190 W dans la zone de réaction du premier étage et 80 W dans celle du second. Ces valeurs sont supérieures à celle du précédent composite car la puissance laser est plus élevée. La poudre obtenue est de la même couleur que l'échantillon c-Si<sub>30</sub>@C, i.e. noire, indiquant un taux de carbone important. Cette poudre est synthétisée à hauteur de 5 g.h<sup>-1</sup>. L'analyse ATG donne en effet un taux de carbone de 65 %, très légèrement supérieur au taux de carbone de l'échantillon précédent. La surface spécifique développée par ce matériau est de 71 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, soit une valeur plus de deux fois plus faible que celle de c-Si<sub>30</sub>@ que l'on attribue au diamètre plus important des cœurs de silicium.

### III-2-2. Microscopie

La Figure IV.20 présente des clichés MET des nanoparticules obtenues. Il semble d'après la Figure IV.20a que les nanoparticules possèdent un diamètre d'environ 120 nm et une coquille de carbone de 2 à 3 nm d'épaisseur. Des particules de suies semblent également être présentes. En revanche, les nanoparticules enrobées apparaissent plus individualisées et bien plus sphériques que dans le cas des échantillons de faible diamètre précédents. L'agglomération se limite à 2 ou 3 particules se touchant par leur surface et non fondues les unes sur les autres. L'agrandissement de la Figure IV.20b montre en effet que le contact s'effectue par la coquille de carbone et non pas par le silicium. Il semble donc que le mécanisme de croissance soit dominé par la coalescence des germes, formant des particules sphériques de diamètre plus élevé. La densité de ces grosses nanoparticules est automatiquement plus faible en sortie de la zone de coalescence, limitant ensuite l'agglomération par collision. La Figure IV.20c montre l'une de ses particules totalement individualisée. Un agrandissement sur la surface de cette particule confirme une épaisseur d'environ 2,5 nm de carbone, soit une valeur similaire à celle de l'échantillon c-Si<sub>30</sub>@C. La taille moyenne des cristallites obtenue par DRX est de 32 nm : mis en parallèle avec l'absence de pic amorphe sur le spectre Raman du silicium (Figure IV.21), ces résultats confirment la polycristallinité du cœur.

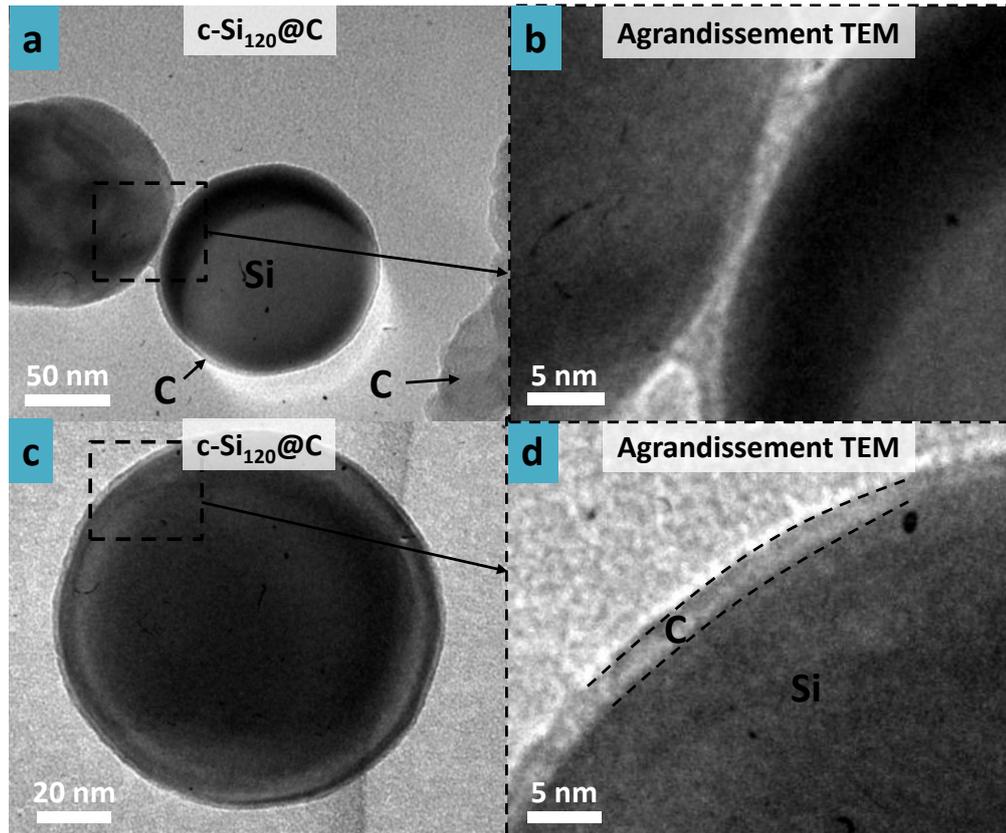


Figure IV.20. Cliché MET de  $c\text{-Si}_{120}\text{@C}$  (a,c) et agrandissement respectif (b,d).

### III-2-3. Analyse de la structure du carbone présent dans $c\text{-Si}_{120}\text{@C}$

#### a. Analyse Raman

La même analyse Raman que celle conduite sur les échantillons précédents a été réalisée sur le matériau  $c\text{-Si}_{120}\text{@C}$ . La déconvolution des bandes D et G sur la Figure IV.21 met en avant une plus faible organisation du carbone par rapport au précédent composite.

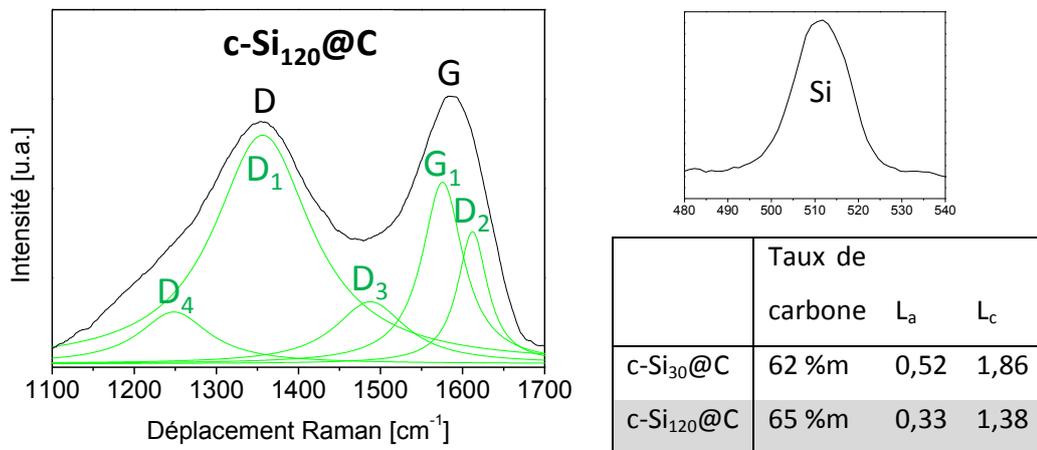


Figure IV.21. Déconvolution des bandes D et G de l'échantillon  $c\text{-Si}_{120}\text{@C}$  et calcul des dimensions  $L_a$  et  $L_c$

Les rapports  $L_a$  et  $L_c$  calculés à partir des équations III.4a et III.4b sont résumés dans le tableau de la Figure IV.21. A taux de carbone quasiment constant entre les deux échantillons, la dimension latérale et l'épaisseur des USB est environ 50 % plus faible dans le composite c-Si<sub>120</sub>@C par rapport au composite c-Si<sub>30</sub>@C.

Ce phénomène pourrait être expliqué de la manière suivante. Nous avons vu que la surface spécifique des nanoparticules de silicium de l'échantillon c-Si<sub>30</sub>@C est plus élevée que celle de l'échantillon c-Si<sub>120</sub>@C puisque le diamètre du cœur de silicium est plus faible. Or, le silicium cristallin catalyse faiblement le dépôt de carbone sous la forme de feuillets aromatiques.<sup>184</sup> Ainsi, il pourrait être envisageable qu'en moyenne le carbone soit plus structuré lorsque la surface spécifique des nanoparticules de silicium est plus grande.

On peut également remarquer que la bande D<sub>3</sub>, traduisant la présence de feuillets libres non empilés, est plus intense sur le spectre du composite c-Si<sub>120</sub>@C, confortant l'hypothèse précédente : globalement, les ilots aromatiques sont moins épais car les feuillets sont moins empilés les uns sur les autres. L'analyse par spectroscopie EELS suivante a permis de soutenir ces hypothèses.

#### b. Analyse AES

Un spectre AES d'une zone de 10 x 10 μm est obtenu sur l'échantillon c-Si<sub>120</sub>@C, dérivé et comparé avec le spectre dérivé de c-Si<sub>30</sub> après normalisation par rapport au signal Si<sub>KLL</sub>. Celui-ci peut servir de référence puisque le signal Si<sub>KLL</sub>, dont la profondeur d'échappement des électrons est de 12,5 nm, est théoriquement de même intensité sur ces deux matériaux.

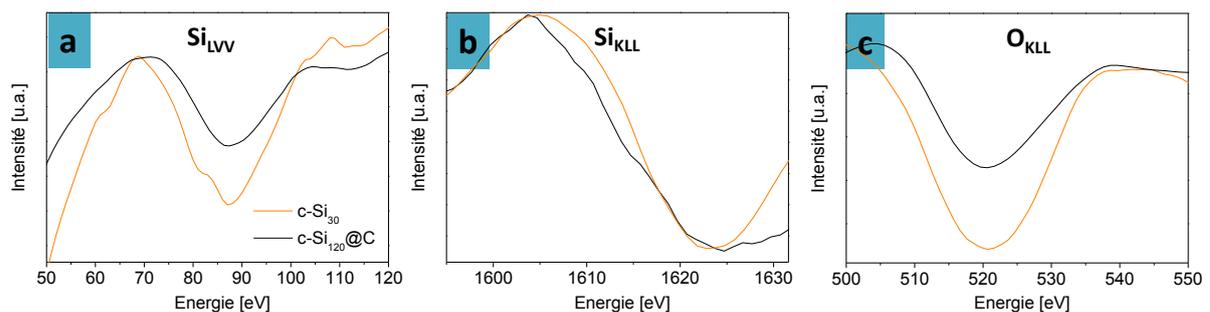


Figure IV.22. Transitions Si<sub>LVV</sub> (a), Si<sub>KLL</sub> (b) et O<sub>KLL</sub> (c) sur les échantillons c-Si<sub>30</sub> (trait orange) et c-Si<sub>120</sub>@C (trait noir)

Si l'on applique l'équation III.4 au spectre de la Figure IV.22a, avec un rapport  $\frac{I}{I_0} = 0,59$  on obtient une épaisseur moyenne de 1,15 nm. Cette valeur est près de deux fois inférieure à l'épaisseur estimée par microscopie. Cela peut signifier qu'il existe des particules non ou moins recouvertes de carbone qui n'ont pas pu être visualisées par l'analyse MET qui est trop locale pour tirer des conclusions sur l'ensemble du matériau. La présence de particules non recouvertes pourrait être

expliquée par le fait que les particules individualisées de diamètres importants agissent plus difficilement en tant que support de nucléation hétérogène que les particules en chainettes de faibles diamètres. Ainsi, une plus grande quantité de particules de suie serait produite au détriment des coquilles de carbone.

Le signal lié à la transition  $O_{KLL}$  apparaît avec une intensité plus importante que pour le précédent composite  $c-Si_{30}@C$ . Or, les travaux de Huisken et Hofmeister montre que la couche d'oxyde formée sur la surface de nanoparticule de silicium est d'autant plus épaisse que la particule possède un diamètre important, la diffusion de l'oxygène dans le réseau cristallin n'étant limitée, à température constante, que par le rayon de courbure.<sup>157,185</sup> Les particules potentiellement non recouvertes subissent alors une oxydation de surface à l'air ambiant jusqu'à la formation d'une couche passivante plus épaisse.

Pour conclure sur cette partie, un matériau composite dont le cœur de silicium fait 120 nm de diamètre et pourvu d'un enrobage non homogène atteignant localement 2,5 nm, a été obtenu. Ces propriétés électrochimiques seront comparées avec celle du composite  $c-Si_{30}@C$  afin d'établir l'influence de la taille du cœur de silicium cristallin, malgré un recouvrement non homogène en carbone.

### III-3. Composite à base de silicium cristallin, insertion radiale de l'éthylène

Les matériaux synthétisés jusqu'à présent possèdent des taux de carbone élevés, dépassant 60% massique. Il peut en être déduit qu'une partie de l'éthylène réagit de façon homogène dans la flamme de synthèse du deuxième étage et forme de nombreuses particules de suies. Il sera montré dans le chapitre 4 que ces nanoparticules de carbone ne sont pas nuisibles aux propriétés électrochimiques. Néanmoins, dans le but de démontrer la faisabilité d'une telle expérience, ce paragraphe étudie la possibilité de synthétiser des composites exempts de nanoparticules de carbone à l'aide d'une nouvelle solution d'insertion du précurseur carboné.

#### III-3-1. Insertion radiale de l'éthylène

L'insertion concentrique de l'éthylène utilisée précédemment est la principale cause des taux de carbone élevés dans les composites. En effet, la concentration élevée en éthylène en sortie de buse favorise la nucléation homogène et la formation de suies. En insérant l'éthylène plus tôt dans le flux de gaz et de poudre, il serait possible de diluer l'éthylène en amont et d'obtenir de surcroît un bien meilleur mélange cœur de silicium/éthylène réduisant les inhomogénéités de recouvrement en carbone rencontrées précédemment.

Cependant, comme évoqué dans le chapitre 2, cette configuration induit un rétrécissement conséquent du diamètre du flux composé des particules de silicium, de l'éthylène et des gaz neutres. Ceci engendre une accélération très importante des flux dans la seconde zone de réaction ne permettant pas l'allumage d'une flamme de synthèse dans les conditions définies précédemment. L'exemple proposé sur la Figure IV.23 permet de mieux cerner la différence entre les deux flammes de synthèse lorsque les conditions expérimentales ne sont pas modifiées pour tenir compte du changement de configuration. La Figure IV.23a montre une flamme en insertion concentrique, dont l'ignition est immédiate même à faible puissance laser. A l'inverse, la Figure IV.23b montre une flamme obtenue en insertion radiale qui est très vacillante, peu intense, induite par la décomposition partielle de l'éthylène, probablement sous la forme de molécules polycycliques aromatiques hydrogénées (PAH) que l'on ne retrouve pas dans le matériau final mais qui pourraient condenser dans le piège à azote. Il en résulte des « composites » avec moins de 1 % massique de carbone, une teneur si faible qu'elle n'est pas compatible avec la présence de coquille sur l'ensemble du matériau.

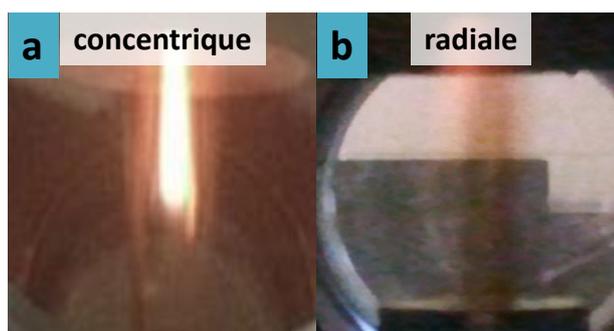


Figure IV.23. Photographie de la flamme de synthèse du second étage dans la configuration « insertion concentrique » (a) et « insertion radiale » (b)

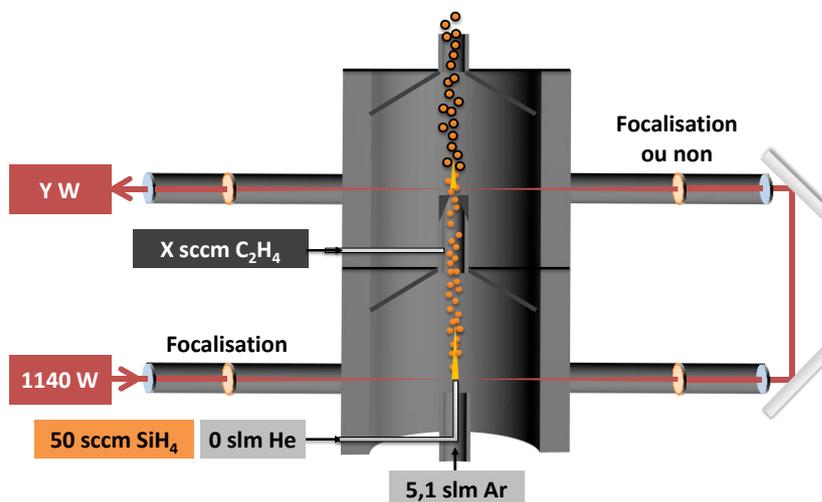
Ainsi, de nombreuses expériences ont été effectuées avant d'obtenir des conditions stables de synthèse et des taux de carbone au moins supérieur à 3 % massique. Pour y arriver, les paramètres suivants ont été étudiés : le débit d'éthylène, la focalisation laser au deuxième étage et l'ajout d'éléments de liaison entre les deux étages afin de dérouter une partie des gaz neutres en dehors du flux laminaire.

#### a. Débit d'éthylène et focalisation laser

Afin d'allumer une flamme dans ces conditions de haute dilution, le faisceau laser a été focalisé au second étage et plusieurs débits d'éthylène ont été testés en gardant les autres paramètres inchangés, comme présenté dans le schéma de la Figure IV.24. Dans le but d'obtenir un taux de carbone faible, des débits de 220, 310 et 530 sccm d'éthylène ont été utilisés. Les matériaux récoltés sont de plus en plus riches en carbone avec respectivement des taux de 0,59, 0,70 et 2,23m % de

carbone massique calculés par analyses ATG. Une expérience sans la focalisation du deuxième étage a également été effectuée pour le débit de 530 sccm d'éthylène, ayant produit un composite avec 2,79 %m de carbone.

**c-Si@C avec insertion radiale**



	Débit de silane [sccm]	Débit d'éthylène [sccm]	Dilution He [sccm]	Puissance laser [W]	Focalisation 1 <sup>er</sup> étage	Focalisation 2 <sup>nd</sup> étage	Puissance absorbée au 1 <sup>er</sup> étage [W]	Puissance absorbée au 2 <sup>nd</sup> étage [W]
<b>220 sccm + foc</b>	50	220	/	1140	OUI	OUI	200	Non calculée
<b>310 sccm + foc</b>	50	310	/	1140	OUI	OUI	200	30
<b>530 sccm + foc</b>	50	530	/	1140	OUI	OUI	200	50
<b>530 sccm sans foc</b>	50	530	/	1140	OUI	NON	200	60
<b>c-Si@C<sub>RAD</sub> (+ tombac)</b>	50	530	/	1140	OUI	NON	200	80

Figure IV.24. Schéma représentant les conditions de synthèse des composites avec insertion radiale d'éthylène

Les flammes des 4 premières expériences ont été photographiées et sont visibles sur la Figure IV.28.

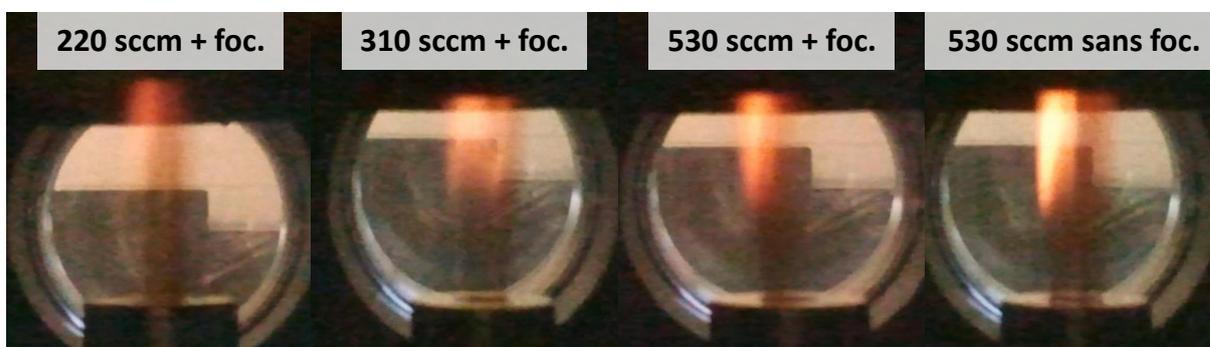


Figure IV.25. Photographies des flammes du second étage en fonction du débit d'éthylène et de la focalisation ou non du laser

En première observation, les flammes de synthèse ne paraissent pas symétriques : le mélange entre le précurseur carboné et le flux rapide des particules de silicium et des gaz neutres n'est probablement pas optimal. Pour le débit le plus faible, un important phénomène de recirculation de l'éthylène dans le premier étage du réacteur apparaît, empêchant le calcul de la puissance absorbée par la flamme du 2<sup>nd</sup> étage. En effet, le faisceau laser au premier étage est visualisable par une trainée de décomposition d'éthylène, absorbant au passage une grande partie de la puissance laser, et déposant du carbone sur les parois du réacteur et sur le cône de liaison entre le premier et le second étage (Figure IV.26).

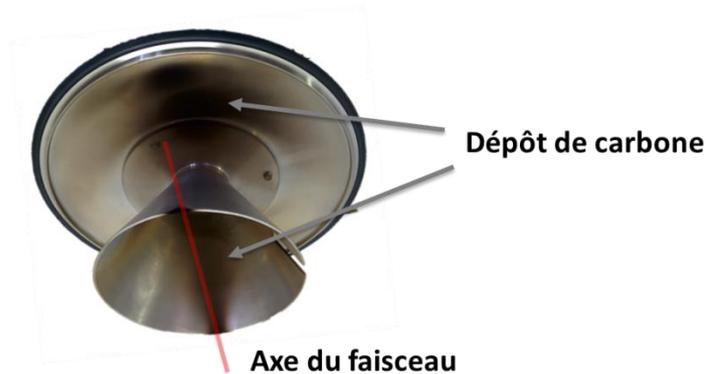


Figure IV.26. Photographie du cône du premier étage et dépôt de carbone provoqué par la recirculation d'éthylène

Une augmentation de l'intensité de la flamme est perçue avec l'augmentation du débit de précurseur carboné. De plus, la défocalisation du laser au second étage a permis d'atteindre un taux de carbone de 2,79 % massique dans le composite. Il semble également que l'intensité de la flamme soit encore augmentée, ce qui est contradictoire au premier abord mais peut être expliqué de la manière suivante. Dans cette configuration, l'éthylène traverse rapidement la zone de réaction dans un état fortement dilué. Ainsi, son temps de résidence dans la zone de réaction devient un facteur prédominant. La défocalisation du laser permet alors d'augmenter la taille de la zone de réaction et ainsi d'améliorer l'efficacité de décomposition du précurseur.

Un second problème posé par l'insertion radiale de l'éthylène est lié à l'absence de stabilité de la flamme du deuxième étage. Ces variations d'intensité brutales proviennent probablement d'un mélange chaotique entre le flux de poudre perpendiculaire à l'insertion d'éthylène. Cela engendre des variations locales de pression de l'ordre d'une dizaine de Torr, se répercutant dans tout le réacteur. La vanne de régulation, en réponse à ses variations, engendre à son tour une compensation de pression modifiant fortement l'intensité de la flamme du premier étage de façon cyclique. Il en résulte une flamme « clignotante » au premier étage (Figure IV.27) et le dépôt de silicium en grande quantité sur les parois du réacteur.

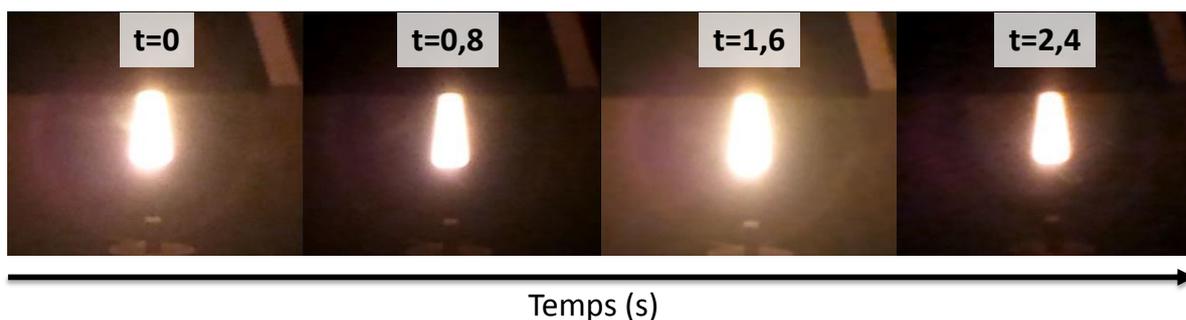


Figure IV.27. Clignotement périodique de la flamme du premier étage suite aux variations de pression engendrées par la flamme du second étage

Une autre solution technique a dû être mise en place afin de pallier ce problème, d'autant plus que les taux de carbone des composites obtenus restent inférieurs au pourcentage idéalement souhaité pour ce type de composite. Pour cela, une partie des gaz neutres circulant au premier étage a été déviée de l'axe du flux laminaire afin de diminuer le débit total sortant de la cheminée du deuxième étage. Cette solution permet d'enrichir le mélange en éthylène en soustrayant une fraction des neutres afin d'allumer une flamme plus stable au deuxième étage.

#### b. *Éléments de liaison entre les deux étages*

L'ajout d'éléments de liaison entre les deux étages consiste en l'adjonction de 2 tombacs comme décrit sur le schéma de la Figure IV.28a. Sans perturbation du flux laminaire, ces raccords permettent de délester la cheminée du second étage d'une partie des gaz neutres provenant des balayages sur les fenêtres laser et sur les fenêtres de visualisation. La flamme obtenue dans les conditions les plus favorables précédemment définies, i.e. 530 sccm  $C_2H_4$  et sans focalisation laser, est alors plus symétrique et beaucoup plus intense, comme en atteste la Figure IV.28b. Sa forme beaucoup moins allongée dans le sens du débit de gaz (elle redescend en dessous de la zone d'interaction avec le faisceau laser) signe un débit nettement plus faible et donc un temps de résidence plus long, favorable à une quantité d'énergie absorbée et une température de flamme supérieures aux expériences précédentes menées dans les mêmes conditions. C'est d'ailleurs dans ces conditions que la puissance laser absorbée au second étage est la plus grande, avec 80W.

De plus en faisant communiquer les deux moitiés du réacteur on permet également aux variations de pressions de s'équilibrer plus rapidement, et les effets de clignotement de la flamme de décomposition du silane sont très largement réduits.

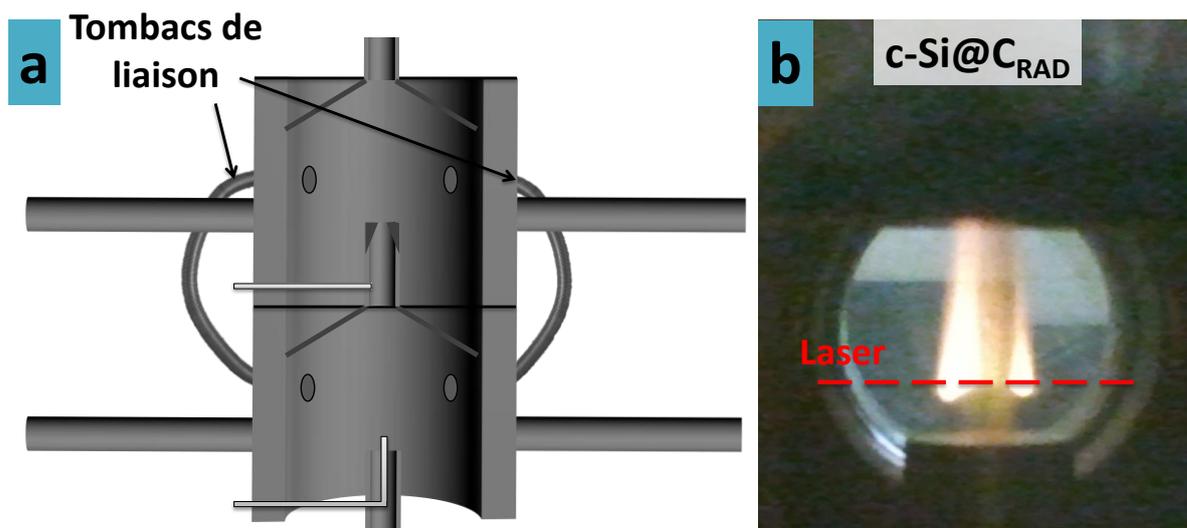


Figure IV.28. Schéma du réacteur double étage avec tombacs de liaison dans la configuration « insertion radiale » de l'éthylène (a) et flamme au deuxième étage résultante de ces modifications

### III-3-2. Caractérisation du composite c-Si@C<sub>RAD</sub>

Dans ces conditions, i.e. 530 sccm de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> inséré en configuration radiale, 50 sccm de SiH<sub>4</sub>, sans focalisation laser au deuxième étage et avec des tombacs de liaisons, un matériau composite appelé c-Si@C<sub>RAD</sub> a été synthétisé (à hauteur de 3g.h<sup>-1</sup>) et contient près de 3,7 % massique de carbone. Ce taux de carbone, bien que très faible, est le plus élevé qu'il ait été possible d'atteindre à l'aide de cette configuration. Le rendement de conversion de l'éthylène est alors de seulement 4 %. En effet, sans la possibilité de focaliser le faisceau et en diluant le précurseur carboné dans une partie importante des gaz provenant du premier étage, la concentration en espèce réactive dans la flamme est très faible. Ainsi, la majorité de l'éthylène effectivement décomposé se retrouverait sous forme de courts polyaromatiques qui sont entraînés au travers de la barrière microporeuse et se condensent dans le piège froid. La Figure IV.29a et la Figure IV.29b sont des clichés MET et METHR de c-Si@C<sub>RAD</sub> et la Figure IV.29c présente son diagramme de DRX.

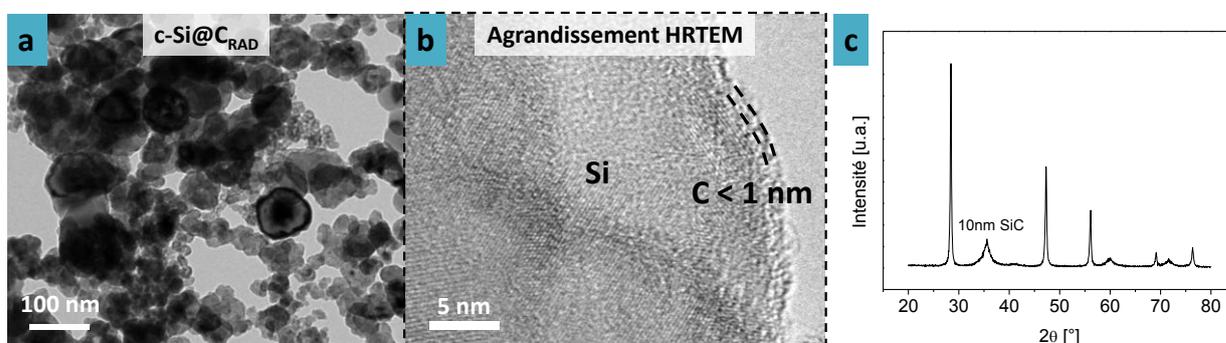


Figure IV.29. Clichés MET (a), METHR (b) et diagramme de diffraction X (c) de c-Si@C<sub>RAD</sub>

Le cliché MET de la Figure IV.29a montre que le matériau possède une distribution très large du diamètre des particules qui correspond à ce que l'on observe sans dilution du silane dans l'hélium au premier étage, dû à la domination des processus de coalescence. Cependant la morphologie est sensiblement différente de celle obtenue avec des conditions quasiment identiques dans le paragraphe précédent consacré au composite  $c\text{-Si}_{120}\text{@C}$  puisqu'ici l'échantillon semble très inhomogène. De plus, ce matériau possède une surface spécifique élevée de  $104 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , qui semble être le reflet de son inhomogénéité avec la présence simultanée de population de très faible diamètre en grand nombre et de diamètre très élevé en nombre plus restreint.

Le recouvrement en carbone ne peut pas être optimisé avec un si faible taux de carbone même si, localement, le cliché METHR présenté en Figure IV.29b montre une coquille autour de certaines particules. Le diagramme de DRX de la Figure IV.29c indique clairement la présence de silicium cristallin (cristallites de 28 nm par l'équation de Scherrer) mais aussi de carbure de silicium, malgré l'absence visuelle d'une trainée d'allumage le long du faisceau au premier étage lors de la synthèse. La recirculation d'éthylène en faible quantité est mise en cause, et la population de très faible taille sur le cliché MET pourrait être attribué à ces cristaux SiC d'environ 10 nm selon l'équation de Scherrer.

Les résultats de déconvolutions des bandes D et G obtenues par spectroscopie Raman sont présentés sur la Figure IV.30 et offrent une information sur la structuration du carbone dans ce composite.

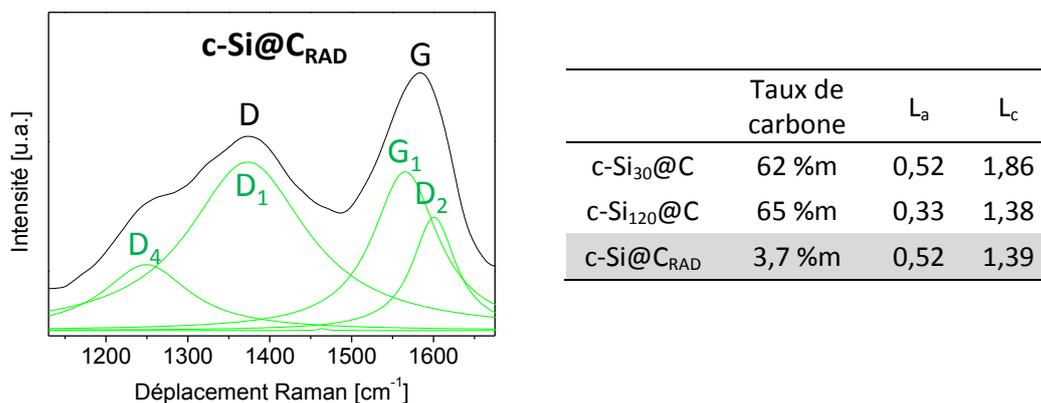


Figure IV.30. Déconvolution des bandes D et G de l'échantillon  $c\text{-Si}\text{@C}_{\text{RAD}}$  et calcul des rapports  $L_a$  et  $L_c$

Tout d'abord, il faut noter la disparition de la bande  $D_3$ , liée à la présence de feuillets libres, au profit de la bande  $D_4$ , liée à la présence de liaisons carbone-carbone non aromatiques. Dans un second temps, le calcul des rapports  $L_a$  et  $L_c$  regroupés dans le tableau de la Figure IV.30 montre que la dimension latérale et l'épaisseur des ilots aromatiques sont équivalente par rapport au composite  $c\text{-Si}_{120}\text{@C}$ .

Ainsi, malgré les dispositions prises afin d'assurer une flamme stable au second étage, la décomposition de l'éthylène est bien moins efficace que dans le cas de l'insertion concentrique d'éthylène. De plus, on ne peut éviter totalement la recirculation de l'éthylène et l'échantillon contient une proportion de carbure de silicium.

#### III-4. Structuration in-situ par ajout de ferrocène

##### III-4-1. Synthèse

Par analogie avec les méthodes CVD de synthèse de matériaux très graphitiques, tel que les nanotubes de carbone, l'ajout d'un précurseur de fer directement dans la zone de décomposition de l'éthylène pourrait être un moyen de dissocier plus facilement l'éthylène et d'augmenter le degré de graphitisation des espèces carbonés.<sup>186,187</sup> En effet, il a été montré que le fer catalyse la décomposition des hydrocarbures à plus basse température. Ce mécanisme, où le carbone diffuse au travers du fer et se condense sous forme graphitique, est à la base de la formation de nanotubes de carbone par CVD.<sup>188</sup>

Afin d'introduire du fer, le ferrocène de formule chimique  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  a été utilisé comme catalyseur. C'est un composé de type metallocène, une structure dans laquelle le centre métallique, i.e. un atome de fer, est pris en sandwich entre deux cycles cyclopentadiényle. Ce catalyseur étant sous forme solide dans les conditions normales, un système d'insertion spécifique a été conçu pour son introduction dans la zone de réaction. Une cellule chauffante, dans laquelle on a préalablement déposé une pastille de ferrocène (Fc) compactée, est disposée sur la voie d'éthylène entre le réacteur et le RDM associé. La température de sublimation du Fc étant plus faible que sa température de fusion, respectivement 100°C et 172°C, le passage de l'éthylène dans la cellule chauffée devrait entraîner des molécules de ferrocène dans la zone de réaction. L'insertion concentrique de l'éthylène a été rétablie pour les expériences suivantes. Le schéma de l'expérience est détaillé en Figure IV.31.

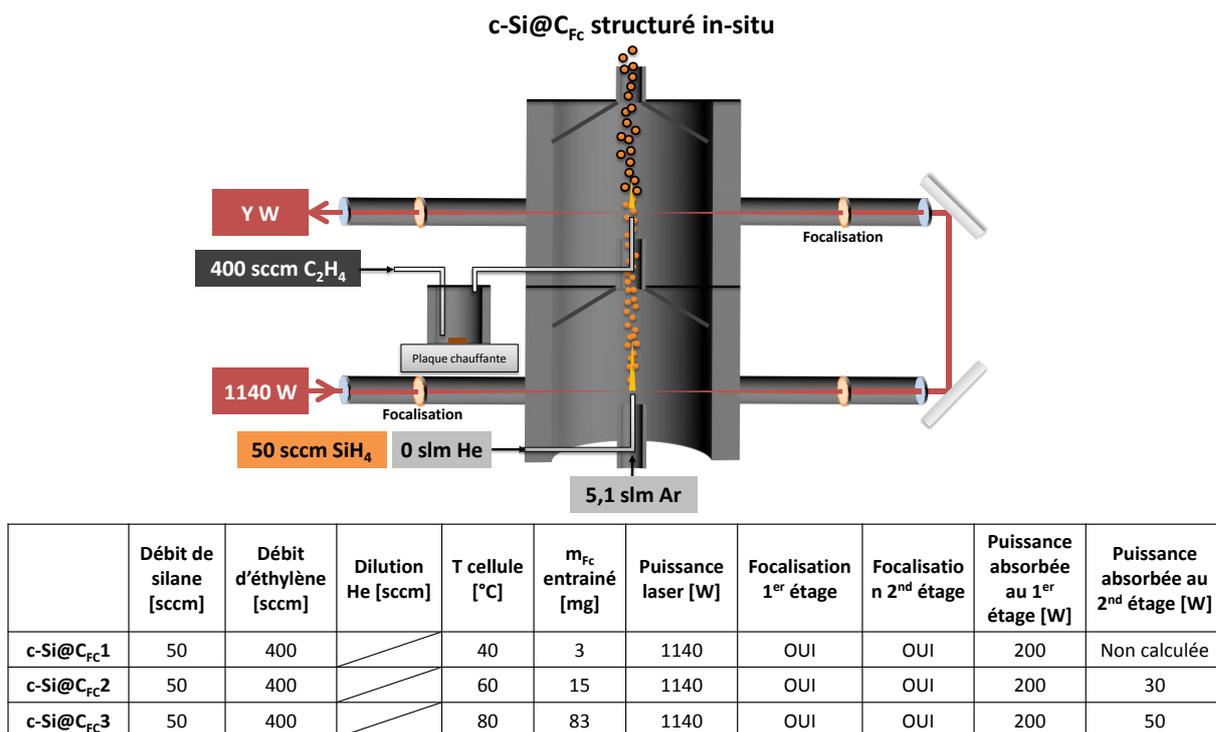
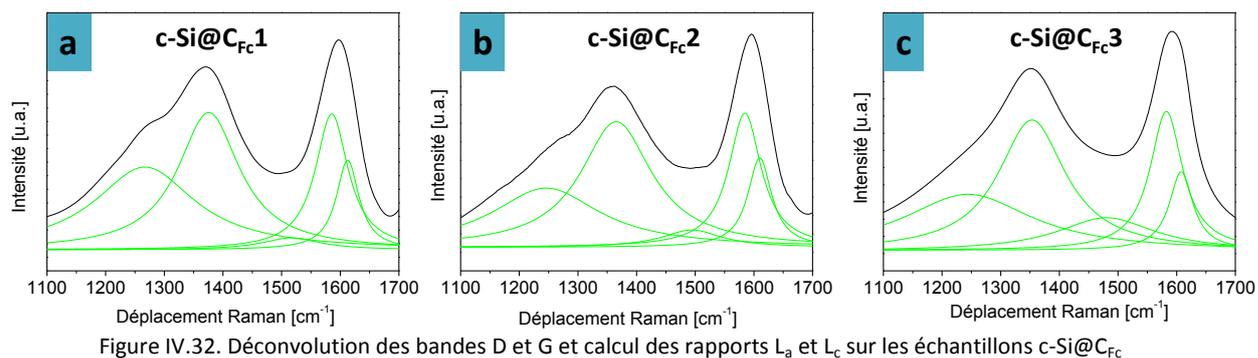


Figure IV.31. Schéma représentant les conditions de synthèse des composites avec structuration in-situ du carbone

Une puissance laser de 1140 W est à nouveau utilisée lors de ces synthèses, couplée à la focalisation des deux zones de réactions, afin d'obtenir un silicium très cristallin et un maximum d'énergie au deuxième étage pour la décomposition de l'éthylène en présence du ferrocène. La température de la cellule a été variée entre 40°C, 60°C et 80°C afin de faire varier la pression de vapeur saturante du ferrocène dans le but d'entraîner une quantité variable d'espèces catalytiques vers la zone de réaction.<sup>189</sup> Au-delà de 80°C, la sublimation entraînerait une trop grande quantité de ferrocène pouvant boucher par condensation le petit diamètre de la buse. 400 sccm d'éthylène traversent la cellule chauffante avant d'atteindre la zone de réaction du deuxième étage. La masse de la pastille de ferrocène est pesée avant et après manipulation afin de vérifier la quantité d'espèces catalytiques entraînée dans la zone de réaction. Plus la température est élevée, plus la quantité de ferrocène entraînée est importante, soit respectivement 3, 15 et 83 mg de ferrocène pour 40, 60 et 80°C. Aucune différence visuelle des flammes de synthèse ou de couleur des poudres obtenues n'ayant été détectée, la structuration du carbone a été suivie par spectroscopie Raman des échantillons.

#### III-4-2. Caractérisations par spectroscopie Raman

Les spectres Raman des échantillons c-Si@C<sub>FC</sub> sont présentés sur la Figure IV.32 et le Tableau IV.3 rassemble les conditions expérimentales des synthèses effectuées lors de cette étude.

Tableau IV.3. Calcul des dimensions  $L_c$  et  $L_a$  sur les échantillons  $c\text{-Si@C}_{F_c}$ 

	Température de la cellule [°C]	$L_a$	$L_c$
$c\text{-Si@C}_{F_c}$ 1	40	1,04	1,78
$c\text{-Si@C}_{F_c}$ 2	60	1,06	1,82
$c\text{-Si@C}_{F_c}$ 3	80	1,07	2,17

La première information est la diminution relative des bandes  $D_3$  et  $D_2$  suite à l'augmentation de la température de la cellule au profit de l'augmentation des bandes  $D_4$  et  $G_1$ . Cela correspond à la perte progressive de l'épaule à  $1250\text{ cm}^{-1}$  et à l'augmentation de l'intensité à l'inter-bande D et G. La bande  $D_1$  restant quasi constante, les dimensions  $L_c$  et  $L_c$  augmentent continuellement avec la température de la cellule. Dès  $40\text{ °C}$ , ces deux dimensions sont déjà supérieures à l'ensemble des valeurs calculées sur les échantillons précédents, mais la dimension latérale  $L_a$  des USB est beaucoup moins impactée que l'épaisseur  $L_c$ , dont la valeur augmente de près de 20 % entre  $40$  et  $80\text{ °C}$ . Il semble donc bien qu'un effet de structuration du carbone soit induit par l'introduction de ferrocène dans le milieu réactif.

Cependant, cette technique est contraignante car elle impose l'ajout dans la voie d'éthylène d'une cellule dont l'étanchéité doit être contrôlée à chaque manipulation. De plus, la structuration des espèces carbonées est relative : les échantillons sont loin d'avoir atteint un stade de graphitisation élevé. Cela pourrait s'expliquer par la différence importante entre les méthodes CVD de croissance de nanotubes de carbone et la pyrolyse laser : le temps de résidence des espèces dans la zone réactionnel. Celui-ci est beaucoup plus court dans notre cas et ne permet pas au processus catalytique de la CVD de se produire pleinement. Ainsi, une autre méthode de structuration ex-situ du carbone sera mise en place dans la suite de ce manuscrit, basée sur le traitement thermique, sous atmosphère neutre, des composites précédemment synthétisés.

