

UNIVERSITÉ DE NANTES  
FACULTÉ DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

---

ÉCOLE DOCTORALE 3MPL

Année 2011

N° attribué par la bibliothèque

--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--

# Les alliages $\text{Li}_x\text{Si}$ : analyse par spectroscopie de perte d'énergie des électrons et caractérisation électrochimique en accumulateur au lithium

---

THÈSE DE DOCTORAT  
Discipline : Sciences des matériaux  
Spécialité : Physico-Chimie du solide

*Présentée  
et soutenue publiquement par*

**Julien DANET**

*Le 7 janvier 2011, devant le jury ci-dessous*

Rapporteurs Mme Pascale BAYLE-GUILLEMAUD, *chercheur* • CEA  
M. Richard RETOUX, *ingénieur de recherche* • CNRS  
Examineurs M. Dominique LARCHER, *professeur* • Université de Picardie-Jules Verne, Amiens  
Mme Florence MATERRA, *ingénieure* • CEA  
M. Guy OUVRARD, *professeur* • Université de Nantes  
M. Dominique GUYOMARD, *directeur de recherche* • CNRS  
M. Thierry BROUSSE, *professeur* • Université de Nantes  
M. Philippe MOREAU, *maître de conférences* • Université de Nantes

*Directeur de thèse : M. Dominique GUYOMARD*

*Co-directeur de thèse : M. Thierry BROUSSE*

*Co-encadrant de thèse : M. Philippe MOREAU*



# Remerciements

A l'heure où je boucle le manuscrit marquant l'achèvement de ma thèse, je tiens à remercier l'ensemble des personnes qui m'ont permis de passer ces trois années dans les meilleures conditions possibles, en commençant par les deux directeurs des laboratoires qui ne se sont pas cantonnés à ce simple rôle. Guy Ouvrard m'a non seulement accueilli au sein de l'IMN, mais m'a également fait l'honneur de participer à la phase finale de cette thèse en présidant ma soutenance. Je souhaite remercier particulièrement Thierry Brousse, directeur du LGMPA, pour son soutien, pour les conseils et idées qu'il m'a apportés ; mais aussi pour nos discussions, parfois tardives, qui m'ont aidé à avancer. Mes remerciements s'adressent par ailleurs à Dominique Guyomard, qui m'a accordé sa confiance et a su m'inviter à dresser des bilans intermédiaires. Au sein de cette équipe d'encadrement, j'exprime, pour finir, de sincères remerciements à Philippe Moreau pour ses conseils ainsi que pour la richesse des échanges, à teneur scientifique ou non, que nous avons partagés.

Je souhaite vivement remercier P. Bayle, R. Retoux, F. Matteredra et D. Larcher, qui m'ont fait l'honneur d'accepter de participer au jury de cette thèse. Je les remercie en outre pour le temps qu'ils ont consacré à la lecture de ce manuscrit et pour leurs commentaires constructifs.

Je voudrais de plus remercier ici les personnes que j'ai côtoyé pendant ces trois années, en commençant par : Florent Boucher (pour les affinements DRX), Anne-Claire Gaillot (pour l'aspect enseignement), Driss Mazouzi, Bernard Lestriez, Joël Gaubicher, Patrick Soudan (pour le côté batterie), Nicolas Gautron et Éric Gautier (l'équipe de choc du FEG). Merci aussi à René Le Gall, Pascal Paillard et Olivier Crosnier pour leurs conseils scientifiques, et bien sûr, à Magalie Mahé pour la gestion administrative. Toutes les manipulations et essais de synthèses n'auraient pu être menés sans l'apport technique de Fanch Guillou, merci à lui. J'adresse également mes remerciements à tous ceux qui participent à la bonne ambiance au sein du laboratoire, autour d'un verre, ou du rituel croissant au beurre de non anniversaire.

De nombreux doctorants méritent d'être remerciés ici, non seulement pour la bonne humeur qu'ils communiquent, faisant du lieu de travail un endroit agréable, mais également pour les nombreux échanges que j'ai pu avoir avec eux. Je remercie donc Marika, Samuel, Karsten, Kalid, Marine, Alban, Cédric, Yann, François, Anne, Mélanie et plus particulièrement Caro (56 Power !), Claudia (estupenda compañera de despacho), Doudou (« J'ai une question... »). Encore merci à toi Marion pour l'agréable partage du R101, les discussions et tout le reste.

Quant à mes amis, Congardais ou d'ailleurs, je les remercie pour leurs encouragements et pour les moments festifs partagés, qui m'ont permis de décompresser lorsque j'en avais besoin. J'ai aussi, bien sûr, une pensée pour P'tit Mauge...

Mon parcours scolaire n'aurait pu aboutir sans le soutien inconditionnel de mes parents. Ils m'ont toujours suivi dans mes choix, parfois compliqués. Pour cela et pour tout le reste, je tiens à les remercier ici. Je ne t'oublie pas non plus frangin, toujours là pour m'offrir un moment de détente.

Il y a aussi une personne qui a grandement participé à l'écriture de ce manuscrit, et qui, pour m'avoir supporté, encouragé et poussé...mérite plus que tous les remerciements que je ne pourrais lui écrire ici, et oui c'est bien de toi dont je parle Mathilde, alors merci tout simplement.

# Table des matières

<b>INTRODUCTION.....</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE I: LE SILICIUM, MATERIAU POTENTIEL D'ELECTRODE NEGATIVE .....</b>	<b>7</b>
1 LES ATOUTS DES ACCUMULATEURS LI-ION .....	9
1.1 <i>L'origine des performances des accumulateurs Li-ion.....</i>	9
1.2 <i>Les performances supérieures des accumulateurs Li-ion.....</i>	12
2 LE SILICIUM, UN MATERIAU D'ELECTRODE NEGATIVE A FORT POTENTIEL.....	14
2.1 <i>Différents matériaux d'électrode négative.....</i>	14
2.2 <i>Le silicium, un matériau prometteur .....</i>	17
3 L'EVOLUTION CARACTERISTIQUE DES ELECTRODES EN SILICIUM LORS DU CYCLAGE.....	22
3.1 <i>Transformations structurales des électrodes en silicium.....</i>	22
3.2 <i>Morphologie et composition des électrodes en silicium.....</i>	26
CONCLUSION .....	27
<b>CHAPITRE II: METHODES ET MOYENS EXPERIMENTAUX MIS EN ŒUVRE .....</b>	<b>29</b>
1 L'EELS, UNE TECHNIQUE A PART POUR L'ETUDE DES ELECTRODES A BASE DE SILICIUM.....	31
1.1 <i>Les multiples phénomènes à l'origine d'un spectre EELS.....</i>	31
1.2 <i>Les apports avérés et potentiels de l'EELS concernant les accumulateurs Li-ion.....</i>	35
1.3 <i>Points expérimentaux de l'application de l'EELS aux alliages et aux électrodes en silicium... 37</i>	37
2 ÉLABORATION DES ALLIAGES $Li_xSi$ SENSIBLES A L'AIR .....	53
2.1 <i>Les processus de synthèses des alliages .....</i>	53
2.2 <i>Vérification des méthodes de synthèses des alliages par diffraction des rayons X.....</i>	55
2.3 <i>Détérioration des alliages au contact de l'air.....</i>	60
3 LES CONDITIONS DE CYCLAGE.....	62
3.1 <i>Préparation des électrodes.....</i>	62
3.2 <i>Montage et composition d'un accumulateur de test type.....</i>	63
3.3 <i>Modes de cyclage et paramètres associés.....</i>	64
CONCLUSION .....	66
<b>CHAPITRE III: L'EELS, UNE NOUVELLE BASE DE DONNEES APPLIQUEE A L'ETUDE D'ELECTRODES EN SILICIUM ..</b>	<b>69</b>
1 L'EVALUATION DE LA COMPOSITION DES ALLIAGES A L'INTERIEUR DU TEM .....	71
1.1 <i>Etude de la composition sur des zones larges par EDX et micro-diffraction.....</i>	71
1.2 <i>Evaluation locale de la composition par l'étude des pertes de cœur.....</i>	73
2 LES PLASMONS DES ALLIAGES $Li_xSi$ CRISTALLISES, UNE NOUVELLE BASE DE DONNEES .....	84
2.1 <i>Les alliages cristallisés et leurs plasmons .....</i>	85
2.2 <i>Confirmation de la base de données par les calculs théoriques .....</i>	89
3 L'EELS APPLIQUEE A L'ETUDE DES ELECTRODES EN SILICIUM .....	92

3.1	<i>L'analyse délicate d'une électrode.....</i>	92
3.2	<i>Suivi de la composition lors du premier cycle .....</i>	94
	CONCLUSION .....	100
<b>CHAPITRE IV: LES ALLIAGES CRISTALLISES <math>Li_xSi</math> EN TANT QUE MATERIAUX D'ELECTRODES .....</b>		<b>103</b>
1	PROPOS INTRODUCTIFS AU CYCLAGE DES ALLIAGES $Li_xSi$ CRISTALLISES .....	105
1.1	<i>L'intérêt d'utiliser les alliages <math>Li_xSi</math> cristallisés comme matériaux d'électrode .....</i>	105
1.2	<i>Influence de l'addition de carbone dans la composition d'une électrode.....</i>	107
2	STOCKAGE ET EXTRACTION DU LITHIUM DES ALLIAGES CYCLES EN MODE GALVANOSTATIQUE.....	109
2.1	<i>Stockage et extraction théoriques comparées aux résultats galvanostatiques .....</i>	109
2.2	<i>Exploration de la composition par DRX en fins de charge et de décharge .....</i>	112
3	ANALYSE DES REACTIONS A L'ŒUVRE LORS DU CYCLAGE DES ALLIAGES EN MODE PITT.....	117
3.1	<i>L'étude des réactions lors d'un départ en charge de l'alliage <math>Li_7Si_3</math>.....</i>	118
3.2	<i>Les réactions en jeu lors du cyclage de l'alliage <math>Li_7Si_3</math>, cas du départ en décharge .....</i>	122
	CONCLUSION .....	128
<b>CONCLUSION GENERALE .....</b>		<b>131</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE.....</b>		<b>135</b>
<b>ANNEXES .....</b>		<b>141</b>

# Introduction

---



Avec les véhicules électriques, les accumulateurs se situent aujourd'hui au cœur de la problématique du développement durable, leur essor répondant à la volonté de réduire à la fois les émissions en gaz à effet de serre (GES) et la dépendance au pétrole. Dans l'Union européenne, la principale source de GES est, selon Eurostat, l'industrie de l'énergie. Toutefois, ce propos ne s'applique pas à la France qui a fait le choix de privilégier la production d'énergie à partir de centrales nucléaires. Dans l'Hexagone, les émissions de GES proviennent en majorité des transports, qui représentent 25 % de l'émission nationale totale. Dans ce domaine néanmoins, un changement a récemment été observé : alors qu'entre 1990 et 2004, les émissions en GES des transports n'ont cessé d'augmenter (passant de l'équivalent d'environ 119 000 kilotonnes de CO<sub>2</sub> à 141 000 kilotonnes), elles ont commencé à décliner à partir de 2004 pour atteindre l'équivalent de 131 000 kilotonnes de CO<sub>2</sub> en 2008. Parmi les facteurs à l'origine de cette diminution, peuvent notamment être cités le renouvellement du parc automobile avec des véhicules moins émetteurs et une modification des comportements due à une augmentation du prix du carburant, ainsi qu'à l'accentuation de la répression des excès de vitesse. Il convient cependant de noter que le parc automobile français continue de croître, avec une progression d'environ 4 % entre 2004 et 2008. La poursuite de la diminution de l'émission de gaz à effet de serre est donc fortement conditionnée par le développement d'énergies de substitution moins émettrices en GES. Utiliser l'électricité comme énergie de substitution au pétrole pour réduire les émissions de GES n'est satisfaisant que si le processus de production de l'électricité utilisé est lui-même peu émetteur de GES, comme cela est le cas en France avec le recours aux centrales nucléaires.

La volonté de réduire l'émission en GES, à laquelle s'ajoute un constat d'appauvrissement des ressources de pétrole, incite donc les constructeurs automobiles à concevoir de nouveaux types de véhicules, et en particulier des véhicules électriques. Néanmoins, ce projet se heurte à certains obstacles, le premier d'entre eux résidant dans les difficultés liées au stockage de l'énergie électrique embarquée. Les accumulateurs actuels ne permettent pas aux véhicules électriques de rivaliser, en termes d'autonomie, avec les véhicules thermiques. Des véhicules hybrides composés à la fois d'un moteur à explosion et d'un moteur électrique ont ainsi été conçus pour concilier l'objectif de réduction de l'émission de CO<sub>2</sub> avec le maintien d'une certaine autonomie. Toyota, précurseur de ce type de véhicule avec la Toyota Prius commercialisée depuis 1997, a utilisé des accumulateurs nickel métal hydrure dans le premier modèle, et s'oriente aujourd'hui vers l'utilisation d'accumulateurs Li-ion, pour la Toyota Prius PHV dont la mise sur le marché est prévue en 2012. A l'instar de Toyota, la plupart des constructeurs automobiles (Renault, Mercedes-Benz ...) semblent se diriger vers l'utilisation d'accumulateurs Li-ion. Afin d'améliorer les performances de ce type de véhicules et d'évoluer vers le tout électrique, il est nécessaire de développer de nouveaux accumulateurs capables de stocker, avec un volume et un poids minima, le maximum d'énergie. C'est pourquoi, la

recherche est très active dans le domaine du stockage de l'énergie et particulièrement sur les accumulateurs Li-ion qui semblent les plus prometteurs.

Portant sur le développement d'un nouveau matériau d'électrode négative pour accumulateur Li-ion, cette thèse s'inscrit dans une approche fondamentale en s'attachant principalement à l'observation et la compréhension des réactions au cours du cyclage d'électrodes à base de silicium.

Datant de 2007, les premières informations sur ces réactions, proposées par J. Li et J.R. Dahn, sont relativement récentes<sup>[1]</sup>. Par ailleurs, même si certains progrès ont été réalisés, notamment via l'analyse par RMN<sup>[2]</sup>, aucune méthode de quantification locale permettant d'observer la composition au cœur de l'électrode n'a été développée pour compléter ces informations. Etant donné les difficultés liées à la détection du lithium, la seule technique à même de réaliser ces quantifications sur quelques nanomètres est, selon nous, la spectroscopie de perte d'énergie des électrons couplée à un Microscope Electronique à Transmission (MET).

Après avoir mis en place une base de données à partir d'alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  de compositions connues, cette technique devrait permettre la détermination, à l'échelle de quelques nanomètres, de la composition des électrodes et ainsi, de visualiser les réactions de stockage et d'extraction du lithium lors du cyclage des électrodes à base de silicium. Les alliages cristallisés  $\text{Li}_x\text{Si}$  préparés pour la création de la base de données sont, en théorie, susceptibles d'être employés en tant que matériaux d'électrodes, mais malgré cette possibilité, très peu d'études ont été entreprises sur ce sujet<sup>[3]</sup>. Ceci nous a donc conduits à effectuer une étude de la réactivité de ces alliages en tant que nouveaux matériaux d'électrode.

Evoquant à la fois l'intérêt présenté par l'utilisation des électrodes à base de silicium au sein des accumulateurs Li-ion et les difficultés rencontrées quant à leur application, le premier chapitre s'attache également à positionner le sujet de cette thèse vis-à-vis des connaissances relatives aux électrodes à base de silicium. L'ensemble des techniques expérimentales employées lors de cette thèse sont abordées au chapitre deux. Y sont ainsi définies les différentes conditions de cyclage électrochimique mobilisées, les modalités de préparation des alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$ , ainsi que la mise en œuvre de la spectroscopie de pertes d'énergie. Par ailleurs, la mise en place de la base de données réalisée à partir des alliages cristallisés et son application pour l'étude des électrodes à base de silicium à différents stades du cyclage électrochimique sont décrites au troisième chapitre. Enfin, le quatrième et dernier chapitre de ce manuscrit se concentre sur le cyclage électrochimique des alliages cristallisés  $\text{Li}_x\text{Si}$  et vise à déterminer la possibilité d'utiliser ces alliages comme matériaux

---

<sup>[1]</sup> J. Li et J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A156-A161.

<sup>[2]</sup> B. Key; R. Bhattacharyya; M. Morcrette *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9239-9249.

<sup>[3]</sup> J. Y. Kwon; J. H. Ryu et S. M. Oh, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 8051-8055.

d'électrodes, mais aussi à décrire les réactions qui se produisent lors du stockage et de l'extraction du lithium de ces alliages.



Chapitre I:  
Le silicium, matériau potentiel  
d'électrode négative

---



Avant d'aborder l'intérêt de substituer les électrodes négatives actuelles (2) composées de carbone, par des électrodes en silicium, la première partie de ce chapitre expose les principaux atouts des accumulateurs Li-ion (1). L'objectif étant de positionner le sujet de cette thèse vis-à-vis des recherches portant sur le développement des électrodes à base de silicium, il est primordial d'évoquer l'évolution d'une électrode à base de silicium lors du cyclage électrochimique (3) et d'en exposer les faiblesses.

## **1 Les atouts des accumulateurs Li-ion**

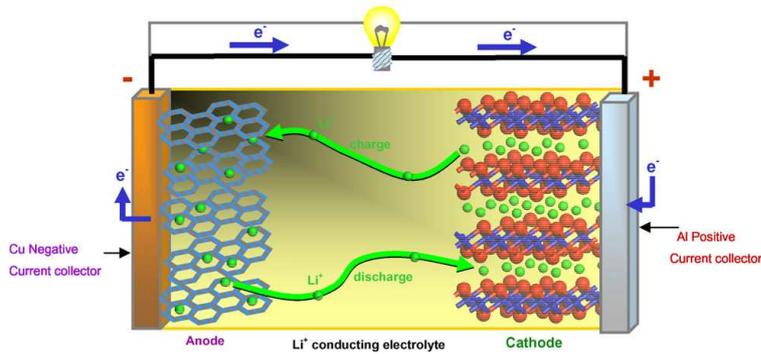
Possédant plusieurs atouts, les accumulateurs lithium ion (Li-ion) sont aujourd'hui les accumulateurs les plus employés dans le domaine des applications portables, notamment pour les téléphones, ordinateurs ou baladeurs. Cette utilisation massive se justifie par les performances des accumulateurs Li-ion (1.2), dont il importe de déterminer les origines (1.1).

### **1.1 L'origine des performances des accumulateurs Li-ion**

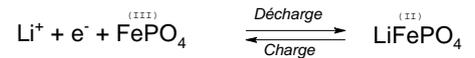
Avant d'évoquer la composition des accumulateurs Li-ion et son rôle dans leurs performances (1.1.2), il convient d'aborder dans un premier temps leur principe de fonctionnement (1.1.1).

#### **1.1.1 Principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion**

Les principes de bases employés pour décrire le fonctionnement des accumulateurs sont également applicables au cas particulier des accumulateurs Li-ion. L'exemple proposé par la Figure I-1 illustre ce propos, en détaillant le fonctionnement d'un accumulateur Li-ion composé d'une électrode négative en carbone et d'une électrode positive en  $\text{FePO}_4$ . Lors de la décharge de cet accumulateur, le lithium inséré entre les plans graphitiques est oxydé. L'électron produit lors de cette réaction est transféré à l'électrode positive (ici  $\text{FePO}_4$ ) via le circuit électrique extérieur. Le lithium, se trouvant alors sous forme ionique ( $\text{Li}^+$ ), migre à travers l'électrolyte avant de s'intercaler dans l'électrode positive. L'électrolyte compris entre les deux électrodes sert de conducteur ionique tout en étant un isolant électrique. La possibilité de recharge de l'accumulateur par l'application d'un courant opposé au courant de décharge découle de la réversibilité des réactions venant d'être décrites. Il convient de remarquer que dans cet exemple, les deux matériaux actifs des électrodes sont des composés d'insertion. Cela signifie que le lithium s'insère dans une structure déjà existante. La Figure I-1 ne présente qu'un exemple et d'autres compositions sont possibles.



Réaction à l'électrode positive :



Réaction à l'électrode négative :

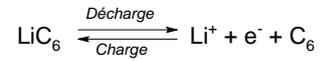


Figure I-1 : Fonctionnement d'un accumulateur Li-ion<sup>[4]</sup>

### 1.1.2 La composition et son rôle dans les performances

Les performances des accumulateurs Li-ion sont étroitement liées aux matériaux d'électrode et à leurs propriétés intrinsèques telles que la capacité volumique, la capacité spécifique et le potentiel. Ces propriétés sont cependant modulées lorsque le matériau est mis en œuvre au sein d'une électrode.

La tension aux bornes de l'accumulateur est définie par la différence entre le potentiel standard de l'électrode positive et le potentiel standard de l'électrode négative. Les potentiels des deux électrodes employées pour réaliser l'accumulateur de la Figure I-1 permettent donc en théorie d'obtenir une tension aux bornes de celui-ci de 3,4 V (Tableau I-1). Les potentiels de ces deux électrodes sont comparés sur la Figure I-2 à ceux d'autres électrodes étudiées pour les accumulateurs Li-ion.

Tableau I-1: Potentiels et capacités des électrodes C<sub>6</sub> (négative) et LiFePO<sub>4</sub> (positive)

Électrode	Négative (C6)	Positive (LiFePO4)
Potentiel standard par rapport au potentiel standard Li <sup>+</sup> /Li (V)	≈ 0,1	≈ 3,5
Capacité spécifique théorique (mAh.g <sup>-1</sup> )	372	170
Capacité volumique théorique (Ah.L <sup>-1</sup> )	837	621

<sup>[4]</sup> A. Patil; V. Patil; D. Wook Shin *et al.*, *Mater. Res. Bull.* **2008**, 43, 1913-1942.

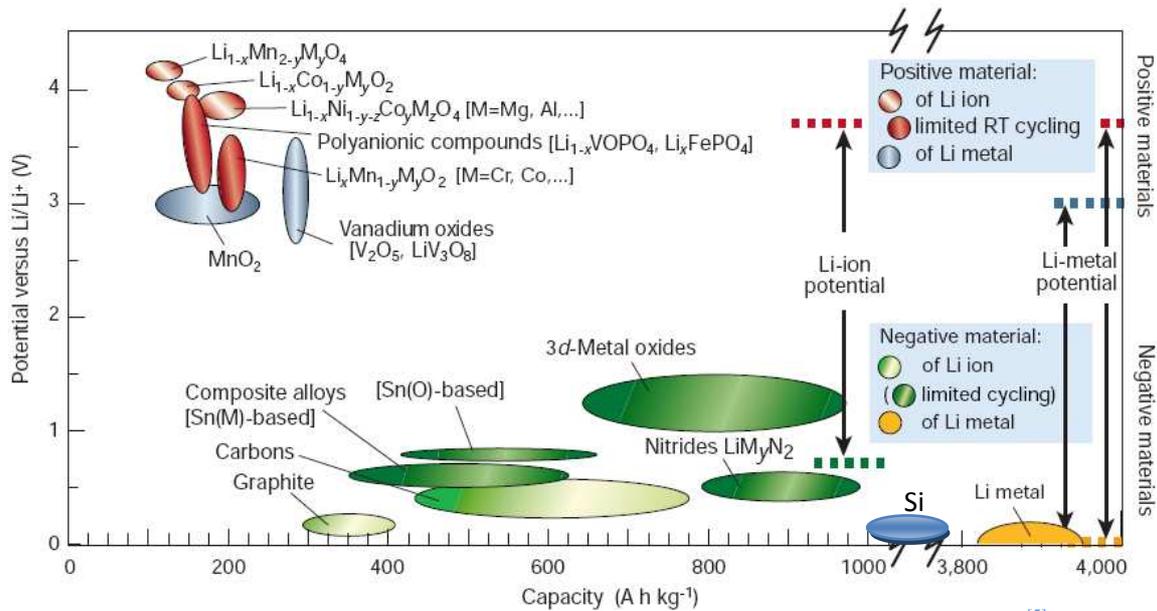


Figure I-2 : Capacité et potentiel de fonctionnement de quelques électrodes négatives et positives<sup>[5]</sup> auxquelles à été ajouté le silicium

Une description plus large des électrodes négatives est proposée dans la partie 2.1 de ce chapitre. La Figure I-2 révèle une capacité spécifique théorique des électrodes positives des accumulateurs Li-ion notablement plus faible que celle des électrodes négatives. Cette différence de capacité spécifique implique une masse d'électrode positive largement supérieure à celle de l'électrode négative comme le montre la Figure I-3 ci-dessous. Sur cette Figure I-3, on peut observer la part relative à chaque composant d'un accumulateur Li-ion. Le conditionnement n'étant pas pris en compte ici car selon son type, il peut y avoir d'importantes différences en termes de poids et d'encombrement. Par exemple, un conditionnement cylindrique peut représenter jusqu'à 15% de la masse de l'accumulateur contre moins de 5% pour un conditionnement prismatique.

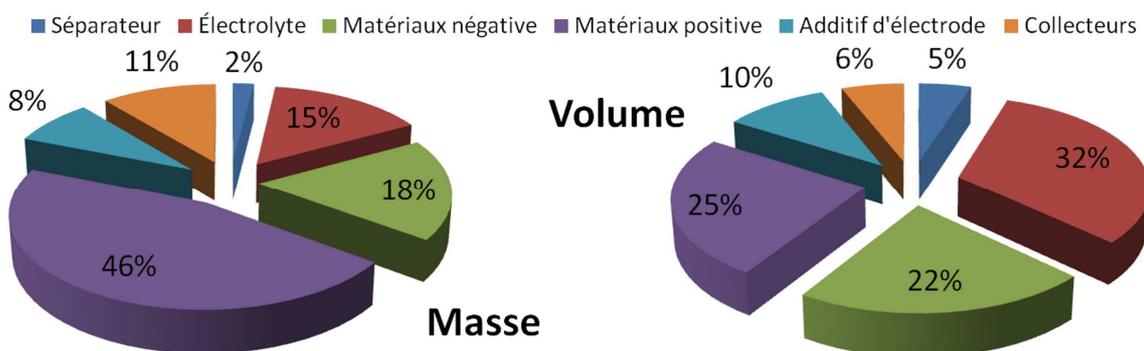


Figure I-3 : Proportion moyenne en masse et en volume des composants d'un accumulateur Li-ion<sup>[6]</sup>

<sup>[5]</sup> J. M. Tarascon et M. Armand, *Nat.* **2001**, 414, 359-367.

<sup>[6]</sup> M. Broussely et G. Archdale, *J. Power Sources* **2004**, 136, 386-394.

Les capacités spécifique et volumique d'un accumulateur sont non seulement liées aux matériaux actifs d'électrodes mais également à l'ensemble des autres composants d'un accumulateur. Il est cependant possible d'estimer la capacité spécifique d'un accumulateur complet à partir des informations de compositions moyennes d'un accumulateur et des capacités spécifiques théoriques des matériaux actifs (voir 2.2.2). Ce type d'estimation ne permet pas de déterminer les performances en fonctionnement d'un accumulateur, étant donné que les phénomènes d'ordre cinétique et les réactions parasites ne sont pas pris en compte. Néanmoins, ces estimations conservent une certaine utilité dans la mesure où elles permettent de définir l'influence des différents composants. Par ailleurs, ces estimations mettent en évidence l'intérêt présenté par l'utilisation du lithium. Le lithium est non seulement le métal le plus léger de la classification périodique ( $M_{Li} = 6,941 \text{ g.mol}^{-1}$ ) mais également le plus réducteur ( $E_{Li^+/Li}^{\circ} = -3,04 \text{ V}$ ), sa faible masse apportant une capacité spécifique importante et son potentiel procurant une tension convenable aux bornes de l'accumulateur. Il convient cependant de noter l'influence directe sur les performances d'autres éléments, notamment les additifs d'électrodes, les méthodes de préparation ou encore la composition de l'électrolyte. Quelques exemples du poids de ces éléments seront exposés plus loin.

Finalement, les matériaux d'électrodes et leurs propriétés (potentiel, capacité spécifique et capacité volumique) ont une influence directe sur les performances des accumulateurs, tout comme les additifs d'électrode et la composition de l'électrolyte.

## 1.2 Les performances supérieures des accumulateurs Li-ion

L'origine des performances et leurs liens étroits avec les propriétés des électrodes ayant été démontrés, il importe maintenant de comparer les performances des accumulateurs Li-ion à celles des autres accumulateurs.

Comme le montre la Figure I-4, la tension aux bornes d'un accumulateur Li-ion est plus élevée que celle d'autres types d'accumulateurs. Cette tension, associée à une capacité spécifique importante, fait des accumulateurs Li-ion les accumulateurs les plus performants en termes d'énergie spécifique (Figure I-5). De plus, leur autodécharge est faible comparée à celle de la majorité des accumulateurs, parmi lesquelles les accumulateurs au plomb, comme le souligne le Tableau I-2 (page 14).

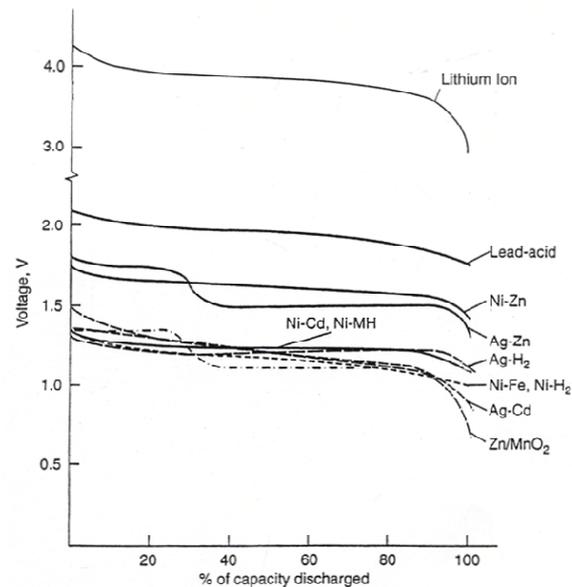


Figure I-4 : Tension aux bornes de différents types d'accumulateurs lors de la décharge (C/5)<sup>[7]</sup>

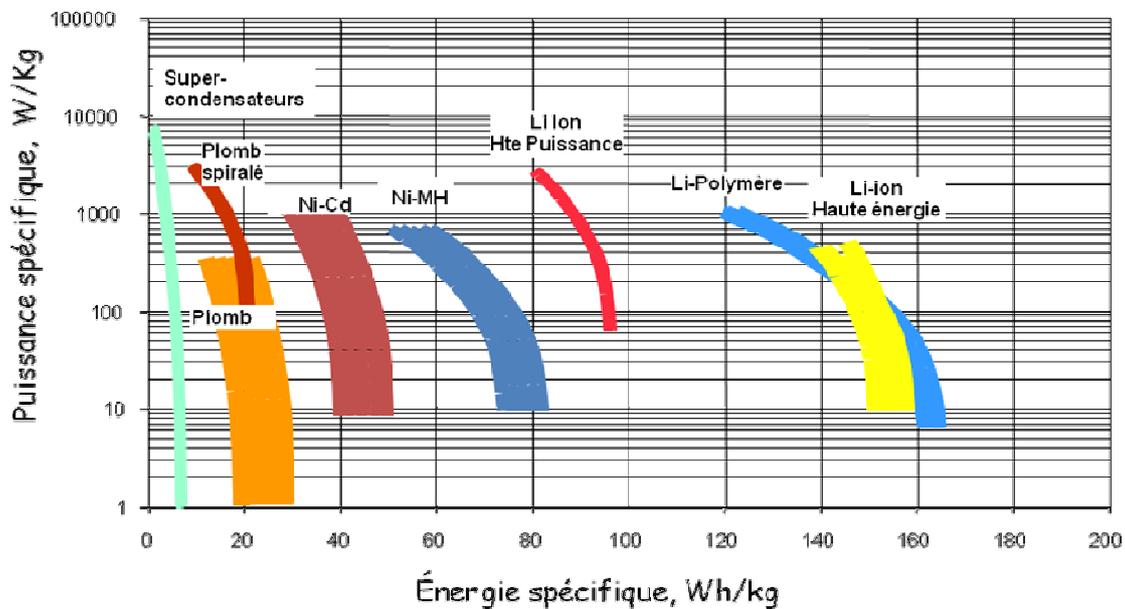


Figure I-5 : Diagramme de Ragone<sup>[8]</sup>

Le Tableau I-2 révèle d'autres caractéristiques permettant aux accumulateurs Li-ion de se démarquer des autres accumulateurs. Certaines de ces spécificités, telles que l'énergie spécifique et l'énergie volumique, font des accumulateurs Li-ion des accumulateurs de choix pour les applications mobiles, puisque la masse et le volume des accumulateurs embarqués dans de telles applications constituent des paramètres de sélection décisifs.

<sup>[7]</sup> D. Linden, *Handbook of batteries*; 2<sup>nd</sup> ed., 1995.

<sup>[8]</sup> [http://www.iufmrese.cict.fr/reflexions/2005/Stocker\\_de\\_l\\_energie.pdf](http://www.iufmrese.cict.fr/reflexions/2005/Stocker_de_l_energie.pdf).

Tableau I-2 : Comparaison des principales caractéristiques de quelques accumulateurs<sup>[9]</sup>

Type d'accumulateur	Nickel-cadmium	Plomb	Nickel-métal hydrure	Lithium-ion
Tension de fonctionnement moyenne (V)	1.2	2.0	1.2	4.1
Énergie spécifique (Wh/kg)	35	35	75	150
Énergie volumique (Wh/L)	100	70	240	400
Tenue en charge (à 20°C)	3-6 mois	6-9 mois	3-6 mois	9-12 mois
Nombre de cycles	400-500	200-250	400-500	1000
Température de fonctionnement (°C)	-20 à 45	-40 à 60	-20 à 45	-20 à 60

L'amélioration des performances requiert des modifications dans la composition-même de l'accumulateur, qu'il s'agisse des électrodes ou de l'électrolyte. En lien avec cet objectif, nous nous sommes focalisés sur l'électrode négative et sur un matériau particulier : le silicium.

## 2 Le silicium, un matériau d'électrode négative à fort potentiel

Le silicium semble être un matériau d'électrode négative possédant un potentiel important. Il convient en effet de noter qu'il existe différents matériaux d'électrodes négatives (2.1), parmi lesquels se distingue le silicium (2.2).

### 2.1 Différents matériaux d'électrode négative

Depuis presque quarante ans, de nombreux matériaux d'électrode négative pour les accumulateurs Li-ion ont été proposés. Cela a débuté avec le lithium dans les années 1970. Malheureusement, l'utilisation de lithium métal comme électrode négative a très rapidement donné lieu à des problèmes de sécurité provoqués par des courts-circuits, eux-mêmes engendrés par l'apparition lors du cyclage de dendrites de lithium sur l'électrode négative<sup>[10]</sup>. L'une des premières voies explorée afin d'améliorer la sécurité des accumulateurs Li-ion fût la substitution de l'électrode négative en lithium métal par d'autres matériaux. Les principaux matériaux étudiés, sont ici séparés en deux catégories : les composés d'intercalation, et les alliages.

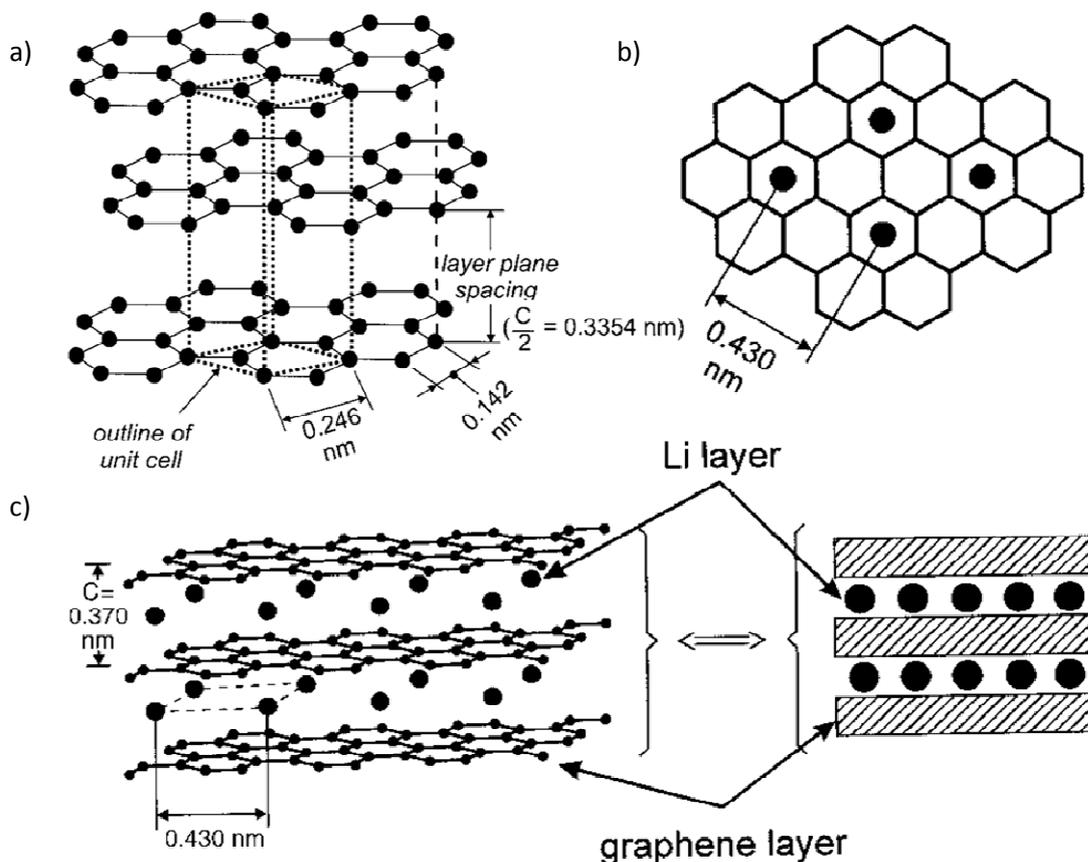
<sup>[9]</sup> D. Linden et T. B. Reddy, *Handbook of batteries*; 3 ed., **2002**.

<sup>[10]</sup> J. O. Besenhard et G. Eichinger, *J. Electroanal. Chem.* **1976**, *68*, 1-18.

### 2.1.1 Les composés d'intercalation

Le terme intercalation est employé lors de l'insertion réversible d'atomes dans une structure cristalline sans ruptures de liaisons fortes. L'insertion d'ions lithium se produit notamment si les sites vacants de la structures sont accessibles via des tunnels selon une, deux, trois dimensions ou encore via des espaces inter-feuillets.

Le graphite est le composé d'intercalation de référence sur le marché des électrodes négatives depuis sa première commercialisation par Sony en 1991. Lors de la charge de l'accumulateur, le lithium s'insère entre les plans graphitiques de l'électrode négative. Et comme il est visible sur la Figure I-6, la structure cristallographique du matériau reste inchangée par rapport à la structure sans lithium, abstraction faite d'une dilation selon l'axe C d'environ 10 %.



Le graphite n'est pas le seul matériau d'intercalation pouvant être utilisé comme électrode négative. En effet, certains oxydes de métaux de transition possèdent également cette capacité à intercaler du lithium<sup>[12]</sup> :  $\text{WO}_2$ <sup>[13]</sup>,  $\text{MoO}_2$ <sup>[13]</sup>,  $\text{TiO}_2$ <sup>[14]</sup>,  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ <sup>[15,16]</sup>... Le potentiel des oxydes de titane

<sup>[11]</sup> M. Winter; J. O. Besenhard; M. E. Spahr *et al.*, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 725-763.

<sup>[12]</sup> T. Ohzuku et A. Ueda, *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 201-211.

<sup>[13]</sup> J. J. Auborn et Y. L. Barberio, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 638-641.

étant supérieur à 1,0 V (par rapport à Li/Li<sup>+</sup>), la formation de la SEI (*Solid Electrolyte Interphase*) se trouve grandement réduite permettant ainsi d'améliorer la tenue au cyclage<sup>[17]</sup>. D'autres composés d'intercalations existent, parmi lesquels NbS<sub>2</sub><sup>[18]</sup> et TiS<sub>2</sub><sup>[12]</sup>. On notera que le TiO<sub>2</sub> apparaît comme un matériau d'intercalation très intéressant en tant qu'électrode négative, avec des structurations sous forme de nanotubes<sup>[19,20]</sup> ou de nanofils<sup>[21]</sup>.

### 2.1.2 Les alliages

Aux composés d'intercalation évoqués précédemment, s'ajoutent les composés avec lesquels le lithium peut former un alliage. Les réactions mises en jeu avec les alliages sont alors bien différentes de l'intercalation et engendrent des changements structuraux importants. Dès le début des années 1970, Dey mit en évidence la possibilité de former par électrochimie des alliages lithium-métal avec de nombreux métaux (Sn, Pb, Al, Au, Pt, Zn, Cd, Hg et Mg)<sup>[22]</sup>. Le premier alliage à avoir été étudié en tant qu'électrode fut l'alliage aluminium-lithium par N.P. Yao, en 1971<sup>[23,24]</sup>. L'utilisation du silicium est apparue quelques années plus tard, avec l'étude à 400°C de S.-C. Lai en 1976<sup>[25]</sup>. D'autres recherches ont également été menées en parallèle, aux alentours de 400°C, sur différents alliages, parmi lesquels : Li<sub>x</sub>Sb<sup>[26,27]</sup>, Li<sub>x</sub>Bi<sup>[27]</sup>, Li<sub>x</sub>Sn<sup>[28]</sup>, Li<sub>x</sub>In<sup>[29]</sup> et Li<sub>x</sub>Ga<sup>[30]</sup>. A partir des années 1980, les études à température ambiante, utilisant des électrolytes à base de solvants organiques sont progressivement apparues : Li<sub>x</sub>Sb<sup>[31]</sup>, Li<sub>x</sub>Sn<sup>[31]</sup>, Li<sub>x</sub>Bi<sup>[31]</sup>, Li<sub>x</sub>Zn<sup>[32]</sup>, Li<sub>x</sub>Cd<sup>[32]</sup> et Li<sub>x</sub>Pb<sup>[32]</sup>. Depuis, des alliages avec des compositions diverses ont été étudiés, tels que Sn-Fe(-C)<sup>[33]</sup>, Co-Sn<sup>[34]</sup>, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub><sup>[35]</sup> ou

<sup>[14]</sup> F. Bonino; L. Busani; M. Lazzari *et al.*, *J. Power Sources* **1981**, 6, 261-270.

<sup>[15]</sup> T. Ohzuku; A. Ueda et N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, 142, 1431-1435.

<sup>[16]</sup> A. N. Jansen; A. J. Kahaian; K. D. Kepler *et al.*, *J. Power Sources* **1999**, 81-82, 902-905.

<sup>[17]</sup> M. Inaba; Y. Oba; F. Niina *et al.*, *J. Power Sources* **2009**, 189, 580-584.

<sup>[18]</sup> B. Di Pietro; M. Patriarca et B. Scrosati, *Synth. Met.* **1982**, 5, 1-9.

<sup>[19]</sup> H. Zhang; G. R. Li; L. P. An *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 6143-6148.

<sup>[20]</sup> L. P. An; X. P. Gao; G. R. Li *et al.*, *Electrochim. Acta* **2008**, 53, 4573-4579.

<sup>[21]</sup> A. R. Armstrong; G. Armstrong; J. Canales *et al.*, *J. Power Sources* **2005**, 146, 501-506.

<sup>[22]</sup> A. N. Dey, *J. Electrochem. Soc.* **1971**, 118, 1547-1549.

<sup>[23]</sup> N. P. Yao; L. A. Heredy et R. C. Saunders, *J. Electrochem. Soc.* **1971**, 118, 1039-1042.

<sup>[24]</sup> B. M. L. Rao; R. W. Francis et H. A. Christopher, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, 124, 1490-1492.

<sup>[25]</sup> S.-C. Lai, *J. Electrochem. Soc.* **1976**, 123, 1196-1197.

<sup>[26]</sup> W. Weppner et R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, 124, 1569-1578.

<sup>[27]</sup> W. Weppner et R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1978**, 125, 7-14.

<sup>[28]</sup> C. J. Wen et R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1981**, 128, 1181-1187.

<sup>[29]</sup> C. J. Wen et R. A. Huggins, *Mater. Res. Bull.* **1980**, 15, 1225-1234.

<sup>[30]</sup> C. J. Wen et R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1981**, 128, 1636-1641.

<sup>[31]</sup> J. Wang; I. D. Raistrick et R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, 133, 457-460.

<sup>[32]</sup> J. Wang; P. King et R. A. Huggins, *Solid State Ionics* **1986**, 20, 185-189.

<sup>[33]</sup> O. Mao et J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 414-422.

<sup>[35]</sup> K. D. Kepler; J. T. Vaughey et M. M. Thackeray, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, 2, 307-309.

encore  $\text{Li}_{4,4}\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$ <sup>[36]</sup>. Il faut noter la commercialisation en 2005 par Sony<sup>[37]</sup> d'un accumulateur (Nexelion) comportant une électrode négative composée d'un alliage ternaire Sn-Co-C<sup>[38]</sup>.

Les exemples d'électrodes négatives évoqués ci-dessus sont loin d'être exhaustifs, ils permettent néanmoins de mieux définir la place potentielle des électrodes à base de silicium vis-à-vis de ces différentes électrodes.

## 2.2 Le silicium, un matériau prometteur

Le silicium se distingue des autres matériaux potentiels d'électrode négative et semble être prometteur, notamment en raison de l'importance de sa capacité spécifique théorique (2.2.1), mais également parce que différentes solutions ont été proposées (2.2.3) pour pallier les défauts de ce matériau (2.2.2).

### 2.2.1 Une capacité spécifique théorique inégalée

Au sein des matériaux d'électrode négative formant des alliages binaires présentés précédemment, un matériau s'illustre par la supériorité de sa capacité spécifique théorique (Figure I-7). Il s'agit du silicium, dont la capacité spécifique théorique est égale à  $3579 \text{ mAh}\cdot\text{g}^{-1}$  ( $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ )<sup>[39]</sup> (Figure I-8) contre seulement  $372 \text{ mAh/g}$  ( $\text{LiC}_6$ ) pour le graphite qui est le matériau le plus utilisé comme électrode négative d'accumulateur Li-ion.

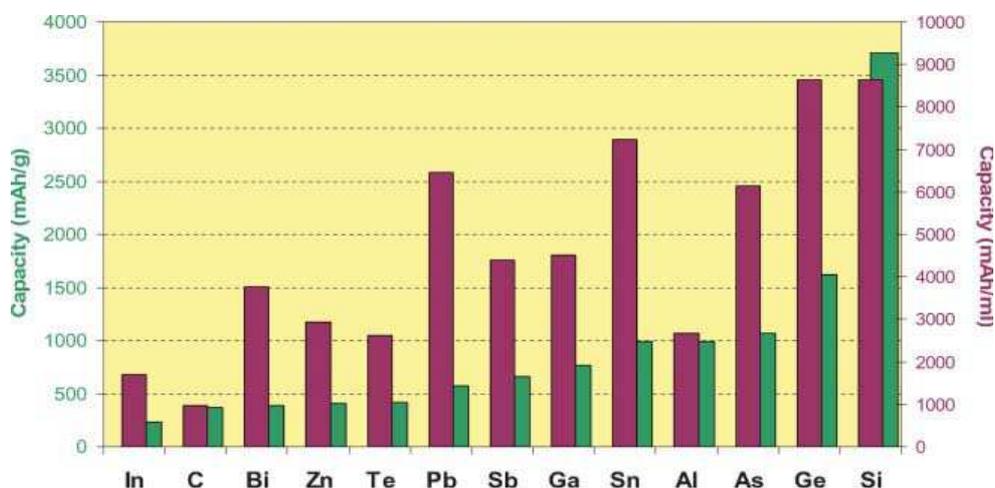


Figure I-7 : Capacités spécifique et volumique théoriques de quelques matériaux d'électrode négatives.<sup>[40]</sup>

<sup>[36]</sup> Y. Hashimoto; N. Machida et T. Shigematsu, *Solid State Ionics* **2004**, 175, 177-180.

<sup>[37]</sup> <http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/200502/05-006E/index.html>.

<sup>[38]</sup> J. Hassoun; G. Mulas; S. Panero *et al.*, *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 2075-2081.

<sup>[39]</sup> M. N. Obrovac et L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, 7, A93-A96.

<sup>[40]</sup> D. Larcher; S. Beattie; M. Morcrette *et al.*, *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3759-3772.

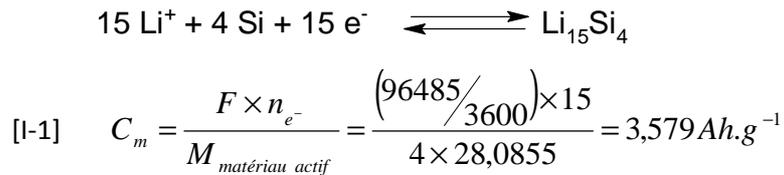


Figure I-8: Réaction à l'électrode négative de silicium avec le calcul de la capacité spécifique théorique correspondante

### 2.2.2 Le silicium et ses limites

L'utilisation du silicium dans les accumulateurs Li-ion est néanmoins limitée en raison d'une mauvaise tenue au cyclage. En effet, lors de la décharge, contrairement au carbone, le lithium ne s'insère pas entre des plans mais il vient former un alliage avec le silicium, ce qui a pour conséquence d'augmenter fortement le volume de l'électrode. Des mesures AFM sur un plot de silicium révèlent une expansion volumique de l'ordre de 300 %<sup>[41]</sup>. Ce résultat, concordant avec l'expansion théorique de 280 % lors de la formation de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , met en évidence une très forte expansion volumique (Figure I-9). Cette dernière induit des contraintes mécaniques importantes à l'origine de l'éclatement des particules de silicium. Certaines de ces particules se retrouvent alors électriquement isolées et ne participent plus au cyclage, d'où la perte de capacité.

La prise en considération de l'expansion volumique lors du calcul de la capacité volumique entraîne une diminution du bénéfice apporté par les électrodes à base de silicium<sup>[42]</sup>.

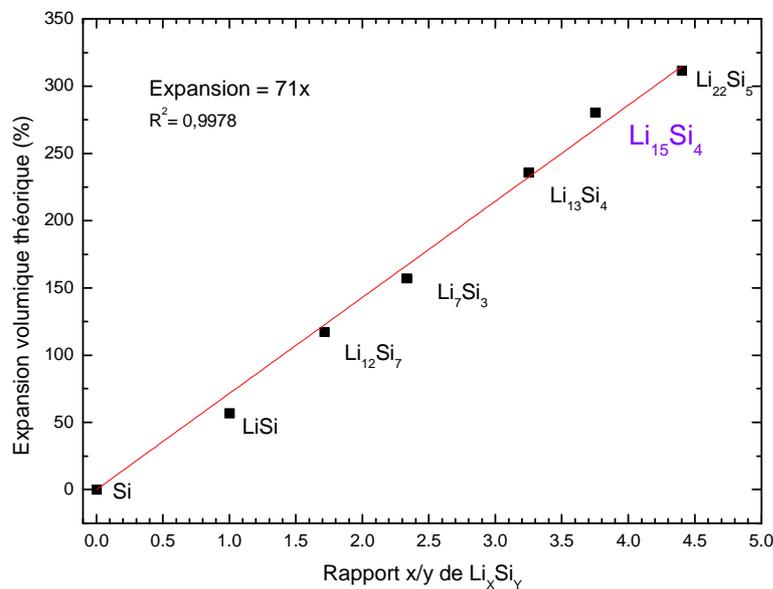


Figure I-9: Expansion volumique théorique calculée à partir des structures d'alliages  $\text{Li}_x\text{Si}_y$  connues.

<sup>[41]</sup> L. Y. Beaulieu; T. D. Hatchard; A. Bonakdarpour *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1457-A1464.

<sup>[42]</sup> M. N. Obrovac; L. Christensen; D. Ba Le *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A849-A855.

A partir des proportions moyennes des différents composants d'un accumulateur Li-ion exposés précédemment (1.1.2), il est possible de calculer la capacité d'un accumulateur complet à partir de la capacité des matériaux actifs. La Figure I-10 montre les résultats de calculs obtenus en variant à la fois les capacités spécifiques de l'électrode négative et de l'électrode positive. Pour l'ensemble de ces résultats la masse de l'emballage et la masse du matériau actif de l'électrode positive sont respectivement fixées à 15 % et 39,1 % de celle de l'accumulateur. La masse du matériau actif de l'électrode négative est calculée afin d'équilibrer les électrodes en fonction de leur capacité.

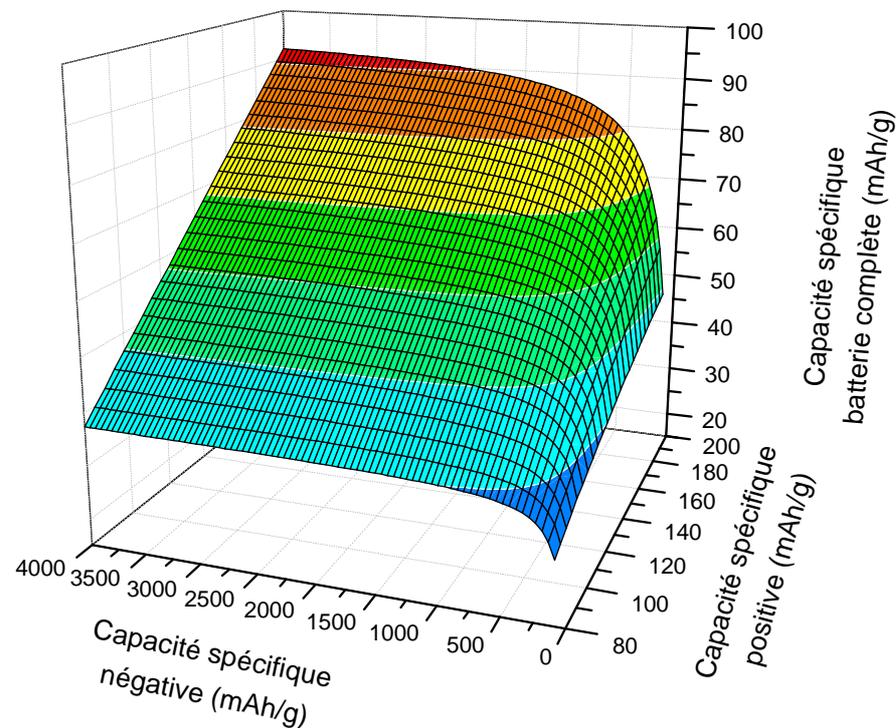


Figure I-10 : Évolution de la capacité spécifique totale d'un accumulateur en fonction de la capacité spécifique de l'électrode négative avec des capacités d'électrodes positives différentes<sup>[43]</sup>.

