HAL
open science

Étude physico-chimique du silicium amorphe méthylé pour l'électrode négative de batteries Li-ion

Bon Min Koo

▶ **To cite this version:**

Bon Min Koo. Étude physico-chimique du silicium amorphe méthylé pour l'électrode négative de batteries Li-ion. Matériaux. Université Paris Saclay (COmUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLX092 . tel-01712032

HAL Id: tel-01712032

https://pastel.hal.science/tel-01712032v1

Submitted on 19 Feb 2018

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

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

NNT : 2017SACLX092

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay préparée à l'École Polytechnique

Ecole doctorale n°573
INTERFACES: approches interdisciplinaires, fondements, applications et innovation
Spécialité de doctorat : Physique et chimie de la matière et des matériaux

par

M. Bon Min KOO

Étude physico-chimique du silicium amorphe méthylé pour l'électrode négative de batteries Li-ion

Thèse présentée et soutenue à Amphithéâtre Becquerel, le 5 décembre 2017.

Composition du Jury :

M.	Jean-Pierre Pereira Ramos	DR CNRS ICMPE, Thiais	(Rapporteur)
Mme	Laure Monconduit	DR CNRS ICGM, Montpellier	(Rapporteur)
M.	Sylvain Franger	Professeur Université Paris-Sud	(Président)
Mme	Jolanta Światowska	CR CNRS IRCP-Chimie Paristech	(Examinateur)
M.	François Ozanam	DR CNRS École Polytechnique	(Directeur de thèse)
M.	Michel Rosso	DR CNRS émérite École Polytechnique	(Co-directeur de thèse)

À mes parents qui m'ont toujours soutenu de loin.

Remerciements

En vérité, tu ne dois rien à un homme,
mais tu dois à tous les hommes.

Sable et Écume
Khalil Gibran

On dit que les trois ans de thèse sont à la fois longs et courts. Certes, j'ai pu traverser des périodes difficiles comme n'importe quel doctorant et trouver que ces trois ans sont longs. En fin de compte, si je trouve que ces trois ans de thèse ont marqué des souvenirs très forts et que je les ai trouvés finalement très courts, c'est grâce aux personnes qui m'ont entouré pendant ce beau chapitre de ma vie.

Tout d'abord, je voudrais remercier l'ensemble des jurys de thèse. Jean-Pierre Pereira Ramos et Laure Monconduit d'avoir accepté d'être rapporteurs de thèse. Je voudrais leur exprimer ma gratitude pour avoir examiné avec minutie mon manuscrit de thèse et leurs remarques et commentaires pertinents qui m'ont permis de grandir en tant que jeune scientifique. Mes sincères remerciements vont aux examinateurs Sylvain Franger, Jolanta Światowska, qui ont pris le temps d'examiner mon manuscrit et avec qui j'ai eu beaucoup de plaisir à collaborer pendant mon projet de thèse.

Mes profonds remerciements vont à François Ozanam, mon directeur de thèse : tu m'as permis de grandir et de progresser pendant ce beau projet de trois ans. Malgré ton agenda très chargé, tu t'es rendu disponible pour répondre à mes nombreuses questions, pour me donner des remarques pertinentes pour que ma thèse puisse se dérouler dans les meilleures conditions. Je t'en suis très reconnaissant pour ta présence et ton encadrement.

Je voudrais remercier sincèrement Michel Rosso, mon co-directeur de thèse. Face à un jeune novice comme moi, tu as cherché à m'apprendre à pêcher les poissons plutôt que de

me les tendre. Tu étais là pour me rendre autonome et pour m'apprendre à réfléchir face aux problèmes scientifiques. Je dois t'avouer que c'était extrêmement bénéfique pour moi. Ta rigueur et ta méthodologie que tu m'as transmises m'aideront tout au long de ma vie quand il s'agit de prendre des décisions importantes.

Mes profondes gratitudes vont à Philippe Allongue, mon premier contact au laboratoire et le chef de l'équipe "électrochimie et couches minces". Tu m'as beaucoup appris sur ce qu'est la recherche scientifique, la valeur de la persévérance et la rigueur. Les discussions philosophiques que nous avons eu ensemble m'ont beaucoup inspiré et touché.

Je dois énormément à Anne Moraillon qui est remarquable par sa qualité humaine, sa disponibilité et sa grande qualité d'écoute. Par ailleurs, je suis sûr que je ne suis pas le premier et le dernier doctorant qui sera inspiré par sa rigueur millimétrique de l'expérimentatrice. Tel un ange gardien, sa voix me guide lorsque je manipule quand elle n'est pas à côté de moi.

Je remercie Fouad Maroun pour son ingénuoisité et ses aides précieuses. Qu'il s'agisse d'un problème lié à l'instrumentation ou d'un programme LabVIEW, tout lui paraissait plus simple. Nous avons passés des très bons moments ensemble dans les bars et pendant les soirées organisées chez lui. Son expertise et ses connaissances sur l'ensembles des équipements du laboratoire sont illimitées. Notamment, je suis absolument reconnaissant pour l'amélioration du programme LabVIEW permettant d'acquérir beaucoup plus de spectres qu'auparavant.

Mon cher Eric, tu n'as pas compté ton temps lors de la correction de la partie sur TEM et de mon Curriculum Vitae. Ta passion et ton professionnalisme sur la microscopie sont absolument exceptionnelles ! J'ai beaucoup apprécié travailler et échanger avec toi. Je souhaiterais que notre amitié dure longtemps.

Je remercie Jean-Noël Chazalviel, pour sa qualité scientifique hors norme et pour sa patience et son aura qui apaise la personne en face de lui.

Je remercie Antoine Seyeux de l'IRCP - CNRS d'avoir effectué des mesures ToF-SIMS à partir desquelles des résultats intéressants ont été obtenus.

Je remercie chaleureusement Mélanie Poggi pour m'avoir initié à la formation MEB et ses encouragements réguliers lors de la phase de rédaction difficile.

Je remercie le directeur du laboratoire PMC, Mathis Plapp, la directrice adjointe Anne-Chantal Gouget d'avoir organisé régulièrement le bilan de chaque année pour suivre l'avancement de travaux de thèse.

Je remercie Christophe Renault, un des "vrais" électrochimistes du laboratoire, qui m'a donné des bons conseils pour l'interprétation des résultats. Son excellente humeur et anecdotes scientifiques ont été une grande source de joie pour aller au laboratoire chaque jour.

Un grand merci va à Alistair Rowe : ton excellente humeur constante et ta vaste culture scientifique et cinématographique m'ont toujours impressionné. Tu m'as rendu de nombreux services à maintes reprises concernant la correction d'anglais et je t'en suis très reconnaissant.

Je remercie Yves Lassailly. J'ai énormément apprécié discuter avec toi autour d'un café, sur la piste d'athlétisme, dans les bois de Palaiseau. Tu es une incroyable source d'inspiration pour moi, de par ta passion sur les sciences, sports, thés et cafés ! Les échanges avec toi m'ont nourri et enrichi.

Je remercie à mes compatriotes Jong-Wook Kim et Min-Young Kang du laboratoire PMC qui m'ont enrichi de leurs conseils pertinents sur la carrière scientifique et le métier d'un jeune scientifique. Je leur remercie pour leur grande qualité d'écoute en cas de coup de blues de thésard.

Je voudrais remercier l'ensemble des équipes informatiques qui m'ont aidé pour chaque panne ou problème informatique. Julien Monguillon, Denis Coupvent-Desgravier et Gilles Alla. Mes pensées particulières vont à mon cher Julien, avec qui j'ai passé beaucoup de bons moments à discuter de nos sujets passionnants !

Je voudrais remercier Fausto Sirroti, mon co-bureau avec qui j'ai partagé mon quotidien et qui m'a donné énormément de bons conseils et de ses paroles sages sur la vie et sur la science. Ma chère Maud, mon ancienne co-bureau avec qui j'ai partagé beaucoup de choses. Nous avons enseigné au même endroit, nous avons partagé nos peines et nos joies. Je te suis reconnaissant pour ta bienveillance.

Mes grands mercis vont à Lucio Martinelli, alias *uomo perfetto*. Il existe très peu de choses qu'il n'arrive point à réparer. Il m'a écouté lui poser d'innombrables questions sur l'instrumentation, la fiabilité des mesures, et même sur le métier d'ingénieur en général.

Je remercie André Wack, Dominique Clément qui m'ont fabriqué des pièces sur mesures en temps record à chaque besoin.

Je remercie Jean-Michel Wierniezky, meilleur ouvrier de France, de m'avoir sauvé maintes fois de mon désarroi lorsque j'arrivais avec une cellule cassée ou une pièce à refaire. J'admire ce jeu de flammes qui transforme le cousin de mon matériau d'étude en une œuvre d'art.

Il existe tant de dispositifs électroniques qui ont été testés et dépannés grâce à Didier Lenoir, à qui je dois mes grands remerciements. La cerise sur le gâteau, il avait la gentillesse de me prêter régulièrement les matériels électroniques pour souder et tester des connectiques pour les batteries.

Isabelle, tu es une personne exceptionnelle. Tu as une qualité d'écoute extraordinaire, ta passion des sciences émane littéralement de toi, quand tu marches dans le couloir et quand tu discutes avec nous. Je dois t'avouer que tu es une source d'inspiration pour beaucoup de jeunes chercheurs dans ce laboratoire et je te suis sincèrement reconnaissant de t'avoir rencontrée.

Un grand merci à toi, Hervé Henri, mon tuteur, pour avoir consacré ton temps pour m'écouter sur mes orientations, sur les codes de LaTeX, mes questions brouillons sur la théorie de convolution.

Je remercie Catherine Henri de Villeneuve pour les mesures AFM et ses conseils pertinents lors des répétitions. Sandrine Tusseau-Nenez pour les mesures DRX et des bons moments passés sur la piste d'athlétisme.

Je remercie Enric Garcia Caurel, Jacqueline Tran du laboratoire LPICM pour les mesures d'ellipsométrie et profilométrie. Un grand merci à Khalid à qui je dois beaucoup de moments sympas passés ensemble.

Je remercie Jacques Peretti de par sa sérénité et son assurance, j'ai été toujours rassuré de lui poser des questions.

Je remercie Patrice Delaroque qui m'a beaucoup aidé sur les plans pratiques. Daniel Paget pour la relecture du Curriculum Vitae et ses conseils pertinents sur la préparation du marathon. Thomas Philippe pour son excellente humeur et son enthousiasme. Claude Weibuch pour avoir pris le temps de m'écouter dans les moments d'hésitation pour mon projet professionnel.

Je remercie chaleureusement Rabei Mohammeddi pour sa disponibilité et son efficacité lorsque je lui ai demandé de l'aide. Son excellente humeur est virale ! J'aimerais remercier Thierry Gacoin, qui m'encourageais régulièrement au détour de nos rencontres dans les couloirs.

Je remercie chaleureusement une exceptionnelle équipe d'administration composée d'Elodie Quilalrd, Nihel Adala, Mélanie Fourmon, Florence D'Iribarne, Anne-Marie Dujardin. Mes pensées particulières vont à Elodie et Nihel qui ont joué le rôle des mamans pour les doctorants.

Mes remerciements vont aux enseignants-chercheurs de l'IUT d'Orsay, que j'ai côtoyé comme professeurs et mentors pour l'enseignement : Christine Gaonash, Claude Frappart, Clotilde Berdin, Fabrice Aubailly, Martine Wery, Séverine Le Moal, Isabelle Drouelle. Mes pensées particulières vont à Martine Wery et Christine Gaonash qui m'ont encouragé à suivre de longues études et qui m'ont donné respectivement le goût pour l'électrochimie et l'électronique.

Je remercie particulièrement Marco et Stefan sans qui ma première aventure du marathon n'aurait été possible. Une longue discussion sur la signification de *Mens sana in copore sano* m'ont profondément marqué. Leur passion sur la science et leur ténacité sans faille m'ont beaucoup inspiré pour finir mon projet. Je voudrais vous exprimer ma gratitude. *Grazie mille, Vielen Dank* !

Je remercie les étudiants en projet scolaires (Linius, Benjamin) et en stage (Jun-soo, maintenant en rédaction de thèse !) avec qui j'ai travaillé et partagé de très bons moments. Je leur souhaite une très bonne continuation pour la suite !

Je dois à beaucoup de (ex-) post-docs, (ex-) doctorants et (ex-) stagiaires avec lesquels j'ai passé des très bons moments lors de repas, autour d'une paillasse et d'un ordinateur (et d'un tableau !) et bien sûr aux bars. Adeline(s), Alexy, Anne, Anaël, Anatole, Brendan,

Cassiana, Élodie, Fabien (maintenant maître de conférences !), Godefroy, Hamza, Hongye, Indira, Ivan, Jean-Marie, Jung-Mo, Laëtitia, Liubov, Manon, Marco, Maria, Marianthi, Marine, Maud, Megan, Nacim, Perseval, Stefan, Sylvain, Wiebke, Yann, Yannis.

Je remercie tous mes amis (Fredéric et Pauline, Gaëlle et Thibault) et doctorants qui ont été présents pendant la soutenance pour me soutenir et fêter cet événement avec moi. Ce sont des amis de longue date avec qui on peut discuter sans scrupule. Je leur suis extrêmement reconnaissant pour leur présence et amitié.

Je dois ma thèse à mes parents qui ont passé environ 14 ans loin de leur fils chéri. Les mots me manquent pour leur exprimer ma gratitude. Seules mes actions à venir et à perpétuer pourraient prouver mon amour et ma reconnaissance envers eux. Je leur remercie de tout mon cœur de m'avoir soutenu de loin et d'avoir patienté pendant toutes ces années.

Mes derniers remerciements vont à ma petite Constance avec qui j'ai partagé déjà 7 ans de ma vie. Je te dois énormément pour les moments difficiles et heureux que nous avons passés ensemble. Sans toi, j'aurais eu du mal à supporter les moments difficiles que j'ai traversés. Je suis reconnaissant que tu étais toujours auprès de moi de façon inconditionnelle.

Table des matières

Liste des figures **xv**

Liste des tableaux **xxi**

Notations **xxiii**

Abréviations **xxvii**

Introduction Générale **1**

1 Silicium amorphe méthylé comme matériau d'électrode négative pour les batteries Li-ion **3**

1.1 Batteries Li-ion 3

1.2 Solid Electrolyte Interphase (SEI) 6

1.3 Atouts et limites du silicium : état de l'art 7

1.3.1 Introduction 7

1.3.1.1 Réactions d'intercalation 7

1.3.1.2 Réactions de conversion 8

1.3.1.3 Réactions d'alliage 8

1.3.2 Changement des paramètres de pilotage 10

1.3.3 Changement de la structure et de la dimension 10

1.3.3.1 Nanofils et nanotubes 11

1.3.3.2 Structures poreuses 11

1.3.3.3 Couches minces 11

1.3.4 Association de plusieurs éléments pour rendre l'électrode plus souple et conductrice . . . 12
1.3.4.1 Électrodes composites Si/matrice (in)active . . . 13
1.3.4.2 Électrodes composites Si/C . . . 14
1.4 Étude du silicium amorphe méthylé dans une structure modèle . . . 15
1.4.1 Propriété du silicium amorphe méthylé . . . 16
1.4.2 Utilisation des couches minces comme structures modèles . . . 18

2 Approche expérimentale 21
2.1 Introduction . . . 21
2.2 Élaboration du silicium amorphe méthlyé . . . 21
2.3 Caractérisations électrochimiques . . . 23
2.3.1 Cellule à deux électrodes . . . 24
2.3.1.1 Présentation de la cellule . . . 24
2.3.1.2 Préparation de l'échantillon et l'assemblage de la cellule . 24
2.3.2 Cellule à trois électrodes . . . 25
2.3.2.1 Présentation de la cellule . . . 25
2.3.2.2 Préparation de l'échantillon et l'assemblage de la cellule . 25
2.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) *operando* . . . 26
2.4.1 Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) . . . 27
2.4.2 Intérêt de la géométrie en réflexion totale atténuée (ATR) . . . 28
2.4.3 Préparation des échantillons et de la cellule . . . 30
2.4.4 Dispositif expérimental . . . 32
2.5 Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS) . . . 33
2.5.1 Principe . . . 33
2.5.2 Protocole . . . 34
2.6 Microscopie électronique en transmission (MET) . . . 36
2.6.1 Principe et l'appareillage . . . 36
2.6.2 Préparation des échantillons . . . 38

3 Mécanisme de lithiation/délithiation **41**

3.1 Introduction 41

3.2 Mécanisme de lithiation/délithiation pendant les premiers cycles dévoilé par ATR-FTIR *operando* 42

3.2.1 Contexte 42

3.2.2 Résultats 42

3.2.2.1 Étude sur le silicium amorphe hydrogéné a-Si : H 42

3.2.2.2 Évolution des spectres selon la teneur en carbone 46

3.2.3 Discussion 51

3.2.3.1 Origine de l'absorption infrarouge par a-Si :H et a-$Si_{1-x}(CH_3)_x$:H 51

3.2.3.2 Mécanismes associés à la lithiation bi-phasique 55

3.2.3.3 Composition de la phase lithiée pendant le premier cycle dans a-$Si_{1-x}(CH_3)_x$: H 56

3.2.3.4 Conclusion intermédiaire 59

3.3 Mise en évidence des structures du silicium amorphe méthylé par microscope électronique en transmission (MET) 60

3.3.1 Contexte 60

3.3.2 Méthodologie du traitement d'images 61

3.3.3 Résultats et discussion 65

3.3.4 Conclusion intermédiaire 67

3.4 Répartition de lithium observé après la lithiation par ToF-SIMS 67

3.4.1 Contexte 67

3.4.2 Approches préliminaires 68

3.4.2.1 Prétraitement 68

3.4.2.2 Choix du substrat 71

3.4.3 Méthodologie 73

3.4.3.1 Durée de la lithiation 73

3.4.3.2 Transfert d'échantillons et les mesures 74

3.4.4 Résultats 75

3.4.4.1 Étude sur les échantillons non-lithiés 75
3.4.4.2 Étude de lithiation pour le silicium amorphe hydrogéné . . 76
3.4.4.3 Effet de l'ajout de carbone sur l'évolution de lithiation . . 85
3.4.5 Conclusion intermédiaire 86
3.5 Conclusion du chapitre 3 87

4 Effets de surface 89
4.1 Introduction 89
4.2 Caractérisations électrochimiques 90
4.2.1 Étude de l'irréversibilité pendant le premier cycle à partir des cyclages galvanostatiques 90
4.2.2 Voltampérométrie cyclique 96
4.2.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique 101
4.2.3.1 Principe 101
4.2.3.2 Méthodologie 102
4.2.3.3 Résultats : allure des spectres d'impédance 103
4.2.3.4 Résultats : évolution des paramètres obtenus par le modèle de circuit équivalent 107
4.2.3.5 Discussion 112
4.2.4 Conclusion intermédiaire 113
4.3 Le suivi quantitatif/qualitatif de la SEI par *operando* FTIR 114
4.3.1 Contexte 114
4.3.2 Méthodologie et résultats 115
4.3.2.1 Analyse qualitative : spectres à l'état délithié 115
4.3.2.2 Éstimation de l'épaisseur de la partie compacte de la SEI . 118
4.3.2.3 Analyse quantitative de l'absorption de la SEI 119
4.3.2.4 Analyse quantitative des spectres à l'état délithié 121
4.3.2.5 Premiers instants de la formation de la SEI et début de la lithiation 123

4.3.2.6 Analyse quantitative des spectres lors de la première lithiation : effet du taux de charge et de la teneur en méthyle 126
4.4 Conclusion du chapitre 4 128

5 Première approche des phénomènes de relaxation 129
5.1 Introduction 129
5.2 Relaxation étudiée par spectroscopie FTIR *operando* 130
5.2.1 Contexte 130
5.2.2 Résultats 130
5.2.2.1 Relaxation après la lithiation 130
5.2.3 L'étude la relaxation lors de la lithiation/délithiation 132
5.2.4 Discussion 135
5.3 Relaxation étudiée par EIS pendant le 1er cycle 136
5.3.1 Motivation 136
5.3.2 Méthodologie 137
5.3.3 Résultats 138
5.3.3.1 Le silicium amorphe hydrogéné ($x = 0{,}00$) 138
5.3.3.2 Le silicium amorphe méthylé ($x = 0{,}05$) 140
5.3.4 Discussion 142
5.4 Conclusion 143

Conclusion Générale 145

A Détermination de l'expression de l'évolution de la concentration par diffusion à l'instant t 149

Bibliographie 153

Publications 171

Liste des figures

1.1 Comparaison des densités d'énergie entre les différentes technologies de batterie 4
1.2 Fonctionnement d'une batterie Li-ion 5
1.3 Formation de la SEI 6
1.4 Cyclage galvanostatique effectué sur a-$Si_{1-x}(CH_3)_x$:H à un taux de cyclage de C/3 15
1.5 Représentation bidimensionnelle des réseaux d'atomes pour le silicium cristallin et le silicium amorphe hydrogéné 16
1.6 Représentation schématique de la densité d'états dans a-Si :H 17

2.1 Schéma de la PECVD 22
2.2 Cellule à deux électrodes pour le cyclage long 24
2.3 Cellule commerciale ECC-PAT-CORE 26
2.4 Géométrie ATR avec des réflexions multiples internes 29
2.5 Différents types de polarisation 30
2.6 Cellule utilisée pour la spectroscopie *operando* FTIR 31
2.7 Procédure d'analyse ToF-SIMS 35
2.8 Jeu de lentilles électromagnétiques pour guider le faisceau d'électrons . . . 37
2.9 Principe du canon à émission de champs (Field Emission Gun - FEG) . . . 37
2.10 Le montage expérimental pour récupérer la matière active sur les grilles en cuivre. 38

3.1 Courbe de cyclage galvanostatique avec limitation du potentiel (GCPL) obtenue pendant le premier cycle pour les mesures *operando* FTIR. 43
3.2 Évolution asymétrique de la ligne de base lors du premier cycle 44
3.3 Mise en évidence de la coïncidence entre la fin du plateau et la fin de l'évolution "linéaire" de l'absorbance. 45
3.4 Phénomène d'hystérésis observé pendant le premier cycle pour les échantillons à différentes teneurs en méthyle. 46
3.5 Méthode pour estimer la quantité de z_{Li} dans Li_zSi via A_{lim} 47
3.6 Méthode électrochimique pour estimer la quantité de z_{Li} dans Li_zSi. 48
3.7 Corrélation entre les deux méthodes pour la détérmination de z_{Li} dans Li_zSi 49
3.8 Évolution de z_{Li} selon x déterminée par la méthode via A_{lim} 50
3.9 Spectre de porteurs de charge libres 51
3.10 Illustration de l'effet possible d'une détérioration de l'échantillon sur absorption IR 52
3.11 Densité d'états calculée pour Si, Li et Li-Si 53
3.12 Représentation schématique de la densité d'états en fonction de l'énergie pour a-Si :H lors de la lithiation 54
3.13 Illustration des phénomènes susceptibles de se produire lors de l'insertion du lithium dans le silicium amorphe méthylé. 57
3.14 Variation des valeurs de potentiel correspondant au plateau de lithiation . 58
3.15 Illustration du principe de fonction d'étalement du point (PSF) 62
3.16 Illustration de la convolution de la fonction CTF par la fonction d'enveloppe 63
3.17 Image en anneau et exemple d'ajustement de la fonction CTF par le logiciel CTFFIND4 64
3.18 Récapitulatif du traitement d'images MET finales 66
3.19 Profils ToF-SIMS obtenus selon la nature du prétraitement pour le substrat en inox 70
3.20 Comparaison des données issues du profilomètre Dektak 150 72
3.21 Effet de la rugosité du substrat sur l'allure de profils ToF-SIMS 72

3.22 Cyclages galvanostatiques stoppés à différents instants du plateau de lithiation pour $x = 0{,}00$ et 0,05 74
3.23 Profils ToF-SIMS obtenus avant la lithiation pour $x = 0{,}00$ et 0,05. 75
3.24 Délimitation des différentes zones pour un spectre ToF-SIMS issu de notre échantillon 77
3.25 Évolution des spectres ToF-SIMS de Li^- avant toute correction (a-Si :H) . 78
3.26 Méthode pour éliminer les contributions provenant de la SEI 79
3.27 Effet de lithiation sur l'allure des spectres ToF-SIMS (a-Si :H). 79
3.28 Récapitulatif des résultats des spectres ToF-SIMS de Li^- normalisés pour $x = 0{,}00$ 80
3.29 Illustration schématique pour expliquer l'évolution de la concentration du lithium lors de la relaxation. 81
3.30 Comparaison entre les profils ToF-SIMS de Li^- normalisés et les ajustements correspondants 82
3.31 Estimation du coefficient de diffusion D_{Li} à partir de la baisse des concentrations du lithium au niveau du palier 84
3.32 Le coefficient de diffusion de Li mesuré par diverses techniques à différents niveaux de lithiation. 84
3.33 Profils ToF-SIMS de Li^- obtenus pour $x = 0{,}05$ et pour deux durées de lithiation à différents temps après la fin de la lithiation. 86
3.34 L'aspect inhomogène de l'échantillon méthylé ($x = 0{,}05$) qui a été lithié. . 87

4.1 Distribution de Q_{IRR} déterminée selon la méthode d'Alves Dalla Corte . . 92
4.2 Rendement faradique en fonction de la durée du premier cycle de lithiation et délithiation 93
4.3 Valeurs de $\eta_{intrinsic}$ déduites à partir de l'extrapolation 95
4.4 Charge consommée pour la formation de la SEI et quantité du litihum piégé dans le volume selon la teneur en méthyle, déduites à partir des temps de charge tendant vers zéro 95
4.5 CV du premier cycle pour $x = 0{,}00$ et 0,10 96

4.6 Comparaison de la partie cathodique des CVs obtenus pour $x = 0{,}00$ et 0,10 98
4.7 CV des cinq premiers cycles pour $x = 0{,}00$ et 0,10 100
4.8 Illustration du système linéaire invariant dans le temps 101
4.9 Cyclage galvanostatique pour les mesures EIS pendant les dix premiers cycles ($x = 0{,}00$ et 0,05) 103
4.10 Vue d'ensemble des spectres EIS obtenus pendant les dix premiers cycles en représentation de Nyquist 106
4.11 Circuit équivalent considéré en premier lieu. 107
4.12 Circuit équivalent choisi pour les ajustements de spectres. 108
4.13 Résultats des ajustements des spectres d'impédances obtenus par le circuit équivalent (**Figure 4.12**). 109
4.14 Spectres *operando* obtenus à l'état délithié et spectre d'absorption de l'électrolyte (courbe du bas) 116
4.15 Description du déplacement d'électrolyte 117
4.16 Exemple du traitement Matlab : étape 1 120
4.17 Exemple du traitement Matlab : étape 2 121
4.18 Évolution de l'épaisseur de la partie compacte de la SEI et de l'absorption de la SEI obtenue par intégration de la contribution des carbonates, pour des différentes teneurs de méthyle dans l'électrode. 122
4.19 Résultats obtenus lors des premiers instants de lithiation 124
4.20 Évolution de l'intégrale correspondant à l'absorption de la SEI et de l'absorbance permettant de suivre la lithiation pendant les premiers instants de la première lithiation d'une électrode de 30 nm a-Si :H. 125
4.21 Évolution de l'intégrale correspondant à l'absorption de la SEI (**Figure 4.17**) en fonction de la charge Q pendant la première lithiation, et pour deux densités de courants de lithiation 127

5.1 Suivi d'une électrode de a-Si :H ($x = 0{,}00$) au cours de sa lithiation (j = 22,9 $\mu A\,h\,cm^{-2}$), puis pendant sa relaxation en fin de lithiation. 131

5.2 1er cycle galvanostatique complet de 30 nm a-Si :H accompagné des phases de relaxation 133
5.3 Évolution en fonction du temps de l'intégrale correspondant à l'abs orption de la SEI (a,b) et de l'absorbance à 2500 cm^{-1} (c,d) pendant le premier cycle pour $x = 0{,}00$ 134
5.4 Illustration schématique de deux modes de déplacement du lithium susceptibles de se produire lors de phases de relaxation 135
5.5 Illustration simplifiée de la procédure de mesures d'EIS pendant la relaxation 137
5.6 Évolution du potentiel pendant l'expéirence et recapitulatif des spectres d'impédance |Z| obtenus en représentation de Bode pour $x = 0{,}00$ 139
5.7 Évolution du potentiel pendant l'expéirence et recapitulatif des spectres d'impédance |Z| obtenus en représentation de Bode pour $x = 0{,}05$ 141

Liste des tableaux

1.1 Tableau récapitulatif des éléments utilisés pour la réaction d'alliage avec lithium 9
1.2 Rayons des atomes et leur électronégativité associée 18
1.3 Longueurs de liaisons pertinentes pour le silicium amorphe méthylé 18

3.1 Tableau récapitulatif des valeurs moyennes de z_{Li} 49
3.2 Comparaison avec les valeurs obtenues dans la littérature z_{Li} 55
3.3 Intensités au niveau de la surface selon la nature des ions et le prétraitement appliqué 69
3.4 Résumé du temps de lithiation et de transfert en minutes 73
3.5 Valeurs des intensités des ions secondaires au niveau du plateau dans le volume du matériau actif 76

4.1 Valeurs de Q_{vol} utilisées 94
4.2 Paramètres extraits à partir du premier cycle des CVs (x= 0,00 , 0,10) . . 96
4.3 Paramètres utilisés pour les mesures d'impédance 103
4.4 Récapitulatif des paramètres des ajustements de spectres à l'état délithié par le circuit équivalent de la **Figure 4.12** 110
4.5 Résumé des paramètres extraits lors des premiers instants de la lithiation . 125

Notations

A Absorbance.

A_{lim} Absorbance limite.

α Coefficient d'absorption dans la relation de Beer-Lambert.

α_{BULK} Pente de l'extrapolation linéaire qui est homogène à la capacité volumique ($\mathrm{mAh\,cm^{-3}}$).

b Stoechiométrie correspondant à $\mathrm{Li}_b\mathrm{C}_6$.

C_0 Concentration initiale.

C_i Concentration après un temps d'évolution après l'arrêt de l'expérience.