### III-5. Conclusion sur la synthèse de composite à base de silicium cristallin

Les synthèses décrites dans ce chapitre ont permis d'obtenir des composites dont les propriétés de cristallinité respectent les critères précédemment définis. L'étude paramétrique réalisée en amont permet de prédire de façon efficace la morphologie des nanomatériaux ; ainsi, des composites à base de silicium cristallin de faible diamètre et de grand diamètre ont été synthétisés. Il a également été vérifié qu'en optant pour l'insertion d'éthylène radiale plutôt que concentrique, il était possible d'abaisser la quantité de carbone contenu dans les composites. Cependant, les taux de carbone obtenus sont si faibles qu'il est impossible que ces matériaux soient recouverts de façon homogène

## IV. Synthèse de composites à base de silicium amorphe

La synthèse de nanoparticules cœur-coquille dont le cœur est composé de silicium amorphe est présentée ici. Comme mentionné précédemment, des nanoparticules de silicium amorphe sont difficiles à obtenir par pyrolyse laser : la grande efficacité d'absorption de la radiation infrarouge du laser par le silane conduit à des flammes de haute température difficilement compatibles avec l'obtention d'un matériau non cristallin. Cependant, il a été remarqué lors de l'étude paramétrique qu'une forte dilution du silane dans l'hélium entraînait une diminution drastique de la taille des cristallites présentes dans les nanoparticules de silicium. A partir de cette information, il a été synthétisé dans un premier temps des nanoparticules de silicium amorphe en configuration simple étage. Puis, en adaptant les paramètres expérimentaux à la configuration double étage, un composite à base de silicium amorphe a été obtenu. On verra dans les paragraphes suivants que la synthèse du composite a soulevé plusieurs questions, notamment au niveau de la puissance laser disponible au second étage.

### IV-1. Silicium amorphe de diamètre < 50 nm

#### IV-1-1. Synthèse

La diminution de la puissance laser lors de l'étude paramétrique a permis de diminuer la taille des cristallites de silicium, sans pour autant obtenir un silicium amorphe. La dilution du silane dans une très large proportion d'hélium couplé à la diminution de la puissance laser pourrait permettre de cumuler les effets de baisse de la température et de dilution des germes. Ainsi, une dilution à 2000 sccm, soit 2slm, d'hélium a été utilisé. Dans ces conditions, il n'a pas été possible d'allumer une flamme avec un débit de silane de 50 sccm et une puissance laser inférieure à 900 W. Ainsi, nous avons choisi d'augmenter le débit de silane à 100 sccm et de rechercher la puissance laser la plus faible possible tout en maintenant l'allumage d'une flamme stable et persistante, soit 680 W. Le faisceau laser n'est pas focalisé de façon à conserver une densité d'énergie faible dans la zone d'interaction tout en maximisant le temps de résidence afin de garantir une décomposition complète

du silane. La Figure IV.33 résume les conditions de synthèse ayant conduit à la synthèse de l'échantillon de silicium nanométrique amorphe.

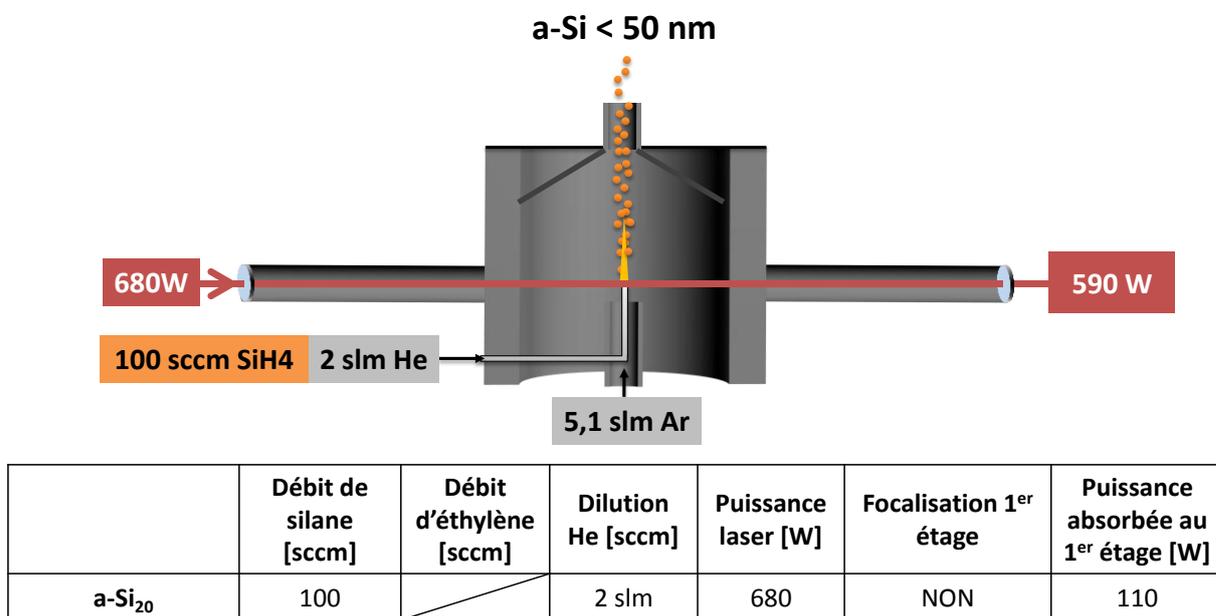


Figure IV.33. Schéma représentant les conditions de synthèse de nanoparticules de silicium amorphes a-Si<sub>20</sub>

Une première observation visuelle de la poudre obtenue donne une information importante : l'échantillon est de couleur brun foncé, or des observations ont montré que plus le silicium est de petite taille, plus la couleur de la poudre vire du jaune au brun, jusqu'au noir pour les quantum dots.<sup>155</sup> Cette poudre a été synthétisée à hauteur de 2 g.h<sup>-1</sup>.

#### IV-1-2. Caractérisations

Les analyses MET et METHR de la Figure IV.34 montrent des particules sphériques dont le diamètre ne dépasse pas 20 à 25 nm, plus individualisées que sur les échantillons précédents, en accord avec les résultats obtenus avec haute dilution à l'hélium du silane lors de l'étude paramétrique.

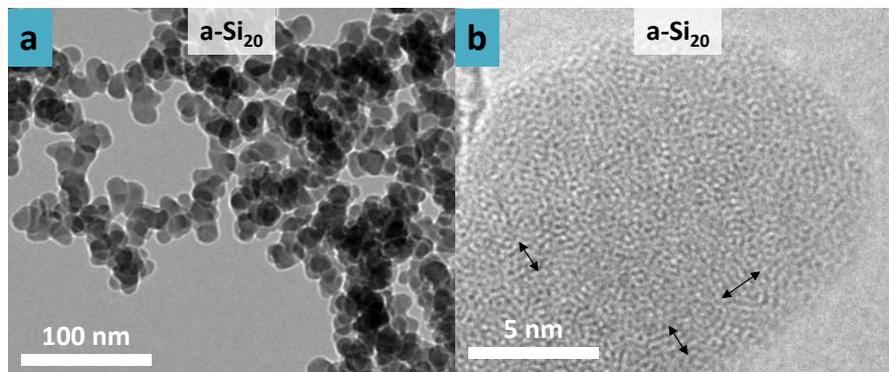


Figure IV.34. Cliché MET (a) et METHR (b) de a-Si<sub>20</sub>. Les flèches indiquent des zones ou des plans cristallins sont visibles

Dans ces conditions de haute dilution, l'effet de bain thermique apporté par l'hélium refroidit très rapidement les nanoparticules et leur concentration est faible, limitant leur coalescence. La surface spécifique de ces particules est plus élevée que celle de  $c\text{-Si}_{30}$  avec respectivement 89 et  $65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . On en déduit une taille moyenne BET de 29 nm, supérieure à la taille moyenne de 20 nm vu par MET, ce qui est cohérent avec leur morphologie agglomérée. Le cliché METHR de la Figure IV.34b suggère la présence de nanoparticules très peu cristallines dans la mesure où peu de plans atomiques peuvent être identifiés. Les flèches disposées sur ce cliché mettent en avant la présence d'un ordre très local dans des cristallites ne dépassant pas 1 à 2 nm de diamètre.

La Figure IV.35 rapporte le diffractogramme de rayons X et le spectre Raman de la poudre  $a\text{-Si}_{20}$ .

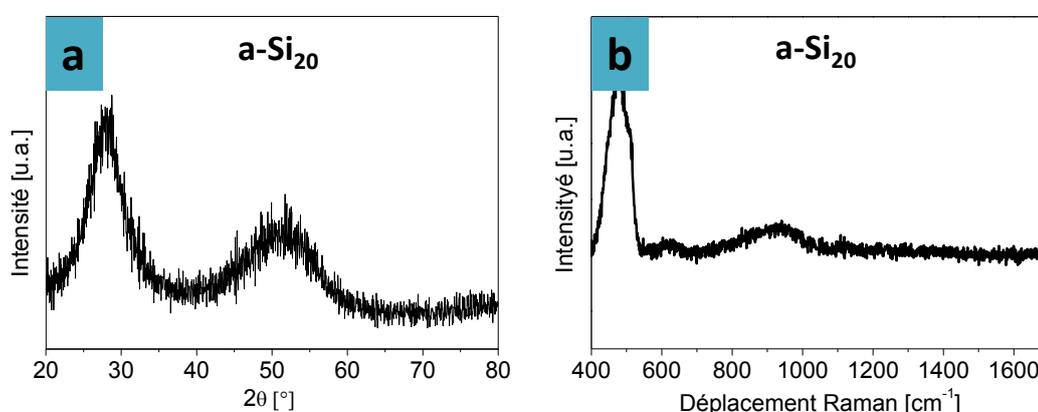


Figure IV.35. Diffractogramme des rayons X et spectre Raman de l'échantillon  $a\text{-Si}_{20}$

Le diffractogramme de la Figure IV.35a, dont le rapport signal sur bruit est élevé, présente deux larges bandes à 28 et 51 °. Elles sont composées de la convolution des pics liés aux plans (111), (202), (131), (040) et (313) visibles sur les spectres des échantillons cristallins précédents. Malgré une incertitude élevée, l'équation de Scherrer appliquée à ce diagramme permet d'obtenir un diamètre moyen des cristallites d'environ 1,4 nm, cohérent avec les observations en microscopie haute résolution.

Le spectre Raman de la Figure IV.35b révèle une bande à  $475 \text{ cm}^{-1}$  liée au phonon transverse optique dans le silicium amorphe et un épaulement à  $510 \text{ cm}^{-1}$  lié à ce même phonon dans le silicium cristallin. La prédominance du signal amorphe sur le signal cristallin confirme qu'en grande majorité les nanoparticules sont constituées de silicium amorphe. Les autres signaux appartiennent à des phonons du silicium et ont été décrits précédemment dans ce chapitre, page 129. L'élargissement de tous les signaux est lié au caractère amorphe du matériau.

La Figure IV.36 montre le signal dTG obtenu sur ce même échantillon en comparaison avec le signal dTG de l'échantillon c-Si<sub>30</sub>. On constate deux différences majeures entre ces 2 échantillons : d'une part le maximum du signal dTG de l'amorphe est fortement décalé vers les basses températures (920 °C) par rapport au signal du cristallin (1080°C), d'autre part, dans le cas de l'amorphe, d'autres phénomènes d'oxydation se distinguent à 430, 665 et 795 °C qui ne sont pas présents dans le cas du silicium cristallin.

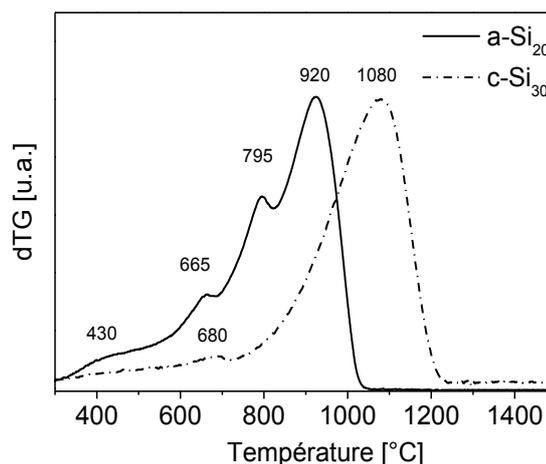
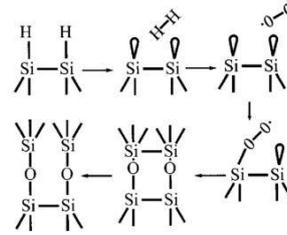


Figure IV.36. Signal dTG de l'échantillon a-Si<sub>20</sub> (trait plein) en comparaison du signal obtenu sur un silicium cristallin de même taille (trait hachuré)

A notre connaissance, la littérature ne fait mention d'un phénomène similaire que dans la publication de Das et al.<sup>190</sup> Cette absence d'information est liée au faible nombre de travaux portant sur la synthèse de nanoparticules de silicium amorphe et il nous est donc paru intéressant de nous attarder sur ce phénomène.

La vague d'oxydation à 430°C serait causée par le départ des hydrogènes dans les liaisons Si-H de surface et à leur remplacement par des atomes d'oxygène. L'hydrogène est souvent présent dans les nanoparticules de silicium amorphes synthétisées en phase gaz.<sup>191</sup> En effet, la décomposition du silane à plus faible température engendre des radicaux hydrogénés en grande quantité. Ces radicaux entraînent majoritairement la présence d'hydrogène en surface des particules, mais également dans leur volume, comme démontré par les expériences de Swihart et al.<sup>153</sup> Après fit et intégration des signaux à 430°C, il est possible de remonter à la quantité massique d'hydrogène par la formule de l'Équation IV.1.

$$\tau_H = \left( \frac{M_H \cdot m_{430^\circ\text{C}}}{M_O} \right) \frac{1}{m_{\text{ini}}} \cdot 100$$



Équation IV.1. Calcul du taux d'hydrogène dans un échantillon par intégration du pic de prise en masse lié au remplacement de l'hydrogène par l'oxygène.  $\tau_H$  le taux d'hydrogène,  $M_H$  la masse molaire de l'hydrogène,  $M_O$  la masse molaire de l'oxygène,  $m_{430^\circ\text{C}}$  la prise en masse intégrée sur le pic à  $430^\circ\text{C}$  et  $m_{\text{ini}}$  la masse initiale de matériau. Illustration associée au remplacement de l'hydrogène par l'oxygène (tirée de Das et al.<sup>190</sup>)

Des taux de 1,74 %m et 0,08 %m d'hydrogène sont respectivement calculés dans les échantillons a-Si<sub>20</sub> et c-Si<sub>30</sub>. Les pics à 664 et 680 °C pourraient être attribués à l'oxydation d'une couche SiO<sub>x</sub> native de surface avec  $x < 2$ . Ensuite, le volume des nanoparticules de silicium cristallines est progressivement oxydé, atteignant un maximum à 1080 °C. Pour le silicium amorphe, cette oxydation se fait plus rapidement et le maximum est situé à 922 °C. Une explication de cet écart très élevé réside dans la différence de diffusion de l'oxygène au travers d'un matériau amorphe ou cristallin. Dans le silicium cristallin, l'organisation régulière limite fortement la diffusion de l'oxygène dans le massif du matériau, réduisant la réaction oxydante à une faible interface entre la couche de SiO<sub>2</sub> progressivement formée et le silicium cristallin. Dans le silicium amorphe, l'absence d'organisation cristalline permet une diffusion plus rapide de l'oxygène au travers du matériau. Ce même phénomène permettrait d'expliquer l'écart important en température des phénomènes d'oxydation entre ces deux matériaux. Le pic supplémentaire pour a-Si à 794°C pourrait également trouver son origine via cette facilité à la diffusion de l'oxygène : la formation d'un oxyde de surface plus épais que l'oxyde natif, préalablement à l'oxydation du massif, expliquerait cette prise en masse. Figure IV.37 illustre, pour plus de clarté, les hypothèses sur ces différents phénomènes.

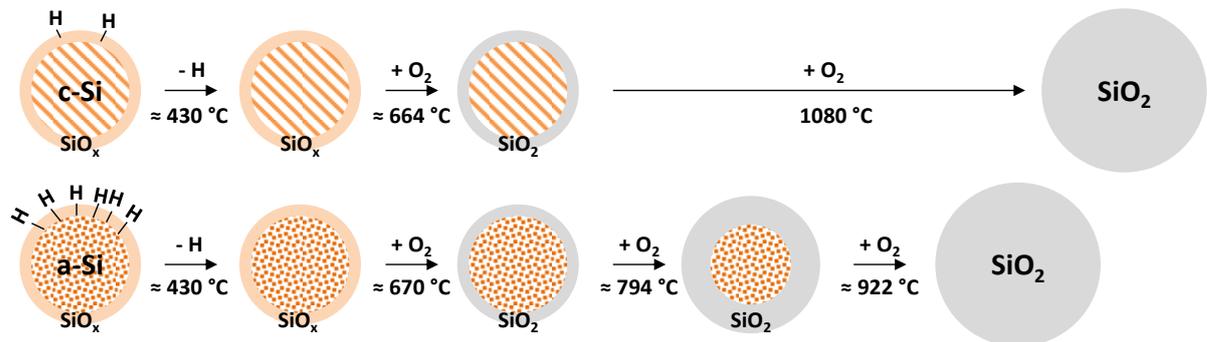


Figure IV.37. Illustration des phénomènes oxydants sur les nanoparticules amorphes et cristallines de silicium

Le manque d'informations sur l'oxydation du silicium amorphe dans la littérature ne permet pas de statuer clairement sur ces analyses. En effet, l'obtention de silicium amorphe est effectuée le plus

souvent sous forme de couches minces par des techniques en phase gaz de faible énergie telles que les méthodes PECVD, et l'analyse ATG n'est pas une technique de caractérisation très répandue pour ces matériaux.

Pour conclure ce paragraphe, notons que l'objectif de synthétiser un silicium amorphe de taille comparable à l'échantillon cristallin précédent est validé. Le paragraphe suivant a pour objectif la synthèse d'un composite à partir du même cœur de silicium amorphe  $a\text{-Si}_{20}$  afin de vérifier plus tard l'impact de cette coquille carboné sur les performances électrochimiques du cœur amorphe.

#### IV-2. Composite à base de silicium amorphe $\phi < 50$ nm

##### IV-2-1. Synthèse

Dans le but de maintenir un cœur de silicium amorphe, il est obligatoire de conserver des conditions de synthèse au premier étage similaires à celle de l'expérience précédente. Cependant, dans ces conditions, aucune flamme de synthèse n'a pu être obtenue au deuxième étage lorsque 200 ou 400 sccm d'éthylène ont été insérés en configuration concentrique. La puissance dans la zone de réaction du second étage n'étant pas suffisante pour initier la décomposition de l'éthylène, une lentille de focalisation cylindrique de focale 500 mm a été installée à l'entrée du deuxième étage. Dans cette configuration, la flamme ne s'est pas allumée avec 200 sccm d'éthylène et il a fallu augmenter ce débit à 400 sccm afin d'initier la décomposition du précurseur de la coquille. Les conditions de synthèses du composite  $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$  sont résumées sur le schéma de la Figure IV.38.

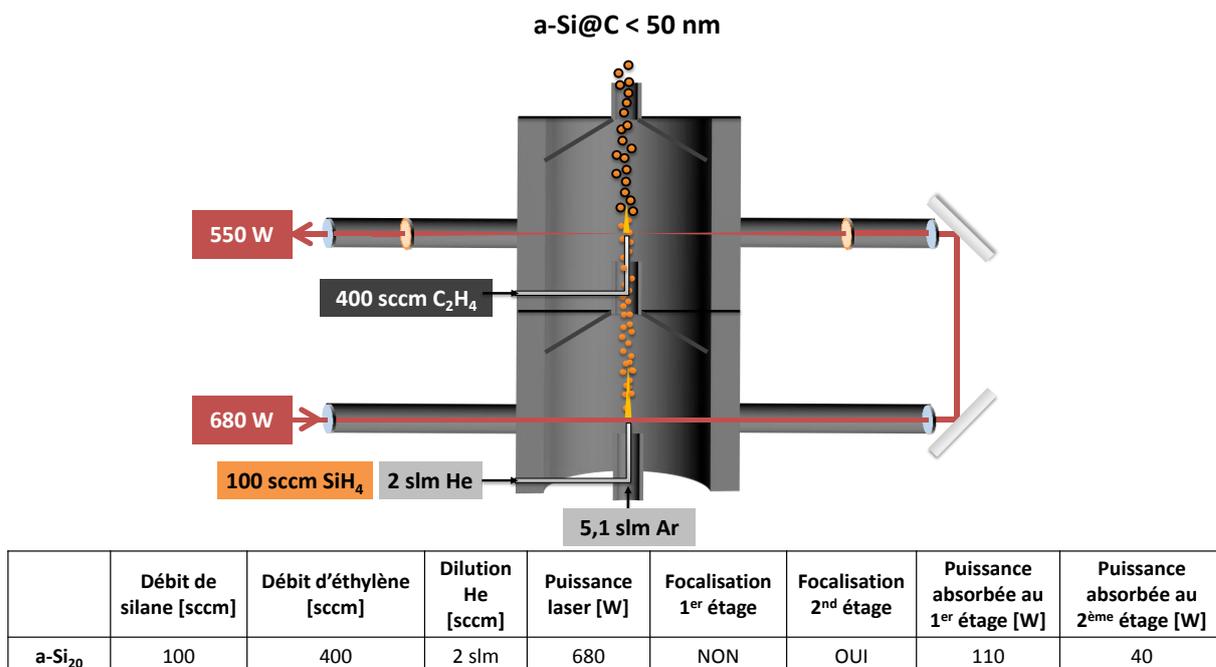


Figure IV.38. Schéma représentant les conditions de synthèse de nanoparticules de silicium amorphes  $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$

La poudre obtenue est de couleur brun foncé, présageant un taux de carbone plus faible que dans les composites  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$  et  $c\text{-Si}_{120}\text{@C}$ . Elle est synthétisée à hauteur de  $2,5 \text{ g.h}^{-1}$ . La Figure IV.39 montre des images de microscopie MET, METHR et STEM-EELS de l'échantillon  $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$ .

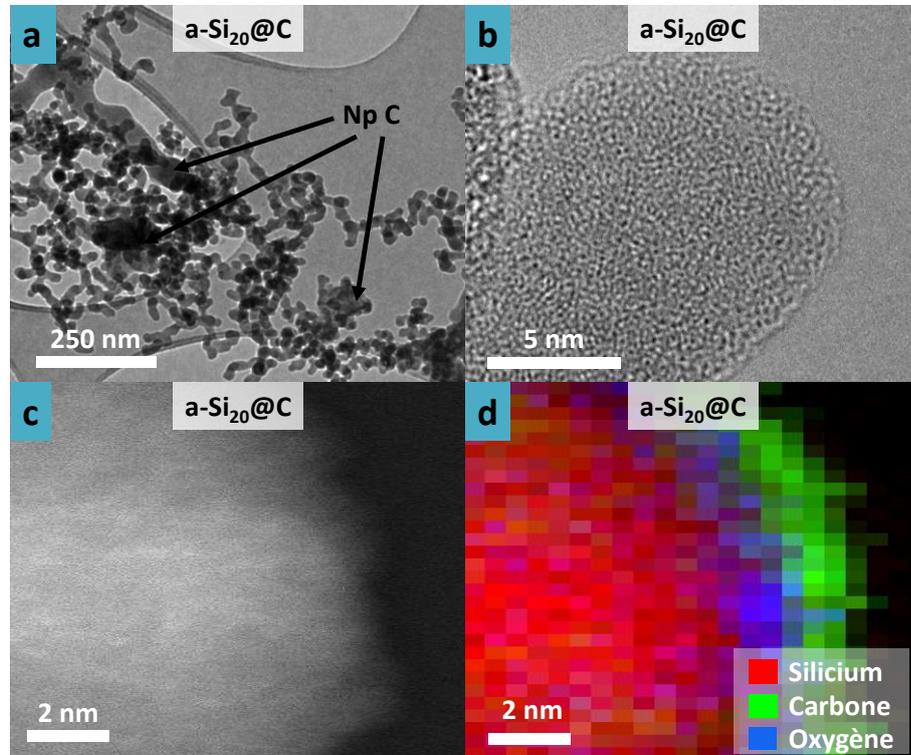
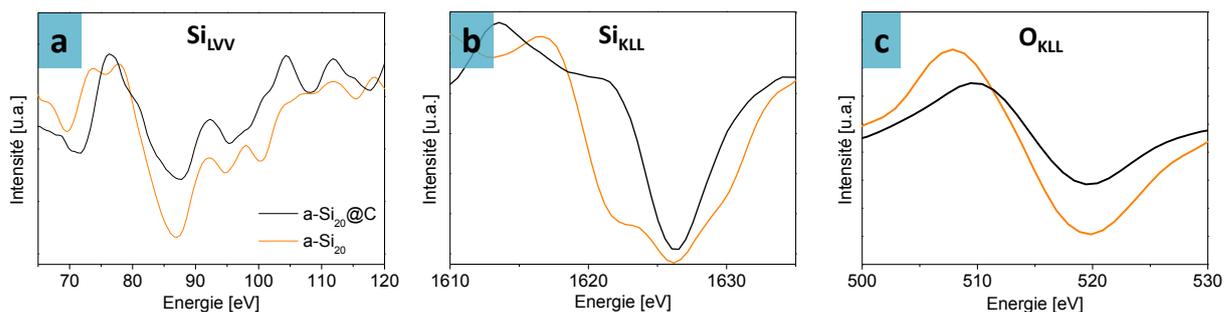


Figure IV.39. Clichés MET (a) METHR (b) et STEM (c) de l'échantillon  $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$ . Cartographie EELS de la surface d'une particule  $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$ , répartition du silicium (rouge), du carbone (vert) et de l'oxygène (bleu)

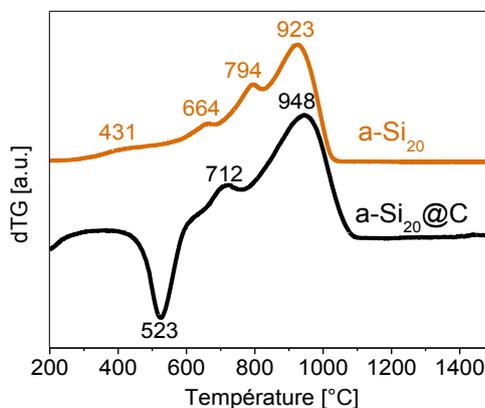
La Figure IV.39a montre des nanoparticules dans un état d'agrégation proche de celui de  $a\text{-Si}_{20}$  ainsi que quelques nanoparticules de carbone. Les clichés METHR et STEM des Figure IV.39b et c ne permettent pas clairement l'identification d'une coquille de carbone. Ainsi, une cartographie EELS a été effectuée sur la surface d'une particule. Le résultat présenté en Figure IV.39d permet l'identification d'une coquille carbonée d'environ 1 nm.

Les analyses par spectroscopie des électrons Auger suivantes sont réalisées sur une surface de  $10 \mu\text{m} \times 10 \mu\text{m}$  afin de valider statistiquement les observations microscopiques locales précédentes.


 Figure IV.40. Dérivés des transitions  $Si_{LVV}$  (a),  $Si_{KLL}$  (b) et  $O_{KLL}$  (c) sur les échantillons  $a-Si_{20}$  et  $a-Si_{20}@C$ 

Avec un rapport  $\frac{I}{I_0} = 0,73$ , une épaisseur moyenne de 0,7 nm de carbone est calculée pour l'échantillon  $a-Si_{20}@C$ . Compte tenu du rapport signal sur bruit du spectre, on peut considérer cette valeur similaire à celle obtenue par l'analyse des clichés METHR. Ainsi, l'épaisseur moyenne de la coquille est bien inférieure au 2,5 nm présent en surface de l'échantillon  $c-Si_{30}@C$ . Cet écart, à débit d'éthylène similaire (400 sccm), s'explique par la différence d'énergie disponible pour la dissociation de l'éthylène. Ici 40W ont été absorbé au second étage contre 60 pour  $c-Si@C$ . Malgré la focalisation, la densité d'énergie n'est pas suffisante pour engendrer une dissociation importante de l'éthylène dont une très large partie n'a pas réagi (taux de dissociation calculé : 3 %). De façon similaire aux composites précédents, il est difficile de tirer des conclusions quant aux signaux de l'oxygène de la Figure IV.40c. La coquille n'a pas empêché la formation d'un oxyde entre la surface de silicium amorphe et la coquille de carbone comme en témoigne la cartographie EELS de la Figure IV.39d.

Compte tenu du signal dTG de ce nouvel échantillon  $a-Si_{20}@C$ , présenté en Figure IV.41, le taux de carbone a été déterminé à l'aide d'un analyseur élémentaire de carbone. En effet, un des phénomènes d'oxydation du silicium amorphe pourrait être superposé à celui correspondant au départ de carbone et fausser le calcul. L'analyseur carbone donne une valeur de 10,3 %m de carbone.


 Figure IV.41. Signaux dTG de  $a-Si_{20}$  et de son composite associé  $a-Si_{20}@C$

Entre les échantillons  $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$  et  $a\text{-Si}_{20}$ , on constate un décalage de  $-80^\circ\text{C}$  du pic dTG attribué à la formation d'une coquille  $\text{SiO}_2$  et un décalage de  $+25^\circ\text{C}$  du pic attribué à l'oxydation du cœur. Il est difficile d'identifier les raisons pouvant conduire à une diminution de la température d'oxydation de la surface par l'ajout de carbone. En revanche cette coquille pourrait retarder légèrement la progression très rapide de l'oxydation dans le cœur des particules amorphes et créer ce décalage positif de  $25^\circ\text{C}$ . La perte de masse à  $523^\circ\text{C}$  empêche également l'indentification d'un taux d'hydrogène, comme effectué pour le matériau  $a\text{-Si}_{20}$ . Ainsi, une analyse par diffraction des neutrons a été réalisée, car très sensible aux éléments légers, afin de caractériser la présence d'hydrogène (Figure IV.42).

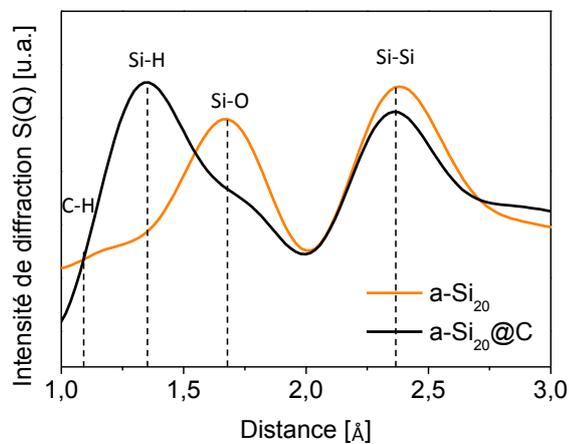


Figure IV.42. Diffraction des neutrons sur les échantillons  $a\text{-Si}_{20}$  et  $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$

Alors que le signal des liaisons Si-Si ( $2,35$  Å) est à peu près identique sur les deux matériaux, une différence très importante sur les signaux Si-O ( $1,66$  Å) et Si-H ( $1,48$  Å) est notée.<sup>192</sup> Notez l'absence de pic de liaisons C-H ( $1,09$  Å) sur  $a\text{-Si}_{20}$  et sa présence probablement convolué dans le pic des liaisons Si-H sur  $a\text{-Si}_{30}\text{@C}$ . Les liaisons Si-O sont beaucoup plus nombreuses sur l'échantillon non recouvert tandis que les liaisons Si-H sont bien plus nombreuses sur l'échantillon recouvert. Comme nous l'avons envisagé, sans pouvoir le confirmer par l'analyse Auger, le recouvrement de carbone semble avoir protégé au moins partiellement le cœur de silicium amorphe d'une oxydation importante.

Nous interprétons la présence de liaisons Si-H en grande quantité sur le matériau  $a\text{-Si}_{30}\text{@C}$  de la façon suivante. Les liaisons silicium-hydrogène sont nombreuses en surface du cœur de silicium amorphe. Or, d'après Das *et al.* (Équation IV.1), l'oxydation du cœur ne peut être engagée qu'après départ de ses liaisons Si-H. Ayant protégé le cœur de son oxydation à température ambiante grâce au dépôt de la coquille de carbone, une grande quantité de liaisons Si-H ont également été conservées en surface.

La spectroscopie Raman du carbone et la déconvolution des bandes D et G en Figure IV.43 permet d'établir la faible structuration des espèces carbonées.

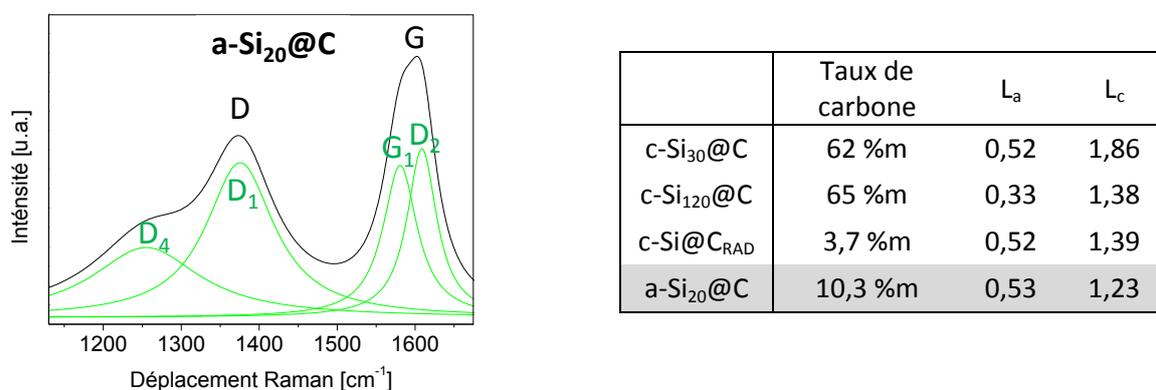


Figure IV.43. Déconvolution des bandes D et G et calcul des rapports  $L_a$  et  $L_c$  sur l'échantillon a-Si<sub>20</sub>@C

Les valeurs des dimensions  $L_c$  et  $L_a$  sont similaires à celles du composite cristallin c-Si@C<sub>RAD</sub> obtenu précédemment par la configuration d'insertion radiale de l'éthylène. Cette information est intéressante car elle montre que la décomposition du carbone dans l'une comme dans l'autre de ces deux expériences, où l'éthylène est fortement dilué, n'est pas idéale.

En conclusion, il s'agit à notre connaissance de la première occurrence dans la littérature de l'obtention d'un composite cœur coquille silicium-carbone où le cœur de silicium est amorphe. En effet, les techniques CVD classiques ne permettent pas la production de silicium à température aussi faible tout en assurant un refroidissement suffisamment rapide de la zone de réaction pour figer les particules primaires dans un état aussi peu organisé. Un effet de protection apporté par la coquille de carbone contre l'oxydation du cœur amorphe a été mis en évidence.

## V. Structuration du carbone

Les caractérisations précédentes ont prouvé que le carbone des composites cœur-coquille est peu structuré, très éloigné d'une structure graphitique. Dans la mesure où nous suspectons ce type de carbone de ne pas être un bon conducteur électronique, les propriétés électrochimiques des composites cœur-coquille pourraient être négativement impactées. Ainsi, cette section propose de structurer le carbone par deux méthodes ex-situ : une méthode ex-situ par traitement thermique sous atmosphère neutre des nanoparticules cœur-coquille et l'enrobage ex-situ des nanoparticules de silicium nues.

V-1. Structuration ex-situ de la coquille de carbone par traitement thermique

V-1-1. Traitement thermique et analyses microscopiques

Un traitement thermique à 1000 et 1500 °C sous argon pendant 1 h a été appliqué aux matériaux composites c-Si<sub>30</sub>@C. Ce traitement devrait conduire à la formation d'un carbone de stade 2 (selon Rouzaud et Oberlin) et est similaire à celui qui permettra la carbonisation du polysaccharide dans le paragraphe suivant. Les clichés METHR de la Figure IV.44 présentent des particules cœur-coquille de cet échantillon, avant recuit, après recuit à 1000°C et après recuit à 1500°C.

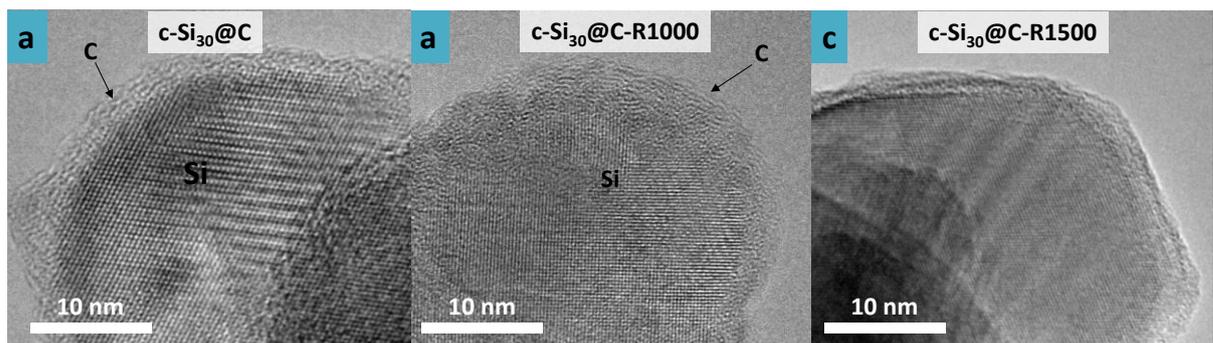


Figure IV.44. Cliché METHR des échantillons c-Si<sub>30</sub>@C (a), c-Si<sub>30</sub>@C-R1000 (b) et c-Si<sub>30</sub>@C-R1500 (c)

Sur l'échantillon c-Si<sub>30</sub>@C-R1000 (Figure IV.44b), des feuilletts polyaromatiques alignés dont la longueur est plus importante que sur l'échantillon non recuit de la Figure IV.44b sont visibles en surface du silicium. Cependant, le dépôt de carbone semble moins homogène qu'avant recuit. Après un traitement thermique à 1500°C, des monocristaux apparaissent (Figure IV.44b c). Cependant, après analyse des distances inter-planaires visibles sur cette particule, il semble qu'elle soit entièrement constituée de carbure de silicium. Ce phénomène n'est pas étonnant car ce composé est thermodynamiquement favorable à cette température.

Les Clichés METHR de la Figure IV.45 montrent des nanoparticules de suies issues de ces échantillons avant et après recuit à 1000 et 1500°C.

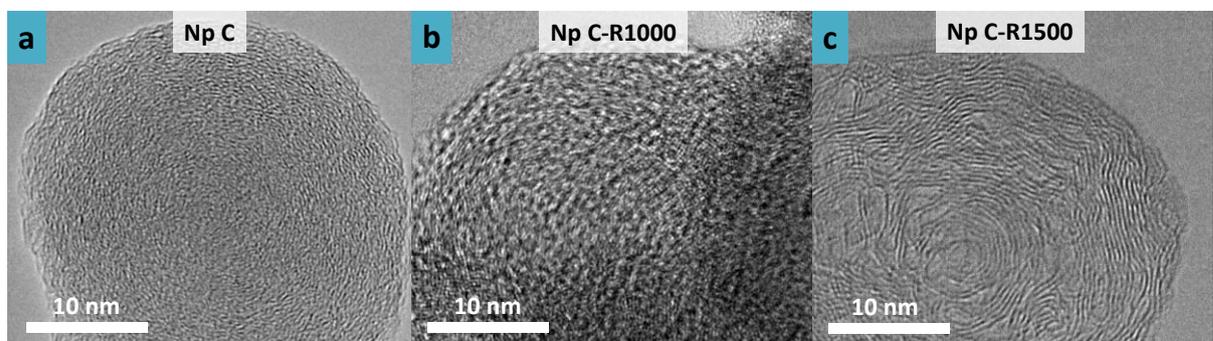


Figure IV.45. Cliché METHR de nanoparticules présents dans les échantillons c-Si<sub>30</sub>@C (a), c-Si<sub>30</sub>@C-R1000 (b) et c-Si<sub>30</sub>@C-R1500 (c)

La nanoparticule de carbone de l'échantillon non recuit, visible sur la Figure IV.45a. présente, comme remarqué précédemment, une structure en USB courts qui ont tendance à s'organiser dans une structure concentrique. La particule de la Figure IV.45b présente des USB plus longs clairement organisés dans une structure concentrique tandis qu'après un traitement thermique de 1500°C, la particule de la Figure IV.45c à une structure typique en oignons de carbone. Ainsi, le traitement thermique permet bien de structurer le carbone mais malheureusement il conduit à 1500°C à l'apparition d'une phase de carbure de silicium incompatible avec l'application visée. Le recuit à 1500°C ne sera plus mentionné par la suite.

#### V-1-2. Analyses par spectroscopie Raman

L'analyse par spectroscopie Raman décrite ci-après permet d'obtenir plus d'informations sur le changement structural des espèces carbonées après recuit à 1000°C.

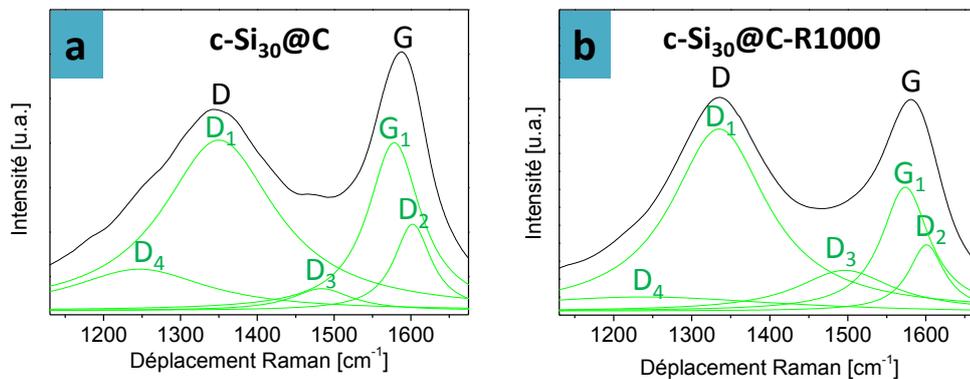


Figure IV.46. Déconvolution des bandes D et G et calcul des rapports  $L_a$  et  $L_c$  sur les échantillons  $c-Si_{30}@C$  et  $c-Si_{30}@C-R1000$

La première remarque concerne la quasi disparition de la bande  $D_4$  après recuit sur la Figure IV.46b au profit d'une augmentation de la bande  $D_3$  et de la bande  $D_1$ . Le recuit à 1000 °C aura ainsi permis d'éliminer une grande partie des espèces carbonées non organisées en structures aromatiques. Cependant, on voit ici une des limites des équations III.89 de Song et Sze décrites dans le chapitre précédent : d'après le calcul, la dimension latérale  $L_a$  des zones aromatiques devrait être plus faible après recuit, l'intensité relative de la bande  $D_1$  ayant augmentée. Or, les clichés de microscopie montrent clairement que les USB se sont allongées pour former des structures plus longues. L'équation de Song définissant  $L_c$  en fonction d'un rapport sur les aires de  $D_1$  et  $G_1$  s'applique certainement mal aux composés carbonés peu structurés. En effet, paradoxalement une augmentation de la bande de désordre  $D_1$  ne signifie pas toujours que le matériau carboné est moins organisé, au contraire. Lorsque le carbone de départ est très peu organisé, comme dans les cas présentés au long de ce manuscrit, l'augmentation de la bande  $D_1$ , au profit des bandes  $D_3$  ou  $D_4$ , doit être perçu comme une organisation du matériau. Ferrari et al. proposent le diagramme de la Figure

IV.47, certes sans déconvolutions des pics D et G mais permettant de situer nos deux échantillons sur la zone 2.<sup>181</sup>

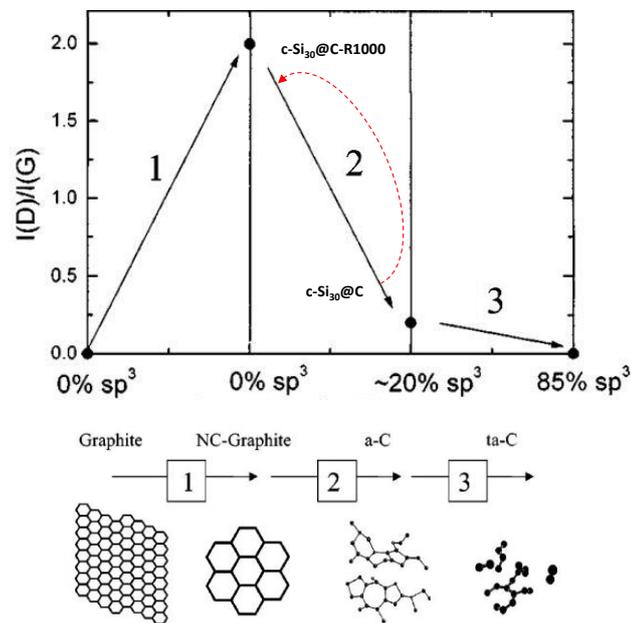


Figure IV.47. Evolution du ratio D/G en fonction de la quantité de carbone  $sp^3$  dans le matériau carboné, d'après Ferrari<sup>181</sup>

Ferrari et al. montrent alors que la diminution de la bande D au profit de la bande G ne s'opère qu'à partir du moment où le taux de carbone  $sp^3$  est déjà proche de zéro, i.e. après disparition totale de la bande  $D_4$ . Or, ne pouvant chauffer les composites à des températures supérieures à 1000 °C sous peine de former des carbures, il ne sera jamais possible d'atteindre la zone 1 par traitement thermique, expliquant l'augmentation progressive de la bande de désordre  $D_1$  malgré la structuration du matériau. Par simplification, cet échantillon est nommé  $c-Si_{30}@C-R$  dans la suite du manuscrit.

## V-2. Composite ex-situ

Un dernier composite à base de silicium cristallin a été synthétisé par une méthode ex-situ en voie liquide selon un procédé décrit par J. Maier *et al.*<sup>193</sup> Des particules de silicium de 100 nm de diamètre ont été utilisées comme cœur et la coquille a été déposée sous la forme d'un polysaccharide, puis carbonisée par traitement thermique.

