

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL

ÉTUDE ET CARACTÉRISATION DE L'INTERFACE ÉLECTRODE-
ÉLECTROLYTE DE L'ANODE DE SILICIUM POUR LES BATTERIES
LITHIUM-ION

THÈSE

PRÉSENTÉE

COMME EXIGENCE PARTIELLE

DU DOCTORAT EN CHIMIE

PAR

DOMINIC LEBLANC

FÉVRIER 2019

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À MONTRÉAL
Service des bibliothèques

Avertissement

La diffusion de cette thèse se fait dans le respect des droits de son auteur, qui a signé le formulaire *Autorisation de reproduire et de diffuser un travail de recherche de cycles supérieurs* (SDU-522 – Rév.07-2011). Cette autorisation stipule que «conformément à l'article 11 du Règlement no 8 des études de cycles supérieurs, [l'auteur] concède à l'Université du Québec à Montréal une licence non exclusive d'utilisation et de publication de la totalité ou d'une partie importante de [son] travail de recherche pour des fins pédagogiques et non commerciales. Plus précisément, [l'auteur] autorise l'Université du Québec à Montréal à reproduire, diffuser, prêter, distribuer ou vendre des copies de [son] travail de recherche à des fins non commerciales sur quelque support que ce soit, y compris l'Internet. Cette licence et cette autorisation n'entraînent pas une renonciation de [la] part [de l'auteur] à [ses] droits moraux ni à [ses] droits de propriété intellectuelle. Sauf entente contraire, [l'auteur] conserve la liberté de diffuser et de commercialiser ou non ce travail dont [il] possède un exemplaire.»

REMERCIEMENTS

À mon directeur de recherche Daniel Bélanger, professeur de chimie à l'UQAM, pour son enseignement, sa générosité et sa rigueur scientifique;

À mon directeur scientifique Karim Zaghib, directeur – Centre d'excellence en électrification des transports et en stockage de l'énergie, pour sa vision scientifique éclairée, sa générosité et sa confiance en mes capacités;

À mes parents, André et Pauline, pour leur support et leurs encouragements;

À ma conjointe, Julie, pour son amour, sa compréhension et sa patience;

À mes enfants, Alexis et Corinne, pour leur joie de vivre, leur curiosité et leurs idées farfelus.

Je vous dis à tous un GROS merci... Dominic.

TABLE DES MATIÈRES

LISTE DES FIGURES.....	viii
LISTE DES TABLEAUX.....	xvi
LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES.....	xvii
LISTE DES SYMBOLES	xxi
RÉSUMÉ	xxiii
ABSTRACT.....	xxiv
INTRODUCTION	1
0.1 Hydro-Québec	1
0.1.1 Institut de recherche d'Hydro-Québec	2
0.1.2 Bref historique des travaux d'Hydro-Québec sur les batteries	3
0.1.3 Centre d'excellence en électrification des transports et en stockage de l'énergie.....	4
0.2 Stratégie d'Hydro-Québec pour le développement des batteries pour véhicules électriques.....	4
0.3 Objectifs du travail	5
CHAPITRE I	
STOCKAGE DE L'ÉNERGIE ÉLECTROCHIMIQUE POUR LES VÉHICULES ÉLECTRIQUES.....	7
1.1 Stockage d'énergie pour les véhicules électriques	7
1.1.1 Les supercondensateurs électrochimiques	8
1.1.2 Les piles à combustible	12
1.1.3 Les piles électrochimiques	13
1.2 Piles au lithium	15
1.2.1 Principe de fonctionnement de la pile Li-ion.....	17
1.2.2 Matériaux d'intercalation pour cathode	18

1.2.3 Matériaux d'intercalation pour anode	19
CHAPITRE II	
LE SILICIUM COMME MATÉRIAU D'ANODE	
2.1 Introduction	23
2.1.1 Diagramme d'équilibre binaire Li-Si	23
2.1.2 Potentiel d'électrode vs. Li/Li^+	25
2.1.3 Calcul de l'expansion volumique	26
2.1.4 Capacité théorique d'une anode de silicium	27
2.1.5 Augmentation de la capacité théorique de stockage d'une pile Li-ion Si/LiFePO ₄	28
2.2 Synthèse du silicium métallique	30
2.2.1 Synthèse du silicium par le procédé carbothermique	30
2.2.2 Synthèse du silicium par le procédé Siemens	32
2.3 Matériaux d'anode à base de silicium	34
2.3.1 Nanoparticules de silicium	34
2.3.2 Matériaux composites à base de silicium	35
2.3.3 Nanofilaments de silicium	42
2.3.4 Film mince de silicium	42
2.3.5 Critères à rencontrer pour adopter la technologie d'anode à base de silicium	43
2.4 Conclusion du chapitre	44
CHAPITRE III	
SYNTHÈSE DE NANOSILICIUM PAR BROUAGE MÉCANIQUE	
3.1 Introduction	45
3.1.1 Théorie de la mécanique de rupture fragile	45
3.1.2 Taille critique des particules de silicium	48
3.1.3 Broyage mécanique du silicium	49
3.1.4 Stratégies proposées	51
3.1.5 Résumé de l'article	52
3.2 Article 1. Silicon as anode for high-energy lithium ion batteries : From molten ingot to nanoparticles	53

3.2.1 Abstract	53
3.2.2 Introduction	53
3.2.3 Theory of MG-Si production	54
3.2.4 Experimental	56
3.2.5 Results and discussion.....	59
3.2.6 Conclusion.....	67
3.2.7 Acknowledgments	68
3.2.8 References	68
3.3 Discussion et conclusion du chapitre.....	71
CHAPITRE IV	
SYNTHÈSE DE NANOSILICIUM SPHÉRIQUE PAR PLASMA.....	74
4.1 Introduction	74
4.1.1 Synthèse de nanosilicium sphérique par plasma induit.....	75
4.1.2 Étude de lithiation <i>in situ</i> d'une poudre de silicium	76
4.2 Chapitre de livre. Silicon nanopowder synthesis by inductively coupled plasma as anode for high-energy Li-ion batteries.....	78
4.2.1 Introduction to thermal plasmas.....	78
4.2.3 Case study	95
4.2.4 Acknowledgements	110
4.2.5 References	111
4.3 Stratégies proposées	114
4.4 Résumé de l'article	115
4.5 Article 2. <i>In situ</i> transmission electron microscopy observations of lithiation of spherical silicon nanopowder produced by induced plasma atomization.....	116
4.5.1 Abstract	116
4.5.2 Introduction	117
4.5.3 Experimental	118
4.5.4 Results and discussion.....	120
4.5.5 Conclusion.....	125
4.5.6 Acknowledgments.....	126
4.5.7 References	126

4.6	Discussion et conclusion du chapitre.....	129
CHAPITRE V		
	MODIFICATION CHIMIQUE DE LA SURFACE DU SILICIUM	131
5.1	Introduction	131
5.1.1	Caractéristiques de l'interface électrode-électrolyte.....	133
5.1.2	Influence de la couche d'oxyde natif sur le silicium.....	134
5.1.3	Formation d'une SEI « artificielle ».....	137
5.1.4	Greffage de groupements organiques sur le silicium	138
5.2	Stratégies proposées	140
5.3	Partie expérimentale	143
5.3.1	Méthode de décapage de l'oxyde natif de surface	143
5.3.2	Méthode de greffage <i>in situ</i> à l'aide de triméthoxysilanes.....	143
5.3.3	Caractérisation de la modification de surface	143
5.4	Résultats et discussion	146
5.4.1	Vérification du comportement hydrophobique	146
5.4.2	Analyse FTIR/ATR.....	146
5.4.3	Microscopie TEM	148
5.4.4	Analyse XPS	149
5.4.5	Analyse TGA-MS	151
5.4.6	Fabrication du mélange d'enduction	152
5.4.7	Évaluation électrochimique.....	153
5.5	Conclusion du chapitre	156
CHAPITRE VI		
	MÉTHODE DE PRÉPARATION DE SiO_x NANO-STRUCTURÉ, ET SON UTILISATION COMME ANODE DE BATTERIE LITHIUM-ION	159
6.1	Introduction	159
6.2	Stratégies proposées	161
6.3	Partie expérimentale	162
6.4	Résultats et discussion	164
6.5	Conclusion du chapitre	168
	CONCLUSION	169

ANNEXE A	
MONTAGE DES PILES ET ÉVALUATION ÉLECTROCHIMIQUE D'UNE DEMI-PILE.....	174
RÉFÉRENCES.....	185

LISTE DES FIGURES

Figure	Page
Figure 0.1	Institut de recherche d'Hydro-Québec à Varennes 2
Figure 0.2	Mécanisme de fissuration des particules de silicium 5
Figure 1.1	Diagramme de Ragone de différents modes de stockage de l'énergie électrique comparé au moteur à combustion 8
Figure 1.2	Principe de fonctionnement d'un condensateur 9
Figure 1.3	Schéma d'un condensateur plat et calcul de sa capacité électrique..... 9
Figure 1.4	Courbe théorique de charge/décharge d'un condensateur..... 10
Figure 1.5	Principe de fonctionnement d'un supercondensateur à double couche 11
Figure 1.6	Principe de fonctionnement d'une pile à combustible 12
Figure 1.7	Principe de fonctionnement d'une pile électrochimique (pile de Daniell)..... 13
Figure 1.8	Courbe théorique de charge/décharge d'une pile électrochimique 14
Figure 1.9	Comparaison des différentes technologies de piles électrochimiques secondaires 15
Figure 1.10	Formation d'une dendrite à la surface de l'anode de lithium..... 16
Figure 1.11	Schéma d'une pile rechargeable au lithium métallique accompagnée de la formation de dendrites de lithium..... 16
Figure 1.12	Schéma d'une pile rechargeable Li-ion durant la décharge 17
Figure 1.13	Matériaux d'intercalation du lithium..... 19
Figure 1.14	Structure cristalline du graphite..... 20
Figure 1.15	Capacité spécifique de stockage du lithium d'une sélection de métaux 22

Figure 2.1	Structure diamant du silicium métallique.....	23
Figure 2.2	Diagramme de phase binaire Si-Li	24
Figure 2.3	Composés intermétalliques stables pouvant être formés durant la lithiation du silicium.....	24
Figure 2.4	Lithiation électrochimique du silicium calculée à l'aide du tableau 2.1 et mesurée expérimentalement à 25°C	26
Figure 2.5	Expansion volumique durant la lithiation du silicium.....	27
Figure 2.6	Impact de l'utilisation d'une anode de silicium sur l'autonomie de distance d'un véhicule électrique pour une batterie de même volume	29
Figure 2.7	Procédé de réduction carbothermique du silicium	30
Figure 2.8	Ajout de matières premières dans le four à arc	31
Figure 2.9	Drainage du silicium liquide produit dans le four à arc	31
Figure 2.10	Coulée du silicium liquide dans des moules de fonte.....	32
Figure 2.11	Morceaux de silicium métallurgique.....	32
Figure 2.12	Réacteur Siemens pour déposition de silicium par CVD et dépôt de silicium 9N	33
Figure 2.13	Nanoparticules de silicium synthétisées par décomposition de silane au laser.....	34
Figure 2.14	Broyeur SPEX et plat de broyage en carbure de tungstène.....	36
Figure 2.15	Fusion du silicium dans un four à induction de 200 kW équipé d'un creuset de graphite.....	36
Figure 2.16	Taille de grains du ferrosilicium 75 %p/p obtenu à différentes vitesses de solidification : 0,21°C/min, 1170°C/min	38
Figure 2.17	Espacement des grains primaires de silicium vs. vitesse de trempe de différents alliages de silicium.....	38
Figure 2.18	Image TEM d'un échantillon de SiO _x recuit à 1300°C durant 1 heure présentant des zones de Si nanocristallines dans une matrice de SiO ₂ amorphe	39
Figure 2.19	Stabilité de la capacité de différents échantillons de SiO _x en cyclage selon le traitement thermique appliqué.....	40

Figure 2.20	Diagramme ternaire Si-O-C montrant la composition des matériaux obtenus par la pyrolyse du polysiloxane	41
Figure 2.21	Schéma de synthèse des nonafilaments de silicium	42
Figure 2.22	Schéma du concept d'une anode formée de nanofilaments de silicium sur un collecteur de courant.....	42
Figure 2.23	Fissuration d'un film de silicium amorphe de 250 nm d'épaisseur après le premier cycle charge/décharge	43
Figure 3.1	Déformation d'un réseau cristallin résultant de contraintes de traction ou de compression	46
Figure 3.2	Concentration de contraintes à une pointe de fissure pour un matériau soumis à une contrainte en traction	46
Figure 3.3	Une fissure de longueur a dans un matériau.....	47
Figure 3.4	Contrainte de défaillance en fonction de la taille de fissure.....	47
Figure 3.5	Résultats d'essais de première lithiation : présence de fissuration selon l'épaisseur de la coque Li_xSi en fonction de la taille des particules de silicium, le graphique montre que sous une taille critique d'environ 150 nm il y a absence de fissuration des particules	49
Figure 3.6	Équipements de broyage utilisés pour le broyage à sec du silicium : (a) broyeur à mâchoires, (b) broyeur à rouleaux et (c) broyeur à jets	50
Figure 3.7	Équipement de broyage utilisés pour le broyage par voie humide du silicium : (a) broyeur-agitateur à billes et (b) billes de broyage.....	51
Figure 3.8	(a) A typical liquid silicon casting operation and (b) MG-Si lumps from smelter.....	56
Figure 3.9	Flowchart for preparation of MG-Si nanopowder from lumps by mechanical attrition.	57
Figure 3.10	(a) SEM micrograph of an impurity inclusion in MG-Si, (b) EDX spectrum of Si crystal and (c) intermetallic phase.....	60
Figure 3.11	EDX chemical distribution of the complete fig. 3a area: (a) iron, (b) aluminum, (c) calcium and (d) titanium.	61
Figure 3.12	MG-Si particle characterization after jet mill: (a) typical powder appearance, (b) SEM image, (c) PSD by laser diffraction and (d) XRD spectrum using a cobalt source.....	62

Figure 3.13	SEM image of MG-Si particles after wet mill.....	64
Figure 3.14	Formation cycles of the Si/Li coin cells of (a) micrometer-sized powder, (b) nanometer-sized powder and (c) EIS spectra of the fresh cells. (d) Stability cycling of the Si/Li coin cells for micrometer-sized powder, nanometer-sized powder and their corresponding coulombic efficiencies.....	66
Figure 3.15	SEM images of silicon electrodes: (a) micrometer-size before cycling and (b) after cycling, (c) nanometer-size before cycling and (d) after cycling.	67
Figure 3.16	Mélange pour la fabrication de l'électrode composite : dégagement d'hydrogène et oxydation du silicium.	72
Figure 3.17	Silicium broyé mécaniquement par voie humique	73
Figure 4.1	Production de poudre métallique par fusion sous vide dans un four à induction et atomisation par gaz inerte.....	74
Figure 4.2	Schéma de la synthèse de nanopoudres par le procédé évaporation/condensation	76
Figure 4.3	Porte-échantillon du TEM pour la cellule ouverte	77
Figure 4.4	Lithiation <i>in situ</i> du silicium au TEM	77
Figure 4.5	Thermal plasma in a quartz tube.	79
Figure 4.6	Temperature dependence of the specific enthalpy of Ar, He, N ₂ , O ₂ , and H ₂ at atmospheric pressure.	81
Figure 4.7	Photograph of the inductively coupled plasma.	82
Figure 4.8	A proprietary plasma torch design	84
Figure 4.9	Tekna's induction plasma torches	84
Figure 4.10	Setup developed for nanopowder synthesis using RF induction plasma technology. a) plasma torch, b) quench reactor, c) a powder separation system, d) filter baghouse, and e) nanopowder collection canister.....	85
Figure 4.11	Laboratory induction plasma torch system, 15 kW.....	86
Figure 4.12	Schematic of nanopowder plasma synthesis process.	87
Figure 4.13	Analysis of thermal balance for in-flight plasma vaporization of fed powders.....	88

Figure 4.14	Flow and temperature fields (a) and concentration fields (b) for an Ar/H ₂ plasma at 20 kW with a nitrogen gas injected through the probe with its tip at the center of the induction coil, pressure = 250 torr.....	89
Figure 4.15	(a) SEM micrograph of nanometer-sized Si spheres. (b) XRD diffractogram of particles shown in (a).	91
Figure 4.16	TEM micrograph of a silicon nanoparticles synthesized by induction plasma.....	92
Figure 4.17	Enthalpy of silicon from 25 to 5 000°C	93
Figure 4.18	Schematic representation and operating principle of a rechargeable Li-ion battery	96
Figure 4.19	Li-Si binary diagram.....	97
Figure 4.20	Volume expansion of silicon during lithiation	99
Figure 4.21	Schematic representation showing the components of a commercial 18650 format cylindrical Li-ion battery.	100
Figure 4.22	Critical particle diameter of $D_c \sim 150$ nm, below which the particles neither crack nor fracture upon first lithiation, and above which the particles initially form surface cracks and then fracture due to lithiation-induced swelling.	102
Figure 4.23	(a) XRD diffractogram (b) PSD of the silicon nanopowder.....	103
Figure 4.24	<i>In situ</i> TEM lithiation of a silicon nanosphere (a) before contact, (b) rapid lithiation at contact, and (c) end of lithiation.	104
Figure 4.25	SEM micrographs showing particles of the powders used to make the two silicon anodes: (a) micro-Si particles prepared by mechanical milling and (b) nano-Si particles prepared by plasma.....	105
Figure 4.26	Formation cycles of Si/Li coin cells: (a) micro-Si electrode and (b) nano-Si electrode.	107
Figure 4.27	Stability cycles of the Si/Li coin cell: micro-Si electrode and nano-Si electrode.	108
Figure 4.28	SEM micrograph showing top view of the nano-Si electrode: (a) fresh, (b) after 1st cycle, (c) after 10th cycles and (d) after 50th cycles.	109
Figure 4.29	Dual beam (FIB/SEM) micrograph showing cross section of the nano-Si electrode (a) fresh, (b) after 1st cycle, (c) after 10th cycle, and (d) after 50th cycle.	109

Figure 4.30	Schematic of nanopowder synthesis using induction plasma torch. .	118
Figure 4.31	Schematic drawing showing the setup of the open-cell configuration.	120
Figure 4.32	(a) SEM micrograph, (b) TEM micrograph, (c) XRD diffractogram and (d) particle size distribution of the silicon nanopowder.	121
Figure 4.33	(a) Formation cycles of the Si/Li coin cell, (b) cycle life of the Si/Li coin cell.	122
Figure 4.34	(a) Before contact, (b) rapid lithiation at contact and (c) end of lithiation.....	124
Figure 4.35	Synthèse de nanoparticules de silicium à l'aide d'un précurseur gazeux (SiH ₄) avec la méthode évaporation/réaction/condensation.....	130
Figure 5.1	Surface spécifique d'une particule de forme sphérique selon son diamètre	131
Figure 5.2	État chimique de surface du silicium: (a) silicium vierge, (b) silicium oxydé, (c) siloxane, (d) silanol, (e) silanol déshydraté.....	133
Figure 5.3	Mécanisme de formation de la SEI par les produits de la réaction entre l'électrolyte et le lithium sur une particule de graphite.....	134
Figure 5.4	Capacité du premier cycle décharge/charge d'une électrode de silicium ayant différentes épaisseurs d'oxyde natif de surface	135
Figure 5.5	Structure cristallographique du Li ₂ Si ₂ O ₅ et du Li ₄ SiO ₄	135
Figure 5.6	Attaque de l'oxyde natif du silicium à l'aide de HF menant à une surface passivée Si-H	136
Figure 5.7	Capacité du premier cycle décharge/charge d'une électrode composée de silicium (i) tel que reçu, (ii) après une attaque de 10 minutes au HF 2% et (iii) après une attaque de 30 minutes au HF 2%	136
Figure 5.8	Différentes routes pour la formation d'une monocouche sur le silicium. (a) Formation d'une monocouche sur SiO ₂ . Il n'y a pas de contact entre la molécule et le substrat. (b) Réaction radicalaire sur une surface à terminaison H- ou Cl-. Il y a un contact direct entre la molécule et le substrat.....	138
Figure 5.9	Construction d'une SEI artificielle à l'aide d'un réseau siloxane à la surface du silicium en utilisant le vinyltriméthoxysilane	140

Figure 5.10	Mécanisme de réaction des trialcoxysilanes avec un substrat en milieu aqueux.....	142
Figure 5.11	Sélection de groupements hydrophobes pouvant être greffés au silicium : (a) triméthoxyméthylsilane, (b) vinyltriméthoxysilane et (c) triméthoxyphénylsilane.	142
Figure 5.12	Changement observable à la mouillabilité du silicium : (a) avant traitement : la poudre se mouille dans l'eau et coule; (b) après traitement : la poudre flotte sur l'eau et ne se mouille pas.	146
Figure 5.13	Spectre FTIR du silicium reçu de Tekna et traité au HF 2%.....	147
Figure 5.14	Spectre FTIR du silicium traité au HF et au triméthoxyméthylsilane	147
Figure 5.15	Micrographies TEM de la nanopoudre de silicium Tekna : (a) avec oxyde natif de surface, (b) non passivée, (c) avec surface syllilée à l'aide de triméthoxyphénylsilane	148
Figure 5.16	Spectre XPS de la poudre de silicium traitée avec triméthoxyphénylsilane	150
Figure 5.17	TGA-MS du silicium traité au triméthoxyphénylsilane	152
Figure 5.18	Photographies optiques du mélange d'enduction de l'anode composite	153
Figure 5.19	Courbes de charge/décharge (formation) pour diverses électrodes de Si à une densité de courant de C/24.....	154
Figure 5.20	Courbes de charge/décharge (stabilité) pour diverses électrodes de Si à une densité de courant de C/6.....	155
Figure 5.21	Rétention de la capacité de l'anode composite.....	156
Figure 5.22	Analyse EDX de la distribution de l'azote (Si_3N_4) à la surface des nanosphères de silicium produites par synthèse au plasma induit	158
Figure 6.1	Micrographie prise au microscope électronique à balayage des particules de SiO_x disponibles commercialement	160
Figure 6.2	Montage expérimental pour la production de SiO_x	163
Figure 6.3	Fumée de silice, SiO_2	164
Figure 6.4	Récupération condensat de SiO_x	164

Figure 6.5	Micrographie prise au microscope électronique des particules de SiO_x synthétisées dans le procédé métallurgique à haute température 165
Figure 6.6	Analyse par diffraction des rayons X montrant la nature amorphe du SiO_x commercial comparativement au matériel IREQ..... 166
Figure 6.7	Courbe de potentiel décharge/charge du SiO_x à une vitesse de C/24. 167
Figure 6.8	Courbe de stabilité de la capacité en cyclage à une vitesse de C/6. ... 167
Figure A.1	Préparation de la dispersion du mélange composite et média de céramique utilisé pour le brassage au mélangeur à rouleaux 175
Figure A.2	Méthode « doctor blade » avec gabarit d'épaisseur 176
Figure A.3	Épandage du mélange..... 176
Figure A.4	Après séchage..... 176
Figure A.5	Carbonates organiques pouvant constituer le solvant de l'électrolyte 177
Figure A.6	Hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) 178
Figure A.7	Pile-bouton 178
Figure A.8	Micrographie d'un séparateur Celgard 3501 179
Figure A.9	Montage de pile-bouton en boîte à gants..... 179
Figure A.10	Potentiostat/Galvanostat VMP3 180
Figure A.11	Schéma du mode de cyclage galvanostatique 180
Figure A.12	Cyclage de formation du silicium issu de la synthèse au plasma induit à un courant de C/24 entre 5 mV et 1,0 V 181
Figure A.13	Cyclage de stabilité du silicium issu de la synthèse par plasma induit à un courant de C/6 entre 5 mV et 1,0 V 183
Figure A.14	Stabilité de la capacité du silicium issu de la synthèse au plasma induit à un courant de C/6..... 184

LISTE DES TABLEAUX

Tableau	Page
Tableau 1.1	Différents systèmes de piles secondaires 15
Tableau 1.2	Matériaux d'intercalation pour cathode..... 19
Tableau 1.3	Matériaux d'intercalation pour anode 22
Tableau 2.1	Enthalpie libre standard de formation des composés intermétalliques Si-Li..... 25
Tableau 2.2	Données de structure cristalline du système Li-Si 27
Tableau 2.3	Coefficients de ségrégation déterminés par le procédé de cristallisation Czochralski 37
Tableau 3.1	Elemental analysis by ICP-MS of MG-Si feedstock 63
Table 4.1	Ionization and dissociation energies of the main plasma forming gases and surrounding atmosphere..... 80
Table 4.2	Crystalline structure of the Li-Si binary system 99
Tableau 5.1	Caractéristiques des mélanges d'enduction et des anodes de silicium 145
Tableau 5.2	Analyse chimique de surface des particules de silicium par XPS..... 150
Tableau 5.3	Calcul de la capacité initiale des piles après cyclage de formation... 154

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

AC	Courant alternatif (en anglais : Alternating Current)
ACEP	ACcumulateur Électrolyte Polymère
a-Si	Silicium amorphe
ASTM	American Society for Testing and Materials
ATR	Réflectance totale atténuée (en anglais : Attenuated Total Reflectance)
BATT	Batteries for Advanced Transportation Technologies
BET	Méthode de mesure de la surface spécifique (Brunauer-Emmett-Teller)
BSE	Électrons rétrodiffusés (en anglais : Back-Scattered Electrons)
CE-ETSE	Centre d'Excellence en Électrification des Transports et en Stockage de l'Énergie
CMC	CarboxyMéthylCellulose sodique
c-Si	Silicium cristallin
CVD	Dépôt chimique en phase vapeur (en anglais : Chemical Vapor Deposition)
DC	Courant direct (en anglais : Direct Current)
DEC	Carbonate de diéthyle
DoD	Profondeur de décharge (en anglais : Depth of Discharge)
EC	Carbonate d'éthylène

EDX	Analyse dispersive en énergie (en anglais : Energy Dispersive X-ray spectrometry)
EIS	Spectroscopie d'impédance électrochimique (en anglais : Electrochemical Impedance Spectroscopy)
EMSL	Environmental Molecular Sciences Laboratory
ENH	Électrode Normale à Hydrogène
EV	Véhicule complètement électrique (en anglais : Electric Vehicle)
FE	Canon à électrons par effet de champ (en anglais : Field Emission electron gun)
FEC	Carbonate de fluoroéthylène
FIB	Sonde ionique focalisée (en anglais : Focused Ion Beam)
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (en anglais : Fourier Transform InfraRed spectroscopy)
HEBM	Broyage à billes à haute énergie (en anglais : High-Energy Ball Milling)
HEV	Véhicule électrique hybride (en anglais : Hybrid Electric Vehicle)
HQ	Hydro-Québec
ICL	Perte de capacité irréversible (en anglais : Irreversible Capacity Loss)
ICP	Torche à plasma couplé par induction (en anglais : Inductively Coupled Plasma)
IPA	Alcool isopropylique
IREQ	Institut de Recherche d'Hydro-Québec
KERS	Système de récupération de l'énergie cinétique (en anglais : Kinetic Energy Recovery System)
LCO	Oxyde de cobalt lithié (ou LiCoO_2)

LFP	Phosphate de fer lithié (ou LiFePO_4)
LIB	Batterie lithium-ion (en anglais : Lithium-Ion Battery)
LiTFSI	Bis(trifluorométhylesulfonyl)imide de lithium (ou $\text{LiN}(\text{SO}_2)_2(\text{CF}_3)_2$)
LMNO	Oxyde de manganèse nickel lithié (ou $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$)
LMO	Oxyde de manganèse lithié (ou LiMn_2O_4)
LTO	Titanate de lithium (ou $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$)
MCS	Procédé diméthylchlorosilane (en anglais : diMethyldiChloroSilane process)
MEB	Microscope Électronique à Balayage
MG-Si	Silicium de grade métallurgique (en anglais : Metallurgical Grade Silicon)
MS	Détecteur à spectrométrie de masse (en anglais : Mass Spectrometer)
NiMH	Accumulateur Nickel-Hydrure Métallique
PEM	Pile à combustible à membrane d'échange de protons (en anglais : Proton Exchange Membrane fuel cells)
PEO	Poly(oxyde d'éthylène)
PHEV	Véhicule électrique hybride rechargeable (en anglais : Plug-in Hybrid Electric Vehicle)
PNNL	Pacific Northwest National Laboratory
PSD	Distribution granulométrique (en anglais : Particle-Size Distribution)
RF	Radio-fréquence (en anglais : Radio Frequency)
S/TEM	Microscope électronique à balayage par transmission (en anglais : Scanning/Transmission Electron Microscope)
SCE	Département de Stockage et Conversion de l'Énergie

SEI	Interface électrode-électrolyte (en anglais : Solid-Electrolyte Interphase)
SEM	Microscope électronique à balayage (en anglais : Scanning Electron Microscope)
SLM	Litre standard par minute (en anglais : Standard Liter per Minute)
TCS	Procédé trichlorosilane (en anglais : TriCloroSilane process)
TEM	Microscope électronique à transmission (en anglais : Transmission Electron Microscope)
TGA	Analyse thermogravimétrique (en anglais : ThermoGravimetric Analysis)
UQAM	Université du Québec à Montréal
USDOE	United States Department of Energy
USGS	United States Geological Survey
VC	Carbonate de vinylène
XPS	Spectrométrie photoélectronique X (en anglais : X-ray Photoelectron Spectroscopy)
XRD	Diffraction de rayons X (en anglais : X-Ray Diffraction)
XRF	Spectrométrie de fluorescence X (en anglais : X-Ray Fluorescence)

LISTE DES SYMBOLES

A	Aire (en cm^2 ou m^2)
a_{crit}	Longueur de fissure critique (en nm)
C	Capacité électrique d'un condensateur (en farad ou F)
C_{th}	Capacité spécifique théorique (en mAh g^{-1})
d	Diamètre (en nm)
D_c	Diamètre critique (en nm)
E	Énergie (en joule, J, kJ, Wh, kWh...)
E_M	Module d'élasticité (en GPa)
E_{vol}	Densité d'énergie volumique (en Wh cm^{-3} , Wh L^{-1} ou J cm^{-3})
F	Constante de Faraday ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$)
i	Courant électrique (en mA ou A)
ICL	Perte de capacité irréversible (en mAh g^{-1})
k	Constante de Boltzmann ($1,3806 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$)
$k_{\text{él}}$	Coefficient de ségrégation (sans unité)
K_{IC}	Facteur d'intensité de la contrainte critique (en $\text{GPa m}^{0,5}$)
m	Masse (en mg, g, ou kg)
M	Masse molaire (en g mol^{-1})
P	Puissance (en W, kW ou MW)
Q	Charge électrique (en coulomb, C, mAh ou Ah)

$Q_{\text{rév}}$	Capacité réversible (en mAh g ⁻¹)
S_{sp}	Surface spécifique (en m ² g ⁻¹)
S_v	Sursaturation de la vapeur (sans unité)
T	Température (en K ou °C)
V	Potentiel électrique ou voltage (en volt ou V)
z	Nombre d'électrons échangés (sans unité)
γ	Énergie de surface (en J m ⁻²)
ε	Permittivité électrique (F m ⁻¹)
v	Volume (en cm ³)
ξ	Expansion volumique (en %)
ρ	Densité massique (en g cm ⁻³)
σ	Contrainte maximale (en GPa)
σ_f	Contrainte en tête de fissure (en GPa)
σ_o	Tension de surface (en N m ⁻¹)
σ_Y	Contrainte maximale à la rupture (en GPa)

RÉSUMÉ

L'autonomie autorisée par une batterie lithium-ion traditionnelle dépend de la quantité d'ions lithium que peut accepter l'anode de graphite. Le silicium offre une capacité nettement supérieure à celle du graphite (4200 mAh g^{-1} vs. 372 mAh g^{-1}) mais résiste mal aux cycles de charge et de décharge. L'anode à base de silicium subit une expansion volumique importante durant l'insertion d'ions lithium ($\sim 320\%$), un changement d'état qui conduit rapidement à sa dégradation. L'objectif principal de cette thèse est de concevoir des anodes à base de silicium permettant l'obtention de batteries au lithium à haute densité d'énergie. Hydro-Québec s'est fixé un objectif de performance pour développer un matériau d'anode à base de silicium; il doit posséder une capacité supérieure à 1000 mAh g^{-1} accompagnée d'une perte de capacité inférieure à 20% après 100 cycles de charge/décharge.

La principale difficulté technique du projet consiste à trouver une solution permettant de faire fonctionner l'anode de silicium sur un grand nombre de cycles de charge/décharge avec une faible perte de capacité. Trois différents matériaux nanométriques sont étudiés : (1) le silicium de grade métallurgique broyé mécaniquement dans un média liquide sous forme de nanopoudre, (2) les nanosphères de silicium produites par évaporation/condensation dans un plasma induit et (3) le SiO_x filamentaire produit par un procédé pyrométallurgique.

L'utilisation de nanoparticules de silicium permet d'améliorer la résistance du silicium à la fissuration. Les essais de lithiation *in situ* dans un microscope électronique à transmission ont permis d'observer que les nanoparticules de silicium peuvent accommoder plus facilement la déformation provenant de la lithiation du nanosilicium sans fissurer. Cependant, le seul fait de diminuer la grosseur des particules de silicium à une taille nanométrique n'améliore pas de façon significative les performances de l'anode de silicium. La surface du silicium est très réactive et sujette au phénomène de perte de capacité irréversible initiale par la passivation de sa surface avec l'oxygène de l'air, le solvant utilisé pour l'enduction et l'électrolyte de la pile. Puisque le comportement en cyclage dépend en grande partie de l'état de surface du silicium, une méthode de modification de surface à l'aide de triméthoxysilanes a été développée afin de créer une SEI « artificielle » à la surface du nanosilicium.

MOTS-CLÉS : pile électrochimique, lithium-ion, anode, silicium, silane.

ABSTRACT

The autonomy allowed by a traditional lithium-ion battery depends on the amount of lithium ions that can be intercalated by the graphite anode. Silicon offers a higher capacity than graphite (4200 mAh g^{-1} vs. 372 mAh g^{-1}) but withstands charging and discharging cycles badly. The silicon-based anode undergoes a large volume expansion during the insertion of lithium ions ($\sim 320\%$), a change of state that rapidly leads to its degradation. The main objective of this thesis is to create silicon-based anodes with high energy density. Hydro-Quebec has set itself a performance objective to develop a silicon-based anode material; it must have a capacity greater than 1000 mAh g^{-1} with a capacity loss of less than 20% after 100 charge/discharge cycles.

The main technical difficulty of this project is to find a solution to operate the silicon anode on a large number of charge/discharge cycles with a small loss of capacity. Three types of nanosilicon materials are studied: (1) metallurgical grade silicon mechanically milled in a liquid fluid in a nanopowder form, (2) silicon nanospheres produced by evaporation/condensation in induced plasma and (3) filamentous SiO_x produced by a pyrometallurgical process.

The use of silicon nanoparticles makes it possible to improve the resistance of silicon to cracking. *In situ* lithiation experiments in a transmission electron microscope have shown that silicon nanoparticles can accommodate easily the deformation obtained from the lithiation of nanosilicon without cracking. However, the mere fact of reducing the size of the silicon particles to a nanometric size does not significantly improve the performance of the silicon anode. The surface of the silicon is very reactive and suffers from the phenomenon of initial irreversible capacity loss by the passivation of its surface with the oxygen from air, the solvent used for the coating and the electrolyte of the cell. Since the cycling behavior largely depends on the state of the silicon surface, a surface modification method using trimethoxysilanes has been developed to create an "artificial" SEI on the nanosilicon surface.

INTRODUCTION

Avec son Plan d'action en électrification des transports 2015-2020, le gouvernement du Québec vise à ce que, dans un avenir prochain, le véhicule électrique occupe une place importante dans le système de transport terrestre québécois. De concert avec le gouvernement du Québec, Hydro-Québec a dévoilé dans son Plan stratégique 2016-2020 qu'elle entend œuvrer au développement de technologies, d'infrastructures et d'initiatives commerciales qui contribueront à l'électrification des transports terrestres. Le plan d'action d'Hydro-Québec en matière d'électrification des transports terrestres comporte quatre pôles :

1. Soutien financier au développement d'infrastructures électriques pour les transports collectifs;
2. Développement et commercialisation de technologies de pointe;
3. Essais sur route et en interface avec le réseau électrique;
4. Planification de l'infrastructure de soutien pour la recharge des véhicules.

Par leurs travaux sur les matériaux avancés, les chercheurs de l'Institut de recherche d'Hydro-Québec (IREQ) travaillent au développement de technologies de pointe sur les nouveaux matériaux pour les batteries.

0.1 Hydro-Québec

Hydro-Québec transporte et distribue de l'électricité. Elle est également le plus grand producteur d'électricité du Canada et l'un des plus grands producteurs d'hydroélectricité du monde. Son unique actionnaire est le gouvernement du Québec. Exploitant essentiellement des sources d'énergie renouvelables, et plus

particulièrement l'hydraulique, l'entreprise soutient le développement d'autres filières – comme l'éolien et la biomasse – par ses achats auprès de producteurs indépendants. L'IREQ fait de la recherche-développement dans le domaine de l'énergie, y compris l'efficacité énergétique et le stockage de l'énergie. Hydro-Québec consacre chaque année plus de 100 millions de dollars à la recherche.

0.1.1 Institut de recherche d'Hydro-Québec

L'IREQ a été fondé en 1967. Établi à Varennes, sur la rive sud de Montréal (figure 0.1), il se spécialise dans les domaines de la haute tension, de la mécanique et de la thermomécanique, de la simulation de réseaux, de l'étalonnage, de la chimie des matériaux et de l'efficacité énergétique.

L'Institut de recherche regroupe près de 500 personnes : des scientifiques, des techniciens, des ingénieurs et du personnel de toutes spécialités qui unissent leurs expertises et leurs énergies pour soutenir Hydro-Québec dans toutes les facettes de ses activités, de la production de l'électricité jusqu'à sa consommation.

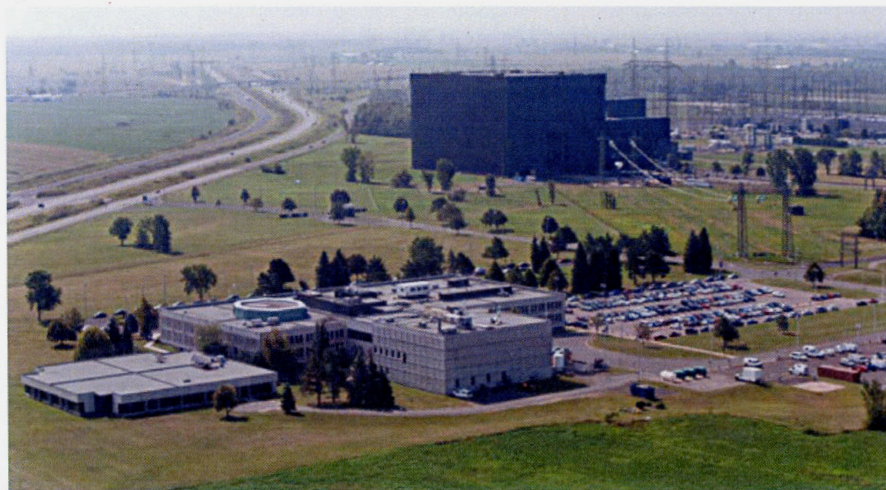


Figure 0.1 Institut de recherche d'Hydro-Québec à Varennes

L'IREQ a développé de solides expertises dans le domaine des matériaux de batterie destinés à la technologie lithium-ion. Plus écologiques, ces matériaux présentent des avantages remarquables au chapitre de la sécurité et de la performance.

0.1.2 Bref historique des travaux d'Hydro-Québec sur les batteries

Depuis près de 30 ans, l'IREQ travaille au développement de matériaux de batteries. En 1991, les négociations entre l'IREQ et la firme japonaise Yuasa a abouti à un partenariat pour fonder une firme du nom d'ACEP (pour ACCumulateur, Electrolyte Polymère). La pile constituée d'une anode au lithium métallique (Li), d'un électrolyte solide polymère (le poly(oxyde d'éthylène), ou PEO) contenant un sel de lithium (le bis(trifluorométhylesulfonyl)imide de lithium, ou LiTFSI) et d'une cathode à base d'oxyde de vanadium (V_2O_5) fut brevetée [1].

Argo-Tech Production a été fondée en 1994 par Hydro-Québec (puis Avestor et actuellement Bathium, www.bathium.com) et son mandat est de poursuivre le développement et la commercialisation de la batterie au lithium-métal-polymère à électrolyte solide (ACEP).

En 1995, Hydro-Québec prend connaissance des recherches alors récentes de Goodenough sur un nouveau composé : le phosphate de fer lithié ($LiFePO_4$ ou LFP). On pense pouvoir mettre au point une nouvelle cathode révolutionnaire et non-toxique grâce à ce produit. Hydro-Québec achète donc une licence d'utilisation exclusive pour ce matériel [2].

Des recherches subséquentes sur le $LiFePO_4$ (LFP) ont permis de mettre au point le procédé de fabrication et ont donné naissance, en 1999, à une deuxième famille de brevets sur le recouvrement carboné du LFP [3]. Phostech Lithium (www.phostechlithium.com) a été la première entreprise à commercialiser ce nouveau produit en 2004.

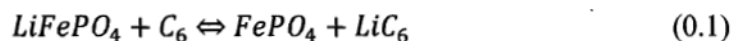
0.1.3 Centre d'excellence en électrification des transports et en stockage de l'énergie

Hydro-Québec travaille toujours activement au développement de nouveaux matériaux pour les batteries. Les trois principaux objectifs sont : (1) l'amélioration de la performance, (2) la réduction des coûts et (3) l'augmentation de la sécurité. Les travaux sur les matériaux avancés concernent, notamment la purification du graphite, l'utilisation des liquides ioniques comme électrolyte, le lithium métallique, le LFP et les nanotitanates.

Afin de consolider sa position de chef de file mondial en recherche sur les matériaux de batteries, d'établir des partenariats avec des industriels et d'enrichir son portefeuille de brevets, Hydro-Québec a mis en place un nouveau Centre d'excellence en électrification des transports et en stockage de l'énergie (CE-ETSE) qui est placé sous la direction de Karim Zaghib. Ce centre d'excellence favorisera un rapprochement entre les milieux des affaires et de la recherche pour accélérer la mise au point du stockage d'énergie, instaurer une culture d'innovation ouverte, poursuivre le transfert technologique et participer à la création d'emplois au Québec.

0.2 Stratégie d'Hydro-Québec pour le développement des batteries pour véhicules électriques

Deux types de batteries Li-ion ont été mises au point par Hydro-Québec : la batterie d'énergie et la batterie de puissance. La batterie d'énergie est basée sur une anode de graphite et une cathode de LiFePO_4 (LFP). Elle développe un voltage de 3,2 V :



Cette technologie est intéressante pour les applications dans les véhicules complètement électriques (EV). En effet, la quantité d'énergie de la batterie détermine l'autonomie du véhicule. La batterie de puissance utilise la même cathode

que la première technologie, cependant, l'anode est de type nano-titanate ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$). Cette technologie offre un voltage de 1,8 V :



Ce type de batterie a une très grande cyclabilité (plusieurs milliers de cycles) et une très grande puissance spécifique. Ces propriétés la rendent particulièrement intéressante pour les applications HEV et PHEV. La combinaison des deux batteries constitue un excellent choix pour les applications dans le domaine du transport terrestre [4].

0.3 Objectifs du travail

Il existe de nombreux problèmes technologiques à résoudre avant que le véhicule électrique ne surclasse le véhicule à essence. Son principal problème est sa faible autonomie qui conduit à l'immobilisation du véhicule dès que sa batterie est déchargée. L'autonomie autorisée par une batterie lithium-ion traditionnelle dépend, en partie, de la quantité d'ions de lithium que peut accepter l'anode de graphite.

Le silicium offre une capacité nettement supérieure à celle du carbone, mais résiste mal aux cycles de charge et de décharge (figure 0.2). Le but du projet est d'étudier et de concevoir des matériaux d'anode à base de silicium permettant l'obtention de batteries Li-ion à haute densité d'énergie.

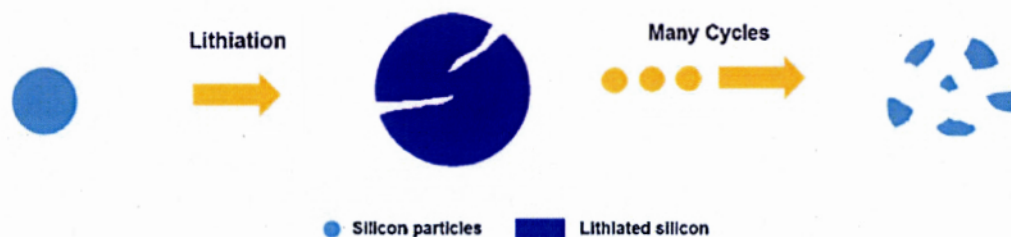


Figure 0.2 Mécanisme de fissuration des particules de silicium [5]

L'objectif du projet de recherche est d'améliorer la stabilité de l'anode à base de silicium en cyclage. Une capacité initiale supérieure à 1000 mAh g⁻¹ accompagnée d'une perte de capacité inférieure à 20% après 100 cycles de charge/décharge seraient considérées comme une avancée technologique importante.¹

Ce projet de recherche est d'une grande importance pour Hydro-Québec car elle est au cœur de sa stratégie d'électrification des transports, améliorant ainsi les performances de sa batterie à haute densité d'énergie indispensable à l'automobile électrique de demain.

¹ Objectif défini par le programme BATT (Batteries for Advanced Transportation Technologies) du U.S. DOE (<http://batt.lbl.gov/>)

CHAPITRE I

STOCKAGE DE L'ÉNERGIE ÉLECTROCHIMIQUE POUR LES VÉHICULES ÉLECTRIQUES

L'unité de stockage de l'énergie d'un véhicule électrique (la batterie) doit être dimensionnée afin de contenir l'énergie (en kWh) et la puissance de pointe (kW) nécessaires pour respecter les spécifications en autonomie de distance et en accélération durant son cycle de conduite. Les systèmes pour le stockage de l'énergie électrochimique applicables aux véhicules électriques incluent les batteries, les piles à combustible et les supercondensateurs électrochimiques.

1.1 Stockage d'énergie pour les véhicules électriques

Le diagramme de Ragone [6] est un graphique utilisé couramment pour comparer les performances des systèmes de stockage et de conversion d'énergie. Le diagramme de Ragone simplifié (figure 1.1) montre que les piles à combustibles peuvent être considérées comme un système de conversion à haute densité d'énergie, tandis que les supercondensateurs électrochimiques sont considérés comme un mode de stockage à haute densité de puissance. Les batteries ont des caractéristiques de densités d'énergie et de puissance intermédiaires. Il existe des plages de recouvrement dans les densités d'énergie et de puissance pour les supercondensateurs (ou les piles à combustibles) avec les batteries. Le diagramme de Ragone montre également qu'aucune source de stockage électrochimique ne peut actuellement rivaliser avec les caractéristiques du moteur à combustion interne. Obtenir autant

d'énergie et de puissance qu'un moteur à combustion (ou une turbine) ne peut être réalisé, au mieux, qu'en combinant différents modes de stockage.

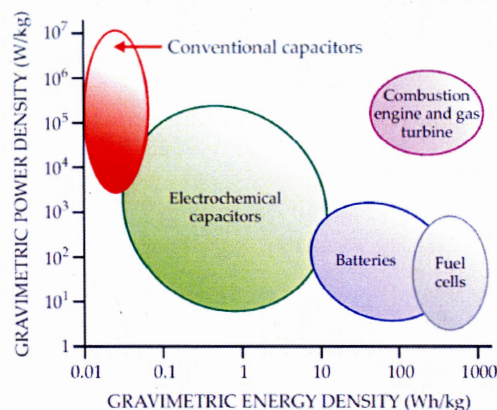


Figure 1.1 Diagramme de Ragone de différents modes de stockage de l'énergie électrique comparé au moteur à combustion [7]

1.1.1 Les supercondensateurs électrochimiques

Les condensateurs emmagasinent l'énergie par des processus non-faradiques de séparation des charges. La capacité (C) d'un condensateur représente la quantité de charge électrique (Q) stockée pour un potentiel électrique donné (V). Elle est définie comme étant la somme des charges électriques d'un élément divisée par le potentiel de cet élément :

$$C = \frac{Q}{V} \quad (1.1)$$

Le condensateur le plus simple emmagasine l'énergie dans une couche mince de matériel diélectrique supporté par des plaques métalliques qui agissent de bornes au dispositif (figure 1.2).

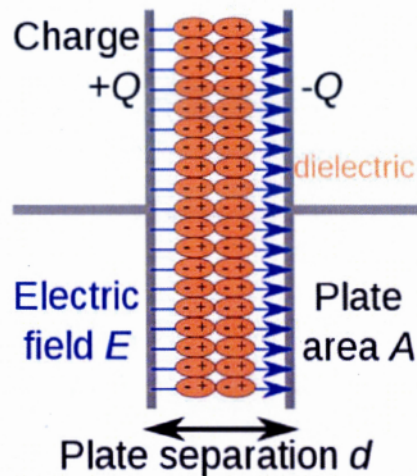
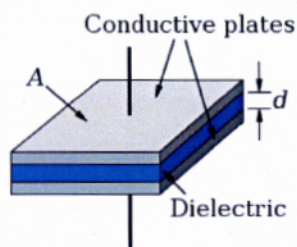


Figure 1.2 Principe de fonctionnement d'un condensateur

La capacité électrique d'un tel condensateur peut être calculée si les caractéristiques géométriques (l'aire (A) et l'épaisseur du diélectrique (d)) et la nature du matériel diélectrique (permittivité diélectrique (ϵ)) sont connues (figure 1.3).



$$C = \epsilon \frac{A}{d}$$

Figure 1.3 Schéma d'un condensateur plat et calcul de sa capacité électrique

L'énergie emmagasinée dans un condensateur est donnée par la formule suivante :

$$E = \frac{1}{2} QV = \frac{1}{2} CV^2 \quad (1.2)$$

où Q est la charge électrique (en coulombs), C est la valeur de la capacité électrique (en farads), et V , la tension entre les bornes du condensateur (en volts). L'équation 1.2 démontre que l'énergie électrique contenue dans un condensateur est proportionnelle au carré de la tension à ses bornes. La figure 1.4 montre que la

tension théorique d'un condensateur varie proportionnellement à la charge qu'il a emmagasinée. En transformant l'équation 1.1, on obtient que la pente (dV/dQ) du graphique à la figure 1.4 représente l'inverse de la capacité électrique du condensateur :

$$V = \left(\frac{1}{C}\right) Q \quad (1.3)$$

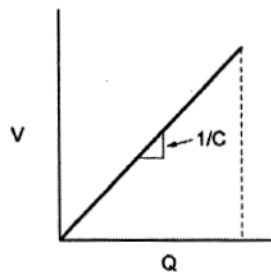


Figure 1.4 Courbe théorique de charge/décharge d'un condensateur

Les condensateurs classiques ne sont pas adaptés aux applications de stockage de l'énergie dans les véhicules électriques parce que leur densité d'énergie est trop faible. Les supercondensateurs permettent d'obtenir une densité d'énergie beaucoup plus forte. Les supercondensateurs (figure 1.5) sont constitués de deux électrodes poreuses (ayant une très grande surface spécifique), généralement en charbon actif et imprégnées d'électrolyte, qui sont séparées par une membrane isolante et poreuse (pour assurer la conduction ionique). La double couche électrochimique se développe sur chaque interface électrode-électrolyte.