C_{CPEi} Capacitance réelle associée à la partie réelle de l'admittance Y_{CPEi} déterminée d'après Hsu & Mansfeld [2001] (F).

C_c Constante d'aberration chromatique.

C_s Constante d'aberration de sphéricité de la lentille.

γ $2\pi \cdot (0{,}25 \cdot k^4 \cdot C_s \cdot \lambda^3 - 0{,}5\lambda\Delta z \cdot k^2)$

d Épaisseur de la couche mince déposée sur le substrat (nm).

d_p Profondeur caractéristique pour l'onde évanescente (nm).

D Coefficient de diffusion ($\mathrm{cm^2\,s^{-1}}$).

δ Longueur de diffusion (m).

ϵ_0 Permittivité du vide ($8{,}85 \cdot 10^{-12}$ SI).

ϵ_r Permittivité relative.

E_F Niveau de Fermi.

E_G Largeur de bande interdite.

$\eta_{intrinsic}$ Rendement faradique intrinsèque.

F Constante de Faraday (96485 $\mathrm{C\,mol^{-1}}$).

f_{CPEi} Fréquence de l'apex de la boucle capacitive (Hz).

g Stoechiométrie correspondant à $\mathrm{Hg}_{1-g}\mathrm{Cd}_g\mathrm{Te}$ (MCT).

h Stoechiométrie correspondant à $\mathrm{M}_a\mathrm{X}_h$, un matériau de conversion tel qu'un oxyde de métaux de transition.

I_0 Intensité du spectre de référence.

I Intensité du spectre après la modification des propriétés.

I_I Intensité incidente.

I_T Intensité transmise.

j Densité de courant ($\mathrm{mA\,cm^{-2}}$).

k Fréquence spatiale (espace réciproque 1/distance).

k_m Facteur de proportionnalité entre le spectre d'électrolyte et le spectre d'échantillon *operando*.

κ Exposant permettant de simuler le comportement de CPE.

l Épaisseur de l'échantillon traversée par le rayonnement infrarouge (m).

L Épaisseur totale de la zone lithiée (cm).

L_f Distance du vol (m).

λ Longueur d'onde (m).

N Nombre de réflexion utiles.

n Indice de réfraction.

n_1 Indice de réfraction correspondant au milieu d'incidence.

n_2 Indice de réfraction correspondant au milieu dans lequel le faisceau est réfractée.

N_A Nombre d'Avogadro ($6{,}02 \cdot 10^{23}$ $\mathrm{mol^{-1}}$).

q_i Charge des ions secondaires.

q_{eop} Charge en ($\mathrm{mAh\,g^{-1}}$) correspondant à la durée du plateau de lithiation.

q_{rev} Capacité réversible totale ($\mathrm{mAh\,g^{-1}}$).

q_{irr} Capacité irréversible totale ($\mathrm{mAh\,g^{-1}}$).

q_{tot} Charge en ($\mathrm{mAh\,g^{-1}}$) correspondant à la durée totale de lithiation.

Q_{BULK} Part de la charge irréversible due à la contribution du volume ($\mathrm{mAh\,cm^{-2}}$).

Q_{SEI} Part de la charge irréversible utilisée pour former la SEI ($\mathrm{mAh\,cm^{-2}}$).

ρ Résistivité ($\Omega\,\mathrm{cm^2}$).

S Surface géométrique d'une électrode ($\mathrm{cm^2}$).

σ Nombre d'onde ($\mathrm{cm^{-1}}$).

σ_i Conductivité électronique.

U Tension appliquée (V).

W Pourcentage du contraste d'amplitude

θ_1 Angle d'incidence.

θ_2 Angle de réfraction.

θ_C Angle critique au-delà duquel la réflexion devient totale.

T Transmittance.

t Temps (s).

x Teneur en groupements méthyles dans a-$\mathrm{Si_{1-x}(CH_3)_x}$:H.

Y_{CPE} Admittance de CPE ($\mathrm{F\ s^{\kappa-1}}$).

y Distance déduite à partir du temps d'abrasion dans des profils ToF-SIMS.

υ Terme correctif permettant d'éviter une division par zéro qui est obtenu à partir du rapport signal/bruit de l'image.

Δz Sous-focalisation durant la prise de vue.

ω Pulsation ($\mathrm{rad\,s^{-1}}$).

z Stœchiométrie correspondant à l'alliage $\mathrm{Li}_z\mathrm{Si}$

Abréviations

AFM Atomic Force Microscopy

ATR Attenuated Total Reflection

CCD Charge-Coupled Device

CE Counter Electrode

CEI Cathode Electrolyte Interphase

CPE Constant Phase Element

CTF Contrast Transfer Function

CV Cyclic Voltammetry

CVD Chemical Vapor Deposition

DOS Density Of States

DRX Diffraction des rayons X

EIS Electrochemical Impedance Spectroscopy

ESH Électrode Standard à hydrogène

FTIR Fourier Transform InfraRed

LTO Oxyde de titane $Li_4Ti_5O_{12}$

MET Microscopie Electronique en Transmission

OCP Open Circuit Potential

PECVD Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition

PSF Point Spread Function

REF Électrode de référence

SEI Solid Electrolyte Interphase

SLIT Système linéaire Invariant dans le Temps

ToF-SIMS Time-of-Flight Secondary Ion Mass spectrometry

WE Working Electrode

Introduction Générale

À l'heure actuelle, nous constatons un accroissement de l'utilisation des appareils électroniques mobiles et la volonté générale de réduire l'émission locale de CO_2 grâce à des moyens de transport plus propres (automobile, avionique) et utilisant plus largement les sources d'énergie renouvelable. Pour répondre à ces besoins, des générateurs électrochimiques plus performants sont nécessaires pour permettre de stocker et d'utiliser l'énergie électrique avec flexibilité. La technologie des batteries Li-ion a permis de relever en partie ce défi technologique grâce à sa grande densité d'énergie par rapport aux autres technologies de batteries existantes.

Pour répondre à des besoins toujours croissants, il faut augmenter l'autonomie des batteries tout en allégeant leur poids. Augmenter la capacité spécifique de l'électrode négative participe à cet effort. Pour y parvenir, le silicium paraît attractif parmi les éléments de table périodique : il est abondant sur la croûte terrestre et sa capacité spécifique lorsqu'il s'allie au lithium est environ 10 fois supérieure à celle du graphite, le matériau actuellement utilisé pour l'électrode négative dans les systèmes commerciaux. Cependant, le silicium subit des dégradations mécaniques importantes lors de la décharge suite à une forte augmentation volumique lors de charge (~300 % du volume initial). De ce fait, le silicium perd rapidement sa capacité spécifique initiale en cours d'utilisation. Il existe donc un réel intérêt à pallier les effets de l'augmentation volumique importante du silicium et plus généralement à comprendre les défaillances du silicium. Dans une précédente étude, Touahir *et al.* ont révélé que l'incorporation de groupes méthyles dans le volume du silicium permet d'avoir une meilleure cyclabilité (Touahir *et al.* [2013]). Par ailleurs, Alves Dalla Corte a étudié l'évolution du silicium pendant les premiers cycles de (dé)lithiation

par spectroscopie infrarouge dans des conditions de cyclage réalistes (Alves Dalla Corte [2013]).

Cette thèse s'inscrit dans le prolongement de ces deux études. De nouveaux développements ont été mis en place pour mieux comprendre la physico-chimie gouvernant les premiers cycles de lithiation du silicium amorphe méthylé. L'objectif principal était de comprendre l'évolution de l'interface électrolyte/électrode et du processus de lithiation de la matière active à l'échelle microscopique et l'impact de l'incorporation des groupements méthyles sur ces processus.

Dans le **1er** chapitre introductif, nous décrirons différentes approches utilisées pour améliorer les propriétés du silicium dans les applications de batteries Li-ion et examinerons l'effet de l'incorporation de groupements méthyles dans le silicium amorphe. Dans le **2e** chapitre, nous présenterons différentes méthodes expérimentales utilisées dans le cadre de cette thèse, de l'élaboration aux caractérisations couplées avec l'électrochimie. Le **3e** chapitre est dédié spécifiquement aux phénomènes d'incorporation du lithium dans le matériau. Ces phénomènes ont été mis en évidence en conditions électrochimiques réalistes par spectroscopie infrarouge pour diverses teneurs en groupements méthyles. En parallèle, des expériences *ex situ* ont été effectuées pour tenter de conforter nos interprétations. Le **4e** chapitre est dédié aux phénomènes surfaciques ayant lieu lors du cyclage de l'électrode de silicium. Les effets liés à l'incorporation de groupements méthyles dans la couche active et au taux de charge sur la formation de la couche de passivation seront examinés. Le dernier chapitre **5** traite du suivi des phénomènes qui se produisent après l'interruption du courant lors de cyclage de l'électrode du silicium. Nous proposons une approche originale qui couple des techniques non-destructives pour suivre l'évolution de ces phénomènes à différentes résolutions temporelles.

Chapitre 1

Silicium amorphe méthylé comme matériau d'électrode négative pour les batteries Li-ion

Les plus belles âmes sont celles qui ont plus de variété et de souplesse.

Essais III, 3

Michel de Montaigne

1.1 Batteries Li-ion

L'accroissement de la demande d'énergie s'accompagne d'enjeux pour le stockage d'énergie. Les accumulateurs permettant de stocker de l'énergie électrique sous forme d'énergie chimique sont intéressants de ce point de vue. Or les secteurs industriels concernant les applications mobiles/électroniques et les transports (automobile, avionique) sont en forte croissance et ils sont demandeurs en solutions de stockage d'énergie. Le dénominateur commun entre ces secteurs est qu'ils nécessitent de disposer d'une bonne densité d'énergie pour un(e) faible volume/masse (**Figure 1.1**). Dans ce contexte, le lithium qui est le métal le plus léger et le plus réducteur de la table périodique a été initialement utilisé pour la configuration des batteries dites "lithium métal" (ρ_{Li} = 0,53 g cm^{-3}, E (V vs. ESH) = - 3,02 V à pH = 0) (Pourbaix & Zoubov [1963] ; Huston & Butler [1968]). En revanche, l'électrodéposition du lithium sur l'électrode négative peut devenir inhomo-

gène sur l'électrode négative lors de cycles de charge/décharge répétées. Cela provoque la croissance dendritique du lithium donnant naissance à un court-circuit entre les deux électrodes (Tarascon & Armand [2001]). L'amélioration de la sécurité du dispositif tout en conservant une bonne capacité était un défi technologique à résoudre.

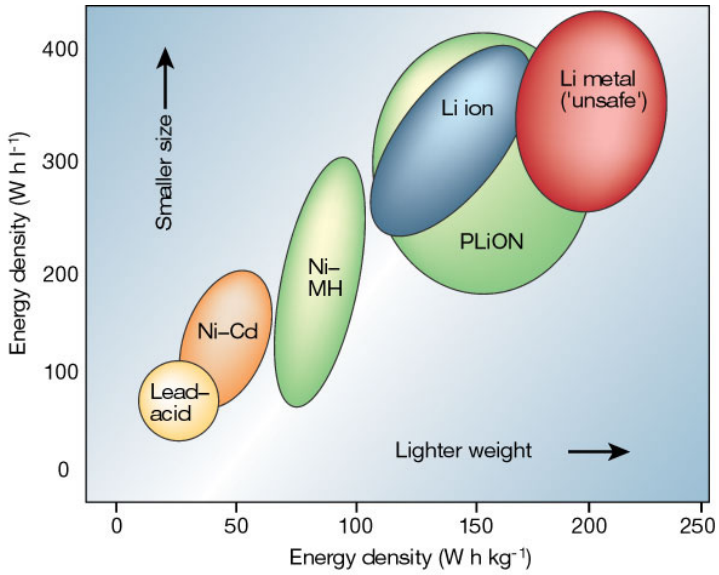


Figure 1.1. Comparaison des densités d'énergie entre les différentes technologies de batterie disponibles dans le marché (Figure issue de ([Tarascon & Armand 2001]))

En 1976, la possibilité d'insertion du lithium dans un solide à partir d'un milieu non-aqueux a été démontrée pour la première fois avec le matériau Li_xTiSi/Li (Whittingham [1976]). En 1980, Michel Armand introduit l'utilisation de matériau d'intercalation permettant de basculer les ions lithium de part et d'autre des électrodes de façon réversible, définissant ainsi un mécanisme "rocking-chair" (Armand [1980]). Peu après, l'équipe de Goodenough synthétise un nouveau matériau d'électrode positive à base de $LiCoO_2$ avec un potentiel d'ordre de 4 V (Mizushima *et al.* [1980]). Ensuite, la possibilité d'insérer du lithium dans la matrice du carbone lamellaire a été découverte par Yazami & Touzain (Yazami & Touzain [1983]). Le premier type de batterie "Lithium-ion" est alors commercialisé par Sony en 1991, sur la base des technologies qui viennent d'être mentionnées. La formation de la dendrite n'est plus un problème critique pour ces batteries Li-ion. En revanche, elles ne sont pas tout à fait à l'abri des problèmes de sécurité (Irfan [2014] ; Staller [2016]). Il existe un grand enjeu industriel dans cette thématique.

Le fonctionnement des batteries Li-ion "commerciales" est illustré sur la **Figure 1.2**.

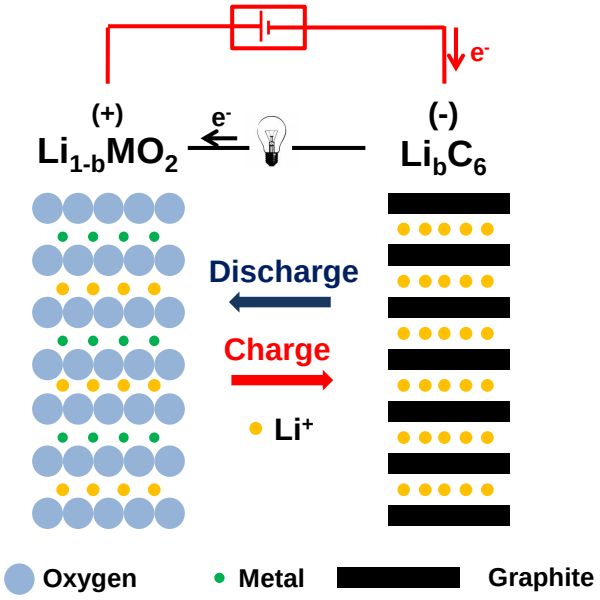


Figure 1.2. Fonctionnement d'une batterie Li-ion

Comme le nom l'indique, les porteurs de charge ioniques sont des ions lithium. Ils sont présents dans l'électrolyte à base d'un sel de lithium dissout dans un solvant organique à base de carbonates. L'électrolyte doit assurer une bonne conductivité ionique et résister à une grande différence de potentiel entre des électrodes (Xu [2014]). Un séparateur imbibé d'électrolyte est situé entre les électrodes. Le séparateur est suffisamment poreux pour assurer une bonne conduction ionique. Il est fin pour limiter la distance à parcourir pour les ions, mais mécaniquement rigide pour résister à la formation de dendrites et éviter un court-circuit entre les électrodes. En cas d'augmentation de la température de la cellule, les pores du séparateur doivent se fermer ("Shut down") avant d'atteindre la température d'emballement thermique (Zhang [2007]). L'électrode positive est de type "lamellaire" à base d'un oxyde de métal (M = Co, Mn) alors que l'électrode négative est à base de graphite. Pendant la charge, les ions lithium se déplacent de l'électrode positive vers l'électrode négative. L'électrode positive subit donc une oxydation alors qu'une réduction a lieu à l'électrode négative. Un phénomène inverse a lieu pendant la décharge.

En résumé, les demi-réactions réactions suivantes ont lieu à l'électrode positive :

$$\mathrm{LiMO_2} \rightleftharpoons \mathrm{Li_{1-b}MO_2} + b\mathrm{Li^+} + b\mathrm{e^-}$$

et à l'électrode négative :

$$\mathrm{C} + b\mathrm{Li^+} + b\mathrm{e^-} \rightleftharpoons \mathrm{Li}_b\mathrm{C}$$

1.2 Solid Electrolyte Interphase (SEI)

Lors de la lithiation, les électrons s'accumulent dans l'électrode négative. Le potentiel de l'électrode s'approche de celui du lithium métallique au fur et à mesure que les atomes de lithium y sont insérés. Une couche de passivation résultant de la décomposition de l'électrolyte à base du solvant organique et de sel est alors formée sur l'électrode (**Figure 1.3**). Cette couche est nommée *Solid Electrolyte Interphase* (SEI) pour la première fois en 1979 par Peled (Peled [1979]).

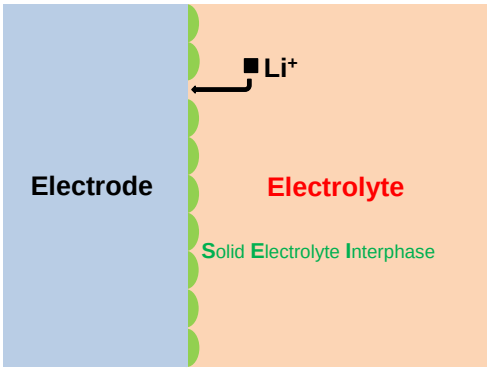


Figure 1.3. Formation de la SEI lors de la lithiation sur l'électrode

Cette couche se forme également sur l'électrode positive pendant la lithiation, et est appelée *Cathode Electrolyte Interphase* (CEI) (Thomas *et al.* [1985] ; Aurbach *et al.* [2002] ; Edström *et al.* [2004] ; Dedryvère *et al.* [2007, 2010]). Néanmoins, l'approche sur la cathode sort de notre cadre d'études. La SEI est une des causes de l'irréversibilité car elle consomme des charges pour sa formation. Idéalement, une fois que la SEI est formée, elle doit rester perméable aux ions lithium tout en jouant le rôle d'un isolant électronique. Elle doit

également protéger l'électrode des dégradations chimiques provoquées par les produits issus de la décomposition.

La formation d'une SEI stable et homogène au cours de cyclages est donc cruciale pour assurer la bonne durabilité d'une batterie (Verma *et al.* [2010])).

1.3 Atouts et limites du silicium : état de l'art

1.3.1 Introduction

Malgré les avantages des batteries Li-ion, un rebond technologique est nécessaire pour répondre aux besoins actuels. Plus particulièrement, l'amélioration de la densité d'énergie est un des défis majeurs à résoudre et les électrodes sont au cœur de ce défi. Une forte capacité spécifique des électrodes et une grande différence de potentiel entre les deux électrodes sont nécessaires pour obtenir une grande densité d'énergie.

- L'électrode positive est en général constituée d'oxydes de métaux de transition qui sont lourds : sa capacité spécifique est donc faible. Le potentiel du matériau peut être augmenté pour améliorer la densité d'énergie (Kraytsberg & Ein-Eli [2012]).
- *A contrario*, un potentiel bas (proche de celui du lithium) et une grande capacité spécifique peuvent être envisagés dans le cas de l'électrode négative, car les matériaux utilisés sont plus légers. Notre étude s'inscrit dans ce cadre.

Les principaux mécanismes d'insertion du lithium dans les matériaux d'électrode sont les suivants : intercalation, conversion et alliage.

1.3.1.1 Réactions d'intercalation

Il s'agit de réactions impliquant des insertions/désinsertions de lithium dans la structure hôte bi ou tri-dimensionnelle. Les matériaux d'intercalation les plus connus sont le graphite Li_bC_6 ($0<b<1$) qui a été vu dans la **Section 1.1** et l'oxyde de titane $Li_4Ti_5O_{12}$ (LTO) (Etacheri *et al.* [2011]). Dans le cas du graphite, les feuillets hexagonaux forment une matrice d'insertion qui se déforme peu lors de l'insertion du lithium (Linden & Reddy

[2002]). De ce fait, les réactions se font avec une bonne réversibilité à la température ambiante. En revanche, leur capacité faible est un frein pour la demande croissante en densité d'énergie (372 mAh g^{-1}). La capacité du LTO est encore plus faible : 175 mAh g^{-1}.

1.3.1.2 Réactions de conversion

Les oxydes de métaux de transition M peuvent réagir électrochimiquement de façon réversible en présence d'ion lithium selon la réaction dite de "conversion" suivante (Poizot *et al.* [2000] ; Cabana *et al.* [2010] ; Kraytsberg & Ein-Eli [2017]) :

$$\mathrm{M}_h\mathrm{X}_h + (h \cdot n)\mathrm{Li} + (b \cdot n)\mathrm{e}^- \longleftrightarrow a\mathrm{M} + h\mathrm{Li}_n\mathrm{X}$$

Où :

- M = métaux de transition.
- X = éléments tels que H, O, N, F, S, P.
- n : état d'oxydation de X allant de 1 à 3.

Les électrodes basées sur ce type de réaction présentent une capacité allant de 2 à 3 fois supérieure à celle du graphite (600-1000 vs 372 mAh g^{-1}) (Etacheri *et al.* [2011] ; Reddy *et al.* [2013]). Néanmoins, ce type d'électrode souffre de plusieurs problèmes suivants dont la communauté scientifique cherche à résoudre (Kraytsberg & Ein-Eli [2017]) :

1. Beaucoup de matériaux de conversion présentent une conductivité électronique faible.
2. Lors de la réaction de conversion, le matériau subit une expansion volumique (inférieur à 70%). Cela conduit à une formation de la SEI non négligeable.
3. Une grande hystérésis du potentiel se produit lors de la lithiation et de la délithiation, ce qui baisse significativement le rendement faradique pendant le cyclage.

1.3.1.3 Réactions d'alliage

Les réactions d'alliages sont intéressantes pour stocker du lithium dans les matériaux. Les éléments de la colonne IV et V tels que Si, Ge, Sn, Sb sont des candidats potentiels pour remplacer le graphite (Park *et al.* [2010] ; Obrovac & Chevrier [2014]) (**Tableau 1.1**).

Tableau 1.1. Tableau récapitulatif des éléments utilisés pour la réaction d'alliage avec lithium. (Données issues de Yoon *et al.* [2008] ; Park *et al.* [2010] ; Obrovac & Chevrier [2014])

Phase lithiée	Capacité gravimétrique ($\mathrm{mAh\,g^{-1}}$)	Capacité volumétrique ($\mathrm{mA\,h\,cm^{-3}}$)	Expansion volumique (%)
$Li_{3,75}Si$	3579	2194	280
$Li_{4,25}Ge$	1568	2300	390
$Li_{4,4}Sn$	993	2111	244
$Li_{4,5}Pb$	582	2052	222
Li_3Sb	660	1771	147
LiC_6	372	890	0-31

Parmi les alliages du **Tableau 1.1**, le silicium possède la plus grande capacité gravimétrique, de l'ordre de 3579 $\mathrm{mAh\,g^{-1}}$. D'après le diagramme d'équilibre $\mathrm{Li}_z\mathrm{Si}$ établi par Okamoto, $\mathrm{Li}_{4,4}\mathrm{Si}$, qui possède une capacité spécifique théorique de 4200 $\mathrm{mAh\,g^{-1}}$ (Cho [2010]), peut être obtenu à une température de 180,5 °C au point eutectique. En revanche, cette phase n'est pas observée lors de la lithiation électrochimique à la température ambiante. Obrovac & Christensen ont découvert par diffraction des rayons X (DRX) une nouvelle phase $\mathrm{Li}_{3,75}\mathrm{Si}$ correspondant à une composition qui n'apparaît pas dans le diagramme d'équilibre. Cette phase est cristalline alors que l'alliage reste amorphe pour $z < 3{,}75$. D'autres études expérimentales *in situ* ont également confirmé cette tendance (Li & Dahn [2007] ; Key *et al.* [2009] ; Liu *et al.* [2012]).

Le silicium est le 2e élément le plus abondant sur la croûte terrestre après l'oxygène (Lutgens & Tarbuck [2000]) et les procédés pour l'élaboration du silicium sont nombreux grâce à son utilisation massive dans l'industrie des semi-conducteurs. Il est peu coûteux et peu toxique par rapport aux éléments comme le plomb, ce qui souligne l'intérêt de silicium comme matériau d'électrode négative. En revanche, le silicium subit une grande expansion volumique lors de la lithiation selon la réaction électrochimique suivante :

$$z\mathrm{Li}^+ + ze^- + \mathrm{Si} \rightarrow \mathrm{Li}_z\mathrm{Si}$$

Cette expansion provoque la fissuration, voire la pulvérisation du matériau actif, ce qui conduit inévitablement à la perte de la capacité initiale à mesure que le nombre

de cycles augmente. Un problème similaire existe pour d'autres éléments cités dans le **Tableau 1.1**. En outre, la couche de SEI formée sur le silicium est instable à cause de l'expansion volumique. En effet, la structure de la SEI est fissurée lors de l'expansion ou de la contraction et les surfaces "fraîches" du matériau actif sont de nouveau accessibles à l'électrolyte (Gauthier *et al.* [2015]). Par conséquent, la SEI continue à croître tout au long des cycles à cause des changements volumiques répétés. De surcroît, la SEI ainsi formée n'est pas homogène sur l'ensemble de la surface rugueuse après quelques cycles. En résumé, l'instabilité mécanique du silicium contribue à l'augmentation continue de l'irréversibilité au cours du cyclage. Par ailleurs, la faible conductivité du silicium pur peut également être la source d'une résistance en série provoquant une chute ohmique lors de la première lithiation, de nature à handicaper l'utilisation de l'électrode (Ozanam & Rosso [2016]).

Donc, plusieurs stratégies sont déployées pour contrer le problème lié à l'expansion volumique, réduire les contraintes mécaniques et améliorer la formation de la SEI sur le silicium.

1. Changement des paramètres de pilotage des cellules.
2. Changement de la structure et de la dimension.
3. Association de plusieurs éléments pour rendre l'électrode plus souple et conductrice.

1.3.2 Changement des paramètres de pilotage

Les paramètres électrochimiques tels que les potentiels limites de cyclage (*cut-off voltage*) ou les taux de cyclages (*C-rate*) sont importants. Par exemple, il est possible d'éviter la transition de la phase amorphe vers la phase cristalline en limitant la limite basse du potentiel, ce qui augmente la réversibilité de l'électrode pendant le cyclage (Fleischauer *et al.* [2008]). Néanmoins, cette stratégie demeure limitée dans le contexte applicatif.

1.3.3 Changement de la structure et de la dimension

La réduction de la dimension de la structure peut jouer un rôle important pour accommoder l'expansion volumique. Les nano (micro) structures résistent mieux aux contraintes

mécaniques que le matériau massif. D'autre part, une électrode nano-structurée dispose de plus d'espace libre pour mieux accommoder l'expansion volumique. En revanche, ses capacités volumiques deviennent faibles par rapport à ses capacités surfaciques (Gauthier [2013]). Plusieurs types de nanostructures sont adoptées : nanofils, nanotubes, silicium poreux et couches minces.

1.3.3.1 Nanofils et nanotubes

Les structures telles que les nanofils (Chan *et al.* [2008, 2009] ; Gohier *et al.* [2012] ; Leveau *et al.* [2016]) et nanotubes (Park *et al.* [2009] ; Battaglia *et al.* [2013] ; Wen *et al.* [2013]) sont des solutions attractives pour palier à l'expansion volumique. L'espacement entre chaque nanofil (ou nanotube) permet de mieux accommoder l'expansion volumique du matériau et le transport électronique demeure facile du fait de la structure unidimensionnelle qui assure un chemin continu de conduction.

1.3.3.2 Structures poreuses

Le silicium poreux est une stratégie intéressante pour compenser l'expansion volumique. La porosité intrinsèque en son sein permet de garder la structure tolérante à l'expansion volumique (Shin *et al.* [2005] ; Lin *et al.* [2016]). Les chemins de diffusion pour les électrons et les ions lithium sont également courts comme dans d'autres nanostructures. En ce qui concerne la densité volumique, la création de la porosité directement dans le silicium par les procédés de gravure semble être une solution optimale. La corrélation entre la porosité, la taille des pores et les propriétés électrochimiques est une voie d'optimisation intéressante (Cho [2010]).

1.3.3.3 Couches minces

Les couches minces de silicium élaborées par techniques de dépôt comme CVD (Bourderau *et al.* [1999] ; Jung *et al.* [2003] ; Kulova *et al.* [2007]), ou pulvérisation cathodique (Ohara *et al.* [2004] ; Lee *et al.* [2014] ; Farmakis *et al.* [2015]) ont des épaisseurs comprises entre quelques nm et quelques µm. Ces couches minces ont des épaisseurs faibles limitant la pulvérisation de l'électrode et ont une bonne adhérence au substrat. De plus, les études

montrent que leur capacité spécifique est supérieure à 2000 $\mathrm{mAh\,g^{-1}}$ après 200 cycles (Ohara *et al.* [2004]). Leur épaisseur constitue un paramètre critique. La cyclabilité de l'électrode diminue lorsque son épaisseur augmente, car les couches minces ont tendance à fracturer sauf si leur épaisseur reste inférieure à 100 nm. (Takamura *et al.* [2006] ; Chew *et al.* [2014]).

Toutefois, la quantité de matière active faible d'une couche mince résistant au cyclage rend inadéquate son utilisation dans les applications nécessitant une forte capacité et limite son utilisation aux microbatteries. Ce type de batteries peut être élaboré en même temps que le circuit intégré via des techniques de dépôt physico-chimiques, ce qui attire l'attention des industriels de la microélectronique (Larfaillou *et al.* [2016]).

Par ailleurs, la nature des contraintes mécaniques subies par le matériau dépend de la géométrie. Par exemple, les couches minces du silicium et nanofils (nanotubes) subissent une expansion volumique anisotrope, car le matériau actif adhère au substrat (Szczech & Jin [2010] ; Chew *et al.* [2014]). Dans le cas de nanoparticules qui n'adhèrent pas au substrat, l'expansion volumique est isotrope (Timmons & Dahn [2007]).

Les couches minces demeurent une géométrie adaptée pour les études qualitatives et quantitatives (Veith *et al.* [2015] ; Fears *et al.* [2016]). Cet aspect sera abordé plus en détails dans la **Section 1.4.2**.