### V-2-1. Synthèse par voie liquide

La première étape consiste à solubiliser 500 mg de l'échantillon de nanoparticules support dans un mélange 1:1 de 40 mL d'eau ultra pure et 40 mL d'éthanol auquel on ajoute 3 mL d'acide chlorhydrique à 38 % et 500 mg de saccharose. Cette solution est dispersée à l'aide d'un bain à ultrasons pendant 30 minutes puis chauffée à 60 °C pendant 3 h dans un montage à reflux et sous agitation magnétique. Le mécanisme réactionnel mis en jeu est basé sur la dissociation d'une

molécule de saccharose par rupture de la liaison osidique, comme décrit par le schéma réactionnel de la Figure IV.48.

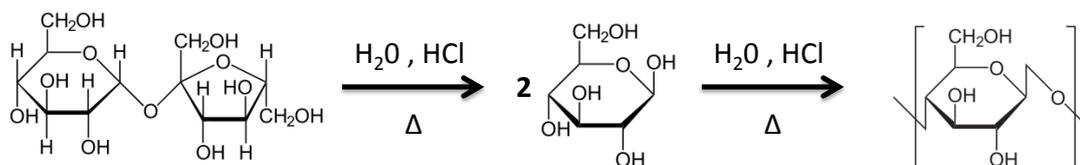


Figure IV.48. Schéma réactionnel de la formation d'un polysaccharide à partir du saccharose

Les liaisons Si-O en surface des particules de silicium forment des liaisons faibles avec les nombreux groupements hydroxyles du polysaccharide, d'où la formation d'une couche de polymère autour du matériau. Après la réaction, le matériau c-Si@sac est filtré et séché dans une étuve à 40°C sous air pendant une nuit. Après traitement thermique sous argon à 1000°C pendant une heure, le matériau c-Si@C<sub>sac</sub> est obtenu. Cette étape de carbonisation permet de conserver le squelette carboné du polymère et de le structurer sous la forme d'un carbone de stade 1 à 2.

## V-2-2. Caractérisation

### a. Microscopie

Les images MEB et MET de la Figure IV.49 montrent le matériau support c-Si<sub>brut</sub> avant et après les différentes étapes de la formation du composite.

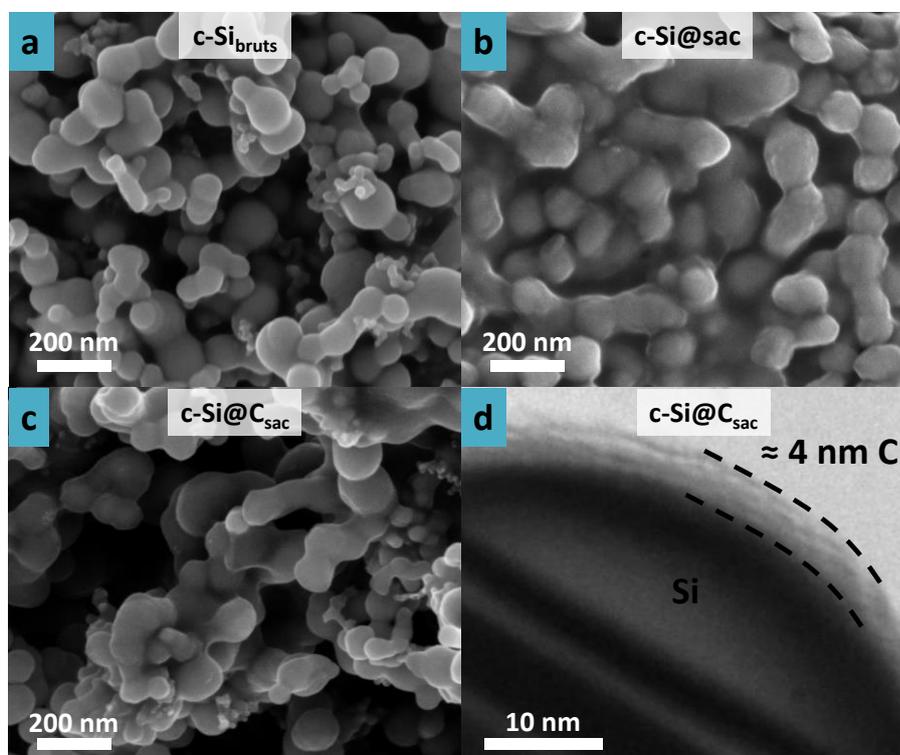


Figure IV.49. Clichés MEB du matériau support c-Si<sub>brut</sub> (a), c-Si@sac après dépôt du polysaccharide (b), c-Si@C<sub>sac</sub> après carbonisation du polysaccharide (c) et cliché MET de la surface d'une particule de c-Si@C<sub>sac</sub> (d)

Par comparaison entre les clichés MEB de la Figure IV.49a et b, un dépôt de polysaccharide est clairement visible sur la surface des particules de silicium. Celui-ci paraît très peu structuré dans la mesure où il est possible d'apercevoir les nanoparticules de silicium au travers. Le dépôt semble englober l'ensemble des chainettes sans former d'hétérogénéités à cette échelle. Après traitement thermique, il n'est plus possible de différencier le polysaccharide recuit du silicium sur la Figure IV.49c, ce qui permet d'affirmer qu'il y a eu une structuration du carbone. Le cliché MET de la Figure IV.49d montre la surface d'une particule de silicium recouverte d'un dépôt d'environ 4 nm de carbone.

b. *Caractérisation de la structure du carbone*

Afin d'obtenir plus d'information sur le dépôt carboné de ces échantillons, les signaux dTG du composite avant et après recuit sont présentés sur la Figure IV.50. Avant recuit, deux départs de carbone sont détectés à 300 et 500 °C et peuvent être interprétés respectivement comme l'oxydation de polymère à chaînes courtes et de polymère à chaînes plus longues. Après recuit, un seul départ de carbone est détecté entre 500 et 615 °C dénotant une nouvelle organisation du carbone sous la forme de composés plus structurés puisque plus difficiles à oxyder. Un taux de carbone de 29 % massique est obtenu sur le composite après recuit.

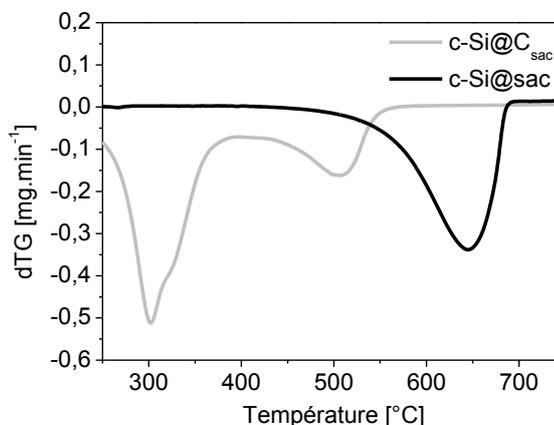


Figure IV.50. Signaux dTG de la poudre brut recouverte de polysaccharide avant (tracé gris) et après (tracé noir) recuit

Le signal Raman du composite non recuit c-Si@sac n'est pas exploitable car trop proche du bruit de fond : la structure complètement amorphe du polymère, sans enchainement aromatique, ne permet pas la création des phonons responsables de l'apparition des bandes D et G. A l'inverse, après recuit, les bandes D et G apparaissent et leur déconvolution permet de visualiser une structure très différente de celles des composites précédents.

## Conclusion intermédiaire

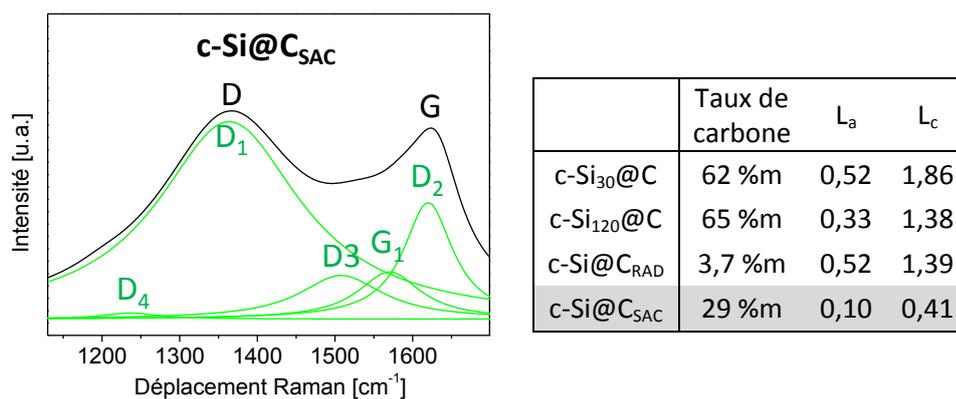


Figure IV.51. Déconvolution des bandes D et G et calcul des rapports  $L_a$  et  $L_c$  sur l'échantillon c-Si@C<sub>SAC</sub>

La quasi disparition de la bande  $D_4$  pourrait laisser penser que le recuit a permis d'obtenir un carbone très structuré, sans liaisons carbone-carbone non incluses dans des motifs aromatiques. Cependant, lorsque l'on calcule des dimensions  $L_a$  et  $L_c$ , il est clair que les îlots aromatiques sont plus courts et moins épais que dans le cas des composites précédents. Cette technique de dépôt de polysaccharide et de carbonisation a donc permis d'obtenir un carbone très aromatique mais dont le degré de graphitisation est très faible.

Ainsi, un composite ex-situ a été synthétisé par dépôt de polysaccharide en voie liquide et carbonisation autour de particules précédemment synthétisées. Il a été montré que cette technique de synthèse, qui est actuellement la plus simple et la plus répandue dans la littérature, s'applique également à des particules en chaîne synthétisées par pyrolyse laser. Cependant, le composite obtenu présente une très faible structuration du carbone de la coquille en comparaison avec les composites obtenus par pyrolyse laser double étage.

## VI. Conclusion intermédiaire

Les matériaux qui sont testés en tant que matériau actif d'électrode de batterie lithium métal dans le chapitre suivant sont regroupés dans le Tableau IV.4. Le choix de ces matériaux dessert plusieurs intérêts. Tout d'abord, les matériaux c-Si<sub>30</sub> et c-Si<sub>30</sub>@C ont été synthétisés avec succès et nous permettront d'apporter une preuve directe de l'effet de la coquille carbonée sur un cœur de silicium de faible diamètre. En effet, c-Si<sub>30</sub>@C est recouvert d'une coquille homogène de 2,5 nm de diamètre en moyenne et composée de carbone  $sp^2$  peu organisé. Malgré une homogénéité de recouvrement faible, les composites c-Si<sub>30</sub>@C-R, c-Si<sub>120</sub>@C sont étudiés dans le but de démontrer respectivement l'effet d'un traitement thermique du carbone de la coquille et l'effet de l'augmentation du diamètre du cœur cristallin. Le matériau c-Si@C<sub>RAD</sub> est également testé, malgré un faible taux de carbone et la présence de trace de carbure de silicium. Il provient d'un essai d'insertion différente de l'éthylène,

## Conclusion intermédiaire

prometteur mais nécessitant de nouvelles simulation aérodynamiques. Enfin, des matériaux amorphes a-Si<sub>20</sub> et a-Si<sub>20</sub>@C ont également été synthétisés avec succès. Le matériau amorphe enrobé possède la particularité d'avoir un cœur de silicium peu oxydé par rapport au matériau non protégé. Ces deux matériaux permettront de mettre en avant l'intérêt ou non d'une structure amorphe du cœur de silicium. Notons que cette nanostructure a-Si@C est originale et que son comportement électrochimique n'a pas encore été testée dans la littérature.

Tableau IV.4. Récapitulatif des matériaux testés en tant que matière active d'électrode

Matériau	Cœur	Coquille (nm)	Homogénéité du recouvrement (qualitatif)	Taux de carbone (%m)	Surface spécifique [m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]	Taille de cristallite calculée [nm]
c-Si <sub>30</sub>	30 nm cristallin	-	-	-	65	10
c-Si <sub>30</sub> @C	c-Si <sub>30</sub> (30 nm cristallin)	2,5	Très bon	62,0	156	11
c-Si <sub>30</sub> @C-R	c-Si <sub>30</sub> (30 nm cristallin)	1,5, Recuit	Faible	59,7	97	11
c-Si <sub>120</sub> @C	120 nm cristallin	1,1	Moyen	65,0	71	32
c-Si@C <sub>RAD</sub>	< 30 à >120 nm	< 1	Faible	3,7	104	28 + 10 SiC
a-Si	20 nm amorphe	-	-	-	89	(1,4)
a-Si <sub>20</sub> @C	20 nm amorphe	0,7	Bon	10,3	176	(1,2)

# **CHAPITRE V. SILICIUM NANOMETRIQUE ET COMPOSITE CŒUR-COQUILLE : ANALYSES ELECTROCHIMIQUES ET PERFORMANCES EN CYCLAGE**

---

Ce dernier chapitre propose d'étudier le comportement électrochimique des matériaux synthétisés dans le chapitre précédent, en tant que matière active d'électrode pour batterie au lithium. La première partie constitue une étude préliminaire du comportement électrochimique de ces matériaux par voltammétrie cyclique. La seconde partie expose leurs performances en cyclage galvanostatique ainsi qu'une étude post-mortem afin d'évaluer la stabilité mécanique des électrodes. Enfin, la troisième partie est une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique permettant la détermination des mécanismes de perte de la capacité des anodes à base de silicium et de silicium enrobé de carbone.

---

Les matériaux sélectionnés sont dispersés dans une encre composée à 50 %m de matière active, 25 %m de liant CMC, 20 %m de super P C65 et 5 %m de VGCF. La capacité théorique des électrodes, compte tenu de leur composition élémentaire en silicium et en carbone, est calculée à l'aide de l'équation donnée dans le chapitre 2. Ces capacités sont présentées dans le Tableau V.1. Les grammages des électrodes sont compris entre 0,5 et 0,6 mg.cm<sup>-2</sup> de matériau.

Tableau V.1. Calcul des capacités surfaciques moyennes des électrodes et des capacités moyennes des piles bouton

Matériau	Taux de carbone (%m)	Capacité théorique spécifique des matériaux (mAh.g <sup>-1</sup> )	Capacité théorique surfacique des électrodes (mAh.cm <sup>-2</sup> )	Capacité théorique des piles bouton (mAh)
c-Si <sub>30</sub>	-	3580	1,35	2,07
c-Si <sub>30</sub> @C	62,0	1590	0,31	0,47
c-Si <sub>30</sub> @C-R	59,7	1660	0,32	0,50
c-Si <sub>120</sub> @C	65,0	1490	0,47	0,73
c-Si@C <sub>RAD</sub>	3,7	3460	1,24	1,91
a-Si <sub>20</sub>	-	3580	1,25	1,92
a-Si <sub>20</sub> @C	10,3	3250	0,88	1,36

## I. Etude par voltammétrie cyclique

Les matériaux étudiés diffèrent de par leur nature cristalline, leur diamètre, la présence ou non d'un revêtement de carbone et le traitement thermique ou non de ce revêtement. Ainsi, il nous est apparu primordial de démarrer cette étude par une analyse telle que la voltammétrie cyclique, permettant une compréhension globale de l'impact de ces différents facteurs sur les propriétés électrochimiques des matériaux. Ces analyses ont été effectuées sur un potentiostat VMP-3 Biologic.

### I-1. Choix des conditions expérimentales

La voltammétrie cyclique a été conduite dans les mêmes conditions expérimentales sur tous les matériaux d'électrode pour permettre la comparaison des résultats. Les phénomènes faradiques, tels que les réactions de lithiation et de delithiation, présents sur un voltamogramme ont des intensités dépendant de la vitesse de balayage selon l'équation de Randles-Sevcik :

$$I_p = 268,6 n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} C v^{\frac{1}{2}}$$

Equation V.1. Equation de Randles-Sevcik à T=25°C, I<sub>p</sub> le courant de pic en A, n le nombre d'électrons échangés au cours du processus électrochimique, A l'aire de l'électrode en cm<sup>2</sup>, D le coefficient de diffusion en cm<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, C la concentration en espèces en mol.cm<sup>-3</sup> et v la vitesse de balayage en V.s<sup>-1</sup>

Une vitesse de balayage élevée entraîne une augmentation de l'intensité des pics qui, à son tour par un phénomène résistif, génère une dérive en potentiel de leurs positions respectives.<sup>194</sup> En effet, les systèmes étudiés possèdent tous, compte tenu des contributions des différents éléments, une

résistance interne non nulle. Les voltamogrammes de la Figure V.1 sont obtenus à deux vitesses de balayages différentes sur c-Si<sub>30</sub>.

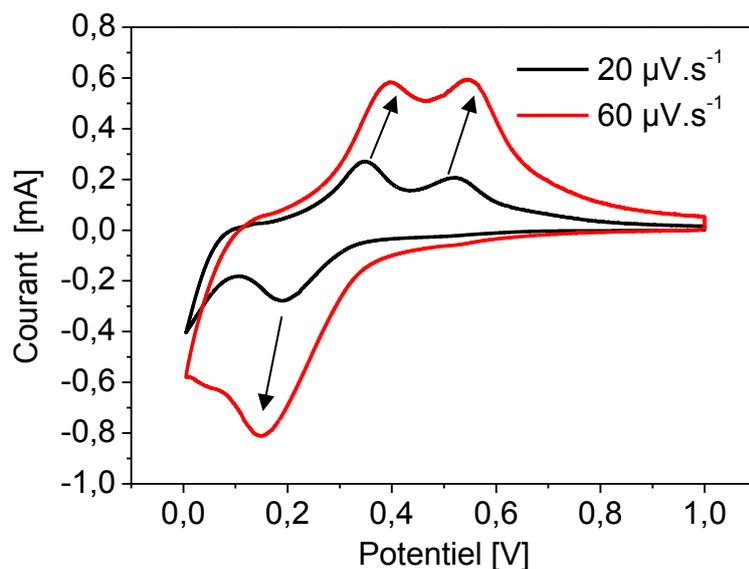


Figure V.1. Exemple de voltamogrammes obtenus sur c-Si<sub>30</sub> à 20 et 60  $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  (soit 72 et 216  $\text{mV}\cdot\text{h}^{-1}$ )

Il est clair qu'à 60  $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$  les phénomènes faradiques présents dans le voltamogramme sont déplacés vers les plus hauts potentiels pour les réactions d'oxydation et vers de plus bas potentiels pour les réactions de réduction, par rapport au voltamogramme à 20  $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ . On voit donc l'importance d'effectuer tous les voltamogrammes de cette étude à la même vitesse. Nous avons choisi 20  $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Les bornes en potentiel ont été fixées à 5 mV et 1 V afin d'assurer une lithiation proche de Li<sub>3,75</sub>Si et une délithiation la plus complète possible.<sup>83,195</sup> Dans ces conditions un balayage complet, i.e. un aller-retour entre ces bornes, prend 28 h. Les composites présentant des taux de carbone parfois très différents, les intensités ont été normalisées par rapport à la quantité de silicium afin de pouvoir comparer les matériaux entre eux.

## I-2. Première lithiation

Les piles après montage ont un potentiel en circuit ouvert (OCV) de 3V. La première étape d'une analyse par voltammétrie cyclique consiste à amener ce potentiel à 1 V afin de commencer le balayage entre les bornes précédemment définies, i.e. 1 V à 5 mV. Dans la fenêtre électrochimique [OCV ; 5 mV], des phénomènes de réduction sont généralement attribués à la décomposition des additifs vinyliques et des solvants de l'électrolyte (formation de SEI) et à l'amorphisation du silicium cristallin.<sup>85,124</sup> La Figure V.2 représente les signaux des voltamogrammes depuis le potentiel OCV des différentes piles, soit environ 3 V jusqu'à 5 mV.

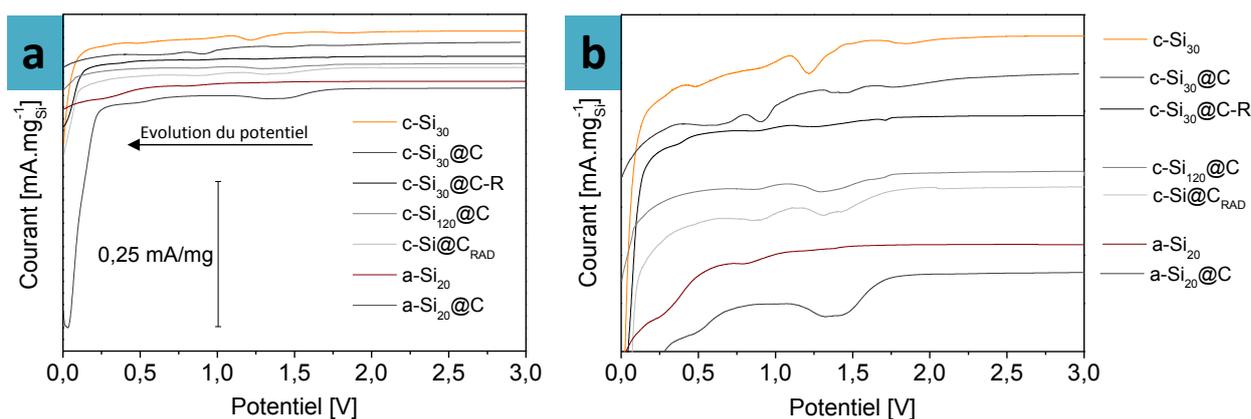


Figure V.2. Voltammogrammes entre OCV et 5 mV (a) et agrandissement (b)

Notons que les intensités sont toutes négatives et ne sont pas indiquées sur ce graphe en ordonnée, les voltammogrammes ayant été décalés pour faciliter leur comparaison. Une première observation permet de séparer ce graphe en trois zones.

#### I-2-1. Décomposition des additifs VC et FEC (3 à 0,8 V)

Jusqu'à 1,8 V il n'y a tout d'abord aucun phénomène électrochimique notable, mis à part une faible diminution du courant par effet de polarisation (Figure V.3). Ensuite, entre 1,7 et 0,7 V, des pics sont visibles sur l'ensemble des tracés et sont attribués à la décomposition des additifs vinyliques sur la surface de l'électrode.<sup>126</sup> Les voltammogrammes dans cette gamme de potentiel sont exposés en Figure V.3.

En premier lieu, une vague de réduction composée de deux phénomènes proches à 1,45 et 1,3 V environ est présente sur la totalité des voltammogrammes à l'exception de c-Si<sub>30</sub>. Une seconde vague de réduction à 1,2 V est fortement présente sur c-Si<sub>30</sub> et peu ou pas présente sur les matériaux composites. Enfin une troisième vague de réduction entre 0,8 et 0,9 V est présente sur la totalité des matériaux. Des différences importantes dans l'intensité et le potentiel d'apparition de ces trois phénomènes apparaissent en fonction des matériaux analysés et méritent que l'on s'attarde sur certaines d'entre elles.

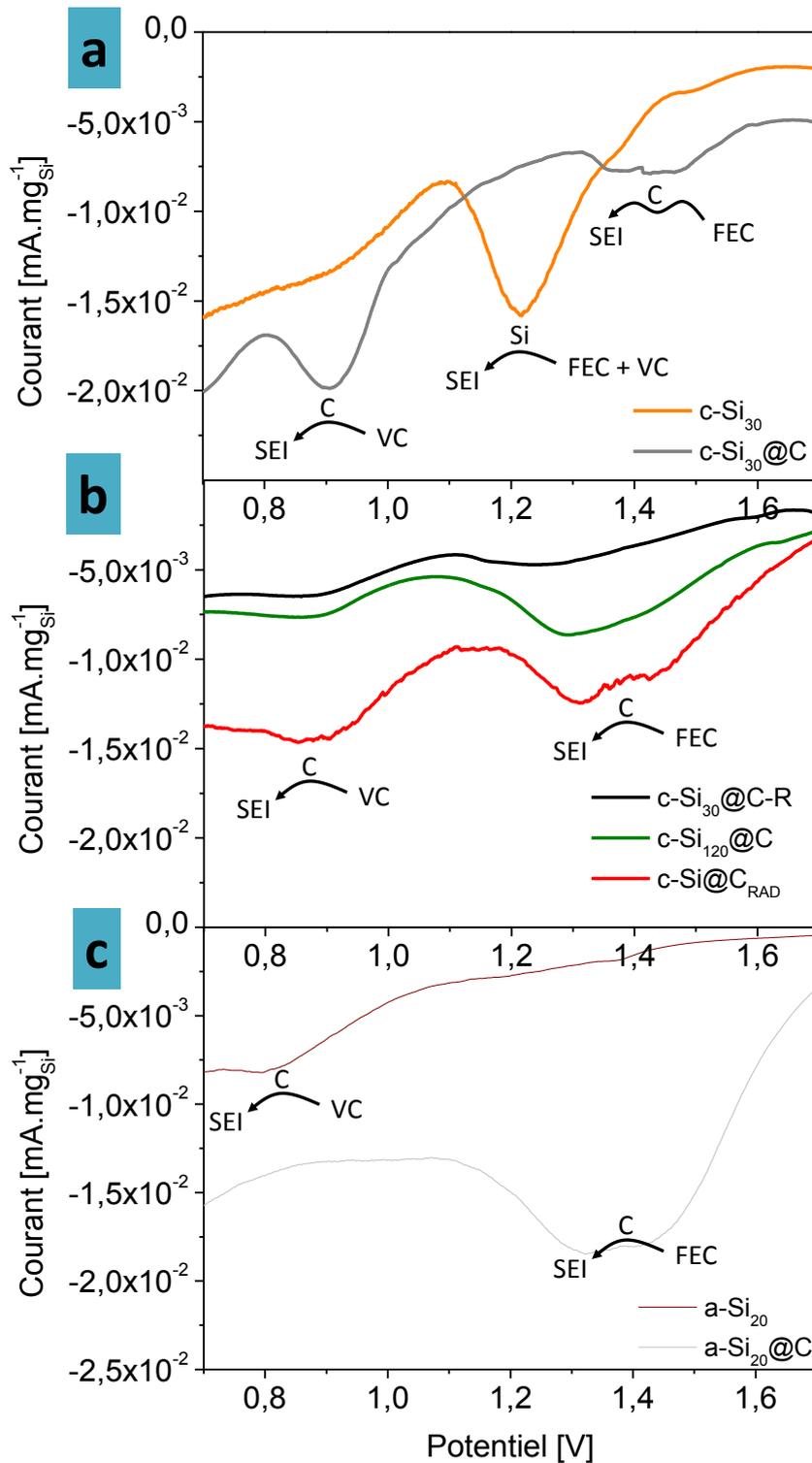


Figure V.3. Comparaison des signaux de c-Si<sub>30</sub>, c-Si<sub>30</sub>@C et c-Si<sub>30</sub>@C-R (a), c-Si<sub>120</sub>@C et c-Si@C<sub>RAD</sub> (b) et a-Si<sub>20</sub> et a-Si<sub>20</sub>@C (c) entre 1,7 et 0,7 V, dans la zone de décomposition des additifs vinyliques. Les flèches indiquent les phénomènes de réduction suivant la surface active sur laquelle ils ont lieu.

a. *Echantillons avec cœur cristallin <50 nm : c-Si<sub>30</sub>, c-Si<sub>30</sub>@C et c-Si<sub>30</sub>@C-R*

La Figure V.3a expose les voltammogrammes de c-Si<sub>30</sub> et de son composite associé c-Si<sub>30</sub>@C. Tandis que deux vagues de réduction apparaissent sur c-Si<sub>30</sub>@C à 1,45 et 0,9 V, une seule de plus grande intensité apparaît à 1,2 V sur l'échantillon non recouvert. Une telle différence de comportement

électrochimique ne peut avoir pour origine qu'une modification importante de la nature chimique de surface de la matière active.

Balbuena et Martinez ont montré que la décomposition du FEC et du VC est rapide sur les surfaces de silicium non lithiées et entraîne la formation de VC et de HF.<sup>85</sup> Ainsi il est possible d'attribuer la vague de réduction à 1,2 V à la décomposition des espèces VC provenant à la fois de l'électrolyte et de la décomposition partielle du FEC, d'où la formation d'un seul et unique pic. Le HF résultant de cette décomposition permet de stabiliser le lithium métallique en limitant fortement la formation de dendrite.<sup>196</sup> Les produits de décomposition générés seraient composés essentiellement des espèces  $\text{CO}^{2-}$  et  $\bullet\text{OC}_2\text{H}_2\text{O}^{2-}$  par un mécanisme à 2 électrons.<sup>127</sup>

En revanche, sur la surface de carbone, ce mécanisme n'est plus valable puisque deux vagues de réduction sont présentes. La vague à 1,45 V est alors attribuée à la décomposition du FEC par le biais d'un nouveau mécanisme, à 4 électrons et en deux étapes d'où la séparation en deux composantes, résultant en la formation d'espèces  $\text{CO}_2^{2-}$ ,  $\text{CH}_2\text{CHO}^-$  et HF. Ce mécanisme est décrit par Balbuena et Martinez comme étant majoritaire sur les surfaces carbonées. La vague de réduction à 0,9 V est quant à elle attribuée à la décomposition du VC sur les surfaces carbonées. Ce résultat pourrait indirectement confirmer que le recouvrement en carbone du composite  $\text{c-Si}_{30}\text{@C}$  est relativement homogène. En effet, la présence de particules de silicium non enrobées aurait pu donner lieu à l'apparition d'un pic à 1,2 V, tel que celui présent sur  $\text{c-Si}_{30}$ . Notons que les très faibles contributions à 0,9 V et 1,45 V pour l'échantillon non recouvert  $\text{c-Si}_{30}$  sont simplement liées à la présence des additifs carbonés, constituant également des surfaces électrochimiquement actives.

b. *Echantillons recuit  $\text{c-Si}_{30}\text{@C-R}$  et avec cœur cristallin > 50 nm :  $\text{c-Si}_{120}\text{@C}$  et  $\text{c-Si@C}_{\text{RAD}}$*

La Figure V.3b met en avant les voltammogrammes des électrodes à base de  $\text{c-Si}_{30}\text{@C-R}$ ,  $\text{c-Si}_{120}\text{@C}$  et  $\text{c-Si@C}_{\text{RAD}}$ . Le voltammogramme du composite recuit  $\text{c-Si}_{30}\text{@C-R}$  montre des intensités très faibles. La présence d'une vague de réduction large, de 1,5 V jusqu'à plus de 1,2 V en l'absence de réduction marqué à 1,4 V pourrait signaler l'apparition de silicium non recouvert de carbone après traitement thermique, comme suggérée par l'analyse EELS et les clichés METHR.

La séparation en deux composantes du mécanisme à deux étapes de la réduction du FEC est ici plus nette. Ces deux vagues de réduction sont décalées vers des potentiels plus bas en comparaison avec celles observés sur  $\text{c-Si}_{30}\text{@C}$ . Ce résultat met en avant la faible homogénéité de recouvrement sur ces deux échantillons sans toutefois révéler un grand nombre de particules de silicium nues en l'absence de réduction marquée à 1,2 V. Ce résultat est en accord avec les observations EELS précédentes ayant soulevé un problème d'hétérogénéité du recouvrement, en particulier pour l'échantillon  $\text{c-Si@C}_{\text{RAD}}$ .

c. *Echantillons avec cœur amorphe : a-Si<sub>20</sub> et a-Si<sub>20</sub>@C*

La Figure V.3c expose les voltammogrammes de a-Si<sub>20</sub> et de son composite associé a-Si<sub>20</sub>@C. Les signaux présents sur le matériau a-Si<sub>20</sub> sont très peu intenses, quasiment absents, en comparaison avec les signaux des autres matériaux. Or, il a été montré dans le chapitre précédent que la surface des particules de silicium amorphe non protégées par une coquille de carbone pourrait être oxydées, isolant électroniquement la surface de ce matériau.<sup>87</sup> De plus, pendant de la mise en forme des électrodes, les matériaux sont en milieu aqueux et soumis à une température de 60°C lors du séchage de la feuille d'électrode. Cette étape pourrait induire une oxydation encore plus importante des matériaux déjà sensibles en conditions non humides, tel que a-Si<sub>20</sub>. Ainsi, en l'absence de conduction électronique, la décomposition du VC et du FEC est très nettement limitée et il en résulte un voltammogramme quasiment plat sur cette fenêtre électrochimique.

Le composite associé a-Si<sub>20</sub>@C possède les deux signaux précédemment identifiés centrées à 1,45 et 1,3 V sans la présence de réduction à 0,9 V. La disparition de cette réduction attribuée à la dissociation du VC sur les surfaces carbonées est difficile à interpréter, en particulier lorsque l'on compare ce voltammogramme avec celui de c-Si<sub>30</sub>@C. Les deux matériaux possèdent une bonne homogénéité de recouvrement en carbone mais seul le c-Si<sub>30</sub>@C possède une contribution importante à 0,9 V. Les seules différences se situent au niveau de leur surface spécifique, de leur taux de carbone et de l'absence visuelle de particules de suie sur les clichés de microscopie de a-Si<sub>20</sub>@C. Ce dernier élément pourrait offrir une explication en attribuant plus particulièrement la décomposition du VC à 0,9 V sur les surfaces carbonées des particules de suies. Cette interprétation reste plausible puisque nous avons montré que la nature chimique du carbone présent sur les coquilles de carbone et dans les particules de suies pouvait différer. A nouveau, l'absence de réduction à 1,2 V confirme que peu de silicium est directement en contact avec l'électrolyte, en accord avec les analyses EELS.

I-2-2. Décomposition de EC et DEC (0,8 V à 0,2 V)

Cette seconde zone montre la présence d'une nouvelle réaction de réduction peu intense autour de 0,5 V. Elle est généralement attribuée dans la littérature à la dégradation des électrolytes EC et DEC sur la surface des matériaux actifs.<sup>197</sup>

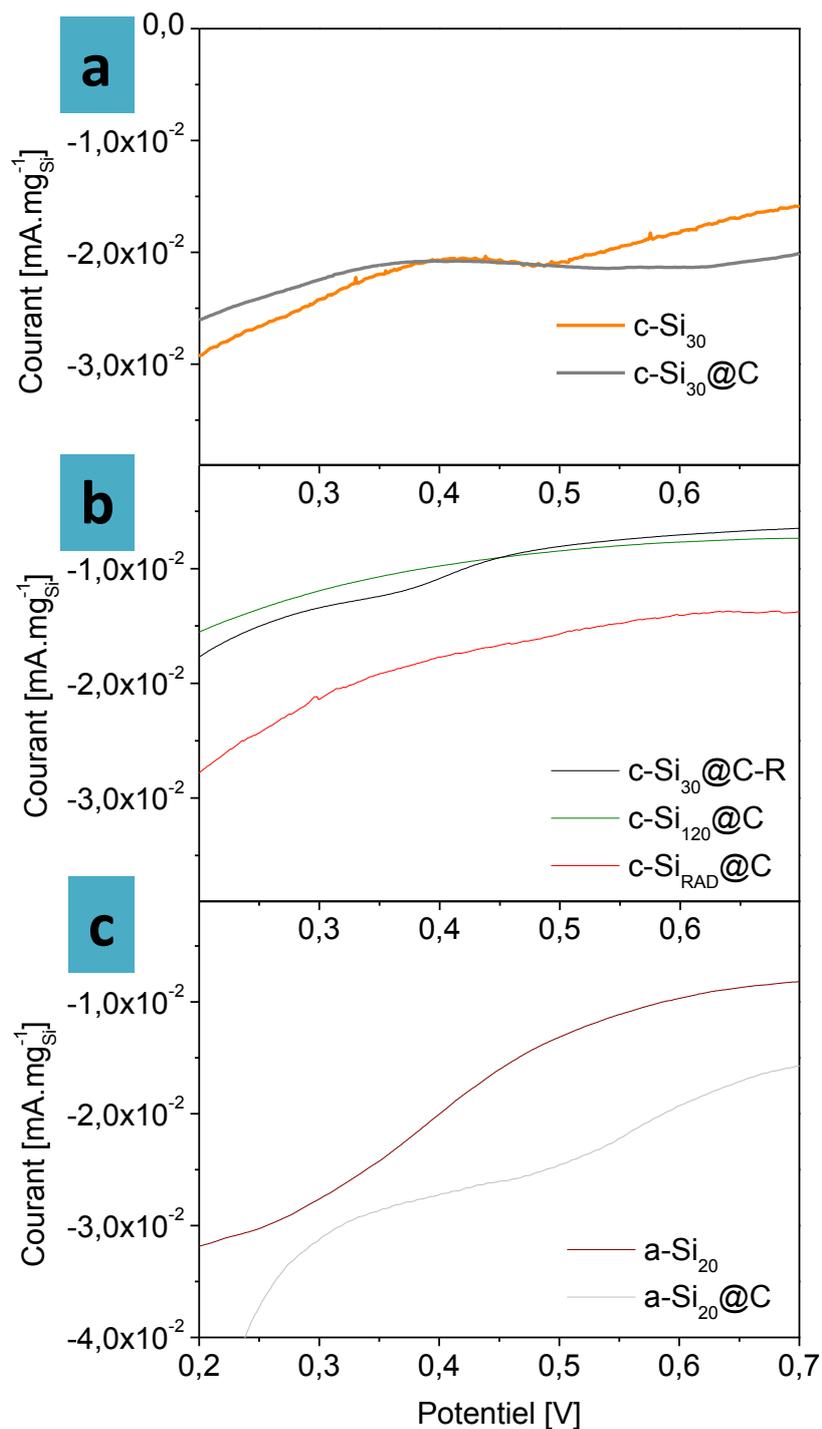


Figure V.4. Comparaison des voltammogrammes entre 0,7 et 0,2 V, dans la zone de décomposition de EC et DEC

a. *Echantillons avec cœur cristallin <50 nm : c-Si<sub>30</sub>, c-Si<sub>30</sub>@C et c-Si<sub>30</sub>@C-R*

A nouveau, la présence d'une coquille de carbone engendre une modification du potentiel de décomposition des solvants (Figure V.4a). Alors que la réduction liée à la décomposition de EC et DEC apparaît à 0,5 V sur le silicium non recouvert, celle présente sur c-Si<sub>30</sub>@C est plus large et centrée à 0,6 V. La formation de cette couche à un potentiel plus haut est un indicateur d'une meilleure affinité électronique entre la surface électroactive et les électrolytes. Or, cette affinité est supérieure avec

les surfaces carbonées par rapport aux surfaces de silicium et favorise le dépôt d'une SEI plus stable chimiquement et mécaniquement.<sup>85</sup>

b. *Echantillons recuit c-Si<sub>30</sub>@C-R et avec cœur cristallin > 50 nm : c-Si<sub>120</sub>@C et c-Si@C<sub>RAD</sub>*

Il est très intéressant de noter l'absence visuelle de réduction liée à la décomposition des solvants pour les composites c-Si<sub>120</sub>@C et c-Si@C<sub>RAD</sub> sur la Figure V.4b. Dans le premier cas, une interprétation provient de la combinaison entre la couverture en carbone moyennement homogène et la faible surface spécifique. Ces effets vont dans le même sens et permettent une diminution du contact silicium/electrolyte, donc de l'intensité de la réduction de EC et DEC. Dans le second cas, la présence de carbure de silicium et la fraction prépondérante en quantité de silicium des particules de diamètre très élevés est mise en cause, avec également pour résultat une diminution du contact silicium/electrolyte. Le composite recuit c-Si<sub>30</sub>@C-R présente pour sa part une réduction très basse, entre 0,4 et 0,3 V, forcément liée à de la formation de SEI sur des cœurs de silicium découvert après traitement thermique.

c. *Echantillons avec cœur amorphe : a-Si<sub>20</sub> et a-Si<sub>20</sub>@C*

Sur la Figure V.4c, la réduction de EC et DEC est très large et débute à partir de 0,5 V pour l'échantillon a-Si<sub>20</sub> soit aussi bas que l'échantillon cristallin c-Si<sub>30</sub>. L'intensité de ce phénomène n'est pas étonnant puisque les additifs VC et FEC n'ont pas été décomposés à la surface du matériau ne le protégeant pas d'un contact direct avec l'électrolyte. De plus, en offrant une surface très peu conductrice, le potentiel de réduction de EC et DEC ne peut qu'être décalé vers des valeurs plus basses. En revanche, la réduction à 0,5 V pour l'échantillon a-Si<sub>20</sub>@C est comparable aux échantillons précédents.

I-2-3. Première lithiation du silicium de 0,2 V à 5 mV

Comme indiqué dans le chapitre 1, le silicium cristallin subit une modification de sa structure lors de la formation des alliages Li<sub>x</sub>Si<sub>y</sub> se traduisant par une amorphisation progressive.<sup>198</sup> La littérature fait depuis quelques années, par le biais d'analyses microscopiques *in situ* de la lithiation de particules de silicium cristallines, référence à un phénomène diphasique.<sup>81</sup> L'avancée du front de lithiation amorphise progressivement le silicium cristallin jusqu'au cœur des particules sur la fenêtre 0,2 V à 5 mV. Les voltammogrammes de la Figure V.5, entre 0,2 V et 5 mV, présentent des vagues de réduction en dessous de 0,1 V dont les intensités sont très variables suivant les matériaux.

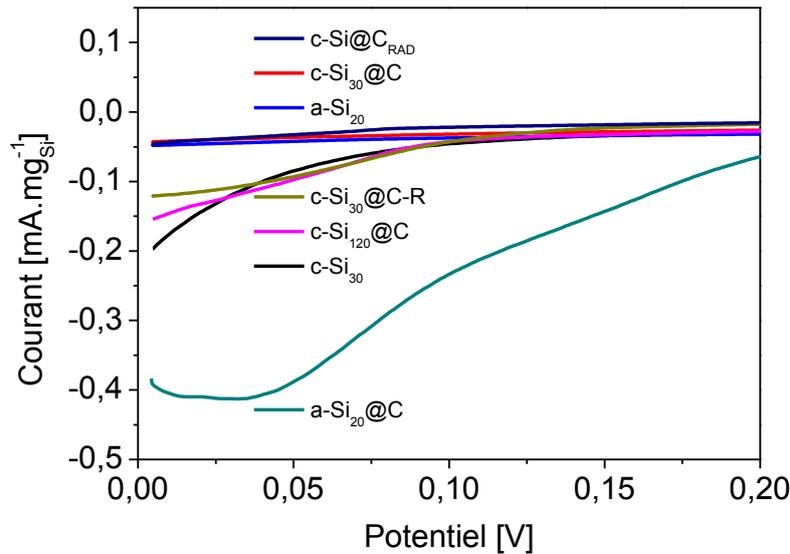


Figure V.5. Comparaison des voltammogrammes entre 0,2 et 5 mV, dans la zone d'amorphisation/lithiation du silicium

Trois matériaux présentent des intensités très faibles : c-Si<sub>30</sub>@C, c-Si@C<sub>RAD</sub> et a-Si<sub>20</sub>. L'oxydation importante de la surface du matériau à base de silicium amorphe explique à nouveau la faible intensité des signaux de lithiation. Concernant le matériau c-Si<sub>30</sub>@C, les faibles intensités pourraient être attribuées à l'enrobage homogène de carbone peu structurée. Cette coquille, dont la conduction électronique est limitée, pourrait apporter une contribution résistive limitant la lithiation. Nous verrons plus tard que ce phénomène limitant s'affaiblit au fur et à mesure du cyclage. Enfin, la présence de carbure de silicium dans l'échantillon c-Si@C<sub>RAD</sub> est également un facteur limitant sur l'intensité des courants de lithiation en abaissant la conductivité électronique globale de l'électrode.

Les intensités de premières lithiation sont plus élevées concernant les matériaux c-Si<sub>30</sub>, c-Si<sub>30</sub>@C-R et c-Si<sub>120</sub>@C. La mauvaise homogénéité de recouvrement en carbone des composites c-Si<sub>30</sub>@C-R et c-Si<sub>120</sub>@C permet d'expliquer cet effet puisqu'ils offrent tous les deux des surfaces de silicium nues, et éventuellement des particules de silicium non recouvertes, plus faciles à lithier.

Enfin, le matériau a-Si<sub>20</sub>@C présente le voltammogramme dont l'intensité de première lithiation est la plus élevée. La littérature mentionne peu de résultats de voltammétrie cyclique sur des nanomatériaux à base de silicium amorphe de moins de 50 nm, en partie à cause de l'effet négatif de leur forte oxydation de surface comme il l'a été montré sur le matériau a-Si<sub>20</sub>. La protection contre l'oxydation apportée par la coquille carbonée montre ici un intérêt supplémentaire.

Il est facile d'envisager l'hypothèse suivante : le silicium amorphe présente une diffusion du lithium plus rapide jusqu'au cœur des particules par rapport au silicium cristallin. Les études par microscopie *in situ* de lithiation de nanoparticules de silicium cristallines du groupe de Cui et al. montre que l'interface entre la phase silicium lithiée et la phase silicium cristalline est très fine, composée

seulement de quelques couches atomiques.<sup>81</sup> Cela suggère que la lithiation est limitée par la diffusion du lithium au travers du réseau cristallin de silicium. Ainsi, dès la première lithiation du composite a-Si<sub>20</sub>@C, la lithiation plus profonde du matériau est permise contrairement aux matériaux cristallins présentés précédemment, d'où les intensités plus importantes. Notons que le courant remonte avant d'atteindre la borne basse en potentiel de 5 mV, signe que le phénomène de réduction est quasiment terminé. Il sera montré dans le prochain paragraphe, grâce aux balayages voltamétriques suivants, que la diffusion du lithium est si facilitée dans ce composite que la lithiation a été totale dès le première balayage.