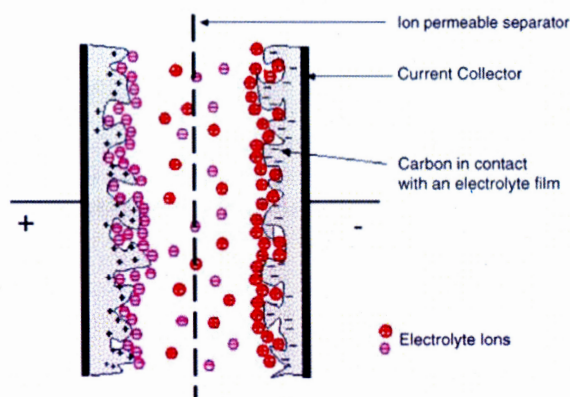


Figure 1.5 Principe de fonctionnement d'un supercondensateur à double couche [8]

Le principe de base des supercondensateurs électrochimiques repose sur les propriétés capacitives de l'interface entre un conducteur électronique solide et un conducteur ionique liquide. Le stockage de l'énergie s'effectue par cette distribution des ions de l'électrolyte au voisinage de la surface de chaque électrode sous l'influence électrostatique de la tension appliquée. Il se crée ainsi aux interfaces une zone d'espace de charge, appelée double couche électrochimique, d'épaisseur limitée à quelques nanomètres, et dans laquelle il règne un champ électrique intense. La charge accumulée d'un côté est contrebalancée de l'autre.

Le secteur automobile dans son ensemble constitue un terrain fertile pour l'utilisation des supercondensateurs électrochimiques. Les supercondensateurs sont de plus en plus utilisés pour récupérer l'énergie du freinage (système KERS²). Certaines voitures les utilisent pour alimenter leur système « Stop & Start » permettant un redémarrage automatique du moteur afin d'économiser du carburant. L'utilisation d'un banc de supercondensateurs nécessite toutefois de réguler, par une conversion continu-

² Le système KERS (ou Kinetic Energy Recovery System) est un système de freinage, surtout utilisé dans le monde de l'automobile, qui récupère une partie de l'énergie cinétique générée par le freinage au lieu de la disperser sous forme de chaleur.

continu, la tension d'entrée de l'onduleur, afin de compenser la variation de la tension durant la décharge des supercondensateurs.

1.1.2 Les piles à combustible

Une pile à combustible (figure 1.6) est une pile où la fabrication de l'électricité se fait grâce à l'oxydation sur une électrode d'un combustible réducteur (par exemple l'hydrogène) couplée à la réduction sur l'autre électrode d'un oxydant, tel que l'oxygène de l'air (équation 1.4). La tension électrique produite par d'une pile à combustible est généralement d'environ 0,7 volt.

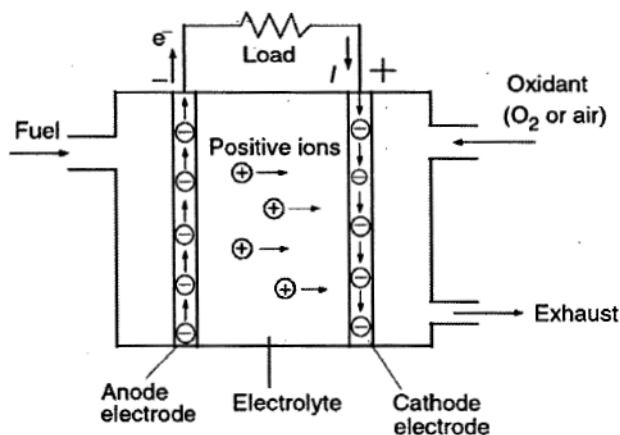
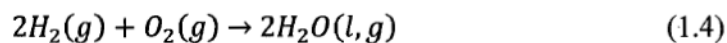


Figure 1.6 Principe de fonctionnement d'une pile à combustible [9]



Il existe plusieurs types de piles à combustibles dont les plus connues sont :

- la pile à membrane échangeuse de protons (PEM);
- la pile à combustible alcaline;
- la pile à combustible à méthanol direct;
- la pile à combustible à oxyde solide.

Les systèmes à piles à combustible pourraient théoriquement remplacer les batteries dans les véhicules électriques. En utilisant l'énergie spécifique élevée de l'hydrogène, les piles à combustible ont le potentiel pour offrir plus d'autonomie en distance. De plus, la rapidité du remplissage du réservoir pourrait être comparable à celui des véhicules à essence. Cependant, les deux plus grands problèmes sont les coûts liés au catalyseur de platine et à la membrane de Nafion [10].

1.1.3 Les piles électrochimiques

Une pile électrochimique est un dispositif qui convertit l'énergie chimique en énergie électrique grâce à une réaction chimique d'oxydo-réduction (processus faradique). On peut donner comme exemple la pile de Daniell (figure 1.7). La pile électrique Daniell est constituée d'une anode (lame de zinc plongée dans une solution contenant du sulfate de zinc) et d'une cathode (lame de cuivre plongée dans une solution contenant du sulfate de cuivre). Les deux solutions sont reliées par un pont salin (solution de chlorure de potassium) qui sert de conducteur ionique. Lorsque le circuit électrique est ouvert, on peut mesurer une différence de potentiel de 1,10 V entre les deux électrodes (équations 1.5 à 1.7).

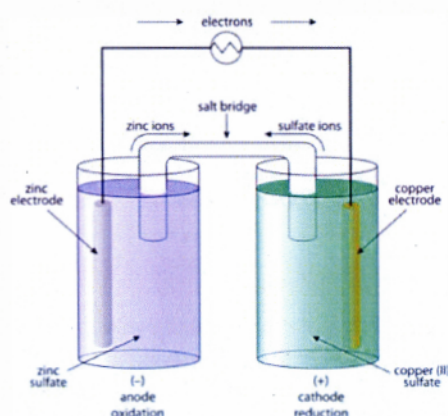
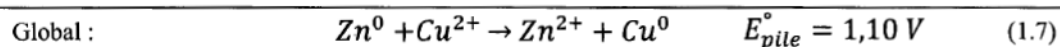
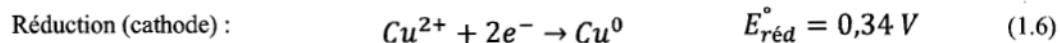
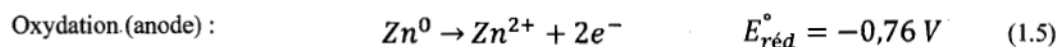


Figure 1.7 Principe de fonctionnement d'une pile électrochimique (pile de Daniell)



L'énergie emmagasinée dans une batterie est donnée par la formule simple suivante :

$$E = QV \quad (1.8)$$

où Q est la charge électrique (en coulombs) et V , le voltage entre les bornes de la pile (en volts). La densité d'énergie d'une batterie est donc déterminée par la quantité de charge qu'elle peut contenir ($C\ kg^{-1}$ ou $Ah\ kg^{-1}$) et par le voltage de sa réaction (V). La courbe de charge/décharge théorique d'une batterie s'effectue à voltage constant (figure 1.8).

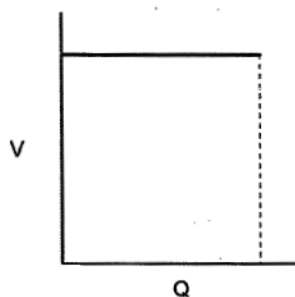


Figure 1.8 Courbe théorique de charge/décharge d'une pile électrochimique

La pile de Daniell fait partie de la famille des piles primaires (non-rechargeables). Pour les applications dans les véhicules électriques, elles doivent être rechargeables : c'est la famille des piles secondaires. La figure 1.9 présente les principales piles secondaires et le tableau 1.1, la réaction électrochimique qui leur est associée.

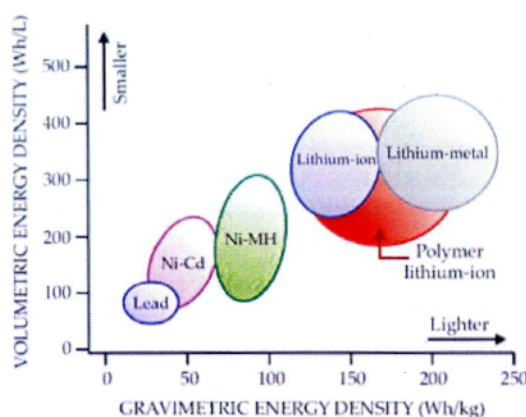


Figure 1.9 Comparaison des différentes technologies de piles électrochimiques secondaires [7]

Tableau 1.1 Différents systèmes de piles secondaires (rechargeables)

Système	Réaction rédox	Potentiel (V)
Pb-acide	$Pb + PbO_2 + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons 2PbSO_4 + 2H_2O$	2,0
Ni-Cd	$Cd + 2NiOOH + 2H_2O \rightleftharpoons 2Ni(OH)_2 + Cd(OH)_2$	1,2
NiMH	$MH + NiOOH \rightleftharpoons M + Ni(OH)_2$	1,2
Li-ion	$Li_7Ti_5O_{12} + 3FePO_4 \rightleftharpoons Li_4Ti_5O_{12} + 3LiFePO_4$	1,8
	$LiC_6 + FePO_4 \rightleftharpoons C_6 + LiFePO_4$	3,2
Li métal	$Li + FePO_4 \rightleftharpoons LiFePO_4$	3,4

Les efforts d'innovation d'Hydro-Québec portent principalement sur la technologie lithium-ion et lithium-métal.

1.2 Piles au lithium

Le lithium est un métal ayant un fort potentiel dans les applications de stockage d'énergie. Il est caractérisé par un potentiel standard de réduction très bas (-3,04 V vs. électrode normale à hydrogène, ENH) et par une faible masse molaire (6,94 g mol⁻¹). Ceci lui donne une capacité massique élevée (3860 mAh g⁻¹) lorsqu'il est associé à

une électrode positive. Cela est très attrayant pour la réalisation de batteries à haute densité d'énergie. Malheureusement, la cyclabilité de l'électrode de lithium n'est pas satisfaisante en grande partie dû à la réactivité intrinsèque du lithium vis-à-vis les solvants de l'électrolyte, source du phénomène de passivation. Durant la recharge (électrodéposition de lithium), la croissance de dendrites (figure 1.10) peut provoquer un court-circuit avec l'électrode positive, ce qui pose un problème évident de sécurité (figure 1.11). Les recherches dans ce secteur d'activité du domaine des batteries est en fort développement.

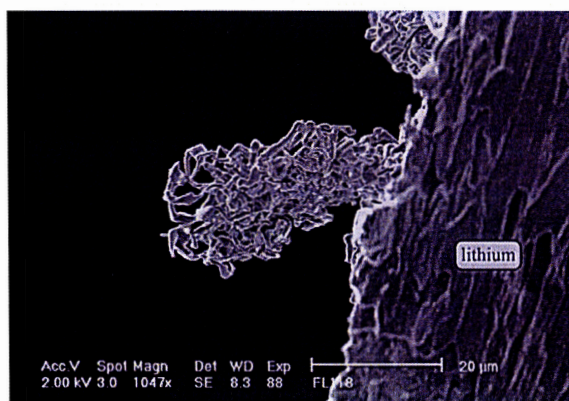


Figure 1.10 Formation d'une dendrite à la surface de l'anode de lithium [11]

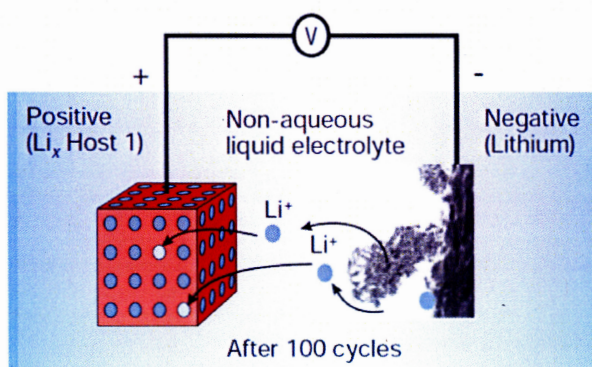


Figure 1.11 Schéma d'une pile rechargeable au lithium métallique accompagnée de la formation de dendrites de lithium [12]

Afin de régler le problème de sécurité lié à ce type de piles, l'électrode de lithium métallique a été substituée par un composé d'intercalation du lithium. Ainsi, la technologie fut commercialisée pour la première fois par Sony Energitech en 1991. La batterie lithium-ion occupe aujourd'hui une place prédominante sur le marché de l'électronique portable. Ses principaux avantages sont une densité d'énergie spécifique et volumique élevée ainsi que l'absence d'effet mémoire [10].

1.2.1 Principe de fonctionnement de la pile Li-ion

Le fonctionnement d'une pile lithium-ion est basé sur l'échange réversible de l'ion lithium entre une structure hôte positive (cathode), le plus souvent un oxyde de métal de transition lithié et une structure hôte négative (anode), généralement en graphite (figure 1.12). Au fur et à mesure que la batterie est chargée, la différence de potentiel entre les électrodes provoque le déplacement des ions de la cathode vers l'anode. Pendant la décharge, les ions retournent à la cathode. On a donné à ce mécanisme le nom de mécanisme à bascule (« rocking chair ») [13].

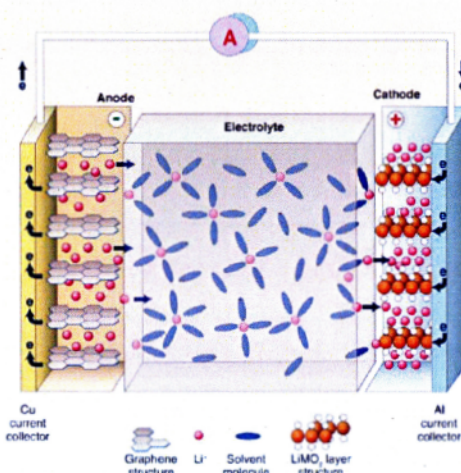
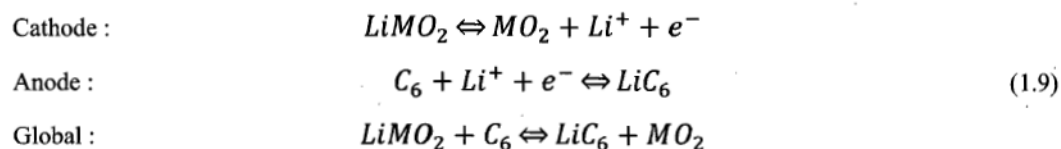


Figure 1.12 Schéma d'une pile rechargeable Li-ion durant la décharge [14]

Lorsque le matériau cathodique est LiMO_2 (un oxyde de métal de transition lithié) et que l'anode est une matière carbonée (graphite), les réactions rédox sont :



La capacité d'un matériau d'électrode est la quantité de charges électriques qu'il peut fournir (ou accepter). Elle est proportionnelle à la stœchiométrie de l'intercalant et donnée par la formule suivante (tirée de la loi de Faraday) :

$$C_{th} = \frac{zF}{3,6 M} \quad (1.10)$$

où F est la constante de Faraday ($96\,485 \text{ C mol}^{-1}$), z est le nombre d'électrons échangés par mole de matériau électrochimiquement actif et M (g mol^{-1}), la masse molaire du matériau actif.

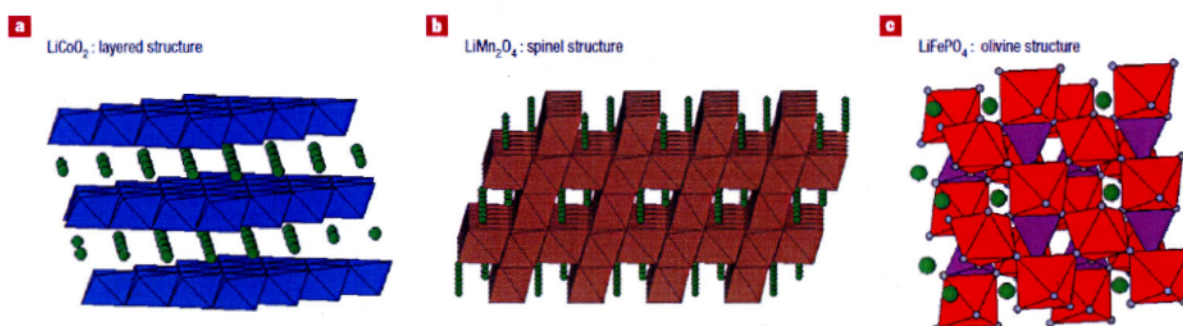
1.2.2 Matériaux d'intercalation pour cathode

La plupart des matériaux de cathode contiennent des métaux de transition qui agissent comme centre de la réaction rédox. Plusieurs matériaux d'électrodes positives ont été développés et sont disponibles commercialement. Le tableau 1.2 donne les potentiels électrochimiques et les capacités spécifiques théoriques d'une sélection de matériaux d'intercalation pour cathode.

Tableau 1.2 Matériaux d'intercalation pour cathode

Matériel	Couple rédox	Potentiel vs. Li/Li^+ (V)	C_{th} (mAh/g)	$C_{\text{réelle}}$ (mAh/g)
LFP	$\text{LiFePO}_4 / \text{FePO}_4$	3,45	170	160
LCO	$\text{LiCoO}_2 / \text{CoO}_2$	3,9	274	155
LMO	$\text{LiMn}_2\text{O}_4 / \text{Mn}_2\text{O}_4$	4,1	148	100-120
LMNO	$\text{LiMn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4 / \text{Mn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$	4,7	147	130

Ces matériaux possèdent l'une des trois structures suivantes : une structure lamellaire, une structure spinelle ou une structure olivine (figure 1.13).

**Figure 1.13** Matériaux d'intercalation du lithium [15]

1.2.3 Matériaux d'intercalation pour anode

Le graphite est présentement le matériau d'intercallation utilisé dans les anodes des piles Li-ion commerciales. Cependant, certains autres composés sont également à l'étude pour procurer des avantages au niveau de la densité de puissance ou de la densité d'énergie.

1.2.3.1 Graphite

La structure du graphite est composée de feuillets de graphène (figure 1.14), elle permet d'intercaler et de déintercaler réversiblement les ions lithium. L'alliage LiC_6

est ainsi formé par l'intercalation des ions lithium. Ceci modifie le type d'empilement des feuillets de graphène et augmente légèrement la distance entre ceux-ci. L'augmentation du volume associé à l'insertion du lithium est de l'ordre de 10% [16].

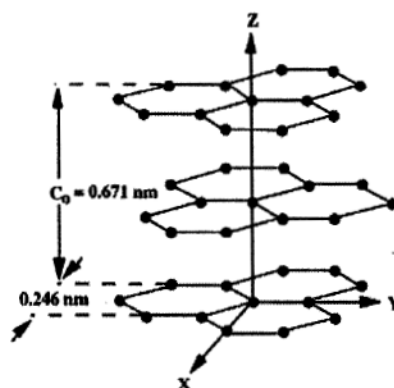


Figure 1.14 Structure cristalline du graphite [17]

La capacité spécifique de stockage du graphite est théoriquement de 372 mAh g^{-1} :

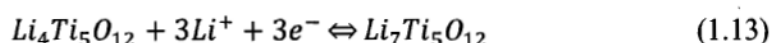


$$C_{th} = \frac{(1 \text{ mol}) \left(96485 \frac{C}{\text{mol}} \right)}{\left(6 \text{ mol} \times 12,01 \frac{g}{\text{mol}} \right) \left(3,6 \frac{C}{\text{mAh}} \right)} = 372 \frac{\text{mAh}}{g} \quad (1.12)$$

L'anode de graphite limite la vitesse de charge et de décharge de la pile (puissance limitée). Les couches de graphite sont fragiles et l'insertion de lithium entre celles-ci provoque une expansion en volume, qui peut engendrer la dégradation des particules de graphite et affecter la couche de passivation. De plus, à un taux de charge élevé, le dépôt de lithium métallique est inévitable, menant à une instabilité thermique, une baisse de capacité et la défaillance de la pile [18]. Pour le développement d'une batterie de puissance, les efforts d'Hydro-Québec sont portés principalement sur le remplacement du graphite par les nano-titanates ($Li_4Ti_5O_{12}$ ou LTO).

1.2.3.1 Nano-titanates

Le titanate de lithium possède une structure spinelle et un potentiel de 1,5 V vs. Li/Li⁺. Son potentiel d'opération se situe dans la plage de stabilité des électrolytes organiques. La dilation de la maille cristalline après lithiation est à peu près nulle, ainsi, le stress mécanique sur les particules durant cyclage est négligeable et sa durée de vie utile est très élevée (50 000 cycles) [18].



L'absence de couche de passivation et de déformation de la maille cristalline diminue grandement la résistance interne de la pile. Puisque la puissance qu'une pile peut débiter dépend de sa résistance interne, ce type d'anode permet d'atteindre des puissances spécifiques élevées (charge et décharge rapides) comparables à celles des supercondensateurs. Son inconvénient principal est sa densité d'énergie plus faible. Ainsi, Hydro-Québec veut associer à une batterie Li₄Ti₅O₁₂/LiFePO₄ une batterie d'énergie améliorée. Leurs efforts portent principalement sur le remplacement du graphite par des matériaux à base de silicium.

1.2.3.1 Alliages métalliques de lithium

L'étude des matériaux d'anode à base d'alliages de lithium connaît un nouvel intérêt pour l'augmentation de la densité d'énergie des piles Li-ion. La possibilité d'utiliser les alliages de lithium était connue depuis que Dey, en 1971, a démontré la formation électrochimique d'alliages de lithium dans un électrolyte organique [19]. Les métaux comme le silicium, l'étain ou l'aluminium peuvent fournir des capacités spécifiques plus élevées que le graphite (figure 1.15 et tableau 1.3). Le potentiel électrochimique de ces alliages est cependant un peu plus élevé que celui du graphite, typiquement entre 0,3 à 0,6 V vs. Li/Li⁺, ceci procurerait cependant l'avantage d'éviter les problèmes liés au dépôt de lithium métallique durant la recharge [20].

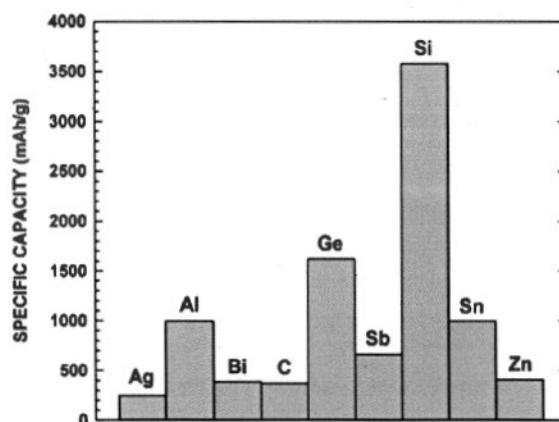


Figure 1.15 Capacité spécifique de stockage du lithium d'une sélection de métaux [16]

Tableau 1.3 Matériaux d'intercalation pour anode [21]

Matériel	Couple rédox	Potentiel vs. Li/Li^+ (V)	C_{th} (mAh/g)
Graphite	$\text{LiC}_6 / \text{C}_6$	0,2	372
Étain	$\text{Li}_{22}\text{Sn}_5 / \text{Sn}$	0,6	994
Aluminium	LiAl / Al	0,3	993
Silicium	$\text{Li}_{22}\text{Si}_5 / \text{Si}$	0,4	4200
LTO	$\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12} / \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	1,5	175

Le principal problème lié à l'utilisation des alliages de lithium (tels LiAl , $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, etc.) est leur importante expansion volumique durant l'insertion et la désinsertion du lithium. Ces composés intermétalliques sont durs et fragiles; ils fissurent et se désintègrent durant le cyclage. Ceci conduit à la perte des contacts électriques et une diminution rapide de capacité de la pile en cyclage [22].

CHAPITRE II

LE SILICIUM COMME MATÉRIAU D'ANODE

2.1 Introduction

La quantité d'énergie (E) dans une batterie se calcule en multipliant la quantité de charges qu'elle contient (Q) par son potentiel électrochimique (V) (équation 1.8). Ainsi, on peut augmenter la densité d'énergie d'une pile soit en augmentant la capacité spécifique de stockage des matériaux d'anode et de cathode, soit en sélectionnant des matériaux d'anode et de cathode qui maximisent le potentiel électrochimique de la pile.

2.1.1 Diagramme d'équilibre binaire Li-Si

Le silicium possède une structure diamant (figure 2.1) : sa maille est cubique à faces centrées avec la moitié des huit sites tétraédriques occupés. C'est un métalloïde dur et fragile.

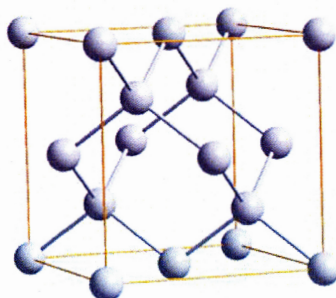


Figure 2.1 Structure diamant du silicium métallique

La figure 2.2 présente le diagramme d'équilibre binaire du lithium et du silicium. On y retrouve les différents composés intermétalliques stables pouvant être formés durant la lithiation du silicium ($\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$) (figure 2.3).

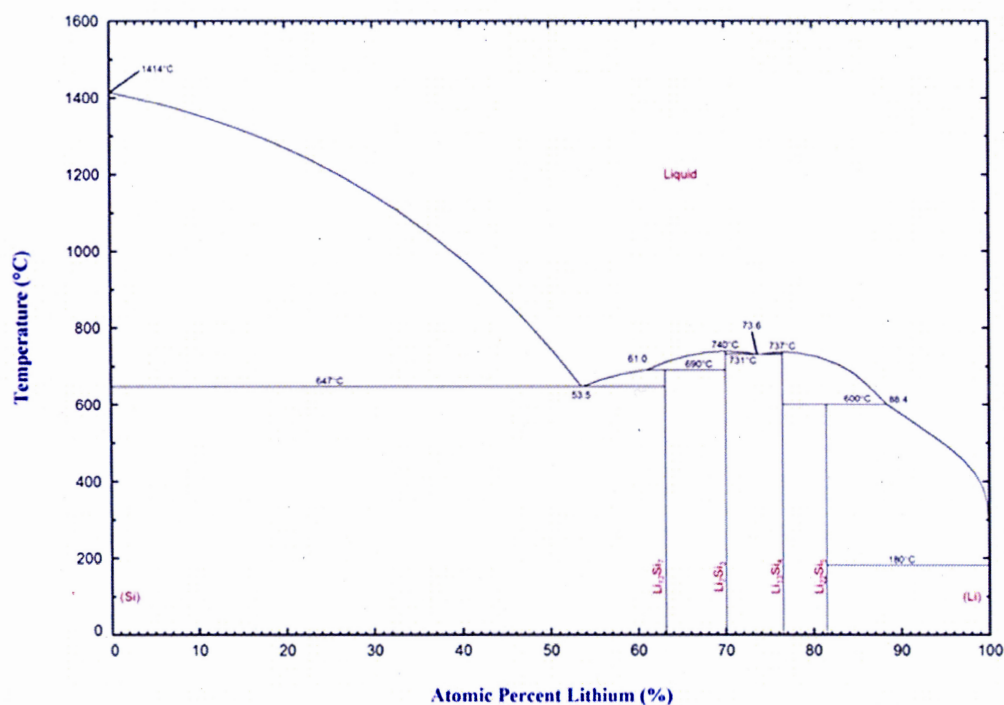


Figure 2.2 Diagramme de phase binaire Si-Li [23]

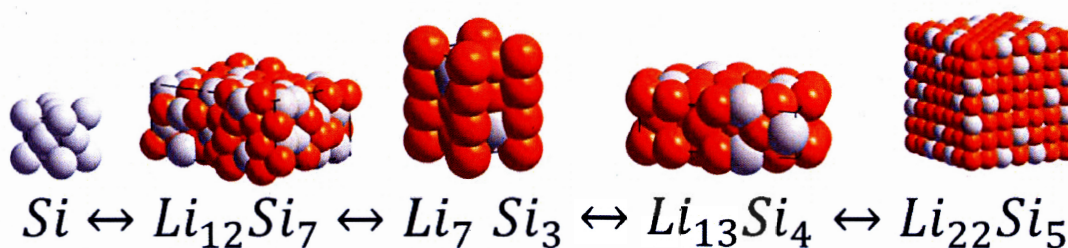


Figure 2.3 Composés intermétalliques stables pouvant être formés durant la lithiation du silicium (dessiné avec Diamond 4.5.3 de Crystal Impact)

Le composé intermétallique pouvant ainsi emmagasiner le maximum de lithium est le $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ (à 81% atomique ou 52% poids de lithium).

2.1.2 Potentiel d'électrode vs. Li/Li^+

Selon le diagramme de phase Si-Li (figure 2.2), lorsque le lithium s'insère dans le silicium par la formation d'un alliage, il passe à travers une série de transformations de phases ($\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$). À haute température, ces phases correspondent à des plateaux de potentiel électrochimique [24]. À la température ambiante, le silicium cristallin devrait se comporter de la même façon; il passe cependant par une transition cristalline/amorphe durant la première lithiation et demeure amorphe par la suite [5] (figure 2.4).

Tableau 2.1 Enthalpie libre standard de formation des composés intermétalliques

Si-Li [23]

Composé	Enthalpie libre standard de formation (kJ/mol)
Si	0,0
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	-432,7
Li_7Si_3	-245,6
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$	-395,6
$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$	-549,9
Li	0,0

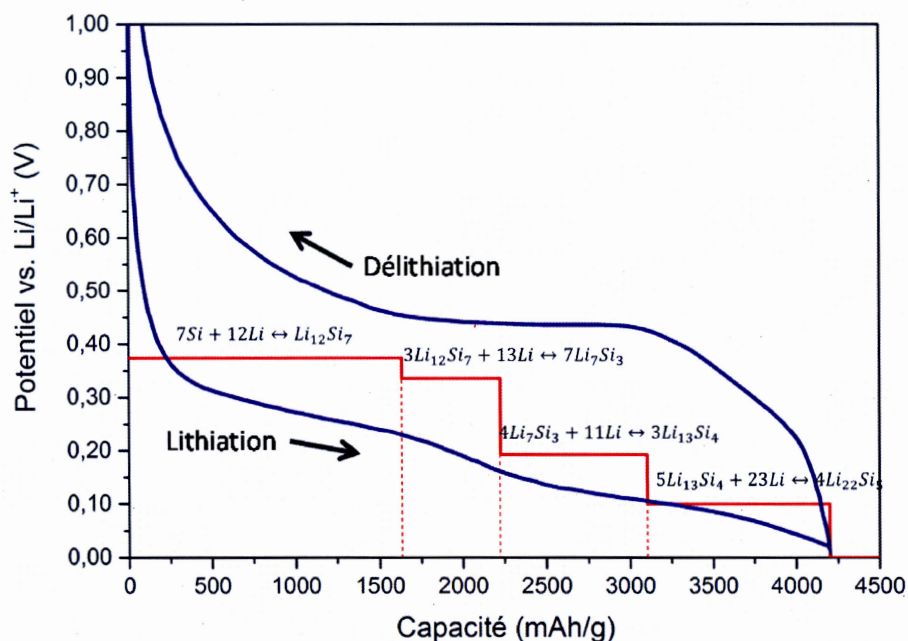


Figure 2.4 Lithiation électrochimique du silicium calculée à l'aide du tableau 2.1 (rouge) [23] et mesurée expérimentalement (bleu) à 25°C

2.1.3 Calcul de l'expansion volumique

L'expansion volumique (ξ) du matériel actif de l'anode durant la charge peut être définie par l'équation 2.1 [16] où v_f est le volume final de l'alliage Li-Si et v_o , le volume initial du silicium.

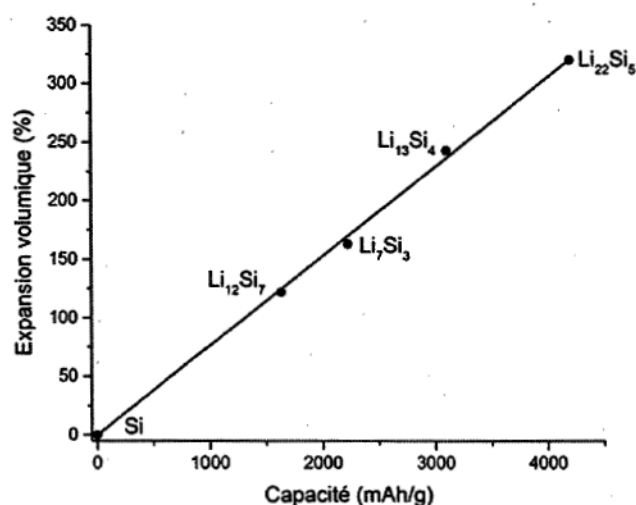
$$\xi = \frac{v_f - v_o}{v_o} \times 100\% \quad (2.1)$$

Le tableau 2.2 fournit les données de la structure cristalline, du volume de maille par atome de silicium, l'expansion volumique correspondante et de la capacité spécifique de chaque intermétallique stable formé durant la lithiation. La figure 2.5 montre qu'à lithiation complète on obtient une expansion volumique maximale de 320% pour le composé $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$.

Tableau 2.2 Données de structure cristalline du système Li-Si

Phase	Composition (%mol Si)	Symbole de Pearson	Volume par Si ($\text{\AA}^3$)	Expansion (%)	C_{th} (mAh/g)
(β Li)	0,0	cI2	---	---	---
$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$	18,5	cF432	82,4	320%	4199
$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$	23,5	oP24	67,3	243%	3101
Li_7Si_3	30,0	hR7	51,5	163%	2227
$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$	36,8	oP152	43,5	122%	1636
(Si)	100,0	cF8	19,6	0%	0

Source: ICDD, PDF-4+ / Version 4.1504 (Database), International Centre for Diffraction Data, 2015.

**Figure 2.5** Expansion volumique durant la lithiation du silicium (tableau 2.2)

Malgré que chaque composé intermétallique ait une structure cristalline différente, la figure 2.5 montre que le volume du système varie linéairement avec la quantité de lithium inséré.

2.1.4 Capacité théorique d'une anode de silicium

Pour une anode de silicium, on obtient une capacité théorique de 4200 mAh g^{-1} [24] :

$$C_{th,a} = \frac{(22 \text{ mol}) \left(96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \right)}{\left(5 \text{ mol} \times 28,09 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \left(3,6 \frac{\text{C}}{\text{mAh}} \right)} = 4198 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \quad (2.2)$$

2.1.5 Augmentation de la capacité théorique de stockage d'une pile Li-ion Si/LiFePO₄

La capacité théorique d'une pile est déterminée par les matériaux actifs utilisés pour l'anode et la cathode ainsi que la quantité de ces matériaux dans la pile. La capacité spécifique peut être définie comme la quantité totale de charges électriques impliquées dans la réaction électrochimique par poids ou par volume. La capacité est typiquement donnée en milliampère-heures par gramme de matière active (mAh g⁻¹). La capacité théorique du matériau de cathode LiFePO₄ est de 170 mAh g⁻¹ :

$$C_{th,c} = \frac{(1 \text{ mol}) \left(96485 \frac{\text{C}}{\text{mol}} \right)}{\left(1 \text{ mol} \times 157,76 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \left(3,6 \frac{\text{C}}{\text{mAh}} \right)} = 170 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \quad (2.3)$$

Pour calculer la densité d'énergie volumique (E_{vol}), on doit d'abord équilibrer les réactifs par un balancement de la pile : on doit associer à 1 g de silicium (2,33 g cm⁻³) 24,7 g de LiFePO₄ (3,60 g cm⁻³) :

$$m_c = m_a \times \frac{C_{th,a}}{C_{th,c}} = (1,00 \text{ g}) \times \frac{4198 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}}{170 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}} = 24,7 \text{ g} \quad (2.4)$$

Ainsi, on peut calculer la densité d'énergie théorique volumique de la pile Li-ion par la relation suivante :

$$E_{vol} = \frac{m_a \cdot C_{th,a} \cdot \Delta V}{\frac{m_a}{\rho_a} + \frac{m_c}{\rho_c}} = \frac{(1,00 \text{ g}) \left(4198 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \right) (3,45 \text{ V} - 0,4 \text{ V})}{\left(\frac{1,00 \text{ g}}{2,33 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \right) + \left(\frac{24,7 \text{ g}}{3,60 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \right)} = 1,76 \frac{\text{Wh}}{\text{cm}^3} \quad (2.5)$$

où C_{th} est la capacité théorique de l'anode, ΔV la différence de potentiel entre le matériel de cathode et d'anode, m_a et m_c sont les masses des matériaux actifs d'anode et de cathode respectivement, ρ_a et ρ_c sont les densités des matériaux actifs d'anode et de cathode respectivement. On obtient ainsi une densité d'énergie volumique de 1,76 Wh cm⁻³ pour une pile à base de silicium. Pour comparer cette valeur de densité d'énergie à celle d'une pile basée sur l'emploi d'une anode de graphite (2,18 g cm⁻³),

on doit faire un calcul similaire. On obtient une densité volumique de $1,13 \text{ Wh cm}^{-3}$ pour le graphite :

$$m_c = (1,00 \text{ g}) \times \frac{372 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}}{170 \frac{\text{mAh}}{\text{g}}} = 2,19 \text{ g} \quad (2.6)$$

$$E_{vol} = \frac{(1,00 \text{ g}) \left(372 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \right) (3,45 \text{ V} - 0,2 \text{ V})}{\left(\frac{1,00 \text{ g}}{2,18 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \right) + \left(\frac{2,19 \text{ g}}{3,60 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} \right)} = 1,13 \frac{\text{Wh}}{\text{cm}^3} \quad (2.7)$$

L'augmentation théorique de la densité d'énergie (volumique) d'une pile Si/LiFePO₄ en référence avec une pile C₆/LiFePO₄ est donc :

$$\%E_{vol} = \frac{1,76 \frac{\text{Wh}}{\text{cm}^3} - 1,13 \frac{\text{Wh}}{\text{cm}^3}}{1,13 \frac{\text{Wh}}{\text{cm}^3}} \times 100\% = 56\% \quad (2.8)$$

Puisque l'autonomie de distance d'un véhicule électrique est directement proportionnelle à la capacité de stockage d'énergie de sa batterie, un véhicule équipé d'une batterie ayant une anode de silicium pourrait, théoriquement, parcourir une distance supérieure de 56% avant arrêt complet (figure 2.6).

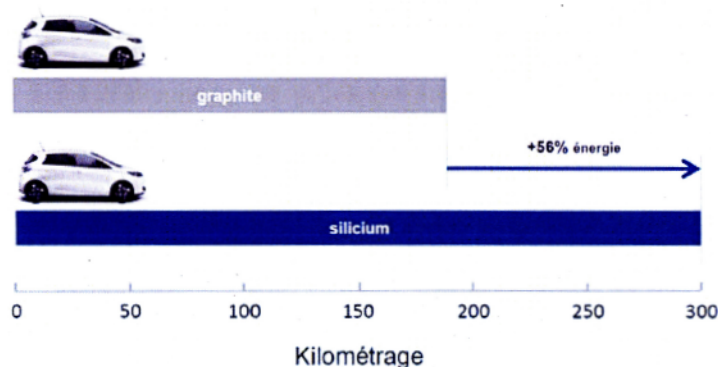


Figure 2.6 Impact de l'utilisation d'une anode de silicium sur l'autonomie de distance d'un véhicule électrique pour une batterie de même volume

Le silicium possède un fort potentiel pour augmenter la densité d'énergie des piles Li-ion. L'impact de la diminution du volume de l'anode aurait principalement comme impact, sur la technologie actuelle, l'augmentation de la quantité de matériau de cathode du volume correspondant.

2.2 Synthèse du silicium métallique

Le silicium peut être obtenu par réduction carbothermique du quartz (SiO_2) dans un four à arc [25] ou par décomposition thermique de précurseurs gazeux tels le trichlorosilane (SiHCl_3) ou le silane (SiH_4) dans le procédé Siemens [26].

2.2.1 Synthèse du silicium par le procédé carbothermique

Le silicium de grade métallurgique peut être obtenu par la réduction carbothermique du quartz (SiO_2) dans un four à arc (figure 2.7) selon la réaction globale suivante :

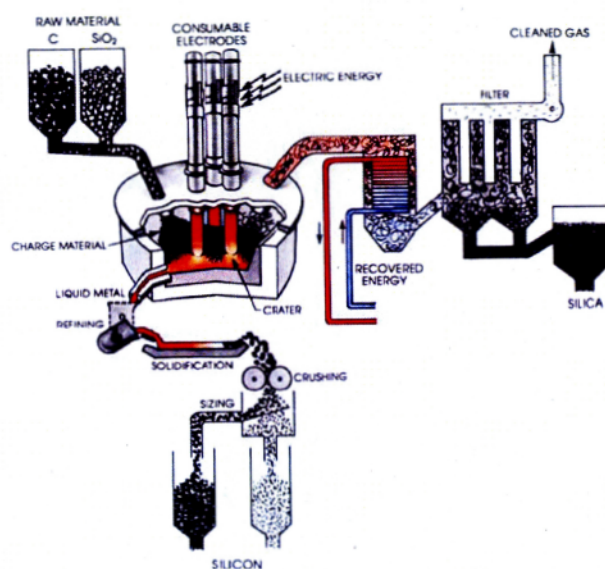


Figure 2.7 Procédé de réduction carbothermique du silicium [27]

Un four à arc typique possède un creuset ayant un diamètre d'environ 10 mètres (figure 2.8). Son creuset est rempli, de façon continue, avec la charge de matières premières (quartz, charbon, copeaux de bois) [25]. Le four possède trois électrodes de carbone qui sont submergées dans la charge et qui fournissent un courant triphasé chauffant le contenu du four. La température de la charge atteint environ 2000°C dans la zone la plus chaude. À cette température, le dioxyde de silicium est réduit en silicium liquide par le carbone. Le silicium liquide est récupéré dans une poche à partir du trou de coulée à la base du four (figure 2.9). Le silicium est purifié dans la poche de coulée par injection de gaz à travers une tuyère (O_2+N_2) ou par ajout d'un laitier synthétique (SiO_2+CaO) afin de diminuer sa teneur en calcium et en aluminium [25]. Après purification, le silicium liquide est coulé dans des moules afin de le solidifier (figure 2.10), puis il est concassé selon la spécification du client (figure 2.11).



Figure 2.8 Ajout de matières premières dans le four à arc [28]

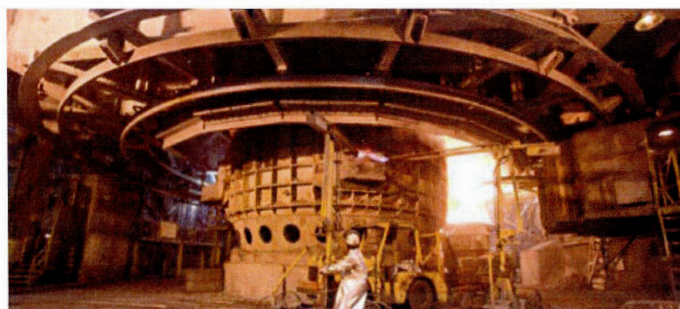


Figure 2.9 Drainage du silicium liquide produit dans le four à arc [28]



Figure 2.10 Coulée du silicium liquide dans des moules de fonte [28]

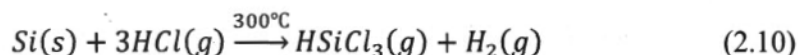


Figure 2.11 Morceaux de silicium métallurgique

La pureté typique du silicium d'origine métallurgique est d'environ 97 à 99 %Si. Les principales impuretés sont le fer, l'aluminium, le calcium et le titane. Les principaux joueurs industriels dans le domaine du silicium métallurgique sont Globe Specialty Metals (USA), Simcoa (Australie), Elkem (Norvège), FerroAtlantica (Espagne) et Dow Corning (USA). La Chine compte également plusieurs petits producteurs qui forment, une fois rassemblés, l'une des plus importantes sources d'approvisionnement. Le prix typique du silicium métallurgique est actuellement d'environ 3 \$US/kg. Pour obtenir du silicium de très haute pureté, on a cependant recours à un autre procédé : le procédé Siemens [29, 30].

2.2.2 Synthèse du silicium par le procédé Siemens

Le silicium utilisé dans le domaine des semiconducteurs doit être extrêmement pur (99,9999999 %Si ou 9N). Cette pureté est obtenue par une purification chimique du silicium métallurgique [27]. Dans une première étape, le silicium métallurgique doit être transformé en précurseur gazeux :



Le trichlorosilane (HSiCl_3) est ensuite purifié par distillation et reconverti sous forme métallique par décomposition thermique (CVD) en présence d'hydrogène dans un réacteur Siemens [31] (figure 2.12) :

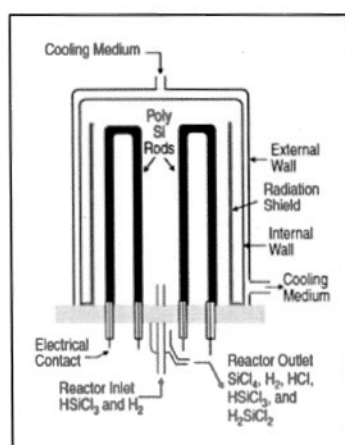
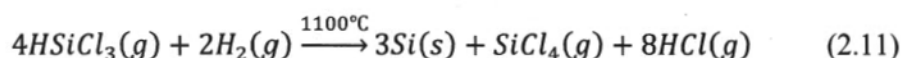
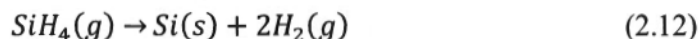


Figure 2.12 Réacteur Siemens pour déposition de silicium par CVD [32] et dépôt de silicium 9N

Les principales compagnies dans ce domaine sont Hemlock Semiconductor (USA), Wacker Chemie (Allemagne), Tokuyama (Japon) et MEMC (USA) [33]. La compagnie REC (USA) utilise une variante du procédé Siemens qui utilise la décomposition thermique du silane [31] :



L'approvisionnement direct chez les fabricants de polysilicium sous contrat long terme est souvent préférable car il garantit un approvisionnement régulier à un prix ferme. Les clauses financières de ces contrats sont confidentielles, cependant, les prix sont réputés se situer dans la fourchette entre 40 et 80 \$US/kg.

2.3 Matériaux d'anode à base de silicium

L'important changement volumique du silicium provoque une dégradation rapide de la capacité de la pile : donc une faible durée de vie. Plusieurs approches ont déjà été étudiées pour améliorer les caractéristiques de l'anode de silicium en cyclage : utilisation de nanoparticules, d'alliages à base de silicium, de nanofilaments ou de films minces.

2.3.1 Nanoparticules de silicium

L'utilisation de nanomatériaux a été proposée pour fabriquer une anode de silicium [34]. Il y a plusieurs avantages à utiliser des poudres nanométriques (10 à 100 nm) de silicium par rapport à des poudres plus grossières (1 à 10 μm). Les nanoparticules de silicium (figure 2.13) peuvent accommoder plus facilement la déformation provenant de la lithiation/délithiation de l'anode sans fissurer. Ainsi, il y a une amélioration de la tolérance aux contraintes mécaniques et de la durée de vie de l'anode. La mécanique de la rupture montre effectivement que les fissures dans les nanoparticules ne peuvent atteindre la taille critique à leur propagation (la dimension des nanoparticules étant plus petite que la taille critique) [35].

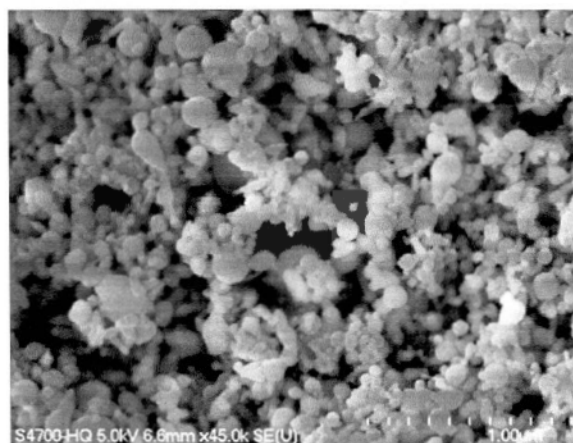


Figure 2.13 Nanoparticules de silicium synthétisées par décomposition de silane au laser (Aldrich)

Les nanoparticules de silicium fournissent également plus de surface spécifique et une distance plus courte pour la diffusion du lithium : ceci permet des vitesses de charge et de décharge plus élevées. Cependant, elles sont potentiellement plus affectées par le phénomène de passivation de surface avec l'électrolyte et la formation d'une interphase solide/électrolyte (SEI) [21].

2.3.2 Matériaux composites à base de silicium

Une solution alternative consiste à former des alliages de silicium ou des composites en dispersant finement une phase de silicium métallique dans une matrice inerte (ou moins active) vis-à-vis le lithium. L'importante expansion volumique du silicium se retrouve ainsi soit diminuée (par dilution), soit accommodée par un matériel plus souple, empêchant la pulvérisation de l'anode et maintenant un bon contact électrique durant le cyclage [21].

2.3.2.1 Alliages binaires

En formant un alliage de silicium (Si) avec un élément ductile (M), on peut parvenir à améliorer la ténacité du silicium et sa résistance à la fissuration. En effet, les composés intermétalliques Si_xM_y (où M est un élément inactif, $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Cu}, \text{Ni}$, etc.) peuvent être utilisés comme matériaux d'anode. Il est ainsi prétendu que l'élément inactif fournit une matrice conductrice électronique et que l'on pourrait accommoder les dommages générés par les cycles d'expansion/contraction de la lithiation des particules de Li_xSi . Une approche similaire a été développée pour les alliages d'étain [36].

On peut fabriquer des alliages par broyage à haute énergie (HEBM : figure 2.14) tels Si_xFe_y et Si_xNi_y [37]. L'avantage des alliages broyés mécaniquement est de pouvoir fabriquer de nouveaux alliages en phase solide qui sont hors équilibre (donc normalement impossible à fabriquer).

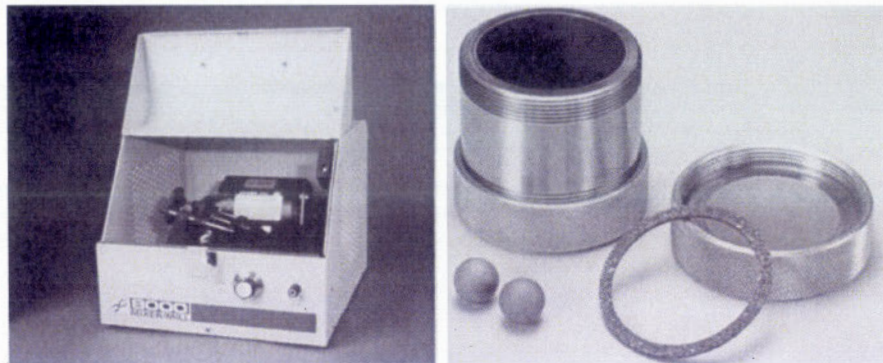


Figure 2.14 Broyeur SPEX (SPEX CertiPrep) et plat de broyage en carbure de tungstène

On peut également obtenir les alliages Si-M par procédé pyrométallurgique. Ainsi, on doit fondre le silicium à une température supérieure à 1500°C et y ajouter des éléments d'alliage (figure 2.15).



Figure 2.15 Fusion du silicium dans un four à induction de 200 kW équipé d'un creuset de graphite

La plupart des éléments chimiques ont un coefficient de ségrégation (k_{El}) très bas dans le silicium (tableau 2.3). Ceci signifie que le silicium, en se solidifiant, rejette les éléments d'alliage durant la cristallisation (c'est notamment une méthode de purification très efficace). La microstructure des alliages de silicium est donc caractérisée par un mélange de cristaux de silicium primaires (pratiquement purs) entourés de siliciures variés (figure 2.16).

$$k_{\text{El}} = \frac{[M]_{\text{solide}}}{[M]_{\text{liquide}}} \quad (2.13)$$

Tableau 2.3 Coefficients de ségrégation déterminés par le procédé de cristallisation Czochralski [38]

Élément	k_{El}
Al	0,03
B	0,8
Cr	0,000011
Cu	0,0008
Fe	0,0000064
Mg	0,0000032
Mn	0,000013
Ni	0,000032
P	0,35
Ti	0,000002
V	0,000004

Pour solidifier l'alliage de silicium liquide, il doit être coulé en lingot ou atomisé par un jet d'eau ou de gaz. La technique de solidification fixe la vitesse de trempe de l'alliage ainsi que sa microstructure. La figure 2.16 montre la microstructure du ferrosilicium 75 %p/p Si obtenus pour des vitesses de solidification lente et rapide. Les grains primaires de silicium sont les zones noires dans la figure 2.16 et l'eutectique de Si/FeSi₂ sont les zones claires. La taille des grains équivalente pour la solidification lente (0.21°C/min) est de 784 µm et 59 µm pour la solidification rapide (1170°C/min).

