

**ÉCOLE DOCTORALE ENERGIE, MATERIAUX, SCIENCES DE LA
TERRE ET DE L'UNIVERS**

Centre de Recherche sur la Matière Divisée

THÈSE présentée par :
Cyril PAIREAU

Soutenue le : **21 novembre 2012**

Pour obtenir le grade de : **Docteur de l'Université d'Orléans**

Discipline/ Spécialité : Science des Matériaux

**Optimisation de la cyclabilité de composites
Si/C pour électrodes négatives
d'accumulateurs Li-ion**

THÈSE dirigée par :
François Béguin

Professeur, Université d'Orléans

RAPPORTEURS :
Dominique Guyomard
Cathie Vix-Guterl

Directeur de recherche, IMN
Directeur de recherche, IS2M

JURY:

Pascal Brault
François Béguin
Jean Scoyer
Séverine Jouanneau Si Larbi
Encarnación Raymundo-Pinero

Directeur de recherche, GREMI, Président
Professeur, Université d'Orléans
Ingénieur, UMICORE
Ingénieur Chercheur, CEA
Chargé de recherche, CRMD

"Tout ce qui est impossible reste à accomplir"

Jules Verne

Remerciements

Ce travail de thèse a été réalisé en grande partie sur le site du CEA de Grenoble au Laboratoire des Matériaux pour les Batteries, en collaboration avec le CNRS d'Orléans et sous la direction de François Béguin, professeur à l'Université d'Orléans.

Je remercie très chaleureusement Sébastien Patoux, chef du Laboratoire des Matériaux pour les Batteries, pour m'avoir accueilli au sein de cette entité et pour avoir participé financièrement et matériellement aux travaux de cette thèse. Merci de m'avoir donné l'opportunité de présenter mon travail dans de nombreux congrès. Je tiens à remercier également le CNRS pour le financement du doctorat.

J'exprime mes profonds remerciements à mon directeur de thèse, le professeur François Béguin pour la confiance qu'il m'a accordée en acceptant d'encadrer ce travail doctoral, pour ses multiples conseils et pour l'aide compétente qu'il m'a apportée.

Je remercie mes deux co-encadrantes, Séverine Jouanneau et Encarnación Raymundo-Piñero. Au travers de nos discussions, elles m'ont apporté une compréhension plus approfondie des divers aspects du sujet. Merci à « Nany » qui a toujours répondu présent à mes nombreux appels téléphoniques et qui a pu faire avancer mes réflexions.

Je remercie vivement les personnes qui ont fait partie de mon Jury. Leurs suggestions et remarques ont contribué à l'amélioration de la version finale de ce mémoire. Je remercie Pascal Brault, qui a assuré la tâche de Président du Jury, Dominique Guyomard et Cathie Vix-Guterl qui ont assuré la fonction de Rapporteurs en apportant une analyse détaillée du manuscrit et enfin à Jean Scoyer qui a accepté d'examiner ce travail.

Cette thèse a nécessité un travail important au niveau de la caractérisation par microscopie électronique à transmission des composites Si/C. Je remercie vivement celle qui a permis la réalisation de cette étude, Fabienne Warmont (CRMD). Aussi, je tiens à remercier Mohammed Ramzi Amar (CEMHTI) pour m'avoir fait profiter de ses compétences en spectrométrie Raman, pour sa gentillesse et sa disponibilité.

D'autres collaborations ont contribué au bon déroulement de cette thèse : Claude Chabrol (CEA) pour la diffraction des rayons X, Agnès Brun (CEA) pour la granulométrie laser, Céline Decaux (CRMD) pour les mesures BET, Eric de Vito et Jean-Baptiste Ducros (CEA) pour les analyses XPS, Sébastien Solan (CEA) pour son aide précieuse lors des mesures d'angles de goutte. Merci également à Cyril Cayron (CEA) pour m'avoir laissé manipuler le

microscope électronique à balayage aussi souvent que possible et à Christophe Sinturel (CRMD) pour m'avoir laissé l'opportunité d'utiliser le calorimètre différentiel à balayage. Que chacun d'entre eux trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Un grand merci à tout le personnel du CRMD, merci pour votre gentillesse et pour votre accueil chaleureux pendant toute la période de ma thèse.

Merci aux thésards et stagiaires de ce labo avec qui j'ai passé des moments agréables lors de mes différents passages à Orléans. Je veux spécialement remercier Julie « ma confidente » Sympa les soirées du jeudi soir ! Merci à Tiphaine pour ses conseils avisés sur Las Vegas !

J'ai pu travailler dans un cadre particulièrement agréable, grâce à de nombreux collègues du CEA (et plus si affinité). Je pense particulièrement aux Caroles (qui m'ont tout appris sur les batteries), Kim (Kiki ma secrétaire préférée), Laura, Nadège, Olivier, Sébastien, Djamel, Jérémie, Marc, Etienne, Donatien, Thibault, Elise, Lionel, Céline, Claire, Cédric, Pierre, Charles (Bière !), Sylwia, Tony, JB et Loïc (n'oublie pas d'arroser Nadège !!!). Merci à tous pour votre bonne humeur, pour toutes ces séances de rires et de sourires, et pour toutes ces discussions à la cantine ou autour d'un café (Caféééé ???) où, comme il se doit, nous avons refait le monde...

La durée de mon séjour au LMB et au CRMD m'a permis d'user mes semelles dans les nombreux couloirs des différents étages... je remercie tous ceux que j'ai eu la chance de croiser dans un laboratoire...

Un grand merci à mes proches et en particulier à mes parents pour leur irremplaçable et inconditionnel soutien. Merci de m'avoir donné les moyens de réussir durant toutes ces années. Il vous aura fallu attendre 27 ans pour que votre « grand » finisse enfin ses études !

Le plus fort de mes remerciements est pour Aurore. Merci de m'avoir tenu la main jusqu'aux dernières lignes de ce mémoire. En plus de me supporter dans des conditions « normales », ce qui n'est déjà pas une mince affaire je le conçois, tu as du subir mon humeur de râleur inconditionnel de fin de thèse. Et pourtant, quelle présence indispensable ! Ta capacité à t'affranchir des obstacles m'a aussi donné le courage pour me battre contre l'adversité, à croire que tout est possible si on s'en donne les moyens ! Merci d'être là tous les jours.

Table des matières

INTRODUCTION.....	13
--------------------------	-----------

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	19
------------------------------------	-----------

1	LA TECHNOLOGIE LITHIUM-ION	21
1.1	<i>Principe de fonctionnement.....</i>	21
1.2	<i>Les éléments constituant l'accumulateur lithium-ion.....</i>	22
2	ETAT DE L'ART CONCERNANT LES MATERIAUX CARBONES ET LE SILICIUM COMME MATERIAUX D'ELECTRODE NEGATIVE.....	31
2.1	<i>Insertion/Intercalation dans les matériaux carbonés.....</i>	31
2.2	<i>Le silicium comme alternative de grande capacité</i>	37
3	ETAT DE L'ART SUR LES COMPOSITES Si/C COMME MATERIAUX D'ELECTRODE NEGATIVE	44
3.1	<i>Composites Si/C élaborés par broyage/mélange</i>	45
3.2	<i>Composites Si/C élaborés par atomisation</i>	51
3.3	<i>Effet du liant sur les performances électrochimiques des composites Si/C.....</i>	54
4	CONCLUSION	58

COMPARAISON DE COMPOSITES Si/C OBTENUS APRES ATOMISATION, LYOPHILISATION ET BROYAGE	59
--	-----------

1	INTRODUCTION	61
2	MATERIAUX UTILISES POUR LA SYNTHESE DES COMPOSITES Si/C.....	61
2.1	<i>Le silicium nanométrique</i>	61
2.2	<i>Le précurseur carboné.....</i>	62
3	DETERMINATION DE LA TEMPERATURE DE PYROLYSE DES MELANGES Si/PVA	63
4	DETERMINATION DE LA QUANTITE DE CARBONE DANS LES COMPOSITES Si/C	64
5	PROPRIETES DE COMPOSITES Si/C OBTENUS PAR ATOMISATION	66
5.1	<i>Préparation des composites</i>	66
5.2	<i>Influence de la longueur des chaînes carbonées et de la quantité de groupements hydroxyles du PVA sur les performances électrochimiques</i>	68
5.3	<i>Effet de l'atmosphère de pyrolyse à 1050°C sur les performances électrochimiques.....</i>	73
5.4	<i>Effet de la quantité de carbone sur les performances électrochimiques</i>	82
6	PROPRIETES DE COMPOSITES Si/C PREPARES PAR LYOPHILISATION ET PAR BROYAGE	88
6.1	<i>Préparation des composites Si/C par lyophilisation</i>	88
6.2	<i>Préparation des composites Si/C par broyage.....</i>	90
6.3	<i>Comparaison des composites préparés par lyophilisation et broyage à ceux préparés par atomisation</i>	90
7	CONCLUSION	93

AMELIORATION DE LA CYCLABILITE DES COMPOSITES Si/C PAR RETICULATION DE L'ALCOOL POLYVINYLIQUE OU PAR AJOUT D'UN CATALYSEUR FAVORISANT LA GRAPHITISATION DU CARBONE.....	95
--	-----------

1	INTRODUCTION	97
2	AMELIORATION DE LA CYCLABILITE DES COMPOSITES Si/C PAR RETICULATION DU PVA	97
2.1	<i>Réticulation du PVA.....</i>	98
2.2	<i>Comparaison des carbones issus du PVA réticulé ou non</i>	101
2.3	<i>Observation MEB des mélanges Si/PVA réticulé ou non et des composites Si/C correspondants</i>	102
2.4	<i>Effet de la réticulation du PVA sur les performances électrochimiques des composites Si/C</i>	106
3	EFFET DE CARBONES CATALYTIQUES SUR LA CYCLABILITE DES COMPOSITES Si/C.....	115
3.1	<i>Effet des conditions de préparation des composites sur la texture/structure du carbone</i>	116
3.2	<i>Effet de la texture/structure du carbone sur les performances électrochimiques des composites Si/C</i>	118
4	CONCLUSION	126

L'ACIDE POLYACRYLIQUE EN TANT QUE LIANT POUR DES ELECTRODES A BASE DE COMPOSITES Si/C	129
1 INTRODUCTION	131
2 IDENTIFICATION D'UN LIANT PROMETTEUR POUR DES ELECTRODES A BASE DE COMPOSITES Si/C.....	131
2.1 <i>Reproduction des formulations prometteuses de la littérature</i>	131
2.2 <i>Comparaison entre électrodes avec un grammage équivalent</i>	134
2.3 <i>Conclusion</i>	136
3 DETERMINATION DE LA PROPORTION IDEALE DE PAA DANS DES ELECTRODES A BASE DE COMPOSITES Si/C	136
3.1 <i>Composite Si/C [77/23] obtenu sans réticulation du PVA</i>	137
3.2 <i>Composite Si/C [44/56] obtenu après réticulation du PVA</i>	138
3.3 <i>Mesure des énergies de surface</i>	139
3. DETERMINATION D'UN RAPPORT Si/C OPTIMISE AVEC UNE FORMULATION A BASE D'ACIDE POLYACRYLIQUE	142
4. INFLUENCE DE LA GRANULOMETRIE DES COMPOSITES Si/C SUR LES PERFORMANCES ELECTROCHIMIQUES D'ELECTRODES A BASE DE PAA	144
5. CONCLUSION	147
 CONCLUSION GENERALE	 149
 ANNEXES	 155
1 GRANDEURS CARACTERISTIQUES	157
2 PROCEDE DE FABRICATION D'ELECTRODES	158
2.1 <i>Préparation de l'encre</i>	158
2.2 <i>Séchage et calandrage</i>	159
2.3 <i>Assemblage des piles boutons</i>	159
3 TESTS ELECTROCHIMIQUES.....	161
3.1 <i>Capacité expérimentale</i>	161
3.2 <i>Cyclage galvanostatique</i>	162
3.3 <i>Voltammétrie cyclique</i>	162
4 CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES.....	164
4.1 <i>Microscopie électronique à balayage</i>	164
4.2 <i>Microscopie électronique à transmission</i>	166
4.3 <i>Spectroscopie de photoélectron par rayon X</i>	173
4.4 <i>Spectroscopie Raman</i>	176
4.5 <i>Adsorption de gaz</i>	178
4.6 <i>Calorimétrie différentielle à Balayage</i>	179
4.7 <i>Granulométrie laser</i>	180
4.8 <i>Mesure d'angle de contact et travail d'adhésion</i>	181
 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	 185

Introduction

Au cours de ces dernières années, une prise de conscience environnementale a émergé du fait de l'augmentation des gaz à effet de serre et de leur impact sur l'environnement. Tous les experts préconisent de développer les énergies renouvelables dont le rôle important a été reconnu lors des conférences sur le climat de Rio et de Kyoto.

Cependant, la consommation d'énergie ne cessant d'augmenter, il semble peu probable que ces dernières remplacent les autres ressources énergétiques dans un avenir proche. En conséquence, il convient dès à présent de mettre en œuvre des stratégies de management de l'énergie qui permettront aux industriels d'accroître l'efficacité énergétique, de diminuer leurs coûts et d'améliorer la performance énergétique de leurs installations.

Les dernières études environnementales montrent que le transport (aérien, ferroviaire, maritime et routier) émet 34% des gaz à effet de serre mais que le transport routier est responsable à lui seul de la majeure partie des émissions de CO₂. L'augmentation rapide du parc automobile électrique s'avère donc à ce jour le principal levier pour diminuer considérablement ces émissions polluantes.

L'utilisation de systèmes de stockage électrochimique est une solution envisageable pour sortir de cette situation, en particulier dans le domaine de l'automobile, avec un impact environnemental plus faible. Par exemple, plusieurs projets liés aux véhicules électriques ont été soutenus en Europe par la banque européenne d'investissement (BEI) au cours de ces dernières années. Au Royaume-Uni, la banque a accordé un prêt de 220 millions d'euros pour aider Nissan à installer sa première usine européenne de batteries lithium-ion pour véhicules électriques. En Allemagne, elle a apporté son concours (780 millions d'euros) au développement par BMW d'une voiture citadine dont l'une des versions utilise l'électricité comme unique source d'énergie. En janvier dernier, la BEI a accordé un prêt de 180 millions d'euros au groupe Renault afin de contribuer à la R&D portant sur une nouvelle génération de batteries et moteurs pour véhicules électriques. L'objectif principal est de rendre plus performants les véhicules électriques et, in fine, d'accélérer le développement d'un marché de masse.

Les systèmes électrochimiques sont évidemment très largement utilisés depuis environ une décennie pour des applications mobiles (téléphones et ordinateurs portables, appareils photo et vidéo, lecteurs MP3...). La cible automobile requiert cependant des avancées technologiques importantes pour améliorer leur capacité massique et volumique, leur puissance, accélérer leur vitesse de recharge tout en fournissant une plus grande durée de vie et en maîtrisant leur coût et la sécurité.

Jusqu'à la fin des années quatre vingt, les deux principales technologies électrochimiques présentes sur le marché étaient les accumulateurs au plomb et les accumulateurs nickel-cadmium. Ces deux types d'accumulateurs se caractérisent par une grande fiabilité, mais leur densité d'énergie massique reste relativement faible (35 Wh/kg pour le plomb, 50Wh/kg pour le nickel-cadmium). Au début des années quatre-vingt-dix, avec le développement des équipements portables, deux autres systèmes de stockage d'énergie ont vu le jour : l'accumulateur nickel-métal hydrure (70 à 80Wh/kg) et l'accumulateur lithium-ion (150 à 200 Wh/kg).

Les premiers accumulateurs au lithium commercialisés datent des années 1980. Ces accumulateurs, dont l'anode est en lithium métal, ont une énergie spécifique de 50 Wh/kg. Cependant, dans le milieu confiné que constitue l'accumulateur, une élévation accidentelle de température peut provoquer le déclenchement de réactions redox entre le lithium et les composants en solution, dont la conséquence est un emballement thermique conduisant à l'explosion de l'accumulateur. Des dendrites peuvent également se développer au cours du cyclage, et percer le séparateur et atteindre l'électrode opposée, provoquant ainsi un court-circuit interne.

L'accumulateur lithium-ion (Li-ion) a été introduit au début des années 90 pour éliminer ces phénomènes. L'électrode négative est maintenant constituée par du graphite, dans lequel les ions lithium de l'électrolyte sont intercalés réversiblement. La firme japonaise Sony a commercialisé pour la première fois en 1991 cet accumulateur pour alimenter des caméscopes. Les constituants étaient une anode en coke de carbone, une cathode en LiCoO_2 et un séparateur en polypropylène (25 μm) immergés dans une solution de LiPF_6 (1mol/L), dans un mélange de carbonates de propylène et de diéthyle. La densité d'énergie de ce système était de 90 Wh/kg.

Depuis cette date, un grand nombre de travaux de recherche ont permis d'améliorer chacun des constituants de l'accumulateur, notamment en optimisant les performances des matériaux, pour ainsi obtenir des densités d'énergies massiques jusqu'à 200 Wh/kg.

Les accumulateurs lithium-ion actuellement commercialisés sont dotés d'une anode en carbone graphitique qui possède une capacité théorique de 372 mAh/g, correspondant à la formation de LiC_6 . De nouveaux matériaux d'électrode négative sont donc nécessaires pour augmenter la capacité réversible de ces accumulateurs et donc leur densité d'énergie. De nombreuses alternatives au graphite ont été étudiées comme les oxydes à base de titane (TiO_2 , $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) qui présentent un intérêt sur le plan de la sécurité, les phosphures d'éléments de transition (Cu_3P , CoP_3) ou les oxydes de métaux de transition (CoO , Co_3O_4 , NiO , MnO ,

Cu_2O). Les anodes à base d'alliage de lithium avec des métaux comme Sn, Si, Al et Sb sont également des alternatives intéressantes au graphite en raison de leur faible coût et leur grande densité d'énergie.

En particulier, le silicium semble être le matériau le plus prometteur puisque, converti en alliage $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, il possède une capacité théorique de stockage de 3579 mAh/g, dix fois supérieure à celle du graphite. De plus, lors de la charge, le silicium présente un plateau de potentiel proche de 0,5V vs Li^+/Li , qui est très intéressant pour éviter les risques de « plating ». Cependant, la lithiation du silicium engendre une expansion volumique de 280% (lors de la formation du composé $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$). Ces changements de volumes importants et répétés, lors de l'insertion/désinsertion du lithium, conduisent à une détérioration de l'électrode en silicium. Cet effet compromet l'efficacité du cyclage et la durée de vie des batteries Li-ion, à cause de la perte de contact électrique avec les autres constituants de l'électrode.

De nombreux efforts ont été réalisés pour surmonter la fragilisation du matériau au cours du cyclage, par exemple en dispersant le silicium (Si) dans une matrice carbonée (C) pour former un composite Si/C. Les carbones ont été choisis pour leurs propriétés mécaniques intéressantes, car ils sont légers, conducteurs et stables lors de l'insertion/désinsertion du lithium. Comme les deux composants sont aptes à insérer le lithium, on recherche donc une synergie entre le carbone et le silicium dans ces composites Si/C. Cependant, bien que le silicium soit enrobé dans une matrice carbonée, la perte de capacité par cycle des composites Si/C est à ce jour inévitable. Pour éviter ce phénomène, il faudrait empêcher l'isolement des nanoparticules de silicium de la matrice carbonée.

L'élaboration de composites Si/C fera l'objet de ces travaux de thèse. En s'appuyant sur les données de la littérature traitant des composites Si/C, nous avons cherché à améliorer leur cyclabilité en favorisant un contact intime entre le silicium et le carbone. Pour y parvenir, nous avons préparé des composites par atomisation et par lyophilisation de nanoparticules de silicium et d'un précurseur carboné (alcool polyvinylique), et nous avons comparé leurs performances électrochimiques à celles de composites préparés par broyage, technique couramment utilisée dans la littérature. Cependant, nous verrons qu'indépendamment de la méthode d'élaboration des composites Si/C, la diminution de capacité à chaque cycle reste inévitable. C'est pourquoi nous avons proposé trois solutions pour limiter la perte de capacité par cycle : la réticulation du précurseur carboné, l'ajout d'un catalyseur favorisant la « graphitisation » du carbone et l'utilisation d'acide polyacrylique comme liant dans les électrodes.

Le premier chapitre de ce manuscrit présentera l'état de l'art sur le sujet des accumulateurs lithium-ion à base d'anodes en carbone. Il introduira les différents types de carbones utilisés ainsi que le mécanisme d'insertion/désinsertion des ions lithium dans ces matériaux. Nous présenterons également les phénomènes critiques intervenant lors du cyclage du silicium et les possibilités d'amélioration de la cyclabilité de ces électrodes. Au cours de ces travaux de thèse, la plupart des composites silicium/carbone ont été préparés par atomisation et par broyage. L'état de l'art sur l'élaboration de composites Si/C par ces deux techniques est donc présenté.

Dans le chapitre 2, nous nous sommes intéressés à la synthèse de composites Si/C par atomisation avec de l'alcool polyvinylique comme précurseur carboné. Les performances électrochimiques de ces composites ont été comparées à celles obtenues pour des composites élaborés par lyophilisation et par broyage.

Le chapitre 3 présente deux techniques efficaces pour améliorer la cyclabilité des composites Si/C préparés précédemment, en modifiant leurs propriétés intrinsèques. Nous présenterons dans un premier temps les effets de la réticulation de l'alcool polyvinylique sur la cyclabilité des composites, puis les effets liés à la « graphitisation » du carbone contenu dans ces composites.

Dans le chapitre 4, la cyclabilité des composites a également été améliorée en modifiant la nature du liant utilisé dans les électrodes. Nous avons montré l'intérêt bénéfique de l'emploi de l'acide polyacrylique dans des électrodes à base de composites Si/C.

Nous terminerons par une discussion générale de nos différents résultats, laquelle permettra de proposer d'éventuelles suites à donner à ces travaux.

.

Chapitre 1

Etude Bibliographique

1 La technologie lithium-ion

L'accumulateur lithium-ion est un générateur électrochimique qui utilise le lithium sous forme ionique. Il libère de l'électricité par échange réversible d'ions lithium entre deux électrodes : une anode généralement en graphite et une cathode en oxyde métallique. Les esprits facétieux appellent cette technologie « rocking chair ».

1.1 Principe de fonctionnement

La figure 1 illustre le fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion au cours de sa charge. Les ions lithium sont désintercalés par oxidation de l'électrode positive à base d'un oxyde lithié, et migrent à travers l'électrolyte, conducteur ionique, jusqu'à l'électrode négative à base d'un matériau carboné -principalement le graphite- qui est réduite avec intercalation de ces ions. Simultanément, les électrons libérés à l'électrode positive rejoignent l'électrode négative à travers le circuit extérieur. Au cours de l'utilisation de l'accumulateur, c'est-à-dire lors de la décharge, les phénomènes inverses s'opèrent spontanément.

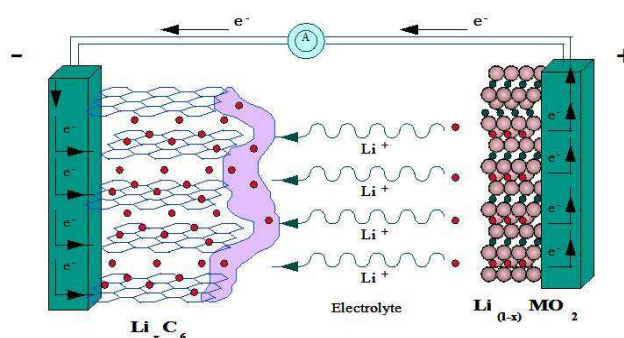


Figure 1 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion au cours de la charge

Les réactions qui ont lieu lors de la charge à l'électrode positive (LiMO_2 , avec $M = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$) et à l'électrode négative en carbone sont indiquées ci-dessous.

A l'électrode positive : $\text{LiMO}_2 \rightarrow x\text{Li}^+ + xe^- + \text{Li}_{(1-x)}\text{MO}_2$ [oxydation]

A l'électrode négative : $x\text{Li}^+ + xe^- + 6\text{C} \rightarrow \text{Li}_x\text{C}_6$ [réduction]

Réaction totale : $\text{LiMO}_2 + 6\text{C} \rightarrow \text{Li}_x\text{C}_6 + \text{Li}_{(1-x)}\text{MO}_2$

Au cours de la première insertion dans le matériau de l'électrode négative, une partie du lithium est consommée de façon irréversible. Cette irréversibilité est causée, entre autre, par la

formation d'une couche de passivation à la surface du carbone appelée « Solid Electrolyte Interphase » (SEI). Ce phénomène est dû à une réaction entre le lithium, le solvant organique (présent dans l'électrolyte) et les sites actifs à la surface du carbone. Cette couche est constituée principalement de carbonates et d'alkylcarbonates de lithium [Fong, 1990 ; Takei, 1995 ; Naji, 1997]. Elle est semi-conductrice d'un point de vue électronique, perméable aux ions lithium et imperméable aux autres composants de l'électrolyte. Bien que sa formation consomme du lithium et donc engendre une capacité irréversible, cette couche protectrice joue un rôle salubre dans le bon déroulement des cycles suivants, en isolant le carbone du milieu électrolytique. Elle permet de réduire l'exfoliation de l'électrode en graphite lors de l'intercalation/désintercalation des ions lithium. Par conséquent, la stabilité et la réversibilité de l'électrode au cours du cyclage sont très fortement liées à la qualité de cette couche de passivation.

1.2 Les éléments constituant l'accumulateur lithium-ion

1.2.1 Les matériaux d'électrodes

Les matériaux d'électrode doivent satisfaire un certain nombre d'exigences afin d'être intégrés dans un accumulateur lithium-ion :

- Pour obtenir un accumulateur de grande capacité spécifique, les matériaux doivent pouvoir stocker une grande quantité de lithium ;
- Ils doivent permettre d'échanger réversiblement le lithium avec un minimum de changements structuraux, afin d'assurer une longue durée de vie, une haute efficacité coulombique et énergétique ;
- Pour obtenir une cellule de haute tension et de haute densité d'énergie, la réaction d'échange des ions lithium à l'électrode positive doit avoir lieu à un potentiel élevé, par rapport à celui de l'électrode négative ;
- Pour que le processus d'intercalation ou d'insertion du lithium s'effectue rapidement, la conductivité électronique et la mobilité des ions lithium dans le matériau doivent être élevées ;
- Les matériaux doivent être compatibles avec le reste de la cellule ; en particulier ils ne doivent pas être solubles dans l'électrolyte.
- Pour des raisons évidentes de commercialisation, les matériaux doivent avoir un coût acceptable.

1.2.1.1 L'électrode positive

Parmi les nombreux matériaux susceptibles d'insérer/déinsérer le lithium, seuls ceux dont la structure reste inchangée au cours des cycles de charge/décharge peuvent être utilisés à l'électrode positive.

Le dioxyde de cobalt et de lithium et les composés lamellaires LiMO_2

Le dioxyde de cobalt et de lithium - LiCoO_2 - a été commercialisé pour la première fois par SONY, [Mizushima, 1980] (140 mAh/g ; 3,7V – 4,2V vs Li^+/Li). Il possède un bon coefficient de diffusion du lithium et une bonne cyclabilité. Cependant, le cobalt est un élément onéreux et les recherches s'orientent vers de nouveaux matériaux qui en contiennent peu ou pas.

Les composés lamellaires LiMO_2 (M=Ni, Mn, Fe) (160 – 200 mAh/g ; 3,8V – 4V vs Li^+/Li) se sont révélés être une solution alternative intéressante. Ils répondent principalement à la nécessité d'augmenter l'énergie stockée, la substitution partielle ou totale du cobalt permettant d'abaisser le coût, et les dopages d'augmenter la sécurité. Ces structures lamellaires sont organisées en feuillets bidimensionnels, entre lesquels sont intercalés les ions lithium. Les recherches actuelles sur les oxydes lithiés de métaux de transition s'orientent vers des matériaux polysubstitués dérivant de LiNiO_2 , de LiCoO_2 ou de LiMnO_2 [Choi 2001 ; Guilmard 2003 ; Suryakala 2007], tels que $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$, $\text{LiNi}_{1/2}\text{Mn}_{1/2}\text{O}_2$ ou $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$, offrant des stabilités et des capacités spécifiques accrues. Les recherches s'orientent également vers les composés lamellaires surlithiés ($\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$) qui permettent d'atteindre des capacités très élevées (>200 mAh/g) [Johnson 2004, Johnson 2007].

Les composés de type spinelle

Les composés de type spinelle tels que LiMn_2O_4 (120 mAh/g ; 3,7V – 4,2V vs Li^+/Li) permettent l'élaboration d'accumulateurs de puissance avec un matériau bon marché, sans risque pour l'environnement. En effet, le manganèse est un élément particulièrement intéressant pour éliminer les problèmes de coût et de toxicité liés à l'utilisation du cobalt [Pickup, 2003]. Le spinelle présente une symétrie cubique, son groupe d'espace est $\text{Fd}3\text{m}$. Le réseau est stable et structuré en tunnels dans lesquels les ions Li^+ diffusent rapidement.

Cependant, malgré les efforts d'investigations réalisés sur ce matériau, il présente une capacité spécifique relativement faible, typiquement 120 mAh/g, et une perte de capacité importante aux températures élevées [Scrosati, 2010]. Au cours de ces dernières années, des

efforts intensifs ont été consacrés au développement de spinelles $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ et à leurs dérivés comme matériaux d'électrodes positives pour des accumulateurs lithium-ion de haute densité d'énergie. La capacité théorique du couple $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}^{\text{IV}}\text{O}_4 / \text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}^{\text{IV}}\text{O}_4$ est de 146.7 mAh/g et l'oxydation du nickel s'effectue à 4.7 - 4.75 V vs. Li^+/Li [Wen 2006 ; Kim 2004].

Les composés de type olivine

Les composés de type phospho-olivine LiMPO_4 (M= Fe, Mn, Co, Ni) (160 mAh/g ; 3,4V vs Li^+/Li) sont peu chers et permettent de stocker une quantité d'électricité comparable à celle stockée par LiCoO_2 . Le squelette polyanionique de ces composés leur confère une excellente stabilité structurale et chimique, tant à l'état déchargé (LiMO_4) qu'à l'état chargé (MPO_4). L'inconvénient majeur réside dans le fait que ces composés sont des isolants électroniques et que la vitesse de diffusion du lithium y est limitée. Un dopage approprié améliore sensiblement la cinétique d'insertion/désinsertion du lithium. Plusieurs études sont apparues sur LiFePO_4 et LiCoPO_4 qui fonctionnent à des potentiels de 3,5V et 5V respectivement [Scrosati, 2010]. Le potentiel de 5V est au-delà de la fenêtre de stabilité des électrolytes organiques, ce qui affecte les performances électrochimiques et entraîne la nécessité d'améliorer leurs propriétés.

1.2.1.2 L'électrode négative

Les matériaux d'électrode négative des accumulateurs lithium-ion doivent idéalement présenter un potentiel proche de 0V vs Li^+/Li pour favoriser une différence de potentiel importante avec l'électrode positive et ainsi augmenter la densité d'énergie.

Les électrodes négatives en carbone sont particulièrement attractives car les ions lithium peuvent s'insérer de façon réversible, sans en modifier leurs propriétés mécaniques et électriques.

Le premier accumulateur lithium-ion commercialisée par Sony possédait une électrode négative en coke de pétrole [Nagaura, 1990] avec une capacité d'environ 180 mAh/g. Vers le milieu des années 1990, la plupart des accumulateurs lithium-ion étaient constitués d'une anode composée de sphères de graphite, en particulier par des « Mesocarbon Microbeads » dénommées couramment MCMB. Les MCMB offrent une plus grande capacité spécifique que le coke (~ 350 mAh/g) et une faible surface spécifique, conférant ainsi une faible capacité

irréversible au premier cycle. En fait, une grande variété de types de carbones a été exploitée pour les électrodes négatives, la plupart des accumulateurs utilisant du graphite naturel (capacité théorique de 372 mAh/g), disponible à un coût très faible.

Le graphite a désormais atteint son stade de maturité et ne permet pas d'atteindre de grandes densités d'énergies. Les besoins en énergie de plus en plus importants stimulent les chercheurs à trouver de nouveaux matériaux d'électrode négative offrant des capacités théoriques bien supérieures, car l'amélioration de capacité de l'électrode positive reste à l'heure actuelle une tâche difficile.

La figure 2 de Yoshio et al [Yoshio, 2005] montre l'évolution de la capacité totale d'un accumulateur lithium-ion en fonction de la capacité du matériau de l'électrode négative, pour deux valeurs de capacité de l'électrode positive fixées à 140 mAh/g (en considérant le LiCoO_2) et 200 mAh/g (maximum trouvé pour les oxydes lamellaires) (Figure 2).

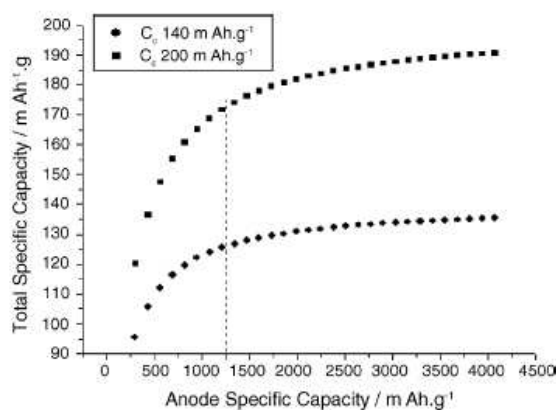


Figure 2 : Evolution de la capacité totale d'un accumulateur lithium-ion en fonction de la capacité de l'électrode négative. La capacité de l'électrode positive est fixée à 140 mAh/g ou 200 mAh/g [Yoshio, 2005]

La capacité totale de l'accumulateur est nettement accrue si la capacité spécifique de l'électrode négative passe de 372 mAh/g à environ 1200 mAh/g. Pour une électrode positive avec une capacité de 200 mAh/g, la capacité totale de l'accumulateur passe d'environ 125 mAh/g (pour une capacité de 372 mAh/g à l'électrode négative) à environ 170 mAh/g (pour une capacité de 1200 mAh/g à l'électrode négative).

C'est pour cela que de nombreuses alternatives au graphite ont été étudiées comme les oxydes à base de titane (TiO_2 [Armstrong, 2005 ; Armstrong, 2005 (2)], $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ [Jansen, 1999]) qui présentent un intérêt sur le plan de la puissance et de la sécurité, les oxydes d'étain tel que SnO , SnO_2 , SnSiO_3 [Chouvin 1999, Sarradin 2001, Huggins 1999], les phosphures d'éléments de transition (Cu_3P , CoP_3) [Alcántara, 2002 ; Pfeiffer, 2004], des oxydes mixtes de vanadium

amorphes comme Li_xMVO_4 ($\text{M} = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Cd}$ ou Zn) [Guyomard 1997], $\text{MV}_2\text{O}_{6+\delta}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}$ ou Co) [Piffard 1997] ou MVO_4 ($\text{M} = \text{In}, \text{Cr}, \text{Fe}, \text{Al}$ ou Y) [Denis 1999], ou les oxydes de métaux de transition (CoO , Co_3O_4 , NiO , MnO , Cu_2O) [Poisot, 2000] qui présentent des capacités spécifiques supérieures à celle du graphite. Les électrodes négatives à base d'alliage de lithium avec des métaux comme Sn , Si , Al et Sb sont des alternatives intéressantes car elles sont bon marché et présentent potentiellement une grande densité d'énergie [Dey, 1971 ; Idota, 1997 ; Tirado, 2003].

Avec une capacité théorique estimée à 3578 mAh/g (correspondant à la phase $\text{Li}_{3,75}\text{Si}$) [Obrovac, 2004], le silicium représente une alternative attractive au carbone pour des accumulateurs de haute densité d'énergie. Il devrait en effet permettre d'atteindre des énergies massiques et volumiques supérieures à celles obtenues avec du graphite. Néanmoins, à cause de son expansion volumique de près de 280% après une insertion complète de lithium, les électrodes à base de silicium se dégradent mécaniquement au cours du cyclage.

De manière à introduire ce travail de thèse qui porte sur les composites carbone/silicium comme matériaux d'anode, les sections 2 et 3 de ce chapitre détailleront l'état de l'art sur les carbones, le silicium et ses composites.

1.2.2 L'électrolyte

Le choix de l'électrolyte dans un accumulateur Li-ion n'est pas une tâche triviale et fait l'objet de nombreux travaux de recherche. En effet, il doit satisfaire à un grand nombre de caractéristiques :

- Il permet de transporter les ions Li^+ d'une électrode à l'autre. Par conséquent il doit avoir une faible viscosité afin de faciliter la mobilité des ions.
- Il doit présenter une conductivité ionique suffisante ($>10^{-3} \text{ S/cm}$) afin de minimiser la résistance interne, sur une large gamme de température correspondant à une utilisation habituelle de l'accumulateur Li-ion (entre -20°C et $+60^\circ\text{C}$).
- Il doit être mauvais conducteur électronique afin de limiter l'autodécharge de l'accumulateur.
- Il doit être stable thermiquement et électrochimiquement sur une large fenêtre de potentiel (entre 0V et 5V vs Li/Li^+), afin de pouvoir utiliser des matériaux cathodique de haut potentiel.

- Il doit être compatible chimiquement avec les composants de la cellule (matériaux d'électrodes, séparateurs, liant...)
- Il ne doit pas présenter de danger d'utilisation (peu toxique, peu inflammable, peu volatil)
- Il doit être de préférence peu coûteux.

Il existe à l'heure actuelle plusieurs classes d'électrolytes pouvant être utilisés dans un accumulateur Li-ion [Xu, 2004] :

- Les électrolytes liquides
- Les électrolytes polymères
- Les électrolytes liquides ioniques

1.2.2.1 Les électrolytes liquides

Les électrolytes liquides sont actuellement les plus utilisés dans les accumulateurs Li-ion. Ils sont composés d'un sel de lithium dissous dans un solvant organique. Il existe donc un large choix de solvants et de sels potentiellement utilisables.

Les solvants

Les solvants organiques polaires et aprotiques sont les plus utilisés. On peut citer par exemple les esters, les éthers, les carbonates d'alkyle cycliques et non cycliques...

Les électrolytes les plus utilisés sont généralement composés d'un mélange de deux à quatre solvants comportant des carbonates d'alkyle :

- Carbonate d'éthylène (EC)
- Carbonate de diméthyle (DMC)
- Carbonate de diéthyle (DEC) et/ou Carbonate de propylène (PC)

Le carbonate de propylène et le carbonate d'éthylène sont très visqueux à cause de leurs fortes interactions intermoléculaires. En revanche, le carbonate de diméthyle et le carbonate de diéthyle ont une faible viscosité car leur structure moléculaire permet la rotation des groupes alkyles. Les mélanges de ces solvants sont donc souvent employés dans les accumulateurs lithium-ion.

La viscosité du solvant et la concentration en sel sont les propriétés les plus importantes car elles déterminent la conductivité ionique de la solution électrolytique.

Les sels de lithium

Il existe de nombreux sels de lithium, mais un grand nombre offre des propriétés néfastes pour leur utilisation dans des accumulateurs. On peut citer par exemple [Dominey, 1994 ; Collin, 2000] :

- Le perchlorate de lithium (LiClO_4) qui est explosif
- L'hexafluoroarséniate de lithium (LiAsF_6), toxique et peu stable thermiquement
- Le tétrafluoroborate de lithium (LiBF_4), qui possède une faible conductivité
- Le trifluorométhylsulfonate de lithium (LiCF_3SO_3) qui est peu conducteur et agressif vis à vis du collecteur de courant en aluminium.

L'hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) est le sel le plus utilisé dans les accumulateurs Li-ion [Van Schalkwijk, 2002 ; Lemordant, 2005]. Il possède certains désavantages : i) il se décompose par voie thermique pour donner Li et PF_5 ; ii) si une espèce protique est présente dans la solution, telle que des traces d'eau, elle réagit avec PF_5 pour donner des espèces PF_yO_x et HF [Blomgren, 2003 ; Gnanaraj, 2003]. Cependant, il présente de nombreux avantages : il est faiblement toxique, il confère une bonne conductivité ionique dans la plupart des solvants utilisés et sa fenêtre de stabilité électrochimique est large [Aurbach, 1999].

L'instabilité thermique du LiPF_6 et sa sensibilité à l'humidité ont conduit au développement de nouveaux sels de lithium, comme le fluoroalkylphosphate de lithium ou « LiFAP » ($\text{LiPF}_3(\text{C}_2\text{F}_5)_3$) commercialisé par Merck [Aurbach 2004, Schmidt 2001], ou encore le bis(oxalato)borate de lithium ou « LiBOB » ($\text{LiB}(\text{C}_2\text{O}_4)_2$) [Xu 2002]. Ainsi, LiBOB démontre une meilleure stabilité thermique que LiPF_6 , mais son coût reste néanmoins un frein à son utilisation. Le recours à des amidures substitués tels le bis(pentafluoroéthylsulfonyl)amidure de lithium ou « LiBETI » ($\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$) a également donné des résultats prometteurs [Barlow 1999].

1.2.2.2 Les électrolytes polymères

Comparativement aux électrolytes liquides, les électrolytes polymères apportent un gain de sécurité. Ce sont des électrolytes stables sur une grande fenêtre de potentiel. Contrairement aux électrolytes liquides, dont l'utilisation nécessite la présence d'un séparateur poreux inerte

assurant la séparation entre les deux électrodes, les électrolytes polymères possèdent l'avantage de jouer eux-mêmes le rôle de séparateur.

En 1972, Armand [Armand, 1979] a proposé d'utiliser un polymère comportant des groupes de coordination avec l'ion lithium : le poly-oxyde d'éthylène (POE). Les premiers sels utilisés ont été LiClO_4 et LiBF_4 . Le sel et le polymère sont dissous dans le même solvant ; une fois ce dernier évaporé, il se forme un film amorphe de formule POE-LiX . Les atomes d'oxygène présents dans les chaînes du polymère s'enroulent en hélice autour des ions lithium pour se lier à eux [Meyer, 1998] (Figure 3).

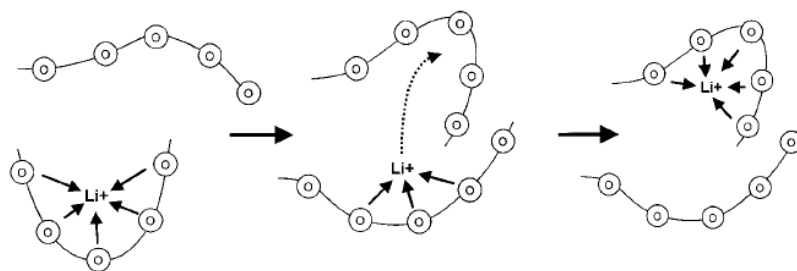


Figure 3 : Diffusion des ions Li^+ dans le POE grâce aux mouvements des chaînes du polymère (les cercles représentent les atomes d'oxygène) [Meyer, 1998]

La conductivité ionique atteint 10^{-4} S/cm, nécessitant une température de fonctionnement supérieure à 70°C . Les ions lithium peuvent ainsi diffuser dans le POE par l'intermédiaire des mouvements des chaînes. Pour augmenter la mobilité ionique, une voie consiste à associer une membrane polymère à un solvant aprotique liquide. Feuillard et Perche [Feuillard, 1975] ont proposé pour la première fois un électrolyte gélifié dans lequel la membrane est soluble dans le liquide. Le produit obtenu est monophasé, de structure amorphe et sa viscosité est fonction du rapport polymère/liquide. Il existe aussi des électrolytes plastifiés dans lesquels la membrane n'est pas soluble dans le liquide. Dans ce cas, elle est poreuse de manière à absorber le liquide et joue uniquement un rôle de support ; c'est le liquide chargé en sels de lithium qui sert d'électrolyte.

1.2.2.3 Les électrolytes liquides ioniques

Les liquides ioniques sont des sels possédant une température de fusion inférieure à la température ambiante. Ils sont constitués uniquement de cations et d'anions, pouvant être employés comme substituts aux solvants organiques traditionnels. Ils ont l'avantage d'être peu volatils et non inflammables. On admet en général qu'ils ont une grande stabilité thermique et électrochimique.

Les cations sont généralement de type dialkylimidazolium, tétraalkylammonium, ou tétraalkylephosphonium. Les anions sont de type tétrafluoroborate, hexafluorophosphate, halogénure, mésylate, tosylate, ou triflate. On peut citer comme couple le cation BMP⁺ (1-butyl-1-méthylpyrrolidinium) associé à l'anion TFSA⁻ (bis (trifluorométhylsulfonyl)amide) (Figure 4).

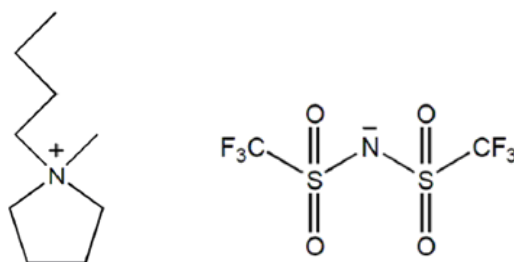


Figure 4 : Le cation BMP⁺ (à gauche) et l'anion TFSA⁻ (à droite)

Avant de pouvoir utiliser ces électrolytes dans des accumulateurs commerciaux, il est nécessaire de surmonter certains problèmes, dont les principaux sont [Scrosati, 2010] :

- Un coût relativement élevé
- La faible solubilité des sels de lithium dans les liquides ioniques entraîne une conductivité plus faible que celle des solutions organiques
- Les cations de type dialkylimidazolium sont peu stables (nécessité d'utiliser des cations de type N-butyl-N-éthyle-pyrrolidinium tel que BMP⁺)
- Les résistances électriques aux contacts électrodes/électrolyte sont plus élevées par comparaison avec un électrolyte organique. En effet, les anions (très volumineux) présents dans le liquide ionique, ont tendance à entourer les ions Li⁺ (peu volumineux) tandis que les cations (très volumineux) s'accumulent à la surface de l'anode. Cela a pour effet d'empêcher la circulation des ions Li⁺ vers l'anode, induisant ainsi un effet résistif diminuant la capacité de l'accumulateur.

Il est à noter que la tendance actuelle est d'ajouter une faible quantité de liquide ionique à un électrolyte liquide classique.

1.2.3 Le séparateur

Les séparateurs sont utilisés uniquement lorsque l'électrolyte est liquide. Ce sont des films poreux (Figure 5). Ils ont pour rôle d'assurer la séparation physique entre les électrodes tout

en assurant la conductivité ionique via l'électrolyte, nécessaire au fonctionnement de l'accumulateur. Actuellement, la technologie commerciale la plus répandue pour les accumulateurs Li-ion grand public utilise des séparateurs à base de polyoléfines, polyéthylène et/ou polypropylène.

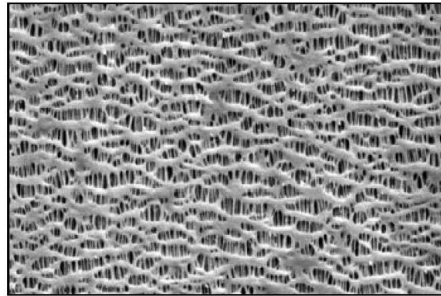


Figure 5 : Morphologie d'un séparateur Celgard en polypropylène. Grossissement x20000

2 Etat de l'art concernant les matériaux carbonés et le silicium comme matériaux d'électrode négative

Ce travail porte sur les composites à base de silicium et de carbone. Nous allons donc approfondir ci-dessous dans les principales caractéristiques de ces matériaux.

2.1 Insertion/Intercalation dans les matériaux carbonés

L'ensemble des carbones utilisés en tant que matériaux d'anode peuvent être classés en deux catégories :

- Le graphite
- Les carbones désordonnés

Pour être exploitable dans un accumulateur lithium-ion, un carbone doit posséder une capacité réversible la plus grande possible à un potentiel le plus faible possible mais cependant pas trop proche de celui du lithium métallique (0 V) pour éviter le « plating ». D'autre part, il doit posséder une capacité irréversible la plus faible possible.

2.1.1 Intercalation du lithium dans le graphite

Le graphite est le matériau le plus utilisé dans les accumulateurs lithium-ion du fait de son excellente stabilité au cours du cyclage. Il est constitué de feuillets plans de carbones sp^2 , nommés graphènes. Dans un feuillet, chaque atome de carbone est relié à trois atomes voisins

par des liaisons faisant entre elles un angle de 120° . Ces liaisons sont fortes et caractérisées par une distance interatomique de 0,142 nm.

Les interactions entre les feuillets sont faibles (van der Waals), ce qui explique le clivage et la faible dureté du graphite (entre 1 et 2 sur l'échelle de Mohs). La distance entre deux feuillets de graphène est d'environ 0.336 nm.

Le graphite de structure hexagonale (Figure 6) est la variété thermodynamiquement stable du graphite dans des conditions normales de température et de pression [Bernal 1924]. Cette structure possède un empilement de type ABAB où le plan B est translaté de $a\sqrt{3}$ par rapport au plan A (groupe d'espace $P6_3/mmc$) [Inagaki 1969].

Le graphite de structure rhomboédrique (Figure 6) possède un empilement de type ABCABC (groupe d'espace $R\bar{3}m$) [Lipson 1942]. Les liaisons interfeuillets et intrafeuillets sont identiques à celles du graphite hexagonal. Cette phase est généralement mélangée avec la phase hexagonale dans des proportions variables.

Le graphite est un excellent conducteur de chaleur et d'électricité et il possède un point de fusion très élevé (3550°C).

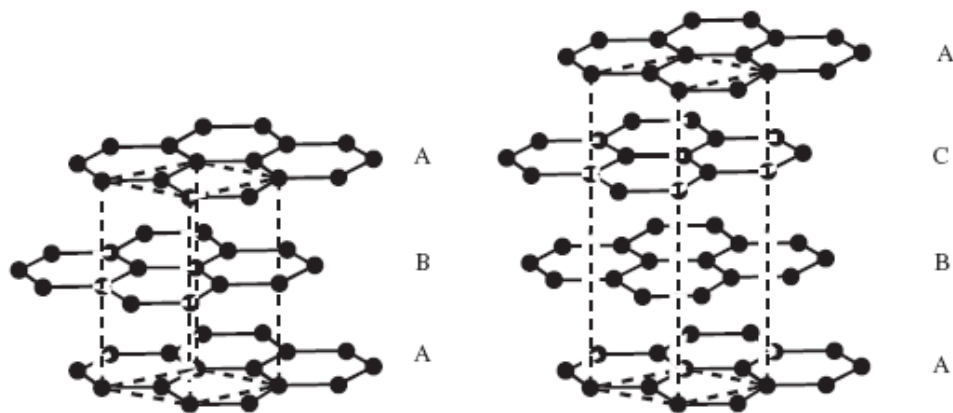


Figure 6 : Structure hexagonale (à gauche) et rhomboédrique (à droite) du graphite

L'insertion réversible, avec transfert de charge, des ions lithium dans la structure du graphite est communément appelé « intercalation ». Au cours de l'intercalation, le matériau hôte conserve ses caractéristiques structurales essentielles

À température et pression ambiante, le graphite peut accueillir, de façon réversible, au maximum jusqu'à un atome de lithium pour six atomes de carbone, ce qui correspond à la composition LiC_6 [Dahn 1993].

Les atomes de lithium intercalés occupent les puits de potentiel au centre de certain hexagone (Figure 7). Après intercalation du lithium entre tous les feuillets, la structure passe de l'empilement "ABAB" [Harrison 1989] à l'empilement «AAAA» [Boehm 1992].

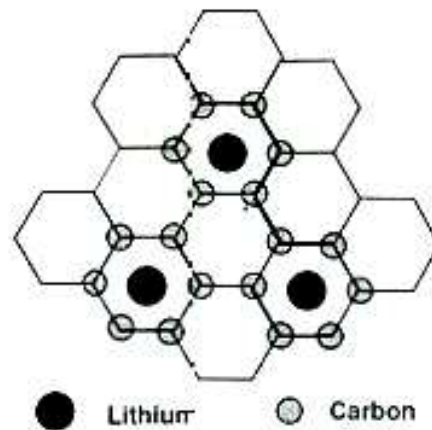


Figure 7 : Représentation schématique des sites d'occupation du lithium dans le composé LiC_6 [Xue 1995]

D'une manière générale, le processus d'intercalation du lithium dans le graphite peut être décrit par une succession de stades. Un stade correspond au nombre de couches de graphène entre deux couches successives de lithium. Au fur et à mesure de l'intercalation des ions lithium entre les couches de graphène, des stades successifs vont se succéder : le stade 3, le stade 2 lacunaire (LiC_{18}), le stade 2 (LiC_{12}) et le stade 1 (LiC_6).

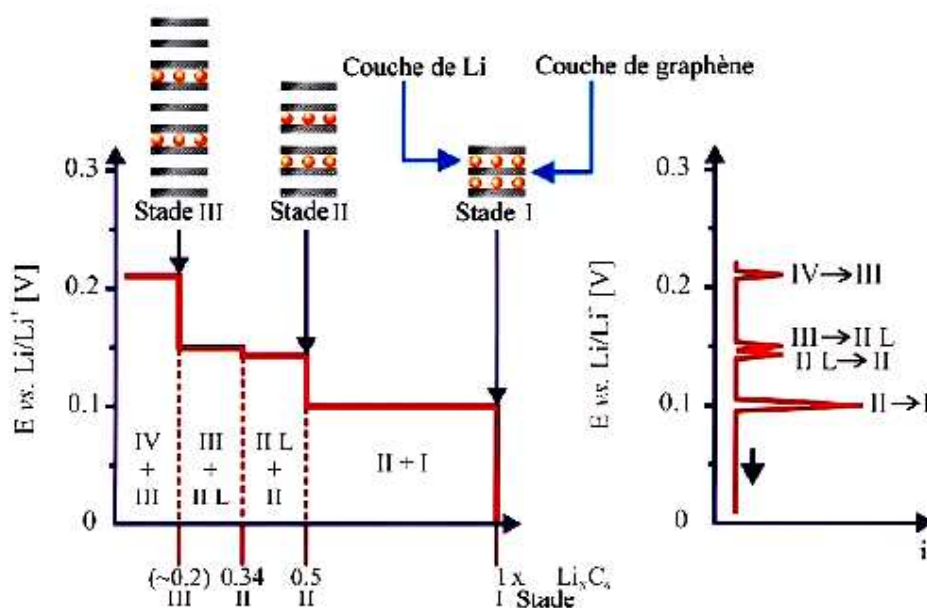


Figure 8 : Intercalation électrochimique du lithium dans le graphite avec la formation de stades

La réduction galvanostatique (courant constant) du graphite en Li_xC_6 est représentée schématiquement sur la Figure 8. On y observe l'intercalation du lithium et la formation des stades successifs suivant la valeur du potentiel E .