### I-3. Balayages voltamétriques des cycles suivants

Après la première lithiation, le potentiel des piles est balayé entre 5 mV et 1 V, toujours à la vitesse de 20  $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ . Ces balayages permettent un suivi direct de la cyclabilité du matériau grâce aux intensités lithiées et délithiées. Une augmentation de ces intensités signifie une augmentation de la proportion de matériau lithié, i.e. une lithiation plus profonde vers le cœur des particules, tandis qu'une diminution ne peut indiquer qu'une dégradation progressive des propriétés électrochimiques de l'électrode par un ou plusieurs des différents mécanismes discutés dans la partie bibliographique. La stabilisation des intensités est le signe que la lithiation du matériau est stable.

#### I-3-1. Echantillons avec cœur cristallin <50 nm : c-Si<sub>30</sub>, c-Si<sub>30</sub>@C et c-Si<sub>30</sub>@C-R

La Figure V.6 montre les 30 balayages suivants la première lithiation des matériaux présentés précédemment. Les voltammogrammes de gauche (Figure V.6a, b et c) comportent les balayages pendant lesquels les intensités de lithiation et de délithiation augmentent, et ceux de droite comportent les balayages à partir desquels les matériaux sont soit stabilisés, soit progressivement dégradés.

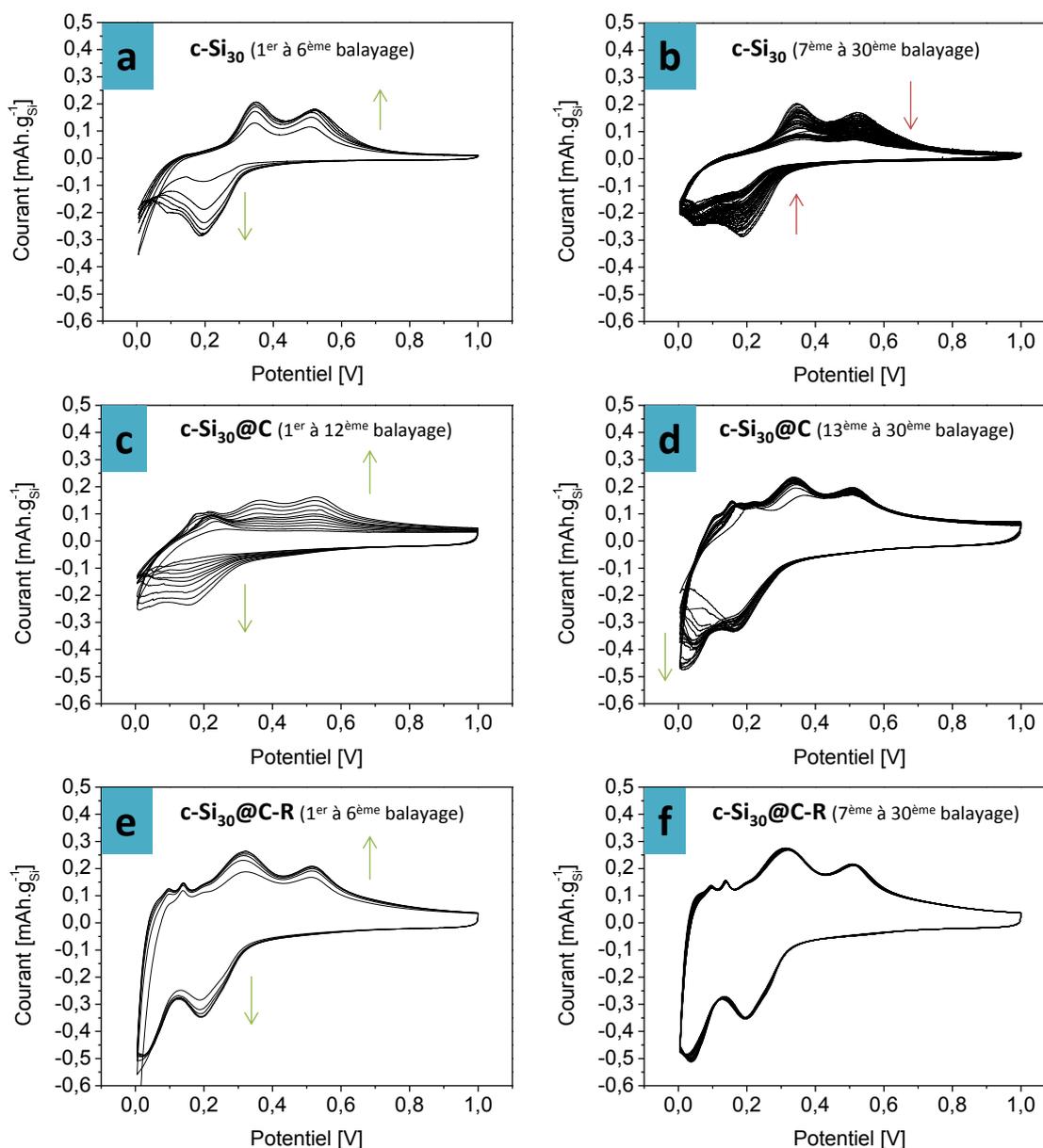


Figure V.6. Comparaison des 30 balayages suivant la première lithiation de  $c\text{-Si}_{30}$  (a et b),  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$  (c et d) et  $c\text{-Si}_{30}\text{@C-R}$  (d et e), entre 5 mV et 1 V à  $20 \mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Pendant les 6 premiers balayages,  $c\text{-Si}_{30}$  voit les signaux augmenter progressivement sur toute la gamme de potentiel jusqu'à atteindre leurs valeurs maximales (Figure V.6a). Ensuite, les signaux sont décroissants pendant les balayages suivants indiquant la diminution progressive de la lithiation réversible du matériau. En revanche, après respectivement 12 et 6 balayages d'augmentation des signaux de lithiation et de délithiation (Figure V.6c et e), les piles des matériaux composites  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$  et  $c\text{-Si}_{30}\text{@C-R}$  montrent une stabilisation de ces signaux électrochimiques autour de leur valeur maximale (Figure V.6d et f). Le plus grand nombre de cycles nécessaires pour atteindre la stabilisation dans le cas de l'échantillon non recuit semble indiquer que la coquille de carbone désordonnée engendre bel et bien une résistance retardant la lithiation profonde du cœur de silicium qui, après recuit, disparaît. De plus, la stabilité des signaux est plus importante pour

l'échantillon recuit. L'augmentation de la conductivité électronique pourrait faciliter la lithiation profonde du cœur de silicium tandis que la diminution de la surface spécifique limiterait l'intensité des phénomènes de dégradation.

Une autre remarque peut être tirée de ces voltammogrammes : la proportion de courant capacitif, i.e. non faradique, est de plus en plus élevée dans l'ordre suivant :  $c\text{-Si}_{30} < c\text{-Si}_{30}@C\text{-R} < c\text{-Si}_{30}@C$ . Cet effet capacitif se caractérise par l'absence de retour aux intensités nulles à la fin des phénomènes de delithiation. Ainsi, plus l'amplitude du voltammogramme autour de 1 V est grande, plus le matériau présente une composante de stockage électrochimique non faradique. Cet effet est probablement lié à l'accumulation de charges en surface des matériaux conducteurs électroniques et est directement corrélé à la surface spécifique des échantillons, en accord avec les mesures effectuées dans le chapitre III.

### I-3-2. Echantillons avec cœur cristallin > 50 nm : $c\text{-Si}_{120}@C$ et $c\text{-Si}@C_{\text{RAD}}$

La Figure V.7 présente les balayages des matériaux  $c\text{-Si}_{120}@C$  et  $c\text{-Si}@C_{\text{RAD}}$  suivant la première lithiation par voltammétrie cyclique.

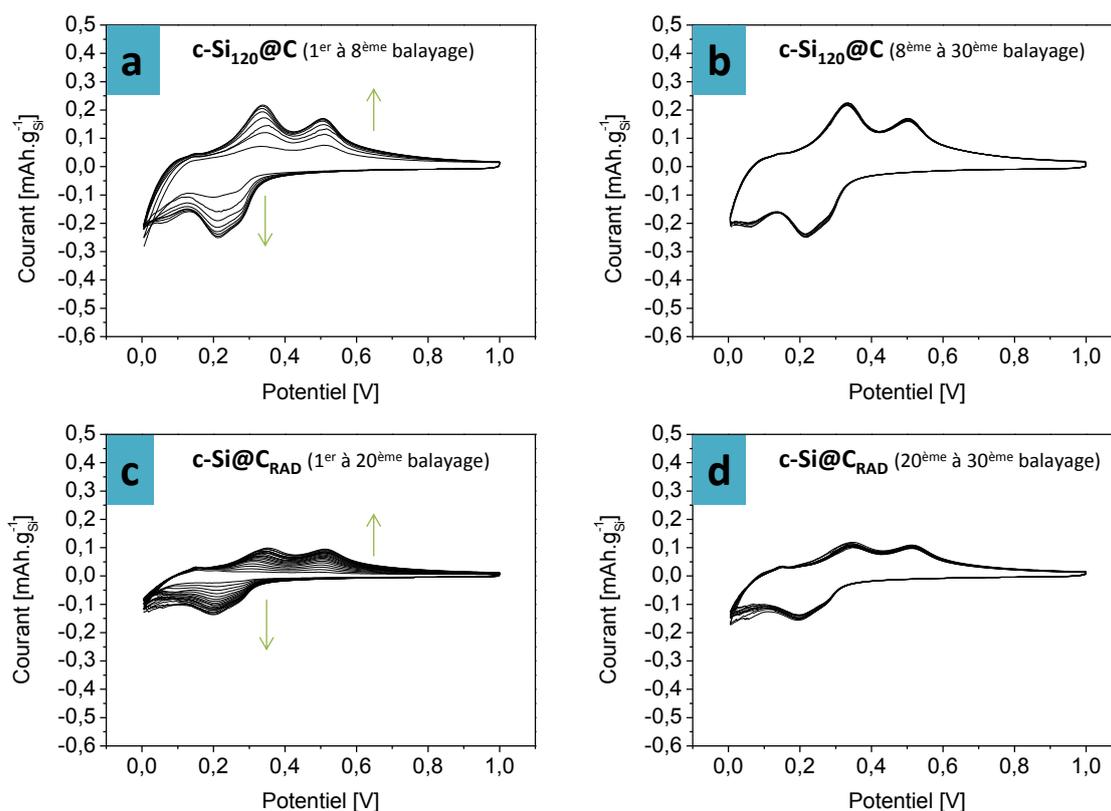


Figure V.7. Comparaison des 30 balayages suivant la première lithiation de  $c\text{-Si}_{120}@C$  (a et b) et  $c\text{-Si}@C_{\text{RAD}}$  (c et d), entre 5 mV et 1 V à  $20 \mu\text{V.s}^{-1}$ .

Le composite  $c\text{-Si}_{120}\text{@C}$  voit ses signaux de lithiation et de délithiation se stabiliser après 8 balayages tandis que le composite  $c\text{-Si}\text{@C}_{\text{RAD}}$  nécessite 20 balayages (Figure V.7a et c). Notons que les intensités du composite  $c\text{-Si}\text{@C}_{\text{RAD}}$  sont près de deux fois inférieures à celle de  $c\text{-Si}_{120}\text{@C}$ .

La présence de carbure de silicium en faible quantité est à nouveau mise en cause dans le retard à la lithiation de  $c\text{-Si}\text{@C}_{\text{RAD}}$ . En effet, cette phase très faiblement conductrice ionique et électronique limite la conductivité globale de l'électrode et donc la diffusion du lithium vers le silicium. De plus, d'après la valeur maximale atteinte par les intensités au bout du 20<sup>ème</sup> balayage, il est probable qu'une partie du matériau ne soit pas électrochimiquement accessible. En revanche le matériau  $c\text{-Si}_{120}\text{@C}$  atteint un maximum proche de ceux atteints par les matériaux précédents.

Ces données semblent indiquer de faibles propriétés électrochimiques du matériau synthétisé par insertion radiale de l'éthylène, contrairement au matériau synthétisé par insertion concentrique. L'enrobage non homogène et la présence de carbure de silicium sont mis en cause.

### I-3-3. Echantillons amorphes : $a\text{-Si}_{20}$ et $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$

La Figure V.8 présente les balayages des matériaux  $a\text{-Si}_{20}$  et  $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$  suivant la première lithiation par voltammétrie cyclique.

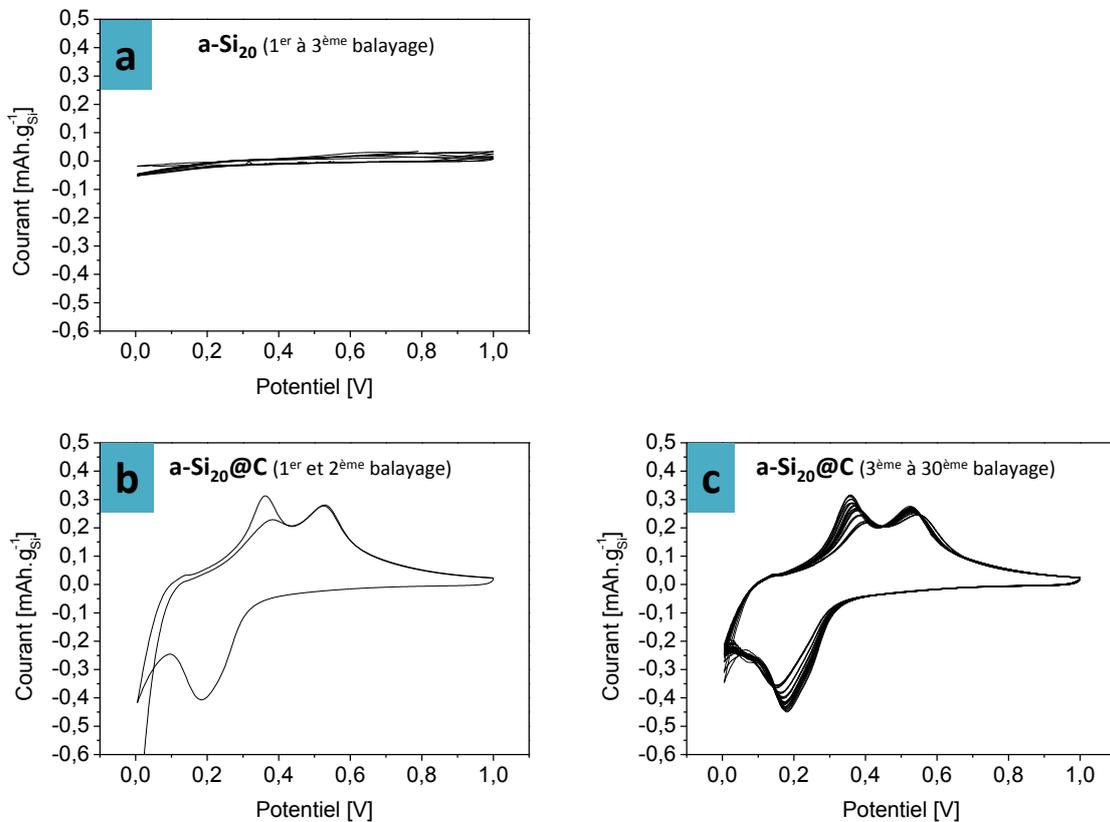


Figure V.8. Comparaison des 30 balayages suivant la première lithiation de  $a\text{-Si}_{20}$  (a) et  $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$  (b et c), entre 5 mV et 1 V à  $20 \mu\text{V.s}^{-1}$ .

Il n'a pas été possible d'obtenir un signal correct pour les piles dont l'électrode est composée du matériau a-Si<sub>20</sub>. Le voltammogramme plat de la Figure V.8a est attribué à la faible conductivité électronique de la couche épaisse d'oxyde de surface. La surface du matériau apparaît alors comme très résistive, limitant fortement sa lithiation.

Les voltammogrammes de la Figure V.8b et c sont obtenus à partir d'une électrode composée de a-Si<sub>20</sub>@C et diffèrent fortement de a-Si<sub>20</sub> malgré la présence du même cœur amorphe. Cette différence est attribuée à la protection contre l'oxydation du cœur apporté par la coquille de carbone. En effet, Aurbach *et al.* montrent que des films minces de silicium amorphe, protégés de l'oxydation juste après leur synthèse, possèdent des voltammogrammes identiques à ceux de a-Si<sub>20</sub>@C.<sup>122</sup> Sur la Figure V.8b, il est intéressant de noter qu'après la première lithiation, les intensités sont déjà autour de leurs maxima respectifs. Ce phénomène indique que le matériau a probablement été lithié jusqu'au cœur et ce dès le premier balayage.

Deux théories concernant la diffusion du lithium dans le silicium amorphe sont présentes dans la littérature. Ogata *et al.* ont montré par spectroscopie RMN l'existence de deux mécanismes distincts de la formation d'alliage lithié selon l'état cristallin du silicium : un mécanisme type solution solide, rapide, pour le silicium amorphe et un mécanisme diphasique, lent, pour le silicium cristallin.<sup>199</sup> En revanche, Cui *et al.* montre que la lithiation d'une particule de silicium amorphe fait également l'objet d'un mécanisme diphasique par microscopie *in-situ* et invoque la nécessité d'avoir une interface suffisamment riche en lithium avant de pouvoir rompre des liaisons Si-Si et de pouvoir progresser dans le réseau cristallin. En revanche, ces deux expériences ont été menées sur des films minces de silicium amorphe, car plus facile à synthétiser et à manipuler, et la littérature ne fait pas mention à notre connaissance d'une étude sur la lithiation de particules de silicium amorphe de diamètre aussi faible. Cui *et al.* ont en revanche également mené ces expériences sur des particules de silicium amorphe de 500 nm de diamètre et tiré les mêmes conclusions.<sup>81</sup> S'il paraît évident qu'un mécanisme de diffusion diphasique est obligatoire pour les raisons soulignées par Cui *et al.*, la concentration en lithium nécessaire pour amorcer la dissociation des liaisons Si-Si d'un cristal ne peut qu'être plus importante que celle nécessaire pour un réseau très amorphe. Ainsi, Ogata *et al.* voient expérimentalement un mécanisme de diffusion rapide qu'ils ont qualifié de diffusion type solution solide. La très faible cristallinité de l'échantillon a-Si<sub>20</sub>@C semble donc permettre une diffusion plus rapide du lithium au travers du matériau, dès la première lithiation.

En conclusion de cette étude par voltammétrie cyclique, certains matériaux ont montré des propriétés électrochimiques supérieures en matière de stabilité, tels que les composites cœur-coquille c-Si<sub>30</sub>@C, c-Si<sub>30</sub>@C-R, c-Si<sub>120</sub>@C et a-Si<sub>20</sub>@C. Cependant, si le balayage voltammétrique a

permis d'identifier rapidement des différences dans la décomposition des additifs VC et FEC et au niveau des mécanismes de lithiation (diphasique lent ou rapide, contribution résistive d'une coquille de carbone ou non, effet d'une surface fortement oxydé), il n'est pas forcément représentatif des propriétés de cyclabilité galvanostatique des matériaux, i.e. lors de la lithiation et de la délithiation contrôlées par le courant. Une des principales différences entre ces deux techniques est située au niveau de la durée pendant laquelle les matériaux sont soumis à un potentiel inférieur à 200 mV. La Figure V.9 compare l'évolution du potentiel au cours du temps lors de la première lithiation par voltammétrie cyclique et par cyclage galvanostatique.

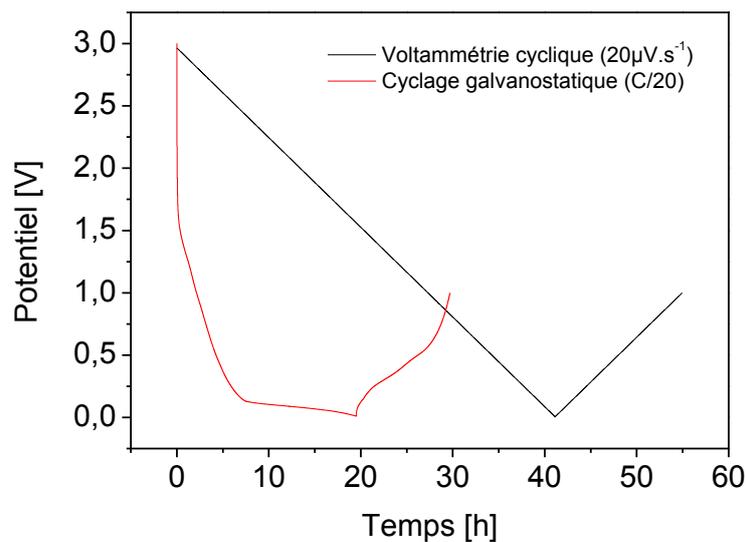


Figure V.9. Exemple de première lithiation réalisée par balayage voltammétrique et par cyclage galvanostatique

Une pile dont le potentiel est balayé cycliquement passe près de 5 heures en dessous de 200 mV tandis qu'une pile cyclée galvanostatiquement est parfois soumise à un potentiel aussi bas pendant près de 15 heures. Ainsi, la voltammétrie cyclique ne permettrait pas toujours de suivre le vieillissement des électrodes dans des conditions de cyclage réelles et ne doit être utilisée qu'à des fins d'identification des phénomènes électrochimiques.

La partie suivante étudie le cyclage galvanostatique de ces mêmes électrodes afin d'obtenir des informations sur les propriétés électrochimiques des matériaux lors d'une analyse plus proche du fonctionnement réel d'une batterie. Après cyclage, une analyse post mortem est opérée afin d'identifier d'éventuelles différences de morphologie des électrodes en fonction de leurs propriétés électrochimiques.

## II. Cyclage galvanostatique et analyses post mortem

### II-1. Cyclage galvanostatique à C/5

#### II-1-1. Conditions de cyclage

Les expériences de cyclage galvanostatique suivantes sont réalisées sur des piles avec un c-rate  $\frac{C}{5}$  après 5 cycles de formation à c-rate  $\frac{C}{20}$ , sur un potentiostat Arbin. Les cycles de formation ont pour rôle à la fois d'amorphiser le silicium en profondeur et de permettre la formation d'une couche de SEI homogène dans des conditions de courant faible. On définit la première irréversible comme étant la différence entre la capacité de la première lithiation et de la première délithiation. L'efficacité coulombique CE est quant à elle définie comme le rapport, en pourcentage, de la capacité délithiée sur la capacité lithiée au cours d'un cycle galvanostatique. Ainsi,  $CE_{1ère}$  est la valeur d'efficacité coulombique calculée au premier cycle de lithiation/délithiation. On définit également  $CE_{moy}$  l'efficacité coulombique moyenne des dix derniers cycles. Ces valeurs seront particulièrement suivies dans les résultats suivants car influant fortement sur la cyclabilité des matériaux lors de leur utilisation en pile complète, comme nous l'avons montré dans le chapitre II.

Le c-rate de  $\frac{C}{5}$  utilisé lors de ces expériences possède deux avantages. Tout d'abord, contrairement au balayage voltammétrique, il permet d'étudier la stabilité des matériaux sur un grand nombre de cycles dans un laps de temps relativement restreint, une expérience de 300 cycles à  $\frac{C}{5}$  ayant une durée maximum de 4 mois. Dans un second temps, ce C-rate modérément élevé offre la possibilité d'étudier les matériaux d'électrode dans une gamme de courant représentatif d'une application en cellule complète.

La Figure V.10 présente les capacités obtenues au cours de la première lithiation et de la première délithiation de l'ensemble des matériaux précédemment étudiés et la Figure V.11 montre les capacités obtenues par les cyclage galvanostatiques suivants. Les évolutions des capacités de lithiation et de délithiation en fonction du nombre de cycles effectués sont données sur les graphes de gauche tandis que les efficacités coulombiques respectives sont données sur les graphes de droite.

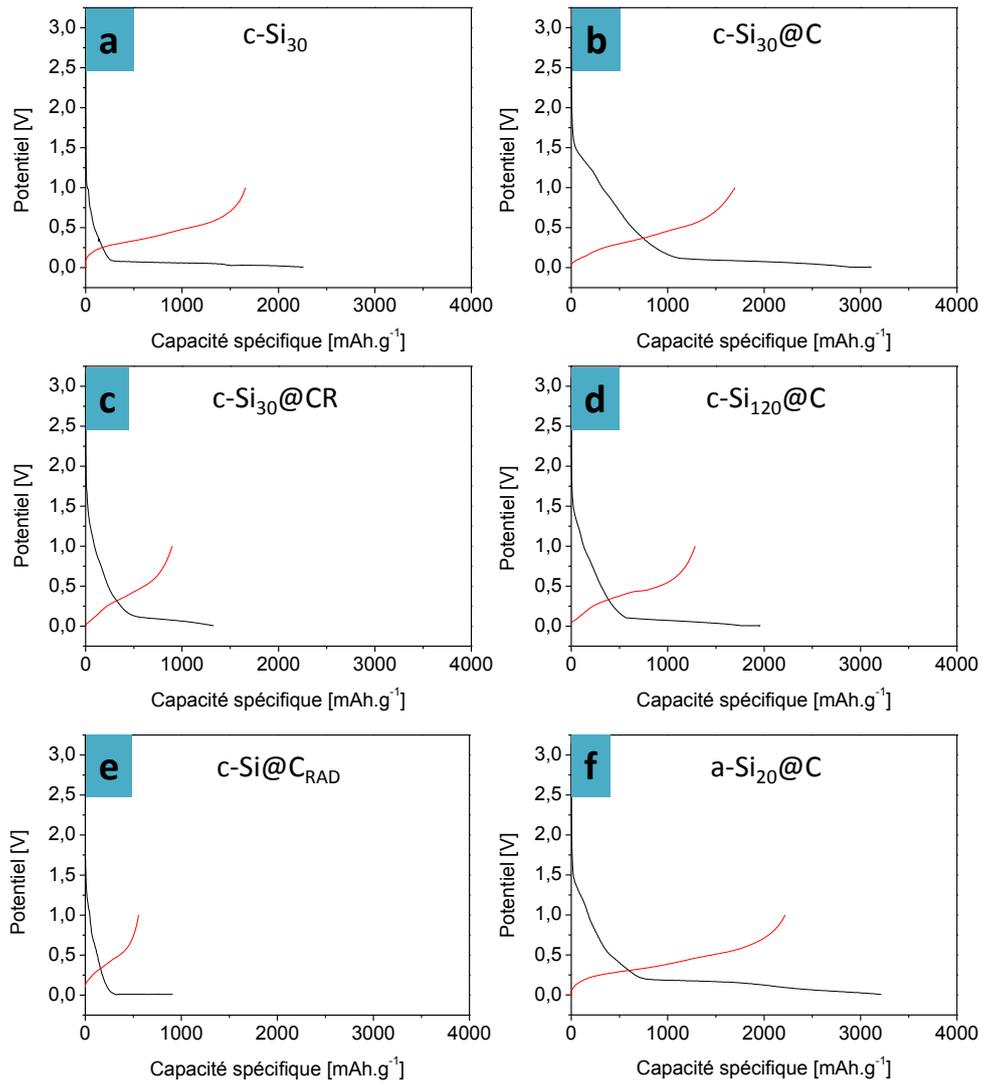


Figure V.10. Capacités des premières lithiations et premières délithiations

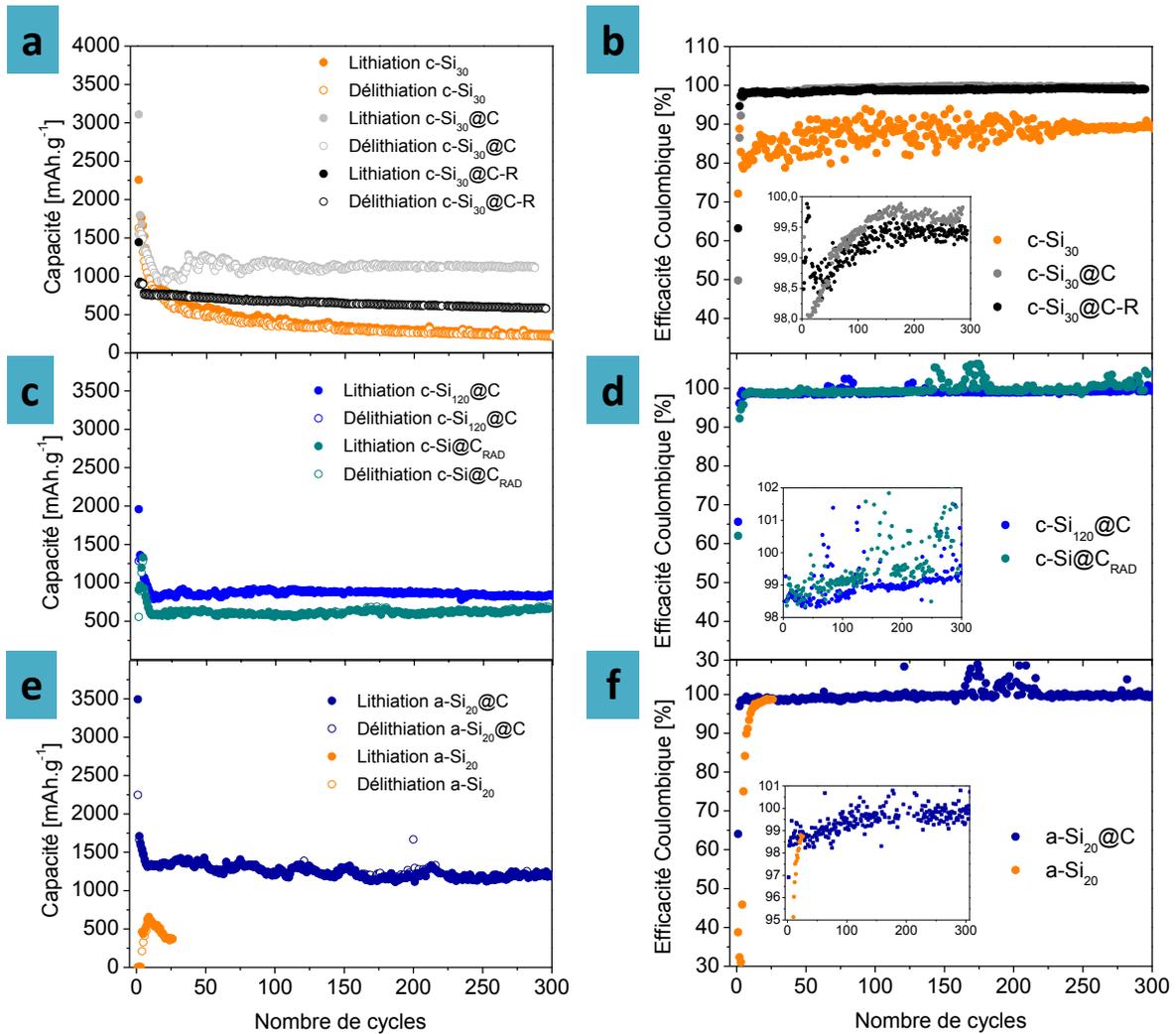


Figure V.11. Capacités (a,c et e) et efficacités coulombiques associées (b,d et f) de l'ensemble des piles cyclées galvanostatiquement

### II-1-2. Echantillon à cœur cristallin <50nm: c-Si<sub>30</sub>, c-Si<sub>30</sub>@C et c-Si<sub>30</sub>@C-R

Au cours des premiers cycles, les capacités sur la Figure V.11a associées au matériau silicium non recouvert c-Si<sub>30</sub> (en orange) diminuent très fortement. La première lithiation est de 2250 mAh.g<sup>-1</sup> et la première délithiation est de 1620 mAh.g<sup>-1</sup>, soit CE<sub>1ère</sub>=72,1 %. Notons que la capacité théorique de l'électrode, i.e. 3580 mAh.g<sup>-1</sup>, n'est pas atteinte. La capacité réversible se stabilise autour de 240 mAh.g<sup>-1</sup> à la fin des 300 cycles, après une diminution importante pendant les 30 premiers cycles. L'efficacité coulombique moyenne lors des 100 derniers cycles est de CE<sub>moy</sub>=87,2 %.

Ce comportement en cyclage galvanostatique dénote une très faible cyclabilité de c-Si<sub>30</sub>. Les particules de diamètre inférieur à 50 nm ne pouvant subir de phénomène de pulvérisation très intense lors de leur variation volumique, une autre explication à la diminution de la capacité de c-Si<sub>30</sub> doit être identifiée. De plus, le fait que la première lithiation ne permette pas d'atteindre la capacité maximale du silicium indique que le matériau est résistif.

Le matériau c-Si<sub>30</sub>@C (en gris sur Figure V.11a) présente une première lithiation très élevée de 3150 mAh.g<sup>-1</sup>, largement supérieure à la capacité théorique de l'électrode (1590 mAh.g<sup>-1</sup>), et une première délithiation de 1550 mAh.g<sup>-1</sup>. Cette valeur ne peut être expliquée que par la formation de SEI en grande quantité, interprétation appuyée par une première efficacité coulombique très faible, CE<sub>1ère</sub>=49,2 %, puis par la stabilisation de la capacité autour de 1200 mAh.g<sup>-1</sup> jusqu'au 300<sup>ème</sup> cycle. La capacité irréversible du premier cycle, i.e. 1400 mAh.g<sup>-1</sup>, pourrait alors uniquement être liée à la surface spécifique élevée développée par le matériau actif. Après stabilisation, la capacité réversible est de 1200 mAh.g<sup>-1</sup> soit une valeur proche de la capacité théorique du matériau. L'efficacité coulombique sur les 100 derniers cycles est de CE<sub>moy</sub>=99,7 %. L'effet de protection de la coquille carbonée, vis-à-vis de l'échantillon c-Si<sub>30</sub>, est clairement mis en avant et permet une stabilisation du silicium cristallin.

Le matériau c-Si<sub>30</sub>@C-R (en noir sur la Figure V.11a) présente une première lithiation de 1450 mAh.g<sup>-1</sup> et une première délithiation de 915 mAh.g<sup>-1</sup>, soit CE<sub>1ère</sub>=63,1 %. Ici, la diminution de la surface spécifique après traitement thermique a permis la diminution de la première irréversible. Cependant, les capacités lithiées, malgré leurs stabilités élevées, diminuent lentement. Ainsi, malgré une augmentation importante de la stabilité vis-à-vis de c-Si<sub>30</sub>, la capacité réversible après 300 cycles n'est que de 580 mAh.g<sup>-1</sup> et l'efficacité coulombique moyenne du composite c-Si<sub>30</sub>@C-R sur les 100 derniers cycles est de CE<sub>moy</sub>=99,4 %. Comme nous l'avons vu précédemment par spectroscopie des électrons Auger, le recuit a pu engendrer une perte partielle de la structure cœur-coquille. Les particules mises à nues subiraient alors les mêmes phénomènes de dégradation que les particules de l'échantillon c-Si<sub>30</sub>. Notons cependant que l'intensité de ces phénomènes de dégradation est tout de même limitée. C'est le signe que les cœurs de silicium de l'échantillon c-Si<sub>30</sub>@C-R bénéficient malgré tout d'un effet de protection partiellement altéré. De plus, il ne faut pas négliger l'effet de dilution dont bénéficient ces deux composites cœur-coquille puisque environ la moitié de la masse de ces matériaux est composée de nanoparticules de suie.

### II-1-3. Echantillons avec cœur cristallin > 50 nm : c-Si<sub>120</sub>@C et c-Si@C<sub>RAD</sub>

La première lithiation du matériau c-Si<sub>120</sub>@C (en bleu sur la Figure V.11c) est de 1950 mAh.g<sup>-1</sup> et la première délithiation est de 1280 mAh.g<sup>-1</sup> soit une première efficacité coulombique de CE<sub>1ère</sub>=65,6 %. La capacité diminue rapidement pendant les 10 premiers cycles pour se stabiliser autour de 880 mAh.g<sup>-1</sup> jusqu'à la fin des 300 cycles. L'efficacité coulombique moyenne des 100 derniers cycles est de CE<sub>moy</sub>=99,3 %. La perte de capacité lors des premiers cycles pourrait cette fois-ci être effectivement liée à la taille des cœurs de silicium : phénomène largement décrit dans la littérature, les particules de silicium d'un diamètre supérieur à 100 nm se pulvérisent rapidement au cours du cyclage.<sup>68,89</sup> Cependant, cette perte étant relativement contenue, on peut penser que seule

la fraction des particules bien au-dessus des 100 nm de diamètre a souffert d'un effet de dégradation prononcé. En effet, le cyclage d'une unique population de particules de plus de 150 nm de diamètre conduit en général à l'absence totale de capacité au bout de quelques cycles, tel que présenté dans les travaux de Xiao *et al.*<sup>200</sup> Notons que les modèles de rupture développés par Stournara *et al.* prévoient une stabilité limitée des coquilles de moins de deux nanomètres sur un cœur de silicium de plus de 100 nm, ce qui peut également expliquer les plus faibles propriétés électrochimiques de c-Si<sub>120</sub>@C en comparaison avec c-Si<sub>30</sub>@C.<sup>201</sup>

L'échantillon c-Si@C<sub>RAD</sub> présente une première lithiation de 895 mAh.g<sup>-1</sup> et une première délithiation de 545 mAh.g<sup>-1</sup> soit CE<sub>1ère</sub>=60,9 %. Ces valeurs sont très inférieures à la capacité spécifique théorique du matériau (3560 mAh.g<sup>-1</sup>). Après une dizaine de cycles, les capacités augmentent ponctuellement puis chutent très rapidement pour se stabiliser autour de 600 mAh.g<sup>-1</sup>. De façon similaire à c-Si<sub>120</sub>@C, la perte rapide de capacité pendant les dix premiers cycles est attribuée à la pulvérisation de la fraction de particules de diamètre supérieur à 100 nm. En effet, il a été montré dans le chapitre précédent que cet échantillon obtenu par insertion radiale de l'éthylène est composé de cœur de silicium dont le diamètre varie entre 30 et 200 nm. Notons également l'augmentation ponctuelle des capacités lors des 5 premiers cycles à C/20 qui sera discutée ci-après. Enfin, l'efficacité coulombique moyenne des dix derniers cycles est de C<sub>moy</sub>=99,2 %.

La non-accessibilité à la capacité spécifique théorique maximale du matériau, ainsi que l'augmentation de la capacité pendant les 5 premiers cycles à C/20, pourrait ici être attribuées à la présence de carbure de silicium, non conducteur ionique et électronique, en surface des particules de silicium. Notons que des matériaux à base de silicium et de carbure de silicium obtenus par broyage mécanique ont montré des capacités spécifiques similaires dans la littérature.<sup>130</sup>

### II-1-4. Matériau amorphe : a-Si<sub>20</sub> et a-Si<sub>20</sub>@C

La Figure V.11e présente les résultats de cyclage galvanostatique sur les échantillons amorphes a-Si<sub>20</sub> et a-Si<sub>20</sub>@C. Dans un premier temps il faut noter que l'échantillon a-Si<sub>20</sub> n'a pas pu être cyclé à  $\frac{C}{5}$  suivant le même programme que les matériaux précédents à cause d'un phénomène de polarisation : la variation rapide du potentiel entre les bornes 5 mV et 1 V est telle qu'aucune capacité ne peut être obtenue, les 300 cycles étant alors effectués en moins d'une minute. Ce phénomène, à relié au problème rencontré lors de la voltammétrie cyclique de cet échantillon, est probablement lié à l'oxydation importante de la surface de cet échantillon, diminuant drastiquement la conductivité électronique du matériau. Ainsi, les 30 cycles présentés sur la Figure V.11e ont été obtenus à  $\frac{C}{50}$  et offrent une capacité très limitée pour une vitesse de charge et de décharge aussi faible. Ces résultats

sont difficilement discutables en dehors du fait qu'ils permettent d'affirmer la très faible activité électrochimique de ce matériau.

Le matériau a-Si<sub>20</sub>@C permet d'étudier directement l'effet de la coquille carbonée sur les cœurs de silicium amorphe a-Si<sub>20</sub>. Ce matériau présente une première lithiation très importante de 3490 mAh.g<sup>-1</sup> et une première délithiation de 2250 mAh.g<sup>-1</sup>, soit CE<sub>1ère</sub>=64,5 %. A nouveau, il pourrait s'agir d'un effet de surface spécifique. Après 10 cycles de diminution, les capacités se stabilisent à 1360 mAh.g<sup>-1</sup> et diminuent au cours des 300 cycles pour atteindre 1250 mAh.g<sup>-1</sup>. L'efficacité moyenne des dix derniers cycles est de CE<sub>moy</sub>=99,9 %. L'effet de protection de la coquille de carbone vis-à-vis de l'oxydation du silicium permet d'exploiter le caractère amorphe du cœur, contrairement au matériau non recouvert a-Si<sub>20</sub>. Ces résultats mettent en avant la stabilité supérieure de ce composite cœur-coquille vis-à-vis des autres matériaux testés précédemment. Une capacité aussi élevée que celle développée par c-Si<sub>30</sub>@C est atteinte à la fin du 300<sup>ème</sup> cycle, avec une première efficacité coulombique et une efficacité moyenne plus élevée. Le Tableau V.2 regroupe les résultats de l'ensemble des tests galvanostatiques, à l'exception des données liées à a-Si<sub>20</sub> compte tenu qu'il n'a pas pu être cyclé au même régime que les autres matériaux.

Tableau V.2. Récapitulatif des informations fournies par l'ensemble des analyses galvanostatiques

Matériau	Surface spécifique [m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> ]	Capacité théorique spécifique (mAh.g <sup>-1</sup> )	1 <sup>ère</sup> lithiation [mAh.g <sup>-1</sup> ]	1 <sup>ère</sup> délithiation [mAh.g <sup>-1</sup> ]	CE <sub>1ère</sub> [%]	CE <sub>moy</sub> 100 derniers cycles [%]	Capacité après 300 cycles [mAh.g <sup>-1</sup> ]
c-Si <sub>30</sub>	65	3580	2250	1620	72,1	87,2	240
c-Si <sub>30</sub> @C	156	1590	3150	1550	49,2	99,7	1200
c-Si <sub>30</sub> @C-R	97	1660	1450	915	63,1	99,4	580
c-Si <sub>120</sub> @C	71	1490	1950	1280	65,6	99,3	880
c-Si@C <sub>RAD</sub>	104	3560	895	545	60,9	99,2	650
a-Si <sub>20</sub> @C	176	3250	3490	2250	64,5	99,9	1250

Parmi les trois premiers matériaux, c-Si<sub>30</sub>@C offre le meilleur compromis au niveau de la première irréversible, de l'efficacité coulombique et de la capacité moyenne après 300 cycles. En comparaison avec c-Si<sub>30</sub>, nous attribuons ces performances à la présence d'une coquille homogène limitant les phénomènes de dégradation des électrolytes. En revanche, lorsque cet échantillon est recuit, ces propriétés électrochimiques se trouvent globalement affaiblies à cause d'une perte d'homogénéité du recouvrement carboné.

Les matériaux c-Si<sub>120</sub>@C et c-Si@C<sub>RAD</sub> présentent des performances électrochimiques inférieures au composite c-Si<sub>30</sub>@C que l'on attribue à deux phénomènes : la présence de nanoparticules de diamètre supérieur à 100 nm entraînant une première perte de capacité rapide par pulvérisation

ainsi que la présence de carbure de silicium dans l'échantillon  $c\text{-Si@C}_{\text{RAD}}$  limitant fortement l'accès à la totalité de la capacité du matériau par isolation électronique et ionique.

Le matériau amorphe  $a\text{-Si}$  a montré des performances très inférieures aux autres matériaux, probablement à cause de l'épaisse couche d'oxyde isolante en surface de la matière active. *A contrario*, le même matériau enrobé de carbone permet d'obtenir les meilleures performances de l'ensemble des échantillons testés. La coquille de carbone aura permis de protéger le cœur d'une oxydation intense.

L'importante première irréversible est néanmoins un problème sur l'ensemble des matériaux : en configuration lithium-ion une grande partie de la capacité totale serait immédiatement perdue suite au premier cycle. Cependant, ces irréversibles liées à la surface spécifique peuvent être très nettement diminuées par réduction de la surface BET de la matière active, par une étape de micronisation par exemple. Cela consiste en l'agglomération de la matière active à des grains microniques de carbone graphitique puis à l'enrobage dans un polymère ultérieurement carbonisé. La surface spécifique finale est inférieure à la dizaine de mètre carré par gramme. Cette structuration spécifique est en général réservée à des batchs semi-industriels, car elle nécessite une quantité de matière active importante, ainsi elle ne sera pas mise en œuvre ici. De plus, dans le cadre de ces travaux, nous cherchons à obtenir un matériau actif performant directement « en sortie de réacteur », i.e. sans modification chimique ou structurelle.

Les matériaux  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$  et  $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$  ayant présentés des performances électrochimiques supérieures, et quasiment similaires en termes de capacité réversible et d'efficacité moyenne en fin de cyclage, un cyclage à vitesse de charge/décharge élevée a été mené sur ces deux matériaux afin de les départager.

### II-2. Cyclage galvanostatique à 2C

Les piles cyclées galvanostatiquement à 2C n'ont pas subi de cycles de formation. Les capacités des deux matériaux sont tracées sur la Figure V.12a et révèlent que les deux matériaux ont une bonne stabilité en cyclage puisqu'ils atteignent tous les deux 500 cycles en conservant des capacités élevées, respectivement 460 et 840  $\text{mAh.g}^{-1}$  pour  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$  et  $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$ .