La faible capacité spécifique de l'électrode positive vis-à-vis de l'électrode négative (Figure I-2) impacte directement la capacité finale de l'accumulateur. En effet, une augmentation drastique de la capacité spécifique de l'électrode négative n'aura qu'une influence modérée sur la capacité finale de l'accumulateur. Le graphique présenté par la Figure I-10 montre qu'il n'est pas utile, vu les capacités spécifiques des électrodes positives actuelles, de chercher à obtenir une capacité spécifique d'électrode négative supérieure à 1000-1500 mAh.g<sup>-1</sup>. Avec les électrodes positives déjà existantes, le passage à une électrode négative d'une capacité spécifique de 370 mAh.g<sup>-1</sup> à 1500 mAh.g<sup>-1</sup>

<sup>[43]</sup> U. Kasavajjula; C. Wang et A. J. Appleby, *J. Power Sources* **2007**, *163*, 1003-1039.

augmenterait la capacité spécifique totale de l'accumulateur d'environ 15 %. Ces calculs restent cependant entachés de quelques approximations vis-à-vis d'un accumulateur réel pour lequel il est par exemple classique de déséquilibrer les masses d'électrode avec un excès d'électrode négative pour éviter l'apparition de dendrites de lithium. Néanmoins, si l'électrode positive de type  $\text{LiCoO}_2$  ( $140 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) est également remplacée par une électrode plus performante d'une capacité spécifique de  $250 \text{ mAh.g}^{-1}$ , tel que les électrodes de composé en couches surlithiées ( $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$  avec  $\text{M} = \text{Mn, Ni, ou Co}$ )<sup>[44,45,46]</sup>, la capacité spécifique totale de l'accumulateur pourrait alors augmenter de 100 %.

La formation de la SEI et son influence sur les performances ont été largement étudiées dans le cas d'électrodes en graphite. En ce qui concerne les électrodes en silicium, il a premièrement été supposé qu'il n'y avait pas de formation de SEI en raison de la présence d'une couche d'oxyde<sup>[47]</sup> ( $\text{SiO}_2$ ). Mais des études plus récentes sur des films<sup>[48,49]</sup>, des particules et également sur des nanotubes de silicium<sup>[50]</sup> ont prouvé le contraire. Il convient par ailleurs de souligner que les travaux de B. Key *et al.*<sup>[2]</sup> ont mis en évidence une réaction rapide entre l'excès de lithium et l'électrolyte en fin de décharge.

À l'issue d'un bref rappel historique relatif aux matériaux d'électrodes négatives, le silicium semble être un matériau prometteur pour atteindre, voire dépasser l'objectif d'une capacité spécifique de  $1000 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Pour cela, il convient au préalable de pallier les défauts de ce matériau.

### 2.2.3 Quelques pistes pour dépasser la mauvaise tenue au cyclage

De nombreuses études visent à pallier la perte de capacité au cours du cyclage en modifiant la composition, la préparation ou encore la structure des électrodes. Les paragraphes suivants illustrent ce propos en proposant quelques exemples de pistes pour le développement des électrodes à base de silicium.

L'un des moyens envisagés pour limiter les effets de l'expansion volumique consiste en l'utilisation d'une matrice capable d'accepter l'expansion volumique tout en maintenant les contacts électriques. Ces électrodes composites déposées par enduction sont constituées d'un matériau actif

---

<sup>[44]</sup> M. M. Thackeray; S. H. Kang; C. S. Johnson *et al.*, *Electrochem. Commun.* **2006**, 8, 1531-1538.

<sup>[45]</sup> J. W. Fergus, *J. Power Sources* **2010**, 195, 939-954.

<sup>[46]</sup> C. S. Johnson; N. Li; C. Lefief *et al.*, *Electrochem. Commun.* **2007**, 9, 787-795.

<sup>[47]</sup> J. H. Ryu; J. W. Kim; Y.-E. Sung *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, 7, A306-A309.

<sup>[48]</sup> N.-S. Choi; K. H. Yew; K. Y. Lee *et al.*, *J. Power Sources* **2006**, 161, 1254-1259.

<sup>[49]</sup> Y. M. Lee; J. Y. Lee; H.-T. Shim *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, A515-A519.

<sup>[50]</sup> C. K. Chan; R. Ruffo; S. S. Hong *et al.*, *J. Power Sources* **2009**, 189, 1132-1140.

<sup>[2]</sup> B. Key; R. Bhattacharyya; M. Morcrette *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9239-9249.

(ici le silicium), d'un polymère et d'un agent conducteur. Le choix de la composition, ainsi que le processus de fabrication<sup>[51]</sup> influencent fortement les performances des accumulateurs. Certaines compositions d'électrode montrent aujourd'hui des capacités stables sur plusieurs centaines de cycles avec par exemple, une capacité spécifique de  $960 \text{ mAh.g}^{-1}$  se maintenant sur plus de 700 cycles<sup>[52]</sup> (Figure I-11).

Une autre possibilité, afin de préparer des électrodes capables d'accepter l'expansion volumique, est de jouer sur la structure de l'électrode. Il a notamment été prouvé que les nanofils de silicium réduisent la décrépiation<sup>[53]</sup> au cours des premiers cycles. En effet, l'utilisation de nanofils de silicium fixés sur un collecteur permet non seulement de maintenir un contact électrique lors du cyclage, mais également de préserver un volume libre suffisant pour accueillir l'expansion volumique (Figure I-12).

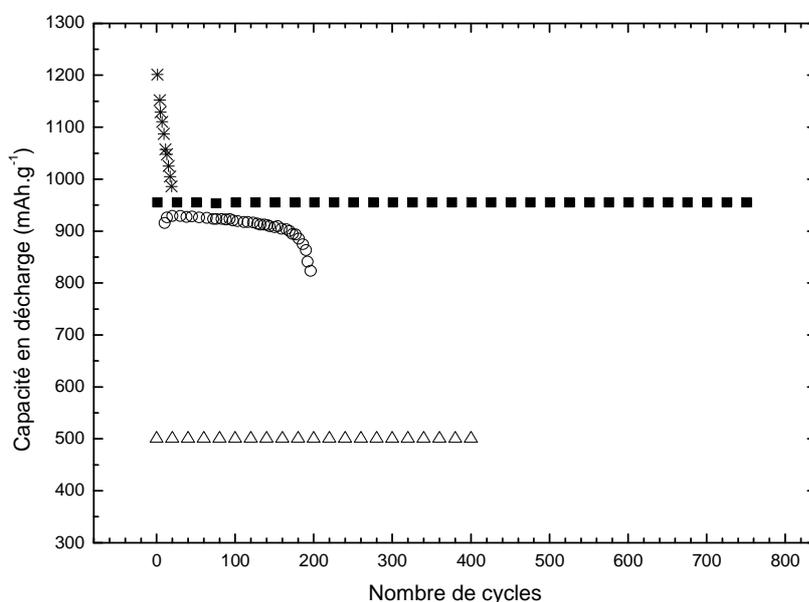


Figure I-11 : Comparaison de la tenue au cyclage de différentes électrodes à base de silicium, ■ film composé à 80 % de particules de silicium nanométrique<sup>[52]</sup>, △ film composé à 84 % de particules de silicium de  $1\mu\text{m}$  en moyenne<sup>[54]</sup> \*film composé à 36 % de particules de silicium de  $0,5\mu\text{m}$  mélangées avec des nanotubes de carbone<sup>[55]</sup>, ○ film composé à 80 % de silicium ( $1-5\mu\text{m}$ ), 8 % de carboxyméthyl cellulose, 4 % de fibres de carbone et 8 % de nanotubes multiparois<sup>[56]</sup>

<sup>[51]</sup> N. Dimov; H. Noguchi et M. Yoshio, *J. Power Sources* **2006**, *156*, 567-573.

<sup>[52]</sup> D. Mazouzi; B. Lestriez; L. Roue *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12*, A215-A218.

<sup>[53]</sup> C. K. Chan; H. Peng; G. Liu *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 31-35.

<sup>[52]</sup> D. Mazouzi; B. Lestriez; L. Roue *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12*, A215-A218.

<sup>[54]</sup> M. Yoshio; T. Tsumura et N. Dimov, *J. Power Sources* **2006**, *163*, 215-218.

<sup>[55]</sup> S. Park; T. Kim et S. M. Oh, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10*, A142-A145.

<sup>[56]</sup> B. Lestriez; S. Desaeve; J. Danet *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12*, A76-A80.

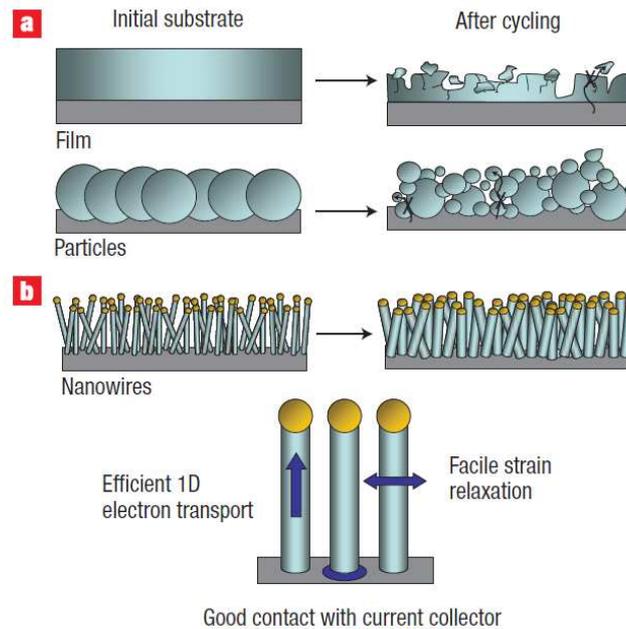


Figure I-12 : Schémas représentatifs de l'expansion volumique subie par des électrodes en silicium<sup>[53]</sup> (film et particules (a), nanofils (b))

La capacité spécifique théorique du silicium en fait un matériau prometteur. Même si certains obstacles au développement des électrodes à bases de silicium commencent à être surmontés, une meilleure caractérisation des phénomènes de dégradations apportera davantage d'informations pour maîtriser le cyclage.

### 3 L'évolution caractéristique des électrodes en silicium lors du cyclage

Après avoir mis en évidence les avantages et limites présentés par l'utilisation d'électrodes en silicium, il importe de mieux définir l'état des connaissances actuelles sur les changements structuraux (3.1) et morphologiques importants (3.2) se produisant lors du cyclage des électrodes en silicium.

#### 3.1 Transformations structurales des électrodes en silicium.

Le paragraphe 2.2.3 de ce chapitre évoque quelques pistes de recherche tentant de pallier le problème de tenue au cyclage des électrodes à base de silicium, mais l'amélioration des performances de ces électrodes passe aussi par la compréhension des phénomènes de dégradations. Dans cet objectif qui est également celui de cette thèse, deux techniques d'analyse sont communément utilisées : la diffraction des rayons X et l'électrochimie. Ces deux techniques permettent notamment d'explorer les changements structuraux dont découlent les dégradations lors des cyclages.

L'évolution de la structure lors du stockage de lithium fut étudiée dès l'apparition des premières électrodes en silicium. Les premiers résultats furent présentés par S. Lai en 1976<sup>[25]</sup>. Ce dernier avait observé la décharge à 400°C d'une électrode composée à 60% de lithium et 40% de silicium. Quelques années plus tard, Huggins *et al.* ont publié des résultats électrochimiques sur le cyclage d'électrode en silicium à haute température<sup>[57,58]</sup>. Lors du stockage de lithium par électrochimie à haute température, on observe plusieurs plateaux de potentiel (Figure I-13 (a) et Figure I-13 (b)). Chaque plateau est caractéristique d'un processus de décharge en deux phases et la position de la marche entre chaque plateau correspond à la formation d'une nouvelle phase cristalline. Il existe cinq phases cristallines thermodynamiquement stables dans le diagramme de phase mis à jour par Okamoto en 2009<sup>[59]</sup> (Figure I-14). Le fait de n'observer que quatre compositions par électrochimie se justifie par les conditions de pression extrêmes (1-2,5 GPa)<sup>[60]</sup>, nécessaires à l'obtention de la phase LiSi<sup>[61]</sup>. Les compositions des phases présentées par Huggins et al. en 1981 correspondent aux compositions des phases cristallines actuellement connues (Figure I-14). En revanche, les résultats de S. Lai en 1976 souffraient d'un manque de précision. Ceci se traduit sur la Figure I-13 par un décalage du graphique vers les teneurs en Lithium plus élevées.

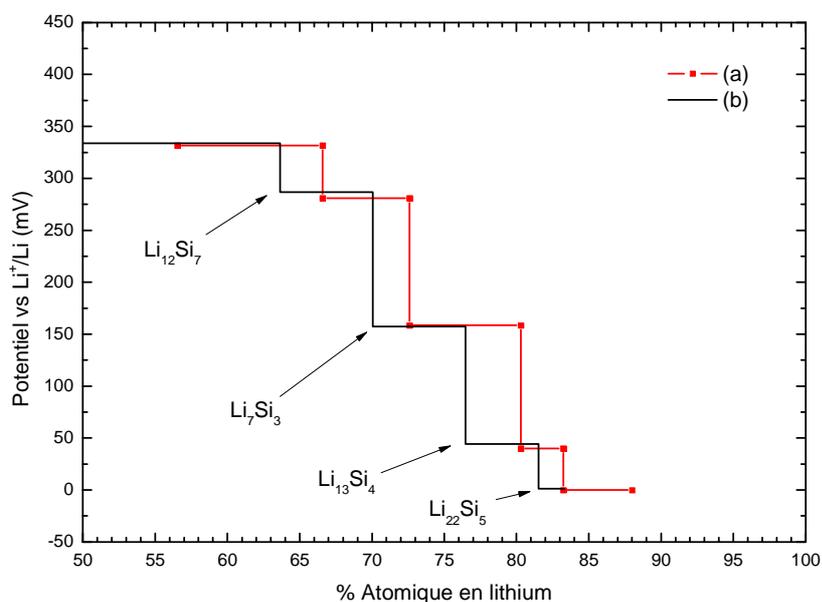


Figure I-13 : Plateaux de décharge des accumulateurs : Li (métal) / LiCl-KCl / Li (60%) Si (40%) à 400°C<sup>[25]</sup> (a) et LiAl(s) / LiCl-KCl / Si(wafer) à 415°C<sup>[57]</sup> (b)

<sup>[25]</sup> S.-C. Lai, *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 1196-1197.

<sup>[57]</sup> C. J. Wen et R. A. Huggins, *J. Solid State Chem.* **1981**, *37*, 271-278.

<sup>[58]</sup> B. A. Boukamp; G. C. Lesh et R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 725-729.

<sup>[59]</sup> H. Okamoto, *J. Phase Equilib. Diffus.* **2009**, *30*, 118-119.

<sup>[60]</sup> L. A. Stearns; J. Gryko; J. Diefenbacher *et al.*, *J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 251-258.

<sup>[61]</sup> J. Evers; G. Oehlinger et G. Sxetl, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, *32*, 1442-1444.

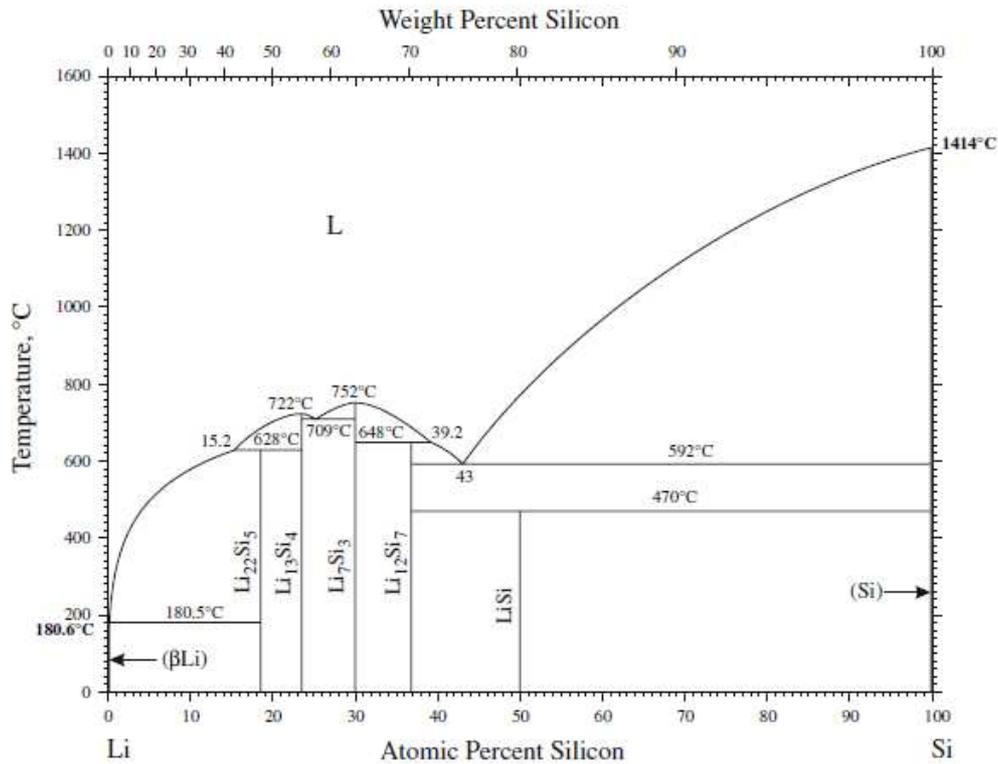


Figure I-14 : Diagramme de phase Li-Si

Les profils de décharge des électrodes en silicium à température ambiante sont radicalement différents de ceux observés à 400°C. En effet, à température ambiante la succession de plateaux n'est plus visible. Ceci s'explique par un processus de décharge biphasé : une phase cristalline de silicium et une phase amorphe de  $\text{Li}_x\text{Si}$ <sup>[62,63]</sup>. La première composition,  $\text{Li}_{2,2}\text{Si}$  de la phase amorphe fut présentée par Limthongkul *et al.* en 2003. En 2007, J. Li et J. R. Dahn ont réalisé des analyses par diffraction X in-situ qui leur ont permis d'établir la composition de la phase amorphe comme étant non pas  $\text{Li}_{2,2}\text{Si}$ , mais  $\text{Li}_{3,5}\text{Si}$ <sup>[1]</sup>. Bien qu'un tel processus de décharge en deux phases implique normalement un seul plateau de décharge, une marche est visible à un taux de lithiation de 2,3 lithiums. Selon J. Li *et al.*, à partir de ce taux de lithiation, les atomes de lithium stockés n'ont plus que des atomes lithium dans l'environnement proche, imposant ainsi un potentiel proche du lithium métal<sup>[64]</sup>. La composition et la structure des alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  présents lors des premiers cycles ont également été étudiées par la diffraction des rayons X (Figure I-15).

<sup>[62]</sup> H. Li; X. Huang; L. Chen *et al.* , *Solid State Ionics* **2000**, 135, 181-191.

<sup>[63]</sup> P. Limthongkul; Y. I. Jang; N. J. Dudney *et al.* , *Acta Mater.* **2003**, 51, 1103-1113.

<sup>[1]</sup> J. Li et J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, A156-A161.

<sup>[64]</sup> J. Li; A. Smith; R. J. Sanderson *et al.* , *J. Electrochem. Soc.* **2009**, 156, A283-A288.

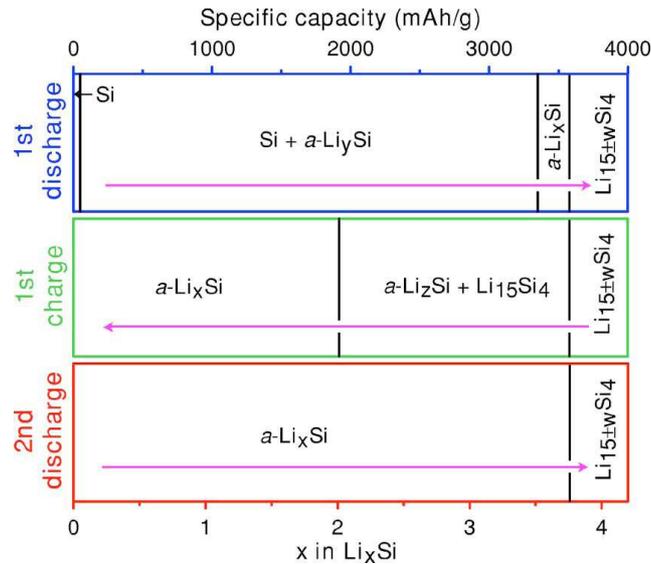


Figure I-15 : Évolution de la composition d'une électrode en silicium au cours des premiers cycles.

La formation de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  à la fin de chaque décharge visible sur la Figure I-15 avait déjà été révélée par une étude de diffraction des rayons X (Figure I-16) réalisée par M. N. Obrovac *et al.* en 2004<sup>[39]</sup>. La phase métastable  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  est obtenue seulement par voie électrochimique à température ambiante, elle n'est visible ni sur le diagramme de phase (Figure I-14) ni lors du cyclage à haute température<sup>[57]</sup>.

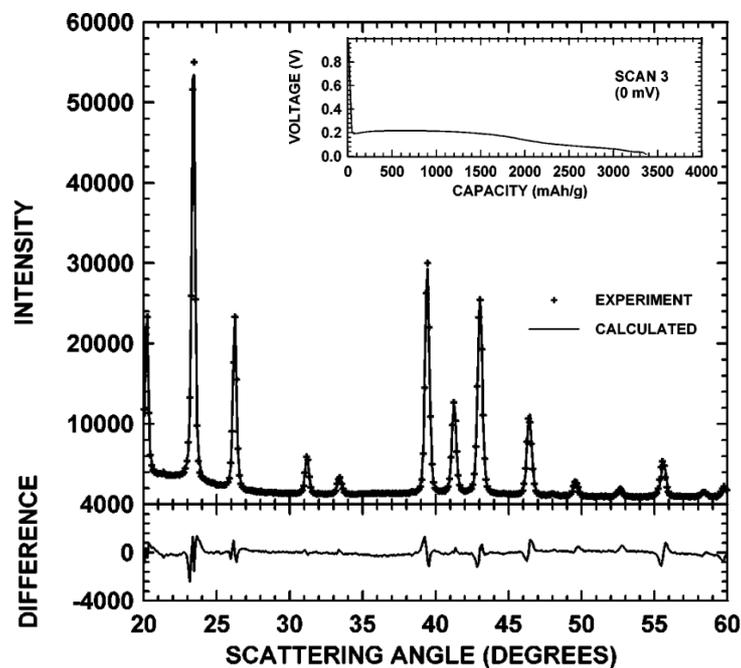


Figure I-16 : Analyse DRX d'une électrode en silicium en fin de décharge (insert : courbe de décharge).<sup>[39]</sup>

<sup>[39]</sup> M. N. Obrovac et L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, 7, A93-A96.

<sup>[57]</sup> C. J. Wen et R. A. Huggins, *J. Solid State Chem.* **1981**, 37, 271-278.

<sup>[39]</sup> M. N. Obrovac et L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, 7, A93-A96.

Lors du cyclage, les électrodes en silicium subissent des modifications structurales complexes et différentes en fonction des températures de cyclage. Ces transformations structurales coïncident avec des changements morphologiques importants.

### 3.2 Morphologie et composition des électrodes en silicium

Les électrodes en silicium ont non seulement la particularité de subir une forte expansion volumique mais également de former des alliages amorphes lors du cyclage. Ces conditions ainsi que la dégradation du lithium au contact de l'air ont engendré l'utilisation de techniques singulières.

La microscopie à force atomique (AFM : Atomic force microscopy) fournit des images en trois dimensions de la surface analysée avec une résolution en hauteur pouvant descendre jusqu'à l'Angström. Cette technique récente<sup>[65]</sup> (1986) a été utilisée in-situ par L. Y. Beaulieu en 2001 pour observer les fractures apparaissant à la surface des électrodes (film Si/Sn) lors du cyclage<sup>[66]</sup>. L. Y. Beaulieu a eu recours à l'AFM pour observer et mesurer l'expansion volumique de plots en silicium amorphe<sup>[41]</sup>.

Récemment une étude in-situ par transmission des rayons-X a été effectuée par Sung-Chieh Chao et ses collaborateurs<sup>[67]</sup>. Cette étude ne porte pas sur le silicium mais sur des particules d'étain dispersées dans une matrice de graphite. L'expansion volumique d'une particule d'étain a été observée in-situ en trois dimensions. Cette technique a permis d'observer l'apparition des fractures et leur évolution au fil des cycles. On notera cependant que même si le processus de cyclage du silicium est similaire à celui de l'étain en raison de sa forte expansion volumique, il diffère par la structure des alliages. En effet, le silicium forme des alliages amorphes avec le lithium lors du cyclage (paragraphe 3.1) alors que l'étain forme des alliages cristallisés<sup>[68]</sup>.

La RMN (Résonance Magnétique Nucléaire) a été récemment utilisée in-situ sur des électrodes en silicium<sup>[2]</sup>. Cette technique a fourni des informations complémentaires sur la première décharge et sur les réactions en circuit ouvert se produisant à la fin de cette première décharge. Il a notamment été montré lors de la lithiation du silicium la présence d'atomes de silicium isolés (sans liaisons Si-Si) ainsi que celle de clusters de silicium (liaison Si-Si).

On peut également évoquer une autre technique originale utilisée pour mesurer la quantité de lithium contenue dans l'électrode. Elle consiste à mesurer le volume de gaz rejeté lors de la réaction

---

<sup>[65]</sup> G. Binnig; C. F. Quate et C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, 56, 930.

<sup>[66]</sup> L. Y. Beaulieu; K. W. Eberman; R. L. Turner *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, 4, A137-A140.

<sup>[41]</sup> L. Y. Beaulieu; T. D. Hatchard; A. Bonakdarpour *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, 150, A1457-A1464.

<sup>[67]</sup> S.-C. Chao; Y.-C. Yen; N.-L. Wu *et al.*, 216<sup>th</sup> ECS Meeting, Vienna, 2009

<sup>[68]</sup> I. A. Courtney; J. S. Tse; O. Mao *et al.*, *Phys. Rev. B* **1998**, 58, 15583.

<sup>[2]</sup> B. Key; R. Bhattacharyya; M. Morcrette *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9239-9249.

entre le lithium contenu dans l'électrode et l'eau dans laquelle l'électrode est plongée pour l'analyse<sup>[69]</sup>. Cette manipulation n'apporte qu'une information globale quant à la teneur en lithium de l'électrode.

En plus du recueil d'informations relatives à l'évolution structurale et morphologique des électrodes à base de silicium, nous venons également de parcourir les techniques mises en œuvre pour obtenir ces renseignements.

## Conclusion

Malgré les changements structuraux et morphologiques qui nuisent à la cyclabilité des électrodes à base de silicium, le silicium reste un matériau d'électrode à fort potentiel, avec une capacité théorique de  $3579 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Il n'est cependant pas utile d'atteindre cette capacité spécifique théorique, puisque le remplacement de l'électrode négative, en carbone, par une électrode d'une capacité spécifique de  $1500 \text{ mAh.g}^{-1}$  permet déjà d'accroître d'environ 15 % la capacité spécifique totale de l'accumulateur. De plus, en remplaçant également l'électrode positive par une électrode à forte capacité ( $250 \text{ mAh.g}^{-1}$ ), il est envisageable d'atteindre une augmentation de 100 % de la capacité spécifique totale de l'accumulateur.

L'amélioration des performances des électrodes à base de silicium implique une meilleure compréhension des phénomènes électrochimiques se produisant à l'échelle nanométrique au sein de l'électrode, d'où la nécessité de développer de nouvelles techniques d'observation. La technique la plus à même de répondre à ce besoin semble être l'utilisation d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons couplé au microscope électronique à transmission.

---

<sup>[69]</sup> N. Dimov et M. Yoshio, *J. Power Sources* **2007**, 174, 607-612.



## Chapitre II: Méthodes et moyens expérimentaux mis en œuvre

---



Ce deuxième chapitre répertorie l'ensemble des moyens expérimentaux mis en œuvre au cours de la thèse. Ainsi, après avoir détaillé certains éléments théoriques et pratiques relatifs à l'EELS et essentiels pour mener notre étude (1), la préparation des alliages cristallisés  $\text{Li}_x\text{Si}$  (2), et les conditions de cyclages (3) seront abordées.

## 1 L'EELS, une technique à part pour l'étude des électrodes à base de silicium

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons est une technique complexe dont l'application permet d'obtenir une multitude d'informations. Un bref descriptif des phénomènes à l'origine des spectres EELS (1.1) ainsi que quelques exemples de résultats obtenus sur les électrodes négatives (1.2) vont être présentés, avant d'exposer les raisons pour lesquelles notre choix s'est porté sur la spectroscopie de perte d'énergie des électrons afin d'étudier la dégradation des électrodes à base de silicium (1.3).

### 1.1 Les multiples phénomènes à l'origine d'un spectre EELS

Un spectre EELS résulte de la combinaison de plusieurs phénomènes qui sont divisés en deux zones en fonction de la gamme d'énergie étudiée : les pertes faibles (1.1.1) pour les énergies inférieures à  $\approx 50$  eV et les pertes de cœur (1.1.2) pour les énergies supérieures à  $\approx 50$  eV (Figure II-1). On notera également la présence sur le graphique d'un pic noté « ZL » (Zero Loss) correspondant aux électrons qui traversent l'échantillon sans perte d'énergie.

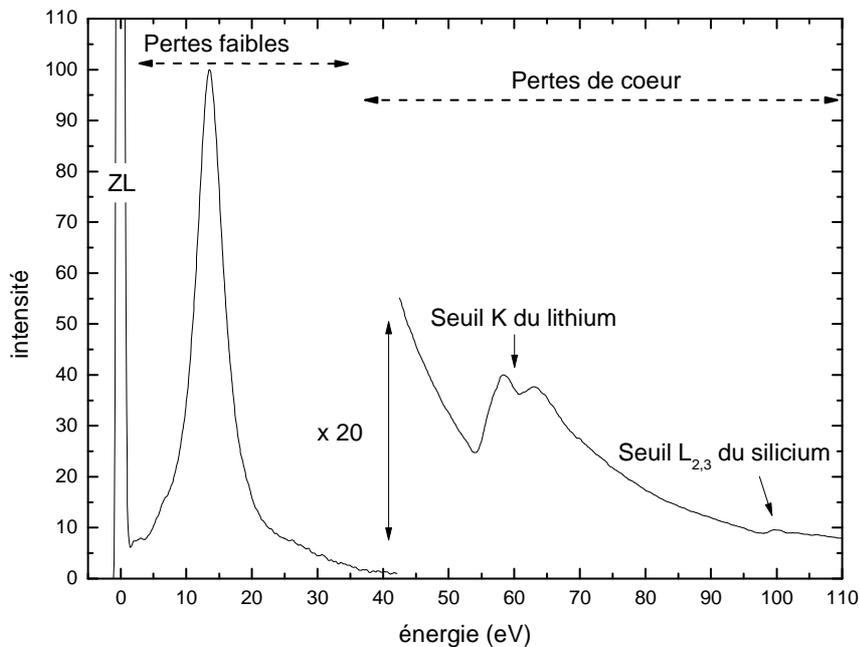


Figure II-1: Pertes faibles et pertes de cœur d'un alliage  $\text{Li}_x\text{Si}$

### 1.1.1 Les pertes d'énergie dans la zone des pertes faibles

Plusieurs phénomènes sont à l'origine de pertes d'énergies dans la zone des pertes faibles parmi lesquels : les plasmons de volume (1.1.1.1), les plasmons de surfaces (1.1.1.2), les transitions inter/intra-bandes (1.1.1.3) et les pertes multiples (1.1.1.4).

#### 1.1.1.1 Les plasmons de volume

Les plasmons de volume proviennent des électrons libres ou de valence du matériau. En assimilant ces électrons à un nuage d'électrons libres, le plasmon peut être vu comme une oscillation de la densité d'électrons suite à l'interaction avec les électrons rapides du faisceau incident. L'énergie du plasmon est directement liée à la fréquence de résonance angulaire ( $\omega_p$ ) de l'oscillation par la relation suivante :

$$[\text{II-1}] \quad E_p = \frac{h}{2\pi} \omega_p$$

Les oscillations s'amortissent rapidement (temps de vie :  $10^{-5}$  s) limitant ainsi la distance de propagation (<10 nm).

#### 1.1.1.2 Les plasmons de surface

Tout comme les plasmons de volume, les plasmons de surface peuvent être considérés comme des oscillations de la densité électronique mais celles-ci ne se situent qu'à la surface de l'échantillon.

Il est possible de déterminer la position d'un plasmon de surface à partir de celle du plasmon de volume définie précédemment (équation [II-1]). Le cas le plus simple consiste à envisager une interface plane vide/métal où la constante d'amortissement du métal est négligeable. L'énergie du plasmon de surface est alors donnée par l'équation [II-2].

$$[\text{II-2}] \quad E_s = \frac{E_p}{\sqrt{2}}$$

Pour des épaisseurs typiques, de plusieurs dizaines de nanomètre, les plasmons de surface ont une intensité en général bien inférieure à celle des plasmons de volume.

#### 1.1.1.3 Les transitions inter/intra-bande

Les plasmons de surface ne sont pas les seuls phénomènes observables dans la gamme d'énergie comprise entre le plasmon et le pic sans pertes (ZL). Dans cette zone, l'EELS permet également d'observer des transitions inter-bandes si elles sont autorisées. Une illustration de ce propos est présentée en Figure II-2 avec le spectre des pertes faibles de la phase SiO<sub>2</sub>.

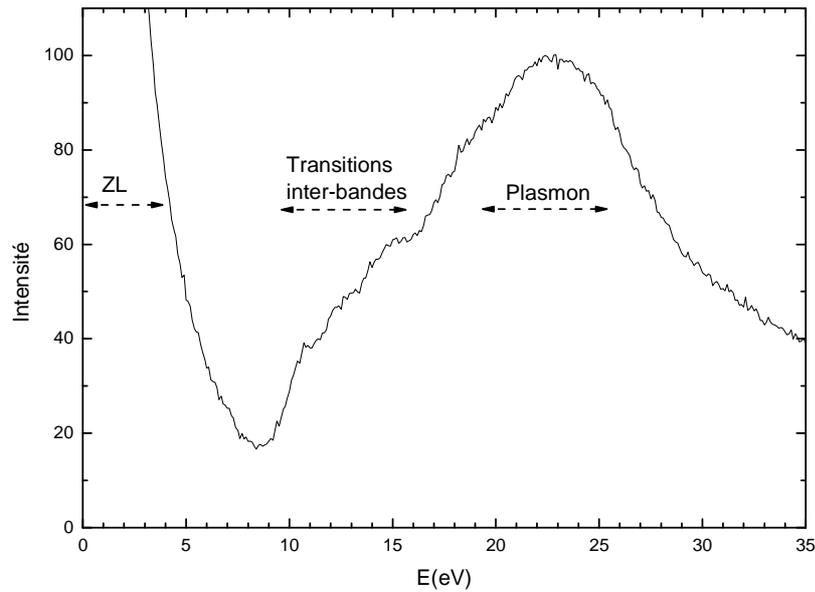


Figure II-2 : Mesure des pertes faibles de la phase SiO<sub>2</sub> amorphe<sup>[70]</sup>

#### 1.1.1.4 Les pertes multiples

Si la zone analysée est très fine, ce qui n'est généralement pas le cas, la probabilité d'une diffusion multiple est négligeable. Si une diffusion multiple est observée comme un ensemble d'événements indépendants, chacun de ces événements suit une statistique de poisson. La probabilité «  $P_n$  » d'une diffusion d'ordre «  $n$  » est alors décrite par l'équation [II-3] où «  $m$  » correspond au nombre moyen de diffusions subies par un électron. Il est également possible de définir «  $m$  » à partir du rapport de l'épaisseur ( $t$ ) sur le libre parcours moyen ( $\lambda$ ). La probabilité «  $P_n$  » correspond sur le spectre au rapport de l'intensité intégrée «  $I_n$  » de la diffusion d'ordre «  $n$  » sur l'intensité intégrée totale «  $I_t$  ».

$$[II-3] \quad P_n = \frac{1}{n!} m^n e^{-m} = \frac{I_n}{I_t} = \frac{1}{n!} \left( \frac{t}{\lambda} \right)^n e^{-t/\lambda}$$

Après avoir évoqué l'ensemble des pertes d'énergies observées dans la zone de pertes faibles, il importe maintenant d'analyser les pertes d'énergies dans la zone des pertes de cœur.

#### 1.1.2 Les pertes d'énergie dans la zone des pertes de cœur

Le signal présent au-delà de 50 eV découle de phénomènes impliquant des énergies plus importantes. Il ne concerne donc plus les électrons de valences mais les électrons de cœur. Lorsque le faisceau d'électrons transmet une énergie suffisante à un électron de cœur, ce dernier est éjecté

<sup>[70]</sup> M. Cheynet et R. Pantel, **05/2010**, <http://www.cemes.fr/~eelsdb/>.

hors de l'attraction du noyau. On parle alors d'ionisation. La Figure II-3 schématise le phénomène, avec l'éjection d'un électron de niveau K. Mais le processus peut également se produire pour l'ensemble des niveaux énergétiques comportant des électrons. La spectroscopie de perte d'énergie des électrons mesure l'énergie cédée par l'électron du faisceau incident. Les niveaux électroniques ayant tous des énergies différentes, chaque perte portera le nom du niveau à partir duquel sera éjecté l'électron. Ainsi, pour la perte d'énergie concernant le niveau K du lithium à 55 eV, on parlera du seuil K du lithium. Puisque les niveaux énergétiques sont différents pour chaque élément chimique, l'EELS peut être employée comme moyen d'identification chimique des éléments présents.

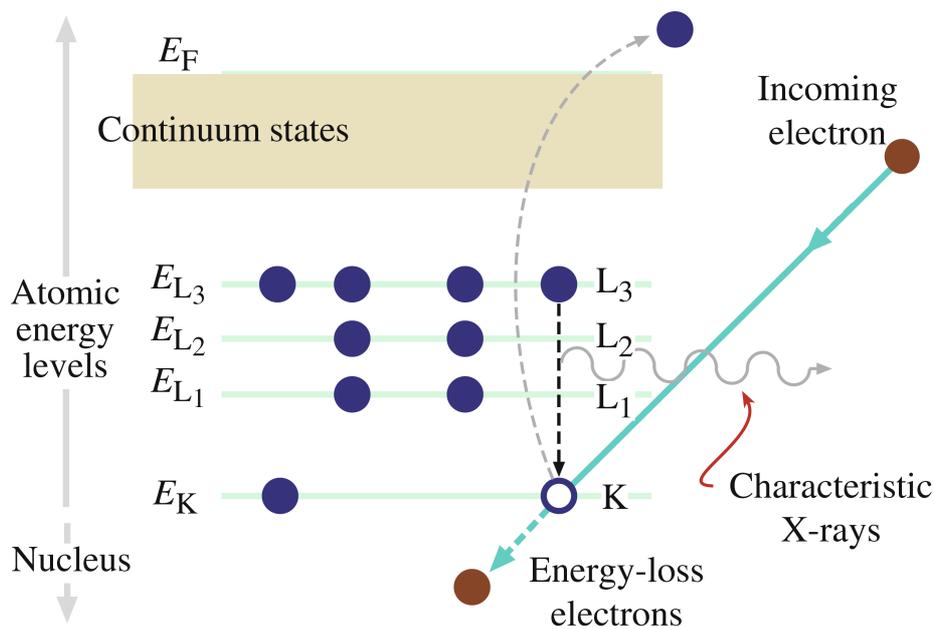


Figure II-3 : Exemple du principe d'ionisation d'un électron de cœur du niveau K<sup>[71]</sup>

Toutefois, la probabilité d'une telle excitation est faible, ce qui se traduit par une intensité des pertes de cœur beaucoup moins élevée que celle des pertes faibles. Pour cette raison, le temps d'acquisition pour obtenir un rapport signal sur bruit correct est beaucoup plus long. De plus, dans le cas d'une zone d'analyse trop épaisse, il est impossible d'observer les pertes de cœur car l'énergie du faisceau incident est totalement absorbée par le plasmon. Il est également important de noter que l'obligation d'utiliser des temps d'acquisition longs peut rendre les mesures et leur analyse délicates si le matériau à étudier est sensible au faisceau d'électrons rapides.

<sup>[71]</sup> D. B. Williams et C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy*; 2<sup>nd</sup> ed.; Springer, 2009.

## 1.2 Les apports avérés et potentiels de l'EELS concernant les accumulateurs Li-ion

Afin de définir les données procurées par l'utilisation de l'EELS, nous analyserons les résultats de l'application de cette méthode à diverses électrodes (1.2.1), et notamment, aux électrodes à base de silicium (1.2.2).

### 1.2.1 Quelques informations fournies par l'application de l'EELS aux électrodes

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS : Energy Electron Loss Spectroscopy) est régulièrement employée pour l'analyse des électrodes positives. Elle apporte des informations sur les matériaux de ces électrodes, telles que la variation du degré d'oxydation lors de l'intercalation de lithium<sup>[72,73]</sup>.

Les études d'électrodes négatives par l'EELS sont plus rares. On peut néanmoins citer deux publications relatives aux électrodes en graphite. La première, de J. Graetz *et al.*<sup>[74]</sup>, utilise le seuil K du lithium pour montrer que le lithium intercalé dans le graphite ( $\text{LiC}_6$ ) a une structure électronique plus proche de celle du lithium métal que de celle de l'ion  $\text{Li}^+$ . La seconde<sup>[75]</sup> porte sur les composés de dégradation de l'électrolyte à la surface de l'électrode. Dans cette publication, A. Naji *et al.* ont notamment déterminé la composition de la couche formée à la surface du graphite lors de la dégradation de différents électrolytes. C'est ce que montre la Figure II-4, à travers l'exemple d'un électrolyte composé de carbonate d'éthylène et de  $\text{LiBF}_4$ . Les spectres EELS mesurés sur l'électrode de graphite ayant cyclé dans ce milieu ont confirmé la présence de  $\text{LiF}$ , déjà évoquée par K. Kanamura *et al.*<sup>[76]</sup> en 1992. La publication de V. Mauchamp *et al.*<sup>[77]</sup> offre un exemple différent via l'étude des électrodes négatives  $\text{LiTiP}_4$ . Dans ce dernier exemple, l'EELS est employée afin d'identifier les sites d'insertion du lithium.

---

<sup>[72]</sup> Y. Shiraishi; I. Nakai; K. Kimoto *et al.*, *J. Power Sources* **2001**, 97-98, 461-464.

<sup>[73]</sup> J. Graetz; A. Hightower; C. C. Ahn *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, 106, 1286-1289.

<sup>[74]</sup> A. Hightower; C. C. Ahn; B. Fultz *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, 77, 238-240.

<sup>[75]</sup> A. Naji; P. Thomas; J. Ghanbaja *et al.*, *Micron* **2000**, 31, 401-409.

<sup>[76]</sup> K. Kanamura; H. Tamura et Z.-i. Takehara, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, 333, 127-142.

<sup>[77]</sup> V. Mauchamp; P. Moreau; L. Monconduit *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 3996-4002.

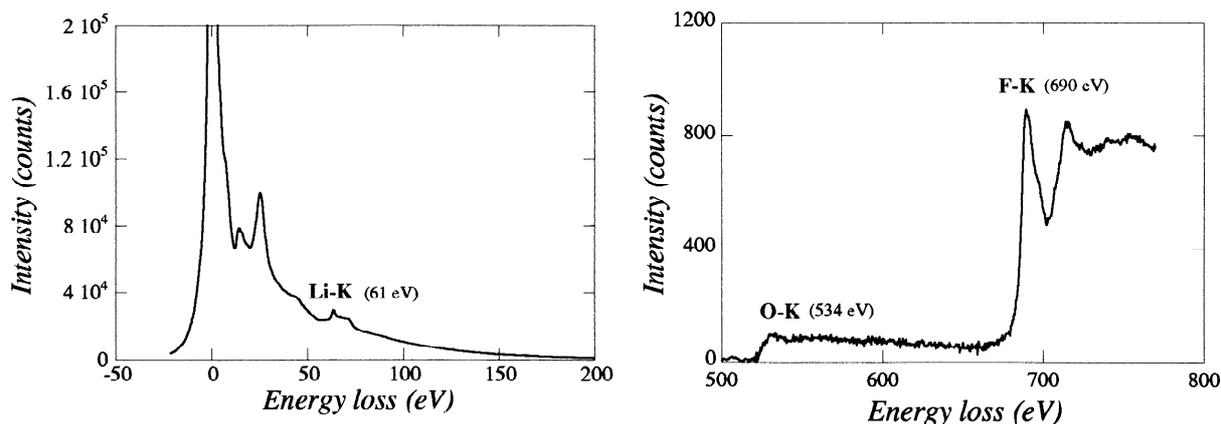


Figure II-4 : Spectres EELS après cyclage à 60°C d'une électrode de graphite avec un électrolyte EC/LiBF<sub>4</sub><sup>[75]</sup>

### 1.2.2 Les résultats attendus de l'application de l'EELS aux électrodes à base de silicium

Selon une récente publication de D. Larcher *et al.*<sup>[40]</sup>, le développement des techniques d'analyse apparaît comme un élément essentiel pour l'observation des phénomènes se produisant à l'échelle nanométrique.

Bien que les mécanismes de dégradation des électrodes en silicium soient connus<sup>[78]</sup>, les produits qui en résultent le sont beaucoup moins. Les travaux présentés ici ont pour but de visualiser à l'échelle nanométrique les dégradations subies par les électrodes à base de silicium afin d'en améliorer les performances.

La spectroscopie de perte d'énergie des électrons apparaît être la technique la mieux adaptée à nos yeux pour fournir ces informations. Cela se justifie tout d'abord par la détection du lithium. En effet, le lithium étant un élément léger, il est difficile à observer. Il reste par exemple invisible en EDX (Energy Dispersive X-ray). L'EELS rend possible son observation mais le couplage de cette spectroscopie avec un microscope électronique à transmission permet aussi de bénéficier de la résolution spatiale de ce dernier. Nous souhaitons donc utiliser cette technique d'analyse pour observer la composition chimique des électrodes et plus particulièrement, la composition des alliages Li<sub>x</sub>Si formés lors du cyclage.

L'analyse du plasmon fut historiquement la première méthode à être employée pour faire des microanalyses quantitatives à partir de mesures EELS. La position du plasmon est directement liée à la densité de ces électrons libres ou de valence (équation [II-4]). Toute modification de la composition d'un alliage entraîne donc un changement de position du plasmon suite à une modification de la densité d'électrons. Les études quantitatives réalisées dans la littérature ont principalement été menées sur des alliages à base d'aluminium ou de magnésium. Le choix s'est

<sup>[40]</sup> D. Larcher; S. Beattie; M. Morcrette *et al.*, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3759-3772.

<sup>[78]</sup> R. Huggins et W. Nix, *Ionics* **2000**, *6*, 57-63.

porté sur ces deux éléments chimiques car ils présentent un plasmon intense et facilement modélisable par une lorentzienne. Les observations sur plusieurs alliages à base d'aluminium ou de magnésium ont mis en évidence une évolution linéaire de la position du plasmon en fonction de la composition. Cependant, pour la plupart de ces alliages, la linéarité n'a été prouvée que sur des plages de composition limitées. Par exemple, la position du plasmon ( $E_{p(Al-Li)}$ ) de l'alliage  $Al_xLi$ <sup>[79]</sup> est définie par l'équation [II-5], toutefois cette relation se limite aux compositions atomiques en lithium ( $C_{Li}$ ) comprises entre 0 % et 25 %. On notera que si l'on souhaite appliquer cette méthode pour déterminer les compositions des alliages  $Li_xSi$  formés lors du cyclage, il sera nécessaire d'établir au préalable une base de données avec des alliages de compositions connues.

$$[II-4] \quad E_p = \frac{h}{2\pi} \omega_p = \frac{h}{2\pi} \times \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}}$$

$$[II-5] \quad E_{p(Al-Li)} = 15,3 - 4C_{Li}$$

Aujourd'hui, la méthode classiquement employée pour déterminer la composition chimique n'utilise plus les pertes faibles mais les pertes de cœur. Le rapport atomique de deux éléments (a et b) est défini par l'équation [II-6], avec  $A_a$  et  $A_b$  les aires des seuils de chaque élément et  $\sigma_a$   $\sigma_b$ , leurs sections efficaces respectives. Cette équation, bien que peu complexe en apparence, s'avère néanmoins délicate à mettre en œuvre. Ces difficultés étant propres à chaque seuil et relevant plutôt d'une analyse du signal, elles seront approfondies ultérieurement, au paragraphe (1.3.2.2.2) de ce chapitre.

$$[II-6] \quad \frac{N_a}{N_b} = \frac{A_a \sigma_b}{A_b \sigma_a}$$

### 1.3 Points expérimentaux de l'application de l'EELS aux alliages et aux électrodes en silicium

Pour appliquer l'EELS aux alliages et aux électrodes en silicium, il importe de nous pencher sur les conditions de préparation des échantillons et d'acquisition d'un spectre (1.3.1), puis sur le traitement et les méthodes d'exploitation de ce dernier (1.3.2).

---

<sup>[79]</sup> D. B. Williams et J. W. Edington, *Philos. Mag.* **1974**, 30, 1147 - 1153.

### 1.3.1 Préparation et acquisition d'un spectre

Nous verrons qu'une fois préparés (1.3.1.1), les échantillons sont transférés jusqu'au microscope (1.3.1.2) à l'aide d'un porte-objet particulier. Puis, nous aborderons les moyens techniques et les conditions d'acquisition des spectres (1.3.1.3).

#### 1.3.1.1 Préparation des échantillons

Qu'ils soient sous forme de poudre ou d'électrode, les échantillons ont tous été déposés sur un seul et unique type de grille. Ces grilles en cuivre de 300 Mesh, recouvertes d'une peau de carbone amorphe trouée, proviennent de la société SPI Supplies®.

Les échantillons sous forme de poudre sont déposés directement sur la grille. Comme aucun liquide n'est utilisé pour le dépôt, il peut être délicat de faire accrocher les grains sur la grille, cependant cette méthode permet d'éviter toute pollution de l'échantillon. Pour les échantillons se dégradants au contact de l'air, cette préparation est effectuée en boîte à gants.

Concernant les électrodes, la préparation de l'échantillon impose quelques manipulations spécifiques. En effet, les électrodes ayant subi un cyclage sont susceptibles de contenir du lithium, les manipulations doivent donc être exécutées en boîte à gants sous argon. Une fois l'accumulateur démonté, la préparation de la grille pour l'analyse est réalisée de la manière suivante:

L'électrode est rincée plusieurs fois avec du DMC (diméthylcarbonate) afin d'éliminer au maximum l'électrolyte qui imprégnait l'électrode et ainsi, éviter le dépôt de  $\text{LiPF}_6$ . Le matériau de l'électrode est alors séparé du collecteur de courant à l'aide d'une spatule et de quelques millilitres de DMC. A cette étape, le matériau à analyser est en suspension dans le DMC. Pour faciliter la mise en suspension dans le DMC, nous avons parfois été amenés à utiliser un bain à ultrasons. Quelques gouttes de cette suspension sont alors déposées à l'aide d'une pipette sur la grille en cuivre. Après avoir absorbé le maximum de liquide à l'aide de papier, la grille est prête à être fixée sur un porte objet pour l'analyse.

#### 1.3.1.2 Transfert au microscope

Comme il a déjà été évoqué précédemment, la majeure partie des échantillons étudiés lors de cette thèse est sensible au moindre contact à l'air. Afin d'éviter ce contact, le passage entre la boîte à gants et le TEM s'effectue à l'aide d'un porte-objet de transfert sous vide (Gatan 626) (Figure II-5). Avant l'introduction dans le TEM, l'extrémité du porte-objet est placée dans une enceinte sous vide ( $\approx 10^{-5}$  mbar). Cette étape permet d'éliminer l'argon contenu dans le porte-objet, évitant ainsi une entrée de gaz (argon) trop importante dans le TEM. Dans le cas où l'échantillon a été en contact avec du DMC, le passage sous vide permet d'en supprimer les traces éventuelles.

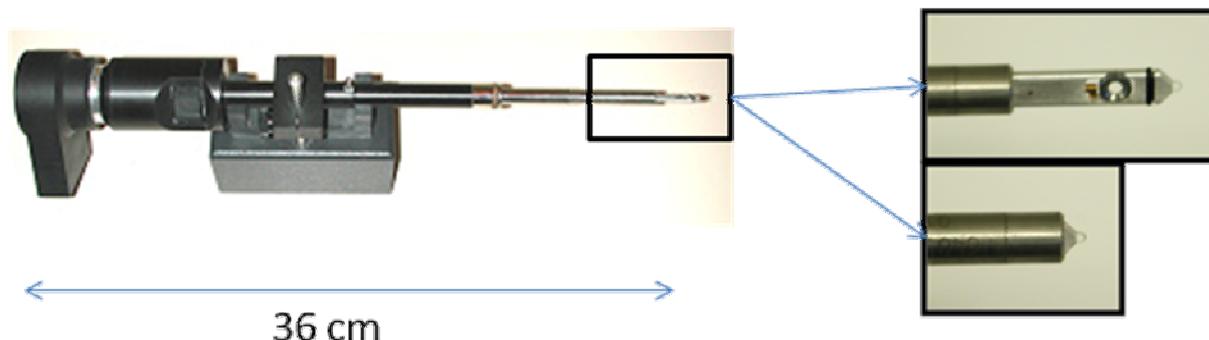


Figure II-5 : Porte-objet de transfert sous vide

Pour les quelques échantillons ne se dégradant pas au contact de l'air, des porte-objets plus classiques ont été employés tels que les porte-objets "simple tilt" ou "double tilt".