2.1.2 Insertion du lithium dans les carbones désordonnés

Les carbones sont généralement obtenus par pyrolyse de précurseurs organiques sous atmosphère neutre. Ils sont constitués de feuillets polyaromatiques de dimensions nanométriques, appelés graphènes. Selon la nature des précurseurs, on peut obtenir des carbones graphitables (carbones tendres), dont les feuillets sont orientés plus ou moins parallèlement, ou non graphitables (carbones durs) dans lesquels la désorientation des feuillets est totale. Les carbones tendres sont pauvres en hétéroatomes et graphitables, c'est à dire qu'ils peuvent être transformés en graphite hexagonal lorsqu'ils sont portés à des températures supérieures à 2400°C . Parmi les carbones graphitables on trouve notamment les cokes de pétrole. Au contraire, les carbones non graphitables, dénommés carbones durs, sont assez riches en hétéroatomes (oxygène, soufre, hydrogène...) qui jouent le rôle de réticulant, et empêchent la mise en parallèle des feuillets lors d'un traitement à haute température. Ces carbones ne conduisent pas à la formation de structures graphitiques. Ceci est le cas pour les pyrolysats de sucre, de bois et en général de tous les dérivés de la cellulose et de certains polymères.

Pour les carbones durs et tendres, Dahn a montré que la capacité réversible dépend de la température d'obtention [Dahn 1995]. La Figure 9 montre 3 régions différentes :

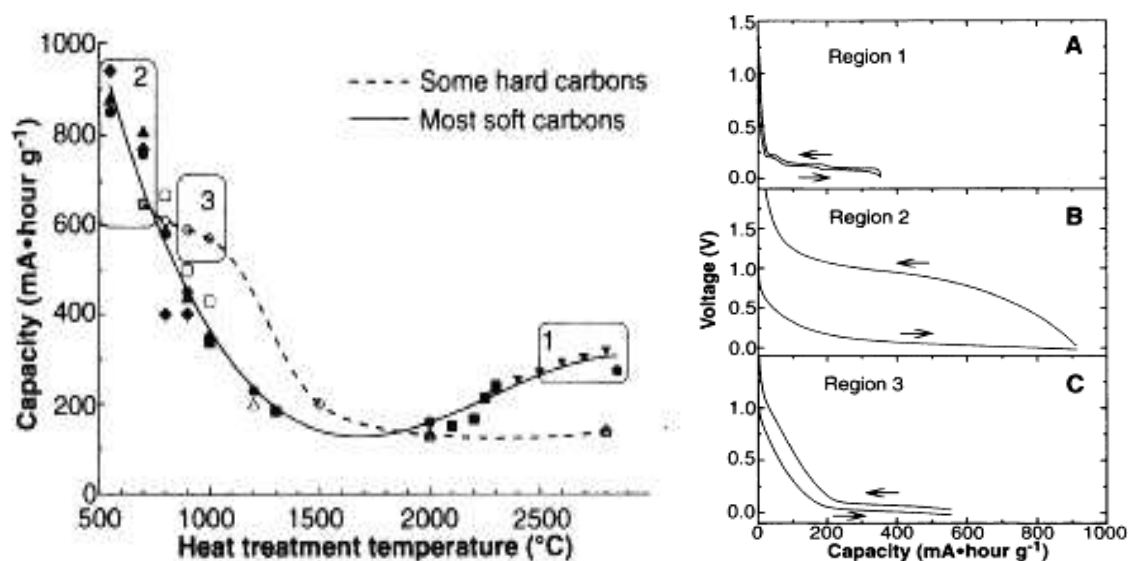


Figure 9 : Evolution de la capacité réversible des carbones durs et tendres en fonction de la température de traitement thermique. Ces données correspondent au deuxième cycle de charge/décharge d'une cellule lithium-carbone [Dahn 1995]

La région 1 correspond aux carbones tendres graphitisés au dessus de 2400°C. Leur traitement à haute température conduit au graphite (graphitisation). Après graphitisation, ils possèdent les propriétés électrochimiques du graphite. L'intercalation a lieu et le composé LiC_6 peut être obtenu. Dans ces matériaux, l'hystérésis est très faible et la capacité maximale obtenue correspond à 372 mAh/g.

La région 2 correspond aux carbones durs pyrolysés à des températures comprises entre 500°C et 800°C. La capacité est largement plus élevée que pour le graphite puisqu'elle peut atteindre environ 900 mAh/g. Pour expliquer de telles valeurs, il a été suggéré que: i) le lithium occupe les cavités nanoscopiques du carbone (micropores), ii) il se forme un composé d'intercalation LiC_2 , iii) il y a une réaction entre le lithium et les H présents au bord des couches de graphène. Cependant, on note la présence d'une forte hystérésis entre les courbes de charge et décharge (voir Figure 9 droite), et leur cyclabilité n'est pas suffisante pour envisager l'application de tels matériaux dans un accumulateur commercial.

La région 3 correspond aux carbones durs pyrolysés à des températures comprises entre 900°C et 1100°C. Ils présentent une nanoporosité élevée en raison des couches de graphène assez petites et orientés aléatoirement. Pour expliquer la grande capacité de tels matériaux, Xue

[Xue 1995] a proposé un modèle mettant en jeu l'adsorption du lithium sur les deux faces des couches de graphène dans une structure type "château de cartes" (Figure 10). La capacité théorique maximale est de 744 mAh/g, correspondant à la formation du composé Li_2C_6 .

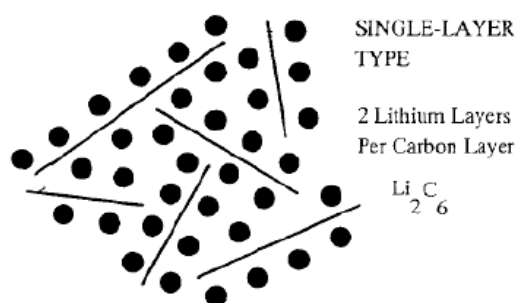


Figure 10 : Insertion du lithium de part et d'autre de feuillets de graphène [Xue 1995]

En plus de leur grande capacité réversible, ces carbones présentent des faibles capacités irréversibles. C'est pour cela qu'ils sont utilisés dans un grand nombre des systèmes commerciaux. Par contre, ils présentent de nombreux désavantages : i) une faible densité, ii) une diminution de la capacité aux hautes densités de courant, iii) risques de « plating » car l'insertion du Li se produit à des potentiels très proches de celui de la formation du Li métallique (Figure 9) i.e. 0 V vs Li/Li^+ .

Han [Han 1999] a proposé un modèle différent de celui de Xue. Selon lui, les carbones désordonnés présentent deux sites d'insertion électrochimique du lithium : l'espace interfeuille et la microporosité. Le lithium commence par s'insérer dans l'espace formé par les feuillets non rectilignes des carbones ($\sim 0,5\text{V}$), puis entre les feuillets graphitiques ($0,5-0,1\text{V}$) et enfin dans la microporosité ($0,1-0\text{V}$). Lors de la désinsertion, le lithium contenu dans la porosité est désinséré ($\sim 0,8\text{V}$) après les deux autres ($0-0,8\text{V}$). Une étude par RMN ^7Li in-situ a montré un transfert de charge de +0,66 pour le lithium entre les feuillets et de 0,1 pour celui présent dans la porosité [Letellier 2003]. Ces résultats couplés aux informations fournies par la microscopie électronique à transmission des carbones a permis de proposer un modèle d'insertion/désinsertion amélioré dit du « corridor » (Figure 11) [Chevallier 2003]. Au cours de l'insertion, après formation de la couche de passivation, le lithium diffuse préférentiellement dans les espaces interfeuillets, plus propices à l'intercalation comme dans le graphite. Puis, à un potentiel proche de 0 V, le lithium est inséré et stocké sous forme pseudométallique dans la microporosité. Au cours de la désinsertion, le lithium présent entre les feuillets se désintercale, puis le lithium de la porosité emprunte ces espaces interfeuillets pour se libérer.

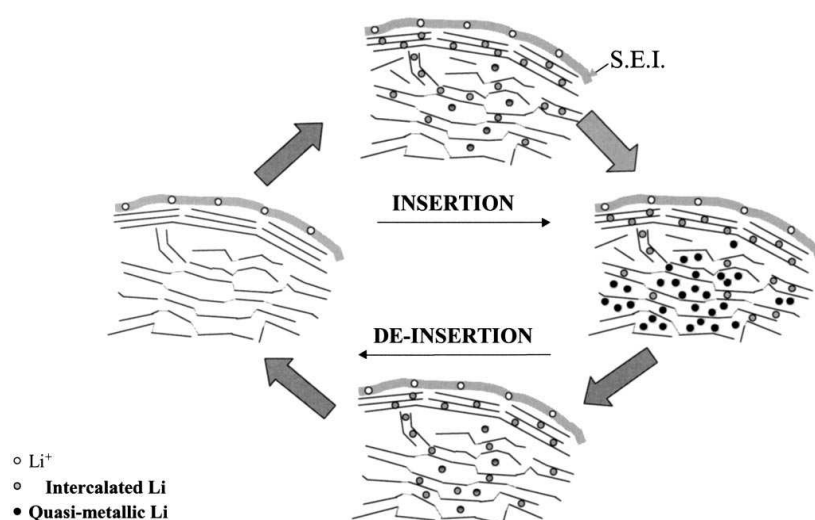


Figure 11 : Modèle du "corridor" d'insertion/désinsertion du lithium dans un carbone désordonné [Chevallier 2003]

2.2 Le silicium comme alternative de grande capacité

2.2.1 Problématique

Comme nous l'avons vu précédemment, le silicium semble être le candidat le plus intéressant pour remplacer les anodes à base de graphite. En effet, il est capable d'insérer une grande quantité de lithium (en théorie, jusqu'à former l'alliage $\text{Li}_{22}\text{Si}_4$) à un potentiel relativement faible vs Li/Li^+ . Il est donc potentiellement intéressant pour réaliser des accumulateurs à forte densité d'énergie.

Malgré ces caractéristiques intéressantes, la mise en œuvre d'électrodes négatives à base de silicium n'est pas triviale pour atteindre des performances optimales. La difficulté provient du fait que la lithiation du silicium provoque son expansion volumique ($\sim 280\%$) et mène à la destruction du réseau cristallin initial. Au cours du cyclage, lors de l'insertion et de la désinsertion du lithium, le silicium passe par une série de cycles d'expansion et de contraction qui mène à des fissurations et à sa dégradation. A terme, cela engendre de mauvaises performances cycliques à cause de la perte de contact électronique des particules de silicium entre elles et avec le collecteur de courant.

2.2.2 Structure du silicium

Le silicium, possède une structure de type « diamant », forme dérivée de la structure cubique faces centrées, avec un paramètre de maille de 0,357 nm [O'Mara 1990]. Chaque atome de

silicium est lié par des liaisons covalentes à 4 voisins placés aux sommets d'un tétraèdre (Figure 12).

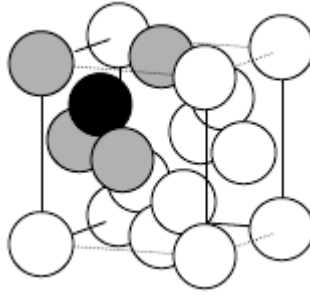


Figure 12 : Maille élémentaire de type "diamant"

2.2.3 Lithiation du silicium

Les mécanismes électrochimiques de lithiation du silicium à température ambiante sont très spécifiques par rapport à la formation des autres alliages avec le lithium. En effet, lorsque le plomb, le bismuth, l'antimoine ou l'indium sont utilisés comme matériaux d'électrode négative dans les accumulateurs au lithium, les phases Li_xM sont formées en accord avec les diagrammes de phases Li-M. En revanche, dans le cas de l'étain ou du silicium, les mécanismes ne sont pas clairement identifiés et dépendent de la température de cyclage. La formation électrochimique de l'alliage Li-Si a été étudiée pour la première fois à haute température par Anani et Huggins [Anani 1992]. La courbe électrochimique montrait les différents paliers caractéristiques de la formation de différents alliages Li-Si.

En 2007, Obrovac [Obrovac 2007] a résumé les connaissances sur les mécanismes de lithiation/délithiation du silicium cristallin à température ambiante. Dans le même temps, Li et Dahn [Li 2007] ont étudié par diffraction des rayons X in-situ, les réactions entre le lithium et le silicium au cours du cyclage. La Figure 13 récapitule les différents changements structuraux intervenant durant le cyclage d'une électrode en silicium cristallin, à température ambiante. La Figure 14 représente la courbe de cyclage d'une électrode en silicium cristallin illustrant les différents phénomènes possibles durant l'insertion/désinsertion du lithium.

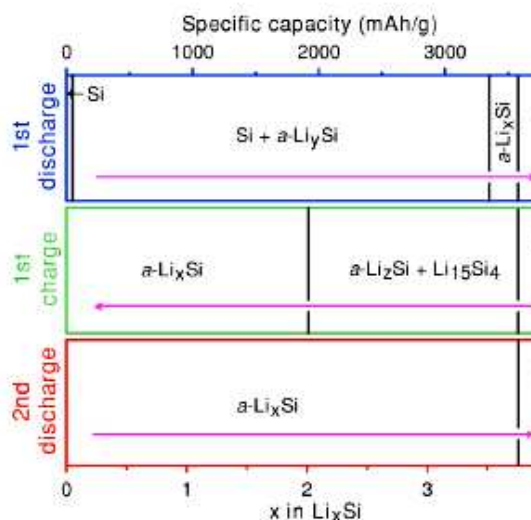


Figure 13 : Schéma représentatif des changements structuraux durant le cyclage d'une électrode en silicium cristallin entre 0.005 et 0.9V [Li 2007]

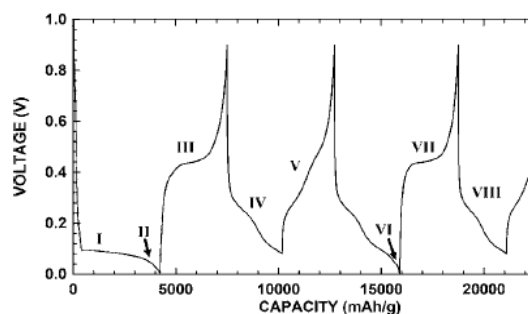
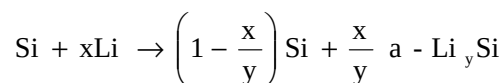


Figure 14 : Courbe de cyclage d'une électrode en silicium cristallin illustrant les différents phénomènes possibles durant l'insertion/désinsertion du lithium [Obrovac, 2007]

La première lithiation (1^{ère} décharge) du silicium cristallin abouti à la formation d'un plateau à basse tension (I, Figure 14). Elle permet de former en périphérie des particules un alliage amorphe a-Li_ySi (avec $y = 3.5 \pm 0.2$; capacité ~ 3250 mAh/g), selon l'équation :

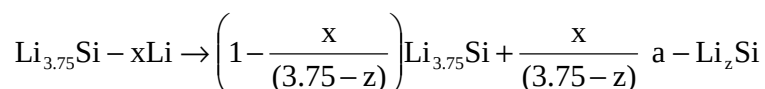


La cinétique de diffusion du lithium dans le silicium étant faible (10^{-13} cm²/s [Kulova 2006]), le cœur des particules reste cristallin. La présence de cet alliage a été confirmée par diffraction des rayons X in-situ [Li 2007].

En lithiant davantage le silicium, des capacités plus élevées (à bas potentiel) sont atteintes, avec formation de la phase Li₁₅Si₄ (II, Figure 14). Cette dernière correspond à la lithiation maximale du silicium à température ambiante (capacité de 3579 mAh/g). Sa densité théorique est de 1.179 g/cm³ [Obrovac 2004]. Etant donné le faible coefficient de diffusion du lithium à température ambiante, ce dernier diffuse plus ou moins au cœur du matériau, selon le régime de décharge. Les travaux de Li et Dahn [Li 2007] montrent que la totalité du silicium cristallin initial est transformé en matériau amorphe a-Li_xSi pour des régimes extrêmement lents (de l'ordre de C/100 et C/200) (cas visible sur la Figure 13). Au contraire, Obrovac [Obrovac 2007] conclue que le silicium cristallin n'est pas totalement lithié lors de la première lithiation, probablement parce que le régime était plus élevé. De ce fait, les particules contiennent encore du silicium cristallin à cœur, lequel est enrobé par un matériau amorphe en périphérie.

Au cours du cyclage, le taux d'insertion du lithium augmente, probablement à cause d'une fracturation progressive des particules, et la lithiation est complète après quelques cycles. Dans tous les cas, le matériau amorphe $a\text{-Li}_x\text{Si}$ se transforme en phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ($\text{Li}_{3.75}\text{Si}$).

La délithiation (1^{ère} charge) de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ obtenue après lithiation maximale du silicium aboutit dans un premier temps à un plateau durant lequel le silicium est délithié (III Figure 14), avec formation d'un matériau amorphe $a\text{-Li}_z\text{Si}$ où $z = 2.0_{-1}^{+0}$ selon la réaction suivante :



La poursuite de la délithiation donne lieu à un composé amorphe $a\text{-Li}_x\text{Si}$. La délithiation totale forme un silicium amorphe.

Lorsque ce solide est ensuite lithié (2nd décharge), la courbe galvanostatique présente deux plateaux. Le solide est composé d'une seule phase : $a\text{-Li}_x\text{Si}$. (IV Figure 14).

Deux cas peuvent alors se présenter [Obrovac 2004] :

- Si la lithiation du silicium est limitée à une valeur supérieure à 50mV (vs Li/Li^+), le solide reste amorphe et deux plateaux pentus sont observables durant la délithiation (V Figure 14).
- Si au contraire on laisse le potentiel atteindre une valeur inférieure à 50mV (vs Li/Li^+) (VI Figure 14), cela favorise la cristallisation de la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. Cette dernière est révélée par un plateau caractéristique au cours de la délithiation suivante (VII Figure 14)

Ces deux affirmations sont la conclusion de travaux menés par Obrovac [Obrovac 2004], dans lesquels des cellules possédant une électrode négative en silicium amorphe ont été cyclées et stoppées à différents états de décharge/charge, dans le but de les étudier par diffraction des rayons X ex-situ. Lorsque les électrodes sont cyclées jusqu'à 50mV (SCAN 2, Figure 15), le diffractogramme montre clairement que le silicium reste amorphe. En revanche, lorsque les électrodes sont cyclées jusqu'à 0V (SCAN 3, Figure 15), le silicium devient entièrement cristallin et la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ est formée.

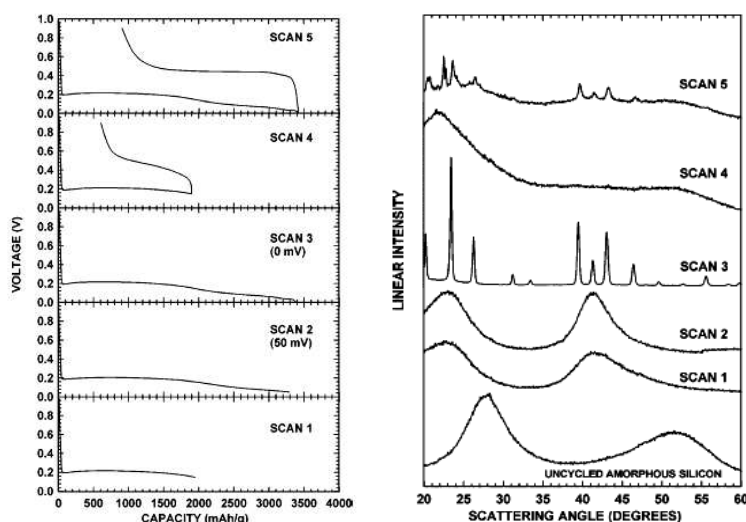


Figure 15 : A gauche : Courbes galvanostatiques stoppées à différents états de décharge/charge en vue d'une caractérisation DRX ex situ.

A droite : Diffractogramme des solides correspondants [Obrovac 2004]

La phase la plus lithiée à température ambiante correspond à $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$. A 415°C , la réaction électrochimique du lithium avec le silicium suit le diagramme de phase Li-Si, avec des plateaux de potentiel distincts, correspondant à la formation de $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, et $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ [Wen 1981]. Il est alors possible d'atteindre une capacité de 4008 mAh/g si la phase $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ (stable entre 44 mV et 2 mV vs Li/Li^+) est obtenue à haute température.

2.2.4 Amélioration de la cyclabilité

L'expansion volumique de 280% du silicium après une lithiation complète mène à la dégradation des électrodes à base de silicium et par conséquent à une perte de capacité par cycle au cours du cyclage. Cette dernière est visible sur la courbe de cyclabilité d'un nano-silicium cyclé à un régime de C/20 (Figure 16).

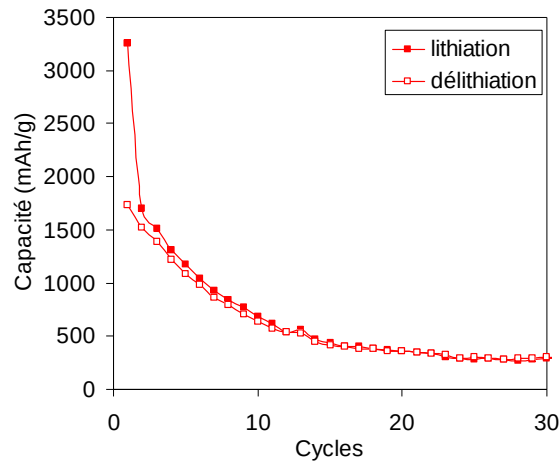


Figure 16 : Courbe de cyclabilité d'un nano-silicium (100-200nm)

Cependant, il existe plusieurs approches pour améliorer la cyclabilité d'électrodes en silicium:

- L'élaboration de films minces
- L'utilisation de nanofils
- La diminution de la taille des particules
- La régulation des conditions de cyclage
- L'utilisation d'additifs dans l'électrolyte

2.2.4.1 Elaboration de films minces de silicium

Des films minces de silicium peuvent être déposés sur le collecteur de courant par pulvérisation cathodique ou par dépôt sous vide. L'épaisseur de ces films doit être limitée à $1\mu\text{m}$; au-delà, les performances électrochimiques se dégradent à cause de l'augmentation de la distance de diffusion du lithium, de l'augmentation de la résistance et des contraintes mécaniques induites au cours des cycles de lithiation/délithiation [Yoshio 2005]. Bien que la cyclabilité du silicium soit très intéressante lorsqu'il est présent sous forme de films minces (rétention de capacité de 84% après 500 cycles et efficacité coulombique de 99.5% [Ulldemolins 2012], ces derniers offrent des capacités surfaciques trop limitées (de l'ordre du $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pour une épaisseur comprise entre 20 et $100\mu\text{g}/\text{cm}^2$) pour être utilisées dans des accumulateurs li-ion ciblant des applications de grande densité d'énergie. Les films minces sont utilisés principalement en microélectronique ou dans le photovoltaïque.

2.2.4.2 Utilisation de nanofils de silicium

Des nanofils de silicium tubulaires avec un diamètre variant de quelques nanomètres à plusieurs centaines de nanomètres peuvent être implantés sur le collecteur de courant métallique par un procédé de croissance vapeur-liquide-solide (VLS) [Chan 2008 ; Wen 2010].

Cependant, la technique de dépôt sous vide utilisée reste encore couteuse, ce qui est néfaste à une éventuelle industrialisation. De plus, comme pour les films minces, ils offrent une capacité surfacique trop limitée pour être utilisées dans des accumulateurs li-ion de forte densité d'énergie.

2.2.4.3 Diminution de la taille des particules de silicium

D'après certains auteurs [Liu 2005 ; Kasavajjula 2007], on peut améliorer la cyclabilité en diminuant la taille des particules de silicium. La réduction de taille des particules de 20 μm et 3 μm améliore la cinétique de lithiation/délithiation [Liu 2005]. Les particules de petite taille offrent une surface d'accès plus grande aux ions lithium et permettent de réduire la distance de diffusion du lithium.

Kasavajjula [Kasavajjula 2007] a montré que la réduction de la taille des particules de silicium à une échelle nanométrique permet d'améliorer la cyclabilité. Cependant, la diminution de taille des particules n'est pas une solution pour résoudre le problème de contraintes mécaniques du silicium durant les cycles d'insertion/désinsertion. D'après les calculs théoriques de Wolfenstine [Wolfenstine 1999], la taille limite permettant de supprimer ces contraintes mécaniques est inférieure d'un ordre de grandeur à la taille de la maille cristalline du silicium.

2.2.4.4 Régulation des conditions de cyclage

La lithiation complète du silicium induit une expansion volumique de 280% qui dégrade la structure du silicium et entraîne une perte de capacité au cours du cyclage. Afin de limiter cette expansion de volume, Obrovac [Obrovac 2007] propose d'arrêter la lithiation du silicium à une capacité déterminée. Pour cela, il suggère de former un solide amorphe en périphérie d'un cœur de silicium cristallin. En effet, d'après lui, la cause principale de la dégradation du silicium est la lithiation de la phase cristalline présente au cœur de chaque particule après la première délithiation. Plus le lithium diffuse en profondeur et plus l'expansion volumique du silicium est importante.

La limite inférieure de potentiel, correspondant au début de lithiation de la phase cristalline est de 170mV. Obrovac a ainsi montré qu'il est possible d'atténuer les phénomènes néfastes qui se produisent durant les changements structuraux.

2.2.4.5 Ajout d'additifs dans l'électrolyte

L'ajout d'additifs (>5%) dans l'électrolyte permet d'améliorer la cyclabilité d'électrodes à base de silicium. Plusieurs additifs ont été étudiés avec des films minces de silicium, comme l'anhydride succinique [Han 2010], le carbonate de vinylène [Chen 2007; Ulldemolins 2012], le carbonate de fluoroéthylène [Choi 2006] ou le tris(pentafluorophenyl)borane [Han 2011]. L'ajout d'un additif dans l'électrolyte induit une modification de la morphologie et de la composition de la SEI (solid electrolyte interphase) qui est présente à la surface des particules de silicium [Choi 2006]. La SEI est alors plus stable et la cyclabilité du silicium est améliorée. Par exemple, l'ajout de 3% de carbonate de fluoroéthylène (FEC) à un électrolyte EC/DEC (3/7) permet d'obtenir une rétention de capacité de 88,5% après 80 cycles pour un film mince de silicium. Sans ajout de FEC la rétention de capacité est de 67,9% [Choi 2006].

3 Etat de l'art sur les composites Si/C comme matériaux d'électrode négative

Nous avons vu précédemment que la fragilisation du silicium au cours du cyclage est difficile à maîtriser. Il semblerait que l'approche la plus probante pour limiter sa dégradation rapide soit de disperser des nanoparticules dans une matrice carbonée, afin de former un composite silicium/carbone. Le rôle du carbone est multiple : il est conducteur, léger, assez stable lors de l'insertion/désinsertion du lithium et semble jouer un rôle « tampon » lors de l'expansion volumique du silicium. Bien que ces composites n'offrent pas une capacité spécifique aussi élevée que celle des films de silicium purs ou des nanofils, ils semblent être une alternative intéressante aux électrodes négatives carbonées. Toutefois, leur préparation et l'optimisation des formulations n'est pas une tâche triviale. Les techniques principales mises en œuvre pour la préparation des composites sont:

- Le broyage mécanique doux ou énergétique.
- L'atomisation ou « spray drying » (consiste à transformer en aérosol un mélange silicium/polymère)
- Le dépôt chimique en phase vapeur (craquage de vapeurs d'hydrocarbures)

- La méthode sol/gel (dispersion de silicium dans une solution contenant un précurseur carboné)

Pour cette étude, nous avons retenu le broyage et l'atomisation ; c'est pourquoi, nous présentons l'état de l'art ci-dessous.

3.1 Composites Si/C élaborés par broyage/mélange

Le terme de « broyage » est employé lorsque les constituants sont intimement mélangés dans un bol de broyage en présence de billes. Le broyage peut être réalisé en milieu solide, e.g., pour homogénéiser un mélange de poudres, ou en milieu liquide, e.g. pour homogénéiser un mélange de particules solides avec un précurseur carboné préalablement dissous dans un solvant ; dans ce dernier cas, le composite Si/C est obtenu après pyrolyse du précurseur organique.

Le terme de « mélange » signifie que des particules solides sont dispersées vigoureusement dans une solution d'un précurseur carboné. Après évaporation du solvant et pyrolyse, un composite Si/C est formé.

3.1.1 Composites silicium/graphite obtenus par broyage

Le broyage du silicium avec du graphite améliore le contact entre les constituants [Yoon 2011]. La taille des grains de silicium est réduite et leur dispersion est homogène. La cyclabilité est améliorée par rapport à celle du nano-silicium, mais elle n'est pas suffisante [Dimov 2004 ; Wang 2004]. De plus, la capacité irréversible est importante, celle-ci étant en partie due à l'augmentation de la quantité de sites actifs à la surface du carbone [Béguin 2005]. Afin de limiter l'oxydation du silicium, il est préférable de réaliser le broyage sous atmosphère inerte [Yoshio 2005].

Il a également été démontré que les composites Si/graphite enrobés par un polymère grâce au broyage de silicium, de graphite et de microsphères de poly(styrene-divinyl benzene) offrent une cyclabilité améliorée par rapport aux composites Si/graphite [Hwang 2010] (Figure 17). Après 50 cycles, 71% de la capacité initiale est atteinte pour le composite Si/graphite alors que grâce à l'ajout de 5% et 10% de microsphères, respectivement 79% et 83% de la capacité initiale est atteinte. Des mesures in-situ de l'épaisseur des électrodes ont révélé que le polymère agit comme un tampon pour accommoder les contraintes mécaniques induites par l'expansion volumiques du silicium.

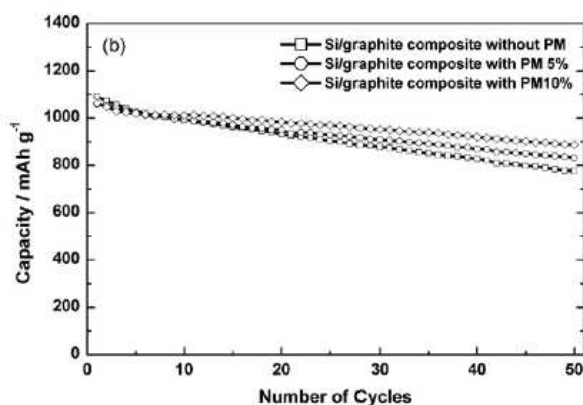


Figure 17 : Evolution de la capacité réversible de composites Si/graphite obtenus par broyage avec et sans microsphères de polymère (PM) [Hwang 2010]

Afin d'améliorer la cyclabilité des composites Si/graphite, il est aussi possible d'utiliser des métaux de transition ou des alliages métal-Si (Ca-Si, Fe-Si, Mn-Si, Mg-Si, Cu-Si, Ag-Si, Ti-Si, Co-Si...), qui permettent de réduire les contraintes mécaniques et de maintenir une bonne conduction électronique dans le matériau actif [Doh 2008]. Des phases à base de nickel (Ni_2Si et Ni) ont été incorporées dans le composite Si/graphite par mélange avec du stéarate de nickel [Kim 2007]. Il s'ensuit une amélioration de la cyclabilité par rapport au composite Si/graphite mais également une diminution de la capacité réversible.

3.1.2 Broyage/mélange de silicium et d'un précurseur carboné

Le broyage/mélange de particules de silicium avec un précurseur carboné mène au confinement du silicium dans une matrice organique. Après pyrolyse sous atmosphère neutre, le silicium est encapsulé dans une matrice de carbone désordonné qui est conducteur électronique. Certains auteurs ont montré que l'utilisation de billes en nitrure de titane (TiN) améliore la cyclabilité des composites Si/C après pyrolyse [Wu 2008, Liu 2004]. En effet, la dureté du TiN permet de réduire significativement la taille des particules de silicium au cours du broyage, et de les disperser de façon homogène dans la matrice du précurseur carboné.

De nombreux précurseurs carbonés ont été broyés avec du silicium comme le sucre [Kumai 2011, Liu 2009], le polyéthylène, le polyéthylène chloré, l'oxyde de polyéthylène [Liu 2009], le polystyrène [Kim 2004], le polyacrylonitrile [Zhao 2008] ou l'acide citrique [Gu 2010]. D'autres ont été simplement mélangés avec le silicium comme le polyméthacrylate de méthyle [Saint 2007] ou la résine phénolique [Wu 2008]. Cependant, les résultats les plus encourageants semblent avoir été obtenus avec du fluorure de polyvinylidène (PVdF) [Liu 2009], du chlorure de polyvinyle (PVC) [Saint 2007, Liu 2004] et de l'acétate de polyvinyle

(PVA) [Guo 2005]. Le fluorure de polyvinylidène (PVdF) broyé avec du silicium (~60 nm) et pyrolysé à 900°C sous argon permet de construire une interface compacte avec le silicium, favorisant une bonne conduction électronique. Ce composite Si/C [40/60] offre une bonne cyclabilité (Figure 18) qui est attribuée à sa texture poreuse favorisant l'absorption des changements de volume du silicium au cours des cycles de charge/décharge [Liu 2009].

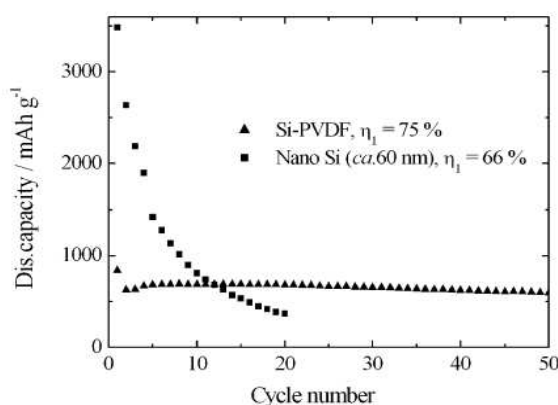


Figure 18 : Evolution de la capacité réversible d'un composite Si/C préparé à partir de PVdF et de nano-silicium [Liu 2009]

De même, la pyrolyse à 900°C d'un mélange de nanoparticules de silicium et de chlorure de polyvinyle (PVC) produit un composite Si/C [44/56] où les particules de silicium sont finement dispersées dans une matrice de carbone très dense. Cette texture induit un bon contact électrique entre les particules de silicium et le carbone au cours du cyclage [Saint 2007]. Ryu [Ryu 2004] a également souligné l'importance de la pression sur le silicium pour améliorer la rétention de capacité. La cyclabilité est meilleure en utilisant le PVC au lieu du fluorure de polyvinylidène ou du polyméthacrylate de méthyle [Saint 2007]. Le composite Si/C possède une capacité d'environ 1000 mAh/g après 20 cycles mais celle-ci diminue rapidement après 50 cycles, probablement à cause d'un relâchement de la pression suite à la détérioration de l'enrobage de carbone.

Les paramètres clefs contribuant à la stabilité mécanique sont une distribution homogène du silicium dans la matrice carbonée et une forte d'adhérence entre le silicium et le carbone [Liu 2004]. Dans cette optique, un composite a été préparé par broyage avec du PVC et pyrolyse à 900°C (Si/C [30/70]), puis par un nouveau broyage avec du PVC et pyrolyse à 900°C (Si/C [49/51]). Grâce à ce second broyage, le silicium est alors réparti uniformément dans la matrice carbonée et entièrement recouvert de carbone. La Figure 19 montre que la cyclabilité du composite Si/C [49/51] est améliorée par rapport au composite Si/C [30/70]. Cependant, la capacité irréversible au premier cycle du composite Si/C [49/51] reste élevée (450 mAh/g).

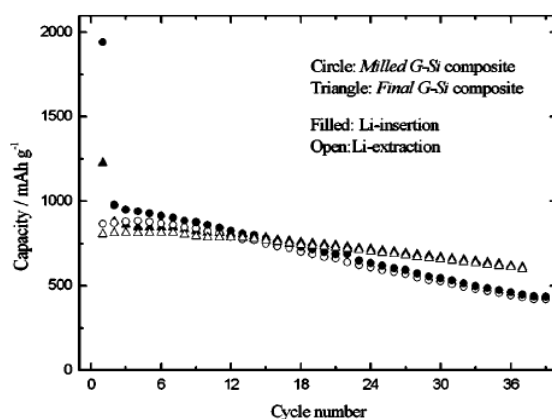


Figure 19 : Evolution de la capacité des composites Si/C préparés à partir de PVC. Les composites sont préparés par broyage de Si + PVC puis pyrolyse (ronds) (Si/C [30/70]), ou par deux étapes de broyage et de pyrolyse (triangles) (Si/C [49/51]) [Liu 2004]

L'alcool polyvinylique (PVA) a également été utilisé comme précurseur carboné [Guo 2005]. Le composite Si/C [10/90] obtenu par broyage et pyrolyse à 600°C délivre une capacité d'environ 800 mAh/g au 20^{ème} cycle avec une efficacité coulombique de 80% (Figure 20). Cependant, aucune information n'est fournie sur l'irréversibilité du premier cycle, ainsi que les performances électrochimiques au-delà du 20^{ème} cycle.

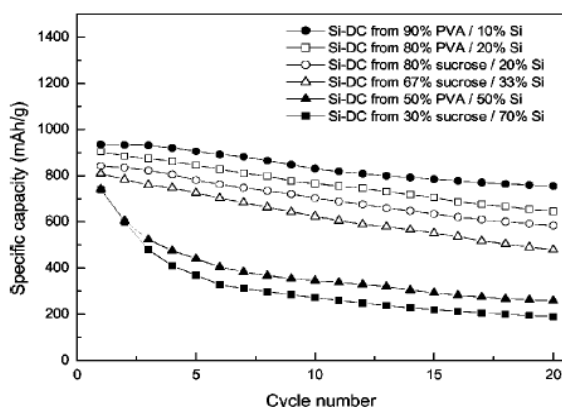


Figure 20 : Evolution de la capacité réversible des composites Si/C préparés à partir de PVA et de sucre. Le composite Si/C [10/90] (rond plein) préparé à partir de PVA présente la meilleure tenue en cyclage [Guo 2005]

Un composite Si/C constitué de particules de carbone désordonné partiellement recouvertes par des plaques de silicium a été élaboré récemment par broyage de sucre et de feuillets de polysilane, puis pyrolyse à 700°C [Kumai 2011]. Ce polysilane « stratifié » se compose de nano-feuillets de silicium avec une structure hexagonale de plans de Si(111) dans lesquels des anneaux de Si₆ sont interconnectés. L'avantage d'un tel matériau est qu'il possède une grande capacité initiale ; son expansion volumique est moins importante que pour des poudres de silicium et il maintient un état amorphe durant les cycles de charge/décharge. Malgré la morphologie innovante de ce composite, la capacité initiale d'environ 1500 mAh/g décroît

rapidement (perte de ~80% de la capacité au 10^{ème} cycle) et la capacité irréversible au 1^{er} cycle est très importante (~50%).

3.1.3 Broyage/mélange de silicium, de graphite et d'un précurseur carboné

Certains auteurs ajoutent du graphite aux mélanges Si/précurseur carboné pour allier à la fois la grande capacité du silicium et l'excellente cyclabilité du graphite. Le graphite est susceptible de compenser la diminution de conductivité liée à la rupture des particules de Si et à la perte de contact concomitante avec le collecteur de courant. Le précurseur carboné forme un réseau autour des particules de silicium et de graphite, de manière à créer une stabilité mécanique lors du cyclage et ainsi améliorer la cyclabilité [Zuo 2007, Wu 2008, Liu 2005]. De plus, lorsque le précurseur carboné est un polymère, il agit comme barrière de diffusion à la réaction entre le graphite et le silicium durant un broyage énergétique [Wang 2007, Datta 2007]. En effet, il empêche la formation de carbure de silicium (SiC) électrochimiquement inactif, et permet aussi de réduire la cinétique d'amorphisation du graphite durant le broyage prolongé.

Les différents précurseurs carbonés utilisés pour le broyage/mélange avec le silicium et le graphite sont la résine phénolique [Datta 2006, Wu 2008], le brai [Jo 2010, Uono 2006, Zuo 2009], le polyacrylonitrile [Wang 2007, Datta 2007], la résine poly[(o-cresyl glycidyl ether)-co-formaldéhyde] [Datta 2007], le chlorure de polyvinyle [Liu 2004], le sucre [Yang 2006, et la résine phénol formaldéhyde [Zuo 2007].

Il semblerait que la stabilité électrochimique de ces composites soit améliorée en mélangeant d'abord le silicium avec le polymère, puis en ajoutant ensuite le graphite. De petites particules de silicium (~100 nm) et de grandes particules de graphite (~30 µm) sont nécessaires pour obtenir un composite de faible surface spécifique, présentant une faible capacité irréversible [Uono 2006].

Ci-dessous, nous présentons les performances électrochimiques les plus encourageantes, obtenues pour des composites préparés avec du brai de pétrole [Lee, 2008] ou un mélange de polyacrylonitrile et de résine poly[(o-cresyl glycidyl ether)-co-formaldéhyde] [Datta 2007]. Un composite de forme sphérique Si/graphite/carbone a été préparé par un processus de granulation d'un mélange Si/graphite/brai de pétrole [20/47/33], suivi d'un traitement thermique à 1000°C [Lee, 2008]. Le silicium nanométrique (100 nm) et le graphite sont

enrobés dans une matrice de carbone désordonné. Le composite délivre une capacité réversible de ~700 mAh/g durant 50 cycles et possède une efficacité coulombique initiale de 86% (Figure 21). L'observation du composite par microscopie électronique indique qu'aucune fissuration n'est visible sur l'électrode au 50^{ème} cycle. La microstructure du composite sphérique Si/graphite/carbone semble contenir l'expansion volumique du silicium durant le cyclage. Cependant, une grande quantité de carbone dans le composite est nécessaire à une bonne tenue en cyclage et la capacité atteinte est éloignée de celle du silicium. De plus, la capacité irréversible au premier cycle est relativement grande (110 mAh/g).

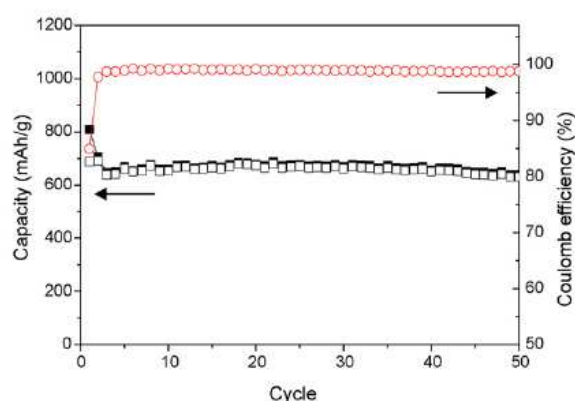


Figure 21 : Cyclabilité d'un composite sphérique Si/graphite/C préparé à partir de brai de pétrole [Lee, 2008]

Un mélange 17.5% Si / 52.5% graphite / 8% polyacrylonitrile / 22% résine poly[(o-cresyl glycidyl ether)-co-formaldéhyde] a été broyé durant 15h, puis pyrolysé à 800°C, donnant lieu au composite 22.4% Si / 67.3% graphite / 3.8% carbone désordonné issu du PAN / 6.5% carbone désordonné issu de la résine [Wang 2007]. Avec un courant de 160 mA/g (~C/4), la capacité réversible est de 650 mAh/g, et la perte de capacité de 0.12% par cycle jusqu'au 45^{ème} cycle (Figure 22). Cette excellente cyclabilité associée au fait qu'aucune fracturation de l'électrode n'est observée au 45^{ème} cycle, semble être liée à une distribution homogène du silicium dans la matrice carbonée, grâce à la longue durée du broyage. De plus, il est suggéré que la solution de polyacrylonitrile et de résine améliore la mouillabilité entre les particules de silicium et de graphite, ce qui augmenterait leur cohésion après pyrolyse. Comme dans le cas précédent, la bonne cyclabilité est due à une faible quantité de silicium (22,4%) dans le composite. Par ailleurs, la capacité irréversible initiale est élevée (240 mAh/g).

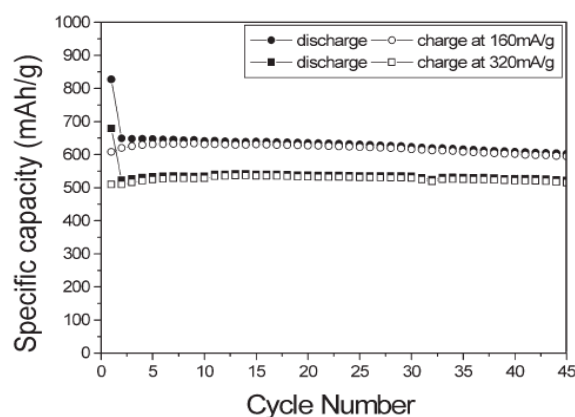


Figure 22 : Capacités de décharge (courbes supérieures) et de charge (courbes inférieures) à 160 et 320 mA/g du composite obtenu par broyage de Si, de graphite et d'un mélange de PAN et de résine poly[(o-cresyl glycidyl ether)-co-formaldéhyde] en solution, puis pyrolyse à 800°C [Wang 2007]

3.1.4 Conclusion

En résumé, ces dernières années, certains auteurs [Liu 2004, Liu 2009, Wang 2007, Lee 2008, Guo 2005] ont rapporté que les composites Si/C préparés par broyage/mélange montrent une plus grande capacité réversible que le graphite et une meilleure cyclabilité que le silicium. Cependant, malgré une littérature parfois enthousiaste, la perte de capacité réversible au cours du cyclage et la perte de capacité irréversible au premier cycle restent inévitables. Le défi consiste à conserver la conductivité de l'électrode en évitant la dégradation du matériau engendrée par les changements importants de volume du silicium.

3.2 Composites Si/C élaborés par atomisation

La technique d'atomisation (ou « spray drying ») consiste à pulvériser une suspension à travers une buse sous un flux de chaleur. Cette technologie est très répandue dans de nombreux secteurs comme l'industrie agro-alimentaire, pharmaceutique ou chimique [Vehring 2007]. La littérature est cependant très peu exhaustive concernant l'élaboration de composites Si/C par cette technique. Elle nécessite la préparation d'une suspension de particules de silicium dans un solvant avec un précurseur carboné préalablement dissous. Seuls l'acide citrique [Ng 2007], le polystyrène [Alias 2008], le glucose [Lai 2012] et la résine phénol-formaldéhyde [Chen 2006] ont été utilisés en tant que précurseur carboné, en vue de former après pyrolyse des composites Si/C.

Les travaux de Ng [Ng 2007] sont basés sur un concept de « spray pyrolysis » de nanoparticules de silicium (<100 nm) dans l'air, en évitant leur oxydation. Ce concept combine à la fois les étapes de « spray drying » et de pyrolyse afin de produire in-situ des

composites Si/C. Ces derniers sont obtenus par pulvérisation d'une suspension Si/acide citrique/éthanol dans un réacteur vertical chauffé à différentes températures comprises entre 300°C et 500°C. L'acide citrique est choisi comme source de carbone en raison de sa faible température de décomposition (175°C). Cet acide est dissous dans l'éthanol, qui n'agit pas seulement comme un solvant efficace, mais aussi comme un agent réducteur qui protège les particules de silicium d'une éventuelle oxydation durant l'atomisation dans l'air. En faisant varier la température durant l'atomisation, la teneur en carbone dans les composites Si/C diminue de 85% à 27% pour un mélange Si/acide citrique 1:10 atomisé sous air entre 300°C et 500°C [Ng 2007 (2)]. L'épaisseur de l'enrobage de carbone autour du silicium est la plus importante (~40nm) à 300°C et la plus fine (~1nm) à 500°C [Ng 2007 (2)].

Le composite Si/C [44/56] obtenu à 400°C présente la meilleure cyclabilité avec une capacité réversible de 1120 mAh/g après 100 cycles (Figure 23). Cependant, la perte de capacité réversible est importante au cours des 20 premiers cycles (1100 mAh/g). Par ailleurs, il est à noter que la quantité de matière active déposée par pulvérisation sur le collecteur de courant est faible car l'épaisseur de l'encre (mélange matière active/SP/PVdF (80/10/10)) est d'environ 50µm avant séchage et calandrage de l'électrode.

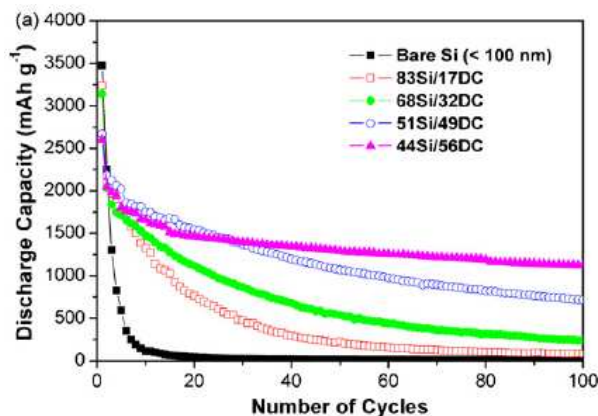


Figure 23 : Evolution de la capacité réversible du silicium seul (carré plein) et des composites Si/C préparés par atomisation et pyrolyse d'une suspension de silicium et d'acide citrique dans l'éthanol : Si/C [83/17] (carré vide), Si/C [68/32] (losange plein), Si/C [51/49] (rond vide) et Si/C [44/56] (triangle plein) [Ng 2007]

Chen [Chen 2006] a également préparé un composite 20% Si / 30% graphite / 50% carbone dur issu d'une résine de phénol-formaldéhyde par atomisation à partir d'un mélange Si (>100nm) / graphite (~1µm) / phénol-formaldéhyde (PF) (2/3/10), suivi d'une pyrolyse à 1000°C. Afin d'empêcher un contact direct entre le silicium situé à la surface du composite et l'électrolyte provoquant une diminution des performances lors du cyclage [Wu 2003], le composite 20% Si / 30% graphite / 50% carbone issu de PF a été enrobé de résine phénol-

formaldéhyde par une seconde atomisation, puis pyrolysé à 1000°C sous argon hydrogéné. Le composite Si/graphite/carbone issu du PF ainsi obtenu est recouvert d'une couche supplémentaire de carbone dur sphérique (~10%).

Après cet enrobage, la capacité réversible initiale est plus faible que celle du composite Si/graphite/C obtenu après une seule atomisation (Figure 24). Cependant, après 40 cycles, la capacité réversible est de 510 mAh/g pour le composite Si/C enrobé contre 440 mAh/g pour le composite Si/C issu de la première atomisation. Pour les dix premiers cycles, l'augmentation de la capacité réversible peut s'expliquer par la fracturation du composite permettant au fur et à mesure du cyclage la lithiation des particules de silicium.

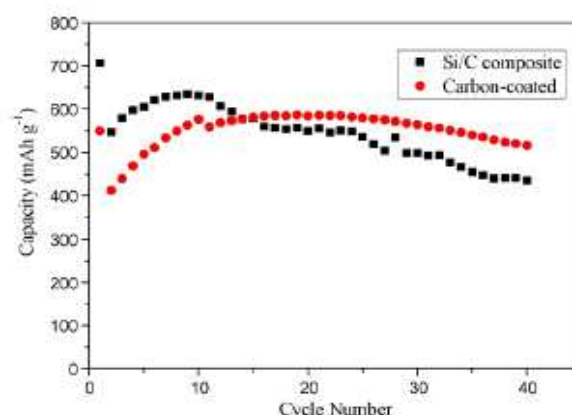


Figure 24 : Evolution de la capacité réversible du composite issu de la première atomisation (carré) et du composite recouvert d'une couche de carbone dur après une seconde atomisation (rond) [Chen 2006]

Des particules Si/graphite/C (1:2:1) sphériques ($\varnothing$ 2~6 μm) ont été obtenues par atomisation d'une suspension de silicium (~30 nm), de graphite (~0,5 μm) et de glucose, suivie d'une pyrolyse à 800°C sous flux d'argon [Lai 2012]. Ce composite présente une bonne cyclabilité à ~600 mAh/g et une efficacité coulombique proche de 100% (Figure 25). Cependant, la cyclabilité n'est pas montrée au-delà du 20^{ème} cycle et la capacité irréversible au premier cycle est élevée (230 mAh/g). De plus, comme la masse de matière active présente sur le collecteur de courant n'est pas mentionnée, il est possible que la bonne cyclabilité du composite soit liée à une faible masse de matière active, qui limiterait la dégradation de l'électrode liée aux changements volumiques du silicium.

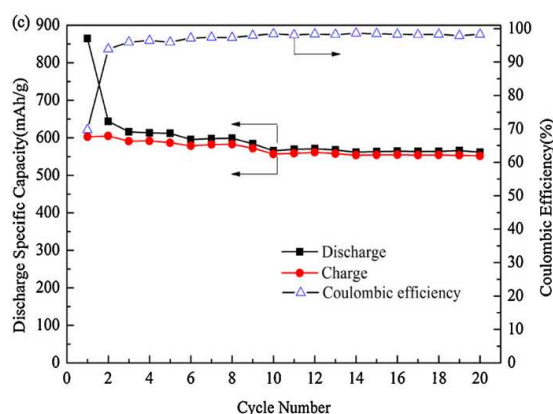


Figure 25 : Evolution de la cyclabilité et de l'efficacité coulombique du composite Si/graphite/C [Lai 2012]

3.2.1 Conclusion

Le faible nombre de travaux réalisés avec les composites Si/C élaborés par atomisation ne permet pas de mettre en avant un avantage considérable de cette technique en termes de cyclabilité. Toutefois, l'atomisation permet de réduire le temps d'évaporation du solvant par rapport à un séchage conventionnel et d'élaborer des poudres facilement pyrolysable. Etant donné que la technique a été très peu appliquée dans le cadre de composites Si/C, il serait judicieux d'élargir les recherches avec l'utilisation d'autres précurseurs carbonés.

3.3 Effet du liant sur les performances électrochimiques des composites Si/C

Nous avons vu précédemment que la méthode de préparation des composites influe sur les performances électrochimiques des composites Si/C. Cependant, le choix d'un liant adapté dans les électrodes à base de composites Si/C permet également d'améliorer leurs performances. La nature du liant joue grandement sur la cyclabilité des électrodes, en particulier lorsque la matière active contient du silicium qui subit des changements de volume au cours du cyclage. Le liant qui apporte sa résistance mécanique à l'électrode, doit lier durablement la matière active et l'agent percolant avec le collecteur de courant. Il apporte également une structuration de l'électrode (porosité) permettant une pénétration suffisante de l'électrolyte pour assurer la conduction ionique [Lestriez 2007]. Enfin, il doit également être chimiquement et électrochimiquement stable dans la fenêtre de potentiel utilisé. Pour des électrodes à base de silicium, la tendance serait d'augmenter la quantité de liant pour contenir les changements de volume, mais c'est alors au détriment de la densité d'énergie.

3.3.1 Le fluorure de polyvinylidène

Le liant utilisé dans la majorité des électrodes élaborées par enduction est le fluorure de polyvinylidène (PVdF), en raison de sa stabilité chimique et électrochimique et sa large fenêtre de potentiel [Guerfi 2006]. Dans le cas des électrodes à base de silicium, la tendance actuelle est cependant de remplacer le PVdF par d'autres liants, car ses propriétés mécaniques sont insuffisantes pour faire face aux changements de volume du silicium (faible élasticité) [Aurbach 1998]. De plus, pour préparer des encres industrielles, il faut le dissoudre dans la N-méthyl-pyrrolidone (NMP), solvant organique classé cancérigène mutagène et reprotoxique.