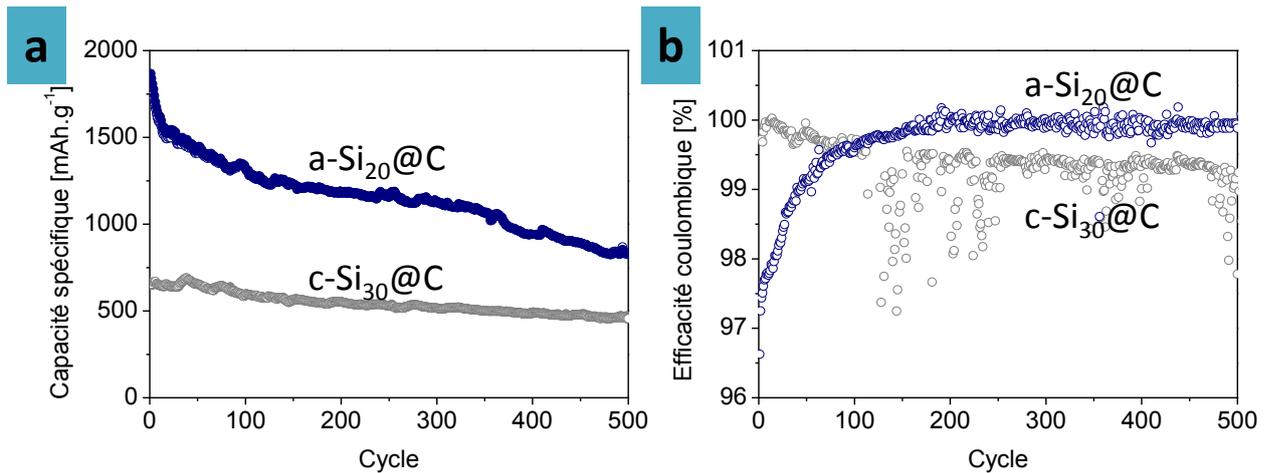


Figure V.12. Cyclage galvanostatique à 2C des électrodes à base de c-Si<sub>30</sub>@C (en gris) et a-Si<sub>20</sub>@C (en bleu), capacités (a) et efficacités coulombiques (b)

En revanche, la perte de capacité est plus rapide pour a-Si<sub>20</sub>@C au cours du cyclage, notamment dans les 100 premiers cycles. Cet effet est également visible sur le tracé de l'efficacité coulombique en Figure V.12b puisque le composite amorphe possède une efficacité inférieure à 99,5 % pendant les 100 premiers cycles. Ensuite, l'efficacité est progressivement amenée à une valeur stable très élevée de 99,95 % entre le 200<sup>ème</sup> et le 500<sup>ème</sup> cycle. Le composite à base de silicium cristallin possède une capacité plus stable au cours des 500 cycles mais son efficacité coulombique ne dépasse pas 99,5 % et présente des pics en dessous de 99 %.

La mauvaise efficacité coulombique des 100 premiers cycles de a-Si<sub>20</sub>@C pourrait être à la fois attribuée à l'absence d'un cycle de formation  $\frac{C}{20}$  et à un problème lié à la surface spécifique importante du matériau actif. L'électrode à base de c-Si<sub>30</sub>@C, dont la capacité semble plus stable au premier abord, pourrait souffrir de la formation continue et en quantité plus importante que a-Si<sub>20</sub>@C de SEI compte tenu de la faible efficacité coulombique.

La partie suivante concerne une étude post mortem des électrodes après les 300 cycles à C/5 des matériaux c-Si<sub>30</sub>@C et a-Si<sub>20</sub>@C puisqu'ils présentent les propriétés électrochimiques les plus intéressantes en termes de capacité, d'efficacité coulombique, de vitesse de charge/décharge et de cyclabilité. Le matériau c-Si<sub>30</sub> est également étudié en tant que matériau de référence non recouvert de carbone. Ces analyses ont deux objectifs principaux. Dans un premier temps, il s'agira d'observer la morphologie des électrodes par microscopie MEB et MET après cyclage afin de chercher des éléments pouvant valider un éventuel mécanisme de perte de capacité. Dans un second temps, une analyse par spectroscopie EELS permettra de vérifier si la structure cœur-coquille des composites est maintenue pendant le cyclage.

### II-3. Etude post-mortem

Les électrodes des matériaux  $c\text{-Si}_{30}$ ,  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$  et  $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$  sont récupérées depuis les piles cyclées galvanostatiquement dans la partie précédente afin d'obtenir des informations morphologiques et chimiques pouvant expliquer la stabilité avancée des deux composites. Après ouverture en boîte à gant sous atmosphère inerte, les électrodes sont isolées et les traces de sel  $\text{LiPF}_6$  sont rincées dans du carbonate de diméthyle (DMC).

#### II-3-1. Observations visuelles

Les photographies de la Figure V.13 présentent des électrodes rincées provenant de piles cyclées.

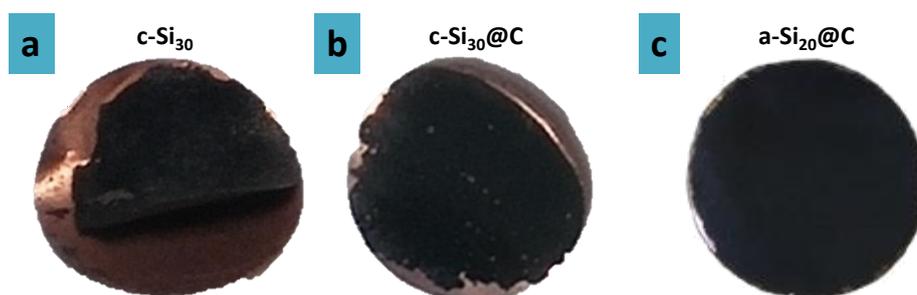


Figure V.13. Électrodes composées de  $c\text{-Si}_{30}$  (a),  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$  (b) et  $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$  (c), extraites de leurs piles respectives après 300 cycles galvanostatiques à C/5

L'électrode composée de  $c\text{-Si}_{30}$  s'est presque totalement délaminiée du feuilard de cuivre et forme une couche qu'il est possible de séparer du collecteur en un seul morceau. En revanche, les électrodes des matériaux  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$  et  $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$  ne présentent pas de signes de délamination. L'électrode composée de  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$  s'est montrée un peu plus fragile que celle composée de  $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$  dont l'intégrité est quasiment intacte.

Cette première observation à l'échelle macroscopique permet de tirer des conclusions rapides sur la stabilité apparente des électrodes. Les études par MEB et MET suivantes permettent d'apporter une résolution microscopique.

#### II-3-2. Microscopie

##### a. MEB

A l'aide de clichés MEB des informations sur la morphologie des électrodes ont été obtenues. Les clichés MEB de la Figure V.14 sont obtenus sur la tranche des électrodes (Figure V.14a,c et e) initiales ou cyclées galvanostatiquement (Figure V.14b,d et f) des matériaux  $c\text{-Si}_{30}$ ,  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$  et  $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$ . Ces électrodes cyclées ont été entièrement délithiées à l'aide d'un potentiel constant à 1 V et d'un courant limite imposé à  $\frac{C}{50}$  afin de pouvoir comparer leur épaisseur dans des conditions de lithiation nulle.

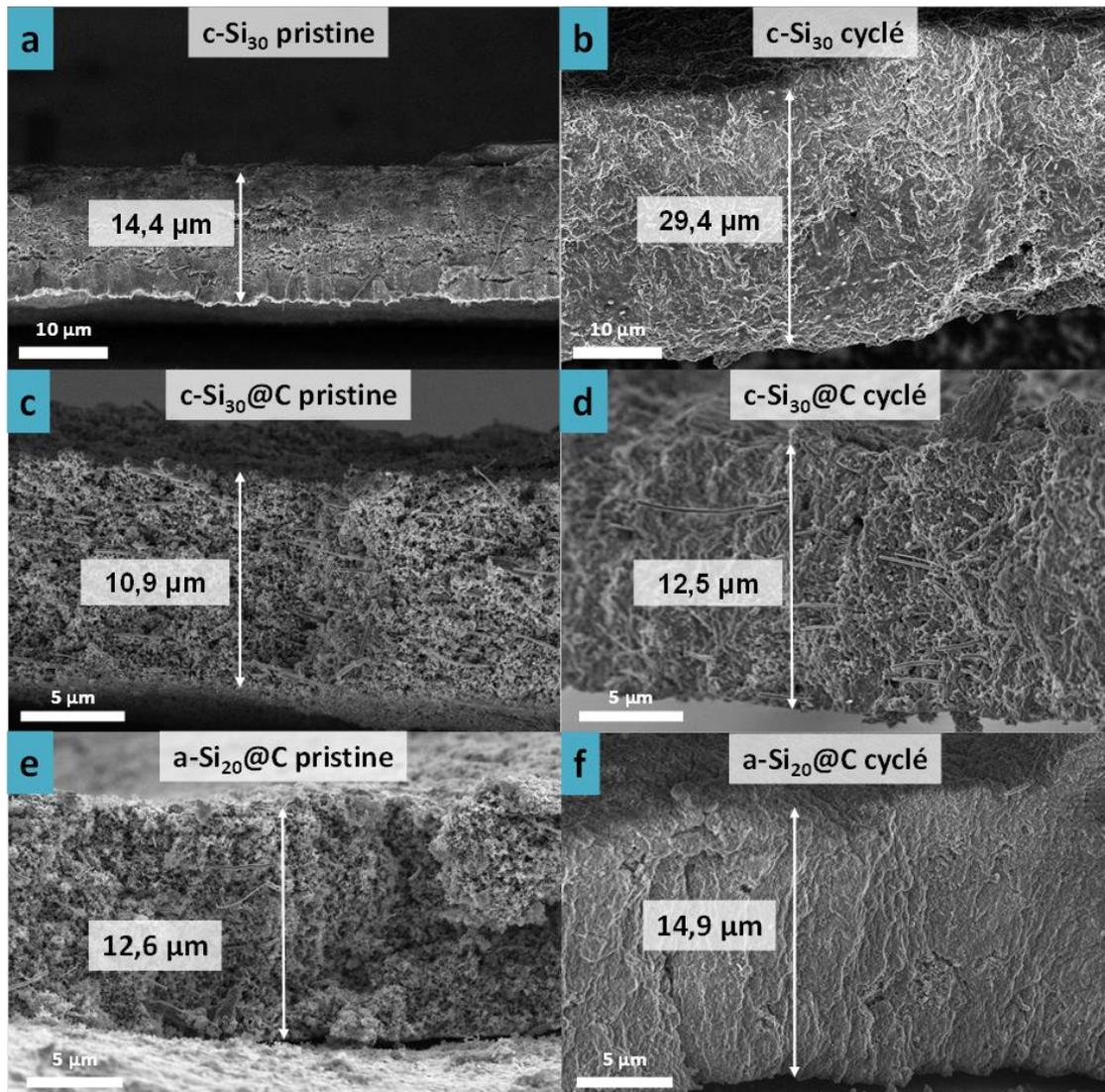


Figure V.14. Clichés MEB de la tranche d'électrodes composées des matériaux  $c\text{-Si}_{30}$  (a,b),  $c\text{-Si}_{30}@C$  (c,d) et  $a\text{-Si}_{20}@C$  (e,f) avant et après 300 cycles galvanostatiques à C/5. (Notons l'échelle différente pour le matériau  $c\text{-Si}_{30}$ ).

Le gonflement de l'électrode après cyclage est particulièrement élevé pour le matériau  $c\text{-Si}_{30}$ , dont l'épaisseur de l'électrode cyclée atteint près de  $30\ \mu\text{m}$ , soit une variation de 100 % par rapport à l'électrode non cyclée. Le composite  $c\text{-Si}_{30}@C$  ne montre pas un phénomène d'expansion volumique aussi important, puisque la variation d'épaisseur s'élève à seulement  $1,6\ \mu\text{m}$ , soit 15 %. L'électrode du composite  $a\text{-Si}_{20}@C$  présente également une expansion volumique modérée. La différence d'épaisseur s'élève à  $2,3\ \mu\text{m}$  et donne une variation de 20 %.

Ces variations d'épaisseur des électrodes permettent d'émettre une hypothèse quant au mécanisme principal de perte de la capacité : l'accumulation des produits de dégradation en grande quantité au fur et à mesure du cyclage pourrait boucher les porosités des électrodes. Ce phénomène diminue progressivement les volumes des réservoirs d'électrolyte, bloquant les chemins de diffusion ionique, et isolant électroniquement la matière active dans de grandes quantités de SEI. Les variations

volumiques du silicium couplées à la dégradation rapide et constante de l'électrolyte augmentent irréversiblement le volume des électrodes. Une étude par RMN du  $^7\text{Li}$  effectuée par Oumellal et al. semble également montrer que cet effet est l'une des principales cause de la perte de capacité des électrodes à base de silicium.<sup>13</sup>

Des images MEB à plus fort grossissement de ces électrodes sont données en Figure V.15.

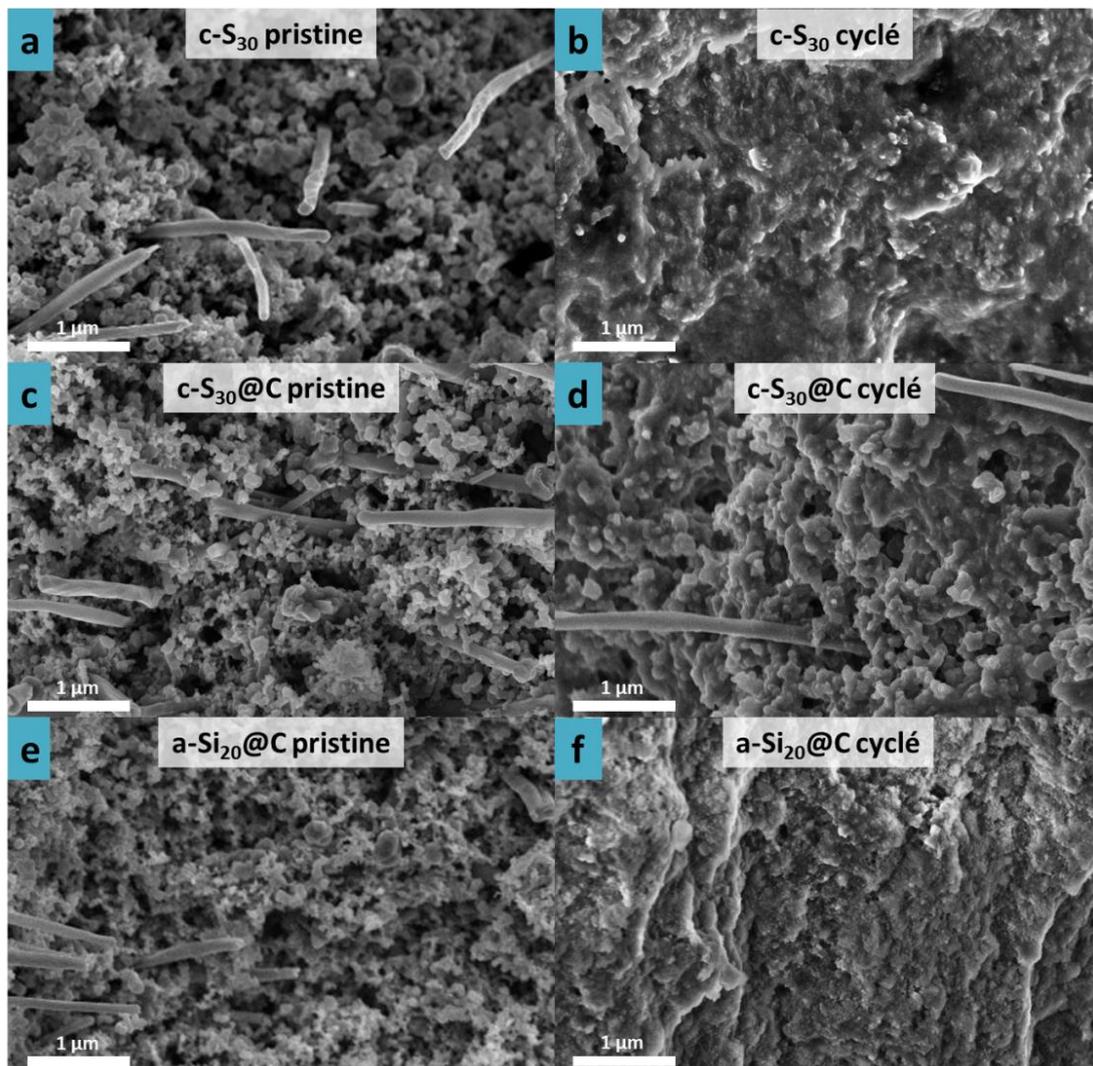


Figure V.15. Clichés MEB à fort grossissement de la tranche d'électrodes composées des matériaux  $\text{c-Si}_{30}$  (a,b),  $\text{c-Si}_{30}@C$  (c,d) et  $\text{a-Si}_{20}@C$  (e,f) avant et après 300 cycles galvanostatiques à C/5

Sur ces clichés MEB, il peut être noté que la tranche des électrodes après cyclage semble moins texturée que celle des électrodes non cyclées. Ce phénomène est d'autant plus marqué sur  $\text{c-Si}_{30}$  où la matière semble prise dans une gangue probablement composée des produits de la SEI (Figure V.15b). Un taux de porosité peut être estimé à l'aide du logiciel image-J par contraste entre la surface et les volumes creux : ce calcul est approximatif mais permet néanmoins d'obtenir une tendance. Le Tableau V.3 est un résumé des informations obtenues à l'aide de ces clichés MEB.

Tableau V.3. Variation volumique des électrodes et informations physico-chimiques sur les matières actives

Matériau	Taux de carbone [%m]	Surface spécifique [ $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ]	Variation d'épaisseur de l'électrode [%]	Porosité apparente après cyclage [%]
c-Si <sub>30</sub>	-	65	100	5,6
c-Si <sub>30</sub> @C	62	156	15	19,1
a-Si <sub>20</sub> @C	10,3	176	20	10,7

Ainsi, il semblerait que les électrodes à base de Si@C aient conservé une porosité plus importante après cyclage. Les images MET suivantes permettent d'observer ces changements de morphologie avec une meilleure résolution.

### b. MET

Après dispersion aux ultrasons d'une partie de l'électrode dans l'éthanol, les images de la Figure V.16 sont obtenues avant et après les 300 cycles galvanostatiques.

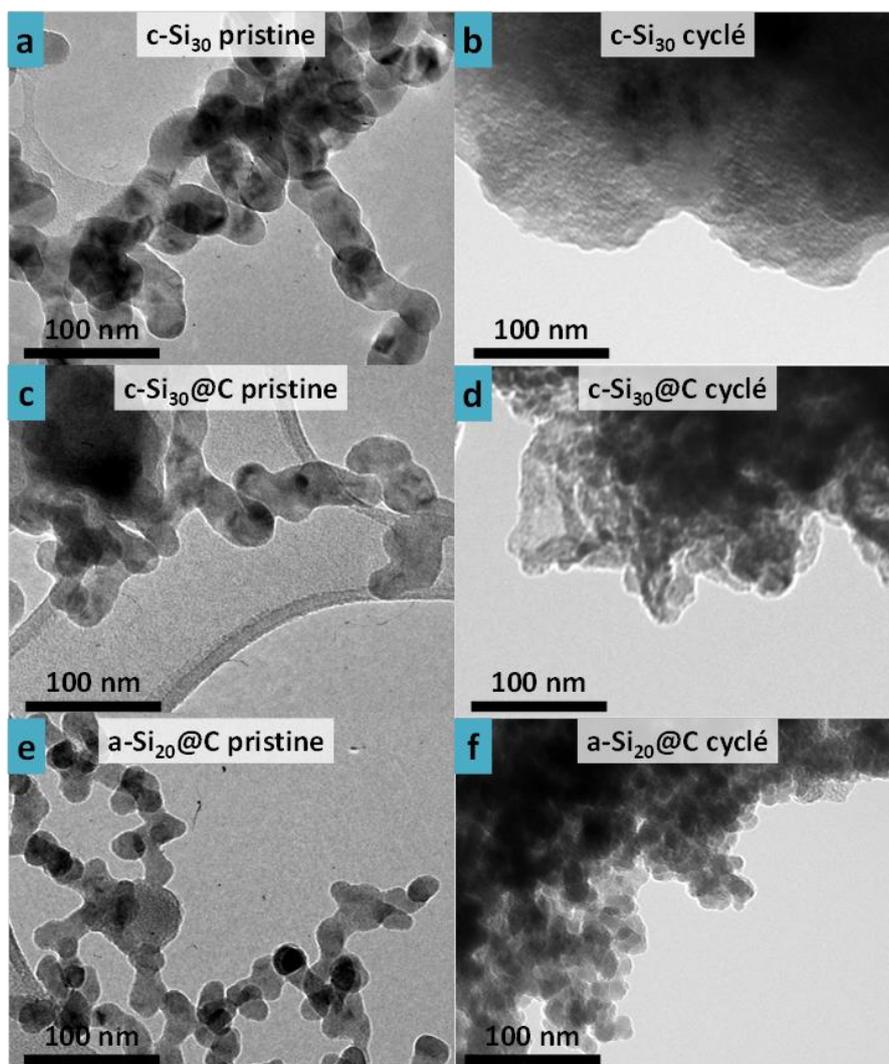


Figure V.16. Clichés MET des électrodes composées de c-Si<sub>30</sub> (a,b), c-Si<sub>30</sub>@C (c,d) et a-Si<sub>20</sub>@C (e,f) avant et après 300 cycles galvanostatiques à C/5

En comparant les Figure V.16a et b, il est clair que la morphologie de l'électrode à base de c-Si<sub>30</sub> a évolué, laissant place à un massif où l'absence de contraste pourrait signaler qu'il s'agit uniquement de SEI. La structure nano des particules de matière active est encore visible sur l'électrode à base de c-Si<sub>30</sub>@C (Figure V.16c et d). La présence de contraste laisse penser que des nanoparticules sont encore présentes. En revanche, les Figure V.16e et f montrent que l'électrode à base de a-Si<sub>20</sub>@C a peu souffert d'une perte de nanostructuration. En effet, il est possible de distinguer des particules de matière active dans une morphologie proche de celle des particules initiales. Ces résultats confirment les analyses MEB précédentes : en ayant conservé tout ou une partie de leur nanostructuration, les composites cœur-coquille ont moins souffert de la formation excessive de SEI, contrairement au témoin non enrobé de carbone.

Cette étude post-mortem par microscopie sur des électrodes cyclées a permis d'obtenir des informations morphologiques confirmant l'existence d'un mécanisme principal de perte de capacité : l'expansion irréversible de l'électrode pourrait être liée à la formation de SEI remplissant progressivement les porosités. Ce phénomène peut engendrer à la fois une perte de cohésion avec le collecteur en cuivre et une isolation ionique progressive de la matière active. Notons que ce mécanisme de dégradation est nettement atténué sur les composite cœur-coquille mais qu'il est tout de même responsable d'une perte de capacité non négligeable. Celle-ci pourrait provenir de phénomènes aussi divers que l'instabilité mécanique de la SEI, son instabilité chimique ou encore la rupture de tout ou partie des coquilles carbonées exposant alors le silicium à l'électrolyte.

Afin de tester cette dernière hypothèse, i.e. le maintien de la structure cœur-coquille des composites pendant le cyclage, une analyse AES est effectuée sur ces mêmes électrodes cyclées. On espère ainsi obtenir des informations sur la stabilité des coquilles de carbone après lithiation complète du cœur de silicium.

### II-3-3. Analyses par spectroscopie des électrons Auger (AES) des électrodes cyclées

Les clichés MEB de la Figure V.17a et Figure V.17b montrent les zones de 2 µm par 2 µm sur lesquelles ont été effectuées les analyses AES de la transition Si LVV exposée en Figure V.17c. Ces analyses ont été effectuées au milieu de la tranche d'électrode à base de c-Si<sub>30</sub>@C et de a-Si<sub>20</sub>@C ayant toutes deux subies un seul cycle complet de formation galvanostatique à  $\frac{C}{20}$  entre 1 V et 5 mV.

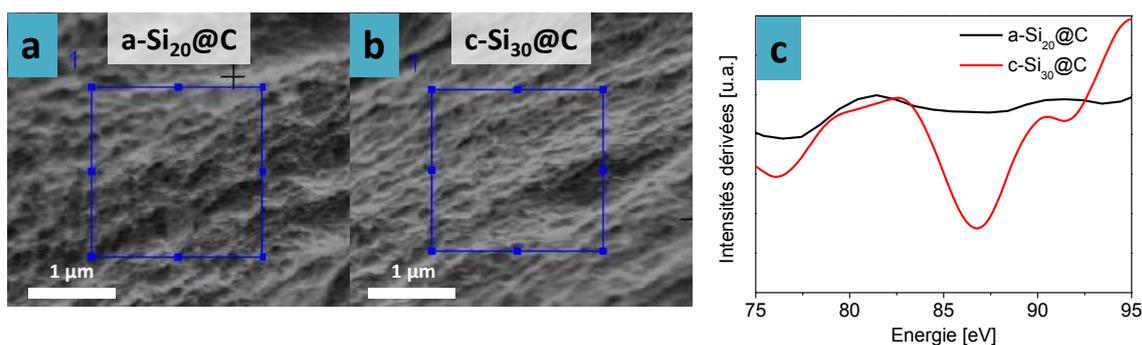


Figure V.17. Clichés MEB des zones analysées sur la tranche des électrodes à base de  $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$  (a) et  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$  (b) après un unique cycle de formation à  $C/20$ , spectres AES du silicium LVV obtenus sur ces zones (c)

La transition Si LVV est très facilement identifiable dans le cas de  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$  tandis que dans le cas de  $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$  elle se confond avec le bruit de fond. Il ne serait pas juste d'effectuer un calcul basé sur un rapport d'intensité entre une électrode non cyclée et une électrode cyclée compte tenu de la modification chimique importante induite par la formation de SEI. Ces analyses peuvent cependant donner de façon indicative, grâce à la présence ou non de la transition  $\text{Si}_{\text{LVV}}$ , une information sur la présence de silicium découvert ou non.

Après le premier cycle de formation, la structure cœur coquille du composite à base de silicium amorphe semble avoir été conservée puisque du silicium n'est pas détecté. A l'inverse, la présence d'un signal  $\text{Si}_{\text{LVV}}$  important indique que des coquilles carbonées de l'échantillon  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$  ont déjà été altérées après seulement un cycle de lithiation/délithiation à  $\frac{C}{20}$ . Or, le cycle de formation soumet les particules à un stress mécanique intense ayant pour origine le mécanisme diphasique d'amorphisation et de lithiation du silicium cristallin. En présentant un cœur de silicium amorphe il est probable que ce stress mécanique, accompagné éventuellement de la pulvérisation de la coquille carbonée, soit atténuée.

Il semble clair que la formation de SEI en grande quantité et la rupture des coquilles carbonées soient des facteurs influant sur le mécanisme global de perte de la capacité. Par le biais d'une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique, nous cherchons à déterminer dans la partie suivante les causes de la formation excessive des produits de dégradation.

### III. Spectroscopie d'impédance électrochimique

La spectroscopie d'impédance est un puissant outil de caractérisation d'un système électrochimique. Cependant le comportement des interfaces présentes dans un système de stockage, tel que les piles analysées précédemment, peut fortement dépendre de son état de charge. En particulier, la formation et la dissolution de SEI sont des phénomènes fonctions du potentiel. Ainsi, une étude de spectroscopie d'impédance résolue en potentiel (SIERP) pendant la lithiation (1 V à 5 mV) et la

délithiation (5 mV à 1 V) est nécessaire pour étudier la réponse impédancemétrique d'une pile sur toute sa fenêtre électroactive.

Les analyses menées dans cette étude sont effectuées en utilisant une configuration à deux électrodes, i.e. directement sur les piles boutons.

### III-1. Analyses SIERP

#### III-1-1. Programme d'analyse

Le schéma de la Figure V.18 récapitule les différentes étapes du programme de l'analyse SIERP en lithiation. En délithiation, le potentiel initial est de 0 V au lieu de 1 V et le pas est de +2 mV au lieu de -2 mV.

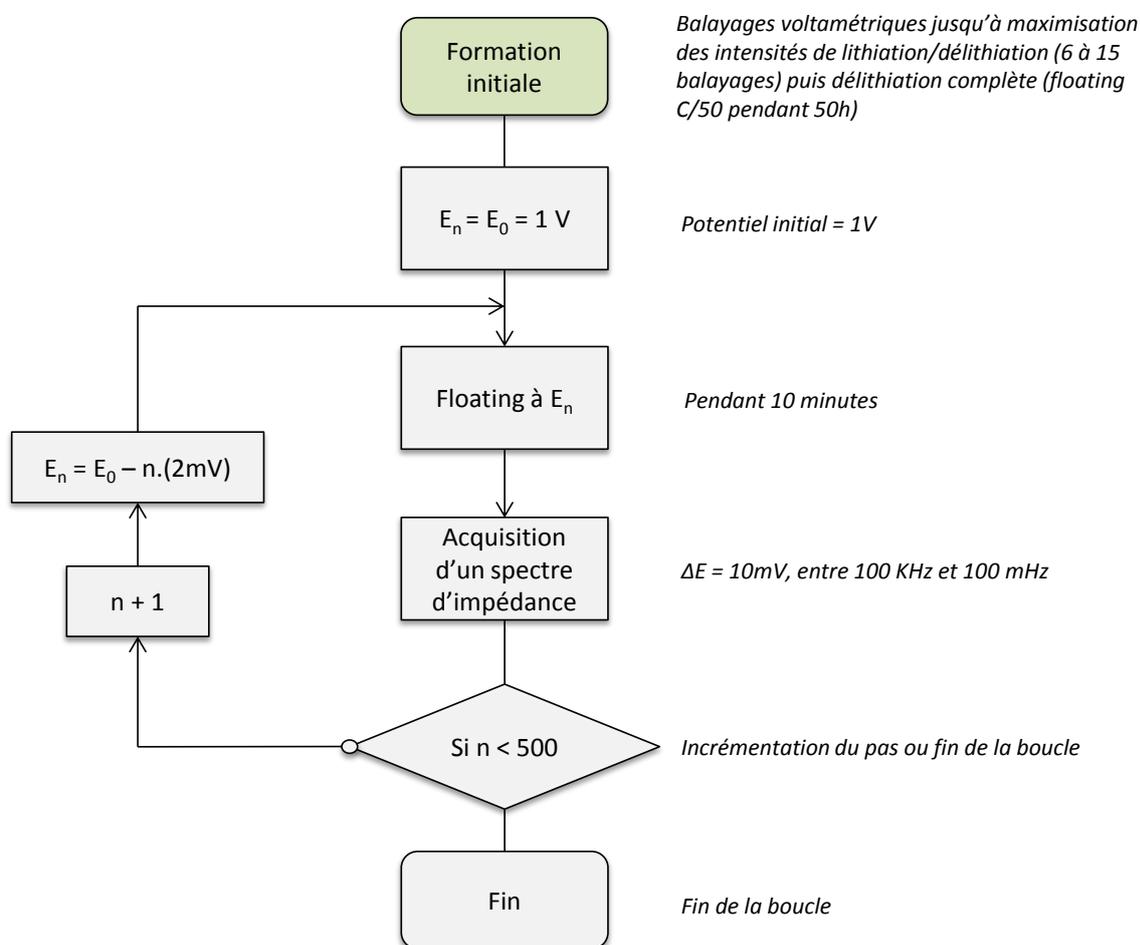


Figure V.18. Organigramme du programme SIERP en lithiation

#### a. Formation initiale

Dans un premier temps, des piles dont les électrodes sont composées des matériaux c-Si<sub>30</sub>, c-Si<sub>30</sub>@C et a-Si<sub>20</sub>@C sont balayées par voltampérométrie cyclique entre 5 mV et 1 V jusqu'à ce que les signaux de lithiation et de délithiation aient atteint leurs maximums respectifs. Cette étape permet d'obtenir

des électrodes complètement lithiées de manière à pouvoir comparer les comportements des différentes piles entre eux.

b. *Floating en potentiel*

Dans le cadre de ces expériences, le potentiel des piles est maintenu dans un état proche de l'équilibre à chaque instant grâce à l'intégration d'une étape à potentiel constant pendant 10 min sans limite en courant. Ainsi, la majeure partie des événements faradiques a lieu pendant ces étapes de floating (aux potentiels concernés) et est absente pendant l'analyse impédancemétrique, limitant les artéfacts sur les spectres et facilitant leur ajustement.

c. *Contribution inductive*

Une contribution inductive (sous la forme d'une boucle dans le diagramme de Nyquist) est parfois décrite dans la littérature. Plusieurs interprétations sont possibles concernant ce phénomène. De façon générale, plusieurs auteurs dont Misra *et al.* et Radvanyi *et al.* proposent que ces contributions inductives soient générées par la modification de l'impédance du système analysé par un phénomène d'oxydoréduction.<sup>84,202</sup> Le spectre dans le diagramme de Nyquist de la Figure V.19 donne un exemple de ce phénomène.

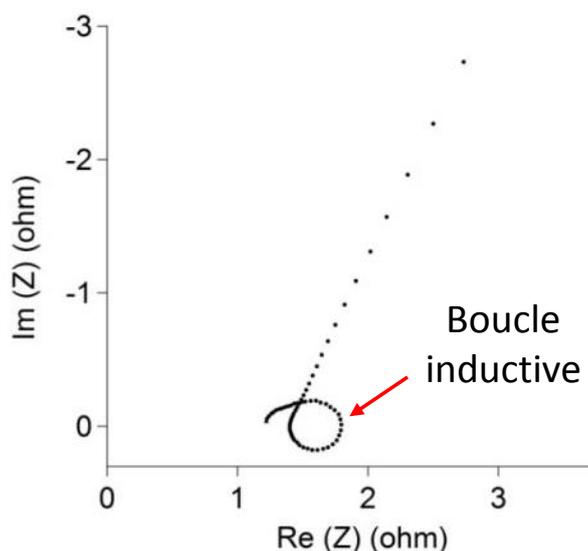


Figure V.19. Boucle inductive présente sur le spectre SIE d'une pile dont l'électrode est à base de silicium micronique (Thèse E. Radvanyi).<sup>202</sup>

Malgré l'étape de floating précédemment décrite, cette boucle pourrait apparaître à bas potentiel lorsque lithiation et formation de SEI sont simultanées ( $E < 0,2$  V). Dans le cadre de l'utilisation d'un système à deux électrodes dont les surfaces sont faibles, puisque en pile bouton, ces phénomènes de faibles amplitudes ne devraient pas interférer avec la mesure : l'impédance des systèmes étudiés est suffisamment élevée pour masquer cette contribution.

## III-1-2. Choix d'un circuit équivalent

Comme précisé précédemment, nous avons fait le choix de travailler directement sur des piles boutons « classiques », soit un système à deux électrodes. Dans cette configuration, bien que incluant la contribution du lithium métallique aux spectres d'impédance obtenus, il est possible d'obtenir des informations électrochimiques d'intérêt majeur tout en se passant d'une étape de conception d'un système à trois électrodes. Un circuit équivalent à cette demi-pile, lui-même composé de 5 éléments, est présenté sur la Figure V.20.

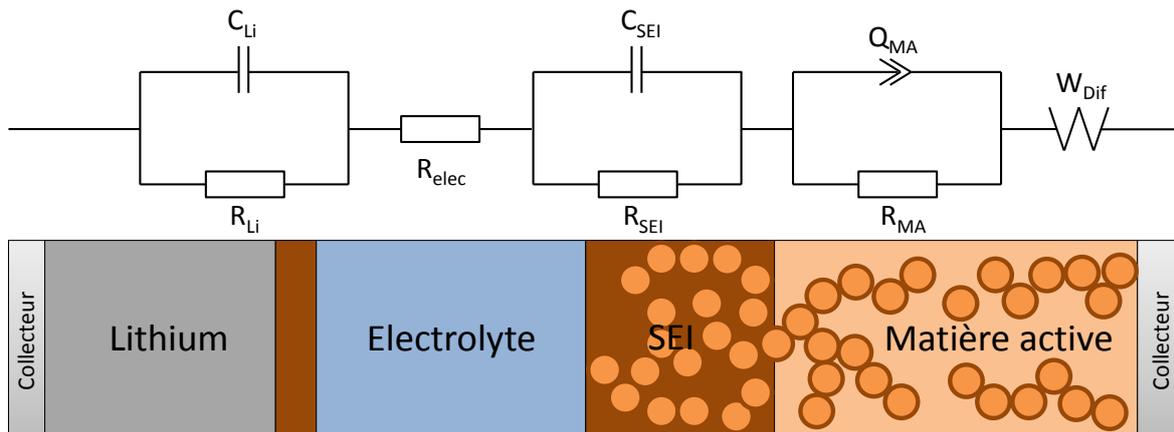


Figure V.20. Circuit équivalent à une demi-pile et schéma représentatif associé

- Le premier est un circuit RC, de fréquence caractéristique  $f_{Li}^*$ , composé de l'interface entre le lithium et l'électrolyte. Notons que le lithium métallique est également recouvert d'une SEI incluse dans le circuit équivalent à travers les paramètres  $C_{Li}$  et  $R_{Li}$  afin de limiter la complexité du circuit équivalent. Cette simplification peut être effectuée dans la mesure où la SEI déposée sur le lithium métallique est stable dans les électrolytes contenant du FEC, contrairement aux SEI présentes sur les matériaux d'électrode, limitant son impédance.<sup>203</sup>
- le second élément est constitué de la résistance intrinsèque de l'électrolyte. Dans ces conditions de concentration, i.e. 1 M, l'électrolyte ne présente qu'une résistance pure généralement inférieure à 10  $\Omega$ .
- Le troisième élément est un circuit RC, de fréquence caractéristique  $f_{SEI}^*$ , modélisant l'interface entre l'électrolyte et la SEI déposée sur la matière active. Notons que le schéma est simplifié ; la SEI forme en réalité une interface sur l'ensemble de la matière active contenue dans l'électrode.
- Le quatrième est un circuit RC, de fréquence caractéristique  $f_{MA}^*$ , modélisant l'interface entre la SEI et la matière active. La capacité C classique est remplacée par un élément à phase constante modélisant avec plus de précision les systèmes non homogènes (surface poreuse de l'électrode). La résistance  $R_{MA}$  de cette interface est qualifiée de résistance au transfert de

charge du système car c'est l'interface étant dotée de l'impédance la plus importante, i.e. la plus limitante pour la diffusion des ions lithium qui passe d'un état solvaté à un régime de diffusion type solution solide.

- Enfin, une capacité  $W_{\text{Dif}}$  dite impédance de Warburg modélise la diffusion semi-infinie du lithium au travers de la matière active. Habituellement cet élément est en série avec la  $R_{\text{MA}}$  du circuit RC précédent. Son extraction est permise puisque les impédances des autres éléments sont négligeables à basse fréquence devant celle de  $W_{\text{dif}}$ . Cette opération permet de réduire considérablement le temps de calcul des ajustements.

### III-2. Résultats

Les piles des matériaux  $\text{c-Si}_{30}$ ,  $\text{c-Si}_{30}\text{@C}$  et  $\text{a-Si}_{20}\text{@C}$  ont chacune subi l'étape de préparation précédente puis ont été complètement délithiées. Ensuite, la boucle définie en Figure V.18 leur a été imposée en lithiation, enregistrant successivement 500 spectres d'impédance. Une fois que les piles ont atteint 5 mV, le programme est inversé et 500 nouveaux spectres sont enregistrés. Ces analyses ont été effectuées, sauf mention contraire, en enceinte isotherme à 25°C.

#### III-2-1. Données brutes

Les spectres obtenus sont tracés dans le plan de Nyquist en fonction du potentiel d'acquisition afin de permettre une visualisation d'ensemble plus facile. La Figure V.21 présente les spectres d'impédances obtenus lors de la lithiation et de la délithiation des piles composées de  $\text{c-Si}_{30}$  (Figure V.21a et b),  $\text{c-Si}_{30}\text{@C}$  (Figure V.21c et d) et  $\text{a-Si}_{20}\text{@C}$  (Figure V.21e et f). Un spectre extrait à 0,5 V pendant la lithiation de  $\text{c-Si}_{30}$  est présent sur la Figure V.21g.

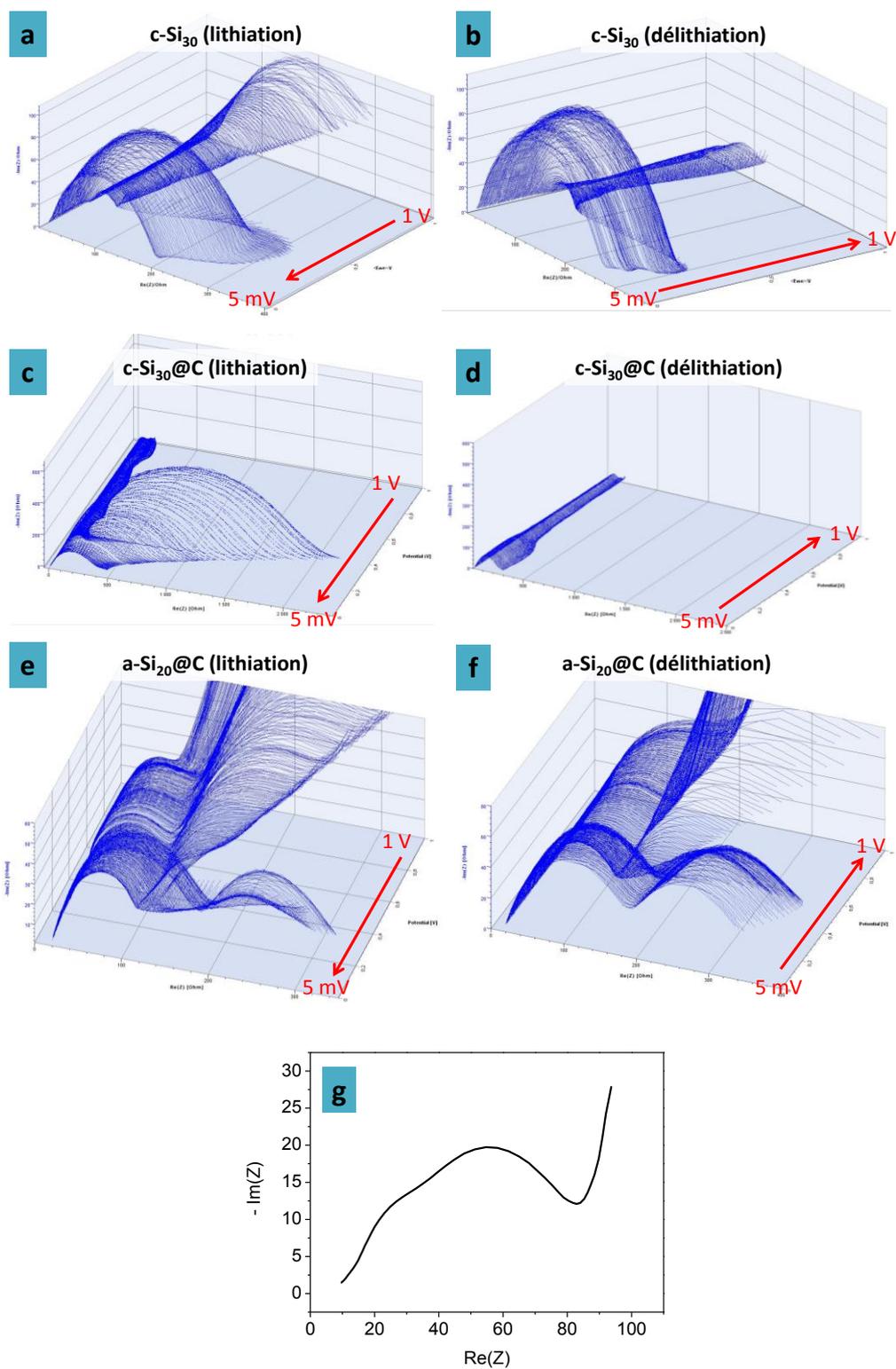


Figure V.21. Spectre d'impédance électrochimique depuis 1 V jusqu'à 5 mV et depuis 5 mV jusqu'à 1 V obtenus sur  $c-Si_{30}$  (a et b),  $c-Si_{30}@C$  (c et d) et  $a-Si_{20}@C$  (e et f)

Sur le total des 6 diagrammes bruts obtenus, i.e. sans modélisation, il est déjà possible de mettre en avant l'un des intérêts principaux de la résolution en potentiel de l'analyse SIERP : l'impédance des piles étudiées ici semble fortement influencée par leur état de charge puisque individuellement, les spectres présentent des allures très différentes selon le potentiel de l'analyse impédancemétrique.

L'étude d'un ensemble d'états intermédiaires est alors rendu accessible, là où en général ces analyses de spectroscopie d'impédance sont effectuées à un potentiel donné, souvent en début et en fin de lithiation.

A notre connaissance, la littérature ne fait mention qu'à de rares occasions d'étude SIERP dont la résolution en potentiel est inférieure à 100 mV. Aurbach *et al.* ont effectué une analyse sur des films minces de silicium amorphe avec une résolution de 100 mV mais sans effectuer d'ajustement des spectres obtenus et en traçant l'impédance globale du système.<sup>122</sup> Une publication de A. John Appleby décrit une expérience avec une résolution de 100 mV sur du carbone graphite en utilisant des circuits équivalents très complexes.<sup>204</sup> On peut remarquer, notamment sur la Figure V.21c des augmentations très localisées de l'impédance qu'il n'a été possible d'observer qu'à l'aide d'une résolution en potentiel suffisamment fine, i.e. 5 mV.

L'ajustement des données brutes à l'aide du circuit équivalent présenté en Figure V.20 fait l'objet des paragraphes suivants.

### III-2-2. Affinement des spectres SIE

De façon à tirer des informations sur les propriétés électrochimiques des matériaux, et afin de soustraire l'impédance du lithium métallique, il est nécessaire d'effectuer un affinement des spectres selon le circuit équivalent présenté précédemment en page 195. Pour cela, le module de traitement du logiciel EC-Lab est utilisé. Il s'agit d'un programme cherchant des valeurs pour les différents paramètres permettant de converger vers la solution la plus proche du spectre expérimental. Deux techniques de convergence sont utilisées : dans un premier temps 10000 cycles de valeurs aléatoires sont données aux variables afin d'obtenir un ajustement « grossier » puis 10000 cycles de convergence basée sur la méthode de Nelder-Mead (Simplex) sont effectués dans le but d'établir un fit précis.