### 1.3.1.3 Moyens techniques et conditions d'acquisition des spectres

L'ensemble des mesures a été réalisé sur le même microscope électronique à transmission (TEM en Anglais pour Transmission Electron Microscope), à savoir un microscope Hitachi (HF 2000) (1.3.1.3.1). A ce microscope est couplé un spectromètre de perte d'énergie des électrons Gatan 666 modifié (1.3.1.3.2) fournissant des images permettant, après quelques traitements, d'aboutir au spectre EELS (1.3.1.3.3). Les principales conditions d'enregistrement des spectres, étroitement liées à la dégradation sous le faisceau, sont répertoriées en 1.3.1.3.4.

#### 1.3.1.3.1 Le TEM en quelques chiffres

Le TEM HF2000 est doté d'un canon à émission de champ froid (FEG en anglais pour Field Emission Gun) conduisant à une dispersion intrinsèque en énergie des électrons de 0,1 eV. Le Tableau II-1 résume en quelques chiffres les principales caractéristiques techniques de l'HF 2000.

Tableau II-1 : Quelques chiffres concernant le microscopie électronique à transmission HF2000

Résolution spatiale	2,3 Å
Résolution énergie	0,7eV (routine)
Tension d'accélération	100 kV-150 kV-200 kV
Intensité d'émission	35 $\mu$ a
Vide dans le canon	$10^{-8}$ Pa
Vide dans la colonne	$\approx 2 \cdot 10^{-6}$ Pa

#### 1.3.1.3.2 Le spectromètre

Le spectromètre GATAN PEELS 666 installé sur le microscope a été modifié par E. Gauthier : les photodiodes initialement installées pour recueillir le signal après le YAG ont été remplacées par des lentilles optiques et une caméra CCD (Figure II-6) suivant un modèle développé par M. Tencé (LPS Orsay). La gestion des paramètres de la caméra (temps d'acquisition, nombre d'acquisitions,

fréquence de rafraîchissement...) s'effectue à l'aide d'un script (M. Tencé) inclus dans le logiciel DigitalMicrograph<sup>[80]</sup>.

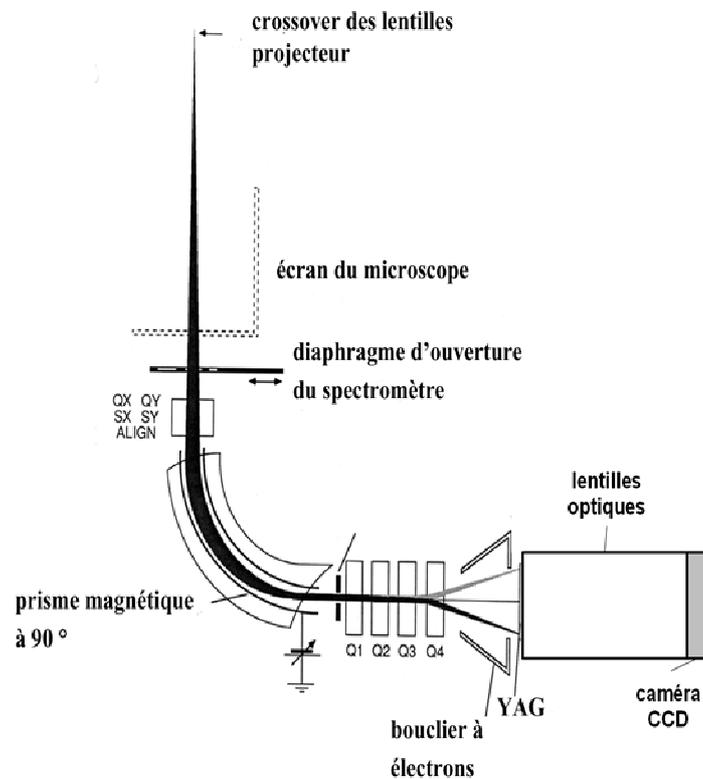


Figure II-6 : Schéma descriptif du spectromètre GATAN PEELS 666 modifié.

### 1.3.1.3.3 De l'image de la caméra au spectre

Le signal enregistré par le capteur CCD ne correspond pas directement au spectre EELS puisqu'il enregistre une image (1340 x 400 pixel). Pour plus de clarté, l'image brute enregistrée correspondant à la mesure d'un spectre sera nommée par la suite "image spectre brute". Afin d'obtenir le spectre à partir de cette image, il est nécessaire de lui faire subir certaines corrections.

La première correction permet de supprimer le signal rémanent du capteur CCD. Pour cela, une image (fond noir) est enregistrée dans les mêmes conditions que l'image spectre brute sans aucune exposition du capteur. L'image spectre brute est alors corrigée par soustraction du fond noir.

La seconde modification consiste à corriger l'image par le gain. Le gain est enregistré avant chaque session de manipulation en exposant la totalité du capteur CCD (Figure II-7). Chaque pixel de ce capteur ne répondant pas de la même manière au signal, des différences d'intensité entre chaque pixel apparaissent (Figure II-7). Pour tenir compte de ces irrégularités, chaque image spectre brute est divisée par le gain après soustraction du fond noir. Pour ne pas changer les valeurs d'intensité

<sup>[80]</sup> Gatan, Programme: DigitalMicrograph 2003, Pleasanton, CA, USA.

correspondant en réalité au nombre de coups, le gain est préalablement normalisé à une intensité moyenne de 1.

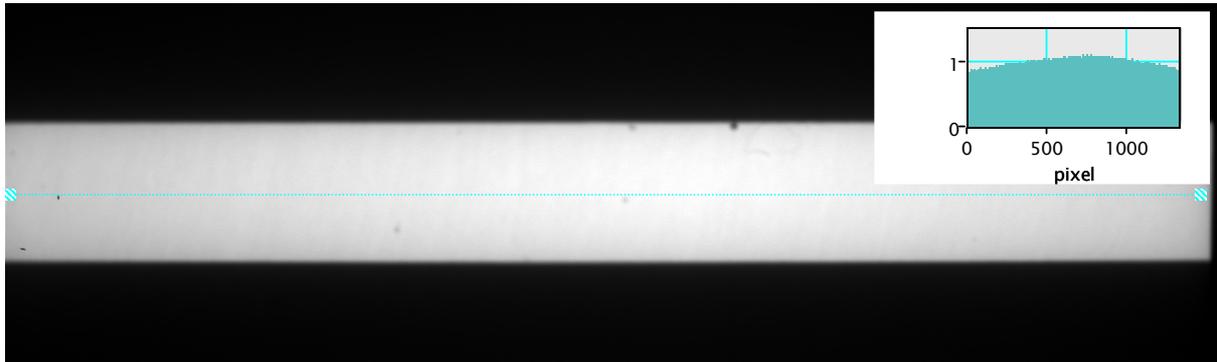


Figure II-7 : Gain normalisé avec en insert un profil d'intensité

Il est maintenant possible de tracer le spectre à partir de l'image corrigée du fond noir et du gain en prenant un profil de celle-ci. La position du profil et sa largeur sont choisies de manière à obtenir la meilleure résolution possible.

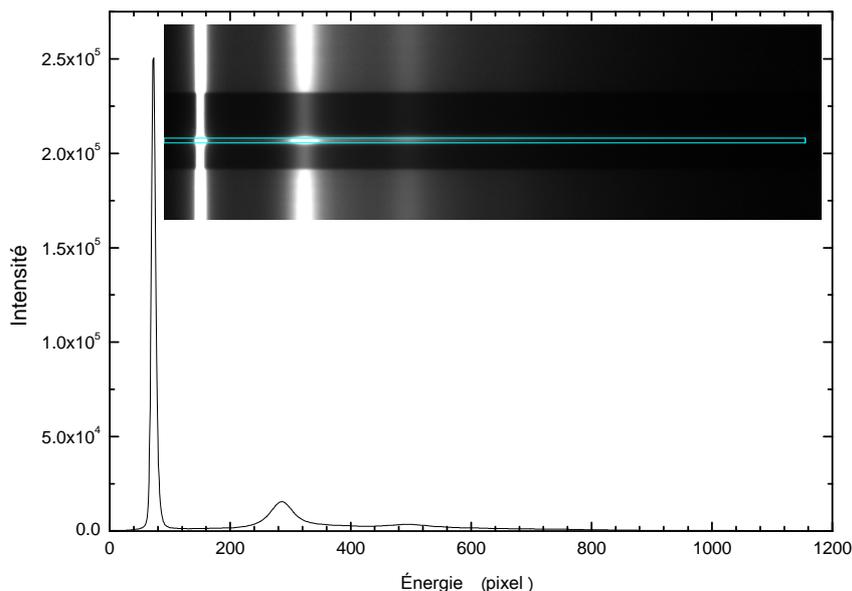


Figure II-8 : Spectre corrigé du fond noir et du gain mais non calibré avec son image correspondante en insert

Comme il est observable sur la Figure II-8, il ne reste plus qu'à définir la calibration pour obtenir le spectre mesuré corrigé du fond noir et du gain. Cette calibration est déterminée à chaque début de session après les réglages d'appareil.

#### 1.3.1.3.4 La dégradation sous le faisceau d'électrons et les paramètres d'enregistrement

L'énergie de déplacement d'un atome inclus dans une structure cristalline est généralement supérieure à 10 eV. Cette énergie est très rapidement atteinte sous un faisceau d'électrons pour les éléments légers tels que le lithium (Figure II-9). Dans le cas d'alliages binaires, des changements de

composition ont déjà été observés lors de l'exposition au faisceau d'électrons. Par exemple la wurtzite (InN) analysée par EELS en 2003 par K. A. Mkhoyan et J. Silcox<sup>[81]</sup> révèle une diminution de la teneur en azote de l'alliage lors de l'exposition au faisceau d'électrons. Comme nous le confirmerons par la suite, ce phénomène est également présent dans le cas des alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  avec une diminution de la teneur en lithium (chapitre 3 paragraphe 2.1.3).

Cependant, afin de limiter un maximum ces modifications sous le faisceau d'électrons, la tension d'accélération est fixée à 100 kV tandis que les temps d'acquisition sont de 10 ms pour les mesures des pertes faibles et de 10 secondes pour les mesures des pertes de cœur du lithium et du silicium.

On peut déjà noter que lors de la mesure d'un spectre de pertes de cœur, l'échantillon est davantage exposé aux phénomènes de détérioration sous le faisceau d'électrons.

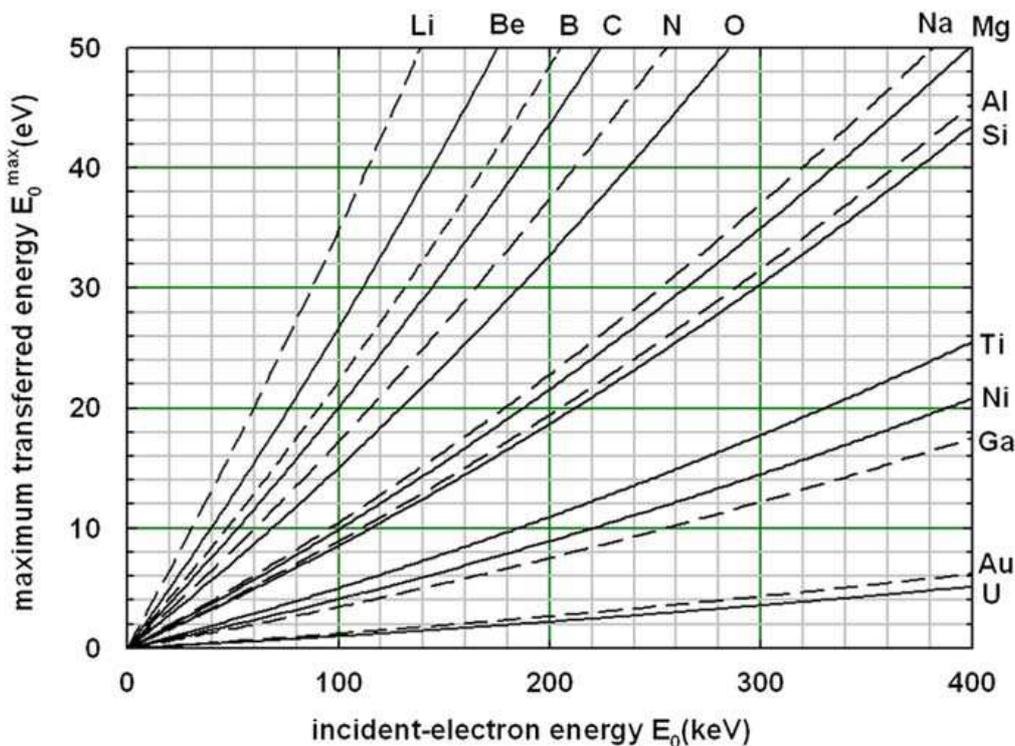


Figure II-9 : Énergie maximum transférée ( $E_{\max}$ ) par diffusion élastique avec un angle de  $180^\circ$  pour différents éléments en fonction de l'énergie des électrons incidents<sup>[82]</sup>

Les conditions d'enregistrement sont les suivantes : une taille de sonde de 50 nm, un angle de convergence de 1,4 mrad et un angle de collection de 4,55 mrad. La résolution, définie par la largeur à mi-hauteur du pic élastique, est généralement comprise entre 0,8 eV et 0,9 eV, et la dispersion, déterminée avant chaque session de manipulation, avoisine 0,08 eV/pixel.

<sup>[81]</sup> K. A. Mkhoyan et J. Silcox, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, 82, 859-861.

<sup>[82]</sup> R. F. Egerton; R. McLeod; F. Wang *et al.*, *Ultramicroscopy* **2010**, 110, 991-997.

### 1.3.2 *Traitement et méthodes d'exploitation des spectres*

Avant toute exploitation d'un spectre (1.3.2.2), il est habituel d'appliquer par traitement mathématique certaines modifications aux spectres enregistrés (1.3.2.1).

#### 1.3.2.1 *Traitements mathématiques des spectres en vue de l'exploitation*

Plusieurs méthodes mathématiques sont employées dans le traitement des spectres EELS, l'objectif étant d'aboutir à un spectre indépendant de tout paramètre matériel et de toutes conditions d'enregistrement telles que l'épaisseur de la zone analysée. Que ce soit pour les traitements des pertes de cœur (1.3.2.1.3) ou l'élimination des pertes multiples dans la zone des pertes faibles (1.3.2.1.2), nous avons premièrement éliminé l'influence de l'appareil sur le signal enregistré (1.3.2.1.1). Tous ces traitements mathématiques ont été réalisés à l'aide du programme PEELS<sup>[83]</sup>.

##### 1.3.2.1.1 *Correction par la fonction de résolution*

La fonction de résolution  $R(E)$  de l'appareil est obtenue via l'enregistrement d'un Zero Loss (ZL) sans échantillon. Ce ZL est enregistré dans les mêmes conditions que le spectre mesuré. Ce spectre mesuré  $M(E)$  peut alors être vu comme la convolution entre la fonction de résolution  $R(E)$  et un spectre correspondant à la zone analysée  $S(E)$  (équation [II-7])<sup>[84]</sup>.

$$[\text{II-7}] \quad M(E) = S(E) \otimes R(E)$$

L'application de la transformée de Fourier à l'équation [II-7] donne l'équation [II-8] (avec " $f$ " la fréquence de Fourier en  $\text{eV}^{-1}$ ) qui permet d'aboutir à  $S(E)$  via l'équation [II-9]. Cette équation n'est cependant pas appliquée en l'état car elle amplifie fortement le bruit haute fréquence contenu dans  $M(E)$ . Pour corriger cet effet, nous avons appliqué une fonction de reconvolution  $G(E)$ . La fonction de reconvolution,  $G(E)$ , est une gaussienne d'une largeur à mi-hauteur égale à la résolution expérimentale qui est définie par la largeur à mi-hauteur du ZL. Le spectre obtenu par la déconvolution de Fourier tenant compte de la fonction gaussienne  $S'(E)$  est donné par l'équation [II-10], où  $g(f)$  correspond à la transformée de la fonction gaussienne  $G(E)$ .

$$[\text{II-8}] \quad m(f) = s(f) \times r(f)$$

$$[\text{II-9}] \quad S(E) = F^{-1} \left[ \frac{m(f)}{r(f)} \right]$$

<sup>[83]</sup> P. Fallon et C. A. Walsh, *Programme: PEELS 1997*, University of Cambridge.

<sup>[84]</sup> R. F. Egerton; H. Qian et M. Malac, *Micron* **2006**, 37, 310-315.

$$[II-10] \quad S'(E) = F^{-1} \left[ \frac{m(f) \times g(f)}{r(f)} \right]$$

Ce traitement, dit déconvolution de Fourier-Ratio par le ZL, est appliqué aussi bien aux pertes faibles qu'aux pertes de cœur. La Figure II-10 illustre le résultat obtenu sur un spectre de pertes faibles.

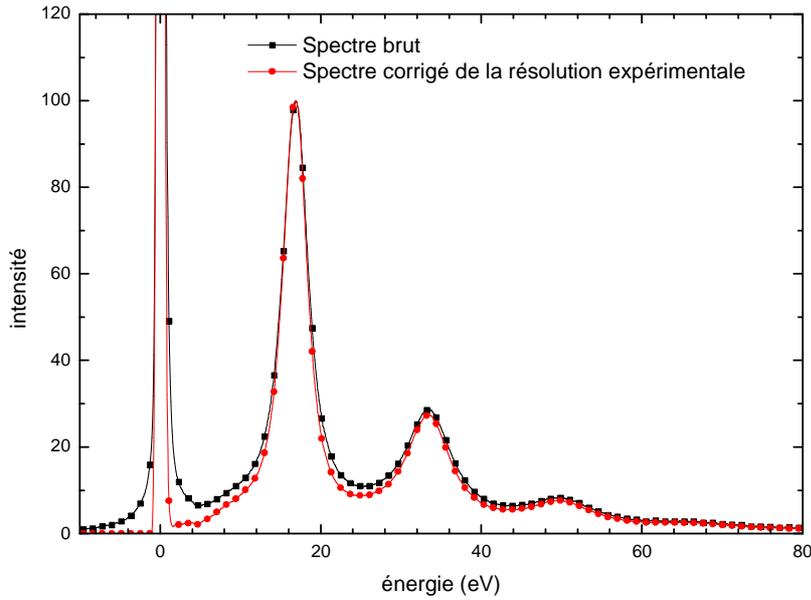


Figure II-10 : Comparaison d'un spectre de pertes faibles avant et après la déconvolution Fourier-Ratio par le ZL.

### 1.3.2.1.2 Déconvolution des pertes multiples sur les spectres de pertes faibles

La déconvolution Fourier-Log est basée sur l'équation [II-3] décrivant les pertes multiples comme un phénomène suivant une statistique de Poisson. L'équation [II-3] permet également de définir l'intensité intégrée «  $I_n$  » de la diffusion d'ordre «  $n$  » par l'équation [II-11].

$$[II-11] \quad I_n = \frac{I_t}{n!} \left( \frac{t}{\lambda} \right)^n e^{-t/\lambda}$$

Soit  $D'(E)$  le signal correspondant à une diffusion d'ordre « 1 » corrigé par la fonction résolution de l'appareil. A ce signal est corrélée une intensité  $I_1$  définie par la statistique de Poisson et reliée à  $D'(E)$  par l'équation [II-12], où  $I_0$  représente l'intensité du ZL.

$$[II-12] \quad \int D'(E) dE = I_1 = I_0 \frac{t}{\lambda}$$

La deuxième diffusion a une dépendance en énergie de la forme:  $D'(E) \otimes D'(E)$ . L'aire comprise sous cette convolution est égale à  $(I_1)^2 = (I_0 t/\lambda)^2$ . Cette aire ne coïncide pas avec l'aire

de la seconde diffusion définie par l'équation [II-11] ( $I_2 = I_0 (t/\lambda)^2 / 2!$ ), ce qui explique la division de l'auto-convolution par  $2!I_0$ . Les diffusions d'ordre supérieur sont décrites selon le même schéma, permettant ainsi d'établir l'équation [II-13] pour l'ensemble du spectre  $S'(E)$ .

$$[\text{II-13}] \quad S'(E) = Z(E) + D'(E) + \frac{D'(E) \otimes D'(E)}{2!I_0} + \frac{D'(E) \otimes D'(E) \otimes D'(E)}{3!I_0^2} + \dots$$

Dans notre cas le spectre a préalablement subi une déconvolution par la fonction de résolution de l'appareil donc  $Z(E) = I_0 \delta(E)$  avec  $\delta(E)$  la fonction de Dirac.

$$[\text{II-14}] \quad S'(E) = I_0 \left[ \delta(E) + \frac{D'(E)}{I_0} + \frac{D'(E) \otimes D'(E)}{2!I_0^2} + \frac{D'(E) \otimes D'(E) \otimes D'(E)}{3!I_0^3} + \dots \right]$$

La transformée de Fourier de l'équation [II-14] donne l'équation [II-15], puis l'équation [II-16].

$$[\text{II-15}] \quad s'(v) = I_0 \left[ 1 + \frac{d'(v)}{I_0} + \frac{(d'(v))^2}{2!I_0^2} + \frac{(d'(v))^3}{3!I_0^3} + \dots \right] = I_0 \left[ 1 + \sum_{n=1}^{n=\infty} \frac{(d'(v))^n}{n!I_0^n} \right]$$

$$[\text{II-16}] \quad s'(v) = I_0 \exp \left[ \frac{d'(v)}{I_0} \right]$$

Le passage en logarithme népérien permet d'aboutir à  $d'(v)$  selon l'équation [II-17].

$$[\text{II-17}] \quad d'(v) = I_0 \ln \left[ \frac{s'(v)}{I_0} \right]$$

L'approche classiquement employée dans DigitalMicrograph utilise la transformée inverse du logarithme de l'équation [II-17]. Cette méthode ayant tendance à brouter le signal, nous avons préféré employer l'approche de Stephens<sup>[85]</sup> qui diminue cet effet. L'approche de Stephens est basée sur un développement limité incomplet de l'équation [II-16], après avoir préalablement séparé le ZL du reste du spectre (équation [II-18]). Le spectre séparé du ZL est noté  $s''(v)$  et la valeur de «m» définit l'ordre auquel est restreint le développement limité. Nous avons choisi de ne pas dépasser l'ordre cinq dans le traitement de nos spectres. Toutefois, au lieu d'employer directement l'équation [II-18], Stephens utilise une loi de puissance inverse (l'équation [II-19]) aboutissant à de meilleurs résultats.

<sup>[85]</sup> A. P. Stephens, Thèse de l'université de Cambridge, 1980.

$$[\text{II-18}] \quad (s''(v)) = 1 + \frac{d'(v)}{I_0} + \frac{(d'(v))^2}{2!} + \frac{(d'(v))^3}{3!} + \dots + \frac{(d'(v))^m}{m!}$$

$$[\text{II-19}] \quad (s''(v))^{1/m} = 1 + \frac{d'(v)}{m} + \frac{1}{2!} \left( \frac{d'(v)}{m} \right)^2 + \frac{1}{3!} \left( \frac{d'(v)}{m} \right)^3 + \dots + \frac{1}{5!} \left( \frac{d'(v)}{m} \right)^m$$

Afin de supprimer les diffusions multiples jusqu'à la diffusion N, la somme Q est formée. Nous avons choisi N=5.

$$[\text{II-20}] \quad Q = s''(v) + \sum_{m=1}^N C_m (s''(v))^{1/m+1}$$

En remplaçant respectivement  $s''(v)$  et  $(s''(v))^{1/m+1}$  par leurs expressions respectives [II-18] et [II-19], on obtient l'équation [II-21] puis l'équation [II-22], le signal de la première diffusion recherché étant noté  $d'(v)$ .

$$[\text{II-21}] \quad Q = s''(v) + \sum_{m=1}^N C_m \sum_{n=0}^N \frac{(d'(v))^n}{n!(m+1)^n}$$

[II-22]

$$Q = 1 + \sum_{m=1}^N C_m + d'(v) \left[ 1 + \sum_{m=1}^N \frac{C_m}{m+1} \right] + (d'(v))^2 \left[ 1 + \sum_{m=1}^N \frac{C_m}{2!(m+1)^2} \right] + \dots + (d'(v))^N \left[ 1 + \sum_{m=1}^N \frac{C_m}{N!(m+1)^N} \right]$$

La détermination des coefficients  $C_m$  est réalisée par la résolution du système d'équations (équation [II-23]) établi en posant les coefficients des  $(d'(v))^{n+1}$  égaux à zéro pour  $n = 1, 2, 3, \dots, N$ .

$$[\text{II-23}] \quad 1 + \sum_{m=1}^N \frac{C_m}{(m+1)^{n+1}} = 0$$

Ainsi, avec les coefficients  $C_m$  obtenus, la somme Q devient l'équation [II-24] à partir de laquelle il est possible d'obtenir le signal de la première diffusion ( $d'(v)$ ). La transformée de Fourier inverse permet d'aboutir au spectre  $D'(E)$  correspondant en réalité au spectre  $s''(v)$  sans les diffusions d'ordre inférieur à N+1.

$$[\text{II-24}] \quad Q = s''(v) + \sum_{m=1}^N C_m (s''(v))^{1/m+1} = 1 + \sum_{m=1}^N C_m + d'(v) \left( 1 + \sum_{m=1}^N \frac{C_m}{m+1} \right)$$

$$[\text{II-25}] \quad d'(v) = \frac{Q - \left(1 + \sum_{m=1}^N C_m\right)}{\left(1 + \sum_{m=1}^N \frac{C_m}{m+1}\right)}$$

Comme le montre la Figure II-11, cette déconvolution élimine les pertes multiples du signal.

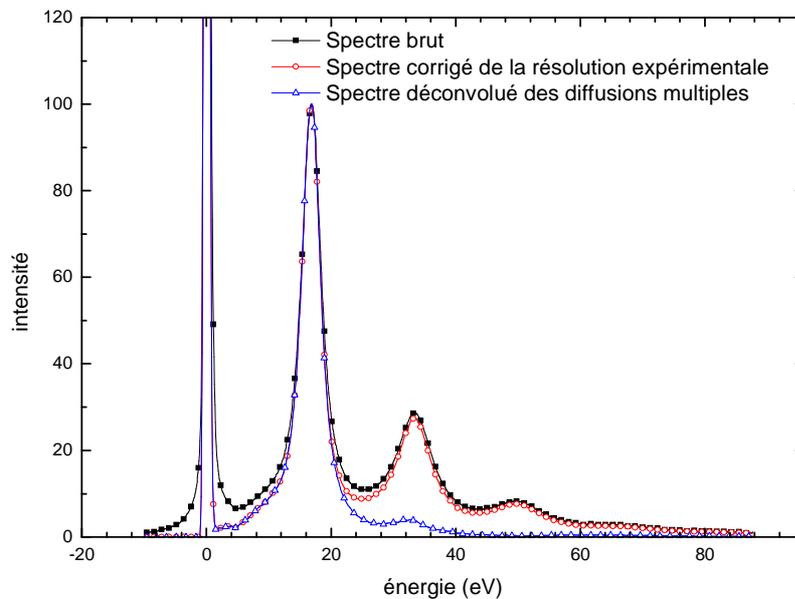


Figure II-11 : Résultat d'une déconvolution des diffusions multiples d'un spectre de pertes faibles

La description complète de la déconvolution Fourier-Log ainsi que le détail d'autres voies de traitement mathématique sont répertoriées dans l'ouvrage de R.F. Egerton<sup>[86]</sup>.

### 1.3.2.1.3 Traitement des pertes de cœur

L'obtention d'un spectre type de pertes de cœur réclame quelques traitements mathématiques en plus de la déconvolution par la fonction résolution de l'appareil. Les manipulations mathématiques sont divisibles en deux parties : la soustraction du fond continu (1.3.2.1.3.1) et l'élimination des diffusions multiples (1.3.2.1.3.2). L'application de ce type de traitement aux spectres des pertes de cœur des alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  donnant lieu à certaines difficultés, nous avons utilisé un autre procédé mathématique (1.3.2.1.3.3).

<sup>[86]</sup> R. F. Egerton, *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*; 2<sup>nd</sup> ed.; Plenum Press, 1996.

#### 1.3.2.1.3.1 *Soustraction du fond continu*

L'objectif de la soustraction du fond continu est l'élimination du signal résiduel dû aux pertes précédentes, qu'elles proviennent d'un seuil de pertes de cœur, d'un plasmon ou encore de diffusions multiples.

Il est classique de modéliser le fond continu par une loi puissance,  $A E^{-r}$ , avec «A» et «r» correspondant à deux constantes. Le choix de ce type de fonction afin de modéliser le fond continu est principalement basé sur deux approches théoriques. Bien qu'ayant des origines différentes dans ces deux approches, le signal compris dans le fond continu pour chacune d'entre elles est modélisable par une fonction puissance. En effet, grâce à la théorie de Bethe, elle-même basée sur le modèle hydrogénique, la forme d'un seuil de perte de cœur est définissable par une loi puissance. Le modèle de Drude permet d'approximer par une loi puissance de la forme  $E^{-3}$  le signal résiduel d'un plasmon contenu dans le fond continu.

Le paramètre «r», généralement compris entre deux et cinq, augmente en fonction de l'énergie et diminue lors d'un accroissement de l'épaisseur ou de l'angle de collection. La valeur de «A» peut quant à elle varier considérablement. Plusieurs méthodes de détermination de ces deux constantes ont été développées<sup>[86,87]</sup>.

L'utilisation de cette loi puissance comme fond continu provoque parfois des résultats insatisfaisants, voire physiquement impossibles, tels qu'une intensité négative après le seuil. Ces résultats ont plusieurs origines probables parmi lesquelles la présence de pertes multiples provoquées par un échantillon trop épais ou encore, la présence d'un seuil d'une énergie inférieure mais trop proche de celle du seuil dont on souhaite éliminer le fond continu.

On peut également souligner que la détermination des constantes «A» et «r» est sensible à l'appréciation de l'expérimentateur, via le choix des fenêtres énergétiques sur lesquelles la modélisation est effectuée.

#### 1.3.2.1.3.2 *Éliminations des diffusions multiples par une déconvolution Fourier-Ratio*

Suite à la soustraction du fond continu, il est possible d'appliquer une déconvolution dite de Fourier-Ratio afin d'éliminer du signal les diffusions multiples. Ce procédé étant bien documenté dans l'ouvrage d'Egerton<sup>[86]</sup>, nous n'en aborderons ici que les principales caractéristiques.

Selon ce procédé, le spectre EELS doit être divisé en deux zones : la zone des pertes faibles contenant le ZL et la zone des pertes de cœur. L'équation [II-26] définit le spectre  $J_m(E)$  enregistré

---

<sup>[86]</sup> R. F. Egerton, *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*; 2<sup>nd</sup> ed.; Plenum Press, **1996**.

<sup>[87]</sup> R. F. Egerton et M. Malac, *Ultramicroscopy* **2002**, 92, 47-56.

comme une convolution entre le spectre  $J_1(E)$  correspondant au spectre des pertes de cœurs sans diffusions multiples et le spectre  $F(E)$  correspondant au spectre des pertes faibles.

$$[\text{II-26}] \quad J_m(E) = J_1(E) \otimes \frac{F(E)}{I_0}$$

La transformée de Fourier de cette équation permet d'effectuer les calculs dans l'espace de Fourier et ainsi, d'aboutir au spectre sans diffusion multiple.

#### 1.3.2.1.3.3 *Le cas particulier des pertes de cœurs des alliages $\text{Li}_x\text{Si}$*

Les alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  représentent des cas particuliers en raison de la position des seuils du silicium et du lithium. En effet, les énergies de ces seuils, 99 eV pour le silicium et 50 eV pour le lithium, étant très proches du plasmon et de ses diffusions multiples, il sera difficile d'établir un fond continu satisfaisant<sup>[88]</sup> avec une loi puissance, comme cela a été montré précédemment. De plus, il est probable que dans la fenêtre énergétique choisie pour déterminer le fond continu du seuil de silicium, le signal comporte également une partie du signal du seuil du lithium. Une loi puissance serait alors inadaptée pour représenter le fond continu du seuil de silicium car elle ne modéliserait pas correctement le signal provoqué par le seuil de lithium.

Afin de pallier les difficultés particulières venant d'être exposées, une autre méthode a été mise en place. Nous avons décidé de modéliser le fond continu non pas par une loi puissance, mais par une multitude de lorentziennes. Notre choix s'est porté sur des lorentziennes car le signal du fond continu provient essentiellement du plasmon et de ses diffusions multiples. La position de ces lorentziennes a été guidée par la position du plasmon et leur intensité, par la statistique de poisson évoquée au paragraphe 1.1.1.4 de ce chapitre. Les seuils sont modélisés par un ensemble de fonctions asymétriques.

---

<sup>[88]</sup> F. Hofer, *Microscopy Microanalysis Microstructures* **1991**, 2, 215-230.

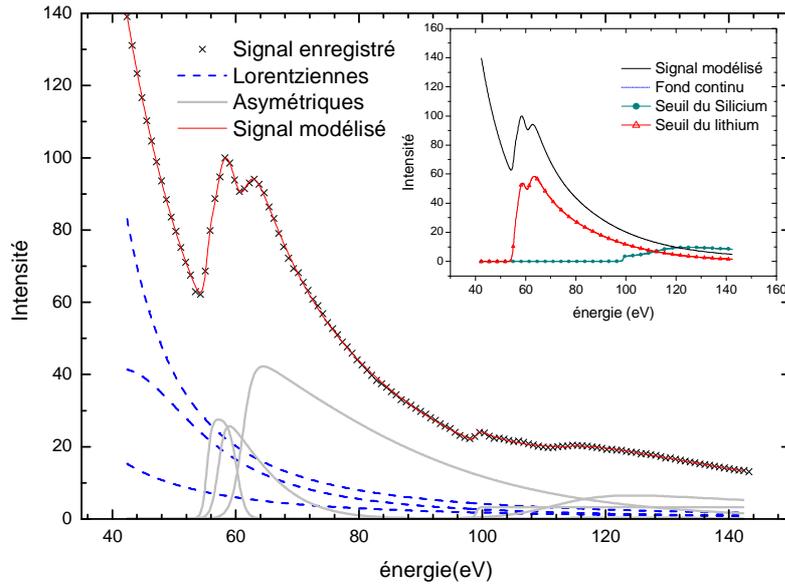


Figure II-12 : Exemple de décomposition d'un spectre de pertes de cœur d'un alliage  $\text{Li}_x\text{Si}$  par un ensemble de lorentziennes et de fonctions asymétriques

Bien que cette méthode soit particulièrement sensible à l'appréciation de l'expérimentateur, elle paraît être une voie pertinente pour extraire du signal enregistré les seuils du lithium et du silicium.

### 1.3.2.2 Méthodes d'exploitation des spectres

La détermination de la position d'un plasmon (1.3.2.2.1) ou de la composition d'un alliage nécessite (1.3.2.2.2) l'application de certains procédés mathématiques.

#### 1.3.2.2.1 Détermination de la position d'un plasmon

Afin de ne pas laisser la détermination de la position du plasmon à la discrétion de l'expérimentateur, la méthode décrite ci-dessous a été employée pour toute détermination de position.

Le plasmon modélisé par le modèle de Drude est décrit par l'équation [II-27] avec les paramètres suivants : position en énergie du plasmon ( $E_p$ ), la largeur à mi-hauteur ( $\Delta E_p$ ), un facteur de proportionnalité ( $k$ ) et la fonction diélectrique ( $\epsilon$ ).

$$\text{[II-27]} \quad \text{Im}\left(-\frac{1}{\epsilon}\right) = k \times \frac{\Delta E_p \times E_p^2 \times E}{(E^2 - E_p^2)^2 + (E \times \Delta E_p)^2}$$

Afin d'éviter l'influence d'une déconvolution peu précise ou encore de la présence en pied de plasmon de transitions inter-bandes, la modélisation par le modèle de Drude est restreinte au sommet du plasmon. Pour assurer les mêmes conditions de modélisation sur tous les plasmons,

l'intensité du plasmon est dans un premier temps normalisée à 100 et le modèle de Drude appliqué sur les 30 % du sommet du plasmon. Un exemple de cette modélisation est proposé en Figure II-13.

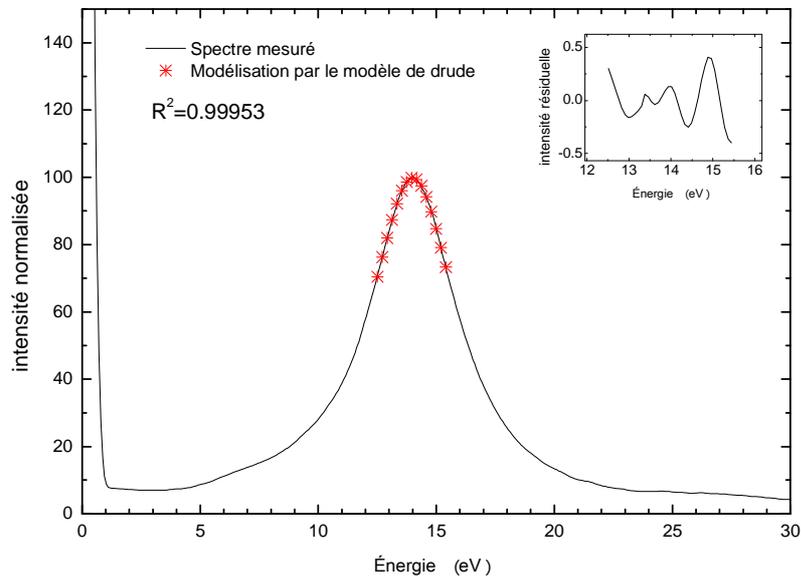


Figure II-13 : Modélisation du sommet d'un plasmon par le modèle de Drude avec en insert, l'intensité résiduelle entre la modélisation et la mesure

#### 1.3.2.2.2 Évaluer la composition à partir des pertes de cœur, une méthode délicate

Comme il a déjà été évoqué précédemment (1.2.2), il est possible de déterminer la composition chimique d'un alliage par l'analyse des pertes de cœur à l'aide de l'équation [II-6]. L'utilisation de cette formule implique les évaluations délicates des aires des seuils de chaque élément et des sections efficaces  $\sigma$  qui leur correspondent.

Deux modèles sont classiquement employés pour calculer la section efficace : le modèle hydrogénique et le modèle Hartree-Slater.

En 1991, F. Hofer effectue la comparaison de ces deux modèles sur plusieurs éléments chimiques et différents seuils<sup>[88]</sup>. Nous nous limiterons ici aux conclusions concernant les seuils K et L<sub>2,3</sub>. Il apparaît une différence d'environ 10 % sur les sections efficaces des seuils K calculées entre les deux modèles. Néanmoins, les valeurs déterminées à partir du modèle hydrogénique ne s'éloignent pas de plus de 10 % des valeurs mesurées. Les résultats sont acceptables uniquement lorsque les fenêtres énergétiques de calculs sont supérieures à 50 eV, la diminution de la fenêtre énergétique entraînant des incertitudes supplémentaires.

<sup>[88]</sup> F. Hofer, *Microscopy Microanalysis Microstructures* **1991**, 2, 215-230.

Pour les seuils  $L_{2,3}$  le modèle hydrogénique procure des résultats satisfaisants pour les éléments plus légers que le zinc. Pour les autres éléments, il est opportun d'utiliser le modèle Hartree-Slater.

Pour les alliages  $Li_xSi$  et les seuils K du lithium et  $L_{2,3}$  du silicium correspondants, il semble donc préférable de recourir au modèle hydrogénique. Cependant, la proximité des deux seuils, situés à 55 eV pour le lithium et 99 eV pour le silicium, limite la fenêtre énergétique sur laquelle peut être effectué le calcul, entraînant ainsi une plus grande incertitude. Les largeurs des fenêtres utilisées sur les deux éléments sont les mêmes, soit une fenêtre entre 65 eV et 95 eV pour le seuil k du lithium et entre 105 et 135 pour le seuil  $L_{2,3}$  du silicium. Dans ces conditions, les sections efficaces du lithium et du silicium sont respectivement de 44884 barns et de 35790 barns.

L'aire de chaque seuil est définie par l'intégration de leur signal sur une fenêtre énergétique donnée. Comme l'illustre la Figure II-14, les fenêtres énergétiques utilisées pour déterminer les aires sont les mêmes que celle employées pour les sections efficaces. Il est toutefois nécessaire d'éliminer au préalable le fond continu et comme il a été évoqué précédemment, cette opération est particulièrement délicate. Finalement les résultats des études quantitatives obtenus à partir des pertes de cœur sont soumis à de fortes incertitudes (environ 10%).

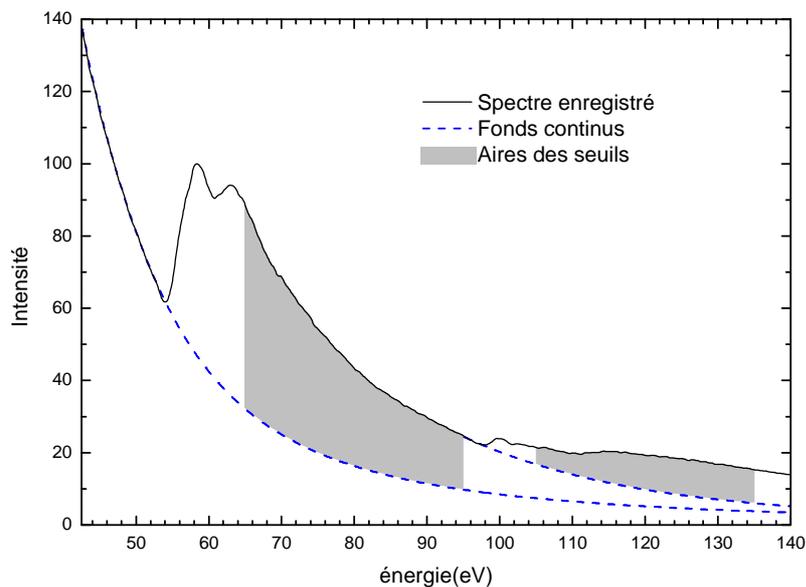


Figure II-14 : Représentation des fenêtres d'intégration choisies pour le calcul des aires des seuils

L'EELS couplée au microscope électronique à transmission permet d'obtenir des tailles de sondes très intéressantes, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres dans notre cas. La détermination de la composition des alliages  $Li_xSi$  via les pertes de cœur semble soumise à de nombreuses incertitudes (dégradation sous le faisceau et analyse délicate). Ceci nous incite donc à utiliser les pertes faibles, moins sujettes aux incertitudes ainsi qu'à l'appréciation de

l'expérimentateur dans leur analyse. Néanmoins, l'étude de la composition via les plasmons impose la préparation d'alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  de référence ayant des compositions bien définies.

## 2 Élaboration des alliages $\text{Li}_x\text{Si}$ sensibles à l'air

Tout comme le lithium, les alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  s'avèrent sensibles au moindre contact à l'air (2.3). La profondeur d'analyse de l'EELS se limitant à quelques centaines de nanomètres, il est primordial de préserver la surface des alliages de tout contact à l'air par une méthode de synthèse adaptée (2.1). La vérification des synthèses est ensuite effectuée à l'aide de la diffraction des rayons X (2.2).

### 2.1 Les processus de synthèses des alliages

Le diagramme de phase Li-Si (Figure I-14) montre l'existence de cinq phases cristallines : LiSi,  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ,  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  et  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ . Ces phases présentent toutes des structures bien distinctes, décrites en Annexe 1. Hormis la phase LiSi qui nécessite des conditions de pression extrême (1-2,5 GPa)<sup>[60]</sup>, toutes les phases cristallines ont été préparées par réaction entre le lithium et le silicium élémentaire à haute température (2.1.1). Ces phases ont des pourcentages atomiques en lithium compris entre 50 % et 82 %. La seule possibilité de compléter la banque de données avec des compositions comprises entre 0 % et 50 % consiste à préparer des amorphes (2.1.2).

#### 2.1.1 Méthode de synthèse des alliages cristallisés

Après plusieurs essais, un procédé de synthèse protégeant les matériaux de tout contact à l'air du début à la fin de la synthèse a été mis en place. En voici une description générale :

La première étape s'effectue en boîte à gants sous Argon. Le lithium (ruban) et silicium (99.999 %, 1–5  $\mu\text{m}$ , Alfa Aesar) sont introduits dans un réacteur de synthèse en acier inoxydable. Le rapport Li/Si est choisi pour obtenir les différents alliages. La bombe inox spécialement réalisée pour cette synthèse est décrite par la Figure II-15. La masse d'alliage préparée est typiquement de 0,5 g.

---

<sup>[60]</sup> L. A. Stearns; J. Gryko; J. Diefenbacher *et al.*, *J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 251-258.

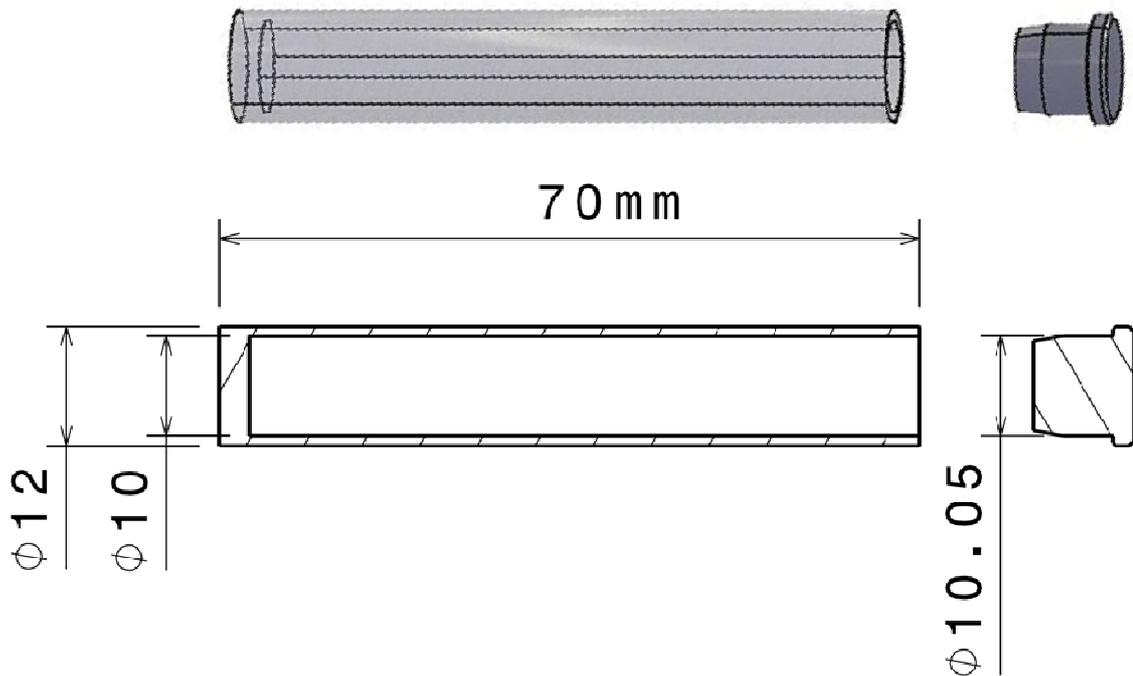


Figure II-15 : Réacteur de synthèse des alliages en acier inoxydable

La bombe est ensuite fermée au maillet avec un bouchon conique également en inox. Dès lors, la bombe contenant le mélange sous argon est étanche. La bombe est alors sortie de la boîte à gants et scellée par soudure afin d'assurer l'étanchéité pendant la synthèse au four. La température du four est fixée à 550°C, permettant ainsi d'éviter les réactions avec l'inox et les eutectiques lors du refroidissement (Figure I-14). Afin d'atteindre l'équilibre avec la composition souhaitée, il a été nécessaire de maintenir le chauffage pendant une centaine d'heures. La dernière étape consiste à ouvrir la bombe en boîte à gants pour récupérer la poudre. Ceci est effectué en coupant la bombe à l'aide d'un coupe tube. La poudre se trouvant généralement sous forme d'amas, elle subit un broyage manuel dans un mortier en agate préalablement à toute analyse.

### 2.1.2 Méthode de synthèse des alliages amorphes

L'obtention d'alliages amorphes par trempe s'est avérée encore plus délicate. La température à laquelle doit être porté l'échantillon devant être au moins supérieure à 800°C, il s'est imposé de remplacer l'acier inoxydable de la bombe par du tantale. De plus, la trempe se doit d'être effectuée le plus rapidement possible. Pour remplir ces conditions, le procédé décrit par la Figure II-16 a été mis en place.

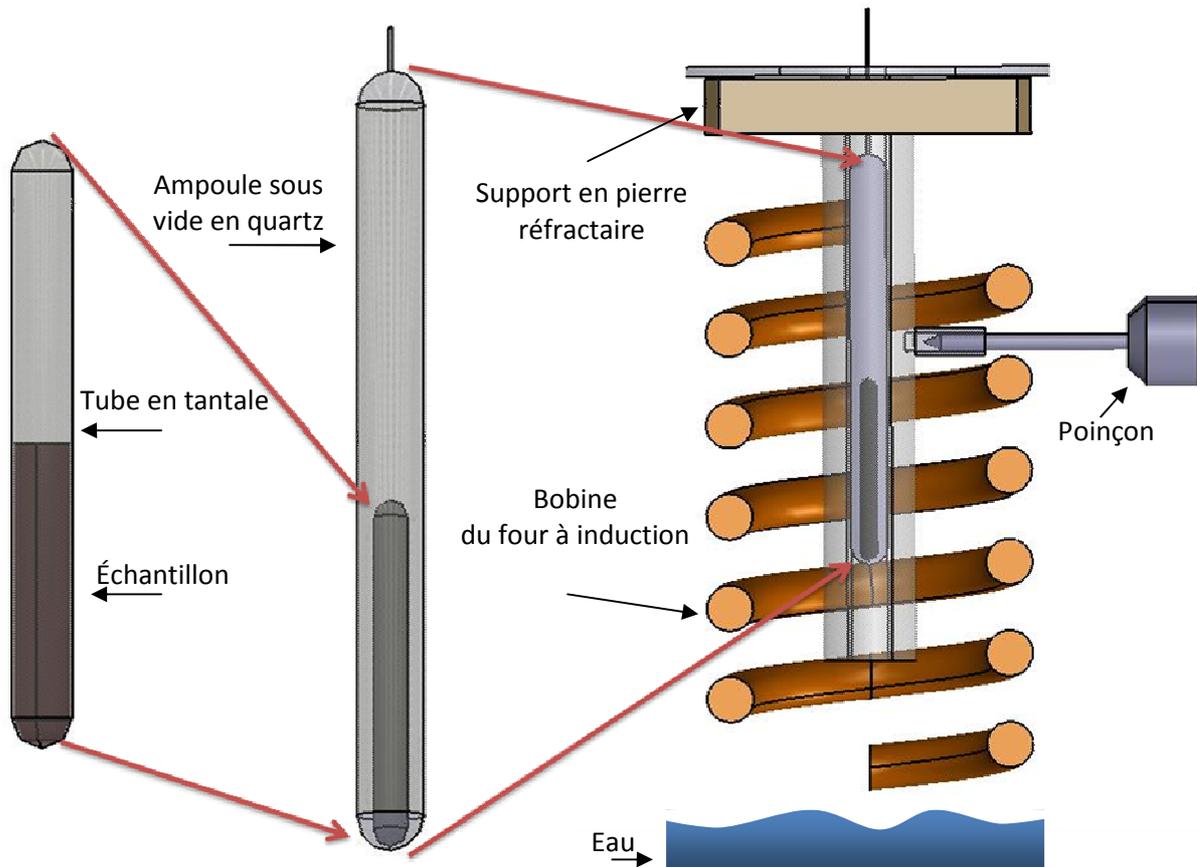


Figure II-16 : Montage pour préparation d'amorphe

L'échantillon est placé dans un tube en tantale après avoir été soudé à une extrémité. Avant de sortir l'ensemble de la boîte à gants, l'autre extrémité du tube est pincée, de manière à assurer une étanchéité avant de la souder. Pour protéger le tantale de toute oxydation pendant le temps de chauffe, le tube est placé dans une ampoule en quartz sous vide. Le four à induction utilisé permet d'atteindre très rapidement la température souhaitée. La trempe est effectuée en cassant l'ampoule de quartz, ce qui libère la bombe de tantale qui tombe alors dans de l'eau. Les dimensions du tube de tantale ont été sélectionnées afin de favoriser les échanges thermiques. Notre choix s'est porté sur une faible épaisseur de paroi (0,2 mm) et un diamètre extérieur de 3,5 mm. La bombe est ensuite transférée en boîte à gants avant ouverture et récupération de la poudre.

## 2.2 Vérification des méthodes de synthèses des alliages par diffraction des rayons X

La vérification des synthèses par la diffraction des rayons X (2.2.2) a nécessité l'emploi d'un matériel spécifique (2.2.1).

### 2.2.1 Moyens techniques employés pour les analyses : la diffraction des rayons X

En effet, au cours de cette étude, deux appareils de diffraction de rayons X ont été employés afin d'éviter le contact à l'air, le premier utilisant des capillaires (2.2.1.1), et le second, une cellule étanche (2.2.1.2).