1.3.4 Association de plusieurs éléments pour rendre l'électrode plus souple et conductrice

Pour s'affranchir des inconvénients du silicium, une solution classique consiste à associer le silicium et un autre élément ayant de meilleures tolérances mécaniques face à l'expansion volumique pour avoir un meilleur matériau actif pour l'électrode. Une démarche commune consiste à synthétiser une électrode composite qui comprend le matériau actif (ex : nanoparticules de silicium), des matériaux additifs conducteurs (ex : noir de carbone ou *carbon black*) pour avoir une meilleure conduction électronique, et un liant (ex : Polyfluorure de vinylidène (PVDF), carboxyméthylecellulose (CMC)) pour assurer la cohésion mécanique de l'ensemble. Le transfert des électrons se fait via le réseau percolant de parti-

cules des matériaux conducteurs tandis que les ions Li^+ se déplacent à travers la porosité de l'électrode pour s'insérer dans le matériau actif. Le maintien des chemins ioniques/électroniques est fondamental pour ce type d'électrodes (Gauthier [2013]). La nature du liant, les teneurs des matériaux peuvent être optimisées pour obtenir la meilleure performance en termes de cyclabilité et de capacité des électrodes composites (Magasinski *et al.* [2010] ; Yim *et al.* [2014]). Les conditions expérimentales comme la température ou la pression lors de la formulation des électrodes peuvent influencer leurs performances (Hwang *et al.* [2016]). Plusieurs stratégies non-exhaustives s'offrent pour améliorer la performance des électrodes composites contenant du silicium.

1.3.4.1 Électrodes composites Si/matrice (in)active

Un exemple des électrodes composites consiste à utiliser les nanoparticules à base d'alliages entre le silicium et une matrice tampon permettant de mieux accommoder le changement volumique. Il est alors souhaitable que la matrice possède une bonne conductivité électronique/ionique avec des bonnes propriétés mécaniques (ex : limite élastique élevée, module d'Young faible, ductilité faible) (Wang *et al.* [2001] ; Wolfenstine [2003]). Ce type de matériau composite est communément obtenu par broyage mécanique (*ball-milling*) (Hwang *et al.* [2001]). Ces matrices tampons auxquelles on associe le silicium peuvent être électrochimiquement actives (Mg_2Si, SiAg, $CaSi_2$) (Xiao *et al.* [2014] ; Hwang *et al.* [2001] ; Wolfenstine [2003]) ou inactives (NiSi, FeSi, TiN, $CoSi_2$ et TiC) (Wang *et al.* [2000] ; Netz *et al.* [2003] ; Guo *et al.* [2005]).

Dans le cas des matrices dites "actives", le silicium et la phase active sont lithiés en même temps, tout en sachant que la phase active se lithie à un autre potentiel que le silicium. Cette lithiation simultanée des deux phases contribue à l'irréversibilité pendant les cyclages répétés (Zhang [2011]). La capacité spécifique baisse rapidement au cours du cyclage (ex : l'ordre de 200 $mAh\,g^{-1}$ après 10 cycles pour Mg_2Si (Xiao *et al.* [2014]).

D'autre part, les matrices inactives peuvent bloquer ou ralentir la diffusion du lithium et de transfert électronique (Fleischauer *et al.* [2006]), ce qui contribue à la baisse rapide de la capacité spécifique (en dessous de 400 $mAh\,g^{-1}$ après 20 cycles pour FeSi (Wang *et al.* [2000]).

1.3.4.2 Électrodes composites Si/C

Les nanoparticules de silicium/carbone sont un exemple de la matrice "active" pour faire face à l'expansion volumique.

Ces nanoparticules composites peuvent être obtenues sous différentes formes :

- de poudres de composites, par broyage mécanique du silicium avec du graphite (Wang *et al.* [1998] ; Luo *et al.* [2009]).
- de cœur-coquille (*core shell*) avec un revêtement en carbone, par pyrolyse avec des précurseurs de carbone (Saint *et al.* [2007] ; Source *et al.* [2015]) ou par réduction thermique (Campbell *et al.* [2016]).

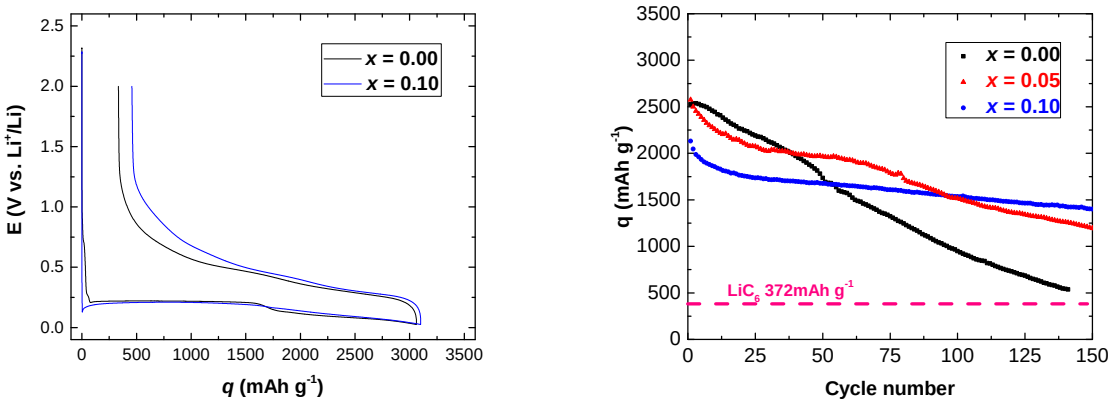
Notamment, le revêtement en carbone entourant les nanoparticules de silicium empêche le contact direct entre l'électrolyte et le silicium, minimisant l'augmentation continue de la SEI. Par ailleurs, le carbone a une faible expansion volumique lors de l'insertion du lithium par rapport à celle du silicium, donc la SEI formée sur la couche externe en carbone est plus stable et homogène. Par ailleurs, la présence du revêtement de carbone contribue aux contraintes compressives vers le cœur des particules, ce qui minimise la pulvérisation du matériau actif (Saint *et al.* [2007]). Enfin, le carbone possède une meilleure conductivité électronique que le silicium.

Les capacités spécifiques de ces électrodes sont supérieure à 1000 $\mathrm{mAh\,g^{-1}}$ après des dizaines (Saint *et al.* [2007] ; Campbell *et al.* [2016]) voire des centaines de cycles (Source *et al.* [2015]) et présentent un rendement faradique nettement supérieur (environ 99 % après 550 cycles selon Source *et al.*) aux électrodes composites décrites dans la **Section 1.3.4.1**.

La teneur en carbone est un facteur important à considérer. La rétention de capacité augmente avec la teneur, mais au détriment de la capacité spécifique et de la réversibilité (cf. lithiation simultanée de carbone et de silicium) (Liu *et al.* [2005]).

1.4 Étude du silicium amorphe méthylé dans une structure modèle

Dans une étude précédente, Touahir *et al.* ont étudié le silicium amorphe méthylé élaboré sous formes de couches minces par dépôt chimique en phase vapeur assistée par plasma (PECVD) (**Figure 1.4**).



(a) **(b)**

Figure 1.4. Cyclage galvanostatique effectué sur a-$Si_{1-x}(CH_3)_x$:H à un taux de cyclage de C/3. (a) Évolution du potentiel en fonction de capacité spécifique (x = 0,00 ; 0,10). (b) Évolution de capacité selon le nombre de cycles (x = 0,00 ; 0,05 ; 0,10). Le trait en pointillé magenta indique la capacité théorique de l'électrode en graphite en phase lithiée (LiC_6)

Les courbes galvanostatiques enregistrées pendant le premier cycle pour le silicium amorphe hydrogéné (x=0,00) et le silicium amorphe méthylé (x=0,10) sont pratiquement superposables (**Figure 1.4a**). Ceci montre que l'introduction de groupement méthylés (au moins dans la gamme étudiée pour x inférieur ou égal à 0,20) n'a pas d'influence importante sur la faculté du matériau à former un alliage avec le lithium. Toutefois, les cyclages successifs pour plusieurs teneurs de méthyles montrent que l'échantillon méthylé présente une meilleure cyclabilité que le silicium amorphe hydrogéné pris comme référence, sans diminuer notablement sa capacité d'insertion du lithium (**Figure 1.4b**). Les auteurs ont montré que cette amélioration pouvait s'expliquer avec l'incorporation des groupements méthyles qui rend le matériau plus souple pour mieux accommoder l'augmentation volu-

mique (Touahir *et al.* [2013]). Dans la section suivante, nous exposerons les propriétés du silicium amorphe méthylé.

1.4.1 Propriété du silicium amorphe méthylé

Dans un cristal de silicium cristallin (c-Si), chaque atome de silicium est connecté aux autres atomes de silicium via quatre liaisons covalentes, formant un réseau cristallin périodique **Figure 1.5a**.

Dans le cas du silicium amorphe (a-Si), les atomes de silicium sont répartis avec un certain désordre structural. La périodicité n'est pas conservée. Certains atomes présentent alors des liaisons non-connectées aux autres atomes de silicium. Ces liaisons sont dénommées "pendantes" (*dangling bonds*) (Street [1991]). Du fait de la présence des liaisons pendantes, le silicium amorphe est un isolant électrique. En revanche, en passivant ces liaisons pendantes par des atomes d'hydrogène (**Figure 1.5b**), le matériau retrouve un comportement semi-conducteur (Street [1991]).

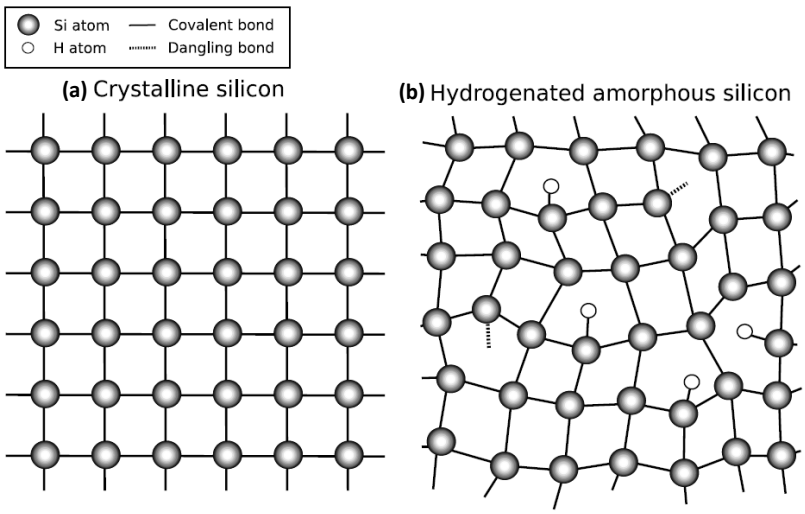


Figure 1.5. Représentation bidimensionnelle des réseaux d'atomes pour le silicium cristallin et le silicium amorphe hydrogéné (Figure issue de Pieters [2008])

Le schéma classique de la structure de la densité d'états du silicium cristallin est constitué de bandes de valence et de conduction, séparées par une bande interdite (*gap*) d'une largeur d'environ 1 eV. Les défauts de coordination ou des atomes interstitiels

peuvent induire quelques états au sein de la bande interdite, mais de manière très limitée (Gaiaschi [2014]).

Dans le cas du silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H), le maintien d'un environnement local similaire au silicium cristallin (en configuration tétraédrique) donne naissance à un profil de densité d'états similaire à celui du silicium cristallin. Toutefois, la non-périodicité du réseau localise les fonctions d'ondes des états situés aux énergies voisines de la bande interdite, alors que les états du silicium cristallins sont délocalisés. Ainsi la bande interdite du matériau s'élargit par la formation de ces queues de bande d'états localisés. Par ailleurs, les défauts électroniques tels que les liaisons pendantes ou des lacunes présents dans le matériau contribuent à l'apparition d'une faible densité d'états localisés au centre de la bande interdite (**Figure 1.6**).

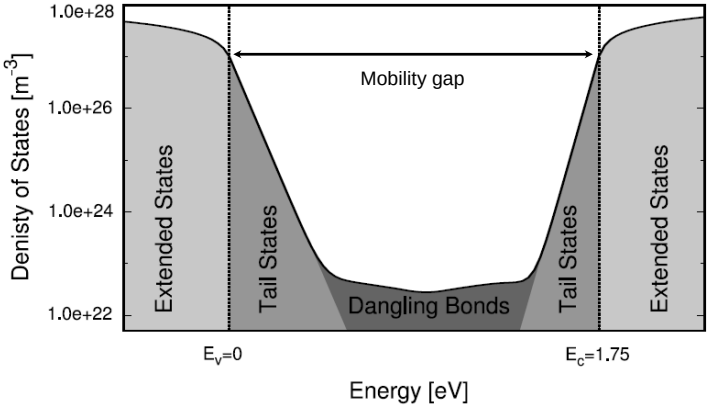


Figure 1.6. Représentation schématique de la densité d'états dans a-Si :H (Figure issue de Pieters [2008])

Dans le cas du silicium amorphe méthylé (a-$Si_{1-x}(CH_3)_x$:H), l'incorporation des groupes méthyles est une source de désordre supplémentaire par rapport au cas du silicium amorphe hydrogéné (a-Si :H). Par exemple, le rapport des rayons atomiques $\frac{r_c}{r_{Si}}$ = 0,66 suggère que le réseau d'atomes du silicium amorphe méthylé sera quelque peu différent de celui du silicium amorphe hydrogéné (**Tableau 1.2**), ce qui devrait causer une plus grande distribution des longueurs de liaisons au sein du matériau (**Tableau 1.3**).

En fait, l'état de désordre est également dépendant des conditions d'élaboration. Les liaisons C-H sont plus difficiles à briser que les liaisons Si-H en raison de leur plus grande stabilité thermodynamique (**Tableau 1.2**). Comme la puissance appliquée lors du dépôt

Tableau 1.2. Rayons des atomes et leur électronégativité associée (Bullot & Schmidt [1987])

Atome	Rayon (Å)	Électronégativité
C	0,77	2,50
Si	1,17	1,74
H	0,28	2,20

Tableau 1.3. Longueurs de liaisons pertinentes pour le silicium amorphe méthylé (Cotton & Wilkinson [1972])

Type de liaison	Longueur (Å)
C - H (sp^3)	1,09
C - Si	1,87
Si - Si	2,35
Si - H	1,48

et la température du substrat sont des facteurs qui contribuent à faciliter la brisure des liaisons des gaz précurseurs (CH_4 et SiH_4), le degré du désordre créé au sein du matériau dépendra des conditions de dépôt.

Le silicium amorphe méthylé est élaboré dans des conditions expérimentales de sorte que la dégradation des molécules de méthane favorise la formation de groupements méthyles CH_3. Ces derniers sont alors les seules espèces méthylées incorporées dans le matériau amorphe : du fait qu'ils ne peuvent échanger qu'une seule liaison avec leur environnement, les groupements CH_3 favorisent la diminution du degré de réticulation, au sein du matériau contrairement aux groupements CH_2 et CH.

En limitant ainsi le désordre, le silicium amorphe méthylé conserve une structure de bandes similaire à celle du silicium amorphe hydrogéné, au moins pour les faibles teneurs en méthyles x. Cet aspect sera abordé plus en détails dans la **Section 2.2**.

1.4.2 Utilisation des couches minces comme structures modèles

Dans la **Section 1.3**, nous avons vu différentes approches pour améliorer la durabilité du silicium tout en gardant une grande capacité supérieure au graphite. De nombreux travaux ont pour but de mettre en forme les matériaux pour les rendre plus performants.

Toutefois, il n'est pas toujours évident de discerner en détails les phénomènes se produisant dans ces matériaux devenus de plus en plus complexes.

Dans le cadre de ce projet, nous avons souhaité nous concentrer sur la compréhension des mécanismes de défaillance du matériau d'étude et les phénomènes en conditions de cyclage. Pour cela, il était intéressant de travailler sur une structure modèle comme une couche mince qui permet l'interprétation des résultats obtenus par les techniques d'analyse de surface. De plus, les paramètres d'élaboration du matériau doivent être bien contrôlés et reproductibles afin que nous puissions identifier l'effet du changement de paramètre dans la composition du matériau sur le résultat final.

Chapitre 2

Approche expérimentale

Homo faber, Homo sapiens, devant l'un et l'autre, qui tendent d'ailleurs à se confondre ensemble, nous nous inclinons.

La Pensée et le Mouvant
Henri Bergson

2.1 Introduction

Jusqu'à présent, nous avons exposé le contexte de notre étude sur les batteries Li-ion et le silicium amorphe méthylé. Dans ce chapitre, nous nous proposons de détailler les différentes méthodes expérimentales mises en œuvre, de l'élaboration jusqu'aux différentes caractérisations couplées avec l'électrochimie.

2.2 Élaboration du silicium amorphe méthlyé

Le silicium amorphe méthlyé est déposé sous forme de couches minces par "Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition" (PECVD) (**Figure 2.1**). Le principe du dépôt est similaire au dépôt chimique en phase vapeur (CVD). La CVD consiste à injecter un ou plusieurs gaz sur une surface chauffée pour former un composé défini et des produits de réactions volatiles selon la réaction suivante :

$$\mathrm{A}_{gaz} + \mathrm{B}_{gaz} \xrightarrow{Chauffage} \mathrm{C}_{solide} + \mathrm{D}_{gaz}$$

Contrairement à la CVD qui nécessite des précurseurs chimiques facilement décomposables et des températures relativement élevées (300-900 °C), la PECVD s'opère à la température relativement basse (250 °C) par décomposition de gaz assistée par un plasma (Lieberman & Lichtenberg [2005]). À une température suffisamment élevée et sous l'effet d'une excitation électrique, une partie des molécules présentes dans le gaz sont décomposées pour former des particules chargées (électrons et ions positivement chargés) pouvant se mouvoir dans toutes les directions, créant un plasma. Dans nos conditions, pour maintenir le plasma, une tension oscillant à une radio-fréquence de 13,56 MHz est appliquée aux bornes des électrodes.

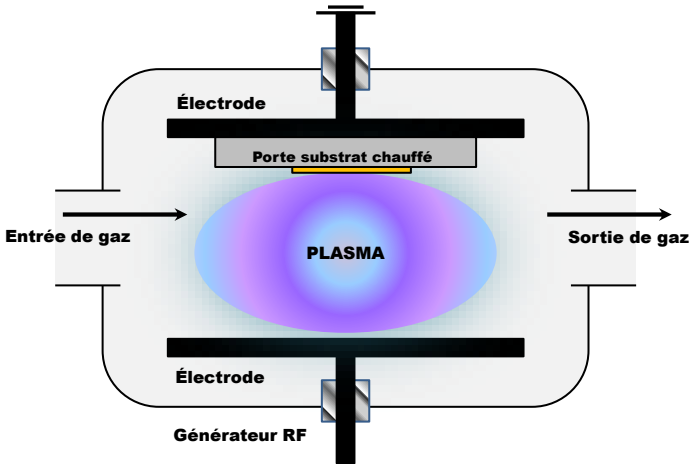


Figure 2.1. Schéma de la PECVD

La PECVD permet d'obtenir un matériau reproductible, présentant des propriétés génériques indépendantes des conditions de dépôt dans une gamme assez large de conditions expérimentales (Street [1991]). Le silicium obtenu est hydrogéné et contient de nombreuses liaisons Si-H détectables par spectroscopie infrarouge. La température de dépôt de 250 °C correspond à un bon compromis pour minimiser la densité de défauts (~3 10^{15} cm^{-3}) et obtenir la concentration d'hydrogène adéquate (~10-20 at.%) dans le matériau obtenu (Knights & Lucovsky [1980] ; Street [1991]). L'épaisseur de la couche mince est directement proportionnelle au temps de dépôt (~0,3 $nm\,s^{-1}$ pour a-Si :H dans nos conditions habi-

tuelles). Il est aisé de contrôler la composition du matériau en changeant la composition du gaz précurseur. L'injection du silane SiH_4 conduit à la formation du silicium amorphe hydrogéné a-Si :H. L'utilisation d'un mélange gazeux (SiH_4/CH_4) permet l'incorporation des groupements méthyles dans la matrice du silicium amorphe, formant ainsi le silicium amorphe méthylé a-$Si_{1-x}(CH_3)_x$:H. La vitesse de dépôt dépend de la teneur en méthane, ce dont nous tenons compte lors de l'estimation de l'épaisseur de la couche mince. Sur un substrat réfléchissant, l'épaisseur peut être contrôlée visuellement, car la couleur est un bon indicateur de l'épaisseur de la couche mince (Mirshafieyan & Guo [2014]. Le dépôt se déroule dans le régime dit de "basse puissance" (Puissance $< 0{,}3$ W cm^{-2}) (Solomon *et al.* [1988]). Dans ce régime, la quantité du carbone pouvant être incorporée est limitée à moins de $x = 0{,}40$. À ces puissances, pour l'essentiel, il n'y a pas de décomposition directe du méthane par l'excitation radio-fréquence ; le méthane n'est décomposé qu'indirectement par les espèces excitées issues de la décomposition du silane. Cela limite la décomposition du méthane à la formation de groupes méthyles CH_3. Au-delà de ce régime de puissance, d'autres produits de décomposition du méthane interviennent et il est difficile de contrôler la forme sous laquelle s'incorpore le carbone.

2.3 Caractérisations électrochimiques

Les caractérisations électrochimiques ont été effectuées avec des configurations à deux électrodes et à trois électrodes. La configuration à deux électrodes est adoptée pour les cyclages galvanostatiques longs (**Figure 1.4b**) et l'étude de l'irréversibilité (**Section 4.2.1**). Dans ce cas, l'électrode de référence (REF) et la contre-électrode (CE) sont confondues. La configuration à trois électrodes est nécessaire lorsqu'il s'agit d'étudier un système électrochimique avec la voltampérométrie cyclique (CV) ou la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), car le courant entre l'électrode de référence et l'électrode de travail (WE) est nul et il est possible d'observer séparément les évolutions entre chaque couple d'électrode (ex : WE/REF et CE/REF). Ainsi, toute évolution parasite sur la contre-électrode n'intervient pas lors de la mesure effective.

D'autre part, nous avons réalisé toutes nos études dans une configuration dite de "demi-cellule" (*half cell*), où l'électrode de travail que nous utilisons est étudiée avec une contre-électrode en lithium, et non pas face à une électrode positive comme dans une batterie complète. Par la suite, nous exposerons les différents types de cellules utilisées et détaillerons leur montage.

2.3.1 Cellule à deux électrodes

2.3.1.1 Présentation de la cellule

Des cyclages galvanostatiques au-delà d'une centaine de cycles avec une bonne reproductibilité sont nécessaires pour caractériser la cyclabilité d'un matériau de batterie. Généralement, les piles-boutons (*button cell*) sont utilisées pour des cyclages longs, mais elles présentent une complication lors de leur démontage en vue d'une analyse *post mortem*. Dans ce contexte, des boîtiers conçus spécialement au laboratoire sont utilisés pour faciliter le démontage tout en assurant une bonne étanchéité (Rosso *et al.* [2014]) (**Figure 2.2**).

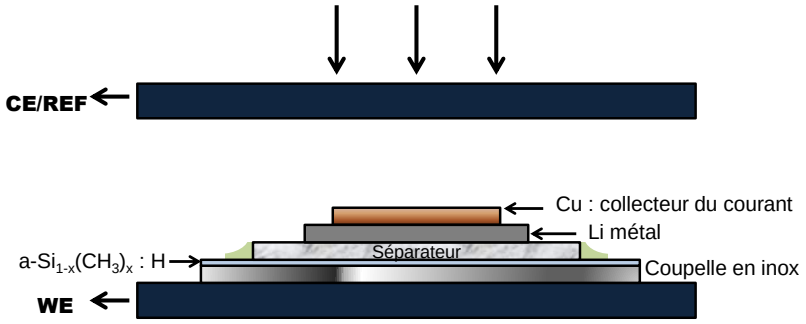


Figure 2.2. Schéma de la demi-cellule à deux électrodes utilisée pour les cyclages longs

2.3.1.2 Préparation de l'échantillon et l'assemblage de la cellule

Des coupelles en inox utilisées pour assembler les piles boutons CR2325 (inox 316) sont utilisées comme substrats. Pour leur lavage, elles sont immergées dans l'eau distillée contenant du détergent TFD4 pendant 40 min à 40°C. Ensuite, elles sont rincées à l'eau distillée, puis à l'eau ultrapure. Avant leur introduction dans la chambre de dépôt, elles

sont séchées sous flux d'azote. Dans l'enceinte de dépôt, elles sont soumises à un plasma d'hydrogène pendant 10 minutes pour décaper l'oxyde natif présent sur l'inox avant de déposer la couche mince du silicium amorphe méthylé (Kim *et al.* [2012]). Le séparateur en fibre de verre (épaisseur = 0,5 mm) et la feuille du lithium (Sigma-Aldrich, 0,38 mm) sont découpés à l'aide d'emporte-pièces dont les diamètres sont respectivement 20 et 18 mm. L'électrolyte utilisé est 1 M $LiClO_4$ dans le propylène carbonate. La surface géométrique S, estimée à partir de la zone imbibée par l'électrolyte est, de 4 cm^2. Le contact électrique est assuré par une feuille de cuivre dont l'épaisseur est comprise entre 0,1 et 0,3 mm. L'étanchéité est assurée par un joint torique et 4 vis permettant d'appliquer une pression verticale.

2.3.2 Cellule à trois électrodes

2.3.2.1 Présentation de la cellule

Une cellule commerciale ECC-PAT-CORE (EL-CELL GmbH, Hamburg) est utilisée pour la configuration à 3 électrodes (**Figure 2.3**). La pression verticale est appliquée via le système de vis intégré et le joint en polyéthylène assure une bonne étanchéité pour une durée d'un mois. Cette cellule est constituée d'une pièce en plastique jetable munie d'un séparateur en fibres de verre (la pièce entourée en rouge). L'électrode de référence est faite de l'anneau en lithium intégré autour du séparateur (numéro 1 de la **Figure 2.3**). L'électrode de travail (WE) et la contre-électrode (CE) sont situées respectivement en-dessous et au-dessus du séparateur. Le contact minime entre le séparateur et l'électrode de référence permet de réduire la perturbation de courant entre la WE et CE (Dees *et al.* [2007] ; Bünzli *et al.* [2015]). Des cales calibrées (numéros 2, 3) sont utilisées pour assurer le bon positionnement des électrodes et des différentes parties de l'empilement.

2.3.2.2 Préparation de l'échantillon et l'assemblage de la cellule

Les substrats pour le dépôt ($\Phi = 18mm$) sont obtenus grâce à la découpe laser de feuilles en inox (Goodfellow AISI 321, épaisseur = 0,1 mm) effectuée par l'entreprise C.T.M. basée à Igny. Ces feuilles décapées sont dégraissées au TFD4, puis nettoyées au

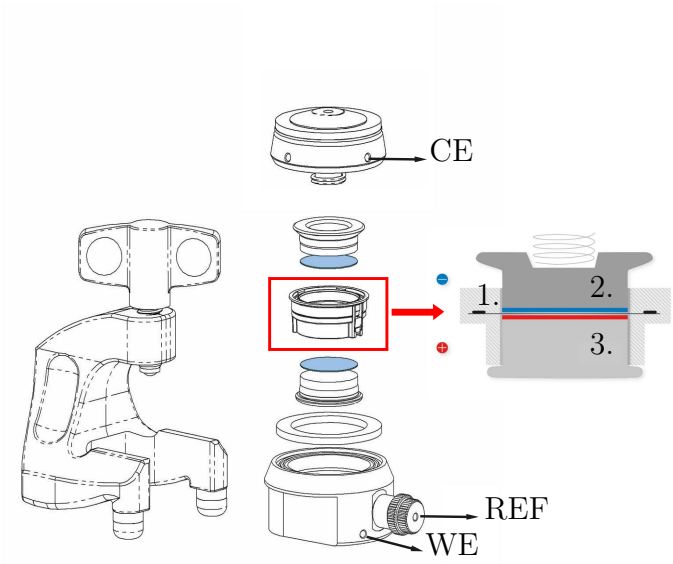


Figure 2.3. Vue d'ensemble de la cellule commerciale ECC-PAT-CORE adaptée de ([EL-CELL GmbH 2017])

bain ultrason pendant une dizaine de minutes dans l'acétone, l'éthanol et l'eau ultrapure. La procédure du dépôt PECVD est identique à la **Section 2.3.1.2**. Avant l'assemblage de la cellule dans la boîte à gants sous atmosphère contrôlée, l'échantillon est exposé à la vapeur HF pendant 15 secondes et rincé à l'eau ultrapure pendant 20 secondes. Cet aspect sera abordé plus en détails dans la **Section 3.4.2.1**. Le détail de l'assemblage de la cellule peut être trouvé sur le site web du fournisseur (`https://el-cell.com/`). Sauf indication contraire, avant la caractérisation de CV ou d'EIS, toutes les cellules sont laissées en circuit ouvert au repos pendant 24h ou moins si la dérive du potentiel est considérée comme suffisamment faible ($dE/dt < 1$ mV s^{-1}).

2.4 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) *operando*

La spectroscopie FTIR *operando* a été adoptée dans le cadre de cette thèse pour le suivi simultané de l'interface électrode/électrolyte et du mécanisme de lithiation. L'analyse *operando* permet de s'affranchir des inconvénients liés au rinçage / séchage inévitable

dans le cadre des analyses *ex situ*, et présente le grand avantage d'être non - destructive : le faisceau IR ne modifie pas les propriétés du matériau. De plus, la géométrie utilisée permet des cyclages électrochimiques à des vitesses réalistes, ce qui donne à la méthode son caractère *operando*. Nous allons maintenant brièvement expliquer le principe de la spectroscopie FTIR ainsi que les conditions expérimentales utilisées.