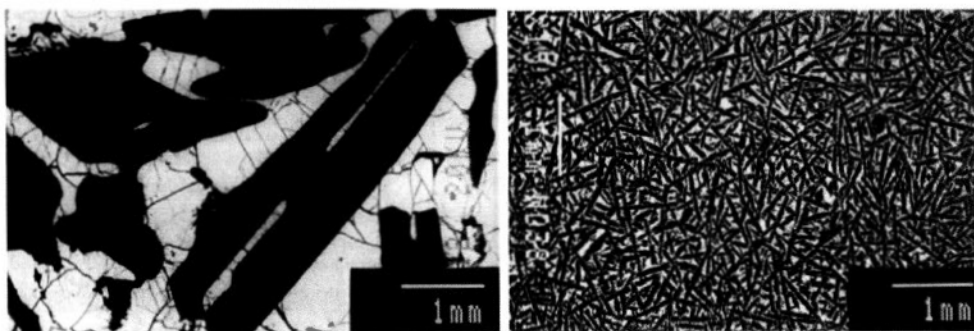


Figure 2.16 Taille de grains du ferrosilicium 75 %p/p obtenu à différentes vitesses de solidification : [gauche] 0,21°C/min , [droite] 1170°C/min [27]

Si l'objectif est d'obtenir un mélange intime de silicium dans une matrice ductile d'eutectique Si-M, la taille équivalente de grains doit être inférieure au micron : on doit donc opter pour un procédé de solidification ayant une trempe supérieure à 10^6 °C/s (figure 2.17).

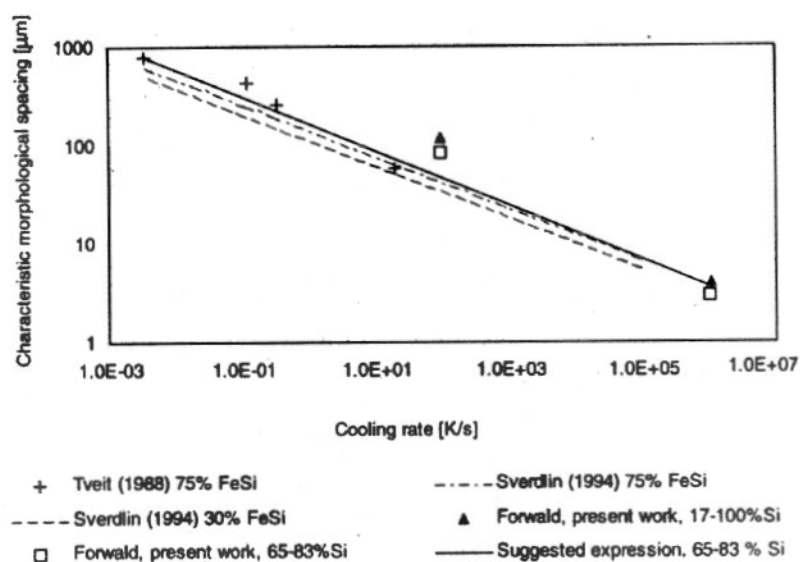


Figure 2.17 Espacement des grains primaires de silicium vs. vitesse de trempe de différents alliages de silicium [39]

Des vitesses de trempe élevées peuvent être obtenues par atomisation du métal liquide à l'aide d'un jet d'eau ou de gaz (10^3 - 10^4 °C/s) ou par plasma induit (supérieur à 10^5 °C/s).

2.3.2.2 Monoxyde de silicium (SiO_x)

L'oxyde de silicium (SiO_x , avec $x \sim 1$) est un matériau étudié pour être utilisé comme anode à haute densité d'énergie [40]. Le monoxyde de silicium est obtenu, à haute température ($\sim 1250^\circ\text{C}$), par déposition de vapeur à partir d'un mélange équimolaire de Si et de SiO_2 sous un vide partiel (10^{-3} à 10^{-4} mbar) [41]. Le matériau obtenu, en absence d'oxygène, est un solide amorphe. On peut, à l'aide d'un recuit, activer la réaction de dismutation du monoxyde de silicium ($2\text{SiO} \rightarrow \text{Si} + \text{SiO}_2$) et précipiter une fine dispersion de grains nanométriques de silicium dans une matrice de SiO_2 (figure 2.18).

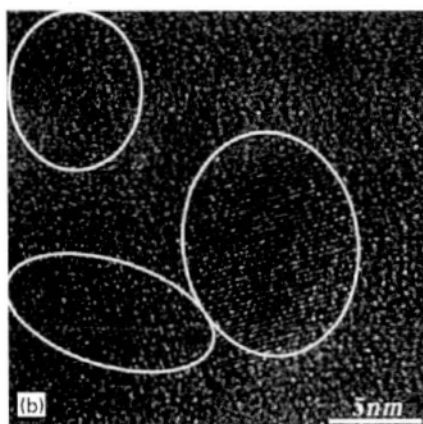


Figure 2.18 Image TEM d'un échantillon de SiO_x recuit à 1300°C durant 1 heure présentant des zones de Si nanocristallines dans une matrice de SiO_2 amorphe [42]

À cause de sa teneur moins élevée en silicium, l'anode de SiO_x démontre une expansion volumique plus faible durant les cycles charge/décharge. Sa capacité théorique reste cependant élevée (1338 mAh g^{-1}), mais son efficacité coulombique au

premier cycle de charge est faible et sa conductivité électronique est basse [43]. Une capacité réversible d'environ 700 mAh g^{-1} a été rapportée (figure 2.19) [44].

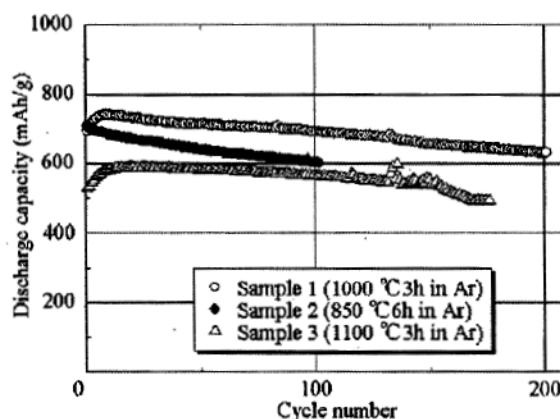


Figure 2.19 Stabilité de la capacité de différents échantillons de SiO_x en cyclage selon le traitement thermique appliqué [44]

Malgré que de hautes capacités spécifiques et qu'une meilleure stabilité au cyclage soient obtenues avec ce type d'anode, le SiO_x démontre une grande capacité irréversible sur le premier cycle (environ 50%), ceci n'est pas désirable dans une pile lithium-ion. La haute capacité irréversible est due à la formation d'un silicate de lithium (Li_4SiO_4) [45]. Pour éliminer ce problème, certains proposent la pré-lithiation du SiO_x [46-49].

2.3.2.3 Composites Si/C

Des mélanges composites de silicium et de carbone (Si/C) peuvent être préparés à partir de la pyrolyse de matériaux précurseurs, comme des polysiloxanes [50]. Le carbone est utilisé comme matrice à cause de sa souplesse, sa faible densité et sa bonne conductivité électrique. Les matériaux résultants de la pyrolyse de polysiloxane forment des mélanges ternaires amorphes de Si-O-C. Les compositions

obtenues sont présentées à l'aide d'un triangle de Gibbs incluant le silicium, le carbone et l'oxygène (figure 2.20).

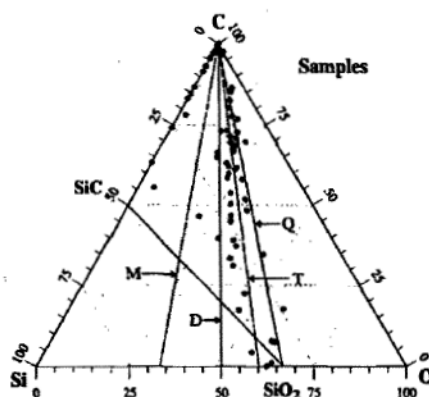


Figure 2.20 Diagramme ternaire Si-O-C montrant la composition des matériaux obtenus par la pyrolyse du polysiloxane [51]

Les unités M, D, T et Q de la figure 2.20 sont, respectivement, $(R^1R^2R^3SiO_{0.5})$, (R^4R^5SiO) , $(R^6SiO_{1.5})$ et $(SiO_{4/2})$. Ces unités sont représentées par différentes lignes dans un diagramme de ternaire Si-O-C, comme indiqué sur la figure 2.20. En sélectionnant la structure de polymère appropriée, on peut contrôler la composition de la céramique (mélange Si-O-C) obtenue.

Les capacités réversibles obtenues augmentent de 340 mAh g^{-1} pour le carbone pur jusqu'à un maximum de 890 mAh g^{-1} pour la composition 25 %mol Si, 45 %mol C et 30 %mol O. On a également trouvé que la teneur en oxygène augmentait la capacité irréversible et le potentiel électrochimique durant la décharge (vs. Li/Li^+) [51].

On peut également obtenir des composites Si/C par broyage mécanique d'un mélange de silicium et de polymères suivi par une pyrolyse. Cependant, les composites Si/C ne parviennent pas à éliminer les pertes de capacité en cyclage [52].

2.3.3 Nanofilaments de silicium

Afin de mieux accommoder l'expansion volumique et éviter la perte de capacité durant cyclage, une électrode utilisant des nanofilaments fixés à un collecteur de courant a été développée [53]. Les nanofilaments possèdent un bon contact électrique parce qu'ils sont rattachés à un collecteur de courant où leur croissance a été effectuée par la décomposition thermique du silane (SiH_4) en présence d'un catalyseur (Au) (figure 2.21).

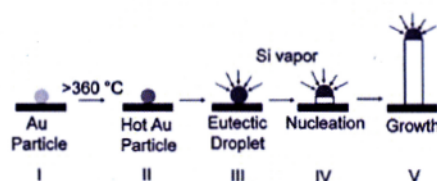


Figure 2.21 Schéma de synthèse des nanofilaments de silicium [53]

L'expansion volumique radiale des nanofilaments durant la lithiation n'est pas contrainte, ainsi, le matériau n'accumule pas de stress mécanique et la décrépiation du silicium est limitée (figure 2.22). Il a été démontré que des nanofilaments de silicium sur un collecteur de courant en acier inoxydable pouvait atteindre des capacités en décharge stables et plus élevées que 3000 mAh g^{-1} [54].

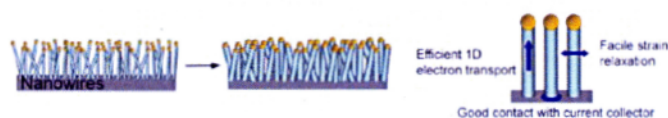


Figure 2.22 Schéma du concept d'une anode formée de nanofilaments de silicium sur un collecteur de courant [5]

2.3.4 Film mince de silicium

Une anode composite contient normalement entre 10 et 20% p/p de liant et d'additif de carbone tandis qu'un film mince de silicium n'en contient pas, augmentant ainsi la

capacité d'une telle électrode. L'épaisseur du film de silicium formé est d'une grande importance pour la durée de vie de l'anode. En effet, l'expansion du film de silicium durant la lithiation n'est pas contrainte dans son épaisseur mais l'est latéralement. Ainsi, des contraintes de compression se forment et provoquent le décollement et la fissuration du film après quelques cycles (figure 2.23). La diminution de l'épaisseur du film améliore les performances en cyclage mais diminue la capacité surfacique de l'électrode [21].

Les performances d'un film de silicium amorphe de 250 nm d'épaisseur ont été rapportées [55]. Ainsi, en effectuant un cyclage galvanostatique à un potentiel situé entre 0,02 et 1,2 V vs. Li/Li^+ et un courant fixe ($C/2,5$), on a mesuré une capacité initiale en charge de 4100 mAh g^{-1} , un résultat proche de la capacité théorique du silicium. On a mesuré une capacité initiale en décharge de 3800 mAh g^{-1} qui est restée stable durant 29 cycles; puis les performances ont baissées jusqu'à la fin de vie de l'électrode (au 40^e cycle).

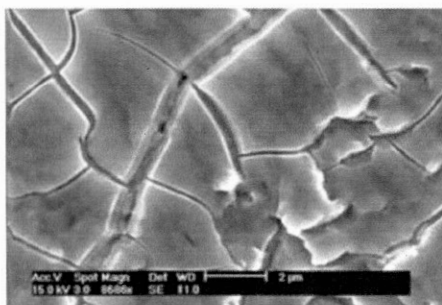


Figure 2.23 Fissuration d'un film de silicium amorphe de 250 nm d'épaisseur après le premier cycle charge/décharge [55]

2.3.5 Critères à rencontrer pour adopter la technologie d'anode à base de silicium

Les principaux critères à satisfaire afin de considérer le silicium comme matériau d'anode pour une application dans les piles Li-ion sont principalement : (1) une capacité spécifique élevée et (2) une bonne stabilité en cyclage. Ainsi, pour être une

alternative crédible au graphite, l'anode de silicium doit être en mesure de démontrer une capacité spécifique supérieure à 1000 mAh g^{-1} [56] et posséder une durée de vie³ raisonnable : au minimum 500 cycles charge/décharge. On doit également considérer certains aspects secondaires (mais tout de même importants) comme le coût de fabrication du matériau, la disponibilité de la technologie de mise en forme, l'acceptabilité environnementale et, finalement, l'impact sur la sécurité de la pile.

2.4 Conclusion du chapitre

Hydro-Québec a décidé d'approfondir ses recherches sur le silicium parce qu'il constitue un candidat sérieux pour l'augmentation de la densité d'énergie de la pile Li-ion. Pour respecter les critères de faible coût de production et de nouveauté (pour la protection de la propriété intellectuelle), trois matériaux à base de silicium et ayant fait l'objet de peu ou pas de publications ont été sélectionnés par Hydro-Québec :

1. le silicium de grade métallurgique broyé mécaniquement dans un média liquide sous forme de nanopoudre (chapitre III);
2. les nanosphères de silicium produites par évaporation/condensation dans un plasma induit (chapitre IV);
3. le SiO_x filamentaire produit par un procédé pyrométallurgique (chapitre VI).

L'objectif du projet est également d'examiner l'amélioration de la performance du silicium nanométrique à l'aide de traitements de surface (chapitre V).

La méthode d'évaluation privilégiée pour mesurer les performances de chaque type de matériau est la fabrication d'une électrode composite (cathode) qui subira un cyclage galvanostatique contre une anode de lithium métallique afin de mesurer sa stabilité (annexe A).

³ Ici, on définit la durée de vie de l'anode par la perte de plus de 20% de la capacité spécifique obtenue après le cyclage de formation.

CHAPITRE III

SYNTHÈSE DE NANOSILICIUM PAR BROUAGE MÉCANIQUE

3.1 Introduction

L'utilisation de nanomatériaux a été proposée pour la fabrication d'anodes de silicium [34]. L'avantage majeur à l'utilisation des poudres nanométriques (10-100 nm) de silicium par rapport à des poudres plus grossières (1-10 μm) est que les nanoparticules de silicium pourraient accommoder plus facilement la déformation provenant de la lithiation/délithiation de l'anode sans fissurer.

3.1.1 Théorie de la mécanique de rupture fragile

La plupart des matériaux sont constitués de domaines cristallins dans lesquels les atomes sont régulièrement disposés dans un réseau tridimensionnel. La configuration des atomes est déterminée par leur taille et leur type de liaisons chimiques. Dans le réseau cristallin, ces liaisons interatomiques n'agissent que sur de courtes distances et peuvent être brisées si elles sont soumises à un effort en traction ou en compression (figure 3.1).

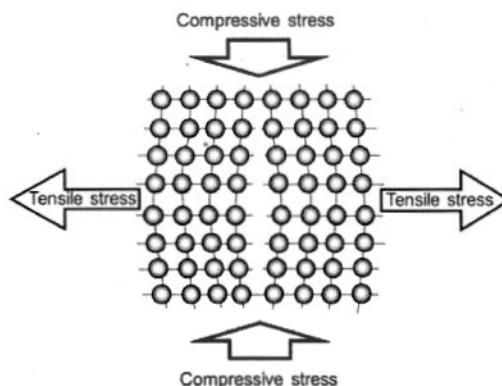


Figure 3.1 Déformation d'un réseau cristallin résultant de contraintes de traction ou de compression [57]

Les contraintes internes ne sont pas uniformément réparties dans les matériaux car ceux-ci sont dispersés sous forme de grains de différentes tailles. La répartition des contraintes dépend des propriétés mécaniques des matériaux et, surtout, de la présence de fissures ou de défauts qui servent de sites de concentration de contraintes (figure 3.2).

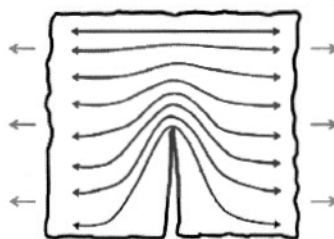
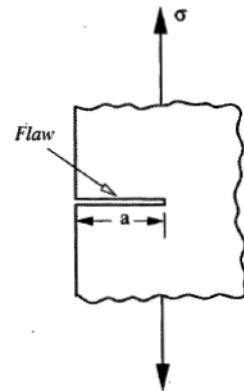


Figure 3.2 Concentration de contraintes à une pointe de fissure pour un matériau soumis à une contrainte en traction [57]

Il a été démontré par Griffith [58] que l'augmentation de la contrainte en tête de fissure (σ_f) est inversement proportionnelle à la racine carrée de la longueur de fissure (a) perpendiculaire à la direction de la contrainte (figure 3.3) :

$$\sigma_f \sqrt{a} \approx cste \quad (3.1)$$


The diagram shows a rectangular material specimen with a central horizontal flaw. A double-headed arrow below the flaw indicates its length is 'a'. Above the specimen, a vertical arrow points upwards and is labeled 'σ', representing the applied tensile stress. The word 'Flaw' is written to the left of the specimen, with a line pointing to the central defect.

Figure 3.3 Une fissure de longueur a dans un matériau [59]

Puisqu'un matériau « parfait » possède une contrainte maximale à la rupture de valeur finie (σ_Y), il existe, par conséquent, une valeur critique pour la longueur de fissure (a_{crit}) à laquelle le matériau ne peut plus se rompre par le mécanisme de propagation de fissure (figure 3.4).

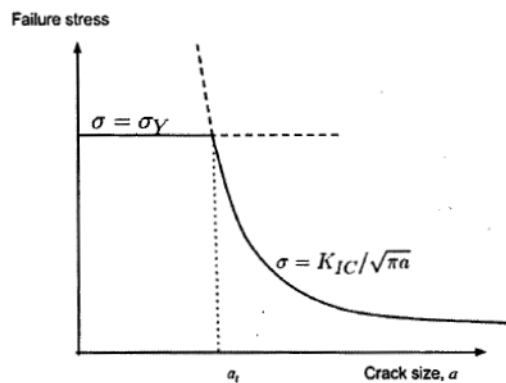


Figure 3.4 Contrainte de défaillance en fonction de la taille de fissure [59]

Bien qu'en théorie le broyage mécanique suppose que le matériau est fragile, les cristaux peuvent, en fait, stocker de l'énergie sans se casser, et libérer cette énergie lorsque le stress mécanique est éliminé. Un tel comportement est connu comme

élastique. Lorsqu'une fracture se produit, une partie de l'énergie stockée est transformée en énergie de surface libre, qui est l'énergie potentielle des atomes sur les surfaces nouvellement produites. Le critère de Griffith désigne la contrainte maximale (σ) au-delà de laquelle un matériau fragile se rompt (équation 3.2). La valeur de cette contrainte seuil s'exprime en fonction du module d'élasticité du matériau (E_M) et de l'énergie nécessaire pour générer une nouvelle surface (γ) [59] :

$$\sigma \geq \sqrt{\frac{2E_M\gamma}{\pi a}} \quad (3.2)$$

La valeur de l'énergie de surface d'un cristal est une valeur difficilement accessible [59]. Pour le silicium, la valeur de l'énergie de surface (γ) a été évaluée à 1240 erg cm^{-2} ($1,240 \text{ J m}^{-2}$) pour le plan (111) [60]. À l'aide de la limite élastique à la rupture (σ_Y) de 2.8 GPa et du module d'élasticité (E_M) de 170 GPa [26], on peut calculer une taille critique de défaut (a_{crit}) de :

$$a_{crit} \geq \frac{2E_M\gamma}{\pi\sigma_Y^2} = \frac{2(170 \times 10^9 \text{ Pa}) \left(1,240 \frac{\text{J}}{\text{m}^2}\right)}{\pi(2,8 \times 10^9 \text{ Pa})^2} = 1,7 \times 10^{-8} \text{ m} \approx 20 \text{ nm} \quad (3.3)$$

La taille critique de défaut calculée est ainsi de l'ordre de 20 nm. Cette valeur est peu fiable; elle est cependant indicatrice de l'ordre de grandeur de la taille de particules recherchées. Ainsi, si la taille de défaut critique est égale ou supérieure à la taille des particules de silicium, celles-ci ne devraient pas fissurer par mécanisme de propagation de fissure (comportement fragile).

3.1.2 Taille critique des particules de silicium

La théorie de Griffith met en lumière l'existence d'une taille critique de défaut à laquelle il y a un changement dans le mécanisme de relaxation des contraintes : le comportement fragile d'un matériau disparaît pour laisser place à un comportement ductile. Ainsi, si la taille de la particule se situe sous la dimension de la taille de défaut critique, le comportement fragile des particules de silicium devrait disparaître.

Il a ainsi été évalué expérimentalement que la taille des particules de silicium doit se situer sous 150 nm pour que l'on n'observe plus la fissuration de celles-ci durant leur lithiation (figure 3.5) [35].

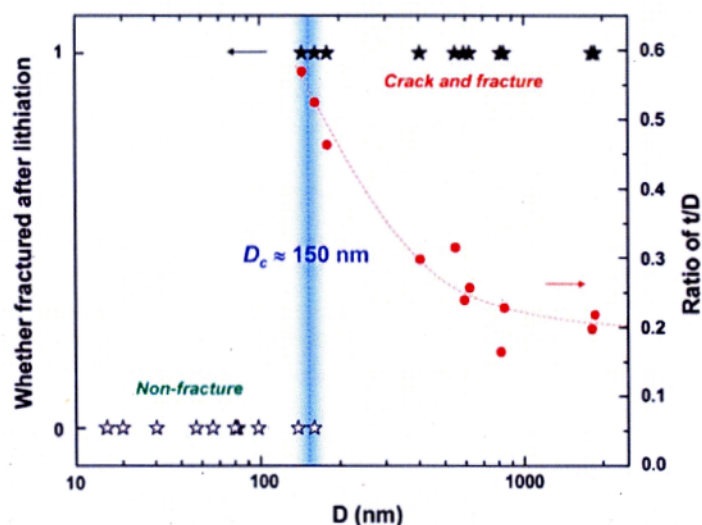


Figure 3.5 Résultats d'essais de première lithiation : présence de fissuration selon l'épaisseur de la coque Li_xSi (t) en fonction de la taille (D) des particules de silicium, le graphique montre que sous une taille critique (D_c) d'environ 150 nm il y a absence de fissuration des particules [35]

3.1.3 Broyage mécanique du silicium

Le broyage à sec s'effectue par impact, attrition ou abrasion. Il existe une grande variété de broyeurs de matériaux secs (figure 3.6). Les principales caractéristiques à considérer pour la sélection d'une méthode de broyage à sec sont la distribution granulométrique obtenue, la nature du média de broyage pouvant contaminer le matériau ainsi que la capacité à augmenter l'échelle de production de la technologie de broyage. La taille inférieure pouvant être atteinte par les méthodes de broyage par voie sèche est de l'ordre du micron [57].



(a)



(b)



(c)

Figure 3.6 Équipements de broyage utilisés pour le broyage à sec du silicium :

(a) Broyeur à mâchoires (Makino, JCA-100), (b) broyeur à rouleaux (Makino, MRCA-1) et (c) broyeur à jets (AFG 100 / 50 ATP, Hosokawa)

Le broyage par voie humide (figure 3.7a) emploie un réservoir contenant la suspension à broyer (poudre et solvant) alimentant une chambre de broyage remplie de petites billes (figure 3.7b) qui sont mises en mouvement par un agitateur à grande vitesse. L'agitateur a pour fonction de créer des forces de cisaillement et d'impact entre les billes et le matériau à broyer. Il y a plusieurs avantages à utiliser le broyage par voie humide : il produit une distribution uniforme de tailles de particules et l'ajout d'un liquide permet également de réduire la tendance du matériau à s'agglomérer.



Figure 3.7 Équipement de broyage utilisés pour le broyage par voie humide du silicium : (a) broyeur-agitateur à billes (LabStar1, Netzsch) et (b) billes de broyage (Zirmil Y, St-Gobain)

3.1.4 Stratégies proposées

On peut trouver du silicium de grade métallurgique chez la compagnie Silicium Québec SEC à Bécancour. La compagnie est une propriété conjointe de Dow Corning (51%), Globe Metallurgical (24,5%) et FerroAtlantica (24,5%). La compagnie produit du silicium métallique principalement pour les secteurs de la métallurgie, des silicones (procédé MCS) et des semiconducteurs (procédé TCS). La première étape du projet est d'acquérir un échantillon de silicium et d'évaluer sa composition chimique.

Le silicium de grade métallurgique est disponible dans une dimension grossière, normalement sous forme de roches ayant un diamètre inférieur à 100 mm (figure 2.11). On doit donc effectuer leur broyage en utilisant une série d'équipements en évitant de contaminer la poudre générée. La principale source de contamination est l'usure des pièces de l'équipement de broyage. Le silicium est un matériau dur (dureté : 6,5 Mohs) et possède des arêtes vives. On doit ainsi sélectionner des matériaux résistants à l'abrasion pour les pièces en contact avec le silicium. Pour réaliser les travaux de cette thèse, nous utiliserons des mâchoires, des rouleaux et des conduits ayant un revêtement en alumine (dureté : 9 Mohs). Le broyage à sec sera

effectué par l'emploi de trois équipements : (i) broyeur à mâchoires (100 mm $\rightarrow$ 10 mm), (ii) broyeur à rouleaux (10 mm $\rightarrow$ 1 mm) et (iii) broyeur à jets (1 mm $\rightarrow$ 1 à 10 μ m). Le broyage par voie humide sera effectué dans l'isopropanol. Pour réduire les risques de contamination, les billes de broyage utilisées sont faites d'oxyde de zirconium stabilisé (ZrO_2 93%, Y_2O_3 5%; dureté : > 9 Mohs).

La poudre de silicium nanométrique sera caractérisée chimiquement et physiquement, puis, sera utilisée afin de fabriquer une anode de silicium. Les caractéristiques en cyclage de l'anode de nanosilicium seront comparées à une anode de même composition mais constituée de particules micrométriques de silicium.

3.1.5 Résumé de l'article

Dans ce travail, nous démontrons qu'un nouveau processus d'attrition mécanique peut être utilisé pour préparer de la nanopoudre de silicium à partir de morceaux de silicium de grade métallurgique. L'anode Li-ion composite fabriquée à partir de cette poudre de taille nanométrique a une capacité réversible élevée de 2400 mAh g^{-1} et une stabilité en cyclage améliorée par rapport à la poudre de taille micrométrique. Il est proposé que l'amélioration de la performance en cyclage de la batterie soit attribuée à l'échelle nanométrique des particules de silicium qui relaxe l'expansion volumique en raison du comportement de superplasticité.

3.2 Article 1. Silicon as anode for high-energy lithium ion batteries : From molten ingot to nanoparticles

D. Leblanc^{a,b}, P. Hovington^a, C. Kim^a, A. Guerfi^a, D. Bélanger^b and K. Zaghib^a

^a Centre de recherche d'Hydro-Québec, 1800 boul. Lionel-Boulet, Varennes, Québec, Canada J3X 1S1

^b Département Chimie, Université du Québec à Montréal, CP 8888, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3P8

Paru dans *Journal of Power Sources*, 2015, **299** : 529-536

<http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.09.040>

3.2.1 Abstract

In this work, we demonstrate that a new mechanical attrition process can be used to prepare nanosilicon powder from metallurgical grade silicon lumps. Composite Li-ion anode made from this nanometer-size powder was found to have a high reversible capacity of 2400 mAh g⁻¹ and an improved cycling stability compared to micrometer-sized powder. It is proposed that improved battery cycling performance is ascribed to the nanoscale silicon particles which suppresses the volume expansion owing to its superplasticity.

3.2.2 Introduction

Carbonaceous materials with a typical capacity of 370 mAh g⁻¹ are used as anode material for conventional Li-ion batteries (LIB). Because higher energy-density LIBs are needed in longer range electric vehicles, alternative electrode materials with higher capacity are in demand. It has been known for a long time that silicon negative electrode provides higher energy density. Silicon is an attractive alternative material due to its high theoretical capacity of 4200 mAh g⁻¹ when the Li₂₂Si₅ phase is formed [1]. In spite of this advantage, Si-based anodes show numerous problems that prevent

the material from being commercially used in Li-ion batteries. When micrometer-size particles are used, a significant capacity fade occurs during cycling due to the large volume change (~300%) from alloying/de-alloying that induces cracks and a failure of electrical contacts. However, when small particles [2,3] or thin films [4,5] containing silicon are used, performance and cycle life are improved markedly. It is recognized that nanoscale materials are reversibly deformed far beyond the limit of large-grained materials; this phenomenon is called superplasticity [6].

Most of nano-Si techniques in the literature rely on processes which are neither economically viable for the commercial products nor easily scalable for the volume production. Large-scale application of nanosilicon in LIBs requires suitable synthetic methods. The objective of this work is to develop an easy-to-launch source of nanosilicon from an abundant and low-cost material: metallurgical grade silicon (MG-Si). In this manuscript, we report on the synthesis and use of silicon nanopowder made by a conventional mechanical milling process to produce cost-effective, high-energy density LIB anode.

3.2.3 Theory of MG-Si production

3.2.3.1 MG-Si an abundant and low-cost feedstock

Silicon composes more than 25 wt% of the Earth's crust and is the second most abundant element, exceeded only by oxygen [7]. MG-Si is produced in an AC submerged electric arc furnace from the carbothermal reduction of silicon dioxide [8] by a reaction that, in an idealized form, can be written as:



The carbonaceous reductants consist of a mixture of coal, charcoal, petroleum coke, and wood chips. Silica is added to the furnace in the form of quartz, quartzite, or gravel. United States has an abundance of silica and coal deposits for the production of silicon metal.

MG-Si is used primarily as an alloying element in the aluminum industry and, in the chemical industry as a precursor for polydimethylsiloxane polymers (commonly referred to as silicones). The semiconductor and solar energy industries, which manufacture semiconductor chips for computers and photovoltaic cells from high purity silicon, respectively, account for only a small percentage of silicon demand. For the year 2014, the U.S. Geological Survey (USGS) estimated U.S. silicon production was 359,000 mt [9] and the world total silicon production was 7,680,000 mt, with an average price of 1.40 US\$ per pound in 2010 [10].

3.2.3.2 Molten ingot production

The elemental composition of metallurgical silicon is controlled by a careful selection of raw materials. A typical analysis of tapped silicon gives 0.25-0.8 wt% Fe, 0.2-0.9 wt% Al, 0.2-1.0 wt% Ca, and <500 ppmw for Cr, Mg, Mn, Ni, Ti, V, Cu, Zr, P and B [11]. Molten silicon is further refined by injecting a gas mixture (oxygen/nitrogen) through a porous plug at the bottom of the transport ladle. The oxygen gas lowers slag-forming impurities content (mainly Ca and Al). With appropriate operation and pure raw materials, it is possible to obtain silicon with less than 1 wt% of impurity elements [8,12].

After the oxygen refining step, the molten silicon is poured into shallow open cast-iron moulds (fig. 3.8a) and allowed to cool down to room temperature for approximately 24 h [13]. Obtained solid silicon is hard but rather fragile, which renders the MG-Si suitable mechanical property to be crushed with mechanical milling process. In a final industrial step, MG-Si is crushed to the specified size (fig. 3.8b) with large-scale crushers (jaw crusher, cone crusher and roll crusher).

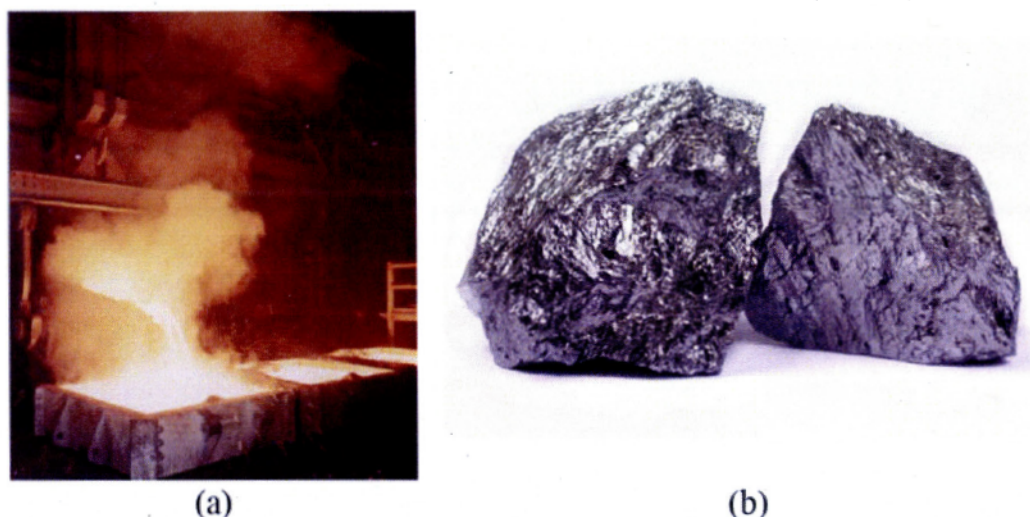


Figure 3.8 (a) A typical liquid silicon casting operation and (b) MG-Si lumps from smelter

3.2.4 Experimental

3.2.4.1 Preparation of MG-Si nanopowder

MG-Si used in this work was a chemical grade which was oxygen purified and aimed for the primary aluminum alloy market (grade 3303: Si > 99.3 wt%, Fe < 0.3 wt%, Al < 0.3 wt% and Ca < 0.03 wt%; by XRF).

Silicon nanopowder was prepared from commercial MG-Si lumps by a conventional mechanical attrition process using stepwise dry milling (jawcrusher, roll mill and jet mill) followed by a wet milling step. The mechanical attrition process is one of the most widely used processes to produce fine particles [14]. This technique is especially efficient for silicon because of its hard and brittle nature. Fig. 3.9 illustrates the flowchart to prepare the MG-Si nanopowder with the pictures of typical equipment used for each process [15].

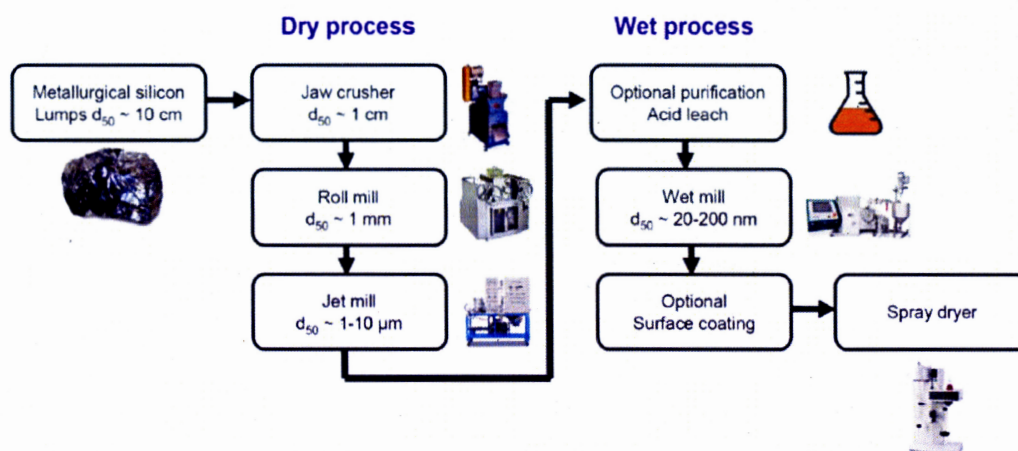


Figure 3.9 Flowchart for preparation of MG-Si nanopowder from lumps by mechanical attrition.

The MG-Si lumps were firstly crushed into centimeter-size particles by using a jaw crusher with zirconia ceramic liner (Makino, JCA-100) to avoid metal contamination. Then, these particles were processed in a zirconia roll mill (Makino, MRCA-1) to obtain millimeter-size particles. Finally, the millimeter-size particles were grounded by jet mill (Hosokawa, AFG-100) to achieve micrometer-sized particles. The micrometer-sized MG-Si powder was tested electrochemically in coin cells and used as a reference to nanometer-sized powder.

In the wet process, the micrometer-sized powder from jet milling was dispersed in isopropyl alcohol (IPA) solution at 10-20 wt% of solid concentration and ground using a bead mill (Netsch, Labstar-1) with 2 mm zirconia beads for 20 h. This nanometer-sized MG-Si powder was tested electrochemically in coin cells.

3.2.4.2 Characterization and analysis

The powder and electrode of MG-Si were observed using a Hitachi S-4700 scanning electron microscope with a field emission electron gun (FE-SEM) and an energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDX) analyzer. The structure and phase composition

of MG-Si were analyzed by using a Rigaku Mini-Flex 600 X-ray diffractometer (XRD) with a cobalt source ($\lambda = 1.79 \text{ \AA}$). The particle size distribution (PSD) was measured with a high-performance laser diffraction analyzer (Horiba, LA-950V2).

The elemental analysis of MG-Si was determined by an inductively-coupled-plasma mass spectrometry (ICP-MS, Agilent, model 7500cx) [16]. The silicon was pulverized in a tungsten carbide vibrating cup mill (Pulverisette 9, Fritch). Approximately 0.5 g silicon powder was digested in 25 mL of an acid mix containing 3 parts demineralized water, 2 parts hydrofluoric acid (48 wt% HF, trace metals) and 1 part concentrated nitric acid (70 wt% HNO_3 , trace metals) in a 50 mL disposable volumetric polypropylene tube (Digitubes, SCP Science). During acid digestion, a polypropylene watch glass was placed over the tube to promote gentle refluxing. Once the exothermal reaction diminished, the watch glass was rinsed with the acid mix solution. The tube was then placed in a graphite digestion block (DigiPrep, SCP Science) at a temperature of 115°C and the solution was evaporated to dryness. The salts were then diluted in the same 50 mL tube with 1 wt% HNO_3 /0.5 wt% HCl and analyzed by ICP-MS.

3.2.4.3 Hydrometallurgical treatment

A hydrometallurgical treatment with acids was performed to measure the efficiency of an optional MG-Si purification step. MG-Si from jet milling (10 g) was mixed in a polypropylene beaker with 100 mL of an acid mixture (2.5 wt% HCl/2.5 wt% HF). The solution was stirred and left at rest for 16 h at room temperature. After leaching, the acid was eliminated by filtration and washed twice with demineralized water and once with acetone. The powder was dried in a convection oven at 105°C for 2 h.

3.2.4.4 Electrochemical tests

The silicon nanopowder was mixed with acetylene carbon black (Denka Black) and sodium alginate (Aldrich) with a ratio of 50:25:25 by using water as a solvent to

achieve a viscosity of ~ 8500 cP for coating. A high-energy mixer (SPEX Certiprep) was used to de-agglomerate and mix the nanopowder. The slurry was coated on a copper foil to achieve loadings of approximately 0.6 mg/cm^2 . The electrode was pre-dried at 75°C in a convection oven and then carefully dried at 110°C under mild vacuum for 12 h.

CR2032 coin cells (Hohsen) were assembled in a He-filled glove box using a Celgard 3501 separator and $200 \text{ }\mu\text{m}$ lithium foil anode (FMC Lithium). The electrolyte was composed of 1 M LiPF_6 in a mixture of ethylene carbonate (EC) and diethyl carbonate (DEC) (7:3 by volume) with the addition of 10 vol% of fluoroethylene carbonate (FEC) (Ube). The cells were galvanostatically charged and discharged at 25°C using a VMP3 cyler (Bio-Logic) with a C/24 rate for formation cycles and a C/6 rate for life cycles over the voltage range of 0.005-1.0 V vs. Li/Li^+ .

3.2.5 Results and discussion

3.2.5.1 Structural and physical characterization of MG-Si

When molten MG-Si is casted in iron moulds, the solid/liquid interface pushes impurities along grain boundaries of the silicon crystals. The impurities precipitate as intermetallic compounds (or silicides). Fig. 3.10a is a SEM micrograph of a freshly broken MG-Si lump with an intermetallic phase along a silicon grain boundary.

The silicon crystals and intermetallic phases presented in fig. 3.10a were analyzed with EDX to obtain a semi-quantitative elemental analysis (fig. 3.10b and c). The EDX characterization is possible due to the fact that each element has a unique set of peaks in the X-ray emission spectra. The instrument identifies the element for each important peak detected. We observe that the Si crystal phase is relatively pure (fig. 3.10b), and that most impurities (Fe, Al, Ca, Ti, Mn and Zr) are localized in the grain boundary precipitate (fig. 3.10c).

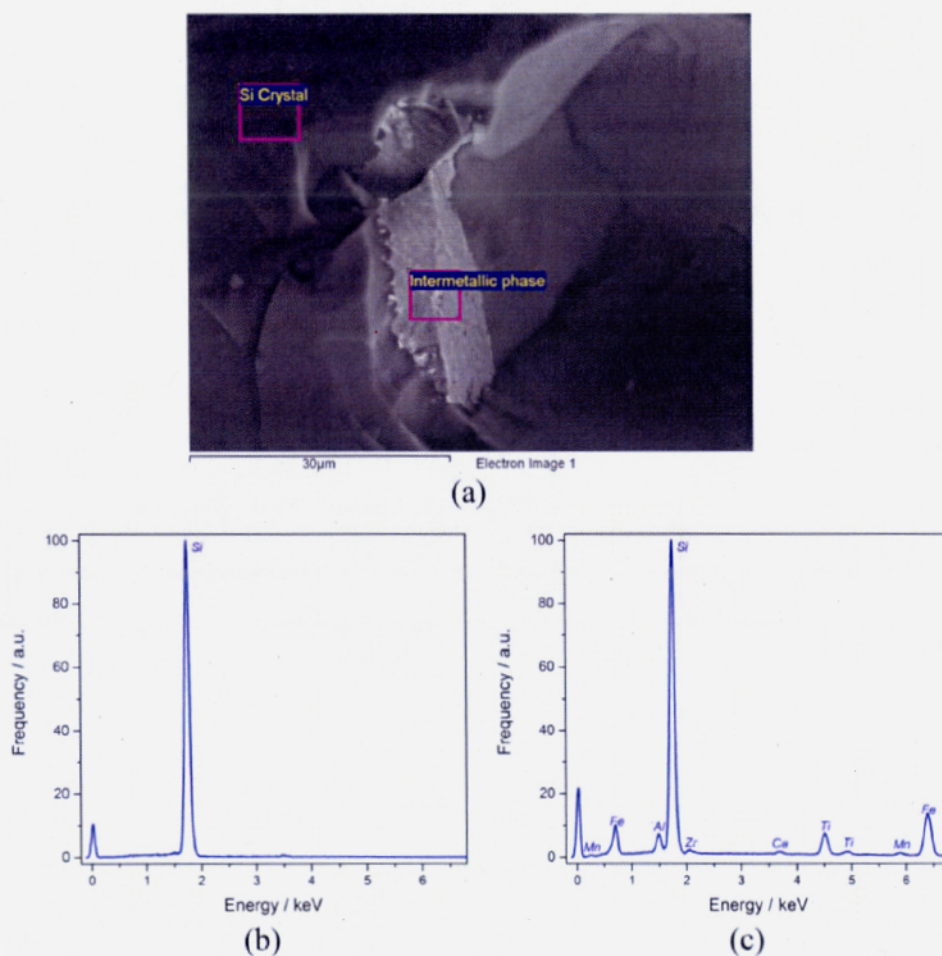


Figure 3.10 (a) SEM micrograph of an impurity inclusion in MG-Si, (b) EDX spectrum of Si crystal and (c) intermetallic phase.

In addition, we investigated the chemical distribution in MG-Si by the mapping feature of EDX to visualize the elemental distribution (Fe, Al, Ca and Ti) between Si crystals and intermetallic phase (fig. 3.11). The result confirm that the distribution of impurities are localized in the grain with the outstanding concentration of $\text{Fe} > \text{Ti} > \text{Al} > \text{Ca}$.

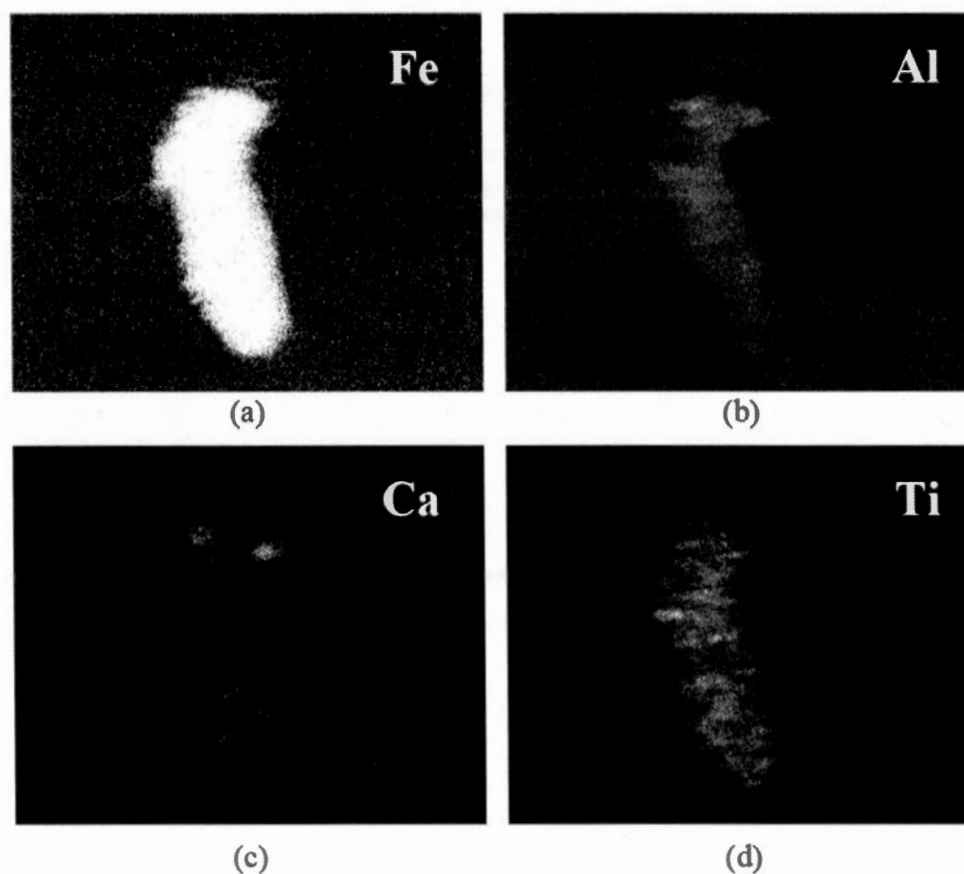


Figure 3.11 EDX chemical distribution of the complete fig. 3a area: (a) iron, (b) aluminum, (c) calcium and (d) titanium.

The MG-Si impurities are mainly found at grain boundaries as silicides. It is not surprising that a hydrometallurgical treatment with acids helps to purify MG-Si [17-21] because silicon crystals are effectively insoluble in hydrochloric acid (HCl) and/or hydrofluoric acid (HF), while silicides strongly react with this acid mixture.

3.2.5.2 Dry milling to micrometer-size

MG-Si lumps (grade 3303) were sequentially processed with a jaw crusher, roll mill and jet mill. After jet milling (fig. 3.12a), the PSD of the micrometer-sized powder was measured using laser diffraction (fig. 3.12c). The PSD ranges between 2 and 20

μm with a midpoint size (d_{50}) around $8 \mu\text{m}$. The SEM image confirms the result of PSD measurement (fig. 3.12b). The XRD of the micrometer-sized powder (fig. 3.12d) clearly identify crystalline Si with the diamond cubic lattice ($a = 5.43 \text{ \AA}$) without significant amount of an impurity phase.

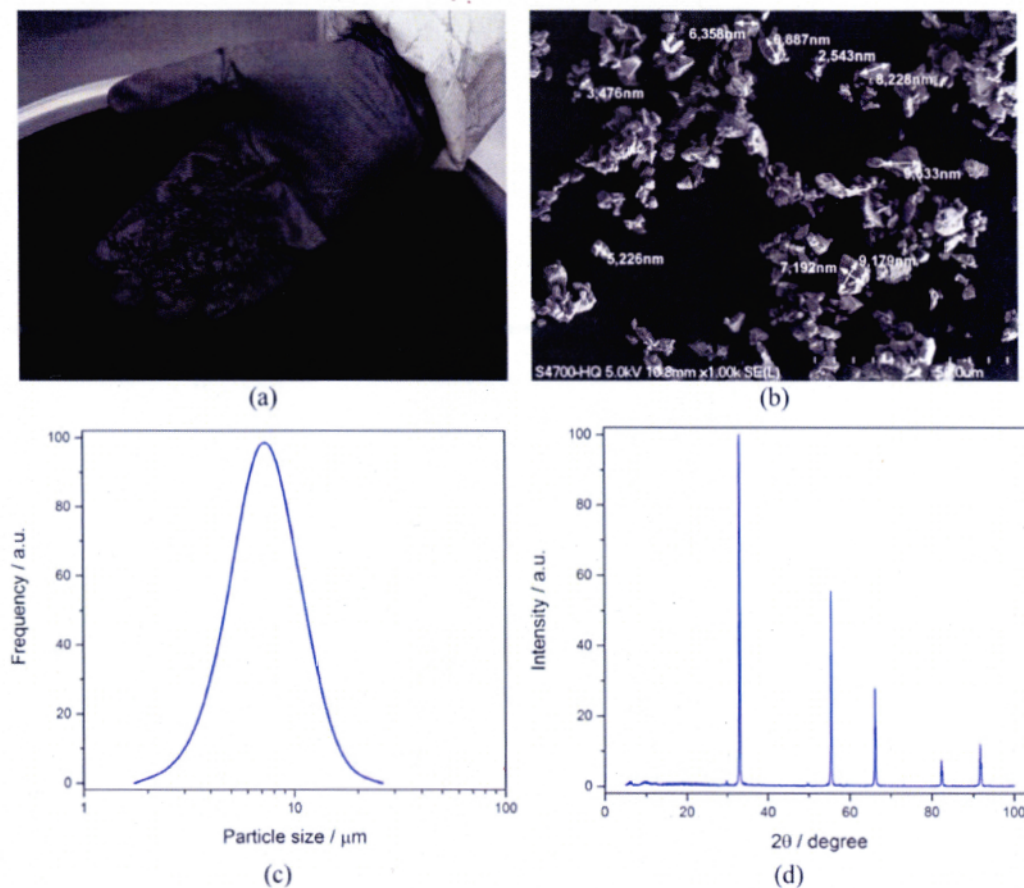


Figure 3.12 MG-Si particle characterization after jet mill: (a) typical powder appearance, (b) SEM image, (c) PSD by laser diffraction and (d) XRD spectrum using a cobalt source ($\lambda = 1.79 \text{ \AA}$).