### 2.2.1.1 La diffraction des rayons X avec capillaires

Après un broyage de l'alliage dans un mortier en agate situé dans la boîte à gants, nous utilisons des capillaires en verre ( $\varnothing = 0,3 \text{ mm}$ ) pour procéder aux mesures de diffraction. Les capillaires en verres sont remplis et pré-fermés avec du parafilm avant d'être sortis de la boîte à gants. Le capillaire est alors scellé à la flamme.

Le capillaire est ensuite disposé dans le diffractomètre monté en géométrie Debye-Scherrer. Ce diffractomètre est muni d'un détecteur INEL CPS 120 et d'un monochromateur sélectionnant la raie  $K_{\alpha 1}$  du cuivre ( $1,5405980 \text{ \AA}$ ). Le détecteur INEL présente l'avantage d'enregistrer en permanence le diffractogramme sur  $120^\circ$ . Ainsi, si l'échantillon subit des changements suite à une exposition à l'air non souhaitée pendant la durée de l'acquisition (typiquement comprise entre 1h et 2h), les dégradations seront visibles sur l'ensemble du diffractogramme. L'étanchéité des capillaires en verre a préalablement été vérifiée sur une durée supérieure au temps de mesure utilisé.

L'utilisation des capillaires ne nécessite que très peu de matière, ce qui confère à cette technique un autre avantage.

### 2.2.1.2 La diffraction des rayons X avec une cellule étanche

Une cellule étanche pour effectuer des mesures sans contact à l'air a également été utilisée. Cette cellule, décrite par la Figure II-17, comporte un film en kapton transparent aux rayons X qui assure l'étanchéité. Une fois préparée en boîte à gants avec l'échantillon, la cellule est placée dans le diffractomètre X'Pert Pro de PANalytical. Ce diffractomètre, utilisé en géométrie Bragg-Brentano ( $\theta-2\theta$ ), est doté d'un détecteur X'Celerator et d'un tube à rayons X composé d'une anode en cuivre ( $K_{\alpha 1} = 1,5405980$  et  $K_{\alpha 2} = 1,5444260$ ). Ce diffractomètre n'est pas équipé de monochromateur.

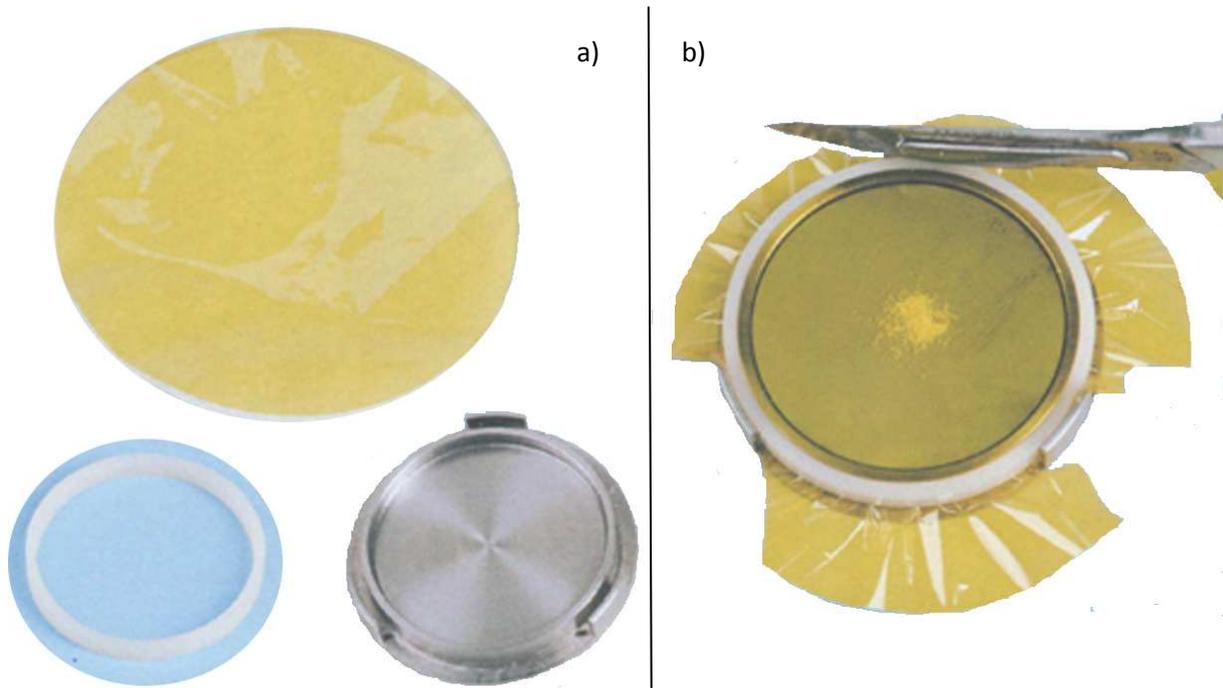


Figure II-17 : Photos de la cellule étanche avant le montage (a) et après (b)

### 2.2.2 Résultats des synthèses

La vérification des deux types de synthèses concernant les alliages cristallisés (2.2.2.1) et amorphes (2.2.2.2) est réalisée avec le même matériel. Notre choix s'est porté sur les capillaires en verre nécessitant une quantité de matière moindre.

#### 2.2.2.1 Les alliages cristallisés

Les alliages synthétisés ont systématiquement été analysés par diffraction des rayons X. La diffraction des rayons X a dans un premier temps permis de confirmer l'étanchéité du système de synthèse, puisque l'analyse d'un morceau de lithium métal a permis de constater l'absence de phases oxydées, telles que LiOH. Une fois la méthode de synthèse mise en place, la diffraction des rayons X est employée pour contrôler la composition de l'alliage préparé. Un exemple de diffractogramme pour chacune des phases est présenté sur la Figure II-18. Aucune présence de phase oxydée n'est visible sur ces diffractogrammes. De plus, pour chacun de ces échantillons, il n'y a qu'une seule phase  $\text{Li}_x\text{Si}$  visible, il n'y a donc pas de mélange de phases. L'analyse à l'aide de logiciel FullProf de ces diffractogrammes confirme qu'aucun de ces échantillons ne contient plus de 5% d'impureté cristallisée. Ces informations sont primordiales pour les futures analyses EELS. En effet, une synthèse approximative entraînerait une forte imprécision dans la base de données. Ceci est d'autant plus vrai que la profondeur d'analyse EELS est faible (quelques centaines de nanomètres) et la taille de sonde est petite (une cinquantaine de nanomètres).

On notera que ces alliages ont également été préparés récemment par *B. Key et al.* pour une étude RMN<sup>[2]</sup>. Le processus de synthèse mis en œuvre consiste en un broyage mécanique suivi d'un passage au four dans un système inox à 450°C, voire 500°C. Les résultats de la diffraction des rayons X de cette publication illustrent la difficulté à préparer proprement ces alliages. En effet, le diffractogramme de la phase  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  montre la présence d'aluminium alors que sur le diffractogramme de  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ , il apparaît également du silicium et les phases  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  et  $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ .

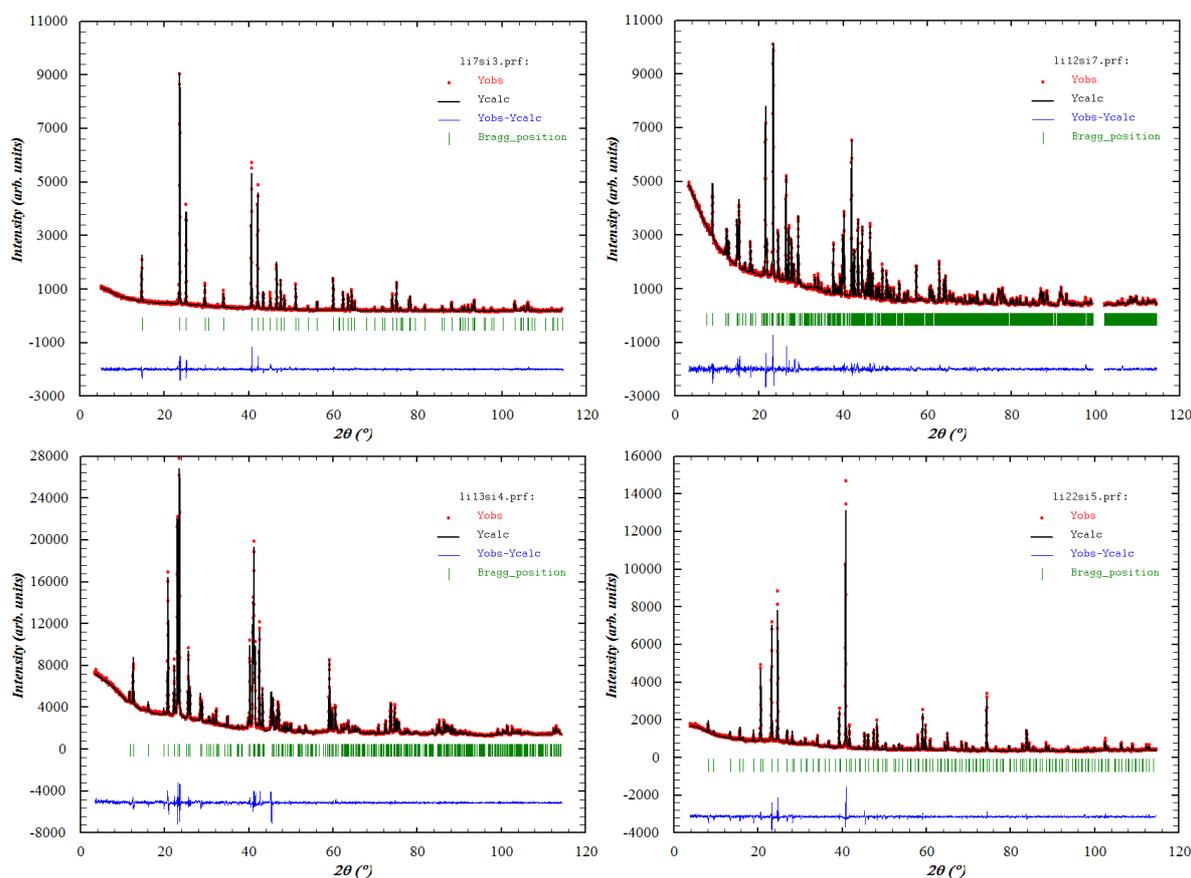


Figure II-18 : Diffractogrammes des différents alliages avec un affinement Rietveld pour les alliages  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  et  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  et du profilmatching pour  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  et  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ .

<sup>[2]</sup> B. Key; R. Bhattacharyya; M. Morcrette *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9239-9249.

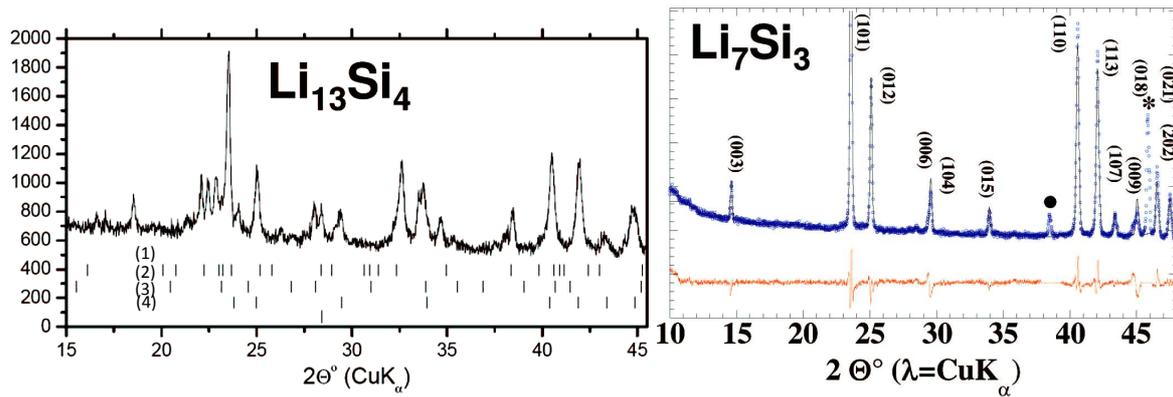


Figure II-19 : Diffractogrammes de  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  (phases : (1)  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ , (2)  $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ , (3)  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ , (4) Si) et  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  (rond noir : aluminium) préparés par B.Key *et al.*<sup>[2]</sup>

### 2.2.2.2 Les amorphes

Après avoir développé la partie technique de la synthèse d'amorphe (2.1.2), nous avons joué sur trois principaux paramètres, à savoir la température, le temps et la composition. Ce dernier paramètre est primordial car il définit la température de fusion de l'alliage. Bien que de nombreux tests aient été réalisés, seul celui réunissant les conditions expérimentales les plus prometteuses est développé dans ce paragraphe.

La température de fusion du silicium (1414 °C) ne peut pas être atteinte dans notre système de synthèse. Il doit donc tout d'abord y avoir diffusion de lithium dans le silicium. L'emploi de silicium nanométrique permet de réduire le temps nécessaire à la diffusion. Au lieu d'utiliser du lithium métal, difficile à introduire dans un tube de 3,1 mm de diamètre, nous avons utilisé l'alliage  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  préalablement synthétisé. Il est ainsi plus aisé de contrôler la composition globale en silicium du mélange. Avec une teneur en silicium de 47 %, la température de fusion est d'environ 700 °C. Puis, le mélange de silicium et de  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$  est introduit dans un four à 550°C pendant une centaine d'heures, afin de permettre au lithium de diffuser et ainsi, obtenir un mélange intime. Après cette étape de diffusion, l'échantillon est placé pendant une heure à 900 °C, soit environ 150 °C au-dessus de la température de fusion du  $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ , avant d'effectuer la trempe.

Après ouverture de la bombe de tantale en boîte à gants, l'analyse de l'échantillon est réalisée par diffraction des rayons X dans un capillaire en verre (2.2.1.1). Le résultat présenté sur la Figure II-20 met en évidence la présence de plusieurs éléments cristallisés parmi lesquels on retrouve du silicium. La méthode de trempe ne semble donc pas adaptée pour obtenir un amorphe. Comme l'ont proposé B. Key *et al.*, dans leur préparation des alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  cristallisés<sup>[2]</sup>, le broyage mécanique est une autre voie envisageable pour réaliser le mélange intime du silicium et du lithium. Cette préparation suivie d'une trempe est susceptible d'apporter des résultats différents.

<sup>[2]</sup> B. Key; R. Bhattacharyya; M. Morcrette *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9239-9249.

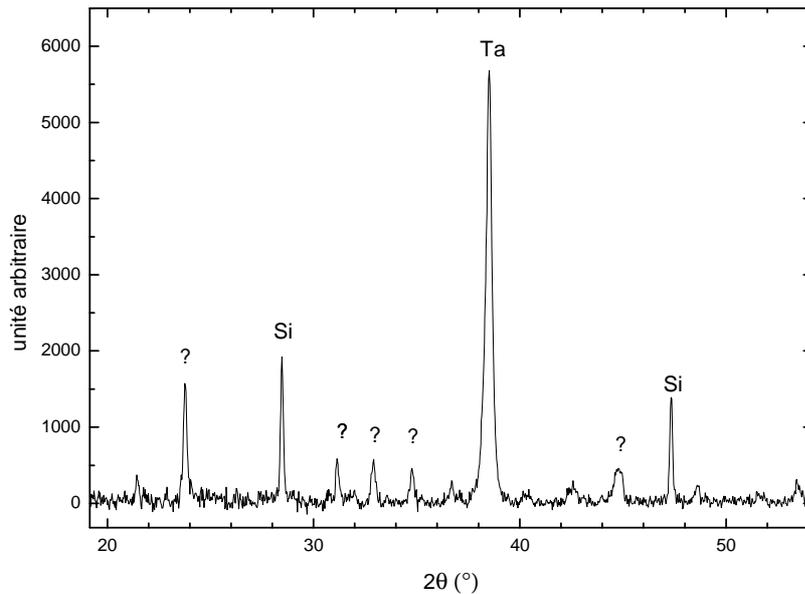


Figure II-20 : Analyse par diffraction des rayons x de l'échantillon du test d'amorphisation

### 2.3 Détérioration des alliages au contact de l'air

La dégradation des alliages est constatée visuellement par des changements de couleur accompagnés d'un gonflement. Cette dégradation a également été observée par XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy) dans le cadre d'une collaboration avec B. Pecquenard et H. Martinez, ceci malgré les précautions prises pour éviter le contact à l'air (2.3.1). Nous avons également utilisé la diffraction des rayons X sur un alliage  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  pour en observer la dégradation (2.3.2).

#### 2.3.1 Observation de la surface des alliages cristallisés par XPS

La technique XPS ne sonde que l'extrême surface (quelques nanomètres) de l'échantillon. Cette analyse permet donc d'évaluer la dégradation de surface de l'échantillon. Sur l'ensemble des alliages, l'étude XPS a permis de mettre en évidence la présence en surface de deux éléments de pollution, à savoir  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ . La Figure II-21 illustre ce propos avec l'analyse de l'alliage  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ .

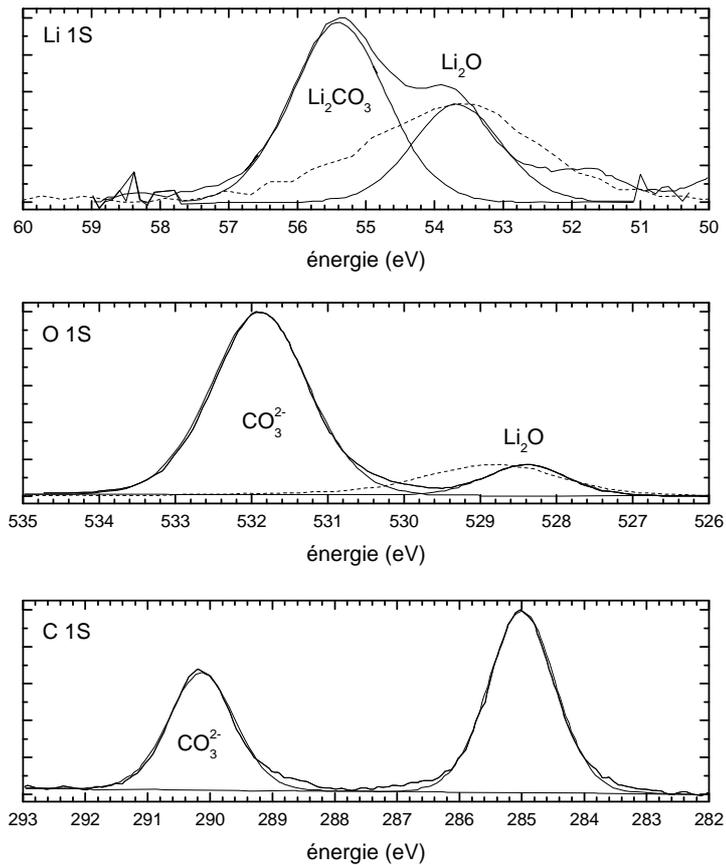


Figure II-21 : Analyse XPS de l'alliage  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  en trait plein et de  $\text{Li}_2\text{O}$  en pointillés<sup>[89]</sup>

### 2.3.2 Suivi de l'évolution d'un alliage au contact de l'air par XRD

La dégradation visuelle des alliages au contact de l'air s'effectuant rapidement, nous avons souhaité caractériser cette dégradation par diffraction des rayons X au moins pour un alliage. L'objectif de cette caractérisation est d'aboutir à une meilleure connaissance des espèces susceptibles d'être formées lors d'un contact accidentel de l'alliage avec l'air.

Pour ce faire, nous avons utilisé la cellule de diffraction étanche (2.2.1.2) qui nous a permis dans un premier temps de réaliser la mesure sans contact à l'air puis, en perçant le film en kapton, d'observer l'évolution au contact de l'air.

<sup>[89]</sup> L. Liu; V. E. Henrich; W. P. Ellis *et al.*, *Phys. Rev. B* **1996**, 54, 2236.

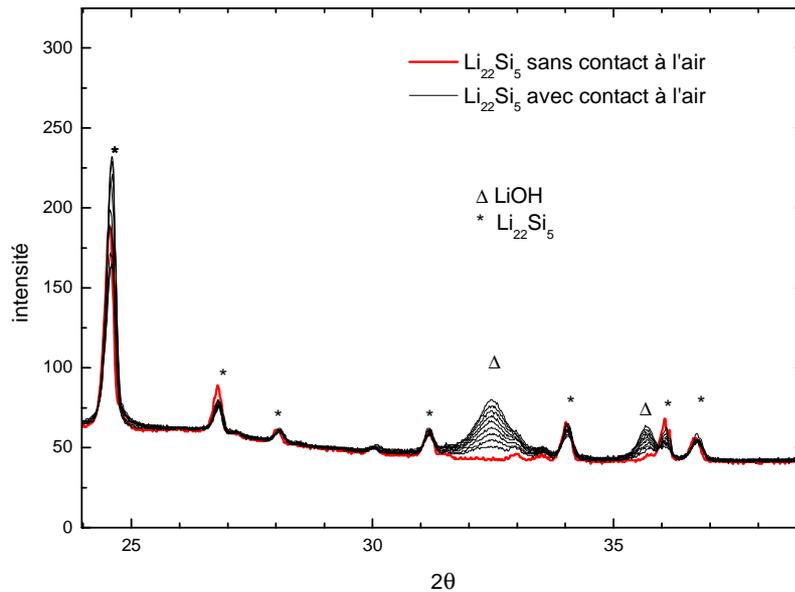


Figure II-22 : Diffraction des rayons X de l'alliage  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  au contact de l'air (délai 1h entre chaque mesure)

Cette analyse montre clairement une détérioration de l'alliage au contact de l'air avec la formation de LiOH comme phase majoritaire cristallisée (Figure II-22). La formation de LiOH s'accompagne d'une libération de  $\text{H}_2$  qui est problématique dans les accumulateurs.

Ces dernières analyses justifient les nombreuses précautions prises lors de la synthèse des alliages cristallisés. Les réactions rapides au contact de l'air empêchent l'utilisation de techniques de trempe classiques ce qui complique l'obtention d'alliages amorphes. On notera également l'importance de protéger les alliages de tout contact à l'air avant de procéder à l'analyse EELS, d'autant plus que cette technique est limitée en profondeur à quelques centaines de nanomètres. Cette dégradation à l'air des alliages est à prendre en compte lors de cyclages électrochimiques et de l'analyse d'électrodes après cyclage. A l'issue de cette présentation de la conception d'alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$ , nous allons définir les conditions de cyclage employées.

### 3 Les conditions de cyclage

Les conditions dans lesquelles sont préparées les électrodes (3.1) ainsi que les paramètres de cyclage (3.3) exercent une influence directe sur les performances des accumulateurs. Il est donc primordial de contrôler ces éléments ainsi que l'ensemble des composants de l'accumulateur (3.2).

#### 3.1 Préparation des électrodes

Au cours de cette thèse nous avons été amenés à réaliser deux principaux types d'électrode. Le premier concerne les électrodes à base de silicium (3.1.1) destinées à l'analyse EELS. Nous avons également profité de la synthèse des alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  pour étudier ces alliages en tant que matériaux d'électrode (3.1.2).

### 3.1.1 Les électrodes en silicium

Nous avons fait le choix d'utiliser des électrodes à base de silicium dont la formulation est bien connue au laboratoire et qui offrent de bons résultats sur les premiers cycles<sup>[56]</sup>. Ces électrodes sont composées en pourcentage massique de 80 % de silicium (1-5  $\mu\text{m}$ , Alfa Aesar), 12 % de carbone (super P, Erachem) et 8 % de carboxyméthylcellulose (DS=0.7, Mw=90000, Aldrich). La composition de ce mélange est proche de celle proposée par J. Li et J. Dahn pour l'analyse in-situ par diffraction des rayons X<sup>[1]</sup>. Le tout est introduit dans un creuset en nitrure de silicium avec 0,5 mL d'eau pour 200 mg de matière. Le broyage est alors effectué par trois billes, également en nitrure de silicium ( $\varnothing = 9,5 \text{ mm}$ ), pendant une heure à 500 rpm. Le mélange est déposé par enduction sur une feuille de cuivre de 25  $\mu\text{m}$ . Après découpe, les électrodes sont ensuite séchées sous vide à 55°C pendant une heure. Ce procédé permet d'aboutir à des électrodes ayant une masse de matière active avoisinant le milligramme.

### 3.1.2 Les électrodes à partir des alliages

Les électrodes préparées à partir des alliages ne doivent pas entrer en contact ni avec l'eau, ni avec l'air. Il n'est donc pas possible de reproduire la préparation réalisée précédemment. Pour favoriser les contacts électriques, l'alliage est mélangé avec 50 % en masse de noir de carbone. Le mélange alliage/carbone préparé en boîte à gants par broyage manuel dans un mortier en agate est déposé sur la mousse de cuivre. Le tout est pressé entre deux blocs d'acier inoxydable afin d'améliorer les contacts électriques et la tenue mécanique. La masse d'alliage dans ce type d'électrode est classiquement comprise entre 5 mg et 10 mg.

## 3.2 Montage et composition d'un accumulateur de test type

Les accumulateurs ont été montés dans un système swagelok étanche décrit par la Figure II-23. Les accumulateurs suivent tous le même schéma de montage à savoir : l'électrode à tester, un séparateur en fibre de verre imbibé de l'électrolyte et une électrode en lithium métal. L'électrolyte est composé du sel d'électrolyte,  $\text{LiPF}_6$ , dissout dans un mélange EC/DMC (1/1 en volume) à hauteur de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

---

<sup>[56]</sup> B. Lestriez; S. Desaeve; J. Danet *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12*, A76-A80.

<sup>[1]</sup> J. Li et J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A156-A161.

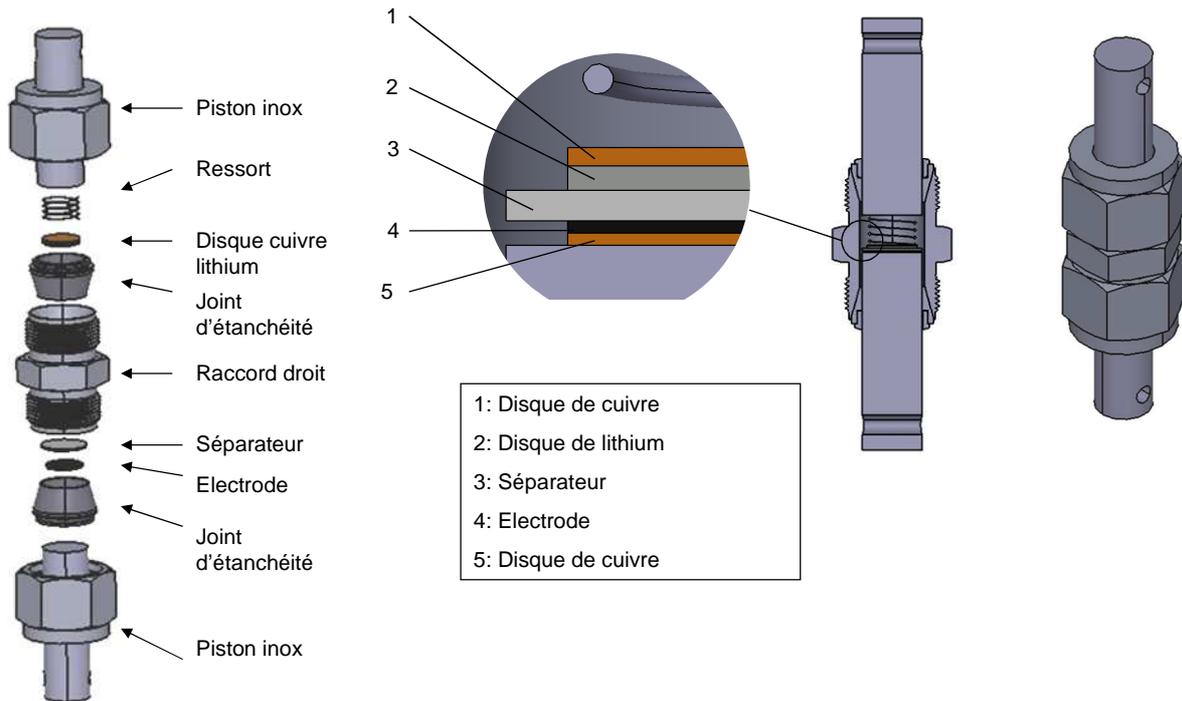


Figure II-23 : Schéma d'un montage swagelok (schéma réalisé par F.Guillou, technicien au LGMPA)

### 3.3 Modes de cyclage et paramètres associés

Les conditions dans lesquelles sont réalisés les accumulateurs ainsi que les paramètres de cyclage exercent un impact non négligeable sur les résultats, d'où la nécessité de bien maîtriser ces différents facteurs.

Les cyclages des accumulateurs ont été réalisés avec un VMP 2 et l'ensemble des paramètres de cyclage sont contrôlés par le logiciel EC-Lab. Deux principaux modes de cyclage ont été employés : le mode galvanostatique et le mode PITT (Potentiostatic Intermittent Titration Technique).

En mode galvanostatique, l'accumulateur est cyclé à courant constant (négatif pour la décharge et positif pour la charge) et l'on mesure le potentiel. Le courant est imposé par le régime choisi et la masse de matériau actif contenu dans l'électrode. Deux définitions de régime existent. La première consiste à caractériser le régime par le temps nécessaire à une décharge complète correspondant à un taux de lithiation théorique de 3,75 ( $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ). Ainsi, on parlera d'un régime  $C/100$  si la décharge complète est effectuée en cent heures. Selon l'autre définition, un régime  $C/100$  correspondra au stockage d'un atome lithium par atome de silicium en cent heures. Lors de l'utilisation de la première définition pour calculer le courant à imposer, nous avons utilisé un taux de lithiation théorique de 3,75. Ce taux de lithiation ( $x$ ) est défini par le rapport entre le nombre d'atomes de lithium et le nombre d'atomes de silicium compris dans l'alliage  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  formé en fin de décharge. Par la suite, les deux définitions du régime étant employées, elles seront différenciées par leurs taux de lithiation respectifs, soit  $C_{3,75}/(\text{Temps})$  pour la première définition

et  $C_1/(Temps)$  pour la deuxième définition. Le courant,  $I$  (A), est ainsi défini par l'équation [II-28], avec  $\Delta t$  le temps permettant de définir le régime.

$$[II-28] \quad I = \frac{Q}{\Delta t} = \frac{C_m \times m_{Si}}{\Delta t} = \frac{\frac{F \times n_{e^-}}{M_{Si}} \times m_{Si}}{\Delta t} = \frac{\frac{F \times x}{M_{Si}} \times m_{Si}}{\Delta t}$$

Il est également essentiel de définir les bornes de potentiel entre lesquelles sera effectué le cyclage. Le potentiel de réduction est limité à 0,01 V et le potentiel d'oxydation à 1 V.

La même plage de potentiel est utilisée pour les cyclages effectués dans le mode PITT. Le mode PITT consiste à appliquer un potentiel et mesurer le courant résultant. Lorsque ce courant est inférieur à une certaine valeur ( $I_{lim}$ ), un saut de potentiel négatif en décharge et positif en charge est appliqué. Le courant limite ( $I_{lim}$ ) est défini à partir d'un régime  $C_1/(temps)$ , régime à partir duquel nous estimons avoir atteint l'équilibre.

On notera également que pour certains cyclages, le mode galvanostatique est couplé au mode potentiostatique. Le mode potentiostatique, consistant à fixer le potentiel et mesurer le courant résultant, est appliqué en fin de charge et/ou en fin de décharge. Le potentiel est alors maintenu à une valeur fixe tant que le courant reste supérieur à une certaine valeur ( $I_{coupure}$ ). Tout comme la valeur de  $I_{lim}$  en PITT, la valeur de  $I_{coupure}$  est définie à partir d'un régime de cyclage. L'objectif de cette dernière manipulation est de s'approcher davantage de l'état d'équilibre en fin de charge et en fin de décharge.

La Figure II-24 illustre les différents modes de cyclages utilisés par des exemples. Sur chacun de ces exemples apparaissent les conditions de cyclages avec les notations qui viennent d'être explicitées.

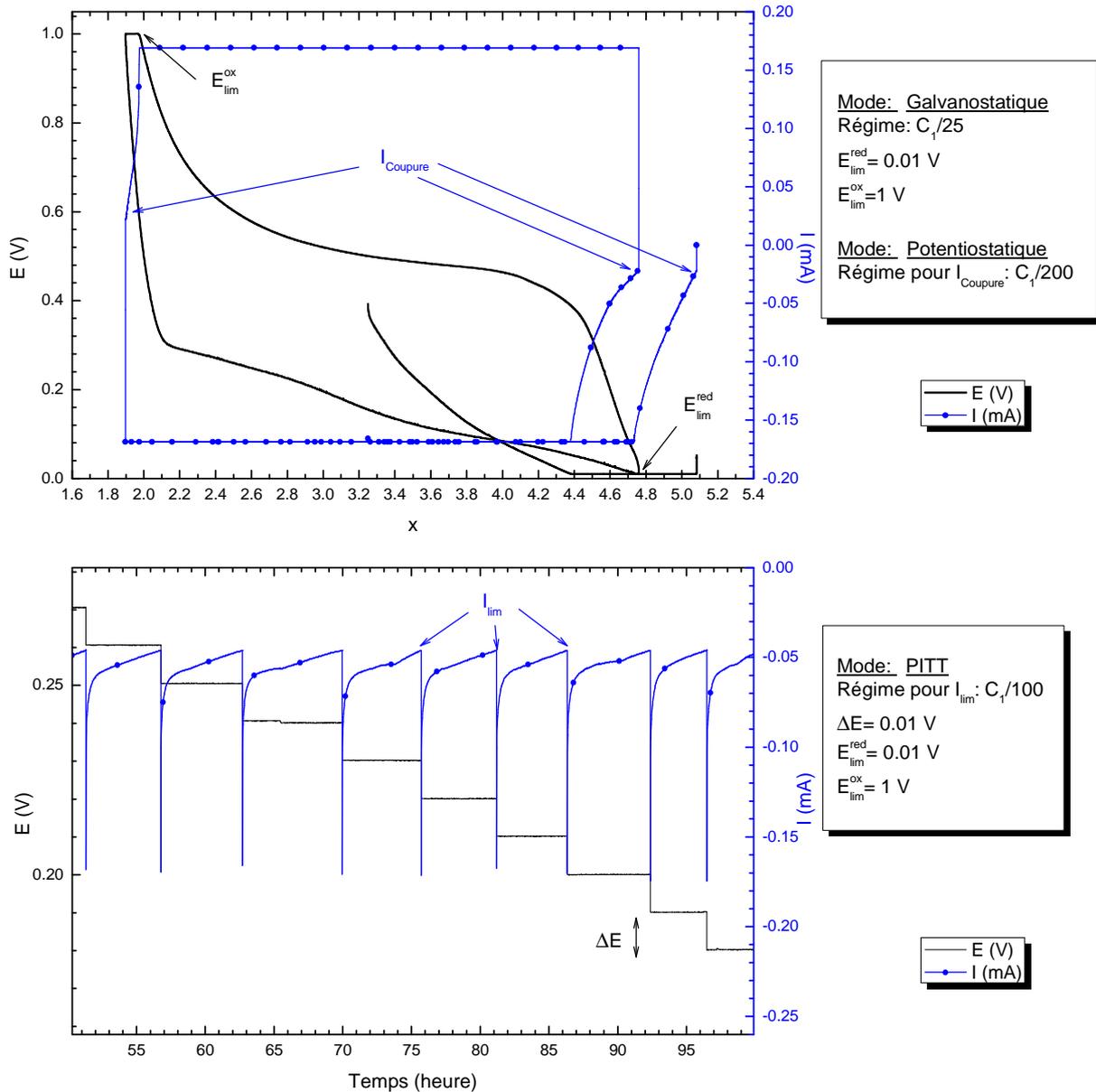


Figure II-24 : Exemples des différents modes de cyclages et visualisation des paramètres associés

L'ensemble de ces conditions de cyclage n'a pas pour objectif d'étudier les accumulateurs en conditions réelles. En effet, les paramètres appliqués lors de ces études induisent des temps de charge et de décharge très longs, typiquement d'une centaine d'heures, difficilement applicables à une utilisation quotidienne. Ces choix ont par contre été effectués afin de déterminer la réactivité électrochimique des alliages et étudier les mécanismes réactionnels associés.

## Conclusion

La détermination de la composition des alliages  $Li_xSi$  via la spectroscopie de pertes d'énergie des électrons à l'échelle locale (quelques nanomètres) est rendue possible par le couplage de cette technique avec un microscope à transmission. Cependant, l'analyse des pertes de cœur des alliages afin d'obtenir leur composition est soumise à certaines incertitudes, notamment à cause de la

détérioration rapide des alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  sous le faisceau d'électrons. Les mesures de pertes faibles possèdent l'avantage de limiter ce phénomène, en réduisant fortement le temps d'exposition, mais leur utilisation nécessite la création préalable d'une base de données à partir d'alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  de compositions connues.

La détérioration rapide de ces alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  au contact de l'air impose de réaliser leur synthèse et leur analyse sous atmosphère protectrice. Ceci est d'autant plus vrai que la spectroscopie de perte d'énergie des électrons est limitée à quelques centaines de nanomètres. Quatre alliages cristallisés ont ainsi été préparés avec succès mais la technique de trempe utilisée pour préparer des alliages amorphes n'a pas permis d'aboutir aux résultats escomptés. Bien que non étudié ici, le broyage mécanique suivi d'une trempe est une voie envisageable pour obtenir ces amorphes.

Le second chapitre présente donc toutes les techniques mobilisées lors de cette thèse, mais également l'ensemble des paramètres de cyclage, que ce soit pour les électrodes à base de silicium ou pour celles composées à partir d'alliages cristallisés.



Chapitre III:  
L'EELS, une nouvelle base de données  
appliquée à l'étude d'électrodes en  
silicium

---



La base de données reliant la position énergétique des plasmons à la composition des alliages doit permettre d'obtenir la composition d'un alliage  $\text{Li}_x\text{Si}$  à l'échelle de quelques nanomètres, alors que jusqu'à présent, la composition des alliages n'est définie qu'à l'échelle globale. Avant de mettre en place cette base de données (2), il est utile de confirmer la composition à l'échelle locale (1). L'objectif de ce chapitre est l'application de cette base de données pour la détermination des compositions locales d'électrodes à base de silicium (3).

## **1 L'évaluation de la composition des alliages à l'intérieur du TEM**

Avant d'établir la relation entre la composition des alliages et les spectres de pertes faibles enregistrés en EELS, des mesures complémentaires ont été effectuées, également via le MET. Pour ce faire, nous avons dans un premier temps réalisé des analyses sur des zones larges, typiquement quelques centaines de nanomètres (diamètre de la sonde) (1.1), avant de passer à une taille de sonde plus fine, soit cinquante nanomètres (1.2).

### **1.1 Etude de la composition sur des zones larges par EDX et micro-diffraction**

Outre la perte d'énergie des électrons, le microscope est doté de divers moyens d'analyse tels que l'EDX ou la micro-diffraction. Ces outils permettent non seulement d'effectuer des analyses sur une particule de l'échantillon, mais aussi, sur une zone de cette particule. Ils constituent donc un intermédiaire entre l'information globale apportée par la diffraction des rayons X et l'information très locale accessible par l'EELS. Il ne faut cependant pas oublier que le lithium n'est pas détecté en EDX.

Le spectre EDX réalisé sur un alliage  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ , présenté en Figure III-1, révèle la présence de plusieurs éléments. Il s'agit du silicium, visible en abondance, mais également d'éléments qui ne proviennent pas de l'échantillon, tels que le cuivre de la grille, ainsi que le fer et le cobalt de la colonne. L'oxygène, présent en quantité non négligeable, peut provenir des espèces oxydées se situant à la surface de l'alliage. Par ailleurs, nous pouvons supposer qu'une contamination par de l'eau (ou d'autres espèces oxygénées de type  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ...) explique la présence d'oxygène, puisque le seuil K de l'oxygène est également visible sur le spectre enregistré sur la peau de carbone.

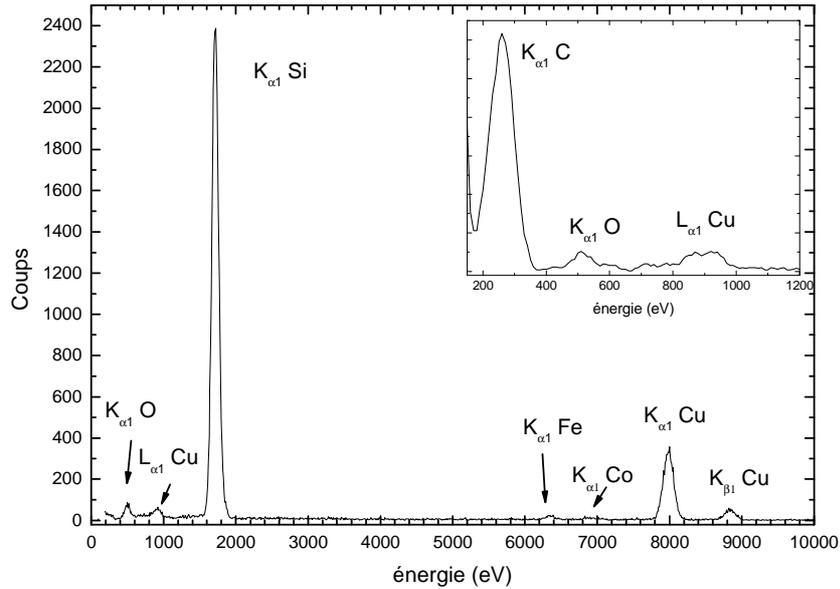


Figure III-1 : Analyse EDX d'une zone d'environ 200 nm de diamètre sur un grain de  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ , avec en insert, le spectre enregistré sur la peau de carbone voisine

De plus, il convient de souligner que le temps d'exposition nécessaire à l'acquisition d'un spectre EDX s'élève à quelques dizaines de secondes, cette durée entraînant une détérioration de la zone analysée, exposée au faisceau d'électrons. Cet inconvénient se retrouve au cours des mesures de micro-diffraction car celles-ci imposent de longs temps de réglages qui laissent le temps au lithium de fuir la zone d'analyse. En effet, ces dégradations sont directement visibles lors de mesures de diffraction puisque nous relevons des changements au niveau des taches de diffraction. Cependant, malgré ces difficultés, le cliché réalisé sur l'alliage  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  correspond à celui simulé par le programme JEMS<sup>[90]</sup> à partir des données structurales (Figure III-2).

<sup>[90]</sup> P. Stadelmann, *Programme: JEMS (electron microscopy software-java version)* 1999, Switzerland.

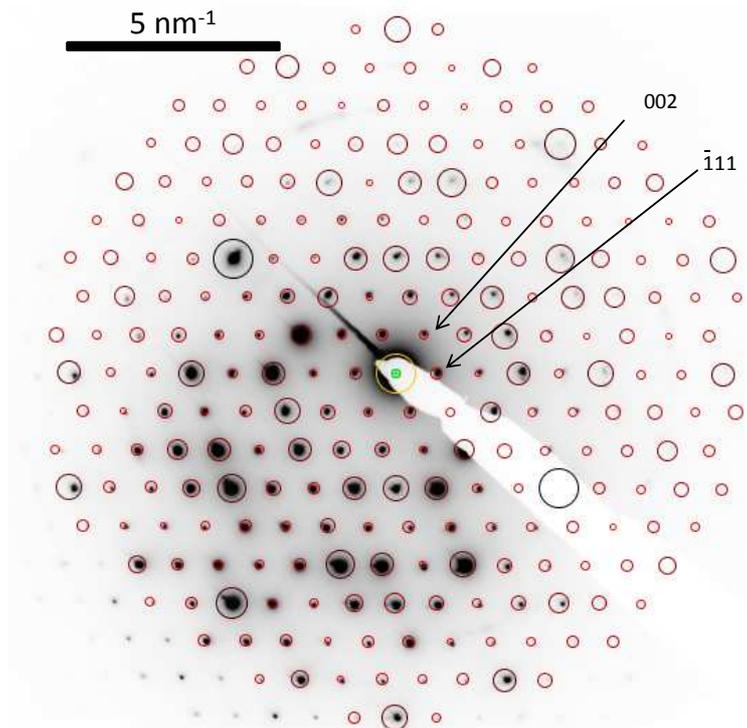


Figure III-2: Cliché de micro-diffraction enregistré sur l'alliage  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  avec, en superposition, le cliché simulé (cercles rouges) selon l'axe  $[110]$  (temps d'exposition : 5 s)

Au temps d'exposition de l'échantillon s'ajoute l'inconvénient de ne pas pouvoir appliquer cette technique pour définir la composition des phases non cristallines produites lors du cyclage des électrodes de silicium.

Ainsi, l'EDX et la micro-diffraction électronique permettent de s'assurer de la composition de l'alliage et de l'absence d'impuretés, notamment d'impuretés non cristallines, que les analyses de diffraction des rayons X ne peuvent pas détecter et qui sont détectables avec l'EDX. La micro-diffraction électronique permet aussi de confirmer la composition de l'alliage cristallisé sur une échelle de quelques centaines de nanomètres (c'est-à-dire entre 100 nm et 300 nm). Afin de compléter cette première analyse par une analyse plus localisée (50 nm), il importe d'étudier la composition locale des alliages, en nous penchant sur les spectres des pertes de cœur.

## 1.2 Evaluation locale de la composition par l'étude des pertes de cœur

Avant de procéder à toute analyse quantitative (1.2.2), l'observation des spectres des pertes de cœur permet dans un premier temps de recueillir des informations qualitatives (1.2.1) sur la composition de la zone analysée.

### 1.2.1 Observations qualitatives des spectres des pertes de cœur

Afin de faciliter la comparaison visuelle des spectres des pertes de cœur des alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$ , l'intensité maximale du seuil du lithium est normalisée à 100. Néanmoins, les variations d'épaisseurs entre les zones analysées perturbent la comparaison visuelle.

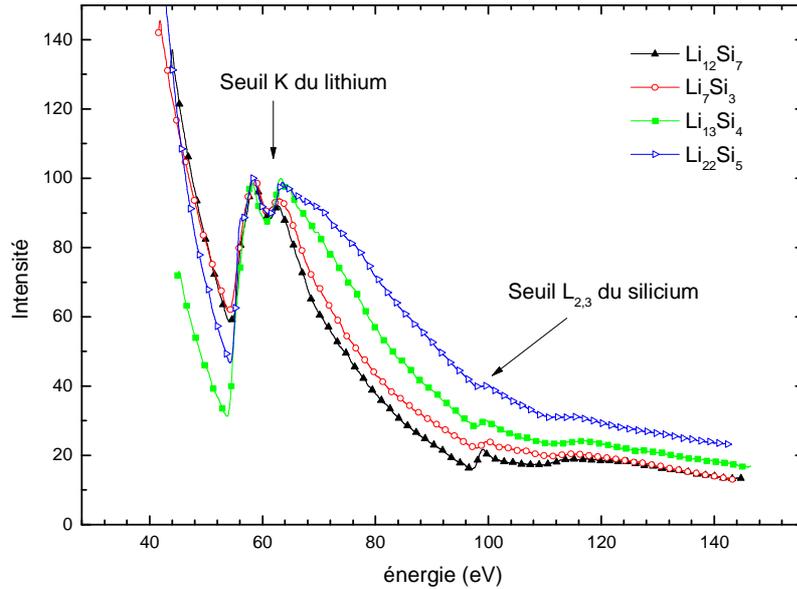


Figure III-3 : Spectres des pertes des cœurs, enregistés sur les composés définis après déconvolution par le ZL

Pour faciliter la comparaison des spectres, chacun d'eux a subi une déconvolution des diffusions multiples, après élimination du fond continu sous le seuil K du lithium (voir paragraphe 1.2.2.1 de ce chapitre). La superposition de ces spectres aux spectres de référence de  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{SiO}_2$ , indiqués sur la Figure III-4, laisse supposer que s'il y a du  $\text{Li}_2\text{O}$  et/ou du  $\text{SiO}_2$ , ils sont présents en très faible proportion. Hormis les intensités quelque peu variables d'un alliage à l'autre, les spectres s'avèrent relativement similaires. En effet, que ce soit pour le seuil du lithium ou le seuil du silicium, aucune variation franche en termes de position et de forme n'est visible.

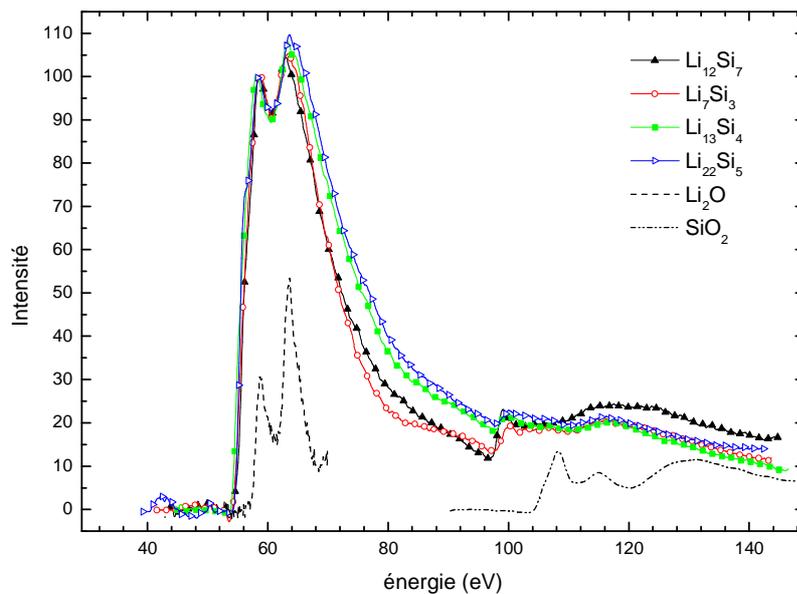


Figure III-4 : Spectres des pertes des cœurs enregistés sur les composés définis après déconvolution par le ZL, soustraction du fond continu et déconvolution des diffusions multiples ; et les spectres de référence de  $\text{Li}_2\text{O}$  et  $\text{SiO}_2$

Malgré le fait que les structures cristallines des alliages soient différentes les unes des autres, la comparaison des structures fines du seuil K du lithium entre chaque alliage ne révèle aucune variation notable (Figure III-5 (a)). Bien qu'un microscope équipé d'un monochromateur permettrait peut-être de visualiser certaines différences, il semble toutefois que dans chacun de ces alliages, les atomes de lithium se trouvent dans un environnement électronique assez similaire. La comparaison des seuils  $L_{2,3}$  du silicium des alliages cristallisés conduit à la même conclusion, sauf pour l'alliage le moins riche en lithium ( $Li_{12}Si_7$ ) qui présente des structures fines légèrement différentes et présentant des similitudes avec celles du silicium pur.

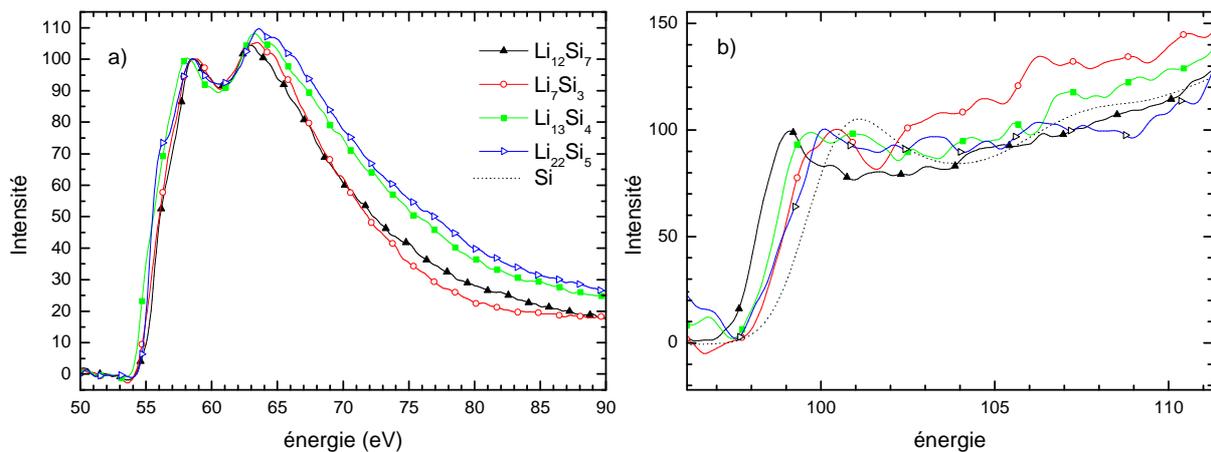


Figure III-5 : Zoom sur les seuils du lithium (a) et du silicium (b) après normalisation et soustraction du fond continu

Il est difficile de distinguer les alliages les uns des autres à partir de ces observations. C'est pourquoi, il importe de réaliser une étude quantitative des pertes de cœur.

### 1.2.2 La quantification des alliages $Li_xSi$

Effectuer une analyse quantitative des alliages  $Li_xSi$  constitue une opération délicate. C'est pourquoi, afin d'évaluer au mieux le rapport Li/Si des alliages, il est essentiel d'examiner les éléments exerçant de fortes influences sur les résultats. Avant de définir l'impact de la modélisation du fond continu (1.2.2.2) et celle de la déconvolution des diffusions multiples (1.2.2.3) sur la quantification, il convient de s'attarder sur la modélisation du fond continu (1.2.2.1).

L'ensemble des autres paramètres, tels que les sections efficaces ou les fenêtres énergétiques choisies pour déterminer les aires, resteront constants au cours de cette étude. Ces paramètres sont exposés au paragraphe 1.3.2.2.2 du chapitre II.

#### 1.2.2.1 Les différentes possibilités de modélisation du fond continu

La soustraction du fond continu constitue une étape essentielle à la quantification de la teneur en lithium de l'alliage. La modélisation du fond continu des alliages présentant certaines difficultés, il paraît important d'explorer les options envisageables pour mener à bien cette opération.