2.4.1 Principe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge est basée sur le principe de l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau étudié. Les liaisons chimiques des molécules présentes dans l'échantillon absorbent le rayonnement incident, puis une partie du rayonnement incident est transmise ou réfléchie. Les molécules absorbant le rayonnement incident vibrent à des fréquences caractéristiques bien précises, révélant la nature des liaisons chimiques. Ainsi, il est possible d'identifier les fonctions chimiques présentes dans le matériau analysé. Le rapport entre l'intensité de la lumière transmise et celle de la lumière incidente, nommé la transmittance T, peut être exprimé avec la relation de Beer-Lambert :

$$T = \frac{I_T}{I_I} = \exp(-\alpha l) \tag{2.1}$$

Où :

- I_T : l'intensité infrarouge transmise
- I_I : l'intensité infrarouge incidente
- α : le coefficient d'absorption de l'échantillon étudié.
- l : l'épaisseur de l'échantillon traversée par le rayonnement infrarouge

Il est courant d'exprimer le logarithme népérien de la transmittance, appelé l'absorbance A :

$$A = -\ln T \tag{2.2}$$

L'absorbance est directement proportionnelle au coefficient d'absorption qui est lui-même proportionnel à la concentration en espèces absorbantes au sein de l'échantillon. Le prin-

cipe de la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est basé sur un interféromètre de type Michelson. Le faisceau issu de cet interféromètre passe au travers de l'échantillon, puis est dirigé sur un détecteur. L'interférogramme, la courbe de l'intensité de la lumière transmise reçue par le détecteur en fonction de la position du miroir mobile de l'interféromètre, est enregistré. Cette courbe est convertie en un spectre infrarouge par transformée de Fourier. Les spectres ainsi enregistrés sont moyennés pour améliorer le rapport signal/bruit des spectres.

2.4.2 Intérêt de la géométrie en réflexion totale atténuée (ATR)

Pour l'analyse IR *in situ*, des cellules spectroélectrochimiques à couche mince d'électrolyte sont couramment utilisées (Webb *et al.* [2006]). Dans ces cellules, le faisceau infrarouge traverse la couche d'électrolyte. En outre, des limitations apparaissent, car la diffusion des espèces électroactives depuis le volume de l'électrolyte au sein de la couche mince d'électrolyte est lente.

La géométrie de réflexion totale atténuée (ATR) est adoptée afin de pallier ce problème. Dans cette géométrie, le faisceau IR issu de l'interféromètre entre dans le prisme fait de matériau à haut indice de réfraction (ex : Ge ($n_{Ge} = 4{,}1$), Si ($n_{Si} = 3{,}4$), KRS-5 (mélange eutectique de bromure et d'iodure de thallium, $n_{KRS-5} = 2{,}4$)) sous un angle oblique (θ = ~45°) et le signal sortant est récupéré par le détecteur (**Figure 2.4**).

À une interface entre deux milieux dont les indices optiques ne sont pas les mêmes, la loi de Snell-Descartes donne :

$$n_1 \sin\theta_1 = n_2 \sin\theta_2 \tag{2.3}$$

Avec :

- $n_1; \theta_1$: l'indice de réfraction correspondant au milieu d'incidence ; l'angle d'incidence.
- $n_2; \theta_2$: l'indice de réfraction correspondant au milieu dans lequel le faisceau est réfractée ; l'angle de réfraction ($n_2 < n_1$).

Du fait de la différence d'indice de réfraction entre les deux milieux, il existe un angle critique θ_C au-delà duquel la réflexion devient totale. En deçà de cet angle, le rayonnement

incident est réfléchi et réfracté.

$$\boxed{\theta_C = arcsin(\frac{n_2}{n_1})} \tag{2.4}$$

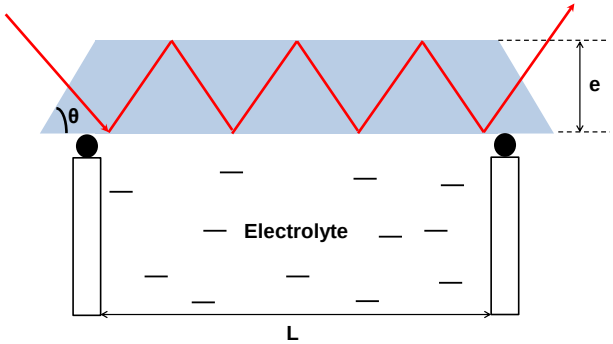


Figure 2.4. Géométrie ATR avec des réflexions multiples internes

Bien que la réflexion soit totale, l'intensité du faisceau lumineux ne diminue pas brutalement dans le milieu optique où l'indice de réfraction est moindre. Une onde évanescente pénètre le milieu sur une profondeur caractéristique d_p :

$$\boxed{d_p = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{(n_1^2(\sin(\theta))^2 - n_2^2}}} \tag{2.5}$$

Avec : longueur d'onde λ de la lumière incidente.

La dimension du prisme de silicium est choisie pour sélectionner le nombre optimal de réflexions internes, pour que la sensibilité soit la meilleure (Chazalviel *et al.* [2001, 2002])(voir **Figure 2.4**). L'absorbance ΔA est alors ramenée au nombre de réflexions internes utiles N subi par le faisceau infrarouge à l'interface électrode/électrolyte ($N = \frac{L}{2e\tan\theta}$) :

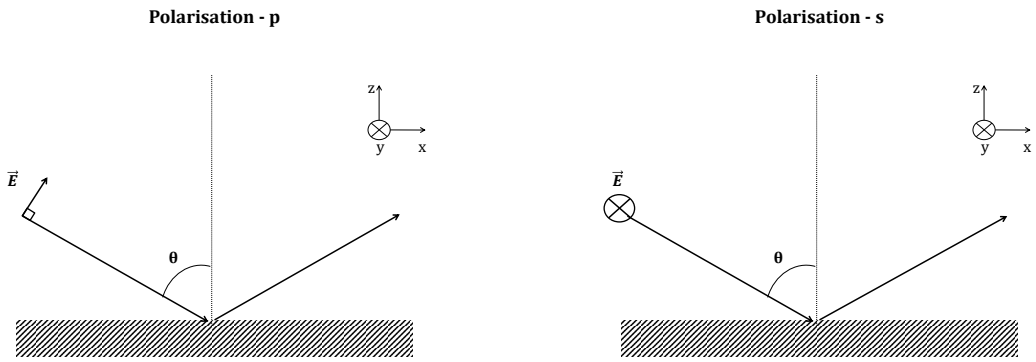
$$\boxed{\Delta A = \frac{1}{N}\ln\frac{I_0}{I}} \tag{2.6}$$

Où :

- I_0 : l'intensité du spectre de référence.
- I : l'intensité du spectre après la modification des propriétés.

Dans l'expression du nombre de réflexion utiles N, L correspond au diamètre interne du joint torique (10 mm), e est l'épaisseur du substrat en silicium (500 μm). Le facteur 2 au dénominateur tient compte du fait qu'une seule face du prisme est en contact avec l'électrolyte. Dans nos conditions, N vaut environ 10.

Par ailleurs, le silicium amorphe méthylé est directement déposé sur le support optique fait en silicium et leur indice optique est proche. Il est également possible de faire varier la nature de la polarisation en insérant un polariseur dans le faisceau incident.



(a) Polarisation p **(b)** Polarisation s

Figure 2.5. Représentation schématique des différents types de polarisation adaptée de [Chabal 1988]

- En polarisation p (*parallel*, parallèle au plan d'incidence), le champ électrique a des composantes à la fois perpendiculaire et parallèle à la surface sur laquelle se réfléchit le rayonnement.
- En polarisation s (*senkrecht*, perpendiculaire au plan d'incidence), le champ électrique est parallèle à la surface, donc les vibrations développant un moment diploaire perpendiculaire à la surface ne sont pas détectées (Chabal [1988] ; Faucheux [2005]).

Dans le cadre de notre étude, nous avons principalement travaillé en polarisation p.

2.4.3 Préparation des échantillons et de la cellule

Dans ce paragraphe, nous exposons quelles sont les procédures de préparation du substrat d'analyse. Le substrat du dépôt est fait à partir du silicium cristallin poli sur deux faces, de type n, faiblement dopé ($\rho = 1$ - $100\ \Omega\,\mathrm{cm}^2$) purifié par fusion de zone, d'épaisseur

500 μm. Il est coupé sous forme d'un rectangle 14×16 mm^2. Le choix de purification par fusion de zone permet de s'affranchir de l'absorption de l'oxygène interstitiel à 1100 cm^{-1} (Faucheux [2005]). Les deux bords du silicium sont polis mécaniquement pour faire le prisme jusqu'à obtenir un aspect miroir à l'aide de pâtes diamantées jusqu'à un grain de 1 μm. Le prisme du silicium ainsi obtenu est nettoyé dans un bain ultra-son pendant 15 minutes dans le trichloroethylene (*Sigma Aldrich*), puis l'acetone technique (*Carlo Erba*), l'éthanol RS (*Carlo Erba*), et l'eau ultra-pure (18.2 MΩ cm^{-2}). Il est immergé pendant une nuit dans la solution dite *piranha* (1 : 3 H_2O_2/H_2SO_4, *Carlo Erba*) puis rinsé à l'eau ultrapure et décapé dans 50 % (v/v) HF (*Carlo Erba*) pendant 5 secondes. Le contact ohmique est réalisé par évaporation thermique (Au + 1 wt.% Sb) sous vide secondaire (10^{-5} torr) sur la face la plus étroite du prisme, pendant que le substrat refroidit de 600 à 250°C, c'est-à-dire de part et d'autre de la température de l'eutectique Si/Au qui est d'environ 370 °C (Maroun [1998]). Pendant l'évaporation, un masque délimitant la zone de dépôt est utilisée pour le contact. La face large du prisme est nettoyée de nouveau avec le piranha/HF en faisant attention à ne pas immerger le contact ohmique. Les couches minces d' a-$Si_{1-x}(CH_3)_x$: H (x = 0 - 0,12) sont déposées sur cette face par PECVD.

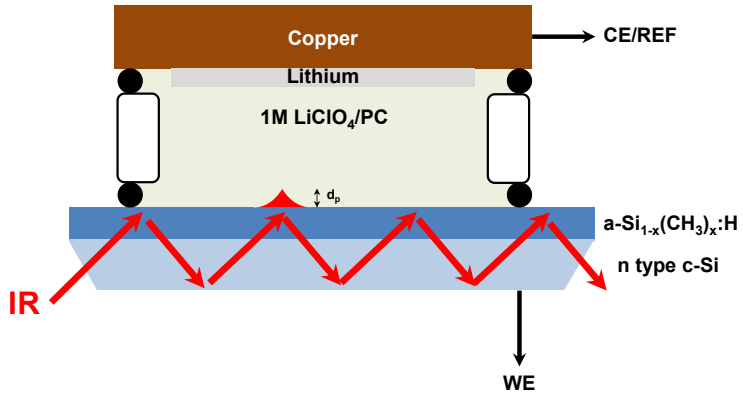


Figure 2.6. Cellule utilisée pour la spectroscopie *operando* FTIR

Avant l'introduction dans la boîte à gants, l'échantillon est exposé à la vapeur de HF pendant une dizaine de secondes pour éliminer l'oxyde natif formé sur la couche du silicium amorphe méthylé. Cette étape permet d'avoir une surface riche en liaisons Si-H (Thissen *et al.* [2012]). La désoxydation de l'échantillon diminue la charge irréversible lors du premier cycle et permet la formation d'une SEI plus stable (Alves Dalla Corte

[2013]). Une cellule électrochimique *operando* spécialement conçue pour l'analyse FTIR est utilisée en configuration à deux électrodes (Alves Dalla Corte [2013]) (voir **Figure 2.6**). Une feuille de lithium (*Sigma Aldrich*) découpée et collée contre un collecteur du courant en cuivre constitue la contre-électrode. La cellule *operando* est assemblée dans la boîte à gants dont l'atmosphère est bien contrôlée ($P_{O_2} < 2$ ppm, $P_{H_2O} < 1$ ppm). $LiClO_4$ (*Sigma Aldrich*, battery grade) dissous dans le propylène carbonate est utilisé comme électrolyte (concentration 1 M).

2.4.4 Dispositif expérimental

Le spectrophotomètre Bomem MB100 FTIR équipé d'un détecteur $Hg_{1-g}Cd_gTe$ (MCT) refroidi à l'azote liquide est utilisé pour l'analyse. La chambre d'analyse infrarouge est purgée sous flux d'azote continu pendant les mesures des spectres afin de minimiser la présence de vapeur d'eau et de CO_2. La résolution en fréquence est de 4 cm^{-1} et le nombre de scans moyennés varie entre 10 et 500 selon l'usage. Par exemple, 10 spectres seront moyennés pour un suivi dynamique avec une grande résolution en temps et 500 spectres seront moyennés pour obtenir un spectre de référence nécessitant un très bon rapport signal sur bruit. Les spectres sont mesurés en polarisation p.

Le cyclage galvanostatique a été effectué avec un galvanostat conçu au laboratoire. Les mesures infrarouge sont synchronisées avec les mesures électrochimiques via un système d'acquisition piloté par un logiciel développé sous LabVIEW (ou pour une version plus ancienne en Fortran). La densité du courant injecté varie entre 22,93 $\mu A\,cm^{-2}$ (~1 C) et 7,64 $\mu A\,cm^{-2}$ (~C/3). L'épaisseur de la couche mince, la surface géométrique ainsi que la densité du silicium amorphe méthylé sont utilisées pour estimer la masse du matériau actif. La densité du matériau est calculée à partir des valeurs de densités disponibles dans la littérature et en supposant une variation linéaire avec la teneur en méthyle (Williamson *et al.* [1989] ; Solomon *et al.* [1988]).

2.5 Spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS)

Ce travail a été réalisé en collaboration avec J. Swiatowska et A. Seyeux à l'Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS - Chimie ParisTech. Le spectromètre ToF-SIMS a été piloté par A. Seyeux.

Une série d'analyses sur des échantillons non-lithiés sert de résultats de référence. Une première série d'expériences consiste à arrêter la lithiation électrochimique lors du premier cycle, puis à analyser *ex situ* la surface qui a été en contact avec l'electrolyte par ToF-SIMS.

2.5.1 Principe

La spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (*Time of Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy*), dite "ToF-SIMS" permet de détecter les éléments chimiques et leurs isotopes avec une grande sensibilité d'ordre de quelques ppm, voire ppb (ION-TOF GmbH [2017]). Des ions primaires lourds (ex : Bi^+) sont émis par un canon contenant le métal liquide. Ils bombardent la surface de l'échantillon avec une énergie de quelques centaines d'eV voire de keV. Cette énergie est suffisante pour ioniser les atomes présents au niveau de la surface. Les atomes et molécules ainsi éjectés de la surface à l'issue de ces collisions sont nommés les "ions secondaires". Le temps t que mettent les ions secondaires pour arriver jusqu'au détecteur dépend de la masse des ions m.

$$m = \frac{2t^2 q_i U}{L_f^2} \tag{2.7}$$

Où :

- q_i : la charge des ions secondaires.
- U : tension appliquée en volts.
- L_f : la distance du vol.

Il existe trois modes d'analyse différents en ToF-SIMS.

1. La spectroscopie de surface (*Burst Alignment* (BA) mode).
2. L'imagerie de surface (*Collimated* mode).
3. L'analyse en profondeur par profil de surface (*High Current BUnched* (HCBU) mode).

Pour notre analyse, c'est le troisième mode qui est adopté et sera abordé plus en détails dans la **Section 2.5.2**

2.5.2 Protocole

Deux différents substrats ont été utilisés pour l'analyse ToF-SIMS :

- Le premier type du substrat est la feuille d'inox Goodfellow AISI321 50 μm.
- Le deuxième type est un substrat de silicium de même type que celui utilisé dans la **Section 2.4.3**.

Sur le substrat de l'inox, la procédure de dépôt PECVD est la même que celle de la **Section 2.3.1.2**. La couche mince est déposée sur la feuille d'inox, puis l'ensemble de la couche mince + feuille d'inox est découpée selon un rectangle de 10 $\times$ 10 mm^2. Pour le silicium, le contact Au/Sb est déposé en premier, puis le silicium amorphe méthylé est déposé après un décapage à la vapeur de HF pendant 15 secondes, puis le rinçage à l'eau ultrapure pendant une vingtaine de secondes. La procédure pour déposer le contact ohmique en Au/Sb sur le silicium reste identique à celle de la **Section 2.4.3**, sauf qu contact est évaporé sans masque sur toute la surface arrière du substrat.

Le spectromètre ToF-SIMS 5 (ION-TOF GmbH, Münster) est équipé d'une boîte à gants sous atmosphère d'argon. L'analyse HCBU est réalisée en alternant les cycles dans lesquels on bombarde la surface d'analyse avec les différents ions (La durée de chaque cycle d'impulsion est de 60 μs). Dans un premier temps, le bombardement par ions Cs^+ à 2 keV en courant continu érode les couches de matériaux. Ce bombardement donne la naissance à un courant de 80 nA sur une zone de 300 $\times$ 300 μm^2. Un autre canon ionique à ions Bi^+ à 25 keV est utilisé pour donner naissance aux ions secondaires. Pendant cette phase, une zone de 100 $\times$ 100 μm^2 est analysée et parcourue par un courant de l'ordre

d'1 pA. Ces bombardements successifs permettent de sonder la composition chimique de l'échantillon selon la profondeur (**Figure 2.7**).

Ce mode d'analyse présente l'avantage de garantir une grande résolution en $\frac{m}{q_i}$. Il est également possible d'enregistrer des informations sur toutes les espèces d'intérêt rapidement, tout en appliquant un courant élevé avec une grande résolution en profondeur au détriment de la résolution latérale (Kubicek *et al.* [2014]). Le logiciel Ion-Spec est utilisé pour traiter les données. De façon générale l'analyse des ions négatifs permet d'obtenir une meilleure sensibilité lorsque l'on travaille sur des matrices d'oxyde (Tian [2014]), et l'analyse d'ions positifs est mieux adaptée au cas d'une matrice métallique. Dans la suite, nous avons choisi d'analyser des profils d'ions négatifs.

La cellule utilisée pour les essais de lithiation avec le substrat en silicium reste identique à celle utilisée pour les expériences *operando* FTIR. La procédure est décrite en détails dans la **Section 2.4.3**. Pour le substrat en inox, le boîter décrit dans la **Section 2.3.1** est utilisé. Après la lithiation, l'échantillon est rincé au carbonate de diméthyle (DMC) et séché sous un flux d'argon. Ensuite, l'échantillon est transféré de la boîte à gants de préparation à celle couplée au spectromètre ToF-SIMS à l'aide d'une boîte hermétique sous argon, en moins de 5 minutes pour éviter une éventuelle infiltration de l'air. L'échantillon est fixé via un adhésif carbone sur un porte-échantillon (VG scientific (Thermo)) dont la dimension est 1,5 × 3 cm^2. Ensuite, l'ensemble est introduit via un sas de préparation accessible à partir de la boîte à gants vers la chambre d'analyse maintenue sous ultravide (~10^{-9} mbar).

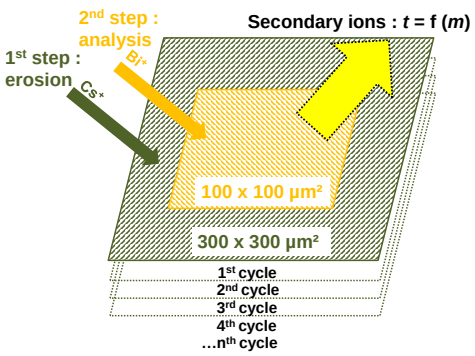


Figure 2.7. Procédure d'analyse ToF-SIMS

2.6 Microscopie électronique en transmission (MET)

Ce travail a été réalisé en collaboration avec E. Larquet et B. Rotonelli au laboratoire PMC.

2.6.1 Principe et l'appareillage

Le microscope électronique en transmission est un outil d'observation puissant permettant de visualiser des nano-objets avec une résolution variant de 0,1 nm à quelques dizaines de nm. Le principal atout de cette technique est de pouvoir accéder à l'information structurale au travers du volume de l'échantillon, contrairement aux autres techniques d'imagerie qui donnent principalement des informations topographiques de la surface comme la microscopie électronique à balayage (MEB) ou la microscopie en champ proche (*Atomic Force Microscopy* - AFM). En général, la source des électrons est constituée d'un filament de tungstène qui est chauffé à une température proche de 2700 °C. Les électrons sont extraits du métal et forment un nuage électronique autour du filament. La focalisation des électrons se fait à l'aide de la cathode (cylindre de Wehnelt) portée à un potentiel de quelques kV par rapport au filament. Les électrons ainsi focalisés en un point (le "cross-over") franchissent plusieurs étages d'accélération pour former un faisceau électronique cohérent. Des lentilles électromagnétiques permettent de moduler le grossissement de l'image finale (**Figure 2.8**) et la distance focale peut varier selon l'intensité de courant qui traverse la lentille objectif.

Dans notre cas, le microscope utilisé, un JEOL JEM-2010F, est équipé d'un canon à émission de champ (*Field Emission Gun* - FEG) (**Figure 2.9**) opérant à 200 kV et d'une pièce polaire objectif de type "haute résolution" (Constante d'aberration de sphéricité de la lentille C_s=1,0 mm, aberration chromatique C_c= 1,4mm, résolution ~0,24 nm) pour obtenir des images.

La pointe très fine du filament de tungstène confère une très bonne cohérence spatiale pour l'analyse et permet d'augmenter considérablement le champ électrique qui lui est appliqué. La contamination étant un frein pour que l'effet de champ puisse avoir lieu, le vide très poussé d'ordre de 10^{-8} mbar est requis pour ce type de source électronique (Larquet [2016]). Les images ont été acquises à un grossissement de 400000x, sur une

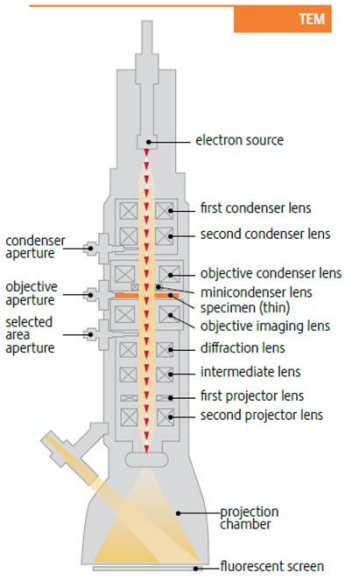


Figure 2.8. Jeu de lentilles électromagnétiques pour guider le faisceau d'électrons jusqu'à l'écran fluorescent (Figure issue de [Davuluri 2015]).

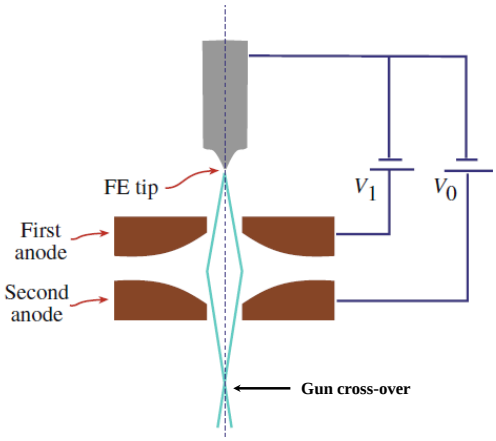
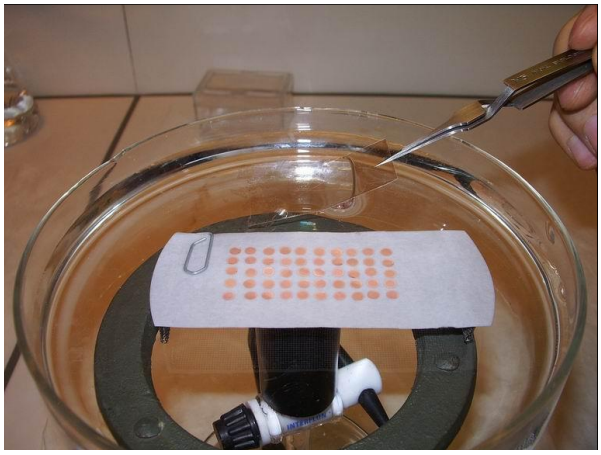


Figure 2.9. Principe du canon à émission de champs (Field Emission Gun - FEG). V_1 correspond à la différence de potentiel nécessaire pour extraire les électrons de la pointe. V_0 correspond à celle requise pour accélérer les électrons jusqu'à 200 kV. Figure issue de [Williams & Carter 2009]

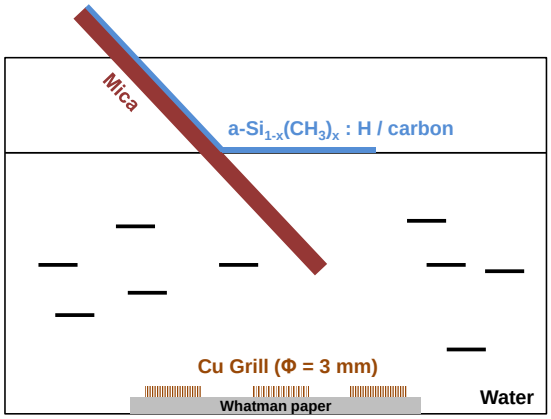
caméra CCD équipée d'un scintillateur, en préservant l'échantillon de la dégradation par le faisceau électronique.

2.6.2 Préparation des échantillons

Il s'agit de préparer des échantillons très minces et d'assurer leur transfert sur une grille métallique. Pour cette raison, des lames de mica sont utilisées comme substrat. Ces substrats fraîchement clivés présentent une surface très homogène présentant des plans atomiques bien définis. Les lames de mica sont clivées longitudinalement selon la taille appropriée par insertion d'une lame de rasoir ou utilisation de l'extrémité d'une pincette de microscopie. Une couche de carbone de 5 à 7 nm d'épaisseur est alors déposée sur la face propre du mica fraîchement clivée grâce à un évaporateur Cressington 208. Le carbone ainsi déposé est amorphe hormis quelques grains de graphite. Le carbone peut être considéré comme chimiquement inerte et est compatible avec des températures élevées. Il assure également une bonne conduction électronique et évite l'effet de charge pendant les mesures (Ayache *et al.* [2010]). Les échantillons sont laissés au repos 48h dans le but d'homogénéiser le film de carbone. Une couche de 5 nm de silicium amorphe méthylé a-$Si_{1-x}(CH_3)_x$: H ($x = 0{,}00\,;\,0{,}10$) est ensuite déposée par PECVD sur le carbone.



(a) Photo illustrant le transfert de l'échantillon vers les grilles en cuivre



(b) Représentation schématique du transfert de l'échantillon vers les grilles en cuivre

Figure 2.10. Le montage expérimental pour récupérer la matière active sur les grilles en cuivre.

L'échantillon doit ensuite être transféré du substrat de mica à la grille de microscope. Pour le transfert, une technique de flottaison du carbone à la surface d'un cristallisoir est utilisée. Les grilles de microscopie sont placées en ligne sur un papier Whatman, lui même immergé dans un cristallisoir rempli d'eau distillée. L'ensemble (couches minces+mica) est

introduit délicatement sous l'eau suivant un angle de 45° (**Figure 2.10**). L'eau s'infiltre entre le carbone et la surface de mica qui est hydrophobe. De ce fait, les couches sont détachées de lame de mica et flottent à la surface de l'eau. Un cadre de téflon est utilisé pour guider les couches minces au-dessus des grilles de microscopie. La vidange de l'eau du cristallisoir permet de déposer les couches minces directement sur les grilles de cuivre. Les échantillons ainsi que le filtre Whatman sont laissés à sécher pendant au moins 12h avant caractérisation.

Chapitre 3

Mécanisme de lithiation/délithiation

> Ne te détourne pas, par lâcheté, du désespoir. Traverse-le. C'est par-delà qu'il sied de retrouver motif d'espérance. [...] De l'autre côté du tunnel tu retrouveras la lumière.
>
> *Journal : 1926-1950*
>
> André Gide

3.1 Introduction

Dans ce chapitre, l'influence de l'incorporation de groupements méthyles sur le mécanisme de lithiation est étudiée. En fait, une bonne compréhension de la lithiation peut fournir de précieuses informations pour trouver des moyens de modérer les effets néfastes du changement volumique ayant lieu lors de la lithiation (Cao *et al.* [2016]). Dans ce but, nous aborderons ce problème avec différentes techniques dans des conditions électrochimiques réalistes. En premier lieu, nous étudierons le mécanisme de lithiation pendant les premiers cycles par spectroscopie FTIR *operando* (**Section 3.2**). Par ailleurs, en compléments des mécanismes invoqués pour discuter des résultats de spectroscopie FTIR, la microstructure du matériau actif sera étudiée par le biais de la microscopie électronique en transmission (**Section 3.3**). Enfin, la répartition du lithium lors de la lithiation à un état de charge donné sera étudiée par ToF-SIMS (**Section 3.4**).

3.2 Mécanisme de lithiation/délithiation pendant les premiers cycles dévoilé par ATR-FTIR *operando*

3.2.1 Contexte

Il a été mentionné dans la **Section 2.4** que l'analyse *operando* ATR-FTIR avec réflexions mulitples internes permet d'observer des changements dans le volume du matériau actif. En effet, Alves Dalla Corte *et al.* ont observé par cette technique que la ligne de base des spectres obtenus pour le silicium amorphe hydrogéné lors du premier cycle évolue de manière asymétrique. Cet effet avait été attribué au mécanisme de première lithiation/délithiation du silicium (Alves Dalla Corte [2013] ; Alves Dalla Corte *et al.* [2016]). Nous utilisons la même technique pour savoir quelle est l'influence de l'incorporation des groupements méthyles dans le volume du matériau actif sur le mécanisme de lithiation/délithiation.

3.2.2 Résultats

La préparation de l'échantillon ainsi que les conditions expérimentales détaillées sont exposées dans les **Sections 2.4.3** et **2.4.4**.

3.2.2.1 Étude sur le silicium amorphe hydrogéné a-Si : H

Dans cette section, nous considérons le cas du silicium amorphe hydrogéné, le matériau de référence. La courbe de cyclage galvanostatique obtenue pendant le premier cycle est présentée sur la **Figure 3.1**.