3.2.5.3 Hydrometallurgical treatment

Pure silicon is highly resistive ($\sim 100 \Omega \text{ cm}$), however, MG-Si is significantly more conductive ($0.03 \Omega \text{ cm}$, by two-point probe). MG-Si is highly doped in electrically active impurities [22] and behaves as a degenerate semiconductor (or metallic conductor). Even if impurities in MG-Si improve electron transport for Li^+ insertion/de-insertion, it is not clear if the silicide impurities have a deleterious effect on battery cycling stability. Therefore, we performed the hydrometallurgical acid treatment to investigate its effectiveness to purify the MG-Si. The principle of this purification is the preferential dissolution of impurity precipitates at grain boundaries. Hence, MG-Si was milled to a size that effectively exposes the impurity precipitates to the acid. Dietl showed that optimum grinding size for acid lixiviation of MG-Si was obtained with particle size below $20 \mu\text{m}$ [19], which is typically the size obtained after jet milling. The elemental analysis of MG-Si feedstock and treated powder are shown in table 3.1.

Tableau 3.1 Elemental analysis by ICP-MS of MG-Si feedstock (before and after acid leach treatment).

Elements	Atomic number	Silicon feedstock grade 3303 (wt%)	After acid leaching (wt%)
B	5	0.0037	0.0038
Al	13	0.0694	0.0293
P	15	0.0032	0.0032
Ca	20	0.0219	0.0022
Ti	22	0.0560	0.0010
V	23	0.0015	<0.0001
Cr	24	0.0030	<0.0001
Mn	25	0.0121	0.0002
Fe	26	0.2562	0.0045
Ni	28	0.0023	<0.0001
Sn	50	<0.0001	<0.0001
Si	14	>99.5 ^a	>99.95 ^a

^a By difference: $100 \text{ wt\%} - (\text{Sum of impurities})$.

As seen from the table, the hydrometallurgical treatment of MG-Si with acids increases the silicon purity from 99.5 to 99.95 wt%. The solid solubility of silicon is the theoretical limit of the acid hydrometallurgical purification. This purification method is very effective for transition elements (Fe, Mn, Ti, V, Cr and Ni) which precipitate as silicides at grain boundaries. However, impurities which have a significant solid solubility in crystalline silicon [23], such as doping elements (B, P and Al), are not greatly affected.

3.2.5.4 Wet milling to nanometer-size

Industrial wet nano-grinding bead mill equipment is readily available commercially and can be used to reduce MG-Si to particle sizes lower than 100 nm [15]. Wet milling of silicon must be performed in organic solvents (ex.: isopropanol, heptane or toluene) with high boiling point ($>80^{\circ}\text{C}$) and low vapor pressure. Water is not a good solvent because silicon nanopowder is oxidized by water and is accompanied by hydrogen gas evolution. Fig. 3.13 shows the SEM image of MG-Si particles after the wet milling in isopropanol with zirconia beads, demonstrating the typical particle size ranging from 50 to 200 nm.

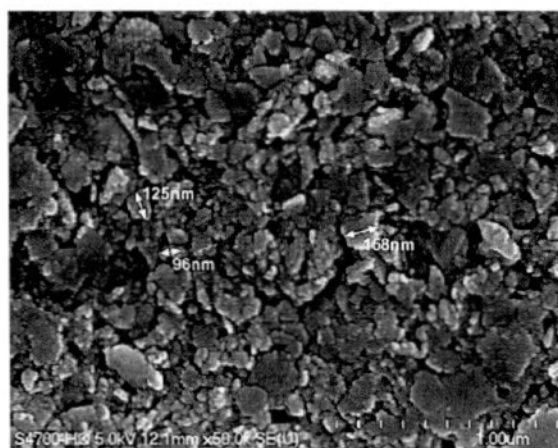


Figure 3.13 SEM image of MG-Si particles after wet mill (isopropanol, 20 h, beads $\varnothing$ 2 mm).

3.2.5.5 Electrochemical studies

Two composite electrodes were fabricated using the micrometer-sized ($d_{50} \sim 8 \mu\text{m}$) and nanometer-sized powder ($d_{50} \sim 100 \text{ nm}$); they were electrochemically tested in half-cell using lithium metal as a counter electrode. Fig. 3.14a and b show the first two cycles (formation cycles) of the half-cells with a C/24 rate. The first discharge curve (insertion of lithium) presents outstanding specific capacity which includes the irreversible capacity loss (ICL) typically related with the formation of solid electrolyte interphase (SEI) on the electrode surface [24,25]. It is notable that nanometer-sized MG-Si powder shows a lower specific capacity ($3510 \text{ vs. } 4980 \text{ mAh g}^{-1}$) and a higher ICL (31 vs. 11%), compared to the micrometer-sized powder. Such behavior is attributed to higher surface area and higher amount of native oxide initially covering the silicon particles [26-28]. This oxide layer is electrochemically inactive and believed to impede charge transport at the particle interface [26,29] which inhibits complete lithiation of the Si core to yield a lower reversible specific capacity. However, the electrochemical impedance measured on both electrodes prior to formation cycles (fig. 3.14c) are in the similar resistance range (approx. $\sim 100 \Omega$).

The cycle performance with a rate of C/6 for micrometer and nanometer-sized silicon electrodes is compared in fig. 3.14d. Micrometer-sized silicon has a higher initial reversible capacity (4685 mAh g^{-1}), but shows faster capacity decay over cycle (15% of initial capacity at 140 cycles). On the contrary, the nanometer-sized silicon exhibits smaller initial capacity (2400 mAh g^{-1}), but shows higher capacity retention with cycles (more than 80% of initial capacity at 140 cycles). It is also seen that coulombic efficiency stays low and instable during the whole cycle life, which indicates that the loss of active material is continued over the cycles, probably due to the lack of stable SEI along with the generation of new Si surface or loss of electric contact caused by the pulverized particles, especially for the micrometer-sized powder.

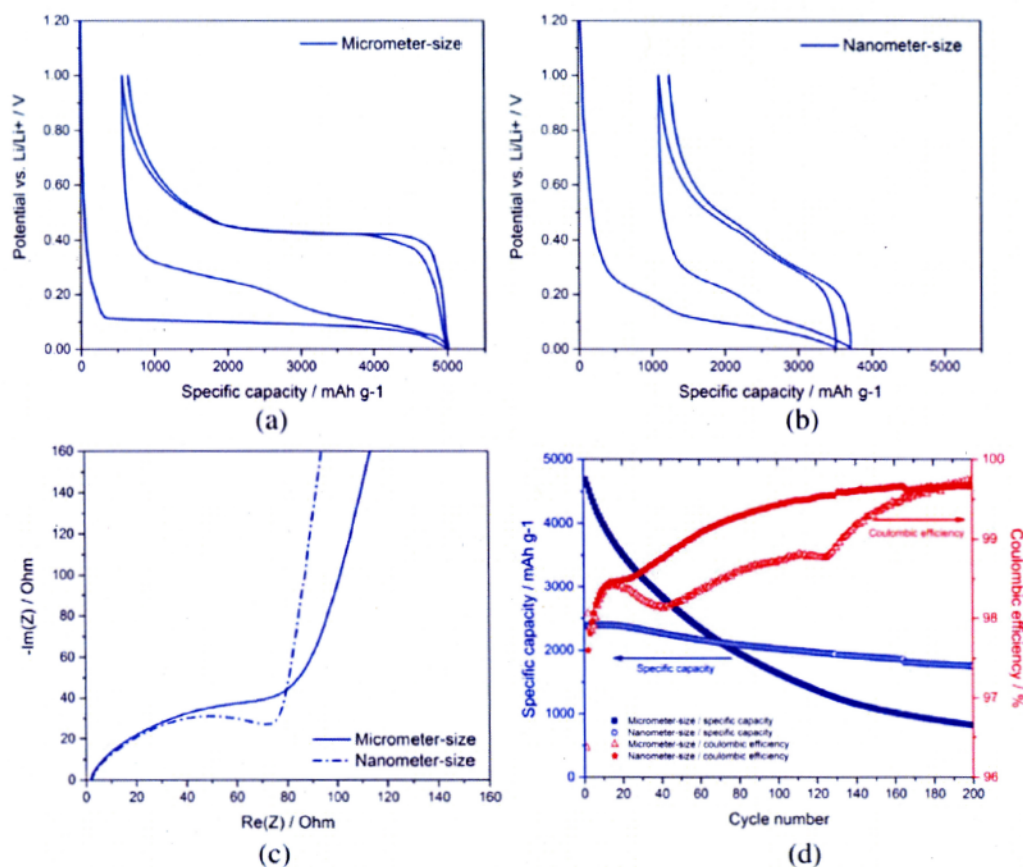


Figure 3.14 Formation cycles of the Si/Li coin cells of (a) micrometer-sized powder ($d_{50} \sim 8 \mu\text{m}$), (b) nanometer-sized powder ($d_{50} \sim 100 \text{ nm}$) and (c) EIS spectra of the fresh cells. (d) Stability cycling of the Si/Li coin cells for micrometer-sized powder, nanometer-sized powder and their corresponding coulombic efficiencies.

After the cycle test, a *post mortem* analysis was made using SEM (fig. 3.15a-d). Fig. 3.15 shows that the electrode thickness significantly increases after the cycle test (fig. 3.15b and d), while the micrometer-sized electrode has even higher expansion than that of nanometer-sized electrode (500% vs. 250%). It is clearly seen that both electrodes are highly deformed and cracked at the end of life. The cracks are found inside the composite electrode and also at the interface with current collector, which

implies that capacity loss is principally caused by degradation of electron paths and higher binding strength is needed to maintain the cohesion and adhesion of the electrode.

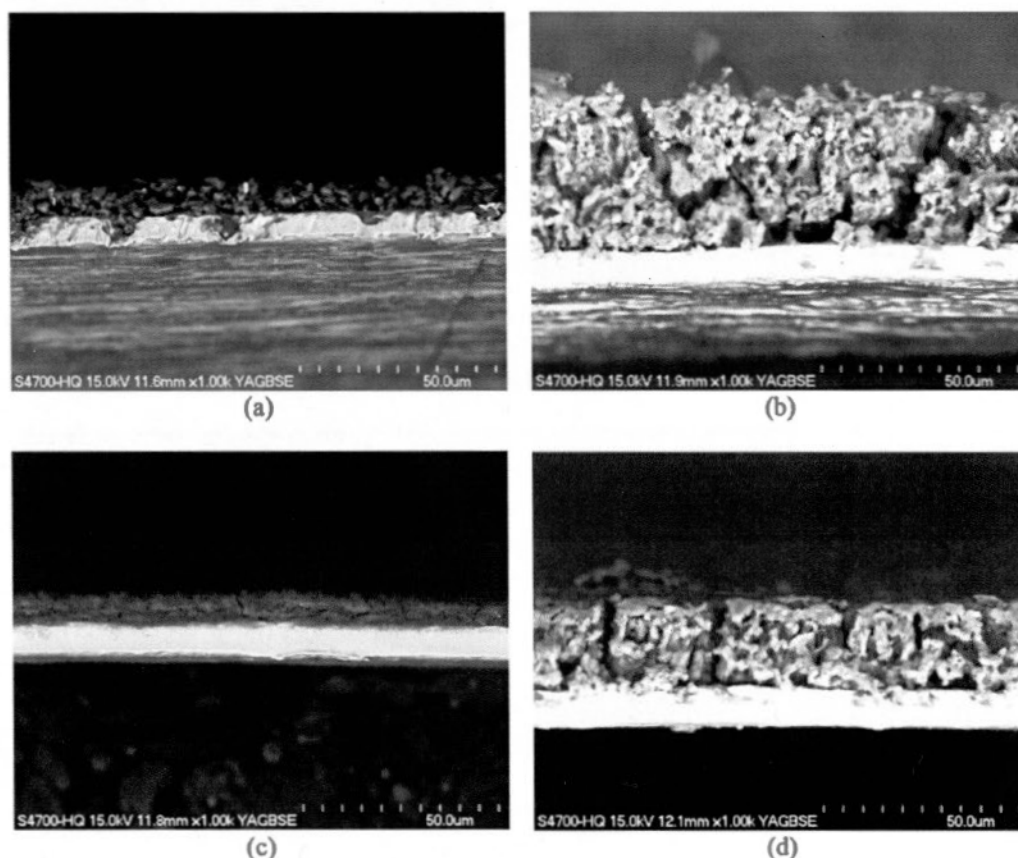


Figure 3.15 SEM images of silicon electrodes: (a) micrometer-size before cycling and (b) after cycling, (c) nanometer-size before cycling and (d) after cycling.

3.2.6 Conclusion

A simple mechanical attrition process involving dry and wet milling was used to prepare nanosilicon powder from commercial MG-Si lumps. The nanometer-sized powder has high reversible capacity (2400 mAh g^{-1}) and improved cycling stability compared to micrometer-sized powder. It has been shown that nanosilicon composite

electrode exhibits lower volume expansion and slower mechanical degradation that causes failure of electrical contacts.

To further improve cycling stability of the silicon electrode, the binder system must be improved to provide stronger adhesion to silicon particles and higher elasticity to accommodate large volume change during lithiation/delithiation. Also, in order to reduce the irreversible capacity loss over cycles, the surface chemistry of Si particles needs to be controlled to build an “artificial” SEI with improved stability.

3.2.7 Acknowledgments

The authors would like to thank René Boisvert and Renée Cossette at Quebec Silicon SEC for supplying MG-Si and providing technical support. The authors are also grateful to the team of the HQ SCE department: Julie Trottier, Francis Barray, Daniel Clément, Vincent Gariépy and Catherine Gagnon for their assistance in material characterization.

3.2.8 References

- [1] M.N. Obrovac, L. Christensen, D.B. Le, J.R. Dahn, Alloy design for lithium-ion battery anodes, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A849-A855.
- [2] J. Graetz, C.C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz, Highly reversible lithium storage in nanostructured silicon, *Electrochem. Solid State Lett.* 6 (2003) A194-A197.
- [3] X.-W. Zhang, P.K. Patil, C. Wang, A.J. Appleby, F.E. Little, D.L. Cocke, Electrochemical performance of lithium ion battery, nano-silicon-based, disordered carbon composite anodes with different microstructures, *J. Power Sources* 125 (2004) 206-213.
- [4] J.P. Maranchi, A.F. Hepp, P.N. Kumta, High capacity, reversible silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries, *Electrochem. Solid State Lett.* 6 (2003) A198-A201.

- [5] K.-L. Lee, J.-Y. Jung, S.-W. Lee, H.-S. Moon, J.-W. Park, Electrochemical characteristics of a-Si thin film anode for Li-ion rechargeable batteries, *J. Power Sources* 129 (2004) 270-274.
- [6] P.R. Abel, Y.-M. Lin, H. Celio, A. Heller, C.B. Mullins, Improving the stability of nanostructured silicon thin film lithium-ion battery anodes through their controlled oxidation, *ACS Nano* 6 (2012) 2506-2516.
- [7] W.M. Haynes, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95th ed., Taylor & Francis, 2014.
- [8] A. Schei, J.K. Tuset, H. Tveit, *Production of High Silicon Alloys*, Tapir Forlag, Trondheim, 1998.
- [9] USGS, *Mineral Commodity Summaries*, U.S. Government Printing Office, 2015.
- [10] USGS, *Metal Prices in the United States Through 2010, 2012*, pp. 161-166.
- [11] V. Dosaj, M. Kroupa, R. Bittar, Silicon and silicon alloys, chemical and metallurgical, in: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, John Wiley & Sons, 2000.
- [12] T. Margaria, J.-C. Anglezio, C. Servant, Intermetallic compounds in metallurgical silicon, in: *INFACON 6*, vol. 1, South Africa, Cape Town, 1992, pp. 209-214.
- [13] D. Leblanc, R. Boivert, D. Ksinsik, Production of silicon metal with controlled solidification rates – Description of the various processes at Becancour Silicon Inc., and their potential benefits for conversion to methyl- and chlorosilanes, in: *Silicon for the Chemical Industry VII*, Tromsø-Bergen, Norway, 2004, pp. 33-45.

- [14] K. Zaghib, P. Charest, M. Dontigny, A. Guerfi, M. Lagace, A. Mauger, M. Kopec, C.M. Julien, LiFePO_4 : from molten ingot to nanoparticles with high-rate performance in Li-ion batteries, *J. Power Sources* 195 (2010) 8280-8288.
- [15] K. Zaghib, A. Guerfi, D. Leblanc, Particulate anode materials and methods for their preparation, vol. US 2014/0246398, 2014.
- [16] SEMI, PV49-0613-Test Method for the Measurement of Elemental Impurity Concentrations in Silicon Feedstock for Silicon Solar Cells by Bulk Digestion, Inductively Coupled-Plasma Mass Spectrometry, 2013.
- [17] W. Voos, Production of pure silicon, vol. US 2,972,521, 1961.
- [18] H.H. Aas, J.A. Kolflaath, Process for refining technical grade silicon and ferrosilicon by continuous extraction, vol. US 3,809,548, 1974.
- [19] J. Dietl, Hydrometallurgical purification of metallurgical-grade silicon, *Sol. Cells* 10 (1983) 145-154.
- [20] M. Boulos, Purification of metallurgical grade silicon, vol. US 4,379,777, 1983.
- [21] G. Halvorsen, Method for production of pure silicon, vol. US 4,539,194, 1985.
- [22] J.R. Davis Jr., A. Rohatgi, R.H. Hopkins, P.D. Blais, P. Rai-Choudhury, J.R. McCormick, H.C. Mollenkopf, Impurities in silicon solar cells, *Electron Devices IEEE Trans.* 27 (1980) 677-687.
- [23] F.A. Trumbore, Solid solubilities of impurity elements in germanium and silicon, *Bell Syst. Tech. J.* 39 (1960) 205-233.
- [24] E. Peled, Electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems – the solid electrolyte interphase model, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 2047-2051.

- [25] P. Verma, P. Maire, P. Novak, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochim. Acta* 55 (2010) 6332-6341.
- [26] S. Xun, X. Song, L. Wang, M.E. Grass, Z. Liu, V.S. Battaglia, G. Liu, The effects of native oxide surface layer on the electrochemical performance of Si nanoparticle-based electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1260-A1266.
- [27] S. Xun, X. Song, M.E. Grass, D.K. Roseguo, Z. Liu, V.S. Battaglia, G. Liu, Improved initial performance of Si nanoparticles by surface oxide reduction for lithiumion battery application, *Electrochem. Solid State Lett.* 14 (2011) A61-A63.
- [28] M.T. McDowell, S.W. Lee, I. Ryu, H. Wu, W.D. Nix, J.W. Choi, Y. Cui, Novel Size, Surface Oxide, Effects in silicon nanowires as lithium battery anodes, *Nano Lett.* 11 (2011) 4018-4025.
- [29] N. Cabrera, N.F. Mott, Theory of the oxidation of metals, *Rep. Prog. Phys.* 12 (1949) 163.

3.3 Discussion et conclusion du chapitre

Un procédé impliquant un broyage à sec et par voie humide a été utilisé pour préparer une poudre de nanosilicium à partir de morceaux de silicium métallique commercial. La poudre de taille nanométrique a démontré une capacité réversible élevée (2400 mAh g⁻¹) et une stabilité améliorée en cyclage par rapport à la poudre de taille micrométrique. Il a été montré que l'électrode composite de nanosilicium présente une dégradation mécanique plus lente mais qui provoque également une défaillance des contacts électriques.

L'électrode composite de silicium a été fabriquée à partir d'une solution aqueuse de liant (alginate de sodium). Le silicium nanométrique réagit avec l'eau et produit un dégagement gazeux (figure 3.16), probablement de l'hydrogène. L'oxydation du silicium avec l'eau pourrait modifier la chimie de surface des particules en

introduisant un film d'oxydes isolant d'épaisseur variable et l'hydrogène pose un problème pour la sécurité (pressurisation des contenants hermétiques avec un gaz inflammable).



Figure 3.16 Mélange pour la fabrication de l'électrode composite : dégagement d'hydrogène et oxydation du silicium.

Durant les essais, nous avons réussi à obtenir des particules de silicium ayant une taille inférieures à celles montrées dans l'article scientifique (figure 3.17). Ces particules montrent une déformation plastique importante et pourraient aider à éliminer le comportement fragile du silicium en cyclage. Cependant, ces particules ont une tendance élevée à se ré-agglomérer après séchage et s'oxydent très rapidement lorsqu'on les met en contact avec l'eau.

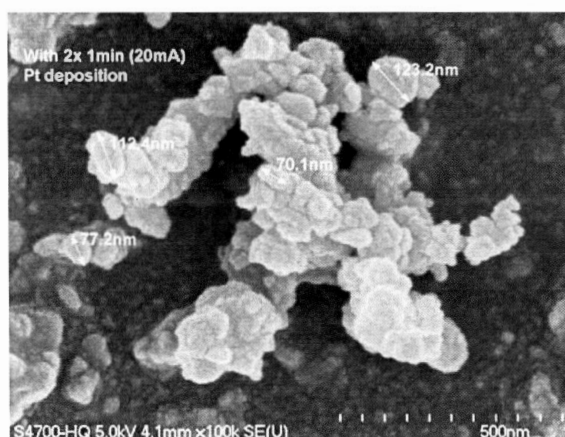


Figure 3.17 Silicium broyé mécaniquement par voie humique

L'augmentation de la surface spécifique engendrée par la déformation plastique est certainement responsable de l'augmentation de la réactivité du silicium. Il serait ainsi souhaitable de développer une technique pouvant de diminuer la réactivité des nanoparticules de silicium (chapitre V).

Les travaux portant sur le broyage mécanique du silicium ont permis à Hydro-Québec de déposer des demandes de protection de la propriété intellectuelle sur l'utilisation du silicium dans les batteries Li-ion [61, 62].

Afin de mieux comprendre le mécanisme de lithiation du silicium, des essais *in situ* dans un microscope électronique à transmission seront effectués (chapitre IV). Le silicium produit par plasma sera étudié parce qu'il présente une surface sphérique se prêtant bien à ce type d'étude.

CHAPITRE IV

SYNTHÈSE DE NANOSILICIUM SPHÉRIQUE PAR PLASMA

4.1 Introduction

L'intention initiale du projet était d'explorer la possibilité de produire une poudre de silicium nanométrique à l'aide d'un système d'atomisation à jet de gaz. Nous avons donc contacté la compagnie allemande ALD Vacuum Technologies qui est spécialisée dans la production de ce type d'équipement (figure 4.1).

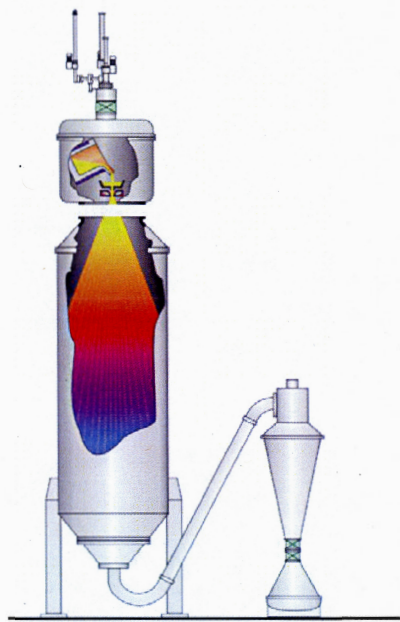


Figure 4.1 Production de poudre métallique par fusion sous vide dans un four à induction et atomisation par gaz inerte (ALD Vacuum Technologies)

La production de nanopoudre par un procédé d'atomisation direct aurait pu permettre la fabrication d'alliages de silicium ayant une structure cristallographique fine (à cause de la vitesse de trempe élevée) et éliminer l'étape du broyage mécanique. Les informations fournies par ALD indiquent que la capacité de la technologie permettrait de produire une poudre de silicium ayant un d_{50} d'environ 50 microns, soit le standard de la technologie d'atomisation au gaz. Cette taille est jugée trop élevée pour être utilisée directement dans les piles Li-ion; cela nous obligerait à ajouter une étape supplémentaire de broyage mécanique pour réduire la taille. Notre recherche d'informations sur les procédés d'atomisation a cependant permis d'approcher la compagnie Tekna Systèmes Plasma à Sherbrooke. Nous avons décidé d'effectuer des essais avec eux afin de tester leur système de production de nanopoudres au plasma induit.

4.1.1 Synthèse de nanosilicium sphérique par plasma induit

La compagnie Tekna Systèmes Plasma fabrique des systèmes plasma basés sur la technologie ICP ayant une puissance entre 15 kW et 1 MW. Elle produit des systèmes pour des applications de sphéroïdisation de poudres, de synthèse de nanopoudres de haute pureté et de dépôt revêtements (céramiques et métalliques). Leur procédé permet de produire des poudres nanométriques ayant une taille située entre 20 et 150 nm à partir de précurseurs solides, liquides ou gazeux (figure 4.2).

Une entente de collaboration a été conclue entre Hydro-Québec et Tekna portant sur l'utilisation du nanosilicium sphérique pour l'utilisation comme matériau de batterie Li-ion. Les travaux effectués dans le cadre du projet ont permis la rédaction d'un article scientifique dans *Journal of Power Sources*. Suite à la parution de l'article, une demande nous a été formulée pour rédiger un chapitre de livre sur la production de nanosilicium par plasma induit par la compagnie d'édition *Taylor&Francis*. Ce chapitre de livre sera utilisé pour introduire la méthode de synthèse de nanosilicium sphérique par plasma induit (section 4.2).

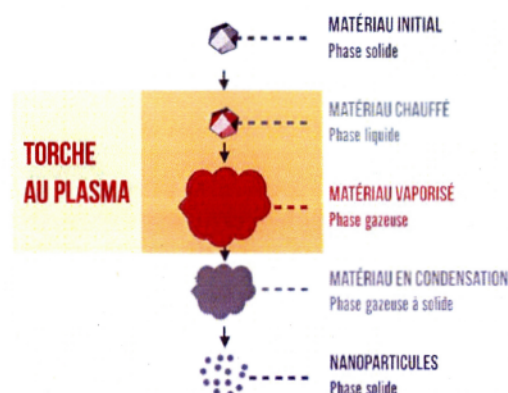


Figure 4.2 Schéma de la synthèse de nanopoudres par le procédé évaporation/condensation

4.1.2 Étude de lithiation *in situ* d'une poudre de silicium

L'équipe du Dr. Chongmin Wang⁴ du laboratoire *Environmental Molecular Sciences Laboratory* (EMLS) a développé une méthode de lithiation *in situ* dans un microscope à transmission. La méthode consiste à monter un échantillon de nanopoudre de silicium sur le porte-échantillon spécialement conçu en cellule électrochimique (cellule ouverte) (figure 4.3) :

1. L'opérateur coupe premièrement un fil de platine et le roule sur une lame de verre afin de le rendre droit. Il écrase ensuite le bout à l'aide d'un outil dur et coupe le bout à l'aide d'une lame de rasoir afin de créer un plat. Le fil de platine est fixé au porte-échantillon et la qualité du montage est vérifiée par observation à l'aide d'un microscope optique stéréoscopique (Stemi DV4, Zeiss). La poudre de silicium est déposée sur le plat afin de l'observer en vue plongeante.

⁴ Le laboratoire EMLS est situé dans le centre de recherche national *Pacific Northwest National Laboratory* (PNNL) à Richland, Washington.

2. L'opérateur coupe ensuite un fil de tungstène. Le fil de tungstène est ensuite monté sur le porte-échantillon.
3. La poudre de silicium et le porte-échantillon sont introduits dans une boîte à gants purgée à l'argon. L'opérateur dépose une minime quantité de poudre de silicium entre deux lames de verre et les frotte afin de désagglomérer la poudre mécaniquement. Il touche ensuite la poudre sur la lame avec le bout plat du fil de platine. La pointe du fil de tungstène est ensuite frottée sur un morceau de lithium métallique afin d'y déposer une particule de lithium.

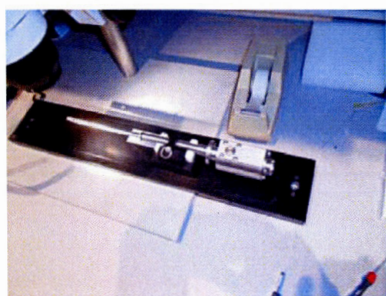


Figure 4.3 Porte-échantillon du TEM pour la cellule ouverte (Nanofactory Instruments)

La cathode, constituée d'un fil de platine, est fixe (en haut) et l'anode, constituée d'un fil de tungstène, est mobile car elle est actionnée par un élément piézoélectrique (en bas) (figure 4.4).

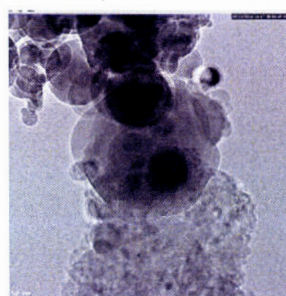
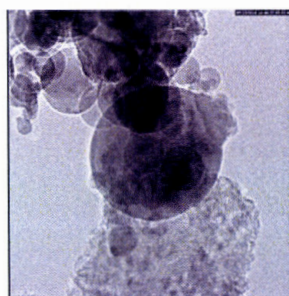


Figure 4.4 Lithiation *in situ* du silicium au TEM

Un potentiostat est relié au porte-échantillon de la cellule ouverte. On peut y contrôler la différence de potentiel entre les deux électrodes mais on ne peut pas effectuer de mesure de courant (figure 4.31). Les résultats obtenus par la microscopie TEM permettent, après plusieurs essais infructueux, de montrer le processus de lithiation d'une nanosphère de silicium.

4.2 Chapitre de livre. Silicon nanopowder synthesis by inductively coupled plasma as anode for high-energy Li-ion batteries

D. Leblanc^{a,c}, R. Dolbec^b, A. Guerfi^a, J. Guo^b, P. Hovington^a, M. Boulos^b, and K. Zaghib^a

^a Centre de recherche d'Hydro-Québec, 1800 boul. Lionel-Boulet, Varennes, Québec, Canada J3X 1S1

^b Tekna Systèmes Plasma inc., 2935 boul. Industriel, Sherbrooke, Québec, Canada J1L 2T9

^c Département Chimie, Université du Québec à Montréal, C.P. 8888, succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3P8

Paru dans *Silicon Nanomaterials Sourcebook: Hybrid Materials, Arrays, Networks, and Devices*, Volume Two, edited by Klaus D. Sattler, CRC Press: Part III: Industrial nanosilicon, Chapter 20, 463-482 (2017)

<https://www.crcpress.com/Silicon-Nanomaterials-Sourcebook-Hybrid-Materials-Arrays-Networks-and/Sattler/p/book/9781498763783>

4.2.1 Introduction to thermal plasmas

People are very familiar with the solid, liquid, and gaseous states of matter, but much less with plasma, the fourth state of matter, which is reached at sufficiently high temperatures and energy densities. The plasma state (figure 4.5) is an ionized gas

comprising molecules, atoms, ions (in their ground or in various excited states), electrons, and photons. It is electrically conductive since there are free electrons and ions present, and is in local electrical neutrality, since the numbers of free electrons and ions are equal.



Figure 4.5 Thermal plasma in a quartz tube.

The high energy content of plasmas compared to that of ordinary gases or even the highest temperature combustion flames offers unlimited potential for use in a number of significant modern industrial applications. In summary, plasmas offer:

- High temperature environment (5 000 to 10 000 K)
- High thermal conductivity
- High purity environment (no combustion involved)

4.2.1.1 Generation of thermal plasma

Plasmas are generated by passing an electric current through a gas. Since gases at room temperature are excellent insulators, a sufficient number of charge carriers must be generated to make the gas electrically conducting. This process is known as electrical breakdown, and there are many possible ways to accomplish this breakdown. Breakdown of the originally nonconducting gas establishes a conducting path between a pair of electrodes, as it would be the case in a direct current (DC) plasma. The passage of an electrical current through the ionized gas leads to an array of phenomena known as gaseous discharges. Such gaseous discharges are the most common, but not the only, means for producing plasmas. For various applications, plasmas can also be produced by electrodeless radio frequency (RF) discharge, microwaves, shock waves, and laser or high-energy particle beams. Finally, plasmas can also be produced by heating gases (vapors) in a high-temperature furnace.

In thermal plasmas, external energy is supplied to the plasma forming gas. If this energy is sufficiently high, it results in the dissociation of molecules (in the case of molecular gases) and then in ionization of atoms. Table 4.1 summarizes the dissociation ($X_2 \rightarrow 2X$) and ionization energies ($X \rightarrow X^+ + e^-$) of the main plasma forming gases. The first observation is that the ionization energies of all plasma forming gases, except He, are rather close together (less than 2.1 eV difference). The ionization of molecular gases is far more energy demanding than most monatomic gases because of the need to supply both dissociation and ionization energies.

Table 4.1 Ionization and dissociation energies of the main plasma forming gases and surrounding atmosphere

Species	Ar	He	H	N	O	H ₂	N ₂	O ₂
Ionization energy (eV)	15.755	24.481	13.659	14.534	13.614	15.426	15.58	12.06
Dissociation energy (eV)	—	—	—	—	—	4.588	9.756	5.08

In the applications of induction plasma to material processing, the thermodynamic and transport properties of the plasma itself play a critical role in determining the efficiency of the processes.

4.2.1.2 Plasma enthalpy

The plasma enthalpy depends strongly upon the dissociation and ionization phenomena. Figure 4.6 represents the variation with temperature of the specific enthalpy (MJ kg^{-1}) of the different plasma gases (Ar, He, N_2 , O_2 , and H_2). The steep variations of enthalpy are due to the heats of reaction (dissociation and ionization).

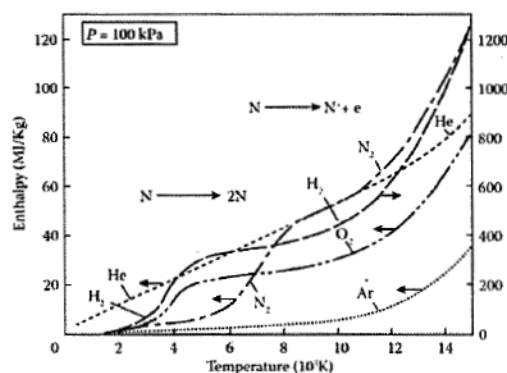


Figure 4.6 Temperature dependence of the specific enthalpy of Ar, He, N_2 , O_2 , and H_2 at atmospheric pressure (Boulos et al. *Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications*, 1994).

The very high enthalpy of pure hydrogen (approximately a factor of 10 higher with respect to the other gases shown) is due to its low mass. This figure illustrates the fact that energy supply is independent of the gas, and the temperature is not determined by the chemical reactions (as in flames). Specifically, if an oxygen-fuel flame at 3 000 K is used to heat a particle up to 2 500 K, only 20% of its energy is used (Fauchais et al. 2014). If nitrogen plasma at 10 000 K is used for the same purpose, it is possible to recover almost 95% of the available energy in the gas. Adding secondary gases such

as helium or hydrogen to the primary ones, argon or nitrogen, increases the enthalpy of the mixture.

For nanopowder synthesis applications, the enthalpy and thermal conductivity of the plasma are particularly important due to the fact that the residence time of particles in plasma is limited. In order to increase the heating rates of the particles injected into the plasma, the enthalpy and thermal conductivity should be maximized. The addition of hydrogen into a pure argon plasma can significantly increase its thermal conductivity, which is why an argon–hydrogen mixture plasma, rather than pure argon plasma, is always favored during metallic nanopowder synthesis.

4.2.1.3 RF induction plasma

The RF induction plasma is generated through an inductive coupling mechanism. When an alternating current of RF and high voltage are imposed on a spiral coil, the conductor placed in the center of the coil will be heated up under the alternative electromagnetic field. If a continuous gas flow is introduced into the coil, the gas is ionized and heated to form a plasma, allowing the conversion of electrical energy into thermal energy. The plasma is called an inductively-coupled plasma (ICP). Figure 4.7 shows the induction plasma generated by RF discharge.

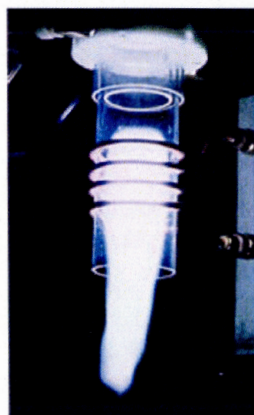


Figure 4.7 Photograph of the inductively coupled plasma (Guo et al., 2010).

The ICP is a heat source free of contamination, which is particularly suitable for high purity processes. The ICP has a relatively large volume with a high temperature zone and relatively low gas velocity, making it an ideal tool for high-temperature material processing, where melting or evaporation of material is required. In ICP, virtually any kind of gas (e.g., H_2 , O_2 , N_2 , Ar, NH_3 , CH_4 , or various mixtures) can be used as the plasma working gas, making the induction plasma not only a heat source but a chemical reaction source as well.

Over the years, the induction plasma technology was developed in different laboratories and industrial units, including Tekna. The patent-protected plasma torches (shown in figure 4.8) are widely used in both laboratories and industries. The torch consists essentially of a plasma confinement ceramic tube with its outer surface cooled using a high-velocity thin-film water stream. A water-cooled induction copper coil surrounds the ceramic tube creating an alternating magnetic field in the discharge cavity. On ignition, a conductive plasma load is produced within the discharge cavity, in which the energy is transferred through electromagnetic coupling. An internal gas flow introduced through the gas distributor head insures the shielding of the internal surface of the ceramic tube from the intense heat to which it is exposed. The hot plasma gases exit the torch cavity through the downstream flange-mounted nozzle.

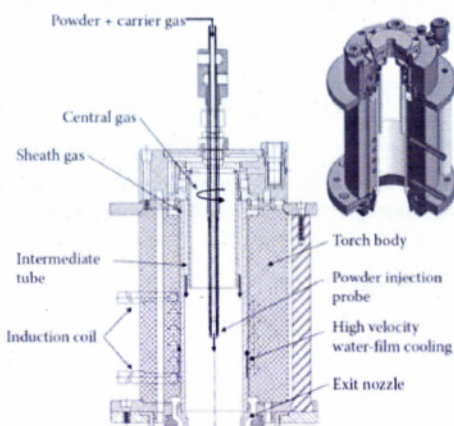


Figure 4.8 A proprietary plasma torch design (Boulos and Jurewicz, High performance induction plasma torch with a water-cooled ceramic confinement tube, 1993).

Because of the close interdependence between the physical dimension of the induction plasma torch, its nominal design power rating and operating frequency, the induction plasma torch tends to have a relatively narrow dynamic range of operating conditions. For this reason, Tekna has developed a complete line of induction plasma torches with different internal diameters of the plasma confinement tube for operation at different power levels. Torches optimized for different power levels from 15 up to 200 kW (figure 4.9) are commercially available.



Figure 4.9 Tekna's induction plasma torches (40 to 200 kW).

4.2.1.4 Plasma nanopowder synthesis units

The induction plasma torches developed by Tekna are integrated in turn-key units for various advanced materials-related applications, including nanopowder synthesis, powder processing (spheroidization) and coatings. A typical induction plasma system used for the synthesis of nanopowders is schematically represented in figure 4.10. Such system is composed of the following sections: a) plasma torch, b) quench reactor, c) a powder separation system (cyclone), d) filter baghouse, and e) nanopowder collection canister.

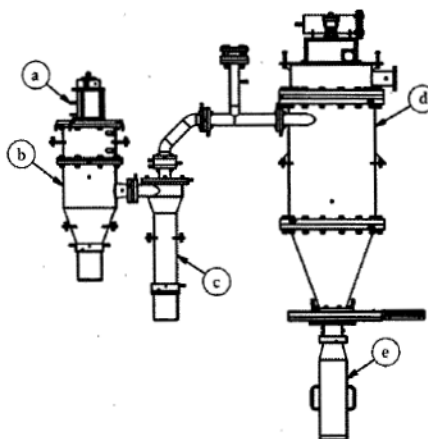


Figure 4.10 Setup developed for nanopowder synthesis using RF induction plasma technology. a) plasma torch, b) quench reactor, c) a powder separation system (cyclone), d) filter baghouse, and e) nanopowder collection canister (Mamak et al., Journal of Materials Chemistry 20(44):9855–9857, 2010).

Plasma units are available in different power levels, depending on the end-use of the system. As an example of commercially available plasma unit, figure 4.11 is showing a compact 15 kW induction plasma system used for developing nanopowders in laboratory scale quantities.



Figure 4.11 Laboratory induction plasma torch system, 15 kW (Tekna, TekNano-15).

4.2.2 Silicon nanopowder synthesis

Silicon nanopowder can be derived from silane gas or from vaporized micro-sized silicon powder by using the induction plasma synthesis process.

4.2.2.1 General synthesis process

As shown in figure 4.12, the process starts with vaporization of precursor materials by the high enthalpy of the ICP, and subsequently the material vapor is transported to the tail or fringe of the plasma where the temperature decreases drastically. This temperature gradient allows the formation of a highly supersaturated vapor, which results in rapid production of numerous nanoparticles via homogeneous nucleation, heterogeneous condensation, and coalescence. Moreover, thermal plasmas are generated with any gas or gas mixture present, allowing as many chemical reactions to occur.

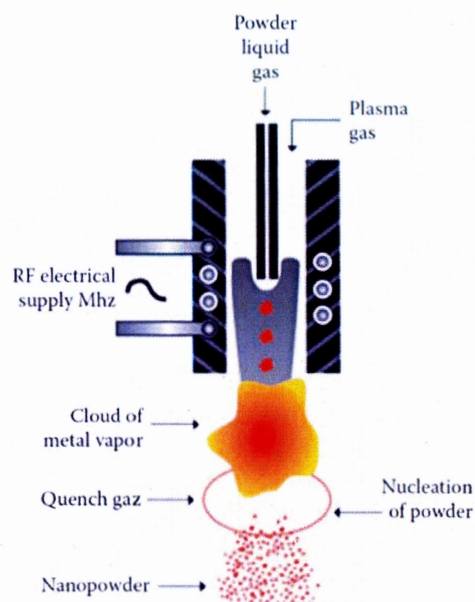


Figure 4.12 Schematic of nanopowder plasma synthesis process.

In thermal plasma synthesis, the precursors could be gases, liquids, or solids before injection into the plasma. The availability of gas-phase precursors for pure metals is severely limited, so the most commonly used reactants for plasma synthesis are solids material compositions that are the same as the nanopowder.

From figure 4.12, it is clear that in-flight vaporization of the feed material is a prerequisite for the homogeneous nucleation of the nanoparticles and for the growth of uniform-sized nanopowders (i.e. narrow particle size distribution [PSD]). An analysis on the heating history of a particle from room temperature to vaporization in the plasma indicates that the particle gets energy from the plasma through convection heat transfer and internal conduction, while it loses energy to the environment through radiation. In order to ensure the vaporization of the particle, the total net energy it absorbs must be greater than the sum of the energy it needs to heat up to the vaporization point and its latent energy of melting and vaporization. Figure 4.13

illustrates such an energy balance analysis for in-flight plasma vaporization of powders.

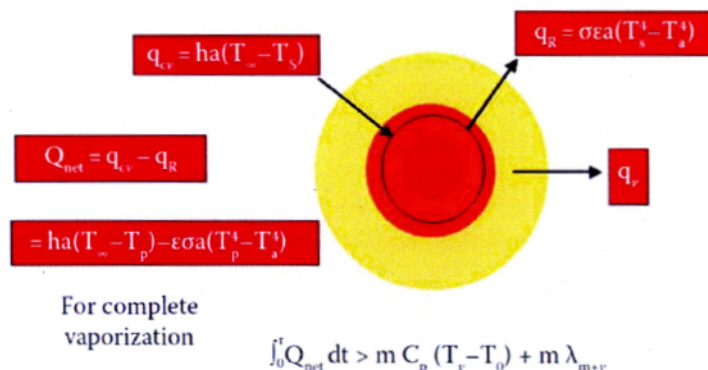


Figure 4.13 Analysis of thermal balance for in-flight plasma vaporization of fed powders (Guo et al., Plasma Science and Technology 12(2):188, 2010).

4.2.2.2 Control of particle size

The particle size distribution (PSD) of nanopowders can be controlled during the plasma process through a number of means. The most important one is the cooling rate of the gaseous product. When the degree of supersaturation of the vapor in a gas mixture (S_v), defined as the ratio of the real vapor pressure over the saturation vapor pressure at the given temperature, exceeds a certain value, $S_v \geq 10$ for instance, vapor condenses by homogeneous nucleation to form liquid droplets. The diameter of the droplets (d) is determined by the Kelvin equation:

$$d = \frac{4\sigma_o}{\rho(k/m)T \ln S_v} \quad (4.1)$$

where σ_o and ρ are the surface tension and density of the liquid, respectively; T is the temperature; k and m are the Boltzmann constant and the mass of the vapor molecule, respectively. Obviously, the size of the particle is predominantly determined by the degree of supersaturation S_v . The particle size is inversely proportional to S_v and the

temperature T . Therefore, to obtain ultrafine nanometric particles, the cooling rate of the vapor has to be extremely fast, typically in the range of 10^4 to 10^6 K/s. Such a high quench rate is usually achieved through proper design of the reactor and injection of a large amount of cooling gas. In addition, the plasma operational conditions (ex.: pressure and power level), to a certain extent, also have an effect on the size and distribution of the powders that are produced. Figure 4.14 shows the numerical modeling results of the temperature, flow, and concentration fields of a 20 kW plasma torch.

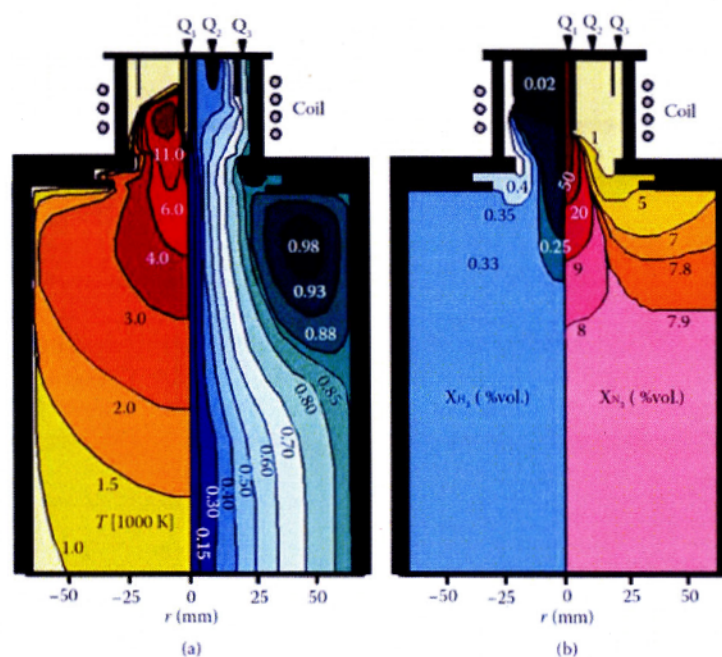


Figure 4.14 Flow and temperature fields (a) and concentration fields (b) for an Ar/H₂ plasma (71 slm⁵ Ar + 4 slm H₂) at 20 kW with a nitrogen gas injected through the probe with its tip at the center of the induction coil, pressure = 250 torr (Rahmane et al., International Journal of Heat and Mass Transfer 37(14):2035–2046, 1994).

⁵ slm : standard liter per minute

As mentioned earlier, the induction plasma offers a high-temperature environment, and the synthesis of nanopowders relies on in-flight vaporization of the precursor particles in the plasma. Due to the limited residence time, it is important to ensure that all of the particles are exposed to the plasma. The nanopowder production rate, to a great extent, depends on the evaporation rate of the particles, which is closely related to the dispersion of the particles in the plasma zone under the given conditions. Poorly dispersed particles are not fully exposed to high temperatures and thus are not uniformly evaporated when they pass through the plasma flame. Consequently, the design of the particle injector and the particle injection conditions become very important in determining the efficiency of the nanopowder synthesis process and its productivity.

4.2.2.3 Synthesis process type

In general, nanometric material synthesis in induction plasma is accomplished through one of two approaches: the first one is by a physical process (i.e., evaporation–condensation) and the second is by a chemical process (i.e., evaporation–reaction–condensation).

Physical process

The precursor material consists of micrometer-sized solid silicon particles which are prepared through mechanical milling and sizing (Leblanc et al. 2015a). In this process, the plasma is merely the heat source for evaporating materials. Rapid quenching of the vapor is necessary in order to nucleate particles before the vapor impinges on the cooled walls of the plasma reactor. The supersaturation of the vapor species due to high quench rates provides the driving force for particle nucleation. High quench rates lead to the production of ultrafine particles (down to nm size) by homogeneous nucleation. The typical size of the nanoparticles ranges from 20 to 200 nm, depending on the operating conditions. Figure 4.15a shows silicon nanospheres produced by RF induction plasma by the evaporation–condensation

approach. Silicon nanoparticles produced by evaporation of the solid precursor demonstrate a spherical morphology, narrow PSD, and high surface purity. Figure 4.15b presents the diffractogram measured by X-ray diffraction (XRD) spectrometry and shows the diamond cubic crystalline structure of the crystalline silicon powder.

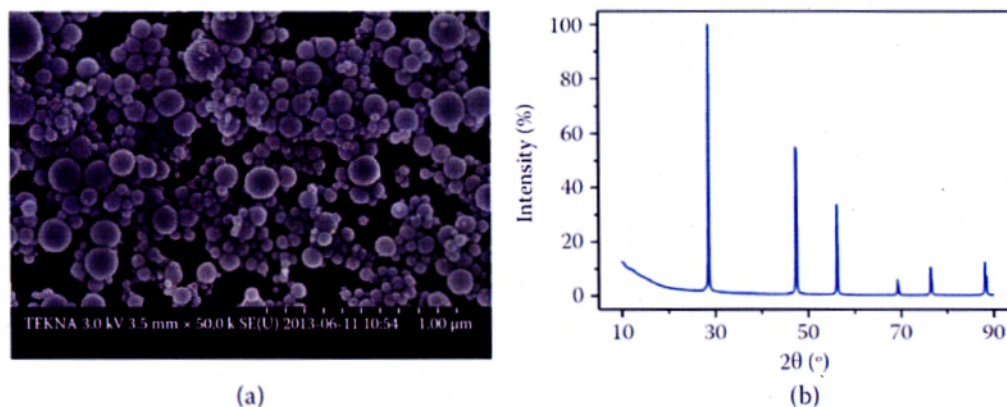


Figure 4.15 (a) SEM micrograph of nanometer-sized Si spheres. (b) XRD diffractogram (Cu source) of particles shown in (a).

The XRD peaks of the product at diffraction angles 2θ of 28.4° , 47.3° , 56.1° , 69.1° , and 76.4° correspond, respectively, to the (111), (220), (311), (400), and (331) planes of crystalline silicon. The silicon nanopowder observed using a transmission electron microscope (TEM) shows that the powder is mainly composed of monocrystalline spherical silicon particles (figure 4.16).