La première méthode employée consiste à modéliser le fond continu par une loi puissance notée  $A E^{-r}$ , sachant que le paramètre «A» est dépendant de l'intensité du signal, et le paramètre «r», de sa forme. La détermination de ces deux paramètres passe par le choix d'une fenêtre énergétique de modélisation. Effectué par l'expérimentateur, ce choix est susceptible d'avoir une forte influence sur le résultat final. Deux exemples sont proposés par la Figure III-6 et par la Figure III-7, avec pour chacune, différentes possibilités de fenêtre énergétique pour la modélisation des seuils du lithium et du silicium de l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ . Néanmoins, si le choix de la fenêtre énergétique a peu d'influence sur l'extraction du seuil du lithium (Figure III-6), cela n'est pas le cas pour l'extraction du seuil de silicium (Figure III-7). La conséquence directe de ces résultats est visible en insert, puisque nous relevons des variations non négligeables de l'intensité du seuil de silicium après soustraction du fond continu. L'ensemble de ces extractions sont réalisées sur un signal déconvolué par le ZL, et les modélisations du fond continu du seuil du silicium sont effectuées sans soustraction préalable de fond continu du seuil du lithium.

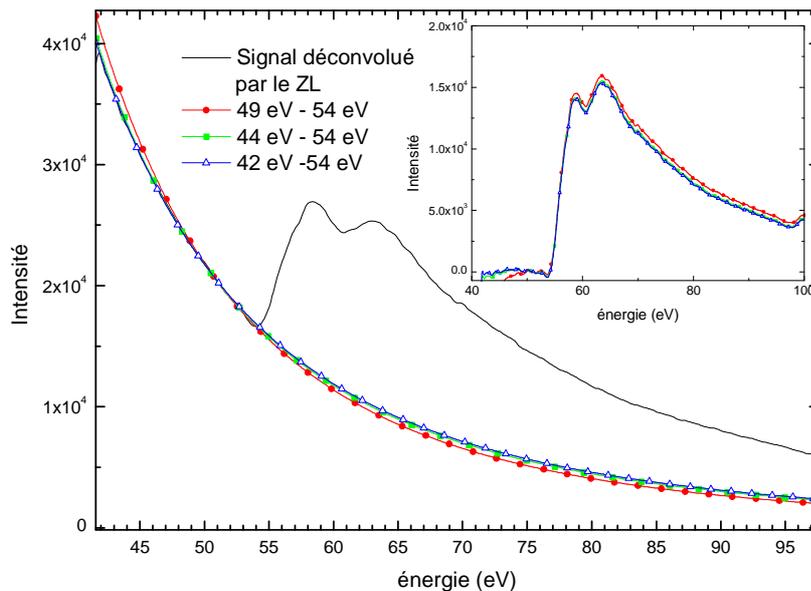


Figure III-6 : Influence du choix de la fenêtre énergétique sur la modélisation du seuil K du lithium par une loi puissance sur l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$

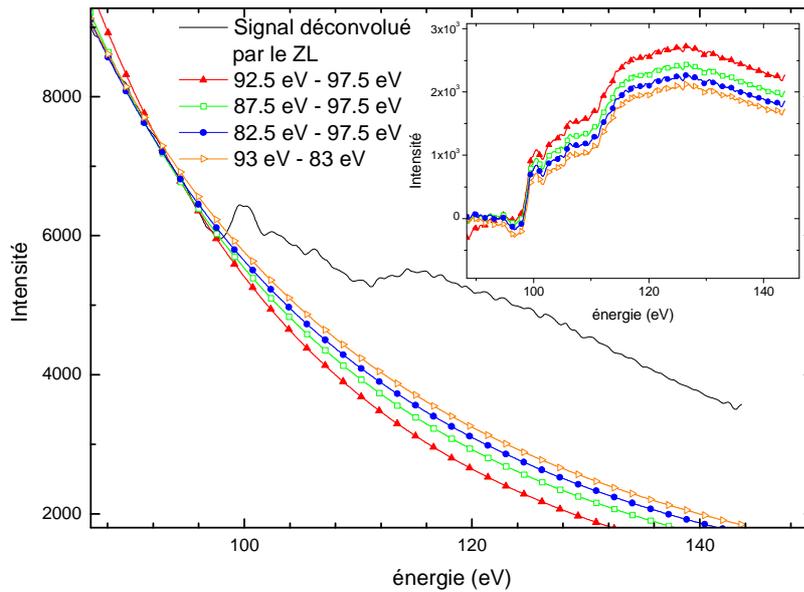


Figure III-7 : Influence du choix de la fenêtre énergétique sur la modélisation du seuil  $L_{2,3}$  du silicium par une loi puissance sur l'alliage  $Li_7Si_3$

Ces opérations ont été répétées selon la même procédure sur les spectres enregistrés pour chaque alliage. Les résultats résumés dans les deux tableaux suivants (Tableau III-1, Tableau III-2) confirment le fait que la modélisation du seuil du silicium est plus fortement soumise au choix de la fenêtre énergétique que celle du seuil du lithium. En effet, sauf pour l'alliage  $Li_{13}Si_4$ , le paramètre « $r$ » de la loi puissance pour le seuil de lithium varie peu ( $\pm 0,15$ ). En revanche, en ce qui concerne le seuil de silicium, les variations du paramètre « $r$ » sont beaucoup plus importantes, puisqu'elles s'étendent de  $\pm 0,335$ , pour le spectre du  $Li_2Si_5$ , à  $\pm 0,63$ , pour le spectre du  $Li_7Si_3$ . Cette difficulté à modéliser correctement le fond continu du seuil du silicium découle de la proximité du seuil K du lithium.

Tableau III-1 : Exemples des paramètres «a» et «r» des lois puissances obtenus par la modélisation du fond continu au niveau du seuil du lithium pour les différents alliages selon les fenêtres énergétiques choisies

*Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub>*

Fenêtre (eV)	a	r
49 à 54	6.11E+12	-4.94
44 à 54	6.68E+12	-4.96
42 à 54	8.90E+12	-5.04

*Li<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>*

Fenêtre (eV)	a	r
49 à 54	2.64E+10	-3.58
44 à 54	1.16E+10	-3.37
42 à 54	9.34E+09	-3.32

*Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>*

Fenêtre (eV)	a	r
50 à 53	1.44E+13	-5.48
48 à 53	1.77E+12	-4.95
45 à 53	1.20E+12	-4.86

*Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>*

Fenêtre (eV)	a	r
49 à 54	1.10E+11	-4.30
44 à 54	4.39E+10	-4.06
42 à 54	5.69E+10	-4.13

Tableau III-2 : Exemples des paramètres «a» et «r» des lois puissances obtenus par la modélisation du fond continu au niveau du seuil du silicium pour les différents alliages selon les fenêtres énergétiques choisies

*Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub>*

Fenêtre (eV)	a	r
97,5 à 92,5	7.63E+10	-3.38
97,5 à 87,5	4.07E+10	-3.24
97,5 à 82,5	1.01E+10	-2.94
93 à 83	5.04E+09	-2.78

*Li<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>*

Fenêtre (eV)	a	r
97,5 à 92,5	3.90E+11	-3.93
97,5 à 87,5	5.53E+10	-3.50
97,5 à 82,5	2.10E+10	-3.29
93 à 83	1.16E+10	-3.15

*Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>*

Fenêtre (eV)	a	r
97,5 à 92,5	7.06E+11	-4.13
97,5 à 87,5	8.80E+10	-3.67
97,5 à 82,5	2.91E+10	-3.43
93 à 83	1.28E+10	-3.24

*Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>*

Fenêtre (eV)	a	r
97,5 à 92,5	5.83E+12	-4.90
97,5 à 87,5	2.98E+12	-4.75
97,5 à 82,5	5.77E+11	-4.38
93 à 83	1.81E+11	-4.13

Pour surmonter ce problème, nous avons cherché à modéliser le fond continu non plus à l'aide d'une fonction puissance, mais par plusieurs fonctions. Nous utilisons alors des fonctions lorentziennes pour modéliser le signal du plasmon et de ses pertes multiples. Avant d'appliquer ce genre de modélisation, plus amplement expliqué au paragraphe 1.3.2.1.3.3 du chapitre II, l'intensité maximale du seuil du lithium est normalisée à 100.

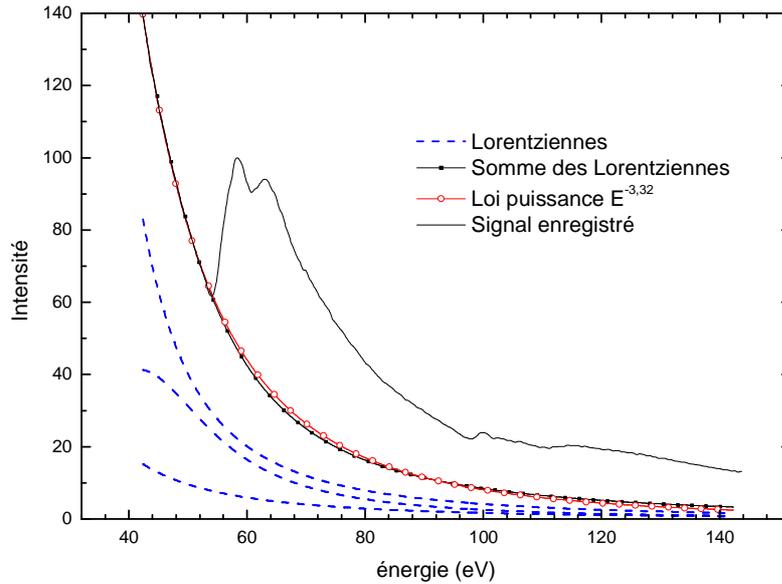


Figure III-8 : Comparaison entre la modélisation par une somme de Lorentziennes et par une loi puissance du fond continu du seuil K du lithium de l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ .

Contrairement à la modélisation du fond continu par une loi puissance, l'utilisation des lorentziennes ne nécessite aucun choix de fenêtres énergétiques. Cette modélisation est cependant très délicate à réaliser car la moindre dégradation sous le faisceau modifie la composition et potentiellement, l'épaisseur de la zone analysée, engendrant ainsi des fluctuations de la position du plasmon et des rapports d'intensité des lorentziennes. Si les résultats obtenus par le biais de ce type de modélisation et via la modélisation par une loi puissance semblent analogues, la modélisation par des lorentziennes a tendance à engendrer une intensité du fond continu sous le seuil du lithium légèrement plus faible (Figure III-8).

Par ailleurs, la modélisation du fond continu du seuil du silicium ne peut pas être effectuée par des lorentziennes, étant donné que ce fond continu n'est plus simplement provoqué par le plasmon et ses pertes multiples. En effet, le seuil du lithium, d'une énergie légèrement plus faible, peut également générer un signal sous le seuil du silicium. La modélisation du seuil du silicium s'effectue donc par un affinement, avec des fonctions asymétriques, du seuil du lithium (Figure III-9). Cet affinement n'est réalisé qu'après avoir modélisé le fond continu du seuil du lithium. Dans certains cas, la zone analysée est suffisamment épaisse pour entraîner des pertes multiples non négligeables sur le seuil du lithium. Il est alors nécessaire d'ajouter des fonctions asymétriques pour modéliser ces pertes multiples.

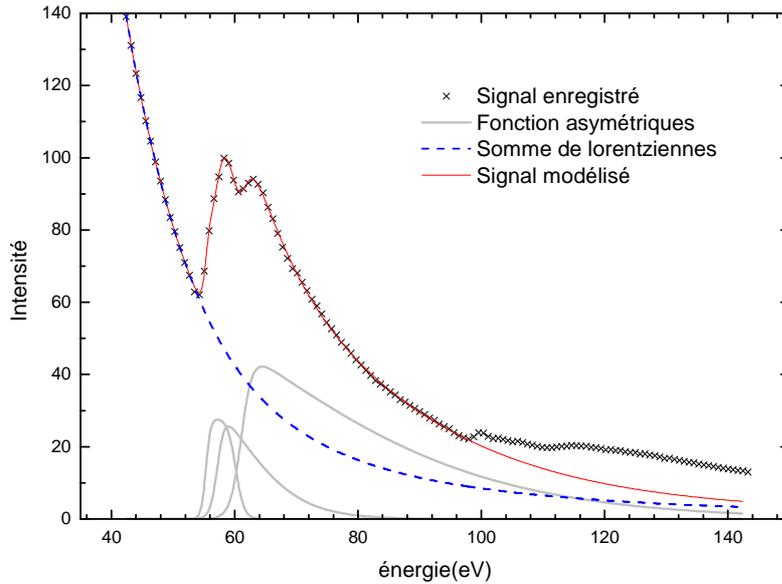


Figure III-9 : Modélisation du seuil K du lithium par des fonctions asymétriques (alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ )

La modélisation du spectre des pertes de cœur de l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ , présentée par la Figure III-10, situe la modélisation effectuée à l'aide des fonctions asymétriques entre deux modélisations par des lois de puissances, la première étant obtenue avec une fenêtre énergétique de modélisation de 92,5 eV à 97,5 eV et la seconde, avec une fenêtre énergétique de modélisation de 87,5 eV à 97,5 eV. Les résultats obtenus avec ces deux méthodes paraissent cohérents.

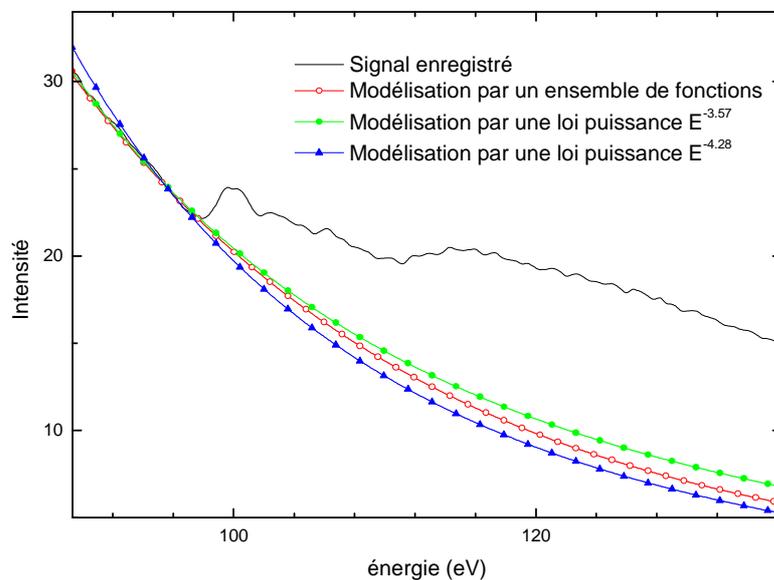


Figure III-10 : Comparaison entre la modélisation du fond continu du seuil K du silicium par une somme de fonctions et par une loi puissance (alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ )

L'affinement par les fonctions asymétriques implique davantage de paramètres que la modélisation par une loi puissance, compliquant ainsi son contrôle. Cette méthode présente

toutefois l'avantage d'effectuer la modélisation sur l'ensemble du signal, la rendant ainsi indépendante de tout choix de fenêtre énergétique.

Contrairement au seuil du silicium, les deux types de modélisations du fond continu du seuil K du lithium semblent aboutir à des résultats similaires. Pour la suite des calculs, nous ne conserverons donc que deux résultats de modélisation du fond continu pour le seuil du lithium à savoir, la modélisation par la loi puissance obtenue sur une fenêtre d'intégration comprise entre 44 eV et 54 eV, et la modélisation par une somme de lorentziennes.

### 1.2.2.2 L'influence de la modélisation du fond continu sur la quantification

Le choix de la fenêtre énergétique pour la modélisation du seuil  $L_{2,3}$  du silicium par une loi de puissance influe directement sur l'aire du seuil, et donc également sur le résultat de la quantification. Le Tableau III-3 illustre ce propos en reprenant les résultats obtenus pour l'ensemble des alliages sur des spectres déconvolués par le ZL.

Tableau III-3 : Résultats de la quantification selon le choix de la fenêtre énergétique de modélisation par une loi puissance sur l'ensemble des alliages

#### $Li_{22}Si_5$

Fenêtre (eV)	X dans $Li_xSi$	écart par rapport à la théorie ( $Li_{4,4}Si$ )
83 à 93	5.24	19 %
82.5 à 97.5	4.20	5 %
87.5 à 97.5	3.33	24 %
92.5 à 97.5	3.10	29 %

#### $Li_7Si_3$

Fenêtre (eV)	X dans $Li_xSi$	écart par rapport à la théorie ( $Li_{2,33}Si$ )
83 à 93	3.67	57 %
82.5 à 97.5	3.39	45 %
87.5 à 97.5	3.11	33 %
92.5 à 97.5	2.75	18 %

#### $Li_{13}Si_4$

Fenêtre (eV)	X dans $Li_xSi$	écart par rapport à la théorie ( $Li_{3,25}Si$ )
83 à 93	6.28	93 %
82.5 à 97.5	5.56	71 %
87.5 à 97.5	5.02	55 %
92.5 à 97.5	4.36	34 %

#### $Li_{12}Si_7$

Fenêtre (eV)	X dans $Li_xSi$	écart par rapport à la théorie ( $Li_{1,71}Si$ )
83 à 93	2.20	28 %
82.5 à 97.5	2.08	22 %
87.5 à 97.5	1.98	15 %
92.5 à 97.5	1.94	13 %

Le tableau relatif à l'alliage  $Li_7Si_3$  indique que le résultat le moins bon est obtenu avec la fenêtre de 83 eV à 93 eV. C'est avec cette fenêtre énergétique que l'aire du seuil de silicium est la plus petite, car le seuil est coupé par la loi puissance utilisée pour la modélisation du fond continu

(Figure III-7). La fenêtre qui offre le meilleur résultat est la plus petite (92,5 eV - 97.5 eV), soit celle qui procure l'aire maximale sous le seuil  $L_{2,3}$  du silicium. Ces résultats sont généralisables aux alliages  $Li_{12}Si_7$  et  $Li_{13}Si_4$ , mais pas à l'alliage  $Li_{22}Si_5$ . En effet, le résultat le plus proche de la théorie pour l'alliage  $Li_{22}Si_5$  est obtenu à partir de la modélisation réalisée par une loi puissance calculée sur la fenêtre énergétique de 82,5 eV à 97,5 eV. Cependant, comme l'illustre la Figure III-11, cette loi puissance ne modélise pas de manière satisfaisante le fond continu puisqu'elle coupe de manière assez importante le seuil de silicium. Elle ne peut donc pas être retenue.

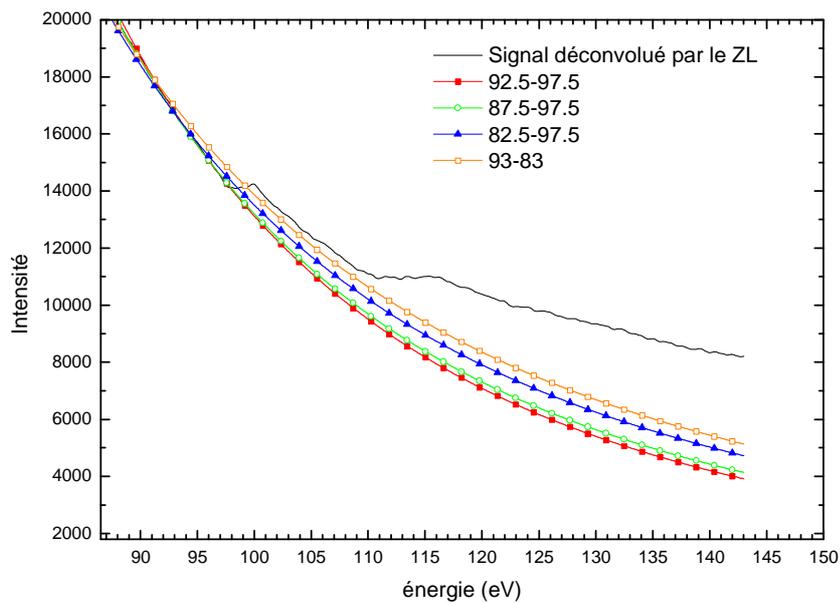


Figure III-11 : Influence du choix de la fenêtre énergétique sur la modélisation du seuil  $L_{2,3}$  du silicium par une loi puissance (exemple avec l'alliage  $Li_{22}Si_5$ )

Les résultats obtenus pour l'ensemble des alliages diffèrent significativement des compositions attendues, même si l'on accorde un écart d'une dizaine de pourcents par rapport à la composition théorique. Dans l'ensemble, les résultats ne sont pas satisfaisants et encore moins pour l'alliage  $Li_{13}Si_4$ .

L'autre méthode utilisée pour modéliser les fonds continus à partir d'une somme de fonctions conduit à des résultats assez concordants avec les résultats précédents, hormis pour l'alliage  $Li_{22}Si_5$ . Cette différence peut être expliquée par l'épaisseur plus importante de la zone sur laquelle a été enregistré le spectre de l'alliage  $Li_{22}Si_5$ . Cette épaisseur est caractérisée par un rapport  $t/\lambda$  de 0,655 pour  $Li_{22}Si_5$ , alors que pour les autres alliages, ce rapport est inférieur à 0,450. C'est probablement également cette épaisseur qui est à l'origine des mauvais résultats obtenus suite à la modélisation par une loi puissance.

Tableau III-4 : Résultats de la quantification à partir de la modélisation par une somme de fonctions pour l'ensemble des alliages

Alliage	X de $\text{Li}_x\text{Si}$	écart par rapport à la théorie
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	1.86	9 %
$\text{Li}_7\text{Si}_3$	2.79	20 %
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$	4.11	26 %
$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$	8.13	85 %

### 1.2.2.3 La déconvolution des diffusions multiples et son incidence sur la quantification

La suppression de l'influence de l'épaisseur sur les spectres par une déconvolution des diffusions multiples doit nous permettre de vérifier si l'épaisseur a, ou pas, une incidence sur les résultats de la quantification.

La déconvolution des diffusions multiples étant effectuée après soustraction du fond continu, toutes les modélisations des fonds continus utilisés pour notre étude sont conservées. Le Tableau III-5 ci-dessous rassemble les résultats de la quantification obtenus après la déconvolution des diffusions multiples.

Tableau III-5 : Résultats de la quantification après la déconvolution des diffusions multiples pour les modélisations des fonds continus avec une loi puissance

 *$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$* 

Fenêtre (eV)	X de $\text{Li}_x\text{Si}$	écart par rapport à la théorie ( $\text{Li}_{3,25}\text{Si}$ )
83 à 93	6.65	51.1
82.5 à 97.5	5.65	28.3
87.5 à 97.5	4.60	4.6
92.5 à 97.5	4.30	2.3

 *$\text{Li}_7\text{Si}_3$* 

Fenêtre (eV)	X de $\text{Li}_x\text{Si}$	écart par rapport à la théorie ( $\text{Li}_{3,25}\text{Si}$ )
83 à 93	2.80	20.3
82.5 à 97.5	2.60	11.8
87.5 à 97.5	2.40	3.0
92.5 à 97.5	2.14	8.3

 *$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$* 

Fenêtre (eV)	X de $\text{Li}_x\text{Si}$	écart par rapport à la théorie ( $\text{Li}_{3,25}\text{Si}$ )
83 à 93	4.87	49.9
82.5 à 97.5	4.39	35.0
87.5 à 97.5	3.99	22.7
92.5 à 97.5	3.48	7.2

 *$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$* 

Fenêtre (eV)	X de $\text{Li}_x\text{Si}$	écart par rapport à la théorie ( $\text{Li}_{3,25}\text{Si}$ )
83 à 93	1.87	9.1
82.5 à 97.5	1.78	3.7
87.5 à 97.5	1.69	1.4
92.5 à 97.5	1.66	3.1

Bien qu'en théorie la déconvolution des diffusions multiples n'a pas d'incidence sur la quantification, nous remarquons que cela n'est pas le cas pour les alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$ . La déconvolution des diffusions multiples indique que la meilleure fenêtre pour l'alliage  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  correspond à celle comprise entre 92,5 eV à 97,5 eV. De plus, la loi puissance obtenue sur cette fenêtre ne coupe plus le seuil  $\text{L}_{2,3}$  du silicium. La déconvolution a également amélioré les résultats concernant les autres alliages, permettant ainsi d'aboutir à des écarts inférieurs à 10 % par rapport à la composition théorique.

Nous notons également une amélioration des résultats après la déconvolution des diffusions multiples lorsque les fonds continus sont modélisés par des fonctions (Tableau III-6). Cependant, vis-à-vis de la modélisation par une loi puissance, l'emploi d'une multitude de fonctions ne permet pas d'aboutir à une meilleure quantification.

Tableau III-6 : Résultats des quantifications obtenues sur les alliages après soustraction des fonds continus par la méthode des fonctions, et après la déconvolution des diffusions multiples

Alliage	X de $\text{Li}_x\text{Si}$ (par quantification)	écart par rapport à la théorie
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	1.54	10.2
$\text{Li}_7\text{Si}_3$	2.14	8.0
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$	3.19	1.7
$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$	6.05	37.5

Finalement, la modélisation des fonds continus par une loi puissance est suffisamment efficace pour confirmer la composition locale de l'alliage analysé si une déconvolution des pertes multiples est préalablement effectuée. Il faut néanmoins prendre soin de bien sélectionner les fenêtres énergétiques servant à déterminer les lois puissances. Une incertitude d'une dizaine de pourcents demeure toutefois sur les résultats. Par ailleurs, il convient de rappeler que ces mesures nécessitent de longs temps d'exposition, susceptibles de détériorer la zone analysée, d'où l'intérêt d'utiliser les plasmons sur lesquels des enregistrements peuvent être réalisés en quelques millisecondes.

## 2 Les plasmons des alliages $\text{Li}_x\text{Si}$ cristallisés, une nouvelle base de données

Déterminer la composition d'un alliage  $\text{Li}_x\text{Si}$  par la position du plasmon requiert la création d'une base de données à partir des composés définis. Nous avons donc utilisé les alliages préalablement synthétisés pour établir cette base de données (2.1), avant de la confirmer à l'aide de calculs théoriques (2.2).

## 2.1 Les alliages cristallisés et leurs plasmons

A partir des alliages synthétisés (2.1.1) et en ayant recours à des outils statistiques (2.1.2) nous avons établi la base de données qui relie la position du plasmon à la composition de l'alliage. Nous nous sommes également attachés à étudier la dégradation des alliages exposés au faisceau électronique (2.1.3).

### 2.1.1 La position des plasmons en fonction de la composition

En première approximation, la théorie de Drude permet d'obtenir la position des plasmons à partir de la densité des électrons via l'équation [II-4], rappelée ci-dessous. Dans ces calculs, apparaissent la densité des électrons «  $n$  », calculée à partir des structures cristallines, ainsi que certaines constantes, telles que la permittivité du vide «  $\epsilon_0$  », la constante de Planck «  $h$  », la charge de l'électron «  $e$  » et la masse effective de l'électron «  $m$  ».

$$[\text{II-4}] \quad E_p = \frac{h}{2\pi} \omega_p = \frac{h}{2\pi} \times \sqrt{\frac{ne^2}{\epsilon_0 m}}$$

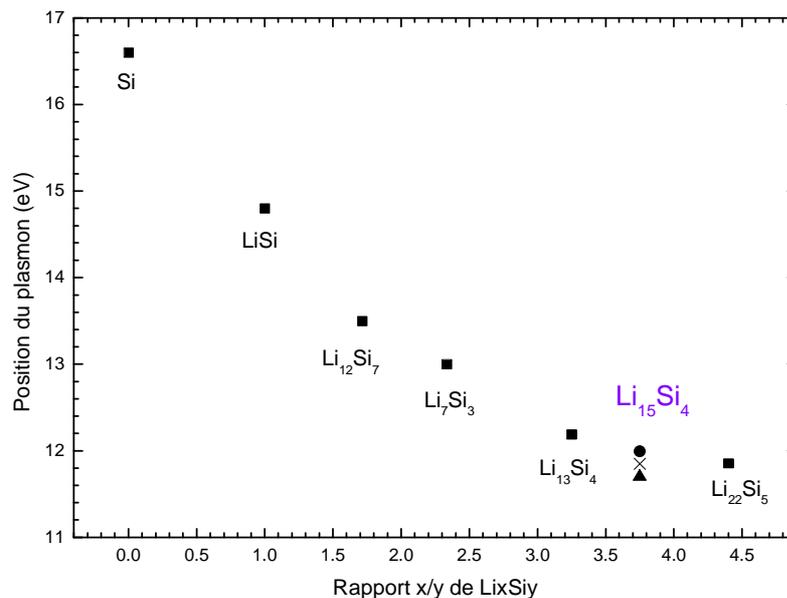


Figure III-12 : Évolution de la position du plasmon en fonction de la composition de l'alliage selon le modèle de Drude, avec trois structures différentes pour  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  ( $\blacktriangle$ <sup>[91]</sup>  $\bullet$ <sup>[92]</sup>  $\triangle$ <sup>[39]</sup>)

Lorsque la teneur en lithium augmente, la densité d'électrons et la position en énergie du plasmon diminuent (Figure III-12). Le résultat présenté sur la Figure III-12 pour l'alliage  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  a été obtenu à partir de la structure proposée par Y. Kubota *et al.* en 2007<sup>[91]</sup>. On retrouve néanmoins

<sup>[91]</sup> Y. Kubota; M. C. S. Escano; H. Nakanishi *et al.*, *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 053704-053706.

dans la littérature deux autres structures qui proposent un paramètre de maille différent, l'une proposée par M. N. Obrovac *et al.* <sup>[39]</sup>, et l'autre, par T. D. Hatchard et J. R. Dahn <sup>[92]</sup>. Comme les positions calculées à partir de la théorie de Drude sont uniquement dépendantes de la densité des électrons, il découle de chacune de ces structures des positions énergétiques du plasmon différentes (Tableau III-7). Bien que celle obtenue à partir de la structure proposée par Y Kubota *et al.* paraisse la plus logique, étant la seule comprise entre la position du plasmon de l'alliage  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  et  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ , il est difficile de trancher ici entre ces trois positions.

Tableau III-7 : Positions du plasmon calculées à l'aide de la théorie de Drude pour l'alliage  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  selon les différents paramètres de maille «a» de la littérature

Auteurs de la publication	Paramètre de maille «a» (angström)	Position du plasmon (eV)
Y. Kobota, M. C. S. Escano, H. Nakanishi <i>et al.</i>	10,60	11,70
M. N. Obrovac et L. Christensen	10,6852	11,85
T.D. Hatchard et J. R. Dahn	10,777	11,99

Les mesures expérimentales réalisées sur les alliages cristallisés confirment l'évolution de la position du plasmon en fonction de la composition des alliages (Figure III-13). Lorsque l'on réunit les positions calculées à l'aide de la théorie de Drude, on note un décalage de 0,02 eV entre l'énergie du plasmon de l'alliage  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  et celle du plasmon de l'alliage  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ . Il n'est donc pas envisageable de distinguer ces deux compositions l'une de l'autre à partir de la position du plasmon. La différence visible sur la Figure III-13 entre l'alliage  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  et l'alliage  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  est également faible. Il est donc nécessaire d'obtenir le plus de précision possible sur les positions des plasmons à partir des mesures expérimentales.

<sup>[39]</sup> M. N. Obrovac et L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, 7, A93-A96.

<sup>[92]</sup> T. D. Hatchard et J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, 151, A838-A842.

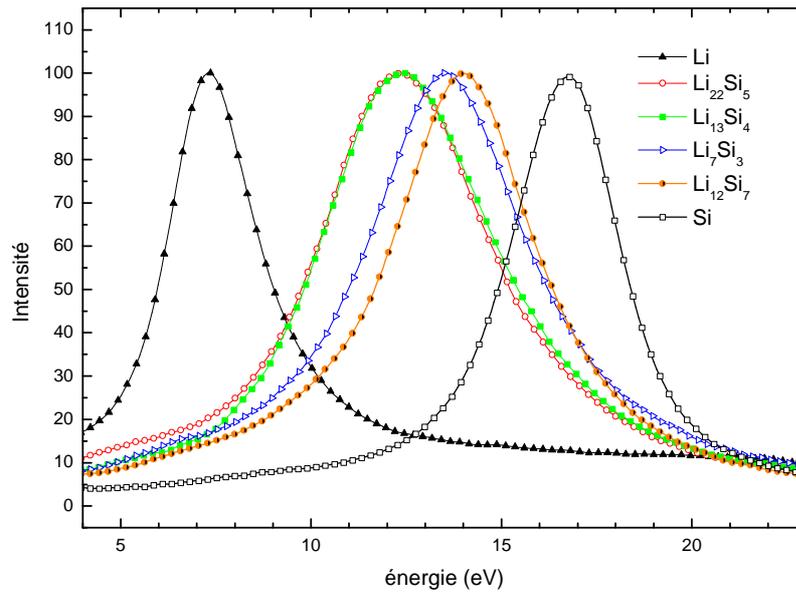


Figure III-13 : Ensemble des plasmons des alliages déconvolués et normalisés à une intensité maximale de 100

### 2.1.2 L'utilisation d'outils statistiques

Afin d'estimer au mieux la position des plasmons, nous avons toujours employé la même méthode (chapitre II/1.3.2.2.1). En plus de cette méthode, indépendante de l'expérimentateur, nous avons eu recours à des outils statistiques pour tirer profit de l'ensemble des spectres enregistrés sur chaque alliage.

Pour un alliage donné, les positions des plasmons, notées «  $x_i$  », sont déterminées à l'aide du modèle de Drude (1.3.2.2.1). La moyenne ( $\bar{x}$ ) calculée à partir des valeurs  $x_i$  n'est qu'une estimation car elle n'est basée que sur les valeurs enregistrées, ce qui impose l'utilisation d'une forme corrigée de l'écart type (équation [III-1]).

$$[\text{III-1}] \quad s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{(n-1)}}$$

Comme le nombre de spectres retenus sur une série de mesures est inférieur à trente, il est nécessaire d'employer la loi de Student. L'incertitude «  $I$  » est alors définie par l'équation [III-2], où  $t_{v,p}$  correspond au coefficient de Student. Donné par la table de Student (Annexe 2), ce coefficient est établi à partir de deux paramètres. Le premier, «  $v$  », correspond au degré de liberté, égal à  $n-1$ , et le second, «  $p$  », désigne l'intervalle de confiance choisi, soit 95 %.

$$[\text{III-2}] \quad I = t_{v,p} \times \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Tableau III-8 : Positions expérimentales des plasmons avec leurs incertitudes comparées aux positions théoriques du modèle de Drude

Alliage	Position expérimentale du plasmon (eV)	Incertitude (eV)	Position théorique (Drude) du plasmon (eV)	Écart théorie/expérience (eV)
Si	16.83	0.05	16.6	0.23
Li <sub>12</sub> Si <sub>7</sub>	14.21	0.03	13.5	0.71
Li <sub>7</sub> Si <sub>3</sub>	13.82	0.04	13.0	0.82
Li <sub>13</sub> Si <sub>4</sub>	12.83	0.02	12.2	0.63
Li <sub>22</sub> Si <sub>5</sub>	12.74	0.03	11.9	0.84
Li	7.5	X	8.0	-0.5

Cette méthode a finalement permis d'obtenir pour tous les alliages une incertitude inférieure à 0,1 eV sur la position du plasmon (Tableau III-8).

### 2.1.3 La dégradation sous le faisceau électronique

Afin de mettre en évidence la dégradation des alliages Li<sub>x</sub>Si sous le faisceau d'électrons, déjà évoquée à plusieurs reprises, nous avons effectué des mesures successives sur la même zone d'analyse. Ces mesures, rassemblées sur la Figure III-14, montrent un déplacement du plasmon vers les énergies plus importantes au fur et à mesure de l'exposition. Ce déplacement signifie que la proportion en lithium de la zone analysée diminue lors de l'exposition de la zone au faisceau d'électrons, le temps d'exposition entre chaque spectre étant de l'ordre de plusieurs dizaines de secondes.

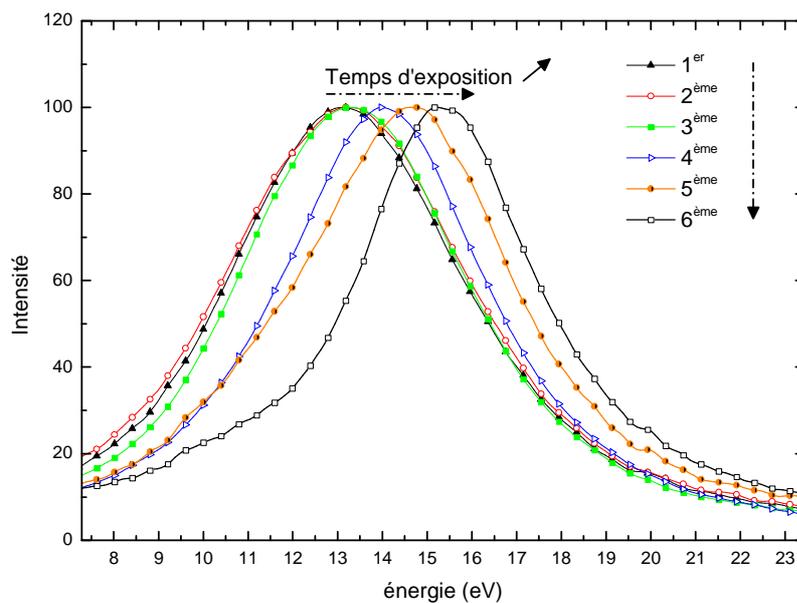


Figure III-14 : Visualisation de la détérioration sous le faisceau d'électrons de l'alliage Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>

Certaines précautions doivent donc être prises afin de limiter au maximum l'exposition pour l'enregistrement d'un spectre de pertes faibles. Il ne faut par exemple pas enregistrer deux spectres sur la même zone et il faut également éviter d'exposer la zone avant de procéder à l'analyse.

Une attention particulière doit donc être portée à la dégradation des alliages sous le faisceau d'électrons, pour construire notre base de données. Ceci nous a conduits à effectuer certains calculs théoriques afin de valider la base de données obtenue.

## 2.2 Confirmation de la base de données par les calculs théoriques

Des calculs de premier principe ont été réalisés par P. Moreau afin d'obtenir une comparaison avec les spectres expérimentaux. Le programme WIEN2k<sup>[93]</sup>, un code tenant compte du potentiel total et fondé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité, a ainsi été utilisé. Les calculs ont été faits avec l'approximation du gradient généralisé pour le potentiel d'échange et de corrélation. De leur côté, les coordonnées atomiques ont été relevées dans les cartes ICSD correspondantes et la base pour les ondes planes a été définie par  $RMT \times K_{max} = 7,0$ . De plus, le calcul auto-cohérent a été obtenu avec suffisamment de points  $k$  pour assurer la convergence. La fonction diélectrique a été déterminée grâce au programme Optic (faisant partie de l'ensemble WIEN2k) en calculant les valeurs propres jusqu'à 70 eV au-dessus du niveau de Fermi et dans le cas de structures anisotropes, une valeur moyenne des fonctions diélectriques a été utilisée pour générer le spectre du plasmon. La contribution des intra-bandes a aussi été incluse.

Pour une meilleure comparaison, les spectres expérimentaux ont été normalisés à l'aide de la règle de somme de Kramers-Kronig (équation [III-3]). Suite à cette normalisation, il est possible d'observer une très forte similitude entre les plasmons expérimentaux et les plasmons simulés, concernant leurs intensités comme leurs positions (Figure III-15).

$$[III-3] \quad 1 - \text{Re} \left[ \frac{1}{\varepsilon(0)} \right] = \frac{2}{\pi} \int_0^{\infty} \frac{\text{Im} \left[ \frac{-1}{\varepsilon(E)} \right]}{E} dE$$

<sup>[93]</sup> P. Blaha; K. Schwarz; G. K. H. Madsen *et al.*, Programme: WIEN2k 2001, Universität Wien, Austria.

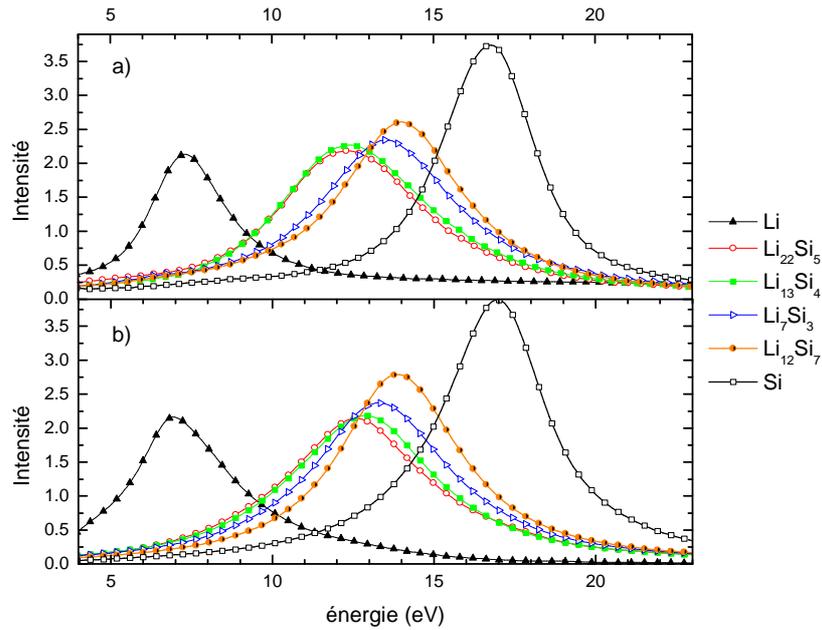


Figure III-15 : Comparaison graphique entre les spectres simulés (a) et les spectres expérimentaux (b)

La détermination de la position des spectres théoriques simulés est réalisée de la même manière que celle des spectres expérimentaux (chapitre II, paragraphe 1.3.2.2.1). Les positions ainsi obtenues sont bien plus proches des positions expérimentales que les positions calculées précédemment par la théorie de Drude (Tableau III-9). Les calculs théoriques viennent ainsi confirmer les positions obtenues expérimentalement sur l'ensemble des alliages.

Tableau III-9 : Comparaison des positions expérimentales et des positions théoriques (WIEN2K)

Alliage	Position expérimentale du plasmon (eV)	Position théorique (WIEN2K) du plasmon (eV)
Si	16.83	17.0
Li <sub>12</sub> Si <sub>7</sub>	14.21	14.1
Li <sub>7</sub> Si <sub>3</sub>	13.82	13.6
Li <sub>13</sub> Si <sub>4</sub>	12.83	13.1
Li <sub>22</sub> Si <sub>5</sub>	12.74	12.9
Li	7.5	7.4

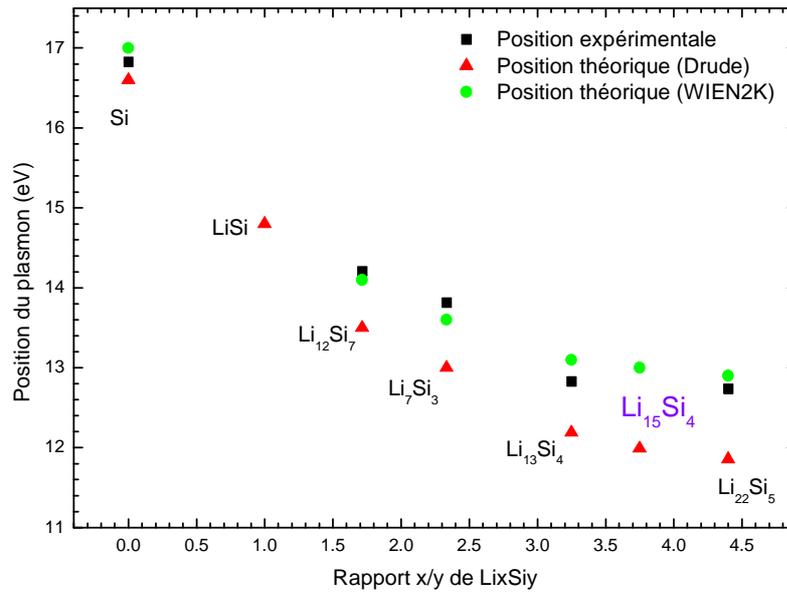


Figure III-16 : Visualisation graphique des positions expérimentales et théoriques des plasmons

Les spectres des pertes faibles offrent la possibilité d'étudier des zones plus épaisses que les spectres des pertes de cœur, tout en limitant la dégradation sous le faisceau. Cette nouvelle base de données, résumée sur la Figure III-16, représente un outil d'analyse locale précieux. Cependant, elle n'est établie qu'à partir d'alliages cristallisés et lors du cyclage d'électrodes à base de silicium, nous nous attendons à obtenir des alliages  $\text{Li}_x\text{Si}_y$  amorphes. Comme nous n'avons pas été en mesure de préparer expérimentalement des alliages amorphes, nous avons cherché à simuler le plasmon d'un alliage amorphe. Pour ce faire, K. Rasim, doctorant au sein de l'équipe, a généré la structure amorphe d'un alliage de même composition que l'alliage  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ . Le point de départ est donc une maille orthorhombique (Pbam) de  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  comprenant 104 atomes de lithium et 32 atomes de silicium. Cette maille est maintenue à une température simulée de 1500 °C pendant 9 ps. Ceci est réalisé en utilisant la théorie de fonctionnelle de la densité avec le code VASP<sup>[94]</sup> et avec les pseudo-potentiels donnés par PAW-PBE<sup>[95]</sup>. Ensuite, une trempe à 600 °C en 9 ps est effectuée avant de laisser relaxer la structure à un minimum local, via une routine de gradient conjuguée. A partir de cette structure, nous avons appliqué la même méthode que celle utilisée pour simuler les plasmons à l'aide du programme WIEN2K et ainsi obtenir la position du plasmon correspondant.

Finalement, la nature de la phase, amorphe ou cristalline, ne semble pas avoir une influence considérable sur la position du plasmon, puisque la position de 13,2 eV obtenue sur la phase amorphe est proche de celle de la phase cristalline qui est de 13,1 eV.

<sup>[94]</sup> J. P. Perdew; K. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.

<sup>[95]</sup> G. Kresse et D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, 59, 1758.

Après cette confirmation théorique de la base de données expérimentale, il est maintenant possible de l'employer sur les alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$ , aussi bien amorphes que cristallisés.

### 3 L'EELS appliquée à l'étude des électrodes en silicium

A partir de la base de données qui vient d'être établie, il est désormais possible d'étudier à l'échelle locale l'évolution de la composition d'une électrode lors du cyclage. Avant d'exposer les résultats obtenus lors du premier cycle (3.2), il convient d'exposer les difficultés rencontrées lors de ce type d'analyse (3.1).

#### 3.1 L'analyse délicate d'une électrode

Deux éléments principaux compliquent l'analyse des électrodes après cyclage. Le premier découle de la composition de l'électrode qui, après cyclage, est relativement complexe (3.1.1). Le second, déjà évoqué précédemment, est la dégradation sous le faisceau (3.1.2).

##### 3.1.1 Une composition riche

Les électrodes employées dans cette étude contiennent non seulement du silicium, mais également, un agent conducteur, du carbone SP, et un liant, à savoir, de la CMC. Même si le silicium se retrouve mélangé avec ces matériaux, il est relativement aisé de l'identifier avant le cyclage. Ce type d'identification peut en effet être réalisée avec l'EELS sur quelques nanomètres et ceci, même pour des électrodes à base de silicium ayant des compositions plus complexes<sup>[56]</sup>.

En revanche, l'analyse d'une électrode ayant cyclé peut s'avérer plus difficile en raison de sa structure et de sa composition. En plus de la réaction du silicium avec le lithium, qui modifie la structure de l'électrode par une expansion volumique importante, d'autres réactions parasites peuvent intervenir. A ces réactions, se produisant lors du cyclage, viennent s'ajouter les conditions de préparation de l'échantillon. Par exemple, un rinçage mal effectué laisserait sur l'échantillon des résidus du sel d'électrolyte.

---

<sup>[56]</sup> B. Lestriez; S. Desaeveer; J. Danet *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12*, A76-A80.

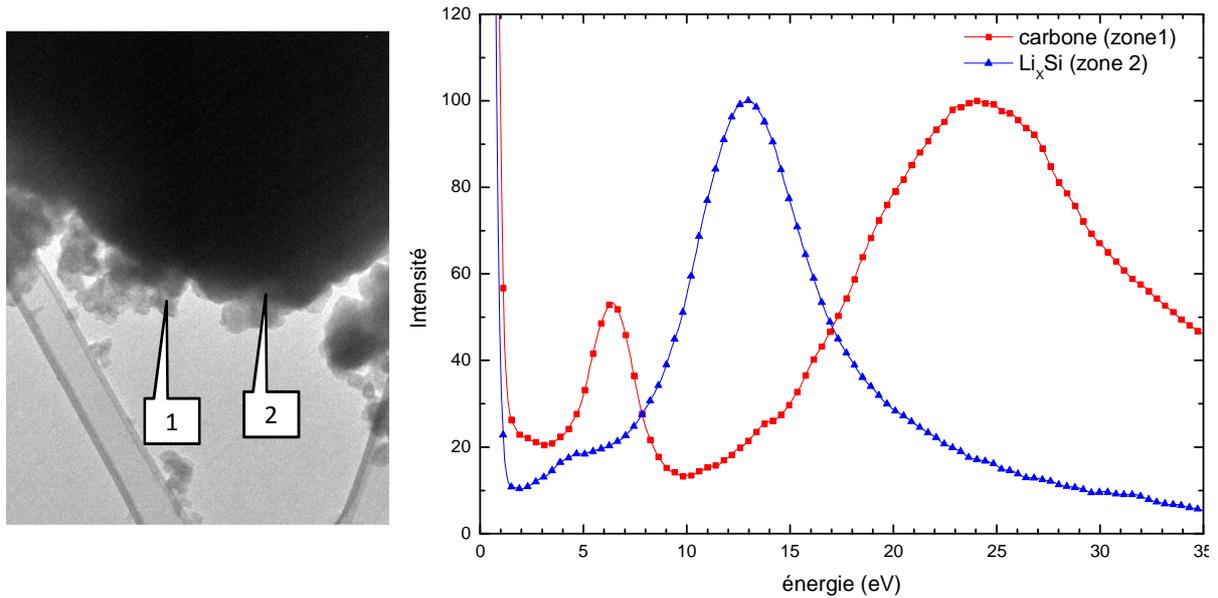


Figure III-17 : Mesures des pertes faibles sur différentes zones d'une électrode

Finalement, même si le silicium compose majoritairement l'électrode, il est parfois difficile, après le cyclage, de localiser une zone contenant uniquement du silicium et du lithium. La Figure III-17 illustre ce propos, en montrant deux zones distinctes, analysées autour d'une même particule, la première zone correspondant à du carbone et la seconde, à un alliage  $\text{Li}_x\text{Si}$ .

### 3.1.2 Une détérioration sous le faisceau plus rapide

Au cours des deux premières années de cette thèse, chaque enregistrement devait être lancé de manière individuelle. Il était alors délicat de maîtriser les temps d'exposition sous le faisceau entre chaque spectre, le temps d'exposition entre chaque acquisition étant de l'ordre de quelques dizaines de secondes. Toutefois, lors de la dernière année, un nouveau script pour l'acquisition, développé par M. Tencé, a été installé. Ce script permet de réaliser des enregistrements successifs de manière automatique, et donc, sur des temps plus courts. Les images enregistrées n'ont alors plus seulement deux dimensions (1340 x 400 pixels) mais trois. La troisième dimension, «z», correspond au numéro de l'enregistrement. Les traitements sur ces trois dimensions, tels que la soustraction du fond noir, la division par le gain, ou tout simplement, le traçage d'un profil, imposent de nombreuses et fastidieuses manipulations. Nous avons donc écrit un script fonctionnant sous DigitalMicrograph qui automatise ces traitements et permet également d'effectuer un alignement des spectres (Annexe 3).

Nous avons enregistré cinquante spectres successifs d'une microseconde chacun sur la même zone d'analyse. Le temps nécessaire à l'enregistrement de ces cinquante spectres est supérieur à cinquante microsecondes, notamment à cause du temps de lecture de la caméra. Ainsi, le temps total d'exposition n'est pas connu de manière précise, mais nous l'estimons aux alentours de quinze secondes. Afin de mieux visualiser l'évolution sous le faisceau d'électrons, la position du plasmon a

été déterminée après avoir moyenné les spectres par groupes de cinq. Les dix positions ainsi obtenues, rassemblées sur la Figure III-18, révèlent clairement une évolution sous le faisceau, avec un décalage du plasmon de 0,3 eV vers les hautes énergies, correspondant à un appauvrissement en lithium de la zone analysée lors de l'exposition au faisceau d'électrons.

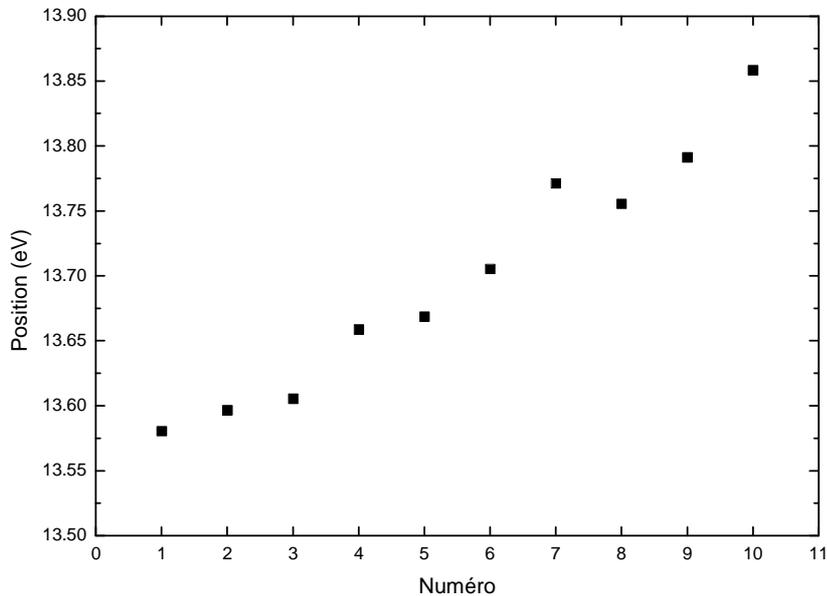


Figure III-18 : Visualisation de la détérioration sous le faisceau d'une électrode par les mesures de plasmons

Ainsi, en raison de sa composition et de sa tendance à se détériorer rapidement sous le faisceau d'électrons, l'électrode en silicium est difficile à analyser. Après avoir mis cette contrainte en évidence, il convient d'étudier plus précisément l'évolution de la composition de ce type d'électrode au cours du cyclage

### 3.2 Suivi de la composition lors du premier cycle

Lors du cyclage d'une électrode à base de silicium, plusieurs changements de composition importants ont lieu et peuvent être observés à l'échelle locale par le biais de la base de données. Nous limiterons tout d'abord notre propos à l'étude de la première décharge (3.2.1), puis, nous aborderons les résultats obtenus sur la première charge (3.2.2).