Les spectres sont mesurés en continu pendant le premier cycle. La valeur du potentiel en circuit ouvert est de 2,3 V vs. Li^+/Li, ce qui est concordant avec les valeurs de la littérature. En outre, nous observons avec a-Si :H un plateau de potentiel lors de la première lithiation, comme pour le silicium cristallin. Pour a-Si :H il est de 0,2 V vs. Li^+/Li. Ce comportement similaire peut être rapproché de la ressemblance structurale au niveau local entre le silicium cristallin et le silicium amorphe hydrogéné de qualité "microélectronique" d'après Solomon *et al.* (Solomon *et al.* [1988]). À la fin du plateau,

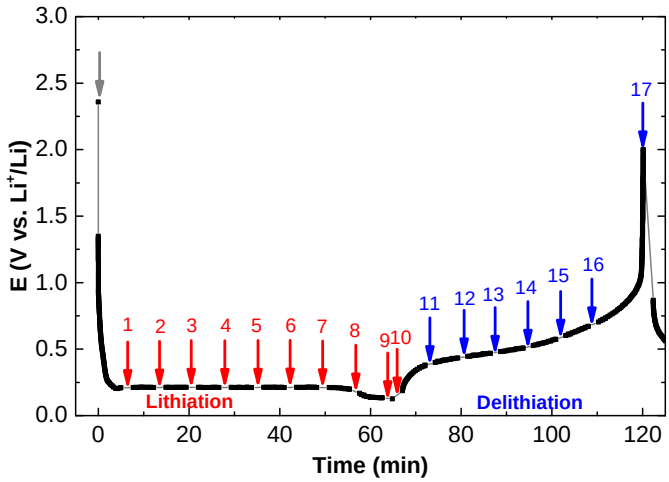


Figure 3.1. Courbe de cyclage galvanostatique avec la limitation du potentiel (GCPL) obtenue pendant le premier cycle pour les mesures *operando* FTIR. Les flèches verticales indiquent les moments où les mesures IR ont été effectuées. La flèche en gris indique le moment où le spectre de référence a été mesuré.

le potentiel baisse avant de décroître plus lentement jusqu'à 125 mV (voir **Figure 3.3**). Pour les cyclages de couches déposées sur acier inoxydable effectués à C/3 jusqu'à 25 mV, la décroissance du potentiel après le plateau suit une pente plus douce et continue (voir **Figure 1.4a**).

Pour les cycles suivants, ce plateau n'a pas été observé, ce qui montre que le matériau a été profondément modifié pendant le premier cycle sur le matériau initial. La **Figure 3.2a** montre les spectres obtenus lors du premier cycle. Nous observons que les lignes de base évoluent progressivement pendant la lithiation et qu'elles diminuent rapidement pendant la délithiation. Nous nous plaçons dans la gamme de nombre d'ondes 2000-3000 cm^{-1}, où pratiquement aucune vibration caractéristique n'est observée. Nous avons décidé de suivre l'absorbance à 2500 cm^{-1} en fonction de la capacité spécifique gravimétrique ($mAh\,g^{-1}$), dans le but de corréler l'évolution de l'absorbance avec l'état de lithiation/délithiation.

Sur la **Figure 3.2b**, nous observons que l'absorbance augmente de manière linéaire jusqu'à atteindre une valeur proche de 0,36 à une capacité proche de 2650 $mAh\,g^{-1}$. Ensuite l'absorbance continue d'augmenter avec une pente plus abrupte jusqu'à la fin de la lithiation. Au début de la première délithiation, l'absorbance diminue rapidement avant d'atteindre une valeur nulle à environ 1500 $mAh\,g^{-1}$. Ce comportement qui évoque

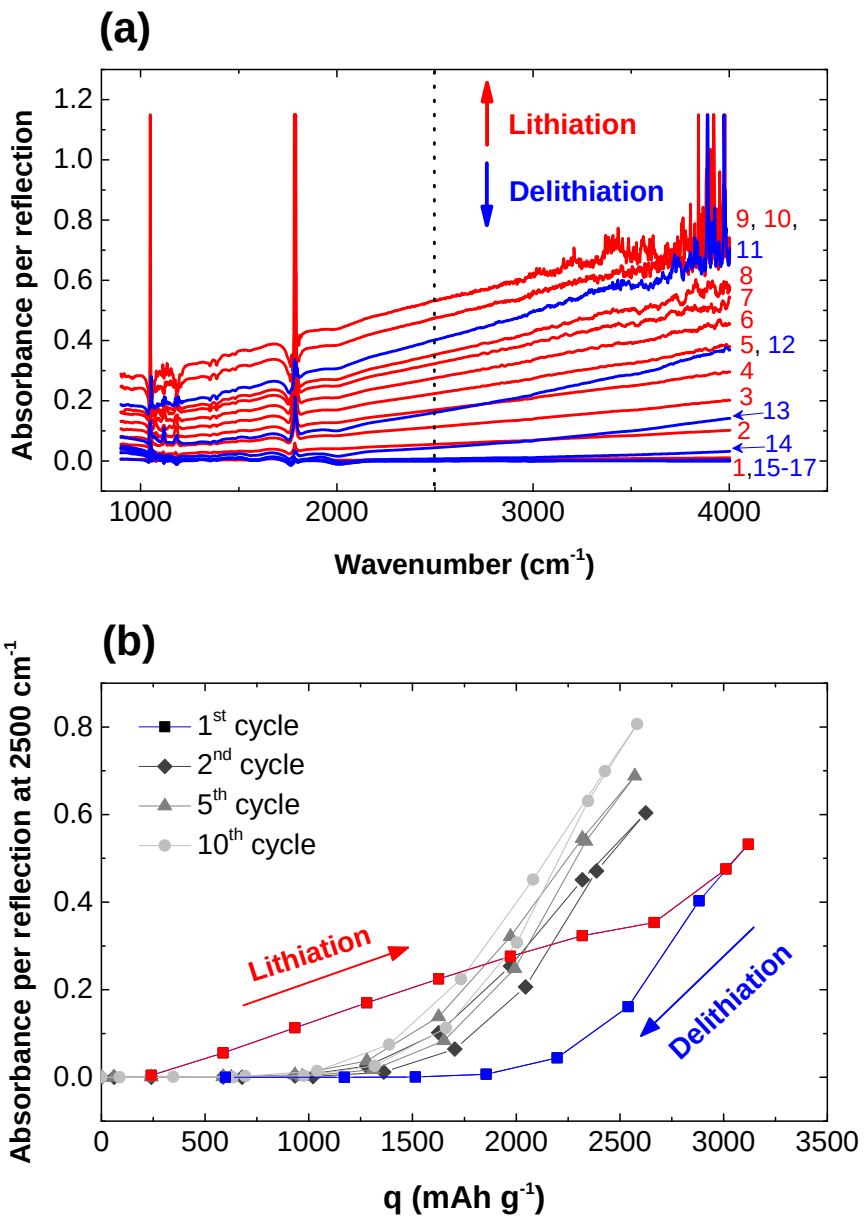


Figure 3.2. Évolution asymétrique de la ligne de base lors du premier cycle pour $x = 0{,}00$. (a) La variation de ligne de base observée pendant la première lithiation/délithiation. (b) L'évolution de l'absorbance à 2500 cm^{-1}.

une courbe d'hystérésis disparaît à partir du deuxième cycle. Par ailleurs, les valeurs maximales d'absorbance croissent au fur et à mesure que le nombre de cycle augmente. Regardons plus en détail ce qui se produit pendant le premier cycle (**Figure 3.3**).

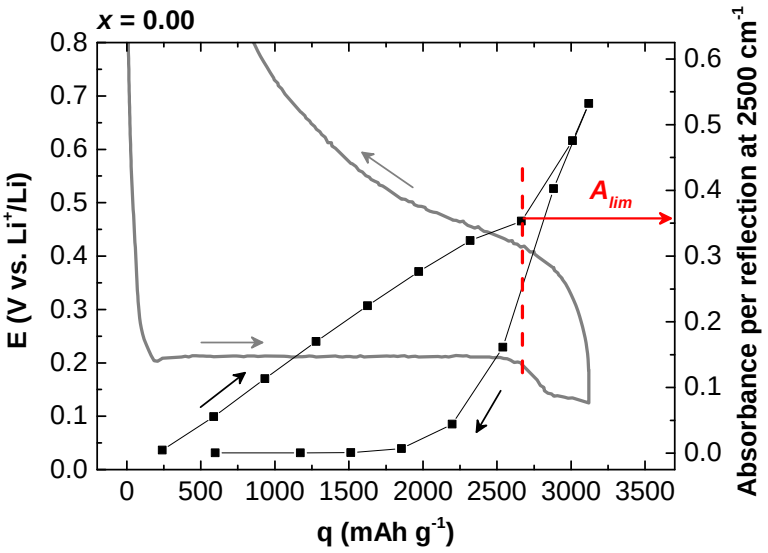


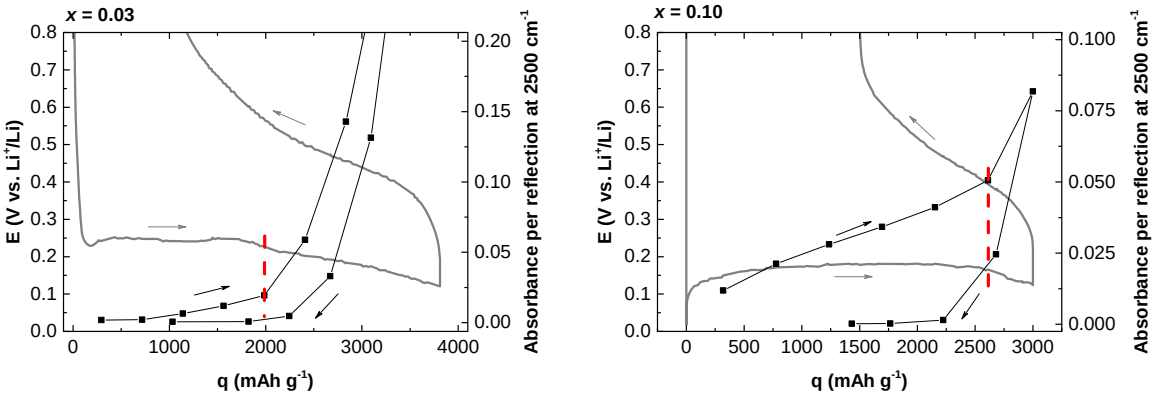
Figure 3.3. Mise en évidence de la coïncidence entre la fin du plateau et la fin de l'évolution "linéaire" de l'absorbance pour $x = 0{,}00$.

De manière flagrante, le changement de pente de l'absorbance infrarouge coïncide avec la fin du plateau de lithiation. Au terme de ce régime, l'absorbance infrarouge atteint une valeur A_{lim} (trait tireté rouge sur la **Figure 3.3**). Au-delà de ce seuil, la courbe de l'absorbance présente un changement de pente et nous n'observons plus d'hystérésis dans cette partie de la courbe. L'augmentation progressive de l'absorbance pendant la première lithiation est la signature de la formation d'une phase fortement lithiée de concentration homogène, notée Li_zSi, qui envahit progressivement la couche active sous l'effet du courant de lithiation constant (Alves Dalla Corte *et al.* [2016]). Cette évolution dite "bi-phasique" a été mise en évidence par microscopie TEM *in situ* sur des nanofils de silicium (Liu *et al.* [2012]) et des nanofils de carbone revêtus de silicium amorphe (Wang *et al.* [2013]). L'origine de l'absorption infrarouge sera discutée plus en détails dans la **Section 3.2.3.1**. Pendant la délithiation, une chute rapide de l'absorbance est observée. Ce phénomène est cohérent avec la délithiation d'une phase homogène. À mi-délithiation, le silicium est *a priori* totalement transparent au faisceau IR. Donc, l'absorbance n'est plus un bon indicateur de la teneur du lithium présente dans le matériau. Toutefois, l'absorbance reste un indicateur sensible pour les teneurs élevées en lithium, étant donné que son signal croît significativement pendant la lithiation. De ce point de vue, l'accroissement

de la valeur maximale de l'absorbance peut être expliquée par le fait que la quantité du lithium s'accumule dans la phase déjà homogène, au fur et à mesure que le nombre de cycles augmente. Ce point sera évoqué plus en détails dans la **Section 4.2.1**.

3.2.2.2 Évolution des spectres selon la teneur en carbone

Les mêmes mesures ont été effectuées sur les échantillons méthylés. La **Figure 3.4** montre l'évolution de l'absorbance à 2500 cm^{-1} en fonction de la capacité spécifique gravimétrique pour deux teneurs différentes en groupes méthyles. Sur cette figure, le phénomène d'hystérésis est observé sur tous les échantillons quelle que soit leur teneur en méthyle. L'amplitude de l'hystérésis varie selon la teneur en méthyle. En particulier, la valeur de A_{lim} est beaucoup plus petite pour la teneur $x = 0{,}05$ que pour le silicium amorphe hydrogéné. En fait, l'hystérésis est à peine visible pour cette teneur. Cependant, le comportement qualitatif de l'évolution de l'absorbance pour le silicium amorphe méthylé (x variant jusqu'à 0,12) pendant le premier cycle est similaire à celui du silicium amorphe hydrogéné : la phase Li_zSi envahit progressivement le matériau pendant le plateau de lithiation, jusqu'à ce que la couche active soit totalement devenue homogène.



(a) $x = 0{,}03$ **(b)** $x = 0{,}10$

Figure 3.4. Phénomène d'hystérésis observé pendant le premier cycle pour les échantillons à différentes teneurs en méthyle.

Une analyse quantitative a été effectuée de la manière suivante. Soit z_{Li} le rapport atomique Li/Si contenu de la phase fortement lithiée Li_zSi qui envahit la couche active lors de la première lithiation. z_{Li} est également la stoechiométrie de la phase homogène Li_zSi à

la fin du plateau. La valeur de l'absorbance correspondant à la fin du plateau de lithiation est notée A_{lim}. Lorsque la concentration est homogène, nous supposons que le signal d'absorbance est uniquement fonction de la concentration en lithium dans le matériau. Si nous supposons de plus que la SEI se forme seulement pendant la lithiation, l'évolution de la charge pendant la délithiation permet de s'affranchir de l'essentiel des effets irréversibles et d'évaluer la concentration de lithium dans le matériau. Par conséquent, la variation de l'absorbance pendant la délithiation sert comme une "courbe de la calibration". La capacité spécifique correspondant à la quantité réelle de lithium à la fin de l'évolution bi-phasique, notée q_{lim} peut être déterminée à partir de A_{lim} comme le montre la **Figure 3.5**. La fin de l'évolution bi-phasique correspond à la situation où la couche est redevenue homogène, avec une concentration en lithium égale à celle de la phase qui envahit le matériau lors de l'évolution bi-phasique. La détermination de q_{lim} permet de déterminer cette concentration en lithium.

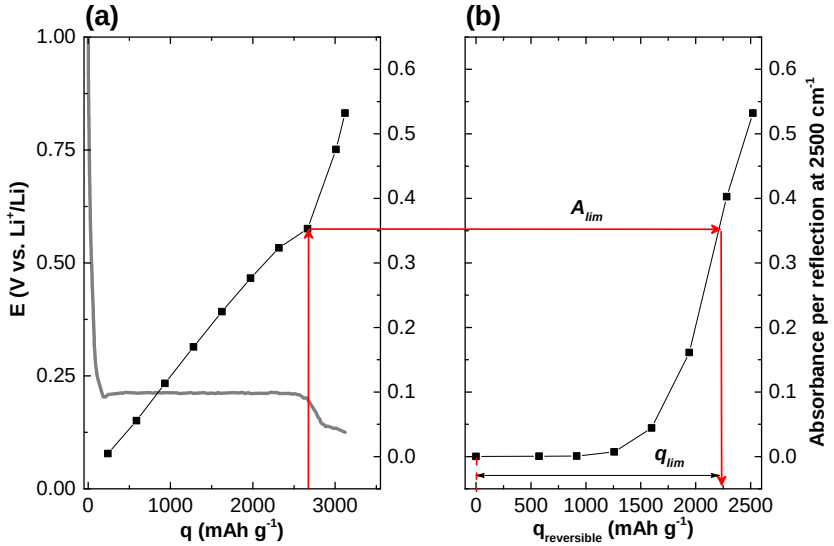


Figure 3.5. Méthode d'estimation de z_{Li} dans Li_zSi utilisant les mesures des spectres IR pendant la délithiation comme une courbe de calibration. Les données obtenues concernent a-Si :H (a) Pendant la lithation (b) Pendant la délithiation en fonction de la capacité $q_{reversible}$. $q_{reversible}$ correspond à la capacité q à laquelle on soustrait la charge irréversible totale $q_{irr} = q_{tot} - q_{rev}$ (voir **Figure 3.6**).

Étant donné que A_{lim} est très faible pour les teneurs en méthyle proches de $x = 0{,}05$, nous avons eu recours à une autre méthode permettant de déduire directement la capacité

spécifique q_{lim} à partir de la courbe d'évolution du potentiel en fonction de la capacité spécifique (**Figure 3.6**).

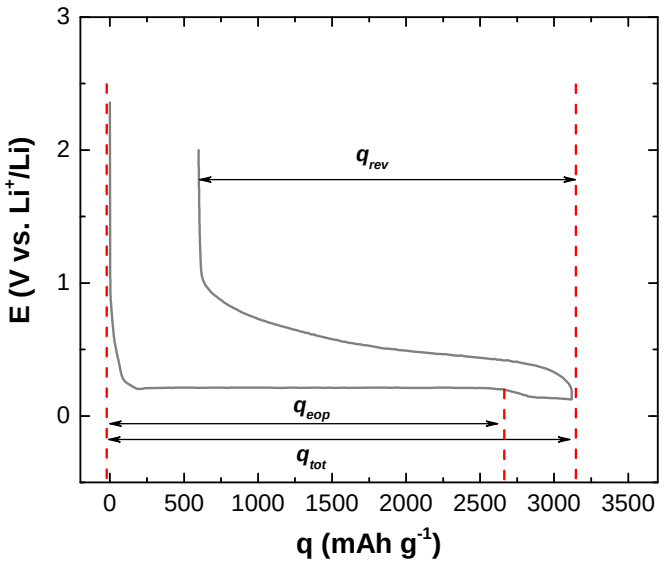


Figure 3.6. Méthode électrochimique pour estimer la quantité de z_{Li} dans Li_zSi. Nous représentons ici l'utilisation de la méthode pour a-Si :H.

Nous utilisons pour cela le fait que la fin de plateau de lithiation correspond à la fin de l'évolution bi-phasique. Nous avons observé que les contributions irréversibles (*i.e.* SEI) se produisent continûment tout au long de la lithiation (voir **Section 4.3.2.6**). Pour simplifier, nous supposons que la SEI croît à une vitesse constante durant la lithiation. Ceci nous permet de considérer que la capacité spécifique q_{lim} est approximativement égale au rapport entre la charge correspondant à la durée du plateau de lithiation q_{eop} et la durée totale de la lithiation q_{tot}, multipliée par la charge réversible totale q_{rev}. Cela permet de connaître la quantité de charge réelle utilisée exclusivement pour insérer du lithium dans la couche active :

$$q_{lim} = q_{rev} * \frac{q_{eop}}{q_{tot}} \tag{3.1}$$

Nous savons que la stoechiométrie z_{Li} est égale au nombre d'électrons impliqués dans la formation de Li_zSi. Il est donc possible de déduire z_{Li} connaissant la valeur de capacité spécifique q_{lim}.

De fait, les valeurs obtenues par les deux méthodes sont comparables entre elles à une teneur de méthyle donnée (**Tableau 3.1**). D'autre part, la **Figure 3.7** montre qu'il existe une bonne corrélation entre les deux méthodes ($R^2 = 0{,}943$). Nous pouvons donc utiliser l'une ou l'autre méthode suivant les conditions spécifiques d'une expérience particulière. Autrement dit, selon la taille du plateau de lithiation ou la façon dont l'absorbance évolue, nous pouvons préférer l'une méthode plutôt que l'autre avec souplesse pour déterminer q_{lim}.

Tableau 3.1. Valeurs moyennes de la teneur en lithium z_{Li} contenue dans la phase Li_zSi envahissant a-$Si_{1-x}(CH_3)_x$: H pendant la première lithiation, à partir de l'estimation des deux méthodes mentionnées ci-dessus.

x	z_{Li} via A_{lim}	z_{Li} via q_{eop}
0,00	2,6	2,6
0,01	1,9	2,0
0,03	1,4	1,4
0,05	1,0	1,0
0,07	1,2	1,1
0,10	1,4	1,4
0,12	1,6	1,8

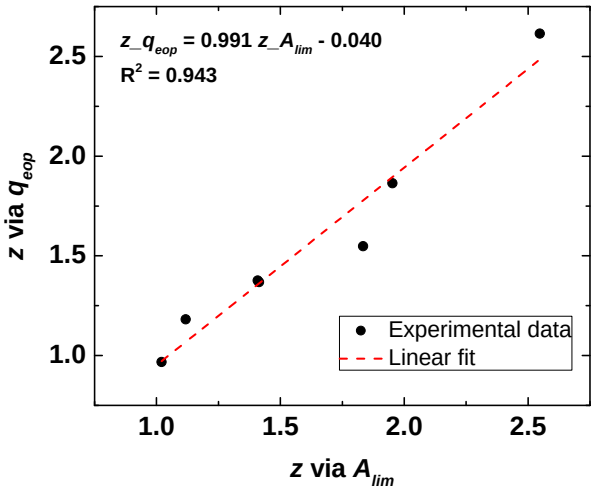


Figure 3.7. Corrélation entre les deux méthodes pour la détermination de z_{Li} dans Li_zSi. Les valeurs présentées sont celles qui sont moyennées entre les différentes mesures.

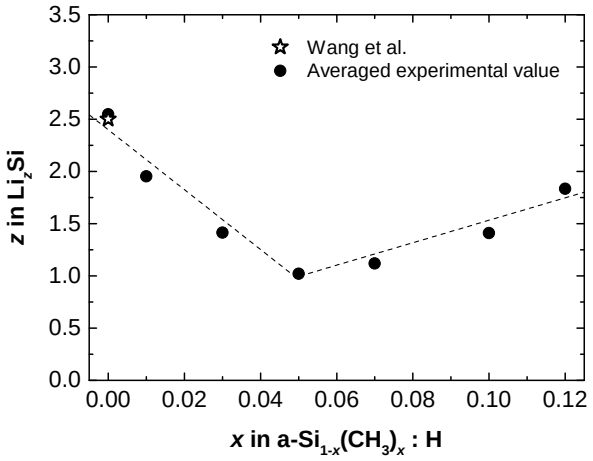


Figure 3.8. Évolution de z_{Li} selon x déterminée par la méthode via A_{lim}. Les traits en pointillés sont indicatifs pour les yeux.

Les valeurs données dans le **Tableau 3.1** sont représentés sur la **Figure 3.8**. Nous constatons une diminution de z_{Li} quand x varie de 0,00 à 0,05, puis une augmentation de z_{Li} quand x augmente au-delà de 0,05. Ce résultat sera discuté dans la **Section 3.2.3.3**.

3.2.3 Discussion

3.2.3.1 Origine de l'absorption infrarouge par a-Si :H et $a-Si_{1-x}(CH_3)_x:H$

Plusieurs hypothèses ont été déjà étudiées dans le travail de thèse de D. Alves Dalla Corte pour expliquer l'origine du fond continu d'absorption IR observé pendant la lithiation.

La première hypothèse serait de corréler ce résultat à l'absorption des porteurs de charge libres. Dans le modèle de type Drude qui rend compte de façon satisfaisante de l'absorption IR dans le silicium, l'absorption de ces porteurs évolue selon $\sigma^{-3/2}$, où σ est le nombre d'ondes (Spitzer & Fan [1957] ; Rao *et al.* [1986]). Cette hypothèse peut être rejetée comme le montre la comparaison de l'absorption que nous enregistrons avec une absorption de type Drude (**Figure 3.9**).

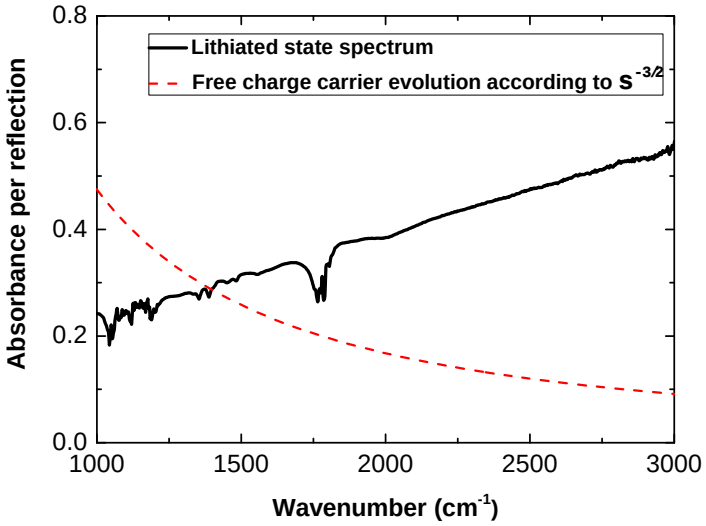
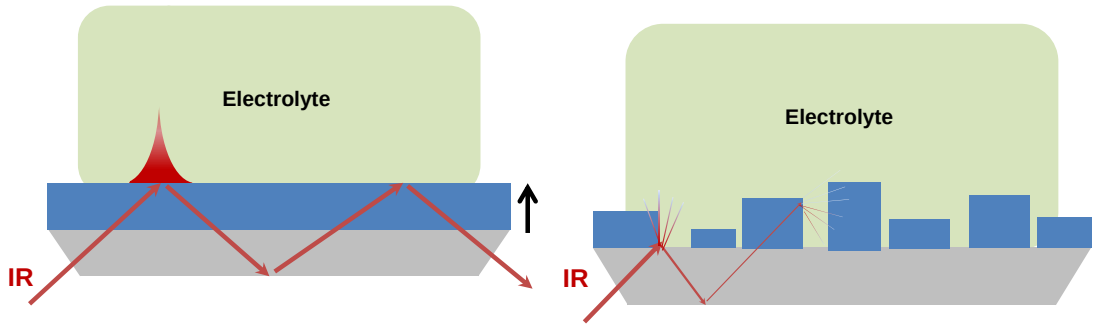


Figure 3.9. Spectre de porteurs de charge libres (en rouge en pointillés) en comparaison avec un spectre *operando* obtenu à l'état lithié pour a-Si :H.

La deuxième hypothèse consiste à invoquer les effets d'une dégradation mécanique de la couche active pendant les changements de volume lors des cycles de lithiation/délithiation (**Figure 3.10a**). En effet, si une telle dégradation avait eu lieu, l'intensité du faisceau IR serait fortement affectée par le phénomène de la diffusion de lumière (**Figure 3.10b**). Toutefois, l'épaisseur de 30 nm de la couche a été précisément choisie après avoir

vérifié que des fissures observables par MEB ne se forment pas sur la couche après une dizaine de cycles. Par ailleurs, nous nous attendrions à voir ces effets apparaître lors de la délithiation, lorsque des fissures se forment quand le matériau dilaté se contracte à nouveau (Beaulieu *et al.* [2001]). Suite à l'infirmation de ces deux hypothèses, il a été déduit que l'augmentation de l'absorbance avait pour origine des transitions entre niveaux électroniques au sein du matériau lithié.



(a) Augmentation du volume constant suite à la litihation

(b) Fissures créées lors de la délithiation

Figure 3.10. Illustration de l'effet possible d'une détérioration de l'échantillon sur absorption IR

Les propriétés électroniques de quelques phases cristallines de Li_zSi ont été calculées par Chevrier *et al.*. Sur la **Figure 3.11** les densités d'états électroniques (DOS) en fonction de l'énergie sont représentées pour différentes stœchiométries z_{Li}. Nous observons que les DOS deviennent non-nulles, mais restent proches de zéro autour du niveau de Fermi E_F. Par ailleurs, Nesper & von Schnering ont obtenu expérimentalement les largeurs de bande interdite E_G de 0,6 et 0,08 eV respectivement pour $Li_{12}Si_7$ et pour Li_7Si_3 (Nesper & von Schnering [1987] ; Nesper [1990]).

En ce qui concerne la phase $Li_{15}Si_4$, la valeur de E_G n'est pas disponible dans la littérature à notre connaissance. Key *et al.* ont montré avec la RMN que le *Knight Shift* qui est propre à la conduction des électrons dans le métal n'est pas présent pour la phase $Li_{15}Si_4$, alors qu'il est présent pour la phase $Li_{21}Si_5$ (Key *et al.* [2009]). En revanche, il est difficile de suggérer que $Li_{15}Si_4$ garderait encore les propriétés d'un semi-conducteur.

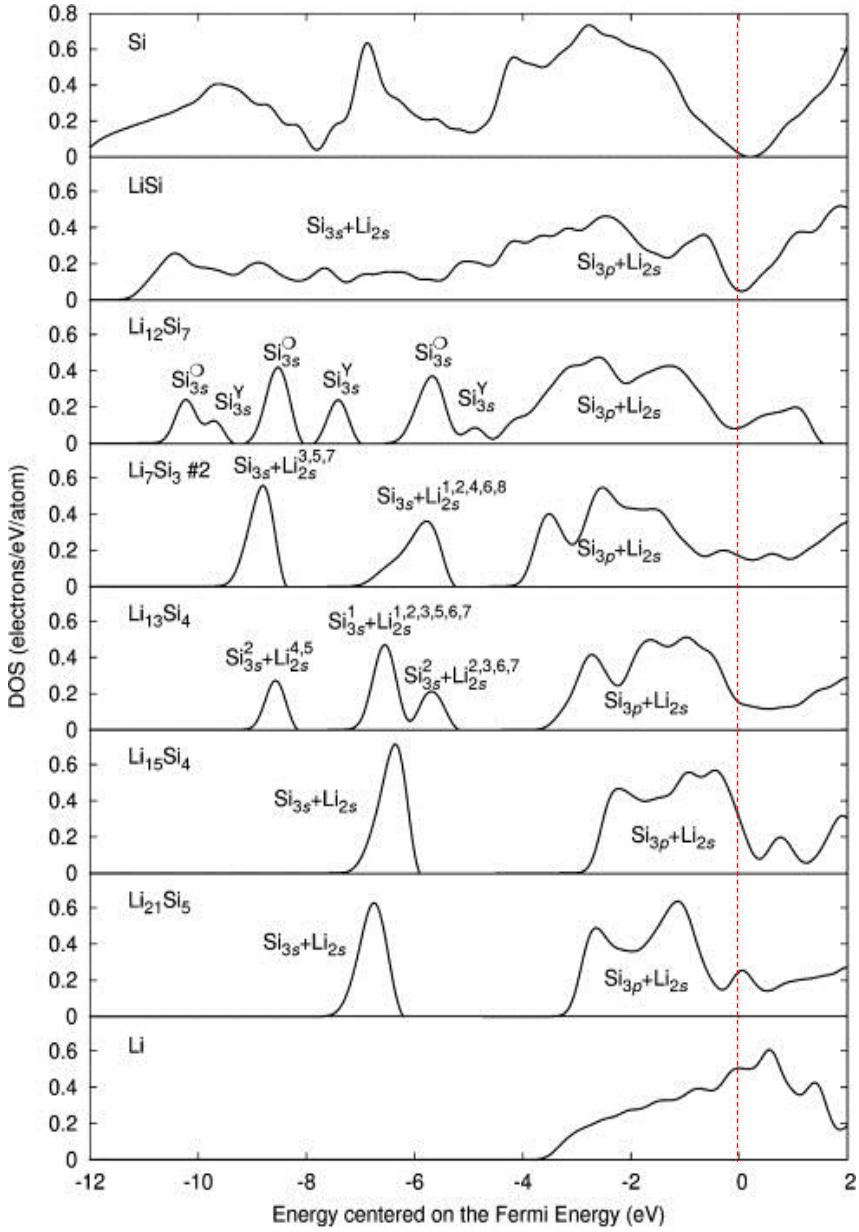


Figure 3.11. Densité d'états calculée pour Si, Li et Li-Si. Le trait en pointillés en rouge indique le niveau de Fermi. (Figure issue de ([Chevrier *et al.* 2010]))

La phase $Li_{21}Si_5$ est indiquée comme un métal dans la littérature et l'augmentation de la densité d'états autour de E_F confirme cette observation.