La carboxyméthyle cellulose (CMC) et l'acide polyacrylique (PAA), solubles dans l'eau, sont potentiellement plus intéressants car ils permettent de développer des procédés plus respectueux de l'environnement [Buqa 2006 ; Magasinski 2010].

3.3.2 La carboxyméthyle cellulose

L'utilisation de carboxyméthyle cellulose (CMC) permet d'obtenir des performances électrochimiques nettement améliorées par rapport à celles obtenues avec du PVdF. Avec la carboxyméthylcellulose sodique (CMC-Na), la capacité du composite Si/graphite/C [20/30/50] diminue de moins de 20% après 50 cycles, et présente encore une valeur de 500 mAh/g [Chen 2006]. Avec des composites Si/C [62/38] élaborés avec du silicium micrométrique, l'ajout de SBR à la CMC-Na permet alors d'améliorer la capacité réversible et la cyclabilité [Liu 2005]. Il faut noter toutefois que, pour cette dernière étude, la capacité était limitée à 1000 mAh/g au cours du cyclage. Buqa [Buqa 2006] a également étudié le mélange SBR/CMC-Na (1:1) avec un composite Si/C [10/90] en utilisant du silicium nanométrique. Malgré une faible quantité de liant dans l'électrode (2%), la capacité de décharge décroît seulement de 700 à 550 mAh/g après 150 cycles. Li [Li 2007] a comparé les performances de la CMC-Na et du mélange CMC-Na/SBR (1:1) avec des additifs carbonés conducteurs (Si:C:liant = 80:12:8). Afin de minimiser la dégradation du silicium au cours du cyclage, la borne inférieure de potentiel a été fixée à 170 mV (vs Li/Li⁺). Les électrodes formulées avec de la CMC-Na montrent les meilleures performances, avec une capacité variant de 1600 à 700 mAh/g après 80 cycles. Beattie [Beattie 2008] a suggéré d'utiliser une teneur en CMC-Na beaucoup plus élevée (jusqu'à 70%) afin de maintenir une forte cohésion entre les particules de silicium durant l'insertion des ions lithium. Pour des électrodes contenant 20% de silicium et 70% de CMC-Na, la perte de capacité n'est que de 20% entre le 3^{ème} et le 200^{ème} cycle. Toutefois, la capacité des électrodes ne dépasse pas ~400 mAh/g d'électrode à cause de

l'enrobage du liant autour du silicium qui est trop important. Des électrodes contenant plus de silicium et de carbone (33%Si / 33%C / 33%CMC) présentent une capacité initiale beaucoup plus élevée (1200 mAh/g) et également une cyclabilité améliorée [Bridel 2010]. Cette dernière s'explique par la formation de liaisons hydrogènes entre les groupements carboxyles de la CMC et les groupements hydroxyles présents à la surface des particules de silicium [Bridel 2010]. En optimisant le pH de la solution de CMC-Na, il semble possible d'augmenter les liaisons hydrogènes entre le liant et le silicium et ainsi augmenter l'adhésion [Mazouzi 2009].

3.3.3 L'acide polyacrylique

En 2010, Magasinski [Magasinski 2010] a utilisé l'acide polyacrylique (PAA) en tant que liant pour des électrodes à base de silicium. Le PAA est soluble dans l'eau, mais aussi dans d'autres solvants organiques « écologiques » comme l'éthanol. Les électrodes (Si:C:liant = 43:42:15) à base de PAA présentent une cyclabilité améliorée par rapport à celles à base de CMC-Na ou de PVdF. La rétention de capacité après 20 cycles est de 94% avec l'utilisation de PAA, 58% avec la CMC-Na et 16% avec le PVdF.

Komaba a également utilisé l'acide polyacrylique dans des électrodes à base de graphite, dans un premier temps [Komaba 2010], puis avec des électrodes à base de silicium [Komaba 2012], ou encore de SiO [Komaba 2011].

3.3.4 Effets contribuant à une cyclabilité améliorée avec la CMC ou le PAA

Les phénomènes qui contribuent au gain de stabilité des électrodes à base de PAA, comparées à celles contenant de la CMC ou du PVdF, ne sont pas clairement identifiés. Magasinski [Magasinski 2010] pense que la cyclabilité des composites Si/C est améliorée avec la CMC ou le PAA par rapport au PVdF, grâce à la rigidité des électrodes et leur faible interaction avec l'électrolyte. En effet, le module d'Young du PAA et de la CMC n'est pas modifié en présence d'un électrolyte contenant du carbonate de diéthyle (DEC). Au contraire, la rigidité du PVdF diminue considérablement au contact du DEC. Cela signifie que ce liant est déformable et possède une faible résistance aux déformations. Lestriez [Lestriez 2009] suggère que l'efficacité de la CMC est attribuable à la conformation du polymère et aux longues chaînes carbonées qui faciliteraient la formation de réseaux électroniques. Mazouzi et Bridel [Mazouzi 2009 ; Bridel 2010] pensent que l'amélioration de cyclabilité des électrodes à base de silicium est due à une meilleure adhésion entre la CMC et les particules de silicium,

grâce aux liaisons hydrogènes entre les groupements carboxyles de la CMC et les groupements hydroxyles de la silice. Une autre possibilité serait la formation d'une liaison de type ester entre les groupements carboxyliques du polymère et les groupements silanols présents dans la couche d'oxyde autour des particules de silicium [Hochgatterer 2009].

Etant donné que les groupements fonctionnels du PAA et de la CMC sont similaires, Magasinski [Magasinski 2010] pense que la meilleure cyclabilité avec le PAA réside dans la plus forte concentration en groupements carboxyliques de ce polymère. Une fraction des groupements -COOH du PAA formerait de fortes liaisons hydrogènes avec les groupements -OH présents à la surface du silicium (ou du carbone), et l'autre fraction non liée serait impliquée dans des groupes conducteurs ioniques COOLi. Komaba [Komaba 2011] pense également qu'il existe des liaisons hydrogènes entre le PAA et le silicium, mais il suggère que les groupements carboxyliques du liant forment aussi des liaisons hydrogènes intramoléculaires, provoquant une sorte de réticulation du PAA. De plus, ce dernier auteur a montré par spectroscopie infrarouge que certains groupements carboxyliques du PAA, qui forment des liaisons hydrogènes intramoléculaires, sont transformés en anhydride d'acide par élimination d'eau après séchage des électrodes à 150°C sous air. De ce fait, les liaisons hydrogènes ainsi que les groupes fonctionnel anhydride lient fortement les chaînes du polymère dans l'électrode.

Par ailleurs, contrairement au PVDF, le PAA recouvre uniformément la matière active des électrodes, e.g. des particules de SiO₂ [Komaba 2011], de silicium [Komaba 2012] ou de graphite [Komaba 2009 ; Komaba 2009(1)], démontrant ainsi la forte adhésion entre le PAA et la matière active. Le PVdF cristallise en « paquets » au cours du séchage, menant à une ségrégation partielle autour du matériau actif [Komaba 2010]. En revanche, l'acide polyacrylique, qui est un polymère amorphe, recouvre uniformément les grains de matière active, formant une SEI artificielle à la surface des particules et réduisant la décomposition de l'électrolyte au 1^{er} cycle. Ce dernier effet est accentué lorsque le liant utilisé est du polyacrylate de sodium (PAA-Na) [Komaba 2012]. Des comportements similaires ont été reportés sur des électrodes en graphite [Komaba 2010 ; Ui 2011] dans lesquelles le PAA qui forme une SEI artificielle, empêche la co-intercalation et la décomposition du carbonate de propylène présent dans l'électrolyte.

4 Conclusion

De manière à pouvoir intégrer les accumulateurs lithium-ion dans de nouvelles applications, notamment automobiles, il est indispensable d'augmenter leur densité d'énergie. Le silicium, avec sa capacité théorique de 3579 mAh/g à température ambiante, apparaît comme un excellent candidat en remplacement du graphite, pour améliorer de façon notable les performances des accumulateurs lithium-ion. Cependant, les variations volumiques du silicium lors du cyclage sont beaucoup plus importantes que dans le cas du graphite, menant à une détérioration progressive du matériau et à une faible cyclabilité. Il semblerait que l'approche la plus probante pour limiter la dégradation rapide du silicium soit de disperser des nanoparticules dans une matrice carbonée, afin de former des composites silicium/carbone. Les principaux avantages de ces composites sont d'allier la capacité spécifique du silicium et la conductivité électronique du carbone. Ces matériaux permettent également d'accommoder les changements volumiques du silicium et d'assurer une cohésion électrique.

De nombreux efforts ont été entrepris pour élaborer des composites à base de silicium par différentes techniques telles que le broyage/mélange ou l'atomisation. Cependant, dans la plupart des publications, la cyclabilité des composites n'apparaît pas encore suffisamment satisfaisante. Leur efficacité dépend de la qualité de l'enrobage par le carbone, de la quantité de silicium, de la nature des précurseurs carbonés, des conditions de pyrolyse (température, atmosphère), de la technique de préparation des électrodes... Les meilleurs résultats annoncés dans la littérature sont obtenus avec de faibles quantités de silicium (~20%) et des électrodes fines, minimisant les contraintes liées à l'expansion volumique du silicium.

L'atomisation est une technique très peu étudiée pour élaborer des composites Si/C. Il semble donc judicieux d'élargir les recherches avec l'utilisation d'autres précurseurs carbonés. Sachant également que la cyclabilité des électrodes à base de composites Si/C est affectée par la nature du liant, nous réaliserons des électrodes avec différents liants, en particulier avec du PVdF et du PAA.

Chapitre 2

Comparaison de
composites Si/C
obtenus après
atomisation,
lyophilisation et
broyage

1 Introduction

Dans le chapitre précédent, le silicium est présenté comme un matériau à la fois très prometteur et très complexe. Sa capacité théorique pourrait donner un essor technologique au niveau des performances d'accumulateurs actuels. Cependant, l'électrode de silicium subit d'importantes contraintes d'un point de vue microstructural avec une expansion volumique allant jusqu'à 280%. Comme nous l'avons constaté précédemment, il est possible d'améliorer la cyclabilité du silicium en le dispersant dans une matrice carbonée pour former ainsi des composites Si/C.

Dans le cadre de ce travail, nous nous sommes orientés sur l'élaboration de composites par atomisation et par lyophilisation, techniques peu ou pas encore explorées dans la littérature. L'objectif est de créer un contact intime entre le silicium et le carbone pour limiter au maximum la déconnexion des nanoparticules de silicium de la matrice carbonée. La morphologie de ces composites ainsi que leurs performances électrochimiques seront comparées à celles de composites préparés par broyage, technique couramment utilisée dans la littérature.

Nous avons utilisé principalement l'alcool polyvinylique (PVA) comme précurseur carboné, mais nous nous sommes également intéressés à d'autres polymères comme le polyacrylonitrile, la carboxyméthyl cellulose ou l'agar-agar. Cependant, le PVA offrant les performances électrochimiques les plus intéressantes, il a été plus largement étudié. Nous montrerons que les performances électrochimiques des composites Si/C dépendent de la longueur des chaînes carbonées du PVA ainsi que de l'atmosphère de pyrolyse.

2 Matériaux utilisés pour la synthèse des composites Si/C

2.1 Le silicium nanométrique

Les particules de silicium utilisées au cours de cette thèse ont été fournies par la société S'tyle (Poitiers). Les images de microscopie électronique par balayage (annexe 4.1) montrent que ces particules sont associées en chapelets (Figure 26a). Leur diamètre est compris entre 100 nm et 200 nm. Les images de microscopie électronique par transmission (annexe 4.2) (Figure 26b) indiquent que ces particules sont polycristallines avec une couche amorphe (~7nm) en périphérie des particules. D'après des analyses XPS, cette couche serait de la silice (SiO₂). L'analyse élémentaire du silicium (Shiva technologie) indique une proportion massique de 0.7% d'oxygène, confirmant que l'oxydation est superficielle.

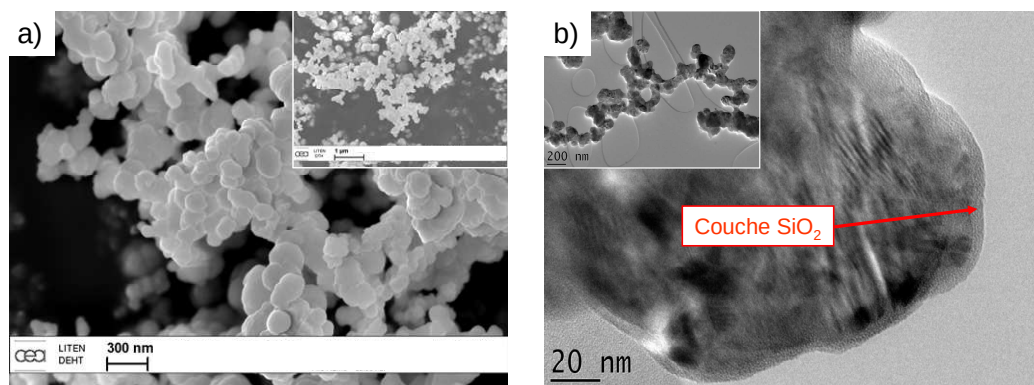


Figure 26 : Images MEB (1a) et MET (1b) du silicium nanométrique

2.2 Le précurseur carboné

Pour enrober les particules de silicium et ainsi former un composite Si/C après pyrolyse, notre choix s'est porté sur l'alcool polyvinylique (PVA hydrolysé 80% molaire, 6000 g.mol⁻¹, Polyscience) (Figure 27) :

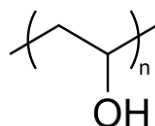


Figure 27 : Alcool polyvinylique

Le PVA est soluble dans l'eau et présente donc un grand intérêt environnemental lors de l'application de la technique d'atomisation (voir section 5). Le PVA possède également des propriétés de surfactant. En effet, il permet de stabiliser un certain nombre de particules en suspension en solution aqueuse, comme des nanoparticules d'or [Seoudi 2008] de cuivre [Zhou 2008] ou bien de silice [Rachas 2000]. Par ailleurs, au sein d'une suspension, le PVA peut limiter l'agglomération du silicium en formant des liaisons hydrogène avec les groupements silanol (-Si-OH) présents à la surface des particules de silicium (Figure 28).

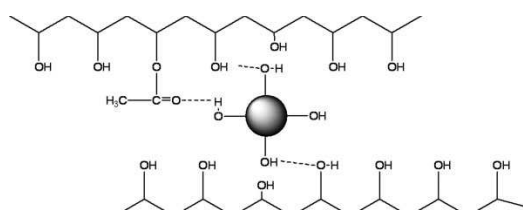


Figure 28 : Schéma représentant des liaisons hydrogène entre le PVA et les groupements silanol (-Si-OH) présents à la surface des particules de silicium

Enfin, des travaux antérieurs ont montré une bonne cyclabilité de composites Si/C préparés à partir de PVA [Guo 2006 ; Hwa 2012] par des méthodes autres que l'atomisation.

L'alcool polyvinylique utilisé au cours de cette thèse est hydrolysé à 80% molaire, ce qui signifie que les groupements de la chaîne carbonée principale ne sont pas uniquement des hydroxyles (-OH) mais peuvent être également des groupements acétate (-OOCCH₃). Il est nécessaire de s'intéresser à la synthèse de l'alcool polyvinylique pour comprendre comment contrôler le taux d'hydrolyse.

Le PVA est dérivé du polyacétate de vinyle, lequel est obtenu par polymérisation de l'acétate de vinyle (CH₃COO-CH=CH₂). Pour transformer l'acétate en alcool, le polymère doit être chauffé dans le méthanol (MeOH) en présence d'un catalyseur : l'hydroxyde de sodium (NaOH). Cette réaction est une méthanolyse (Figure 29, réaction 1) et conduit à la formation de PVA et d'acétate de méthyle (MeAc). Après la méthanolyse, la solution basique est neutralisée par l'acide acétique (Figure 29, réaction 2).

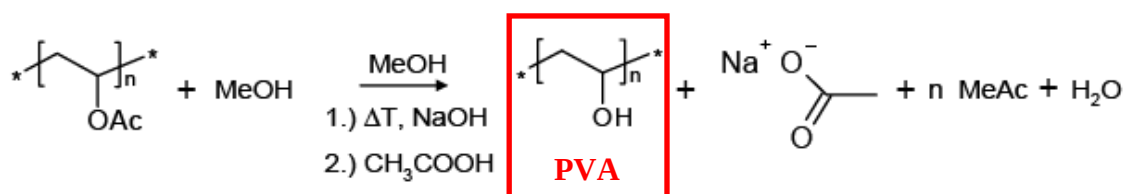


Figure 29 : Schéma d'obtention de l'alcool polyvinylique
 Réaction 1 : méthanolyse
 Réaction 2 : neutralisation

En faisant varier la concentration d'hydroxyde de sodium (NaOH), la température et le temps de réaction, il est possible de faire varier la proportion de groupements hydroxyles (-OH) présents sur le polymère [Mowiol Polyvinyl Alcohol 2003].

3 Détermination de la température de pyrolyse des mélanges Si/PVA

Afin de déterminer la température de pyrolyse optimale des mélanges Si/PVA, l'alcool polyvinylique a d'abord été pyrolysé seul dans un four tubulaire sous un balayage d'azote (gaz neutre) à diverses températures comprises entre 700°C et 1050°C. La Figure 30 montre que la capacité réversible et irréversible du carbone diminue avec l'augmentation de la température de pyrolyse, ce qui est en accord avec les travaux de Xue [Xue 1995]. Le carbone contenu dans les composites Si/C a pour objectif de limiter l'expansion volumique du silicium

et de jouer un rôle de conducteur électronique. Sa capacité étant en moyenne dix fois plus faible que celle du silicium, il n'est pas nécessaire qu'il ait une grande capacité d'insertion. En revanche, il est préférable que sa capacité irréversible soit la plus faible possible, ce qui est le cas à 1050°C ; en outre sa conductivité électronique sera également la plus élevée à cette température.

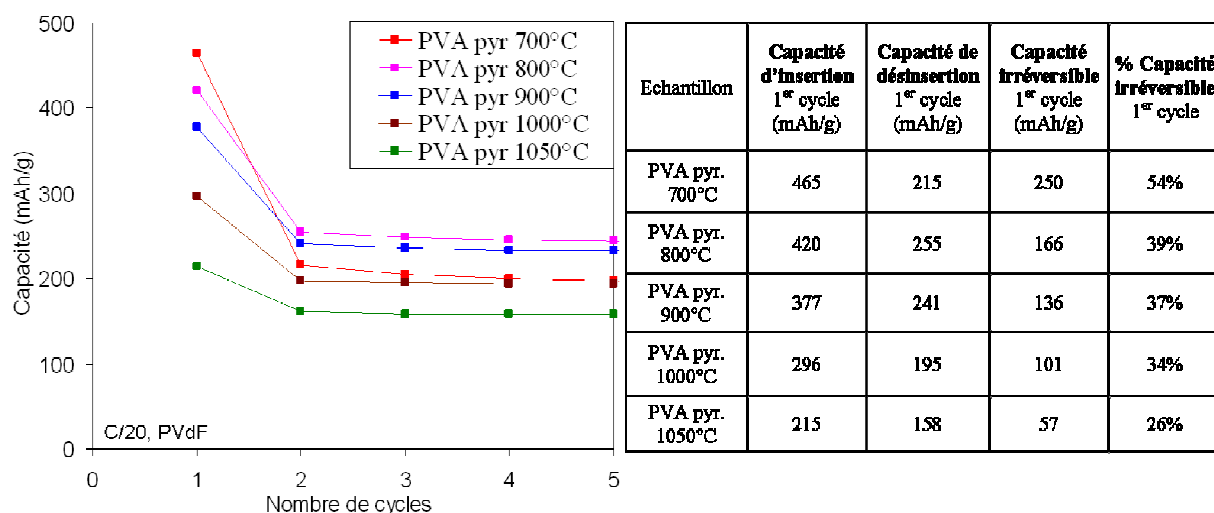


Figure 30 : Evolution de la capacité du PVA pyrolysé à différentes températures

Les composites Si/C seront pyrolysés sous flux d'azote (100 ml/min) avec une montée en température de 10°C/min, un palier de 3h à 1050 °C et une descente de température de 10°C/min (Figure 31).

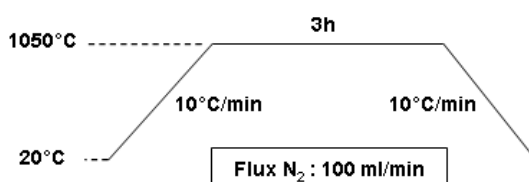


Figure 31 : Conditions de pyrolyse des composés Si/PVA

4 Détermination de la quantité de carbone dans les composites Si/C

Selon la technique de préparation des composites Si/C, le taux de carbone est plus ou moins facile à déterminer. Dans le cas du mélange/broyage du Si avec le PVA, cela est possible en connaissant la quantité initiale de PVA dans le mélange et la perte de masse du PVA lors d'une pyrolyse dans les mêmes conditions que les mélanges. Par contre, dans le cas d'une préparation par atomisation, le taux de PVA dans le mélange Si/PVA peut varier après la nébulisation de la suspension qui peut être plus ou moins homogène. C'est pour cela qu'une

méthode précise d'analyse du taux de carbone dans le composite Si/C (après pyrolyse) est de grande intérêt.

Pour parvenir à déterminer la quantité exacte de carbone présente dans les composites Si/C, une possibilité serait de mesurer la perte de masse liée à l'oxydation du carbone au cours d'une analyse thermogravimétrique (ATG) sous air. Ceci n'est pas possible, car les nanoparticules de silicium s'oxydent (selon la réaction $\text{Si} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SiO}_2 (\text{s})$), ce qui s'accompagne d'un gain de masse. Comme l'oxydation du Si arrive à une température où la combustion du carbone est déjà en cours, il est impossible de déterminer la perte de masse liée au carbone seul (Figure 32).

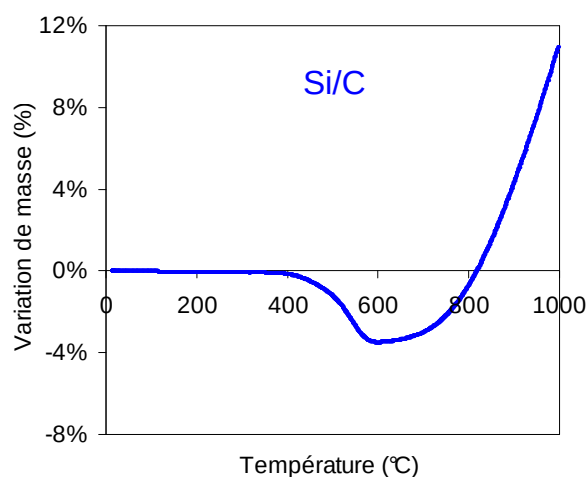


Figure 32 : Analyse thermogravimétrique du composite Si/C [98/2]

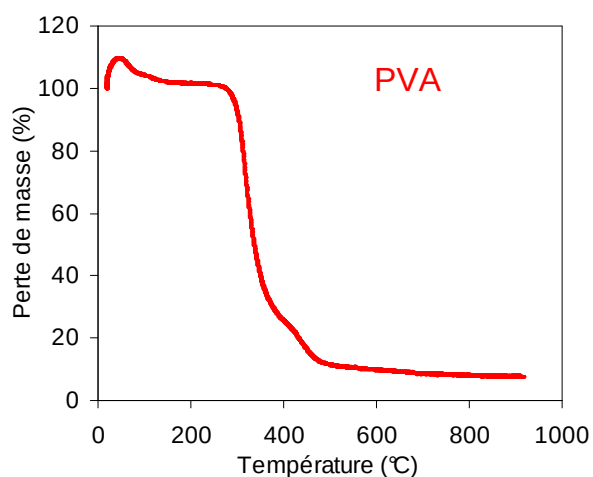


Figure 33 : Analyse thermogravimétrique du PVA

Pour cette raison, nous nous sommes tournés vers l'analyse élémentaire, encore appelée analyse de gaz interstitiels (IGA - Shiva technologie, Tournefeuille, France). La teneur en carbone est mesurée par combustion du matériau solide sous flux d'oxygène pur dans un four à induction entre 1500 et 2000°C. Les gaz CO et CO₂ dégagés sont détectés par quatre cellules infrarouges (Analyseur Horiba EMIA 820V).

Plusieurs composites Si/C préparés par atomisation à partir de diverses proportions Si/PVA ont été analysés par IGA, afin d'élaborer une courbe « étalon » représentant la quantité de PVA présente initialement dans un mélange Si/PVA en fonction de la teneur en carbone du composite Si/C après pyrolyse à 1050°C (Figure 34). Il est alors possible d'estimer la teneur en carbone d'un composite Si/C à partir d'une teneur en PVA connue. La faible teneur en

carbone des composites Si/C provient du faible rendement de carbonisation du PVA (voir ATG de la Figure 33).

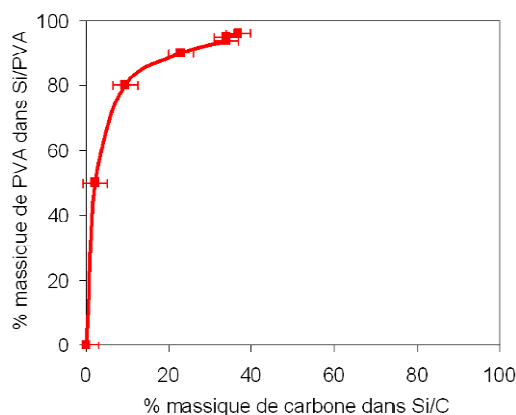


Figure 34 : Estimation de la quantité de carbone présente dans un composite Si/C préparé à partir de Si/PVA

5 Propriétés de composites Si/C obtenus par atomisation

L'atomisation (ou « spray drying ») est une technique permettant de nébuliser une suspension en fines gouttelettes à travers une buse, puis d'obtenir une poudre après passage dans un atomiseur (ou « spray dryer ») sous un flux de chaleur. Cette technique est utilisée dans un grand nombre de secteurs comme la pharmacie ou l'agroalimentaire. Ce dernier, par exemple, utilise la technique d'atomisation pour déshydrater des liquides comme le lait ou le jus de fruit et obtenir une poudre par passage dans un flux d'air chaud.

Dans le cadre de notre étude, nous cherchons à enrober des nanoparticules de Si avec une couche de carbone pour contenir au mieux l'expansion volumique du silicium au cours des cycles de lithiation/délithiation. Pour y parvenir, nous avons enrobé des nanoparticules de silicium par un polymère (PVA) qui est ensuite pyrolysé. Peu de publications font référence à cette technique pour élaborer des composites Si/C [Alias 2008, Chen 2006, Wu 2003, Ng 2007, Ng 2007(2)], et les précurseurs carbonés employés sont toujours autres que le PVA.

5.1 Préparation des composites

Le polymère (PVA) est dissous sous agitation magnétique dans de l'eau désionisée à 60°C, à une concentration de 72 g.l⁻¹. Lorsque que la solution est limpide, le chauffage est arrêté et les nanoparticules de silicium sont ajoutées en maintenant l'agitation. Cette suspension est nébulisée dans l'atomiseur.

L'atomiseur utilisé (BUCHI, B-290) est un appareil de paillasse pour un séchage rapide de suspensions aqueuses ou organiques (Figure 35). Cet instrument est destiné à la production de petites quantités d'échantillons.

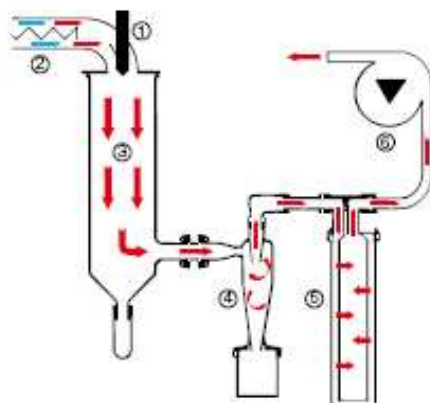


Figure 35 : Représentation schématique du procédé d'atomisation

La suspension est acheminée par l'intermédiaire d'une pompe péristaltique à travers une buse afin d'être transformée en aérosol par injection sous pression (4 bars) (1, Figure 35).

Les gouttelettes liquides nébulisées sont alors entraînées au travers du cylindre de séchage (3, Figure 35). Au cours de la traversée du cylindre, les particules sont séchées par un courant d'air chaud (140°C) (2, Figure 35). Le cyclone (4, Figure 35) permet de séparer le solvant et les particules solides, par l'intermédiaire de la force centrifuge créée par un vortex. La poudre constituée du composite Si/PVA est collectée au bas du cyclone. Les particules les plus fines qui s'échappent avec le solvant sont récupérées par l'intermédiaire d'un filtre en polytétrafluoroéthylène (PTFE) (5, Figure 35) en sortie du cyclone. C'est le système d'aspiration (6, Figure 35) générant un flux au travers des différents constituants de l'atomiseur qui permet aux particules de suivre ces étapes. Les conditions expérimentales employées lors de l'atomisation des mélanges Si/PVA sont collectées dans le Tableau 1 :

Température de la buse	140°C
Débit de pulvérisation de la suspension	2 ml/min
Débit du gaz de pulvérisation	667 l/h
Débit d'aspiration	35 m ³ /h

Tableau 1 : Conditions employées pour l'atomisation de mélanges Si/PVA

Avant de valider ce protocole, nous avons vérifié que ces conditions ne favorisent pas le développement d'une couche de silice trop épaisse (électrochimiquement inerte) autour des particules de Si. Pour cela, des nanoparticules de silicium ont été introduites dans une solution aqueuse qui a été agitée durant 24h à 60°C, puis la suspension a été nébulisée dans l'atomiseur dans des conditions identiques à celles utilisées pour les mélanges Si/PVA (Tableau 1). Les images de microscopie électronique à transmission (Figure 36) montrent que l'épaisseur de la couche de silice est sensiblement la même pour le silicium originel et pour celui traité dans l'atomiseur.

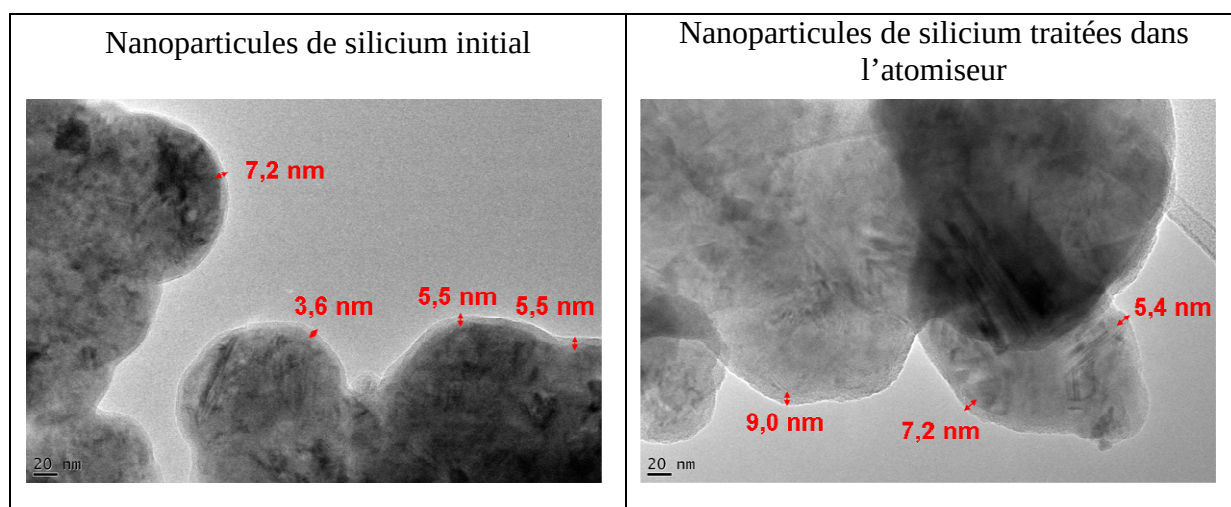


Figure 36 : Comparaison de l'épaisseur de la couche de silice présente autour des particules de silicium avant (à gauche) et après (à droite) atomisation à 140°C

Les conditions expérimentales présentées dans le Tableau 1 étant validées, les composites Si/C ont été préparés avec le protocole de pyrolyse schématisé sur la Figure 31. Dans ces conditions, nous avons étudié l'influence de l'atmosphère de pyrolyse, de la longueur des chaînes carbonées et de la quantité de groupements hydroxyles du PVA sur les performances électrochimiques des composites Si/C.

5.2 Influence de la longueur des chaînes carbonées et de la quantité de groupements hydroxyles du PVA sur les performances électrochimiques

Etant donné qu'il n'a pas été possible de trouver deux PVA de masse molaire différente avec une quantité de groupements hydroxyles équivalente, nous avons décidé de comparer un PVA de masse molaire 6000 g.mol⁻¹ et 80% molaire hydrolysé (Polyscience - dénommé PVA6000) et un PVA de masse molaire 78000 g.mol⁻¹ et 99.7% molaire hydrolysé (Polyscience - dénommé PVA78000). Les chaînes carbonées du PVA78000 sont donc en moyenne 13 fois

plus longues que celles du PVA6000 et la quasi-totalité des groupements présents sur la chaîne principale sont des hydroxyles.

Les mélanges Si/PVA6000 et Si/PVA78000 ont été préparés par atomisation avec des proportions massiques Si/PVA (10/90). Ces poudres ont ensuite été pyrolysées à 1050°C afin d'obtenir des composites Si/C. L'analyse élémentaire des deux composites indique une proportion en carbone de 23% après pyrolyse du mélange Si/PVA6000 et de 21% après pyrolyse du mélange Si/PVA78000. La quantité de carbone est donc quasi similaire dans les deux cas.

5.2.1 Etude morphologique

L'atomisation du mélange Si/PVA78000 n'est pas aussi aisée que celle du mélange Si/PVA6000, à cause de la taille importante des chaînes du PVA78000. En effet, lors de la nébulisation de la suspension contenant le mélange Si/PVA78000 dans l'atomiseur, il se forme en sortie de la buse des filaments de polymère qui se fixent sur les parois du cylindre. Ce phénomène, provoqué par la grande taille des chaînes moléculaires du PVA78000, diminue considérablement le rendement de l'atomisation. Au fur et à mesure de la nébulisation de la suspension, il apparaît dans le cylindre une sorte de « toile d'araignée », et on recueille une poudre filamenteuse en sortie d'atomisation. Ce phénomène n'est pas visible avec le PVA6000.

La morphologie des poudres Si/PVA et Si/C a été observée par microscopie électronique à balayage (Figure 37). A l'issue de l'atomisation, la poudre Si/PVA6000 (10/90) est composée de sphères de PVA contenant les nanoparticules de silicium ($\varnothing$ 100 à 200nm). Ces sphères ont un diamètre qui varie de 2 à 12 μ m, mais la majeure partie d'entre elles ont un diamètre compris entre 3 et 6 μ m (Figure 37 a). La poudre Si/PVA78000 (10/90) se compose également de sphères de PVA contenant le silicium mais on observe aussi des fibres de polymère distribuées de façon aléatoire entre les sphères de PVA (Figure 37 b). Certaines fibres forment une sorte de réseau puisqu'elles enrobent plusieurs sphères de PVA. Après la pyrolyse des deux poudres, la morphologie des composites Si/C est identique quelle que soit la taille des chaînes du PVA (Figure 37 c,d). Les nanoparticules de silicium sont recouvertes par une couche de carbone et liées entre elles grâce à ce carbone.

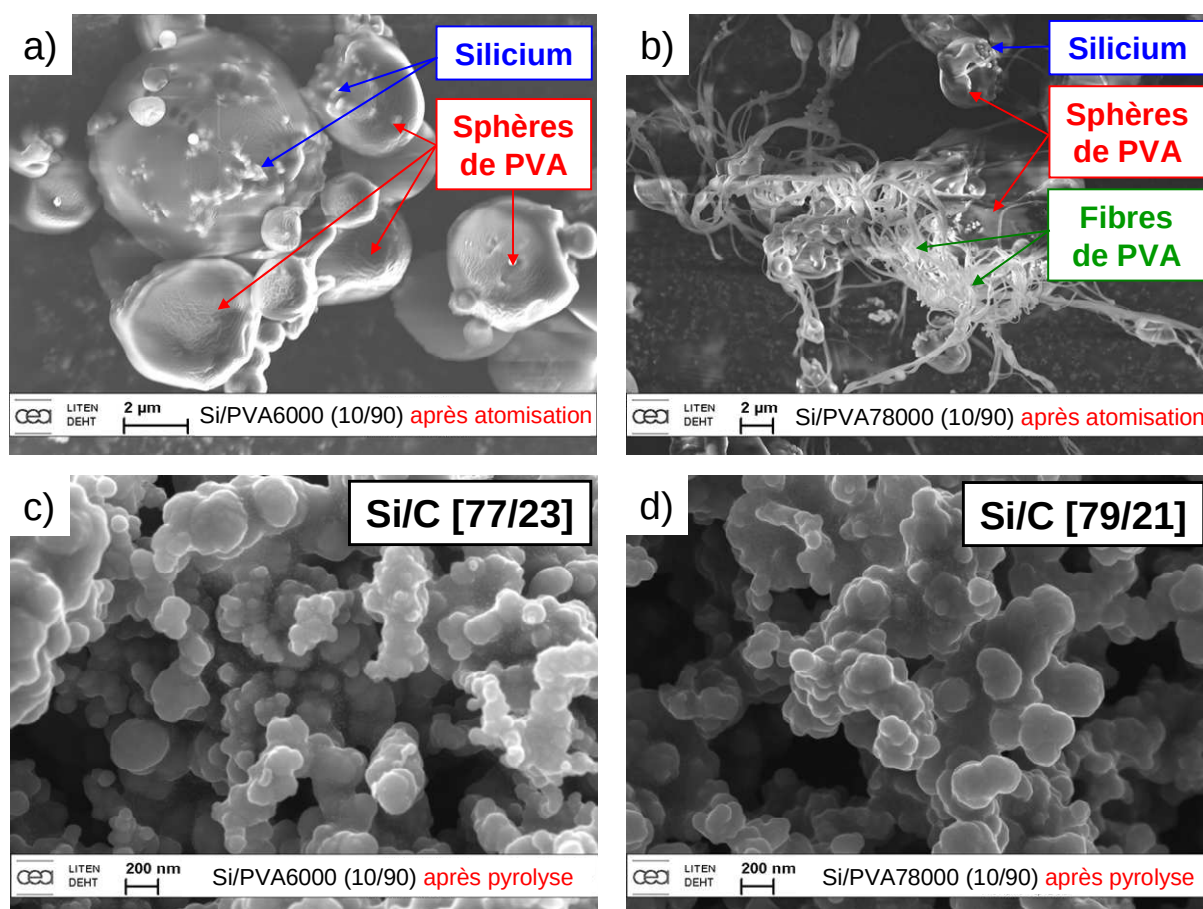


Figure 37 : Images SEM des mélanges Si/PVA6000 et Si/PVA 78000 après atomisation (clichés a et b) et des composites Si/C (clichés c et d)

L'observation par microscopie électronique à transmission du composite Si/C [77/23] confirme la présence d'une coque carbonée d'épaisseur inhomogène autour des nanoparticules de silicium (Figure 38).

Par ailleurs, nous pouvons remarquer que l'épaisseur de la couche d'oxyde de silicium est plus importante après la pyrolyse. Cette couche a une épaisseur moyenne de 16nm alors que la couche native est d'environ 7nm. Cela peut s'expliquer par la libération de composés oxygénés lors de la pyrolyse, lesquels peuvent oxyder le silicium.

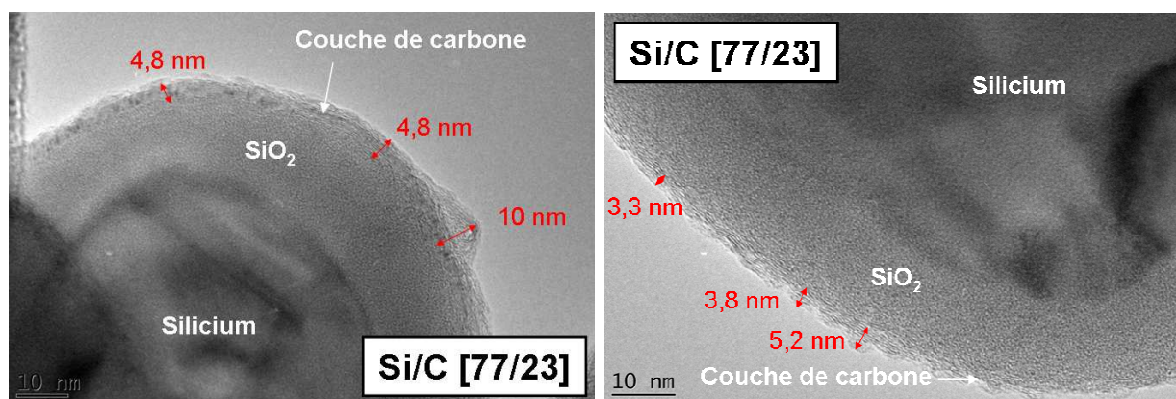


Figure 38 : Clichés de microscopie électronique par transmission du composite Si/C [77/23] après pyrolyse du mélange Si/PVA6000 (10/90)

5.2.2 Etude électrochimique

Le procédé de fabrication des électrodes est présenté dans l'annexe 2 et toutes les études électrochimiques décrites dans cette thèse se réfèrent au protocole de l'annexe 3. Le mode de calcul des capacités expérimentales des composites est expliqué dans l'annexe 3.1.

Les composites Si/C [79/21] et Si/C [77/23] préparés respectivement avec du PVA78000 et du PVA6000 ont été cyclés à C/20 dans des demi-piles face à du lithium métallique (Figure 39). Lors des cyclages galvanostatiques, pour chaque composite, on représentera toujours la capacité de décharge (insertion) par les symboles pleins et la capacité de charge (désinsertion - capacité réversible) par les symboles vides. Pour chaque cycle, la différence des deux capacités correspond à la capacité irréversible/cycle. On représentera également le rendement faradique correspondant à $1 - [(C_{\text{lithiation}} - C_{\text{délithiation}}) / C_{\text{lithiation}}]$. Les tests électrochimiques pour chaque composite préparé au cours de ces travaux de thèse ont été répétés avec 3 demi-piles, avec des électrodes de même grammage. Les capacités exprimées en fonction du nombre de cycle correspondent à la moyenne des capacités obtenues lors des 3 essais.

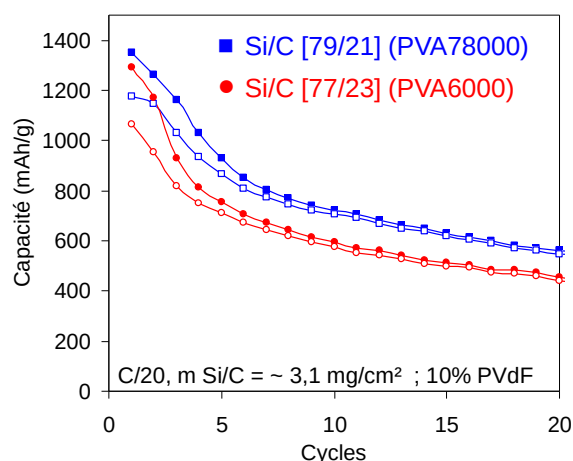


Figure 39 : Comparaison de la cyclabilité des composites Si/C [79/21] et Si/C [77/23] préparés respectivement avec du PVA78000 et du PVA6000

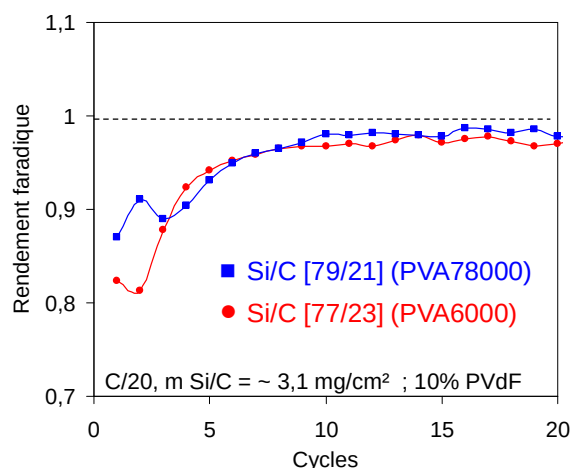


Figure 40 : Evolution du rendement faradique des composites Si/C [79/21] et Si/C [77/23] au cours du cyclage

Au premier cycle, la capacité d'insertion est sensiblement équivalente (~1350 mAh/g) pour les deux composites. Elle diminue plus rapidement au cours des trois cycles suivants pour le composite préparé à partir de PVA6000. Au-delà, l'évolution de cette capacité (Figure 39) et le rendement faradique (Figure 40) sont similaires dans les deux cas. Cette diminution différente de capacité pourrait être liée à un enrobage un peu différent des particules de silicium, probablement en raison d'une plus grande affinité entre le PVA78000 (longues chaînes moléculaires et/ou à la forte concentration en groupement hydroxyles) et les particules de silicium, contrairement au PVA6000. Dans ce sens, la littérature indique que des liaisons hydrogènes peuvent se former entre les groupements hydroxyles du PVA et les groupements silanol (-Si-OH) présents à la surface des particules de silicium [Zhou 2008]. Le meilleur enrobage avec le carbone obtenu à partir du PVA78000 favoriserait une meilleure percolation au cours des premiers cycles, et donc une diminution de capacité moins rapide.

Cependant, nous avons déjà signalé qu'au cours de la nébulisation de la suspension Si/PVA78000, une grande partie du PVA contenant des particules de silicium se fixe sur les parois du cylindre de l'atomiseur, diminuant significativement le rendement de l'atomisation. Le polymère se colle également à la sortie de la buse et l'obstrue lors de son séchage. Il est alors indispensable d'arrêter l'atomisation et de nettoyer la buse pour poursuivre la nébulisation du reste de la suspension. De plus, à cause de son fort degré d'hydrolyse, le PVA78000 est très difficilement soluble dans l'eau [Damas 2008]. Compte tenu de la faible amélioration des performances électrochimiques avec ce polymère, les difficultés de

préparation nous ont conduit à choisir le PVA6000 pour la suite de ce travail. A partir de maintenant, les mélanges de silicium et de PVA6000 seront dénommés Si/PVA.

5.3 Effet de l'atmosphère de pyrolyse à 1050°C sur les performances électrochimiques

5.3.1 Caractérisation des composites Si/C

Afin de déterminer une éventuelle influence de l'atmosphère de pyrolyse sur les performances électrochimiques, deux composites Si/C préparés par atomisation de mélanges Si/PVA (10/90) ont été pyrolysés dans les mêmes conditions (Figure 31) sous un flux d'azote ou d'argon. L'analyse élémentaire indique que la quantité de carbone est sensiblement équivalente dans les deux cas : 23% en masse pour le composite préparé sous azote (dénomé Si/C [azote]) et 26% pour celui préparé sous argon (dénomé Si/C [argon]).

Les courbes de cyclabilité des deux composites montrent essentiellement des différences pendant les 10 premiers cycles (Figure 41) : pour le composite pyrolysé sous argon, la capacité d'insertion au premier cycle est de 2250 mAh/g, proche de la capacité théorique (2447 mAh/g), alors qu'elle n'est que de 1320 mAh/g, correspondant à seulement 52% de la capacité théorique (2540 mAh/g), pour le composite pyrolysé sous azote. Aussi, les contraintes mécaniques au sein de l'électrode, provoquées par l'expansion volumique du silicium et menant à sa pulvérisation, sont bien plus fortes pour le composite préparé sous argon. Cela se traduit par une forte diminution de capacité sur quelques cycles, et à partir du 10^{ème} cycle, la capacité est équivalente pour les deux composites. Une caractérisation physico-chimique des deux composites s'avère donc nécessaire pour comprendre leurs différences de propriétés électrochimiques.

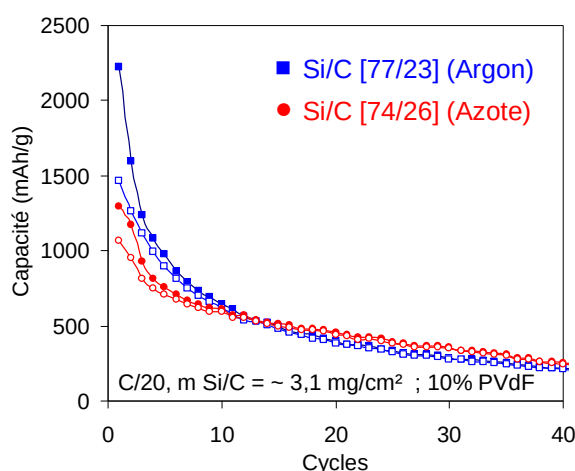
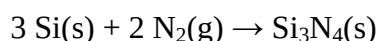


Figure 41 : Cyclabilité de deux composites Si/C préparés par pyrolyse de mélanges Si/PVA (10/90) sous atmosphère d'argon ou d'azote

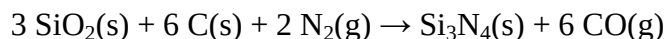
Les mesures d'adsorption d'azote (annexe 4.5) montrent que les surfaces spécifiques de ces deux composites sont similaires (S_{BET} de 13 m²/g pour Si/C [Argon] et 14 m²/g pour Si/C [Azote]). Ce n'est donc pas un effet lié à la porosité qui est responsable de la différence de capacité de lithiation initiale des deux composites.

En revanche, d'après la littérature, il est bien connu que le silicium réagit directement avec l'azote à des températures comprises entre 1300°C et 1400°C pour donner le nitrure de silicium selon [Riley 2004, Arik 2003]:

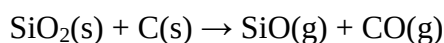


Le nitrure de silicium peut également se former par réduction carbothermique de SiO₂ (la couche d'oxyde à la surface du silicium, dans notre cas) sous atmosphère d'azote, suivant diverses réactions :

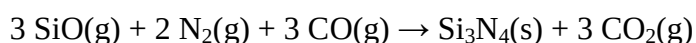
- Entre 1400°C et 1450°C [Riley 2004, Arik 2003]:



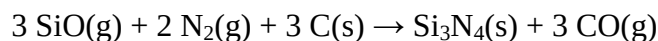
- Entre 1200°C et 1350°C [Chaudhuri 2008, Gopalakrishnan 1993, Arik 2003]:



puis



ou



Ces températures mentionnées dans l'état de l'art antérieur pour des particules microniques sont évidemment supérieures à celle appliquée pour la pyrolyse de nos échantillons (1050°C) ; cependant, la taille nanométrique de ce dernier est susceptible de favoriser une réaction à beaucoup plus basse température. C'est pourquoi, nous avons décidé d'analyser les deux composites Si/C par spectrométrie de photoélectrons X (XPS) (annexe 4.3), afin de déterminer l'environnement chimique du silicium.

Les spectres de haute résolution du silicium (Si_{2p}) et de l'azote (N_{1s}) sont représentés dans les Figure 42 et Figure 43 pour les composites Si/C [azote] et Si/C [argon], et la composition élémentaire est donnée dans le Tableau 2. En comparant les spectres XPS des deux composites, l'information la plus marquante est la présence d'un pic N_{1s} pour Si/C [azote] (1,4 %at) et l'absence totale d'azote pour Si/C [argon]. Quelle que soit la nature du gaz utilisé lors de la pyrolyse des composites, les spectres Si_{2p} (Figure 42) montrent la présence de trois contributions principales à ~ 99.8 eV (Si^0), ~ 103.6 eV et 101.6 eV.

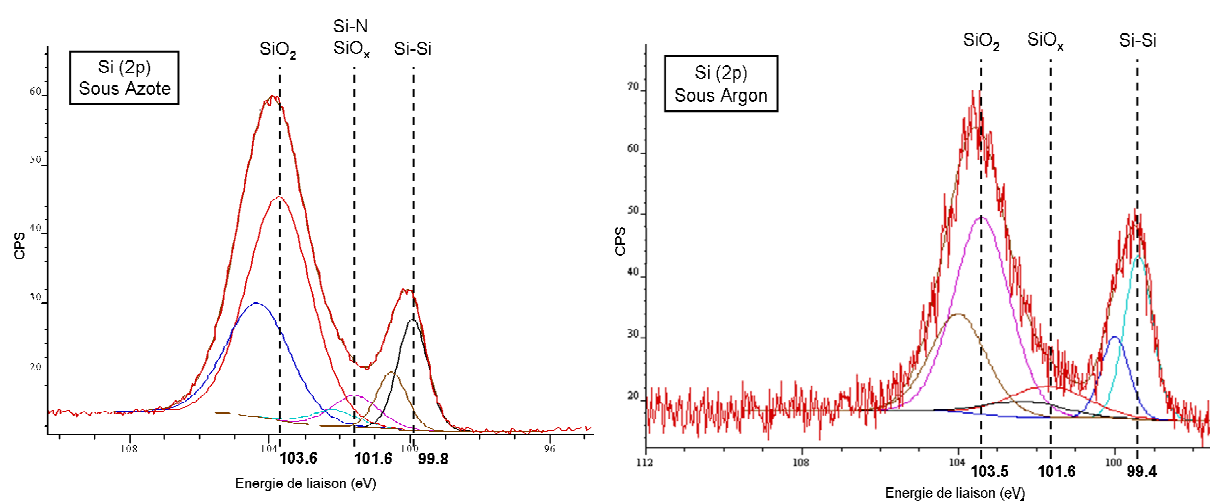


Figure 42 : Spectres Si_{2p} des composites pyrolysés sous azote (à gauche) et sous argon (à droite)

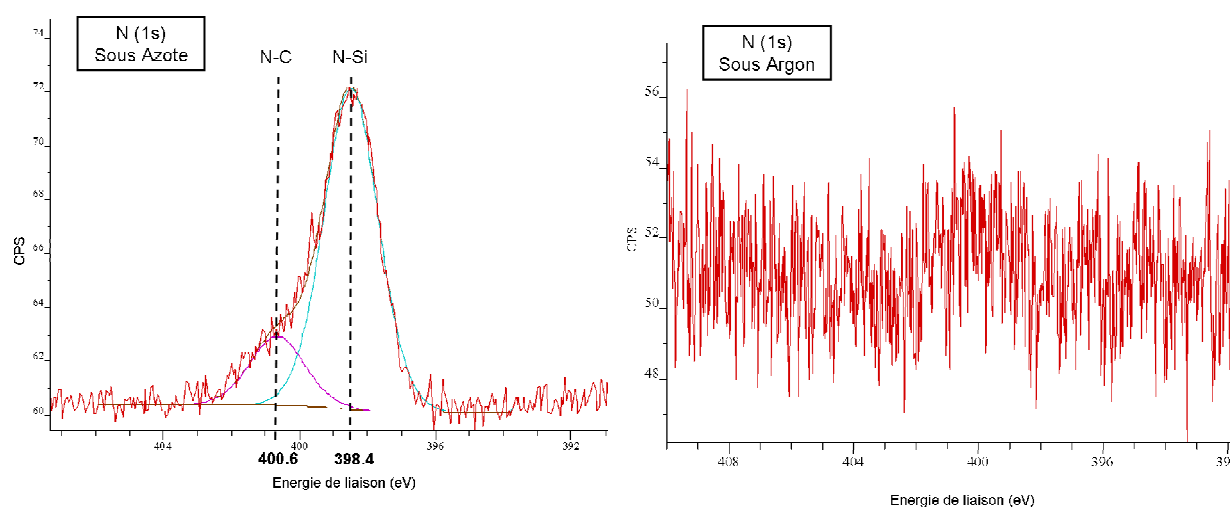


Figure 43 : Spectres N_{1s} des composites pyrolysés sous azote (à gauche) et sous argon (à droite)

D'après la littérature [Tenegal 2000 ; Hien 2005], la contribution à 103,5 eV correspond à des liaisons Si-O dans le composé SiO_2 . La faible contribution à 101,6 eV semble correspondre à des liaisons Si-O dans des oxydes sous stœchiométriques de formule générale SiO_x avec $x < 2$. Le rapport Aire Si (oxydé)/Aire Si^0 est de 4,88; 2,70 et 0,39 pour Si/C [azote]; Si/C [argon] et le silicium non traité, respectivement. La plus grande contribution à 101,6 eV dans le cas de Si/C [azote] traduit la présence de composés nitrurés [Tenegal 2000] en plus des sous oxydes observés dans le cas de Si/C [argon]. Ces composés nitrurés ont probablement une composition Si_3N_4 , ce qui est confirmé par la présence du pic à 398,4 eV sur le spectre N_{1s} [Oh 1999] (Figure 43). Ce spectre présente également une contribution à 400,6 eV correspondant à des liaisons N-C, comme on peut les observer dans les nitrures de carbone de type CN_x [Oh 1999].