D'après le circuit équivalent choisi, le modèle suivant est donné au logiciel :  $R_{elec} + R_{Li}/C_{Li} + R_{SEI}/C_{SEI} + R_{MA}/Q_{MA} + W_{MA}$ . Il y a ainsi 9 variables répertoriées dans le Tableau V.4 :

Tableau V.4. Description des variables associées aux éléments du circuit équivalent

Elément du circuit équivalent	Variables associées	Unité
$R_{elec}$	R1	$\Omega$
$R_{Li}$	R2	$\Omega$
$C_{Li}$	C2	F
$R_{SEI}$	R3	$\Omega$
$C_{SEI}$	C3	F
$R_{MA}$	R4	$\Omega$
$Q_{MA}$	Q4	$F.s^{(A-1)}$
$W_{MA}$	S5	$\Omega.s^{-0,5}$

Les variables que l'on a suivies plus particulièrement sont les résistances des phénomènes aux interfaces lithium/électrolyte ( $R_{Li}$ ), électrolyte/SEI ( $R_{SEI}$ ) et SEI/matière active ( $R_{MA}$ ). Les résistances  $R_{Li}$  et  $R_{SEI}$  correspondant au transport de matière ( $R_{TM}$ ) s'expriment selon l'Équation V.2 :

$$R_{TM} = \frac{1}{\sigma} \frac{d}{S}$$

Équation V.2. Expression de la résistance au transfert de matière  $R_{TM}$  selon la conductivité ionique  $\sigma$  ( $S.m^{-1}$ ), l'épaisseur des couches  $d$  (m) et de la surface d'échange  $S$  ( $m^2$ )

Des variations de  $R_{Li}$  et  $R_{SEI}$  en fonction du potentiel pourraient donc être attribuées à des variations d'épaisseur de la SEI sur le lithium métallique ou sur la matière active, principalement par modification de l'épaisseur  $d$  et de la surface d'échange  $S$ .

La résistance  $R_{MA}$  correspondant au transfert de charge ( $R_{TC}$ ) s'exprime quant à elle par rapport à l'équation de Butler-Volmer :

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

Équation V.3. Expression de la résistance au transfert de charge selon l'équation de Butler-Volmer,  $R$  la constante des gaz,  $T$  la température,  $n$  le nombre d'électrons échangés,  $F$  la constante de Faraday et  $i_0$  la densité de courant échangé.

Pour les 6 séries de 500 spectres affinés, un test de Pearson, dit du «  $\chi^2$  », a été appliqué afin de s'assurer de la validité des ajustements. Ce test consiste à comparer la moyenne des écarts au carré entre les valeurs théoriques (depuis les spectres d'impédance) et les valeurs expérimentales (sur les spectres affinés). Un nombre sans dimension  $\chi^2$  est obtenu dont la valeur doit être inférieure à 0,1 de façon à garantir une approximation juste à plus de 99 %. Les valeurs obtenues, détaillées dans le Tableau V.5 sont toutes inférieures à  $10^{-1}$  et permettent de valider qualitativement les affinements effectués.

Tableau V.5. Test du khi-carré appliqué aux 6 séries de spectres ajustés

Série de donné	$\chi^2$ ( $\times 10^{-2}$ )
c-Si <sub>30</sub> 1V à 5m V	4,2
c-Si <sub>30</sub> 5 mV à 1 V	5,6
c-Si <sub>30</sub> @C 1V à 5m V	6,4
c-Si <sub>30</sub> @C 5 mV à 1 V	2,8
a-Si <sub>20</sub> @C 1V à 5m V	8,1
a-Si <sub>20</sub> @C 5 mV à 1 V	4,8

## III-2-3. Variables R2, R3 et R4 issus de l'analyse SIERP

Les résultats suivants présentent l'évolution des variables R2, R3 et R4 en fonction du potentiel pour les piles composées des matériaux c-Si<sub>30</sub>, c-Si<sub>30</sub>@C et a-Si<sub>20</sub>@C. Les résistances ont été normalisées par la surface géométrique de l'électrode, soit 1,54 cm<sup>2</sup>.

a. Électrodes préparées à partir de c-Si<sub>30</sub>

Les résistances associées aux variables R1, R2 et R3 sont tracées en fonction du potentiel sur la Figure V.22a. Afin de pouvoir attribuer l'évolution des variables à des phénomènes électrochimiques, le courant mesuré au cours de l'analyse est également tracé en fonction du potentiel sur la Figure V.22b.

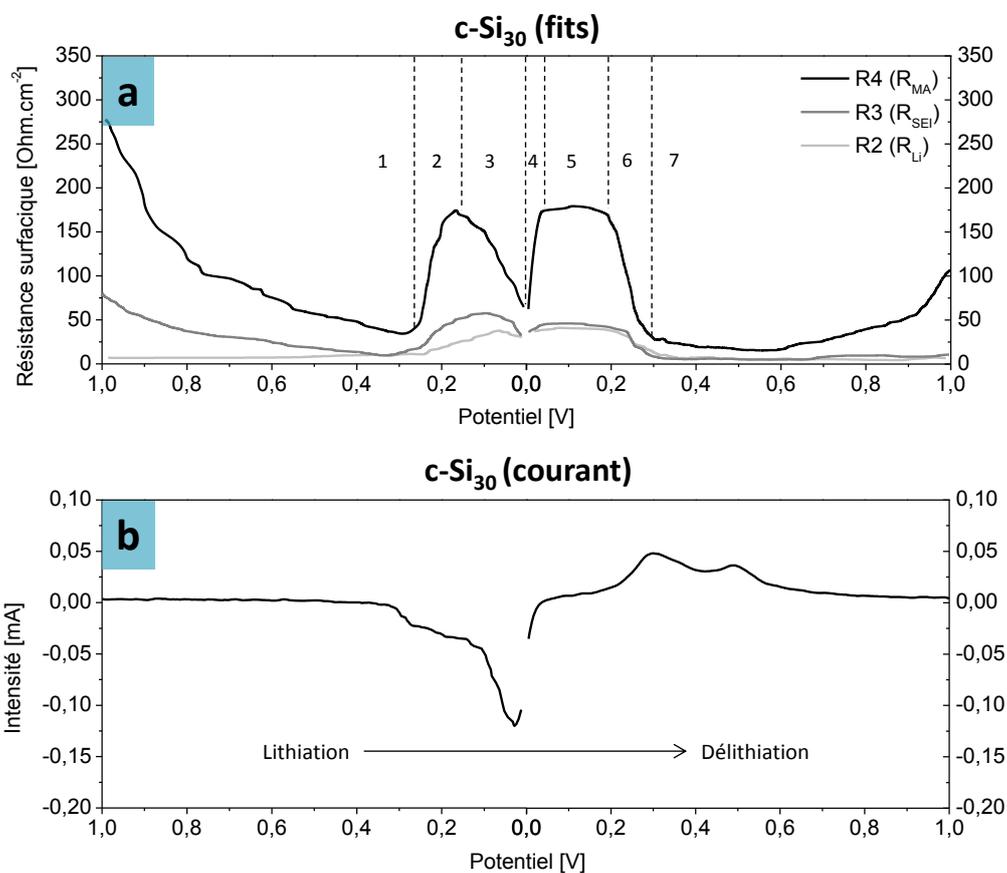


Figure V.22. Evolution des variables R2, R3 et R4 sur les spectres SIE de c-Si<sub>30</sub> (a) et évolution du courant (b)

La SEI côté matière active développe en général une surface spécifique et une épaisseur supérieures à la SEI côté lithium métal, car elle est soumise aux variations volumiques du matériau d'insertion.<sup>204</sup> De plus, les interfaces avec l'électrolyte sont sollicitées à des fréquences plus élevées que l'interface SEI/matière active. On attribue donc respectivement les variables R2, R3 et R4 à R<sub>Li</sub>, R<sub>SEI</sub> et R<sub>MA</sub>.

La Figure V.22a suggère la présence de 7 principales zones d'intérêt.

Zone 1. Entre 1 V et 0,25 V, l'impédance globale du système diminue progressivement et peut être interprétée comme l'enrichissement progressif des interfaces Li/électrolyte, électrolyte/SEI et SEI/matière active en ions  $\text{Li}^+$  provenant du lithium métal. En effet, initialement appauvries en espèces assurant la conduction ionique et le transfert de charge, ces interfaces développent pendant la diminution du potentiel un comportement électronique de moins en moins bloquant.

A partir de 0,25 mV, deux augmentations symétriques de l'ensemble des variables sont distinguées, entre 0,25 et 0 V en lithiation, puis entre 0 V et 0,3 V en délithiation.

Zone 2. Dans un premier temps, il est constaté une augmentation des impédances à partir de 0,25 V ne pouvant être liée qu'à la formation de SEI sur la surface de la matière active, suivant l'Équation V.2. Ce phénomène n'est pas étonnant puisque les nanoparticules de silicium offrent régulièrement au cours de leur cyclage des surfaces fraîches où la SEI ne s'est pas encore formée. Notons l'augmentation du courant de réduction en parallèle, correspondant aux premières étapes de formation des alliages peu lithiés  $\text{Li}_x\text{Si}$  avec  $x < 3,1$ .

Zone 3. La diminution des impédances  $R_{\text{MA}}$  et  $R_{\text{SEI}}$  entre 0,15 V et 0 V, parallèlement à l'augmentation importante du courant de réduction, pourrait être attribuée à la dégradation de la SEI fraîchement formée par le gonflement des nanoparticules de silicium. En découvrant à nouveau des zones fraîches de silicium, l'impédance de ces deux interfaces diminue rapidement pendant que l'état de lithiation augmente.

Zone 4. Dans un premier temps, le changement de sens du courant crée un phénomène de polarisation rapide entre 0 V et 4 mV, augmentant brutalement la résistance au transfert de charge  $R_{\text{MA}}$  de  $100 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ . Xie et al. ont montré que les surfaces de silicium lithié en contact avec les électrolytes, avec ou sans additifs vinyliques, se passivent à bas potentiel par formation de  $\text{SiO}_x$  (avec  $x < 2$ ). L'oxygène, initialement présent dans la matière active sous forme d'oxyde de silicium, est généralement libéré sous forme de  $\text{Li}_2\text{O}$  qui à son tour peut ré-oxyder les surfaces de silicium fraîchement découvertes. Or, ces oxydes de surface présentent une conductivité électronique faible, d'où la polarisation rapide de l'interface suite au changement de sens du courant.

Zone 5. En l'absence d'évènement électrochimique, les variables se stabilisent à  $175 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  entre 4 mV et 0,2 V.

Zone 6. La variable  $R_{\text{MA}}$  diminue à nouveau jusqu'à  $25 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  au début du processus de délithiation. Ce phénomène est attribué à la dissolution de la SEI précédemment formée. En effet, Stevenson et al. rapporte que la décomposition de EC et DEC sur le silicium conduit à la formation de SEI composée à plus de 80 % de polycarbonate métastable et mauvais conducteur électronique tel

que  $-\text{Si-O-R-OCO}_2\text{Li}$ ,  $\text{R(OCO}_2\text{Li)}_2$  et  $(\text{CH}_2\text{OCOLi)}_2$ .<sup>86,87,126</sup> Par dissolution d'une partie de ces composés dans l'électrolyte, le silicium est à nouveau directement exposé, diminuant par la même occasion les impédances des interfaces électrolyte/SEI ( $R_{\text{SEI}}$ ) et SEI/matière active ( $R_{\text{MA}}$ ).

Zone 7. Enfin la dernière zone, au-dessus de 0,3 V en délithiation, montre une lente augmentation de  $R_{\text{MA}}$  jusqu'à 1 V. Cette variation est attribuée à une perte de conductivité ionique et électronique de l'interface SEI/matière active, limitante dans le transfert de charge globale, lors de son appauvrissement en ion  $\text{Li}^+$ . Ce caractère bloquant à l'état délithié ne doit pas être sous-estimé car il a très probablement un impact important sur la capacité de l'électrode en cyclage. En effet, la présence de résistance au transfert de charge en début de lithiation et en fin de délithiation galvanostatique engendre un phénomène de polarisation. La borne haute en potentiel, i.e. 1 V, peut être atteinte plus rapidement, empêchant à la fois la lithiation et la délithiation profonde du silicium.

Le Tableau V.6 résume les interprétations des variations de  $R_{\text{MA}}$  sur la pile à base de  $\text{c-Si}_{30}$ .

Tableau V.6. Interprétation des variations de  $R_{\text{MA}}$  dans la pile à base de  $\text{c-Si}_{30}$  en fonction du potentiel

Etat de l'électrode	Zone	Schéma	Potentiel (V)	$R_{\text{MA}}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	Interprétations
Lithiation	1		[1-0,25]	↘ (275 à 40)	Diminution du comportement bloquant des interfaces
	2		[0,25-0,15]	↗ (40 à 175)	Formation de SEI
	3		[0,15-0]	↘ (175 à 75)	Lithiation et pulvérisation de la SEI
Délithiation	4		[0-0,04]	↗ (75 à 175)	Polarisation de l'interface SEI/matière active
	5		[0,04-0,2]	175	Aucun phénomène électrochimique
	6		[0,2-0,3]	↘ (175 à 25)	Délithiation et dissolution de la SEI
	7		[0,3-1]	↗ (25 à 110)	Augmentation du comportement bloquant des interfaces

Ces résultats montrent que l'instabilité du matériau  $\text{c-Si}_{30}$  pendant le cyclage est liée au seul phénomène de l'instabilité de la SEI formée sur les surfaces de silicium. En se dissolvant, les polycarbonates offrent à chaque cycle une surface de silicium fraîchement découverte sur laquelle l'électrolyte se dégrade à nouveau, comblant progressivement les porosités de l'électrode par des

produits de décomposition. Malgré l'utilisation des additifs VC et FEC, la SEI formée sur le silicium n'est pas suffisamment stable mécaniquement et chimiquement, et ne permet pas d'isoler le silicium d'un contact répété avec l'électrolyte.

L'étude SIERP suivante est consacrée au matériau  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$  et permet de comparer directement l'influence de la coquille carbonée sur l'évolution des interfaces du système.

b. *Électrodes préparées à partir de  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$*

Les variables R2, R3 et R4 sur la Figure V.23a sont interprétées de la même façon que sur la Figure V.22, i.e. respectivement associé à  $R_{Li}$ ,  $R_{SEI}$  et  $R_{MA}$ . Notons que dans le souci de garder le même facteur d'échelle entre tous les résultats, un encart est ajouté sur la Figure V.23a afin de visualiser la variation de la variable R3 au-delà de  $350 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ .

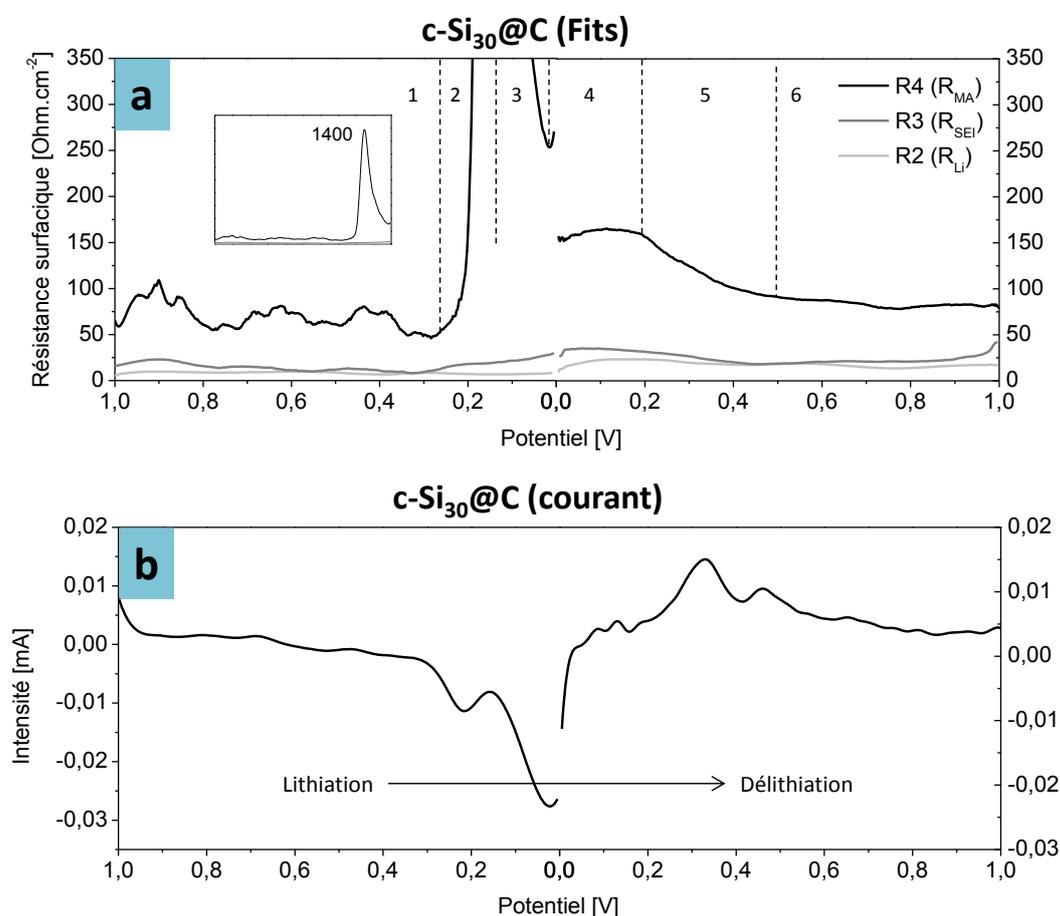


Figure V.23. Evolution des variables R2, R3 et R4 sur les spectres SIE de  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$  (a) et évolution du courant (b)

**Zone 1.** Les variations rapides des variables entre 1 V et 0,3 V sont attribuées à de fortes variations de température au cours de la première partie de l'expérience (cycle jour/nuit avec  $\pm 10^\circ\text{C}$ ), seule exception lors de ces études car les premiers 500 spectres n'ont pas été conduit en enceinte

isotherme. Malgré ces variations, on ne retrouve pas ici de phénomènes bloquants comme précédemment.

Zone 2. De façon analogue aux interprétations précédentes, il semble que de la SEI soit formée à partir de 0,25 V. Cependant cet événement électrochimique s'accompagne d'une augmentation bien plus élevée de l'impédance, la variable  $R_{MA}$  atteignant près de  $1400 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ .

Zone 3. Cet important phénomène de formation de la SEI est suivi d'une baisse tout aussi intense de l'impédance pendant la lithiation, entre 0,15 mV et 0 V. Interprété de façon identique à l'étude sur c-Si<sub>30</sub>, c'est le signe de la dégradation d'une épaisse couche de SEI au cours de l'expansion volumique des cœurs de silicium. Cette interprétation est appuyée par les analyses EELS post mortem : il est certain que des cœurs de silicium ont été mis à nu dès le premier cycle de formation, offrant des surfaces non enrobées de carbone apte à la formation de SEI instable chimiquement. Cependant, l'intensité de ce « pic » d'impédance ne peut pas être expliquée seulement par la non stabilité des coquilles carbonées, puisque même l'échantillon non recouvert c-Si<sub>30</sub> n'a pas fait l'objet de variation aussi intense. Des explications sont plutôt à chercher au niveau de la surface spécifique développée par le matériau après éclatement d'une partie des coquilles. En effet, cette surface déjà très élevée à l'état initial ( $156 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) ne peut qu'avoir augmenté après éclatement des coquilles. Sur la base d'un scénario où seulement la moitié des coquilles ont été altérées, la surface spécifique pourrait alors atteindre plus de  $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , et ces nouvelles surfaces carbonées sont autant de surfaces supplémentaires pour la formation de SEI.

Zone 4. Après inversion du courant, entre 0 et 0,2 V, le peu de délithiation provenant des espèces carbonées n'engendre aucune modification importante des différentes variables car elle n'entraîne pas de variation volumique de la matière active.

Zone 5. Un phénomène précédemment attribué à la dissolution de la SEI sur c-Si<sub>30</sub> est visible par la diminution de  $R_{MA}$  entre 0,2 et 0,5 V pendant la délithiation. Cependant, il n'implique qu'une variation de  $50 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  de ce paramètre sur une plage en potentiel bien plus large, signe que le phénomène est moins intense et moins brutal. Cette différence ne peut qu'être attribuée à la formation d'une SEI plus stable mécaniquement et dont la dissolution est minimisée. Les travaux de Golodnitsky et al. et de Choi et al. montrent que les produits de dégradation des électrolytes à base de EC, DEC et LiPF<sub>6</sub> formée sur des surfaces carbonées peu structurées présentent une composition pauvre en polycarbonates et riche en liaisons C-F de stabilité élevée.<sup>126,205</sup> Cette interprétation est également appuyée par l'absence de phénomène de polarisation lors de l'inversion du courant : en masquant le cœur de silicium, la coquille de carbone permet une surface d'échange électronique efficace contrairement aux surfaces oxydées de l'échantillon c-Si<sub>30</sub>.

Zone 6. Enfin après 0,5 V les variables se stabilisent à  $80 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ . Il semblerait que l'interface SEI/matière active, au travers des propriétés de la coquille carbonée, soit suffisamment conductrice électronique et ionique pour ne pas présenter de comportement bloquant lorsque la borne haute en potentiel est atteinte.

Tableau V.7. Interprétation des variations de  $R_{MA}$  dans la pile à base de  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$  en fonction du potentiel

Etat de l'électrode	Zone	Schéma	Potentiel (V)	$R_{MA}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	Interprétations
Lithiation	1		[1 ; 0,25]	$\approx 75$	Aucune activité électrochimique
	2		[0,25 ; 0,15]	$\nearrow$ (50 à 1400)	Formation de SEI
	3		[0,15 ; 0]	$\searrow$ (1400 à 250)	Lithiation et pulvérisation de la SEI
Délithiation	4		[0 ; 0,2]	$\approx 150$	Aucune activité électrochimique
	5		[0,2 ; 0,5]	$\searrow$ (150 à 80)	Délithiation et faible dissolution de la SEI
	6		[0,5 ; 1]	$\approx 80$	Aucune activité électrochimique

Ainsi, la forte diminution du phénomène de dissolution de la SEI formée sur  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$  explique l'amélioration drastique de la stabilité en cyclage du composite cœur-coquille. En revanche, en l'absence de formulation micronique adéquate de la matière active, les espèces carbonées extrêmement poreuses posent un problème de surface spécifique élevée.

### c. Electrode préparées à partir de $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$

Sur la Figure V.24, les variables R2, R3 et R4 ajustées depuis les spectres SIE du matériau  $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$  présentent peu d'évolutions dans la zone centrale critique, entre 0,2 V en lithiation et 0,2 V délithiation.

Zone 1. L'impédance globale du système est faible entre 1 V et 0,2 V et ne présente pas d'évolution particulière en l'absence d'évènement redox. L'augmentation de la résistance  $R_{MA}$  entre 1V et 0,8 V est difficilement attribuable, il pourrait s'agir d'un faible phénomène de polarisation ou bien d'un artefact lié à une variation de température malgré le caisson isotherme. En revanche, la variable  $R_{MA}$  est stable jusqu'à 0,2 V. En parallèle, la résistance du circuit équivalent représentant l'interface électrolyte/matière active diminue légèrement indiquant, comme dans les cas précédents sur cette

gamme de potentiel, un comportement de moins en moins bloquant au fur et à mesure qu'elle s'enrichit en ions  $\text{Li}^+$ .

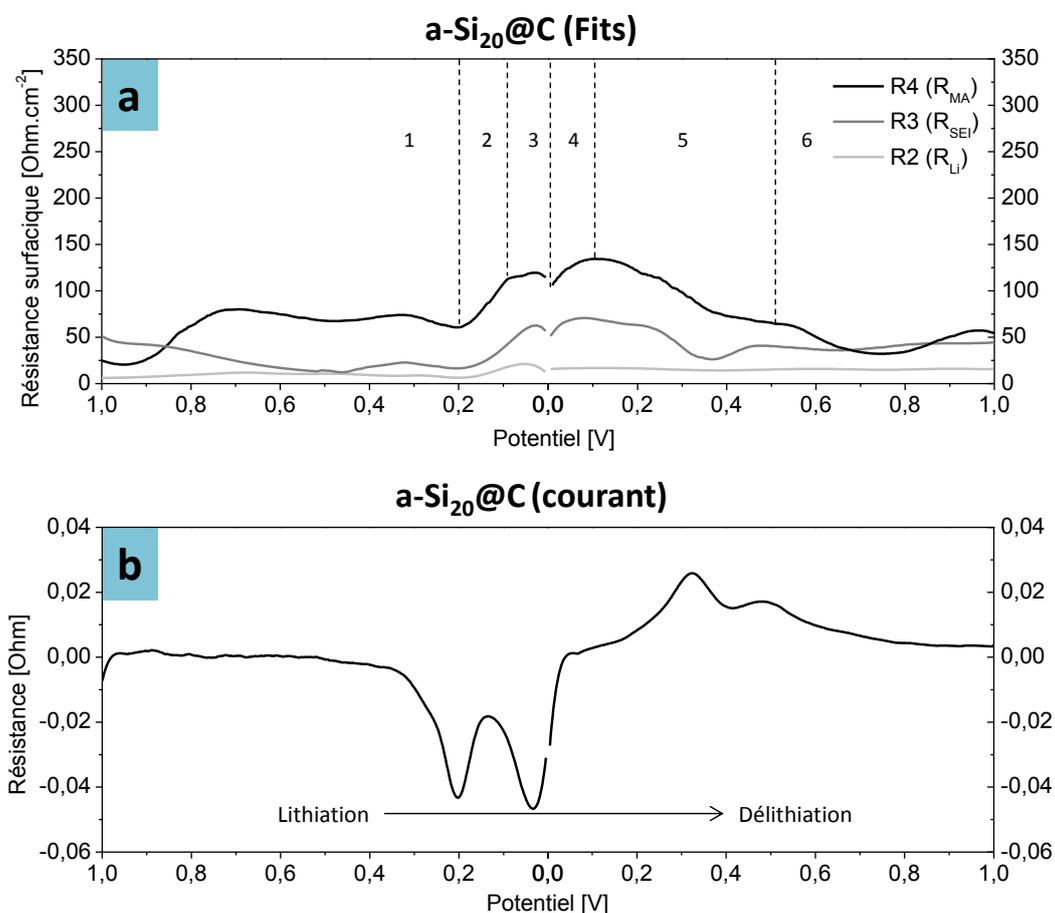


Figure V.24. Evolution des variables R2, R3 et R4 sur les spectres SIE de a-Si<sub>20</sub>@C (a) et évolution du courant (b)

**Zone 2.** La quantité de SEI formée entre 0,2 V et 0,1 V, suivie à l'aide de l'évolution de  $R_{MA}$ , semble restreinte puisque cette variable subit une augmentation de seulement  $50 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ . C'est le signe que la couche de SEI formée précédemment pendant les cycles de formation a gardé un état compact : Seule une faible fraction de la surface de la matière active est en contact direct avec l'électrolyte, la majorité du matériau étant déjà passivée par les produits de dégradation.

**Zone 3.** Cette hypothèse se vérifie immédiatement puisque entre 0,1 V et 0 V, alors que les phénomènes de lithiation sont dominants et que l'expansion volumique des cœurs de silicium est la plus élevée, la variable  $R_{MA}$  se stabilise à  $120 \text{ } \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ . Ainsi, il apparaît que la SEI formée à la surface du composite cœur coquille a-Si<sub>20</sub>@C est très stable mécaniquement.

**Zone 4.** Les interfaces électrolytes/SEI et SEI/matière active subissent une polarisation négligeable suite à l'inversion du courant entre 0 V et 0,1 V.

Zone 5. La lente diminution des variables  $R_{MA}$  et  $R_{SEI}$  entre 0,1 V et 0,5 V depuis  $135 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  jusqu'à  $60 \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  atteste d'un gain en stabilité de la SEI : les phénomènes de dissolution rencontrés précédemment sont largement atténués et étalés sur une large gamme en potentiel.

Zone 6. Fin de délithiation, les variables se stabilisent.

Tableau V.8. Interprétation des variations de  $R_{MA}$  dans la pile à base de  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$  en fonction du potentiel

Etat de l'électrode	Zone	Schéma	Potentiel (V)	$R_{MA}$ ( $\Omega \cdot \text{cm}^{-2}$ )	interprétations
Lithiation	1		[1 ; 0,2]	$\approx 70$	Aucune activité électrochimique
	2		[0,2 ; 0,1]	$\nearrow$ (70 à 120)	Formation de SEI et lithiation
	3		[0,1 ; 0]	$\approx 120$	Lithiation
Délithiation	4		[0 ; 0,1]	$\nearrow$ (100 à 125)	Aucune activité électrochimique
	5		[0,1 ; 0,5]	$\searrow$ (135 à 60)	Délithiation et faible dissolution de la SEI
	6		[0,5 ; 1]	$\approx 50$	Aucune activité électrochimique

La faible différence de diamètre du cœur des composites (20 nm pour  $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$  et 30 nm pour  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$ ) ne saurait expliquer ce phénomène. C'est au caractère amorphe du cœur de silicium à l'état initial qu'il faut attribuer cet effet de stabilisation, en particulier au niveau de la diminution du stress mécanique lors de la première lithiation, mise en avant lors de l'étude par voltammétrie cyclique page 176. En l'absence de rupture de la coquille de carbone, la surface spécifique de la matière active demeure partiellement inchangée et l'électrolyte est dans l'impossibilité de s'infiltrer et d'établir un contact direct avec le cœur de silicium.

Ainsi, les coquilles de carbone intactes de 0,7 nm d'épaisseur de l'échantillon  $a\text{-Si}_{20}\text{@C}$  ont constitué une meilleure protection que la coquille de 2,5 nm de diamètre partiellement détériorée de l'échantillon  $c\text{-Si}_{30}\text{@C}$ . L'échantillon à base de silicium cristallin non protégé est quant à lui systématiquement en contact avec l'électrolyte à chaque nouveau cycle : le mécanisme de dégradation est directement lié au manque de stabilité chimique de la SEI formée sur le silicium qui n'assure alors pas son rôle de passivation protectrice.

#### IV. Conclusion intermédiaire

Nous avons montré dans ce paragraphe que de nombreux paramètres influencent les propriétés électrochimiques d'un matériau d'électrode à base de silicium nanométrique. Les analyses voltammétriques ont montré que pour des nanoparticules de taille 20 à 30 nm la structuration cœur-coquille à l'aide d'un recouvrement de carbone permet la stabilisation des matériaux. L'état cristallin du cœur de silicium est un paramètre important, peu étudié dans la littérature sur des nanoparticules inférieures à 100 nm, faute de méthode de synthèse adaptée permettant de conserver un état non oxydé. En effet, il a été montré qu'en l'absence de couverture carbonée, le silicium amorphe de diamètre 20 nm se passive très rapidement en formant une épaisse couche de silice, limitant fortement la conductivité ionique et électronique du matériau au sein de l'électrode.

Ainsi, des piles bouton au lithium ont montré des performances remarquables en cyclage galvanostatique, notamment celles dont les électrodes sont composées d'un cœur silicium de faible diamètre protégé par une coquille de carbone. Le matériau amorphe enrobé est très prometteur puisqu'il présente une capacité de plus de  $840 \text{ mAh.g}^{-1}$  après 500 cycles à la vitesse de charge/décharge rapide de 2C, tout en maintenant une efficacité coulombique de 99,95 %. Toutefois, des efforts importants sont encore à faire au niveau de la première irréversible. Inclure ces matériaux cœur coquille dans des formulations spécifiques visant la micronisation de la matière active permettrait de limiter fortement la surface spécifique tout en bénéficiant d'une nanostructure interne très efficace, tant du point de vue de sa stabilité en cyclage, de la capacité spécifique et de la vitesse de charge/décharge.

L'étude par spectroscopie d'impédance électrochimique résolue en potentiel (SIERP) nous a permis, en utilisant un système à seulement deux électrodes, de mettre en avant des différences importantes de stabilité entre les matériaux. En offrant un suivi de variables stratégiques, au cours de la lithiation et de la délithiation, la dissolution de la SEI a été identifiée en tant que facteur prédominant de la diminution de la capacité du silicium nanométrique. En revanche, sur un matériau recouvert d'une couche de carbone, l'analyse SIERP permet d'observer *in-situ* la formation d'une SEI plus stable et donc moins soumise au phénomène de dissolution. Enfin, le matériau cœur-coquille à base de silicium amorphe cumule deux avantages : une surface carbonée permettant la formation de SEI stable et un cœur amorphe, non soumis aux fortes contraintes mécaniques lors des premiers cycles, stabilisant la structure cœur coquille.



## CONCLUSION GENERALE

Lors de ces travaux de thèse, nous avons dans un premier temps réalisé la synthèse de composites Si@C par le biais d'un dispositif expérimental de pyrolyse laser double étage en phase gaz, une méthode innovante développée au sein du Laboratoire Edifices Nanométriques au CEA de Saclay. Sur la base des mécanismes réactionnels régissant la synthèse en phase gaz, des grandeurs physiques influentes ont été mises en évidence : la température, la pression partielle en précurseur ou encore le temps de résidence des espèces réactives dans la zone réactionnelle. Nous avons mis en évidence de nombreux paramètres expérimentaux permettant de manipuler ces grandeurs physiques tels que la dilution du silane, la focalisation du faisceau et la puissance laser. Lors d'une étude paramétrique, nous avons montré qu'un bon contrôle de la morphologie et des propriétés physico-chimiques des nanoparticules est possible. Il a toutefois été difficile d'éviter la production de nanoparticules de carbone par des réactions homogènes dans la seconde zone de réaction, mais leur présence n'est pas nocive pour l'application visée. Ainsi, les contraintes identifiées ont été surmontées et les synthèses de cœurs de silicium amorphes ou cristallins de différentes tailles et enrobés ou non de carbone ont été réalisées avec succès. A notre connaissance, l'obtention de ces matériaux cœur-coquille en une seule étape n'avait jamais été décrite dans la littérature.

Plusieurs techniques de caractérisation ont été utilisées afin d'étudier ces matériaux. La microscopie électronique à transmission et la microscopie électronique à balayage ont permis l'analyse de la morphologie des poudres ainsi que la mise en évidence des coquilles carbonées. Ainsi, il s'est avéré que les matériaux synthétisés ont une structure typique en chaînette de nanoparticules avec un cœur polycristallin ou amorphe selon les conditions choisies et que les coquilles carbonées en surface du silicium sont composées de feuillets polyaromatiques plus ou moins bien organisés. La spectroscopie Raman nous a permis d'identifier la structure chimique de ces coquilles au travers de la déconvolution des spectres obtenus. Nous avons mis en évidence que le carbone est globalement peu organisé, mais qu'il peut être facilement structuré par traitement thermique, au risque de former des espèces carbures. Des analyses par spectroscopie des électrons Auger ont permis de prouver qu'une bonne homogénéité de recouvrement en carbone était atteinte sur les matériaux dont le cœur de silicium est de faible diamètre.

La technique de diffraction des rayons X a également été utilisée afin de caractériser des différences de structure cristallographique, notamment entre les échantillons cristallins et amorphes. Nous avons montré que les cœurs de silicium amorphe présentent un très faible ordre à longue distance, même dans le cas d'un composite a-Si@C. La diffraction des neutrons et une analyse STEM-EELS ont mis en évidence une caractéristique particulièrement intéressante des cœurs de silicium amorphe enrobés: la coquille carbonée a protégé le cœur du phénomène d'oxydation auquel le silicium amorphe non enrobé est très sensible. Cette propriété est remarquable puisque le silicium amorphe

nanométrique attire de plus en plus l'attention de la communauté scientifique grâce à ses propriétés électrochimiques singulières. Or, la pyrolyse laser double étage semble être, à l'heure actuelle, la seule technique de synthèse adaptée à la production de ces matériaux dans un état si peu oxydé.

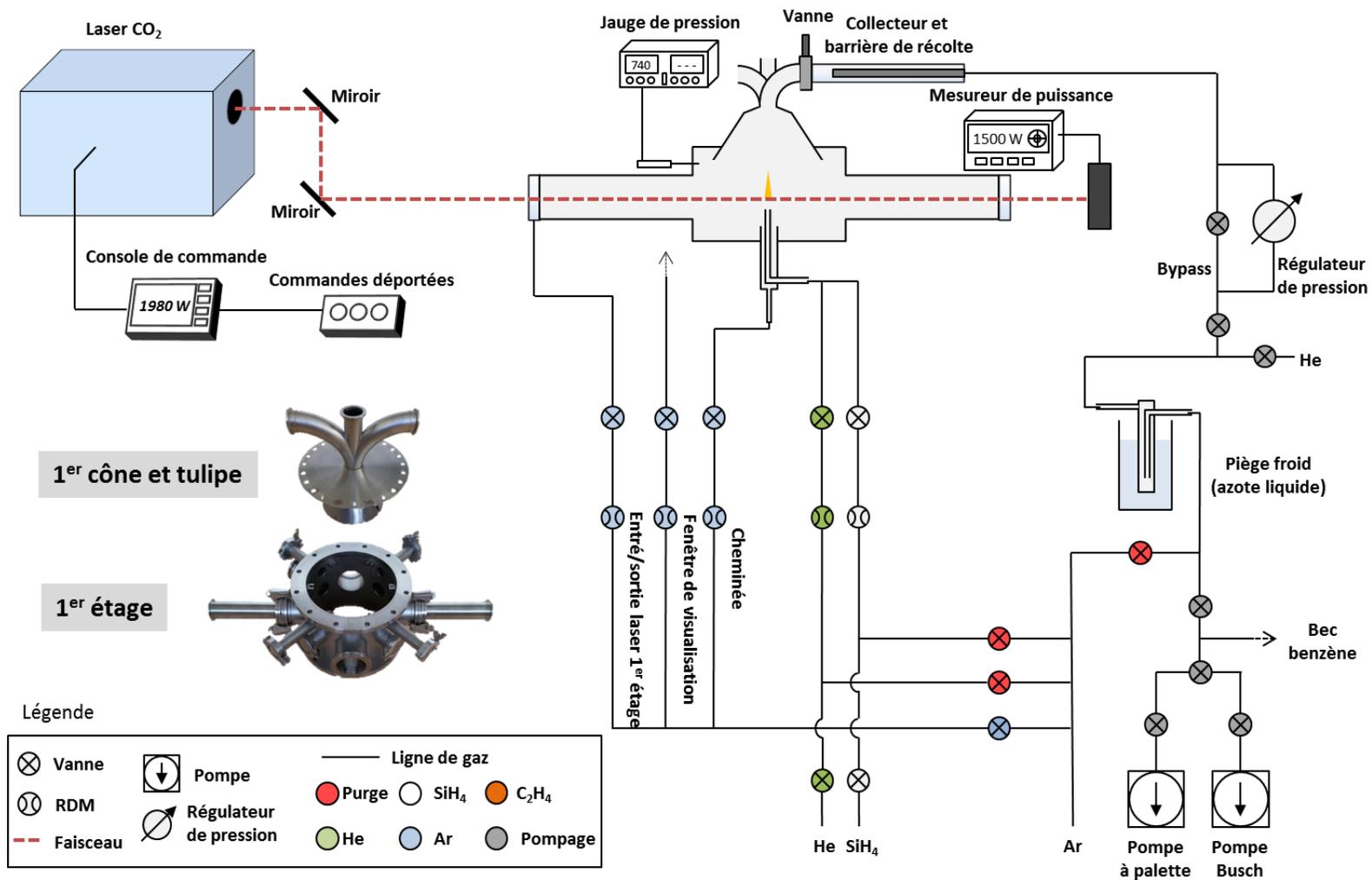
Dans un second temps, des matériaux ont été utilisés comme matière active à l'anode de batterie au lithium au Laboratoire des Composants pour Batteries du CEA de Grenoble, afin d'étudier leurs performances électrochimiques et leurs mécanismes de dégradation. Les électrodes, assemblées dans des piles boutons au lithium, ont été étudiées par voltammétrie cyclique, cyclage galvanostatique et spectroscopie d'impédance électrochimique. En premier lieu, nous avons montré qu'il est possible de différencier un matériau enrobé d'un matériau non enrobé par le potentiel de décomposition des additifs de l'électrolyte lors de la première lithiation. En effet, ces composés ont présenté une seule vague de réduction sur les surfaces de silicium, tandis qu'une décomposition en deux temps est observée sur les surfaces carbonées des matériaux Si@C. L'étude des balayages voltammétriques suivants a permis d'identifier des différences significatives de comportement électrochimique, notamment entre les échantillons cristallins et amorphes. En effet, tandis que les matériaux à base de silicium cristallin nécessitent plusieurs balayages avant de voir leurs signaux se stabiliser, une lithiation profonde dès le premier balayage est observée dans le cas du silicium amorphe. Par la suite, l'ensemble des matériaux ont été testés galvanostatiquement et plusieurs d'entre eux ont démontré des performances remarquables, notamment le silicium cristallin de 30 nm enrobé de carbone (c-Si<sub>30</sub>@C) et le silicium amorphe de 20 nm enrobé de carbone (a-Si<sub>20</sub>@C). Ces deux échantillons ont été testés à régime élevé, i.e. 2C, et ont supporté près de 500 cycles avec des capacités respectivement supérieures à 450 et 800 mAh.g<sup>-1</sup>. Les efficacités coulombiques associées à ces cyclages sont également très encourageantes puisque proches de 99,50 % pour c-Si<sub>30</sub>@C et 99,95 % pour a-Si<sub>20</sub>@C, sur la moyenne des 300 dernier cycles.

Une première étude *post-mortem* par AES de la tranche de ces deux anodes, après un seul cycle complet de lithiation et de délithiation, montre que des coquilles de carbone de l'échantillon cristallin ont cédé tandis que le matériau à base de silicium amorphe est resté intact. L'endommagement précoce des coquilles de carbone pourrait être relié aux contraintes mécaniques importantes découlant de l'amorphisation du silicium cristallin lors de la première lithiation. Une seconde étude *post-mortem* par MEB a permis de déceler d'importantes différences de morphologie des électrodes après-cyclage. Une électrode à base de silicium non protégée voit son volume doubler après cyclage alors que les électrodes à base des matériaux enrobés montrent peu de signes d'une variation volumique intense. Les mécanismes à l'origine de la perte de capacité des nanocomposites Si@C proviendraient donc à la fois de la rupture des coquilles au cours du cyclage et du remplissage des porosités de l'électrode par des produits de la SEI.

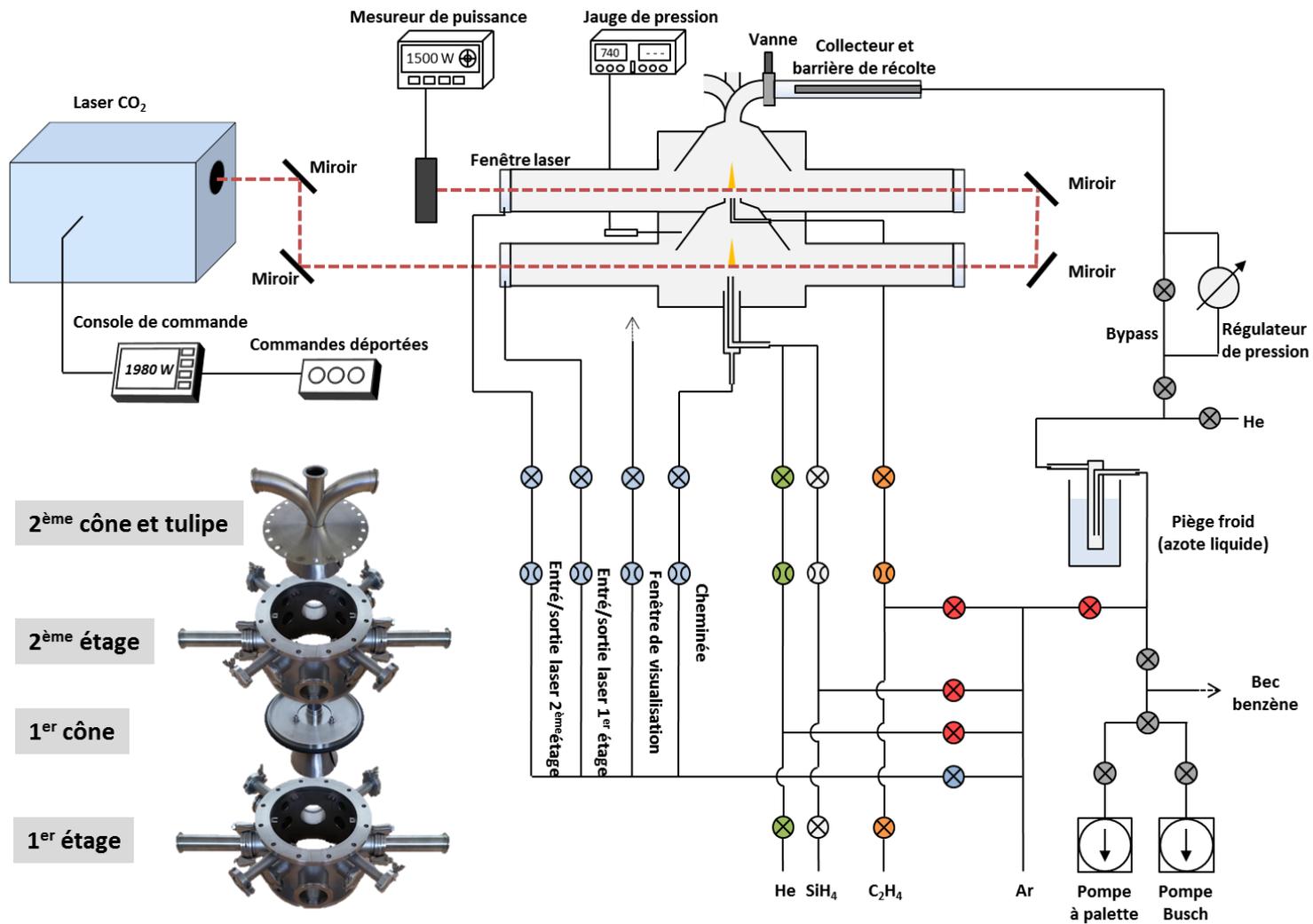
Sur la base de ces résultats, une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique a été réalisée. En comparant les résultats obtenus avec des nanoparticules de silicium cristallin non enrobé, de silicium cristallin enrobé et de silicium amorphe enrobé, nous avons montré que la formation continue de SEI est entretenue principalement par sa dissolution lors de la délithiation des matériaux. De plus, l'intensité de ce phénomène de dissolution semble diminuer lorsque les électrodes sont composées de matériaux Si@C : la SEI est alors formée de composés plus stables. Ainsi, le matériau amorphe enrobé gagne en stabilité par rapport au matériau cristallin enrobé. Grâce à un revêtement carboné moins soumis à la pulvérisation, les cœurs de silicium amorphe de ce composite sont peu exposés aux solvants et l'électrode engage de plus faibles phénomènes de dissolution de la SEI.