#### 3.2.1 Etude de la première décharge

L'évolution de la composition de l'électrode en silicium lors de la première décharge a été étudiée par J. Li et J. R Dahn, dont les résultats sont repris dans la Figure III-19.

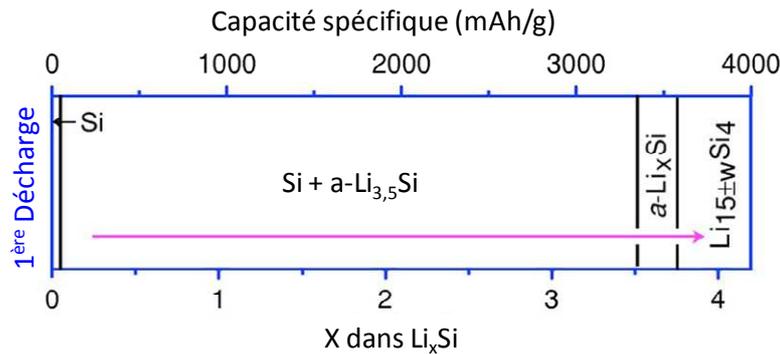


Figure III-19 : évolution de la composition lors de la première décharge selon J. Dahn

La composition locale ne pouvant être déterminée que post-mortem, il est obligatoire de stopper la cellule à différentes étapes du cyclage (Figure III-20) afin d'étudier la composition à différents stades de la décharge.

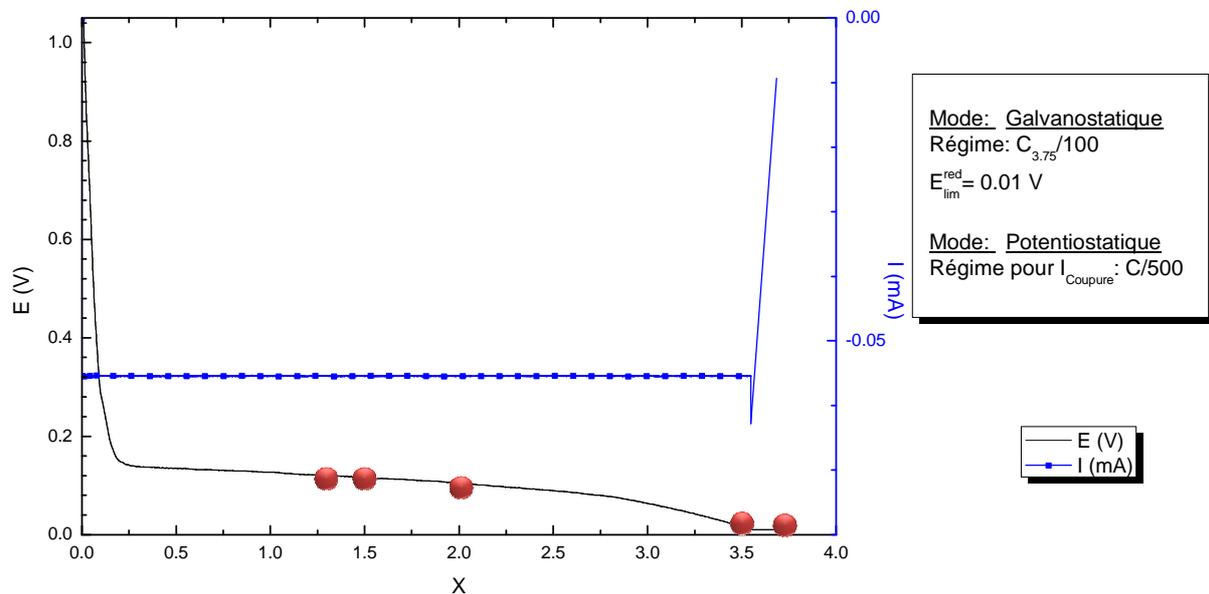


Figure III-20 : Visualisation sur une courbe de potentiel des étapes auxquelles les accumulateurs ont été stoppés pendant la première décharge

Les électrodes stoppées en milieu de première décharge se situent, selon J. R. Dahn, dans un domaine biphasé. Alors que nous nous attendions à observer uniquement des spectres comprenant deux plasmons pour caractériser ce domaine biphasé, toutes ces électrodes ont présenté des spectres avec un plasmon unique situé à 13,25 eV (Figure III-21). La présence de ce plasmon unique, avec une taille de sonde d'une cinquantaine de nanomètres, signifie que la zone analysée ne contient qu'une seule phase  $\text{Li}_x\text{Si}$ , que le taux de lithiation soit de 1,3; 1,5 ou de 2. A partir de cette position en énergie, la base de données nous permet de remonter à la composition de l'alliage, à savoir  $\text{Li}_{2,9(\pm 0,3)}\text{Si}$ . L'incertitude sur la composition est due au fait que la position du plasmon ne correspond à aucun alliage cristallisé connu. Il convient aussi de noter que la variation de la position du plasmon en fonction de la composition n'est pas linéaire.

Le stockage de lithium lors de la première décharge s'effectue donc via un processus biphasé commençant par la surface. Ceci explique également pourquoi la présence d'aucun plasmon caractéristique du silicium n'a été constatée pour les taux de lithiation les plus élevés (à partir de  $x=2$ ), alors que pour les taux de lithiation inférieurs, des plasmons sont parfois observés à 16,6 eV (Figure III-21).

Certains des spectres enregistrés sur ces électrodes révèlent la superposition de deux plasmons (Figure III-21). Néanmoins, les positions de ces deux plasmons ne correspondent pas aux positions attendues. En effet, l'analyse d'une zone comprenant deux phases séparées, l'une contenant du silicium, et l'autre l'alliage  $\text{Li}_{2,9}\text{Si}$ , donnerait une position à 16,6 eV et une seconde à 13,25 eV. Pour justifier les positions obtenues, il ne faut plus envisager la zone analysée comme étant composée de deux phases séparées, mais comme une nucléation de particules  $\text{Li}_{2,9}\text{Si}$  dans la phase de silicium. Il est ainsi possible d'obtenir un plasmon intermédiaire, comme cela a déjà été observé lors de la nucléation de nanoparticules d'aluminium dans une matrice  $\text{AlF}_3$  [96]. Ensuite, la position de ce plasmon intermédiaire peut être estimée à partir de la théorie du "milieu effectif" [97]. La fonction diélectrique effective est alors donnée par l'équation [III-4], où  $f_v$  désigne la fraction volumique des particules «a» dans la matrice «b». De plus, le plasmon de l'alliage  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  a une position très proche de celle du plasmon de l'alliage  $\text{Li}_{2,9}\text{Si}$ . Le calcul de la fonction diélectrique effective est donc réalisé à partir des fonctions diélectriques du silicium et de l'alliage  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ . Ainsi, avec une fraction volumique de 0,4, le spectre simulé s'apparente au spectre enregistré (Figure III-21).

$$\text{[III-4]} \quad \epsilon_m = \epsilon_b \times \frac{(1 + 2f_v)\epsilon_a + 2(1 - f_v)\epsilon_b}{(1 - f_v)\epsilon_a + (2 + f_v)\epsilon_b}$$

---

[96] C. A. Walsh, *Philosophical Magazine A* **1989**, 59, 227 - 246.

[97] J. C. M. Garnett, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* **1904**, 203, 385-420.

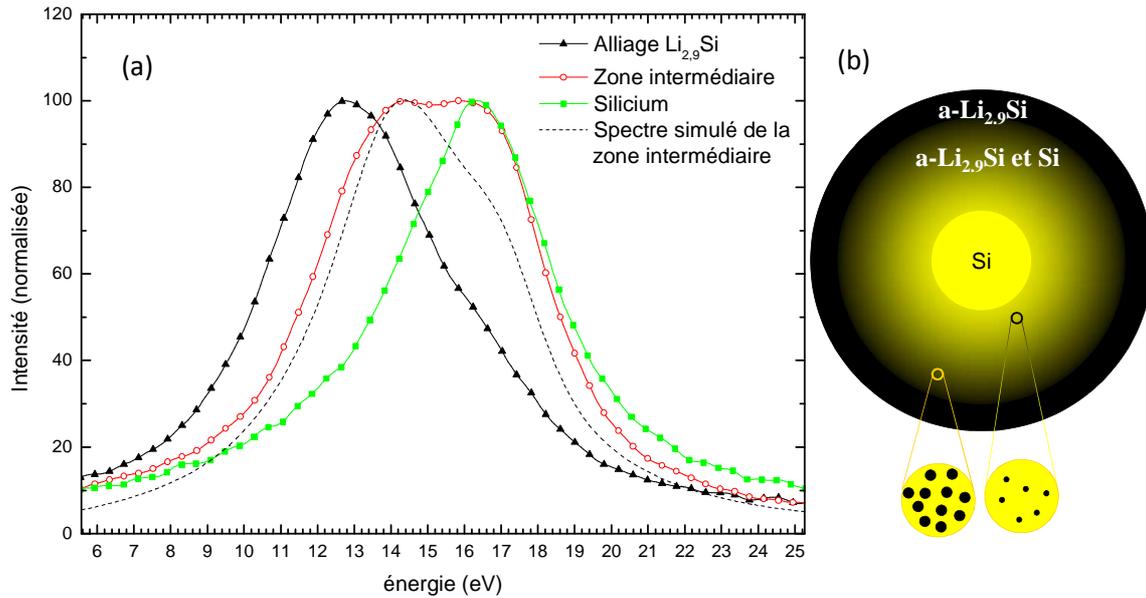


Figure III-21 : Les plasmons mesurés (a) sur les différentes zones d'analyses (b) pour des taux de lithiation compris entre 1,3 et 2 avec en pointillés, le spectre simulé de la zone intermédiaire

Par ailleurs, deux types d'électrodes différents ont été étudiés en fin de décharge. Pour le premier type d'électrodes, le cyclage est arrêté dès que le potentiel atteint 0,1 V, et pour le second type d'électrodes, lorsque le potentiel atteint 0,1 V, le potentiel est maintenu tant que le courant est supérieur à  $0,7 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ . Pour ces deux types d'électrodes, les plasmons mesurés sont distincts (Figure III-22). Pour le premier type, la position du plasmon est de 12,67 eV, soit légèrement inférieure à la position attendue. En effet, la position, qui malgré tout reste en accord avec la formation de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , devrait se situer aux alentours de 12,8 eV. Autrement dit, nous pensions que le plasmon serait positionné entre le plasmon de  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  (12,83 eV) et celui de  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  (12,74 eV). Pour le second type d'électrodes, lorsque le potentiel est maintenu, la position du plasmon est encore plus faible, c'est-à-dire située entre 12,2 eV et 12,4 eV. Cela signifie que la teneur en lithium est plus élevée que dans  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ . En fait, deux interprétations peuvent être effectuées concernant la position de ces plasmons: soit il y a formation d'une phase plus riche en lithium que la phase  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , soit il y a nucléation de lithium dans la phase  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ .

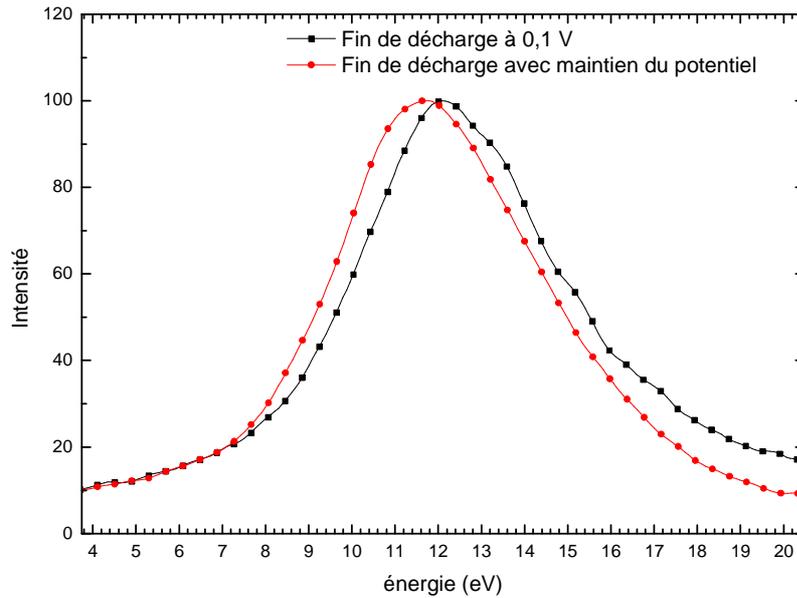


Figure III-22 : Les plasmons mesurés en fin de première décharge

Ainsi, lors de la première décharge, il se forme dans un premier temps une phase amorphe ayant une composition comprise entre la composition proposée par J. Li et J. R. Dahn<sup>[1]</sup> et celle donnée par Limthongkul *et al.* ( $\text{Li}_{2,2}\text{Si}$ )<sup>[98]</sup>. Vient ensuite la formation de la phase cristalline  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  et pour finir, la phase  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  s'enrichit en lithium, si l'on impose un potentiel à la fin de la décharge. Après avoir détaillé les changements qui se produisent pendant la première décharge, il faut désormais s'intéresser aux évolutions observées au cours de la première charge.

### 3.2.2 Etude de la première charge

Cette première charge de l'électrode à base de silicium se produit en deux étapes, si l'on se réfère à l'étude menée par J. Li et J. R. Dahn. Dans un premier temps, il se formerait un amorphe de composition  $\text{Li}_2\text{Si}$  et une partie de la phase cristalline  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  serait conservée, puis à partir de  $x=2$ , c'est-à-dire quand tout le  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  est converti en  $\text{Li}_2\text{Si}$ , il ne resterait plus qu'un alliage amorphe.

<sup>[1]</sup> J. Li et J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A156-A161.

<sup>[98]</sup> P. Limthongkul; Y. I. Jang; N. J. Dudney *et al.*, *J. Power Sources* **2003**, *119*, 604-609.

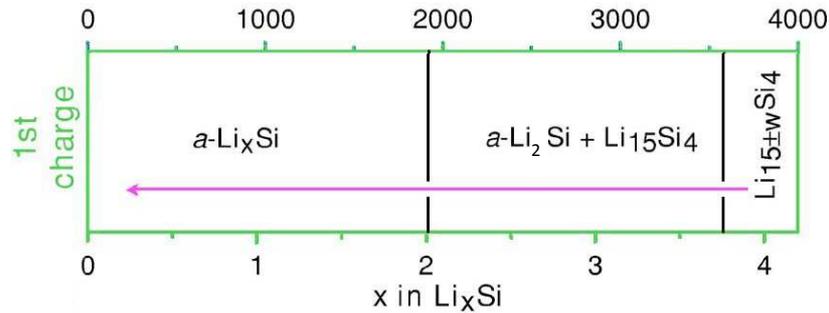


Figure III-23 : évolution de la composition lors de la première charge selon J. Li et J.R. Dahn

Dans le cadre de nos recherches, trois électrodes ont été étudiées lors de la première charge, l'une stoppée à un potentiel de 0,6 V, et les deux autres, pendant la charge (Figure III-24).

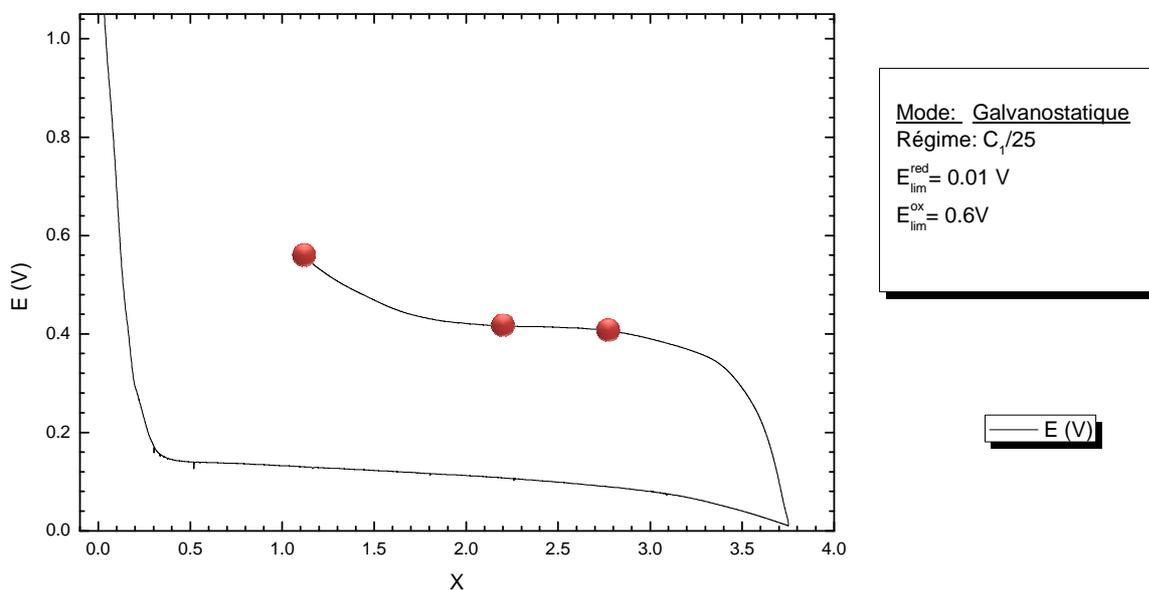


Figure III-24 : Visualisation sur une courbe de potentiel des étapes auxquelles les accumulateurs ont été stoppés pendant la première charge

La première électrode analysée est celle de l'accumulateur le moins rechargé, c'est-à-dire celui stoppé à un taux de lithium de 2,8. Contre toute attente, certains des plasmons mesurés sur cette électrode correspondent au silicium. La phase  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  n'a pas été repérée, ce qui est justifié si elle se situe au cœur des grains. Nous relevons toutefois la présence d'autres phases lithiées, avec notamment des plasmons situés entre 13,5 eV à 13,8 eV, soit un alliage dont la composition est comprise entre  $\text{Li}_{2,3}\text{Si}$  et  $\text{Li}_{2,6}\text{Si}$ .

Si la composition  $\text{Li}_{2,3}\text{Si}$  est en accord avec celle proposée par J. Li et J.R. Dahn, il ne devrait cependant pas y avoir de silicium dans cette électrode. Par ailleurs, sur les quelques spectres enregistrés sur l'électrode provenant de la cellule stoppée à la composition  $\text{Li}_2\text{Si}$ , aucun ne correspond au silicium. Les analyses réalisées sur ses électrodes ont néanmoins un point commun : elles révèlent toutes la présence de plasmons situés entre 14 eV et 15 eV, indiquant ainsi la présence

de phases dont la teneur en lithium est inférieure à celle de  $\text{Li}_2\text{Si}$ . La diversité de ces positions découle probablement d'une inhomogénéité de ces électrodes. Pour valider ces résultats et confirmer la présence de silicium, il serait nécessaire d'analyser d'autres électrodes à des stades de charge similaires.

Pour la dernière électrode, provenant de la cellule stoppée à 0,6 V, les plasmons indiquent une composition assez variée, qui s'étend du silicium à certaines phases contenant du lithium. Sur cette électrode, la zone analysée pour laquelle la teneur en lithium est la plus importante contient 1,3 atome de lithium pour un atome de silicium. Cette dernière phase correspond à la composition de la phase amorphe attendue, puisqu'à 0,6 V la composition théorique est  $\text{Li}_{1,1}\text{Si}$ . Nous ne pensions pas observer de silicium dans cette électrode. Cette fois, il semblerait intéressant d'effectuer de la micro diffraction électronique afin de déterminer si le silicium détecté est amorphe ou cristallisé. Il serait ainsi possible de savoir si ce silicium provient de grains de silicium isolés n'ayant pas participé au cyclage, donc cristallisés, ou si le silicium a été formé par l'extraction totale du lithium contenu dans  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , auquel cas, ce silicium serait amorphe. Ceci semble également indiquer une inhomogénéité de l'électrode analysée.

Finalement, la répétition de l'ensemble de ces analyses sur des électrodes ayant cyclé à un régime plus lent permettrait de confirmer ou d'infirmer ces résultats, tout en minimisant l'inhomogénéité des électrodes.

## Conclusion

Après avoir vérifié qu'ils ne contenaient pas d'impuretés, les alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  ont été analysés à l'aide de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons. Les analyses des pertes de cœur ont tout d'abord permis de confirmer la composition de l'alliage à l'échelle locale (50 nm).

Puis, l'analyse des pertes faibles, appliquée à ces alliages, a permis d'établir une nouvelle base de données reliant la position du plasmon à la composition de l'alliage  $\text{Li}_x\text{Si}$ . Cette base de données a été utilisée sur des électrodes à base de silicium afin d'observer l'évolution de la composition lors du premier cycle. Il a ainsi été mis en évidence, à l'échelle de quelques dizaines de nanomètres, la formation d'une phase  $\text{Li}_{2,9}\text{Si}$  lors de la première décharge.

Puis nous avons montré une forte inhomogénéité des électrodes lors de la première charge, avec notamment la présence dès le début de la charge de phases faiblement lithiées ( $\text{Li}_{<2}\text{Si}$ ) et de silicium.

Avant la création de cette base de données, aucune technique ne permettait de déterminer la composition des alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  quels qu'ils soient. Les seules compositions d'alliages proposées lors d'analyse d'électrodes l'ont été à partir d'analyses par diffraction des rayons X en observant la

diminution des pics du silicium ou de l'alliage  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ . Une nouvelle méthode d'analyse, plus complète car applicable à n'importe quelle composition d'alliage, a ainsi été mise en place.



Chapitre IV:  
Les alliages cristallisés  $\text{Li}_x\text{Si}$  en tant que  
matériaux d'électrodes

---



Peu d'études ont été consacrées aux propriétés électrochimiques des alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  cristallisés autres que l'alliage  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , si ce n'est la publication de J. Y. Kwon *et al.* parue en 2010 concernant l'alliage  $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ . Partant de ce constat et ayant préalablement préparé des alliages cristallisés, il nous a paru utile de les étudier en tant que matériaux d'électrodes potentiels (1). Ainsi, la première partie de ce chapitre s'attache principalement à décrire les étapes de fin de stockage du lithium ou fin d'extraction du lithium des alliages (2), alors que la seconde s'intéresse davantage aux réactions en cours de cyclage (3).

## 1 Propos introductifs au cyclage des alliages $\text{Li}_x\text{Si}$ cristallisés

L'utilisation d'alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  cristallisés en tant que matériaux d'électrodes offre des avantages à de multiples égards (1.1). Cependant, la taille des grains des alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  cristallisés préparés est assez importante (quelques microns) et risque de provoquer des problèmes de conductivité électrique. C'est pourquoi, nous avons choisi d'ajouter du noir de carbone à hauteur de 50 % (pour assurer une bonne conductivité), mais il ne faut cependant pas négliger l'impact de ce matériau sur le cyclage (1.2).

### 1.1 L'intérêt d'utiliser les alliages $\text{Li}_x\text{Si}$ cristallisés comme matériaux d'électrode

Dans l'article de J. Y. Kwon *et al.*, l'alliage cristallisé  $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$  est formé par électrochimie à partir de silicium en maintenant le potentiel à 0,0 V à une température de 120 °C. A partir de cette phase cristalline, J.Y. Kwon *et al.* ont montré qu'il était possible d'extraire une grande partie du lithium présent dans l'alliage pour former une phase amorphe, puis que la décharge suivant cette délithiation mènait à température ambiante à la formation de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  (Figure IV-1).

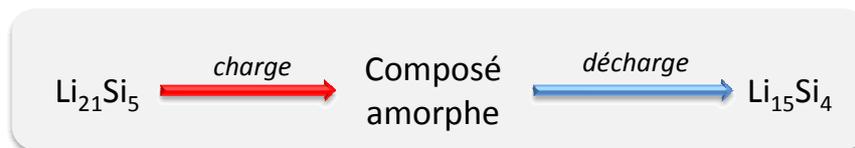


Figure IV-1 : Schéma réactionnel du cyclage de  $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$

Nous proposons d'explorer une autre voie expérimentale et de construire l'électrode à partir d'un alliage cristallisé préalablement synthétisé, l'utilisation de tels alliages en tant que matériaux d'électrodes présentant de multiples intérêts.

L'électrode négative constituée à partir de ces alliages est en partie composée de lithium, contrairement aux électrodes en silicium. Elle peut donc être utilisée comme source de lithium, vis-à-vis d'une électrode positive qui nécessitent une première étape de lithiation ( $\text{LiV}_3\text{O}_8$  <sup>[99,100,101]</sup>). En

<sup>[99]</sup> J. Kawakita; Y. Katayama; T. Miura *et al.*, *Solid State Ionics* **1998**, 107, 145-152.

tant que source de lithium, ce type d'électrode négative peut atteindre une capacité spécifique théorique de  $1720 \text{ mAh.g}^{-1}$  pour la composition  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ , voire de  $2011 \text{ mAh.g}^{-1}$  avec l'alliage  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  (Figure IV-2). Les capacités calculées prennent en compte non seulement la masse de silicium, mais aussi la masse de lithium contenu dans l'alliage de départ.  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  représentant la plus riche des phases formées par voie électrochimique à température ambiante, il est en théorie envisageable de stocker du lithium dans les phases possédant une teneur en lithium inférieure ( $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ ,  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ), jusqu'à la cristallisation de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ . A partir de cette supposition, il est possible d'estimer la capacité d'un alliage lorsque le cyclage débute par une réduction (Figure IV-2).

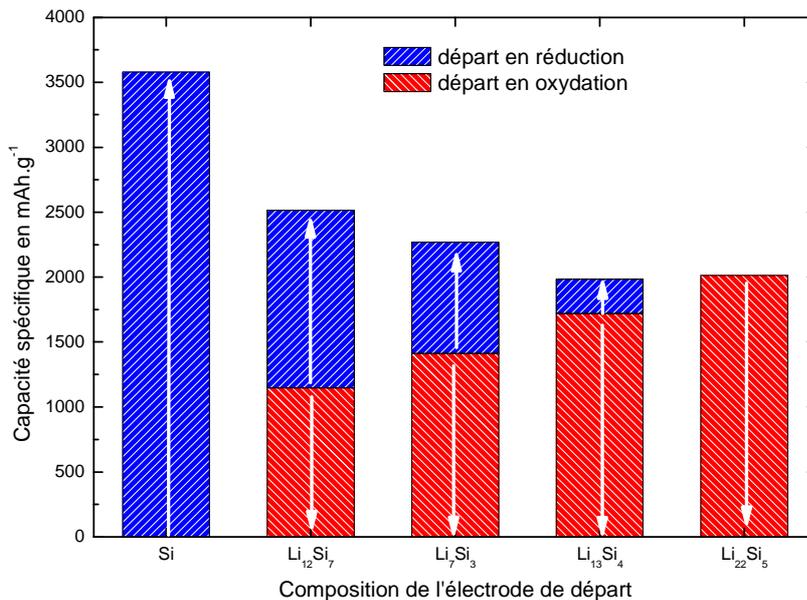


Figure IV-2 : Capacité en charge et en décharge d'une électrode en fonction de la teneur en lithium de l'alliage de départ.

Utiliser des alliages cristallisés comme matériaux d'électrodes permet également de minimiser les contraintes mécaniques subies par l'électrode lors de la lithiation. En considérant, dans un premier temps, que les deux réactions de stockage et d'extraction du lithium à partir d'un alliage  $\text{Li}_x\text{Si}$  cristallisé aboutissent respectivement à la formation de silicium et à la formation de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , les expansions volumiques correspondantes sont théoriquement inférieures à celle provoqué par la lithiation du silicium. La Figure IV-3 illustre ce propos en représentant les expansions volumiques, théoriquement calculées, lors du stockage ou de l'extraction de lithium, à partir de l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ . Les expansions volumiques engendrées par le stockage ou l'extraction de lithium de  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ , sont environ deux fois inférieures à l'expansion volumique d'une électrode en silicium. Ainsi, selon ces calculs

<sup>[100]</sup> G. Pistoia; S. Panero; M. Tocci *et al.*, *Solid State Ionics* **1984**, *13*, 311-318.

<sup>[101]</sup> M. Dubarry; J. Gaubicher; D. Guyomard *et al.*, *Solid State Ionics* **2009**, *180*, 1511-1516.

théoriques, les électrodes réalisées à partir de l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  minimiseraient les contraintes mécaniques qui sont en partie à l'origine de la perte de tenue au cyclage.

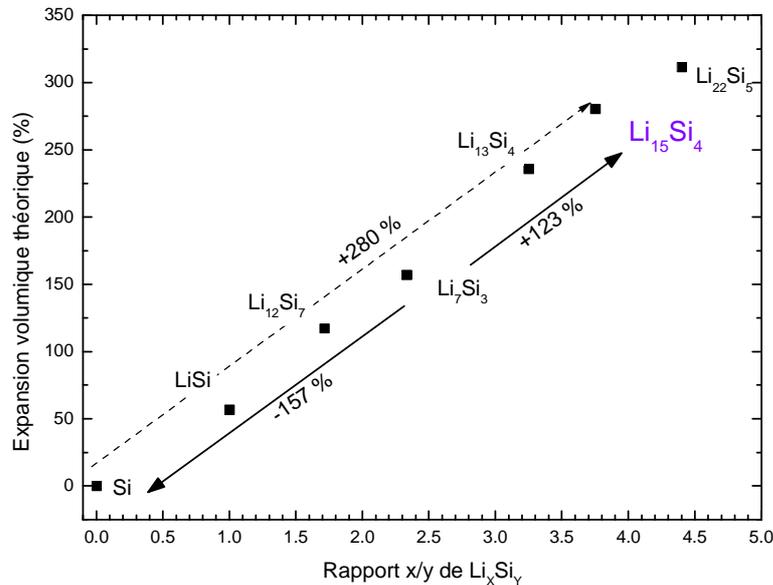


Figure IV-3 : Expansion volumique théorique calculée à partir des structures d'alliages  $\text{Li}_x\text{Si}_y$  connues (reprise de la Figure I-9)

Comme nous venons de l'exposer, ces alliages offrent certains intérêts, mais ils possèdent aussi un inconvénient majeur : ils ne peuvent pas être exposés à l'air ou à l'eau sans risquer une détérioration rapide. Il est donc impossible d'utiliser la voie aqueuse qui a déjà prouvé ses atouts dans la formulation des électrodes à base de silicium<sup>[52]</sup>. Cependant les intérêts que présentent ces alliages, ainsi que le manque d'information d'ordre électrochimique à leur propos, nous incite à étudier leurs comportements en tant que matériaux d'électrode. Cette étude pourrait par ailleurs fournir des informations complémentaires sur le cyclage du silicium. Ayant manqué de temps pour mener à bien l'analyse complète de l'ensemble des alliages cristallisés, nous nous sommes focalisés sur deux d'entre eux. Le premier, l'alliage  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ , a une composition très proche de celle de l'alliage  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  formé en fin de réduction lors du cyclage d'électrodes à base de silicium, et le second, l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ , est doté pour sa part d'une composition intermédiaire entre le silicium et  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ .

## 1.2 Influence de l'addition de carbone dans la composition d'une électrode

Pour assurer la conductivité de l'électrode, 50% (massique) de noir de carbone ont été ajoutés à l'alliage de départ (cf. paragraphe 3.1.2 du chapitre 2 pour la préparation de l'électrode). Dans cette proportion, il n'est plus envisageable de négliger l'insertion de lithium dans le carbone. C'est pourquoi, afin de distinguer le lithium réagissant avec l'alliage de celui utilisé par le carbone, une

<sup>[52]</sup> D. Mazouzi; B. Lestriez; L. Roue *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12*, A215-A218.

électrode composée uniquement de carbone a été réalisée. Cette électrode a ensuite été cyclée dans des conditions similaires à celles choisies pour les cyclages des alliages en mode galvanostatique (Figure IV-4). Comme le carbone est un bon conducteur électronique, nous estimerons pour la suite que les conditions de cyclage sont proches de celles d'un cyclage effectué à l'équilibre.

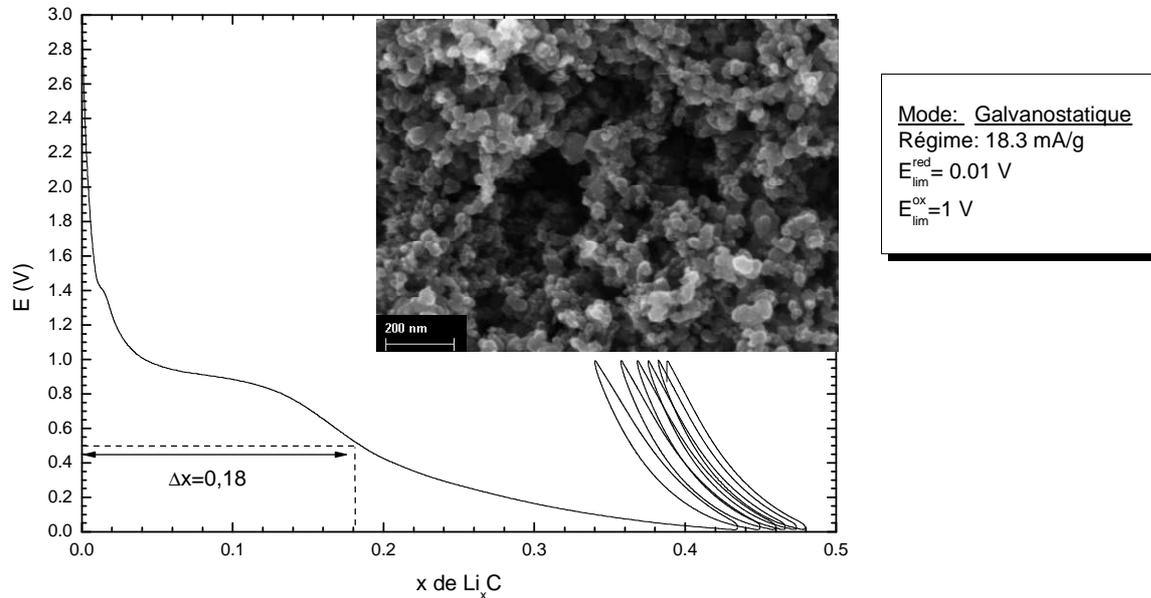


Figure IV-4 : Cyclage en mode galvanostatique du carbone seul avec en insert l'image MEB du carbone

Le potentiel en circuit ouvert de l'électrode composée d'un mélange alliage/carbone ( $\approx 0,5$  V avec  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ ) est bien inférieur à celui observé lorsque l'électrode ne contient que du carbone ( $\approx 2,8$  V). L'alliage lithié peut alors être considéré comme un réducteur vis-à-vis du carbone. Il est alors probable que l'alliage, en tant que réducteur, réagisse avec le carbone lors du contact avec l'électrolyte, tout comme le ferait le lithium pur dans des conditions similaires. Le potentiel d'équilibre de 0,5 V relevé pour l'électrode composite  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ /carbone (50/50) et mesuré après contact avec l'électrolyte se situe entre le potentiel mesuré pour l'alliage seul (0,43 V) et celui enregistré pour le carbone seul (2,8 V) par rapport au potentiel du lithium. Il convient également de noter qu'une électrode composée uniquement de carbone atteint ce potentiel (0,5 V) après la formation de la SEI<sup>[102,103]</sup> (Solid Electrolyte Interphase) et pour un taux de lithium égal à 0,18 (Figure IV-4). Le cyclage de l'électrode de carbone révèle aussi une forte irréversibilité du premier cycle.

De ces observations découle l'hypothèse de réaction, décrite sur la Figure IV-5, selon laquelle une partie du lithium contenu dans l'alliage est extraite de  $\text{Li}_x\text{Si}$  pour former une SEI à la surface du carbone et probablement également, à la surface de l'alliage. Cette réaction de formation d'une SEI

<sup>[102]</sup> K. Takeji; N. Terada; K. Kumai *et al.*, *J. Power Sources* **1995**, 55, 191-195.

<sup>[103]</sup> K. Takeji; K. Kumai; Y. Kobayashi *et al.*, *J. Power Sources* **1995**, 54, 171-174.

par l'extraction du lithium de l'alliage cristallisé, bien que n'étant qu'une hypothèse, sera évoquée à plusieurs reprises dans la troisième partie de ce chapitre, afin d'apporter des arguments susceptibles de la valider et de la compléter.

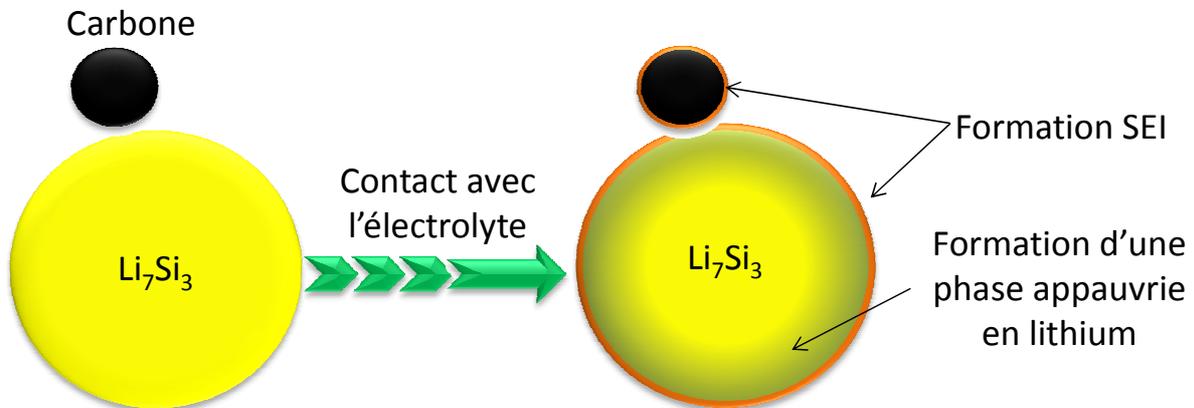


Figure IV-5 : Schéma d'hypothèse de réaction entre le carbone et l'alliage lors de l'entrée en contact avec l'électrolyte

## 2 Stockage et extraction du lithium des alliages cyclés en mode galvanostatique

Pour comprendre les réactions qui se produisent lors du cyclage d'alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  cristallisés au regard des phénomènes de stockage et d'extraction du lithium, des cyclages en mode galvanostatique (2.1.) couplés à des analyses de diffraction des rayons X (2.2.) ont été réalisés.

### 2.1 Stockage et extraction théoriques comparées aux résultats galvanostatiques

Avec une teneur de carbone de 50 %, il est primordial d'estimer les taux de lithiation correspondant au carbone lors du cyclage d'un alliage. Selon l'hypothèse de la réaction entre le carbone et l'alliage, exprimée précédemment (Figure IV-5), le carbone a en partie déjà réagi avec du lithium de l'alliage lors du contact avec l'électrolyte. Pour estimer le taux de lithium ayant réagi avec le carbone et celui qui va réagir lors d'un départ en décharge, il faut se baser sur le potentiel d'équilibre de l'électrode composite. Par exemple, pour l'électrode composée d'un mélange  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ /carbone (50/50), le potentiel d'équilibre est mesuré à 0,5 V. Pour une électrode composée à 100 % de carbone, le taux de lithiation à 0,5 V est de 0,18 et il faut incorporer 0,25 atomes de lithium supplémentaires pour atteindre un potentiel de 0,01 V (Figure IV-6). Il convient ensuite de calculer, pour chaque composition d'électrode, le rapport entre le nombre de moles de carbone et le nombre de moles de silicium ( $N_C/N_{Si}$ ) (Tableau IV-1, 3<sup>ème</sup> colonne). Lors du cyclage, le taux de lithium ( $x$ ) est exprimé par atome de silicium. Il suffit alors de multiplier le rapport  $N_C/N_{Si}$  et les  $\Delta x$  déduits du cyclage du carbone pour estimer les  $\Delta x$  relatifs au carbone lors du cyclage d'une électrode composite. Le Tableau IV-1 résume l'ensemble de ces calculs pour les alliages  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  et  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  et confirme

ainsi que la quantité de lithium réagissant avec le carbone n'est pas négligeable pour ces compositions d'électrodes.

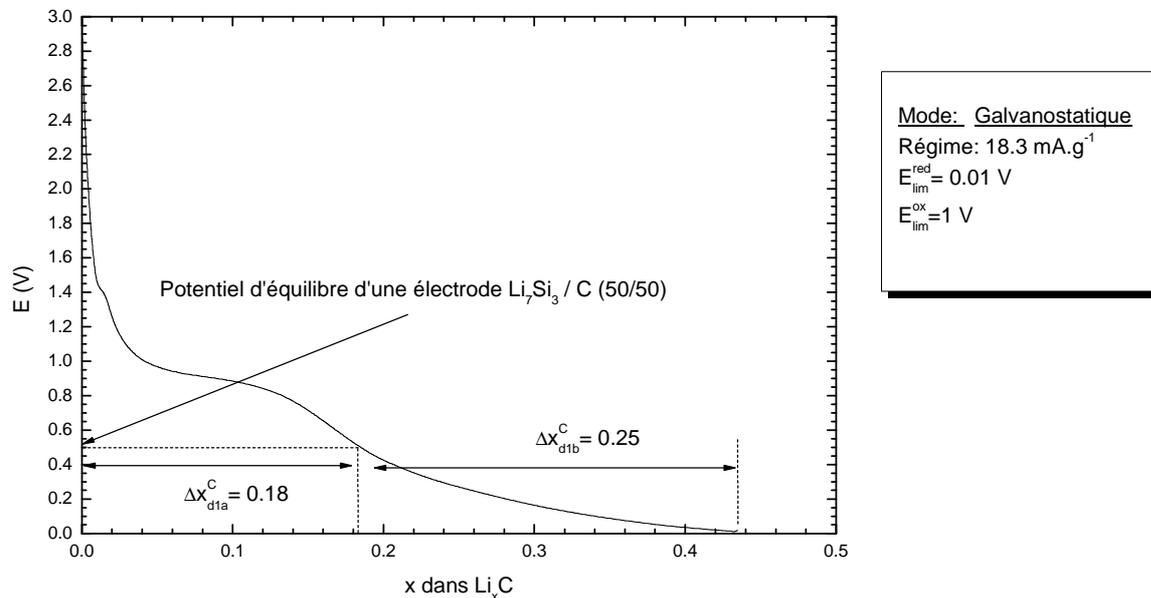


Figure IV-6 : Décharge d'une électrode constituée uniquement de noir de carbone puis estimation du nombre d'atomes de lithium qui réagissent avec un atome de carbone pour l'électrode  $\text{Li}_7\text{Si}_3 / \text{C}$  (50/50)

Tableau IV-1 : Nombres d'atomes de lithium réagissant en théorie avec le carbone dans chacune des électrodes composites (alliage/carbone)

Composé	$N_{\text{Li}} / N_{\text{Si}}$	$N_{\text{C}} / N_{\text{Si}}$	Potentiel d'équilibre de l'électrode composite (V)	$\Delta x_{d1a}^C$	$\Delta x_{d1b}^C$	Nombre d'atomes de lithium extraits par atome de silicium pour la réaction SEI	Nombre d'atomes de lithium pouvant réagir en théorie avec le carbone (par atome de silicium)
Si		2,34	3	0	0,43	0	1
$\text{Li}_7\text{Si}_3$	2,33	3,69	0,50	0,18	0,25	0,66	0,92
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$	3,25	4,22	0,40	0,20	0,23	0,84	0,97
$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$	4,4	4,88	0,33	0,22	0,21	1,07	1,03

Selon l'hypothèse de réaction décrite par la Figure IV-5, il se forme également une SEI sur l'alliage. Contrairement au carbone, il est difficile d'évaluer le taux de lithium consommé par cette SEI. Les calculs théoriques sont effectués en négligeant la formation de la SEI sur l'alliage. Ainsi, pour l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ , si 0,66 atomes de lithium par atome de silicium sont extraits de l'alliage pour former la SEI sur le carbone (Tableau IV-1), la composition moyenne de l'alliage contenu dans l'électrode n'est plus  $\text{Li}_{2,33}\text{Si}$  ( $\text{Li}_7\text{Si}_3$ ) mais  $\text{Li}_{1,67}\text{Si}$ . Par conséquent, pour l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ , lors d'un départ en charge, il ne

sera en théorie envisageable d'extraire que 1,67 atomes de lithium par atome de silicium et non 2,33.

En revanche, lors d'un départ en décharge pour une électrode composite ( $\text{Li}_7\text{Si}_3/\text{C}$ , 50/50), il devrait y avoir une consommation de 0,92 atomes de lithium pour le carbone, et 2,08 atomes de lithium pour l'alliage, en supposant que la plus riche des phases formées soit  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  ( $\text{Li}_{3,75}\text{Si}-\text{Li}_{1,67}\text{Si} = 2,08 \text{ Li}$ ). La Figure IV-7 résume l'ensemble de ces calculs théoriques pour les alliages  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  et  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ . Cette Figure IV-7 montre également les taux de lithiation obtenus expérimentalement lors d'un cyclage en mode galvanostatique, avec un départ en charge ou en décharge, pour un régime de  $\text{C}_1/25$ . Remarquons que si l'extraction du lithium des alliages est relativement aisée, son stockage est en revanche plus difficile à réaliser (Figure IV-8). Il ne faut pas oublier que la formulation des électrodes n'est pas optimisée (taille des grains, liant...), ce qui explique également pourquoi lors du cyclage de l'électrode en silicium, la composition globale correspondant à une transformation complète du silicium en  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  n'est pas atteinte.

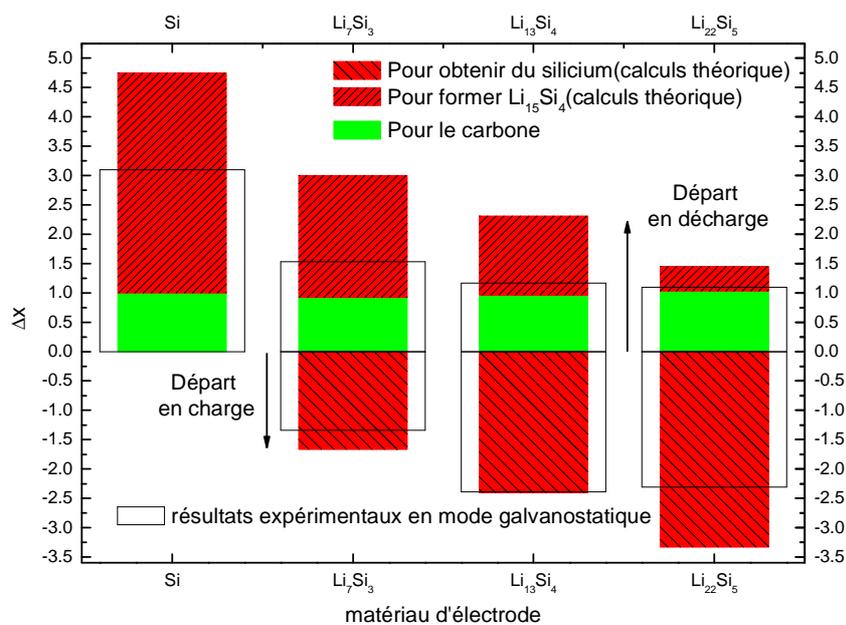


Figure IV-7 : Nombre d'atomes de lithium stockés ou extraits par le cyclage en mode galvanostatique, comparaison entre résultats expérimentaux et théorie

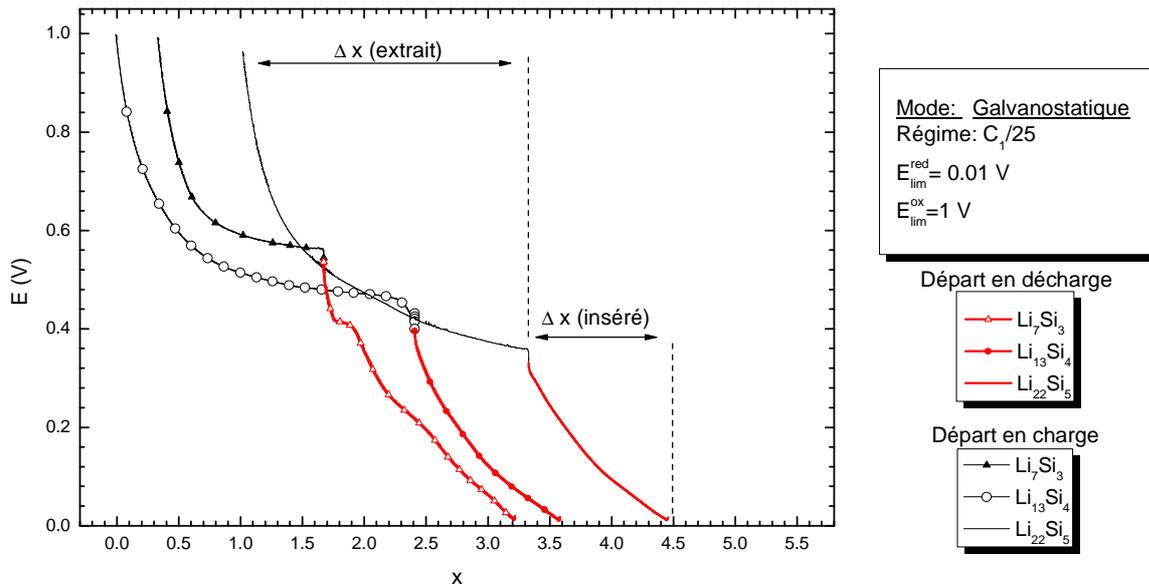


Figure IV-8 Cyclage en mode galvanostatique des alliages  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ ,  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  et  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ , avec un départ soit en charge, soit en décharge

L'interprétation complète de ces résultats demeurant délicate, les mesures de diffraction des rayons X vont permettre d'apporter des informations sur le système à certaines étapes clés du cyclage.

## 2.2 Exploration de la composition par DRX en fin de charge et de décharge

L'étude menée par diffraction des rayons X n'est réalisée que sur les alliages  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  et  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  et plus particulièrement en fin de charge ou de décharge. Les électrodes construites à partir de ces alliages contiennent déjà du lithium, les cellules ne sont donc ni complètement chargées, ni complètement déchargées. Le cyclage peut alors débuter soit en charge (2.2.1), soit en décharge (2.2.2).

### 2.2.1 L'étude par DRX réalisée lors d'un départ en charge

Les cellules dont le cyclage a commencé en charge sont stoppées soit à la fin de la première charge (1,0 V), soit à la fin de la première décharge (0,01 V), respectivement notées A et B sur la Figure IV-9.

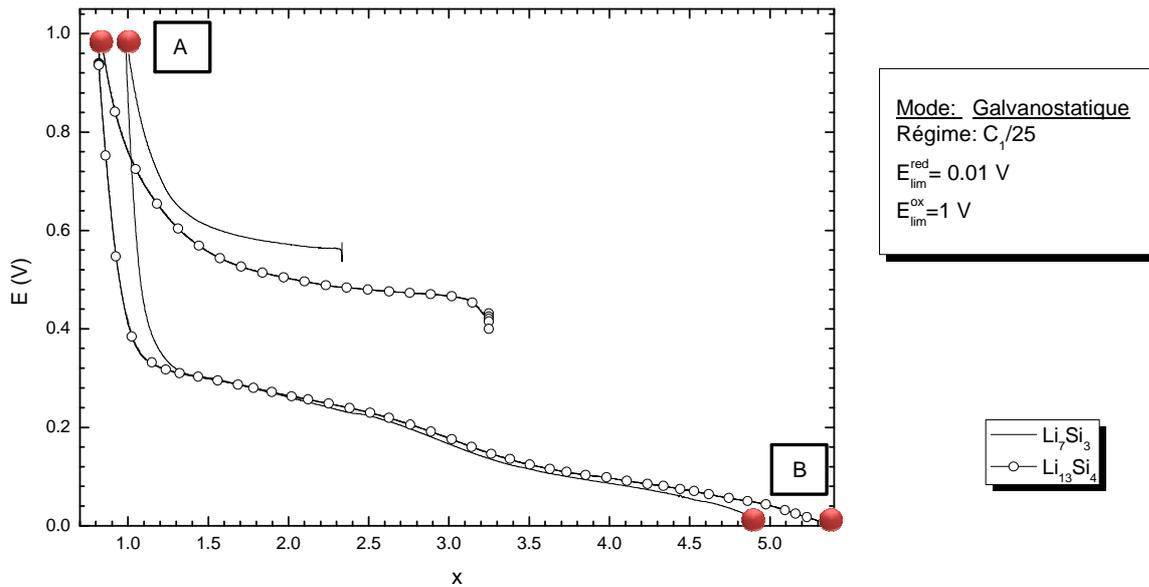
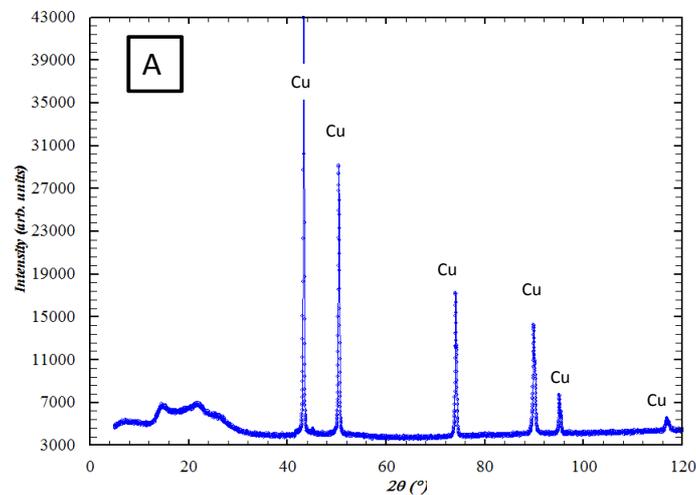


Figure IV-9 : Etat de charge des électrodes étudiées par DRX avec un départ en charge

Les résultats obtenus sur les deux alliages utilisés,  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  et  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ , sont identiques. En effet, pour les électrodes préparées avec l'alliage  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  comme pour celles préparées à partir de l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ , un composé amorphe est obtenu à la fin de la première charge et l'alliage de départ n'est plus visible en diffraction des rayons X. La formation de l'alliage  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  (Figure IV-10) peut également être relevée à la fin de la décharge.