	C_{1s} (% atomique)	O_{1s} (% atomique)	N_{1s} (% atomique)	Si_{2p} (% atomique)	Na_{1s}^* (% atomique)
Si/C [argon]	49.7	29.7	-	17.1	3.4
Si/C [azote]	59.9	22.5	1.4	13.8	2.4

* Le sodium détecté provient du PVA.

Tableau 2 : Pourcentages atomiques des éléments détectés par XPS à la surface des composites Si/C[argon] et Si/C[azote]

La plus faible quantité d'oxygène dans le composite Si/C [azote] (22,5%at) que dans le composite Si/C [argon] (29,5%at) (voir Tableau 2), suggère la carboréduction du SiO_2 au cours de la pyrolyse sous flux d'azote. De ce fait, le nitrure de silicium Si_3N_4 peut être formé à la fois par nitruration du silicium et par réduction carbothermique du SiO_2 à 1050 °C. En revanche, si la pyrolyse sous azote a lieu à 850°C, aucun pic n'est visible sur le spectre N_{1s} d'un même composite Si/C [77/23] (Figure 44), ce qui valide l'interprétation ci-dessus de formation de Si_3N_4 par carboréduction/nitruration à 1050°C. Ce composé électrochimiquement inactif [Zhang 2007] est donc à l'origine de la plus faible capacité initiale observée pour le composite Si/C [azote] comparativement à Si/C [argon].

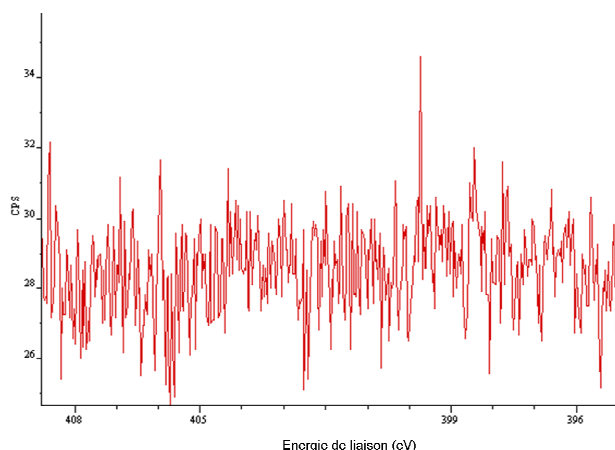


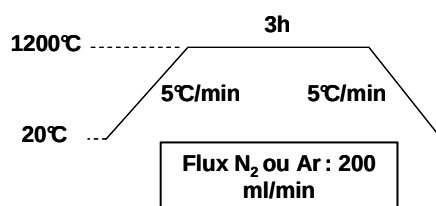
Figure 44 : Spectre N_{1s} du composite Si/C obtenu par pyrolyse sous azote à 850°C

L'analyse élémentaire du composite Si/C [77/23] obtenu à 1050 °C sous azote confirme une teneur en azote de 1% massique. Si cet azote est uniquement impliqué dans le composé Si_3N_4 , la perte massique de silicium est de 1,5%, ce qui correspond à diminution de capacité d'environ 50 mAh/g par rapport à la valeur théorique de 2540 mAh/g. Cette valeur diffère de 1170 mAh/g par rapport à la capacité expérimentale. Il y a donc d'autres facteurs à prendre en compte pour comprendre l'origine de la faible capacité initiale.

En conclusion, sous balayage d'azote à 1050°C, parallèlement à la formation du composite Si/C, il se forme du nitrure de silicium - Si_3N_4 - par nitruration partielle du silicium et/ou carboréduction de SiO_2 . Comme le nitrure de silicium est électrochimiquement inactif [Zhang 2007], on peut attribuer en partie la plus faible capacité de première lithiation du composite Si/C [azote] à la diminution de la quantité de Si^0 liée à la formation de ce nitrure. Cependant, d'autres facteurs doivent être recherchés pour expliquer la différence importante de capacité de première insertion entre Si/C [azote] et Si/C [argon].

5.3.2 Caractérisation de siliciums

Afin de favoriser la formation de Si_3N_4 , nous avons traité thermiquement le silicium seul sous flux d'azote (Si [azote]) à 1200°C. Pour comparaison, le même traitement a été réalisé aussi sous un flux d'argon (Si [argon]), dans les conditions suivantes :



Après traitement thermique sous azote, la masse du silicium augmente de 18%, alors qu'elle reste inchangée avec l'argon. La Figure 45 montre la cyclabilité de Si [1200°C, azote], Si [1200°C, argon] et du silicium nanométrique.

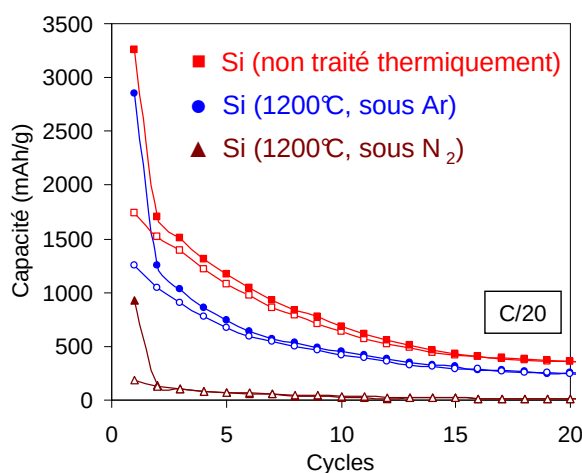


Figure 45 : Cyclabilité du silicium nanométrique, de Si [1200°C, azote] et Si [1200°C, argon]

L'évolution de la cyclabilité de Si [1200°C, argon] est comparable à celle du silicium nanométrique, avec une perte de capacité équivalente au 20^{ème} cycle (~ 80%). Dans les deux cas, la capacité atteinte au premier cycle est importante mais légèrement plus faible pour le silicium traité sous argon. En revanche, la capacité de décharge au premier cycle de Si [1200°C, azote] est beaucoup plus faible, i.e. 930 mAh/g, et la capacité de désinsertion est négligeable. Ceci indique soit que le silicium a été totalement nitruré, soit que le silicium restant à cœur des nanoparticules est inaccessible pour l'insertion du lithium.

La Figure 46 montre l'évolution de la capacité de première lithiation (première décharge) des trois matériaux pour différentes valeurs de courant de décharge comprises entre C et C/100. Entre chaque régime, une pause d'une heure est imposée afin de permettre une relaxation dans le matériau et ainsi atteindre un état plus proche de l'équilibre.

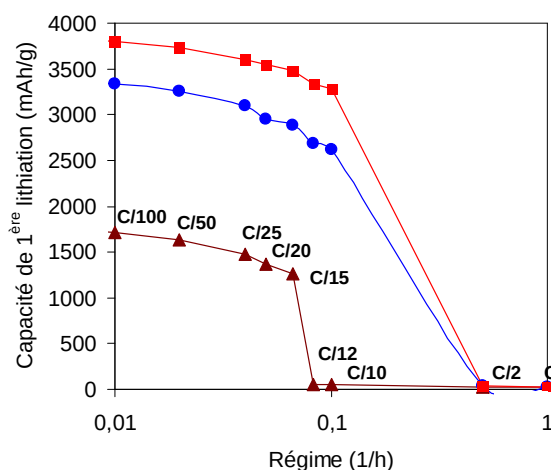


Figure 46 : Capacité de 1ère décharge du silicium nanométrique, de Si [1200°C, azote] et Si [1200°C, argon] en fonction du courant de décharge

Pour des courants très faibles, comme par exemple C/100, la capacité de lithiation du silicium nanométrique (~3800 mAh/g) et de Si [1200°C, argon] (~3500 mAh/g) est très proche de la capacité théorique ; elle est légèrement plus faible car une partie du silicium a été transformé en SiO₂ en périphérie des particules. En revanche, pour Si [1200°C, azote], la capacité de première décharge à C/100 (~1700 mAh/g) est beaucoup plus faible, ce que l'on peut attribuer à la présence du nitrure de silicium de faible conductivité électronique. Ce caractère isolant de Si [1200°C, azote] est démontré par le courant maximal applicable pour l'insertion du lithium (C/15), en comparaison de C/10 pour Si [1200°C, argon]. Il semblerait donc que la cinétique de diffusion des ions lithium dans Si [1200°C, azote] soit ralentie par la couche d'oxyde et de nitrure présente dans sa surface.

L'observation des trois matériaux par microscopie électronique à balayage (Figure 47) montre un frittage des particules après traitement à 1200°C, quelle que soit l'atmosphère.

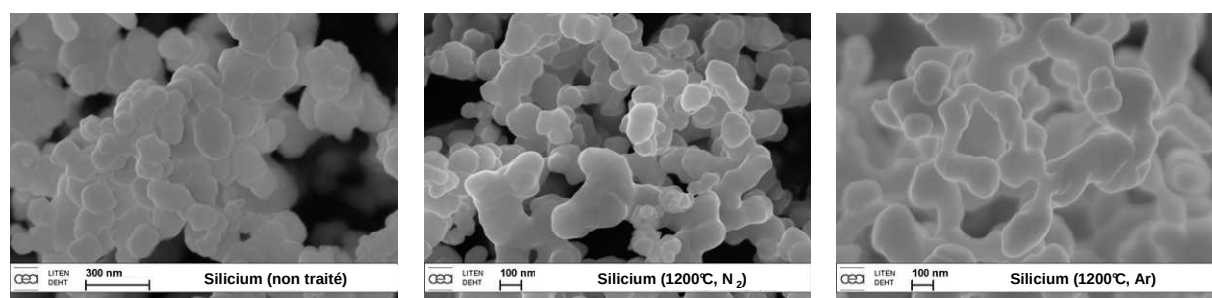


Figure 47 : Clichés MEB du silicium nanométrique (à gauche), du Si [1200°C, azote] (au centre) et du Si [1200°C, argon] (à droite)

Les Figure 48 et Figure 49 montrent les spectres de photoélectrons Si_{2p} et N_{1s} des poudres Si [1200°C, argon] et Si [1200°C, azote]. Les spectres Si_{2p} (Figure 48) indiquent la présence de deux contributions correspondant à Si^0 (99.4 eV) et à un état oxydé du silicium (103.6 eV). Cependant, l'enveloppe correspondant au silicium oxydé est beaucoup plus large que celle des composites Si/C, ce qui est probablement dû à la détection d'un plus grand nombre de sous oxydes avec des faibles pourcentages atomiques. Ce grand nombre des sous oxydes, associé au fait que les oxydes et les nitrures de silicium ont des énergies de liaisons très proches, rend l'analyse quantitative de ces spectres difficile à mettre en œuvre.

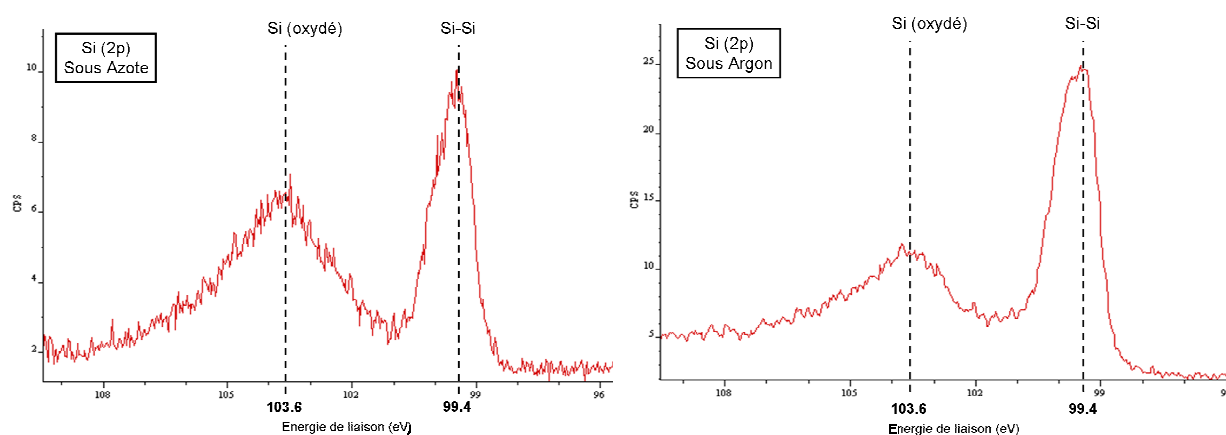


Figure 48 : Spectres de photoélectrons Si_{2p} de Si [1200°C, azote] (à gauche) et Si [1200°C, argon] (à droite)

Aucun pic significatif n'est visible sur le spectre N_{1s} de l'échantillon Si [1200°C, argon] (Figure 49). En revanche, le spectre N_{1s} de Si [1200°C, azote] confirme la présence d'une contribution à 398,1 eV correspondant à des liaisons N-Si du composé Si_3N_4 et d'une petite contribution à 399,6 eV, correspondant à des composés CN_x . La présence de composés CN_x à la surface du silicium est attribuée à l'existence de composés carbonés résiduels dans l'atmosphère du four utilisé pour le traitement thermique et/ou par la présence de carbone dans le silicium. En effet, l'analyse élémentaire du silicium nanométrique indique un pourcentage massique de ~0,05% de carbone dans le silicium.

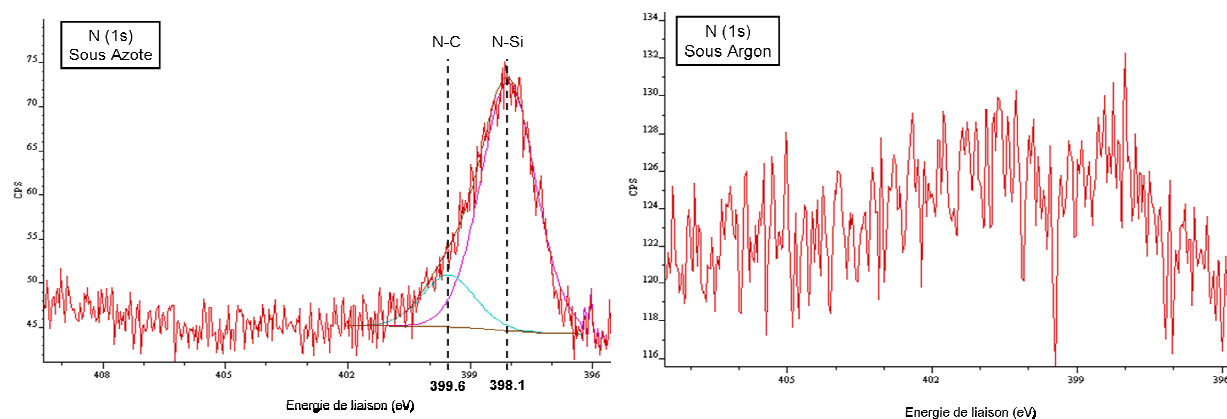


Figure 49 : Spectres de photoélectrons N_{1s} de Si [1200°C, azote] (à gauche) et Si [1200°C, argon] (à droite)

A l'issue de ces expériences effectuées avec le silicium nanométrique, on peut donc confirmer la nitruration du silicium, avec formation de Si₃N₄, lors d'une pyrolyse sous flux d'azote. Ce phénomène est observable à 1050°C et est amplifié avec l'augmentation de la température de pyrolyse à 1200°C.

Lorsque le silicium nanométrique ou les composites Si/C sont traités sous azote, le nitrure Si₃N₄ formé contribue à la diminution de la capacité de première décharge car :

- 1) Il est électrochimiquement inactif ;
- 2) La quantité de silicium actif est plus faible que dans des matériaux pyrolysés sous argon ;
- 3) La couche de nitrure présente à la surface des particules de silicium semble jouer un rôle d'isolant et mène à une mauvaise percolation électronique. Cette couche semble ralentir la cinétique de lithiation d'une façon plus prononcée qu'une couche composée uniquement de SiO₂.

En résumé, on pourrait considérer que la présence de nitrure de silicium a un effet négatif sur les performances des composites Si/C, car elle réduit la capacité de première décharge. Cependant, l'observation de la Figure 41 montre que, après une dizaine de cycles, la capacité réversible des composites SiC [azote] et SiC [argon] est comparable. Nous pouvons donc supposer que cette présence de nitrure en surface des particules n'a pas d'effet particulièrement néfaste et même espérer que pour certains composites ce dernier puisse jouer un rôle bénéfique en réduisant la capacité de première décharge, réduisant ainsi la fragmentation initiale des particules de silicium. C'est pourquoi, nous avons délibérément choisi de poursuivre l'étude en préparant tous nos composites sous atmosphère d'azote. Dans

l'interprétation des résultats qui suivent nous garderons à l'esprit cette présence de nitrure de silicium.

5.4 Effet de la quantité de carbone sur les performances électrochimiques

Dans les sections précédentes, nous avons fixé le rapport Si/PVA à 10/90 pour réaliser les composites Si/C. Dans cette section, nous nous intéressons à l'effet du taux de carbone sur la performance électrochimique des composites Si/C. Pour cela, trois composites Si/C ont été préparés par atomisation et pyrolyse de mélanges Si/PVA aux proportions indiquées dans le Tableau 3. Même pour un rapport Si/PVA de 4/96 dans le mélange initial, le taux final de carbone après pyrolyse ne dépasse pas 37 % en masse. Comme nous avons pu le constater précédemment, il est difficile de préparer des composites avec un taux de carbone important car le rendement de carbonisation du PVA est très faible (Figure 33).

Si/PVA avant atomisation	Si/C après pyrolyse à 1050°C	Capacité théorique des composites Si/C (mAh/g)
50/50	98/2	3186
10/90	77/23	2540
4/96	63/37	2106

Tableau 3 : Composition et capacité théorique de composites Si/C préparés à partir de divers mélanges Si/PVA

Les mélanges Si/PVA (50/50) et Si/PVA (10/90) ont été observés par microscopie électronique à balayage (Figure 50). Quelle que soit la concentration en polymère dans la suspension initiale de silicium et de PVA dissous, les mélanges après atomisation se présentent sous forme de sphères de PVA contenant les nanoparticules de silicium. La quantité de silicium dans ces sphères augmente logiquement avec la teneur en silicium dans le mélange atomisé.

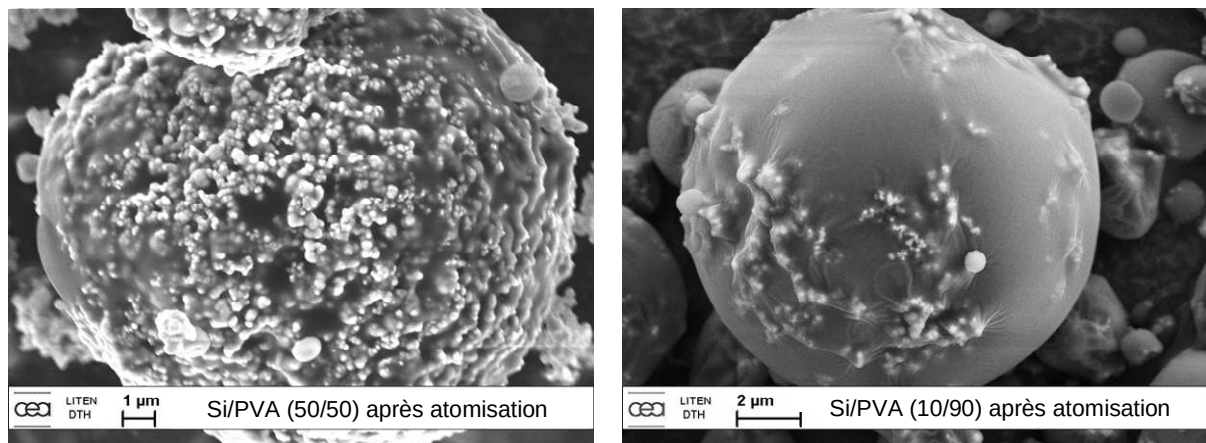
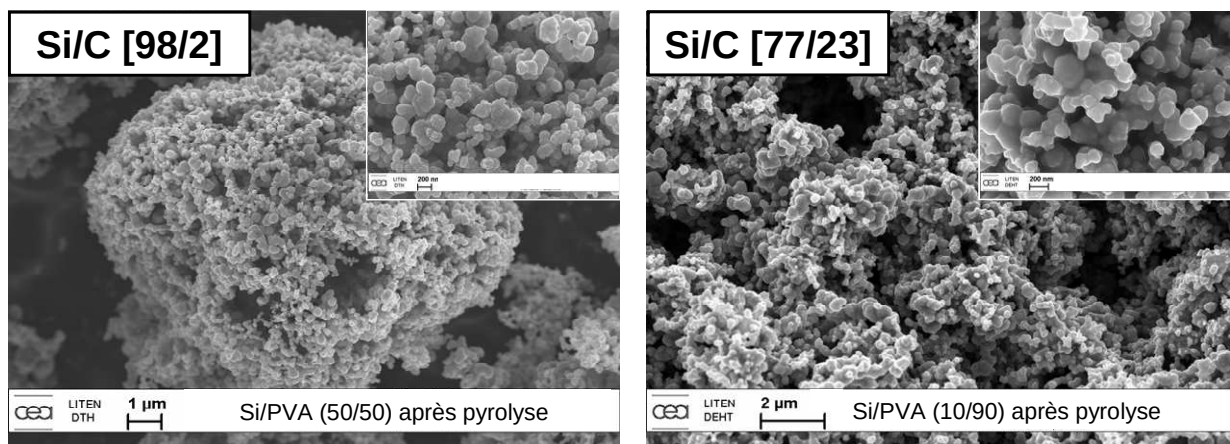


Figure 50 : Observation MEB de poudres Si/PVA préparées par atomisation d'un mélange contenant 50% massique de PVA (à gauche) et 90% massique de PVA (à droite)

La Figure 51 montre les images MEB des composites Si/C [98/2], Si/C [77/23] et Si/C [63/37]. A fort grossissement, les trois composites présentent une texture très voisine de celle du silicium initial (voir Figure 26), laissant supposer que les chapelets de particules de silicium n'ont pas été rompus lors de l'atomisation. Dans tous les cas, il semble que les nanoparticules de silicium sont soudées entre elles avec l'aide du carbone.



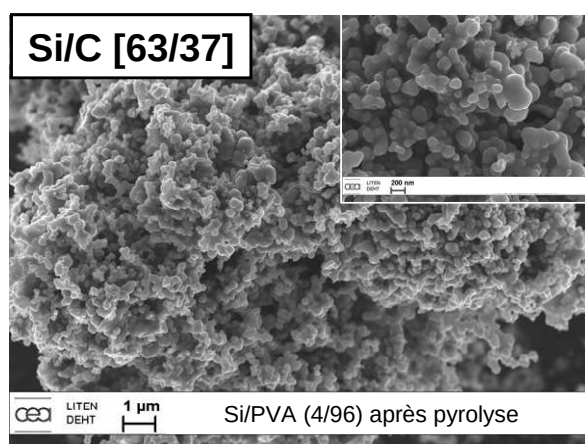


Figure 51 : Images MEB des composites Si/C [98/2], Si/C [77/23] et Si/C [63/37] préparés par atomisation de mélanges Si/PVA suivie d'une pyrolyse à 1050°C

La cyclabilité des composites Si/C [98/2], Si/C [77/23] et Si/C [63/37] ainsi que celle du silicium est présentée dans la Figure 52. L'augmentation de la quantité de carbone dans les composites se traduit par une diminution de la capacité irréversible au premier cycle (valeur indiquée dans le Tableau 4). Cette capacité irréversible exprimée en % correspond à $(C_{\text{décharge}} - C_{\text{charge}})/C_{\text{décharge}}$. Grâce au carbone, les composites ont une surface spécifique BET plus faible que celle du Si ($S_{\text{BET Si}} = 23 \text{ m}^2/\text{g}$, $S_{\text{BET Si/C [77/23]}} = 14 \text{ m}^2/\text{g}$). En outre, la présence d'une plus grande quantité de carbone autour des particules de silicium permet d'établir un meilleur contact électrique entre elles et le réseau percolant. On remarque également que la capacité d'insertion au premier cycle diminue quand la quantité de carbone dans les composites augmente. Par conséquent, en plus de la nitruration du silicium lors de la pyrolyse, qui ne permet pas d'atteindre la capacité théorique du composite, la couche de carbone autour des particules de silicium semble jouer un rôle barrière en empêchant la lithiation totale de toutes les particules.

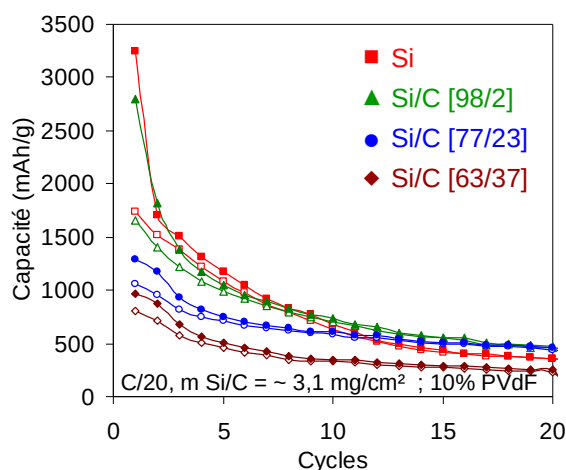


Figure 52 : Cyclabilité du silicium et des composites Si/C avec différents taux de carbone

	Si	Si/C [98/2]	Si/C [77/23]	Si/C [63/37]
Capacité théorique (mAh/g) 1 ^{ère} lithiation	3251	3186	2540	2106
Capacité expérimentale (mAh/g) 1 ^{ère} lithiation	3250	2800	1350	970
Rapport $C_{\text{exp}}/C_{\text{théo}}$	100%	88%	53%	46%
Capacité irréversible au 1 ^{er} cycle	47%	41%	18%	15%

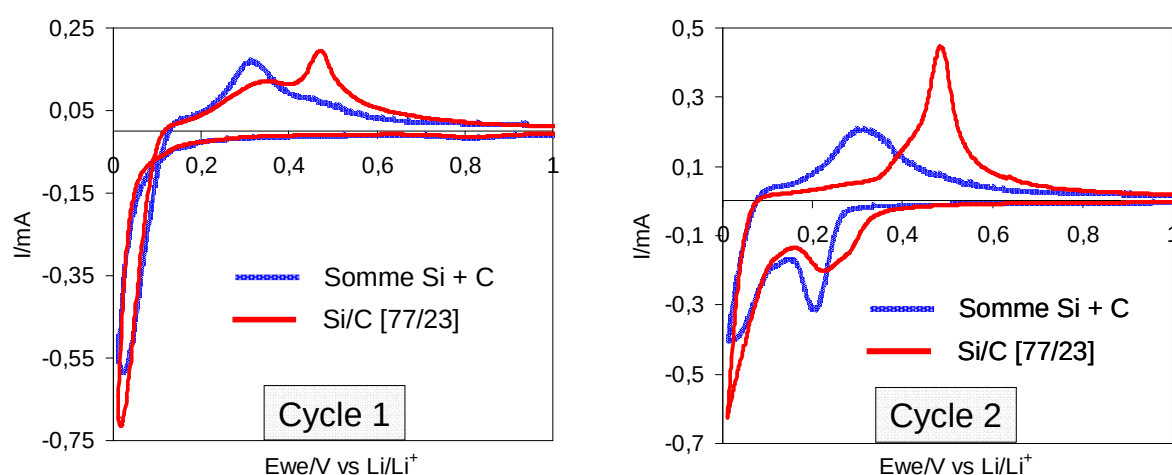
Tableau 4 : Capacité irréversible au premier cycle et capacités théorique et expérimentale d'insertion au premier cycle pour le silicium et les composites Si/C [98/2], Si/C [77/23] et Si/C [63/37].

La Figure 52 montre également que, pour chaque composite, la capacité chute rapidement au cours des premiers cycles, sans effet profitable de l'augmentation de la quantité de carbone. Comme cela a été rapporté dans la littérature pour des composites Si/C préparés par atomisation avec de la résine de formaldéhyde [Chen 2006], le carbone n'empêche pas le broyage électrochimique du Si intervenant lors des premiers cycles, lequel isole les particules de silicium les moins bien connectées par la matrice carbonée. En conclusion, la cyclabilité des composites Si/C préparés à partir de PVA est légèrement améliorée par rapport à celle du silicium mais n'est pas satisfaisante.

Afin de mieux comprendre les raisons de la mauvaise cyclabilité des composites Si/C, un cyclage voltampérométrique a été réalisé à 0,0165 mV/s (correspondant à un courant de C/20) entre 1,2V et 0,01V sur le composite Si/C [77/23]. Des mesures ont également été effectuées

dans les mêmes conditions séparément sur le silicium et sur le carbone issu de la pyrolyse de PVA à 1050°C, dans le but d'identifier les potentiels des pics d'oxydation et de réduction correspondant à la délithiation et la lithiation du silicium et du carbone.

En prenant pour exemple les cycles 1 et 2 de la Figure 53, on peut s'apercevoir que la somme des voltammogrammes du silicium et du carbone dans le rapport 77/23 ne se superposent pas avec celle du composite Si/C [77/23], qui est pourtant un matériau constitué par ces deux composés dans les mêmes proportions. Nous avons donc créé un matériau à part entière qui se comporte électrochimiquement différemment de la somme des deux matériaux qui le composent. Ce phénomène est visible en particulier lors du 2nd cycle car la lithiation (pics de réduction) et la délithiation (pics d'oxydation) n'apparaissent pas au même potentiel.



Sur plusieurs cycles, les voltammogrammes du composite Si/C [77/23] montrent l'apparition et la disparition de certains pics de réduction et d'oxydation, ainsi qu'une variation de leurs intensités (Figure 54).

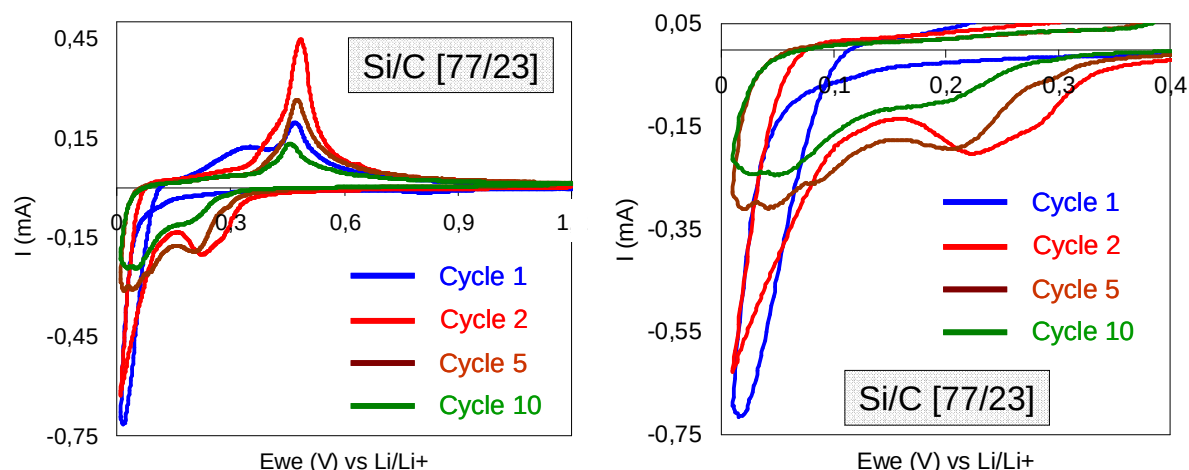


Figure 54: Plusieurs cycles voltampérométriques du composite Si/C [77/23] (à gauche) ; zoom entre 0 et 0,4V (à droite)

Au cours du 1^{er} cycle, le pic de réduction aux alentours de 0,8V indique que la SEI se forme en surface du matériau. Un second pic de réduction correspondant à la lithiation de la périphérie du silicium cristallin en une phase amorphe $\alpha\text{-Li}_y\text{Si}$ avec $y = 3.5 \pm 0.2$. [Obrovac 2007], s'amorce à un potentiel légèrement supérieur à celui choisi pour l'inversion du sens de balayage (0,01V). Par conséquent, la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, correspondant à la lithiation maximale du silicium à température ambiante n'est pas formée. Il semblerait que la vitesse de balayage soit trop rapide pour achever l'insertion complète, à cause d'une faible diffusion dans le composite. Deux pics d'oxydation (0,35V et 0,408V) correspondant à la délithiation du silicium apparaissent au 1^{er} cycle. Le pic à 0,35V est irréversible car il n'apparaît qu'au premier cycle alors que le pic à 0,408V est présent tout au long du cyclage.

Au cours de la 2nde réduction, deux pics correspondant à la formation d'un alliage Li_xSi amorphe apparaissent à 0,22V et 0,28V en plus du pic de réduction à 0,01V [Li 2007], Obrovac 2007]. L'intensité de ces nouveaux pics diminue à partir du 5^{ème} cycle en même temps que le pic à bas potentiel s'élargit. Ces résultats indiquent qu'au cours du cyclage, la lithiation du silicium est de moins en moins effective, probablement au profit de celle du carbone, à cause de l'isolement de certaines particules de silicium du réseau percolant. C'est pour cela que la capacité diminue rapidement pendant les premiers cycles pour ensuite se stabiliser à des valeurs proches de celle du carbone (voir Figure 52).

6 Propriétés de composites Si/C préparés par lyophilisation et par broyage

Compte tenu qu'avec les composites Si/C préparés par atomisation nous n'avons pas eu des résultats totalement satisfaisants, nous nous sommes intéressés à la lyophilisation, car c'est une technique qui a été peu explorée pour ce genre de composites. En outre, bien que le broyage ait été très largement investigué dans la littérature, nous avons quand même décidé de l'utiliser, de manière à avoir des échantillons de référence pour valider les approches par atomisation ou lyophilisation.

6.1 Préparation des composites Si/C par lyophilisation

La thèse vise à explorer certaines méthodes de préparation de composites Si/C qui ont été peu étudiées. La lyophilisation s'inscrit dans cette démarche exploratoire car seulement trois publications [Zhou 2012 ; Ma 2008 ; Hasegawa 2004] concernant la préparation de composites Si/C par cette technique sont parues à ce jour et dans des conditions bien particulières.

La lyophilisation offre, avant tout, les mêmes avantages que l'atomisation. En effet, elle permet de travailler avec une solution aqueuse contenant un polymère dissous et une suspension de nanoparticules de silicium, qui après pyrolyse permettent d'obtenir un composite Si/C. La lyophilisation présente l'avantage majeur qu'il n'y a aucune perte de matière, comme c'est le cas avec le collage du polymère sur les parois du cyclone de l'atomiseur. Enfin, l'étape de nettoyage est très rapide contrairement à l'atomisation (nettoyage uniquement des ballons contenant le mélange Si/polymère). Cela est donc susceptible d'apporter un grain de temps pour l'opérateur.

Le principe de la lyophilisation des solutions aqueuses peut être expliqué avec le diagramme d'équilibre de l'eau (Figure 55).

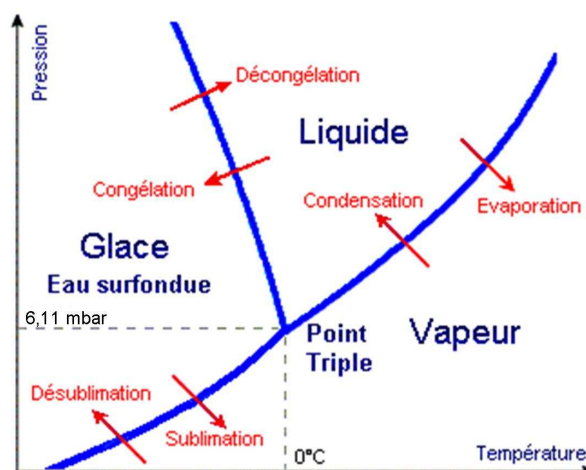


Figure 55 : Diagramme d'équilibre de l'eau

- Les courbes de pressions de vapeur, de sublimation et de fusion se rencontrent au point triple pour une pression de 6,11 mbar (à environ 0°C). A ce point, les trois phases solide, liquide et gazeuse sont simultanément présentes.
- Lorsque la pression est inférieure à 6,11 mbar, l'eau passe directement de l'état solide à l'état gazeux lorsqu'elle atteint la courbe de pression de sublimation.

L'appareil utilisé est un lyophilisateur Alpha 1-4 LSC qui fonctionne sous vide primaire (0,05 mbar) (Figure 56). Afin de démarrer le processus de sublimation, il est nécessaire d'apporter de la chaleur au produit par contact thermique direct avec l'air ambiant. Au cours de la lyophilisation, la glace se sublime et forme de la vapeur d'eau. Le condenseur à -80°C permet de retirer la vapeur d'eau de la chambre de dessiccation, cette dernière gelant à son contact.

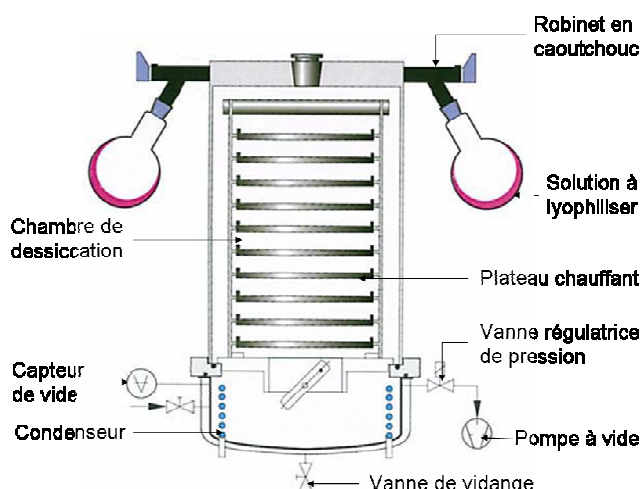


Figure 56 : Schéma du lyophilisateur Alpha 1-4 LSC

De la même manière que pour l'atomisation, le PVA est dissous sous agitation magnétique dans de l'eau désionisée à 60°C, à une concentration de 72g.L⁻¹. Lorsque la solution est limpide, le chauffage est coupé et les nanoparticules de silicium sont ajoutées en maintenant l'agitation. Après 1h d'agitation, la suspension est transvasée dans un ou plusieurs ballons rodés de 100 ml (selon la quantité de liquide), destinés à être fixés ultérieurement aux robinets du lyophilisateur. Les ballons sont plongés dans de l'azote liquide (77 K) une quinzaine de minutes afin de transformer rapidement l'eau en glace, puis sont placés 24h dans un congélateur afin de transformer la totalité de l'eau en glace. Les ballons sont ensuite fixés au lyophilisateur. Lorsque la lyophilisation est terminée, le résidu présent dans les ballons sous forme d'une mousse correspond au mélange Si/PVA. Ce mélange est ensuite pyrolysé à 1050°C (dans les conditions de la Figure 31) afin de former un composite Si/C.

6.2 Préparation des composites Si/C par broyage

Le broyage du silicium et d'un polymère est une technique très largement utilisée qui a pour effet de mêler intimement ces deux matériaux, tout en diminuant leur taille. Par exemple, les travaux de Guo [Guo 2006] montrent une cyclabilité intéressante pour des composites Si/C préparés à partir de PVA. En particulier, le composite Si/C [10/90] obtenu par broyage et pyrolyse à 600°C délivre une capacité d'environ 800 mAh/g au 20^{ème} cycle avec une efficacité coulombique de 80%.

Le silicium et le PVA sont broyés pendant 10 heures sous air dans un bol en acier de 500 ml avec un broyeur planétaire (Retch) ; des billes en acier (23g de billes pour 1g de composite) sont utilisées ; la vitesse de rotation du bol de broyage est de 500 tours/min. A l'issue du broyage, les poudres sont pyrolysées dans des conditions équivalentes à celles des mélanges Si/PVA préparés par atomisation et lyophilisation (Figure 31).

6.3 Comparaison des composites préparés par lyophilisation et broyage à ceux préparés par atomisation

Afin de permettre une comparaison pertinente, les proportions Si/PVA ont été ajustées au rapport 10/90 pour les préparations réalisées par les trois méthodes. Les composites Si/C correspondants contiennent 23% de carbone et 77% de silicium.

Les images MEB du composite Si/C [77/23] préparé par lyophilisation (Figure 57) sont similaires à celles du composite préparé par atomisation (voir Figure 51). Le carbone semble

recouvrir les nanoparticules de silicium et les relier les unes aux autres. A faible grossissement, le composite préparé par broyage se présente sous forme d'agglomérats, facettés, denses et peu poreux, composés de silicium et de carbone. En revanche, à fort grossissement (cliché dans l'encadré), les images sont très similaires à celles obtenues après atomisation ou lyophilisation. Malgré le broyage, la taille des nanoparticules semble donc inchangée.

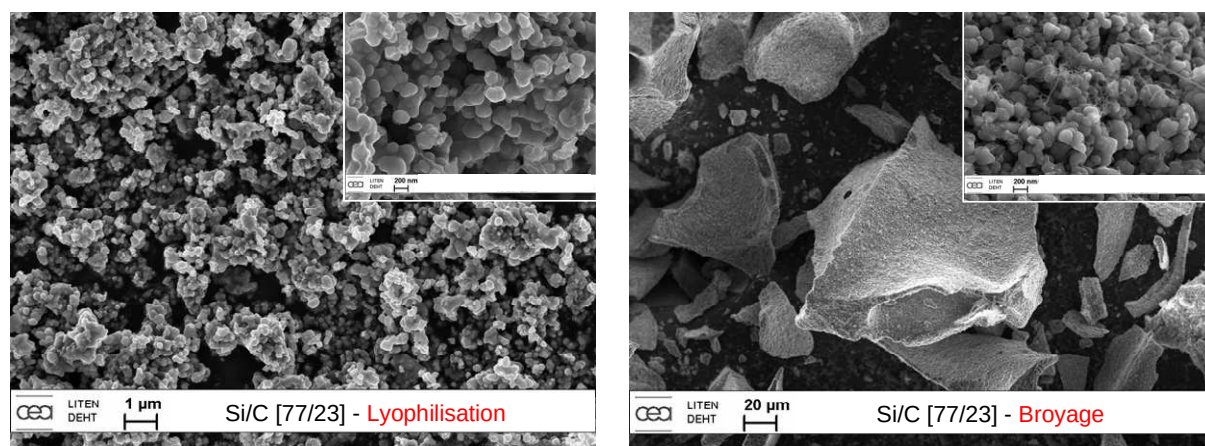


Figure 57 : Images SEM de composites Si/C [77/23] préparés à partir de mélanges Si/PVA (10/90) par lyophilisation (à gauche) et par broyage (à droite) puis pyrolyse à 1050°C

La Figure 58 compare la cyclabilité des composites Si/C préparés par les trois méthodes. Le composite obtenu après lyophilisation présente des capacités de première insertion et irréversible beaucoup plus élevées que celles du composite obtenu après atomisation, bien que les clichés MEB et les surfaces spécifiques BET des deux composites soient similaires (respectivement 13 et 14 m²/g). La forte capacité irréversible et la chute drastique de capacité du composite Si/C ex-lyophilisation pourrait s'expliquer par un faible enrobage ou un enrobage discontinu du silicium par le carbone. Cette interprétation est validée par le fait que l'évolution des capacités de ce composite est comparable à celle observée pour les nanoparticules de silicium. Dans les deux cas, les performances électrochimiques se dégradent très rapidement à cause de l'éclatement des grains qui induit des pertes importantes de percolation électronique.

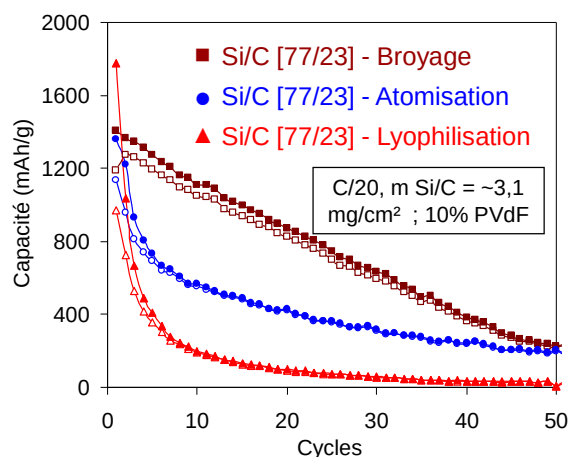


Figure 58 : Cyclabilité des composites Si/C [77/23] préparés par broyage, atomisation et lyophilisation de mélanges Si/PVA (10/90) et pyrolyse à 1050°C

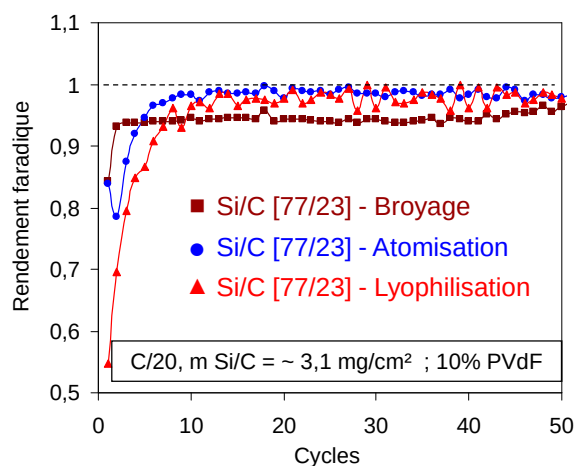


Figure 59 : Evolution du rendement faradique de composites Si/C [77/23] préparés par broyage, atomisation et lyophilisation de mélanges Si/PVA (10/90)

Pour le composite préparé par broyage, la capacité d'insertion (~ 1350 mAh/g) et la capacité irréversible au 1^{er} cycle (16%) sont similaires à celles du composite préparé par atomisation. En revanche, on n'observe pas de chute drastique de capacité au cours des premiers cycles, mais plutôt une diminution linéaire. Ce phénomène pourrait s'expliquer par une percolation électronique préservée plus longtemps entre les grains de silicium présents au sein des agrégats formés avec le carbone lors du broyage (à noter les clichés de MEB différents pour ce composite). Dans la publication de Guo [Guo 2006], la cyclabilité du composite Si/C préparé par broyage le mélange Si/PVA (10/90) n'est présentée que jusqu'au 20^{ème} cycle ; la capacité réversible de 800 mAh/g au 20^{ème} est identique à celle montrée dans la Figure 58. Ceci étant dit, la diminution de capacité se poursuit au-delà du 20^{ème} cycle pour atteindre finalement au 50^{ème} cycle la même capacité que celle des composites obtenus par atomisation au même stade.

L'évolution du rendement faradique des composites Si/C [77/23] préparés par broyage, atomisation et lyophilisation est présentée dans la Figure 59. Pour le composite préparé par atomisation, on s'aperçoit qu'à partir du 10^{ème} cycle, c'est-à-dire après la chute drastique de la capacité, le rendement faradique moyen est de $\sim 0,99$. Il en est de même pour le composite préparé par lyophilisation dont le rendement faradique moyen est élevé ($\sim 0,98$). Cependant, comme la capacité est faible, il est vraisemblable que l'insertion du lithium n'a lieu que dans le carbone ; cela pourrait être l'origine du meilleur rendement faradique quand ces faibles capacités sont atteintes. En revanche, le rendement faradique moyen du composite préparé par broyage est plus faible (0,94). A chaque cycle, une perte irréversible importante apparaît

probablement due aux éclatements progressifs des agrégats faisant apparaître de nouvelles surfaces sur lesquelles se reforme la SEI.

Dans tous les cas, quelle que soit la méthode d'élaboration des composites Si/C à partir de PVA, la diminution de capacité réversible est inévitable et la valeur atteinte au 50^{ème} cycle est faible et similaire.

7 Conclusion

Cette première partie montre que les conditions de préparation des composites affectent la cyclabilité. L'atomisation est une technique intéressante pour enrober les particules de silicium par un polymère avant pyrolyse. Cependant, quelle que soit la teneur en carbone dans les composites ainsi préparés, une diminution importante de capacité intervient au début du cyclage. Ce mauvais enrobage des particules de silicium par le carbone peut être limité par l'emploi de PVA de plus grande masse moléculaire. Le broyage du silicium et du PVA semble permettre de former un mélange plus intime des deux constituants, réduisant ainsi la diminution brutale de capacité.

Cependant, quelle que soit la méthode d'élaboration des composites Si/C, la diminution de capacité à chaque cycle reste inévitable. Nous montrerons dans le chapitre III que ce phénomène est accentué par la fusion du PVA qui se produit lors de la pyrolyse. Nous proposerons une solution permettant de limiter cette fusion et nous montrerons qu'il est possible d'améliorer considérablement la cyclabilité des composites, quelle que soit la méthode employée pour l'élaboration de poudres Si/PVA.

Chapitre 3

Amélioration de la
cyclabilité des
composites Si/C par
réticulation de l'alcool
polyvinylique ou par
ajout d'un catalyseur
favorisant la
graphitisation du
carbone

1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons produit des composites silicium/carbone (Si/C) par trois techniques (atomisation, lyophilisation et broyage) avec de l'alcool polyvinylique comme précurseur carboné. L'idée était de compenser par la présence de carbone les changements de volume importants et répétés du silicium lors de l'insertion/désinsertion du lithium, lesquels conduisent à la détérioration de la morphologie de l'électrode en silicium. Cet effet néfaste compromet l'efficacité du cyclage et la durée de vie des batteries Li-ion, à cause de la perte de contact électrique avec le reste de l'électrode.

Toutefois, bien que cyclabilité des matériaux composites soit meilleure que celle du silicium seul, il faut souligner que leurs performances ne sont pas satisfaisantes car la capacité spécifique diminue rapidement au cours des cycles de charge/décharge. Cela peut être dû au fait que, avec les méthodes de préparation utilisées, les particules de silicium ne sont pas correctement enrobées par le carbone, menant à une chute drastique de la capacité. Il est donc primordial d'améliorer l'enrobage du silicium par le carbone.

Dans ce chapitre, nous présentons deux adaptations des méthodes précédemment pour l'élaboration de poudres Si/PVA, simples à mettre en œuvre et efficaces, et permettant d'optimiser l'enrobage. La première consiste à stabiliser le PVA avant la pyrolyse, et la deuxième à ajouter un catalyseur capable d'augmenter le degré de graphitisation du carbone pendant la pyrolyse. Nous verrons également l'impact de ces techniques sur la cyclabilité des composites Si/C préparés à partir de PVA.

2 Amélioration de la cyclabilité des composites Si/C par réticulation du PVA

Afin de comprendre pourquoi l'enrobage du silicium par le carbone n'est pas optimal, nous nous sommes d'abord intéressés à l'enrobage de l'alcool polyvinylique autour des particules de silicium. Pour cela, nous avons étudié le comportement thermique du PVA par calorimétrie différentielle à balayage (couramment dénommée DSC : Differential Scanning Calorimetry) (annexe 4.6). La courbe de DSC du PVA réalisée entre 20°C et 350°C sous flux d'azote montre la présence de trois pics endothermiques, à 80°C, 180°C et 305°C, correspondant respectivement à l'évaporation d'eau, la fusion et la dégradation du polymère avec élimination de CO₂ et CO.

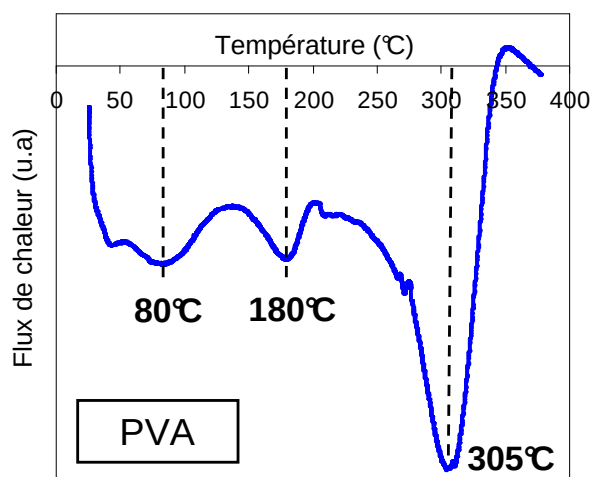


Figure 60 : Courbe de calorimétrie différentielle à balayage du PVA

Le pic de fusion à 180°C suggère qu’au cours de la montée en température, lors de la pyrolyse du composite, il y a fluage du PVA et perte du contact intime avec le silicium. Cette hypothèse est confirmée par la perte de morphologie sphérique après pyrolyse des poudres Si/PVA préparées par atomisation (Figure 51, chapitre II). Afin de limiter ce désagrément, nous proposons de réticuler le PVA avant la pyrolyse des poudres Si/PVA. En outre, il est connu que la réticulation permet d’améliorer le rendement de carbonisation. De plus, la littérature sur les batteries au lithium fait état de l’utilisation de composites Si/C préparés à partir de PVA [Guo 2006 ; Hwa 2012], mais à notre connaissance, le polymère n’a jamais été réticulé avant pyrolyse pour ce type d’application.