Toutes ces indications doivent être considérées avec précaution, car dans notre cas, les phases que nous considérons sont amorphes. Toutefois, les tendances rappelées ci-dessus suggèrent que la phase Li_zSi garderait un caractère "réminiscent" du semi-conducteur jusqu'à une valeur seuil z_{seuil} proche de 2 au-delà de laquelle la phase devient métallique.

De plus, le caractère amorphe des matériaux suggère que les transitions électroniques avoisinant E_F impliquent des états électroniques localisés, au moins pour $z_{Li} < 2$, par analogie avec la structure électronique du silicium amorphe hydrogéné. Une représentation schématique de l'évolution de la densité d'états selon l'état de lithiation est présentée sur la **Figure 3.12**.

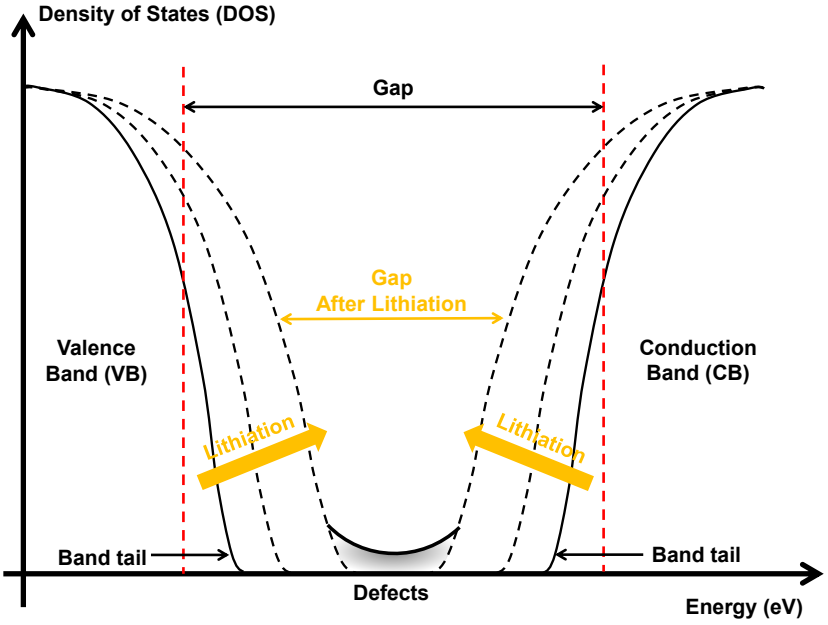


Figure 3.12. Représentation schématique de la densité d'états en fonction de l'énergie pour a-Si :H en début de lithiation ($z_{Li} < 2$)

Les défauts dans le semi-conducteur amorphe (ex : liaisons pendantes) donnent naissance à des états dans la bande interdite (cf. **Figure 1.6**). Le désordre associé au caractère amorphe du matériau, donne naissance à des états localisés situés de part et d'autres du *gap* (**Section 1.4.1**) ; ils forment des "queues de bandes" (*band tail*). Nous pouvons supposer qu'au fur et à mesure de la lithiation, des "queues de bandes" induites par le désordre associé s'élargissent progressivement jusqu'à occuper toute la bande interdite. Dans ce schéma, les transitions électroniques de basses énergies (celles qui sont détectées en infrarouge) au sein du matériau lithié impliqueraient des états localisés. Une telle situation a été déjà rencontrée et modélisée dans le cadre du silicium amorphe hydrogéné et méthylé (Rerbal *et al.* [2002]). Dans la mesure où l'absorption infrarouge implique des états localisés près de la bande interdite (ou au moins au voisinage de niveau de Fermi), nous

pouvons comprendre que l'absorption IR augmente avec l'accroissement de la DOS proche du niveau de Fermi quand z_{Li} augmente (**Figure 3.11**).

Par ailleurs, l'introduction d'une quantité de groupements méthyles relativement limitée (x variant entre 0,00 et 0,12) n'affecte pas qualitativement le comportement électronique du matériau pendant la lithiation.

3.2.3.2 Mécanismes associés à la lithiation bi-phasique

L'existence d'un mécanisme de lithiation bi-phasique montre qu'il existe une barrière qui s'oppose à l'invasion du lithium dans le silicium, avant sa première lithiation.

Des observations par microscopie électronique montrent que l'accumulation de lithium dans la phase fortement lithiée qui envahit le matériau crée des contraintes qui s'accumulent à l'interface entre le matériau lithié et le matériau non-lithié (Liu *et al.* [2012]). Ces contraintes permettent de briser les liaisons Si-Si. Ceci est particulièrement net sur le matériau cristallin où Liu *et al.* ont observé que les atomes de silicium se détachent plan atomique après plan atomique. Sur le matériau amorphe, le mécanisme à l'échelle atomique est plus difficile à visualiser. Toutefois, du fait de leur similarité au plan local, le mécanisme de brisure des liaisons Si-Si ne doit pas différer beaucoup entre c-Si et a-Si :H.

Pour avoir une meilleure compréhension sur la subtile différence entre c-Si et a-Si :H concernant le mécanisme de brisure des liaisons Si-Si, nous proposons l'approche suivante. Dans la littérature, nous trouvons des valeurs de stoechiométrie z_{Li} déterminées pour les phases amorphes et cristallines. L'ensemble de ces valeurs sont regroupées avec celles déterminées dans la **Section 3.2.2.2** dans le **Tableau 3.2**.

Tableau 3.2. Comparaison entre les valeurs de z_{Li} obtenues dans la littérature. Key *et al.* et Bordes *et al.* ont obtenu z_{Li} lors de l'insertion électrochimique du lithium dans le silicium cristallin.

x	z_{Li} via A_{lim}	z_{Li} via q_{eop}	Wang *et al.*	Key *et al.*	Bordes *et al.*
0,00	2,61	2,55	2,5	3,1	3,4

Ce tableau montre qu'entre la phase qui envahit le silicium cristallin et celle qui envahit le silicium amorphe, la concentration en lithium diminue d'environ $\delta z_{Li} = 0{,}6$. Cette diffé-

rence montre que l'organisation cristalline ne change pas qualitativement le comportement bi-phasique, mais affecte quantitativement la composition de la phase lithiée. Autrement dit, dans le cas du silicium amorphe, il existe plus de défauts structuraux possédant des liaisons Si-Si plus faibles. De ce fait, la phase lithiée du silicium amorphe n'a pas besoin d'être aussi est moins concentrée que celle du silicium cristallin pour créer les concentration nécessaires à la rupture des liaisons Si-Si. Ceci permet aussi de comprendre pourquoi on peut lithier sélectivement le silicium amorphe déposé sur le silicium cristallin.

3.2.3.3 Composition de la phase lithiée pendant le premier cycle dans le silicium amorphe méthylé

Dans le **Tableau 3.1** et la **Figure 3.8**, nous avons vu que la teneur atomique z_{Li} varie selon la teneur en méthyle dans la couche active. Il existe deux régimes d'évolution pour les valeurs de z_{Li}.

En premier lieu, z_{Li} diminue de $x = 0{,}00$ à $0{,}05$. Ce résultat montre que l'énergie à apporter pour briser les liaisons Si-Si, (c'est-à-dire le niveau de contraintes créées par l'accumulation de lithium dans la phase lithiée) devient plus faible à mesure que la teneur en méthyle augmente. Ce phénomène peut être expliqué par la perte de cohésion du matériau associée à la présence de groupements méthyles. Cette présence diminue le nombre moyen de liaisons Si-Si dans le matériau non-lithié, car les groupements méthyles ne peuvent jouer un rôle pontant entre deux atomes de silicium. La concentration en lithium nécessaire à créer les contraintes brisant ces liaison diminue donc. C'est le mécanisme invoqué à la fin de la section précédente : dans a-Si :H, la présence de liaisons faibles associées à des distorsions locales de la structure, voire de liaisons pendantes (généralement passivées sous formes de liaisons Si-H) induit de façon identique une perte de cohésion par rapport au silicium cristallin.

Par ailleurs, du point de vue de leur interaction avec le lithium, les groupements méthyles peuvent être considérés comme étant inertes : on n'attend pas d'interaction directe entre le carbone et le lithium comme dans les électrodes en graphite. En effet, le carbone apparaît insuffisamment concentré au sein du matériau et il est de plus dans une configuration électroniquement stable : il échange des liaisons covalentes avec un atome de

silicium et trois atomes d'hydrogène. D'autre part, ces liaisons Si-C et C-H ne participent pas à la réticulation du réseau et ne subissent donc pas les contraintes imposées par la partie lithiée du matériau.

Un comportement opposé se produit pour $x > 0{,}05$: z_{Li} augmente quand x augmente. Un autre phénomène provoque donc l'augmentation de z_{Li}. Nous suggérons qu'il s'agit de l'effet d'une nano-porosité. À mesure que la teneur en groupes méthyles augmente, des espaces supplémentaires se créent au sein du matériau lorsque des groupements méthyles sont suffisamment proches les uns des autres (**Figure 3.13**). La présence de tels espaces

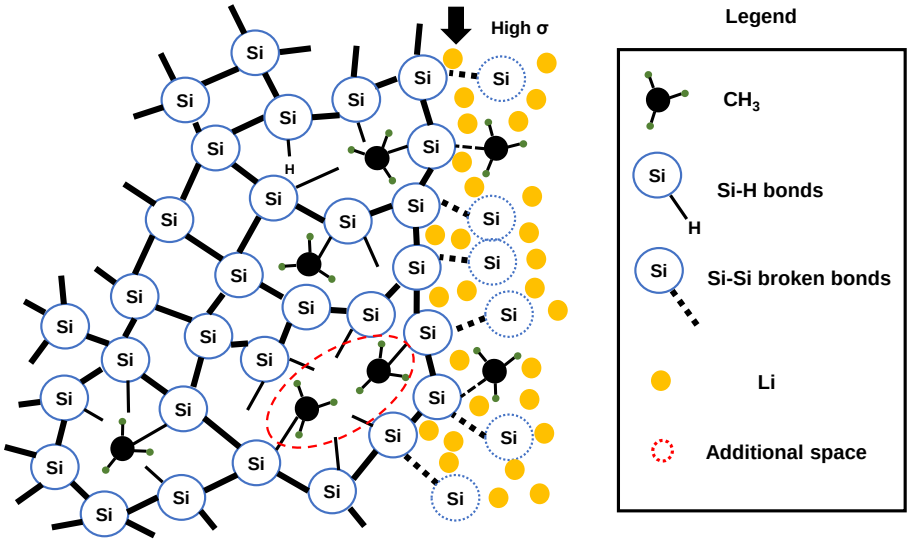


Figure 3.13. Illustration des phénomènes susceptibles de se produire lors de l'insertion du lithium dans le silicium amorphe méthylé. L'accumulation du lithium au front de lithiation est une force motrice pour briser les liaisons Si-Si. L'espace supplémentaire engendré par la présence de groupements méthyles voisins (ellipse en tiret rouge) permet de faciliter les réactions d'alliage entre Li et Si.

qualifiés de *nanovoids* a été mis en évidence par des études de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) (Williamson *et al.* [1989]). Ces "nano-cavités" pourraient avoir un effet important sur le mécanisme microscopique de lithiation. En effet, la brisure de liaisons Si-Si permet l'accès à une telle cavité sous l'effet de contraintes. Du fait des contraintes géométriques, la plupart des atomes de silicium situés à la surface de *nanovoids* possèdent des liaisons distordues ou "pendantes", qu'il est facile de briser. De ce fait ils peuvent facilement s'allier aux atomes de lithium sans briser des liaisons Si-Si solides. Par conséquent, la quantité totale du lithium dans la phase Li_zSi augmente avec l'accroissement de la sur-

face spécifique "interne" créée par la présence accrue de *nanovoids*. Par ailleurs, les atomes de lithium piégés dans ces sites ne créent pas des contraintes supplémentaires au front de lithiation. Il faut donc maintenir, en plus du lithium qui s'allie facilement au niveau des nanocavités, une concentration de lithium de nature à créer un niveau de contraintes suffisant pour briser les liaisons Si-Si permettant au front de lithiation de progresser entre les nanocavités. Ainsi, la présence de nanocavités contribue plausiblement à l'augmentation de la teneur du lithium dans la phase Li_zSi.

Par ailleurs, le potentiel électrochimique est étroitement lié à la teneur en lithium dans le matériau, comme cela a été mis en évidence par une simulation DFT pour le silicium cristallin et le silicium amorphe (Chevrier & Dahn [2009, 2010]). Les phases fortement lithiées adoptent un potentiel d'électrode plus négatif, c'est-à-dire plus proche de 0 V vs. Li^+/Li. Nous avons tracé le potentiel du plateau de lithiation en fonction de la teneur atomique en groupements méthyles au sein du matériau actif (**Figure 3.14**).

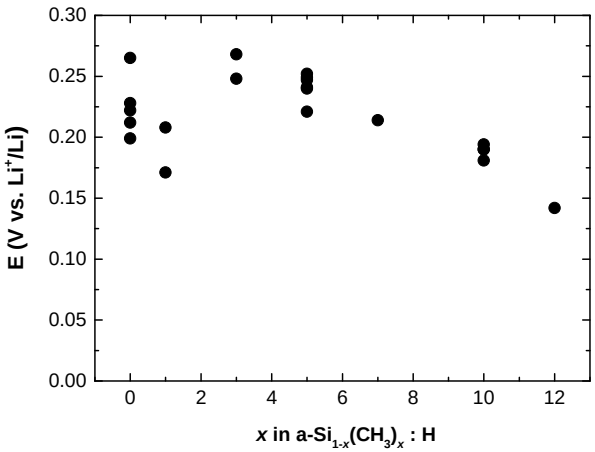


Figure 3.14. Variation des valeurs de potentiel correspondant au plateau de lithiation

Pour toutes les teneurs x, le potentiel du plateau de lithiation est supérieur à celui du silicium cristallin (~100 mV d'après Chon *et al.* [2011], 80 mV d'après Cao *et al.* [2016]), ce qui est cohérent avec l'explication précédente sur la lithiation sélective dans le silicium amorphe déposé sur le silicium cristallin dans la configuration expérimentale présente. Une évolution non monotone est observée. Ceci confirme que la teneur en lithium de la phase formée pendant le plateau de lithiation n'est pas monotone en fonction de la concentration

en groupements méthyle au sein du matériau. La tendance observée est cohérente avec les résultats rassemblés dans la **Figure 3.8**.

Toutefois, plusieurs facteurs gênent l'analyse qualitative des valeurs du potentiel de plateau et expliquent au moins en partie la dispersion de résultats :

1. Les chutes ohmiques dues à la résistivité "intrinsèque" des échantillons.
2. Les chutes ohmiques dues à la qualité du contact ohmique (ex : les connectiques, le contact mécanique).

Le premier point est complexe : l'incorporation des groupements méthyles augmente la résistivité du matériau (ρ~$10^8 \Omega$ cm dans a-Si :H, d'après LeComber & Spear). La résistance de la couche se manifeste par une chute ohmique importante qui peut même provoquer un potentiel apparent négatif lors des premiers instants de la lithiation. Cette chute intense disparaît en général au bout de quelques secondes, mais une contribution résiduelle pendant le plateau de lithiation est possible et s'avère difficile à apprécier quantitativement. La résistivité diminue lors de l'incorporation de lithium, même en faible quantité, car le lithium est un dopant pour a-Si :H (Beyer *et al.* [1979]).

En ce qui concerne le deuxième point, il existe une certaine variabilité de chute ohmique liée à la qualité du contact mécanique entre les connectiques et le substrat malgré tous les soins fournis pour avoir le meilleur contact possible. Cet aspect constitue donc davantage une source de variabilité d'une expérience à l'autre.

3.2.3.4 Conclusion intermédiaire

La spectroscopie FTIR *operando* a donné des informations quantitatives sur le mécanisme bi-phasique sur le silicium amorphe hydrogéné. La présence d'un tel mécanisme de lithiation a été déjà observée par d'autres techniques sur le silicium. En revanche, la spectroscopie FTIR *operando* telle que nous l'utilisons permet de faire varier facilement les paramètres électrocinétiques et la composition du matériau. Les résultats sont interprétables quantitativement grâce à une géométrie et aux dimensions de l'échantillon bien définies. Grâce à cette technique, nous avons pu montrer que le mécanisme bi-phasique pendant la première lithiation n'était pas spécifique au silicium pur, mais était aussi ob-

servé par le silicium amorphe méthylé pour plusieurs teneurs en groupes méthyles x. En outre, l'exploitation des données a permis de déterminer la teneur en lithium z_{Li} de la phase Li_zSi qui envahit le matériau actif au cours de la première lithiation. Cette teneur z_{Li} a une dépendance non-triviale en fonction de x. Nous avons proposé une explication qualitative de cette dépendance en nous appuyant sur les spécificités de la structure microscopique du silicium amorphe méthylé. Pour conforter notre suggestion, il nous a paru intéressant de disposer d'une observation directe des nanocavités grâce à des méthodes microscopiques. Une étude préliminaire est présentée dans la **Section 3.3**.

3.3 Mise en évidence des structures du silicium amorphe méthylé par microscope électronique en transmission (MET)

3.3.1 Contexte

Nous avons mentionné le rôle que pourraient jouer des nanocavités induites par les groupes méthylés dans le processus d'incorporation de lithium au matériau. Il serait donc intéressant de chercher à obtenir une mise en évidence directe de l'existence de ces nanocavités via une étude expérimentale et le cas échéant, effectuer une analyse quantitative de leurs caractéristiques.

Williamson *et al.* ont montré la présence de telles nanocavités dans le silicium amorphe méthylé et évalué leur teneur via l'exploitation de mesures de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) (Williamson *et al.* [1989]). Ils ont constaté qu'il existe un ordre de grandeur de différence concernant la concentration des nanocavités entre a-Si :H (5,0 $\times 10^{19}$ cm^{-3}) et le matériau méthylé à $x = 0{,}30$ (3,9 $\times 10^{20}$ cm^{-3}).

Cependant, cette méthode ne permet pas de visualiser directement les nanocavités présentes dans le matériau. Nous nous proposons donc d'utiliser la microscopie électronique en transmission (MET) pour évaluer la porosité de l'échantillon méthylé ($x = 0{,}10$) et du matériau de référence ($x = 0{,}00$). La méthodologie de la préparation des échantillons est

décrite dans la **Section 2.6.2**. Très peu de littérature traite de l'observation directe du silicium amorphe hydrogéné à l'état non-lithié par MET. Selon Knights, quelques études en imagerie MET sur les couches de a-Si :H ont été effectuées sur des épaisseurs variant de 10 à 150 nm avec la présence ou l'absence d'une couche de graphite à l'arrière du matériau (Knights [1980]). Ces études n'ont pu évaluer la porosité des couches à cause de la faible résolution des microscopes utilisés à l'époque. Nos premiers essais nous ont montré qu'une faible épaisseur des échantillons facilite l'interprétation des images obtenues à haute résolution (~quelques nm). À notre connaissance, aucun article ne mentionne une étude structurale du silicium méthylé effectuée par MET. L'originalité de notre étude réside donc dans le fait d'utiliser un microscope à haute résolution (~0,24 nm) pour observer les échantillons méthylés d'une épaisseur de l'ordre de 5 nm. Ce faisant, nous pouvons atteindre une résolution atomique pour les images obtenues à condition de corriger les images des artefacts instrumentaux.

3.3.2 Méthodologie du traitement d'images

Les images obtenues en imagerie conventionnelle sont déformées par des artéfacts instrumentaux provenant des défauts du système optique utilisé. Pour tenir compte de cet effet, nous représenterons l'image obtenue comme le produit de convolution entre l'image réelle de l'objet et la réponse impulsionnelle de l'appareil, caractérisée par une fonction appelée la fonction d'étalement du point, dénommée "Point Spread Function" (PSF) (**Figure 3.15**).

$$\boxed{\text{Image(r)} = \text{Objet (r)} \circledast \text{PSF(r)}} \tag{3.2}$$

En microscopie électronique, cette PSF est le produit de convolution d'une fonction enveloppe $E(k)$ par une fonction CTF (Contrast Transfer Function), qui est une fonction dont la transformée de Fourier à comportement oscillant :

$$CTF(k) = 2[(1 - W)\sin\gamma - W\cos\gamma] \tag{3.3}$$

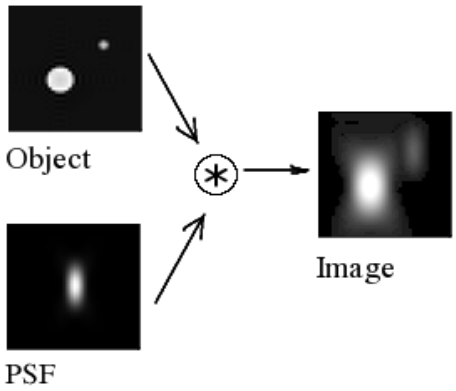


Figure 3.15. Illustration du principe de fonction d'étalement du point (PSF)

Avec :

- W : pourcentage du contraste d'amplitude
- k : fréquence spatiale (espace réciproque 1/distance)
- γ : $2\pi(0{,}25k^4C_s\lambda^3 - 0{,}5\lambda\Delta zk^2)$
- λ : longueur d'onde des électrons
- C_s : constante d'aberration de sphéricité de la lentille
- Δz : sous-focalisation durant la prise de vue

Dans l'espace de Fourier, la PSF peut s'écrire : $CTF(k) \times E(k)$ (**Figure 3.16**). Par conséquent :

$$\text{TF(image)} = \text{TF(objet)} \times \text{TF (PSF)} = \text{TF(objet)} \times CTF(k) \times E(k) \tag{3.4}$$

La contribution de la CTF à l'image enregistrée introduit des variations artificielles de contraste particulièrement gênantes en raison du caractère oscillant de $CTF(k)$. Dans la mesure où on peut reconstruire $CTF(k)$ par une fonction CTF_{fit} ajustée, on peut se débarrasser de ces effets gênants. En négligeant le flou associé à la fonction $E(k)$ qui est suffisamment lentement décroissante, on aura alors :

$$\frac{\text{TF(image)}}{CTF_{fit}} \backsimeq \text{TF(objet)} \tag{3.5}$$

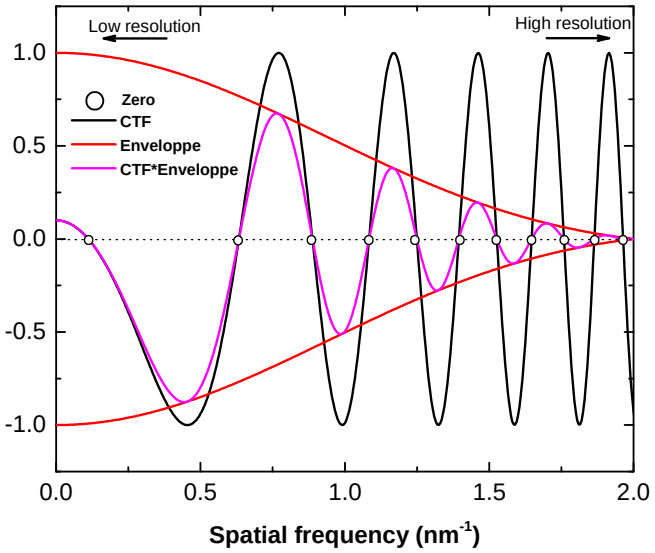
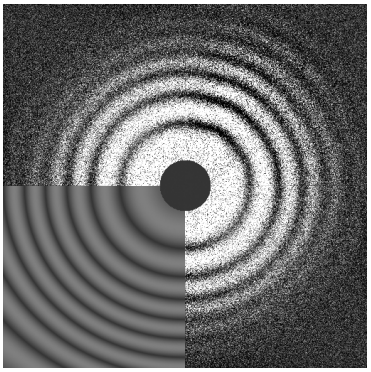


Figure 3.16. Illustration de la convolution de la fonction CTF par la fonction d'enveloppe.

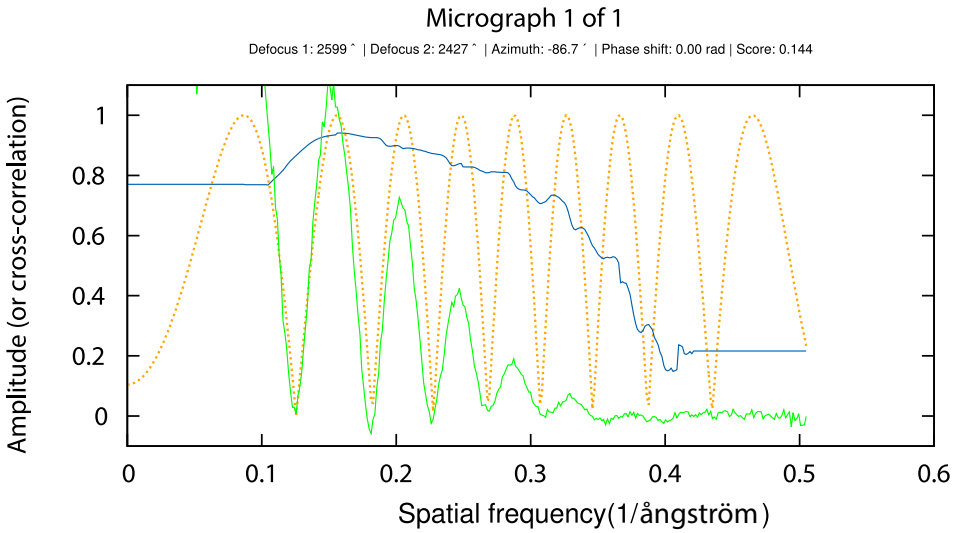
La reconstruction de la fonction CTF pour obtenir CTF_{fit} est possible en ajustant CTF_{fit} à partir de l'équation (3.3). Pour obtenir CTF_{fit}, nous utilisons le logiciel CTFFIND4 qui permet de calculer précisément la CTF et la défocalisation réelle de chaque image issue du microscope (Rohou & Grigorieff [2015]). La défocalisation est un terme que nous utilisons pour désigner à la fois la "sous-focalisation"($\Delta f < 0$) et la "surfocalisation" ($\Delta f > 0$) de l'image par rapport au plan focal de la lentille objectif du microscope. Pour l'utilisation de ce logiciel, nous devons entrer les paramètres expérimentaux (ex : tension d'accélération des électrons, taille de pixel, astigmatisme, C_s etc.) qui permettront l'optimisation des calculs de la CTF pour chaque série focale des images. La nature mathématique complexe de la fonction CTF conduit à considérer le module au carré de la transformée de Fourier $|\mathrm{TF}|\mathrm{H(k)}||^2$ (spectre de puissance) pour le traitement numérique (**Figure 3.17**).

Sur la **Figure 3.17a**, les modules du spectre de puissance de l'image sont représentés en anneaux (blanc : maxima ; noir : minima).

Les anneaux s'estompent rapidement en s'éloignant de l'origine au centre de l'image. Cette décroissance du signal est mieux visible sur la **Figure 3.17b** (le signal en vert)



(a)



(b)

Figure 3.17. (a) Spectre de puissance généré par le logiciel CTFFIND4. L'ajustement en 2D (quadrant gauche-bas) est superposé sur le spectre d'amplitude expérimental. (b) Exemple d'un fichier issu de l'ajustement de la fonction CTF par le logiciel CTFFIND4 (vert : le module au carré de la TF de la microscopie obtenue à une défocalisation donnée ; orange en tiret : la fonction CTF_{fit} sans l'enveloppe trouvée à partir d'un ajustement du logiciel ; Bleu : qualité de l'ajustement qui, en raison de la contribution de la fonction d'enveloppe E(k), décroît aux fréquences spatiales élevées.)

qui est une représentation en 2D de la **Figure 3.17a**. Le logiciel CTFFIND4 calcule la fonction CTF optimale qui épouse au mieux la forme des anneaux expérimentaux (le quadrant bas-gauche de la **Figure 3.17a** et le signal orange en tiret sur la **Figure 3.17b**). Le fait de déconvoluer le signal expérimental (vert) avec cette fonction CTF ainsi ajustée

(orange en tiret) permet de retrouver la fonction d'enveloppe contenant les imperfections de l'appareil.

Par ailleurs, la CTF passe par différentes fréquences spatiales pour lesquelles son amplitude est nulle (zéros de la CTF) (**Figure 3.16**). Pour chaque défocalisation, nous avons une CTF associée qui passe par plusieurs zéros. Deux images obtenues à des défocalisations différentes n'auront pas leurs zéros aux mêmes fréquences spatiales. À chaque zéro, il y a une perte d'information du signal. Donc, nous pouvons alors combler les lacunes d'information dans chacune des images en combinant les images correspondantes à une série focale (c'est-à-dire enregistrées pour différente distance focale Δz), chacune corrigée par la CTF ajustée de façon adéquate, puisque la CTF dépend de Δz.