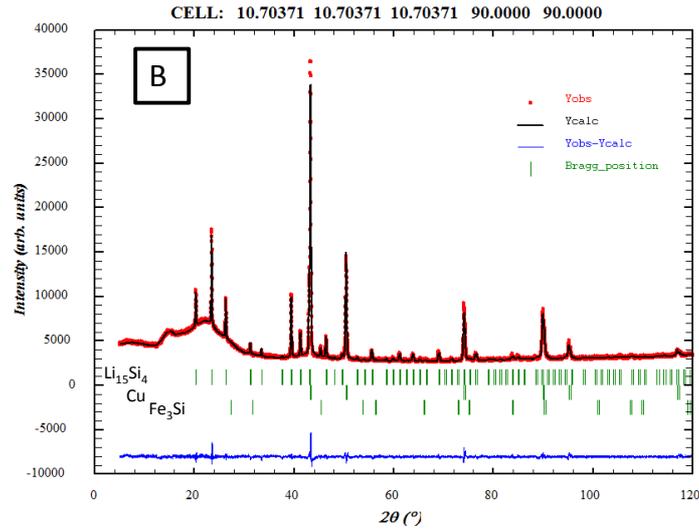


Figure IV-10 : Analyse par DRX avec en "A" le composé amorphe de fin de charge et en "B" le profilmatching avec la structure de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  sur une électrode de  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  en fin de première décharge

Comme l'illustre la Figure IV-11, résumant les résultats expérimentaux lors d'un départ en charge, le cyclage des alliages cristallisés  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  et  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  est similaire à celui d'une électrode de  $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ . Par ailleurs, à partir de la formation du composé amorphe, le cyclage semble assez comparable à celui du silicium amorphe.

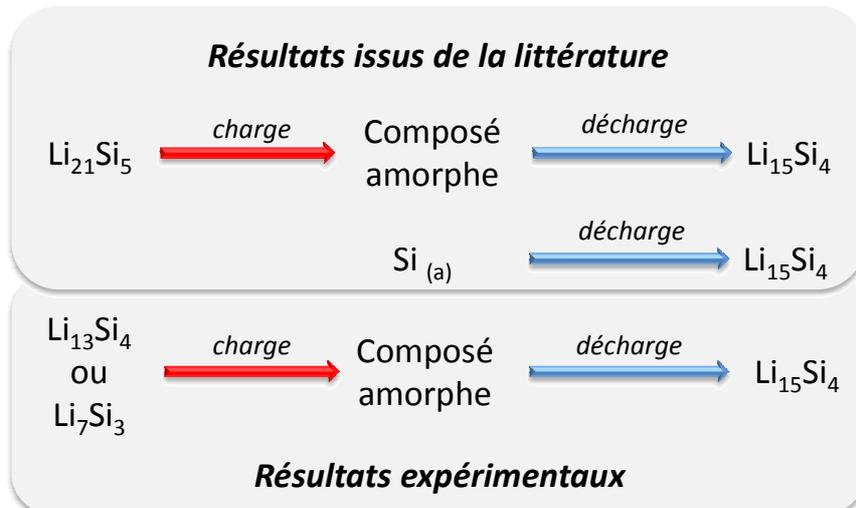


Figure IV-11 : Schéma comparant les résultats tirés de la littérature pour le silicium et  $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$  aux résultats expérimentaux obtenus à partir du cyclage des alliages  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  et  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  lors d'un départ en charge.

### 2.2.2 L'étude par DRX réalisée lors d'un départ en décharge

Lors d'un départ en décharge, les cellules ont été arrêtées aux trois différents états de charge, symbolisés par des points rouges sur la Figure IV-12.

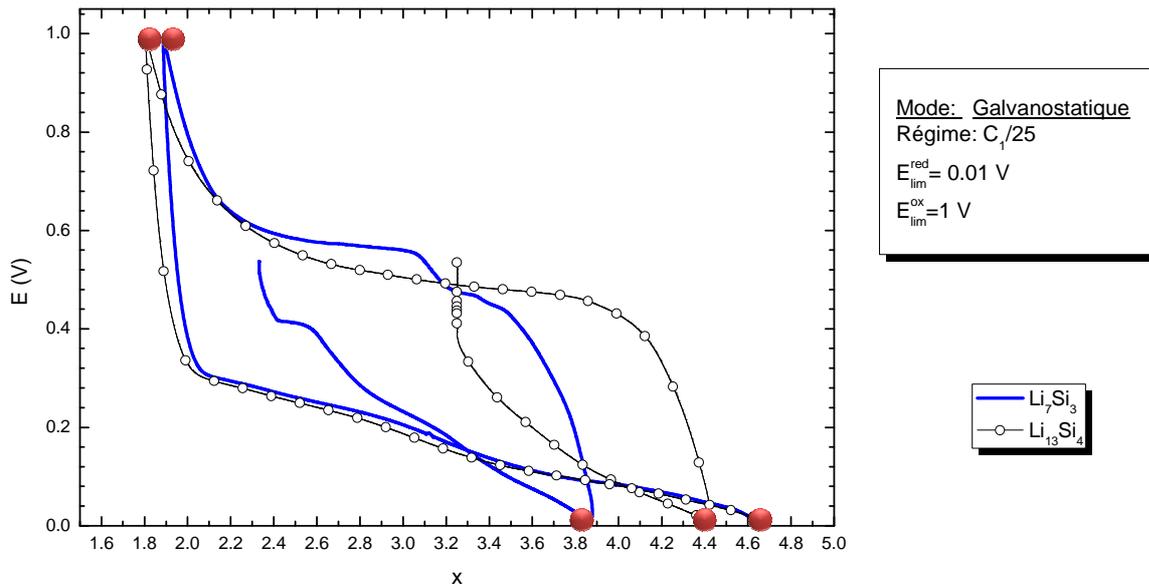


Figure IV-12 : Etats de charge des électrodes étudiées par DRX avec un départ en décharge

Que ce soit pour l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  ou pour  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ , les analyses par DRX des électrodes obtenues à la fin de la première décharge ne révèlent pas la présence de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , contrairement à ce qui était attendu. En revanche, à la fin de cette première décharge, l'alliage de départ ( $\text{Li}_7\text{Si}_3$  ou  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ) est toujours présent, malgré un  $\Delta x$  supérieur à 1. Afin de s'assurer de l'impossibilité de former du  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  par lithiation électrochimique d'un alliage  $\text{Li}_x\text{Si}$  cristallisé, le potentiel de fin de charge a été maintenu à 0,01 V jusqu'à l'obtention d'un courant inférieur au courant équivalent à un régime de  $C_1/400$  (Figure IV-13). Dans ces conditions, l'alliage  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  reste présent mais aucun pic caractéristique du  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  n'est en revanche visible sur le diffractogramme (Figure IV-14). Le même phénomène étant observé pour l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ , le stockage de lithium dans l'électrode peut alors être interprété comme étant majoritairement dû au carbone.

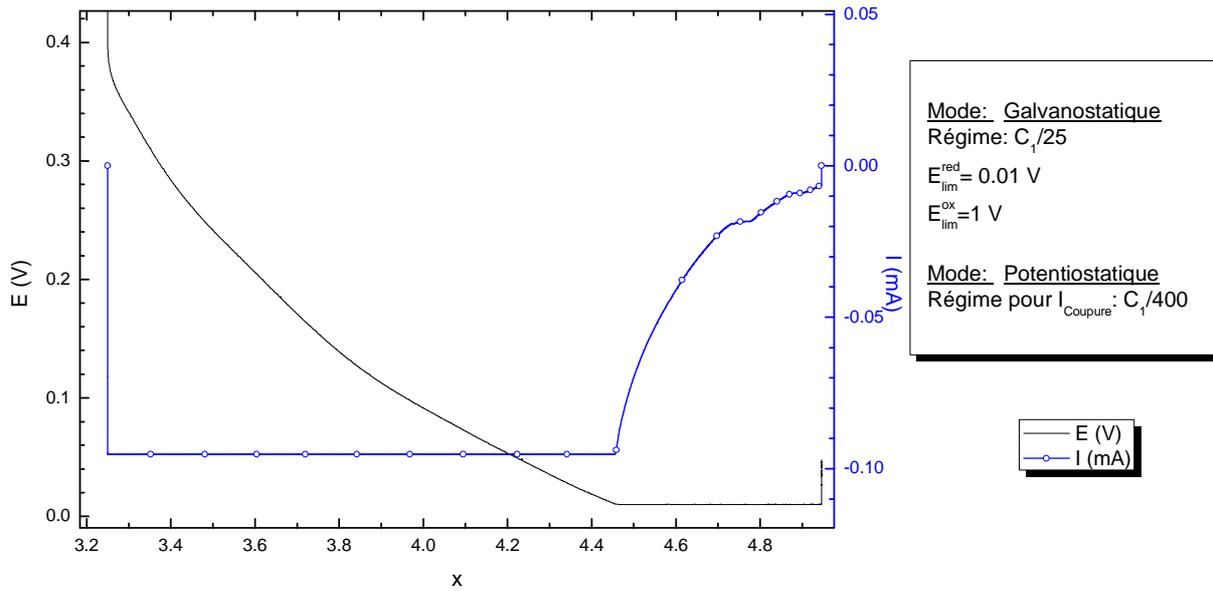


Figure IV-13 : Première décharge avec un départ en décharge de  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ , puis maintien du potentiel

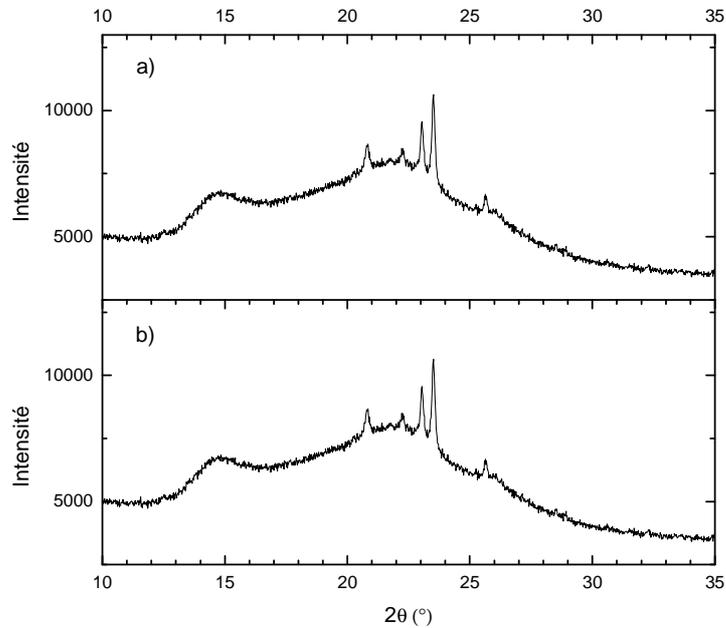


Figure IV-14 : Diffractogrammes enregistrés sur une électrode  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  avant cyclage (a) et après la première décharge (b). Les pics sont tous caractéristiques du  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ .

Les analyses, réalisées en fin de première et seconde charges, présentent des résultats concordants avec ceux obtenus lors d'un départ en charge. En effet, après une première décharge et une fois le maximum de lithium extrait, un composé amorphe est obtenu pour les deux alliages ( $\text{Li}_7\text{Si}_3$  et  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ ). Puis, contrairement à ce qu'il se produit lors de la première décharge, il y a, à la fin de la seconde décharge, formation de la phase cristalline  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  (Figure IV-15).

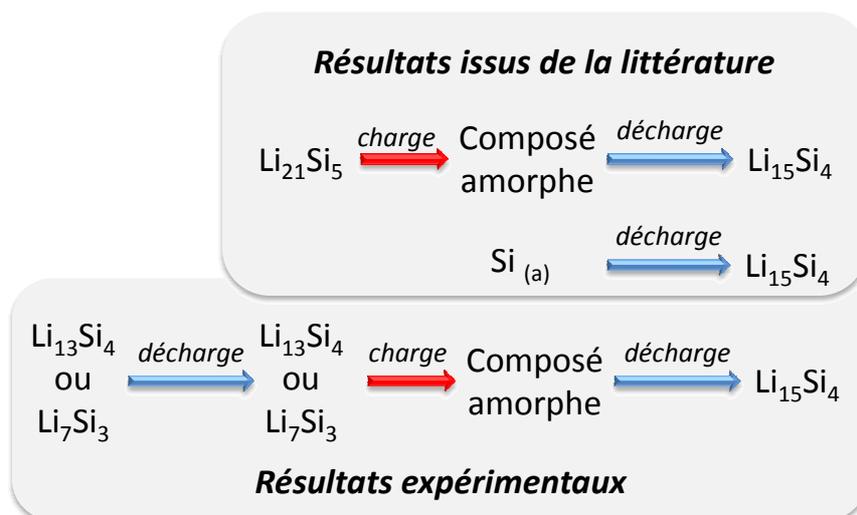


Figure IV-15 : Schéma comparant les résultats tirés de la littérature pour le silicium et  $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ <sup>[3]</sup> aux résultats expérimentaux obtenus à partir du cyclage des alliages  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  et  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  lors d'un départ en décharge.

Il est donc possible d'extraire le lithium d'un alliage déjà cristallisé. Au terme de cette extraction, aboutissant à la formation d'un amorphe, il semblerait que l'on retrouve le système connu du silicium, avec notamment en fin de charge, la formation de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ . Ces phénomènes ont d'ailleurs été observés par J. Y. Kwon *et al.* sur l'alliage  $\text{Li}_{21}\text{Si}_5$ <sup>[3]</sup>. Il paraît difficile de stocker du lithium dans un alliage cristallisé, d'où l'impossibilité de former l'alliage  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  à partir des alliages cristallisés  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  et  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ .

Au vu de ces éléments, il paraît plus judicieux pour l'utilisation des alliages en tant que matériaux d'électrodes dans de futurs accumulateurs Li-ion de commencer le cyclage par une décharge. Lors de cette première étape le lithium serait alors extrait de l'alliage (électrode négative) et inséré dans l'électrode positive.

### 3 Analyse des réactions à l'œuvre lors du cyclage des alliages en mode PITT

Les processus de stockage et de d'extraction du lithium dans les alliages  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  et  $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$  semblent, à notre connaissance, n'avoir jamais été étudiés. Après avoir réalisé les analyses par diffraction des rayons X en fin de charge et de décharge, nous avons cherché à obtenir des informations sur les réactions ayant lieu tout au long du cyclage. Pour ce faire, nous avons employé le cyclage en mode PITT, avec un courant de coupure équivalent à un régime  $C_1/100$ . L'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ , a fait l'objet d'une étude approfondie et en particulier sur les deux cas distincts d'un départ en charge (3.1) et d'un départ en décharge (3.2).

<sup>[3]</sup> J. Y. Kwon; J. H. Ryu et S. M. Oh, *Electrochim. Acta* **2010**, 55, 8051-8055.

### 3.1 L'étude des réactions lors d'un départ en charge de l'alliage $\text{Li}_7\text{Si}_3$

La diffraction des rayons X effectuée lors du départ en charge nous a permis d'observer l'absence d'alliage cristallisé et la présence d'un amorphe en fin de charge. Nous avons alors supposé qu'à l'issue de cette charge, les réactions en jeu étaient les mêmes que celles à l'œuvre lors du cyclage du silicium. Pour tenter de confirmer cette supposition, nous nous sommes basés sur les observations réalisées en 2007 par M.N. Obrovac concernant le cyclage de silicium cristallin<sup>[104]</sup>. M.N. Obrovac avait alors relié les pics visibles sur les courbes de capacité incrémentale avec les différentes réactions se produisant lors du cyclage d'une électrode à base de silicium.

Pour tracer les capacités incrémentales à partir des courbes d'évolution du potentiel en fonction du temps obtenues en mode PITT, il faut dans un premier temps extraire les points d'équilibre (Figure IV-16).

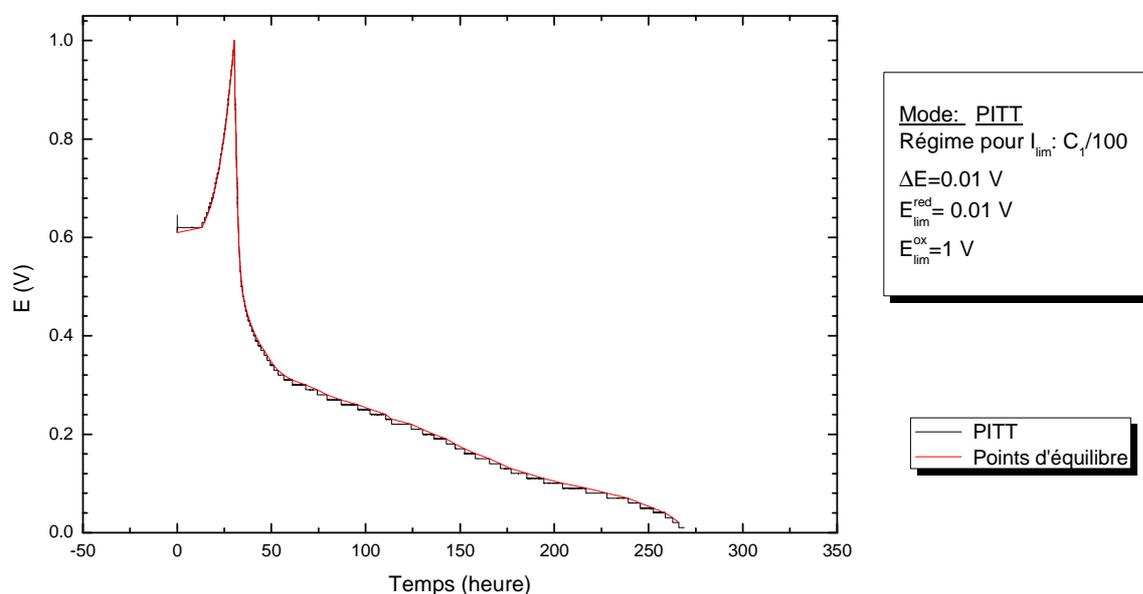


Figure IV-16: Extraction des points d'équilibres sur le cyclage en mode PITT de l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ , avec un départ en décharge

Puis, à partir de la courbe d'équilibre réalisée lors d'un départ en charge pour l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  (Figure IV-16), nous calculons la capacité incrémentale (Figure IV-17). A la fin de la première charge, l'électrode  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  est composée de matériaux amorphes (cf. paragraphe 2.2.2 de ce chapitre). C'est pourquoi, nous n'utilisons que les résultats de M.N. Obrovac obtenus sur le deuxième cycle, au cours duquel la lithiation s'effectue dans le silicium amorphe (Figure IV-17).

<sup>[104]</sup> M. N. Obrovac et L. J. Krause, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A103-A108-A103-A108.

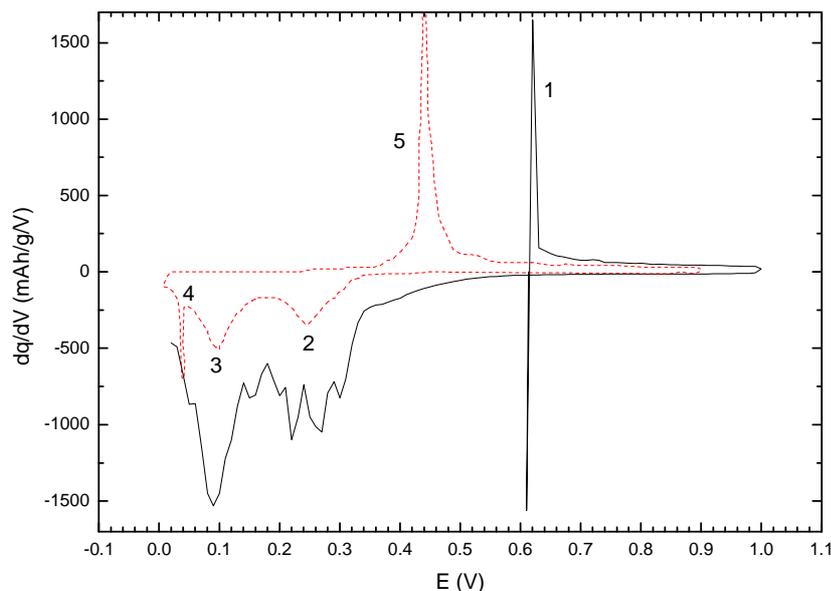
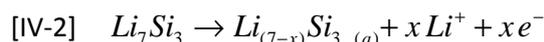
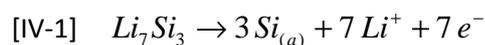


Figure IV-17 : Courbe de capacité incrémentale du premier cycle de  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  avec un départ en charge et en pointillés, le  $\text{dq/dv}$  du deuxième cycle, à partir d'une électrode en silicium<sup>[104]</sup> dans une unité arbitraire

Le pic numéro un, qui apparaît dès le début de la charge, est probablement provoqué par l'extraction du lithium de l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ . Rappelons que les analyses par diffraction des rayons X réalisées précédemment ont montré qu'en fin de charge, le système est amorphe et que l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  n'est plus visible. Nous pouvons alors émettre deux hypothèses, selon lesquelles l'extraction complète donne lieu à la formation de silicium amorphe (équation [IV-1]), et l'extraction incomplète engendre de son côté un composé  $\text{Li}_x\text{Si}$  amorphe (équation [IV-2]).



Sur le graphique de la capacité incrémentale obtenu lors de la décharge qui suit la première charge, nous retrouvons les pics "2", "3" et "4" que M.N. Obrovac associe aux réactions présentées dans le Tableau IV-2. Ces réactions correspondent selon lui à la lithiation du silicium amorphe jusqu'à formation de l'alliage  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ . Nous avons fait le choix de rassembler ces trois réactions sur le schéma présenté en Figure IV-18. Ainsi, la Figure IV-18 peut également correspondre à la proposition faite par J.R Dahn, qui rassemble les deux réactions "3" et "4" en une. Notons que dans cette publication, J.R. Dahn ne fournit pas d'explication particulière concernant l'identification des pics "3" et "4". Comme nous l'avons indiqué précédemment (Figure III-23), le processus d'extraction du lithium proposé dans cet article diffère de celui suggéré par M.N. Obrovac, et la réaction attribuée au pic (5)

<sup>[104]</sup> M. N. Obrovac et L. J. Krause, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, A103-A108-A103-A108.

serait plutôt définie par l'équation [IV-3]. Nous ne différencierons ici pas ces deux propositions que nous synthétiserons en parlant d'extraction de lithium de l'alliage  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ .

Tableau IV-2 : Résumé des résultats de M.N. Obrovac sur le deuxième cycle d'une électrode en silicium

Numéro de la réaction	Réaction
2	$\text{Si}_{(a)} + x \text{Li}^+ + x e^- \rightarrow \text{Li}_x\text{Si}_{(a)}$
3	$\text{Li}_x\text{Si} + x' \text{Li}^+ + x' e^- \rightarrow \text{Li}_{(x+x')}\text{Si}_{(a)}$
4	$\text{Li}_{(x+x')}\text{Si}_{(a)} + x'' \text{Li}^+ + x'' e^- \rightarrow \text{Li}_{15}\text{Si}_4$
5	$\text{Li}_{15}\text{Si}_4 \rightarrow 4 \text{Si}_{(a)} + 15 \text{Li}^+ + x e^-$

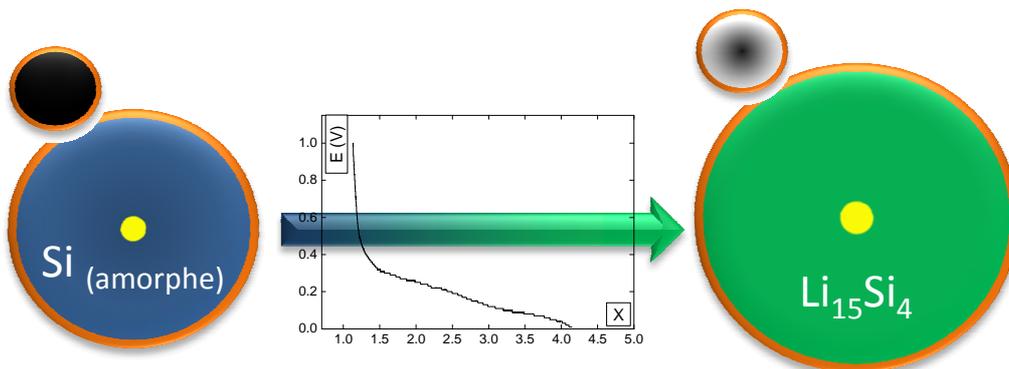
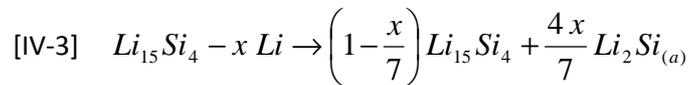


Figure IV-18 : Schéma de la première décharge de l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  après un départ en charge.

Dans le cas présent, le quatrième pic provoqué par la formation de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  est peu visible, mais la formation de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  a bien lieu, ayant été observée lors de mesures de diffraction des rayons X (paragraphe 2.2.1 de ce chapitre). De plus, si les pics 2, 3 et 4 sont caractéristiques de la lithiation du silicium amorphe, cela signifie qu'il y a, en fin de charge, présence de silicium amorphe. Ainsi, des deux hypothèses formulées précédemment (équation [IV-1] et [IV-2]), seule celle correspondant à l'équation [IV-1] et schématisée sur la Figure IV-19 est validée.

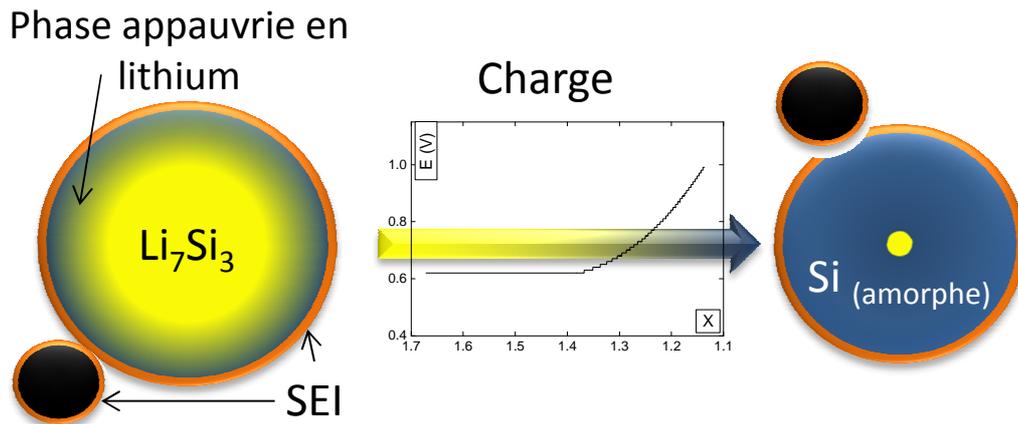


Figure IV-19 : Schéma de la première charge de l'électrode composée de  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  lors d'un départ en charge

Pour la deuxième charge (Figure IV-20), nous remarquons la présence du pic numéro "5", également visible lors de la charge d'une électrode en silicium. Ce pic, caractéristique de l'extraction du lithium de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , confirme la formation de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  à la fin de la première décharge. Le pic numéro "1", peu intense lors de cette charge, révèle la présence en faible quantité de la phase  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ . C'est pourquoi, nous estimons qu'il subsiste une légère proportion de  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  à la fin de la première charge ainsi qu'à la fin de la première décharge (Figure IV-18 et Figure IV-19).

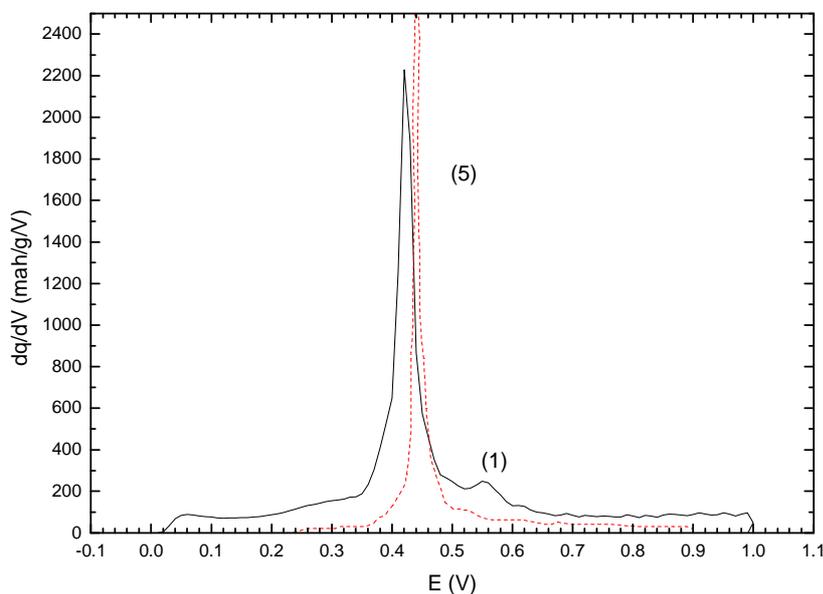


Figure IV-20 : Capacité incrémentale de la deuxième charge à partir d'une électrode en  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  en trait plein et en pointillés pour la première charge d'une électrode en silicium

Tout ceci semble indiquer que lors d'un départ en charge, les réactions en jeu après cette charge sont les mêmes que celles ayant lieu dans les électrodes de silicium cristallin à partir du deuxième cycle.

### 3.2 Les réactions en jeu lors du cyclage de l'alliage $\text{Li}_7\text{Si}_3$ , cas du départ en décharge

La courbe de capacité incrémentale tracée pour le cyclage en mode PITT de l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  permet dans un premier temps de caractériser les réactions provoquées lors du stockage, puis de l'extraction du lithium (3.2.1). Nous avons ensuite analysé les taux de lithiation, à certaines étapes clés, afin de confirmer ces réactions (3.2.2).

#### 3.2.1 Identification des réactions lors d'un départ en décharge

Lors d'un départ en décharge, deux nouvelles réactions, différentes de celles identifiées pour un départ en charge, ici notées «a» et «b», apparaissent (Figure IV-21). Pour les autres réactions nous conservons la notation définie au paragraphe précédent.

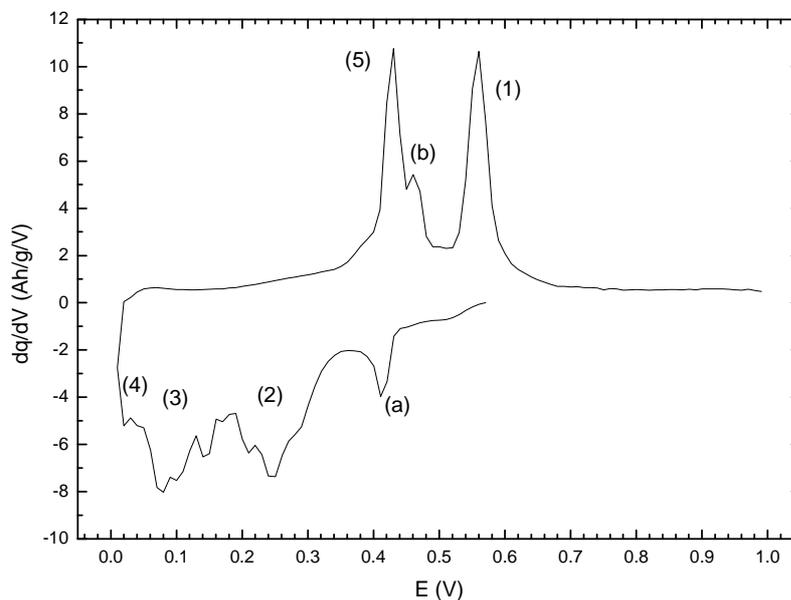


Figure IV-21 : Capacité incrémentale du premier cycle de  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  avec un départ en décharge

Les réactions 2, 3, et 4 qui se produisent lors de la première décharge en mode PITT (Figure IV-21) sont également observées lors du cyclage de silicium amorphe. Nous supposons donc l'apparition de silicium amorphe à la surface des grains de l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  lors du contact avec l'électrolyte.

D'autre part, la présence des pics "4" et "5" justifie la formation de la phase  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  en fin de décharge, contrairement à ce qui a été observé précédemment, lors du cyclage galvanostatique à un régime de  $C/25$ . Cette différence est également visible sur la courbe de capacité incrémentale en mode galvanostatique où les aires des pics "2", "3" et "4" sont beaucoup moins importantes (courbe bleue de la Figure IV-22). Cette distinction concernant le processus de réaction est, selon nous, provoquée par l'écart de régime entre le cyclage en mode PITT ( $C_1/100$ ) et le cyclage en mode galvanostatique ( $C_1/25$ ).

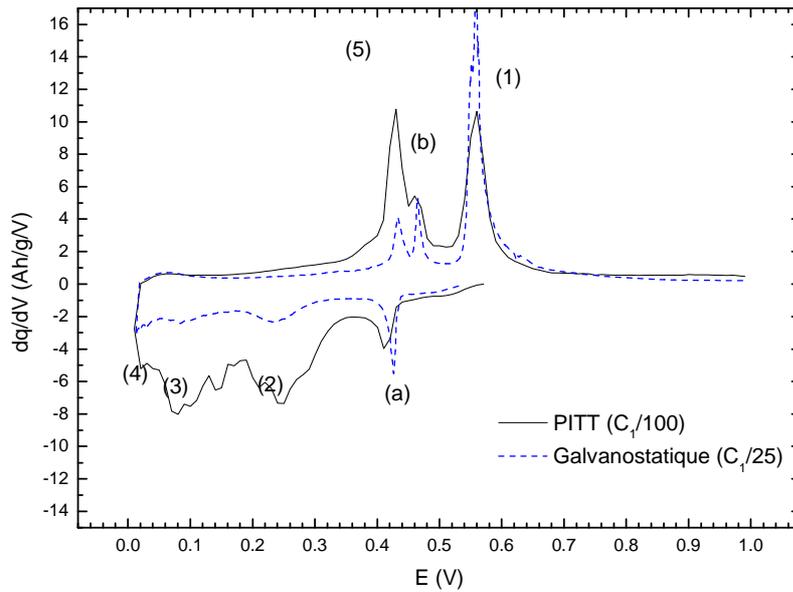


Figure IV-22 : Courbes de capacités incrémentales du cyclage en mode PITT ( $C_1/100$ ) et Galvanostatique ( $C_1/25$ ) d'une électrode  $\text{Li}_7\text{Si}_3/\text{C}$  (50/50) lors d'un départ en décharge

Il reste également une partie de l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  à la fin de la décharge, puisque le pic "1", caractéristique de l'extraction de lithium de la phase  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ , est encore visible lors de la première charge. Ceci explique aussi pourquoi le taux de lithium calculé pour que toute l'électrode soit composée de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  n'est pas atteint (Figure IV-23).

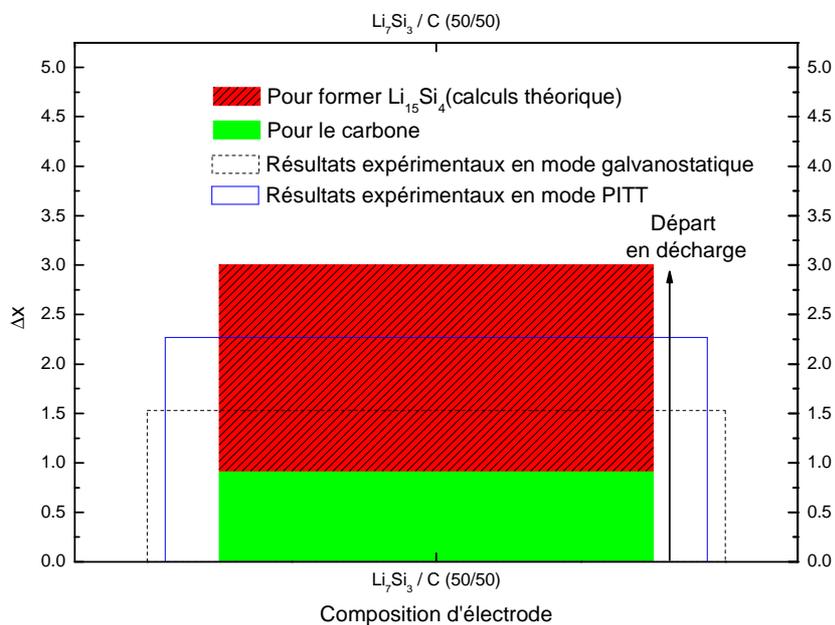


Figure IV-23 : Comparaison des  $\Delta x$  mesurés et calculés pour la première décharge d'une électrode composée de 50 % de  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  et de 50 % de carbone (attention le  $\Delta x$  calculé pour former  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  est calculé pour transformer toute l'électrode en  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ )

Afin de vérifier si les réactions "a" et "b" sont liées, nous avons effectué un cyclage en mode PITT entre 0,36 V et 0,5 V. Sur la courbe de capacité incrémentale correspondant à ce cyclage (Figure IV-24) figurent uniquement les pics des réactions (a) et (b), ce qui confirme la correspondance entre

ces deux réactions. Ces pics ne sont observables qu'en présence d'une quantité non négligeable de la phase cristalline  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ . En effet, si la charge n'est plus limitée à 0,5 V mais à 1 V, la réaction d'extraction de lithium de l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  se produit et le pic "a" disparaît. Les réactions sont donc bien liées à la phase cristalline  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ , toutefois aucune information supplémentaire n'a été obtenue les concernant pour le moment.

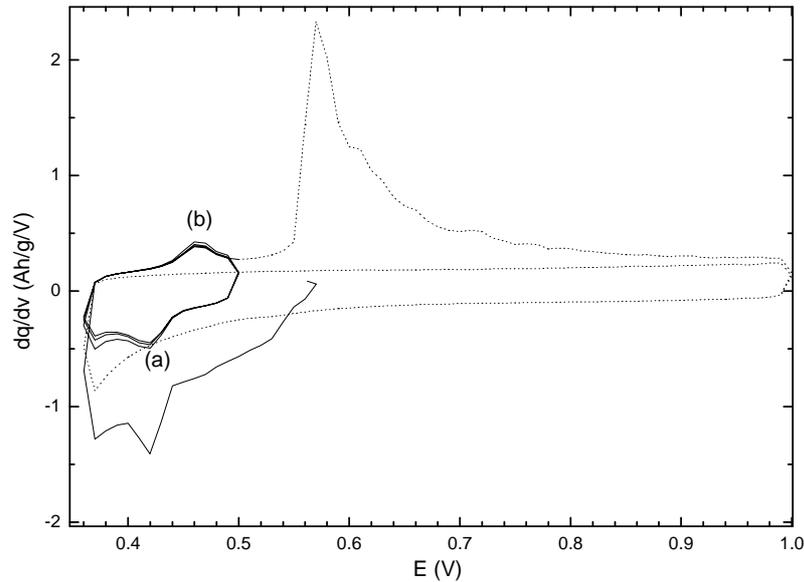


Figure IV-24 : Capacité incrémentale de la courbe du cyclage entre 0,5 V et 0,36 V en trait plein et entre 0,36 V et 1 V en pointillés, pour une électrode composite  $\text{Li}_7\text{Si}_3/\text{C}$  (50/50)

Les pics "a" et "b" étant peu intenses, nous pouvons schématiser les réactions du premier cycle de l'électrode  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  en négligeant ces réactions "a" et "b" (Figure IV-25).

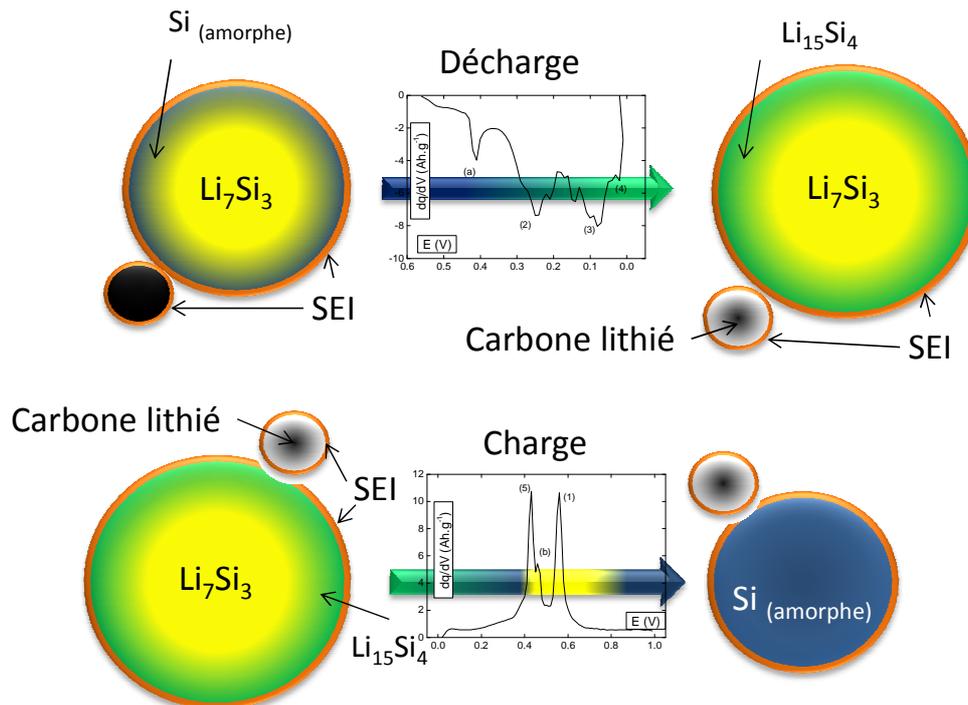


Figure IV-25 : Représentation schématique de la composition d'une électrode  $\text{Li}_7\text{Si}_3/\text{C}$  lors du premier cycle avec un départ en décharge

Selon les réactions décrites précédemment lors de la charge, au début du deuxième cycle, l'électrode est composée de silicium amorphe (Figure IV-25). La forte similitude entre la courbe de capacité incrémentale du deuxième cycle et celle obtenue pour du silicium amorphe confirme ce propos (Figure IV-26). Hormis les pics "2", "3", "4" et "5" qui caractérisent la formation de  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  à partir de silicium amorphe et l'extraction du lithium de cet alliage, aucun autre pic n'est visible au cours du deuxième cycle. Finalement, l'absence lors de ce cycle des pics "a", "b" et "1" liés à l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ , confirme qu'après la première charge, l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  n'est plus présent.

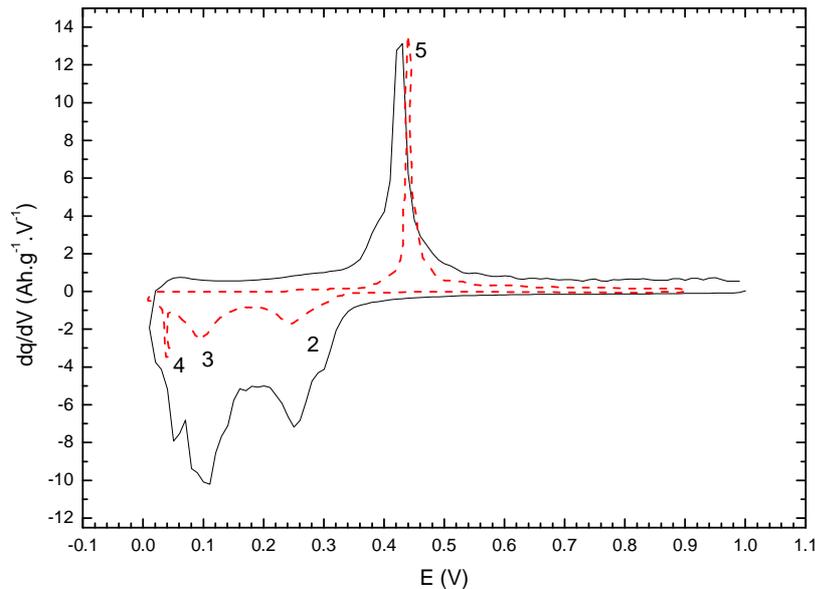


Figure IV-26 : Capacité incrémentale du deuxième cycle de  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  avec un départ en décharge et, en pointillés, la capacité incrémentale du deuxième cycle à partir d'une électrode en silicium (unité arbitraire)

### 3.2.2 Confirmations des réactions par l'étude du taux de lithium

Afin de valider les réactions qui viennent d'être exposées, procédons à une comparaison des taux de lithium relatifs à ces réactions à des taux de lithium obtenus expérimentalement.

Il est difficile d'affiner la courbe de capacité incrémentale de la première décharge puisque le carbone provoque un fond continu qui gêne la modélisation des pics. Nous avons donc choisi d'estimer les contributions relatives aux aires de ces pics à partir de la courbe de cyclage du carbone seul, comme cela a été effectué au paragraphe 1.2 de ce chapitre. Ainsi, le  $\Delta x$  lié au carbone entre 0,5 V et 0,36 V est de **0,12**, puis de **0,80** entre 0,36 V et 0,01 V.

Les  $\Delta x$  relevés expérimentalement entre 0,5 V et 0,36 V et entre 0,36 V et 0,01 V sont respectivement de **0,26** et **2,02**. La soustraction des  $\Delta x$  relatifs au carbone permet d'aboutir à un  $\Delta x$  de 0,14 pour la réaction "a" et à un  $\Delta x$  de 1,22 pour les réactions "2", "3" et "4" qui mènent à la formation de l'alliage  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ .

Jusqu'à présent, les calculs ont été réalisés en considérant qu'il était envisageable de transformer l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  en  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ . Mais comme il a été prouvé précédemment qu'il subsiste du  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  en fin de décharge, ces calculs ont été reconsidérés en supposant qu'il n'était pas possible de stocker du lithium dans l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ . Par ailleurs, selon l'hypothèse de départ, le carbone réagit avec l'alliage lors du contact avec l'électrolyte. Cette hypothèse a cependant été légèrement modifiée en estimant qu'il se forme du silicium amorphe, et non une phase appauvrie en lithium. L'électrode de composition moyenne  $\text{Li}_{1,67}\text{Si}$  serait alors composée à 46 % de  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  et à 54 % de silicium amorphe (en pourcentages atomiques) sans tenir compte du carbone. Il faudrait alors stocker 1,06 atomes de lithium par atome de silicium dans l'électrode de composition globale  $\text{Li}_{1,67}\text{Si}$  pour transformer le

silicium amorphe qu'elle contient en  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ . Comme l'illustre la Figure IV-27, les résultats expérimentaux correspondent aux calculs théoriques, basés sur le processus de décharge schématisé précédemment (Figure IV-25). En effet, en écartant la composante due au carbone, la composition expérimentale globale de l'électrode  $\text{Li}_{2,9}\text{Si}$  est voisine de la composition attendue, c'est-à-dire  $\text{Li}_{2,7}\text{Si}$ .

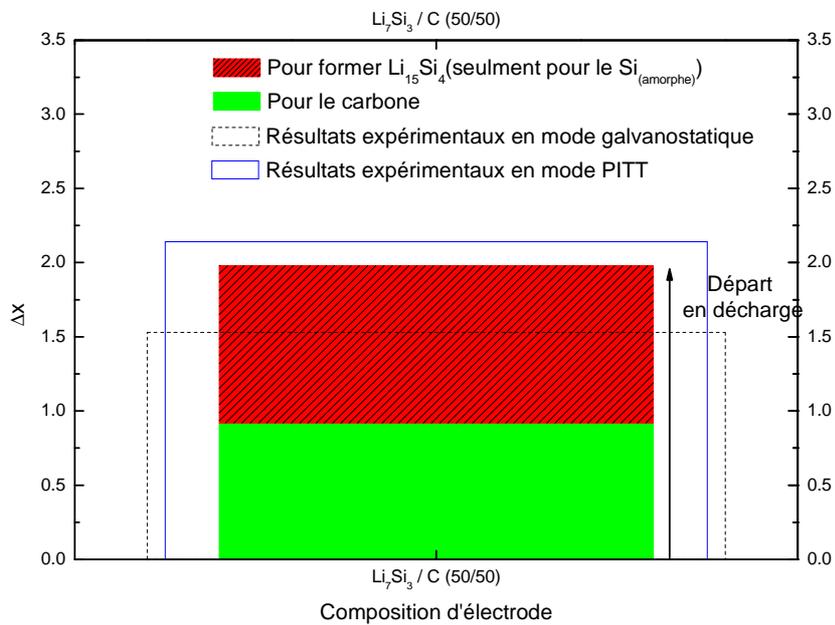


Figure IV-27 : Comparaison des  $\Delta x$  mesurés et calculés pour la première décharge d'une électrode composée de 50 % de  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  et de 50 % de carbone

En théorie, lors de la charge, il est possible d'extraire 2,7 atomes de lithium par atome de silicium et d'extraire également 0,35 atomes de lithium du carbone. Ainsi, le  $\Delta x$  théorique pour la charge est égal à 3,05 (0,35+2,7). Néanmoins, l'expérience révèle un  $\Delta x$  de seulement 1,74 (Figure IV-28). Si 0,35 atomes de lithium sont extraits du carbone, cela signifie que 1,39 atomes de lithium sont extraits par atome de silicium, au lieu de 2,7, soit environ 50 % des estimations théoriques. Toutefois, nous pouvons remarquer que les aires des pics relatifs à l'extraction de lithium des alliages  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  et  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$  sont assez similaires. Le nombre d'atomes de lithium extraits de chacun de ces alliages se situe aux alentours de 0,6. Ainsi, étant donné les disparités constatées entre les considérations théoriques et les expériences menées, il semble difficile de poursuivre le travail d'interprétation basé sur l'étude des  $\Delta x$ . De plus, la formulation des électrodes n'étant pas optimisée, il est probable que les effets de la décrépitation empêchent l'extraction complète du lithium après une première décharge.

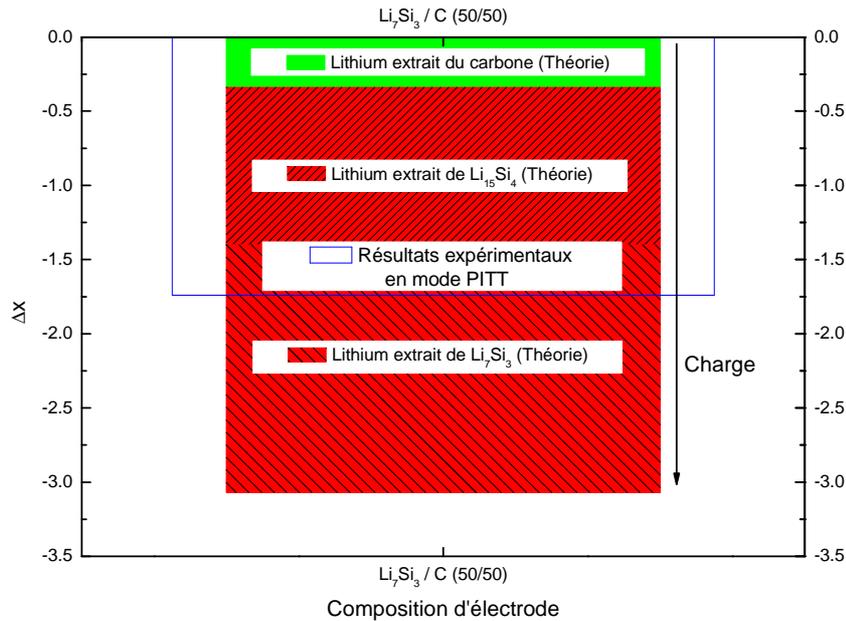


Figure IV-28 : Comparaison des  $\Delta x$  mesurés et calculés pour la charge qui suit la décharge d'une électrode composée de 50 % de  $\text{Li}_7\text{Si}_3$  et de 50 % de carbone

## Conclusion

Les différentes interprétations des courbes de capacité incrémentales réalisées sont essentiellement basées sur les connaissances actuelles se rapportant au cyclage du silicium. Même si certaines similitudes ont été relevées avec le cyclage du silicium, les réactions méconnues pour le silicium ne peuvent être définies avec précision pour le cyclage des alliages cristallisés. La composition exacte des alliages amorphes formés lors de la lithiation du silicium amorphe demeure ainsi inconnue. Certaines incertitudes peuvent en outre être émises sur la réaction d'extraction du lithium de l'alliage  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ . Avant d'explorer les réactions en jeu lors du cyclage des alliages, il apparaît donc primordial de mieux définir celles relatives au silicium pur. La base de données EELS réalisée au chapitre précédent serait alors, tout comme la RMN in-situ<sup>[2]</sup>, un outil des plus adaptés à l'identification des phases et des mécanismes de réaction.

L'hypothèse de départ, schématisée sur la Figure IV-29 ci-dessous, peut cependant être validée. Une étude similaire sur des électrodes contenant plus ou moins de carbone permettrait de confirmer définitivement cette réaction.