2.1 Réticulation du PVA

2.1.1 Détermination d’une méthode de réticulation du PVA

Il convient de déterminer une méthode simple à mettre en œuvre afin de réticuler l’alcool polyvinylique. La réticulation peut s’effectuer de manière chimique, par irradiation ou par traitement thermique [Bolto 2009, Senkevich 2007]. La réticulation chimique est possible avec un grand nombre d’agents réticulants comme des aldéhydes (le formaldéhyde, le glutaraldéhyde, le glyoxal), des acides (l’acide oxalique, maléique, trimesique) ou d’autres agents réticulants comme par exemple le diisocyanate de toluène, l’acroléine ou le divinyle sulphone [Bolto 2009 ; Zhang 2009]. Toutefois, cette méthode ne sera pas envisagée dans notre cas à cause de la toxicité des réactifs ou des sous-produits formés lors de la réticulation. De plus, bien que certains agents de réticulation offrent des taux de réticulation importants, il est nécessaire de travailler à haute pression.

Nous avons choisi la réticulation par traitement thermique (200°C sous air durant 16 heures), simple à mettre en œuvre [Senkevich 2007]. Contrairement à la plupart des autres polymères organiques, le PVA est structurellement simple et se prête à la formation de structures avec des teneurs en carbone élevées, en raison de la présence de groupements hydroxyle faciles à éliminer. L'oxydation sous air à 200°C conduit à la déshydratation partielle du PVA, et donc à l'augmentation du nombre de doubles liaisons C=C. L'analyse du PVA brut et réticulé thermiquement montre une augmentation du nombre de doubles liaisons de $5,11 \times 10^{-4}$ mol/g à $1,26 \times 10^{-3}$ mol/g (Tableau 5) [Senkevich 2007].

Sample	Elemental composition, %			Double bonds, mol/g	Acidic groups, mmol/g
	C	H	O		
Parent PVA	54.55	9.1	36.35	5.11×10^{-4}	0.06
Thermal oxidation product	57.11	7.81	35.08	1.26×10^{-3}	2.22

Tableau 5 : Analyse chimique du PVA brut et réticulé à 200°C sous air durant 16h [Senkevich 2007]

2.1.2 Détermination de la température optimale de réticulation du PVA

La température optimale de réticulation est celle qui, un traitement thermique sous air de 16h, permet de réticuler le polymère suffisamment pour limiter sa fusion durant la pyrolyse. Dans cette optique, des échantillons de PVA brut ont été réticulés sous air dans un four à moufle à 150°C, 170°C, 180°C, 185°C, 190°C, 195°C et 200°C, selon les conditions présentées ci-dessous (Figure 61).

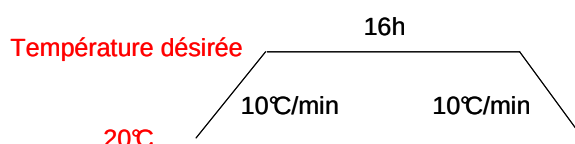


Figure 61 : Conditions de réticulation du PVA

Les échantillons réticulés ont ensuite été analysés par calorimétrie différentielle à balayage entre 20°C et 400°C, afin de suivre l'évolution de la température de fusion du polymère (Figure 62). La température de fusion du polymère augmente de 188°C à 217°C quand la température de réticulation passe de 150°C à 185°C.

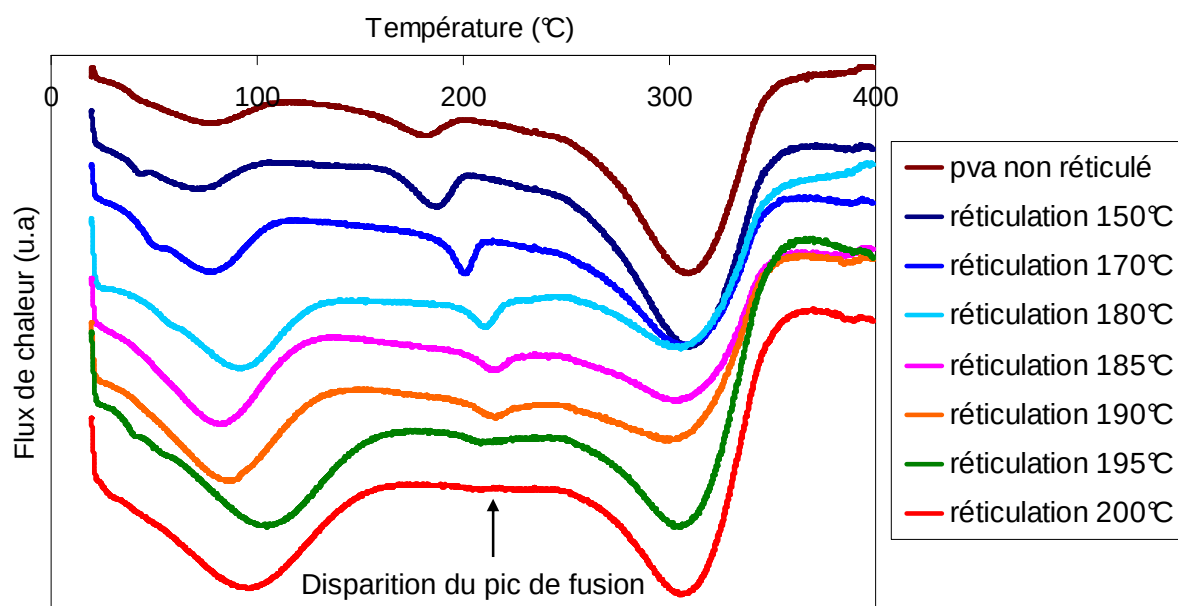


Figure 62 : Evolution du pic de fusion en fonction de la température de réticulation du PVA

Au-delà d'une température de réticulation de 185°C, la température de fusion n'évolue plus, et le pic correspondant diminue, pour totalement disparaître lorsque la réticulation est effectuée à 200°C. Ceci signifie que cette température est suffisante pour limiter la fusion du PVA intervenant lors de la pyrolyse ; elle correspond également à celle déterminée par Senkevich [Senkevich 2007].

2.1.3 Etude du rendement de carbonisation

A partir de résultats d'analyses élémentaires sur des composites Si/C préparés par atomisation, nous avons élaboré une courbe « abaque » représentant la quantité de PVA présente initialement dans un mélange Si/PVA, en fonction de la teneur en carbone finale du composite Si/C après réticulation et pyrolyse à 1050°C (Figure 63). Pour comparaison, nous avons également inclus les données pour les composites dont le PVA n'a pas été réticulé.

Nous pouvons ainsi constater que le rendement de carbonisation est nettement amélioré lorsque le PVA est réticulé avant pyrolyse. En prenant l'exemple des mélanges Si/PVA contenant 80% de polymère, on note ainsi que le composite Si/C contient ~40% de carbone après réticulation et pyrolyse et seulement 9% de carbone lorsque le PVA n'est pas réticulé avant pyrolyse.

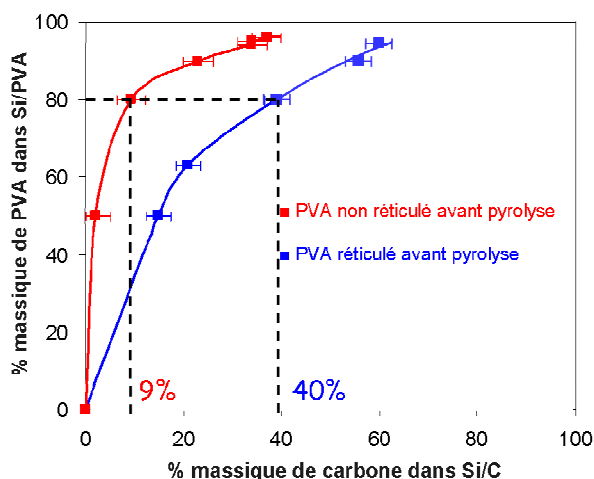


Figure 63 : Estimation de la quantité de carbone présente dans un composite Si/C en fonction du pourcentage de PVA réticulé ou non dans Si/PVA

2.2 Comparaison des carbones issus du PVA réticulé ou non

Les clichés de MEB obtenus après pyrolyse du PVA non réticulé montrent des agrégats de carbone en forme de « paillettes » dont les arrêtes sont arrondies (Figure 64). En revanche, les agrégats de carbone issus de la pyrolyse du PVA réticulé semblent plus denses et sont facettés, avec des arêtes vives et des faces lisses parsemées de pores de 200nm de diamètre. Ces derniers proviennent vraisemblablement de l'évolution des gaz formés par décomposition du PVA lors de la pyrolyse. D'ailleurs, les mesures d'adsorption d'azote sur ces carbones indiquent une surface spécifique plus développée sans réticulation du PVA (79 m²/g) qu'avec réticulation (13 m²/g). La réticulation du PVA conduit donc à une modification de la morphologie et la texture du carbone.

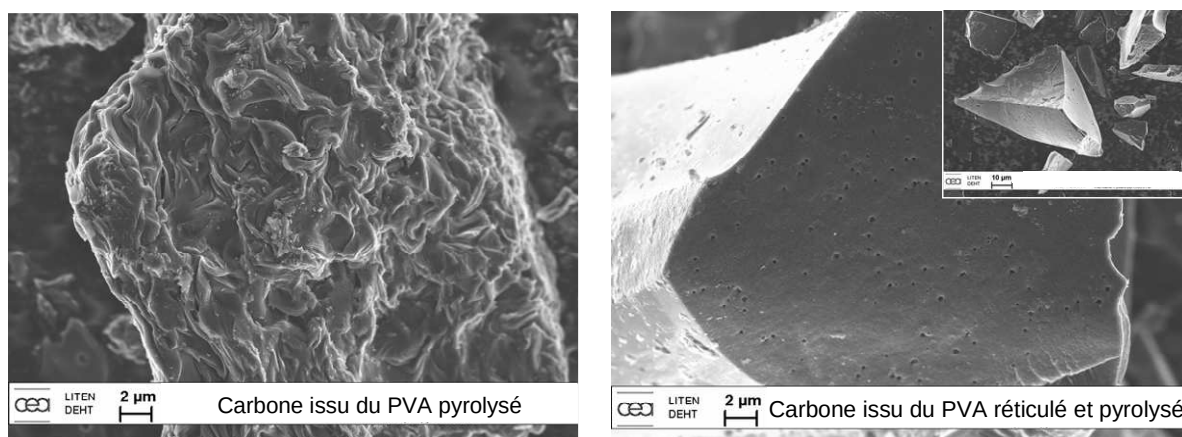


Figure 64 : Clichés de MEB de carbones provenant du PVA pyrolysé à 1050°C (à gauche) et du PVA réticulé et pyrolysé à 1050°C (à droite)

Les spectres Raman (annexe 4.4) des carbones issus de PVA pyrolysé à 1050°C et de PVA réticulé puis pyrolysé à 1050°C sont montrés dans la Figure 65. On observe les deux bandes classiques D et G correspondant respectivement aux défauts et au mode E_{2g} des carbones. Les deux spectres sont quasi identiques avec un rapport d'intensités $I_D/I_G = 0.93$; on peut donc en déduire que l'ordre structural est identique pour les deux carbones, qu'il y ait ou pas réticulation préalable du PVA. La principale différence entre les deux carbones reste donc texturale.

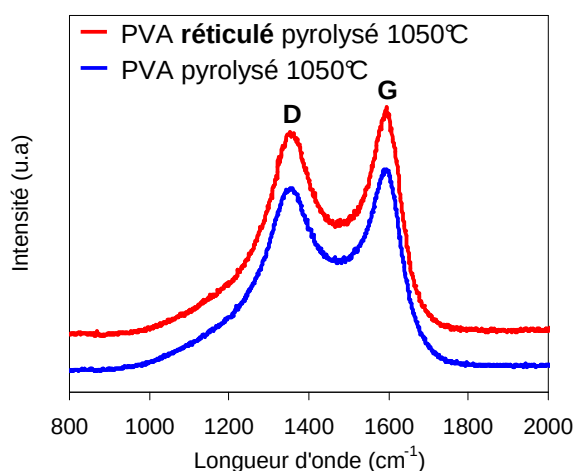


Figure 65 : Spectres Raman des carbones issus du PVA pyrolysé et du PVA réticulé et pyrolysé

2.3 Observation MEB des mélanges Si/PVA réticulé ou non et des composites Si/C correspondants

2.3.1 Observation MEB des mélanges Si/PVA obtenus par atomisation

Les mélanges Si/PVA contenant 50% et 90% massique de PVA préparés par atomisation, et réticulés ou non réticulés, ont été observés par microscopie électronique à balayage (Figure 66). Le PVA n'étant pas conducteur, un film de carbone a été déposé sur les échantillons afin de limiter les effets de charges lors des observations. Lorsque le PVA du mélange Si/PVA n'est pas réticulé, celui-ci apparaît dans un état « vitreux » autour des nanoparticules de silicium. En revanche, lorsque le polymère est réticulé, cet état « fondu » n'est plus visible. Avant réticulation, les sphères de PVA sont majoritairement isolées les unes des autres. Après réticulation, ces sphères sont liées entre elles.

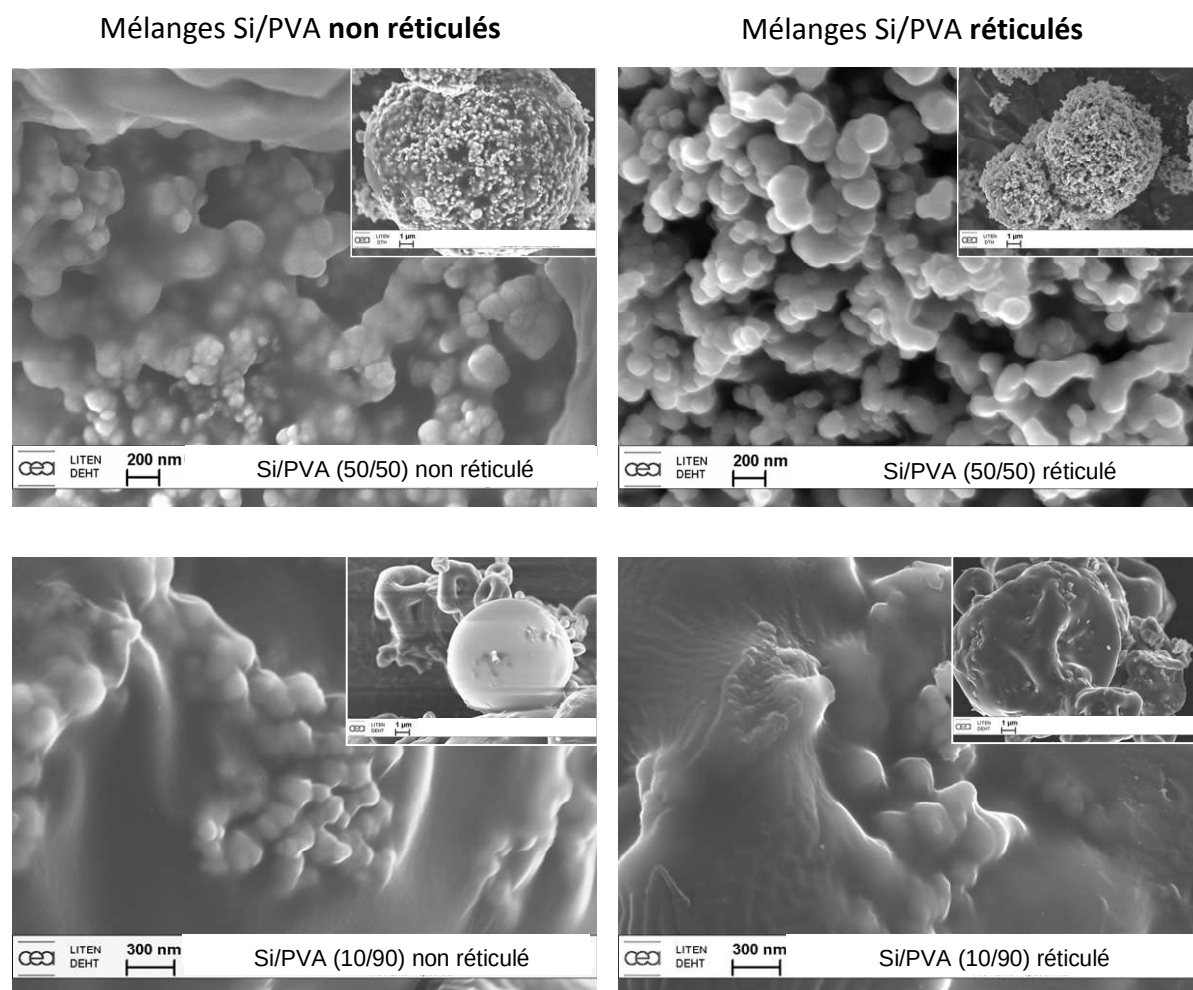


Figure 66 : Images SEM de mélanges Si/PVA préparés par atomisation, non réticulés (à gauche) et réticulés (à droite)

2.3.2 Observation MEB des composites Si/C obtenus après atomisation d'un mélange Si/PVA

La Figure 67 montre les images MEB des composites Si/C préparés par atomisation d'un mélange Si/PVA (10/90), avec et sans réticulation du PVA. A ce stade, il faut rappeler que nous avons montré précédemment que le rendement de carbonisation du PVA est amélioré après réticulation. L'analyse élémentaire des composites Si/C préparés par atomisation révèle que le mélange Si/PVA (10/90) pyrolysé à 1050°C permet d'obtenir un composite Si/C [77/23], alors qu'une étape de réticulation du PVA avant pyrolyse de ce mélange permet d'obtenir un composite Si/C [44/56]. L'image MEB de ce dernier composite (Figure 67, droite) montre que, comparativement à Si/C [77/23] (Figure 67, gauche), les nanoparticules de Si apparaissent soudées les unes aux autres, ce qui confirme que la quantité de carbone qui les recouvre est plus importante.

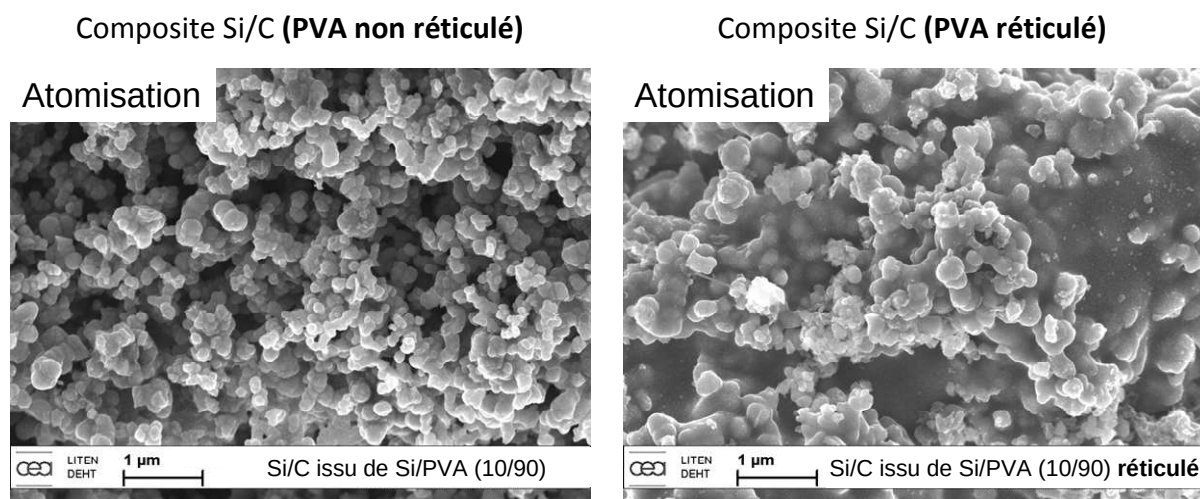


Figure 67 : Images MEB des composites Si/C [77/23] issu de Si/PVA (10/90) (à gauche) et Si/C [44/56] issu de Si/PVA (10/90) réticulé (à droite)

Les clichés obtenus par microscopie électronique à transmission sur le composite Si/C [44/56] permettent de confirmer la présence d'une couche de carbone d'environ 6 nm d'épaisseur autour des nanoparticules de silicium (Figure 68). En bon agrément avec les analyses élémentaires, cette dernière est donc plus épaisse que celle du composite Si/C [77/23] (Figure 38, chapitre II). L'épaisseur de la couche a été mesurée en différents points du composite SiC [44/56] et, mis à part très localement des épaisseurs plus importantes, il semblerait que dans l'ensemble elle soit plus uniforme que dans le cas du composite Si/C [77/23].

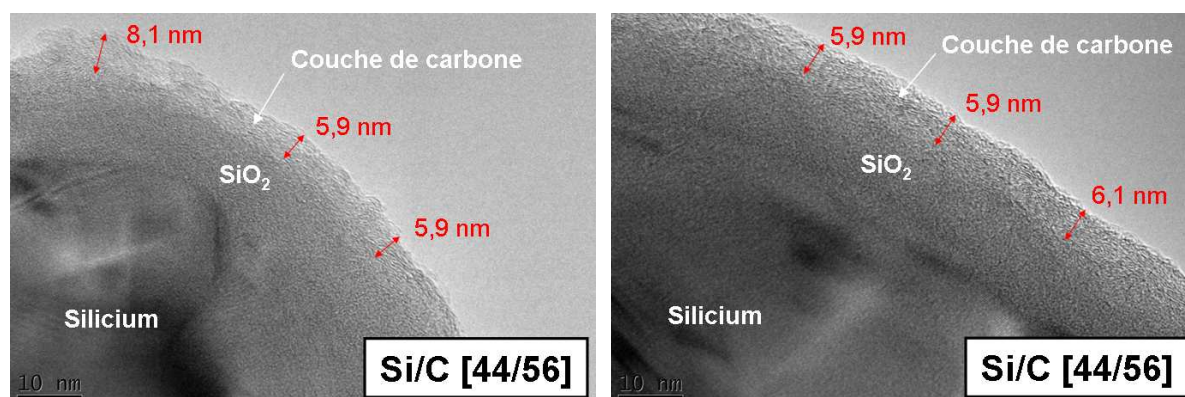


Figure 68 : Clichés obtenus par microscopie électronique à transmission du composite Si/C [44/56] préparé par atomisation, réticulation et pyrolyse à 1050°C du mélange Si/PVA (10/90).

En conclusion, le silicium du composite réticulé est recouvert d'une couche plus épaisse et plus uniforme de carbone par rapport à un composite issu du même mélange Si/PVA qui n'a pas été réticulé.

2.3.3 Observation MEB des composites Si/C obtenus après broyage d'un mélange Si/PVA

Tout comme pour l'atomisation, les particules de Si du composite Si/C préparé à partir de PVA réticulé (Figure 69 droite) sont beaucoup plus liées les unes aux autres que celles du composite Si/C dont le PVA n'a pas été réticulé (Figure 69 gauche). Ceci confirme également une plus grande quantité de carbone après réticulation. Cependant, à la différence de l'atomisation, le broyage du silicium et du PVA forme des agrégats Si/PVA dont la présence est maintenue après réticulation et pyrolyse.

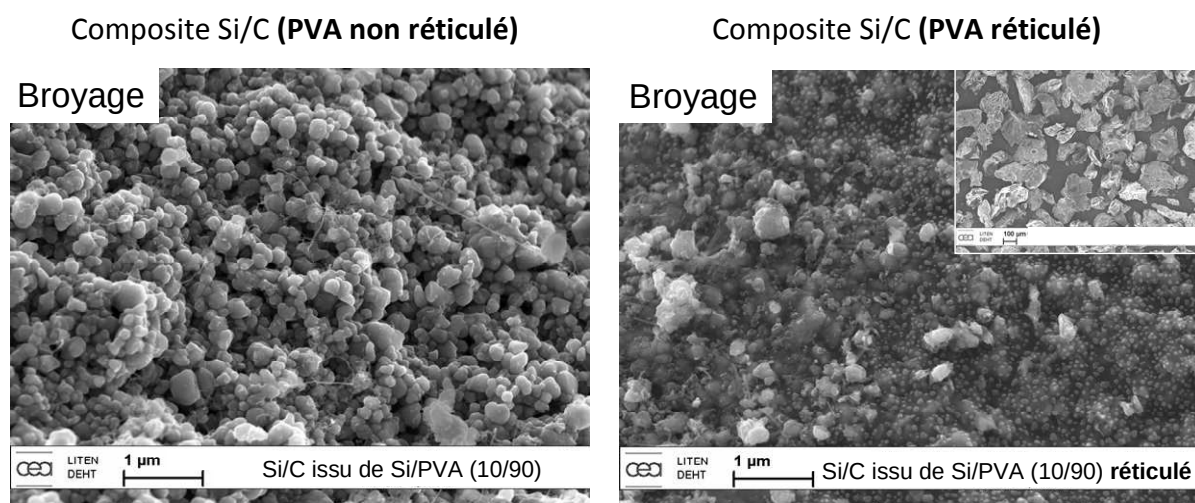


Figure 69 : Images MEB de composites Si/C [77/23] issu de Si/PVA (10/90) (à gauche) et Si/C [44/56] issu de Si/PVA (10/90) réticulé (à droite).

Une coupe du composite Si/C [44/56] a été réalisée par ultramicrotomie (annexe 4.2). La Figure 70 montre les clichés de microscopie électronique à transmission de cette coupe, en périphérie et plus au cœur des agrégats. Ainsi, nous observons que les grains de silicium sont répartis dans tout l'agrégat et que chaque grain est enrobé par du carbone. Par conséquent, il est probable que le carbone puisse jouer un rôle tampon lors de l'expansion volumique du silicium au cours de la lithiation.

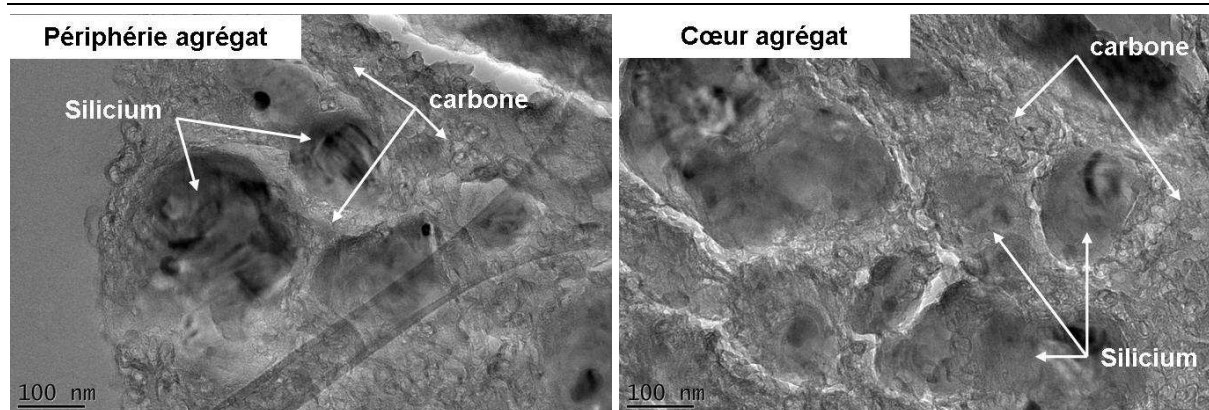


Figure 70 : Vue en coupe par MET d'un agrégat du composite Si/C [44/56] issu de Si/PVA (10/90) réticulé

2.4 Effet de la réticulation du PVA sur les performances électrochimiques des composites Si/C

2.4.1 Composites Si/C élaborés à partir de mélanges Si/PVA (10/90)

Indépendamment de la technique d'élaboration des composites (atomisation ou broyage), la capacité de première insertion est plus faible après réticulation du PVA (Tableau 6). Ceci est logique puisque les composites Si/C préparés à partir de PVA réticulé contiennent beaucoup moins de silicium que les autres. D'ailleurs, on constate que les rapports de capacités de première insertion sans et avec réticulation sont les mêmes, que l'on considère les capacités expérimentales ou théoriques (calculées en totalisant les capacités du silicium et du carbone dans leurs proportions respectives). De plus la capacité irréversible au premier cycle n'est pas spécialement affectée par la réticulation, bien que la surface spécifique (Tableau 6) des composites préparés par réticulation du PVA soit légèrement plus faible que celle des autres composites.

Les Figure 71 et Figure 73 montrent la cyclabilité des composites Si/C obtenus à partir de mélanges Si/PVA (10/90) avec et sans réticulation du PVA, pour des mélanges Si/PVA réalisés respectivement par atomisation et par broyage. La réticulation du PVA permet d'améliorer considérablement la cyclabilité des composites Si/C : grâce à la réticulation, la diminution de capacité réversible après 50 cycles n'est respectivement que de 38% et 30% pour des composites Si/C [44/56] préparés par atomisation et par broyage, alors qu'elle était de 83% et de 90% pour les composites Si/C [77/23] sans réticulation du PVA (Tableau 6).

Par ailleurs, sur les premiers cycles, le rendement faradique du composite Si/C [44/56] préparé par atomisation avec réticulation est amélioré par rapport à celui du composite Si/C

[77/23] sans réticulation (Figure 72). Dès le 2nd cycle, il s'élève à 0,95 pour le composite Si/C [44/56], alors qu'il n'est seulement que de 0,81 pour le composite Si/C [77/23] ; en revanche sur les cycles suivants on ne note pas de différences notables entre les deux composites, avec des valeurs qui tendent vers moyenne de 0,97-0,98. L'amélioration du rendement faradique est beaucoup plus nette dans le cas des composites préparés par broyage. En effet, le composite Si/C [44/56] avec réticulation a un rendement faradique moyen de 0,98 alors qu'il n'est seulement que de 0,94 pour le composite Si/C [77/23] sans réticulation (Figure 74).

En résumé, le carbone obtenu après réticulation du PVA semble limiter la déconnection des nanoparticules de silicium du réseau percolant et favoriser ainsi la désinsertion du lithium au cours du cyclage.

Ceci étant dit, les effets de la réticulation du PVA ont été démontrés ci-dessus par comparaison de composites contenant des proportions différentes de silicium, même si les proportions Si/PVA étaient les mêmes dans les mélanges de départ. Il se pourrait donc en effet que les différences de cyclabilité observées soient liées à des contraintes mécaniques de dilatation différentes. Pour statuer sur cette question, il est donc nécessaire de préparer des composites de mêmes rapports Si/C, avec et sans réticulation du PVA avant pyrolyse.

Atomisation

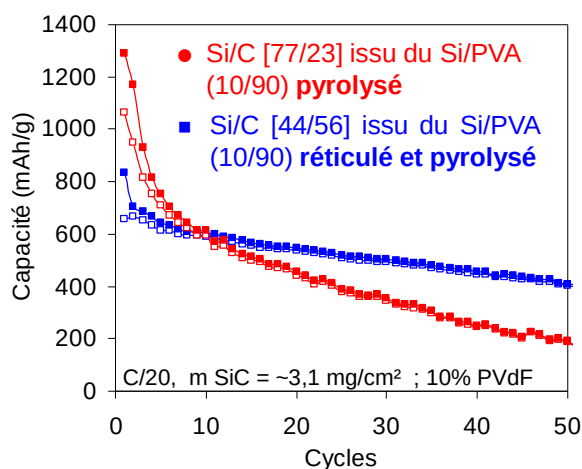


Figure 71 : Cyclabilité de composites Si/C préparés par atomisation du mélange Si/PVA (10/90) dont le PVA a été réticulé ou non avant pyrolyse

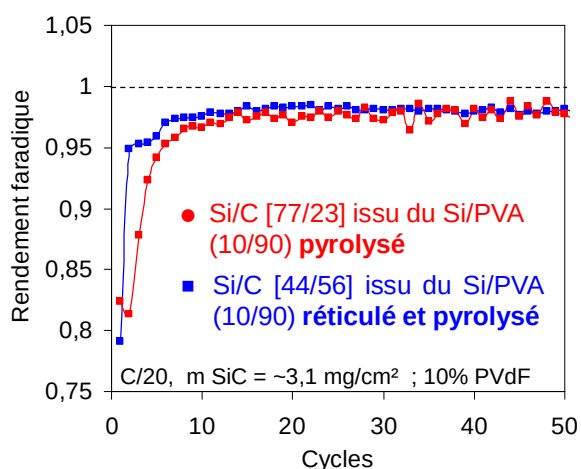


Figure 72 : Evolution du rendement faradique de composites Si/C préparés par atomisation du mélange Si/PVA (10/90) dont le PVA a été réticulé ou non avant pyrolyse

Broyage

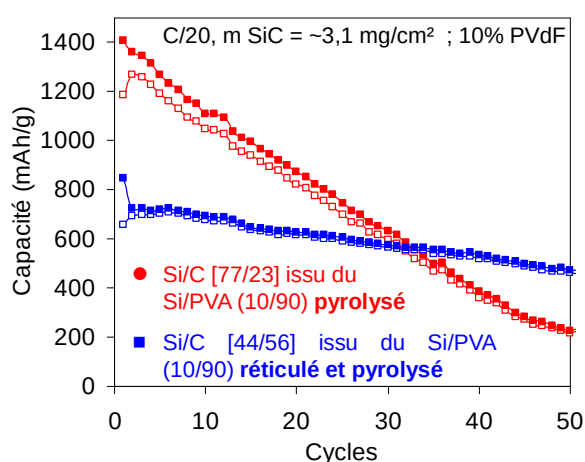


Figure 73 : Cyclabilité de composites Si/C préparés par broyage du mélange Si/PVA (10/90) dont le PVA a été réticulé ou non avant pyrolyse

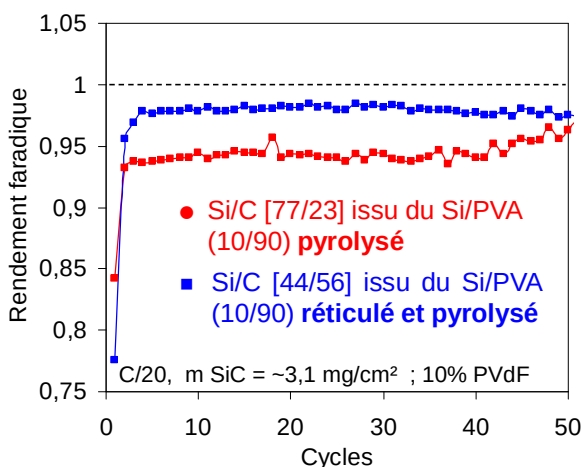


Figure 74 : Evolution du rendement faradique de composites Si/C préparés par broyage du mélange Si/PVA (10/90) dont le PVA a été réticulé ou non avant pyrolyse

Composite Si/C	Réticulation du mélange Si/PVA (10/90)	Capacité théorique (mAh/g) 1 ^{ère} insertion	Capacité expérimentale (mAh/g) 1 ^{ère} insertion	Capacité irréversible au 1 ^{er} cycle	Diminution de capacité réversible après 50 cycles	Surface spécifique (m ² /g)
Atomisation						
Si/C [77/23]	Non	2540	1290	18%	83%	14
Si/C [44/56]	Oui	1559	830	21%	38%	4,6
Broyage						
Si/C [77/23]	Non	2540	1410	16%	90%	12
Si/C [44/56]	Oui	1559	840	22%	30%	8

Tableau 6 : Capacités théoriques, expérimentales et irréversibles des composites Si/C [77/23] et Si/C [44/56] préparés par atomisation et par broyage

2.4.2 Composites de rapports Si/C équivalents obtenus avec et sans réticulation du PVA

Pour mieux mettre en évidence l'effet de la réticulation du PVA, nous avons préparé des composites Si/C avec ~40% de carbone par atomisation de Si/PVA, suivie ou non de réticulation. Pour connaître le rapport Si/PVA nécessaire, il faut se référer aux courbes présentées Figure 63. Ainsi, un composite Si/C [63/37] a été préparé par pyrolyse d'un mélange Si/PVA (4/96) et un composite Si/C [61/39] par pyrolyse d'un mélange Si/PVA (20/80) réticulé (compositions déterminées par analyse élémentaire du carbone).

Les enductions ont été réalisées de manière à obtenir des masses surfaciques d'électrodes équivalentes (~2,4 mg/cm² de composite), en utilisant deux liants différents : le fluorure de polyvinylidène (PVdF) et l'acide polyacrylique (PAA). Les Figure 75 et Figure 76 montrent la cyclabilité des composites Si/C [63/37] (PVA non réticulé) et Si/C [61/39] (PVA réticulé) pour des électrodes élaborées respectivement avec les liants PVdF et PAA. Rappelons que, d'après l'état de l'art présenté dans le chapitre I (paragraphe 3.3), la cyclabilité du silicium et des composites Si/C semble meilleure avec le PAA [Buqa 2006 ; Magasinski 2010]. Nous présenterons une étude plus complète de l'effet de ce liant dans le chapitre IV.

Liant = Fluorure de polyvinylidène (PVdF)

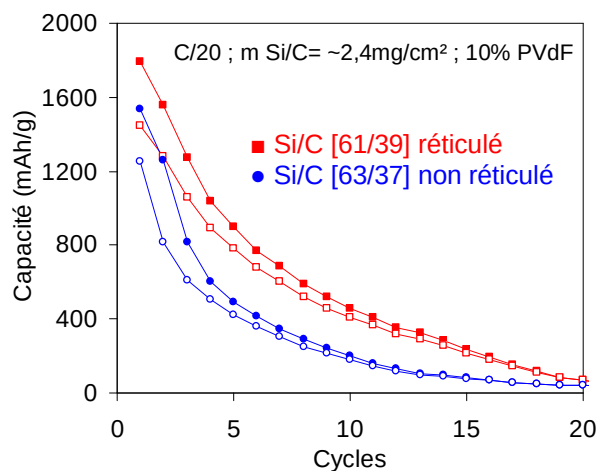


Figure 75 : Cyclabilité de deux composites Si/C de compositions comparables préparés avec et sans réticulation du PVA avant pyrolyse. **Liant PVdF**

Liant = Acide polyacrylique (PAA)

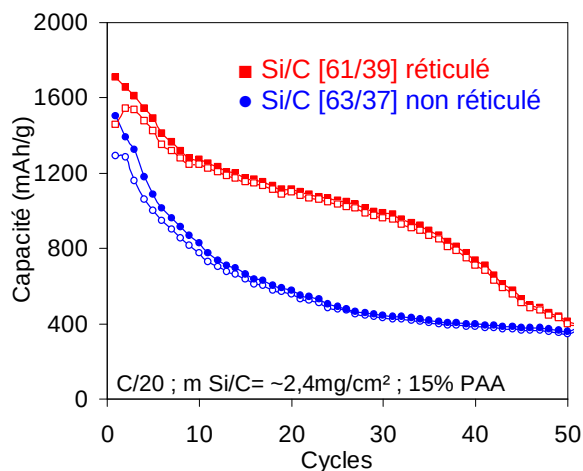


Figure 76 : Cyclabilité de deux composites Si/C de compositions comparables préparés avec et sans réticulation du PVA avant pyrolyse. **Liant PAA**

Mélange Si/PVA	Réticulation	Composite Si/C	Capacité théorique 1 ^{ère} insertion (mAh/g)	Capacité expérimentale 1 ^{ère} insertion (mAh/g)	Capacité irréversible au 1 ^{er} cycle	Surface spécifique (m ² /g)
Liant = Polyfluorure de vinylidène (PVdF)						
Si/PVA (4/96)	non	Si/C [63/37]	2106	1540	18%	2,4
Si/PVA (20/80)	oui	Si/C [61/39]	2073	1790	19%	1,3
Liant = Acide polyacrylique (PAA)						
Si/PVA (4/96)	non	Si/C [63/37]	2106	1500	14%	2,4
Si/PVA (20/80)	oui	Si/C [61/39]	2073	1710	15%	1,3

Tableau 7 : Capacités théoriques, expérimentales et irréversibles ainsi que la surface spécifique BET des composites Si/C [63/37] et Si/C [61/39] préparés par atomisation

Indépendamment de la nature du liant utilisé dans les électrodes, la capacité expérimentale de première insertion est plus importante pour le composite réticulé. Lorsque le liant utilisé est du PVdF, 86% de la capacité théorique est atteinte après réticulation du PVA, contre seulement 73% sans réticulation (Figure 75). De même, avec le PAA, 82% de la capacité théorique est atteinte avec le composite Si/C [61/39] (avec réticulation) contre seulement 71% pour le composite Si/C [63/37] (sans réticulation) (Figure 76). La diffusion des ions lithium

semble donc favorisée dans le carbone issu du PVA réticulé. Sachant que ce carbone est structuralement semblable au carbone issu de PVA non réticulé, le seul facteur que l'on peut invoquer pour expliquer cette propriété est sa plus grande compacité (voir les clichés de MEB de la Figure 64). Ce carbone peut donc exercer une grande force de compression autour des particules de silicium, augmentant ainsi la percolation et donc la capacité d'insertion. Cependant, il ne faut pas négliger la nitruration (montrée au chapitre II) à la périphérie des grains de silicium, qui a lieu pendant la pyrolyse du composite sous flux d'azote. Dans tous les cas, une partie de l'écart entre les capacités de première insertion théorique et expérimentale doit donc être attribuée à la présence du nitrure de silicium. Pour ce qui est de la capacité irréversible au premier cycle on note qu'elle est sensiblement équivalente pour les deux types de composites (Tableau 7).

Les Figure 75 et Figure 76 montrent que la cyclabilité dépend non seulement du type de composite, mais aussi du liant utilisé. Pour les électrodes préparées avec du PVDF, la capacité du composite réticulé diminue très rapidement et atteint celle du composite non réticulé, qui est d'ailleurs presque nulle, au bout d'une vingtaine de cycles (Figure 75). Si on utilise le PAA comme liant (Figure 76), la capacité du composite réticulé reste plus élevée que celle du composite non réticulé, avec des valeurs très intéressantes jusqu'aux environs de 35 cycles, où la capacité chute assez drastiquement. Ces résultats indiquent que, même si les composites réticulés semblent posséder des comportements électrochimiques plus intéressants, ils ne sont pas encore optimisés.

Afin de mieux mettre en évidence les effets de la réticulation, nous avons choisi d'effectuer le cyclage gavanostatique en limitant la capacité d'insertion. Les Figure 77 et Figure 78 montrent les performances électrochimiques des composites non réticulé et réticulé avec une limitation de capacité d'insertion à 800 mAh/g, pour des électrodes élaborées respectivement avec du PVdF et du PAA (Figure 78).

Liant = Fluorure de polyvinylidène
(PVdF)

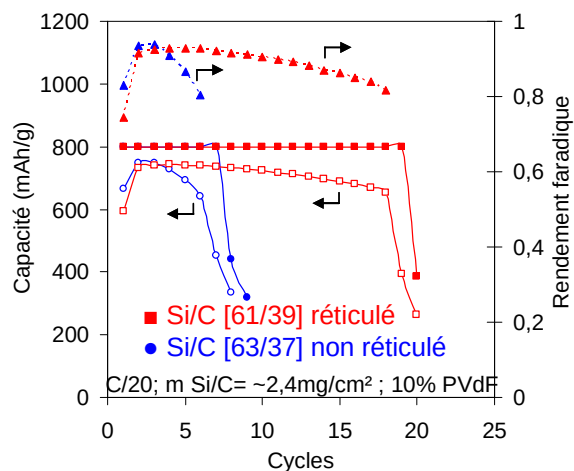


Figure 77 : Cyclabilité avec **limitation de la capacité d'insertion à 800mAh/g** pour deux composites Si/C préparés par atomisation, avec et sans réticulation du PVA avant pyrolyse. **Liant PVdF**

Liant = Acide polyacrylique
(PAA)

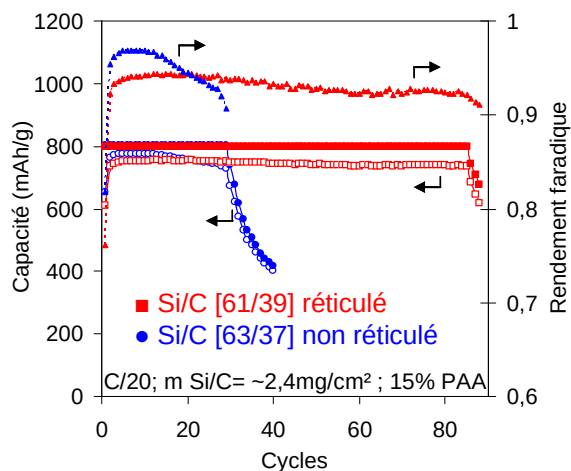


Figure 78 : Cyclabilité avec **limitation de la capacité d'insertion à 800mAh/g** pour deux composites Si/C préparés par atomisation, avec et sans réticulation du PVA avant pyrolyse. **Liant PAA**

Indépendamment de la nature du liant utilisé dans les électrodes, la réticulation du PVA permet de maintenir la capacité d'insertion du composite réticulé à 800 mAh/g durant un plus grand nombre de cycles, comparativement au composite Si/C [63/37] (non réticulé). Toutefois, les performances sont bien meilleures avec le PAA, puisque la capacité d'insertion est maintenue durant 85 cycles pour le composite Si/C [61/39] (réticulé), contre seulement 28 cycles lorsque le PVA n'est pas réticulé. La limitation de capacité d'insertion des composites permet ainsi de montrer un réel effet positif de la réticulation, notamment parce que l'expansion volumique du silicium est moindre, donc mieux contenue par le carbone. Toutefois, le rendement faradique du composite réticulé n'est pas optimal. Il s'élève à 0,93 lorsque l'électrode est préparée avec du PAA, ce qui indique qu'à chaque cycle, une partie importante des ions lithium insérés dans le composite n'est pas désinsérée.

Ces résultats nous indiquent que le composite Si/C n'est pas encore optimisé. C'est pour cela que dans la section suivante nous allons étudier l'effet du rapport Si/C et de la méthode de préparation des composites réticulés.

2.4.3 Détermination du meilleur rapport Si/C avec réticulation du PVA après atomisation

Nous venons de vérifier qu'il est préférable de réticuler le PVA pour améliorer les performances électrochimiques de nos composites. Il convient maintenant de déterminer le rapport Si/C qui offre la meilleure cyclabilité avec une capacité réversible acceptable. Pour y

parvenir, quatre composites Si/C avec 15%, 39%, 56% et 60% de carbone ont été élaborés par atomisation, en réticulant le PVA avant pyrolyse à 1050°C. Les enductions ont été réalisées de manière à obtenir pour chaque électrode une masse surfacique équivalente ($\sim 2,4 \text{ mg/cm}^2$ de composite). Les électrodes seront préparées avec du PVdF comme liant, car le chapitre IV sera dédié à une étude détaillée du PAA comme liant.

Le Tableau 8 montre que comme on peut s'y attendre, la capacité expérimentale de première insertion est d'autant plus élevée que la quantité de silicium est importante dans le composite. Quand la quantité de carbone dans le composite augmente, la capacité expérimentale d'insertion est de plus en plus éloignée de la valeur théorique. En d'autres termes, l'épaisseur de la couche de carbone a un effet sur la diffusion des ions lithium vers le silicium.

Mélanges Si/PVA	Composites Si/C	Capacité théorique 1 ^{ère} insertion (mAh/g)	Capacité expérimentale 1 ^{ère} insertion (mAh/g)	Rapport $C_{\text{exp}}/C_{\text{théo}}$
Si/PVA (50/50)	Si/C [85/15]	2798	2400	86%
Si/PVA (20/80)	Si/C [61/39]	2073	1590	77%
Si/PVA (10/90)	Si/C [44/56]	1559	830	53%
Si/PVA (6/94)	Si/C [40/60]	1438	540	37%

Tableau 8 : Capacités théoriques, expérimentales et taux de lithiation des composites Si/C contenant des quantités variables de carbone

La cyclabilité des composites Si/C [85/15], Si/C [61/39], Si/C [44/56] et Si/C [40/60] est présentée dans la Figure 79. On remarque que la cyclabilité est d'autant meilleure que la capacité de première insertion est faible, notamment pour les composites Si/C [44/56] et Si/C [40/60] dont la diminution de capacité réversible par cycle est respectivement 0,75% et 1,08%. En outre, les rendements faradiques de ces deux composites sont égaux à 0,99 à partir du 10^{ème} cycle (Figure 80), ce qui signifie que la désinsertion du lithium est presque complète. Par conséquent, le carbone joue un rôle bénéfique en limitant probablement l'isolement des particules de silicium du réseau percolant. En revanche, la capacité des composites Si/C [85/15] et Si/C [61/39] diminue très rapidement pour atteindre des valeurs négligeables au bout de 30 cycles (Figure 79) ; les rendements faradiques de ces composites sont les plus faibles (Figure 80).

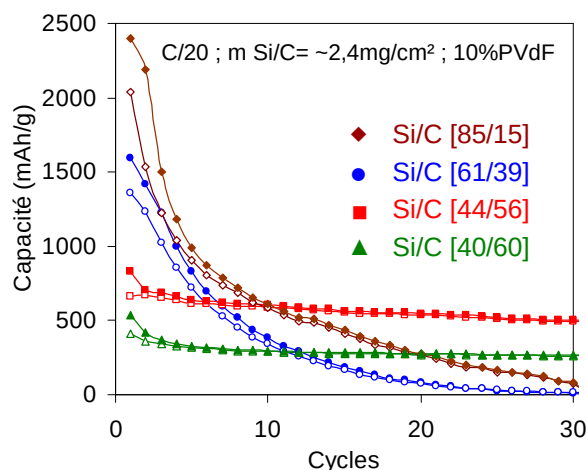


Figure 79 : Cyclabilité de composites Si/C préparés par atomisation, réticulation du PVA et pyrolyse à 1050°C

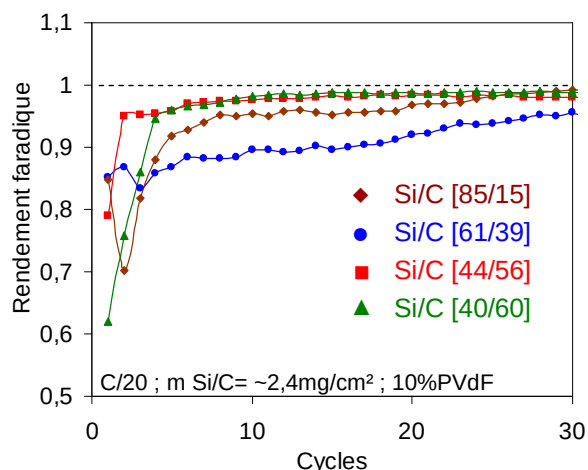


Figure 80 : Evolution du rendement faradique de composites Si/C préparés par atomisation, réticulation du PVA et pyrolyse à 1050°C

En conclusion, les composites Si/C réticulés avec une quantité de carbone comprise entre 56% et 60% présentent un très bon compromis entre la capacité atteinte et la cyclabilité. En particulier, le composite Si/C [44/56] offre une capacité réversible environ double de la capacité théorique du graphite avec la meilleure cyclabilité.

1.4.4 Performances de composites Si/C [44/56] réticulés obtenus après atomisation ou broyage

Nous avons préparé un composite Si/C [44/56] par broyage puis réticulation du PVA, afin de comparer ses performances électrochimiques à celles du composite Si/C [44/56] obtenu par atomisation puis réticulation du PVA, et de vérifier si la méthode de mélange du Si et du PVA a un effet quelconque. La Figure 81 montre qu'aux erreurs de mesure près, la cyclabilité des deux composites est comparable. Ceci semble indiquer que le contact intime entre le silicium et le carbone apporté par le broyage ou l'atomisation favorise la réversibilité du système.

Si cette interprétation est correcte, on devrait donc obtenir de bien moins bonnes performances en réalisant un mélange mécanique des constituants d'électrode. Pour ce faire, nous avons mélangé 80% d'un mélange de nanoparticules de silicium/carbone obtenu par réticulation du PVA et pyrolyse à 1050°C (dans des proportions Si/C (44/56), 10% de PVdF préalablement dissous dans le solvant N-Méthyl-2-pyrrolidone et 10% de percolant Super C65 par agitation magnétique (à 500 tours/minutes) durant 30 minutes. Comme pour les deux autres composites, l'enduction a été réalisée de manière à avoir une masse surfacique de ~2,4 mg/cm².

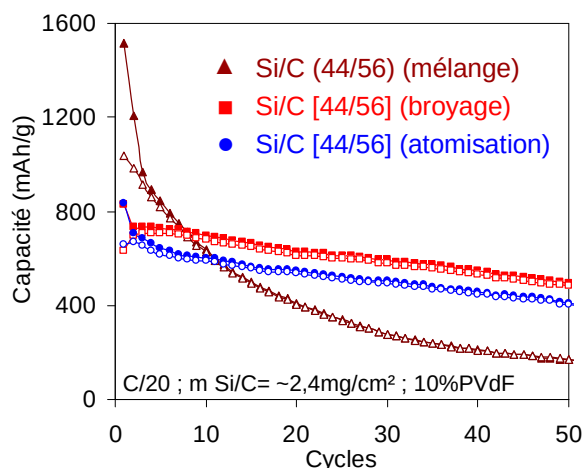


Figure 81 : Cyclabilité des composites Si/C [44/56] préparés par différentes techniques

La Figure 81 montre que la capacité théorique (1559 mAh/g) est atteinte au premier cycle pour le mélange de carbone et de silicium Si/C (44/56) (noté Si/C (mélange)). Cela signifie que la totalité du silicium est actif. En comparaison, seulement 53% de la capacité théorique est atteinte pour les composites préparés par broyage et par atomisation (notés respectivement Si/C (broyage) et Si/C (atomisation)). La moitié du silicium contenue dans ces composites n'est donc pas lithiée, car la matrice carbonée enrobant les particules de silicium freine l'accès du lithium. Par ailleurs, la capacité irréversible au premier cycle est plus importante pour le mélange Si/C (mélange) (32%) que pour les composites Si/C (atomisation) et (broyage) (~21% dans les deux cas).

Cependant, le plus frappant est que la capacité réversible de Si/C (mélange) diminue beaucoup plus rapidement que celle des deux autres composites. Au bout de 50 cycles, la diminution de capacité réversible du mélange Si/C (mélange) est de 83% contre seulement 23% et 39% respectivement pour les composites Si/C (broyage) et Si/C (atomisation). Ce résultat confirme donc sans ambiguïté que l'enrobage du silicium par le carbone joue un rôle fondamental dans la cyclabilité des électrodes.

3 Effet de carbones catalytiques sur la cyclabilité des composites Si/C

L'étude qui suit se propose d'étudier les effets d'une modification de texture/structure du carbone sur les performances électrochimiques des composites. Cette modification structurale sera induite par la présence d'un catalyseur lors de la pyrolyse du précurseur PVA.

3.1 Effet des conditions de préparation des composites sur la texture/structure du carbone

L'observation par microscopie électronique à transmission des composites Si/C [44/56] préparés par atomisation et par broyage révèle des différences de texture du carbone (Figure 82 a et b). Pour le composite préparé par atomisation, la texture du carbone possède un très faible niveau d'organisation, alors que des coques de carbone sont visibles pour le composite préparé par broyage. Une coque est une structure « en oignon » composée de plans de graphène empilés formant un volume fermé. Ces observations sont montrées à titre d'exemple pour des composites Si/C [44/56] ; nous avons vérifié que la texture du carbone est indépendante du rapport Si/C pour tout composite préparé par atomisation ou par broyage.