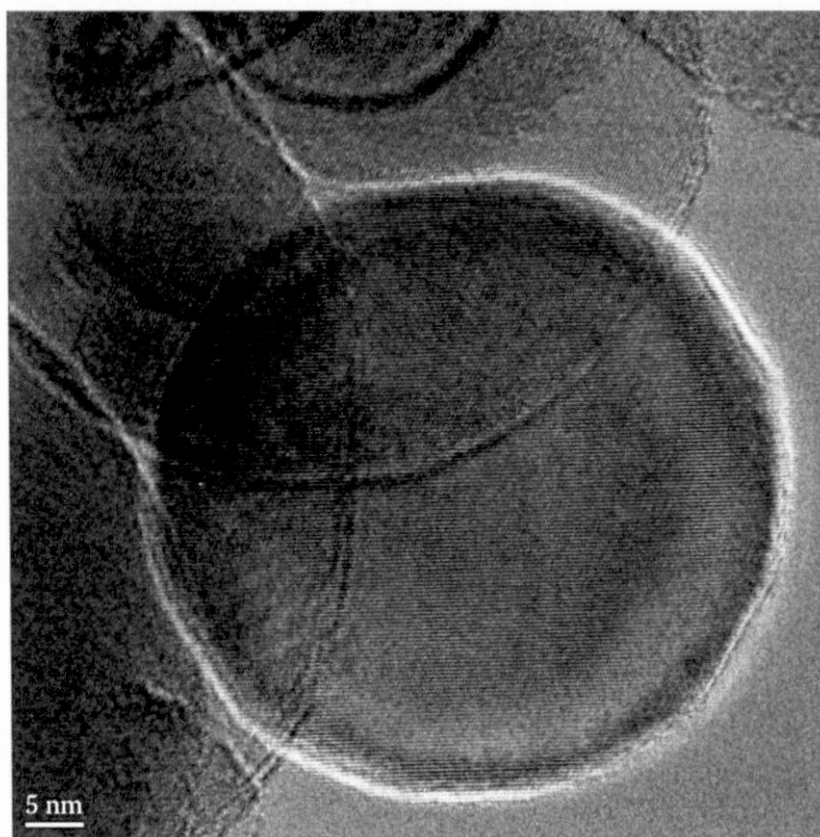


Figure 4.16 TEM micrograph of a silicon nanoparticles synthesized by induction plasma (Leblanc et al. 2015b).

As mentioned earlier, since the solid silicon precursor has a high boiling point (3265°C) and a high specific enthalpy of vaporization (figure 4.17), the precursor must be fed to an appropriate speed in order to evaporate it completely. The high power and the ability of feeding solid precursor through the thermal plasma zone yield a throughput of approximately 360 g of silicon per hour for a 98 kW system (Kambara et al. 2014).

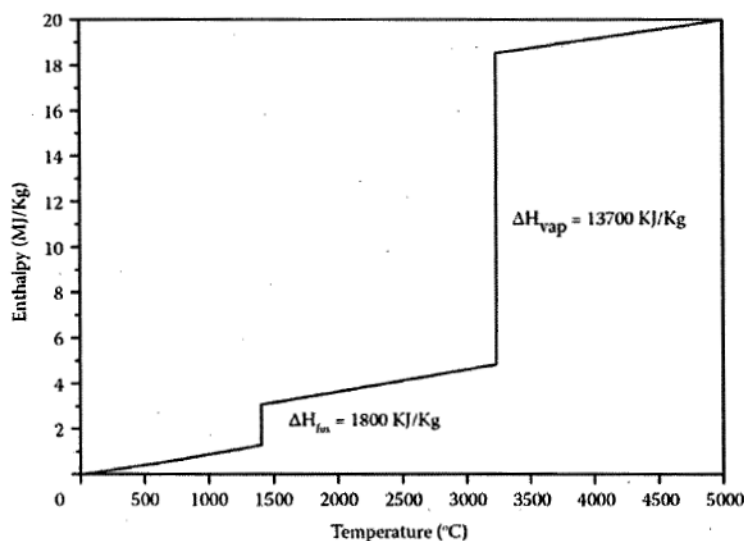


Figure 4.17 Enthalpy of silicon from 25 to 5 000°C (Chase, NIST-JANAF Thermochemical Tables, 1998).

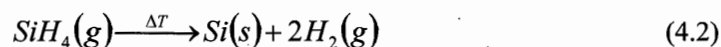
The chemical composition of nanopowders produced by a physical process is directly related to the starting materials. However, depending on the difference in the boiling points of impurities in the starting material, the final nanopowder products may be purer than the starting powder due to the refining effect caused by volatility differences (Boulos 1983).

Chemical process

In the chemical process, one or more gases react with the vapor generated from the precursor material introduced into the plasma reactor, and the resultant product condenses to form nanoparticles. Any material exposed to thermal plasmas at these high temperatures ($T \geq 10^4$ K) will be decomposed, possibly into its elemental constituents. The gaseous reactant can be a component in the plasma or separately injected at appropriate locations (into the plasma zone or in the reactor).

The composition of nanopowders produced by a chemical process may be complicated due to unexpected intermediate reactions in the plasma. The operational conditions must be carefully controlled to ensure the completeness of the desired reaction/synthesis. It should be pointed out that in the case of evaporation–condensation with chemical reaction involved, attention should be paid to controlling the quench rate. Too fast a quench rate may bring about negative effects as some chemical reactions are slowed down by the sudden drop in temperature.

Silicon nanopowders could be prepared by the decomposition of silane (SiH_4) gas in a RF thermal plasma. In contrast to the chloride precursors (SiCl_4 , SiHCl_3), silane does not produce corrosive chlorine gas in the plasma. The thermal plasma offers a high-temperature and contamination-free environment to produce pure silicon powder from SiH_4 :



with the evolution of hydrogen gas as a byproduct. Because the gas-phase precursor feed rate is easier to control precisely, a more homogeneous and uniform nucleation of the nanoparticles is expected to occur, leading to nanoparticles with a narrower size distribution. By properly controlling the coalescence of the nanoparticles in the quench stage, the silane gas also offers the possibility to produce particles with a smaller mean diameter as compared to the evaporation–condensation process. However, nanosilicon powder synthesized by silane decomposition in RF induction plasma appears to exhibit the same structure and morphology as the evaporation–condensation process (So et al. 2014). Introducing a secondary gas in the plasma provides a significant technical advantage to produce core-shell nanosilicon composites. As an example, addition of CH_4 to the plasma process produced a carbon coating on the primary Si particles (Kambara et al. 2014).

4.2.2.4 Powder surface pacification

As fine metal powders are very active, handling and storage of such powders are of great concern to users. This reactivity is sometimes detrimental because of unwanted surface-chemical modifications such as uncontrolled oxidation of bare silicon nanopowder surfaces in air, ligand attachments during solution processing or irreversible passive layer formation in some electrochemical reactions.

In the case of silicon nanopowders, reconstruction of the surface during nucleation leaves dangling bonds, which aggressively react with the surrounding environment. As a result of increased surface-to-volume ratio, the chemical state of the surface plays a critical role in the overall chemical reactivity of the powder. Controlled passivation of the particle surface is thus a very important concern during the preparation of silicon nanopowders; the passivation can be done *in situ* during the synthesis process, in wet conditions such as immersion in liquid or *ex situ* in dry conditions such as controlled oxidation with air. It is also possible to introduce a broad range of organic functionalities at the silicon surface to change its reactivity with its environment (Buriak 2002).

4.2.3 Case study

Silicon nanoparticles exhibit novel physical and chemical properties, such as improved optical properties, charge storage capacities, and catalytic activities, which reveals the potential in application areas of silicon nanoparticles in future technologies (Doğan and van de Sanden 2016). In the field of energy storage, silicon nanopowders are widely considered for future high-energy anodes in Li-ion batteries (LIBs).

4.2.3.1 Energy storage: Li-ion batteries

An LIB is a rechargeable battery in which lithium ions move reversibly from a positive host to a negative host during charge and back when discharging (figure

4.18). LIBs use intercalation compounds as active electrode material. An intercalation compound is a rigid structure that is the host structure for intercalating ions (Li^+) which, together, produce a redox process. Lithium insertion and deinsertion may induce (or not) changes to the host material structure. An aprotic electrolyte containing a salt, usually LiPF_6 , dissolved in a mixture of organic carbonates is required to avoid degrading the very reactive electrodes.

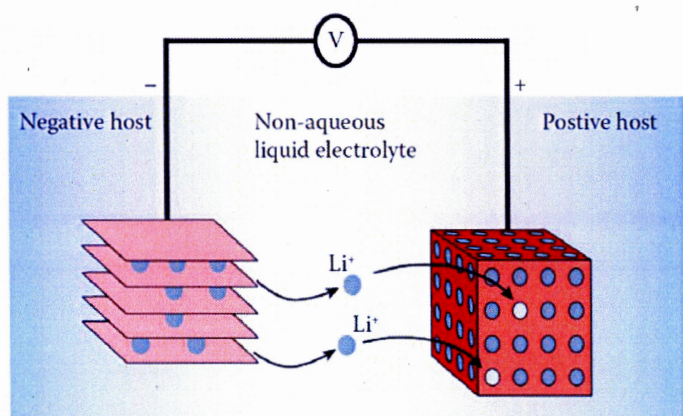
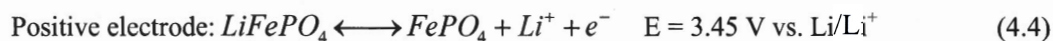
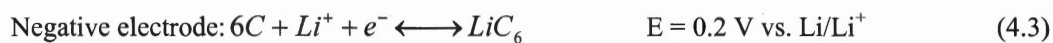


Figure 4.18 Schematic representation and operating principle of a rechargeable Li-ion battery (Adapted from Tarascon and Armand, *Nature* 414:359–367, 2001).

Current commercial LIBs anodes are presently based on carbonaceous materials (graphite), and different cathodes chemistries are available like LiCoO_2 , LiMn_2O_4 , and LiFePO_4 (Thackeray 2002).



According to Faraday's law, the theoretical gravimetric capacity density (C_{th}) of the graphite anode (equation 4.5) is:

$$C_{\text{th}} = \frac{zF}{3.6 \times M} = \frac{(1)(96485 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1})}{(3.6 \text{ C} \cdot \text{mAh}^{-1})(6 \times 12.011 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})} = 372 \text{ mAh} \cdot \text{g}^{-1} \quad (4.5)$$

where z is the number of electrons participating in the reaction, F is the Faraday constant ($96,485 \text{ C mol}^{-1}$), and M is the molar mass of the active material. According to equation 4.5, a graphite anode has a maximum theoretical gravimetric capacity density of 372 mAh g^{-1} . This capacity is considered insufficient for applications requiring high-energy density over an extensive period of time; increasing energy density is the key requirement to realize a wide range of future applications. Silicon is an attractive alternative material due to its high theoretical gravimetric capacity (Kasavajjula et al. 2007). During lithiation of silicon, different intermetallic species are formed at room temperature, as depicted in the binary phase diagram Li–Si (figure 4.19).

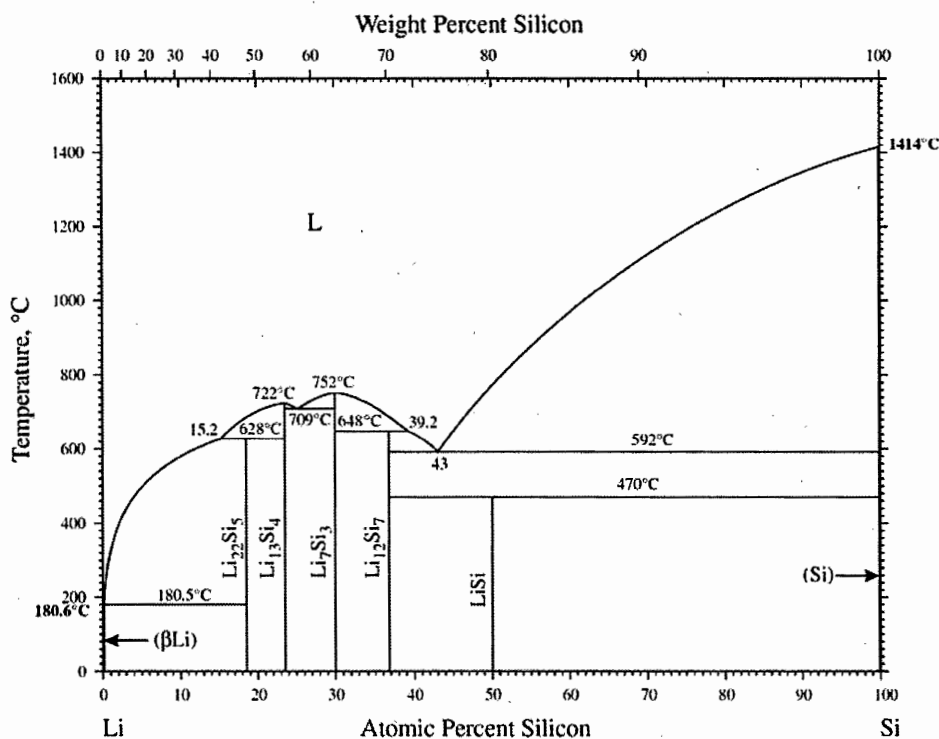
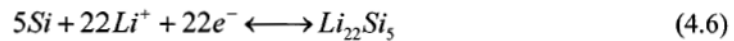


Figure 4.19 Li-Si binary diagram (Okamoto, Journal of Phase Equilibria and Diffusion 30:118–119, 2009).

The Li–Si phase diagram shows the thermodynamically stable intermetallic phases when introducing lithium in the silicon lattice: LiSi, Li₁₂Si₇, Li₇Si₃, Li₁₃Si₄ and, finally, Li₂₂Si₅. The alloying reaction of silicon with lithium ions to form the Li₂₂Si₅ phase is described by the redox reaction:



Using Faraday's law (and equation 4.6), we can calculate the theoretical gravimetric capacity density (C_{th}) when the Li₂₂Si₅ phase is formed:

$$C_{th} = \frac{(22)(96485\text{C} \cdot \text{mol}^{-1})}{(3.6\text{C} \cdot \text{mAh}^{-1})(5 \times 28.0855\text{g} \cdot \text{mol}^{-1})} \approx 4200\text{mAh} \cdot \text{g}^{-1} \quad (4.7)$$

With a theoretical gravimetric capacity of 4200 mAh g⁻¹, silicon is one of the promising elements for the negative electrode: its capacity is more than 10 times greater than graphitic carbon. However, silicon experiences high volume expansion during lithiation. The volume expansion (ξ) for an alloy anode is defined as:

$$\xi = \frac{v - v_0}{v_0} \times 100\% \quad (4.8)$$

where v_0 is the unlithiated molar volume of the alloy and v is the molar volume of the alloy anode (calculated per mole of host alloy atoms) (Obrovac et al. 2007). To evaluate the volume expansion of silicon during lithiation, the alloy molar volume as a function of the lithium content must be known. We can obtain the data from a crystallographic database of the Li–Si binary system (table 4.2).

Table 4.2 Crystalline structure of the Li–Si binary system

Phase	Composition (at.% Si)	Pearson symbol	Volume per Si (Å ³)	Expansion (%)	Capacity (mAh/g)
(BLi)	0.0	<i>cI2</i>	---	---	---
Li ₂₂ Si ₅	18.5	<i>cF432</i>	82.4	320	4200
Li ₁₃ Si ₄	23.5	<i>oP24</i>	67.3	243	3100
Li ₇ Si ₃	30.0	<i>hR7</i>	51.5	163	2230
Li ₁₂ Si ₇	36.8	<i>oP152</i>	43.5	122	1640
LiSi	50.0	<i>tI</i>	31.4	60	950
(Si)	100.0	<i>cF8</i>	19.6	0	0

Source: Calculated from ICDD, PDF-4+ / Version 4.1504 (Database), International Centre for Diffraction Data, 2015.

Figure 4.20 shows the volume expansion of the intermetallic compounds corresponding to the state-of-charge of the silicon anode. For each compound, the molar volume during lithiation falls on a linear function of the lithium content. The intermetallic compound (Li₂₂Si₅) has a total volume expansion of 320% of the corresponding initial silicon lattice volume. Since silicon is a brittle metalloid material, it is expected that internal mechanical stresses will build up during silicon lithiation and relax by cracking.

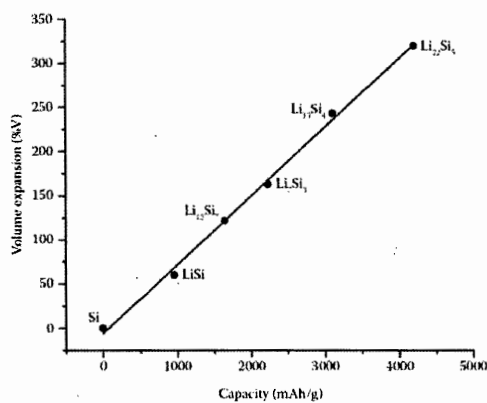


Figure 4.20 Volume expansion of silicon during lithiation (from data of Table 4.2).

The construction design of a commercial LIB is shown in figure 4.21. The figure shows a cylindrical format composed of a roll of electrodes and separator inserted in a stainless steel can. The positive electrode (or cathode) is an aluminum foil on which a composite electrode mixture (active cathode material, carbon black, and polymeric binder) is applied on both faces. The negative electrode (or anode) is usually a copper foil on which a composite electrode mixture (graphite and polymeric binder) is also applied on both faces. To maintain a constant space between electrodes and to provide enough free space for liquid electrolyte, a porous polymeric separator is placed between the two electrodes.

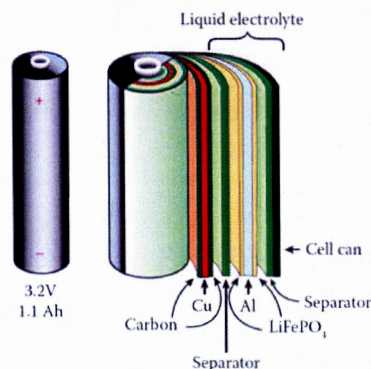


Figure 4.21 Schematic representation showing the components of a commercial 18650 format cylindrical Li-ion battery. (Adapted from Tarascon and Armand, 2001.)

The “real” volumetric energy density (E_{vol}) of the complete device (figure 4.21) is calculated for an 18,650 cylindrical cell (18 mm diameter and 65 mm length) by the equation:

$$E_{vol} = \frac{(3.2V)(1.1Ah)}{(65mm)\left(\frac{18mm}{2}\right)^2 \pi} \times 100\% = \frac{3.52Wh}{0.0165L} = 213Wh \cdot L^{-1} \text{ or } 766 J/cm^3 \quad (4.9)$$

The energy density is enhanced by increasing the voltage of the cell by selecting higher voltage cathode materials and/or increasing the quantity of lithium ions that is

stored. A high-voltage cathode material such as $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (LMNO) has a 4.7 V potential versus Li/Li^+ and is expected to be combined with a high-energy silicon anode to produce a high-energy cell that provides longer range for applications like electric vehicles.

As mentioned earlier, the large volume change associated with formation of Li–Si alloy phases during the battery charge/discharge cycles is responsible for the fracture of the silicon material and eventually the loss of effective electric paths within the electrode. As a result, the storage capacity of lithium ions decreases with each cycle and fades out to nearly zero in less than 10 charge/discharge cycles (Guerfi et al. 2011). Thus, measures to maintain the structural integrity of the electrodes are key to making the best use of silicon in LIBs (Kasavajjula et al. 2007). To reduce the effects of mechanical damage, the use of nanostructured silicon was proposed.

Nano-sized silicon structures are known to overcome the deteriorating effects of volumetric expansion as a result of their ability to relax the mechanical stresses. Various silicon nanostructures with high cycle life were demonstrated in the literature (silicon nanotubes, nanowires, nanoparticles). In general, as the size of silicon nanopowders decreases, their stability in cycling increases (Abel et al. 2012). *In situ* transmission electron microscopy (TEM) observations of the lithiation process suggested that no fracturing occurs when the Si particles are smaller than a threshold diameter of 150 nm (Liu et al. 2012; McDowell et al. 2013) (figure 4.22).

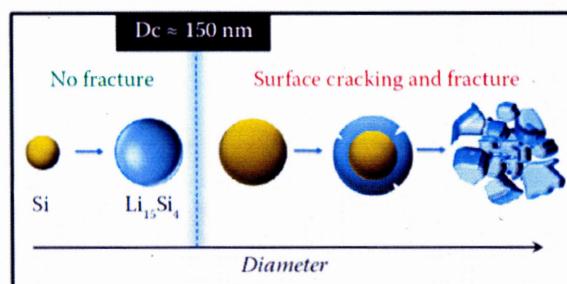


Figure 4.22 Critical particle diameter of $D_c \sim 150$ nm, below which the particles neither crack nor fracture upon first lithiation, and above which the particles initially form surface cracks and then fracture due to lithiation-induced swelling. (From Liu, X.H., et al., ACS Nano, 6, 1522–1531, 2012. With permission.)

In order to produce a silicon composite anode, a spherical silicon nanopowder was synthesized by induction plasma using a 3 MHz, 60 kW RF plasma torch (Leblanc et al. 2015b). The micrometric 99.999 wt% pure (5N) silicon [20–50 micrometer] was used in a pure evaporation–condensation process to produce the nanopowder. More specifically, micrometric silicon powder was heated and evaporated in the plasma torch, and the resultant vapor was subsequently quenched very rapidly and homogeneous nucleation led to the formation of a fine nanopowder aerosol. To prevent surface contamination, the nanosilicon powder and its packaging were handled in metal-plastic bags in an argon-filled glove box. Figure 4.23a shows a scanning electron microscope (SEM) micrograph of the morphology and typical size of silicon nanoparticles with primary spherical particles with diameters ranging from 50 to 200 nm. The average particle size (d_{50}) determined by measuring specific surface with the Brunauer, Emmett et Teller method (BET) was 85 nm ($30 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$). Figure 4.16 is a TEM micrograph of a silicon nanosphere showing a crystalline lattice with a contamination-free atomic surface. Figure 4.23a presents the XRD diffractogram of the nanopowder with clear identification of crystalline silicon with a diamond cubic lattice ($a = 5.43 \text{ \AA}$) and no significant secondary impurity phase.

Figure 4.23b shows the PSD by laser diffraction and confirms that the primary particles have a typical particle size between 50 and 200 nm with a few larger agglomerates.

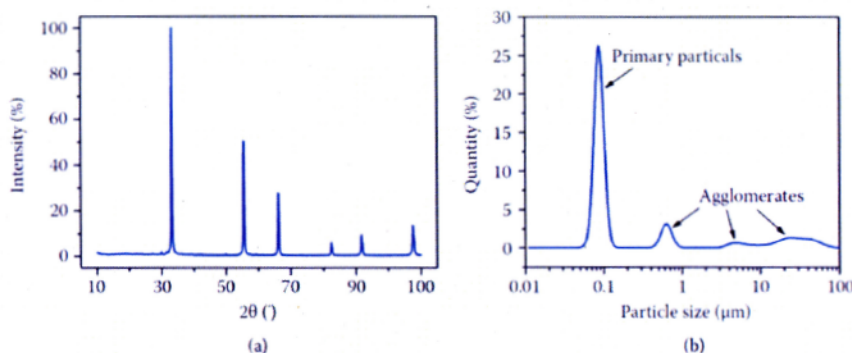


Figure 4.23 (a) XRD diffractogram (Co source, $\lambda = 1.79 \text{ \AA}$). (b) PSD of the silicon nanopowder.

The volume change of a single silicon particle was investigated by *in situ* TEM to understand the lithiation mechanism of a silicon nanosphere. Figure 4.24a shows a TEM micrograph of a typical 200 nm pristine spherical silicon particle that was synthesized by induction plasma. The same particle is contacted by Li/Li₂O in figure 4.24b. At this point, a rapid reaction from the interior of the particle was observed, forming a core-shell structure. The crystalline core (dark gray contrast) was gradually transformed to an amorphous Li_xSi alloy (light gray). The thickness of the amorphous phase was not uniform around the particle and resulted in an anisotropic lithiation (Liu et al. 2011b). Crack formation was not observed; however, we were not able to fully lithiate the larger particles (200 nm) in our experiment. Since the particles were clustered together and no conductive binder was used, the conductivity might have been too low to achieve full lithiation. But, some smaller particles (~50 nm in figure 4.24c) did fully react with lithium without fracturing. In a recent study, McDowell et al. also observed that the crystalline Si particles undergo anisotropic lithiation and volume expansion leading to a faceted Si core (McDowell et al. 2013).

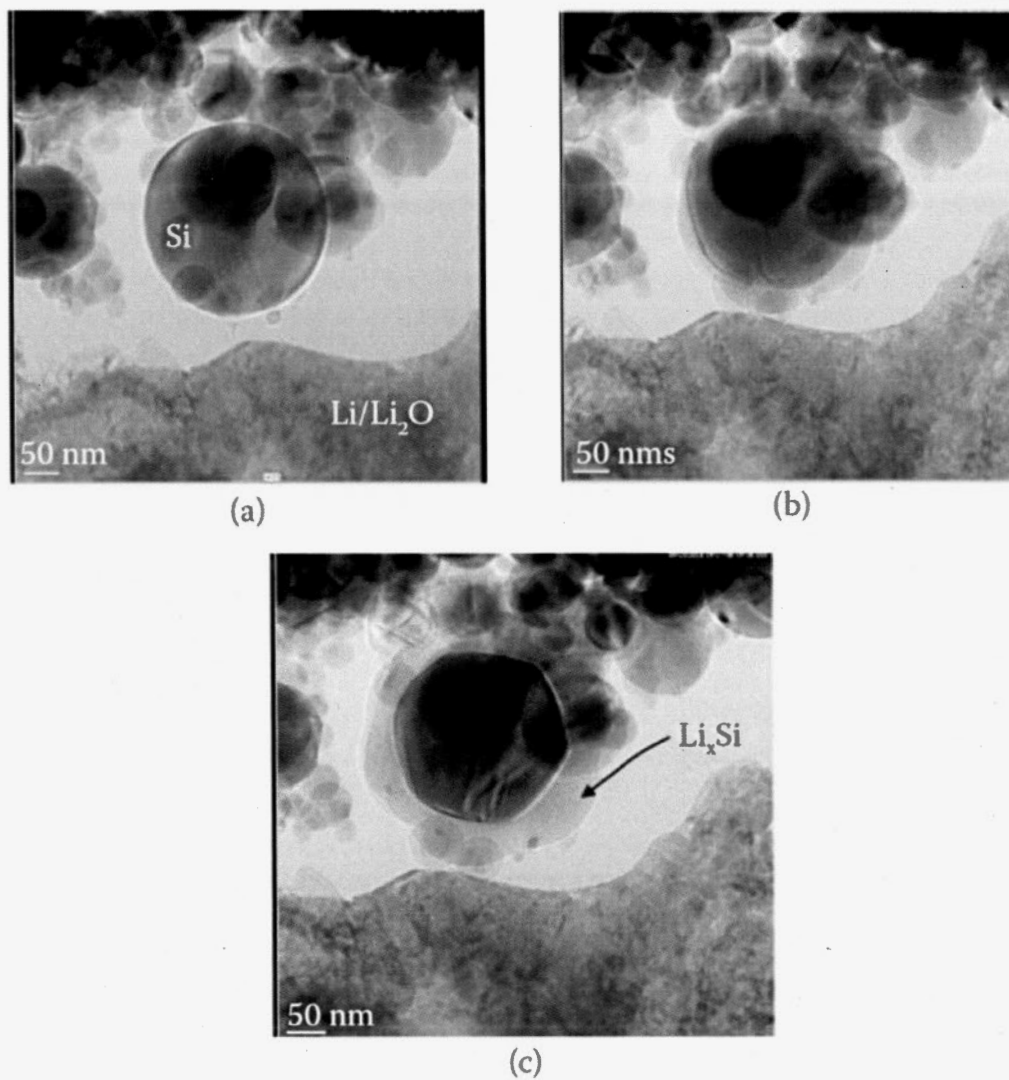


Figure 4.24 *In situ* TEM lithiation of a silicon nanosphere (a) before contact, (b) rapid lithiation at contact, and (c) end of lithiation.

The influence of silicon particle size on anode performance was investigated. Two composite electrodes were fabricated using micro-Si powder prepared by dry mechanical milling (figure 4.25a) and nano-Si powder prepared in a plasma (figure 4.25b). The two silicon powders were mixed with acetylene carbon black and sodium

alginate to produce an electrode that was assembled with a separator and lithium foil anode in a button cell (Leblanc et al. 2015b). The electrolyte was composed of 1 M LiPF_6 in a mixture of ethylene carbonate (EC) and diethyl carbonate (DEC) (7:3 by volume) with the addition of 2 vol% of vinylene carbonate (VC). The cells were galvanostatically charged and discharged at 25°C using a potentiostat at a C/24 rate for formation cycles over the voltage range of 0.005–1.0 V versus Li/Li^+ . The theoretical maximum capacity (1 C) of the button cell was calculated from the active material loading in the electrodes (2.3 mg cm^{-2}):

$$1C = \left(2.3 \frac{\text{mg}}{\text{cm}^2} \right) \left(4200 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \right) \left(\frac{16\text{mm}}{2} \right)^2 \pi = 19\text{mAh} \quad (4.10)$$

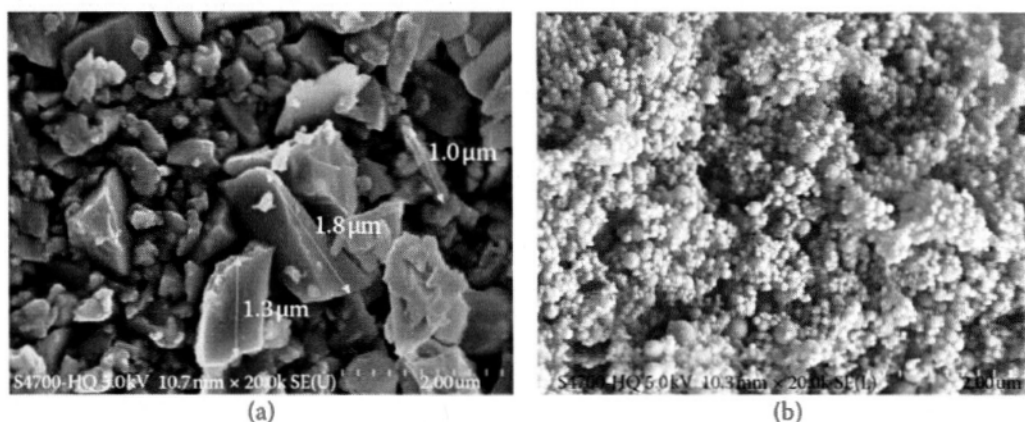


Figure 4.25 SEM micrographs showing particles of the powders used to make the two silicon anodes: (a) micro-Si particles prepared by mechanical milling and (b) nano-Si particles prepared by plasma.

During galvanostatic cycling of batteries, the charge and discharge currents are often expressed as a C-rate, calculated from the battery maximum capacity. For example, a C-rate of 1 C means that an appropriate current is applied to completely charge or discharge the cell in 1 hour. We calculate the current value for a C-rate corresponding to C/24 for the button cell formation cycling, as follows:

$$C/24 = \frac{19mAh}{24h} = 0.81mA \quad (4.11)$$

Figure 4.26 shows the first two cycles (formation cycles) of the half-cells with a C/24 rate. The first discharge curve (insertion of lithium) illustrates outstanding specific capacity of silicon, which includes the irreversible capacity loss (ICL) typically related to formation of the solid electrolyte interphase (SEI) on the electrode surface (Peled 1979; Verma et al. 2010). The micro-Si electrode (figure 4.26a) shows a higher specific capacity (3940 vs. 3100 mAh g⁻¹). The irreversible capacity loss of the micro-Si electrode is rapidly increasing at the second charging/discharging cycle. This behavior is due to the loss of electrical contacts because of electrode cracking and the delamination of the composite electrode from the current collector. For the nano-Si electrode (figure 4.26b), we observe a phenomenon referred to as “electrode slippage” by Dahn and coworkers (Burns et al. 2011), which is caused by the parasitic reaction of lithium with electrolyte at the silicon surface to form an ever-thickening SEI. This causes the measured lithiation capacity of the electrode to be larger than the measured delithiation capacity and hence the voltage-capacity curve continually slips to the right. However, even though lithium is being consumed irreversibly, there is more lithium available from the lithium foil counter/reference electrode so that the silicon electrode is fully lithiated during every cycle, and the capacity loss during cycling is almost nil. Finally, we notice a large hysteresis voltage loop for both electrodes. This phenomenon is typical of silicon and related to mechanical strain energy accumulated during volume expansion of the lithiated electrode (Huggins 2009).

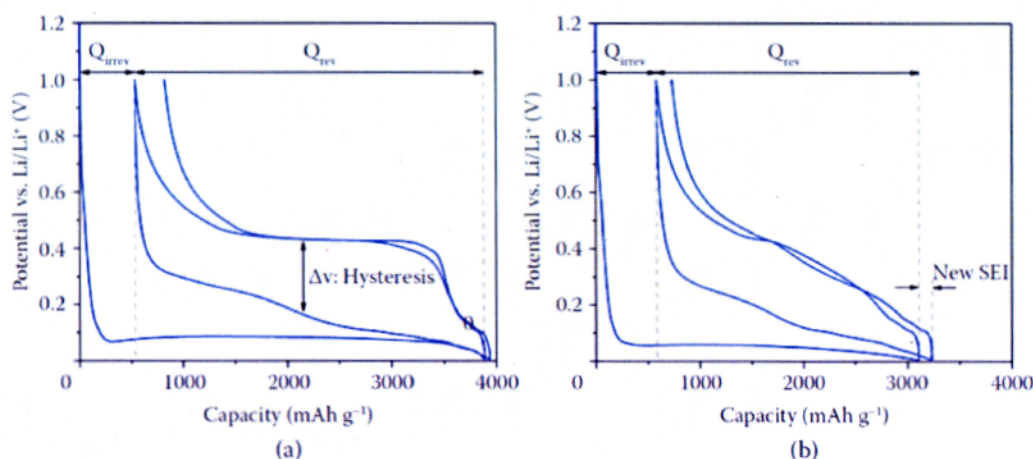


Figure 4.26 Formation cycles of Si/Li coin cells (2.3 mg/cm^2 ; C/24): (a) micro-Si electrode and (b) nano-Si electrode.

In this experiment, both silicon anodes showed outstanding initial capacities compared to graphite, however, such high values are not required to improve actual commercial cells. A noticeable improvement of the LIB would be achieved if the graphite anode was replaced with an electrode having a capacity on the order of 1000 mAh g^{-1} (Yoshio et al. 2005). Therefore, the combination of a high-voltage cathodes and composite silicon anodes could boost the energy density of LIBs to levels comparable to the present-day primary lithium cells (Reddy 2001). Presently, the limiting issue for silicon anodes is not the initial capacity but rather the severe capacity fade during stability cycling.

In a full Li-ion cell, both electrodes must be balanced to optimize battery performance: the anode capacity (in mAh cm^{-2}) must be matched with the cathode capacity. Thus, performance degradation of both electrodes affects the useful life of the full cell that is normally limited by its weakest electrode. The stability of an electrode is measured by galvanostatic cycling until the cell fails, with the useful life of the electrode usually considered to be 80% of its initial capacity. The stability is

reported by the graph of the reversible capacity (Q_{rev}) as a function of cycle number at a rate of $C/6$ (figure 4.27):

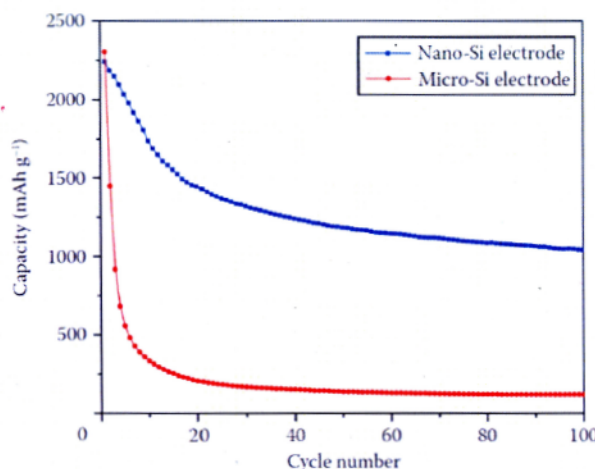


Figure 4.27 Stability cycles of the Si/Li coin cell (2.3 mg/cm^2 ; $C/6$): micro-Si electrode and nano-Si electrode.

Figure 4.27 clearly demonstrates that the nano-Si electrode has better cycling stability than a micro-Si electrode. The micro-Si electrode loses more than 20% of its initial capacity after the first cycle and has lower capacity than graphite (372 mAh g^{-1}) after only 9 cycles. The nano-Si electrode does approximately 10 cycles before reaching 80% of its initial capacity but stabilizes at a value around 1000 mAh g^{-1} after the 100th cycles. This clearly shows the improved ability of nano-sized silicon to relax the mechanical stress from volumetric expansion and contraction.

Post mortem analyses conducted on the nano-Si electrode after the 1st cycle, 10th cycles, and 50th cycles are shown in figures 4.28 and 4.29. The deformation of the composite electrode appears even after the 1st cycle. Significant fractures are developed from the 1st cycle and getting worse with the number of cycles.

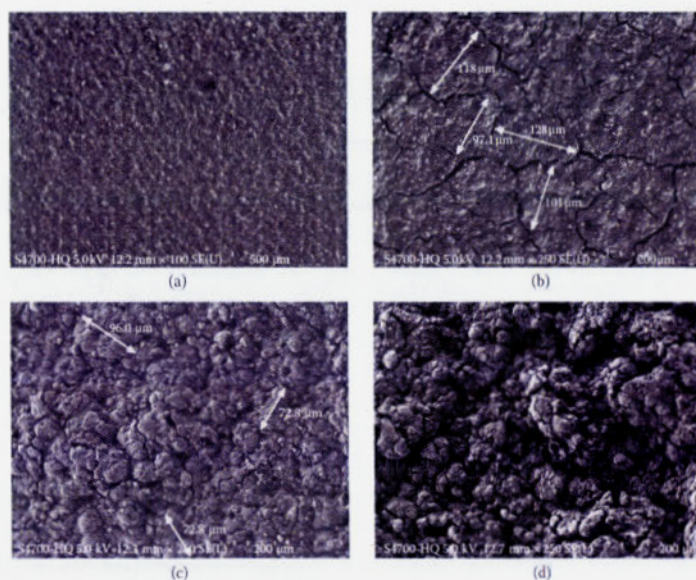


Figure 4.28 SEM micrograph showing top view of the nano-Si electrode: (a) fresh, (b) after 1st cycle, (c) after 10th cycles and (d) after 50th cycles.

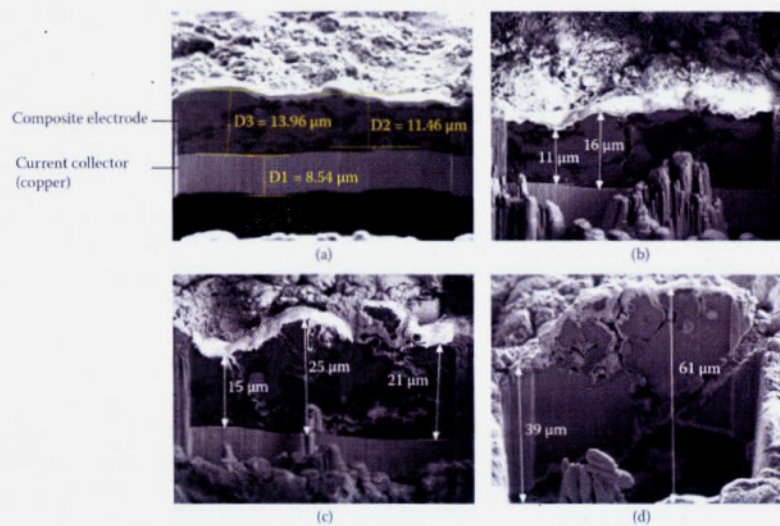


Figure 4.29 Dual beam (FIB/SEM) micrograph showing cross section of the nano-Si electrode (a) fresh, (b) after 1st cycle, (c) after 10th cycle, and (d) after 50th cycle.

We also notice an increasing electrode thickness and deformation with cycle number (figure 4.29). At cell failure, the electrode is partly detached from the current collector. The post mortem analysis clearly demonstrates the poor binding action of the polymer in the composite electrode and also the poor adhesion of the composite electrode with the current collector.

It is known that the capacity fade is severe when the silicon electrode is cycled at high depth of discharge (DoD), which results in the particles experiencing high mechanical stresses which induces cracks (Guerfi et al. 2011). Since volume expansion of the silicon electrode is affected by the DoD, the amplitude of the cyclic deformation can be reduced below the fatigue limit of the electrode (amplitude of cyclic stress that can be applied to the material without causing fatigue failure). In the case of the nano-Si electrode, limiting the DoD to 40% would increase significantly the life of the electrode in real operation.

Cycling stability is presently the main issue limiting commercialisation of silicon anodes. The use of nanosilicon powders synthesized by ICP has significantly improved the performance of silicon anodes; however, the DoD must be limited to prevent mechanical fatigue from producing rapid failure of the cell. New binder systems that provide higher electrode toughness and adhesion properties are needed for silicon anodes; the more promising candidates that maintain electronic conductivity and structural integrity are presently carbonized binders (Wilkes et al. 2016), conductive polymers (Liu et al. 2011a), and self-healing polymers (Wang et al. 2013).

4.2.4 Acknowledgements

We would like to acknowledge the contributions of the members of the IREQ SCE department: Myunghun Cho, Francis Barray, Daniel Clément, and Catherine Gagnon.

4.2.5 References

Abel PR, Lin Y-M, Celio H, Heller A, Mullins CB (2012). Improving the stability of nanostructured silicon thin film lithium-ion battery anodes through their controlled oxidation. *ACS Nano* 6:2506–2516.

Boulos M (1983). Purification of metallurgical grade silicon, patent US 4,379,777.

Boulos MI, et al. (1994). *Thermal Plasmas: Fundamentals and Applications*, New York: Springer.

Boulos M, Jurewicz J (1993). *High performance induction plasma torch with a water-cooled ceramic confinement tube*, patent US 5,200,595, Université de Sherbrooke.

Brunauer S, Emmett PH, Teller E (1938), Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*. 60(2):309–319.

Buriak JM (2002). Organometallic chemistry on silicon and germanium surfaces. *Chemical Reviews* 102:1271–1308.

Burns JC, Krause LJ, Le D-B, Jensen LD, Smith AJ, Xiong D, Dahn JR (2011). Introducing symmetric Li-ion cells as a tool to study cell degradation mechanisms. *Journal of The Electrochemical Society* 158:A1417–A1422.

Chase, MWJ (1998). *NIST-JANAF Thermochemical Tables*, American Inst. of Physics.

Doğan İ, van de Sanden MCM (2016). Gas-phase plasma synthesis of free-standing silicon nanoparticles for future energy applications. *Plasma Processes and Polymers* 13:19–53.

Fauchais PL, Heberlein JVR, Boulos M (2014). Thermal spray fundamentals: From powder to part: Springer. <http://www.springer.com/us/book/9780387283197> [Accessed March, 2016].

Guerfi A, Charest P, Dontigny M, Trottier J, Lagacé M, Hovington P, Vijh A, Zaghbi K (2011). SiO_x-graphite as negative for high energy Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* 196:5667–5673.

Guo J, Xiaobao F, Dolbec R, Siwen X, Jurewicz J, Boulos M (2010). Development of Nanopowder Synthesis Using Induction Plasma. *Plasma Science and Technology* 12(2):188.

Huggins RA (2009). *Advanced batteries: Materials science aspects*. Springer, London, Limited. <http://www.springer.com/us/book/9780387764238> [Accessed March, 2016].

ICDD (2015). *PDF-4+ / Version 4.1504 (Database)*. Newtown Square, PA: International Centre for Diffraction Data.

Kambara M, Kitayama A, Homma K, Hideshima T, Kaga M, Sheem K-Y, Ishida S, Yoshida T (2014). Nano-composite Si particle formation by plasma spraying for negative electrode of Li-ion batteries. *Journal of Applied Physics* 115:143302.

Kasavajjula U, Wang C, Appleby AJ (2007). Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *Journal of Power Sources* 163:1003–1039.

Leblanc D, Hovington P, Kim C, Guerfi A, Bélanger D, Zaghbi K (2015a). Silicon as anode for high-energy lithium ion batteries: From molten ingot to nanoparticles. *Journal of Power Sources* 299:529–536.

Leblanc D, Wang C, He Y, Bélanger D, Zaghib K (2015b). *In situ* transmission electron microscopy observations of lithiation of spherical silicon nanopowder produced by induced plasma atomization. *Journal of Power Sources* 279:522–527.

Liu G, Xun S, Vukmirovic N, Song X, Olalde-Velasco P, Zheng H, Battaglia VS, Wang L, Yang W (2011a). Polymers with tailored electronic structure for high capacity lithium battery electrodes. *Advanced Materials* 23:4679–4683.

Liu XH, Zheng H, Zhong L, Huang S, Karki K, Zhang LQ, Liu Y, Kushima A, Liang WT, Wang JW, et al. (2011b). Anisotropic swelling and fracture of silicon nanowires during lithiation. *Nano Letters* 11:3312–3318.

Liu XH, Zhong L, Huang S, Mao SX, Zhu T, Huang JY (2012). Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation. *ACS Nano* 6:1522–1531.

Mamak M, Choi SY, Stadler U, Dolbec R, Boulos M, Petrov S (2010). Thermal plasma synthesis of tungsten bronze nanoparticles for near infra-red absorption applications. *Journal of Materials Chemistry*. 20(44):9855–9857.

McDowell MT, Lee SW, Harris JT, Korgel BA, Wang C, Nix WD, Cui Y (2013). In situ TEM of two-phase lithiation of amorphous silicon nanospheres. *Nano Letters* 13:758–764.

Obrovac MN, Christensen L, Le DB, Dahn JR (2007). Alloy design for lithium-ion battery anodes. *Journal of The Electrochemical Society* 154:A849–A855.

Okamoto H (2009). Li-Si (Lithium-Silicon). *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* 30(1):118–119.

Peled E (1979). The electrochemical behavior of alkali and alkaline earth metals in nonaqueous battery systems-the solid electrolyte interphase model. *Journal of The Electrochemical Society* 126:2047–2051.

Rahmane M, Soucy G, Boulos MI (1994). Mass transfer in induction plasma reactors. *International Journal of Heat and Mass Transfer* 37(14):2035–2046.

Reddy T (2010). Linden's Handbook of Batteries, 4th Edition, McGraw-Hill Education.

So K-S, Lee H, Kim T-H, Choi S, Park D-W (2014). Synthesis of silicon nanopowder from silane gas by RF thermal plasma. *Physica Status Solidi (a)* 211:310–315.

Tarascon JM, (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* 414(6861):359–367.

Thackeray M (2002). Lithium-ion batteries: An unexpected conductor. *Nature Materials* 1:81–82.

Verma P, Maire P, Novák P (2010). A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochimica Acta* 55:6332–6341.

Wang C, Wu H, Chen Z, McDowell MT, Cui Y, Bao Z (2013). Self-healing chemistry enables the stable operation of silicon microparticle anodes for high-energy lithium-ion batteries. *Nature Chemistry* 5:1042–1048.

Wilkes BN, Brown ZL, Krause LJ, Triemert M, Obrovac MN (2016). The electrochemical behavior of polyimide binders in Li and Na cells. *Journal of The Electrochemical Society* 163:A364–A372.

Yoshio M, Tsumura T, Dimov N (2005). Electrochemical behaviors of silicon based anode material. *Journal of Power Sources* 146:10–14.

4.3 Stratégies proposées

La méthode de synthèse par évaporation/condensation sera utilisée afin de produire des nanosphères de silicium à l'aide du système de plasma induit de la compagnie

Tekna Systèmes Plasma. Les nanosphères de silicium seront produites dans un plasma d'argon (contenant une portion d'hydrogène). Le silicium sera emballé en boîte à gants dans des sacs métal-plastique pour éviter la formation d'une couche de passivation. Les particules de nanosilicium sphérique devraient avoir un diamètre inférieur à 200 nm. La poudre de silicium nanométrique sera caractérisée chimiquement et physiquement, puis, sera utilisée afin de fabriquer des anodes de silicium. Les caractéristiques en cyclage des anodes de nanosilicium seront comparées à une anode de même composition mais constituée de nanosilicium broyé mécaniquement.

Les nanosphères de silicium présentent une surface régulière facilement observable au microscope électronique à transmission. En collaboration avec l'équipe du Dr. Chongmin Wang, les nanoparticules seront observées au microscope à transmission durant la lithiation *in situ* de celles-ci afin mieux comprendre le mécanisme de lithiation du silicium (section 4.5).

4.4 Résumé de l'article

L'anode composite d'une pile Li-ion a été fabriquée à l'aide d'une nanopoudre de silicium synthétisée par atomisation au plasma induit. Les propriétés de cette nanopoudre ont été caractérisées par des méthodes physiques et électrochimiques. Les particules de silicium sont cristallines (monocristallines) et de forme sphérique. Le diamètre typique est situé entre 50 et 200 nm. La nanopoudre de Si a montré une capacité spécifique élevée (4900 mAh g^{-1}) à la première décharge et environ 12% de perte irréversible en lithium. De plus, l'observation d'une particule de silicium réalisée par microscopie électronique à transmission *in situ* permet de mieux comprendre le mécanisme de lithiation et le changement volumique qui l'accompagne.

4.5 Article 2. *In situ* transmission electron microscopy observations of lithiation of spherical silicon nanopowder produced by induced plasma atomization

D. Leblanc^{a,d}, C. Wang^b, Y. He^c, D. Bélanger^d and K. Zaghib^a

^a Centre de recherche d'Hydro-Québec, 1800 boul. Lionel-Boulet, Varennes, Québec, Canada J3X 1S1

^b Environmental Molecular Sciences Laboratory, Pacific Northwest National Laboratory, 902 Battelle Boulevard, P.O. Box 999, MSIN K8-93, Richland, WA 99352, USA

^c Department of Mechanical Engineering and Materials Science, University of Pittsburgh, 3700 O'Hara Street, Pittsburgh, PA 15261, USA

^d Département de Chimie, Université du Québec à Montréal, CP 8888, Succ. Centre-Ville, Montréal, Québec, Canada H3C 3P8

Paru dans *Journal of Power Sources*, 2015, **279** : 522-527

<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.12.060>

4.5.1 Abstract

Composite Li-ion anode can be fabricated using silicon nanopowders synthesized by induced plasma atomization. Properties of such nanopowder were characterized by physical and electrochemical methods. Primary particles were crystalline with spherical shape and the typical diameter ranging from 50 to 200 nm. The Si nanopowder showed a high gravimetric capacity (4900 mAh g⁻¹) at first discharge and around 12% irreversible loss of lithium. In addition, observations of a single silicon particle made by *in situ* TEM permitted to compare the volume change during lithiation with other silicon anode nanomaterials.

4.5.2 Introduction

Carbonaceous materials are typically used in the negative electrode for Li-ion batteries. Because higher energy Li-ion batteries are demanded in electric vehicles, alternative electrode materials are being sought. Silicon is an attractive alternative material due to its high theoretical gravimetric capacity density of 4200 mAh g^{-1} when the $\text{Li}_{4.4}\text{Si}$ phase is formed [1,2]. In spite of this advantage, Si-based anodes show numerous problems that prevent their use in commercial Li-ion batteries. A significant capacity fade performance degrades during the first few cycles due to the large volume change during charge/discharge. It ultimately leads to mechanical degradation and loss of electrical contacts [1,3,4]. However, when small particles [5,6] or thin-films [7,8] containing silicon are used as the negative electrode, performance and cycle life improves markedly. It is recognized that nanoscale materials can be reversibly deformed far beyond the limit of large-grained materials; this phenomenon is called superplasticity [9]. Moreover, recent *in situ* methods based on transmission electron microscopy have provided new insights into the expansion/contraction during lithium insertion/extraction in silicon nanoparticles and nanowires [10-12].

Large-scale application of silicon as anode in Li-ion batteries will require suitable synthetic methods. An attractive method for the fabrication of silicon nanopowders, from micrometric silicon particles, is based on induced plasma atomization because of the high temperature processing capability and high quenching rates that can be achieved [13]. Nanoparticles produced by plasma have high crystalline structure, spherical morphology, narrow particle size distribution and high purity [14].