Pour conclure, des perspectives très encourageantes sont attendues de la part du procédé de synthèse par pyrolyse laser double étage. Faisant actuellement l'objet de nouvelles modélisations aérodynamiques, nous espérons pouvoir améliorer la gestion des flux de gaz et de particules, notamment dans la zone inter-étage, dans le but d'augmenter la capacité de production des matériaux Si@C. Le maintien d'un recouvrement en carbone homogène à débit d'éthylène plus faible est également une perspective intéressante. En effet, la production de nanoparticules de carbone par des réactions homogènes dans la seconde zone de réaction pourrait être largement limitée en étudiant d'autres géométries d'insertion du précurseur carboné. Enfin, l'utilisation de faisceaux laser indépendant à chaque étage permettrait plus facilement le contrôle des propriétés du cœur et de la coquille. D'un point de vue électrochimique, la diminution de la surface spécifique de la matière active par la synthèse de matériaux composites Si@C/graphite/carbone est une perspective intéressante qui pourrait permettre de diminuer fortement la première irréversible des matériaux Si@C tout en conservant leurs avantages.

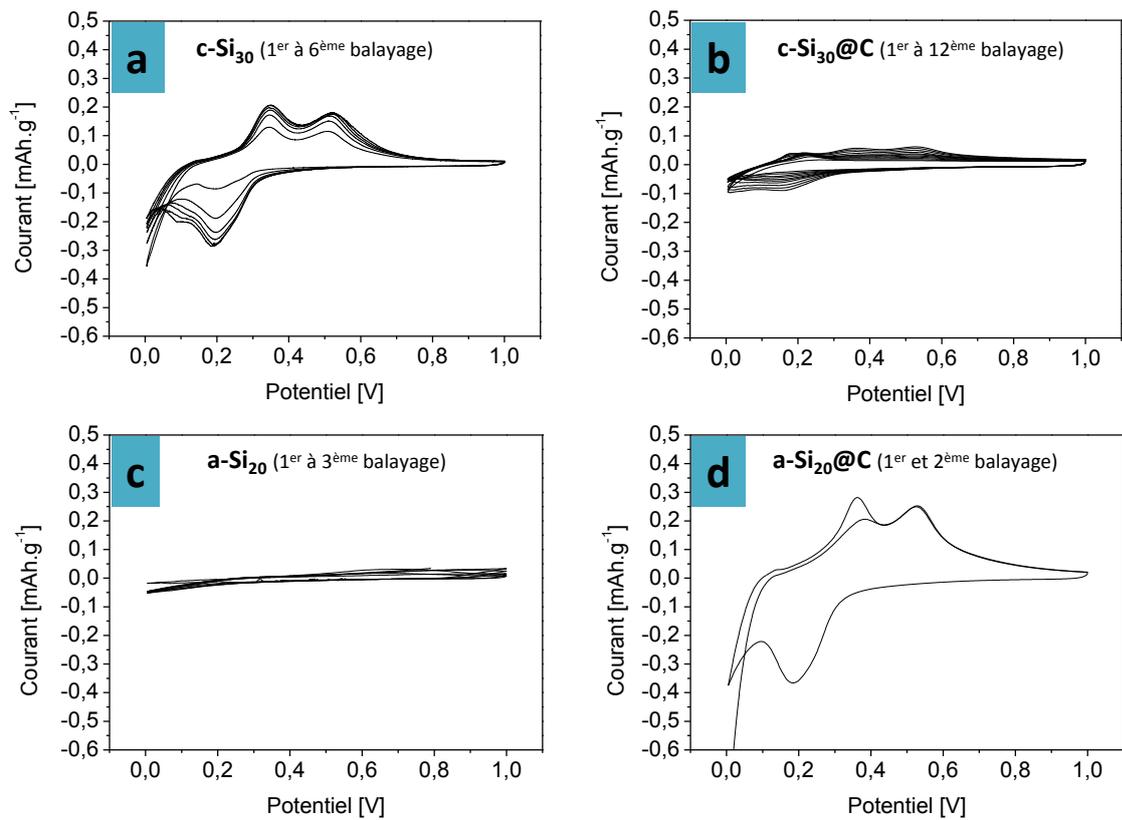
# ANNEXES



Annexe 1. Synoptique de l'expérience de pyrolyse laser dans la configuration simple étage



Annexe 2. Synoptique de l'expérience de pyrolyse laser dans la configuration double étage



Annexe 3. Voltammogrammes non normalisés en intensité, avant stabilisation des signaux de lithiation et de délithiation

# TABLE DES FIGURES, TABLEAUX ET EQUATIONS

Figure 1. Production d'énergie primaire en France en 2009, d'après Devezeaux de Lavergne et les données de l'Agence Internationale de l'Energie <sup>4</sup> .....	18
Figure 2. Principales technologies pour le stockage électrochimique d'énergie dans le diagramme de Ragone, d'après Tarascon et Armand <sup>5</sup> .....	19
Figure I.3. Diagramme en énergie décrivant le fonctionnement d'une cellule lithium-ion à électrolyte aqueux, d'après Goodenough <sup>29</sup> .....	23
Figure I.4. Répartition des solutions actuellement appliquées au stockage d'énergie stationnaire (a), pour le véhicule électrique (b), pour l'électrique portable (c).....	26
Figure I.5. Schéma de fonctionnement d'une cellule lithium-ion graphite/LiCoO <sub>2</sub> , d'après Scrosati. <sup>44</sup> .....	27
Figure I.6. Diagramme de phase Li-Si, d'après Okamoto <sup>74</sup> .....	30
Figure I.7. Cliché METHR de la première lithiation d'un film mince de silicium cristallin (a) et amorphe (b), et modélisation par dynamique moléculaire, d'après Wang <sup>80</sup> .....	31
Figure I.8. Première lithiation et première délithiation galvanostatique du silicium cristallin, d'après Zamfir <sup>83</sup> .....	32
Figure I.9. Réactions de décomposition de EC (a) et DEC (b) sur une surface de silicium, d'après Stevenson <sup>86</sup> .....	33
Figure I.10. Formation continue de SEI (a), pulvérisation (b) et délamination (c), d'après Cui <sup>90</sup> .....	34
Figure I.11. Cliché METHR de quantum dots de silicium de 10 nm de diamètre et comportement en cyclage galvanostatique, en bleu QD de 5 nm de diamètre, en rouge QD de 10 nm de diamètre. D'après Cho et al. <sup>15</sup> .....	36
Figure I.12. Cliché METHR de nanotubes de silicium et comportement électrochimique en cyclage, d'après Wu <i>et al.</i> .....	37
Figure I.13. Cliché MEB de nanofils de silicium et comportement électrochimique en cyclage, d'après Laïk <i>et al.</i> .....	37
Figure I.14. Cliché MEB de la tranche d'un film mince de silicium amorphe et comportement en cyclage galvanostatique, d'après Aurbach <sup>122</sup> .....	38
Figure I.15. Cliché MEB de la structure poreuse à base de silicium et comportement électrochimique en cyclage, d'après Kim <sup>20</sup> .....	39
Figure I.16. Réaction de décomposition de FEC, d'après Balbuena. <sup>85</sup> .....	39
Figure I.17. Cliché de microscopie haute résolution d'un composite Si@C obtenu par broyage mécanique de NpSi, de PVDF et de sucrose, d'après Liu <sup>132</sup> .....	41
Figure I.18. Cliché MEB d'un tube de carbone renfermant des nanoparticules de silicium synthétisé par électrospinning et performance électrochimique, d'après Zhang <sup>134</sup> .....	41
Figure I.19. Cliché MET et performances électrochimiques d'un nanocomposite Si/PVA d'après Hwa <sup>136</sup> .....	42
Figure I.20. Cliché MET et performance en cyclage (tracé en rouge) d'un composite yolk-shell silicium/carbone, d'après Chen <sup>21</sup> .....	43
Figure I.21. Cliché MET et performance en cyclage d'un composite « pomegranate », d'après Cui <sup>138</sup> .....	43
Figure I.22. Cliché MET et performance électrochimique (tracés rouge et noir) de nanoparticules de silicium contenues dans un composite microporeux carboné, d'après Yin <sup>139</sup> .....	44
Figure I.23. Cliché MET et propriétés électrochimiques de composites Si@C obtenus par CVD, d'après Yang <sup>141</sup> .....	45
Un second exemple de synthèse par CVD est donné par le groupe de J. Cho <i>et al.</i> Par CVD du silane sur des feuillets de graphène, les nanoparticules de silicium sont obtenues directement enveloppées dans du carbone (Figure I.24). <sup>142</sup> .....	45
Figure I.25. Nanoparticules de silicium, synthétisées par CVD, enveloppées dans des feuillets de graphène, d'après J. Cho <sup>142</sup> .....	45
Figure I.26. Nanoparticules cœur coquille obtenues par PECVD en une seule étape, d'après Chaukulkar <sup>143</sup> .....	46
Figure I.27. Réacteur de synthèse pour la production de nanoparticule de silicium, d'après Marra <sup>147</sup> .....	47
Figure I.28. Nanocristal de silicium obtenue par pyrolyse laser du silane, d'après Huisken <sup>157</sup> .....	47
Figure I.29. Nanoparticules de carbone synthétisées par pyrolyse laser de l'éthylène, d'après Herlin <sup>161</sup> .....	48
Figure I.30. Nanocristaux de carbure de silicium obtenus par pyrolyse laser de silane et d'éthylène, d'après Herlin <sup>163</sup> .....	48
Figure I.31. Schéma et photographie du réacteur double étage en fonctionnement.....	49
Figure II.1. Spectre IR du silane dans l'IR, d'après Cauchetier <i>et al.</i> <sup>148</sup> .....	52
Figure II.2. Spectre IR de l'éthylène, source NIST. <sup>164</sup> .....	53
Figure II.3. Schématisation de la séparation entre phase gaz et phase solide, d'après Nijhawan <i>et al.</i> <sup>153</sup> .....	55
Figure II.4. Température en fonction de la distance depuis la sortie d'une buse de silane (▲), d'après Marra <i>et al.</i> <sup>147</sup> .....	57
Figure II.5. Régimes d'agglomération, intermédiaire et de coalescence complète, d'après Alayan <i>et al.</i> <sup>166</sup> .....	58
Figure II.6. Récapitulatif des différentes étapes réactionnelles conduisant à la formation des chainettes de nanoparticules de silicium au premier étage(a) et à la synthèse des coquilles de carbone au deuxième étage (b).....	59
Figure II.7. Photographie de l'installation Laser CO2 Trumpf TLF 2400T (a) et impact du faisceau non focalisé à différentes puissances dans des blocs de poly(méthacrylate de méthyle) (b).....	60

Figure II.8. Schéma des tâches laser sans ou avec focalisation .....	60
Figure II.9. Schéma du réacteur en configuration simple étage .....	61
Figure II.10. Schéma du réacteur en configuration double étage .....	62
Figure II.11. Modélisation de la vitesse des flux dans la configuration double étage (a). Modélisation de l'écoulement dans le cône de communication vers les collecteurs dans le cas d'une géométrie simple (b) et d'une géométrie « trompette » (c). 63	63
Figure II.12. Schéma de l'insertion concentrique d'éthylène .....	65
Figure II.13. Schéma de l'insertion radiale d'éthylène .....	66
Figure II.14. Armoire de distribution des gaz neutres et des précurseurs.....	68
Figure II.15. Tulipe permettant l'adaptation de trois collecteurs (a) et couple collecteur/barrière (b) .....	69
Figure II.16. Cliché de microscopie à balayage de la surface d'une barrière avant (a) et après (b) dépôt de nanomatériaux. 69	69
Figure II.17. Piège froid interposé entre les collecteurs et le système de pompage .....	70
Figure II.18. Réacteur double étage en fonctionnement.....	72
Figure III.1. Exemple de signaux TG (a) et dTG (b) obtenus sur des échantillons de nanoparticules de silicium (orange) et de nanoparticule cœur-coquille silicium-carbone (noir) .....	76
Figure III.2. Relation logarithmique entre le diamètre des nanoparticules et la surface spécifique .....	78
Figure III.3. Schéma simplifié de la cellule de conductivité type « Swagelok ».....	79
Figure III.4. Diagrammes de Nyquist obtenus sur des matériaux aux comportements semi-conducteur et métallique, circuits équivalents en insert .....	79
Figure III.5. Diffractomètre X Siemens D5000 (a) et spectre de diffraction classique d'une poudre composite de silicium cristallin enrobé de carbone.....	80
Figure III.6. Schéma du détecteur 7C2, image LLB .....	82
Figure III.7. Schéma de principe d'un appareil de spectroscopie FT-IR à interféromètre de Michelson et absorption caractéristique.....	83
Figure III.8. Schéma de principe d'un appareil de spectroscopie Raman .....	84
Figure III.9. Spectre Raman typique d'un composite Si@C entre 450 et 3000 $\text{cm}^{-1}$ .....	85
Figure III.10. Déconvolution des bandes D et G en 5 contributions lorentzienne $G_1$ , $D_1$ , $D_2$ , $D_3$ et $D_4$ .....	86
Figure III.11. Schéma d'une transition KL-rayon X et d'une transition KLL Auger. Une lacune sur le niveau K est occupé par un électron descendant depuis le niveau $L_1$ résultant soit en l'émission d'un photon X soit en l'émission d'un électron Auger depuis le niveau supérieur, $L_{2,3}$ . .....	89
Figure III.12. Application de la spectroscopie des électrons Auger à la détermination de l'épaisseur d'un coating .....	90
Figure III.13. Image MEB de la tranche d'une électrode non cyclée .....	91
Figure III.14. Comparaison d'un cliché METHR et d'un cliché MET .....	92
Figure III.15. Cliché STEM et cartographie EELS des éléments silicium, carbone et oxygène.....	93
Figure III.16. Défloclateur Dispermat (a), palle à fort cisaillement (b) et Laminoir tri-cylindre Exokt (c) .....	96
Figure III.17. Table d'enduction Elcometer 4340 (a), pince de découpe d'électrode Elcut diamètre 14 mm (b) et micromètre digital 49-56 TMI .....	96
Figure III.18. Station dédiée à l'assemblage des piles bouton (a) et schéma détaillée des composants d'une pile bouton format 2032 (b) .....	97
Figure III.19. Banc de test Arbin (a) et potentiostat VMP Biologic (b).....	98
Figure III.20. Expérience GCPL sur une pile composée de silicium nanométrique et de lithium métallique. En rouge le tracé de la lithiation, en bleu le tracé de la delithiation (a). Schématisation de l'expérience GCPL (b). .....	99
Figure III.21. Comparaison des intensités imposées dans le cas d'une expérience à régime élevé (a) et faible (b).....	100
Figure III.22. Graphe du nombre maximal de cycle en configuration Li-ion en fonction de l'efficacité Coulombique.....	101
Figure III.23. Diagramme de voltampérométrie classique d'une pile à base de silicium et de lithium métallique, balayage entre 1 V et 5 mV à la vitesse de 20 $\mu\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$ (a).....	102
Figure III.24. Schéma représentant une zone de pseudo-linéarité dans un système électrochimique .....	103
Figure III.25. Circuits équivalents et diagrammes de Nyquist associés. ....	104
Figure III.26. Analyse SIERP d'un matériau silicium nanométrique : 500 spectres en lithiation entre 1 V et 5 mV.....	105
Figure IV.1 Tracés théoriques du taux de carbone nécessaire pour avoir un recouvrement total des cœurs de silicium avec une épaisseur $e$ de carbone comprise entre 0,5 et 2,5 nm .....	109
Figure IV.2. Schémas des solutions techniques permettant un contrôle de la distribution en énergie entre deux zones de réaction : configuration à lame séparatrice (a), lentille de focalisation (b) et deux lasers (c).....	110
Figure IV.3. Clichés MEB de deux poudres de silicium nanométrique synthétisées avec 50 sccm (a) et 100 sccm (b) de silane et distribution des diamètres (c) .....	114
Figure IV.4 Schématisation de la différence de temps de résidence entre des flammes à faible et haut débit de silane.....	115
Figure IV.5. Clichés MEB de deux poudres de silicium nanométrique synthétisées avec 50 sccm de silane non dilué (a) et dilué dans 750 sccm d'He (b), distributions en diamètre (c) .....	116
Figure IV.6. Clichés MEB de trois composites synthétisées avec 200 (a), 400 (b) et 600 sccm d'éthylène .....	117
Figure IV.7. Signaux thermogravimétrique dérivés dTG et tracé des valeurs théoriques et expérimentales du taux de carbone en fonction du débit d'éthylène.....	118
Figure IV.8. Clichés MEB de deux poudres de silicium nanométrique synthétisées avec 50 sccm de silane, 750 sccm d'hélium et une puissance laser de 700 W (a) et 900 W (b), Diffractogrammes des rayons X (c).....	119

Figure IV.9. Signaux dTG (a) et diffractogrammes des rayons X (b) des échantillons de composites obtenus avec et sans focalisation du faisceau laser .....	121
Figure IV.10. Schéma représentant les conditions de synthèse de silicium cristallin de diamètre inférieur à 50 nm (a) et de son composite associé (b) .....	123
Figure IV.11. Clichés MEB (a,b) et MET (c,d) des matériaux c-Si <sub>30</sub> et c-Si <sub>30</sub> @C.....	125
Figure IV.12. Cliché METHR de c-Si <sub>30</sub> (a), c-Si <sub>30</sub> @C (b) et nanoparticule de carbone de l'échantillon c-Si <sub>30</sub> @C (c,d) .....	126
Figure IV.13. Diffractogrammes des rayons X de c-Si <sub>30</sub> et de c-Si <sub>30</sub> @C .....	127
Figure IV.14. STEM-EELS sur la surface d'une nanoparticule de l'échantillon c-Si <sub>30</sub> @C (a), spectre EELS résultant et spectres de références d'après Garvie, Craven et Brydson. ....	128
Figure IV.15. Spectre FT-IR des échantillons c-Si <sub>30</sub> et c-Si <sub>30</sub> @C complet (a). Agrandissement de la zone 650 cm <sup>-1</sup> à 950 cm <sup>-1</sup> avec interprétations des bandes (b).....	129
Figure IV.16. Spectres Raman des échantillons c-Si <sub>30</sub> et c-Si <sub>30</sub> @C.....	129
Figure IV.17. Déconvolution des bandes D et G en 5 contributions lorentzienne G <sub>1</sub> , D <sub>1</sub> , D <sub>2</sub> , D <sub>3</sub> et D <sub>4</sub> . ....	130
Figure IV.18. Transitions Si <sub>L<sub>VV</sub></sub> (a), Si <sub>K<sub>LL</sub></sub> (b) et O <sub>K<sub>LL</sub></sub> (c) sur les échantillons c-Si <sub>30</sub> (trait orange) et c-Si <sub>30</sub> @C (trait noir) .....	131
Figure IV.19. Schéma représentant les conditions de synthèse du composite cristallin de diamètre supérieur à 50 nm .....	132
Figure IV.20. Cliché MET de c-Si <sub>120</sub> @C (a,c) et agrandissement respectif (b,d).....	134
Figure IV.21. Déconvolution des bandes D et G de l'échantillon c-Si <sub>120</sub> @C et calcul des dimensions La et Lc.....	134
Figure IV.22. Transitions Si <sub>L<sub>VV</sub></sub> (a), Si <sub>K<sub>LL</sub></sub> (b) et O <sub>K<sub>LL</sub></sub> (c) sur les échantillons c-Si <sub>30</sub> (trait orange) et c-Si <sub>120</sub> @C (trait noir) .....	135
Figure IV.23. Photographie de la flamme de synthèse du second étage dans la configuration « insertion concentrique » (a) et « insertion radiale » (b) .....	137
Figure IV.24. Schéma représentant les conditions de synthèse des composites avec insertion radiale d'éthylène .....	138
Figure IV.25. Photographies des flammes du second étage en fonction du débit d'éthylène et de la focalisation ou non du laser.....	138
Figure IV.26. Photographie du cône du premier étage et dépôt de carbone provoqué par la recirculation d'éthylène .....	139
Figure IV.27. Clignotement périodique de la flamme du premier étage suite aux variations de pression engendrées par la flamme du second étage .....	140
Figure IV.28. Schéma du réacteur double étage avec tombacs de liaison dans la configuration « insertion radiale » de l'éthylène (a) et flamme au deuxième étage résultante de ces modifications .....	141
Figure IV.29. Clichés MET (a), METHR (b) et diagramme de diffraction X (c) de c-Si@C <sub>RAD</sub> .....	141
Figure IV.30. Déconvolution des bandes D et G de l'échantillon c-Si@C <sub>RAD</sub> et calcul des rapports L <sub>a</sub> et L <sub>c</sub> .....	142
Figure IV.31. Schéma représentant les conditions de synthèse des composites avec structuration in-situ du carbone .....	144
Figure IV.32. Déconvolution des bandes D et G et calcul des rapports L <sub>a</sub> et L <sub>c</sub> sur les échantillons c-Si@C <sub>FC</sub> .....	145
Figure IV.33. Schéma représentant les conditions de synthèse de nanoparticules de silicium amorphes a-Si <sub>20</sub> .....	147
Figure IV.34. Cliché MET (a) et METHR (b) de a-Si <sub>20</sub> . Les flèches indiquent des zones ou des plans cristallins sont visibles .	147
Figure IV.35. Diffractogramme des rayons X et spectre Raman de l'échantillon a-Si <sub>20</sub> .....	148
Figure IV.36. Signal dTG de l'échantillon a-Si <sub>20</sub> (trait plein) en comparaison du signal obtenu sur un silicium cristallin de même taille (trait hachuré) .....	149
Figure IV.37. Illustration des phénomènes oxydants sur les nanoparticules amorphes et cristallines de silicium .....	150
Figure IV.38. Schéma représentant les conditions de synthèse de nanoparticules de silicium amorphes a-Si <sub>20</sub> @C .....	151
Figure IV.39. Clichés MET (a) METHR (b) et STEM (c) de l'échantillon a-Si <sub>20</sub> @C. Cartographie EELS de la surface d'une particule a-Si <sub>20</sub> @C, répartition du silicium (rouge), du carbone (vert) et de l'oxygène (bleu) .....	152
Figure IV.40. Dérivés des transitions Si <sub>L<sub>VV</sub></sub> (a), Si <sub>K<sub>LL</sub></sub> (b) et O <sub>K<sub>LL</sub></sub> (c) sur les échantillons a-Si <sub>20</sub> et a-Si <sub>20</sub> @C.....	153
Figure IV.41. Signaux dTG de a-Si <sub>20</sub> et de son composite associé a-Si <sub>20</sub> @C.....	153
Figure IV.42. Diffraction des neutrons sur les échantillons a-Si <sub>20</sub> et a-Si <sub>20</sub> @C .....	154
Figure IV.43. Déconvolution des bandes D et G et calcul des rapports L <sub>a</sub> et L <sub>c</sub> sur l'échantillon a-Si <sub>20</sub> @C.....	155
Figure IV.44. Cliché METHR des échantillons c-Si <sub>30</sub> @C (a), c-Si <sub>30</sub> @C-R1000 (b) et c-Si <sub>30</sub> @C-R1500 (c).....	156
Figure IV.45. Cliché METHR de nanoparticules présents dans les échantillons c-Si <sub>30</sub> @C (a), c-Si <sub>30</sub> @C-R1000 (b) et c-Si <sub>30</sub> @C-R1500 (c) .....	156
Figure IV.46. Déconvolution des bandes D et G et calcul des rapports L <sub>a</sub> et L <sub>c</sub> sur les échantillons c-Si <sub>30</sub> @C et c-Si <sub>30</sub> @C-R1000 .....	157
Figure IV.47. Evolution du ratio D/G en fonction de la quantité de carbone sp <sup>3</sup> dans le matériau carboné, d'après Ferrari <sup>181</sup> .....	158
Figure IV.48. Schéma réactionnel de la formation d'un polysaccharide à partir du saccharose .....	159
Figure IV.49. Clichés MEB du matériau support c-Si <sub>brut</sub> (a), c-Si@sac après dépôt du polysaccharide (b), c-Si@C <sub>sac</sub> après carbonisation du polysaccharide (c) et cliché MET de la surface d'une particule de c-Si@C <sub>sac</sub> (d) .....	159
Figure IV.50. Signaux dTG de la poudre brut recouverte de polysaccharide avant (tracé gris) et après (tracé noir) recuit...	160
Figure IV.51. Déconvolution des bandes D et G et calcul des rapports L <sub>a</sub> et L <sub>c</sub> sur l'échantillon c-Si@C <sub>SAC</sub> .....	161
Figure V.1. Exemple de voltammogrammes obtenus sur c-Si <sub>30</sub> à 20 et 60 μV.s <sup>-1</sup> (soit 72 et 216 mV.h <sup>-1</sup> ) .....	165
Figure V.2. Voltammogrammes entre OCV et 5 mV (a) et agrandissement (b).....	166
Figure V.3. Comparaison des signaux de c-Si <sub>30</sub> , c-Si <sub>30</sub> @C et c-Si <sub>30</sub> @C-R (a), c-Si <sub>120</sub> @C et c-Si@C <sub>RAD</sub> (b) et a-Si <sub>20</sub> et a-Si <sub>20</sub> @C (c) entre 1,7 et 0,7 V, dans la zone de décomposition des additifs vinyliques. Les flèches indiquent les phénomènes de réduction suivant la surface active sur laquelle ils ont lieu. ....	167
Figure V.4. Comparaison des voltammogrammes entre 0,7 et 0,2 V, dans la zone de décomposition de EC et DEC .....	170

Figure V.5. Comparaison des voltammogrammes entre 0,2 et 5 mV, dans la zone d'amorphisation/lithiation du silicium ..	172
Figure V.6. Comparaison des 30 balayages suivant la première lithiation de c-Si <sub>30</sub> (a et b), c-Si <sub>30</sub> @C (c et d) et c-Si <sub>30</sub> @C-R (d et e), entre 5 mV et 1 V à 20 μV.s <sup>-1</sup> .....	174
Figure V.7. Comparaison des 30 balayages suivant la première lithiation de c-Si <sub>120</sub> @C (a et b) et c-Si@C <sub>RAD</sub> (c et d), entre 5 mV et 1 V à 20 μV.s <sup>-1</sup> .....	175
Figure V.8. Comparaison des 30 balayages suivant la première lithiation de a-Si <sub>20</sub> (a) et a-Si <sub>20</sub> @C (b et c), entre 5 mV et 1 V à 20 μV.s <sup>-1</sup> .....	176
Figure V.9. Exemple de première lithiation réalisée par balayage voltamétrique et par cyclage galvanostatique .....	178
Figure V.10. Capacités des premières lithiations et premières délithiations .....	180
Figure V.11. Capacités (a,c et e) et efficacités coulombiques associées (b,d et f) de l'ensemble des piles cyclées galvanostatiquement .....	181
Figure V.12. Cyclage galvanostatique à 2C des électrodes à base de c-Si <sub>30</sub> @C (en gris) et a-Si <sub>20</sub> @C (en bleu), capacités (a) et efficacités coulombiques (b) .....	186
Figure V.13. Électrodes composées de c-Si <sub>30</sub> (a), c-Si <sub>30</sub> @C (b) et a-Si <sub>20</sub> @C (c), extraites de leurs piles respectives après 300 cycles galvanostatiques à C/5 .....	187
Figure V.14. Clichés MEB de la tranche d'électrodes composées des matériaux c-Si <sub>30</sub> (a,b), c-Si <sub>30</sub> @C (c,d) et a-Si <sub>20</sub> @C (e,f) avant et après 300 cycles galvanostatiques à C/5. (Notons l'échelle différente pour le matériau c-Si <sub>30</sub> ) .....	188
Figure V.15. Clichés MEB à fort grossissement de la tranche d'électrodes composées des matériaux c-Si <sub>30</sub> (a,b), c-Si <sub>30</sub> @C (c,d) et a-Si <sub>20</sub> @C (e,f) avant et après 300 cycles galvanostatiques à C/5 .....	189
Figure V.16. Clichés MET des électrodes composées de c-Si <sub>30</sub> (a,b), c-Si <sub>30</sub> @C (c,d) et a-Si <sub>20</sub> @C (e,f) avant et après 300 cycles galvanostatiques à C/5 .....	190
Figure V.17. Clichés MEB des zones analysées sur la tranche des électrodes à base de a-Si <sub>20</sub> @C (a) et c-Si <sub>30</sub> @C (b) après un unique cycle de formation à C/20, spectres AES du silicium LVV obtenus sur ces zones (c) .....	192
Figure V.18. Organigramme du programme SIERP en lithiation .....	193
Figure V.19. Boucle inductive présente sur le spectre SIE d'une pile dont l'électrode est à base de silicium micronique (Thèse E. Radvanyi). <sup>202</sup> .....	194
Figure V.20. Circuit équivalent à une demi-pile et schéma représentatif associé .....	195
Figure V.21. Spectre d'impédance électrochimique depuis 1 V jusqu'à 5 mV et depuis 5 mV jusqu'à 1 V obtenus sur c-Si <sub>30</sub> (a et b), c-Si <sub>30</sub> @C (c et d) et a-Si <sub>20</sub> @C (e et f) .....	197
Figure V.22. Evolution des variables R2, R3 et R4 sur les spectres SIE de c-Si <sub>30</sub> (a) et évolution du courant (b) .....	200
Figure V.23. Evolution des variables R2, R3 et R4 sur les spectres SIE de c-Si <sub>30</sub> @C (a) et évolution du courant (b) .....	203
Figure V.24. Evolution des variables R2, R3 et R4 sur les spectres SIE de a-Si <sub>20</sub> @C (a) et évolution du courant (b) .....	206

Tableau I.1. Tableau périodique représentant les capacités spécifiques théoriques (en mAh.g <sup>-1</sup> ) des éléments capables de former un alliage lithié, utilisés en tant qu'anode (rouge) ou en tant que cathode (bleu). La couleur est atténuée lorsque l'élément possède une abondance inférieure à 10 <sup>-5</sup> % dans la croûte terrestre. D'après G. Yushin <sup>71</sup> .....	29
Tableau II.1. Informations relatives aux modes de vibration du silane, source NIST et Cauchetier <i>et al.</i> <sup>148,164</sup> .....	52
Tableau II.2. Informations relatives aux modes de vibration de l'éthylène, source NIST <sup>164</sup> .....	53
Tableau II.3. Facteurs de conversion des précurseurs et gaz neutres utilisés .....	67
Tableau III.1. Taux de carbone obtenus par intégration du signal dTG et par l'analyseur chimique Horiba .....	77
Tableau III.2. Fréquences des modes de vibrations des liaisons C-H dans la gamme 700 à 900 cm <sup>-1</sup> .....	83
Tableau III.3. Interprétation des phonons liés aux bandes déconvoluées, schéma de la conformation, mode de symétrie et valeur référence de la fréquence du phonon. En rouge sur le schéma, les atomes de carbone liés au phonon étudié. ....	87
Tableau IV.1. Matériaux cibles à synthétiser .....	112
Tableau IV.2. Résumé des effets des paramètres expérimentaux étudiés (↗ pour augmentation, ↘ pour diminution) .....	122
Tableau IV.3. Calcul des dimensions L <sub>c</sub> et L <sub>a</sub> sur les échantillons c-Si@C <sub>Fc</sub> .....	145
Tableau IV.4. Récapitulatif des matériaux testés en tant que matière active d'électrode .....	162
Tableau V.1. Calcul des capacités surfaciques moyennes des électrodes et des capacités moyennes des piles bouton .....	164
Tableau V.2. Récapitulatif des informations fournies par l'ensemble des analyses galvanostatiques .....	184
Tableau V.3. Variation volumique des électrodes et informations physico-chimiques sur les matières actives .....	190
Tableau V.4. Description des variables associées aux éléments du circuit équivalent .....	198
Tableau V.5. Test du khi-carré appliqué aux 6 séries de spectres ajustés .....	199
Tableau V.6. Interprétation des variations de R <sub>MA</sub> dans la pile à base de c-Si <sub>30</sub> en fonction du potentiel .....	202
Tableau V.7. Interprétation des variations de R <sub>MA</sub> dans la pile à base de c-Si <sub>30</sub> @C en fonction du potentiel .....	205
Tableau V.8. Interprétation des variations de R <sub>MA</sub> dans la pile à base de c-Si <sub>30</sub> @C en fonction du potentiel .....	207

Équation I.1. Expression de la sursaturation S en fonction de la pression partielle en élément M dans la zone de réaction P <sub>M(g)</sub> et de la pression de vapeur saturante P <sub>Sat</sub> .....	54
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	----

Équation I.2. Energie libre de formation $\Delta F$ * d'un germe de taille critique dans le cadre de la nucléation homogène. $\sigma$ l'énergie interfaciale, $v$ le volume moléculaire de la phase condensée, $k$ la constante de Boltzman, $T$ la température de la zone réactionnelle, et $PSigsat$ la sursaturation. D'après Volmer et Weber <sup>165</sup> .....	55
Équation I.3. Energie libre de formation $\Delta F$ * d'un germe de taille critique dans le cadre de la nucléation hétérogène, $f(m)$ le facteur de forme compris entre 0 et 1 est fonction du rayon de courbure de l'agrégat.....	56
Équation I.4. Calcul du débit d'un gaz $D_{goz}$ en fonction du débit d'argon mesuré $D_{Ar}$ et des facteurs de conversion adéquats .....	67
Équation II.1. Relation entre la surface spécifique $S_{spe}$ en $m^2.g^{-1}$ et le diamètre des sphères dures $D$ en nm, avec $\rho$ la masse volumique en $g.cm^{-3}$ .....	78
Équation II.2. Détermination de la conductivité électrique. $\sigma$ la conductivité électrique ( $S.m^{-1}$ ), $e$ l'épaisseur de poudre (m), $R$ la résistance ( $\Omega$ ) et $S$ la section ( $m^2$ ).....	80
Équation II.3. Equation de Scherrer. $\pi$ le diamètre du cristallite (m), $k$ facteur de forme avec $k=0,89$ si l'on utilise la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction, $\lambda$ la longueur d'onde du faisceau (m), $H$ la largeur à mi-hauteur (rad), $\theta$ le centre du pic de diffraction.....	81
Équation II.4. Relation de proportionnalité entre la dimension latérale d'un feuillet aromatique $L_a$ et le ratio des airs sous les bandes $D_1$ et $G_1$ (a). Relation de proportionnalité entre l'épaisseur d'un stack de feuillets aromatiques $L_c$ et le ratio des intensités des bandes $D_2$ et $G_1$ (b). Schéma associé (c).....	89
Équation II.5. Calcul de l'épaisseur de la coquille carbonée à l'aide de l'atténuation du signal $Si_{LVV}$ : $I_0$ l'intensité du signal $Si_{LVV}$ sans coquille, $I$ l'intensité du signal $Si_{LVV}$ avec coquille et $\lambda$ le libre parcours moyen des électrons $Si_{LVV}$ à travers une couche de carbone amorphe .....	90
Équation II.6. Calcul de la capacité spécifique d'une électrode $C_{elec}$ en fonction de sa masse $m_{elec}$ du pourcentage de matière active dans l'électrode $\tau$ , des capacités spécifiques théoriques du silicium $C_{Si}$ et du carbone $C_C$ et du taux de carbone $t$ présent dans le composite.....	96
Équation II.7. Calcul de la capacité spécifique $c_{spe}$ à partir du courant imposé $i$ , de la masse de matériau actif $m_{elec}$ et du temps $t$ .....	99
Équation IV.1. Calcul du taux d'hydrogène dans un échantillon par intégration du pic de prise en masse lié au remplacement de l'hydrogène par l'oxygène. $\tau_H$ le taux d'hydrogène, $M_H$ la masse molaire de l'hydrogène, $M_O$ la masse molaire de l'oxygène, $m_{430^\circ C}$ la prise en masse intégrée sur le pic à $430^\circ C$ et $m_{ini}$ la masse initiale de matériau. Illustration associée au remplacement de l'hydrogène par l'oxygène (tirée de Das et al. <sup>190</sup> ) .....	150
Équation V.1. Equation de Randles-Sevcik à $T=25^\circ C$ , $I_p$ le courant de pic en A, $n$ le nombre d'électrons échangés au cours du processus électrochimique, $A$ l'aire de l'électrode en $cm^2$ , $D$ le coefficient de diffusion en $cm^2.s^{-1}$ , $C$ la concentration en espèces en $mol.cm^{-3}$ et $v$ la vitesse de balayage en $V.s^{-1}$ .....	164
Équation V.2. Expression de la résistance au transfert de matière $R_{TM}$ selon la conductivité ionique $\sigma$ ( $S.m^{-1}$ ), l'épaisseur des couches $d$ (m) et de la surface d'échange $S$ ( $m^2$ ).....	199
Équation V.3. Expression de la résistance au transfert de charge selon l'équation de Butler-Volmer, $R$ la constante des gaz, $T$ la température, $n$ le nombre d'électrons échangés, $F$ la constante de Faraday et $i_0$ la densité de courant échangé.....	199
Annexe 1. Synoptique de l'expérience de pyrolyse laser dans la configuration simple étage .....	215
Annexe 2. Synoptique de l'expérience de pyrolyse laser dans la configuration double étage.....	216
Annexe 3. Voltamogrammes non normalisés en intensité, avant stabilisation des signaux de lithiation et de délithiation .	217

# BIBLIOGRAPHIE

- (1) Rifkin, J. The Third Industrial Revolution. Eng. Technol. 2008, 3, 26–27.
- (2) Baumert, K.; Blanchard, O.; Llosa, S.; Perkaus, J. F. Building on the Kyoto Protocol: Options for Protecting the Climate. 2002.
- (3) Corfee-Morlot, J.; Guay, B.; Larsen, K. *Financing Climate Change Mitigation: Towards a Framework for Measurement, Reporting and Verification*; OECD Publishing, 2009.
- (4) Agence Internationale de l’Energie (IEA) <http://www.iea.org/>.
- (5) Tarascon, J. M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. Nature 2001, 414, 359–367.
- (6) Anderman, M. *Assessing the Future of Hybrid and Electric Vehicles*; 2013.
- (7) Armand, M.; Tarascon, J.-M. Building Better Batteries. Nature 2008, 451, 652–657.
- (8) Qin, J.; Wang, X.; Cao, M.; Hu, C. Germanium Quantum Dots Embedded in N-Doping Graphene Matrix with Sponge-Like Architecture for Enhanced Performance in Lithium Ion Batteries. Chem. - A Eur. J. 2014, n/a – n/a.
- (9) Li, Q.; Wang, P.; Feng, Q.; Mao, M.; Liu, J.; Mao, S. X.; Wang, H. In Situ TEM on the Reversibility of Nanosized Sn Anodes during the Electrochemical Reaction.
- (10) Fang, J.; Yuan, Y. F.; Wang, L. K.; Ni, H. L.; Zhu, H. L.; Gui, J. S.; Yang, J. L.; Chen, Y. B.; Guo, S. Y. Hierarchical ZnO@NiO Core-shell Nanorod Array as High Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries. Mater. Lett. 2013, 8–11.
- (11) Lindsay, M. J.; Wang, G. X.; Liu, H. K. Al-Based Anode Materials for Li-Ion Batteries. J. Power Sources 2003, 119, 84–87.
- (12) Su, X.; Wu, Q.; Li, J.; Xiao, X.; Lott, A. Silicon Based Nanomaterials for Lithium Ion Batteries: A Review. Adv. Energy Mater. 2014, 1–23.
- (13) 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, 6201.
- (14) Kasavajjula, U.; Wang, C.; Appleby, a. J. Nano- and Bulk-Silicon-Based Insertion Anodes for Lithium-Ion Secondary Cells. J. Power Sources 2007, 163, 1003–1039.
- (15) Kim, H.; Seo, M.; Park, M. H.; Cho, J. A Critical Size of Silicon Nano-Anodes for Lithium Rechargeable Batteries. Angew. Chemie - Int. Ed. 2010, 49, 2146–2149.
- (16) Teki, R.; Datta, M. K.; Krishnan, R.; Parker, T. C.; Lu, T.; Kumta, P. N.; Koratkar, N. Nanostructured Silicon Anodes for Lithium Ion Rechargeable Batteries. Small 2009, 5, 2236–2242.

- (17) Lin, Y.-M.; Klavetter, K. C.; Abel, P. R.; Davy, N. C.; Snider, J. L.; Heller, A.; Mullins, C. B. High Performance Silicon Nanoparticle Anode in Fluoroethylene Carbonate-Based Electrolyte for Li-Ion Batteries. *Chem. Commun.* 2012, 48, 7268–7270.
- (18) Xu, W.; Vegunta, S. S. S.; Flake, J. C. Surface-Modified Silicon Nanowire Anodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* 2011, 196, 8583–8589.
- (19) 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, 3844–3847.
- (20) Kim, H.; Han, B.; Choo, J.; Cho, J. Three-Dimensional Porous Silicon Particles for Use in High-Performance Lithium Secondary Batteries. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2008, 47, 10151–10154.
- (21) Chen, S.; Gordin, M. L.; Yi, R.; Howlett, G.; Sohn, H.; Wang, D. Silicon Core-Hollow Carbon Shell Nanocomposites with Tunable Buffer Voids for High Capacity Anodes of Lithium-Ion Batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2012, 14, 12741–12745.
- (22) Li, W.; Tang, Y.; Kang, W.; Zhang, Z.; Yang, X.; Zhu, Y.; Zhang, W.; Lee, C.-S. Core-Shell Si/C Nanospheres Embedded in Bubble Sheet-like Carbon Film with Enhanced Performance as Lithium Ion Battery Anodes. *Small* 2014.
- (23) Zhang, F.; Yang, X.; Xie, Y.; Yi, N.; Huang, Y.; Chen, Y. Pyrolytic Carbon-Coated Si Nanoparticles on Elastic Graphene Framework as Anode Materials for High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Carbon N. Y.* 2014.
- (24) Yu, B.-C.; Hwa, Y.; Kim, J.-H.; Sohn, H.-J. Carbon Coating for Si Nanomaterials as High-Capacity Lithium Battery Electrodes. *Electrochem. commun.* 2014.
- (25) Sourice, J.; Quinsac, A.; Leconte, Y.; Sublemontier, O.; Porcher, W.; Haon, C.; Bordes, A.; De Vito, E.; Boulineau, A.; Jouanneau Si Larbi, S.; Herlin-Boime, N.; Reynaud, C. One-Step Synthesis of Si@C Nanoparticles by Laser Pyrolysis: High-Capacity Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015.
- (26) Terranova, M. L.; Orlanducci, S.; Tamburri, E.; Guglielmotti, V.; Rossi, M. Si/C Hybrid Nanostructures for Li-Ion Anodes: An Overview. *J. Power Sources* 2014, 246, 167–177.
- (27) Whittingham, M. S. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science* (80- ). 1976, 192, 1126–1127.
- (28) Besenhard, J. O. The Electrochemical Preparation and Properties of Ionic Alkali Metal-and NR 4-Graphite Intercalation Compounds in Organic Electrolytes. *Carbon N. Y.* 1976, 14, 111–115.
- (29) Goodenough, J. B.; Kim, Y. Challenges for Rechargeable Li Batteries †. *Chem. Mater.* 2010, 22, 587–603.
- (30) Multon, B.; Robin, G.; Ruellan, M.; Ahmed, H. Ben. Situation Énergétique Mondiale À L'aube Du 3ème Millénaire. Perspectives Offertes Par Les Ressources Renouvelables. *Rev. 3EI* 2004, pp – 20.
- (31) Narayan, P. K.; Smyth, R.; Prasad, A. Electricity Consumption in G7 Countries: A Panel Cointegration Analysis of Residential Demand Elasticities. *Energy Policy* 2007, 35, 4485–4494.