L'analyse élémentaire effectuée par spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) permet de déterminer localement la présence des éléments contenus dans les deux composites. Pour le composite obtenu après atomisation, trois éléments sont présents : du carbone, du silicium et du cuivre en plus faible proportion provenant de la grille du porte échantillon. Dans le cas du composite Si/C [44/56] obtenu après broyage du fer (0,61% massique) est détecté en plus de ces trois éléments. Pour rappel, le broyage du silicium et du PVA est réalisé dans un bol en acier inoxydable avec des billes en acier inoxydable. Par conséquent, il est probable que le fer provienne de la fragmentation des billes d'acier au cours du broyage et se retrouve dans le composite Si/C. Pour le vérifier nous avons préparé un composite Si/C [44/56] par broyage dans un bol en agate de 250ml avec des billes en agate. Le cliché de ce composite par microscopie électronique en transmission, indique que nous avons de carbone faiblement organisé, avec une texture similaire à celle obtenue dans le cas de l'atomisation (Figure 82 c), sans la présence de coques. De plus, la caractérisation chimique par EDS ne révèle aucune présence de fer. Par conséquent, le fer provient bien des billes de broyage en acier et il est responsable de la formation de coques de carbone durant la carbonisation.

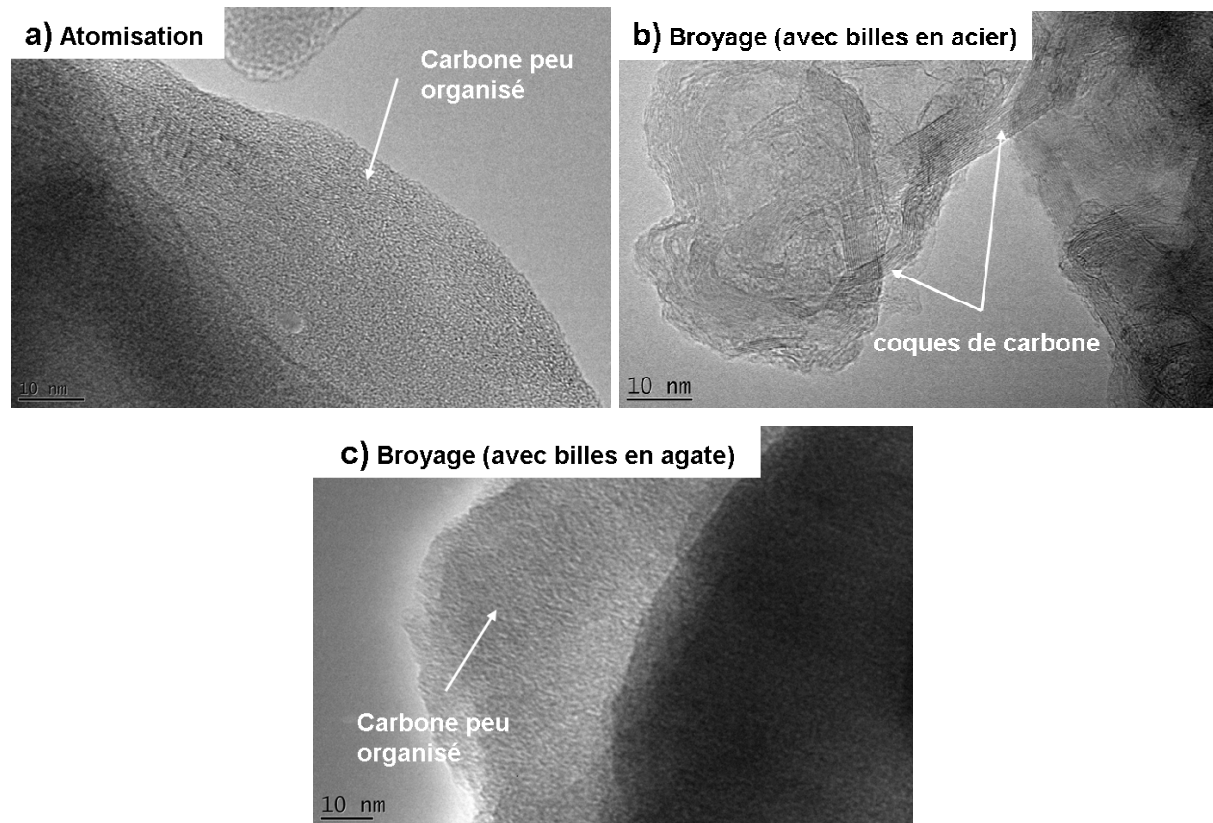


Figure 82 : Texture du carbone observée par microscopie électronique à transmission de composites Si/C obtenus après a) atomisation, b) broyage avec des billes en acier, c) broyage avec des billes en agate

La Figure 83 montre les spectres Raman du carbone issu du PVA broyé avec des billes en acier et pyrolysé à 1050°C et d'un autre carbone issu du PVA atomisé et pyrolysé à 1050°C. Les bandes D et G du carbone issu de la pyrolyse du PVA broyé sont plus étroites que celles du carbone issu de la pyrolyse du PVA atomisé. En outre, le rapport d'intensité I_D/I_G est plus important ($I_D/I_G = 1,15$) pour le carbone issu du PVA broyé que pour le carbone issu du PVA atomisé ($I_D/I_G = 0,93$). Ces résultats corroborent les informations fournies par la microscopie électronique à transmission et confirment que la structure du carbone obtenu par broyage avec des billes en acier est mieux ordonnée que celle de l'autre carbone.

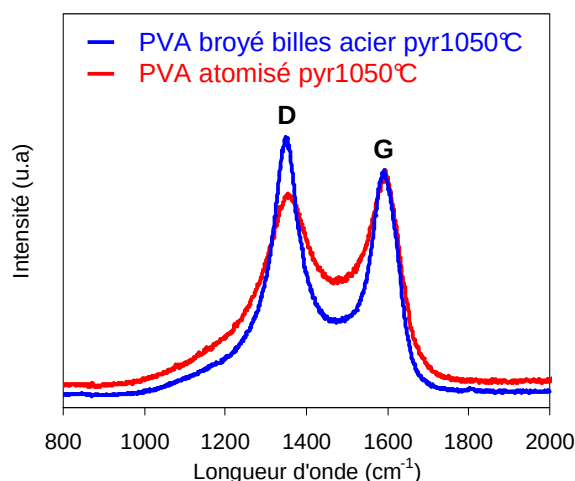


Figure 83 : Spectres Raman des carbones issus du PVA broyé avec des billes en acier et pyrolysé et du PVA atomisé et pyrolysé à 1050°C Energie d'excitation 2,41 eV ($\lambda = 514,5$ nm).

La formation des coques de carbone peut s'expliquer par le mécanisme suivant : lors de la pyrolyse en présence de certains métaux (Fe, Co, Ni, ..), le carbone formé se dissout dans les particules catalytiques jusqu'à saturation, donnant ensuite lieu à la précipitation de carbones plus organisés que ceux habituellement obtenus à l'issue d'une simple pyrolyse. Ces carbones organisés, constitués de graphènes de plus grande taille, sont caractérisés par une meilleure conductivité électrique.

3.2 Effet de la texture/structure du carbone sur les performances électrochimiques des composites Si/C

Afin de mieux contrôler la quantité de fer catalytique, des composites Si/C ont été préparés à partir de mélanges Si/PVA (10/90) par broyage en présence de quantités variables de chlorure ferrique (FeCl_3) (Tableau 9). Le broyage a été réalisé à sec durant 10h avec un rapport massique billes/poudre = 24, avec des billes en agate. Ensuite, les mélanges ont été réticulés et pyrolysés à 1050°C. Le Tableau 9 montre les pourcentages massiques de fer utilisés dans les mélanges Si/PVA et de carbone dans les composites Si/C.

Pourcentage massique de fer dans le mélange Si/PVA (10/90) par ajout de FeCl_3 avant broyage	Pourcentage massique de carbone dans le composite Si/C (analyse élémentaire)
0%	49%
0,61%	53%
0,9%	non déterminé

1,2%	49%
3,1%	45%
4,9%	49%

Tableau 9 : Pourcentages de fer ajouté aux mélanges Si/PVA (10/90) et de carbone présent dans les composites Si/C issus de ces mélanges

3.2.1 Etude des composites par diffraction des rayons X

La Figure 84 montre le diffractogramme du composite Si/C préparé par broyage du mélange Si/PVA (10/90) avec des billes en acier. Les phases principales identifiées sont le silicium Si (cubique à faces centrées) et le fer. On trouve également un pic large de carbone désordonné vers 26° et des raies dues au dioxyde de silicium SiO_2 et au carbure de silicium SiC .

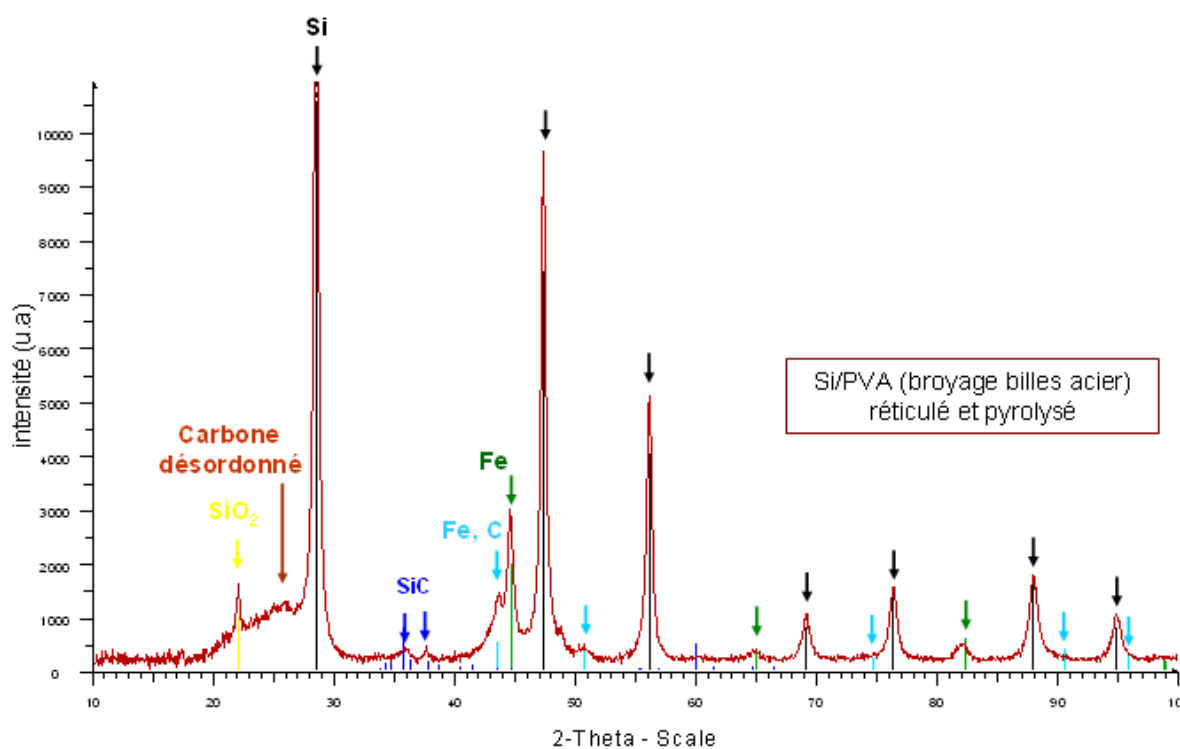


Figure 84 : Diffractogramme du composite Si/C préparé par broyage du mélange Si/PVA (10/90) avec des billes en acier

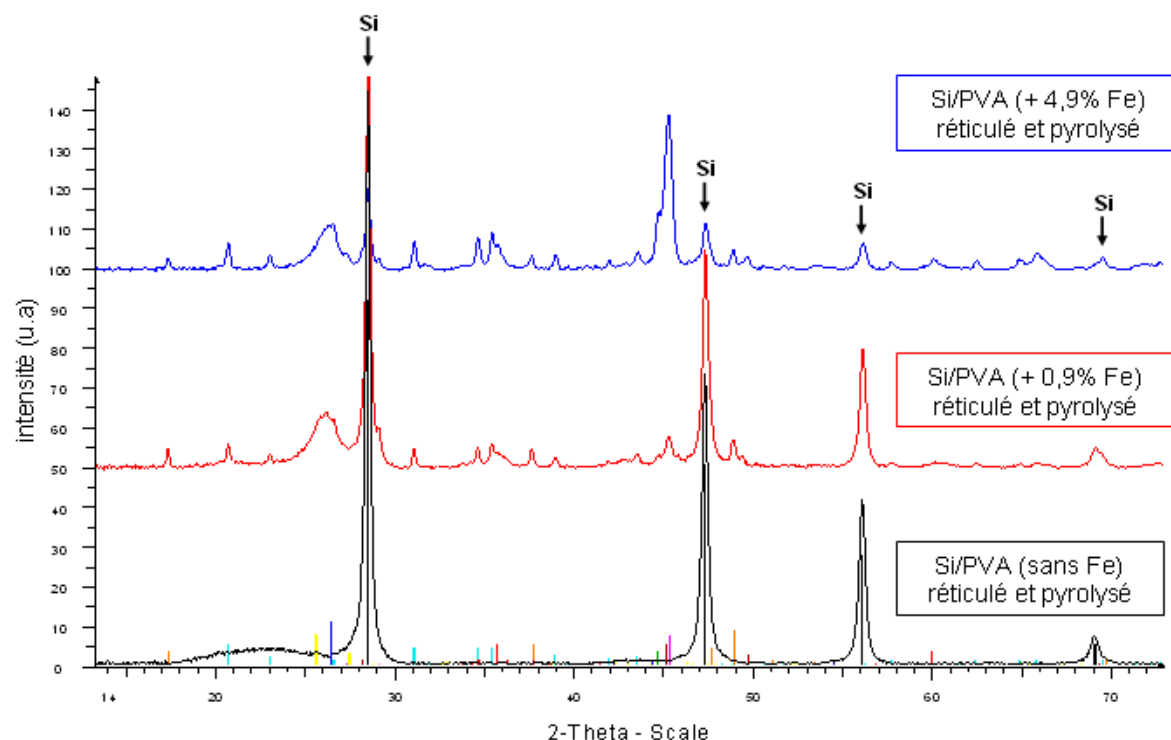


Figure 85 : Diffractogrammes des composites Si/C préparés par broyage avec des billes en agate du mélange Si/PVA (10/90), sans fer, avec 0,9% et 4,9% de fer.

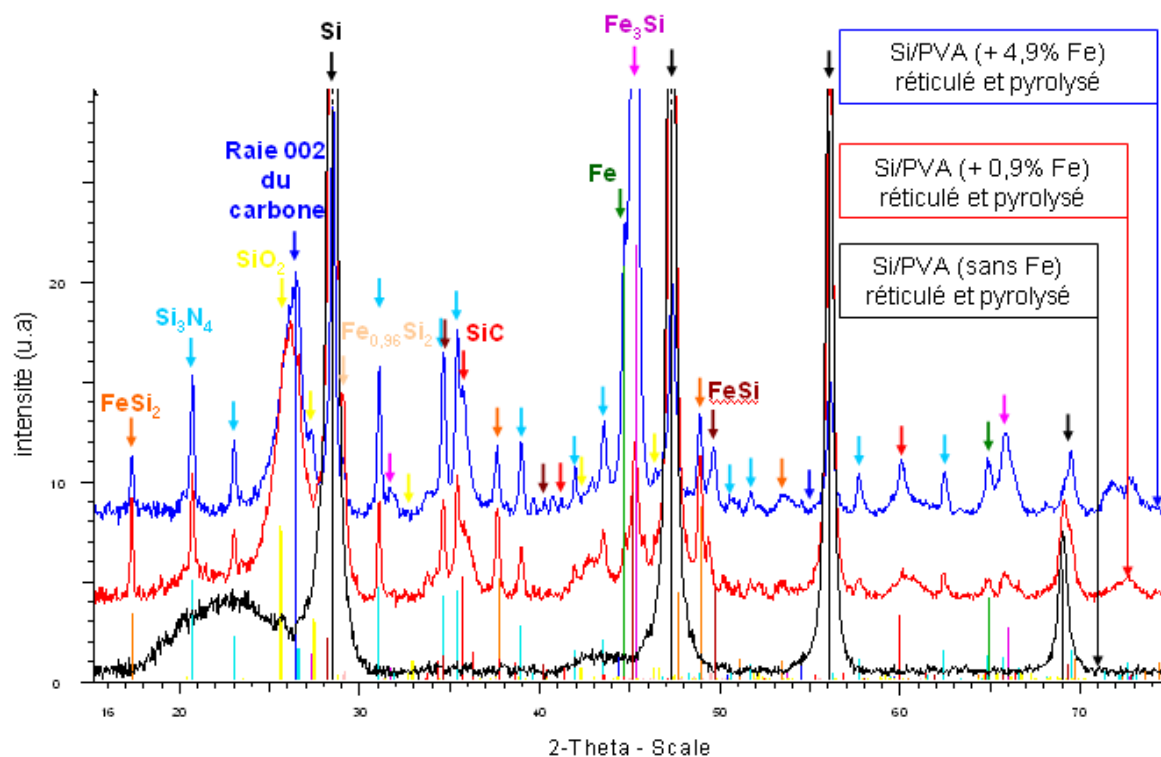
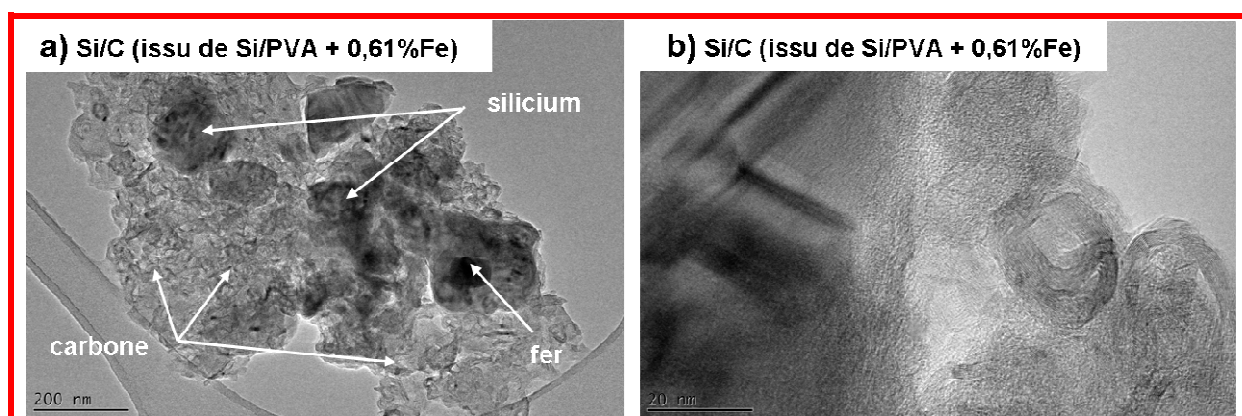


Figure 86 : Diffractogrammes (zoom) des composites Si/C préparés par broyage avec des billes en agate du mélange Si/PVA (10/90), sans fer, avec 0,9% et 4,9% de fer.

Les diffractogrammes des composites Si/C préparés par broyage du mélange Si/PVA (10/90) avec des billes en agate en présence de FeCl_3 montrent des raies intenses de Si, et d'autres phases minoritaires telles que SiO_2 , SiC et Si_3N_4 hexagonal (Figure 85 et Figure 86). On note également la phase cubique Fe_3Si (la plus importante), la phase tétragonale FeSi_2 , la phase cubique FeSi , la présence de Fe cubique et une très faible proportion de phase orthorhombique $\text{Fe}_{0,96}\text{Si}_2$. Ces composés à base de fer et de silicium ne sont pas visibles dans le cas d'un broyage avec des billes en acier. Cependant, l'information la plus importante est le déplacement du pic 002 de $\sim 22,5^\circ$ pour le carbone obtenu sans fer, à $\sim 26,4^\circ$ lorsque la pyrolyse est réalisée en présence de 0,9% et 4,9% de fer. Ce déplacement correspond à une diminution de la distance 002 qui traduit la transition d'une structure totalement désordonnée vers une structure plus ordonnée.

3.2.2 Etude des composites par microscopie électronique à transmission

Afin de déterminer l'impact du taux de fer sur la texture du carbone, celle-ci a été observée par microscopie électronique à transmission pour des composites préparés à partir des mélanges Si/PVA (10/90) avec 0,61%, 1,2% et 4,9% de fer (Figure 87). Dans tous les composites, les nanoparticules de silicium sont encapsulées uniformément dans la matrice carbonée ; il en est de même des particules de fer qui sont évidemment moins nombreuses. Ces dernières sont facilement identifiables, car elles apparaissent sous forme de tâches sombres (en raison de la faible transmission des électrons) et facettées.



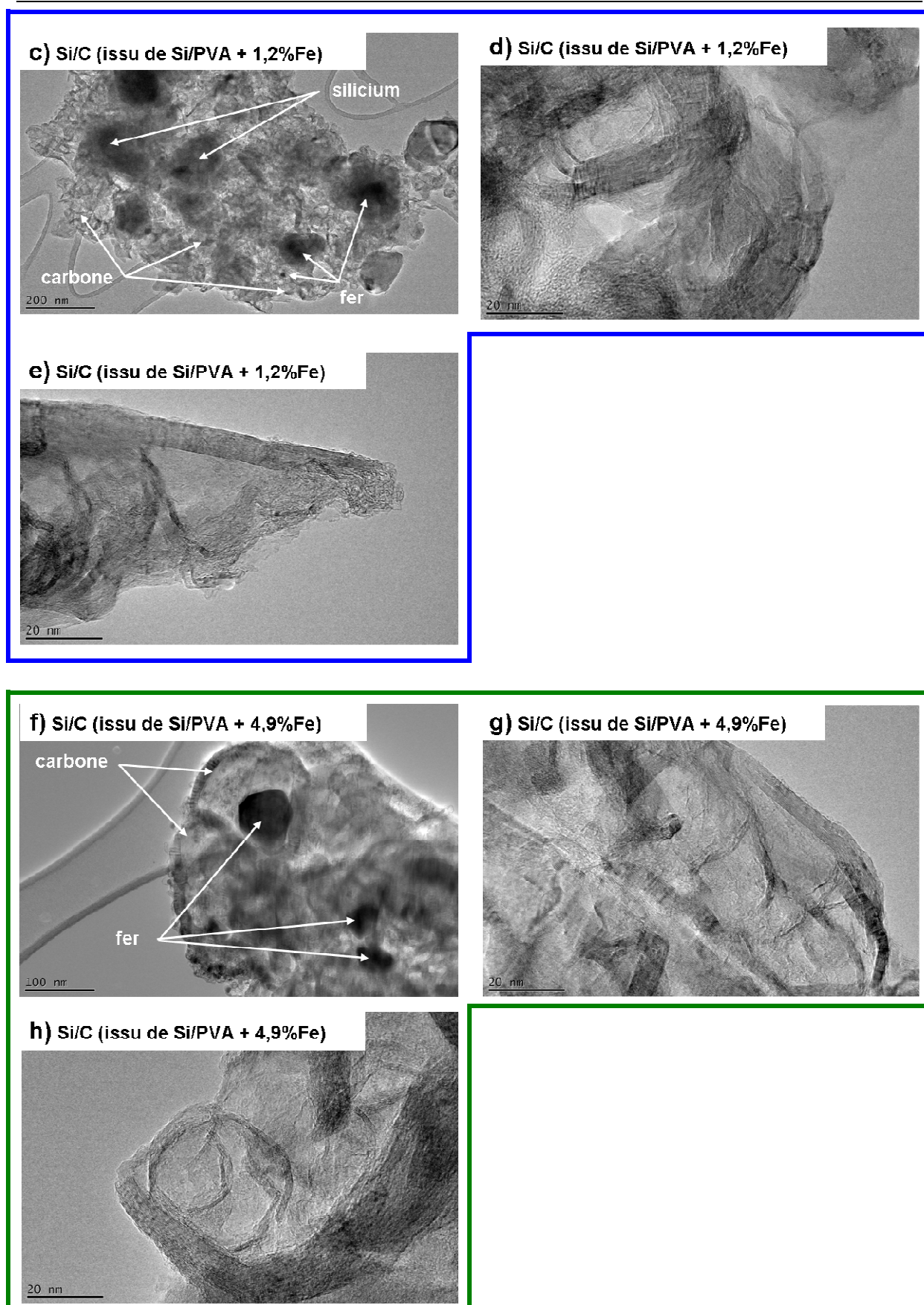


Figure 87 : Clichés MET de composites Si/C préparés à partir de mélanges Si/PVA (10/90) avec 0,61%, 1,2% et 4,9% de fer.

La matrice carbonée du composite Si/C préparé par broyage du mélange Si/PVA (10/90) + 0,61%Fe avec des billes en agate (Figure 87 a et b) est similaire à celle du composite préparé par broyage avec des billes en acier (Figure 82 b). Elle est formée de coques de carbone quasi sphériques d'un diamètre extérieur moyen de ~35 nm.

Pour le composites Si/C préparé à partir du mélange Si/PVA (10/90) + 1,2%Fe, des coques de carbone sont également visibles dans tout l'échantillon (Figure 87c), mais leur diamètre extérieur moyen (~45 nm) est un peu plus élevé que dans le cas précédent (Figure 87 d). En plus de ces coques, on observe localement, en particulier au bord des agrégats, des rubans composés d'empilements de feuillets graphitiques parallèles (Figure 87 e). Dans la littérature, ce type de nanostructure carbonée est appelée « nanographite ribbons » [Wakabayashi 1999]. Dans la plupart des cas, les rubans ont une épaisseur comprise entre 2,5 et 15 nm et une dizaine de nanomètre de long [Sergiienko 2009]. Dans notre cas, il est difficile de mesurer la longueur des rubans à cause de leur enchevêtrement. Le ruban présenté Figure 87 e présente des franges de Bragg continues sur une épaisseur d'environ 7 nm. Ces rubans seraient également formés par un mécanisme de dissolution/précipitation [Sergiienko 2009].

Le composites Si/C préparé à partir du mélange Si/PVA (10/90) + 4,9%Fe présente également des coques de carbone ainsi que des rubans de graphène (Figure 87 f, g et h). Il est parfois difficile de faire la distinction entre ces deux types de texture car elles peuvent se confondre. En effet, le nombre de rubans d'allure concentrique dans ce composite est bien plus important que précédemment (l'épaisseur maximale des rubans est estimée à ~12 nm) et le diamètre extérieur moyen des coques est relativement grand (~60nm).

De ces observations, il ressort que l'augmentation du taux de fer dans le mélange Si/PVA favorise la graphitisation du carbone dans le composite Si/C. On observe également une augmentation du diamètre des particules de fer qui passe de ~13 nm pour le composite Si/C préparé à partir de 0,6% de fer, à ~100nm pour celui préparé avec 4,9% de fer. Il est probable que les particules de fer distribuées aléatoirement dans le mélange Si/PVA diffusent hors des coques de carbone durant la pyrolyse et coalescent pour former des particules plus grosses. Le mécanisme de formation des coques de carbone par la migration des particules métalliques en dehors des coques est probablement similaire au mécanisme de croissance d'une structure appelée « string of graphitic beads » pour laquelle les particules métalliques catalytiques

encapsulées sont poussées hors de leur coque à un stade critique de formation de la couche graphitique, laissant ainsi une cage vide [Seraphin 1994]. Cela justifierait que la taille finale des particules ferriques présentes dans le composite Si/C après pyrolyse évolue avec la quantité initiale de fer dans le mélange Si/PVA.

3.2.3 Etude des composites par spectrométrie Raman

La caractérisation du carbone contenu dans les composites Si/C préparés par broyage de mélanges Si/PVA (10/90) de proportions variables en fer a été réalisée par spectroscopie Raman dans une gamme spectrale comprise entre 1100 et 1900 cm^{-1} . Afin d'évaluer l'incertitude sur la mesure, 10 spectres ont été enregistrés sur des parties différentes de chaque échantillon. Les spectres ont été normalisés de telle sorte que la bande G ait toujours la même intensité.

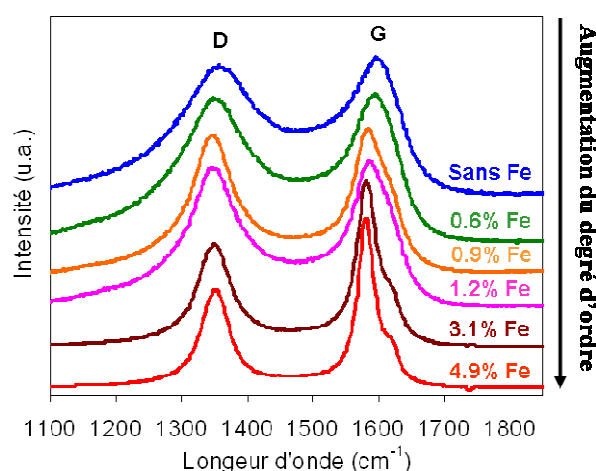


Figure 88 : Spectres Raman de composites Si/C préparés par broyage de mélanges Si/PVA (10/90) avec 0%, 0.61%, 0.9%, 1.2%, 3.1% et 4.9% de fer. Energie d'excitation de 2.41eV ($\lambda=514,5$ nm).

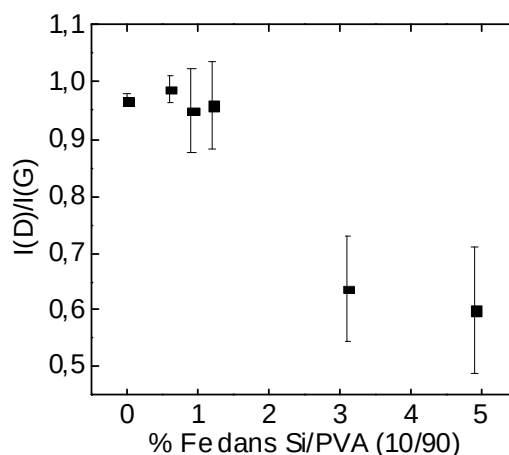


Figure 89 : Variation de l'écart type des rapports d'intensités I_D/I_G en fonction du taux de fer présent dans les mélanges Si/PVA (10/90)

Le spectre Raman du composite Si/C broyé sans sel de fer possède deux bandes larges D et G, centrées à 1363 cm^{-1} et 1601 cm^{-1} et dont le rapport d'intensité I_D/I_G est égal à 0.96 (Figure 88). Par conséquent, le carbone de ce composite est très peu organisé.

Avec l'augmentation du taux de fer dans les composites, on observe :

- Une diminution de la largeur à mi-hauteur des bandes D et G ;
- Une diminution de l'intensité relative de la bande D, (Figure 89) confirmant l'augmentation de la taille des feuillets de graphène ;

- A partir de 1,2% de fer, un épaulement à haute fréquence dû à la bande D', lequel diminue de la même façon que la bande D avec l'augmentation de la teneur en fer.
- Le déplacement de la bande G vers les plus faibles fréquences, suite à l'apparition de la bande D' et au confinement des phonons.

L'augmentation de l'écart type des rapports d'intensités I_D/I_G avec le taux de fer (Figure 89) traduit une hétérogénéité structurale du carbone qui s'accroît avec l'augmentation de la proportion de fer. Nous avons vu précédemment par microscopie électronique à transmission que le carbone autour des grains de fer se graphitise. En revanche, le carbone le moins exposé à ces particules catalytiques garde une structure désordonnée. Il est donc probable que plus la quantité de fer augmente dans le composite, plus la proportion de carbone ordonné augmente localement, induisant une augmentation de l'hétérogénéité structurale.

3.2.4 Etude des performances électrochimiques des composites

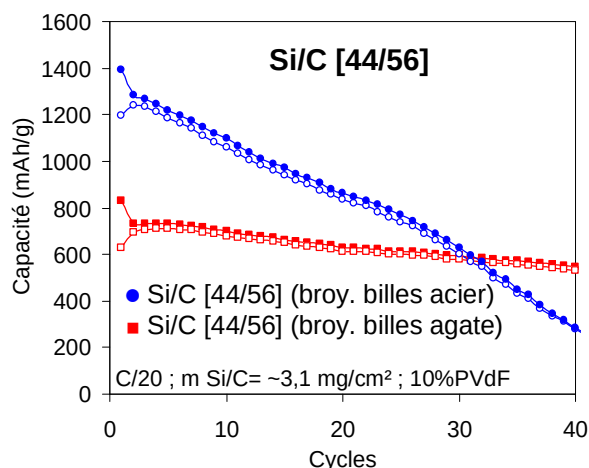


Figure 90 : Cyclabilité des composites Si/C [44/56] préparés par broyage avec des billes en acier (en rouge) ou en agate (en bleu) du mélange Si/PVA (10/90) réticulé et pyrolysé

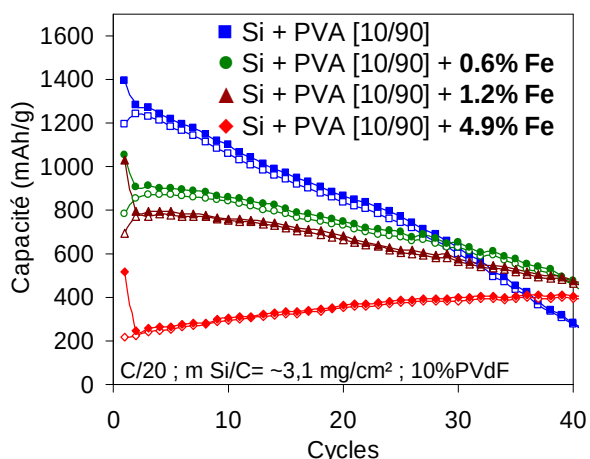


Figure 91 : Cyclabilité des composites Si/C préparés par broyage avec des billes en agate du mélange Si/PVA (10/90) sans ajout de fer, avec 0,6%, 1,2% et 4,9% de fer.

La Figure 90 montre la cyclabilité des composites Si/C [44/56] préparés par broyage (rapport masse billes/PVA équivalent) avec des billes en acier et en agate du mélange Si/PVA (10/90) réticulé et pyrolysé. Bien que la quantité de carbone soit la même pour les deux composites, la capacité atteinte lors de la première insertion est plus importante dans le cas des billes en agate (~1400 mAh/g), en comparaison des billes en acier (~850 mAh/g). La cyclabilité est nettement améliorée dans le cas du broyage avec des billes en acier, mais il est difficile de préciser si cette amélioration est induite par les coques de carbone qui assureraient une

meilleure conduction électronique, ou par un meilleur confinement du silicium par le carbone qui contiendrait son expansion volumique, ou bien encore à la combinaison de ces deux effets.

C'est pourquoi, nous avons ensuite observé la cyclabilité des composites Si/C préparés par broyage avec des billes en agate du mélange Si/PVA (10/90), sans ajout de fer, avec 0,6%, 1,2% et 4,9% de fer (Figure 91). Avec l'augmentation du taux de fer dans les composites, la cyclabilité est améliorée, mais la capacité de première insertion diminue. La diffraction de rayons X des poudres nous a montré la présence de raies correspondant à des alliages Fe/Si ; la diminution de la quantité de Si^0 peut donc en partie expliquer cette diminution de capacité de première insertion. Cependant, comme le silicium est en quelque sorte en excès par rapport au fer, la présence de ces alliages n'est pas seule responsable de cet effet. On peut donc suggérer que la structure/texteure du carbone catalytique joue un rôle majeur dans la limitation de capacité de première insertion et dans l'amélioration de cyclabilité qui s'en suit. La présence de structures très ordonnées comme les coques de carbone ou les nano-plaquettes améliore notablement la cyclabilité des composites.

4 Conclusion

Pour améliorer l'enrobage du silicium par le carbone dans les composites Si/C préparés à partir de PVA et ainsi améliorer leurs cyclabilités, nous avons proposé deux méthodes simples à mettre en œuvre et efficaces. La première consiste à réticuler le PVA avant la pyrolyse, et la deuxième à ajouter un catalyseur capable d'augmenter le degré de graphitisation du carbone pendant la pyrolyse.

La réticulation du PVA avant la pyrolyse de mélanges Si/PVA est une étape nouvelle dans la préparation des électrodes négatives pour accumulateurs lithium-ion, et déterminante pour leurs performances. La réticulation permet d'augmenter le rendement de carbonisation, et de préparer des composites Si/C avec un fort taux de carbone à partir de PVA, ce qui est difficile sans réticulation. Après atomisation et réticulation, il semble que l'épaisseur de la couche de carbone autour du silicium soit très uniforme.

La meilleure cyclabilité observée pour les composites Si/C [44/56] obtenus après atomisation ou broyage semble être liée à deux phénomènes complémentaires :

- 1) La limitation de la diffusion du lithium vers le silicium au travers du carbone. L'insertion moindre du lithium dans le silicium permet de contenir la dégradation de l'électrode liée à l'expansion volumique;
- 2) Le mélange intime du silicium avec le carbone permet de maintenir un bon contact électronique au cours des changements de volume du silicium.

Dans un second temps, nous avons amélioré la cyclabilité des composites Si/C en ajoutant au mélange Si/PVA un catalyseur capable d'augmenter le degré de graphitisation du carbone pendant la pyrolyse. Le fer est responsable de ce phénomène, grâce à un procédé d'adsorption/diffusion du carbone lors de la pyrolyse par les particules catalytiques. L'augmentation du taux de fer dans les composites permet d'accroître le degré d'ordre du carbone et permet ainsi obtenir des structures carbonées graphitisées.

Afin d'étudier l'effet du taux de fer sur les performances électrochimiques des composites Si/C, nous avons préparé ces derniers par broyage avec des billes en agate en faisant varier la proportion en FeCl_3 dans le mélange Si/PVA. Cependant, nous avons formé après pyrolyse des composés non désirés avec le silicium tels que Fe_3Si , FeSi_2 , FeSi et $\text{Fe}_{0,96}\text{Si}_2$. Par conséquent, la quantité de silicium actif diminue avec l'augmentation de la quantité en sel de fer. Toutefois, l'augmentation du taux de fer dans le composite permet d'améliorer la cyclabilité. Cette amélioration est induite par deux phénomènes qui peuvent se combiner : Les coques de carbone peuvent assurer une meilleure conduction électronique et la diminution de la quantité de silicium actif dans le composite peut diminuer les contraintes mécaniques dans l'électrode liées à l'expansion volumique du silicium.

Chapitre 4

L'acide polyacrylique
en tant que liant pour
des électrodes à base
de composites Si/C

1 Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent qu'il est possible d'améliorer la cyclabilité des composites Si/C en jouant sur des facteurs influençant leurs propriétés intrinsèques, comme la réticulation du précurseur carboné ou l'ajout d'un catalyseur favorisant la graphitisation du carbone.

Cependant, il faut rappeler que la cyclabilité des composites est liée à l'expansion volumique du silicium. On cherche donc à maintenir une cohésion entre les différents constituants de l'électrode. Le liant joue ce rôle et confère à l'électrode sa tenue mécanique. Il est alors également possible d'améliorer la cyclabilité des composites en jouant sur les propriétés physiques et chimiques des liants, ainsi que sur leur quantité dans l'électrode.

Dans ce chapitre, nous remplacerons le liant fluorure de polyvinylidène (PVdF) couramment utilisé par la carboxyméthyle cellulose (CMC) et l'acide polyacrylique (PAA) qui, d'après la littérature, semblent être des liants prometteurs. Nous observerons le comportement électrochimique de composites préparés préalablement avec et sans réticulation avec ces deux liants. Nous nous intéresserons plus particulièrement au PAA qui permet d'élaborer des électrodes de fortes densités d'énergie et nous verrons que la cyclabilité est nettement améliorée pour des composites Si/C possédant une quantité de carbone relativement faible.

2 Identification d'un liant prometteur pour des électrodes à base de composites Si/C

2.1 Reproduction des formulations prometteuses de la littérature

D'après la recherche bibliographique réalisée sur les liants dans le chapitre 1, la carboxyméthyle cellulose et l'acide polyacrylique semblent être des liants prometteurs en comparaison avec le fluorure de polyvinylidène, dans des électrodes à base de silicium. En particulier, Bridel [Bridel 2010] propose des électrodes avec du PAA et Komaba [Komaba 2012] avec la CMC. Dans les deux cas, les électrodes à base de silicium ou de composites Si/C présentent une cyclabilité nettement améliorée par rapport à celles contenant du PVdF. De plus, contrairement au PVdF qui est soluble uniquement dans la N-Méthyl-2-pyrrolidone (solvant organique), la CMC et le PAA sont solubles dans l'eau.

Afin d'identifier le meilleur liant dans notre cas, nous avons comparé la tenue en cyclage d'un composite Si/C [77/23] préparé par atomisation avec les formulations utilisées dans les travaux de Bridel et de Komaba, ainsi qu'avec notre formulation de référence à base de PVdF

(80% de matière active, 10% d'agent percolant et 10% de liant). En particulier, dans le cas de la CMC, il s'agit de une formulation avec 33% de matière active, 33% d'agent percolant et 33% de liant, tandis que dans le cas du PAA la formulation contient 60% de matière active, 10% d'agent percolant et 30% de liant (Tableau 10). Les détails sur la procédure de l'élaboration des électrodes avec la CMC (Aldrich, MM 250000 g/mol, ds=0.7), le PAA (Aldrich, MM : 250000 g/mol) et le PVdF ont été collectés dans l'annexe 2. Pour cette étude comparative, chaque enduction est réalisée sur un collecteur de courant en cuivre, avec une épaisseur d'encre constante de 200µm avant séchage.

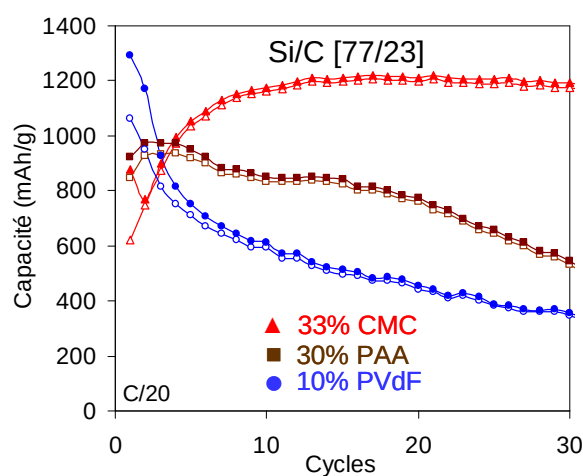


Figure 92 : Tenue en cyclage du composite Si/C [77/23] mis en forme avec 3 liants : la CMC [Bridel], le PAA [Komaba] et le PVdF. La capacité est exprimée en **mAh/g** de matière active

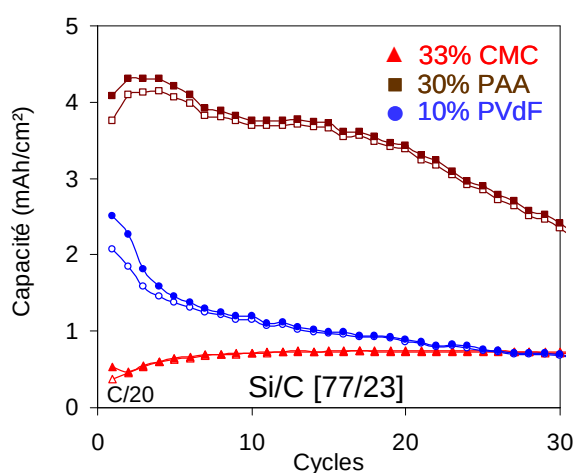


Figure 93 : Tenue en cyclage du composite Si/C [77/23] mis en forme avec 3 liants : la CMC [Bridel], le PAA [Komaba] et le PVdF. La capacité est exprimée en **mAh/cm²** de matière active

Formulation	Quantité de matière active sur l'électrode
m.a = 80% Super P = 10% PVdF = 10%	1,94 mg/cm²
m.a = 33% Super P = 33% CMC = 33%	0,61 mg/cm²
m.a = 60% Super P = 10% PAA = 30%	4,15 mg/cm²

Tableau 10 : Quantité de matière active déposée sur les électrodes

Comme indiqué dans la littérature [Bridel 2010 ; Komaba 2012], la Figure 92 montre que les formulations à base de CMC et de PAA ont une cyclabilité améliorées par rapport à l'électrode élaborée avec du PVdF. Notamment, l'électrode à base de CMC présente une tenue en cyclage remarquable, puisque la capacité est maintenue stable à 1200 mAh/g pendant au moins 30 cycles. Cependant, il faut rappeler que les capacités sont calculées en mAh/g de matière active et le Tableau 10 montre qu'à épaisseur d'enduction équivalente, la masse de matière active présente dans l'électrode contenant la CMC est très faible (0,61 mg/cm²) en comparaison à l'électrode préparée avec du PVdF (1,94 mg/cm²). Par conséquent, l'excellente tenue en cyclage du composite Si/C [77/23] avec cette formulation à base de CMC est attribuable à la faible quantité de silicium actif présente dans l'électrode (33%). En effet, il est bien connu que l'intégrité de l'électrode est préservée avec la diminution de la quantité de silicium, lequel subit des changements volumiques répétés lors de sa lithiation/délithiation. Bien que la cyclabilité soit excellente, la quantité de silicium présente dans l'électrode est trop faible. Pour visualiser davantage cet effet, nous avons exprimé la capacité en mAh/cm² (Figure 93). On s'aperçoit globalement qu'au cours du cyclage la capacité surfacique de l'électrode à base de CMC est plus faible que celle à base de PVdF et inférieure à 1 mAh/cm². Cette formulation n'est pas donc adaptée pour des batteries de forte densité d'énergie.

En revanche, pour l'électrode contenant du PAA, même si la quantité de matière active i.e. 60% est plus faible que pour celle contenant du PVdF i.e. 80%, la masse de matière active par unité de surface présente dans l'électrode contenant du PAA (4,15 mg/cm²) est deux fois supérieure que celle à base de PVdF (1,94 mg/cm²) (Tableau 10). De ce fait, la Figure 93 montre que la capacité surfacique est plus élevée pour l'électrode contenant du PAA que pour celle contenant du PVdF. Si on tient compte que la quantité de silicium est plus élevée dans l'électrode à base de PAA, nous pouvons affirmer que l'acide polyacrylique maintient davantage la cohésion entre le composite Si/C, l'agent percolant et le collecteur de courant que le PVdF.

En conclusion, nous avons confirmé qu'il est possible d'améliorer la tenue en cyclage avec une électrode d'une grande énergie surfacique en utilisant un liant à base de PAA qui semble contenir l'expansion volumique du silicium présent dans des composites Si/C.

Ces essais confirment également que les résultats de la littérature sont la plupart du temps présentés avec des capacités surfaciques faibles et avec peu de matière active dans les électrodes. Ces conditions minimisent et limitent les problèmes liés à l'expansion volumique

du silicium et ne sont pas toujours représentatifs d'une application visant une augmentation de la densité d'énergie.

2.2 Comparaison entre électrodes avec un grammage équivalent

Afin de se placer dans des conditions permettant de faire face à une même électrode positive typée dans le même domaine d'énergie, des nouvelles électrodes à base de CMC, de PAA et de PVdF ont été réalisées avec un grammage équivalent (même masse de matière active par cm^2) ($\sim 1,94 \text{ mg/cm}^2$). La quantité de matière active (composite Si/C [77/23]) a été modifiée en jouant sur l'épaisseur d'enduction.

Nous avons rencontré de nombreux problèmes pour réaliser des telles électrodes avec la CMC comme liant. Etant donné la faible proportion en masse de matière active (33%) présente dans la formulation à base de CMC proposée par Bridel, il est nécessaire d'enduire l'encre à $600\mu\text{m}$ d'épaisseur pour déposer 1.94 mg/cm^2 de composite sur le collecteur de courant. En comparaison, pour obtenir un grammage équivalent en voie organique avec du PVdF, l'épaisseur d'enduction est de $200\mu\text{m}$.

Malgré un séchage lent à température ambiante pour minimiser les contraintes mécaniques lors du séchage, l'encre n'adhère pas au collecteur de courant, probablement à cause de la grande quantité de percolant de taille nanométrique. Nous avons constaté que pour que l'adhésion soit possible entre les matériaux d'électrode et le collecteur de courant, l'épaisseur ne doit pas dépasser les $300\mu\text{m}$. Il est donc possible de réaliser des électrodes avec un grammage maximal de $0,92 \text{ mg/cm}^2$ de composite Si/C [77/23] avec la formulation proposée par Bridel.

Au-delà de la faible densité d'énergie surfacique et volumique induite, l'élaboration d'une telle électrode apparaît peu compatible avec un procédé d'enduction industriel. Cet essai montre à nouveau les limites de la formulation (1/3, 1/3, 1/3) avec la CMC. En conséquence, nous ne pouvons pas réaliser des électrodes à base de CMC avec la même quantité de matière active que celles à base de PVdF.

En revanche, avec le PAA il est possible de préparer des électrodes avec une densité de $1,94 \text{ mg/cm}^2$ avec une épaisseur d'enduction raisonnable ($150\mu\text{m}$) en gardant les proportions de la matière active/percolant/liant de 60/10/30.

La Figure 94 montre la tenue en cyclage des électrodes à base du composite Si/C [77/23] préparés avec un grammage équivalent i.e. $1,94 \text{ mg/m}^2$ mais avec des rapports massiques

matière active/percolant/liant différents i.e. 80/10/10 pour la formulation à base de PVdF et 60/10/30 pour celle à base du PAA.

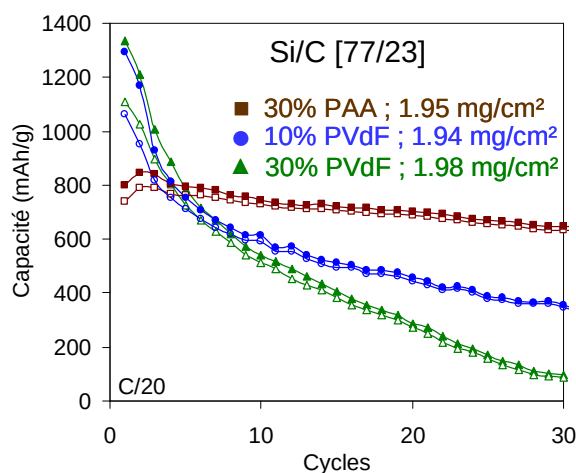


Figure 94 : Tenue en cyclage du composite Si/C [77/23] mis en forme avec 30% de PAA [Komaba], 10% de PVdF et 30% de PVdF à grammage équivalent.

La Figure 94 montre que la tenue en cyclage du composite Si/C [77/23] préparé avec une formulation à base de PAA est nettement améliorée par rapport au même composite préparé avec notre formulation de référence contenant 10% de PVdF. Compte tenu de la plus faible quantité de matière active dans la formulation contenant le PAA, il est possible que l'amélioration de la cyclabilité soit qu'une conséquence de la diminution de la quantité de Si. De ce fait, nous avons préparé une autre électrode avec du PVdF, avec un rapport massique matière active/percolant/liant de 60/10/30 et un grammage équivalent (1,98 mg/cm²).

La Figure 94 montre que l'augmentation de la quantité en PVdF ne semble pas avoir d'influence sur l'enrobage de la matière active. En effet, pour des proportions massiques de 10% et 30% en PVdF dans l'électrode, la capacité initiale atteinte par le composite est sensiblement identique. Il n'y a pas d'effet enrobant du PVdF autour de la matière active, probablement à cause de sa cristallisation en paquet lors du séchage de l'électrode [Komaba 2010]. L'augmentation de la quantité en liant dans l'électrode n'améliore pas la tenue en cyclage. On observe au contraire une moins bonne cyclabilité avec le composite formulé avec 30% de PVdF. Sa capacité tend vers zéro au bout de 30 cycles alors qu'elle est proche de 400 mAh/g avec 10% de PVdF.

Ainsi, pour des quantités massiques équivalentes en liant dans l'électrode (30%), la tenue en cyclage est significativement moins bonne pour le PVdF que pour l'acide polyacrylique

(Figure 94). En fait, le PAA permet de maintenir pendant au moins 30 cycles une capacité supérieure à 600 mAh/g, alors qu'elle diminue de manière drastique et devient inférieure à 600 mAh/g dès le 10^{ème} cycle avec du PVdF.

De plus, la capacité initiale atteinte au premier cycle avec la formulation à base de PAA (800 mAh/g) est plus faible que celle atteinte avec la formulation à base de PVdF (1350 mAh/g). Cela indique que le PAA enrobe davantage la matière active, limitant l'insertion du lithium dans le composite. Ainsi, les changements volumiques sont moins importants dans l'électrode et donc une meilleure tenue mécanique et assurée pendant la charge/décharge.

2.3 Conclusion

L'étude bibliographique a permis de sélectionner deux liants (CMC et PAA) qui offrent d'après leurs auteurs, des performances électrochimiques nettement améliorées par rapport à une formulation classique à base de PVdF. Les essais réalisés avec notre composite Si/C [77/23] ont montré que l'acide polyacrylique est un liant prometteur pour contenir l'expansion volumique du silicium présent dans les composites Si/C. A quantité équivalente de liant dans les électrodes, la cyclabilité est nettement améliorée avec le PAA en comparaison au PVdF. Il est probable que cet effet soit provoqué par une plus grande affinité entre le PAA et le Si/C. Contrairement au PVdF, l'acide polyacrylique semble enrober davantage le composite Si/C et limite la diffusion du lithium vers le silicium. Ces résultats encourageants laissent à penser qu'en adoptant une formulation à base de PAA, il est possible que la cyclabilité des composites soit meilleure que celle des composites préparés par voie organique avec le PVdF, tout en ayant une capacité surfacique supérieure. C'est pour cela que, dans la partie qui suit, nous allons tenter de déterminer la meilleure formulation d'électrode à base de PAA.

3 Détermination de la proportion idéale de PAA dans des électrodes à base de composites Si/C

L'acide polyacrylique étant clairement identifié comme prometteur pour maintenir la cyclabilité des composites Si/C, il convient dorénavant de déterminer la teneur en liant dans l'électrode qui offre les meilleures performances électrochimiques. Ainsi, des électrodes de même masse surfacique ont été élaborées avec les formulations suivantes (en % massique) :

- 80% Si/C, 10% SP, 10% PAA
- 75% Si/C, 10% SP, 15% PAA

- 60% Si/C, 10% SP, 30% PAA

Deux composites avec des quantités de carbone différentes ont été utilisés : Si/C [77/23] préparé par atomisation (sans réticulation) et Si/C [44/56] obtenu par broyage (avec réticulation). Ce dernier a été sélectionné car il présente la meilleure cyclabilité obtenue au cours de ces travaux de thèse avec du PVdF (voir Chapitre 3).