Il faut également noter qu'il paraît difficile de stocker du lithium dans l'alliage cristallisé  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ . Pour valider ce propos, il serait nécessaire de réaliser des électrodes avec un élément conducteur différent du carbone (de la poudre métallique de cuivre ou de nickel par exemple). Afin d'améliorer

<sup>[2]</sup> B. Key; R. Bhattacharyya; M. Morcrette *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9239-9249.

les performances électrochimiques de ces électrodes, une réduction de la taille des grains peut être une solution envisageable.

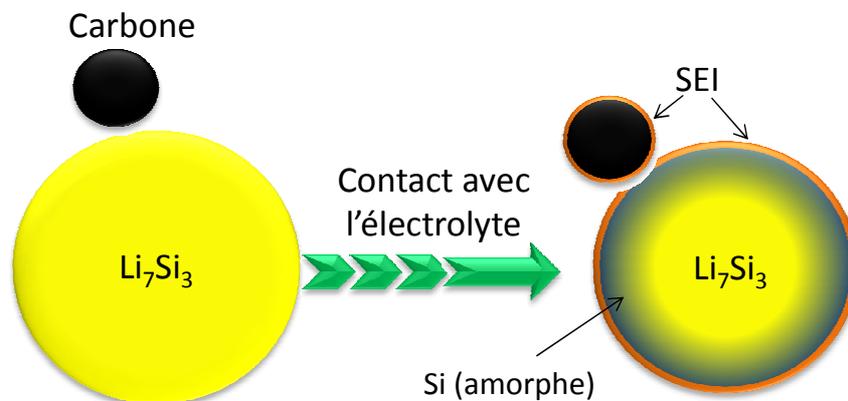


Figure IV-29 : Représentation schématique de la réaction entre l'alliage et le carbone lors du contact avec l'électrolyte

Même si certaines études restent à réaliser, concernant notamment l'influence du régime de cyclage, des bornes de cyclage ou encore l'optimisation de la composition de l'électrode, les alliages cristallisés peuvent être employés non seulement comme sources de lithium mais également pour diminuer les contraintes mécaniques provoquées par l'expansion volumique.

On remarquera toutefois qu'il est préférable de commencer le cyclage par l'extraction du lithium de l'alliage et que la détérioration de ces alliages au contact de l'air impose certaines contraintes pour la préparation des électrodes.



## Conclusion générale

---



La capacité spécifique totale d'un accumulateur Li-ion augmenterait d'environ 15 % si les électrodes en graphite étaient remplacées par des électrodes en silicium d'une capacité spécifique de  $1500 \text{ mAh.g}^{-1}$ , sachant qu'en théorie le silicium a une capacité théorique de  $3579 \text{ mAh.g}^{-1}$ . Cette augmentation de capacité spécifique totale pourrait même atteindre 100 % en remplaçant l'électrode positive actuelle par une électrode positive à forte capacité ( $250 \text{ mAh.g}^{-1}$ ). S'il importe donc d'élaborer de nouvelles électrodes négatives à base de silicium aussi performantes, leur conception serait facilitée par une connaissance plus approfondie de leur réactivité lors du cyclage. L'observation des phénomènes se produisant pendant le cyclage n'est cependant pas aisée car la plupart d'entre eux se déroulent à l'échelle nanométrique. Une nouvelle méthode d'analyse de ces composés basée sur le couplage d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons et d'un microscope électronique à transmission, a été proposée dans cette thèse. Cette association permet de tirer profit à la fois de la résolution spatiale du microscope et de la capacité du spectromètre à détecter le lithium.

L'application de cette technique sur des électrodes à base de silicium afin d'en déterminer la composition ne se fait pas sans se heurter à certains obstacles. En effet, la composition complexe de l'électrode, la sensibilité à l'air des alliages formés lors du cyclage, ainsi que leur dégradation sous le faisceau d'électrons compliquent les analyses. Pour surmonter ces difficultés, une méthode d'analyse qui évite tout contact des échantillons avec l'air tout en minimisant le temps d'exposition sous le faisceau d'électrons a été développée. Ainsi, pour limiter la détérioration sous le faisceau, les spectres de pertes faibles ont été employés, car ils requièrent des temps d'expositions très courts, c'est-à-dire d'environ 10 ms. Il n'est toutefois pas possible de définir directement, à partir des pertes faibles, la composition des alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  formés lors du cyclage d'électrodes à base de silicium. Le lien entre la composition des alliages et le spectre des pertes faibles enregistré s'effectue par la position énergétique du plasmon. Pour établir ce lien, nous avons préparé des alliages de compositions connues puis déterminé la position de leur plasmons. La base de données ainsi obtenue permet d'identifier à l'échelle de quelques nanomètres la composition d'un alliage  $\text{Li}_x\text{Si}$ .

L'application de cette nouvelle base de données aux électrodes à base de silicium a permis de mieux définir les réactions se produisant lors du premier cycle au sein d'une électrode à base de silicium. Pendant la première décharge, la présence d'un domaine biphasé composé de silicium et de l'alliage  $\text{Li}_{2,9}\text{Si}$  a ainsi été mise en évidence. Les mesures réalisées en fin de décharge ont, quant à elles, montré que lorsque le potentiel est maintenu en fin de décharge, du lithium est stocké dans la phase  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ . Puis, l'étude de la première recharge a révélé une forte inhomogénéité de l'électrode, avec la présence de phases faiblement lithiées ( $\text{Li}_{<2}\text{Si}$ ) et de silicium, et ceci dès le début de la charge. Cette nouvelle base de données appliquée aux électrodes à base de silicium a confirmé, via des

analyses quantitatives à l'échelle nanométrique, les résultats de compositions globales présentés dans la littérature.

Bien que les alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  cristallisés préparés pour la création de la base de données soient des matériaux potentiels d'électrode négative, rares sont les articles scientifiques qui y font référence. L'étude électrochimique décrite dans le dernier chapitre de ce manuscrit confirme la possibilité d'extraire le lithium de ces alliages. Ces alliages sont donc utilisables en tant que source de lithium vis-à-vis d'électrodes positives qui n'en seraient pas pourvues. Par contre, le stockage de lithium par voie électrochimique dans les alliages cristallisés semble plus difficile. Il paraît donc préférable de débiter le cyclage par une extraction du lithium des alliages, c'est-à-dire par une charge. Cependant, que le départ soit effectué en charge ou en décharge, une fois que le lithium est extrait de l'alliage cristallisé, les réactions qui se produisent au sein de l'électrode sont assimilables à celles se produisant dans les électrodes en silicium. Pour l'étude de ces réactions, nous nous sommes principalement concentrés sur l'alliage  $\text{Li}_7\text{Si}_3$ . Aussi, pour généraliser les résultats obtenus à l'ensemble des alliages, il serait nécessaire d'effectuer des analyses similaires sur les autres alliages cristallisés  $\text{Li}_x\text{Si}$ . Il faut également noter qu'en raison de leur oxydation rapide, la formulation des électrodes à l'air et/ou par voie aqueuse à partir de ces alliages est impossible.

Dans l'objectif de mieux définir le cyclage des alliages cristallisés, une multitude d'expériences sont envisageables, à commencer par des changements de régime de cyclage, de taux de carbone, ou encore, des analyse EELS pour déterminer les compositions à certaines étapes du cyclage. Toutefois, il paraît également primordial de mieux caractériser les réactions de cyclage des électrodes à base de silicium. Pour cela, une des possibilités à considérer est l'application de l'EELS à l'étude de la composition de l'électrode lors du deuxième cycle et des cycles suivants, ce qui permettrait alors de visualiser la dégradation des électrodes. Il semble raisonnable d'envisager qu'à court terme, il sera possible de découper une électrode et de réaliser une cartographie de sa composition à partir de mesures EELS et de la position du plasmon.

Pour conclure, en élaborant la base de données présentée dans ce manuscrit, nous avons mis en place un moyen de quantification fiable qui, en théorie, peut être généralisé à d'autres systèmes d'alliages, tels que  $\text{A}_x\text{M}$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$  ;  $\text{M} = \text{Sn}, \text{Ga}, \text{Al}, \text{Ge}, \text{Si}$ ).

# Bibliographie

---



- [1] J. Li et J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A156-A161.
- [2] B. Key; R. Bhattacharyya; M. Morcrette *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9239-9249.
- [3] J. Y. Kwon; J. H. Ryu et S. M. Oh, *Electrochim. Acta* **2010**, *55*, 8051-8055.
- [4] A. Patil; V. Patil; D. Wook Shin *et al.*, *Mater. Res. Bull.* **2008**, *43*, 1913-1942.
- [5] J. M. Tarascon et M. Armand, *Nat.* **2001**, *414*, 359-367.
- [6] M. Broussely et G. Archdale, *J. Power Sources* **2004**, *136*, 386-394.
- [7] D. Linden, *Handbook of batteries*; 2<sup>nd</sup> ed., **1995**.
- [8] [http://www.iufmrese.cict.fr/reflexions/2005/Stocker\\_de\\_l\\_energie.pdf](http://www.iufmrese.cict.fr/reflexions/2005/Stocker_de_l_energie.pdf)
- [9] D. Linden et T. B. Reddy, *Handbook of batteries*; 3 ed., **2002**.
- [10] J. O. Besenhard et G. Eichinger, *J. Electroanal. Chem.* **1976**, *68*, 1-18.
- [11] M. Winter; J. O. Besenhard; M. E. Spahr *et al.*, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 725-763.
- [12] T. Ohzuku et A. Ueda, *Solid State Ionics* **1994**, *69*, 201-211.
- [13] J. J. Auborn et Y. L. Barberio, *J. Electrochem. Soc.* **1987**, *134*, 638-641.
- [14] F. Bonino; L. Busani; M. Lazzari *et al.*, *J. Power Sources* **1981**, *6*, 261-270.
- [15] T. Ohzuku; A. Ueda et N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* **1995**, *142*, 1431-1435.
- [16] A. N. Jansen; A. J. Kahaian; K. D. Kepler *et al.*, *J. Power Sources* **1999**, *81-82*, 902-905.
- [17] M. Inaba; Y. Oba; F. Niina *et al.*, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 580-584.
- [18] B. Di Pietro; M. Patriarca et B. Scrosati, *Synth. Met.* **1982**, *5*, 1-9.
- [19] H. Zhang; G. R. Li; L. P. An *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6143-6148.
- [20] L. P. An; X. P. Gao; G. R. Li *et al.*, *Electrochim. Acta* **2008**, *53*, 4573-4579.
- [21] A. R. Armstrong; G. Armstrong; J. Canales *et al.*, *J. Power Sources* **2005**, *146*, 501-506.
- [22] A. N. Dey, *J. Electrochem. Soc.* **1971**, *118*, 1547-1549.
- [23] N. P. Yao; L. A. Heredy et R. C. Saunders, *J. Electrochem. Soc.* **1971**, *118*, 1039-1042.
- [24] B. M. L. Rao; R. W. Francis et H. A. Christopher, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1490-1492.
- [25] S.-C. Lai, *J. Electrochem. Soc.* **1976**, *123*, 1196-1197.
- [26] W. Weppner et R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1977**, *124*, 1569-1578.
- [27] W. Weppner et R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1978**, *125*, 7-14.
- [28] C. J. Wen et R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 1181-1187.
- [29] C. J. Wen et R. A. Huggins, *Mater. Res. Bull.* **1980**, *15*, 1225-1234.
- [30] C. J. Wen et R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 1636-1641.
- [31] J. Wang; I. D. Raistrick et R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1986**, *133*, 457-460.
- [32] J. Wang; P. King et R. A. Huggins, *Solid State Ionics* **1986**, *20*, 185-189.
- [33] O. Mao et J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 414-422.
- [34] J.-j. Zhang et Y.-y. Xia, *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153*, A1466-A1471.
- [35] K. D. Kepler; J. T. Vaughey et M. M. Thackeray, *Electrochem. Solid-State Lett.* **1999**, *2*, 307-309.
- [36] Y. Hashimoto; N. Machida et T. Shigematsu, *Solid State Ionics* **2004**, *175*, 177-180.
- [37] <http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/200502/05-006E/index.html>
- [38] J. Hassoun; G. Mulas; S. Panero *et al.*, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 2075-2081.
- [39] M. N. Obrovac et L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A93-A96.
- [40] D. Larcher; S. Beattie; M. Morcrette *et al.*, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 3759-3772.
- [41] L. Y. Beaulieu; T. D. Hatchard; A. Bonakdarpour *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **2003**, *150*, A1457-A1464.
- [42] M. N. Obrovac; L. Christensen; D. Ba Le *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A849-A855.
- [43] U. Kasavajjula; C. Wang et A. J. Appleby, *J. Power Sources* **2007**, *163*, 1003-1039.
- [44] M. M. Thackeray; S. H. Kang; C. S. Johnson *et al.*, *Electrochem. Commun.* **2006**, *8*, 1531-1538.
- [45] J. W. Fergus, *J. Power Sources* **2010**, *195*, 939-954.
- [46] C. S. Johnson; N. Li; C. Lefief *et al.*, *Electrochem. Commun.* **2007**, *9*, 787-795.
- [47] J. H. Ryu; J. W. Kim; Y.-E. Sung *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7*, A306-A309.
- [48] N.-S. Choi; K. H. Yew; K. Y. Lee *et al.*, *J. Power Sources* **2006**, *161*, 1254-1259.
- [49] Y. M. Lee; J. Y. Lee; H.-T. Shim *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, *154*, A515-A519.
- [50] C. K. Chan; R. Ruffo; S. S. Hong *et al.*, *J. Power Sources* **2009**, *189*, 1132-1140.

- [51] N. Dimov; H. Noguchi et M. Yoshio, *J. Power Sources* **2006**, *156*, 567-573.
- [52] D. Mazouzi; B. Lestriez; L. Roue *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12*, A215-A218.
- [53] C. K. Chan; H. Peng; G. Liu *et al.*, *Nat. Nanotechnol.* **2008**, *3*, 31-35.
- [54] M. Yoshio; T. Tsumura et N. Dimov, *J. Power Sources* **2006**, *163*, 215-218.
- [55] S. Park; T. Kim et S. M. Oh, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2007**, *10*, A142-A145.
- [56] B. Lestriez; S. Desaeve; J. Danet *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2009**, *12*, A76-A80.
- [57] C. J. Wen et R. A. Huggins, *J. Solid State Chem.* **1981**, *37*, 271-278.
- [58] B. A. Boukamp; G. C. Lesh et R. A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.* **1981**, *128*, 725-729.
- [59] H. Okamoto, *J. Phase Equilib. Diffus.* **2009**, *30*, 118-119.
- [60] L. A. Stearns; J. Gryko; J. Diefenbacher *et al.*, *J. Solid State Chem.* **2003**, *173*, 251-258.
- [61] J. Evers; G. Oehlinger et G. Sextl, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1993**, *32*, 1442-1444.
- [62] H. Li; X. Huang; L. Chen *et al.*, *Solid State Ionics* **2000**, *135*, 181-191.
- [63] P. Limthongkul; Y. I. Jang; N. J. Dudney *et al.*, *Acta Mater.* **2003**, *51*, 1103-1113.
- [64] J. Li; A. Smith; R. J. Sanderson *et al.*, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, A283-A288.
- [65] G. Binnig; C. F. Quate et C. Gerber, *Phys. Rev. Lett.* **1986**, *56*, 930.
- [66] L. Y. Beaulieu; K. W. Eberman; R. L. Turner *et al.*, *Electrochem. Solid-State Lett.* **2001**, *4*, A137-A140.
- [67] S.-C. Chao; Y.-C. Yen; N.-L. Wu *et al.*, 216<sup>th</sup> ECS Meeting, Vienna, 2009.
- [68] I. A. Courtney; J. S. Tse; O. Mao *et al.*, *Phys. Rev. B* **1998**, *58*, 15583.
- [69] N. Dimov et M. Yoshio, *J. Power Sources* **2007**, *174*, 607-612.
- [70] M. Cheynet et R. Pantel, **05/2010**, <http://www.cemes.fr/~eelsdb/>
- [71] D. B. Williams et C. Barry Carter, *Transmission Electron Microscopy*; 2<sup>nd</sup> ed.; Springer, **2009**.
- [72] Y. Shiraishi; I. Nakai; K. Kimoto *et al.*, *J. Power Sources* **2001**, *97-98*, 461-464.
- [73] J. Graetz; A. Hightower; C. C. Ahn *et al.*, *The Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 1286-1289.
- [74] A. Hightower; C. C. Ahn; B. Fultz *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 238-240.
- [75] A. Naji; P. Thomas; J. Ghanbaja *et al.*, *Micron* **2000**, *31*, 401-409.
- [76] K. Kanamura; H. Tamura et Z.-i. Takehara, *J. Electroanal. Chem.* **1992**, *333*, 127-142.
- [77] V. Mauchamp; P. Moreau; L. Monconduit *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3996-4002.
- [78] R. Huggins et W. Nix, *Ionics* **2000**, *6*, 57-63.
- [79] D. B. Williams et J. W. Edington, *Philos. Mag.* **1974**, *30*, 1147 - 1153.
- [80] Gatan, *Programme: DigitalMicrograph* **2003**, Pleasanton, CA, USA.
- [81] K. A. Mkhoyan et J. Silcox, *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 859-861.
- [82] R. F. Egerton; R. McLeod; F. Wang *et al.*, *Ultramicroscopy* **2010**, *110*, 991-997.
- [83] P. Fallon et C. A. Walsh, *Programme: PEELS* **1997**, University of Cambridge.
- [84] R. F. Egerton; H. Qian et M. Malac, *Micron* **2006**, *37*, 310-315.
- [85] A. P. Stephens, Université de Cambridge, **1980**.
- [86] R. F. Egerton, *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*; 2<sup>nd</sup> ed.; Plenum Press, **1996**.
- [87] R. F. Egerton et M. Malac, *Ultramicroscopy* **2002**, *92*, 47-56.
- [88] F. Hofer, *Microscopy Microanalysis Microstructures* **1991**, *2*, 215-230.
- [89] L. Liu; V. E. Henrich; W. P. Ellis *et al.*, *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 2236.
- [90] P. Stadelmann, *Programme: JEMS (electron microscopy software-java version)* **1999**, Switzerland.
- [91] Y. Kubota; M. C. S. Escano; H. Nakanishi *et al.*, *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 053704-053706.
- [92] T. D. Hatchard et J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, A838-A842.
- [93] P. Blaha; K. Schwarz; G. K. H. Madsen *et al.*, *Programme: WIEN2k* **2001**, Universität Wien, Austria.
- [94] J. P. Perdew; K. Burke et M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [95] G. Kresse et D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758.
- [96] C. A. Walsh, *Philosophical Magazine A* **1989**, *59*, 227 - 246.

- [97] J. C. M. Garnett, *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Containing Papers of a Mathematical or Physical Character* **1904**, 203, 385-420.
- [98] P. Limthongkul; Y. I. Jang; N. J. Dudney *et al.* , *J. Power Sources* **2003**, 119, 604-609.
- [99] J. Kawakita; Y. Katayama; T. Miura *et al.* , *Solid State Ionics* **1998**, 107, 145-152.
- [100] G. Pistoia; S. Panero; M. Tocci *et al.* , *Solid State Ionics* **1984**, 13, 311-318.
- [101] M. Dubarry; J. Gaubicher; D. Guyomard *et al.* , *Solid State Ionics* **2009**, 180, 1511-1516.
- [102] K. Takei; N. Terada; K. Kumai *et al.* , *J. Power Sources* **1995**, 55, 191-195.
- [103] K. Takei; K. Kumai; Y. Kobayashi *et al.* , *J. Power Sources* **1995**, 54, 171-174.
- [104] M. N. Obrovac *et al.* L. J. Krause, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154, A103-A108-A103-A108.



# Annexes

---



## Annexe 1 Structures des alliages

- **Li**

N° fiche ICSD : #44367

Système cristallin : cubique

Groupe d'espace : Im-3m

Paramètres de maille :  $a = 3,51004 \text{ \AA}$

Volume de la maille :  $43,25 \text{ \AA}^3$

Nombre d'unités formulaires :  $Z = 2$

Coordonnées internes :

atome	#	x	y	z
Li	1	0	0	0

- **Si**

N° fiche ICSD : #652258

Système cristallin : cubique

Groupe d'espace : Fd-3ms

Paramètres de maille :  $a = 5,431018 \text{ \AA}$

Volume de la maille :  $160,19 \text{ \AA}^3$

Nombre d'unités formulaires :  $Z = 8$

Coordonnées internes :

atome	#	x	y	z
Si	1	0	0	0

• **Li<sub>12</sub>Si<sub>7</sub>**

N° fiche ICSD : #41691

Système cristallin : orthorhombique

Groupe d'espace : Pnma

Paramètres de maille : a = 8,600 Å, b = 19,7550 Å, c = 14,336 Å

Volume de la maille : 2435,59 Å<sup>3</sup>

Nombre d'unités formulaires : Z = 8

Coordonnées internes :

atome	#	x	y	z
Li	1	0,340(1)	0,25	0,1670(6)
Li	2	0,3851(8)	0,25	0,3684(5)
Si	1	0,3683(1)	0,25	0,56946(6)
Si	2	0,3725(1)	0,25	0,73428(6)
Si	3	0,1265(1)	0,25	0,48891(6)
Si	4	0,6139(1)	0,25	0,49135(6)
Li	3	0,1213(6)	0,1652(3)	0,3414(3)
Li	4	0,6286(5)	0,9723(3)	0,0652(3)
Li	5	0,3712(6)	0,1132(2)	0,7365(4)
Li	6	0,6320(5)	0,9945(3)	0,4335(3)
Li	7	0,6255(5)	0,1465(3)	0,3606(3)
Li	8	0,1279(6)	0,0314(3)	0,2557(3)
Li	9	0,8630(7)	0,3275(4)	0,5231(5)
Li	10	0,1379(7)	0,3108(3)	0,8383(4)
Li	11	0,3894(6)	0,8126(3)	0,1584(3)
Li	12	0,1614(7)	0,1126(3)	0,5068(4)
Li	13	0,5096(8)	0,1253(3)	0,5275(4)
Si	5	0,87491(9)	0,36853(3)	0,24849(4)
Si	6	0,88939(8)	0,43586(4)	0,38484(4)
Si	7	0,88097(8)	0,55033(4)	0,33300(4)
Si	8	0,87928(8)	0,55246(4)	0,16873(4)
Si	9	0,86944(8)	0,43935(3)	0,11499(4)

- **Li<sub>7</sub>Si<sub>3</sub>**

N° fiche ICSD : #87408

Système cristallin : trigonal / rhomboédrique

Groupe d'espace : R-3mh

Paramètres de maille : a = 4,435 Å, b = 4,435 Å, c = 18,1340 Å

Volume de la maille : 308,9 Å<sup>3</sup>

Nombre d'unités formulaires : Z = 6

Coordonnées internes :

atome	#	x	y	z
Si	1	0	0	0,06439(6)
Li	1	0	0	0,3522(6)
Li	2	0	0	0,2082(5)
Li	3	0	0	0,5

- **Li<sub>13</sub>Si<sub>4</sub>**

N° fiche ICSD : #660135

Système cristallin : orthorhombique

Groupe d'espace : Pbam

Paramètres de maille : a = 7,99 Å, b = 15,21 Å, c = 4,43 Å

Volume de la maille : 538,37 Å<sup>3</sup>

Nombre d'unités formulaires : Z = 2

Coordonnées internes :

atome	#	x	y	z
Li	1	0,155	0,026	0
Li	2	0	0,5	0
Li	3	0,094	0,195	0
Li	4	0,27	0,345	0
Li	5	0,259	0,096	0,5
Li	6	0,411	0,255	0,5
Li	7	0,094	0,395	0,5
Si	1	0,4263	0,4321	0,5
Si	2	0,4165	0,1601	0

- **Li<sub>22</sub>Si<sub>5</sub>**

N° fiche ICSD : #44907

Système cristallin : cubique

Groupe d'espace : F-43m

Paramètres de maille : a = 18,75 Å

Volume de la maille : 6591,8 Å<sup>3</sup>

Nombre d'unités formulaires : Z = 16

Coordonnées internes :

atome	#	x	y	z
Si	1	0,9141	0,9141	0,9141
Si	2	0,6641	0,6641	0,6641
Si	3	0,3211	0	0
Si	4	0,0711	0,25	0,25
Li	1	0	0	0
Li	2	0,5	0,5	0,5
Li	3	0,25	0,25	0,25
Li	4	0,75	0,75	0,75
Li	5	0,083	0,083	0,083
Li	6	0,167	0,167	0,167
Li	7	0,333	0,333	0,333
Li	8	0,417	0,417	0,417
Li	9	0,583	0,583	0,583
Li	10	0,833	0,833	0,833
Li	11	0,167	0	0
Li	12	0,583	0,25	0,25
Li	13	0,833	0,167	0
Li	14	0,667	0,167	0
Li	15	0,25	0,083	0,083
Li	16	0,75	0,083	0,083

- **Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub>**

N° fiche ICSD : #159397

Système cristallin : cubique

Groupe d'espace : I-43d

Paramètres de maille : a = 10,60 Å

Volume de la maille : 1191,02 Å<sup>3</sup>

Nombre d'unités formulaires : Z = 4

Coordonnées internes :

<b>atome</b>	<b>#</b>	<b>x</b>	<b>y</b>	<b>z</b>
<b>Li</b>	1	0,375	0	0,250
<b>Li</b>	2	0,123	0,154	0,963
<b>Si</b>	1	0,458	0,458	0,458



Annexe 2 Table de Student

$P \backslash v$	80	85	90	95	99	99.5	99.9
1	3.078	4.165	6.314	12.706	63.657	127.321	636.619
2	1.886	2.282	2.920	4.303	9.925	14.089	31.599
3	1.638	1.924	2.353	3.182	5.841	7.453	12.924
4	1.533	1.778	2.132	2.776	4.604	5.598	8.610
5	1.476	1.699	2.015	2.571	4.032	4.773	6.869
6	1.440	1.650	1.943	2.447	3.707	4.317	5.959
7	1.415	1.617	1.895	2.365	3.499	4.029	5.408
8	1.397	1.592	1.860	2.306	3.355	3.833	5.041
9	1.383	1.574	1.833	2.262	3.250	3.690	4.781
10	1.372	1.559	1.812	2.228	3.169	3.581	4.587
11	1.363	1.548	1.796	2.201	3.106	3.497	4.437
12	1.356	1.538	1.782	2.179	3.055	3.428	4.318
13	1.350	1.530	1.771	2.160	3.012	3.372	4.221
14	1.345	1.523	1.761	2.145	2.977	3.326	4.140
15	1.341	1.517	1.753	2.131	2.947	3.286	4.073
16	1.337	1.512	1.746	2.120	2.921	3.252	4.015
17	1.333	1.508	1.740	2.110	2.898	3.222	3.965
18	1.330	1.504	1.734	2.101	2.878	3.197	3.922
19	1.328	1.500	1.729	2.093	2.861	3.174	3.883
20	1.325	1.497	1.725	2.086	2.845	3.153	3.850
21	1.323	1.494	1.721	2.080	2.831	3.135	3.819
22	1.321	1.492	1.717	2.074	2.819	3.119	3.792
23	1.319	1.489	1.714	2.069	2.807	3.104	3.768
24	1.318	1.487	1.711	2.064	2.797	3.091	3.745
25	1.316	1.485	1.708	2.060	2.787	3.078	3.725
26	1.315	1.483	1.706	2.056	2.779	3.067	3.707
27	1.314	1.482	1.703	2.052	2.771	3.057	3.690
28	1.313	1.480	1.701	2.048	2.763	3.047	3.674
29	1.311	1.479	1.699	2.045	2.756	3.038	3.659
30	1.310	1.477	1.697	2.042	2.750	3.030	3.646
40	1.303	1.468	1.684	2.021	2.704	2.971	3.551



## Annexe 3 Script pour traitement des spectres sous DigitalMicrograph

- Pour effectuer les corrections Gain/Dark/Align

```
/* -----  
-----  
Use this script for Chronospim image spectrum.  
Correction of gain, dark and alignment of the 0-losses on the same channel.  
Version 3.0 By J.DANET and L.LAJAUNIE  
----- */  
  
Class Gaindarkalign_UI : UIFrame {  
    string scriptFile // file location  
    number max_length // max length of script filename to be displayed  
    string FileName  
    TagGroup aintheight  
  
    image spectrumimage,gain,stackgain,corr_imgg,profilesclice,front,block  
    number xsize,ysize,zsize,z,sx,sy,sz,ydep, xdep, yfin, xfin, canal  
  
    imagedisplay Fdisp documentwindow Fwindow  
    imagedocument Fdocument  
  
    TagGroup CreateUIDialog( object self )  
    {  
        TagGroup Dialog = DLGCreateDialog("Run/Install script")  
  
        // construct user interface  
        TagGroup varlab1=dlgcreatelabel("Canal Align").dlganchor("West")  
        TagGroup Realcanal=DLGIdentifer(DLGCreateRealField(50,7,3),"CanalAlign")  
        TagGroup group11=dlggroupitems(varlab1, Realcanal)  
        group11.dlgtablelayout(2,1,0)  
  
        TagGroup tgActions = DLGGroupItems( DLGCreatePushButton("Dark",  
"correctdark").DLGSide("Left"), \  
        DLGCreatePushButton("Gain", "correctgain").DLGSide("Left"), \  
        DLGCreatePushButton("Align", "align").DLGTableLayout(3,1,0);  
  
        Dialog.DLGAddElement( tgActions );  
        Dialog.DLGAddElement(group11);  
  
        // specify UI window position. Useful when the UIFrame is displayed as floating  
        palette.  
        TagGroup position  
        position = DLGBuildPositionFromApplication();  
        position.TagGroupSetTagAsString( "Width", "Medium" );  
        position.TagGroupSetTagAsString( "Side", "Top" );  
        Dialog.DLGPosition( position );  
  
        return Dialog;  
    };  
  
    Gaindarkalign_UI( object self ) { // default object constructor  
        scriptFile = "" ;  
        max_length = 24 ;  
        self.super.init( self.CreateUIDialog() );  
        result("\n UIFrame object [" + self.ScriptObjectGetID().Hex() + "] constructed");  
    };  
  
    ~Gaindarkalign_UI( object self ) { // default object destructor  
        result("\n UIFrame object [" + self.ScriptObjectGetID().Hex() + "] destructed");  
    };  
};
```

```

void correctgain( object self)// when the correctgain button is pressed
{
    string name
    // select 3D spectrum and Gain images
    if(!GetTwoLabeledImagesWithPrompt( "Please select the images for the", "Gain
Correction", "3D spectrum", spectrumimage, "Gain", Gain )) throw("it is required you
supply two images")
    // Creation of a 3 dimensions stack gain (znum times the same image)
    image gaincut
    gaincut=gain[150, 0, 270, 1340]
    Image gaincopy := gaincut.ImageClone()
    Image spcopy := spectrumimage.ImageClone()
    spcopy.GetName(name)
    spcopy.Get3Dsize(xsize,ysize,zsize)
    stackgain := Realimage("Stack Gain",4,xsize,ysize,zsize)
    For (z=0 ; z<zsize ; z++)
    {
        slice2(stackgain, 0, 0, z, 0, xsize, 1, 1, ysize, 1 ) = gaincopy
    }
    // Divide the spectrum image by stack gain
    corr_imgg=spcopy/stackgain
    corr_imgg.setname(name)
    ShowImage(corr_imgg)
    // Copy the tag and add a new tag to gain corrected image
    taggroup spectrumimagetags=imagegettaggroup(spectrumimage)
    taggroup corr_imggtags=imagegettaggroup(corr_imgg)
    taggroupcopytagsfrom(corr_imggtags, spectrumimagetags)
    corr_imgg.SetStringNote("traitement:gain","Done")
}

void correctdark (object self)//when the'dark" button is pressed
{
    string name
    image corr_imgd,dark,spectrumimage

    // select 3D spectrum and Dark images
    if(!GetTwoLabeledImagesWithPrompt( "Please select the images for the", "Dark
Correction", "3D spectrum", spectrumimage, "Dark", dark )) throw("it is required you
supply two images")
    // Subtract the dark image to the spectrum image
    Image darkcopy := dark.ImageClone()
    Image spcopy := spectrumimage.ImageClone()
    spcopy.GetName(name)
    corr_imgd=spcopy-darkcopy
    // Cut the corrected image
    image darkcorcut
    darkcorcut=corr_imgd[150, 0, 270, 1340]
    showimage(darkcorcut)
    darkcorcut.setname(name)
    // Copy the tag and add a new tag to dark corrected image
    taggroup spectrumimagetags=imagegettaggroup(spectrumimage)
    taggroup darkcorcuttags=imagegettaggroup(darkcorcut)
    taggroupcopytagsfrom(darkcorcuttags, spectrumimagetags)
    darkcorcut.SetStringNote("traitement:Dark","Done")
}

void CreateAllImageList(object self)
{
    number sx, sy, sz
    sx=0
    sy=0
    sz=0

    block.getfrontimage()
    If (!block.imageisvalid()) return
    If (block.ImageGetNumDimensions()==3) block.get3dsize(sx,sy,sz)
}

```

```

void b_SelectFromID(object self,number ID)
{
    // Get the frontimage,ImageDisplay, ImageDocument and DocumentWindow
    FRONT := block[0,0,ID,sx,sy,ID+1].ImageClone()
    FRONT.ImageResize(2,sx,sy)
    FRONT = block[0,0,ID,sx,sy,ID+1]
    FRONT.Showimage()
    FRONT.SetName(Getname(block)+"-"+ID)
    Fdisp = FRONT.ImageGetImageDisplay(0)
    Fdocument = Fdisp.ComponentGetImageDocument()
    Fwindow = Fdocument.ImageDocumentGetWindow()
    // Bring Imagewindow to the front
    Fwindow.WindowSelect()

}

void b_PutToID(object self,number ID)
{
    block[0,0,ID,sx,sy,ID+1] = FRONT
    front.setname("DD")
    FRONT.DeleteImage()

}

void align(object self)// when the 'align' button is pressed
{
    number i,ID,OK,z,ystart,xdim, ydim, canal
    string ScriptFile
    documentwindow Docwin
    image imga,dark
    documentwindow imgawindow
    imagedocument imgadocument
    imagedisplay imgadisp

    // Define the canal
    canal=DLGGetValue(LookUpElement(self,"CanalAlign"))
    // select the image to align
    if(!GetOneLabeledImageWithPrompt( "Please select the images:", "Select an Image to
align", "Image to align:", imga )) throw("it is required you supply one image")
    // Get the frontimage,ImageDisplay, ImageDocument and DocumentWindow
    imgadisp = imga.ImageGetImageDisplay(0)
    imgadocument = imgadisp.ComponentGetImageDocument()
    imgawindow = imgadocument.ImageDocumentGetWindow()
    // Bring Imagewindow to the front
    imgawindow.WindowSelect()
    //Get Front image name and size
    self.CreateAllImageList()
    image img:=getfrontimage()
    string imgnamesimple=getname(img)
    imga.get3dsize(sx,sy,sz)
    // If a ROI exist get its parameters
    if (imgadisp.ImageDisplayCountROIs() > 0)
    {
        roi roidep = ImageDisplayGetROI( imgaDisp, 0)
        roi.getrectangle(roidep,ydep, xdep, yfin, xfin)
        ydim=(yfin-ydep)
    }
    // If no ROI, create one
    if (imgadisp.ImageDisplayCountROIs() == 0)
    {
        ROI roidep = NewROI()
        ROISetRectangle( roidep, 0, 50, sy, 316 )
        imgadisp.ImageDisplayAddROI( roidep)
        ydep=0
        yfin=sy
        xdep=canal
        xfin=316
    }
}

```

```

ydim=(yfin-ydep)
//Ask if you want to keep this ROI
if(!twobuttonDialog("Do you want to keep this ROI?", "Yes", "No")) exit(0)
// Create a empty aligned image
xdim=1024
profileslice := Realimage("profileslicel",4,1024,ydim,sz)

// Select a line around the max and copy it in align image for slice 0 to sz
For (i=0;i<(sz);i++)// slice loop
{
self.b_SelectFromID(i)

image img:=getfrontimage()
string imgname=getname(img)
number top, left, right, mx, ycentren, ycentrep
imagedisplay imgdisp = img.ImageGetImageDisplay(0)

for (z=ydep;z<(yfin);z++) // line loop
{
//Find the max value in the line
Max(img[z,xdep,z+1,xfin],mx,top)
// Define the parameters of the line in order to align around the max value
left=mx+xdep-canal
right=left+xdim
ycentren=z
ycentrep=z+1
// Copy the spectrum line to the align image
image profil=img[ycentren, left, ycentrep, right]
Image profilcopy := profil.ImageClone()
slice2(profileslice, 0,z-ydep,i,0,1024,1,1,1,1) = profilcopy
setname(profileslice,imgnamesimple)
}
self.b_PutToID(i)
showimage(profileslice)
// Copy the tag and add a new tag for the aligned image
taggroup imgatags=imagegettaggroup(imga)
taggroup profileslicetags=imagegettaggroup(profileslice)
taggroupcopytagsfrom(profileslicetags, imgatags)
profileslice.SetStringNote("traitement:align","Done")
}
};

/* Enclose scripts with block brackets to ensure the UIFrame object created here can
be destroyed properly latter */

object Gaindarkalign = Alloc(Gaindarkalign_UI);
string panel_name = "Gain Dark Align";
number token = RegisterScriptPalette( Gaindarkalign, panel_name, panel_name );
OpenGadgetPanel( panel_name );// show UIFrame as a floating palette
UnregisterScriptPalette(token); // remove this floating palette from 'Floating
Windows' menu
exit(1);
};

```

- Pour tracer le spectre

```

/* -----
Use this Script to trace profils of Chronospim image spectrum, you can average the
spectra every 5, 10 etc.. slices.

Use this script after alignment of the 0-loss and take care of having well-defined
"End Slice Number".

Version 1.7 By J.DANET and L.LAJAUNIE
----- */

```

```

Class Profil_UI : UIFrame {
    string scriptFile // file location
    number max_length // max length of script filename to be displayed
    string FileName

    object Gaindarkalign
    image spectrumimage,gain,stackgain,corr_imgg,profileslice
    number xsize,ysize,zsize,z,sx,sy,sz,ydep, xdep, yfin,
    xfin,scale,d,AcqTimeDrift,aintheight,canal,energ
    TagGroup fslicefield,eslicefield,intslice,fields,scalefield,profintfield
    number currentaintheight,firstslice,endslice,k,ydim
    image front,block
    imagedisplay Fdisp,spectrummoydisp
    documentwindow Fwindow
    imagedocument Fdocument

    TagGroup CreateUIDialog( object self )
    {
        TagGroup Dialog = DLGCreateDialog("Run/Install script")

        taggroup varlab10=dlgcreatelabel("Canal Align").dlganchor("West")
        TagGroup Realcanal=DLGIdentifier(DLGCreateRealField(50,7,3),"CanalAlign")
        taggroup group10=dlggrouppitems(varlab10, Realcanal)
        group10.dlgtablelayout(2,1,0)

        taggroup varlab11=dlgcreatelabel("Energie du canal(eV)").dlganchor("West")
        TagGroup Realenerg=DLGIdentifier(DLGCreateRealField(0,7,3),"Energie")
        taggroup group11=dlggrouppitems(varlab11, Realenerg)
        group11.dlgtablelayout(2,1,0)

        taggroup varlab12=dlgcreatelabel("Give the scale(eV)").dlganchor("West")
        TagGroup Realscale=DLGIdentifier(DLGCreateRealField(0.08,7,3),"scaleValue")
        taggroup group12=dlggrouppitems(varlab12, Realscale)
        group12.dlgtablelayout(2,1,0)

        taggroup varlab13=dlgcreatelabel("First Slice Number").dlganchor("West")
        TagGroup Realfirstslice=DLGIdentifier(DLGCreateRealField(0,7,3),"firstsliceValue")
        taggroup group13=dlggrouppitems(varlab13, Realfirstslice)
        group13.dlgtablelayout(2,1,0)

        taggroup varlab14=dlgcreatelabel("End Slice Number").dlganchor("West")
        TagGroup Realendslice=DLGIdentifier(DLGCreateRealField(49,7,3),"endsliceValue")
        taggroup group14=dlggrouppitems(varlab14, Realendslice)
        group14.dlgtablelayout(2,1,0)

        taggroup varlab15=dlgcreatelabel("Number of int Slice").dlganchor("West")
        TagGroup Realk=DLGIdentifier(DLGCreateRealField(10,7,3),"kValue")
        taggroup group15=dlggrouppitems(varlab15, Realk)
        group15.dlgtablelayout(2,1,0)

        taggroup varlab16=dlgcreatelabel("Profil int height (pixel)").dlganchor("West")
        TagGroup Realydim=DLGIdentifier(DLGCreateRealField(10,7,3),"ydimValue")
        taggroup group16=dlggrouppitems(varlab16, Realydim)
        group16.dlgtablelayout(2,1,0)
    }
}

```

```

tgActions.DLGTableLayout(2,1,0);

Dialog.DLGAddElement( tgActions );
Dialog.DLGAddElement(group10);
Dialog.DLGAddElement(group11);
Dialog.DLGAddElement(group12);
Dialog.DLGAddElement(group13);
Dialog.DLGAddElement(group14);
Dialog.DLGAddElement(group15);
Dialog.DLGAddElement(group16);

// specify UI window position. Useful when the UIFrame is displayed as floating
palette.
TagGroup position
position = DLGBuildPositionFromApplication();
position.TagGroupSetTagAsString( "Width", "Medium" );
position.TagGroupSetTagAsString( "Side", "Top" );
Dialog.DLGPosition( position );

return Dialog;
};

profil_UI( object self ) // default object constructor
{
    scriptFile = "" ;
    max_length = 24 ;
    self.super.init( self.CreateUIDialog() );
    result("\n UIFrame object [" + self.ScriptObjectGetID().Hex() + "] constructed");
};

~profil_UI( object self ) // default object destructor
{
    result("\n UIFrame object [" + self.ScriptObjectGetID().Hex() + "] destructed");
};

void CreateAllImageList(object self)
{
    number sx, sy, sz
    sx=0
    sy=0
    sz=0

    block.getfrontimage()
    If (!block.imageisvalid()) return
    If (block.ImageGetNumDimensions()==3) block.get3dsizes(sx,sy,sz)
};

void b_SelectFromID(object self,number ID)
{
    // Get the frontimage,ImageDisplay, ImageDocument and DocumentWindow
    FRONT := block[0,0,ID,sx,sy,ID+1].ImageClone()
    FRONT.ImageResize(2,sx,sy)
    FRONT = block[0,0,ID,sx,sy,ID+1]
    FRONT.Showimage()
    FRONT.SetName(Getname(block)+"-"+ID)
    Fdisp = FRONT.ImageGetImageDisplay(0)
    Fdocument = Fdisp.ComponentGetImageDocument()
    Fwindow = Fdocument.ImageDocumentGetWindow()

    // Bring Imagewindow to the front
    Fwindow.windowSelect()
};

```

```

void b_PutToID(object self,number ID)
{
    block[0,0,ID,sx,sy,ID+1] = FRONT
    front.setname("DD")
    FRONT.DeleteImage()
}

void profilvoi(object self)// when the 'align' button is pressed
{
    number i,maxi,ID,OK,xdim, ydim,inteheight,e,maxim,maximtop
    number ydep, xdep, yfin, xfin
    string ScriptFile
    documentwindow Docwin
    image imga,dark,spectrumsum,projectioncor,newtemp,spectrummoy
    image img0,img1,imgsum,imgtemp
    documentwindow imgawindow
    imagedocument imgadocument
    imagedisplay imgadisp

    // Get the value
    canal=DLGGetValue(LookUpElement(self,"CanalAlign"))
    energ=DLGGetValue(LookUpElement(self,"Energie"))
    scale=DLGGetValue(LookUpElement(self,"scaleValue"))
    firstslice=DLGGetValue(LookUpElement(self,"firstsliceValue"))
    endslice=DLGGetValue(LookUpElement(self,"endsliceValue"))
    k=DLGGetValue(LookUpElement(self,"kValue"))

    image img:=getfrontimage()
    string imgnamesimpled=getname(img)
    imga=img
    // select 3D spectrum images
    if(!GetOneLabeledImageWithPrompt("Please select the image:","image
selection","Profil of image:",imga))exit(0)

    // Get the image,ImageDisplay, ImageDocument and Documentwindow
    imgadisp = imga.ImageGetImageDisplay(0)
    imgadocument = imgadisp.ComponentGetImageDocument()
    imgawindow = imgadocument.ImageDocumentGetWindow()
    //Bring Imagewindow to the front
    imgawindow.WindowSelect()
    // Get image info
    taggroup imgatags=imagegettaggroup(imga)
    self.CreateAllImageList()
    imga.get3dsz(sx,sy,sz)
    Maxi= sz
    ydep=0
    xdep=0
    yfin=0
    xfin=0

    // If a ROI exists gets its parameters
    if (imgadisp.ImageDisplayCountROIs() > 0)
    {
        roi roidep = ImageDisplayGetROI( imgaDisp, 0)
        roigetrectangle(roidep,ydep, xdep, yfin, xfin)
    }
    // If no ROI create one
    if (imgadisp.ImageDisplayCountROIs() == 0)
    {
        ROI roidep = NewROI()
        ROIsetRectangle( roidep, 0,0,sy,100 )
        imgadisp.ImageDisplayAddROI( roidep)
        ydep=0
        yfin=sy
        xfin=100
    }
}

```

```

xdep=0
//Ask if you want to keep this ROI
if(!twobuttonDialog("Do you want to keep this ROI to find the max value?", "Yes",
"No")) exit(0)
// Create a empty profile image
spectrummoy := RealImage("", 4, sx, 1)
spectrummoy=0
showimage(spectrummoy)
setwindowposition(spectrummoy, 142, 178)
setwindowSize(spectrummoy, 915, 455)
setName(spectrummoy, imgnamesimpled+"moy")
updateimage(spectrummoy)
ImageSetDimensionCalibration( spectrummoy, 0, canal, scale, "eV", 1 )
ImageSetIntensityUnitInfo( spectrummoy, "Intensity", 1 )
spectrummoydisp=imagegetimagedisplay(spectrummoy, 0)
spectrummoydisp.LinePlotImageDisplaySetLegendShown(1)

// slice loop
For (i=firstslice;i<(endslice+1);i++)
{
self.b_SelectFromID(i)

image img:=getfrontimage()
string imgname=getname(img)
number top, left, bottom, right, xcentre, ycentre, mx, at, al, ycentren,
ycentrep,maxim,maximtop,topz
number ydim,xsize, ysize,max,may
string imgnamesimpled

ydim=DLGGetValue(LookUpElement(self,"ydimValue"))
imagedisplay imgdisp = img.ImageGetImageDisplay(0)
GetSize(img, xsize, ysize)
//find max and define the parameters for profile
Max(img[ydep,xdep,yfin,xfin],max,may)
maximtop =ydep+may
top=maximtop-ydim/2
left=0
bottom=maximtop+ydim/2
right=left+sx
string units=getunitstring(img)
showimage(img)
updateimage(img)

// Define the spectrum (profile) parameters
image profil=img[top, left, bottom, right]
setName(profil,imgname)
setunitstring(profil,units)
profil.ImageSetDimensionCalibration(0,0,1,"eV",1)

Image profilcopy := profil.ImageClone()
number width, height
string name

getName(profilcopy, name)
getSize(profilcopy, width, height)

// Create a spectrum from the image
image projection = realimage(name+" sp", 4, width, 1)
projection = 0
projection[icol,0]+=profilcopy
setName(projection, name+" sp")

```

```

//Normalize the spectrum by number of line integrated
    image projectioncor=projection/ydim
    image spectrumnum=projectioncor
    setname(spectrumnum, "spectrumnum"+i)
    showimage(spectrumnum)

    self.b_PutToID(i)

    setname(spectrummoy, imgnamesimplied+"moy"+k)
// copy the tag to Spectrummoy
    taggroup spectrummoytags=imagegettaggroup(spectrummoy)
    taggroupcopytagsfrom(spectrummoytags, imgatags)

//loop to sum slice spectrum
    for (i=0;i<((endslice-firstslice)/k);i++)
    {
// Create a empty image in order to sum spectrums of different slices
        imgsum = realimage("", 4, sx, 1)
        imgsum=0
        Image imgsumtemp := imgsum.ImageClone()
        imgsumtemp=0

//Sum the spectrums of several slices
        for(d=0;d<(k);d++)
        {
            imgsum=imgsum+(FindImageByName("spectrumnum"+(firstslice+i*k+d)))
        }

// Divide by number of slices integrated
        imgsumtemp := (imgsum.ImageClone())/k

// Define tags and scale for moy spectrum
        ImageSetDimensionCalibration( imgsumtemp, 0, canal, scale, "eV", 1 )
        taggroup imgsumtemptags=imagegettaggroup(imgsumtemp)
        taggroupcopytagsfrom(imgsumtemptags, imgatags)
        imgsumtemp.SetNumberNote("traitement:Profil Conditions:First
slice", (firstslice+i*k))
        imgsumtemp.SetNumberNote("traitement:Profil Conditions:End
slice", (firstslice+(i*k+(k-1))))

// add the spectrum moy
        spectrummoydisp.ImageDisplayAddImage(imgsumtemp, "Slice"+ "-" + (firstslice+i*k)+ "-"
+ (firstslice+(i*k+(k-1))))
        showimagedisplay(spectrummoydisp)
        spectrummoy=ImageDisplaygetImage(spectrummoydisp)
        updateimage(spectrummoy)

        LinePlotImageDisplaySetDoAutoSurvey(spectrummoydisp, 0, 1 )
        lineplotimagedisplay setFrameOn(spectrummoydisp,1)

//set scale
        number nrjpixdep,coeffdir,originesp
        nrjpixdep =energ-canal*scale
        coeffdir= (energ-nrjpixdep)/canal
        originesp= -nrjpixdep/coeffdir
        ImageSetDimensionCalibration( spectrummoy, 0, originesp, scale, "eV", 1 )
    }

```

```

//close all temp windows
For (i=firstslice;i<(endslice+1);i++)
{
    Fdisp= FindImageByName("spectrumnum"+i).ImageGetImageDisplay(0)
    Fdocument= Fdisp.ComponentGetImageDocument()
    Fwindow= Fdocument.ImageDocumentGetWindow()

    // Bring Imagewindow to the front
    windowclose(Fwindow,0)
}
};

/* Enclose scripts with block brackets to ensure the UIFrame object created here can
be destroyed properly latter */

object Profil = Alloc(Profil_UI);
string panel_name = "Trace Profil";
number token = RegisterScriptPalette( Profil, panel_name, panel_name );
OpenGadgetPanel( panel_name );// show UIFrame as a floating palette
UnregisterScriptPalette(token); // remove this floating palette from 'Floating
Windows' menu
exit(1);
};

```

## Résumé

Doté d'une capacité théorique de  $3579 \text{ mAh.g}^{-1}$  ( $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ), le silicium est considéré comme un matériau d'avenir en tant qu'électrode négative pour les accumulateurs lithium-ion. Si les recherches portant sur l'optimisation de la formulation des électrodes à base de silicium sont courantes, cette thèse offre une approche particulière, en s'attachant à caractériser les phénomènes de stockage et d'extraction du lithium dans le silicium.

Pour observer ces phénomènes à l'échelle nanométrique, l'utilisation d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons (EELS) couplé à un microscope électronique à transmission (MET) se révèle particulièrement adaptée. Sa mise en œuvre a toutefois nécessité la création préalable d'une base de données. Conçue à partir d'alliages cristallisés  $\text{Li}_x\text{Si}$  de compositions connues, cette base de données a permis d'établir une relation entre la composition des alliages  $\text{Li}_x\text{Si}$  et la position en énergie du plasmon mesuré par EELS. Par ailleurs, l'application de la base de données à l'analyse locale de la composition des électrodes à base de silicium lors du cyclage électrochimique a notamment mis en évidence un domaine biphasé  $\text{Si}/\text{Li}_{2,9}\text{Si}$ , lors de la première lithiation de l'électrode.

Après avoir remarqué que les alliages cristallisés  $\text{Li}_x\text{Si}$  n'ont fait l'objet que de rares études électrochimiques, une analyse du comportement de ces alliages lors de cyclages électrochimiques a été entreprise. Les résultats ainsi obtenus révèlent non seulement la possibilité d'utiliser ces alliages comme source de lithium, mais également des réactions secondaires entre le carbone, l'alliage cristallisé et l'électrolyte.

Mots clés : Accumulateur Li-ion, électrodes négatives, silicium,  $\text{Li}_x\text{Si}$ , électrochimie, perte d'énergie des électrons, plasmon, quantification.

## Summary

With a theoretical capacity of  $3579 \text{ mAh.g}^{-1}$  ( $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ), silicon is considered to be a promising material for negative electrodes in lithium-ion batteries. While research for optimizing the formulation of silicon-based electrodes is widespread, this PhD thesis provides an original approach by focusing on the characterization of the storage and extraction of lithium in silicon.

In order to observe these phenomena at a nanoscale, the use of an electron energy-loss spectrometer (EELS) coupled with a transition electron microscope (TEM) proved to be particularly suitable. The implementation of this technique however required the prior creation of a database. Obtained from crystallized alloys of known compositions, this database led us to establish a relationship between the composition of  $\text{Li}_x\text{Si}$  alloys and their plasmon energy positions measured by EELS. The application of this database to the local-composition analysis of silicon-based electrodes revealed a two-phase  $\text{Si}/\text{Li}_{2,9}\text{Si}$  system during the first storage of lithium.

Considering that, to date, few electrochemical research papers have been published on crystallized  $\text{Li}_x\text{Si}$  alloys, the electrochemical cycling behavior of these alloys was studied. The results revealed not only the possibility to use these alloys as a source of lithium, but also secondary reactions between carbon, the crystallized alloy and the electrolyte.