This study reports the synthesis of silicon nanopowders by induced plasma method and both their physical and electrochemical characterization. In addition, the volume change during lithiation of a single silicon particle in the presence of smaller particles

is investigated by *in situ* transmission electron microscopy (TEM) to be compared with other silicon anode nanomaterials.

4.5.3 Experimental

4.5.3.1 Powder synthesis

Spherical silicon nanopowder was synthesized by induced plasma atomization using a 3 MHz, 60 kW RF plasma torch (Tekna Plasma Systems). The powder was prepared from a micrometric 99.999 wt% pure (5N) silicon powder in a pure evaporation/condensation manner. More specifically, the micrometric silicon powder was heated and evaporated in the plasma torch. The resultant vapors were subsequently quenched very rapidly and homogeneous nucleation led to the formation of a fine nanopowder aerosol (fig. 4.30).

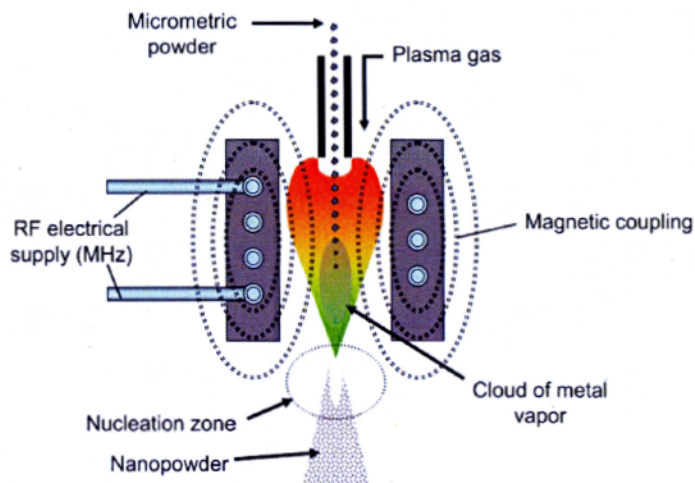


Figure 4.30 Schematic of nanopowder synthesis using induction plasma torch.

To prevent any surface contamination (or passivation), handling of the silicon nanopowder and its packaging in metal-plastic bags were done in an argon-filled glove box.

4.5.3.2 Powder characterization

The silicon nanopowder morphology was observed using a Hitachi S-4700 scanning electron microscope with a field emission electron gun (FE-SEM) and a FEI Titan 80-300 scanning/transmission electron microscope (S/TEM) which is fitted with a probe forming lens aberration corrector and operated at 300 kV. Phase composition and structure were analyzed by using a Rigaku Mini-Flex 600 X-ray diffractometer (XRD) with a cobalt source. The particle size was measured by laser scattering method with a Horiba LA-950V2 and by BET gas adsorption method with a Quantachrome Quadrasorb SI.

4.5.3.3 Electrode preparation and coin cell assembly

The silicon nanopowder was mixed with acetylene carbon black (Denka Black) and sodium alginate (Aldrich) with a ratio of 50:25:25 using water as solvent to a viscosity of ~8500 cP for coating. A high-energy mixer (SPEX Certiprep) was used to deagglomerate and mix the nanopowder. The slurry was coated on a copper foil to achieve loadings of approximately 0.6 mg/cm². The electrode was pre-dried at 75°C in a convection oven and then carefully dried at 110°C under mild vacuum for 12 h.

CR2032 coin cells (Hohsen) were assembled in a He-filled glove box using a Celgard 3501 separator and 200 mm lithium foil anode (FMC Lithium). The electrolyte was composed of 1 M LiPF₆ in a mixture of ethylene carbonate (EC) and diethyl carbonate (DEC) (7:3 by volume) with the addition of 2 v% of vinylene carbonate (VC) (Ube). The cells were galvanostatically charged and discharged at 25°C using a VMP3 cycler (Bio-Logic) with a C/24 rate for formation cycles and a C/6 rate for life cycles over the voltage range of 0.005-1.0 V vs. Li/Li⁺.

4.5.3.4 *In situ* TEM observation of lithiation of the nanoparticle

The structural evolution of the nanoparticle upon lithiation was observed by *in situ* TEM in an open-cell configuration as illustrated in fig. 4.31 [12]. The silicon

nanoparticles were loaded on a platinum electrode, which was fixed on one side of a Nanofactory holder. Lithium metal was used as the lithium source, which was loaded on a tungsten tip. Surface lithium oxide served as the solid electrolyte. The tungsten tip was fixed to a piezosystem on the other side of the Nanofactory holder. Titan 80-300 with a probe corrector and operated at 300 kV was used for imaging. The insertion of lithium (or extraction) in the particle was controlled by the applied bias voltage using a potentiostat.

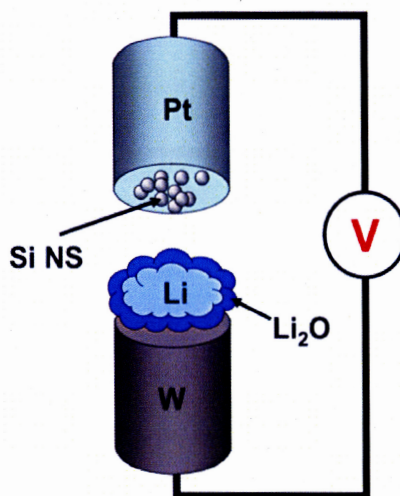


Figure 4.31 Schematic drawing showing the setup of the open-cell configuration.

4.5.4 Results and discussion

4.5.4.1 Powder morphology characterization

Fig. 4.32a shows a SEM micrograph of the morphology and typical size of silicon nanoparticles with primary spherical particles, their typical diameter are ranging from 50 to 200 nm. The average particle size (d_{50}), determined by measuring the specific surface area (BET), is 85 nm ($30 \text{ m}^2/\text{g}$). Fig. 4.32b is a TEM micrograph of the crystalline lattice in the silicon (c-Si) nanoparticles with a contamination-free atomic

surface. Fig. 4.32c presents the XRD diffractogram of the nanopowder, with clear identification of c-Si with the diamond cubic lattice ($a = 5.43 \text{ \AA}$) and no significant amount of impurity phase. Fig. 4.32d shows the particle size distribution and confirms that the c-Si primary particles produced by plasma process have a typical particle size between 50 and 200 nm with a few larger agglomerates.

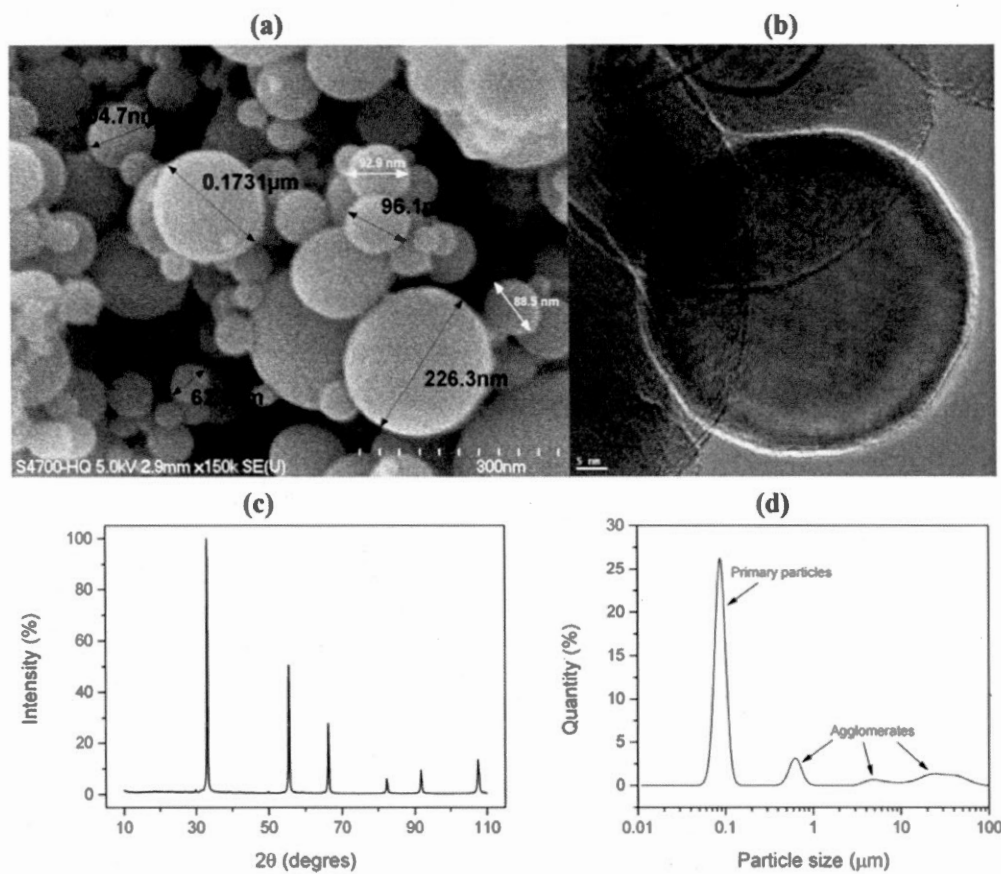


Figure 4.32 (a) SEM micrograph, (b) TEM micrograph, (c) XRD diffractogram and (d) particle size distribution of the silicon nanopowder.

4.5.4.2 Electrochemical characterization

Fig. 4.33a shows the two first cycles (formation cycles) of the coin cell with a C/24 rate of charge. The first discharge (insertion of lithium) has a high gravimetric capacity (4900 mAh g⁻¹), however, around 12% of lithium is irreversibly lost after the first charge. Since silicon nanopowder is a high surface area material, surface side reactions with the electrolyte are playing an important part of initial capacity loss; this explains the “extra” lithium beyond Li_{4.4}Si (i.e. 4200 mAh g⁻¹).

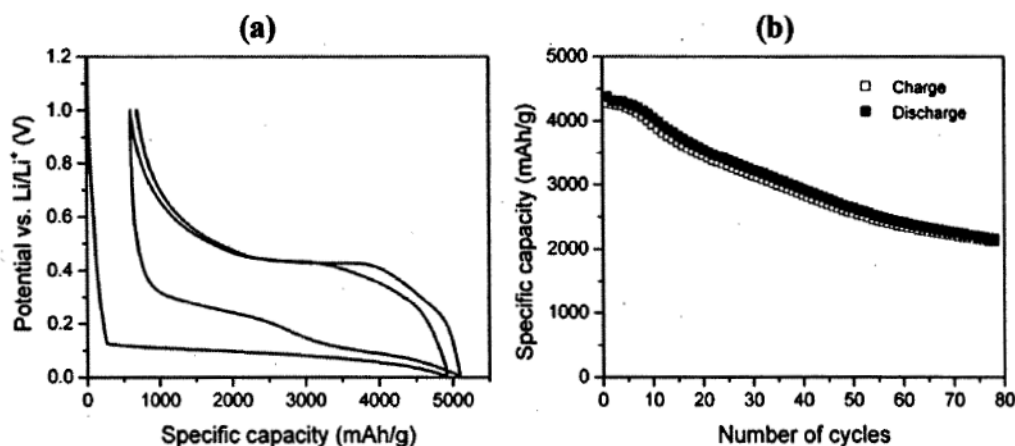


Figure 4.33 (a) Formation cycles of the Si/Li coin cell, (b) cycle life of the Si/Li coin cell.

The first discharge curve (first lithium insertion) shows a typically flat shape, which corresponds to the amorphization of the crystalline silicon. Once electrode formation is complete, the voltage during deinsertion has an average value of 0.4 V versus Li/Li⁺, which is 0.2 V higher than graphite; this has a negative impact on cell energy density when silicon is used as anode. We can also notice that, probably because of significant volume change during Li⁺ insertion/deinsertion, the hysteresis loop is rather large for silicon. This phenomenon is often related to mechanical work (mechanical strain energy) during particle deformation [15].

Fig. 4.33b shows the variation of the discharge capacity with the number of cycles of the coin cell at C/6 rate which is used to measure the cycle life. We clearly see that the silicon electrode loses 20% of its initial capacity after approximately 20 cycles. Limiting the depth of discharge (DoD) is one possible method to improve calendar life of the silicon anode.

The silicon powder shows impressive results for silicon synthesized by induced plasma, which produced nanometric particle size, spherical shape and no surface contamination. However, the cycle life of the cell is still poor according to the best performance reported in the literature [16]. It was suggested that cycle life of lithium cells with c-Si anode materials is mainly limited by large structural volume change followed by particle pulverization and the loss of particles contact during insertion/deinsertion cycles [17]. It was also reported that strain can be accommodated without fracture below a critical particle size of 150 nm [18]. One of our goals is to further investigate the silicon powder using the *in situ* TEM as a practical tool to understand the changes at the nanoparticle level.

4.5.4.3 *In situ* TEM lithiation

Fig. 4.34a shows a TEM micrograph of a typical 200 nm pristine spherical silicon particle synthesized by induced plasma. The same particle is contacted by Li/Li₂O in fig. 4.34b. A bias potential of -2 ~ -5 V was used to start lithiation of the silicon particle. At this point, a rapid reaction from the interior of the particle was observed, forming a core-shell structure. The crystalline core (dark gray contrast) was gradually transformed to amorphous Li_xSi alloy (light gray). The thickness of the amorphous phase was not uniform around the particle and resulted in an anisotropic lithiation [19]. Crack formation was not observed, however, we were not able to fully lithiate the larger particles (200 nm) in our experiment. Since the particles were clustered together and that no conductive binder was used, the conductivity might have been too low to achieve full lithiation. But, some smaller particles (~50 nm in fig. 4.34c)

did fully react with lithium without fracturing. In a recent study, McDowell et al. also observed that the c-Si particles undergo anisotropic lithiation and volume expansion leading to a faceted Si core with the lithiated phase very nearly fully lithiated [10].

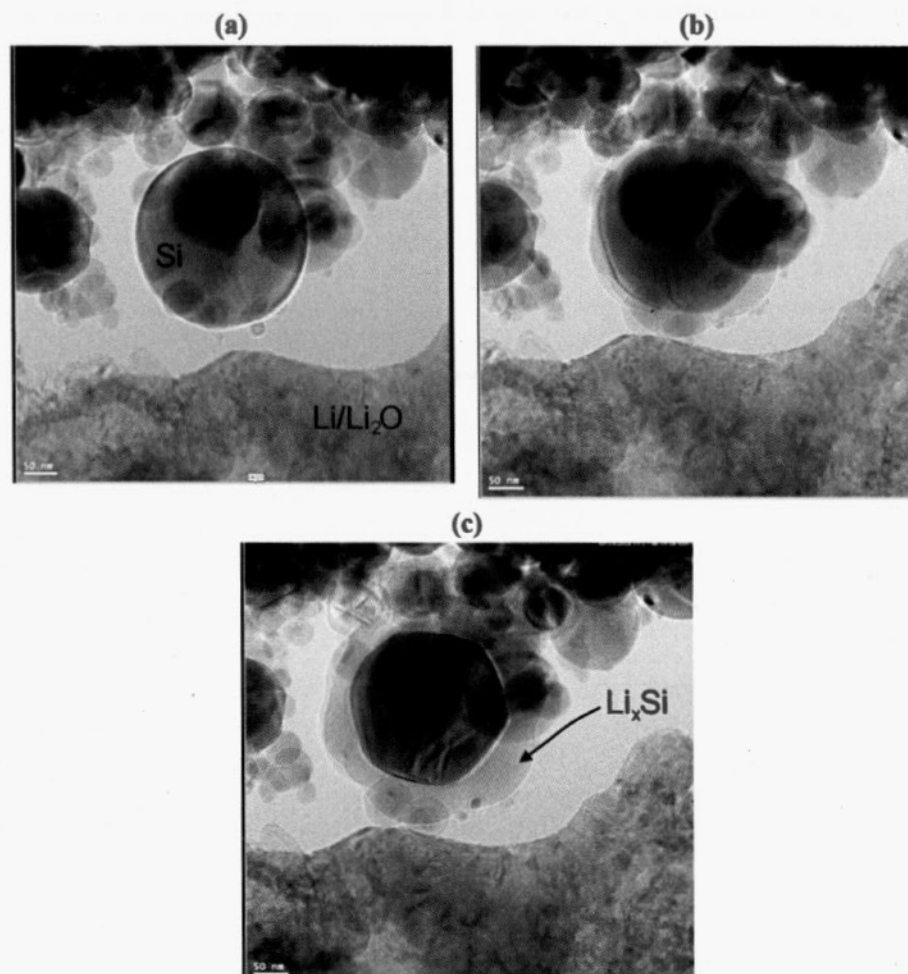


Figure 4.34 (a) Before contact, (b) rapid lithiation at contact and (c) end of lithiation.

4.5.5 Conclusion

In this work, we characterized the morphological and electrochemical properties of Si nanopowder produced by the induced plasma atomization process. The primary particles were crystalline with spherical shape and typical diameter between 50 and 200 nm. The c-Si nanopowder shows a high gravimetric capacity (4900 mAh g^{-1}) at first discharge and around 12% irreversible loss of lithium. The potential against lithium during deinsertion was 0.4 V; this has a negative impact on cell energy density. The cycle life was also short as after 20 cycles, the cell was at 80% of the initial capacity. To improve the cycle life of this anode, it may be necessary to operate at lower depth of discharge (DoD).

In situ TEM provided better insight on the degradation mechanism of the silicon nanoparticles. The open-cell configuration permitted observations of the volume change of silicon during lithiation. We observed anisotropic lithiation of the c-Si particle. Crack formation was not observed, maybe because the large particles ($\sim 200 \text{ nm}$) were not fully lithiated. However, we clearly saw that smaller c-Si particles (10-20 nm) did not crack.

This cell design was inherently different from a real cell, where a liquid electrolyte forms conformal contact with the electrode materials and a conductive matrix is used. The open-cell configuration does not allow other mechanisms of degradation such as lithiation-induced welding of particle clusters or solid electrode interphase (SEI) to be observed [20]. There is a need to develop a closed-cell assembly to observe the electrochemical behavior of electroactive materials in a more realistic battery environment.

With induced plasma, it is difficult to produce particles smaller than about 85 nm with solid silicon as a precursor. The use of a gaseous precursor such as silane (SiH_4) may be feasible and lead to the production of amorphous silicon (a-Si) [21] with improved properties. Another interesting alternative process is to produce 10-20 nm

silicon particles by ball milling [22]. However, these large scale production methods require further R&D.

4.5.6 Acknowledgments

A special thanks to Maher Boulos and Richard Dolbec at Tekna Plasma Systems inc. for actively working with us to develop of the spherical silicon nanopowder. Also, thanks to the team of the IREQ SCE department: Pierre Hovington, Julie Trottier, Francis Barray, Daniel Clément and Catherine Gagnon for helping with manipulations and material characterizations. The *in situ* high-resolution transmission electron microscopy study described in this paper is supported by the Laboratory Directed Research and Development Program as part of the Chemical Imaging Initiative at Pacific Northwest National Laboratory (PNNL). The work was conducted in the William R. Wiley Environmental Molecular Sciences Laboratory (EMSL), a national scientific user facility sponsored by DOE's Office of Biological and Environmental Research at PNNL. PNNL is operated by Battelle for the Department of Energy under Contract DEAC05-76RLO1830. We would like also to acknowledge DOE- BATT program (Lawrence Berkeley National Laboratory) and Hydro-Québec for financial support.

4.5.7 References

- [1] M.N. Obrovac, L. Christensen, D.B. Le, J.R. Dahn, Alloy design for lithium-ion battery anodes, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007) A849-A855.
- [2] H.S. Kim, K.Y. Chung, B.W. Cho, Electrochemical properties of carbon-coated Si/B composite anode for lithium ion batteries, *J. Power Sources* 189 (2009) 108-113.
- [3] J.H. Ryü, J.W. Kim, Y.-E. Sung, S.M. Oh, Failure modes of silicon powder negative electrode in lithium secondary batteries, *Electrochem. Solid State Lett.* 7 (2004) A306-A309.

- [4] M. Yoshio, S. Kugino, N. Dimov, Electrochemical behaviors of silicon based anode material, *J. Power Sources* 153 (2006) 375-379.
- [5] J. Graetz, C.C. Ahn, R. Yazami, B. Fultz, Highly reversible lithium storage in nanostructured silicon, *Electrochem. Solid State Lett.* 6 (2003) A194-A197.
- [6] X.-W. Zhang, P.K. Patil, C. Wang, A.J. Appleby, F.E. Little, D.L. Cocke, Electrochemical performance of lithium ion battery, nano-silicon-based, disordered carbon composite anodes with different microstructures, *J. Power Sources* 125 (2004) 206-213.
- [7] J.P. Maranchi, A.F. Hepp, P.N. Kumta, High capacity, reversible silicon thin-film anodes for lithium-ion batteries, *Electrochem. Solid State Lett.* 6 (2003) A198-A201.
- [8] K.-L. Lee, J.-Y. Jung, S.-W. Lee, H.-S. Moon, J.-W. Park, Electrochemical characteristics of a-Si thin film anode for Li-ion rechargeable batteries, *J. Power Sources* 129 (2004) 270-274.
- [9] P.R. Abel, Y.-M. Lin, H. Celio, A. Heller, C.B. Mullins, Improving the stability of nanostructured silicon thin film lithium-ion battery anodes through their controlled oxidation, *ACS Nano* 6 (2012) 2506-2516.
- [10] M.T. McDowell, S.W. Lee, J.T. Harris, B.A. Korgel, C. Wang, W.D. Nix, Y. Cui, *In situ* TEM of two-phase lithiation of amorphous silicon nanospheres, *Nano Lett.* 13 (2013) 758-764.
- [11] J.M. Yuk, H.K. Seo, J.W. Choi, J.Y. Lee, Anisotropic lithiation onset in silicon nanoparticle anode revealed by in situ graphene liquid cell electron microscopy, *ACS Nano* 8 (2014) 7478-7485.
- [12] M. Gu, L.R. Parent, B.L. Mehdi, R.R. Unocic, M.T. McDowell, R.L. Sacci, W. Xu, J.G. Connell, P. Xu, P. Abellan, X. Chen, Y. Zhang, D.E. Perea, J.E. Evans, L.J.

Lauhon, J.-G. Zhang, J. Liu, N.D. Browning, Y. Cui, I. Arslan, C.-M. Wang, Demonstration of an Electrochemical Liquid Cell for operando transmission electron microscopy observation of the lithiation/delithiation behavior of Si nanowire battery anodes, *Nano Lett.* 13 (2013) 6106-6112.

[13] M. Boulos, Plasma power can make better powders, *Metal. Powder Rep.* 59 (2004) 16-21.

[14] G. Jiayin, F. Xiaobao, R. Dolbec, X. Siwen, J. Jurewicz, M. Boulos, Development of nanopowder synthesis using induction plasma, *Plasma Sci. Technol.* 12 (2010) 188.

[15] R.A. Huggins, *Advanced Batteries: Materials Science Aspects*, Springer London, Limited, 2009.

[16] G. Liu, S. Xun, N. Vukmirovic, X. Song, P. Olalde-Velasco, H. Zheng, V.S. Battaglia, L. Wang, W. Yang, Polymers with tailored electronic structure for high capacity lithium battery electrodes, *Adv. Mater.* 23 (2011) 4679-4683.

[17] S.W. Song, S.W. Baek, Silane-derived SEI stabilization on thin-film electrodes of nanocrystalline Si for Lithium batteries, *Electrochem. Solid State Lett.* 12 (2009) A23-A27.

[18] X.H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S.X. Mao, T. Zhu, J.Y. Huang, Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation, *ACS Nano* 6 (2012) 1522-1531.

[19] X.H. Liu, H. Zheng, L. Zhong, S. Huang, K. Karki, L.Q. Zhang, Y. Liu, A. Kushima, W.T. Liang, J.W. Wang, J.-H. Cho, E. Epstein, S.A. Dayeh, S.T. Picraux, T. Zhu, J. Li, J.P. Sullivan, J. Cumings, C. Wang, S.X. Mao, Z.Z. Ye, S. Zhang, J.Y. Huang, Anisotropic swelling and fracture of silicon nanowires during lithiation, *Nano Lett.* 11 (2011) 3312-3318.

[20] H. Wu, Y. Cui, Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries, *Nano Today* 7 (2012) 414-429.

[21] W.O. Filtvedt, H. Klette, A. Holt, Production of tailored silicon nano particles, in: *Silicon for the Chemical and Solar Industry XII*, Trondheim, Norway, 2014, pp. 259-264.

[22] K. Zaghib, A. Guerfi, D. Leblanc, Particulate anode materials and methods for their preparation, US 2014/0246398, 2014.

4.6 Discussion et conclusion du chapitre

À l'intérieur de ce chapitre, nous avons caractérisé les propriétés morphologiques et électrochimiques de la nanopoudre de silicium produite par le procédé d'atomisation au plasma induit. Les particules primaires sont cristallines et de forme sphérique; le diamètre moyen est situé entre 50 et 200 nm. La nanopoudre de silicium montre une capacité spécifique élevée (4900 mAh g^{-1}) à la première décharge et environ 12% de perte irréversible en lithium. Le potentiel électrochimique de désinsertion est d'environ 0,4 V vs. Li/Li^+ . La durée de vie en cyclage est généralement courte; la capacité de l'anode atteint rapidement une valeur située sous 80% de la capacité initiale (en environ 20 cycles). Pour être commercialisable, la durée de vie de l'anode de silicium doit être, au minimum, de 500 cycles charge/décharge. À elle seule, la nanopoudre sphérique n'a pas réussi à augmenter de façon significative la durée de vie de l'anode de silicium. Il est donc nécessaire d'améliorer notre compréhension des phénomènes mis en jeu afin de proposer des solutions innovantes.

Ainsi, la microscopie électronique à transmission *in situ* a été utilisée pour mieux comprendre le mécanisme de dégradation des nanoparticules de silicium durant la lithiation. L'utilisation d'une cellule avec une configuration « ouverte » a permis d'observer le changement de volume du silicium pendant la lithiation. La lithiation est un processus anisotrope : la vitesse de lithiation dépend de l'orientation cristalline.

La formation de fissures n'a pas été observée, les grosses particules (~ 200 nm) n'ont pas été lithiées complètement. Nous avons cependant observé que les plus petites particules (10-20 nm) ne se fissuraient pas.

Il est difficile de produire des particules ayant un diamètre moyen (d_{50}) inférieure à 85 nm avec la méthode de synthèse évaporation/condensation. L'utilisation d'un précurseur gazeux tel que le silane (SiH_4) pourrait conduire à la production de particules de silicium plus petites. Il a effectivement été démontré par Tekna que ceci pouvait être fait (figure 4.35) en atteignant un d_{50} d'environ 48 nm (BET : $54 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$).

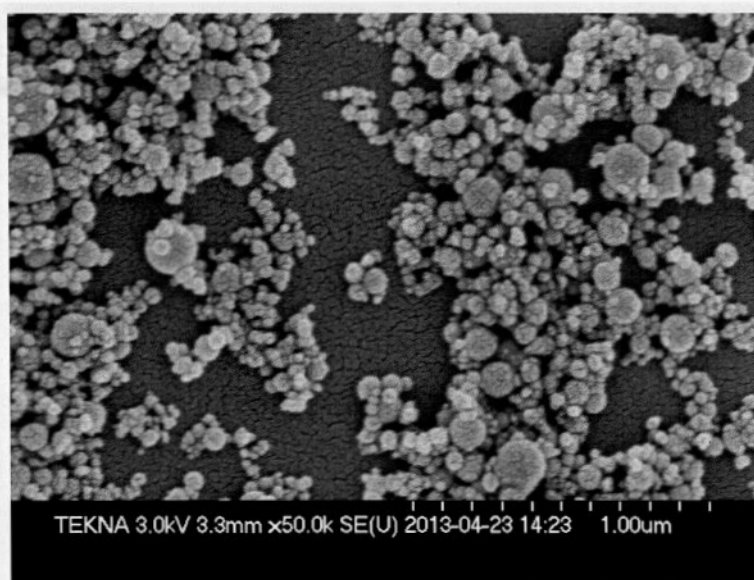


Figure 4.35 Synthèse de nanoparticules de silicium à l'aide d'un précurseur gazeux (SiH_4) avec la méthode évaporation/réaction/condensation

Ces particules possédant une grande surface spécifique et étant très réactives, il est impératif de développer une technique pour diminuer leur réactivité à l'aide d'une modification de surface (chapitre V).

CHAPITRE V

MODIFICATION CHIMIQUE DE LA SURFACE DU SILICIUM

5.1 Introduction

La réduction de taille des particules de silicium s'accompagne d'une augmentation importante de la surface spécifique (figure 5.1). Si on pose l'hypothèse que la forme des particules s'approche de celle d'une sphère, on peut démontrer que la surface spécifique est inversement proportionnelle au diamètre moyen des particules (équation 5.1).

$$S_{sp} = \frac{A}{m} = \frac{A}{\rho V} = \frac{\frac{4\pi r^2}{1}}{\rho \left(\frac{4\pi r^3}{3} \right)} = \frac{3}{\rho r} = \frac{6}{\rho} \left(\frac{1}{d_{50}} \right) \quad (5.1)$$

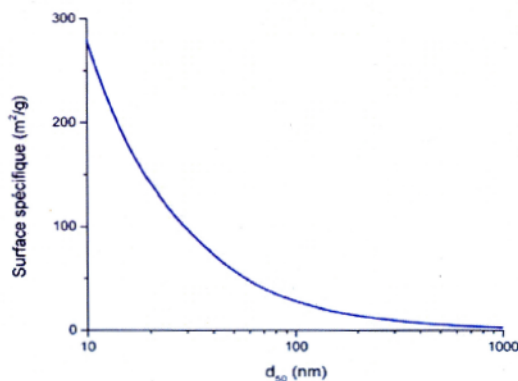
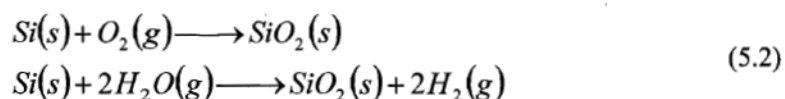


Figure 5.1 Surface spécifique d'une particule de forme sphérique selon son diamètre

La fabrication de particules de plus en plus fines provoque une augmentation importante du ratio surface/volume et fait apparaître de nouveaux mécanismes de dégradation des performances dans la pile. Le mécanisme de dégradation principal n'est plus dû au volume (expansion volumique et fissuration) mais plutôt à la surface des particules (réactions de passivation et augmentation de l'impédance).

Le silicium n'est pas un matériel inerte. Il est en fait un très bon réducteur qui, comme l'aluminium, forme spontanément avec l'oxygène une couche de passivation nanométrique qui inhibe sa réactivité (dans les conditions normales). Les poudres de silicium disponibles commercialement sont passivées et typiquement couvertes d'une épaisse couche d'oxyde natif de 4 à 10 nm [63]. En effet, la surface du silicium s'oxyde de façon spontanée lorsqu'elle est exposée à l'oxygène gazeux et/ou l'humidité :



Puisque l'état chimique de surface du silicium est sensible aux conditions environnementales, celle-ci peut différer significativement selon son mode de mise en forme, de manutention ou d'entreposage. Ainsi, la surface peut être vierge (non passivée) ou recouverte d'oxyde simple, de siloxane, de silanol ou de silanol déshydraté (figure 5.2).

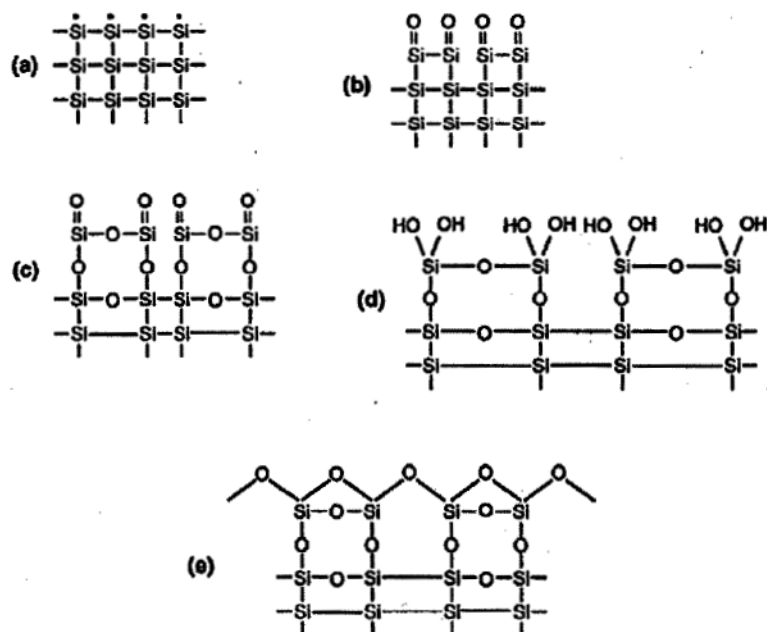


Figure 5.2 État chimique de surface du silicium: (a) silicium vierge, (b) silicium oxydé, (c) siloxane, (d) silanol, (e) silanol déshydraté [64]

Les poudres de nanosilicium non passivées sont très réactives : dans l'eau, elles réagissent et dégagent de l'hydrogène (figure 3.16).

5.1.1 Caractéristiques de l'interface électrode-électrolyte

L'interface entre un métal alcalin utilisé comme anode et un électrolyte non aqueux a été nommé « Solid-Electrolyte Interphase » (SEI) par Peled [65]. Il a démontré que les métaux alcalins dans les électrolytes non aqueux sont toujours couverts d'une couche composée par les produits de la réaction spontanée du métal avec l'électrolyte. La couche de surface a été nommée SEI parce qu'elle est conductrice ionique pour les ions de métaux alcalins, mais isolante pour les électrons (figure 5.3).

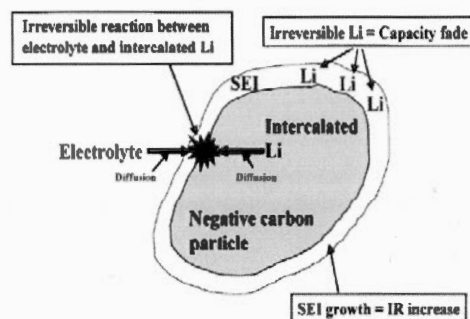


Figure 5.3 Mécanisme de formation de la SEI par les produits de la réaction entre l'électrolyte et le lithium sur une particule de graphite [66]

Puisque les produits de réaction formant la SEI sont insolubles dans l'électrolyte, la réaction cesse lorsque l'épaisseur de la couche isolante empêche les électrons circuler par effet tunnel à travers celle-ci : à ce moment, on dit que l'électrode est passivée. L'épaisseur typique du film passif est d'au moins $4,5 \pm 0,5$ nm [67].

5.1.2 Influence de la couche d'oxyde natif sur le silicium

La couche d'oxyde qui se forme de façon spontanée sur le silicium durant sa mise en forme compose une partie de la SEI « naturelle » de l'anode de silicium. Sa présence modifie les propriétés électrochimiques de l'anode de silicium. Il a été démontré que la couche d'oxyde natif à la surface du silicium influence de façon négative les performances initiales de l'anode d'une pile Li-ion. Deux principaux phénomènes ont été identifiés :

1. Si l'épaisseur de la couche d'oxyde est supérieure à 3 nm (figure 5.4), elle augmente l'impédance de la pile et diminue significativement la capacité réversible ($Q_{\text{rév}}$) [68, 69];
2. En plus de la consommation de lithium reliée à la formation de la SEI, une quantité supplémentaire d'ions Li^+ sont consommés par la formation de silicates de lithium (ex. : $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ou Li_4SiO_4 , figure 5.5). Ce phénomène

augmente de façon importante la valeur de la capacité irréversible initiale (ICL) lors du premier cycle décharge/charge [69, 70].

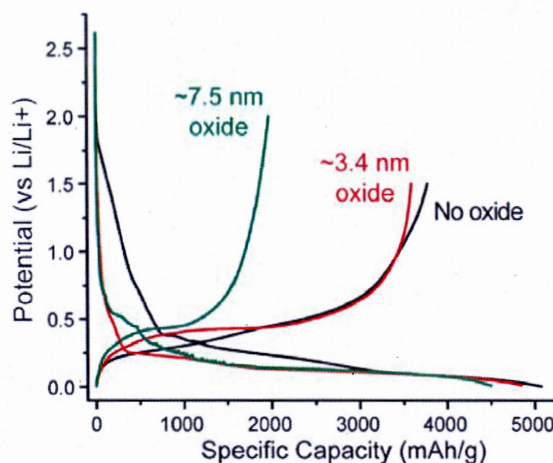


Figure 5.4 Capacité du premier cycle décharge/charge d'une électrode de silicium ayant différentes épaisseurs d'oxyde natif de surface [68]

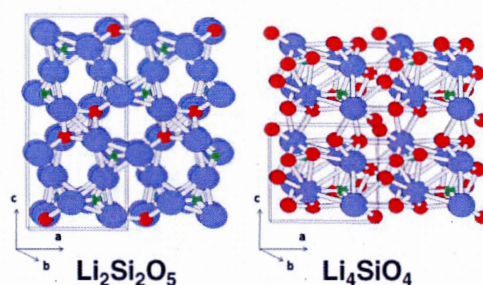
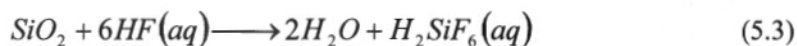


Figure 5.5 Structure cristallographique du $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ($\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$) et du Li_4SiO_4 ($2\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$) (rouge : lithium, vert : silicium, mauve : oxygène) [45]

La couche d'oxyde natif procure cependant un avantage significatif en améliorant les performances en cyclage : elle diminue la profondeur de charge/décharge [71, 72]. On peut éliminer l'oxyde natif à la surface du silicium à l'aide d'une attaque chimique avec une solution diluée d'acide fluorhydrique (HF) :



L'utilisation du HF permet la préparation d'une surface de silicium libre d'oxyde et passivée par une monocouche d'hydrogène relativement stable à l'air ambiant (figure 5.6) [64, 73, 74].

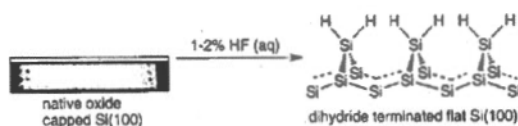


Figure 5.6 Attaque de l'oxyde natif du silicium à l'aide de HF menant à une surface passivée Si-H [75]

Il a été démontré que la dissolution de la couche d'oxyde natif de surface par une attaque chimique en milieu aqueux permet de diminuer significativement la capacité irréversible initiale du silicium (figure 5.7) [69, 76].

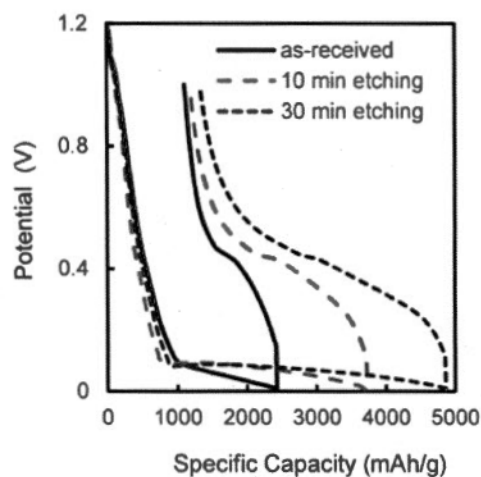


Figure 5.7 Capacité du premier cycle décharge/charge d'une électrode composée de silicium (i) tel que reçu (oxyde : 6,2 nm), (ii) après une attaque de 10 minutes au HF 2% (oxyde : 2,7 nm) et (iii) après une attaque de 30 minutes au HF 2% (oxyde : 1,3 nm) [69]

L'état chimique de la surface des particules de silicium produit un impact direct sur la performance électrochimique d'une anode de silicium. En modifiant la nature chimique de la surface du silicium, il pourrait être possible de rendre la surface du silicium passif (à l'eau, l'air et l'électrolyte) tout en prenant soin de ne pas augmenter de façon excessive l'impédance de l'électrode : on pourrait donc fabriquer une SEI « artificielle » ayant des performances améliorées.

5.1.3 Formation d'une SEI « artificielle »

La nature de la SEI joue un rôle primordial dans les performances d'une électrode : elle influence la capacité réversible, la durée de vie calendaire, l'efficacité coulombique, l'autodécharge, la vitesse maximale de charge ainsi que la sécurité inhérente de la batterie [77]. Le rôle premier de la SEI est d'isoler l'électrode négative de l'électrolyte : éliminer (ou réduire) le transfert d'électrons de l'électrode à l'électrolyte et le transfert des anions de sel (ex. : PF_6^-) de l'électrolyte à l'électrode [12, 78]. Les principaux moyens envisagés pour contrôler la nature de la SEI peuvent être regroupés en deux approches [79] :

- Modifier la nature de l'électrolyte (solvant / sel de lithium) avec ajout, ou non, d'additifs (exemple : carbonate d'éthylène (EC), carbonate de vinylène (VC) ou carbonate de fluoroéthylène (FEC));
- Enrober la particule à l'aide d'un composé perméable aux ions Li^+ mais de nature isolante électronique (SEI « artificielle »).

La première approche forme de façon *in situ* une couche SEI après la création du contact électrique avec le matériau actif d'anode (la SEI n'interfère pas dans le contact électronique). La seconde approche consiste à enrober la particule de matériau d'anode par une SEI « artificielle » avant la fabrication de l'électrode composite. Cette méthode a démontré une amélioration de la stabilité en cyclage mais est techniquement difficile à réaliser sans augmenter l'impédance du contact

électronique [71, 80-83]. On peut créer une SEI « artificielle » par greffage d'espèces chimiques à la surface du silicium, par enrobage ou par chimisorption.

La SEI « artificielle » formée sur les particules doit permettre la diffusion des ions lithium et, malgré sa nature diélectrique, être assez mince pour permettre le transfert d'électrons par effet tunnel [12]. À cause de la forte expansion volumique du silicium durant sa lithiation, la modification de surface doit pouvoir accommoder les changements de volume cycliques. Finalement, l'espèce de surface doit être insoluble dans l'électrolyte organique. Pour ces raisons, une méthode de fonctionnalisation de surface a été retenue pour le greffage de groupements organiques sur le silicium.

5.1.4 Greffage de groupements organiques sur le silicium

Il est possible de greffer des fonctions organiques par des méthodes directes ou indirectes (figure 5.8).

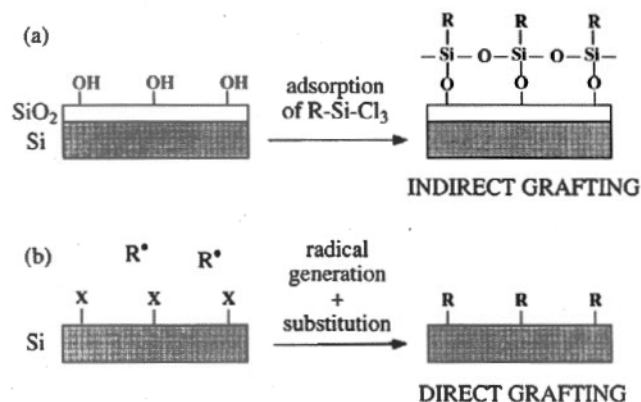


Figure 5.8 Différentes routes pour la formation d'une monocouche sur le silicium. (a) Formation d'une monocouche sur SiO_2 . Il n'y a pas de contact entre la molécule et le substrat. (b) Réaction radicalaire sur une surface à terminaison H - ou Cl -. Il y a un contact direct entre la molécule et le substrat. [84]

5.1.4.1 Greffage direct par réduction spontanée d'ions diazonium

La modification de surface par l'utilisation de sels de diazonium a été décrite pour la première fois par Pinson et al. [85]. Cette méthode est très utilisée parce que les sels de diazonium sont faciles à préparer en une seule étape pour un large éventail de dérivés de l'aniline [86, 87]. De plus, cette technique permet l'attachement covalent de groupements aryles substitués par des fonctions alkyle, nitrate, nitrile, acide carboxylique, ester, alcool, thiol, et halogène à différents types de surfaces (incluant le silicium).

Les halogénures d'aryldiazonium sont généralement préparés à partir de dérivés de l'aniline par l'utilisation de nitrite de sodium (NaNO_2) ou de nitrite de t-butyle ($(\text{CH}_3)_3\text{CONO}$) en milieu organique anhydre [88, 89]. L'ion aryldiazonium produit n'est pas isolé mais utilisé *in situ* dans le même mélange réactif.

L'utilisation de la chimie du diazonium afin de passiver la surface du silicium est bien documentée [90-95]. Elle a été utilisée pour passiver des poudres de graphite utilisées dans les piles Li-ion [81], former des liens entre le silicium et les matériaux carbonés [96, 97]. Cette méthode est bien connue de notre équipe de recherche mais n'a pas été sélectionnée pour cette étude.

5.1.4.1 Greffage indirect par condensation de trialkoxysilanes

La réaction d'un groupement organosilane avec une surface hydroxylée résulte dans une réaction de condensation où le silicium est attaché de façon covalente avec l'oxygène. La plupart des traitements de surface à l'aide d'organosilanes sont effectués dans des conditions où l'eau est soit présent dans le milieu réactionnel, soit ajoutée directement, adsorbée à la surface du substrat ou présent dans l'humidité atmosphérique.

Il est à noter que l'utilisation de la chimie des organosilanes est utilisée de façon courante comme promoteur d'adhésion [98, 99]. Ainsi, les agents de remplissage sont couramment traités avec du triméthoxyméthylsilane afin d'améliorer le lien entre les particules minérales et leur liant polymérique [100-102]. Elle a été utilisée de façon convaincante dans le domaine des piles Li-ion sur des films minces de silicium [103, 104] afin de les protéger de l'électrolyte. Les organosilanes ont également été utilisés comme additif dans l'électrolyte [80, 105, 106]. Récemment, leur utilisation a aussi été documentée sur des particules de silicium utilisées dans une anode composite (figure 5.9) [82].

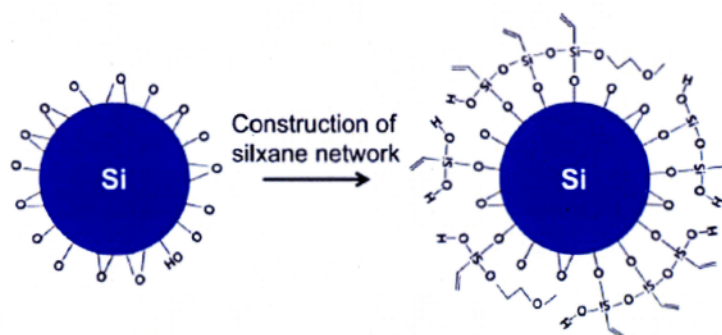


Figure 5.9 Construction d'une SEI artificielle à l'aide d'un réseau siloxane à la surface du silicium en utilisant le vinyltriméthoxysilane [82]

5.2 Stratégies proposées

Nous posons l'hypothèse qu'une modification chimique de la surface des particules de silicium à l'aide d'une espèce hydrophobe permettrait de diminuer la réactivité du silicium avec l'eau. Pour être efficace, le revêtement hydrophobe doit être en mesure d'éliminer l'interaction avec l'eau (liaison hydrogène) en créant une interface non polaire sur le substrat. Puisque les groupements hydroxyles sont les sites les plus courants pour la liaison hydrogène, ils seront éliminés par formation d'une liaison siloxane. L'efficacité d'un silane à réagir avec les hydroxyles influence le

comportement hydrophobe non seulement en éliminant les hydroxyles comme sites d'adsorption d'eau, mais aussi en fournissant des points d'ancrage pour la substitution organique du silane qui protège le substrat de l'interaction avec l'eau par encombrement stérique.

La plupart des organosilanes utilisés pour les applications de traitement de surface possèdent un substituant organique (-R) et trois substituants hydrolysables (-OMe). Les groupements alcoxy des trialcoxysilanes s'hydrolysent pour former des espèces contenant du silanol. Le mécanisme de réaction implique quatre étapes (figure 5.10). Initialement, l'hydrolyse des trois groupes labiles se produit. La condensation des oligomères suit. Les oligomères forment des liaisons hydrogène avec les groupements hydroxyle du substrat. Finalement, pendant le séchage ou la cuisson, une liaison covalente est formée avec le substrat accompagnée de la perte d'une molécule d'eau. Bien que décrites de façons séquentielles, ces réactions peuvent se produire simultanément après l'étape initiale d'hydrolyse [107].

Les composés triméthoxysilanes ayant été sélectionnés pour l'étude sont : le triméthoxyméthylsilane, le vinyltriméthoxysilane et le triméthoxyphénylsilane (figure 5.11).

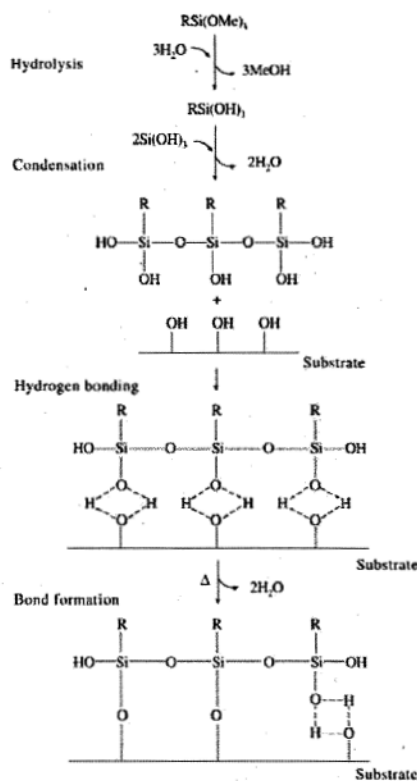


Figure 5.10 Mécanisme de réaction des trialkoxysilanes avec un substrat en milieu aqueux [107]

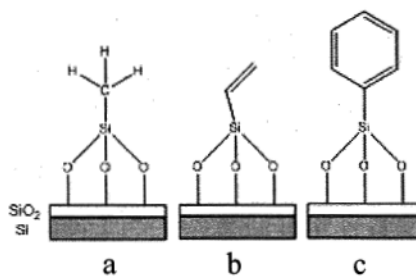


Figure 5.11 Sélection de groupements hydrophobes pouvant être greffés au silicium : (a) triméthoxyméthylsilane, (b) vinyltriméthoxysilane et (c) triméthoxyphénylsilane.

5.3 Partie expérimentale

L'approche expérimentale privilégiée consiste d'abord à éliminer l'oxyde natif de surface du silicium à l'aide d'acide fluorhydrique puis d'effectuer la condensation *in situ* des différents triméthoxysilanes sélectionnés. Le silicium sphérique (Tekna) sera utilisé comme substrat à la réaction.

5.3.1 Méthode de décapage de l'oxyde natif de surface

On place 1 g de poudre de Si dans un tube de Nalgène de 50 mL et on ajoute 10 mL d'une solution aqueuse de HF 2% p/v. Le mélange est agité durant 30 minutes à l'aide d'un barreau magnétique. On élimine la solution d'acide par centrifugation et lavage à l'eau déminéralisée. La poudre est ensuite séchée dans un four à vide durant 16 heures à 100°C.

5.3.2 Méthode de greffage *in situ* à l'aide de triméthoxysilanes

On place 10 g de poudre de Si dans un bécher de Nalgène de 600 mL et on ajoute 100 mL d'une solution de HF 2% p/v. Le mélange est agité durant 30 minutes à l'aide d'un barreau magnétique. On ajoute ensuite 2 mL du triméthoxysilane sélectionné. On agite le mélange durant 2 heures à l'aide d'un barreau magnétique à la température de la pièce. On ajoute ensuite 50 mL de dichlorométhane (densité : 1,33 g/cm³) pour effectuer une extraction liquide-liquide des nanoparticules. À cause de son hydrophobicité, la nanopoudre de silicium passe dans la phase organique. On sépare le dichlorométhane et on lave deux fois la phase organique avec de l'eau déminéralisée pour éliminer le HF. On peut ensuite évaporer le dichlorométhane à l'aide d'un évaporateur rotatif et récupérer la poudre de silicium. La poudre est placée au four à vide durant 16 heures à 100°C.