Pour effectuer cette combinaison, nous utilisons un moyennage particulier nommé "filtration de Wiener" (Wiener [1975]).

$$\mathrm{TF(objet)} = \sum_{i \in série focale} \frac{\mathrm{CTF}_i}{\mathrm{CTF}_i^2 + \upsilon} \times \mathrm{TF(image)}_i \tag{3.6}$$

Où : la constante υ correspond à un terme correctif permettant d'éviter une division par zéro, qui est obtenu à partir du rapport signal/bruit de l'image (Frank [1996]). Le filtre permet d'aligner les différentes fonctions CTF à la même amplitude pour que chacune de ces fonctions puisse être moyennées. Ainsi, après transformée de Fourier inverse de la TF(objet) ainsi calculée, nous pouvons obtenir une image finale résolue spatialement dont le contraste est amélioré.

3.3.3 Résultats et discussion

Les images MET pour deux échantillons dont la teneur en groupements méthyles diffère sont représentées sur la **Figure 3.18**. Les **Figure 3.18 (a),(b)** correspondent aux images après correction de la CTF + filtre de Wiener. Compte tenu de l'épaisseur de la couche (5 nm), l'image TEM obtenue correspond à une réponse moyennée des atomes distribués sur plusieurs couches atomiques, ce qui complique l'analyse quantitative. En revanche, il est possible de distinguer des variations de contraste entre des zones sombres et claires pour les deux échantillons. Les zones claires correspondent à des zones riches

en silicium qui présentent la densité électronique la plus élevée au sein de l'échantillon et les zones sombres correspondent aux zones où la densité est moindre, ce qui est le cas en présence de nanocavités. Afin de mieux mettre en évidence la présence de nanocavités, nous avons optimisé la gamme de dynamique de ces images sans perte d'information via le logiciel ImageJ. Ce faisant, les contours des zones sombres et claires sur les images sont mieux définis (**Figure 3.18 (c),(d)**).

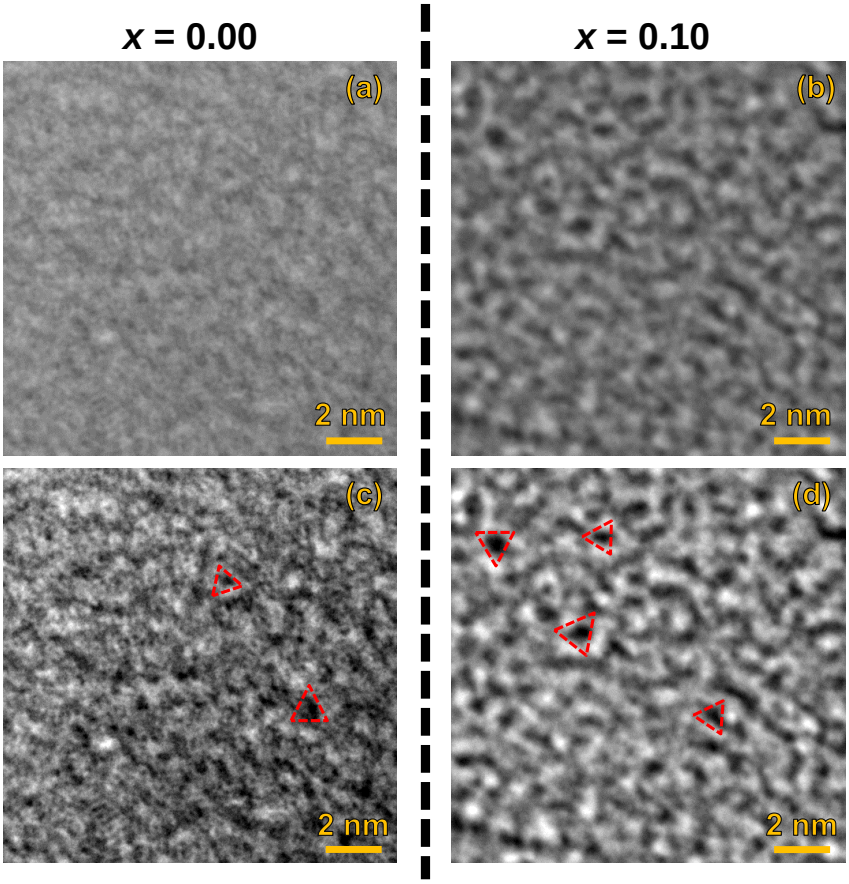


Figure 3.18. Images MET obtenues après la correction de la fonction CTF, (a) pour a-Si :H (b) pour le silicium amorphe méthylé ($x = 0{,}10$). L'épaisseur des échantillons est 5 nm) (c), (d) Images obtenues après la correction du contraste/luminosité des images (a) et (b) via le logiciel ImageJ. Quelques exemples de nanocavités sont entourés de triangles rouges. (Taille d'un pixel : 0,28 Å. Toutes les images ont la même taille : 14 × 14 nm^2, Grossissement : 400K, Tension du canon : 200 kV)

Sur la **Figure 3.18 (c)**, nous pouvons observer des fluctuations de la densité électronique irrégulière et de fréquence assez élevée. Pour $x = 0{,}10$ (**Figure 3.18 (d)**), nous observons une répartition assez uniforme de taches sombres, correspondant à des densités

de silicium plus faible dans l'échantillon. La taille de ces zones sombres, que nous attribuons à la présence de nanocavités, est d'environ 1 nm, ce qui est cohérent avec les tailles obtenues par Williamson *et al.* (0,9 - 1,1 nm).

3.3.4 Conclusion intermédiaire

Les images obtenues à l'aide d'un MET à haute résolution avec la correction de la CTF ont permis de visualiser la présence de nanocavités dans le silicium amorphe déposé sous forme d'une couche mince. Nous avons pu mettre en évidence l'accroissement de la porosité du silicium amorphe lorsque nous augmentons la teneur en méthyle. L'analyse quantitative sur le volume de l'échantillon est complexe, car l'image obtenue correspond à l'interaction électron-matière issue de plusieurs couches atomiques. Une modélisation volumique qui tient compte de la superposition de plusieurs atomes pourrait faciliter une quantification.

3.4 Répartition de lithium observé après la lithiation par ToF-SIMS

3.4.1 Contexte

Dans la **Section 3.2** nous avons étudié le mécanisme de lithiation par le biais de la spectroscopie *operando* FTIR. Cette technique ne permet pas de voir la répartition du lithium selon la profondeur dans le matériau. Une technique complémentaire est nécessaire pour connaître la répartition du lithium. Les profils de lithium dans la profondeur du silicium ont été obtenus à différents stades de (dé) lithiation par ToF-SIMS dans les précédents travaux de Pereira-Nabais *et al.* (Pereira-Nabais *et al.* [2013, 2014]). Dans le cadre de cette thèse, nous avons effectué différentes séries d'expériences de ToF-SIMS sur le silicium amorphe méthylé déposé sur différents substrats. Des approches préliminaires nous ont permis de déterminer quels sont le pré-traitement et le substrat pertinents à choisir. Pour cela, nous avons effectué des analyses sur les substrats non-lithiés servant de référence. Une fois le substrat et le pré-traitement choisis, nous avons arrêté le cyclage

galvanostatique en cours de lithiation, puis nous avons caractérisé *ex situ* la surface ayant été en contact avec l'électrolyte.

3.4.2 Approches préliminaires

Dans cette section, nous exposons les démarches préliminaires qui ont permis d'optimiser les conditions du pré-traitement et de choisir le substrat.

3.4.2.1 Prétraitement

La couche d'oxyde native SiO_2 de quelques nm présente sur la surface du silicium est un isolant électronique. Elle peut donc augmenter la résistance de transfert à l'interface électrode/électrolyte ; par ailleurs, l'irréversibilité augmente avec l'épaisseur de la couche (Xun *et al.* [2011] ; Bülter *et al.* [2016]). Le pré-traitement consistant à exposer la surface à la vapeur d'HF enlève la couche de SiO_2 (Alves Dalla Corte [2013]). Ainsi, la surface du silicium amorphe méthylé peut être re-hydrogénée (Thissen *et al.* [2012]). Par ailleurs, ce type de pré-traitement peut également être appliqué pour éliminer l'oxyde entre la couche de silicium amorphe et le substrat avant le dépôt du silicium amorphe méthylé. Pour cela, nous avons choisi de procéder avec les trois méthodes suivantes sur des couches de 100 nm de a-$Si_{1-x}(CH_3)_x$: H (x = 0,00, 0,05, 0,10) :

- L'absence de pré-traitement, considéré comme un état de référence.
- L'exposition à la vapeur HF pendant 15s.
- L'exposition à la vapeur HF pendant 15s + le rinçage à l'eau ultrapure pour évacuer les éventuels produits de décapage.

Les profils ToF-SIMS sont représentés en fonction du temps d'abrasion, qui est proportionnel à l'épaisseur de la zone abrasée. Donc, plus la durée d'abrasion est longue, plus la zone sondée est située en profondeur. De ce fait, les temps courts correspondent à la surface de la couche mince. Ensuite, le volume de la couche mince et le substrat sont sondés à leur tour.

La **Figure 3.19a** montre les résultats des profils des ions secondaires SiO_2^- selon la nature des pré-traitements. Ces résultats sont obtenus par des couches déposées sur des substrats en inox.

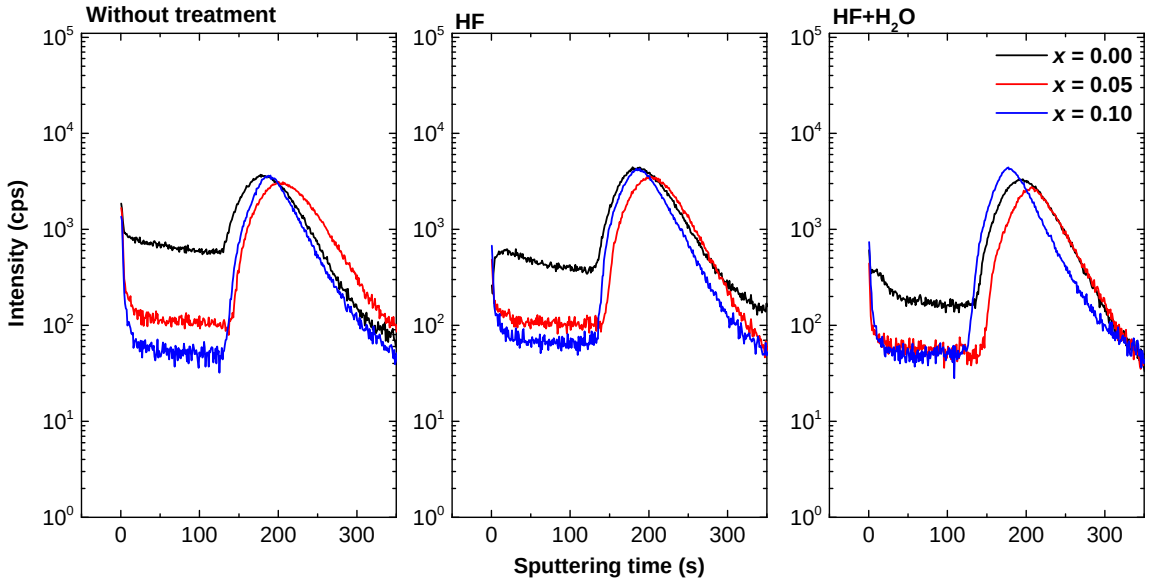
La délimitation entre la couche mince et le substrat coïncide avec l'augmentation de l'intensité détectée pour 150 secondes de temps d'abrasion. Cette augmentation est due à un effet de matrice associé à la présence d'oxygène piégé à l'interface arrière, malgré l'exposition à HF effectuée avant le dépôt de la couche mince. En premier lieu, nous constatons que la concentration de l'oxyde présent à la surface est affectée par l'exposition à la vapeur HF (**Tableau 3.3**).

Tableau 3.3. Intensités (en cps) au niveau de la surface selon la nature des ions et le prétraitement appliqué

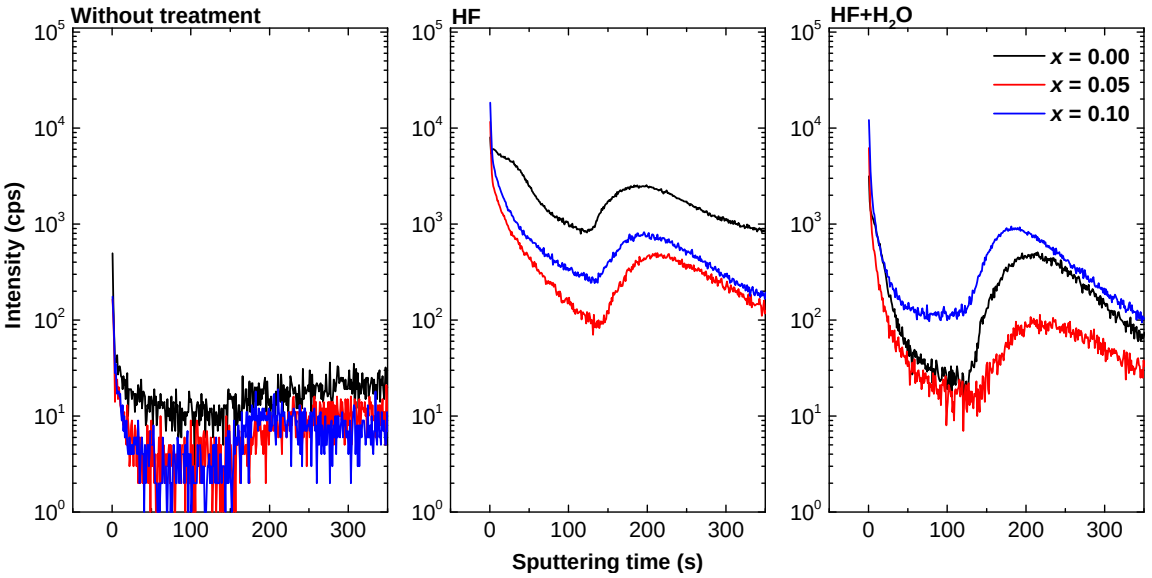
Ion	x	Sans traitement	HF	HF+H_2O
SiO_2^-	0,00	1860	260	610
	0,05	1670	490	450
	0,10	1360	680	740
F^-	0,00	500	18370	12260
	0,05	170	11570	6170
	0,10	160	8020	3100

Même si ces valeurs doivent être prises avec précaution, la concentration d'oxyde détectée à la surface est la plus élevée dans l'ordre suivant : pas de traitement > HF+H_2O > HF. Ceci est en concordance avec les résultats des spectres IR avant/après le traitement (Alves Dalla Corte [2013]). En revanche, le prétraitement ne semble pas influencer la concentration de SiO_2^- dans le reste du profil.

La **Figure 3.19b** montre les profils de concentration des ions fluorure. Sur l'échantillon non-traité, l'intensité des ions F^- à la surface n'est pas nulle. Elle est cependant très faible : il s'agit vraisemblablement d'une contamination par des ions issus des échantillons voisins lors de l'ionisation pendant l'analyse. Une contamination lors du transfert d'échantillon est possible également. Il n'y a pas de variation notable de la concentration en F^- selon la teneur en méthyle pour des échantillons non-traités. Pour ceux-ci, la bosse délimitant l'interface couche mince/substrat est à peine visible sur les profils F^-. Les profils changent d'allure quand les pré-traitements sont appliqués. En premier lieu, nous



(a) Récapitulatif des résultats pour SiO_2^-



(b) Récapitulatif des résultats pour F^-

Figure 3.19. Profils ToF-SIMS obtenus selon la nature du prétraitement pour le substrat en inox

observons qu'il n'existe pas de tendance nette en fonction de la concentration en méthyles concernant l'évolution de concentration en fluorure dans la couche mince. En revanche, la concentration des ions fluorure augmente fortement à la surface suite à l'exposition à la vapeur HF (**Tableau 3.3**) : deux ordres de grandeur de différence sont détectés entre

l'échantillon non-traité et ceux qui sont traités. Dans le cas de HF+H_2O, la concentration de F^- à la surface est peu inférieure à celle de l'échantillon traité à la vapeur HF seulement. Sous l'effet de rinçage à l'eau, la concentration de F^- dans le volume a diminué d'un ordre de grandeur par rapport à l'échantillon traité seulement au HF. Les bosses délimitant l'interface entre la couche mince et le substrat sont plus marquées pour les échantillons prétraités avec HF par rapport aux échantillons non-traités. Il n'est pas clair de savoir comment interpréter ces profils et la détection apparente de F^- dans le volume. Il paraît peu probable que des espèces fluorées diffusent dans la couche et soient ensuite éliminées en grande partie par le lavage à l'eau. La détection de F^- dans le volume peut alors provenir soit de l'existence ou de la formation de trous (*pinholes*) dans la couche, dont les faces seraient recouvertes d'espèces fluorées lors du traitement, ou liées à la contamination par le voisinage, comme cela a déjà été évoqué pour les échantillons non-traités.

En conclusion, le traitement à la vapeur HF seule permet d'éliminer la plus grande partie d'oxyde à la surface et un rinçage ultérieur à l'eau peut donc diminuer les espèces produites par le traitement HF. Par ailleurs, il n'existe pas de différence notable entre l'oxyde résiduel de surface pour les différentes valeurs de x. Nous avons donc choisi le pré-traitement qui consiste à exposer l'échantillon pendant 15 secondes à la vapeur HF, puis à rincer la surface à l'eau ultrapure.

3.4.2.2 Choix du substrat

La rugosité de la surface joue un rôle important pour une technique d'analyse de surface par profilage comme ToF-SIMS. Veryovkin *et al.* ont étudié la SEI formée sur une électrode à base du graphite (Veryovkin *et al.* [2014]). Ils ont observé que dans les profils ToF-SIMS, l'interface SEI/électrode est d'autant moins nette que la surface du substrat est rugueuse. Dans le cadre de notre étude, nous avons fait le même constat.

À l'instar de Pereira-Nabais *et al.*, nous avons d'abord utilisé des substrats en inox (Goodfellow AISI 321 50 µm). La surface de ce type de substrat peut présenter des rayures à cause du processus de laminage ou de polissage, comme le montre le profil de la **Figure 3.20**.

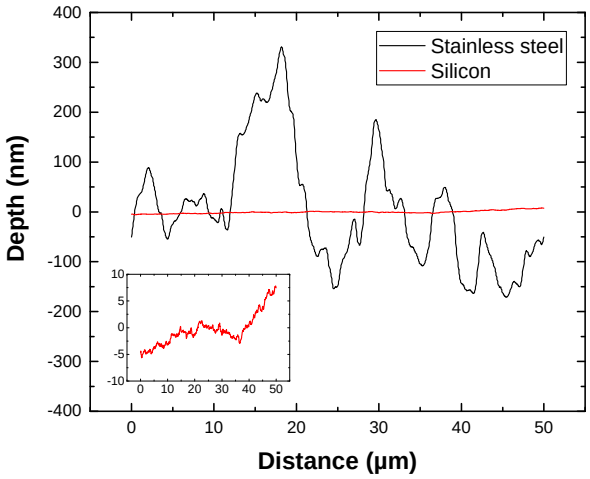
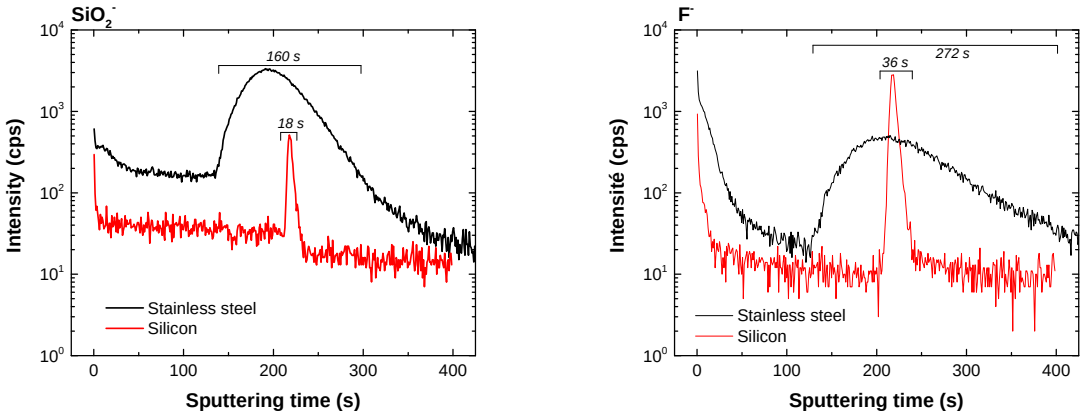


Figure 3.20. Comparaison des données issues du profilomètre Dektak 150. (Silicon : silicium de type n ; Stainless steel : Goodfellow AISI 321 50 µm.



(a) **(b)**

Figure 3.21. Effet de la rugosité du substrat sur l'allure de profils ToF-SIMS d'une couche a-Si :H déposée sur différents substrats (Inox, Silicium) avant lithiation (a) SiO_2^- (b) F^-

La rugosité mesurée sur une excursion de 50 µm est de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche mince que nous souhaitons déposer (100 nm).

La **Figure 3.21a** montre le profil ToF-SIMS de l'ion SiO_2^- d'une couche de a-Si :H déposée sur un tel substrat : nous détectons alors un pic dû à l'accumulation d'oxygène à l'interface couche mince/substrat très étalé (160 s). Si nous utilisons en revanche un substrat de silicium poli dont la rugosité mesurée n'excède pas quelques nm (cf. profil

rouge dans l'encadré de la **Figure 3.20**), nous observons dans le profil de la couche un pic d'accumulation de SiO_2^- beaucoup plus fin (18 s).

Par ailleurs, nous constatons sur la **Figure 3.21b** le profil de F^- dépend également de l'effet de la rugosité du substrat. Donc, la rugosité du substrat détériore sensiblement la qualité de résolution des profils ToF-SIMS. Pour cette raison, nous avons choisi comme substrat le silicium faiblement dopé n, identique à celui utilisé dans les expériences de spectroscopie ATR-FTIR *operando*.

3.4.3 Méthodologie

3.4.3.1 Durée de la lithiation

L'échantillon est lithié pendant une durée de 10 ou 30 minutes. Le courant correspondant à un taux de charge de C/2 (20 µA) est tel que la phase riche en lithium n'a pas totalement envahi l'ensemble de l'échantillon et la fin du plateau de lithiation n'est pas encore atteinte pendant ces durées de lithiation. La durée entre le moment où la lithiation est arrêtée et l'analyse ToF-SIMS ainsi que la durée de lithiation sont indiquées dans le **Tableau 3.4**. Les courbes des cyclages galvanostatiques effectuées avant le démontage de la cellule sont tracées sur la **Figure 3.22**.

Tableau 3.4. Résumé du temps de lithiation et de transfert en minutes pour 100nm a-$Si_{1-x}(CH_3)_x$:H (x = 0,00, 0,05). La durée du plateau de potentiel pour chacune des deux teneurs est approximativement de 2 h pour x = 0,00 et 1 h pour x = 0,05.

	x = 0,00 **(#1)**	x = 0,05 **(#2)**	x = 0,05 **(#3)**
Temps de lithiation (min)	30	10	30
Temps de transfert (min)	43	32	43
Temps de lithiation/Temps du plateau	1/4	1/6	1/2
Courant appliqué (µA)	20		

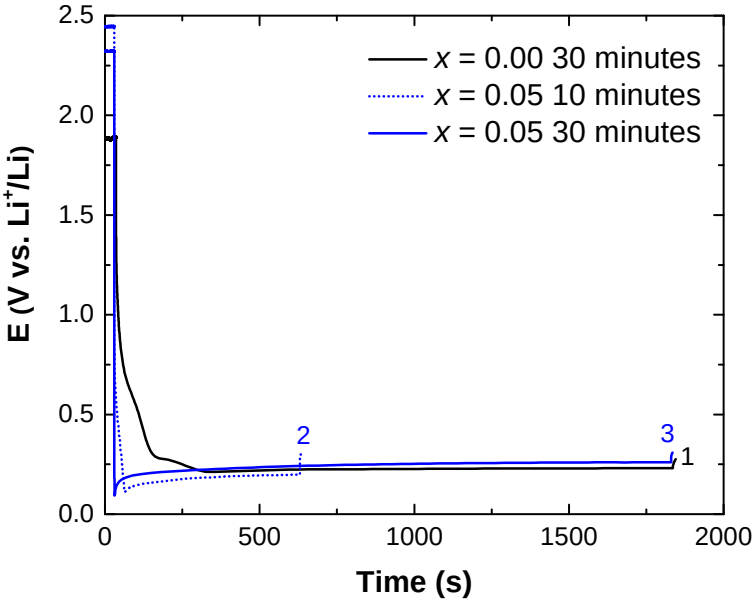


Figure 3.22. Cyclages galvanostatiques stoppés à différents instants du plateau de lithiation pour $x = 0{,}00$ et $0{,}05$.

3.4.3.2 Transfert d'échantillons et les mesures

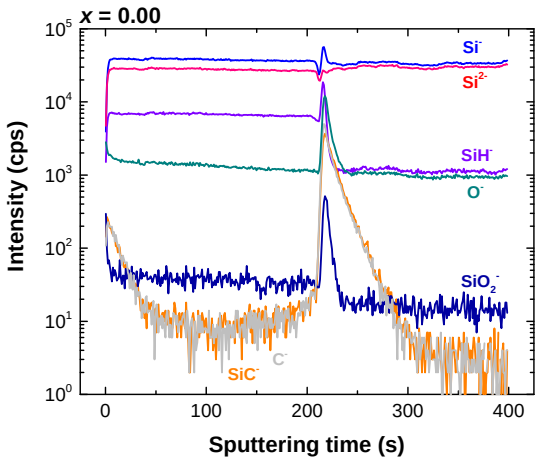
Comme la première lithiation est bi-phasique, nous nous attendons à avoir un profil de lithium abrupt au sein de l'échantillon. En laissant l'échantillon évoluer après avoir arrêté la lithiation, ce profil devrait s'étaler sous l'effet de la diffusion, ce qui permettrait de pouvoir ainsi mesurer un coefficient de diffusion. Pour cette raison, nous avons mesuré les profils de lithiation après avoir transféré l'échantillon dans la chambre de mesure, d'abord le plus vite possible, puis pour différents temps d'évolution après l'interruption de la lithiation.

La cellule est démontée aussitôt que la durée de lithiation requise est atteinte, puis l'échantillon est transféré de la boîte à gants où sont effectués les mesures électrochimiques à celle couplée au sas d'introduction du bâti ToF-SIMS le plus rapidement possible. Des séries de profils à différents endroits de l'échantillon ont été mesurées pour pouvoir s'assurer de la reproductibilité de résultats. À un endroit donné, les mesures selon le temps d'évolution sont effectuées en réalisant des profils en différents points voisins, en spirale autour de l'endroit considéré.

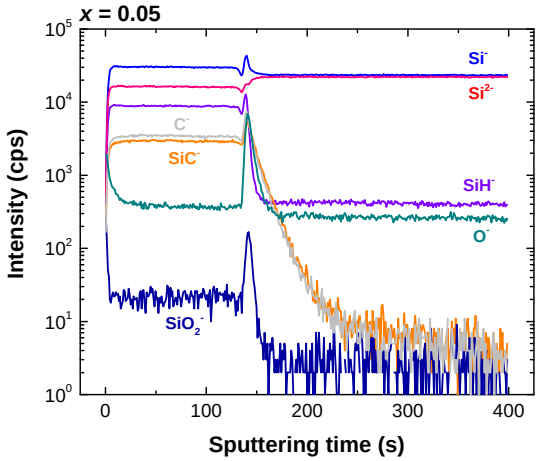
3.4.4 Résultats

3.4.4.1 Étude sur les échantillons non-lithiés

La **Figure 3.23** présente les spectres à l'état non-lithié qui servent de référence aux échantillons lithiés.



(a) Spectre avant lithiation ($x = 0{,}00$)



(b) Spectre avant lithiation ($x = 0{,}05$)

Figure 3.23. Profils ToF-SIMS obtenus avant lithiation pour les échantillons à $x = 0{,}00$ et $0{,}05$ (pré-traitement appliqué : HF+H_2O)

Premièrement la durée nécessaire pour atteindre le substrat est plus longue pour $x = 0{,}00$ ($\Delta t = 204s$) que pour $x = 0{,}05$ ($\Delta t = 126s$). Si les épaisseurs sont du même ordre de grandeur, cette différence suggère que la vitesse de décapage est différente sur les deux

matériaux. Une calibration précise par profilométrie serait nécessaire pour confirmer cette différence et permettre une conversion du temps d'abrasion en profondeur analysée. Pour $x = 0{,}00$, l'intensité correspondant à SiC^- est quasiment nulle (**Tableau 3.5**), ce qui est concordant avec le fait qu'aucun groupement méthyle n'a été introduit lors du dépôt. D'autre part, le niveau de SiC^- est constant dans le volume de la couche active pour $x = 0{,}05$. Comme SiC^- provient principalement de l'incorporation de CH_3, le caractère constant de l'intensité montre qu'à l'échelle de l'analyse ToF-SIMS, les groupes méthyles sont répartis de façon homogène dans la couche active.

Tableau 3.5. Valeurs des intensités des ions secondaires au niveau du plateau dans le volume du matériau actif.

Ions \ x	0,00	0,05
C^-	8 (bruit)	3550
SiC^-	8 (bruit)	2830
Si^-	37930	30280
Si^{2-}	27480	16270
SiH^-	7000	8970
SiO_2^-	40	20
O^-	1460	360

Le niveau notable d'ions SiH^- détecté dans le volume de la couche par rapport à celui détecté dans le substrat, tant pour $x = 0{,}00$ que pour $x = 0{,}05$, confirme la présence d'une quantité importante d'hydrogène au sein du matériau amorphe.

3.4.4.2 Étude de lithiation pour le silicium amorphe hydrogéné

La **Figure 3.24** montre les résultats obtenus après 30 minutes de lithiation et 43 minutes d'évolution après la lithiation, pour le silicium amorphe hydrogéné. Trois zones distinctes ont été délimitées sur la figure (Pereira-Nabais *et al.* [2014]).