3.1 Composite Si/C [77/23] obtenu sans réticulation du PVA

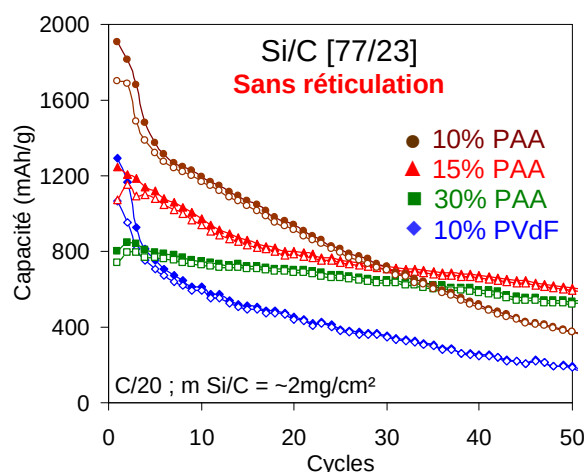


Figure 95 : Cyclabilité du composite Si/C [77/23] mis en forme avec 10%, 15% et 30% de PAA et 10% de PVdF

La capacité atteinte lors de la première insertion du lithium dans le composite Si/C [77/23] diminue avec l'augmentation de la quantité de PAA dans l'électrode (Figure 95). Avec 10% de PAA, la capacité (1900 mAh/g) est proche de la capacité théorique (~2540 mAh/g), signifiant qu'une grande partie du silicium est lithié au premier cycle (rappelons que la capacité théorique ne peut pas être atteinte, en partie à cause de la nitruration du silicium lors de la pyrolyse à 1050°C). La capacité de première lithiation est divisée par 2,4 lorsque la teneur en PAA augmente de 10% (1900 mAh/g) à 30% (800 mAh/g). L'augmentation de la quantité de PAA dans l'électrode limite donc la lithiation du silicium, probablement par un meilleur enrobage de la matière active. Cela veut dire que, en déterminant une teneur en liant adéquate avec un composite Si/C possédant une faible quantité de carbone, il est possible de jouer sur la quantité de silicium actif et limiter ainsi la capacité.

De plus, en évitant la lithiation totale du silicium, la diminution de capacité est faible au cours du cyclage. En revanche, lorsque la capacité de première insertion est proche de la capacité théorique du composite, par exemple pour la formulation avec 10% de PAA, on observe une

chute brutale de la capacité au cours des cycles suivants. La diminution de capacité est alors similaire à celle obtenue avec la formulation organique à base de PVdF.

En conclusion, une quantité importante de PAA est nécessaire dans la formulation pour limiter suffisamment la lithiation du silicium et ainsi éviter une diminution rapide de la capacité au cours du cyclage. La formulation avec 30% de PAA semble idéale pour améliorer notablement la cyclabilité du composite Si/C [77/23].

En fait, une quantité suffisante de PAA induit un renfort mécanique au sein de l'électrode et réduit sa désintégration provoquée par l'expansion volumique du silicium. Comme le module d'Young du PAA (4000 MPa) est plus grand que celui du PVdF (650 MPa) [Magasinski 2010], il est donc plus élastique et absorbe davantage les déformations volumiques ; la désintégration de l'électrode est contenue jusqu'à un certain niveau de contraintes mécaniques. De ce fait, l'enrobage total de la matière active obtenu avec des quantités élevées de PAA (30%), associé à sa grande élasticité, contient l'expansion volumique du silicium et permet de stabiliser la capacité au cours du cyclage.

3.2 Composite Si/C [44/56] obtenu après réticulation du PVA

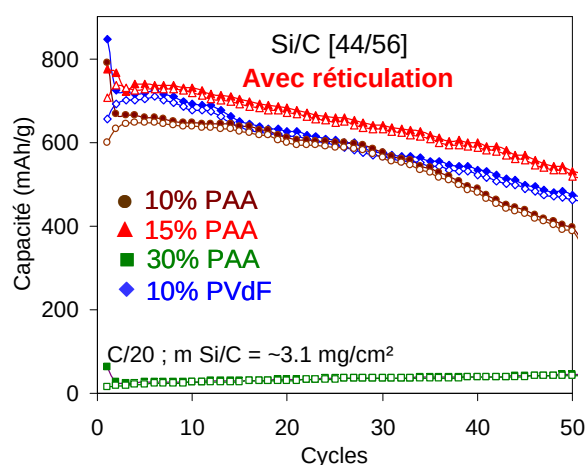


Figure 96 : Cyclabilité du composite Si/C [44/56] mis en forme avec 10%, 15% et 30% de PAA et 10% de PVdF

L'évolution du comportement électrochimique en fonction du taux de PAA dans l'électrode du composite réticulé Si/C [44/56] est différente de celle du composite non réticulé Si/C [77/23] (Figure 96). En effet, pour le composite réticulé, la capacité de première insertion est la même (~800 mAh/g) pour des électrodes contenant 10% et 15% de PAA, mais également pour des électrodes formulées avec 10% de PVdF. L'effet positif du liant observé

précédemment pour le composite non réticulé n'est pas visible avec ce composite. Rappelons que ce dernier présente la meilleure cyclabilité obtenue au cours de la thèse avec du PVdF, grâce à une quantité de carbone optimisée dans le composite. Dans le chapitre précédent, nous avons conclu que la quantité de carbone autour des particules de Si est telle qu'elle permet de limiter la diffusion du lithium vers le silicium (51% de Si actif au premier cycle) et, par conséquent, l'expansion des particules. Cela implique donc que, comme un des rôles principaux du PAA est aussi de limiter la diffusion du Li vers le Si, il n'y a pas d'effet du PAA sur les performances électrochimiques lorsque la quantité de carbone dans l'électrode est suffisamment élevée.

Il s'ensuit qu'avec 30% de PAA dans l'électrode l'insertion du lithium dans le composite Si/C [44/56] est quasi nulle (~ 30 mAh/g).

3.3 Mesure des énergies de surface

Les résultats précédents semblent indiquer une meilleure adhésion de l'acide polyacrylique sur la matière active, en comparaison au PVdF. Afin de confirmer cette hypothèse et pour une meilleure compréhension des phénomènes intervenant entre le liant et les composites, des mesures d'énergie de surface ont été réalisées pour les deux polymères (acide polyacrylique et fluorure de polyvinylidène), les composites Si/C [77/23] non réticulé, Si/C [79/21] réticulé, Si/C [44/56] réticulé, mais également pour le silicium, l'agent percolant (Super C65), le PVA pyrolysé à 1050°C et le PVA réticulé pyrolysé à 1050°C. Ces mesures d'énergies de surface permettent de déterminer un travail d'adhésion entre le polymère « sec » et la matière active, qui rend compte de l'affinité entre le liant et un matériau, via l'étude de leurs composantes polaires et dispersives. Ces dernières ont été déterminées par la mesure de l'angle de contact avec des fluides de composantes connues (glycérol, eau, éthylène glycol, diiodométhane) (Annexe 4.8).

Les composantes dispersives et polaires des matériaux (correspondant à la moyenne de 10 mesures d'angle de contact) et le travail d'adhésion sont regroupés dans les Tableau 11 et Tableau 12.

	Composante dispersive (mN/m)	Composante polaire (mN/m)
PAA	41,76	9,07
PVdF	24,29	1,53

Tableau 11 : Composantes dispersives et polaire du PAA et du PVdF

	Composante Dispersive (mN/m)	Composante Polaire (mN/m)	Tavail d'adhésion W_a (PAA) (mJ/m ²)	Tavail d'adhésion W_a (PVdF) (mJ/m ²)
Si/C [77/23] (non réticulé)	21,18	26,01	90,20	57,98
Si/C [44/56] (réticulé)	1,34	79,23	68,58	33,43
Si/C [79/21] (réticulé)	1,77	88,90	73,99	36,44
PVA pyrolysé 1050°C	55,95	3,11	107,30	78,09
PVA réticulé pyrolysé 1050°C	8,01	49,53	78,97	45,31
Super C65	20,00	27,07	89,14	56,95
Silicium	15,48	34,11	86,03	53,23

Tableau 12 : Travail d'adhésion entre le PAA ou le PVdF et les différents matériaux d'électrode

Les composantes dispersives et polaires des polymères « secs » sont plus élevées pour l'acide polyacrylique ($\gamma_d = 41,76$ mN/m ; $\gamma_p = 9,07$ mN/m) que pour le fluorure de polyvinylidène ($\gamma_d = 24,29$ mN/m ; $\gamma_p = 1,53$ mN/m) (Tableau 11). Par conséquent, l'affinité du PAA avec tous les matériaux présents dans l'électrode, reflétée par les valeurs de travail d'adhésion (W_a), est plus grande que celle du PVdF.

Le PVdF est très peu polaire ($\gamma_p = 1,53$ mN/m). En revanche, sa composante dispersive est assez élevée ($\gamma_d = 24,29$ mN/m), ce qui signifie que son adhésion avec les matériaux de l'électrode est causée principalement par des interactions de van der Waals, en particulier avec ses groupements fluorés. Les composantes dispersives et polaires étant plus élevées pour le PAA, ce dernier peut en théorie offrir un plus grand nombre d'interactions de van der Waals (induites par la composante dispersive), mais également d'interactions dipôle-dipôle, d'interactions acide-base de Lewis et de liaisons hydrogènes (induites par la composante polaire). Magasinski et Komaba [Magasinski 2010 ; Komaba 2011] ont indiqué la formation de liaisons hydrogènes entre les groupements carboxyliques du PAA et les groupements hydroxyles présents à la surface du carbone et du silicium. L'énergie de la liaison hydrogène est environ dix fois supérieure à celle des forces de van der Waals. Par conséquent, la forte valeur du travail d'adhésion du PAA avec les matériaux de l'électrode est induite en grande partie par les liaisons hydrogènes.

Si on analyse plus en détail les résultats sur les différents matériaux d'électrode présentés dans le Tableau 12, on constate que, quelle que soit la nature du polymère (PAA ou PVdF), la valeur du travail d'adhésion (W_a) est différente selon le composite et peut être classée ainsi :

$$W_a \text{ Polymère / Si/C [77/23] (non réticulé)} > W_a \text{ Polymère / Si/C [79/21] (réticulé)} > W_a \text{ Polymère / Si/C [44/56] (réticulé)}$$

Pour comprendre ces différences d'affinité polymère/composite, nous allons nous intéresser séparément aux :

i) composites de même taux de carbone sans ou avec réticulation du PVA

A quantité de carbone équivalente, le composite Si/C [77/23] (sans réticulation du PVA) présente un travail d'adhésion plus élevé que Si/C [79/21] (avec réticulation du PVA). Pour comprendre cette différence, il faut s'intéresser aux composantes polaires et dispersives de la tension de surface pour chacun des matériaux du composite, c'est à dire le carbone et le Si.

Le Tableau 12 montre que le carbone issu du PVA non réticulé possède une forte composante dispersive ($\gamma_d = 55,95 \text{ mN/m}$) et une faible composante polaire ($\gamma_p = 3,11 \text{ mN/m}$). Au contraire, le carbone issu du PVA réticulé possède une faible composante dispersive ($\gamma_d = 8,01 \text{ mN/m}$) et une forte composante polaire ($\gamma_p = 49,53 \text{ mN/m}$). Par conséquent, la réticulation augmente la polarité du carbone. Il s'ensuit une composante polaire beaucoup plus grande que la composante dispersive pour les composites Si/C [79/21] et Si/C [44/56] réticulés.

Le composite Si/C [77/23] non réticulé possède une composante polaire et dispersive du même ordre de grandeur. Sa composante polaire élevée ($\gamma_p = 34,11 \text{ mN/m}$) est vraisemblablement dues à des particules de silicium non enrobées par le carbone. Par conséquent, étant donné que les liants polymériques possèdent une composante dispersive plus grande que leur composante polaire, leur affinité avec le composite non réticulé est plus grande que pour des composites réticulés.

ii) composites réticulés avec un taux de carbone différent

Le composite Si/C [79/21] présente un travail d'adhésion plus élevé que Si/C [44/56]. Le Tableau 12 montre que le silicium est plus dispersif ($\gamma_d = 15,48 \text{ mN/m}$) que le carbone issu de la réticulation ($\gamma_d = 8,01 \text{ mN/m}$). Par conséquent, étant donné que les liants polymériques ont une composante dispersive plus grande que leur composante polaire, leur affinité est plus

importante avec le silicium qu'avec le carbone réticulé. Il s'ensuit une adhésion favorisée avec le composite possédant un taux de silicium plus grand.

En conclusion, l'affinité entre les deux types de polymères et le composite est d'autant plus importante que le carbone n'est pas réticulé et que le taux de silicium est plus élevé. Cependant, quel que soit le matériau d'électrode, le travail d'adhésion est plus grand avec l'acide polyacrylique. De ce fait, la plus grande affinité du PAA avec les constituants de l'électrode, associée à un module d'Young élevé, permet au PAA d'accommoder les changements volumiques du silicium au cours du cyclage et de limiter la désintégration de l'électrode. Il s'ensuit une amélioration de la cyclabilité par comparaison au PVdF, en particulier avec 30% de PAA dans l'électrode.

3. Détermination d'un rapport Si/C optimisé avec une formulation à base d'acide polyacrylique

Il convient de déterminer à présent un rapport Si/C optimisé permettant d'obtenir la meilleure cyclabilité pour des électrodes préparées avec du liant PAA. Nous avons décidé de préparer les différents composites par réticulation du PAA avant pyrolyse à 1050°C, car dans le chapitre précédent nous avons montré que cette réticulation améliore le taux de carbone et la cyclabilité des composites Si/C.

Nous avons également montré qu'une électrode contenant 30% de PAA offre une meilleure cyclabilité pour des composites ayant un faible taux de carbone. En revanche, une telle quantité est néfaste lorsque le composite possède un taux de carbone plus important, car les ions lithium parviennent difficilement à traverser la couche polymérique au cours du cyclage. D'après les résultats présentés dans la section 3, 15% de PAA dans l'électrode semble être la quantité idéale pour maintenir une bonne cyclabilité. Les électrodes ont donc été préparées avec 75% de matière active, 10% de percolant et 15% de liant.

Des composites Si/C avec des proportions massiques de carbone comprises entre 21% et 60% ont été préparés par atomisation à partir de mélanges Si/PVA réticulés et pyrolysés à 1050°C. Toutes les électrodes ont été réalisées avec une masse surfacique de $\sim 2,4 \text{ mg/cm}^2$.

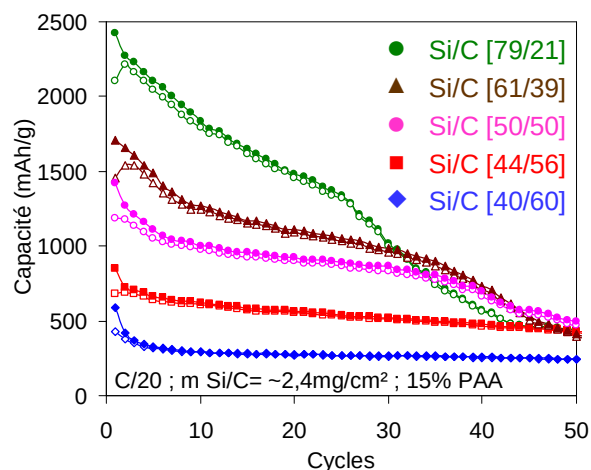


Figure 97 : Cyclabilité de composites Si/C préparés par atomisation à partir de mélanges Si/PVA réticulés et pyrolysés à 1050°C **sans limitation de la capacité**

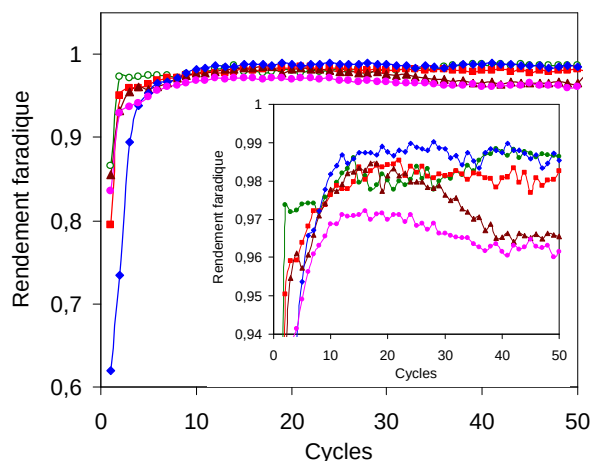


Figure 98 : Evolution du rendement faradique de composites Si/C préparés par atomisation à partir de mélanges Si/PVA réticulés et pyrolysés à 1050°C **sans limitation de la capacité**

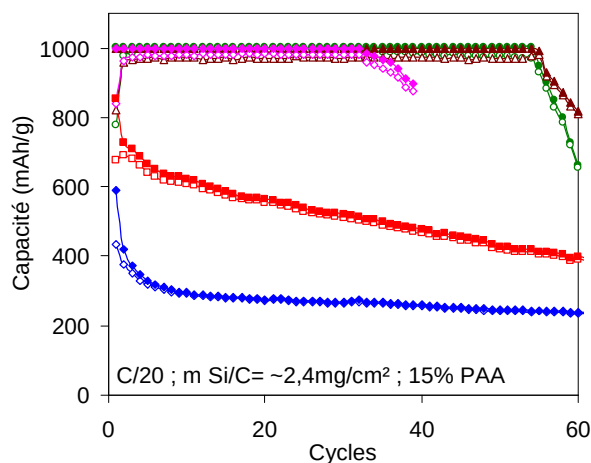


Figure 99 : Cyclabilité de composites Si/C préparés par atomisation à partir de mélanges Si/PVA réticulés et pyrolysés à 1050°C **avec limitation à 1000mAh/g**

Composites	Capacité théorique (mAh/g)	Capacité de première insertion (mAh/g)	Capacité de première insertion / Capacité théorique (%)
Si/C [79/21]	2616	2430	93%
Si/C [61/39]	2073	1710	83%
Si/C [50/50]	1741	1420	81%
Si/C [44/56]	1559	850	55%
Si/C [40/60]	1438	590	41%

Tableau 13 : Capacités théorique et expérimentale des composites Si/C

La Figure 97 et le Tableau 13 montrent que, comme on pouvait s'y attendre, la capacité de première insertion augmente avec la quantité de silicium dans le composite. En d'autres termes, la lithiation du silicium est d'autant plus difficile que la teneur en carbone dans le composite est grande. Cependant cette augmentation s'effectue au détriment de la cyclabilité. Cette dernière devient acceptable quand la proportion de carbone dans le composite est supérieure à 50 % en masse. Ainsi, le composite Si/C [44/56] présente le meilleur compromis entre la capacité réversible (environ deux fois celle du graphite) et la cyclabilité. On remarque également que ce composite présente le rendement faradique le plus élevé au cours du cyclage (Figure 98). En revanche, pour le composite Si/C [40/60], la proportion de carbone est trop élevée, et il s'ensuit une diminution drastique de la capacité réversible. .

La capacité d'insertion des composites Si/C [79/21], [61/39] et [50/50] a été limitée à 1000 mAh/g (Figure 99) afin de réduire la lithiation du silicium et ainsi modérer la dégradation de l'électrode, comme l'avait proposé Obrovac [Obrovac 2007]. Grâce à cette limitation, pour les composites Si/C [79/21] et Si/C [61/39], la capacité peut être maintenue à 1000 mAh/g durant 55 cycles. Cependant, dès que ce nombre de cycles est franchi, la chute de la capacité est brutale.

En conclusion, la clé de l'amélioration de la cyclabilité est une couche relativement épaisse de carbone autour du silicium de manière à limiter la lithiation du silicium. Ainsi, la dégradation du matériau liée aux changements volumiques du silicium est moindre et le rendement faradique est stable et relativement élevé (proche de 1).

4. Influence de la granulométrie des composites Si/C sur les performances électrochimiques d'électrodes à base de PAA.

Cette section s'intéresse à l'effet de la granulométrie des composites Si/C sur leurs performances électrochimiques. Pour cela, nous avons choisi le composite Si/C [44/56] réticulé, car il présente la meilleure cyclabilité.

La granulométrie laser (annexe 4.7) après broyage manuel du composite Si/C [44/56] montre une répartition centrée autour de 200 μ m (Figure 100), indiquant que les particules de Si/C s'agglomèrent. A cause de la taille importante de ces agglomérats, la surface des électrodes préparées avec ce composite et 15% de PAA présente un relief très irrégulier (Figure 101). Afin de réduire la taille des particules, le composite Si/C [44/56] a été broyé (broyeur Retsch PM100) durant 1h à 500 tours/minutes avec des billes en acier ($\text{masse}_{\text{billes}} / \text{masse}_{\text{poudre}} =$

47,5). La Figure 100 montre une distribution bimodale, centrée autour de 300nm et 6 μ m, dans laquelle la taille des particules est considérablement réduite par le broyage. La surface spécifique du composite broyé est de 102 m²/g alors qu'elle était initialement de 8 m²/g.

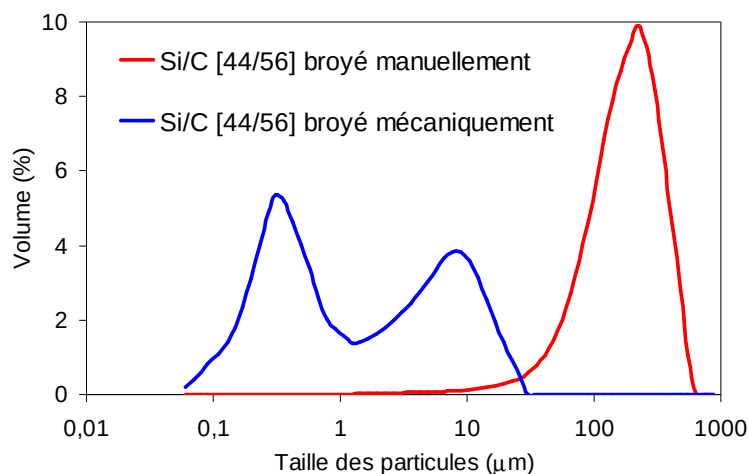


Figure 100 : Distribution granulométrique du composite Si/C [44/56] broyé manuellement (en rouge) et mécaniquement (en bleu).

La Figure 101 montre que la surface de l'électrode réalisée avec 15% de PAA est plus lisse et moins fissurée que celle observée avec le composite non broyé.

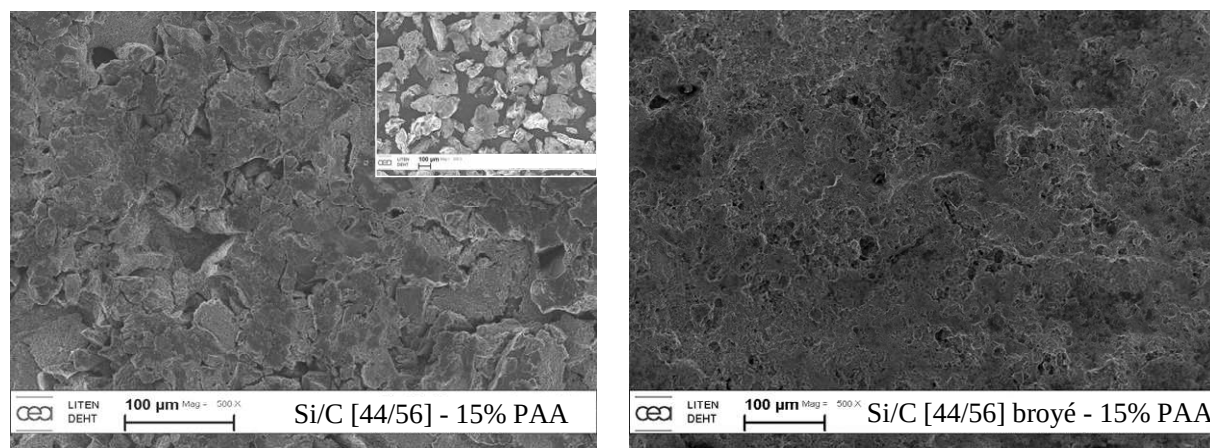


Figure 101 : Surface d'électrodes préparées avec le composite Si/C [44/56] broyé manuellement (à gauche) et mécaniquement (à droite).

La capacité irréversible au premier cycle du composite Si/C broyé mécaniquement (39%) est nettement plus élevée que celle du composite broyé manuellement (22%) (Figure 102). Ceci est lié à l'augmentation de la surface spécifique et des défauts de bords de graphènes après broyage. Ces défauts constituent des sites de réaction avec l'oxygène présent dans l'air ou les carbonates présents dans l'électrolyte [Menendez 1995 ; Menendez 1996 ; Menendez 1997].

Cette irréversibilité peut être diminuée en traitant le composite sous flux d'argon hydrogéné (100 ml/min, Ar/H₂ 95/5) à 700°C, afin de réduire les sites actifs de bords de feuillets : elle passe ainsi de 39% à 34% (Figure 104).

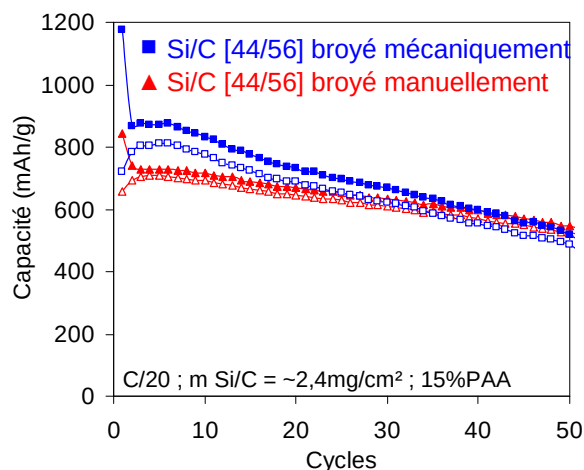


Figure 102 : Cyclabilité du composite Si/C [44/56] broyé manuellement (en rouge) et mécaniquement (en bleu) et mis en forme avec 15% de PAA

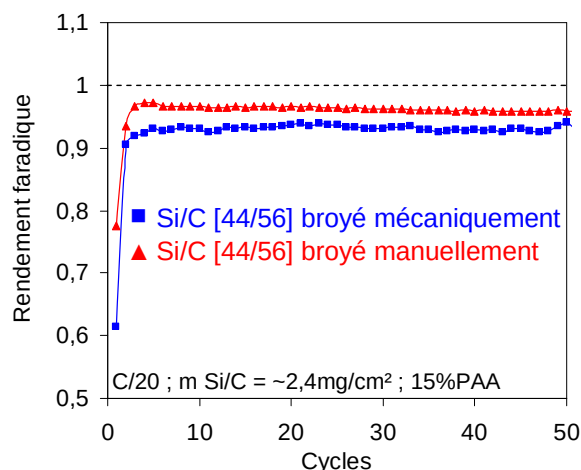


Figure 103 : Evolution du rendement faradique du composite Si/C [44/56] broyé manuellement (en rouge) et mécaniquement (en bleu) et mis en forme avec 15% de PAA

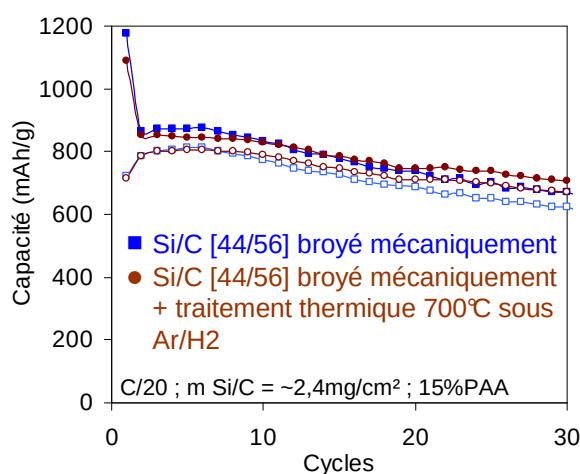


Figure 104 : Cyclabilité du composite Si/C [44/56] broyé mécaniquement (en bleu) et du même composite traité à 700°C sous Ar/H₂ (en marron) et mis en forme avec 15% de PAA

Les Figure 102 et Figure 104 montrent que la cyclabilité des électrodes est peu affectée par le type de broyage ou le post-traitement thermique du composite. Bien que le broyage mécanique du composite permette d'obtenir une électrode lisse et sans fracture après séchage, la cyclabilité n'est pas améliorée. La capacité d'insertion atteinte pour ce composite au cours des premiers cycles est légèrement plus élevée que celle du composite broyé manuellement ;

ce gain de capacité est probablement lié à la destruction partielle de la couche protectrice de carbone pendant le broyage. Cela entraîne d'ailleurs une diminution du rendement faradique au cours du cyclage (Figure 103). Au cours des 50 premiers cycles, la diminution moyenne de capacité réversible par cycle du composite [44/56] broyé mécaniquement est de 0.64%, contre 0.41% pour le composite broyé manuellement. Ce phénomène est à prendre en compte lors d'un passage à l'échelle industrielle, car l'électrode positive d'un accumulateur lithium-ion contient une quantité de lithium bien définie et il est primordial que le matériau d'électrode négative restitue au mieux ce lithium au cours du cyclage pour une bonne durée de vie de l'accumulateur.

Saint [Saint 2007] a aussi montré que le broyage manuel d'un composite Si/C contenant 56% de carbone et préparé à partir d'un mélange Si/PVC offre une cyclabilité fortement dégradée par rapport au même composite non broyé. Cependant, cette étape de broyage est indispensable pour la mise en forme des électrodes. Dans notre cas, avec un composite possédant un taux de carbone équivalent, le broyage manuel n'a pas une incidence aussi néfaste. La texture dense du carbone provenant du PVA réticulé semble induire une force de compression à l'interface silicium/carbone, qui n'est pas détruite par un broyage manuel. De plus, le broyage mécanique du composite ne semble pas non plus détruire radicalement cet interface car sa cyclabilité n'est que faiblement dégradée.

En conclusion, bien que la surface des électrodes préparées à partir du composite Si/C [44/56] broyé manuellement soit irrégulière, ce mode de broyage semble préférable pour maintenir une bonne cyclabilité et un meilleur rendement faradique au cours du cyclage. Toutefois, cet état de fait sera difficile à prendre en compte lors d'un passage à l'échelle industrielle

5. Conclusion

Grâce à son caractère élastique (fort module d'Young) et à son caractère adhésif, l'acide polyacrylique permet mieux de contenir l'expansion volumique du silicium que le PVdF. La cyclabilité des composites qui possèdent une quantité de carbone relativement faible est nettement améliorée. Il s'agit donc essentiellement de composites dont le PVA n'a pas été réticulé ; dans ce cas la proportion idéale de PAA dans l'électrode est de 30%. En revanche, pour les composites contenant davantage de carbone, c'est-à-dire essentiellement ceux dont le PVA a été réticulé avant pyrolyse, et qui présentaient déjà une bonne cyclabilité avec une formulation à base de PVdF, nous n'avons pas observé d'effet de la nature du liant.

Conclusion générale

Bien que la densité d'énergie du silicium soit potentiellement supérieure à celle du carbone actuellement commercialisé, ce matériau reste difficilement exploitable lors des cycles d'insertion/désinsertion, à cause de sa forte expansion volumique. Dans ce contexte, l'élaboration de matériaux composites Si/C alliant à la fois les effets bénéfiques du silicium (capacité théorique élevée) et du carbone (matériau léger, bonne réversibilité de l'insertion, bon conducteur électrique) est une des voies possibles pour espérer améliorer la cyclabilité des électrodes à base de silicium.

Trois méthodes de synthèse des composites à base de silicium ont été proposées: l'atomisation, la lyophilisation et le broyage. Notre choix de précurseur carboné pour élaborer ces composites Si/C s'est orienté vers l'alcool polyvinylique (PVA), du fait de son intérêt environnemental (soluble dans l'eau), de ses propriétés de surfactant, mais également en référence à des travaux antérieurs [Guo 2006 ; Hwa 2012] montrant une cyclabilité accrue des composites Si/C préparés à partir de PVA.

L'atomisation est une technique intéressante pour enrober les particules de silicium par un polymère avant pyrolyse et a été largement employée au cours de ces travaux de thèse. Cependant, quelle que soit la teneur en carbone des composites ainsi préparés, une diminution drastique de la capacité intervient au début du cyclage. Ce phénomène provenant d'un mauvais enrobage des particules de silicium par le carbone, peut être limité en employant un PVA de plus longue chaîne carbonée. Par ailleurs, le broyage du silicium et du PVA avant la pyrolyse permet de former un mélange intime des deux constituants et d'éviter cette chute brutale. Dans tous les cas, quelle que soit la méthode d'élaboration des composites Si/C, la perte de capacité par cycle reste inévitable.

Nous avons cependant montré qu'il est possible d'améliorer la cyclabilité des composites Si/C en modifiant leurs propriétés intrinsèques ou bien en changeant la nature du liant utilisé lors de la formulation des encres.

La dégradation de la cyclabilité des composites préparés à partir de PVA est accentuée par la fusion du polymère qui intervient au cours de la pyrolyse. Afin de limiter cette fusion, nous avons proposé de réticuler le PVA par un simple traitement thermique de la poudre Si/PVA sous air à 200°C avant la pyrolyse. Ce traitement spécifique a fait l'objet d'un dépôt de brevet CNRS/Université d'Orléans/CEA. La réticulation permet de maintenir un contact intime entre le silicium et le PVA durant la pyrolyse, et également d'améliorer le rendement de carbonisation du polymère. Les composites Si/C dont le PVA a été réticulé offrent une surface

spécifique plus faible, ce qui permet de réduire la capacité irréversible correspondant à la formation de la couche de passivation. La réticulation du PVA permet aussi d'améliorer la cyclabilité des composites. Ce phénomène est particulièrement visible lorsque la capacité de lithiation est limitée pour deux composites de teneur en carbone équivalente, réticulés et non réticulés. Il semblerait que le carbone réticulé exerce une pression sur les particules de silicium au cours des changements volumiques, limitant ainsi l'isolement des particules du réseau percolant.

Nous nous sommes également intéressés à l'effet de la structure du carbone sur la cyclabilité des composites Si/C préparés à partir de PVA. Pour cela, le carbone a été graphitisé par ajout de fer au mélange initial Si/PVA. Lors de la pyrolyse, le carbone se dissout dans les particules de fer et précipite sous la forme de coques de carbone. En augmentant le taux de fer, le diamètre des coques augmente et des rubans carbonés apparaissent ; simultanément on note une diminution de la proportion de Si^0 . Le cyclage galvanostatique de ces composites montrent une nette amélioration de la cyclabilité avec l'augmentation du taux de fer. Cette amélioration peut être induite par une meilleure conduction électronique grâce aux coques de carbone mais aussi par la diminution de la quantité de silicium actif dans le composite, réduisant ainsi les contraintes mécaniques dans l'électrode liées à l'expansion volumique du silicium.

Il est également possible d'améliorer la cyclabilité des composites Si/C en modifiant la nature du liant utilisé dans la formulation des encres. En remplacement du fluorure de polyvinylidène (PVdF), nous avons montré que l'acide polyacrylique est un liant prometteur pour améliorer la cyclabilité des électrodes à base de composites Si/C non réticulés et de faible teneur en carbone. En effet, les mesures du travail d'adhésion du PAA et des constituants de l'électrode indiquent que l'enrobage du liant autour de la matière active est induit en grande partie par des liaisons hydrogènes. Par conséquent, l'affinité entre ce polymère et la matière active est plus grande que dans le cas du PVdF. Cet effet, associé à un module d'Young élevé, lui permet d'accommoder les changements volumiques du silicium au cours du cyclage et de limiter la désintégration de l'électrode. Il s'ensuit moins de pertes liées au double effet de déconnection de particules du circuit électrique et de formation de SEI sur des nouvelles surface et donc une meilleure cyclabilité qu'avec le PVdF, en particulier pour des électrodes contenant 30% de PAA.

Le PAA apporte un effet positif en terme de cyclabilité pour les composites qui possèdent une quantité de carbone relativement faible. L'effet mécanique positif du liant prime devant les autres facteurs dans ce cas. Toutefois, pour les composites réticulés, qui possèdent davantage de carbone la cyclabilité est similaire à celle observée avec une formulation à base de PVdF, le facteur limitant est alors davantage lié à la nature même du composite.

Ces résultats démontrent que la nature d'un composite Si/C et ses voies d'élaboration peuvent influencer sur le fonctionnement du silicium. Une amélioration certaine de la cyclabilité des composites Si/C par rapport au silicium seul a en effet été obtenue. Le choix du liant, de part ses propriétés mécaniques (en contenant les changements de volume et ainsi la création de nouvelles surfaces au contact de l'électrolyte) et d'enrobage (limitation de la surface en interaction avec l'électrolyte) a aussi un rôle primordial sur la cyclabilité en limitant la création de SEI responsable de la perte de lithium et de l'isolement des particules. Néanmoins, suivant les cas de figure, la nature du composite et/ou le liant peuvent être le facteur limitant la capacité du silicium à cycliser durablement. Ces deux voies explorées (nature du composite et liant) ne peuvent à elles seules être une solution durable au fonctionnement du silicium. Un meilleur développement de la SEI passera par l'analyse et la maîtrise de facteurs supplémentaires comme la nature de l'électrolyte (influençant directement la SEI), le mode de formation et de gestion électrochimique (gamme de potentiel, degré de lithiation/délithiation,...) ayant un impact sur l'intégrité ou non des particules de silicium au sein de leur matrice (carbonée ou plus globalement électrode). Il sera également nécessaire d'optimiser l'environnement actif du silicium au sein de l'électrode afin d'assurer un optimum de percolation ionique et électronique à l'état initial mais surtout tout au long du cyclage, Bien que la densité d'énergie d'accumulateurs soit potentiellement accrue avec l'utilisation du silicium en tant qu'électrode négative, la perte irréversible de capacité par cycle reste encore bien trop importante à court terme par rapport à celle d'électrodes en graphite pour des applications requérant une longue durée de vie.

Annexes

1 Grandeurs caractéristiques

Dans ce manuscrit les performances des accumulateurs sont évalués à l'aide d'une grandeur caractéristique : la capacité.

La capacité d'un accumulateur s'exprime en Ah et représente la quantité d'électricité fournie par le système. Elle est donnée par l'équation de Faraday :

$$Q = \int_0^t Idt$$

I : Intensité du courant traversant l'accumulateur (A)

t : Durée de passage du courant (h)

L'équation de Faraday permet de remonter au nombre de moles d'ions lithium mis en jeu lors de la charge (ou la décharge) de l'accumulateur, c'est-à-dire au nombre d'ions désinsérés (ou insérés) dans le matériau hôte :

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

m : Masse de matériau actif (g)

F : Nombre de Faraday (C/mol)

Δx : Nombre d'électrons échangés par mole de matériau actif

M : Masse molaire du matériau actif (g/mol).

Les capacités présentées dans ce travail de thèse sont exprimées en mAh/g de matière active.

Cependant, mise à part la capacité, d'autres critères de performances peuvent être utilisés comme la puissance, l'énergie, la cyclabilité, la durée de vie, etc

2 Procédé de fabrication d'électrodes

2.1 Préparation de l'encre

Les électrodes sont réalisées par un procédé d'enduction qui consiste à étaler sur un substrat conducteur (feuillard de cuivre) une encre contenant les matériaux actifs, puis à évaporer le solvant pour ne garder qu'un film solide.

L'encre est composée de la matière active, d'un additif conducteur et d'un liant. Dans la plupart de nos essais, les électrodes sont constituées de 80% de matière active, 10% d'additif conducteur et 10% de liant. De nombreux travaux sur la formulation de l'encre sont nécessaires afin d'optimiser les performances et la durée de vie des électrodes.

La matière active (composite Si/C) constitue la majeure partie de l'encre puisque qu'elle détermine la capacité finale de la batterie.

L'utilisation d'un additif conducteur est essentielle pour optimiser les performances de la matière active. Dans le cadre de cette thèse, l'additif conducteur utilisé est un carbone black dénommé Super C65 (Timcal), fréquemment utilisé dans les batteries. La taille des particules de l'additif est extrêmement petite (surface spécifique de $60 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) afin d'occuper l'espace libre entre les grains de matière active et pouvoir ainsi parfaitement jouer son rôle de conducteur électronique. Il doit également être correctement dispersé afin d'optimiser au mieux les performances électrochimiques de la batterie [Ahn 1999].

Le liant permet d'obtenir, d'une part, une bonne cohésion entre la matière active et l'additif conducteur et d'autre part, est responsable de l'adhésion entre ces particules et le collecteur de courant [Lestriez 2007]. Par ailleurs, il peut aussi avoir un effet dispersant et permettre l'obtention d'une meilleure homogénéité du matériau actif.

Lors de la préparation de l'encre, tous les constituants sont placés dans un bécher. L'homogénéisation s'effectue par agitation magnétique durant 20 minutes. A l'issue de cette étape, l'encre est enduite sur un feuillard de cuivre par l'intermédiaire d'une racle. Cette dernière se déplace sur le cuivre à vitesse constante et est également réglable en hauteur avec une précision de l'ordre du micromètre (Figure 105). La hauteur de la racle détermine l'épaisseur de l'enduction. On peut donc contrôler la quantité de matière active par cm^2 en modifiant l'épaisseur d'enduction. Dans le cadre de la thèse, la plupart des enductions ont été réalisées à $200 \text{ }\mu\text{m}$.

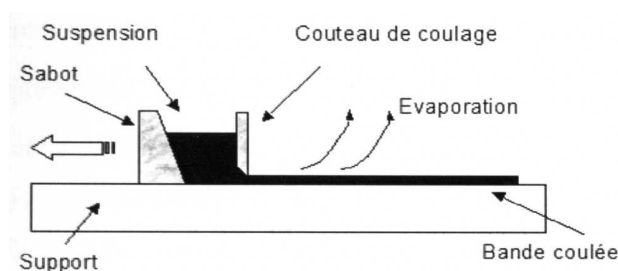


Figure 105 : Représentation schématique de l'enduction d'une électrode

2.2 Séchage et calandrage

L'encre est séchée à l'air ambiant dans une étuve à 60°C durant 24h, puis des électrodes cylindriques de 14 mm de diamètre sont découpées à l'aide d'un emporte-pièce, en vue d'un montage en pile bouton.

Le calandrage à l'aide d'une presse hydraulique permet d'exercer une pression déterminée (2 tonnes) sur les électrodes afin de réduire leur porosité.

Les électrodes sont ensuite séchées sous vide pendant 48h dans un four Büchi et stockées en boîte à gants sous atmosphère d'argon.

2.3 Assemblage des piles boutons

Les tests électrochimiques des matériaux synthétisés sont réalisés dans une cellule avec un format LR2032, communément dénommé « pile bouton ». Nous travaillons avec des demi-piles dans lesquelles l'électrode Si/C est face à une électrode en lithium métallique (Chametall). Dans ce montage, le lithium métallique joue le rôle d'électrode négative et d'électrode de référence. Le composite Si/C correspond à l'électrode positive.

L'assemblage de la pile bouton a lieu sous atmosphère d'argon en boîte à gants.

La pile bouton est constituée de deux capots emboîtés l'un dans l'autre dans lequel une électrode positive (le composite Si/C) et une électrode négative en lithium (disque de 16 mm de diamètre et de 135 µm d'épaisseur : chametall) sont séparés par un séparateur (membrane microporeuse en polypropylène : Celgard 2400) et baignent dans un excès d'électrolyte (~ 250 µl) (Figure 106). L'électrolyte utilisé est un mélange 1:1 en masse de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diéthylène (DEC), dans lequel est dissous 1 mol.L⁻¹ de sel de lithium LiPF₆, disponible commercialement sous la référence LP40 (Merck).

D'autre part, une éponge de polypropylène de 250 μm d'épaisseur (Viledon), est ajoutée dans la pile bouton et sert de réserve d'électrolyte.

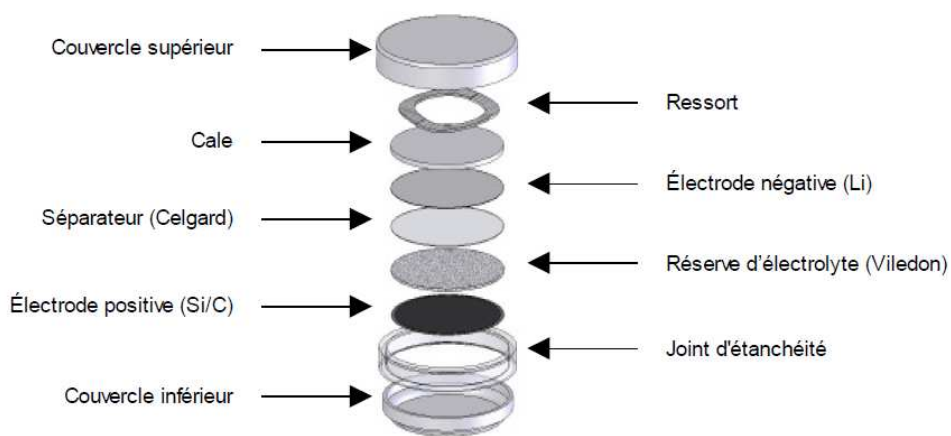


Figure 106 : Schéma de montage d'un accumulateur Li-métal en pile bouton

3 Tests électrochimiques

3.1 Capacité expérimentale

Pour déterminer la capacité expérimentale des composites Si/C, il est nécessaire de connaître la capacité expérimentale du silicium et du carbone.

Pour déterminer la capacité expérimentale des nanoparticules de silicium, ces dernières ont été enduites avec un liant à base de PVdF sur une électrode qui a été placée en demi-pile. La capacité de première lithiation lors d'un cyclage galvanostatique à C/20 correspond à la capacité expérimentale. Elle s'élève à 3251 mAh/g.

Au cours des travaux de cette thèse, des composites Si/C ont été préparés avec ou sans réticulation du PVA. Pour déterminer la capacité expérimentale de ces composites, il convient de connaître la capacité expérimentale des carbones issus du PVA pyrolysé et du PVA réticulé et pyrolysé dans des conditions identiques à la pyrolyse des mélanges Si/PVA.

De la même manière que pour le silicium, le carbone préparé par pyrolyse du PVA a été enduit avec un liant à base de PVdF sur une électrode, laquelle a été placée dans une demi-pile. La même procédure a été réalisée pour le carbone issu du PVA réticulé et pyrolysé. La capacité de seconde lithiation à C/20 du carbone issu de la pyrolyse du PVA est de 158 mAh/g et celle du carbone issu du PVA réticulé et pyrolysé est de 230 mAh/g. Ces valeurs correspondent aux capacités expérimentales des carbones.

Exemple de calcul de la capacité expérimentale d'un composite Si/C [77/23]:

Un composite Si/C [77/23] qui n'aura pas subi de réticulation avant pyrolyse aura une capacité expérimentale de $(0,77 \times 3251) + (0,23 \times 158) = 2540$ mAh/g.

Un composite Si/C [77/23] qui aura subi une réticulation avant pyrolyse aura une capacité expérimentale de $(0,77 \times 3251) + (0,23 \times 230) = 2556$ mAh/g.

3.2 Cyclage galvanostatique

Les caractérisations électrochimiques sont réalisées par des cycles galvanostatiques de décharge/charge (courant constant au cours de la décharge et de la charge). Ces mesures permettent de déterminer la capacité réversible, la capacité irréversible, la cyclabilité, le potentiel de formation de la couche de passivation... Un exemple de courbe galvanostatique est représenté figure 107.

Les tests électrochimiques ont été réalisés dans une fenêtre de potentiel comprise entre 1,2V et 0,01V. Dans la majorité des cas, le régime adopté est C/20 (déterminé à partir de la capacité théorique du composite Si/C). Des générateurs de courant VMP 2 et Arbin ont été utilisés.

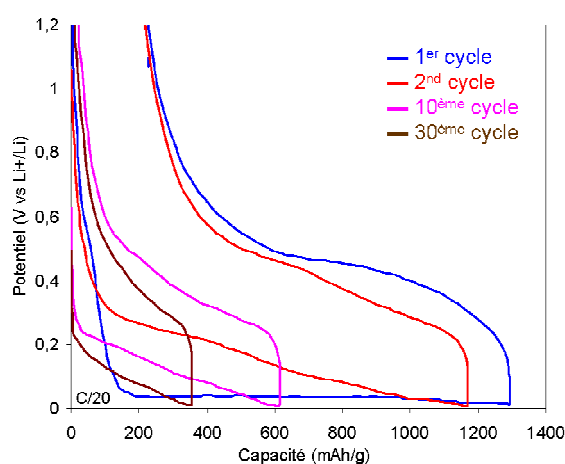


Figure 107 : Courbe galvanostatique du composite Si/C [77/23]

3.3 Voltammétrie cyclique

La voltammétrie cyclique (ou voltampérométrie cyclique) est basée sur la mesure du courant résultant d'un balayage linéaire en potentiel entre les limites E_{inf} et E_{sup} choisies par l'expérimentateur (0,01V et 1,2V). La programmation en potentiel est dite triangulaire et est caractérisée par la vitesse de balayage $v = dE/dt$ (Figure 108). Plusieurs cycles consécutifs peuvent être exécutés, chacun étant représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltammogramme (ou voltampérogramme).

Les voltammogrammes permettent d'identifier les potentiels des pics d'oxydation et de réduction correspondant des phénomènes de lithiation / délithiation du silicium et du carbone (Figure 109). Ces mesures ont été réalisées par des générateurs de courant VMP 2.

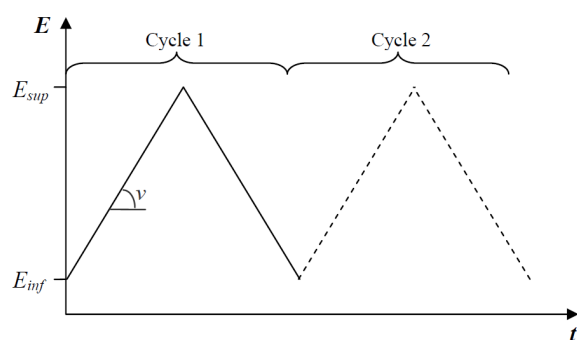


Figure 108 : Programmation du potentiel en fonction du temps en voltammétrie cyclique

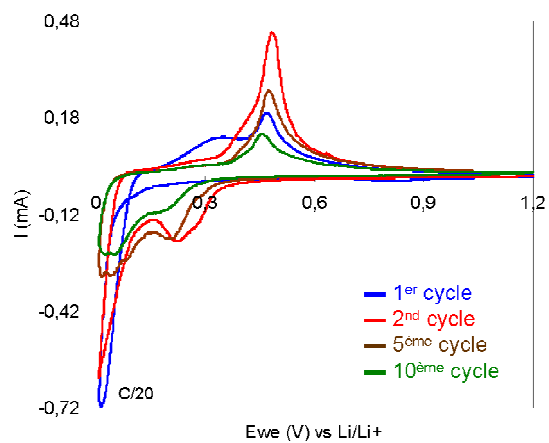


Figure 109 : Courbe voltammétrique du composite Si/C [77/23]

4 Caractérisations physico-chimiques

4.1 Microscopie électronique à balayage

Appareillage

L'observation microscopique des échantillons a été réalisée avec un microscope électronique à balayage LEO 1530, à une tension de 15kV.

Principe

Le microscope électronique à balayage (MEB) permet d'obtenir des clichés haute résolution de la surface d'un échantillon.

Le MEB est constitué d'une enceinte sous vide secondaire dans laquelle les électrons sont produits par effet thermoélectrique à partir d'un filament de tungstène porté à haute température. Ces électrons sont extraits et accélérés par un champ électrique qui peut être compris entre 10 et 50 kV (15 kV dans notre cas). Des bobines électromagnétiques composent l'optique de focalisation. La surface de l'échantillon est balayée point par point par le faisceau d'électrons afin de former une image séquentielle.

En pénétrant dans l'échantillon, le faisceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon (Figure 110). Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon.

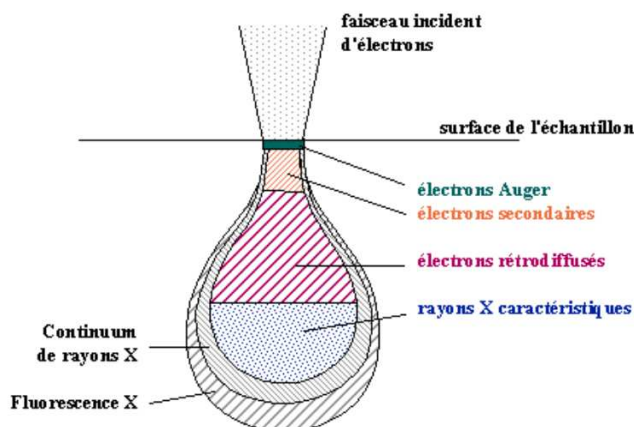


Figure 110 : Volume d'interaction du faisceau d'électrons incidents dans l'échantillon

Sous l'impact du faisceau, les électrons secondaires, les électrons rétrodiffusés et les photons X sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui permettent de reconstruire une image en trois dimensions de la surface. Le signal est ensuite transmis sur un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau incident.

Emission d'électrons secondaires

Les électrons secondaires ont une faible énergie (< 50 eV). Seuls ceux produits près de la surface sont détectés. De ce fait, ils forment des images avec une haute résolution (3-5 nm). Le contraste de l'image est principalement donné par le relief de l'échantillon mais on peut également observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéros atomiques.

Emission d'électrons rétrodiffusés

Les électrons rétrodiffusés ont une plus grande énergie que les électrons secondaires, ils proviennent donc d'une profondeur plus importante de l'échantillon. De ce fait, la résolution de l'image (6-10 nm) est moins bonne comparée à celle obtenue avec des électrons secondaires. Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétrodiffusés fournissent une image topographique (contraste fonction du relief) ou une image de composition (contraste fonction du numéro atomique).

Emission de rayons X

Le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes et produire ainsi une émission de rayons X. L'analyse spectrométrique par dispersion d'énergie des rayons X (Energy Dispersive Spectrometer : EDS) permet de connaître localement les éléments chimiques de l'échantillon observé.

Lors de l'observation de la surface de l'échantillon, ce dernier reçoit un flux important d'électrons. Si les électrons ne sont pas écoulés, ils donnent lieu à des phénomènes de charge induisant des déplacements d'images ou des zébrures sur l'image dues à des décharges soudaines de la surface. Si la surface est conductrice, les charges électriques sont écoulées par l'intermédiaire du porte-objet. Par conséquent, un dépôt préalable (évaporation, pulvérisation cathodique) d'une fine couche conductrice de carbone ou d'or, transparente aux électrons, est effectué sur les échantillons électriquement isolants.

4.2 Microscopie électronique à transmission

Appareillage

Les caractéristiques structurales de nos matériaux ont été observées par microscopie électronique en transmission avec un appareil Philips CM20. Les électrons incidents sont émis par un filament LaB₆ et accélérés par une tension de 200 kV.

Principe

Le microscope électronique à transmission (MET) permet d'observer des échantillons avec une résolution de l'ordre atomique, grâce à l'utilisation d'un faisceau d'électrons. Par conséquent, l'utilisation d'échantillons ultra-minces (épaisseur de l'ordre de 100 nm) est primordiale, afin d'être transparent aux électrons.

Un faisceau d'électrons est focalisé sur l'échantillon à observer par l'intermédiaire de lentilles électromagnétiques. Il existe de nombreuses interactions entre les électrons incidents et l'échantillon (Figure 111).