5.3.3 Caractérisation de la modification de surface

Afin de confirmer le succès du traitement de surface, on caractérise les échantillons par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier équipé d'un dispositif de

mesure de la réflectance totale atténuée (FTIR/ATR), par microscopie électronique à transmission (TEM), par spectrométrie photoélectronique X (XPS) et par thermogravimétrie couplée à un spectromètre de masse (TGA-MS).

L'analyse FTIR/ATR a été effectuée sur le spectromètre de l'IREQ (Bruker, Vertex 80v). L'utilisation de l'ATR élimine la nécessité d'effectuer une préparation de l'échantillon.

La microscopie TEM a été effectuée sur le microscope SEI Titan 80-300 du centre de recherche Environmental Molecular Sciences Laboratory (EMSL) (PNNL, Richland, WA). La préparation de l'échantillon de poudre consiste à mélanger celle-ci avec de l'acétone et de la désagglomérer dans un bain à ultrasons durant 3 minutes. Une goutte de ce mélange est déposée sur une grille de cuivre qui est ensuite séchée durant 5 minutes. La grille est installée sur un porte-échantillon « double-tilt » pour observation dans le TEM.

L'analyse XPS des poudres de silicium a été effectuée sur l'appareil du Centre de recherche de l'Hôpital St-François d'Assise (CHU de Québec) par le Dr. Pascale Chevallier. Les analyses ont été faites avec le spectrophotomètre XPS PHI 5600-ci (Physical Electronics, Eden Prairie, MN, USA). L'anode utilisée pour les spectres en survol est Al_{α} (1486,6 eV) à 300W. Les analyses ont été effectuées sans compensation de charge (neutraliseur) à un angle de 45° par rapport à la surface. L'ouverture du détecteur est à 4, surface analysée de $0,005\text{ cm}^2$. Les données ont été recueillies à température ambiante et la pression dans la chambre d'analyse était inférieure à 10^{-9} torr. Les spectres de survol ont été mesurés entre 0 et 1200 eV. Tous les spectres ont été corrigés selon les C1s à 284,5 eV.

L'analyse TGA-MS a été effectuée à l'UQAM. La chauffe a été effectuée sous atmosphère d'hélium avec un balayage de température de 30 à 1000°C et un taux de

chauffe de $20^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. L'appareil est le TGA Q500 couplé au MS Discovery de la compagnie TA Instruments.

5.3.4 Caractérisation électrochimique

La fabrication du mélange d'enduction consiste à mélanger la nanopoudre de silicium avec du noir de carbone (Denka Black) et de l'alginate de sodium (Aldrich) dans un rapport de 50:25:25 en utilisant de l'eau comme solvant pour atteindre une viscosité de ~ 8500 cP (tableau 5.1). Un mélangeur à haute énergie (SPEX Certiprep) a été utilisé pour désagglomérer et mélanger la nanopoudre. L'électrode a été pré-séchée à 75°C dans un four à convection et ensuite séchée avec soin à 110°C sous vide durant 12 heures.

Des piles de format CR2032 (Hohsen) ont été assemblées dans une boîte à gants sous atmosphère d'hélium en utilisant un séparateur Celgard 3501 et une anode de lithium de $200\text{ }\mu\text{m}$ (FMC Lithium). L'électrolyte était composé de LiPF_6 1 M dans un mélange de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diéthyle (DEC) (7:3 v/v) avec l'addition de 10%v/v de carbonate de fluoroéthylène (FEC) (Ube). Les cellules ont été déchargées galvanostatiquement et chargées à 25°C en utilisant un cycleur VMP3 (Bio-Logic) avec un taux C/24 pour les cycles de formation et un taux C/6 pour les cyclages de stabilité sur la plage de tension de 0,005-1,0 V vs. Li/Li^+ .

Tableau 5.1 Caractéristiques des mélanges d'enduction et des anodes de silicium

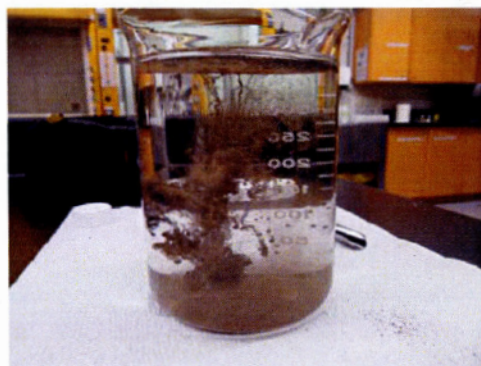
Description	Électrode		Composition du mélange d'enduction			
	Chargement (mg/cm^2)	Épaisseur (μm)	Silicium (g)	Carbone (g)	Liant (g)	Eau (g)
Référence Si	0,75	15	2,000	1,000	1,000	35,19
Si attaqué au HF 2%	0,72	16	2,009	1,000	1,005	34,68
Si-Triméthoxyméthylsilane	0,80	16	2,007	1,000	1,003	34,54
Si-Vinyltriméthoxysilane	0,80	15	2,001	1,000	1,006	34,59
Si-Triméthoxyphénylsilane	0,92	15	2,002	1,000	1,005	34,63

5.4 Résultats et discussion

Afin de confirmer le succès du traitement de surface, nous devons effectuer la caractérisation de la surface des nanoparticules de silicium traitées avec les différents triméthoxysilanes.

5.4.1 Vérification du comportement hydrophobique

On observe un changement du comportement de la nanopoudre de silicium avec l'eau. La poudre sans traitement se mouille rapidement et coule au fond du bécher (figure 5.12a) tandis que la poudre traitée avec le triméthoxyphénylsilane flotte sur l'eau : sa surface étant devenue hydrophobe (figure 5.12b).



(a)



(b)

Figure 5.12 Changement observable à la mouillabilité du silicium : (a) avant traitement : la poudre se mouille dans l'eau et coule; (b) après traitement : la poudre flotte sur l'eau et ne se mouille pas.

5.4.2 Analyse FTIR/ATR

L'élimination de la couche d'oxyde natif sur le silicium peut être confirmée par FTIR par l'observation du pic d'élongation Si-H vers 2100 cm^{-1} [75] (figure 5.13). La surface de silicium passivée à l'hydrogène n'est cependant pas stable à long terme à cause de sa tendance à s'oxyder, mais elle peut être facilement manipulée dans l'air pendant des dizaines de minutes sans dégradation mesurable.

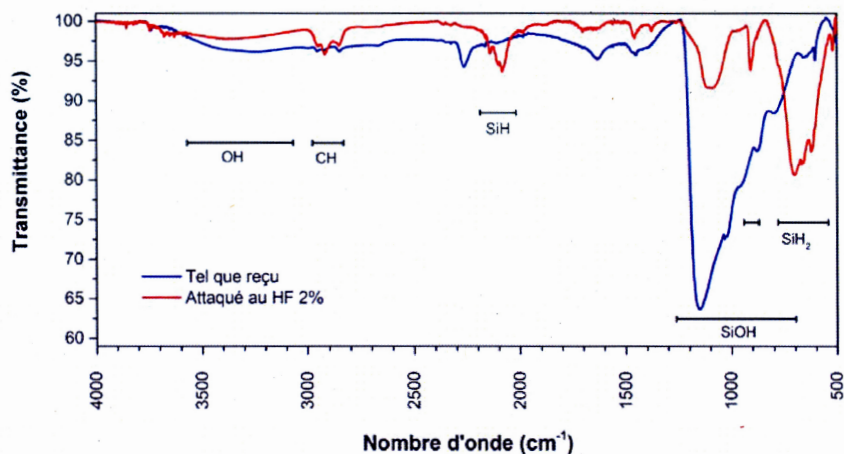


Figure 5.13 Spectre FTIR du silicium reçu de Tekna et traité au HF 2%

Grâce à la spectroscopie infrarouge, on peut également détecter la présence de silicones. Les silicones ont de fortes bandes d'absorption dans la gamme du spectre de l'infrarouge moyen, à 1260, 1100-1000 et 770 cm^{-1} [108]. On peut ainsi détecter les triméthoxysilanes condensés sur le substrat de silicium (figure 5.14).

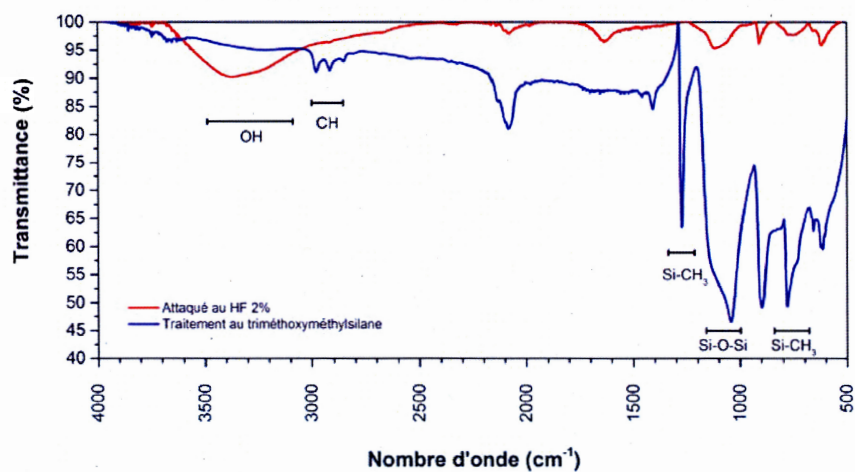
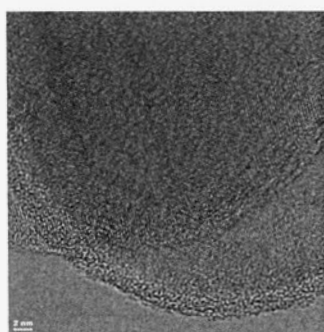


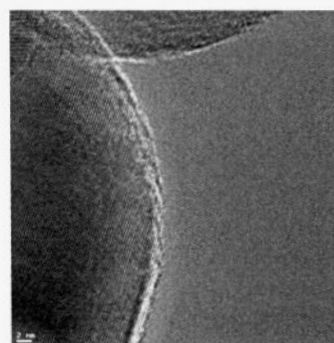
Figure 5.14 Spectre FTIR du silicium traité au HF et au triméthoxyméthylsilane

5.4.3 Microscopie TEM

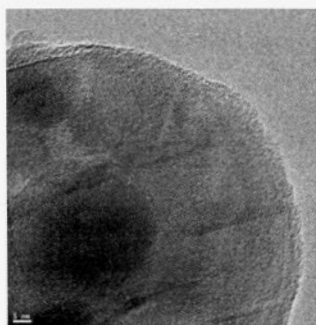
La figure 5.15 montre la surface de poudres de nanosilicium sphérique à l'aide du microscope électronique à transmission : (a) conservée sous air, (b) non passivée conservée sous argon et (c) ayant été modifiée au triméthoxyphénylsilane. Pour le silicium conservé sous air, on peut évaluer que l'épaisseur de l'oxyde natif de surface est d'environ 3 nm. Pour l'échantillon traité au triméthoxyphénylsilane, on observe une couche de surface du même ordre de grandeur mais il est cependant impossible d'en déterminer la nature exacte. On peut toutefois affirmer que la procédure de modification de surface ne change pas la morphologie des particules de silicium et ne provoque pas leur agglomération.



(a)



(b)



(c)

Figure 5.15 Micrographies TEM de la nanopoudre de silicium Tekna : (a) avec oxyde natif de surface, (b) non passivée, (c) avec surface syllilée à l'aide de triméthoxyphénylsilane

La condensation des triméthoxysilane n'entraîne pas la formation d'une monocouche (phénylsiloxane $\sim 0,8$ nm) mais plutôt une multicouche (~ 4 nm). L'épaisseur d'une couche de polysiloxane est déterminée par la concentration de la solution de triméthoxysilane. Bien qu'une monocouche soit généralement souhaitée, des résultats d'adsorption multicouche sont typiquement obtenus. Il a été calculé que le dépôt sur le verre avec une solution de triméthoxysilane à 0,25 %p/p pouvait donner huit couches moléculaires [107].

5.4.4 Analyse XPS

La spectrométrie photoélectronique X (XPS) est une méthode qui implique la mesure des spectres de photoélectrons induits par des photons de rayons X. L'échantillon est bombardé par des rayons X d'une certaine longueur d'onde qui causent l'émission de photoélectrons dont l'énergie est quantifiée. Les photoélectrons ont des énergies propres à chaque élément, ce qui permet de déterminer la composition de l'échantillon. On peut utiliser la XPS pour déterminer les éléments sur la surface d'un échantillon, elle permet d'obtenir la composition chimique sur une profondeur variant de 1 à 10 nm. La figure 5.16 montre le spectre XPS de la poudre de silicium modifiée au triméthoxyphénylsilane. Les concentrations atomiques de chaque échantillon étudié ont été déterminées à partir des spectres XPS et sont résumées au tableau 5.2.

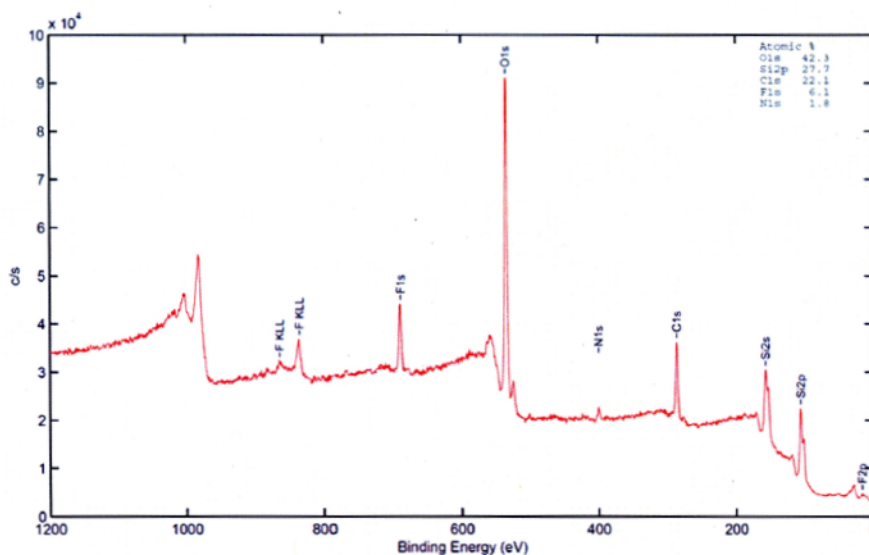


Figure 5.16 Spectre XPS de la poudre de silicium traitée avec triméthoxyphénylsilane

Tableau 5.2 Analyse chimique de surface des particules de silicium par XPS

	C1s (%at)	O1s (%at)	Si2p (%at)	F1s (%at)
Si (tel que reçu)	8,9	29,0	50,9	0,0
Si attaqué au HF 2%	2,5	66,9	29,3	1,4
Traitement-triméthoxyméthylsilane	12,3	35,2	37,9	10,7
Traitement-vinyltriméthoxysilane	16,1	36,7	34,0	9,7
Traitement-triméthoxyphénylsilane	22,1	42,3	27,7	6,1

La contribution plus importante du carbone pour les échantillons traités avec les silanes est attribuable au substituant organique (R-), ce qui confirmerait le succès du traitement au triméthoxysilane. On constate que le silicium de référence (Tekna) présente également une contribution significative en carbone, nous attribuons ce carbone à une contamination de surface ayant eu lieu avant ou après fabrication de la poudre (présence d'huile). La contribution en oxygène peut être associée à la liaison siloxane mais aussi, possiblement, à une oxydation partielle après traitement au triméthoxysilane. Chose étonnante, on observe une grande quantité d'oxygène sur

l'échantillon de silicium attaqué au HF. En effet, la couche passive Si-H n'est pas stable dans le temps et est sensible à l'oxydation de l'air [75]. La contribution en fluor est certainement liée à notre méthode de préparation en présence de HF. Il n'a cependant pas été possible de comprendre le mécanisme de fixation exact; ce pourrait être une substitution partielle des groupements silanols ou bien un résidu non solubles n'ayant pu être éliminé par le lavage à l'eau.

5.4.5 Analyse TGA-MS

L'analyse thermogravimétrique couplée à la spectrométrie de masse (TGA-MS) permet d'étudier simultanément la perte de masse de l'échantillon et la nature des produits issus des réactions de décomposition. Pour nos échantillons, il s'avère préférable d'utiliser une atmosphère inerte car la présence d'oxygène, à une température supérieure à 300°C, permet l'oxydation partielle des groupes de chaînes silicones en SiO₂ et la formation par oxydation des substituants en espèces telles que monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, le formaldéhyde, l'hydrogène et l'eau [108]. Le MS permet de suivre la composition des gaz de décomposition durant la montée en température de l'échantillon (figure 5.17).

La perte de masse initiale (sous 200°C) de l'échantillon est difficile à expliquer. En effet, à première vue, on pourrait penser qu'elle est liée à la présence d'humidité adsorbée sur l'échantillon. Cependant, on n'observe pas de signal plus élevé pour le dégagement d'eau (H₂O : 18 uma) sur le MS. On observe même une diminution jusqu'à ce que la perte de masse soit complète. Une hypothèse plausible serait qu'une portion importante des groupements méthoxy s'hydrolysent durant la chauffe (CH₃OH : 32 uma). Puisque le MS ne possède pas une haute résolution, le signal du méthanol serait dilué dans celui de l'oxygène résiduel (O₂ : 32 uma) présent avec l'eau dans l'hélium.

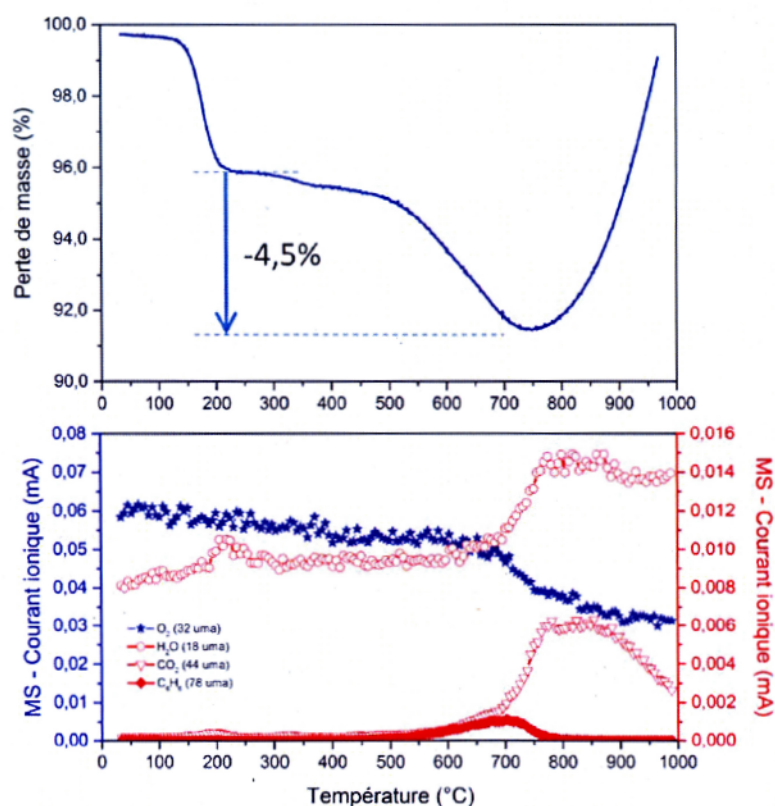


Figure 5.17 TGA-MS (à 20°C/min, sous hélium) du silicium traité au triméthoxyphénylsilane

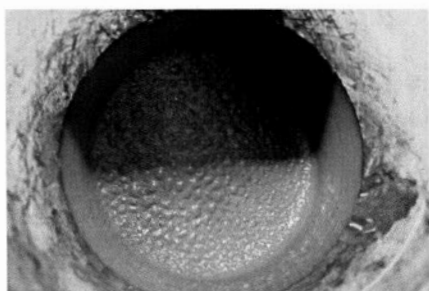
En décomposant thermiquement la couche de phénylsilane, on peut estimer une perte de masse d'environ 4-5% (figure 5.17). On peut observer que, sous hélium, le traitement au triméthoxyphénylsilane est stable jusqu'à une température d'environ 500°C. On observe ensuite la combustion du revêtement (émission de CO_2 , H_2O et émission de C_6H_6) avec l'oxygène résiduel dans l'hélium.

5.4.6 Fabrication du mélange d'enduction

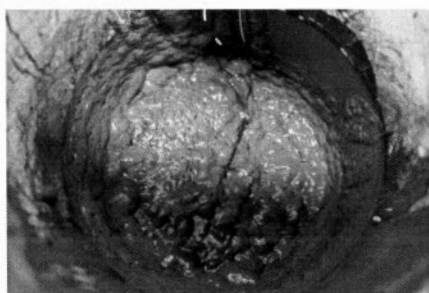
La fonctionnalisation de surface est un traitement qui s'avère efficace pour diminuer la réactivité du nanosilicium avec l'eau durant la fabrication du mélange d'électrode composite (figure 5.18). La poudre de silicium modifiée est stable avec l'eau et ne

produit aucun dégagement gazeux, même après 24 heures. La poudre non modifiée réagit avec l'eau et produit des bulles durant plus de 24 heures. Le dégagement gazeux présente un risque élevé car il peut créer une surpression durant la fabrication du mélange d'enduction dans un contenant hermétique. De plus, la qualité de l'électrode produite est affectée par la présence de bulle (ou de trous) et par la séparation partielle du carbone.

Sans traitement de surface

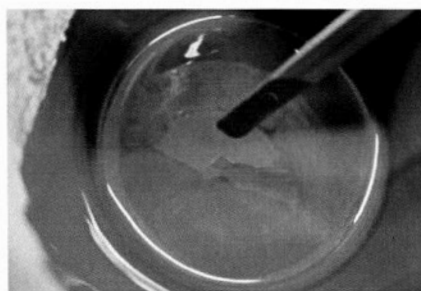


10 minutes après mélange avec eau



24 heures après mélange avec eau

Avec traitement de surface



10 minutes après mélange avec eau



24 heures après mélange avec eau

Figure 5.18 Photographies optiques du mélange d'enduction de l'anode composite

5.4.7 Évaluation électrochimique

La figure 5.19 montre les cyclages de formation des anodes composites fabriquées avec le silicium traité avec les différents triméthoxysilanes.

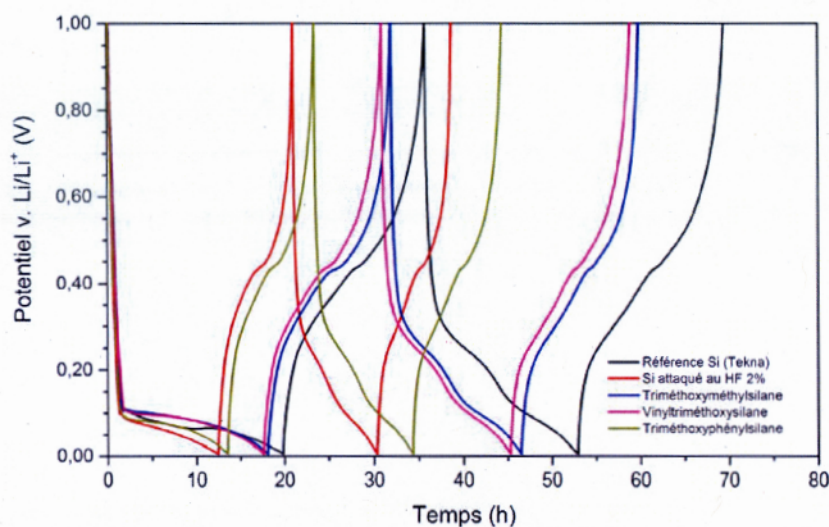


Figure 5.19 Courbes de charge/décharge (formation) pour diverses électrodes de Si à une densité de courant de $C/24$ ($0,175 \text{ A g}^{-1}$).

Les résultats des cyclages de formation sont résumés au tableau 5.3. Par comparaison avec l'anode de graphite (372 mAh g^{-1}), on mesure des capacités initiales très élevées ($1500\text{-}3000 \text{ mAh g}^{-1}$). Les capacités irréversibles initiales (ICL) sont aussi très élevées ($24\text{-}45\%$). Par rapport à la référence, le silicium traité au triméthoxysilane présente une capacité initiale moindre et une capacité irréversible initiale plus élevée.

Tableau 5.3 Calcul de la capacité initiale des piles après cyclage de formation

Description	Capacité 1 (mAh/g) charge	Capacité 1 (mAh/g) décharge	Capacité 2 (mAh/g) charge	Capacité 2 (mAh/g) décharge	ICL (%)
Référence Si	2792	3473	2887	2996	24,4
Si attaqué au HF 2%	1503	2185	1475	1625	45,4
Triméthoxyméthylsilane	2429	3173	2334	2538	30,6
Vinyltriméthoxysilane	2336	3092	2381	2502	32,4
Triméthoxyphénylsilane	1738	2370	1766	1901	36,4

La figure 5.20 montre les cyclages de stabilité des anodes fabriquées avec le silicium traité avec les différents triméthoxysilanes. Le traitement au triméthoxysilane

diminue la capacité du silicium (augmentation de l'impédance) mais n'augmente pas nécessairement sa stabilité en cyclage (diminution de la profondeur de charge/décharge). Les meilleurs résultats ont été obtenus pour le Si traité avec du triméthoxyphénylsilane.

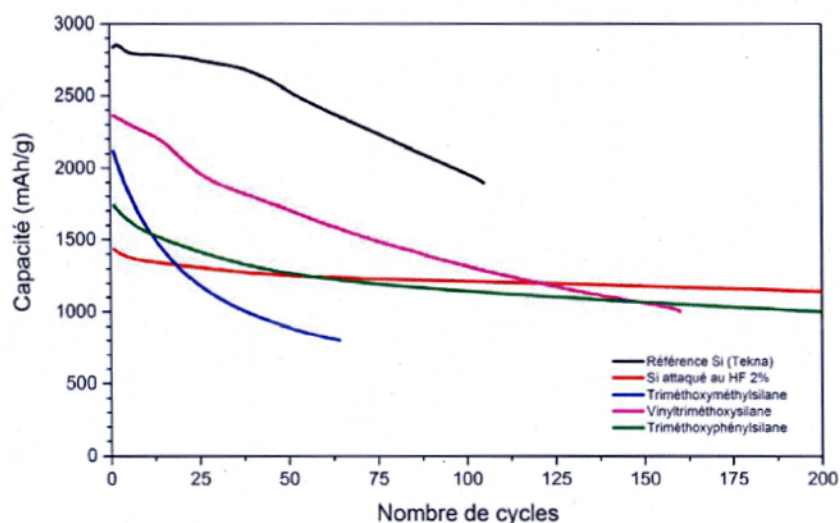


Figure 5.20 Courbes de charge/décharge (stabilité) pour diverses électrodes de Si à une densité de courant de C/6.

La figure 5.21 montre la rétention de la capacité des anodes fabriquées avec le silicium traité avec différents triméthoxysilanes. On peut aussi rappeler que l'objectif du projet de recherche visait l'amélioration de la stabilité de l'anode à base de silicium en cyclage. On en vient ainsi à la conclusion qu'aucune poudre de silicium ayant reçue le traitement au triméthoxysilane ne répond aux critères de stabilité établis à l'origine du projet : une capacité initiale supérieure à 1000 mAh g^{-1} accompagnée d'une perte inférieure à 20% après 100 cycles de charge/décharge. Cependant, contre toute attente, le silicium attaqué au HF remplit ces conditions et procure les meilleurs résultats en cyclage. Celui-ci a, de toute évidence, subi une oxydation importante de sa surface durant la fabrication de l'anode composite.

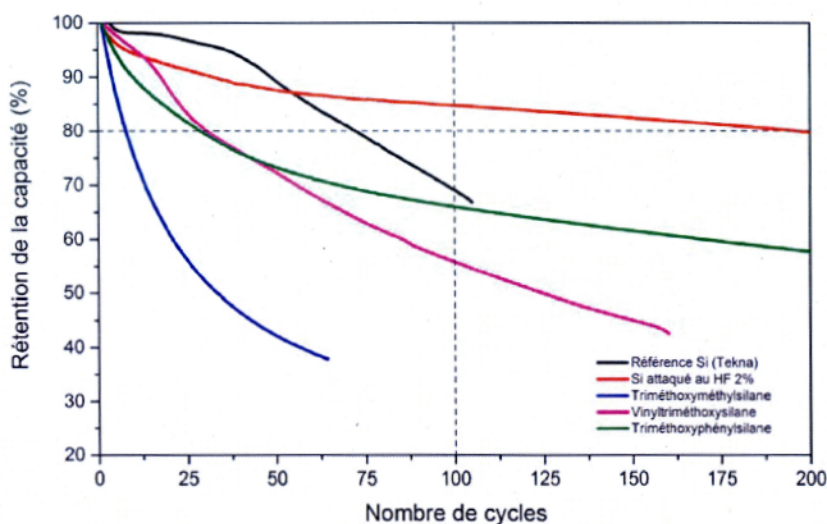


Figure 5.21 Rétention de la capacité de l'anode composite

5.5 Conclusion du chapitre

Dans cette étude, l'objectif principal était de déterminer si on pouvait améliorer les performances en cyclage d'une anode à base de silicium à l'aide de la modification de surface. Nous avons mis en évidence que la nature de la couche de passivation (la SEI) sur le silicium influence, de façon positive et négative, ses performances comme anode de pile Li-ion.

Une méthode de greffage indirecte de groupements organiques a été développée afin de modifier la surface des particules de silicium à l'aide d'une SEI « artificielle ». La première étape de la méthode est l'élimination de la couche d'oxyde natif recouvrant le silicium à l'aide de HF. Ensuite, l'ajout de triméthoxysilane à la solution de décapage provoque une modification de surface rendant les particules de silicium hydrophobes. Les particules nanométriques sont finalement séparées par extraction liquide-liquide de la solution aqueuse de HF.

Le greffage de silanes à la surface du silicium par condensation *in situ* de triméthoxysilanes a été confirmée par spectroscopie infrarouge (FTIR/ATR), par microscopie à transmission électronique, par analyse élémentaire XPS et analyse thermogravimétrique (TGA-MS). L'analyse électrochimique des anodes composites a démontré que les revêtements de silanes ont diminué la capacité initiale du silicium (augmentation de l'impédance) sans nécessairement augmenter sa stabilité en cyclage. Des résultats encourageants ont cependant été obtenus avec le traitement au triméthoxyphénylsilane. Contre toute attente, seul le silicium attaqué au HF a permis de remplir l'objectif de performance en cyclage : celui-ci est couvert d'une épaisse couche d'oxyde qui améliore ses capacités en cyclage mais qui augmente également sa perte de capacité irréversible initiale (ICL) à un niveau inacceptable (~45%).

La modification de la surface du silicium à l'aide de molécules organiques n'a pas réussi à améliorer les performances du silicium en cyclage de façon convaincante. Cependant, ce travail de recherche a permis de constater qu'un revêtement d'oxyde mince pouvait permettre d'obtenir des avantages au niveau de la stabilité en cyclage par rapport à un film de polymère. Ainsi, une céramique ne réagissant pas avec le lithium pourrait procurer les mêmes avantages sans toutefois augmenter la ICL. Cette étude a donc été initiatrice d'un projet conjoint avec la compagnie Tekna sur la nitruration de la surface du nanosilicium à haute température. Le produit ainsi développé (figure 5.22) a fait l'objet d'une demande de brevet intitulée : « Nanoparticles comprising a core covered with a passivation layer, process for manufacture and uses thereof » [109].

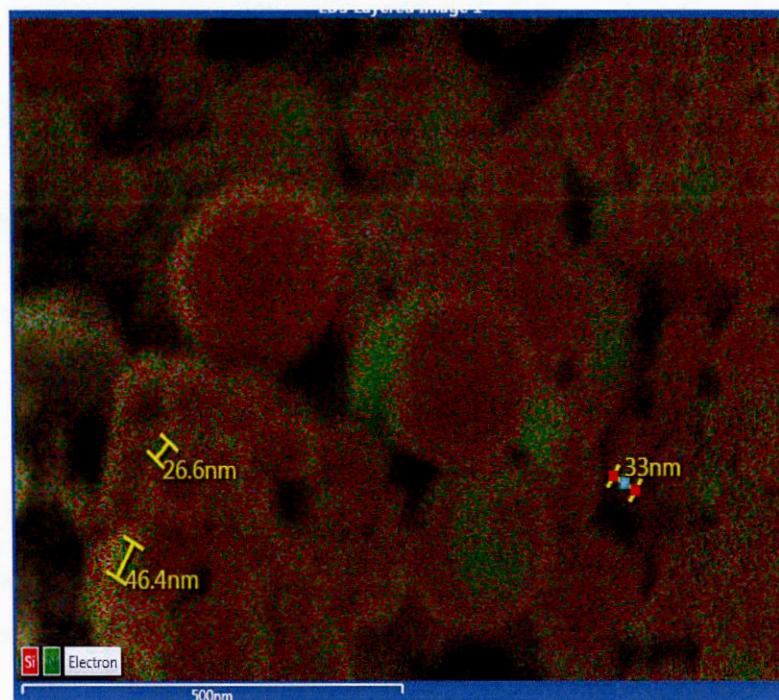


Figure 5.22 Analyse EDX de la distribution de l'azote (Si_3N_4) à la surface des nanosphères de silicium produites par synthèse au plasma induit [109] (Tescan, modèle LYRA)

CHAPITRE VI

MÉTHODE DE PRÉPARATION DE SiO_x NANO-STRUCTURÉ, ET SON UTILISATION COMME ANODE DE BATTERIE LITHIUM-ION

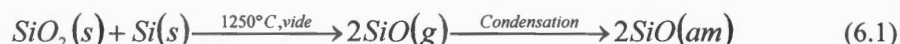
6.1 Introduction

Une façon d'améliorer les performances du silicium en cyclage est de réduire la taille des particules utilisées dans l'anode (des particules nanométriques). L'utilisation de nanoparticules aide à relaxer les contraintes mécaniques internes associées à l'important changement volumique [110]. L'emploi d'une structure filamenteuse nanométrique (ou nanofilaments) accommode les déformations dans le sens radial des fibres (direction non contrainte), évitant la pulvérisation du matériau d'anode et la perte des contacts électriques [54, 110].

On peut également améliorer les performances en cyclage en diminuant l'expansion volumique du matériau d'anode. On peut ainsi réaliser une fine dispersion de silicium dans une matrice inactive servant à relaxer les contraintes mécaniques et assurant la continuité électrique [44, 110]. Une telle dispersion du silicium peut être effectuée en utilisant un mélange de Si/SiO_2 en diminuant, en contrepartie, la capacité du matériau d'anode [111]. L'utilisation de monoxyde de silicium amorphe (SiO_x , avec $x \approx 1$) ayant subi un recuit permet une réaction de dismutation ($2\text{SiO} \rightarrow \text{SiO}_2 + \text{Si}$) [42, 112]. Le SiO_x amorphe est une phase hors équilibre [40], le recuit précipite ainsi le silicium dans une matrice de SiO_2 (amorphe) permettant la fabrication d'un matériau ayant une capacité théorique de 1338 mAh g^{-1} [43].

La première synthèse de SiO_x a été effectuée par Potter en 1907 [113]. Potter a observé une réaction rapide entre le silicium (Si) et le dioxyde de silicium (SiO_2) à une température supérieure à 1000°C . Il a démontré que si cette réaction était

produite sous atmosphère inerte, on pouvait collecter le produit de la réaction sous forme d'une poudre de couleur brune, légère, très fine et volumineuse. Le SiO_x est actuellement commercialement disponible. Il est produit à une température modérément élevée ($\sim 1250^\circ\text{C}$) et sous vide selon la réaction [41, 114] :



Le mélange équimolaire de poudres de SiO_2/Si est chauffé dans un tube sous vide jusqu'à une température d'environ 1250°C . Les réactifs produisent le SiO gazeux qui condense ensuite par nucléation hétérogène sur les surfaces froides du réacteur. Le SiO_x solide est récupéré sur les parois du réacteur pour être broyé à la granulométrie désirée. La micrographie du SiO_x commercial a été prise au microscope électronique à balayage et montre l'aspect typique du matériau (figure 6.1) avec son analyse de diffraction-X (figure 6.6). L'analyse par diffraction des rayons-X montre la nature amorphe du SiO_x commercial, en effet on y observe aucun pic de diffraction. Ceci est typique du SiO amorphe ($\text{SiO}(\text{am})$) ayant été refroidi rapidement et n'ayant pas subi de réaction de dismutation.

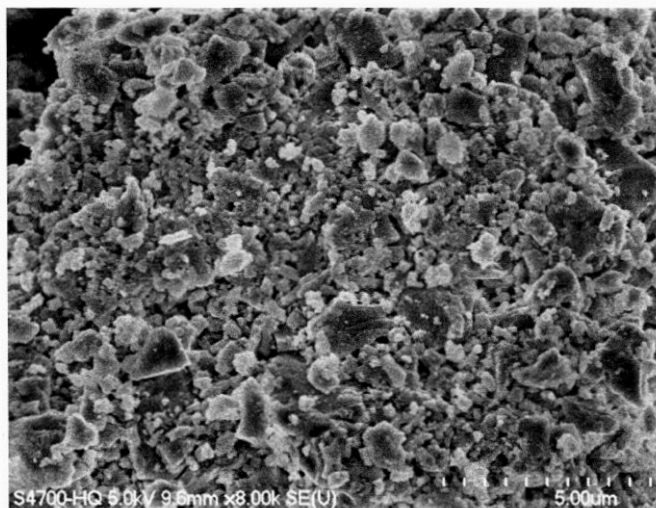
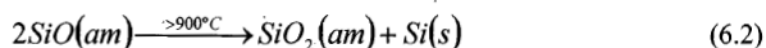


Figure 6.1 Micrographie prise au microscope électronique à balayage des particules de SiO_x disponibles commercialement (EMD Chemicals Inc.).

Le recuit d'un tel matériau à une température supérieure à 900°C et sous atmosphère inerte active la réaction de dismutation du SiO, précipitant une phase de silicium extrêmement fine dans une matrice de silice amorphe [44] :



Morita et al. [44] ont préparé un composite de Si, SiO_x et C par dismutation du monoxyde de silicium et polymérisation de l'alcool furfurylique à 1000°C. Ils ont rapporté une capacité réversible d'environ 700 mAh g⁻¹ après 200 cycles (figure 2.19). Les résultats obtenus par Morita nous ont encouragés à investiguer de plus près l'utilisation du SiO_x comme matériau de batterie Li-ion. Le SiO_x et le SiO_x mélangé au graphite ont ainsi été étudiés par Hydro-Québec [43] en vue d'une utilisation dans les batteries lithium-ion comme matériau d'anode. La capacité spécifique théorique des électrodes de SiO_x est très élevée avec 1338 mAh g⁻¹, mais l'efficacité coulombique du premier cycle de charge/décharge et la conductivité électronique du matériau sont faibles.

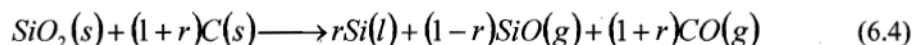
Le présent chapitre documente les travaux effectués sur une nouvelle méthode de synthèse du SiO_x à haute température (1450-1600°C). La méthode pour la préparation de SiO_x nano-structuré est donnée. Le SiO_x nanofilamentaire est obtenu à partir de la nucléation homogène de monoxyde de silicium dans un gaz vecteur à pression atmosphérique. Le matériau d'anode obtenu est ensuite évalué pour son utilisation dans la fabrication d'anode de pile Li-ion.

6.2 Stratégies proposées

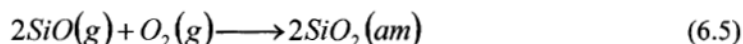
Le silicium de grade métallurgique est obtenu par la réduction carbothermique du quartz dans un four à arc électrique (section 2.2.1). La réaction 2.9 montre la réaction de production du silicium, cependant, celle-ci n'est pas complète en réalité. En effet, la présence de la réaction intermédiaire de production de monoxyde de silicium qui s'échappe du réacteur, diminue le rendement de formation du silicium [27] :



La réaction globale de production du silicium devient donc :



où r est le rendement de formation en silicium métallique. En contact avec l'oxygène de l'air, le monoxyde de silicium continue son oxydation et produit la fumée de silice, un sous-produit bien connu du procédé de réduction du silicium métallurgique :



Il pourrait donc être possible de fabriquer un réacteur à haute température (1450-1600°C) afin d'effectuer la synthèse de SiO gazeux à partir de silicium liquide et de silice solide. Pour éviter l'oxydation du SiO nouvellement formé, on doit éviter le contact avec l'oxygène de l'air. Ainsi, l'utilisation d'une atmosphère protectrice d'argon servant également de gaz vecteur pour déplacer l'équilibre de la réaction vers la production de SiO est envisagée. Le matériau produit sera caractérisé et évalué comme matériau d'anode de pile Li-ion.

6.3 Partie expérimentale

Le montage expérimental est constitué d'un four à induction (Power-Trak 200-30, Inductoterm), d'un creuset de graphite équipé d'un couvercle et d'un condensateur en acier inoxydable (figure 6.2).

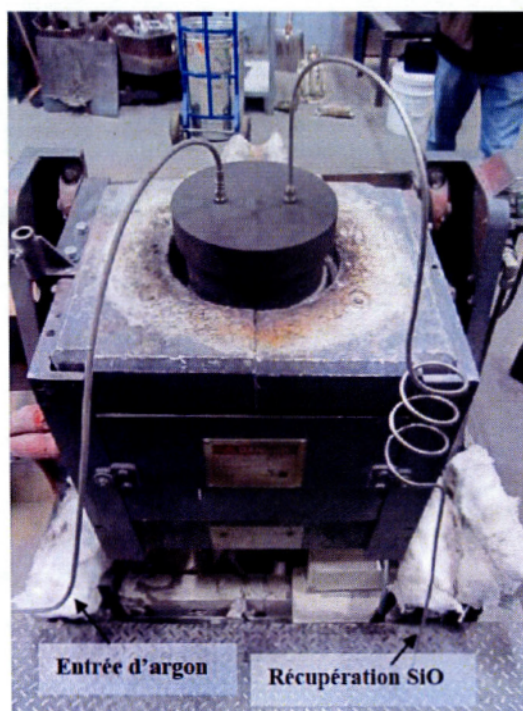


Figure 6.2 Montage expérimental pour la production de SiO_x

La méthode expérimentale suivie pour la synthèse du SiO_x est la suivante :

1. Le creuset a été rempli jusqu'à mi-hauteur de silicium concassé (< 2 mm).
2. L'induction a été démarrée à bas régime (30 kW) pour sécher le matériau.
3. La fusion du silicium a été effectuée avec une puissance de 110 kW. Le matériau devient très chaud et fond.
4. Le reste du silicium est introduit pour compléter la charge à 10 kg. La puissance du four est diminuée puis maintenue à 55 kW.
5. Suite à la fusion, le sable de silice est ajouté au métal liquide (env. 200 g).
6. Une petite quantité de particules (brunâtre) a été récupérée suite à l'addition du SiO_2 (un peu moins que 10 g).

6.4 Résultats et discussion

Durant la synthèse de SiO_x , la température du silicium liquide est portée à environ 1500°C . Après l'ajout du sable de silice, l'injection d'argon a permis de chasser l'oxygène présent dans le montage. Une fois l'oxygène complètement purgé, la réaction parasite de production de fumée de silice s'arrête ($2\text{SiO}(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow 2\text{SiO}_2(\text{s})$) et la réaction de production de particules de SiO_x démarre ($\text{SiO}(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}(\text{am})$). La couleur du produit passe donc de blanc (fumée de silice, SiO_2) (figure 6.3) à brun (SiO_x) (figure 6.4).

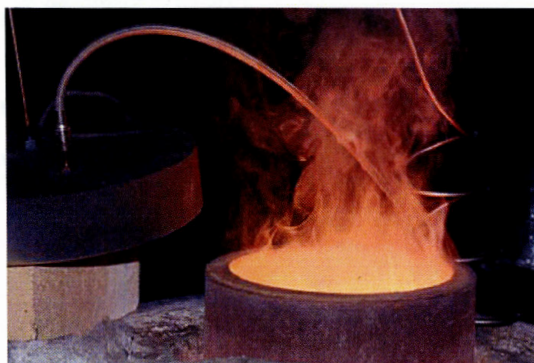


Figure 6.3 Fumée de silice, $\text{SiO}_2(\text{am})$



Figure 6.4 Récupération condensat de SiO_x (particules brunes)

Après une heure, on a produit seulement quelques grammes de SiO_x (env. 10 g). Le matériau produit est observé à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB) sous un fort grossissement. Le condensat de SiO_x produit présente des agglomérés sphériques de 2 à 10 μm de diamètre composés d'une structure fibreuse nanométrique. Les nanofilaments ont un diamètre approximatif de 50 nm et sont reliés ensemble par des sphères d'environ 100 à 150 nm de diamètre (figure 6.5).

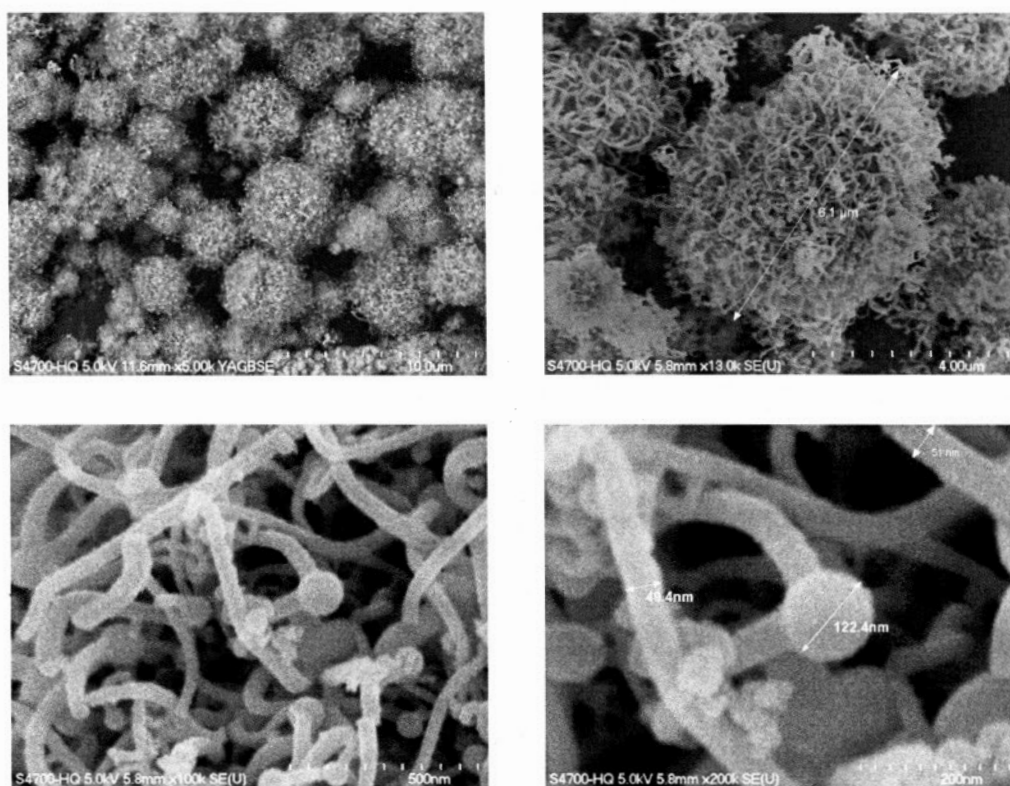


Figure 6.5 Micrographie prise au microscope électronique des particules de SiO_x synthétisées dans le procédé métallurgique à haute température

Selon l'analyse par diffraction X (figure 6.6), les particules sont composées de silice amorphe, de silicium cristallin et de carbure de silicium (forme β).

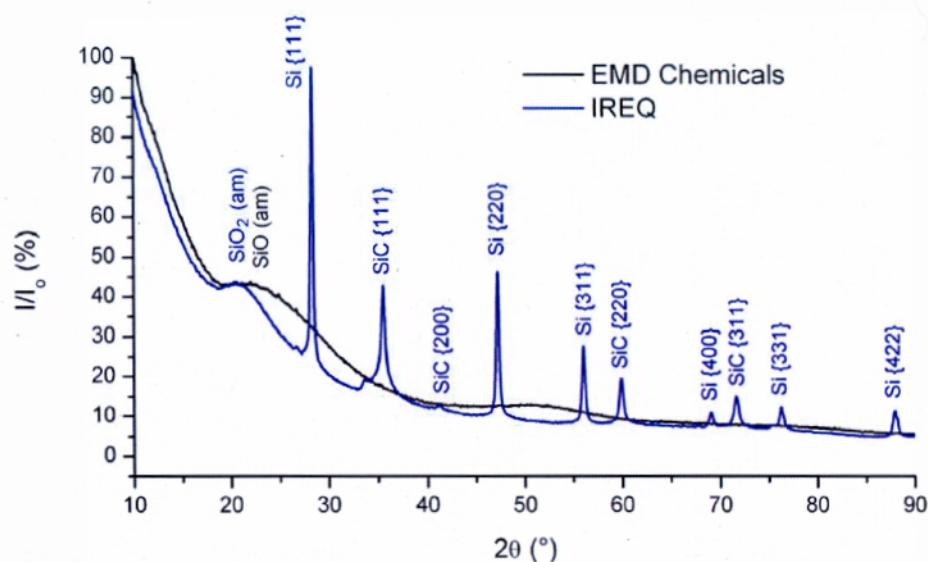


Figure 6.6 Analyse par diffraction des rayons X montrant la nature amorphe du SiO_x commercial (EMD Chemicals) comparativement au matériel IREQ.

Une électrode composite est fabriquée en mélangeant le matériel actif produit (SiO_x) avec 25 %p/p de noir de carbone (Denka black) et 25 %p/p de liant (alginate de sodium, Aldrich) dans un solvant constitué d'eau déionisée pour obtenir une dispersion homogène, puis la dispersion est déposée sur un collecteur de courant de cuivre. L'électrode est séchée à 110°C durant 20 heures sous vide. Une pile-bouton de format CR2032 est assemblée dans une boîte à gants remplie d'hélium. L'électrolyte utilisé est le LiPF_6 (1 M) dans un mélange 3:7 (v/v) de carbonate d'éthylène (EC) et de carbonate de diéthyle (DEC) avec 2 %p/p de carbonate de vinylène (VC) (Ube) et la contre-électrode est un film mince de lithium ($200\ \mu\text{m}$). Les tests électrochimiques sur la pile sont effectués par cyclage décharge/charge en mode galvanostatique sur la plage de potentiel 0,005 à 2,5 V à une vitesse de C/24 (figure 6.7). Une fois la capacité réversible mesurée, on effectue le cyclage de la pile afin de mesurer sa stabilité à une vitesse de C/6 (figure 6.8).

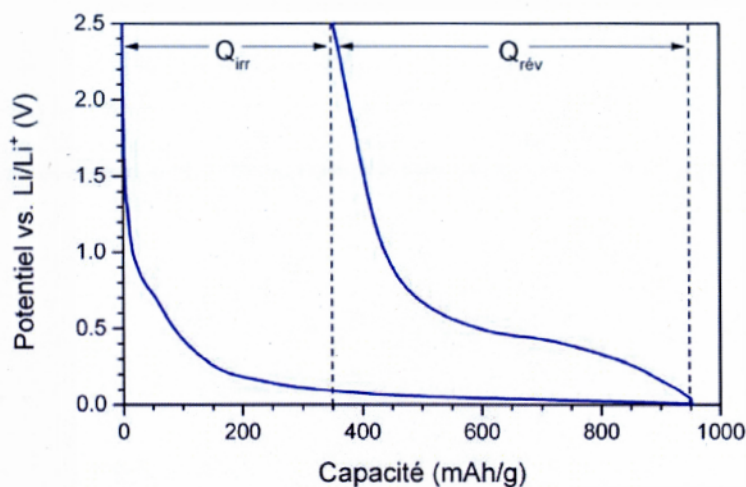


Figure 6.7 Courbe de potentiel décharge/charge du SiO_x à une vitesse de $C/24$.