- (32) Short, J. A.; Infield, D. G.; Freris, L. L. Stabilization of Grid Frequency through Dynamic Demand Control. *Power Syst. IEEE Trans.* 2007, 22, 1284–1293.
- (33) RTE. RTE-France.
- (34) Egido, I.; Sigrist, L.; Lobato, E.; Rouco, L.; Barrado, A.; Fontela, P.; Magriñá, J. Energy Storage Systems for Frequency Stability Enhancement in Small-Isolated Power Systems. *Energy* 2015.
- (35) Khaligh, A.; Li, Z. Battery, Ultracapacitor, Fuel Cell, and Hybrid Energy Storage Systems for Electric, Hybrid Electric, Fuel Cell, and Plug-in Hybrid Electric Vehicles: State of the Art. *Veh. Technol. IEEE Trans.* 2010, 59, 2806–2814.
- (36) Ovshinsky, S. R.; Fetcenko, M. A.; Ross, J. A Nickel Metal Hydride Battery for Electric Vehicles. *Science (80-. )*. 1993, 260, 176–181.
- (37) Schamp, E. W. *The Formation of a New Technological Trajectory of Electric Propulsion in the French Automobile Industry*; Dt. Inst. für Entwicklungspolitik, 2014.
- (38) Wu, K.; Yang, J.; Zhang, Y.; Wang, C.; Wang, D. Investigation on Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Batteries Developed for Hybrid Electric Vehicle. *J. Appl. Electrochem.* 2012, 42, 989–995.
- (39) Park, O. K.; Cho, Y.; Lee, S.; Yoo, H.-C.; Song, H.-K.; Cho, J. Who Will Drive Electric Vehicles, Olivine or Spinel? *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 1621–1633.
- (40) Omar, N.; Van den Bossche, P.; Mulder, G.; Daowd, M.; Timmermans, J. M.; Van Mierlo, J.; Pauwels, S. Assessment of Performance of Lithium Iron Phosphate Oxide, Nickel Manganese Cobalt Oxide and Nickel Cobalt Aluminum Oxide Based Cells for Using in Plug-in Battery Electric Vehicle Applications. In *Vehicle Power and Propulsion Conference (VPPC), 2011 IEEE*; IEEE, 2011; pp. 1–7.
- (41) Van Schalkwijk, W.; Scrosati, B. *Advances in Lithium-Ion Batteries*; Springer Science & Business Media, 2002.
- (42) Brandt, K. Historical Development of Secondary Lithium Batteries. *Solid State Ionics* 1994, 69, 173–183.
- (43) Commission européenne.
- (44) Scrosati, B.; Garche, J. Lithium Batteries: Status, Prospects and Future. *J. Power Sources* 2010, 195, 2419–2430.
- (45) Yoo, E.; Kim, J.; Hosono, E.; Zhou, H.; Kudo, T.; Honma, I. Large Reversible Li Storage of Graphene Nanosheet Families for Use in Rechargeable Lithium Ion Batteries. *Nano Lett.* 2008, 8, 2277–2282.
- (46) Wang, W.; Ruiz, I.; Guo, S.; Favors, Z.; Bay, H. H.; Ozkan, M.; Ozkan, C. S. Hybrid Carbon Nanotube and Graphene Nanostructures for Lithium Ion Battery Anodes. *Nano Energy* 2014, 3, 113–118.
- (47) Xiong, Z.; Yun, Y. S.; Jin, H.-J. Applications of Carbon Nanotubes for Lithium Ion Battery Anodes. *Materials (Basel)*. 2013, 6, 1138–1158.

- (48) Zhang, Y.; Chen, T.; Wang, J.; Min, G.; Pan, L.; Song, Z.; Sun, Z.; Zhou, W.; Zhang, J. The Study of Multi-Walled Carbon Nanotubes with Different Diameter as Anodes for Lithium-Ion Batteries. *Appl. Surf. Sci.* 2012, 258, 4729–4732.
- (49) Gao, H.; Hou, F.; Zheng, X.; Liu, J.; Guo, A.; Yang, D.; Gong, Y. Electrochemical Property Studies of Carbon Nanotube Films Fabricated by CVD Method as Anode Materials for Lithium-Ion Battery Applications. *Vacuum* 2015, 112, 1–4.
- (50) Liu, F.; Song, S.; Xue, D.; Zhang, H. Folded Structured Graphene Paper for High Performance Electrode Materials. *Adv. Mater.* 2012, 24, 1089–1094.
- (51) Aldon, L.; Kubiak, P.; Womes, M.; Jumas, J. C.; Olivier-Fourcade, J.; Tirado, J. L.; Corredor, J. I.; Pérez Vicente, C. Chemical and Electrochemical Li-Insertion into the Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Spinel. *Chem. Mater.* 2004, 16, 5721–5725.
- (52) Sorensen, E. M.; Barry, S. J.; Jung, H.-K.; Rondinelli, J. M.; Vaughey, J. T.; Poeppelmeier, K. R. Three-Dimensionally Ordered Macroporous Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>: Effect of Wall Structure on Electrochemical Properties. *Chem. Mater.* 2006, 18, 482–489.
- (53) Chou, S.-L.; Wang, J.-Z.; Liu, H.-K.; Dou, S.-X. Rapid Synthesis of Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> Microspheres as Anode Materials and Its Binder Effect for Lithium-Ion Battery. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 16220–16227.
- (54) Koo, B.; Xiong, H.; Slater, M. D.; Prakapenka, V. B.; Balasubramanian, M.; Podsiadlo, P.; Johnson, C. S.; Rajh, T.; Shevchenko, E. V. Hollow Iron Oxide Nanoparticles for Application in Lithium Ion Batteries. *Nano Lett.* 2012, 12, 2429–2435.
- (55) Fei, L.; Lin, Q.; Yuan, B.; Naeemi, M.; Xu, Y.; Li, Y.; Deng, S.; Luo, H. Controlling Morphology and Enhancing Electrochemical Performance of Cobalt Oxide by Addition of Graphite. *Mater. Lett.* 2013, 98, 59–62.
- (56) Yuan, W.; Xie, D.; Dong, Z.; Su, Q.; Zhang, J.; Du, G.; Xu, B. Preparation of Porous Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> Polyhedral Architectures and Its Application as Anode Material in Lithium-Ion Battery. *Mater. Lett.* 2013, 97, 129–132.
- (57) Baddour-Hadjean, R.; Navone, C.; Pereira-Ramos, J. P. In Situ Raman Microspectrometry Investigation of Electrochemical Lithium Intercalation into Sputtered Crystalline V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Thin Films. *Electrochim. Acta* 2009, 54, 6674–6679.
- (58) Barreca, D.; Cruz-Yusta, M.; Gasparotto, A.; Maccato, C.; Morales, J.; Pozza, A.; Sada, C.; Sánchez, L.; Tondello, E. Cobalt Oxide Nanomaterials by Vapor-Phase Synthesis for Fast and Reversible Lithium Storage. *J. Phys. Chem. C* 2010, 114, 10054–10060.
- (59) Xu, J.-S.; Zhu, Y.-J. Monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Magnetic Mesoporous Microspheres as Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2012, 4, 4752–4757.
- (60) Boyanov, S.; Annou, K.; Villeveille, C.; Pelosi, M.; Zitoun, D.; Monconduit, L. Nanostructured Transition Metal Phosphide as Negative Electrode for Lithium-Ion Batteries. *Ionics (Kiel)*. 2008, 14, 183–190.

- (61) Aso, K.; Hayashi, A.; Tatsumisago, M. Synthesis of NiS–carbon Fiber Composites in High-Boiling Solvent to Improve Electrochemical Performance in All-Solid-State Lithium Secondary Batteries. *Electrochim. Acta* 2012, 83, 448–453.
- (62) Senoh, H.; Kageyama, H.; Takeuchi, T.; Nakanishi, K.; Ohta, T.; Sakaebe, H.; Yao, M.; Sakai, T.; Yasuda, K. Gallium (III) Sulfide as an Active Material in Lithium Secondary Batteries. *J. Power Sources* 2011, 196, 5631–5636.
- (63) Paoella, A.; George, C.; Povia, M.; Zhang, Y.; Krahne, R.; Gich, M.; Genovese, A.; Falqui, A.; Longobardi, M.; Guardia, P. Charge Transport and Electrochemical Properties of Colloidal Greigite (Fe<sub>3</sub>S<sub>4</sub>) Nanoplatelets. *Chem. Mater.* 2011, 23, 3762–3768.
- (64) Villevieille, C.; Robert, F.; Taberna, P. L.; Bazin, L.; Simon, P.; Monconduit, L. The Good Reactivity of Lithium with Nanostructured Copper Phosphide. *J. Mater. Chem.* 2008, 18, 5956–5960.
- (65) Boyanov, S.; Zitoun, D.; Ménétrier, M.; Jumas, J.-C.; Womes, M.; Monconduit, L. Comparison of the Electrochemical Lithiation/delithiation Mechanisms of FeP<sub>x</sub> (x= 1, 2, 4) Based Electrodes in Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* 2009, 113, 21441–21452.
- (66) Ducros, J. B.; Bach, S.; Pereira-Ramos, J. P.; Willmann, P. Layered Lithium Cobalt Nitrides: A New Class of Lithium Intercalation Compounds. *J. Power Sources* 2008, 175, 517–525.
- (67) He, M.; Kravchyk, K.; Walter, M.; Kovalenko, M. V. Monodisperse Antimony Nanocrystals for High-Rate Li-Ion and Na-Ion Battery Anodes: Nano versus Bulk. *Nano Lett.* 2014, 14, 1255–1262.
- (68) Bogart, T. D.; Chockla, A. M.; Korgel, B. a. High Capacity Lithium Ion Battery Anodes of Silicon and Germanium. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2013, 2, 286–293.
- (69) Obrovac, M. N.; Chevrier, V. L. Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chem. Rev.* 2014, 114, 11444.
- (70) Zhang, W.-J. A Review of the Electrochemical Performance of Alloy Anodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* 2011, 196, 13–24.
- (71) Nitta, N.; Wu, F.; Lee, J. T.; Yushin, G. Li-Ion Battery Materials: Present and Future. *Mater. Today* 2014, 18, 252–264.
- (72) Lai, S.-C. Solid Lithium-Silicon Electrode. *J. Electrochem. Soc.* 1976, 123, 1196.
- (73) Shembel, E. M.; Maksyuta, I. M.; Neduzhko, L. I.; Belosokhov, A. I.; Naumenko, A. F.; Rozhkov, V. V. Influence of the Composition of Lithium-Based Alloys, Non-Aqueous Electrolytes and Cycling Conditions on the Anode Properties. *J. Power Sources* 1995, 54, 416–420.
- (74) Okamoto, H. Li-Si (Lithium-Silicon). *J. Phase Equilibria Diffus.* 2009, 30, 1–2.
- (75) Wen, C. J.; Huggins, R. A. Chemical Diffusion in Intermediate Phases in the Lithium-Silicon System. *J. Solid State Chem.* 1981, 37, 271–278.

- (76) 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, A156–A161.
- (77) Key, B.; Bhattacharyya, R.; Morcrette, M.; Seznéc, V.; Tarascon, J.-M.; Grey, C. P. Real-Time NMR Investigations of Structural Changes in Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* 2009, 131, 9239–9249.
- (78) 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, 722–741.
- (79) Danet, J.; Brousse, T.; Rasim, K.; Guyomard, D.; Moreau, P. Valence Electron Energy-Loss Spectroscopy of Silicon Negative Electrodes for Lithium Batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, 12, 220–226.
- (80) Wang, J. W.; He, Y.; Fan, F.; Liu, X. H.; Xia, S.; Liu, Y.; Harris, C. T.; Li, H.; Huang, J. Y.; Mao, S. X.; Zhu, T. Two-Phase Electrochemical Lithiation in Amorphous Silicon. *Nano Lett.* 2013, 13, 709–715.
- (81) 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, 758–764.
- (82) Liu, X. H.; Huang, J. Y. In Situ TEM Electrochemistry of Anode Materials in Lithium Ion Batteries. *Energy Environ. Sci.* 2011, 4, 3844.
- (83) Zamfir, M. R.; Nguyen, H. T.; Moyen, E.; Lee, Y. H.; Pribat, D. Silicon Nanowires for Li-Based Battery Anodes: A Review. *J. Mater. Chem. A* 2013, 1, 9566.
- (84) Misra, S.; Liu, N.; Nelson, J.; Hong, S. S.; Cui, Y.; Toney, M. F. In Situ X-Ray Diffraction Studies of (de)lithiation Mechanism in Silicon Nanowire Anodes. *ACS Nano* 2012, 6, 5465–5473.
- (85) Martinez de la Hoz, J. M.; Balbuena, P. B. Reduction Mechanisms of Additives on Si Anodes of Li-Ion Batteries. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014.
- (86) Schroder, K. W.; Celio, H.; Webb, L. J.; Stevenson, K. J. Examining Solid Electrolyte Interphase Formation on Crystalline Silicon Electrodes: In Situ Uence of Electrochemical Preparation and Ambient Exposure Conditions. *J. Phys. Chem. C* 2012, 116, 19737–19747.
- (87) Schroder, K. W.; Dylla, A. G.; Harris, S. J.; Webb, L. J.; Stevenson, K. J. Role of Surface Oxides in the Formation of Solid – Electrolyte Interphases at Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *Appl. Mater. interfaces* 2014, 21510–21524.
- (88) Li, J.; Dudney, N. J.; Nanda, J.; Liang, C. Artificial SEI to Address the Electrochemical Degradation of Silicon Electrodes. 2014.
- (89) Radvanyi, E.; Porcher, W.; De Vito, E.; Montani, A.; Franger, S.; Jouanneau Si Larbi, S. Failure Mechanisms of Nano-Silicon Anodes upon Cycling: An Electrode Porosity Evolution Model. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 17142–17153.

- (90) Wu, H.; Cui, Y. Designing Nanostructured Si Anodes for High Energy. *Nano Today* 2012, 7, 414–429.
- (91) Pharr, M.; Zhao, K.; Wang, X.; Suo, Z.; Vlassak, J. J. Kinetics of Initial Lithiation of Crystalline Silicon Electrodes of Lithium-Ion Batteries. *Nano Lett.* 2012, 12, 5039–5047.
- (92) Pharr, M.; Suo, Z.; Vlassak, J. J. Variation of Stress with Charging Rate due to Strain-Rate Sensitivity of Silicon Electrodes of Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* 2014.
- (93) Aurbach, D. Review of Selected Electrode–solution Interactions Which Determine the Performance of Li and Li Ion Batteries. *J. Power Sources* 2000, 89, 206–218.
- (94) Erk, C.; Brezesinski, T.; Sommer, H.; Schneider, R.; Janek, J. Toward Silicon Anodes for next-Generation Lithium Ion Batteries: A Comparative Performance Study of Various Polymer Binders and Silicon Nanopowders. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2013, 5, 7299–7307.
- (95) Yazici, M. S.; Krassowski, D.; Prakash, J. Flexible Graphite as Battery Anode and Current Collector. *J. Power Sources* 2005, 141, 171–176.
- (96) Konishiike, I.; Satori, K.; Kawase, K.; Hirose, T.; Iwama, M. Current Collector, Anode, and Battery, US Patent, November 13, 2006.
- (97) Mazouzi, D.; Karkar, Z.; Reale Hernandez, C.; Jimenez Manero, P.; Guyomard, D.; Roué, L.; Lestriez, B. Critical Roles of Binders and Formulation at Multiscales of Silicon-Based Composite Electrodes. *J. Power Sources* 2015, 280, 533–549.
- (98) 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, 2801–2806.
- (99) Kwon, Y.; Park, G.-S.; Cho, J. Synthesis and Electrochemical Properties of Lithium-Electroactive Surface-Stabilized Silicon Quantum Dots. *Electrochim. Acta* 2007, 52, 4663–4668.
- (100) JustináGooding, J. One-Pot Synthesis of Colloidal Silicon Quantum Dots and Surface Functionalization via Thiol–ene Click Chemistry. *Chem. Commun.* 2012, 48, 11874–11876.
- (101) Sublemontier, O.; Kintz, H.; Lacour, F. Synthesis and on-Line Size Control of Silicon Quantum Dots. *KONA powder Part. J.* 2011, 29, 236–250.
- (102) Zhan, H.; Xiao, J.; Nie, Z.; Li, X.; Wang, C.; Zhang, J.-G.; Liu, J. Nanostructured Materials for Rechargeable Batteries: Synthesis, Fundamental Understanding and Limitations. *Curr. Opin. Chem. Eng.* 2013, 2, 151–159.
- (103) Song, T.; Hu, L.; Paik, U. One-Dimensional Silicon Nanostructures for Li Ion Batteries. *J. Phys. Chem. Lett.* 2014, 5, 720–731.
- (104) Favors, Z.; Wang, W.; Bay, H. H.; Mutlu, Z.; Ahmed, K.; Liu, C.; Ozkan, M.; Ozkan, C. S. Scalable Synthesis of Nano-Silicon from Beach Sand for Long Cycle Life Li-Ion Batteries. *Sci. Rep.* 2014, 4, 1–7.
- (105) Chen, W.; Fan, Z.; Dhanabalan, A.; Chen, C.; Wang, C. Mesoporous Silicon Anodes Prepared by Magnesiothermic Reduction for Lithium Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2011, 158, A1055.

- (106) Lin, N.; Han, Y.; Wang, L.; Zhou, J.; Zhou, J.; Zhu, Y.; Qian, Y. Preparation of Nanocrystalline Silicon from SiCl<sub>4</sub> at 200 °C in Molten Salt for High-Performance Anodes for Lithium Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2015, 1–5.
- (107) Leach, W. T.; Zhu, J.; Ekerdt, J. G. Thermal Desorption Effects in Chemical Vapor Deposition of Silicon Nanoparticles. 2002, 243, 30–40.
- (108) Kortshagen, U. Nonthermal Plasma Synthesis of Semiconductor Nanocrystals. *J. Phys. D. Appl. Phys.* 2009, 42, 113001.
- (109) Knipping, J.; Wiggers, H.; Rellinghaus, B.; Roth, P.; Konjhodzic, D.; Meier, C. Synthesis of High Purity Silicon Nanoparticles in a Low Pressure Microwave Reactor. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2004, 4, 1039–1044.
- (110) Kim, S.; Hwang, C.; Park, S. Y.; Ko, S.-J.; Park, H.; Choi, W. C.; Kim, J. B.; Kim, D. S.; Park, S.; Kim, J. Y.; Song, H.-K. High-Yield Synthesis of Single-Crystal Silicon Nanoparticles as Anode Materials of Lithium Ion Batteries via Photosensitizer-Assisted Pyrolysis. *J. Mater. Chem. A* 2014.
- (111) Sublemontier, O.; Lacour, F.; Leconte, Y.; Herlin-Boime, N.; Reynaud, C. CO<sub>2</sub> Laser-Driven Pyrolysis Synthesis of Silicon Nanocrystals and Applications. *J. Alloys Compd.* 2009, 483, 499–502.
- (112) Ma, D.; Cao, Z.; Hu, A. Si-Based Anode Materials for Li-Ion Batteries: A Mini Review. *Nano-Micro Lett.* 2014, 6, 347–358.
- (113) Veliscek, Z.; Perse, L. S.; Dominko, R.; Kelder, E.; Gaberscek, M. Preparation, Characterisation and Optimisation of Lithium Battery Anodes Consisting of Silicon Synthesised Using Laser Assisted Chemical Vapour Pyrolysis. *J. Power Sources* 2015, 273, 380–388.
- (114) Saint, J.; Morcrette, M.; Larcher, D.; Laffont, L.; Beattie, S.; Pérès, J.-P.; Talaga, D.; Couzi, M.; Tarascon, J.-M. Towards a Fundamental Understanding of the Improved Electrochemical Performance of Silicon–Carbon Composites. *Adv. Funct. Mater.* 2007, 17, 1765–1774.
- (115) 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, 1351–1357.
- (116) Wu, H.; Chan, G.; Choi, J. W.; Ryu, I.; Yao, Y.; McDowell, M. T.; Lee, S. W.; Jackson, A.; Yang, Y.; Hu, L.; Cui, Y. Stable Cycling of Double-Walled Silicon Nanotube Battery Anodes through Solid-Electrolyte Interphase Control. *Nat. Nanotechnol.* 2012, 7, 310–315.
- (117) Laik, B.; Eude, L.; Pereira-Ramos, J.-P.; Cojocar, C. S.; Pribat, D.; Rouviere, E. Silicon Nanowires as Negative Electrode for Lithium-Ion Microbatteries. *Electrochim. Acta* 2008, 53, 5528–5532.
- (118) Bourderau, S.; Brousse, T.; Schleich, D. . Amorphous Silicon as a Possible Anode Material for Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* 1999, 81-82, 233–236.

- (119) Kulova, T. L.; Skundin, a. M.; Pleskov, Y. V.; Terukov, E. I.; Kon'kov, O. I. Lithium Insertion into Amorphous Silicon Thin-Film Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 2007, 600, 217–225.
- (120) Pereira-Nabais, C.; Swiatowska, J.; Rosso, M.; Ozanam, F.; Seyeux, A.; Gohier, A.; Tran-Van, P.; Cassir, M.; Marcus, P. Effect of Lithiation Potential and Cycling on Chemical and Morphological Evolution of Si Thin Film Electrode Studied by ToF-SIMS. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014.
- (121) He, Y.; Yu, X.; Li, G.; Wang, R.; Li, H.; Wang, Y.; Gao, H.; Huang, X. Shape Evolution of Patterned Amorphous and Polycrystalline Silicon Microarray Thin Film Electrodes Caused by Lithium Insertion and Extraction. *J. Power Sources* 2012, 216, 131–138.
- (122) Baranchugov, V.; Markevich, E.; Pollak, E.; Salitra, G.; Aurbach, D. Amorphous Silicon Thin Films as a High Capacity Anodes for Li-Ion Batteries in Ionic Liquid Electrolytes. *Electrochem. commun.* 2007, 9, 796–800.
- (123) Ulldemolins, M.; Le Cras, F.; Pecquenard, B. Memory Effect Highlighting in Silicon Anodes for High Energy Density Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. commun.* 2013, 27, 22–25.
- (124) Zhang, S. S. A Review on Electrolyte Additives for Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* 2006, 162, 1379–1394.
- (125) 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, 538–543.
- (126) Choi, N.-S.; Yew, K. H.; Lee, K. Y.; Sung, M.; Kim, H.; Kim, S.-S. Effect of Fluoroethylene Carbonate Additive on Interfacial Properties of Silicon Thin-Film Electrode. *J. Power Sources* 2006, 161, 1254–1259.
- (127) El Ouatani, L.; Dedryvère, R.; Siret, C.; Biensan, P.; Reynaud, S.; Iratçabal, P.; Gonbeau, D. The Effect of Vinylene Carbonate Additive on Surface Film Formation on Both Electrodes in Li-Ion Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 2009, 156, A103.
- (128) Chen, G.; Zhuang, G. V.; Richardson, T. J.; Liu, G.; Ross, P. N. Anodic Polymerization of Vinyl Ethylene Carbonate in Li-Ion Battery Electrolyte. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005, 8, A344.
- (129) Aurbach, D.; Ein-Eli, Y.; Markovsky, B.; Zaban, A.; Luski, S.; Carmeli, Y.; Yamin, H. The Study of Electrolyte Solutions Based on Ethylene and Diethyl Carbonates for Rechargeable Li Batteries II. Graphite Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 1995, 142, 2882–2890.
- (130) Kim, I. S.; Blomgren, G. E.; Kumta, P. N. Si-SiC Nanocomposite Anodes Synthesized Using High-Energy Mechanical Milling. *J. Power Sources* 2004, 130, 275–280.
- (131) Wang, D.; Gao, M.; Pan, H.; Wang, J.; Liu, Y. High Performance Amorphous-Si@SiO<sub>x</sub>/C Composite Anode Materials for Li-Ion Batteries Derived from Ball-Milling and in Situ Carbonization. *J. Power Sources* 2014.
- (132) Liu, Y.; Wen, Z. Y.; Wang, X. Y.; Hirano, a.; Imanishi, N.; Takeda, Y. Electrochemical Behaviors of Si/C Composite Synthesized from F-Containing Precursors. *J. Power Sources* 2009, 189, 733–737.

- (133) Hieu, N. T.; Suk, J.; Kim, D. W.; Park, J. S.; Kang, Y. Electrospun Nanofibers with a Core-shell Structure of Silicon Nanoparticles and Carbon Nanotubes in Carbon for Use as Lithium-Ion Battery Anodes. *J. Mater. Chem. A* 2014, 2, 15094–15101.
- (134) Zhang, H.; Qin, X.; Wu, J.; He, Y.; Du, H.; Li, B.; Kang, F. Electrospun Core-Shell Silicon/carbon Fibers with Internal Honeycomb-like Conductive Carbon Framework as Anode for Lithium Ion Batteries. *J. Mater. Chem. A* 2015.
- (135) Tao, H.-C.; Yang, X.-L.; Zhang, L.-L.; Ni, S.-B. Polyaniline Encapsulated Silicon Nanocomposite as High-Performance Anode Materials for Lithium Ion Batteries. *J. Solid State Electrochem.* 2014.
- (136) Hwa, Y.; Kim, W.-S.; Hong, S.-H.; Sohn, H.-J. High Capacity and Rate Capability of Core-shell Structured Nano-Si/C Anode for Li-Ion Batteries. *Electrochim. Acta* 2012, 71, 201–205.
- (137) Li, H.-H.; Wang, J.-W.; Wu, X.-L.; Sun, H.-Z.; Yang, F.-M.; Wang, K.; Zhang, L.-L.; Fan, C.-Y.; Zhang, J.-P. A Novel Approach to Prepare Si/C Nanocomposites with Yolk-shell Structures for Lithium Ion Batteries. *RSC Adv.* 2014, 4, 36218.
- (138) Liu, N.; Lu, Z.; Zhao, J.; McDowell, M. T.; Lee, H.-W.; Zhao, W.; Cui, Y. A Pomegranate-Inspired Nanoscale Design for Large-Volume-Change Lithium Battery Anodes. *Nat. Nanotechnol.* 2014, 2–7.
- (139) Yin, Y.-X.; Xin, S.; Wan, L.-J.; Li, C.-J.; Guo, Y.-G. Electro spray Synthesis of Silicon/carbon Nanoporous Microspheres as Improved Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* 2011, 115, 14148–14154.
- (140) Yu, J.; Yang, J.; Feng, X.; Jia, H.; Wang, J.; Lu, W. Uniform Carbon Coating on Silicon Nanoparticles by Dynamic CVD Process for Electrochemical Lithium Storage. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 140730160023008.
- (141) Yu, J.; Yang, J.; Feng, X.; Jia, H.; Wang, J.; Lu, W. Uniform Carbon Coating on Silicon Nanoparticles by Dynamic CVD Process for Electrochemical Lithium Storage. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2014, 140730160023008.
- (142) Ko, M.; Chae, S.; Jeong, S.; Oh, P.; Cho, J. Elastic a-Silicon Nanoparticle Backboned Graphene Hybrid as a Self-Compacting Anode for High-Rate Lithium Ion Batteries. *ACS Nano* 2014, 8, 8591–8599.
- (143) Chaukulkar, R. P.; de Peuter, K.; Stradins, P.; Pylypenko, S.; Bell, J. P.; Yang, Y.; Agarwal, S. Single-Step Plasma Synthesis of Carbon-Coated Silicon Nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2014.
- (144) Cannon, W. R.; Danforth, S. C.; Haggerty, J. S.; Marra, R. A. Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: II, Powder Characteristics and Process Variables. *J. Am. Ceram. Soc.* 1982, 65, 330–335.
- (145) Cannon, W. R.; Danforth, S. C.; Flint, J. H.; Haggerty, J. S.; Marra, R. A. Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: I, Process Description and Modeling. *J. Am. Ceram. Soc.* 1982, 65, 324–330.

- (146) CANNON, W. R.; DANFORTH, S. C.; FLINT, J. H.; HAGGERTY, J. S.; MARRA, R. A. Sinterable Ceramic Powders from Laser-Driven Reactions: I, Process Description and Modeling. *J. Am. Ceram. Soc.* 1982, 65, 324–330.
- (147) Marra, R. a. Homogeneous Nucleation and Growth of Silicon Powder Submitted in Partial Fulfillment of the. 1982, 1–239.
- (148) Cauchetier, M.; Croix, O.; Luce, M.; Michon, M. Laser Synthesis of Ultrafine Powders. *Ceram. Int.* 1987, 13, 13–17.
- (149) Fantoni, R.; Borsella, E.; Piccirillo, S.; Ceccato, R.; Enzo, S. Laser Synthesis and Crystallographic Characterization of Ultrafine SiC Powders. *J. Mater. Res.* 1990, 5, 143–150.
- (150) Fantoni, R.; Borsella, E.; Piccirillo, S.; Nannetti, C. A.; Ceccato, R.; Enzo, S. Laser Assisted Synthesis of Ultrafine Silicon Powder. *Appl. Surf. Sci.* 1989, 43, 308–315.
- (151) Huisken, F.; Ledoux, G.; Guillois, O.; Reynaud, C. Light-Emitting Silicon Nanocrystals from Laser Pyrolysis. *Adv. Mater.* 2002, 14, 1861–1865.
- (152) Ehbrecht, M.; Huisken, F. Gas-Phase Characterization of Silicon Nanoclusters Produced by Laser Pyrolysis of Silane. *Phys. Rev. B* 1999, 59, 2975–2985.
- (153) Nijhawan, S.; McMurry, P. H.; Swihart, M. T.; Suh, S.-M.; Girshick, S. L.; Campbell, S. a; Brockmann, J. E. An Experimental and Numerical Study of Particle Nucleation and Growth during Low-Pressure Thermal Decomposition of Silane. *J. Aerosol Sci.* 2003, 34, 691–711.
- (154) Swihart, M. Vapor-Phase Synthesis of Nanoparticles. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2003, 8, 127–133.
- (155) Lacour, F. *Les Nanocristaux de Silicium: Synthèse, Propriétés, et Applications*, 2007.
- (156) Lacour, F.; Guillois, O.; Portier, X.; Perez, H.; Herlin, N.; Reynaud, C. Laser Pyrolysis Synthesis and Characterization of Luminescent Silicon Nanocrystals. *Phys. E Low-dimensional Syst. Nanostructures* 2007, 38, 11–15.
- (157) Huisken, F.; Hofmeister, H.; Kohn, B.; Laguna, M. .; Paillard, V. Laser Production and Deposition of Light-Emitting Silicon Nanoparticles. *Appl. Surf. Sci.* 2000, 154-155, 305–313.
- (158) Ehbrecht, M.; Faerber, M.; Rohmund, F.; Smirnov, V. V.; Stelmakh, O.; Huisken, F. CO<sub>2</sub>-Laser-Driven Production of Carbon Clusters and Fullerenes from the Gas Phase. *Chem. Phys. Lett.* 1993, 214, 34–38.
- (159) Morjan, I.; Voicu, I.; Dumitrache, F.; Sandu, I.; Soare, I.; Alexandrescu, R.; Vasile, E.; Pasuk, I.; Brydson, R. M. D.; Daniels, H. Carbon Nanopowders from the Continuous-Wave CO<sub>2</sub> Laser-Induced Pyrolysis of Ethylene. *Carbon N. Y.* 2003, 41, 2913–2921.
- (160) Alexandrescu, R.; Crunteanu, A. Synthesis of Carbon Nanotubes by CO<sub>2</sub>-Laser-Assisted Chemical Vapour Deposition. *infrared Phys. Technol.* 2003, 44, 43–50.

- (161) Herlin, N.; Bohn, I.; Reynaud, C.; Cauchetier, M.; Galvez, A.; Rouzaud, J.-N. Nanoparticles Produced by Laser Pyrolysis of Hydrocarbons: Analogy with Carbon Cosmic Dust. *Astron. Astrophys.* 1998, 330, 1127–1135.
- (162) Galvez, A.; Herlin-Boime, N.; Reynaud, C. Carbon Nanoparticles from Laser Pyrolysis. *Carbon N. Y.* 2002, 40, 2775–2789.
- (163) Herlin-Boime, N.; Vicens, J.; Dufour, C.; Ténégal, F.; Reynaud, C.; Rizk, R. Flame Temperature Effect on the Structure of SiC Nanoparticles Grown by Laser Pyrolysis. *J. nanoparticle Res.* 2004, 6, 63–70.
- (164) NIST. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- (165) Volmer, M.; Weber, A. Nucleation in Super-Saturated Products. *Zeitschrift fuer Phys. Chemie*, (Fed. Repub. Ger. 1926, 119, 277–301.
- (166) Alayan, R.; Arnaud, L.; Broyer, M.; Cottancin, E.; Lermé, J.; Vialle, J.; Pellarin, M. Morphology and Growth of Metal Clusters in the Gas Phase: A Transition from Spherical to Ramified Structures. *Phys. Rev. B* 2006, 73, 1–14.
- (167) Y. Leconte, O. Sublemontier, N. Herlin-Boime, C. Reynaud, D. Porterat, A. Q. Dispositif Pour La Synthèse de Nanoparticules de Type Cœur-Coquille Par Pyrolyse Laser et Procédé Associé. WO 2014079997, 2012.
- (168) Y. Leconte, N. Herlin-Boime, A. Quinsac, W. Porcher, M. Brestaz, S. J. Procédé de Synthèse Par Pyrolyse D'un Matériau Nanocomposite et Procédé de Fabrication D'une Électrode Pour Accumulateur Au Lithium Avec Ce Matériau Nanocomposite. BD14209, 2012.
- (169) Eranna, G. *Crystal Growth and Evaluation of Silicon for VLSI and ULSI*; 2014.
- (170) Takai, K.; Oga, M.; Sato, H.; Enoki, T.; Ohki, Y.; Taomoto, A.; Suenaga, K.; Iijima, S. Structure and Electronic Properties of a Nongraphitic Disordered Carbon System and Its Heat-Treatment Effects. *Phys. Rev. B* 2003, 67, 214202.
- (171) Sadezky, a.; Muckenhuber, H.; Grothe, H.; Niessner, R.; Pöschl, U. Raman Microspectroscopy of Soot and Related Carbonaceous Materials: Spectral Analysis and Structural Information. *Carbon N. Y.* 2005, 43, 1731–1742.
- (172) Santamaria, A.; Falco, G. De; Commodo, M. Raman Features Between Two Clases of Carbon Nanoparticles Generated in Ethylene Flames. *Meet. Ital. Sect. Combust. Inst.* 2013, 2–7.
- (173) Powell, C. J. Recommended Auger Parameters for 42 Elemental Solids. *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena* 2012, 185, 1–3.
- (174) Guy, D.; Lestriez, B.; Bouchet, R.; Guyomard, D. Critical Role of Polymeric Binders on the Electronic Transport Properties of Composites Electrode. *J. Electrochem. Soc.* 2006, 153, A679.
- (175) Hochgatterer, N. S.; Schweiger, M. R.; Koller, S.; Raimann, P. R.; Wöhrle, T.; Wurm, C.; Winter, M. Silicon/Graphite Composite Electrodes for High-Capacity Anodes: Influence of Binder Chemistry on Cycling Stability. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2008, 11, A76.

- (176) Tougne, P.; Hommel, H.; Legrand, a. P.; Herlin, N.; Luce, M.; Cauchetier, M. Evolution of the Structure of Ultrafine SiC-Laser-Formed Powders with Synthesis Conditions. *Diam. Relat. Mater.* 1993, 2, 486–490.
- (177) Scarisoreanu, M.; Morjan, I.; Alexandrescu, R.; Fleaca, C. T.; Badoi, a.; Dutu, E.; Niculescu, a. M.; Luculescu, C.; Vasile, E.; Wang, J.; Bouhadoun, S.; Herlin-Boime, N. Enhancing the Visible Light Absorption of Titania Nanoparticles by S and C Doping in a Single-Step Process. *Appl. Surf. Sci.* 2014, 302, 11–18.
- (178) Patterson, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.* 1939, 56, 978–982.
- (179) Kim, T.-H.; Park, J.-S.; Chang, S. K.; Choi, S.; Ryu, J. H.; Song, H.-K. The Current Move of Lithium Ion Batteries Towards the Next Phase. *Adv. Energy Mater.* 2012, 2, 860–872.
- (180) Garvie, L. A. J.; Craven, A. J.; Brydson, R. Use of Electron-Energy Loss near-Edge Fine Structure in the Study of Minerals. *Am. Mineral.* 1994, 79, 411–425.
- (181) Ferrari, a.; Robertson, J. Interpretation of Raman Spectra of Disordered and Amorphous Carbon. *Phys. Rev. B* 2000, 61, 14095–14107.
- (182) Ferrari, A. C.; Basko, D. M. Raman Spectroscopy as a Versatile Tool for Studying the Properties of Graphene. *Nat. Nanotechnol.* 2013, 8, 235–246.
- (183) Yi, R.; Dai, F.; Gordin, M. L.; Sohn, H.; Wang, D. Influence of Silicon Nanoscale Building Blocks Size and Carbon Coating on the Performance of Micro-Sized Si-C Composite Li-Ion Anodes. *Adv. Energy Mater.* 2013, 3, 1507–1515.
- (184) Yajima, S.; Hirai, T.; Hayase, T. On the Catalytic Effect of Silicon on Structures of Siliconated Pyrolytic Graphite. *Carbon N. Y.* 1972, 10, 752–754.
- (185) Hofmeister, H.; Huisken, F.; Kohn, B. Lattice Contraction in Nanosized Silicon Particles Produced by Laser Pyrolysis of Silane. *Eur. Phys. J. D* 1999, 9, 137–140.
- (186) Pichot, V.; Launois, P.; Pinault, M.; Mayne-L’Hermite, M.; Reynaud, C. Evidence of Strong Nanotube Alignment and for Iron Preferential Growth Axis in Multiwalled Carbon Nanotube Carpets. *Appl. Phys. Lett.* 2004, 85, 473–475.
- (187) Castro, C.; Pinault, M.; Coste-Leconte, S.; Porterat, D.; Bendiab, N.; Reynaud, C.; Mayne-L’Hermite, M. Dynamics of Catalyst Particle Formation and Multi-Walled Carbon Nanotube Growth in Aerosol-Assisted Catalytic Chemical Vapor Deposition. *Carbon N. Y.* 2010, 48, 3807–3816.
- (188) Kumar, M.; Ando, Y. Chemical Vapor Deposition of Carbon Nanotubes: A Review on Growth Mechanism and Mass Production. *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010, 10, 3739–3758.
- (189) Donoso, R.; Cárdenas, C.; Fuentealba, P. Article Previous Article Next Article Table of Contents Ab Initio Molecular Dynamics Study of Small Alkali Metal Clusters. 2014.
- (190) Das, D.; Farjas, J.; Roura, P.; Viera, G.; Bertran, E. Enhancement of Oxidation Rate of a-Si Nanoparticles during Dehydrogenation. *Appl. Phys. Lett.* 2001, 79, 3705.

- (191) Onischuk, a a; Strunin, V. P.; Ushakova, M. a; Panfilov, V. N. Analysis of Hydrogen in Aerosol Particles of a-Si: H Forming during the Pyrolysis of Silane. *Phys. Status Solidi B* 1994, 186, 43–55.
- (192) Haynes, W. M. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*; CRC press, 2013.
- (193) Hu, Y.-S.; Demir-Cakan, R.; Titirici, M.-M.; Müller, J.-O.; Schlögl, R.; Antonietti, M.; Maier, J. Superior Storage Performance of a Si@SiO<sub>x</sub>/C Nanocomposite as Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 2008, 47, 1645–1649.
- (194) Nicholson, R. S. Theory and Application of Cyclic Voltammetry for Measurement of Electrode Reaction Kinetics. *Anal. Chem.* 1965, 37, 1351–1355.
- (195) 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, 4966–4985.
- (196) Mogi, R.; Inaba, M.; Jeong, S.-K.; Iriyama, Y.; Abe, T.; Ogumi, Z. Effects of Some Organic Additives on Lithium Deposition in Propylene Carbonate. *J. Electrochem. Soc.* 2002, 149, A1578.
- (197) Zhang, Q.; Xiao, X.; Zhou, W.; Cheng, Y.-T.; Verbrugge, M. W. Toward High Cycle Efficiency of Silicon-Based Negative Electrodes by Designing the Solid Electrolyte Interphase. *Adv. Energy Mater.* 2014, 3, n/a – n/a.
- (198) Cattaneo, A. S.; Dupke, S.; Schmitz, A.; Badillo, J. P.; Winter, M.; Wiggers, H.; Eckert, H. Solid State NMR Structural Studies of the Lithiation of Nano-Silicon: *Solid State Ionics* 2013, 249–250, 41–48.
- (199) Ogata, K.; Salager, E.; Kerr, C. J.; Fraser, A. E.; Ducati, C.; Morris, A. J.; Hofmann, S.; Grey, C. P. Revealing Lithium–silicide Phase Transformations in Nano-Structured Silicon-Based Lithium Ion Batteries via in Situ NMR Spectroscopy. *Nat Commun* 2014, 5.
- (200) Xiao, X.; Zhou, W.; Kim, Y.; Ryu, I.; Gu, M.; Wang, C.; Liu, G.; Liu, Z.; Gao, H. Regulated Breathing Effect of Silicon Negative Electrode for Dramatically Enhanced Performance of Li-Ion Battery. *Adv. Funct. Mater.* 2015, n/a – n/a.
- (201) Stournara, M. E.; Qi, Y.; Shenoy, V. B. From Ab Initio Calculations to Multiscale Design of Si/C Core-Shell Particles for Li-Ion Anodes. *Nano Lett.* 2014, 14, 2140–2149.
- (202) Radvanyi, E. Compréhension Des Mécanismes de (dé) Lithiation et de Dégradation D'électrodes de Silicium Pour Accumulateur Li-Ion et Étude de Facteurs Influent. 2014.
- (203) Ozhabes, Y.; Gunceler, D.; Arias, T. a. Stability and Surface Diffusion at Lithium-Electrolyte Interphases with Connections to Dendrite Suppression. 1–7.
- (204) Appleby, A. J.; Wang, C.; Little, F. E. Electrochemical Impedance Study of Initial Lithium Ion Intercalation into Graphite Powders. *Electrochim. Acta* 2001, 46, 1793–1813.
- (205) Peled, E.; Golodnitsky, D.; Ulus, a.; Yufit, V. Effect of Carbon Substrate on SEI Composition and Morphology. *Electrochim. Acta* 2004, 50, 391–395.

**Résumé:** Le carbone graphite est le matériau d'anode commerciale présent dans les batteries au lithium-ion. Son remplacement, notamment par du silicium, permettrait d'augmenter significativement la capacité de ces anodes. Pour faire face aux nombreux problèmes de stabilité du silicium, il est nécessaire d'obtenir ce matériau sous forme nanométrique et de le protéger du contact direct avec les solvants de l'électrolyte. Le Laboratoire Edifices Nanométriques (LEDNA) a mis au point une méthode de synthèse par pyrolyse laser double étage utilisée lors de ces travaux afin d'obtenir en une seule étape des nanocomposites cœur-coquille de silicium et de carbone. Des matériaux présentant des cœurs de silicium de tailles et de cristallinités différentes, enrobés ou non de carbone, ont été synthétisés et caractérisés par microscopie et spectroscopie. A l'anode de batteries au lithium métal, tous les matériaux enrobés ont démontré des performances électrochimiques très supérieures au carbone graphite au travers d'une étude par voltammétrie cyclique. Une étude post-mortem a montré que les coquilles de carbone déposées sur du silicium amorphe sont stables tandis que celle déposées sur du silicium cristallin ont été partiellement endommagées après cyclage. Une étude par spectroscopie d'impédance électrochimique résolue en potentiel révèle que le principal mécanisme de perte de la capacité du silicium nanométrique pourrait être lié à l'accumulation de produits de dégradation des solvants dans les porosités de l'électrode, confirmé par les clichés de microscopie post-mortem. Ce phénomène est largement diminué lorsque le cœur de silicium est amorphe : les coquilles de carbone étant peu endommagées, l'effet de barrière contre le contact avec les solvants est préservé. Enfin, des tests de cyclage galvanostatique montrent que le silicium amorphe enrobé de carbone est capable d'endurer plus de 500 cycles au régime rapide de 2C, en maintenant une capacité et une efficacité coulombique très élevées (800 mAh.g<sup>-1</sup> et 99,95%).

**Mots clefs:** Pyrolyse laser ; nanomatériaux ; silicium ; carbone ; cœur-coquille ; anode ; lithium-ion

---

**Abstract:** Carbon graphite is the commercial anode material in lithium-ion batteries. The replacement of this compound by silicon is an efficient strategy to increase the capacity of the anode. In order to overcome the stability issues of silicon while cycling, it is necessary to obtain this material as a nanometric structure and to protect it from direct contact with the solvent of the electrolyte. The Nanometric Structures Laboratory (LEDNA) developed a double stage gas phase laser pyrolysis process that was used in this work to synthesize, in a single-step, core-shell silicon carbon nanocomposite materials. Materials with different size and crystallinity of the silicon core were synthesized, with or without the presence of a carbon shell, and characterized by microscopy and spectroscopy technics. Applied as anode materials in lithium-metal coin-cell configuration, the core-shell material showed enhanced performances compared to bare silicon materials, especially in a cyclic voltammetry study. A post mortem study showed that the carbon shells remain intact on amorphous silicon core but were damaged over the crystalline silicon cores. A potential resolved electrochemical impedance spectroscopy study revealed that the main reason to the capacity fading of silicon while cycling is related to the accumulation of degradation products from solvent decomposition into the electrode porosity. However this effect is largely attenuated on the amorphous silicon cores covered with carbon thanks to the shell stability preventing direct contact with the active material. Finally, galvanostatic tests highlighted the enhanced electrochemical performance of this amorphous silicon core covered with carbon that is able to undergo more than 500 cycles, at the high charge/discharge rate of 2C, while maintaining high capacity and coulombic efficiency (800 mAh.g<sup>-1</sup> and 99,95%).

**Keywords:** Laser pyrolysis ; nanomaterials; silicon ; carbon; core-shell; anode; lithium-ion