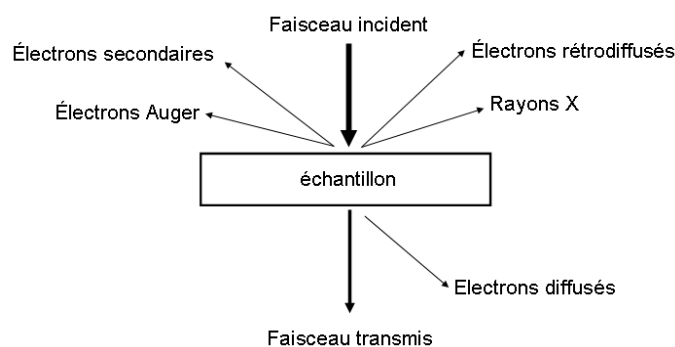


Figure 111 : Schéma des interactions faisceau d'électrons/matière

Dans le cas de la microscopie électronique à transmission, seuls les électrons traversant l'échantillon sont analysés. On en distingue trois types :

- Les électrons transmis n'ayant pas interagi avec l'échantillon
- Les électrons diffusés élastiquement (sans perte d'énergie) résultant de l'interaction des électrons incidents avec les atomes de l'échantillon. Dans le cas où ce dernier est cristallin, les électrons sont diffractés par les plans réticulaires selon la loi de Bragg $2d\sin\theta = n\lambda$ avec ($n = \pm 1, 2, 3, \dots$)

- Les électrons diffusés inélastiquement (avec perte d'énergie) provenant de l'interaction des électrons incidents avec les cortèges électroniques des atomes de l'échantillon.

La distinction entre les électrons transmis et les électrons diffusés permet de créer le contraste des images en MET. Il est à noter que la diffusion inélastique des électrons est essentiellement concentrée autour de la direction incidente, alors que la diffusion élastique est beaucoup plus étalée.

Descriptif de l'appareil

Le microscope électronique en transmission est composé d'un canon à électrons et d'un ensemble de lentilles (Figure 112).

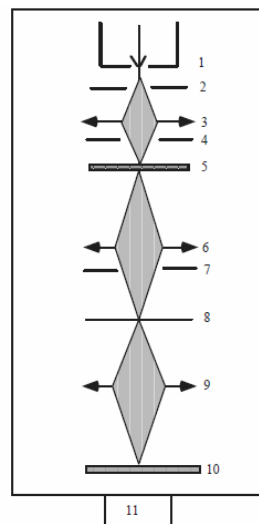


Figure 112 : Schéma d'un microscope électronique en transmission.

- 1: Canon à électron.
- 2: Anode.
- 3: Système de condenseurs.
- 4: Diaphragme condenseur.
- 5: Objet mince.
- 6: Lentille Objectif.
- 7: Diaphragme objectif.
- 8: Plan image de l'objectif.
- 9: Lentilles de projection.
- 10: Ecran fluorescent d'observation.
- 11: Pompe à vide.

- Le canon à électrons

Le canon à électrons est la source de production des électrons (1 et 2, Figure 112). Il existe deux types de canon : le canon thermique et le canon à émission de champ.

▪ Canon Thermique

Les électrons sont émis par effet Joule lors du chauffage d'un filament de tungstène ou d'hexaborure de lanthane (LaB_6). Le Wehnelt (cylindre situé autour de la pointe) possède un potentiel négatif qui permet de concentrer les électrons en un point appelé cross-over (Figure 113). Pour l'optique du microscope, il constitue la source réelle d'émission d'électrons.

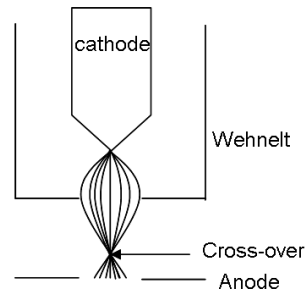


Figure 113 : Schéma représentatif d'un canon thermique

- Canon à émission de champ

Les électrons sont arrachés par effet tunnel à une fine pointe métallique (tungstène) soumise à un champ électrique élevé (~ 1000 V). Une source à émission de champ est très intense et ponctuelle. Les électrons qui en proviennent ne produisent pas de cross-over ; la pointe est la source virtuelle du microscope.

- Le système condenseur et les diaphragmes

Sous le canon, on trouve un système de condenseurs (3, Figure 112) constitué d'un ensemble de lentilles électromagnétiques associées à des diaphragmes (4, Figure 112). Il permet de modifier le mode d'éclairement de l'échantillon.

- Le porte-objet

Le porte-objet (5, Figure 112) introduit dans la colonne du microscope via un sas d'introduction, est placé dans l'entrefer des pièces polaires de la lentille objectif. Il est monté sur une platine goniométrique motorisée, autorisant un déplacement de l'échantillon dans les directions X, Y, Z et θ .

- L'objectif

L'objectif (6, Figure 112) est la pièce maîtresse du microscope. Il assure la mise au point sur l'objet et ses qualités conditionnent celles du microscope, en particulier la résolution. La distance focale usuelle est de ~ 2 à 3 mm. L'objectif se trouvant après l'objet, il forme une première image agrandie de l'objet appelée image intermédiaire.

- Le système projecteur

Le système projecteur (9, Figure 112) comporte 2 à 4 lentilles électromagnétiques (de diffraction, intermédiaire et de projection finale).

Selon son mode d'excitation, il projette sur l'écran (10, Figure 112) soit le cliché de diffraction de l'objet, soit l'image de l'objet (Figure 114).

- En mode image : l'image de l'échantillon est projetée sur l'écran si le plan objet du système de projection correspond au plan image de la lentille objectif (i.e. plan de Gauss).
- En mode diffraction : le diagramme de diffraction est observé sur l'écran (dans le cas d'un échantillon cristallin) si le plan objet du système de projection correspond au plan focal image de la lentille objectif.

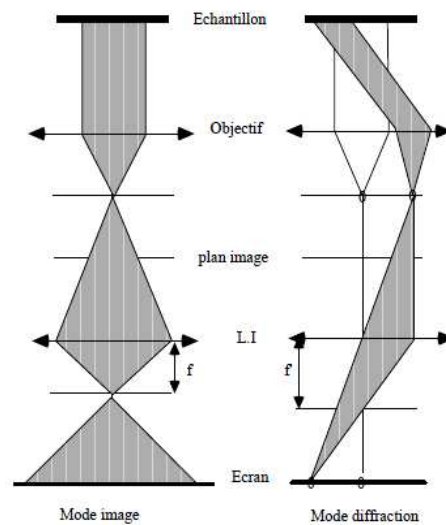


Figure 114 : Représentation schématique du trajet des électrons en modes image et diffraction

➤ Les diaphragmes

Le microscope électronique en transmission est doté de trois diaphragmes :

- Diaphragme de condenseur (4, Figure 112) : Il est situé au dessus de l'objet et centré selon l'axe optique afin de ne garder que la partie centrale du faisceau incident.
- Diaphragme objectif (7, Figure 112) : Il est situé dans le plan focal arrière de l'objectif. Il permet de sélectionner une partie des faisceaux diffractés par l'objet pour former l'image.

- Diaphragme de sélection (8, Figure 112) : Il est situé dans le plan image de l'objectif. Il permet de sélectionner une partie de l'objet pour former son cliché de diffraction.

Les aberrations

Trois types d'aberrations affectent le système optique en microscopie électronique en transmission. Elles sont causées par les imperfections de l'objectif mais aussi par la source d'électrons et l'objet lui-même.

- L'aberration sphérique : Elle est provoquée par une différence de focalisation des électrons par la lentille objectif, selon leur distance par rapport à l'axe optique. L'image d'un point est alors un disque.
- L'aberration d'astigmatisme : Elle représente le fait qu'une lentille électromagnétique ne possède pas une symétrie de révolution parfaite. En effet, sa distance focale est différente pour deux plans perpendiculaires entre eux, passant par l'axe optique. Elle se traduit par l'image elliptique d'un point.
- L'aberration chromatique : Dans un faisceau polychromatique, les électrons les plus lents sont les plus déviés et convergent en un point plus proche de l'objectif. Il en résulte un disque d'aberration dans le plan image qui est rapporté au plan objet.

Modes d'imagerie

Il existe deux modes d'imagerie : le mode diffraction et le mode en champ clair ou en champ sombre

- Le mode diffraction
Dans ce mode, on s'intéresse à la diffraction des électrons et non à l'image formée. En se plaçant dans le plan focal image de la lentille objectif et non plus dans le plan image, on obtient une figure de diffraction.
- Le mode en champ clair

L'écran est placé dans le plan image de la lentille objectif. On observe une image agrandie de l'objet. Ce mode est surtout utilisé pour observer des objets principalement irréguliers, des cellules biologiques par exemple.

➤ Le mode en champ sombre

En sélectionnant un faisceau diffracté particulier pour former l'image, on obtient un contraste dit " en champ sombre ". Selon l'orientation locale d'un cristal, soit celui-ci laisse passer les électrons en ligne droite, auquel cas on a un contraste clair, soit il dévie les électrons et l'on obtient un contraste sombre.

Préparation d'échantillons ultra-minces par ultramicrotomie

Au cours de la thèse, la plupart des échantillons ont été préparé de manière classique. Dans ce cas, la poudre est dispersée dans de l'éthanol dans un bain à ultrasons. Une goutte de cette dispersion est ensuite déposée sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone, pour l'observation au microscope.

Cependant, certains échantillons ont été préparés par ultramicrotomie. Cette technique permet l'obtention d'une lame mince de résine de fine épaisseur (de 30 à 150 nm) dans laquelle est inclus la poudre à observer.

L'ultramicrotomie nécessite deux étapes :

➤ L'inclusion de l'échantillon dans l'enrobant approprié

Il est nécessaire de rechercher un enrobant qui offre une parfaite imprégnation de l'échantillon afin de limiter les arrachements lors de la coupe. Pour cela, on utilise généralement des résines plus ou moins visqueuses avant polymérisation. De plus, après polymérisation, la dureté de la résine doit être comparable à celle de l'échantillon et doit rester stable sous le faisceau d'électrons. Les enrobants sont surtout des métacrylates, des résines epoxy ou des résines polyester.

Dès que le matériau est imprégné dans la résine, on effectue la polymérisation à ~60°C pendant 48h.

➤ La découpe de lames de résine contenant l'échantillon

Les découpes de lames de résine sont réalisées à l'aide d'un couteau en diamant. Elles se pratiquent sur une inclusion pré-taillée en forme de pyramide et positionnée dans

l'ultramicrotome.

Cependant, elles peuvent introduire des compressions du matériau, des arrachements des zones les plus dures ou des déchirures le long de deux zones de dureté différente, et des déplacements de matière (écrouissage dans les échantillons métalliques).

Dans notre cas, l'ultramicrotomie s'avère intéressante pour observer la dispersion de nanoparticules de silicium dans des agglomérats Si/C. La résine utilisée est de l'agar 100 (Agar Scientific), de même formulation que l'EPON 812, la plus utilisée des résines en microscopie électronique. Cependant l'observation au MET des échantillons préparés par cette technique est difficile car lors de la découpe, la plupart des agglomérats Si/C se détachent de la résine.

4.3 Spectroscopie de photoélectron par rayon X

Appareillage

Les analyses par spectroscopie de photoélectron par rayon X (XPS) ont été réalisées sur un spectromètre XPS SSI-Sprobe. Une source Al K α monochromatisée est utilisée. Les spectres ont été enregistrés avec un angle de collection des photoélectrons de 35°.

Principe

La spectroscopie de photoélectrons X consiste à collecter des électrons extraits d'un matériau sous l'effet d'un rayon incident de photoélectrons X. Grâce à cette technique, il est possible de déterminer la composition chimique de la surface d'un matériau jusqu'à 10 nm de profondeur (correspondant au libre parcours moyen de l'électron) et sur quelques μm de largeur.

Cette méthode permet de déterminer tous les éléments chimiques présents, excepté l'hydrogène, car il ne possède qu'un seul électron et qu'il s'en sépare difficilement. L'énergie des électrons émis étant propre à chacun des éléments, des analyses qualitatives et quantitatives (en % atomique) peuvent être réalisées, avec une incertitude de quelques pourcents. Cette technique nous renseigne également sur les liaisons chimiques et le degré d'oxydation des éléments.

Sous ultravide (environ 10^{-10} mbar), la surface d'un échantillon à analyser est bombardée par des photons X. Ces derniers vont être absorbés et une certaine énergie E_x va exciter les électrons de cœur des atomes. On a alors la relation suivante :

$$E_x = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{liaison}}$$

Il est facile de déterminer l'énergie de liaison (E_{liaison}) qui est caractéristique d'une couche électronique pour un élément donné et on pourra ainsi déterminer la nature de l'atome excité.

En effet, la valeur E_x appliquée est connue et l'énergie cinétique de l'électron excité est mesurable.

Les photoélectrons émis par la matière vont être captés à l'aide d'un analyseur hémisphérique. Notons que le libre parcours moyen des photoélectrons est de l'ordre de la longueur d'onde. Les photoélectrons récupérés par l'analyseur sont ceux qui quittent la matière, c'est-à-dire

ceux qui ont parcourus 1, 2 ou 3 λ . Sur les spectres, les intensités des raies sont d'autant plus faibles que la longueur d'onde est grande.

Production de rayons X

Dans une enceinte sous vide, la production de rayons X est obtenue par l'intermédiaire d'un canon à électron, constitué d'un filament de tungstène. Une différence de potentiel est appliquée entre ce filament et une cathode. Sous l'effet de cette différence de potentiel, le filament chauffe et des électrons sont attirés vers la cathode. Il y a ensuite émission de rayons X en direction de l'échantillon, lors de la désexcitation de la cathode.

Détection de photoélectrons X

L'analyseur hémisphérique (Figure 115) est constitué de deux plaques, soumises à une différence de potentiel. L'électron entrant dans l'analyseur est soumis à un champ électrique dont les forces résultantes lui font décrire une trajectoire répondant à l'équation :

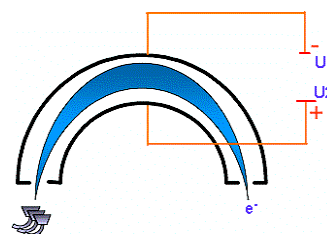


Figure 115 : analyseur hémisphérique

$$F = qU = mV^2/R$$

D'après cette équation, à un champ électrique donné et donc à un potentiel U, correspond une énergie cinétique. En pratique, on fait varier la différence de potentiel et on obtient un spectre représentant le nombre d'électrons en fonction de l'énergie de liaison.

Conditions expérimentales pour l'analyse XPS avec des composites Si/C

Afin d'éviter un phénomène d'effet de charge lors de l'analyse XPS, les composites Si/C sont pressés à 20 tonnes sur une feuille d'étain. Ce montage favorise le contact électrique avec la masse du spectromètre et limite ainsi les effets de charge nuisibles à la lisibilité des spectres XPS (élargissement et déplacement des pics vers les hautes énergies de liaisons).

Analyse des spectres

➤ Le spectre de survol

On réalise dans un premier temps le spectre de survol, c'est-à-dire un spectre complet de tous les pics, représentant le nombre d'électrons en fonction de l'énergie de liaison (Figure 116).

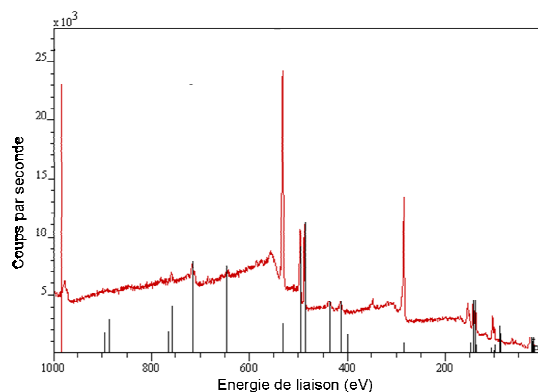


Figure 116 : Spectre de survol du composite Si/C [77/23]

Chaque pic correspond à l'énergie d'un photoélectron qui atteint le détecteur. On distingue des pics principaux d'intensité plus ou moins importante. A partir des tables, il est possible de déterminer l'orbitale de l'élément chimique correspondant à une raie. En cas de solutions multiples, un recoupement avec la suite du spectre est effectué afin de voir si un même élément apparaît plusieurs fois avec des raies différentes.

Plusieurs scans sont effectués pour augmenter le rapport signal sur bruit. En effet, ce rapport est proportionnel à $\sqrt{N}$, où N représente le nombre de scans. Le bruit de fond correspond aux électrons qui ont subi des collisions. Plus l'atome est profond dans la matière, plus le nombre de collisions de l'électron sera important : le bruit de fond sera donc plus important sur le spectre obtenu.

➤ Etude complète des pics

Après avoir effectué le spectre de survol, il est nécessaire de traiter les pics les uns après les autres en effectuant plusieurs balayages pour affiner les résultats.

Les aires des pics permettent d'obtenir la concentration relative des éléments. De plus, afin de connaître l'environnement d'un élément, les pics peuvent être déconvolués.

Dans le cas des composites Si/C, il faut rappeler que chaque état d'oxydation du silicium est représenté par deux composantes qui correspondent aux doublets du silicium Si (2p) $^{3/2}$ et Si (2p) $^{1/2}$. Au cours de ce travail de thèse, pour les décompositions, leur différence d'énergie a été fixée à 0.6 eV et le ratio entre les aires des pics Si (2p) $^{1/2}$ et Si (2p) $^{3/2}$ à 0,51 [Webb 2005].

4.4 Spectroscopie Raman

Appareillage

Les spectres Raman présentés dans ce manuscrit ont été obtenus avec un spectromètre Raman InVia Renishaw. Une polarisation circulaire du laser d'excitation (514,5 nm) a été utilisée. La lumière Raman a été dispersée par un réseau holographique avec 1800 lignes/mm et détectées par une caméra CCD. Les spectres ont été enregistrés en cinq points de l'échantillon pour valider la reproductibilité des mesures.

Principe

La spectroscopie Raman met en jeu un phénomène de diffusion. Lorsque la lumière est réfléchiée par une molécule la plupart des photons sont réfléchis de façon élastique. Ces photons conservent la même énergie et par conséquent la même longueur d'onde que les photons incidents : c'est la diffusion de Rayleigh. Cependant, une faible part de la lumière (environ un photon pour 10^7 photons incidents) est réfléchiée à une énergie différente, souvent plus faible que celle des photons incidents. Le phénomène lié à cette réflexion inélastique de la lumière est appelé l'effet Raman. La réflexion Raman se produit avec un changement de niveau d'énergie vibrationnel, rotationnel ou même électronique de la molécule (Figure 117). Dans le cas où la molécule passe dans un niveau d'énergie supérieur, le photon diffusé possède une énergie inférieure au photon incident : c'est la diffusion Raman Stokes. A l'inverse, lorsque la molécule passe dans un état d'énergie inférieur, le photon diffusé possède une énergie supérieure au photon incident : c'est la diffusion Raman Anti-Stokes. Le tracé des intensités de la lumière réfléchiée en fonction de la différence d'énergie constitue un spectre Raman.

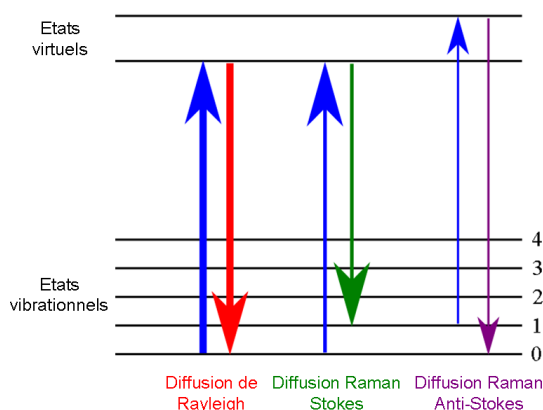


Figure 117 : Interactions photon-matière

Cas des carbones désordonnés

Lorsqu'on observe par spectroscopie Raman des carbones désordonnés, deux bandes D et G sont visibles. Pour comprendre l'origine de ces bandes, il faut s'intéresser aux modes normaux de vibrations actifs en spectrométrie Raman parmi lesquels figurent les 2 modes E_{2g} (doublement dégénérés). Le premier correspond à des vibrations de cisaillement et apparaît à une fréquence basse (42 cm^{-1}). Le second est dû aux vibrations d'élongation dans le plan des liaisons sp^2 des molécules aromatiques hexagonales du graphite appelé également la bande G, visible aux environs de $1580\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ [Kawashima 1995]. L'introduction de désordre dans un graphite conduit à une évolution notable de son spectre Raman. De nouvelles bandes sont détectées, dont les plus significatives sont les bandes dites D (vers 1350 cm^{-1}) et D' (vers 1620 cm^{-1}) [Tuinstra 1970 ; Kawashima 1995]. La présence de la bande D est attribuée à la présence de feuillets de taille limitée [Nemanich 1979]. Le rapport d'intensité D/G est souvent utilisé pour estimer le degré de désordre dans les matériaux carbonés.

4.5 Adsorption de gaz

Appareillage

Pour réaliser cette mesure, les échantillons sont dégazés 12h à 200°C sous vide primaire. Un appareil de type AUTOSORB (Quantachrome) est utilisé. Les mesures d'adsorption d'azote réalisées pour nos poudres à base de silicium nous permettent de déterminer leurs surfaces spécifiques.

Principe

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides (adsorbat) se fixent sur les surfaces solides (adsorbant) selon divers processus : on distingue souvent la chimisorption et la physisorption. Dans le cas de l'adsorption d'un gaz le phénomène prédominant est la physisorption.

L'adsorption peut être utilisée pour caractériser la texture poreuse de l'adsorbant, en particulier pour déterminer sa surface spécifique et son volume poreux. Pour cela des isothermes d'adsorption sont réalisées en utilisant comme adsorbat principalement du N₂ à 77 K. Une isotherme d'adsorption donne le volume de gaz adsorbé par gramme d'adsorbant en fonction de la pression relative d'équilibre P/P_0 (Rapport de la pression d'équilibre et de la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de mesure). Ensuite, la surface spécifique est déterminée en appliquant la méthode de Brunauer, Emmet et Teller, dite méthode BET, à l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K. Cette dernière nous donne la surface spécifique (par unité de masse, généralement exprimée en $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. La valeur de la surface spécifique dépend du volume poreux (uniquement la porosité ouverte) de l'adsorbant. Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de gaz adsorbée est importante.

4.6 Calorimétrie différentielle à Balayage

Appareillage

Les mesures ont été effectuées avec un calorimètre Perkin-Elmer Pyris 6 dans une gamme de température allant de 20°C à 400°C. La montée en température est de 5°C/min sous flux d'azote (20 ml/min). Des creusets en aluminium ont été utilisés.

Principe

Le calorimètre différentiel à balayage (DSC) permet de mesurer la différence de flux de chaleur entre une référence (creuset vide) et un échantillon à analyser, lorsque ce dernier est soumis à une variation linéaire de température en fonction du temps (chauffage ou refroidissement). Les analyses sont réalisées sous balayage d'un gaz inerte (azote ou argon) afin d'éviter toute réaction du matériau à étudier avec l'atmosphère du four.

Dans le cas d'un polymère, cette technique permet d'observer les transitions de phase (fusion, cristallisation, température de transition vitreuse) qui apparaissent au cours de la variation de température. La quantité de chaleur absorbée ou libérée au cours d'une transition se traduit par un pic endothermique ou exothermique.

La courbe DSC du polyéthylène (PET) est présentée à titre d'exemple (Figure 118). Les processus exothermiques sont par convention représentés au dessus de la ligne de base ; les processus endothermiques sont représentés au dessous de la ligne de base.

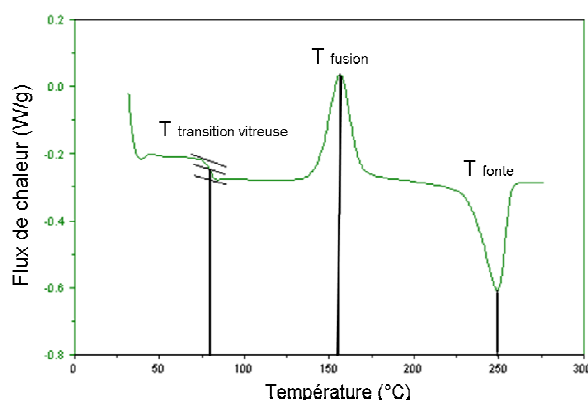


Figure 118 : Courbe DSC du polyéthylène

4.7 Granulométrie laser

Appareillage

Les mesures ont été effectuées avec un Zetasizer ZS90.

Principe

Cette technique de caractérisation permet de déterminer la taille de particules ainsi que leur répartition statistique par mesure de diffraction d'un laser. Le Zetasizer ZS90 permet de mesurer la taille des particules de 20 nm à 2000 μm , mais il ne distingue pas les particules primaires des agglomérats. La poudre est dispersée par ultrason dans un mélange eau/éthanol (95/5 en volume). La dispersion du faisceau laser à travers la suspension est mesurée à l'aide de détecteurs. La quantité de lumière et l'angle de déviation indiquent la taille des particules. Plus les particules sont grandes, plus la quantité de lumière déviée est importante. Les particules les plus petites dévient peu la lumière mais l'angle de déviation est plus grand.

4.8 Mesure d'angle de contact et travail d'adhésion

Mesure d'angle de contact

Appareillage

L'appareil utilisé pour la mesure d'angle de contact est un goniomètre DSA 100 (Krüss). La mesure de l'angle se fait à partir d'images capturées par un PC via une caméra. Le logiciel Visiodrop permet de numériser le contour de la goutte par traitement des images. Il détermine ensuite l'angle de contact grâce à des méthodes d'interpolation. Le logiciel utilise les méthodes d'interpolation par polynôme ou par arcs de cercles pour déterminer l'angle de contact. A l'issue des mesures, les différentes composantes associées aux modèles de GOOD VAN OSS et OWENS WENDT sont calculées.

Principe

La mesure d'angle de contact rend compte de l'aptitude d'un liquide à s'étaler sur une surface. Une goutte de liquide est déposée à l'aide d'un capillaire sur le substrat plan étudié. La tangente du profil de cette goutte forme avec le plan du substrat un angle θ (Figure 119). La forme de la goutte à la surface dépend de trois paramètres : les tensions interfaciales solide-liquide γ_{SL} , solide-vapeur γ_{SV} et liquide-vapeur γ_{LV} qui sont reliées par l'équation d'Young [Young 1805] :

$$-\gamma_{SV} + \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos(\theta) = 0$$

D'une manière générale, la mesure d'angle de contact permet d'accéder à plusieurs informations :

- En utilisant l'eau comme liquide, les propriétés hydrophobes (grand angle, faibles énergies de surface) ou hydrophiles (petits angles, grandes énergies de surface) de la surface peuvent être caractérisées.
- Une étude de l'hystérésis de l'angle de contact lors du dépôt ou du retrait de la goutte donne des informations sur la rugosité ou la chimie de surface.
- L'utilisation de liquides de référence peut donner accès à l'énergie libre de surface à partir des modèles de type Good Van Oss ou Owens Wendt.

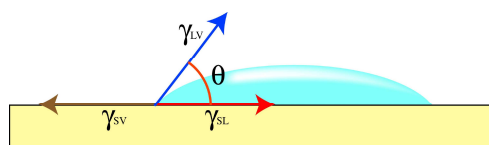


Figure 119 : Représentation de l'équation de Young

Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes concentrés sur la comparaison des angles de contact mesurés avec différents liquides de référence (glycérol, eau, éthylène glycol, diiodométhane) sur des poudres compactes pressées sur un support ductile ou sur des films de polymère (polyfluorure de vinylidène (PVdF) et acide polyacrylique(PAA)) secs enduits sur des lames de verre.

La tension interfaciale est d'autant plus grande que les affinités solide/liquide sont faibles. Dans ce cas, la mouillabilité est mauvaise et l'angle de contact entre le solide et le liquide est grand (Figure 120).

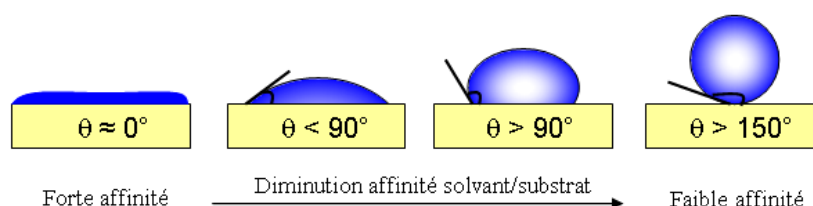


Figure 120 : Représentation schématique de différents comportements d'un liquide sur une surface solide

Méthode de préparation

La détermination de l'angle de contact avec les fluides de composantes connues est réalisée sur les poudres et sur les deux polymères « secs » (liants). Pour y parvenir, chaque poudre est déposée sur une feuille d'étain (5x5 mm) jouant un rôle de support ductile et pressée à 10 tonnes afin d'obtenir un matériau dense et homogène. Pour un même matériau, les mesures d'angle de contact sont répétées sur 10 échantillons.

Les polymères dissous dans leurs solvants sont enduits avec une épaisseur constante sur une surface plane en verre afin d'obtenir un film après séchage. Dix mesures d'angle de contact sont ainsi réalisées sur les films « secs » de polymères.

Détermination du travail d'adhésion

Définition de l'adhésion

L'adhésion correspond à l'ensemble des phénomènes physiques et/ou chimiques qui prennent naissance lorsque deux surfaces sont mises en contact. Elle est liée à l'adhésivité (aptitude à

créer des forces d'interactions entre deux surfaces), à l'état de surface des deux matériaux (surface spécifique, rugosité, porosité, sites actifs, pollution) et à la mouillabilité (aptitude à créer un contact entre deux surfaces). L'adhésion entre le polymère et le matériau est d'autant plus importante que leurs composantes (dispersives ou polaires) sont identiques et grandes. L'adhésion est possible entre deux matériaux de même composante (dispersive ou polaire) et d'autant plus forte que ces composantes sont élevées. Au contraire, l'adhésion est peu probable entre deux matériaux de composantes différentes (Figure 121).

La composante dispersive de la tension de surface (γ_d) correspond aux interactions de Van der Waals, tandis que la composante polaire (γ_p) correspond aux interactions dipôle-dipôle, aux liaisons hydrogènes et aux interactions acide-base de Lewis.

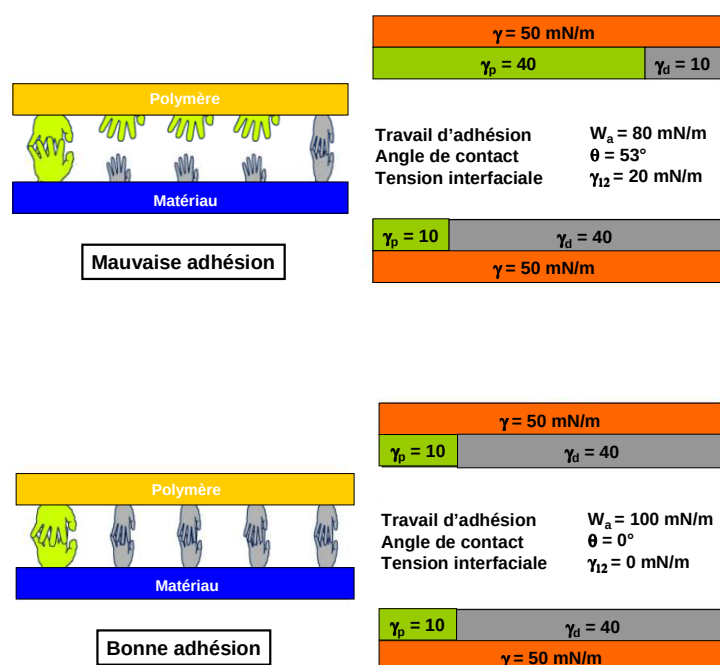


Figure 121 : Schéma représentatif de l'adhésion entre le polymère et le matériau en fonction des composantes polaires et dispersives

Travail d'adhésion

Le travail d'adhésion correspond au travail réversible nécessaire pour séparer deux milieux 1 et 2 et on le note W_{12} . Il est relié à la tension de surface γ . Le travail d'adhésion est d'autant plus grand que l'affinité est forte entre deux matériaux. Il est calculé d'après la formule suivante [Schultz et Nardin 1992] :

$$W_{12} = 2(\gamma_1^D \gamma_2^D)^{1/2} + 2(\gamma_1^P \gamma_2^P)^{1/2}$$

Avec : W_{12} = travail d'adhésion entre un matériau 1 et un matériau 2. Dans notre cas, nous recherchons le travail d'adhésion entre un matériau d'électrode et un polymère sec.

La formule du travail d'adhésion contient une composante dispersive γ^D et une composante polaire γ^P . D'une manière générale, une tension de surface est représentée par la somme des composantes dispersives et polaires [Schultz et Nardin 2003] :

$$\gamma = \gamma^P + \gamma^D$$

Les composantes polaires et dispersives des liquides de référence sont connues. Par conséquent, grâce à la détermination des angles de contacts avec les différents solides (matériaux d'électrode et polymères secs) et par l'intermédiaire du logiciel Visiodrop qui fait appel à des algorithmes, les composantes polaires et dispersives de ces solides ont pu être ainsi déterminées. Nous avons ainsi déterminé le travail d'adhésion entre nos matériaux d'électrode et les différents liants utilisés dans cette étude (PVdF et PAA).

Références bibliographiques

- Ahn et al, *J. power sources*, **81** (1999) 896
- Alcántara R., Tirado J. L., Jumas J. C., Monconduit L. and Olivier-Fourcade, J. *Journal of Power Sources*, **109** (2002) 308
- Alias M., Thèse de doctorat, 2008
- Anani A., Huggins R.A., *J. Power Sources*, **38** (1992) 351
- Arik H. *Journal of the European Ceramic Society*, **23** (2003) 2005
- Armand M.B, Chabagno J.M, Duclos M.J, *Fast ion transport in solid*, (1979) 131
- Armstrong A. R., Armstrong G., Canales J. and Bruce P. G. *Journal of Power Sources*, **146** (2005) 501
- (2) Armstrong A.R, *Advanced materials*, **17** (2005) 862
- Aurbach D., Levi M.D., Lev O., Gun J., Rabinovich L., *J. Appl. Electrochem.*, **28** (1998) 1051
- Aurbach D., *Nonaqueous Electrochemistry*, Marcel Dekker, New-York, (1999) 69
- Aurbach D., Talyosef Y., Markovsky B., Markevich E., Zinigrad E., Asraf L, Gnanaraj J. S., Kim H.-J., *Electrochim. Acta* **50** (2004) 247
- Baker R. T. K., *Carbon*, **27** (1988) 315
- Barlow C. G., *Electrochem. Solid-State Lett.* **2** (1999) 362
- Beattie S. D.; Larcher D.; Morcrette M.; Simon B.; Tarascon J. M. *J. Electrochem. Soc.* **155** (2008) A158
- Beguin F. et al, *Carbon*, **43** (2005) 2160
- Bernal J.D, *Proc. Roy. Soc.*, **749** (1924) A106
- Blomgren G.E., *Journal of Power Sources*, **119** (2003) 326
- Boehm R. C. and Bannerjee A., *J. Chem. Phys.* **96** (1992) 1150
- Bolto B., Tran T., et al.. *Polymer Science*, **34** (2009) 969
- Bridel J.S., Azaïs T., Morcrette M., Tarascon J.M., Larcher D., *J. Electrochem. Soc.*, **158** (2011) A750
- Bridel J.-S., Azaý T., et al. *Chem. Mater.*, **22** (2010) 1229
- Buqa H.; Holzapfel M.; Krumeich F.; Veit C.; Novak P. *J. Power Sources* **161** (2006) 617
- Chan C. K., H. Peng, et al. *Nature Nanotechnology*, **3** (2008) 31
- Chaudhuri M. G. *Sci. Technol. Adv. Mater.*, **9** (2008) 1
- Chen L. B., Xie X. H., et al. *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology*, **131** (2006) 186
- Chen L. B.; Xie X. H.; Xie J. Y.; Wang K.; Yang J. *J. Appl. Electrochem.* **36** (2006) 1099
- Chen L., Wang K., et al. *Journal of Power Sources*, **174** (2007) 538
- Choi N.-S., Kyoung Han Yew, et al. *Journal of Power Sources*, **161** (2006) 1254

- Chouvin J., Branci C., Sarradin J., Olivier-Fourcade J., Jumas J.C., Simon B., Biensan Ph., *J. Power Sources* **277** (1999) 81
- Chrissafis K., Paraskevopoulos K. M., et al. *Journal of Applied Polymer Science*, **110** (2008) 1739
- Collin A. Vincent, *Solid State ionics* **134** (2000) 159
- Dahn J.R, Sleigh A.K, Shi H, Reimers J.N, Zhang Q, Way B.M, *Electrochem. Acta* **38** (1993) 1179
- (2) Dahn J. R. et al., *Electrochim. Acta* **38** (1993) 1179
- Dahn J.R, Zheng T, Liu Y, Xue J.S, *Science* **270** (1995) 590
- Damas C., Leprince T., et al. *Colloid Polym Sci*, **286** (2008) 999
- Datta M. K. and Kumta P. N. *Journal of Power Sources*, **165** (2007) 368
- Datta M. K. and Kumta P. N.. *Journal of Power Sources*, **158** (2006) 557
- Denis S., Baudrin E., Orsini F., Ouvrard G., Touboul M. et Tarascon J. M., *Journal of Power Sources*, **82** (1999) 79
- Dey A. N. *Journal of the electrochemical society*, **118** (1971) 1543
- Dimov N., Kugino S., et al. *Journal of Power Sources*, **136** (2004) 108
- Doh C.-H., Shin H.-M., et al. *Journal of Alloys and Compounds*, **461** (2008) 321
- Dominey L.A, Pistoia G., *Lithium batteries elsevier*, **137**(1994)
- Egginger M., Irimia-Vladu M., et al. *Advanced Materials*, **20** (2008) 1018
- Feuillard G., Perche P, *J. Appl. Electrochem.* **5** (1975) 63
- Fong R, Von Sacken U, Dahn J.R, *J. Electrochem. Soc.*, **137** (1990) 2009
- Gnanaraj J.S., Zinigrad E., Levi M.D., Aurbach D., M. Schmidt, *Journal of Power Sources*, **119** (2003) 799
- Gopalakrishnan P. S. *Journal of materials science letters*, **12** (1993) 1422
- Gross K.J., Wang J.C.F., Roberts G.A., US. Pat. Appl. Pub. US2004/137327 A1 (2004)
- Gu P., Cai R., et al. *Electrochimica Acta*, **55** (2010) 3876
- Guerfi A., Kaneko M., Petitclerc M., Mori M. and Zaghib K., *J. Power Sources*, **163** (2006) 1047
- Guo Z. P., Jia D. Z, et al. *Journal of Power Sources*, **159** (2006) 332
- Guo Z. P., Milin E., et al. *Journal of the Electrochemical Society*, **152** (2005) A2211
- Guyomard D., Sigala C., Le-Gal-La-Salle A. et Piffard Y., *Journal of Power Sources*, **68** (1997) 692
- Han G.-B., Lee J.-N., et al. *Electrochimica Acta*, **56** (2011) 8997

- Han G.-B., Ryou M.-H., et al. *Journal of Power Sources*, **195** (2010) 3709
- Harrison W. A., *Electronic Structure and the Properties of Solids* (Dover, New York, (1989)
- Hasegawa T., Mukai S. R., et al. *Carbon*, **42** (2004) 2573
- Hien T. T. T., Ishizaki C., et al. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, **113** (2005) 647
- Hochgatterer N.S, Schweiger M.R., Koller S., Winter M., *Electrochem. Solid-state Lett.*, **11** (2008) A76
- Huggins R.A., *J. Power Sources*, **13** (1999) 81
- Hwa Y., Kim Won-Sik et al. *Electrochimica Acta*, (2012)
- Hwang S. S., Cho C. G., et al. *Electrochimica Acta*, **55** (2010) 3236
- Idota Y. et al, *Science*, **276** (1997) 1395
- Inagaki M., *Tanzo*, **59** (1969) 286
- Jansen A. N., Kahaian A. J., Kepler K. D., Nelson P. A., Amine K., Dees D. W., Vissers D. R. and Thackeray M. M. *Journal of Power Sources*, **81** (1999) 902
- Jo Y. N., Kim Y., et al. *Journal of Power Sources*, **195** (2010) 6031
- Johnson C.S., Kim J.S., Thackeray M.M., *Electrochem. Commun.* **6** (2004) 1085
- Johnson Christopher S., Li Naichao, Lefief Christina, Thackeray Michael M., *Electrochemistry Communications*, **9** (2007) 787
- Kasavajjula U., Wang C., and Appleby A.J. *Journal of Power Sources*, **163** (2007) 1003
- Kawashima Y., Katagiri G., *Physical Review*, **52** (1995) 10053
- Kim H., Im D., et al. *Journal of Power Sources*, **174** (2007) 588
- Kim I.-S. and Kumta P. N. *Journal of Power Sources*, **136** (2004) 145
- Kim J.-H., Myung S.-T. and Sun Y.-K., *Electrochimica Acta*, **49** (2004) 219
- Komaba S., Shimomura K., et al. *J. Phys. Chem. C*, **115** (2011) 13487
- Komaba S., Yabuuchi N., et al. *J. Phys. Chem. C*, **116** (2012) 1380
- Komaba S., Yabuuchi N., et al. *Journal of Power Sources*, **195** (2010) 6069
- Komaba S.; Okushi K.; Ozeki T.; Yui H.; Katayama Y.; Miura T.; Saito T.; Groult H. *Electrochem. Solid State Lett.* **12** (2009) A107.
- (1) Komaba S.; Ozeki T.; Okushi K. *J. Power Sources*, **189** (2009) 197
- Kulova T.L et al. *Russian Journal of Electrochemistry*, **42** (2006) 708
- Kumai Y., Kadoura H., et al.. *J. Mater. Chem.*, **21** (2011) 11941
- Kuraray Specialities Europe KSE GmbH, *Mowiol Polyvinyl Alcohol, information brochure*, Germany (2003)
- La J., Guo H., et al. *Journal of Alloys and Compounds*, **530** (2012) 30
- Lee J., Bae J., et al. *Journal of the Electrochemical Society*, **156** (2009) A905

- Lee J.-H., Kim W.-J., et al. *Journal of Power Sources*, **176** (2008) 353
- Lemordant D et al, *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, Elsevier, (2005)
- Lestriez B, Bahri S, Sandru I, Roue L, Guyomard D, *Electrochem. Solid-state Lett.*, **12** (2009) A215
- Lestriez B., Bahri S., Sandu I., Roué L., Guyomard D., *J. Electrochem. Commu.*, **9** (2007) 2801
- Lestriez B., Ligneel E., Guy D. and Guyomard D., *Advanced Materials and Methods for Lithium-Ion Batteries*. Transworld Research Network, Kerala, India (2007)
- Lestriez B., Ligneel E., Guy D. and Guyomard D., *Advanced Materials and Methods for Lithium-Ion Batteries*. Transworld Research Network, Kerala, India (2007)
- Li J. and Dahn J. R. *Journal of the Electrochemical Society*, **154** (2007) A156
- Li J.; Lewis R. B.; Dahn J. R. *Electrochem. Solid-State Lett.* **10** (2007) A17
- Lipson H, Stokes A.R, *Proc. Roy. Soc.* **330** (1942) A227
- Liu W. R.; Yang M. H.; Wu H. C.; Chiao S. M.; Wu N. L. *Electrochem. Solid-State Lett.* **8** (2005) A100
- Liu W.R et al, *Journal of Power Sources*, **140** (2005) 139
- Liu Y., Hanai K., et al. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7** (2004) A369
- Liu Y., Matsumura T., et al. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **8** (2005) A599
- Liu Y., Wen Z. Y., et al. *Journal of Power Sources*, **189** (2009) 733
- Ma Y. *Electrochimica Acta*, **53** (2008) 3468
- Magasinski A. et al, *Applied Materials and Interfaces*, **2** (2010) 3004
- Magasinski A., Zdyrko B., et al. *Applied Materials Interfaces*, **2** (2010) 3004
- Mazouzi D., Lestriez B., Roué L., Guyomarda D., *J. Electrochem. Solid-State Lett.*, **12** (2009) A215
- Mazouzi D.; Lestriez B.; Roue L.; Guyomard D. *Electrochem. Solid-State Lett.* **12** (2009) A215
- Menendez J.A., Illan-Gomez M.J., Leon y Leon C.A., Radovic L.R., *Carbon*, **33** (1995) 1655
- Menendez J.A., Radovic L.R., Xia B., Phillips J., *J. Phys. Chem.* **100** (1996) 17243
- Menendez J.A., Xia B., Phillips J., Radovic L.R., *Langmuir*, **13** (1997) 3414
- Meyer M.H, *Advanced materials* (1998) 439
- Mizushima K., Jones P.C., Wiseman P.J., Goodenough J.B *Mater. Res. Bull.* **15** (1980) 783
- Nagaura et al, *Prog. Batt. Solar Cells*, **9**, (1990) 209
- Naji A, Ghanbaka J, Willmann P, Billaud D, *Carbon*, **35** (1997) 845
- Nemanich R.J., Solin S.A. *Phys Rev*, **20** (1979) 392

- Ng S. H., Wang J., et al. *Journal of Power Sources*, **174** (2007) 823
- (2) Ng S. H., Wang J., et al. *Journal of Physical Chemistry C*, **111** (2007) 11131
- Obrovac M. N. and Christensen L. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7** (2004) A93
- Obrovac M. N. and Christensen L. *Electrochemical and Solid-State Letters*, **7** (2004) A93
- Obrovac M. N. and Krause L. J. *Journal of the Electrochemical Society*, **154** (2007) A103
- Oh Y.-S., Cho W.-S., et al. *J. Am. Ceram. Soc.*, **82** (1999) 1076
- O'Mara William C., *Handbook of Semiconductor Silicon Technology*, (1990) 349-352
- Pfeiffer H., Tancret F., Bichat M.-P., Monconduit L., Favier F. and Brousse T. *Electrochemistry Communications*, **6** (2004) 263
- Pickup D.M. et al *Journal of Materials Chemistry*, **13** (2003) 963
- Piffard Y., Leroux F., Guyomard D., Mansot J. L. et Tournoux M., *Journal of Power Sources*, **68** (1997) 698
- Poisot et al, *Nature*, **407** (2000) 496
- Rachas I., Tadros T. F, et al. *Colloids and Surfaces*, **161** (2000) 307
- Riley F., *Journal of the American Ceramic Society*, **83** (2004) 245
- Ryu J. H., Kim J. W., Sung Y. E., Oh S. M., *Electrochem. Solid-State Lett.* **7** (2004) 306
- Saint J., Morcrette M., et al. *Advanced Functional Materials*, **17** (2007) 1765
- Sarradin J., Benjelloun N., Taillades G., Ribes M., *J. Power Sources* **208** (2001) 97
- Schalkwijk W.A., Scrosati B., *Advances in Lithium-ion Batteries*, Kluwer Academic, New-York, (2002) 16
- Schmidt M., Heider U., Kuehner A., Oesten R., Jungnitz M., Ignat'ev N., Sartori P., *J. Power Sources*, **557** (2001) 97
- Schultz J, Nardin M., in M.E. Schrader, G. Loeb (Eds.), *Modern Approaches to Wettability: Theory and application, Ch4*, Plenum Press, New York, (1992)
- Schultz J, Nardin M., *Theories and Mechanisms of Adhesion*, in *Handbook of Adhesive Technology, Second Edition*. Edited by PIZZI A. and MITTAL K. L., New York: Marcel Dekker Inc, (2003) 53
- Scrosati B., Garche J., *Journal of Power Sources* **195** (2010)
- Senkevich S. I., Druzhinina T. V., et al. *Solid fuel chemistry*, **41** (2007) 51
- Seoudi R. *PhysicaB*, **403** (2008) 4236
- Seraphin S., Wang S., Zhou D., Jiao J. *Chem Phys Lett*, **228** (1994) 506
- Sergiienko R., Shibata E., et al. *carbon*, **47** (2009) 1056
- Si Q., Hanai K., et al. *Journal of Power Sources*, **195** (2010) 1720

- Simon F., Thèse mécanique. Bordeaux : Université de Bordeaux1, (2001) 227.
- Takei K, Kumai K, Kobayashi Y, Miyashiro H, Iwakori T, Uwai T, Ue H, J. *Power Sources*, **54** (1995) 171
- Tanuma S., Powel J.C., et al. *Surface and Interface Analysis*, **20** (1993) 77
- Tenegal F. et al. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **109** (2000) 241
- Tirado J. L. *Materials science and engineering*, **40** (2003) 103
- Tuinstra F., Koenig J., *Journal of chemical physics*, **53** (1970) 1126
- Ui K., Towada J., et al. *Journal of Power Sources*, **196** (2011) 3900
- Ulldemolins M., Le Cras F., et al, *Journal of Power Sources*, **206** (2012) 245
- Uono H., Kim B.-C., et al. *Journal of the Electrochemical Society*, **153** (2006) A1708
- Vehring R., Foss W. R., et al. *Aerosol Science*, **38** (2007) 728
- Wakabayashi K., Fujita M., Ajiki H., Sigrist M., *Phys Rev*, **59** (1999) 8271
- Wang G.X et al, *Electrochem. Solid strate Lett.*, **7** (2004) 250
- Wang W., Datta M. K., et al. *J. Mater. Chem.*, **17** (2007) 3229
- Webb L. J., Nemanick E. J., et al. *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 3930
- Wen C. J. and Huggins R. A. *Journal of Solid State Chemistry*, **37** (1981) 271
- Wen L., Lu Q. and Xu G., *Electrochim. Acta*, (2006)
- Wolfenstine J. *Journal of Power Sources*, **79** (1999) 111
- Wu X.D., Wang Z.X., Chen L.Q., Huang X.J., *Electrochem. Commun.* **5** (2003) 935
- Wu Y.-S., Lee Y.-H, et al. *Journal of materials processing technology*, **208** (2008) 35
- Xu K., *Chemical Review*, **104** (2004) 4303
- Xu K., Zhang S. S., Jow T. R., Xu W., Angell C. A., *Electrochem. Solid-State Lett.* **5** (2002) A26
- Xue J. S. and Dahn J. R. *Journal of the Electrochemical Society*, **142** (1995) 3668
- Xue J. S. and Dahn J. R. *Journal of the Electrochemical Society*, **142** (1995) 3668
- Yang X., Wen Z., et al. *Journal of the Electrochemical Society*, **153** (2006) A1341
- Yoon Y. S., Jee S. H., et al. *Surface & Coatings Technology*, **206** (2011) 553
- Yoshio M., Tsumura T., et al. *Journal of Power Sources*, **146** (2005) 10
- Yoshio M., Tsumura T., et al. *Journal of Power Sources*, **146** (2005) 10
- Yoshio M., Tsumura T., et al. *Journal of Power Sources*, **146** (2005) 10
- Young, T., *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **95** (1805) 65
- Yun Z., Zhu P.C. et al., *J Polym Res*, short communication (2009)
- Zhang X. N., Pan G. L., et al. *Solid State Ionics*, **178** (2007) 1107
- Zhao J., Wang Li, et al. *Electrochimica Acta*, **53** (2008) 7048

- Zhou F., Zhou R., et al. *Radiation Physics and Chemistry*, **77** (2008) 169
- Zhou X., Yin Y.-X., et al. *Chem. Commun.*, **48** (2012) 2198
- Zhou Z., Xu Y., et al. *Journal of Alloys and Compounds*, **493** (2010) 636
- Zuo P., Wang Z., et al. *J Mater Sci*, **43** (2008) 3149
- Zuo P., Yin G., et al. *Electrochimica Acta*, **52** (2007) 4878
- Zuo P., Yin G., et al. *Materials Chemistry and Physics*, **115** (2009) 757

Cyril PAIREAU

Optimisation de la cyclabilité de composites Si/C pour électrodes négatives d'accumulateurs Li-ion

Résumé:

Les nouvelles technologies sont de plus en plus demandeuses de sources de forte densité d'énergie respectueuses de l'environnement. Les accumulateurs lithium-ion semblent être la meilleure solution pour les applications mobiles et pour le domaine de l'automobile. Afin de répondre aux besoins en énergie de plus en plus importants, de nouveaux matériaux d'électrode négative sont nécessaires pour remplacer le carbone qui a désormais atteint son stade de maturité. En particulier, les composites silicium/carbone (Si/C) semblent être prometteurs pour augmenter la densité d'énergie des accumulateurs mais présentent de faibles rétentions de capacité au cours du cyclage.

L'amélioration de la cyclabilité des composites Si/C fait l'objet de ce travail de thèse. La synthèse des composites par atomisation avec de l'alcool polyvinylique comme précurseur carboné suivie d'une pyrolyse est présentée. Les performances électrochimiques des matériaux résultants sont comparées à celles obtenues par d'autres composites, élaborés par lyophilisation et par broyage. Les propriétés intrinsèques des composites ont été modifiées par deux voies différentes afin d'améliorer leur cyclabilité. Dans un premiers temps, les effets de la réticulation de l'alcool polyvinylique ont été étudiés, puis ceux liés à l'ajout d'un catalyseur favorisant la graphitisation du carbone.

La cyclabilité des composites Si/C peut également être améliorée en modifiant la nature du liant utilisé lors de la préparation des électrodes. L'intérêt bénéfique de l'emploi de l'acide polyacrylique en remplacement du fluorure de polyvinylidène couramment utilisé dans des électrodes à base de composites Si/C est démontré.

Mots clés : accumulateur lithium-ion, composites Si/C, électrode négative, acide polyacrylique, alcool polyvinylique, réticulation

Optimization of Si/C composites cyclability for negative electrode of Li-ion battery

Abstract:

New technologies require more and more environment friendly sources of high energy density. Lithium-ion batteries seem to be the best solution for mobile and automotive applications. In order to meet the future energy requirements, new negative electrode materials are needed to replace carbon which has now reached a mature stage. Especially, silicon/carbon composites (Si/C) appear to be promising candidates to increase the energy density of batteries, but they still present poor capacity retention upon cycling.

The improvement of Si/C composites cyclability is the subject of this thesis. The synthesis of Si/C composites by spray drying with polyvinyl alcohol as carbon precursor, followed by pyrolysis, is presented. The electrochemical performances are compared with those obtained for other composites, prepared by freeze drying and ball-milling. The intrinsic properties of the composites were modified in two different ways to improve their cyclability. First, we studied the effects of polyvinyl alcohol cross-linking, and then those related to the graphitization of carbon contained in these composites.

The cyclability of Si/C composites can also be improved by changing the nature of the binder used during the electrodes preparation. The beneficial interest of using polyacrylic acid in replacement of polyvinylidene fluoride binder commonly used in Si/C based electrodes is shown.

Keywords: Lithium-ion battery, Si/C composites, negative electrode, polyacrylic acid, polyvinyl alcohol, cross-linking



Centre de Recherche sur la Matière Divisée
1b rue de la Férollerie
45071 Orléans Cedex2