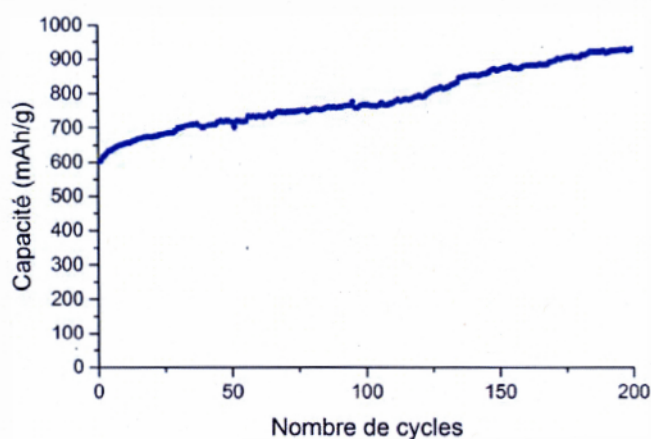


Figure 6.8 Courbe de stabilité de la capacité en cyclage à une vitesse de $C/6$.

Le SiO_x produit démontre une capacité initiale plus élevée que le graphite (950 vs. 372 mAh g^{-1}). Cependant, une large partie de cette capacité initiale est irréversible (37%) et, après cyclage de formation, on observe une capacité réversible stable d'environ 600 mAh g^{-1} . Après 200 cycles, la capacité en cyclage n'a pas diminuée,

même qu'on observe une augmentation. Cette dernière observation est inusitée, nous n'avons pas réussi à découvrir le mécanisme responsable de ce phénomène. L'hypothèse la plus plausible est que la surface spécifique du matériau augmente avec la quantité de cycles de charge/décharge.

6.5 Conclusion du chapitre

Une nouvelle méthode de synthèse du monoxyde de silicium a été développée en faisant réagir du silicium liquide et du sable de silice à haute température en absence d'oxygène. Le SiO_x condensé par nucléation homogène dans un gaz vecteur possède une structure nanofilamentaire propice à améliorer les performances en cyclage de l'anode à base de silicium. Une anode composite fabriquée avec ce matériau a effectivement démontré des performances très stables en court de cyclage et, de façon inusitée, ne perd pas de capacité mais en gagne.

Le SiO_x souffre cependant d'une haute capacité irréversible lors de sa première lithiation. Ce phénomène est lié à la formation d'un silicate de lithium (Li_4SiO_4) [45]. Pour pallier à ce problème, certains proposent la pré-lithiation du SiO_x [46-49].

Une demande de brevet a été déposée pour la méthode de condensation du SiO_x par nucléation homogène dans un gaz vecteur à partir d'un précurseur gazeux de SiO : *Procédé de préparation de SiO_x à structure filamentaire nanométrique et son utilisation comme matériau d'anode de batterie lithium-ion* [115].

Même si la pression partielle du SiO gazeux est plus élevée en augmentant la température de synthèse, la surface de réaction est grandement diminuée par la fusion du silicium. La méthode développée est peu productive : elle ne permet pas de produire de grande quantité de SiO_x . Ainsi, des modifications ont été proposées pour développer une méthode similaire de synthèse à plus basse température (1250°C) pour générer le SiO gazeux par diffusion solide sous un vide partiel.

CONCLUSION

Le graphite est présentement le matériau d'intercalation utilisé dans les anodes des piles Li-ion commerciales. La capacité spécifique de stockage du graphite est théoriquement de 372 mAh g^{-1} . D'autres composés sont à l'étude afin de procurer des avantages au niveau de la densité d'énergie. L'étude des matériaux d'anode à base d'alliages de lithium connaît un nouvel intérêt pour l'augmentation de la densité d'énergie des piles Li-ion. Le principal problème lié à l'utilisation des alliages de lithium (tels LiAl , $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$, $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$) est leur importante expansion volumique durant l'insertion et la désinsertion du lithium. Ces composés intermétalliques sont durs et fragiles; ils fissurent et se désintègrent durant le cyclage. Ceci conduit à la perte des contacts électriques et une diminution rapide de capacité de la pile en cyclage.

Le silicium possède un fort potentiel pour augmenter la densité d'énergie des piles Li-ion. La capacité théorique d'une anode de silicium est de 4200 mAh g^{-1} . Ainsi, un véhicule équipé d'une batterie ayant une anode de silicium pourrait, théoriquement, parcourir une distance supérieure de 56% à une batterie avec une anode de graphite. La diminution du volume de l'anode procure comme avantage, avec la technologie actuelle, de pouvoir augmenter la quantité de matériau de cathode d'un volume correspondant. Le silicium de grade métallurgique est un matériau peu dispendieux qui peut être obtenu par réduction carbothermique du quartz (SiO_2) dans un four à arc. Cependant, à lithiation complète, on obtient une expansion volumique de 320% pour le composé $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$; cette importante expansion volumique a pour effet de fissurer les particules de silicium et l'anode composite. Ainsi, le silicium offre une capacité nettement supérieure à celle du carbone, mais résiste mal aux cycles de charge et de décharge.

Hydro-Québec a décidé d'approfondir ses recherches sur le silicium parce qu'il constitue un candidat sérieux pour l'augmentation de la densité d'énergie de la pile Li-ion. Pour respecter les critères de faible coût de production et de nouveauté (pour la protection de la propriété intellectuelle), trois matériaux à base de silicium et n'ayant pas fait l'objet de publications ont été sélectionnés par Hydro-Québec :

- le silicium de grade métallurgique broyé mécaniquement dans un média liquide sous forme de nanopoudre;
- les nanosphères de silicium produites par évaporation/condensation dans un plasma induit;
- le SiO_x filamentaire produit par un procédé pyrométallurgique.

Le but du projet de thèse est d'étudier et de concevoir des matériaux d'anode à base de silicium permettant l'obtention de batteries Li-ion à haute densité d'énergie. L'objectif de performance est d'obtenir un matériau d'anode ayant une capacité supérieure à 1000 mAh g^{-1} accompagnée d'une perte de capacité inférieure à 20% après 100 cycles de charge/décharge.

L'utilisation de nanomatériaux a été proposée pour fabriquer une anode de silicium résistant mieux en cyclage. Il y a plusieurs avantages à utiliser des poudres nanométriques de silicium par rapport à des poudres plus grossières. Les nanoparticules de silicium peuvent accommoder plus facilement la déformation provenant de la lithiation/délithiation de l'anode sans fissurer. Un procédé d'attrition mécanique impliquant un broyage à sec et par voie humide a été utilisé pour préparer une poudre de nanosilicium à partir de morceaux de silicium métallique de grade métallurgique. L'anode Li-ion composite fabriquée à partir de cette poudre de taille nanométrique a une capacité réversible élevée de 2400 mAh g^{-1} et une stabilité en cyclage améliorée par rapport à la poudre de taille micrométrique. Il est proposé que l'amélioration de la performance du cycle de la batterie soit attribuée à l'échelle nanométrique des particules de silicium qui relaxe l'expansion volumique en raison

du comportement de superplasticité (article 1 [116]). Les poudres travaillées mécaniquement sont cependant potentiellement plus affectées par le phénomène de passivation de surface avec l'électrolyte (SEI). Le silicium nanométrique réagit avec l'eau et produit un dégagement gazeux, probablement de l'hydrogène. L'oxydation du silicium avec l'eau pourrait modifier la chimie de surface des particules en introduisant un film d'oxydes isolant d'épaisseur variable et l'hydrogène pose un problème pour la sécurité. Les travaux portant sur le broyage mécanique du silicium ont permis à Hydro-Québec de déposer deux demandes de protection de la propriété intellectuelle sur l'utilisation du silicium dans les batteries Li-ion [61, 62].

La poudre de nanosilicium sphérique produite par le procédé d'atomisation au plasma induit développé par la compagnie Tekna a été caractérisée. Les particules primaires sont cristallines et de forme sphérique; le diamètre moyen est situé entre 50 et 200 nm. La nanopoudre de silicium montre une capacité spécifique élevée (4900 mAh g^{-1}) à la première décharge et environ 12% de perte de capacité initiale irréversible. Le potentiel électrochimique de désinsertion est d'environ 0,4 V vs. Li/Li^+ . La durée de vie en cyclage est généralement courte; la capacité de l'anode atteint rapidement une valeur située sous 80% de la capacité initiale (après environ 20 cycles). L'utilisation de la nanopoudre sphérique n'a pas réussi à augmenter de façon significative la durée de vie de l'anode de silicium. Afin de mieux comprendre le mécanisme de lithiation du silicium, des essais de lithiation *in situ* dans un microscope électronique à transmission ont été effectués sur l'équipement du EMSL (article 2 [117]). L'utilisation d'une cellule avec une configuration « ouverte » a permis d'observer le changement de volume du silicium pendant la lithiation. La lithiation du silicium est un processus anisotrope : la vitesse de lithiation dépend de l'orientation cristalline. La formation de fissures n'a pas été observée, les grosses particules ($\sim 200 \text{ nm}$) n'ont pas été lithiées complètement. Nous avons cependant observé que les plus petites particules (10-20 nm) ne se fissaient pas après lithiation complète. Ces particules possédant une grande surface spécifique et étant très

réactives, il est impératif de développer une technique pour diminuer leur réactivité à l'aide d'une modification de surface.

Une méthode de modification de surface pour le silicium a été développée afin d'améliorer la stabilité chimique de la surface du nanosilicium. L'objectif spécifique est de déterminer si on peut améliorer les performances en cyclage d'une anode à base de silicium à l'aide d'une SEI « artificielle ». La méthode de greffage indirecte développée consiste à éliminer l'oxyde natif de surface par l'emploi d'une solution aqueuse de HF 2% puis à l'ajout dans le mélange aqueux d'une faible quantité de triméthoxysilane. Le traitement rend les particules de nanosilicium hydrophobes. Ainsi, celles-ci peuvent être séparées par extraction liquide-liquide avec du dichlorométhane. L'efficacité du traitement a été confirmée à l'aide de la spectroscopie infrarouge, par microscopie électronique à transmission, par analyse élémentaire XPS et analyse thermogravimétrique. L'analyse galvanostatique effectuée sur les anodes composites a démontré que les revêtements de silanes ont diminués la capacité initiale du silicium (augmentation de l'impédance) sans nécessairement augmenter la stabilité en cyclage. Des résultats positifs ont été obtenus avec le traitement au triméthoxyphénylsilane mais les objectifs de performance en cyclage n'ont pas été atteints. La modification de la surface du silicium à l'aide de molécules organiques n'a pas réussi à améliorer les performances du silicium en cyclage de façon convaincante. Cependant, ce travail de recherche nous a permis de constater qu'un revêtement céramique mince (constitué d'oxydes) pouvait permettre d'obtenir les mêmes avantages au niveau de la stabilité en cyclage qu'un polymère. Ainsi, une céramique ne réagissant pas avec le lithium pourrait procurer les mêmes avantages sans toutefois augmenter la ICL. Cette étude a donc été initiatrice d'un projet conjoint avec la compagnie Tekna sur la nitruration de la surface du nanosilicium à haute température. Le produit ainsi développé a fait l'objet d'une demande de brevet [109].

Une nouvelle méthode de synthèse du monoxyde de silicium a été développée dans un four à induction en faisant réagir du silicium liquide et du sable de silice à haute température en absence d'oxygène. Le SiO_x condensé par nucléation homogène dans un gaz vecteur possède une structure nanofilamentaire propice à améliorer les performances en cyclage de l'anode à base de silicium. Une anode composite fabriquée avec ce matériau a effectivement démontré des performances très stables en cours de cyclage ($> 600 \text{ mAh g}^{-1}$) et, de façon inusitée, ne perd pas de capacité mais en gagne. Le SiO_x produit souffre cependant d'une haute capacité irréversible lors de sa première lithiation (ICL : 37%). Ce phénomène est lié à la formation d'un silicate de lithium (Li_4SiO_4). Une demande de brevet a été déposée pour la méthode de condensation du SiO_x par nucléation homogène dans un gaz vecteur à partir d'un précurseur gazeux de SiO [115].

L'objectif principal du projet de la thèse était d'améliorer la stabilité de l'anode à base de silicium en cyclage. Aucun des matériaux à base de silicium étudiés n'est parvenu à rencontrer les objectifs de performances. En effet, seuls le nanosilicium oxydé et le SiO_x ont approché ces performances; ils perdent cependant une capacité supérieure à 35% dès leur premier cycle de charge/décharge. À la lumière de ces résultats, il serait raisonnable de penser que si ces deux matériaux pouvaient subir avec succès un traitement de prélithiation, on pourrait obtenir (en les mélangeant) les performances désirées. Malgré que l'objectif principal n'est pas été atteint, nous avons tout de même réussi à produire de la nouvelle propriété intellectuelle pour Hydro-Québec portant sur l'utilisation du silicium comme matériau de batterie Li-ion.

ANNEXE A

MONTAGE DES PILES ET ÉVALUATION ÉLECTROCHIMIQUE D'UNE DEMI-PILE

A.1 Fabrication d'une demi-pile

A.1.1 Fabrication d'une électrode composite par enduction

On doit d'abord préparer une dispersion des ingrédients de l'électrode composite dans un solvant. Les dispersions solide/liquide sont des systèmes formés d'un liquide dans lequel sont immergées de petites particules solides (exemple : peintures). Typiquement, la phase continue liquide est une phase aqueuse ou organique. La dispersion est utilisée comme intermédiaire de fabrication : on fabrique une dispersion qui est dans un état liquide, on l'applique par étalement et on fait une transformation physique (évaporation) ou chimique (réaction de polymérisation) pour faire passer le film à l'état solide [118].

La détermination de la formulation de l'électrode composite pour l'évaluation des matériaux à base de silicium s'est effectuée par une optimisation semi-empirique de la composition du mélange. Nous avons exploré différentes formulations décrites dans la littérature puis mesuré les performances des formulations pour un seul matériau (une nanopoudre de silicium obtenue par synthèse au plasma). Nous avons choisi de retenir la formulation qui donnait les meilleurs résultats pour ce matériau de silicium. Ainsi, nous avons sélectionné une méthode inspirée d'un mélange décrit par Scoyer [119]. Nous avons cependant substitué le liant utilisé (carboxyméthylcellulose sodique ou CMC) par l'alginate de sodium [120]. Nous avons utilisé cette recette

pour comparer les performances des différents matériaux actifs à base de silicium étudiés.

A.1.2 Méthode de fabrication de la dispersion de matériel actif à base de silicium

Le mélange de la cathode est préparé en mélangeant 10,0 g de poudre de silicium avec 5,0 g de noir de carbone (Denka black) et 100,0 g d'une solution aqueuse d'alginate de sodium 5,0 %p/p (Aldrich) dans une jarre céramique (figure A.1a). Les proportions massiques de Si/Denka/Alginate sur une base sèche sont donc 50/25/25. Une quantité supplémentaire d'eau déminéralisée (50 g) est ajoutée afin d'obtenir un mélange à environ 10 %p/p de solide. On ajoute au mélange 250 g de média de céramique (figure A.1b, Norstone) et on met la jarre sur un mélangeur à rouleaux durant 16 heures. La viscosité finale est ajustée (au besoin) par une petite quantité d'eau déionisée.



(a)



(b)

Figure A.1 Préparation de la dispersion du mélange composite [gauche] et média de céramique utilisé pour le brassage au mélangeur à rouleaux [droite]

A.1.3 Méthode d'épandage du film de la dispersion sur le collecteur de courant

Pour épandre un film de la dispersion sur le collecteur de courant (cuivre), on utilise un équipement spécialisé : le « doctor blade » (figures A.2 et A.3). Cet équipement sert à étaler un film mince de la dispersion, d'épaisseur précise et uniforme (enduction). Le gabarit d'épaisseur mesure 100 μm d'épaisseur (ou 4 mils). L'épandage humide est ensuite séché au four à convection à 75°C durant 15 minutes (figure A.4) puis dans une étuve sous vide à 75°C durant 16 heures pour éliminer

toute trace d'eau. La mesure de l'épaisseur de l'électrode composite de silicium, après séchage, est d'environ 10 μm .

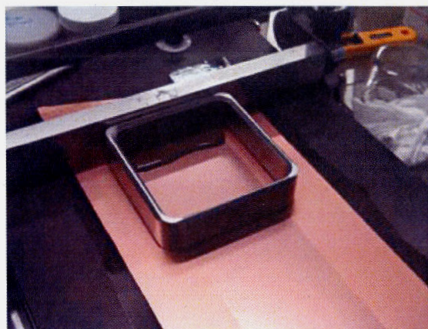


Figure A.2 Méthode « doctor blade » avec gabarit d'épaisseur

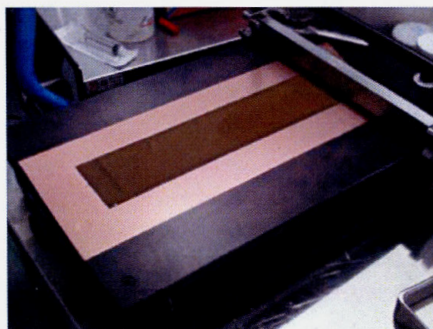


Figure A.3 Épandage du mélange



Figure A.4 Après séchage

A.1.4 Sélection de l'électrolyte

La sélection du solvant de l'électrolyte est un aspect important de la pile : il doit être capable de dissoudre le sel de lithium complètement, doit transporter facilement les ions par sa faible viscosité et sur une large gamme de températures et doit être sécuritaire et inerte aux autres composantes de la batterie.

Les carbonates sont aprotiques et polaires, ont une constante diélectrique élevée et peuvent dissoudre les sels de lithium jusqu'à de hautes concentrations ($\geq 1 \text{ M}$). Ils procurent également une bonne compatibilité avec les matériaux d'électrodes de la

pile sur une grande plage de potentiel. Le carbonate d'éthylène (EC) (figure A.5a) est présent dans plusieurs formulations d'électrolytes commerciaux, mais il est un solide à la température de la pièce. Plusieurs formulations de solvants incluent le EC pour ses propriétés attrayantes (notamment au niveau de la SEI), cependant, une deuxième composante (comme le carbonate de diéthyle, ou DEC : figure A.5b) doit être ajoutée afin d'abaisser le point de fusion et la viscosité du mélange [10]. Nous utilisons également dans le solvant un additif de carbonate de vinylène (VC) (figure A.5c) parce qu'il a été démontré que sa présence dans l'électrolyte est bénéfique à la stabilité de la SEI du silicium durant le cyclage [121]. Ainsi, l'addition de 2 v% de VC améliore significativement la stabilité en cyclage [122].

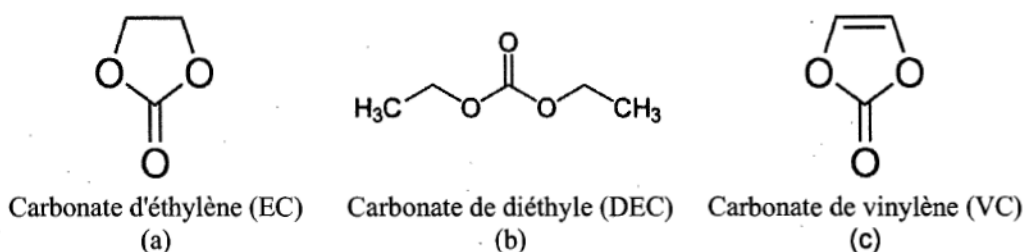


Figure A.5 Carbonates organiques pouvant constituer le solvant de l'électrolyte

L'électrolyte liquide doit être isolant électronique, c'est pourquoi le solvant possède une constante diélectrique élevée. Il doit cependant être conducteur ionique, il doit ainsi contenir des ions mobiles provenant d'un composé ionique. La plupart des électrolytes pour les piles Li-ion utilisent présentement le LiPF_6 (figure A.6) comme sel de lithium. Les solutions de LiPF_6 offrent une grande conductivité ionique (10^{-2} S/cm), un nombre de transport élevé pour les ions Li^+ ($\sim 0,35$) et fournissent des caractéristiques de sécurité acceptables. Il est cependant relativement dispendieux et hygroscopique : le LiPF_6 produit de l'acide fluorhydrique (HF) en présence d'eau (il doit être manipulé dans un environnement sec) [10].



Figure A.6 Hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6)

A.1.5 Montage de la demi-pile

La cathode (électrode contenant le matériau actif à évaluer) est introduite dans une pile au lithium de type pile-bouton (figure A.7).

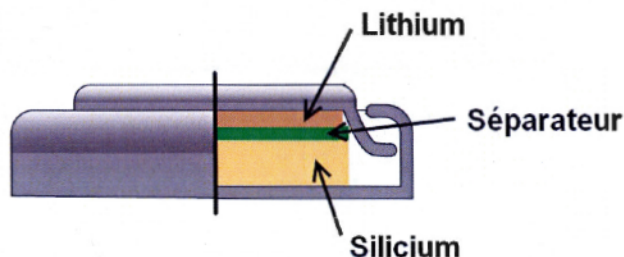


Figure A.7 Pile-bouton (ou demi-pile)

Cette pile comporte une anode en lithium métallique (200 μm , Honjo Metal) séparée par une pellicule en polypropylène (Celgard 3501 : figure A.8) trempée dans une solution électrolytique (EC/DEC (7:3) + 2%VC + LiPF_6 1M, Ube). Le tout est monté dans un boîtier de format CR2032 en acier inoxydable (Hohsen). L'opération de montage de la demi-pile est effectuée en boîte à gants sous atmosphère d'hélium à cause de la sensibilité de l'électrolyte et du lithium pour l'oxygène et l'humidité (figure A.9).

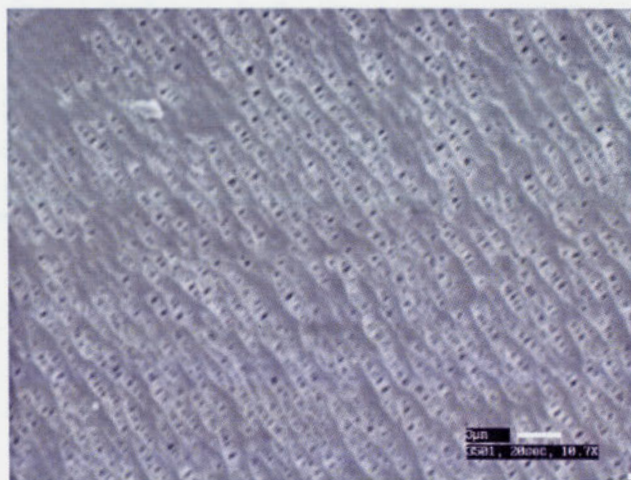


Figure A.8 Micrographie d'un séparateur Celgard 3501 [10]



Figure A.9 Montage de pile-bouton en boîte à gants

A.1.6 Cyclage galvanostatique

Les performances de la pile-bouton sont évaluées à l'aide d'un potentiostat (figure A.10) :



Figure A.10 Potentiostat/Galvanostat VMP3 (Bio-Logic)

Les mesures électriques sont prises par cyclage en mode galvanostatique (courant constant, potentiel variable) (figure A.11). Le courant est imposé jusqu'à des limites de potentiel définies pour la charge et la décharge de la pile soient atteints. Cette technique permet de charger et décharger la pile à une vitesse déterminée en mesurant la variation du potentiel de la cathode (matériel actif) par rapport à l'électrode de référence (Li/Li^+).

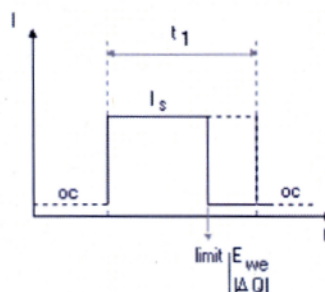


Figure A.11 Schéma du mode de cyclage galvanostatique (EC Lab)

A.1.7 Mesure de la capacité spécifique réelle du matériau d'électrode

Afin d'évaluer la capacité réelle d'un matériau d'électrode, on doit effectuer un cyclage de formation à une vitesse faible (C/24) pour approcher les valeurs thermodynamiques du matériau (figure A.12).

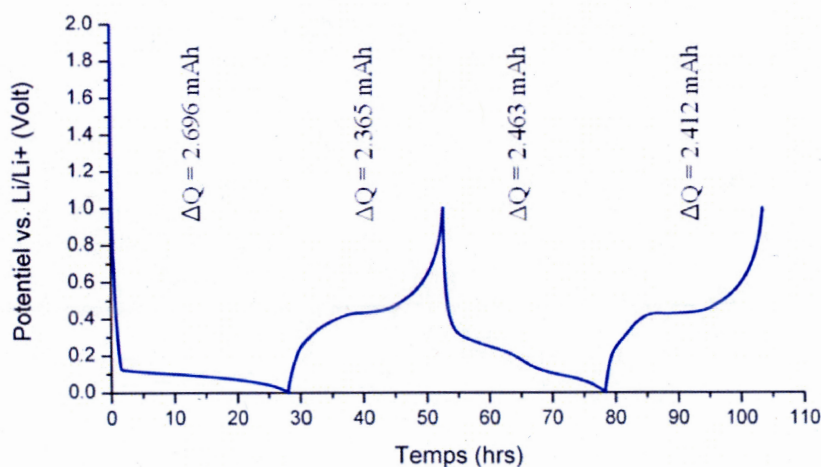


Figure A.12 Cyclage de formation du silicium issu de la synthèse au plasma induit à un courant de C/24 (96,1 μ A) entre 5 mV et 1,0 V (poids actif : 0,549 mg)

Le courant imposé lors du cyclage de formation (C/24) est calculé à partir de la capacité spécifique théorique du matériel actif à évaluer ($C_{th} = 4200 \text{ mAh/g}$) et de son poids dans la cathode de la pile-bouton (m_{Si}) :

$$i = m_{Si} \times C_{th} = \frac{(0,549 \times 10^{-3} \text{ g}) \times \left(4200 \frac{\text{mAh}}{\text{g}} \right)}{24 \text{ h}} = 96,1 \mu\text{A} \quad (\text{A.1})$$

Le cyclage de formation correspond aux deux premiers cycles de décharge/charge⁶ de la pile-bouton. On utilise généralement le deuxième cycle de charge du silicium pour calculer sa capacité réelle (réversible) :

$$Q_{rev} = \frac{\Delta Q}{m_{Si}} = \frac{2,412mAh}{0,549 \times 10^{-3} g} = 4390 \frac{mAh}{g} \quad (A.2)$$

On peut aussi calculer la capacité irréversible de la première décharge :

$$ICL = \frac{\Delta Q}{m_{Si}} = \frac{2,696mAh - 2,412mAh}{0,549 \times 10^{-3} g} = 520 \frac{mAh}{g} \quad (A.3)$$

La valeur de la capacité irréversible initiale correspond ainsi à 12% de la capacité réversible :

$$\%ICL = \frac{ICL}{Q_{rev}} \times 100\% = 11,8\% \quad (A.4)$$

Cette valeur est néfaste aux performances globale de la pile lithium-ion parce qu'elle représente la partie des ions Li^+ qui seront initialement piégés par l'anode de silicium ou sa SEI (ils ne pourront donc pas participer à la réaction : baisse de la densité d'énergie de la pile).

Le calcul de l'efficacité coulombique du premier et du deuxième cycle décharge/charge permet de mesurer la portion de la quantité initiale d'ions Li^+ retournés par la cathode de silicium à l'anode de lithium métallique selon le cycle correspondant (le reste est piégé de façon irréversible par la cathode). L'efficacité du premier cycle est toujours inférieure au deuxième, en effet, il est très affecté par le phénomène de passivation (SEI).

$$Eff_{-1} = \frac{2,365mAh}{2,696mAh} \times 100\% = 87,7\% \quad (A.5)$$

⁶ Dans le cas d'un matériau d'anode, on débute par la décharge de la pile-bouton (ex. : insertion du Li^+ dans le silicium). Dans le cas d'un matériau de cathode, on débute par la charge (ex. : déinsertion du Li^+ de $LiFePO_4$).

$$Eff_{.2} = \frac{2,412mAh}{2,463mAh} \times 100\% = 97,9\% \quad (A.6)$$

L'évaluation de la stabilité en cyclage sert à déterminer la durée de vie de la cathode (vie calendaire). La valeur du courant est normalement plus élevée ($C/6$) afin d'accélérer la vitesse d'acquisition de données (figure A.13). On calcule la valeur du courant imposé en utilisant le deuxième cycle de charge du cyclage de formation :

$$i = \frac{\Delta Q}{6h} = \frac{2,412mAh}{6h} = 0,402mA \quad (A.7)$$

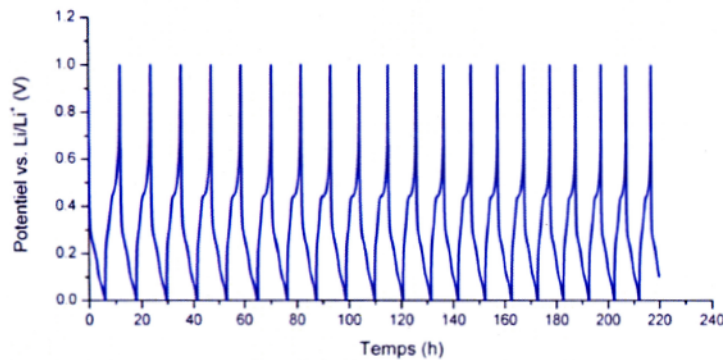


Figure A.13 Cyclage de stabilité du silicium issu de la synthèse par plasma induit à un courant de $C/6$ (0,402 mA) entre 5 mV et 1,0 V (poids actif : 0,549 mg)

On représente généralement les résultats en stabilité par un graphique de la capacité de charge par rapport au nombre de cycles effectués (figure A.14).

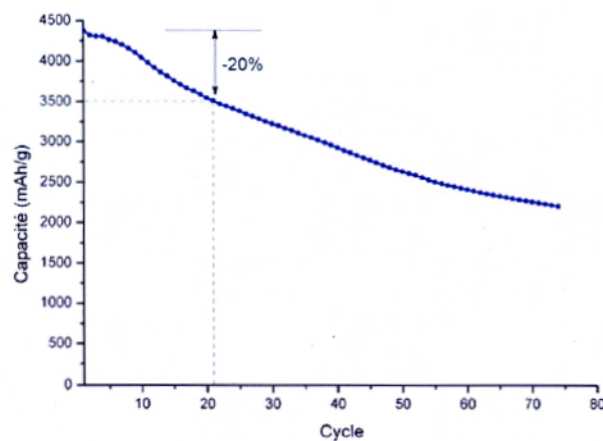


Figure A.14 Stabilité de la capacité du silicium issu de la synthèse au plasma induit à un courant de $C/6$

On peut alors constater que la cathode de silicium perd 20% de sa capacité initiale après seulement 21 cycles de décharge/charge complets.

RÉFÉRENCES

1. Duval, M. and Y. Giguère, *Electrochemical cell for polymer electrolyte-lithium batteries (ACEP)*, vol. US 5,360,684. 1994.
2. Goodenough, J.B., et al., *Cathode materials for secondary (rechargeable) lithium batteries*, vol. US 5,910,382. 1999.
3. Armand, M., et al., *New electrode materials with high surface conductivity*, vol. CA 2,307,119. 2000.
4. Zaghib, K., et al. *Batteries de type ion-lithium de haute sécurité à recharge rapide pour le transport terrestre et le stockage d'énergie*. in *21st World Energy Congress*. 2010. Montréal.
5. Wu, H. and Y. Cui, *Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries*. *Nano Today*, 2012. 7(5): p. 414-429.
6. Ragone, D.V., *Review of Battery Systems for Electrically Powered Vehicles*. 1968: Society of Automotive Engineers.
7. Abruna, H.D., Y. Kiya, and J.C. Henderson, *Batteries and electrochemical capacitors*. *Physics Today*, 2008. 61(12): p. 43-47.
8. Pandolfo, A.G. and A.F. Hollenkamp, *Carbon properties and their role in supercapacitors*. *Journal of Power Sources*, 2006. 157(1): p. 11-27.
9. Ehsani, M., Y. Gao, and A. Emadi, *Modern Electric, Hybrid Electric, and Fuel Cell Vehicles: Fundamentals, Theory, and Design, Second Edition*. 2009: Taylor & Francis.
10. Reddy, T., *Linden's Handbook of Batteries, 4th Edition*. 2010: McGraw-hill.
11. Orsini, F., et al., *In situ Scanning Electron Microscopy (SEM) observation of interfaces within plastic lithium batteries*. *Journal of Power Sources*, 1998. 76(1): p. 19-29.
12. Tarascon, J.M. and M. Armand, *Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries*. *Nature*, 2001. 414(6861): p. 359-367.
13. Scrosati, B., *Lithium Rocking Chair Batteries: An Old Concept?* *Journal of The Electrochemical Society*, 1992. 139(10): p. 2776-2781.
14. Dunn, B., H. Kamath, and J.-M. Tarascon, *Electrical Energy Storage for the Grid: A Battery of Choices*. *Science*, 2011. 334(6058): p. 928-935.
15. Thackeray, M., *Lithium-ion batteries: An unexpected conductor*, *Nat Mater*, 2002. 1(2): p. 81-82.
16. Obrovac, M.N., et al., *Alloy Design for Lithium-Ion Battery Anodes*. *Journal of The Electrochemical Society*, 2007. 154(9): p. A849-A855.

17. Kinoshita, K. and K. Zaghib, *Negative electrodes for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2002. **110**(2): p. 416-423.
18. Zaghib, K., et al., *Advanced Electrodes for High Power Li-ion Batteries*. Materials, 2013. **6**(3): p. 1028-1049.
19. Dey, A.N., *Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes*. Journal of The Electrochemical Society, 1971. **118**(10): p. 1547-1549.
20. Bélanger, A. and M. Robitaille, *Dense anodes of lithium alloys for all solid batteries*, vol. US 4,794,060. 1988.
21. Zhang, W.-J., *A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(1): p. 13-24.
22. Zaghib, K., M. Gauthier, and M. Armand, *Expanded metal a novel anode for Li-ion polymer batteries*. Journal of Power Sources, 2003. **119-121**(0): p. 76-83.
23. Bale, C.W., et al., *FactSage thermochemical software and databases — recent developments*. Calphad, 2009. **33**(2): p. 295-311.
24. Boukamp, B.A., G.C. Lesh, and R.A. Huggins, *All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix*. Journal of The Electrochemical Society, 1981. **128**(4): p. 725-729.
25. Dosaj, V., M. Kroupa, and R. Bittar, *Silicon and Silicon Alloys, Chemical and Metallurgical*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2000, John Wiley & Sons, Inc.
26. Runyan, W.R., *Silicon*, in *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. 2000, John Wiley & Sons, Inc.
27. Schei, A., J.K. Tuset, and H. Tveit, *Production of High Silicon Alloys*. 1998: Akademika Publishing.
28. Timminco, *Annual report 2008*. 2008.
29. Li, J., et al., *Technical Challenges and Progress in Fluidized Bed Chemical Vapor Deposition of Polysilicon*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2011. **19**(5): p. 747-753.
30. Masatomo, S., et al., *Effect of hydrogen radical on decomposition of chlorosilane source gases*. Journal of Physics: Conference Series, 2013. **441**(1): p. 012003.
31. Filtvedt, W.O., et al., *Chemical vapor deposition of silicon from silane: Review of growth mechanisms and modeling/scaleup of fluidized bed reactors*. Solar Energy Materials and Solar Cells, 2012. **107**(0): p. 188-200.
32. Jiao, Y., et al., *Siemens and siemens-like processes for producing photovoltaics: Energy payback time and lifetime carbon emissions*. JOM, 2011. **63**(1): p. 28-31.
33. Yasuda, K. and T. Okabe, *Solar-grade silicon production by metallothermic reduction*. JOM, 2010. **62**(12): p. 94-101.
34. Li, H., et al., *A High Capacity Nano Si Composite Anode Material for Lithium Rechargeable Batteries*. Electrochemical and Solid-State Letters, 1999. **2**(11): p. 547-549.

35. Liu, X.H., et al., *Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation*. ACS Nano, 2012. **6**(2): p. 1522-1531.
36. Xue, L., et al., *Three-dimensional porous Sn-Cu alloy anode for lithium-ion batteries*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(24): p. 7310-7314.
37. Wang, G.X., et al., *Innovative nanosize lithium storage alloys with silica as active centre*. Journal of Power Sources, 2000. **88**(2): p. 278-281.
38. Davis, J.R., Jr., et al., *Impurities in silicon solar cells*. Electron Devices, IEEE Transactions on, 1980. **27**(4): p. 677-687.
39. Forwald, K.R. and L. Arnberg, *Microstructural development in rapidly solidified silicon-rich alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2001. **304-306**(0): p. 125-128.
40. Hwa, Y., C.-M. Park, and H.-J. Sohn, *Modified SiO as a high performance anode for Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2013. **222**(0): p. 129-134.
41. Klein, H.-D. and F. Konig, *Production, Properties and Application of Silicon Monoxide*, in *Tailor-made silicon-oxygen compounds: from molecules to materials*. 1996, Vieweg.
42. Mamiya, M., et al., *Preparation of fine silicon particles from amorphous silicon monoxide by the disproportionation reaction*. Journal of Crystal Growth, 2001. **229**(1-4): p. 457-461.
43. Guerfi, A., et al., *SiO_x-graphite as negative for high energy Li-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2011. **196**(13): p. 5667-5673.
44. Morita, T. and N. Takami, *Nano Si Cluster-SiO_x-C Composite Material as High-Capacity Anode Material for Rechargeable Lithium Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(2): p. A425-A430.
45. Chang, W.-S., et al., *Quartz (SiO₂): a new energy storage anode material for Li-ion batteries*. Energy & Environmental Science, 2012. **5**(5): p. 6895-6899.
46. Zhao, J., et al., *Metallurgically lithiated SiO_x anode with high capacity and ambient air compatibility*. Proceedings of the National Academy of Sciences, 2016. **113**(27): p. 7408-7413.
47. Kim, H.J., et al., *Controlled Prelithiation of Silicon Monoxide for High Performance Lithium-Ion Rechargeable Full Cells*. Nano Letters, 2016. **16**(1): p. 282-288.
48. Kim, H.J., et al., *An Efficient and Controllable Prelithiation of Silicon Monoxide for Improving Energy Density of Lithium-Ion Rechargeable Full Cells*. Meeting Abstracts, 2016. **MA2016-02**(3): p. 281.
49. Chen, T., et al., *Recent advancement of SiO_x based anodes for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2017. **363**(Supplement C): p. 126-144.
50. Fukui, H., et al., *Structures and lithium storage performance of Si-O-C composite materials depending on pyrolysis temperatures*. Journal of Power Sources, 2013. **243**(0): p. 152-158.

51. Xing, W., et al., *Pyrolyzed Polysiloxanes for Use as Anode Materials in Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 1997. **144**(7): p. 2410-2416.
52. Zhang, X.-W., et al., *Electrochemical performance of lithium ion battery, nano-silicon-based, disordered carbon composite anodes with different microstructures*. Journal of Power Sources, 2004. **125**(2): p. 206-213.
53. Chan, C.K., et al., *Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires*. Journal of Power Sources, 2009. **189**(1): p. 34-39.
54. Chan, C.K., et al., *High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires*. Nat Nano, 2008. **3**(1): p. 31-35.
55. Maranchi, J.P., et al., *Interfacial Properties of the a-Si/Cu :Active-Inactive Thin-Film Anode System for Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(6): p. A1246-A1253.
56. Yoshio, M., T. Tsumura, and N. Dimov, *Electrochemical behaviors of silicon based anode material*. Journal of Power Sources, 2005. **146**(1-2): p. 10-14.
57. Wills, B.A. and J. Finch, *Wills' Mineral Processing Technology: An Introduction to the Practical Aspects of Ore Treatment and Mineral Recovery*. 2015: Elsevier Science.
58. Griffith, A.A., VI. *The phenomena of rupture and flow in solids*. Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 1921. **221**(582-593): p. 163.
59. Baillon, J.P. and J.M. Dorlot, *Des matériaux*. 2000: Presses internationales Polytechnique.
60. Gilman, J.J., *Direct Measurements of the Surface Energies of Crystals*. Journal of Applied Physics, 1960. **31**(12): p. 2208-2218.
61. Zaghib, K., et al., *Anode for high-energy batteries*, vol. US 2016149212. 2016.
62. Zaghib, K., A. Guerfi, and D. Leblanc, *Particulate anode materials and methods for their preparation*, vol. US 2016329553. 2016.
63. Xun, S., et al., *Improved Initial Performance of Si Nanoparticles by Surface Oxide Reduction for Lithium-Ion Battery Application*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2011. **14**(5): p. A61-A63.
64. Reinhardt, K. and W. Kern, *Handbook of Silicon Wafer Cleaning Technology, 2nd Edition*. 2008: Elsevier Science.
65. Peled, E., *Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems - The Solid Electrolyte Interphase Model*. Journal of the Electrochemical Society, 1979. **126**(12): p. 2047-2051.
66. Yoshida, T., et al., *Degradation Mechanism and Life Prediction of Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 2006. **153**(3): p. A576-A582.
67. Fong, R., U. von Sacken, and J.R. Dahn, *Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells*. Journal of The Electrochemical Society, 1990. **137**(7): p. 2009-2013.

68. McDowell, M.T., et al., *Novel Size and Surface Oxide Effects in Silicon Nanowires as Lithium Battery Anodes*. Nano Letters, 2011. **11**(9): p. 4018-4025.
69. Xun, S., et al., *The Effects of Native Oxide Surface Layer on the Electrochemical Performance of Si Nanoparticle-Based Electrodes*. Journal of The Electrochemical Society, 2011. **158**(12): p. A1260-A1266.
70. Philippe, B., et al., *Nanosilicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries: Interfacial Mechanisms Studied by Hard and Soft X-ray Photoelectron Spectroscopy*. Chemistry of Materials, 2012. **24**(6): p. 1107-1115.
71. Xiao, X., P. Lu, and D. Ahn, *Ultrathin Multifunctional Oxide Coatings for Lithium Ion Batteries*. Advanced Materials, 2011. **23**(34): p. 3911-3915.
72. Abel, P.R., et al., *Improving the Stability of Nanostructured Silicon Thin Film Lithium-Ion Battery Anodes through Their Controlled Oxidation*. ACS Nano, 2012. **6**(3): p. 2506-2516.
73. Morita, M., et al., *Growth of native oxide on a silicon surface*. Journal of Applied Physics, 1990. **68**(3): p. 1272-1281.
74. Angermann, H., et al., *Characterization of chemically prepared Si-surfaces by UV-VIS and IR spectroscopic ellipsometry and surface photovoltage*. Surface Science, 1997. **388**(1-3): p. 15-23.
75. Buriak, J.M., *Organometallic Chemistry on Silicon and Germanium Surfaces*. Chemical Reviews, 2002. **102**(5): p. 1271-1308.
76. Yu, B.C., et al., *Effect of oxide layer thickness to nano-Si anode for Li-ion batteries*. RSC Advances, 2013. **3**(24): p. 9408-9413.
77. Verma, P., P. Maire, and P. Novák, *A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(22): p. 6332-6341.
78. Arora, P., R.E. White, and M. Doyle, *Capacity Fade Mechanisms and Side Reactions in Lithium-Ion Batteries*. Journal of The Electrochemical Society, 1998. **145**(10): p. 3647-3667.
79. Goodenough, J.B. and Y. Kim, *Challenges for Rechargeable Li Batteries†*. Chemistry of Materials, 2009. **22**(3): p. 587-603.
80. Song, S.W. and S.W. Baek, *Silane-derived SEI stabilization on thin-film electrodes of nanocrystalline Si for Lithium batteries*. Electrochemical and Solid-State Letters, 2009. **12**(2): p. A23-A27.
81. Verma, P. and P. Novák, *Formation of artificial solid electrolyte interphase by grafting for improving Li-ion intercalation and preventing exfoliation of graphite*. Carbon, 2012. **50**(7): p. 2599-2614.
82. Min, J.-H., et al., *Self-organized Artificial SEI for Improving the Cycling Ability of Silicon-based Battery Anode Materials*. Bull. Korean Chem. Soc., 2013. **34**(4): p. 1296.
83. Su, X., et al., *Silicon-Based Nanomaterials for Lithium-Ion Batteries: A Review*. Advanced Energy Materials, 2013: p. 1-23.

84. Allongue, P., et al., *Organic monolayers on Si(111) by electrochemical method*. *Electrochimica Acta*, 1998. **43**(19–20): p. 2791-2798.
85. Delamar, M., et al., *Covalent modification of carbon surfaces by grafting of functionalized aryl radicals produced from electrochemical reduction of diazonium salts*. *Journal of the American Chemical Society*, 1992. **114**(14): p. 5883-5884.
86. Pinson, J. and F. Podvorica, *Attachment of organic layers to conductive or semiconductive surfaces by reduction of diazonium salts*. *Chemical Society Reviews*, 2005. **34**(5): p. 429-439.
87. Bélanger, D. and J. Pinson, *Electrografting: A powerful method for surface modification*. *Chemical Society Reviews*, 2011. **40**(7): p. 3995-4048.
88. Baranton, S. and D. Bélanger, *Electrochemical Derivatization of Carbon Surface by Reduction of in Situ Generated Diazonium Cations*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005. **109**(51): p. 24401-24410.
89. Baranton, S. and D. Bélanger, *In situ generation of diazonium cations in organic electrolyte for electrochemical modification of electrode surface*. *Electrochimica Acta*, 2008. **53**(23): p. 6961-6967.
90. Stewart, M.P., et al., *Direct Covalent Grafting of Conjugated Molecules onto Si, GaAs, and Pd Surfaces from Aryldiazonium Salts*. *Journal of the American Chemical Society*, 2003. **126**(1): p. 370-378.
91. Chen, B., et al., *Molecular Grafting to Silicon Surfaces in Air Using Organic Triazines as Stable Diazonium Sources and HF as a Constant Hydride-Passivation Source*. *Chemistry of Materials*, 2005. **17**(19): p. 4832-4836.
92. Hunger, R., et al., *Electronic Structure of Methoxy-, Bromo-, and Nitrobenzene Grafted onto Si(111)*. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2006. **110**(31): p. 15432-15441.
93. Roodenko, K., et al., *Passivation of Si(111) surfaces with electrochemically grafted thin organic films*. *Surface Science*, 2010. **604**(19–20): p. 1623-1627.
94. Hadj, F.A.E., et al., *Study of organic grafting of the silicon surface from 4-nitrobenzene diazonium tetrafluoroborate*. *Electrochimica Acta*, 2012. **70**(0): p. 318-324.
95. Cottineau, T., M. Morin, and D. Belanger, *Surface band structure of aryl-diazonium modified p-Si electrodes determined by X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical measurements*. *RSC Advances*, 2013. **3**(45): p. 23649-23657.
96. Martin, C., et al., *Graphite-Grafted Silicon Nanocomposite as a Negative Electrode for Lithium-Ion Batteries*. *Advanced Materials*, 2009. **21**(46): p. 4735-4741.
97. Martin, C., et al., *Chemical coupling of carbon nanotubes and silicon nanoparticles for improved negative electrode performance in lithium-ion batteries*. *Advanced Functional Materials*, 2011. **21**(18): p. 3524-3530.

98. Chen, Z., L. Christensen, and J.R. Dahn, *Large-volume-change electrodes for Li-ion batteries of amorphous alloy particles held by elastomeric tethers*. Electrochemistry Communications, 2003. **5**(11): p. 919-923.
99. Wu, H., et al., *Stable Li-ion battery anodes by in-situ polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles*. Nat Commun, 2013. **4**.
100. Yang, R., et al., *Characterization of surface interaction of inorganic fillers with silane coupling agents*. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2003. **70**(2): p. 413-425.
101. Mealey, S.K. and B. Thomas, *Past, present and future of organosilane treatments for fillers*. Rubber World, 2006: p. 32-35.
102. Hirano, H., et al., *Treatment of Inorganic Filler Surface by Silane-Coupling Agent: Investigation of Treatment Condition and Analysis of Bonding State of Reacted Agent*. International Journal of Chemical and Biological Engineering, 2012(6): p. 29-33.
103. Choi, H., C.C. Nguyen, and S.W. Song, *Control of Surface Chemistry and Electrochemical Performance of Carbon-coated Silicon Anode Using Silane-based Self-Assembly for Rechargeable Lithium Batteries*. Bull. Korean Chem. Soc., 2010. **31**: p. 2519.
104. Nguyen, C.C. and S.W. Song, *Interfacial structural stabilization on amorphous silicon anode for improved cycling performance in lithium-ion batteries*. Electrochimica Acta, 2010. **55**(8): p. 3026-3033.
105. Ryu, Y.G., et al., *Electrochemical behaviors of silicon electrode in lithium salt solution containing alkoxy silane additives*. Journal of the Electrochemical Society, 2008. **155**(8): p. A583-A589.
106. Nguyen, C.C., H. Choi, and S.W. Song, *Roles of oxygen and interfacial stabilization in enhancing the cycling ability of silicon oxide anodes for rechargeable lithium batteries*. Journal of the Electrochemical Society, 2013. **160**(6): p. A906-A914.
107. Arkles, B., *Tailoring Surfaces with Silanes*. Vol. 7. 1977. 766-778.
108. De Jaeger, R. and M. Gleria, *Inorganic Polymers*. 2007: Nova Science Publishers.
109. Guo, J., et al., *Nanoparticles comprising a core covered with a passivation layer, process for manufacture and uses thereof*, vol. US 62/466,769. 2017.
110. Kasavajjula, U., C. Wang, and A.J. Appleby, *Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells*. Journal of Power Sources, 2007. **163**(2): p. 1003-1039.
111. Komaba, S., et al., *Study on Polymer Binders for High-Capacity SiO Negative Electrode of Li-Ion Batteries*. The Journal of Physical Chemistry C, 2011. **115**(27): p. 13487-13495.
112. Kim, H., et al., *A Critical Size of Silicon Nano-Anodes for Lithium Rechargeable Batteries*. Angewandte Chemie International Edition, 2010. **49**(12): p. 2146-2149.

113. Potter, H.N., *Art of producing silicon monoxid*, vol. US 875,286. 1907.
114. Hass, G., *Properties, oxidation, decomposition, and applications of thin films of silicon monoxide*, Report 1180. 1950, U. S. Army.
115. Leblanc, D., et al., *Process for the preparation of SiO_x having a nanoscale filament structure and use thereof as anode material in lithium-ion batteries*, vol. US 2017260057. 2017.
116. Leblanc, D., et al., *Silicon as anode for high-energy lithium ion batteries: From molten ingot to nanoparticles*. Journal of Power Sources, 2015. **299**: p. 529-536.
117. Leblanc, D., et al., *In situ transmission electron microscopy observations of lithiation of spherical silicon nanopowder produced by induced plasma atomization*. Journal of Power Sources, 2015. **279**(0): p. 522-527.
118. Cabane, B., *Formulation des dispersions*. Techniques de l'ingénieur Principes de formulation, 2003. **base documentaire : TIB489DUO**(ref. article : j2185).
119. Scoyer, J.B.B.H., et al., *Submicron sized silicon powder with low oxygen content*, vol. WO 2012/000858. 2012.
120. Kovalenko, I., et al., *A Major Constituent of Brown Algae for Use in High-Capacity Li-Ion Batteries*. Science, 2011. **334**(6052): p. 75-79.
121. Chen, L., et al., *Effect of vinylene carbonate (VC) as electrolyte additive on electrochemical performance of Si film anode for lithium ion batteries*. Journal of Power Sources, 2007. **174**(2): p. 538-543.
122. Ulldemolins, M., et al., *Investigation on the part played by the solid electrolyte interphase on the electrochemical performances of the silicon electrode for lithium-ion batteries*. Journal of Power Sources, 2012. **206**(0): p. 245-252.