- La SEI : présence notable des espèces Cl^- et CO_2^-, $t < 10$ s
- Le volume de la couche active : présence notable de SiH^-, $10\text{ s} < t < 270$ s
- Le substrat où la seule espèce notable est Si^-, $t > 270$ s

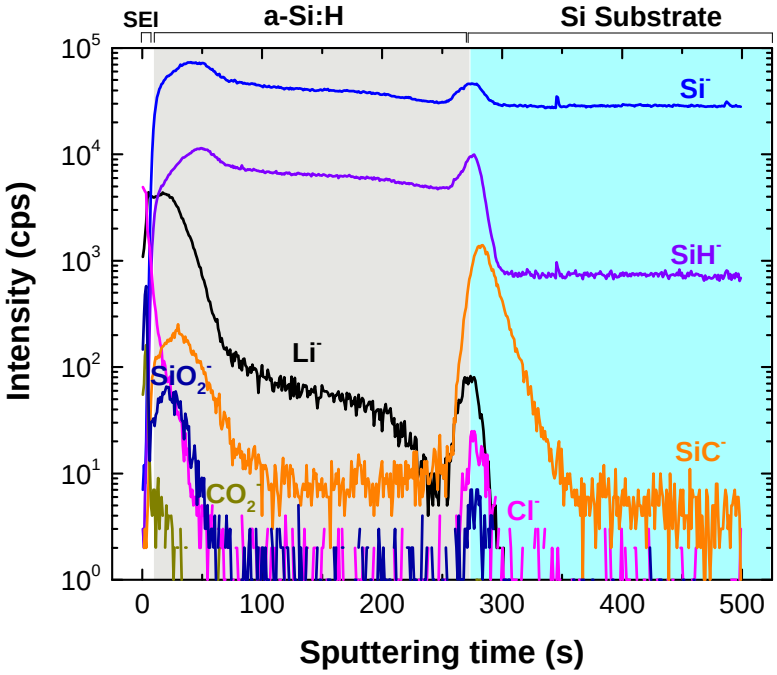


Figure 3.24. Délimitation des différentes zones pour un spectre ToF-SIMS d'un échantillon lithié ($x = 0{,}00$) avec le substrat en silicium. Les données représentées sont celles obtenues à 43 minutes après la fin de lithiation

Parmi ces ions, nous nous intéressons principalement à l'évolution de l'ion lithium Li^-. Cet ion est détecté en quantité appréciable dans la zone correspondante à la SEI et dans la partie de la couche active proche de la surface (t < 70 s).

La **Figure 3.25** montre que sur des temps de ~24h au sein du bâti ToF-SIMS, l'évolution de la concentration du lithium est peu perceptible, au moins pour les spectres bruts représentés en échelle logarithmique.

Hormis un écart induit par l'effet de la dérive thermique de la source des ions primaires au bout d'une nuit, il n'y a pas d'évolution notable. Les mesures à différents endroits de l'échantillon montrent une évolution semblable, ce qui est conforme avec l'aspect homogène de l'électrode constaté lors du démontage de la cellule. Nous avons choisi quelques spectres représentatifs des différents instants de l'évolution, et nous avons décidé d'effectuer des traitements numériques afin d'observer mieux l'évolution au cours du temps d'attente.

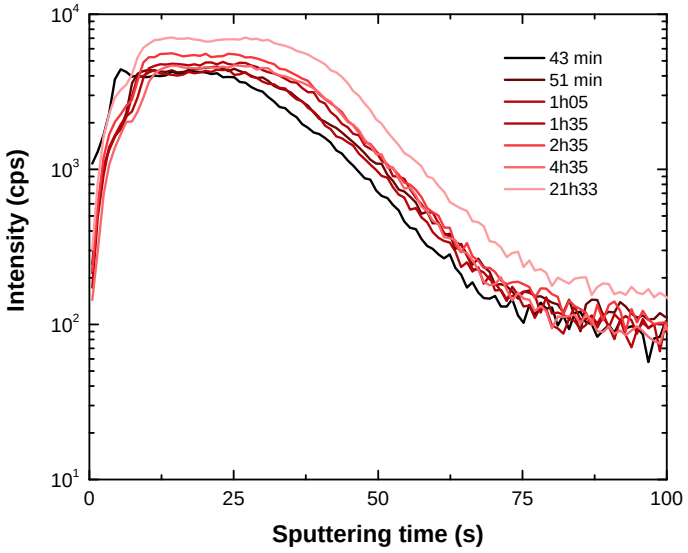


Figure 3.25. Évolution des spectres ToF-SIMS de Li^- avant toute correction (a-Si :H). Les différentes courbes correspondent à des temps d'attente de 43 min à 21 h 30 après l'arrêt de la lithiation.

Dans le cadre de cette étude, nous nous intéressons au mécanisme de lithiation. Pour cette raison, nous avons voulu éliminer la contribution provenant de la SEI formée pendant la lithiation. Les ions secondaires comme Cl^- et CO_2^- proviennent principalement de l'électrolyte. La chute brutale des concentrations détectées pour ces espèces délimite donc la SEI par rapport au volume de la couche active. Nous avons alors déterminé le temps correspondant au décrochement des ions tels que Cl^-, qui coïncide aussi avec la chute brutale de CO_2^- et une augmentation de Li^- (**Figure 3.26**). Ensuite, nous soustrayons cette durée au temps de décapage pour ne représenter que les contributions du volume et du substrat. Par la suite, les durées ainsi soustraites sont dénommées "corrected time" dans les figures suivantes. Ensuite, les profils Li^- sont normalisés en les divisant par leur intégrale sur l'épaisseur correspondant à la courbe de silicium. Ce processus permet de s'affranchir d'une éventuelle dérive pendant les mesures et d'augmenter la visibilité de la variation lors de la relaxation. Ainsi, nous tenons compte exactement du fait que la quantité totale de lithium est conservée pendant l'évolution de l'échantillon.

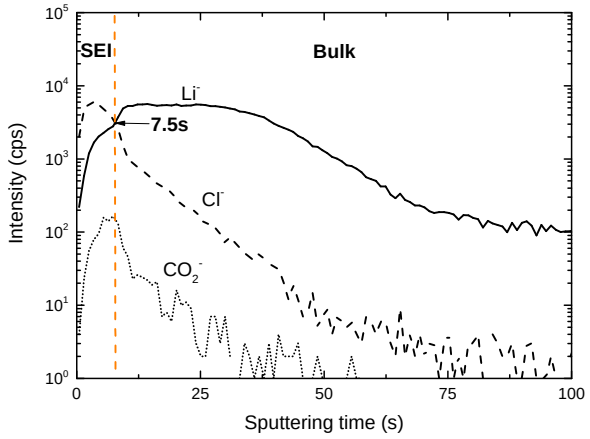


Figure 3.26. Méthode pour éliminer les contributions provenant de la SEI. Pour cela, nous avons déterminé le temps correspondant au décrochement des ions tels que Cl^-, qui coïncide aussi avec la chute brutale de CO_2^- et une augmentation de Li^- .

Avant de décrire les profils normalisés de Li^-, intéressons-nous à l'effet de la lithiation sur la structure du matériau étudié lui-même. La **Figure 3.27** représente les évolutions des profils des ions secondaires tels que Si^-, SiH^- avant/après la lithiation.

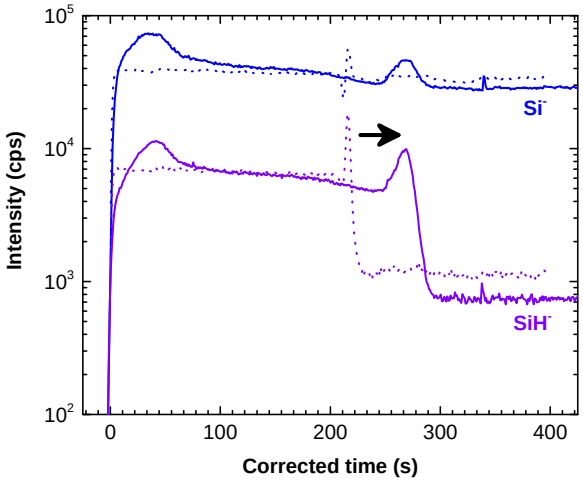


Figure 3.27. Effet de lithiation sur l'allure des spectres ToF-SIMS (a-Si :H). Le temps de décapage est ajusté de sorte que la contribution de la SEI soit éliminé. La flèche noire indique le sens de déplacement des spectres. (En pointillé : l'état non-lithié. En trait plein : à l'état lithié.) Les données représentées correspondent à celles obtenues 43 minutes après la fin de la lithiation.

En ce qui concerne les ions Si^-, SiH^-, le déplacement du front délimitant le volume et le substrat est observé dans les deux cas. Par ailleurs, l'élargissement du pic est également observé. Le déplacement confirme qu'il existe un phénomène d'augmentation du volume au sein du matériau actif à l'état lithié par rapport à l'état non-lithié. Si nous nous basons sur l'observation précédente des **Figures 3.21a, 3.21b**, l'élargissement du pic montre que la rugosité de la surface de l'échantillon s'accroît pendant la lithiation. En effet, les effets de rugosité en surface affectent ensuite tout le profil, et nous n'attendons pas de rugosification de l'interface (très régulière) avec le substrat de Si, au moins à ce stade de la lithiation. L'augmentation de la rugosité de la surface peut être attribuée au gonflement de la zone lithiée dans la couche active et à la croissance de la SEI pendant la lithiation.

Revenons maintenant aux profils de Li^- normalisés représentés sur la **Figure 3.28** en échelle linéaire.

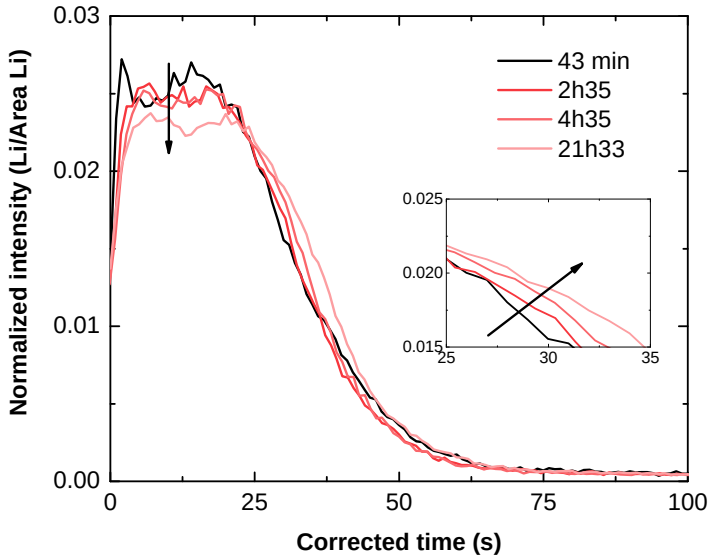


Figure 3.28. Récapitulatif des résultats des spectres ToF-SIMS de Li^- normalisés par rapport à son aire pour a-Si :H .

La concentration du lithium évolue plus régulièrement que dans le cas de la **Figure 3.25**. Comme attendu, les profils montrent que la zone lithiée n'a pas encore envahi tout le volume de la couche. De surcroît, nous observons deux phénomènes simultanés.

D'une part, le niveau du palier de l'intensité dans la première partie du profil (t < 20 s) décroît (flèche noire verticale). D'autre part, nous observons un étalement très faible de la partie décroissante de la courbe (flèche en diagonale dans l'encadré). Ces deux phénomènes sont cohérents avec une diffusion lente du lithium : une partie du lithium présent dans la couche active (correspondant au palier à t < 20 s) diffuse vers le substrat.

Dans le cas idéal d'interfaces parfaitement lisses, le profil de la concentration obtenu au moment où nous arrêtons la lithiation correspond à une fonction échelon descendante, conformément au processus bi-phasique déjà mentionnée dans la **Section 3.2.2.1** (**Figure 3.29**). Comme expliqué dans **l'Annexe A**, pour des interfaces supposées initialement abruptes, les profils expérimentaux à des temps ultérieurs sont proportionnels à une fonction d'erreur complémentaire *erfc*.

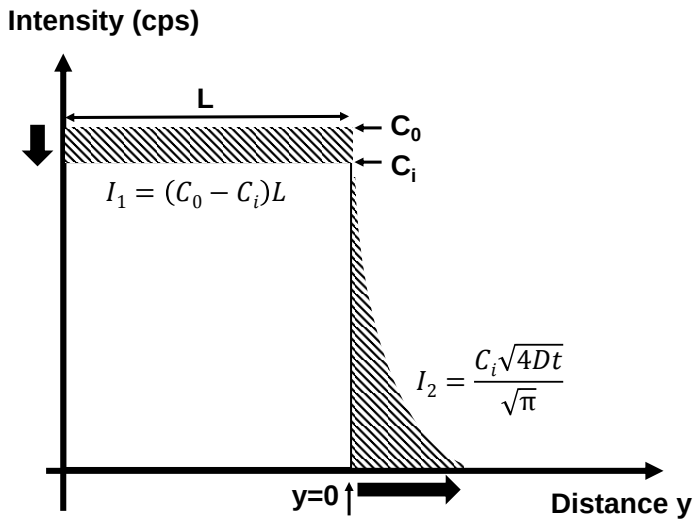
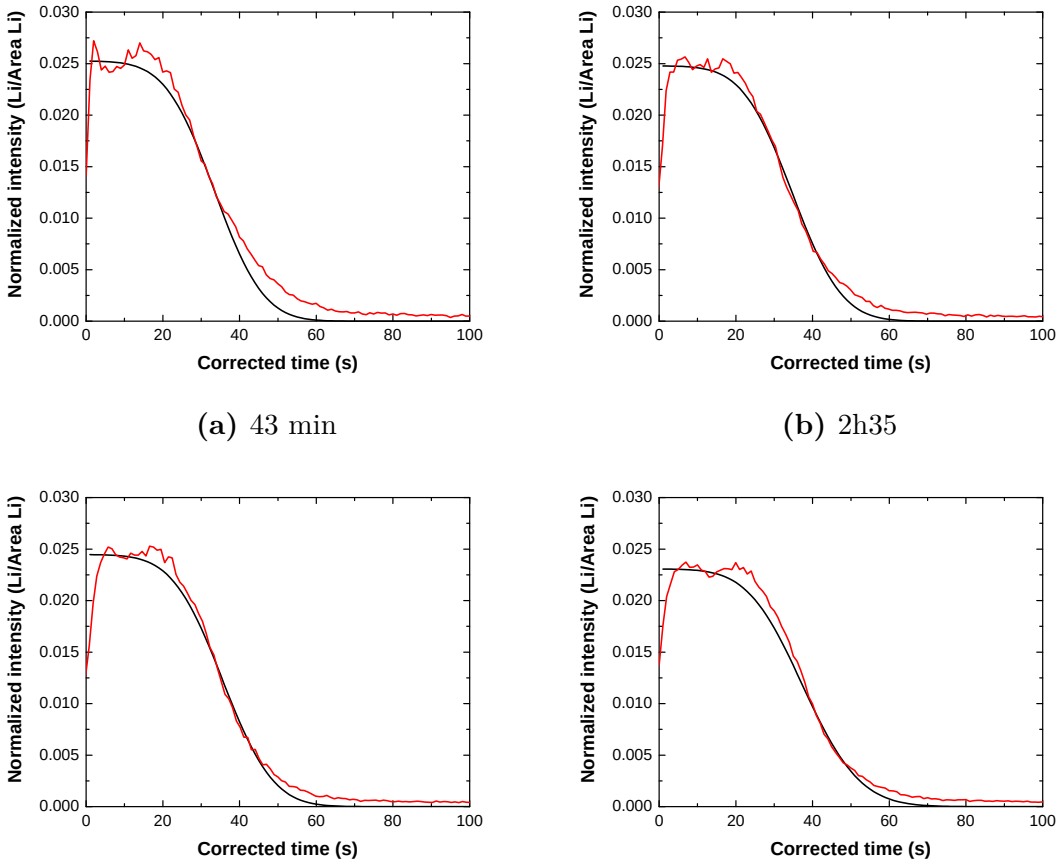


Figure 3.29. Illustration schématique pour expliquer l'évolution de la concentration du lithium lors de la relaxation. Les aires des zones hachurées I_1 et I_2 sont supposées les mêmes. Le calcul des intégrales est détaillé dans **l'Annexe A**.

Le caractère moins abrupt du profil ToF-SIMS obtenu après lithiation peut être attribué au fait que l'interface SEI/volume présente des rugosités (**Figure 3.27**).

Pour tenir compte de la rugosité, nous avons ajusté les profils comme la convolution d'une fonction *erfc* (reflet de l'évolution par diffusion) par une gaussienne (effet de la rugosité). Pour savoir comment ajuster l'élargissement de la gaussienne, nous avons procédé

aux ajustements des spectres expérimentaux de la **Figure 3.28** en imposant le même élargissement à tous les spectres (**Figure 3.30**).



(a) 43 min **(b)** 2h35

(c) 4h35 **(d)** 21h33min

Figure 3.30. Comparaison entre les profils ToF-SIMS de Li^- normalisés et les ajustements correspondants. Les spectres expérimentaux normalisés par rapport à leur aire sont représentés en rouge, les ajustements sont en noir.

Pratiquement, nous ajustons le premier spectre obtenu et conservons la largeur de la gaussienne ainsi déterminée pour l'ajustement des spectres suivants. La simulation de l'évolution des profils sur une durée de 21h fournit alors le coefficient de diffusion du lithium : $D_{Li} = 2{,}0 \times 10^{-19}$ $cm^2\,s^{-1}$.

La largeur à mi-hauteur des profils mesurés est fortement dépendante de la rugosité de la surface. L'étalement des profils lors de l'évolution reste faible par rapport à cette largeur caractéristique. Ceci peut limiter la précision des ajustements précédents. Une autre approche pour déterminer le coefficient de diffusion D_{Li} est de le calculer à partir

de la baisse de concentration au niveau du palier lors de l'évolution (L'intégrale I_1 dans la **Figure 3.29**). En effet, cette quantité peut être observée de façon plus précise en moyennant la valeur du profil pendant tous les temps correspondants au palier (pour t < 20 s, largeur de palier considérée : $\Delta t = 15$ s). Dans **l'Annexe A**, nous avons déterminé l'expression (A.6) à partir de l'hypothèse que la baisse du palier correspond à l'étalement du profil de la concentration dans la partie non initialement lithiée.

$$C_i = \frac{C_0}{1 + \sqrt{\frac{4Dt}{\pi L^2}}}$$

Soit :

$$\boxed{\left(\frac{C_0 - C_i}{C_i}\right)^2 = \frac{4D}{\pi L^2} \times t} \tag{3.7}$$

Avec :

- C_0 : concentration initiale (ex : cm^{-3}).
- C_i : concentration après un temps d'évolution après l'arrêt de l'expérience (ex : cm^{-3}).
- L : épaisseur totale de la zone lithiée en cm.
- D : coefficient de diffusion en $cm^2\,s^{-1}$.
- t : temps écoulé depuis l'arrêt de la lithiation (en secondes).

À partir de l'expression (3.7), et si la grandeur $\left(\frac{C_0 - C_i}{C_i}\right)^2$ croît linéairement avec le temps, le coefficient de diffusion D_{Li} peut être déterminé à partir de la pente de la droite $\left(\frac{C_0 - C_i}{C_i}\right)^2$ = f(t) (**Figure 3.31**).

Pour déterminer l'épaisseur totale de la zone lithiée L, nous avons besoin de connaître la vitesse de décapage. L'estimation de la vitesse de décapage dans la zone Li_zSi peut être effectuée si l'on connaît la vitesse de décapage du matériau. En supposant que la vitesse de décapage ne varie pas trop sous l'effet de la lithiation, on adopte une vitesse de 0,5 $nm\,s^{-1}$. Ceci conduit à une épaisseur de lithiation approximative de 15 nm. Cette valeur est voisine de celle que l'on pourrait estimer à partir de la durée de lithiation. Le coefficient de diffusion D_{Li} estimé avec ces données numériques vaut $2{,}2 \times 10^{-19}$ $cm^2\,s^{-1}$, ce qui est concordant avec la valeur du D_{Li} estimée précédemment à partir de la convolution

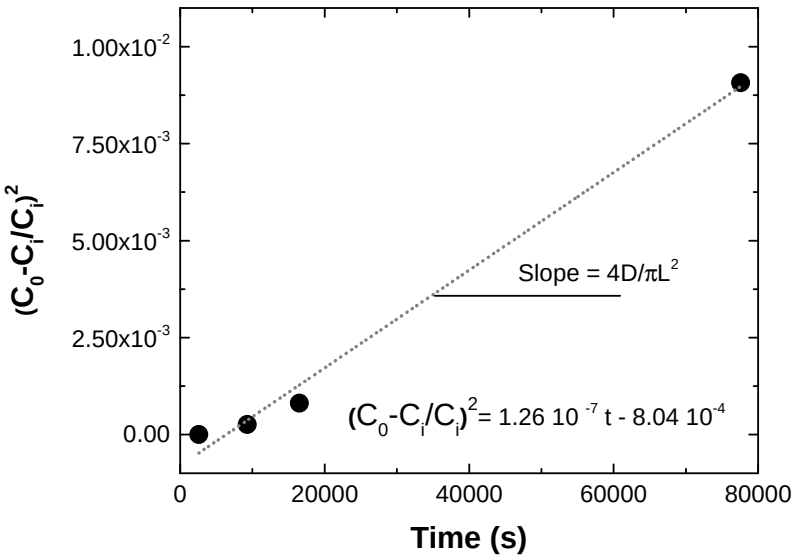


Figure 3.31. Estimation du coefficient de diffusion D_{Li} à partir de la baisse des concentrations du lithium au niveau du palier

entre erfc et la gaussienne. La source d'incertitude principale de cette deuxième méthode est due à l'estimation de l'épaisseur de la zone lithiée, ce que l'on pourrait améliorer par calibration par profilométrie de la vitesse de décapage de la zone lithiée.

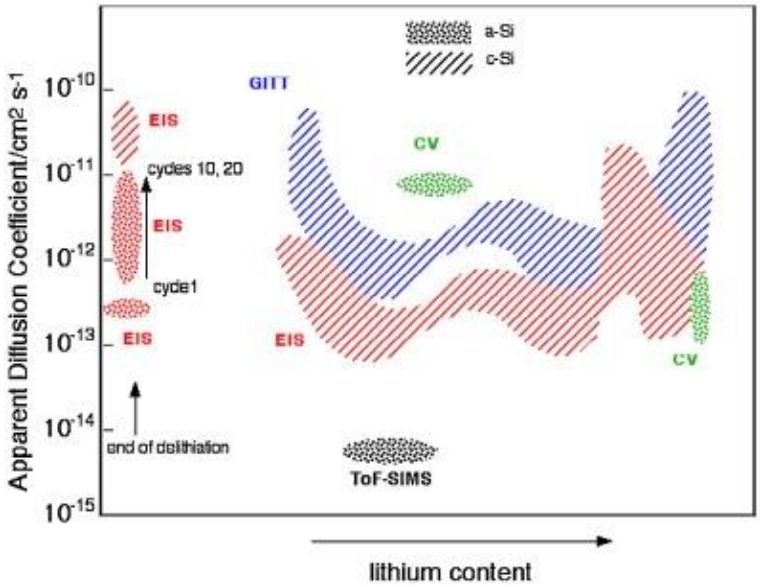


Figure 3.32. Le coefficient de diffusion de Li mesuré par diverses techniques à différents niveaux de lithiation. (Figure issue de ([Ozanam & Rosso 2016])

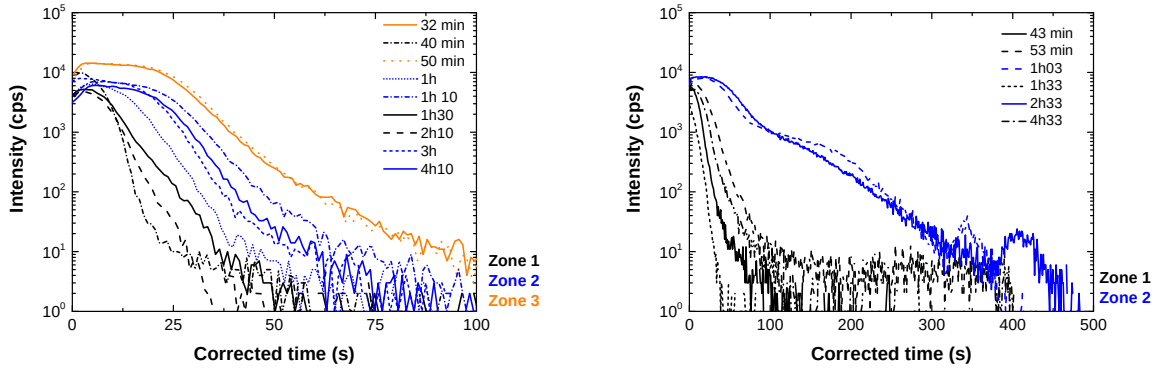
Les deux valeurs de coefficient de diffusion d'ordre de 2×10^{-19} cm^2 s^{-1} montrent que la diffusion de Li_zSi dans l'ensemble du matériau actif lors de la relaxation est un processus très lent. L'ordre de grandeur obtenu dans ce travail s'avère être inférieur de plusieurs ordres de grandeur aux coefficients de diffusion de lithium déterminés par divers techniques (**Figure 3.32**). Au-delà des limitations de chaque technique, une telle différence pose question. Elle suggère que nous ne sondons sans doute pas les mêmes processus dans notre approche que lorsque nous sondons, par exemple, la mobilité d'un atome de lithium au sein d'une matrice de silicium.

En fait, nous sondons l'envahissement du silicium par le lithium à un niveau de concentration très élevé. En effet, comme nous l'avons vu précédemment, la concentration en lithium dans la zone lithiée excède (en fraction atomique) la concentration en silicium. Clairement, cet envahissement est très lent, ce qui est cohérent avec l'existence d'une forte barrière à franchir. L'existence de cette barrière est responsable de l'existence du processus de lithiation bi-phasique. Il est parfaitement envisageable qu'un processus de diffusion du lithium en configuration interstitielle au sein du réseau de silicium ait lieu, avec une limite de solubilité bien inférieure (de plusieurs ordres de grandeur) aux concentration atteintes dans la zone lithiée. En d'autres termes, la faible valeur du coefficient de diffusion obtenue ici est peut être spécifique d'un mécanisme d'invasion aux très fortes concentrations en lithium. Cependant, elle ne donne aucune information sur les véritables processus de diffusion, généralement plus rapides se produisant dans des conditions où la concentration du lithium serait beaucoup plus faible.

3.4.4.3 Effet de l'ajout de carbone sur l'évolution de lithiation

Les spectres du lithium pour l'échantillon méthylé à $x = 0{,}05$ dont la contribution de la SEI est éliminée sont présentés sur les **Figure 3.33a** (10 min) et **Figure 3.33b** (30 min).

L'évolution ne suit pas vraiment une tendance selon le temps comme dans le cas du silicium amorphe hydrogéné. Par ailleurs, les profils expérimentaux se répartissent en familles distinctes indépendamment du moment où l'analyse a été effectuée.



(a) 10 minutes de lithiation **(b)** 30 minutes de lithiation

Figure 3.33. Profils ToF-SIMS de Li^- obtenus pour $x = 0{,}05$ et pour deux durées de lithiation à différents temps après la fin de la lithiation. Nous avons alors répertorié les différentes zones selon la proximité des spectres.

Bien qu'il manque les données obtenues en fin de lithiation pour confirmer si cette tendance persiste ou non, il semble que ces zones évoluent de manière indépendante lors de la lithiation.

Un examen visuel de la surface (possible au sein du bâti ToF-SIMS grâce à une caméra) confirme que les surfaces, dans l'état de lithiation où nous les étudions présentent un aspect inhomogène. La **Figure 3.34** montre qu'il existe des zones sombres et claires dans le matériau lithié. Pour les deux expériences effectuées pour $x = 0{,}05$, l'aspect de la surface est beaucoup moins homogène que dans le cas de a-Si :H. La zone abrasée (300×300 µm^2) recouvre les différentes zones dont le contraste visuel change. Il est donc difficile de savoir le rôle de l'évolution de la concentration en lithium dans les profils présentés sur les **Figures 3.33a, 3.33b**.

3.4.5 Conclusion intermédiaire

Nous avons pu optimiser les conditions de pré-traitement adéquates avant l'essai de la lithiation pour les mesures ToF-SIMS. En outre, nous avons pu choisir le substrat le plus approprié pour l'analyse, c'est-à-dire le moins rugueux. La lithiation a pour effet d'augmenter le volume et la rugosité de la surface de la couche active. À partir de profils ToF-SIMS et d'un modèle basé sur les équations de la diffusion, nous avons pu estimer un

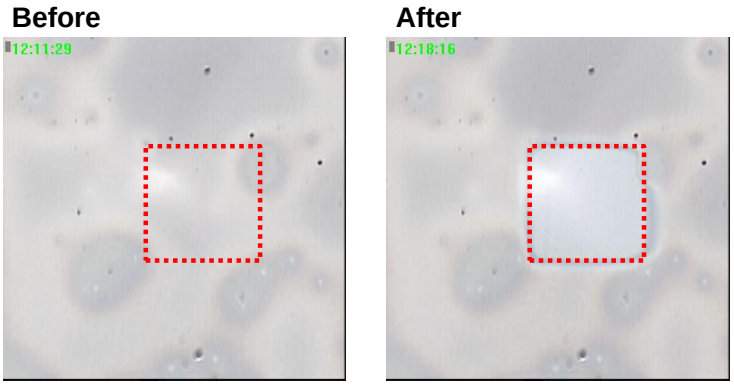


Figure 3.34. L'aspect inhomogène de l'échantillon méthylé ($x = 0{,}05$) qui a été lithié (Δt= 30 min). Cette image est observée par la microscopie optique intégrée dans le ToF-SIMS avant et après le décapage par les ions primaires. Le rectangle en pointillé rouge délimite la zone qui a été analysée (300×300 µm^2).

coefficient de diffusion du lithium de la phase Li_zSi vers la phase non lithiée de l'ordre de 2×10^{-19}cm^2 s^{-1}. Ce résultat montre que l'invasion du silicium amorphe sous l'effet d'une très forte concentration en lithium est un processus très lent. Par ailleurs, nous avons constaté que le lithium s'insère de manière inhomogène dans un matériau méthylé, ce qui nous a empêché d'exploiter l'évolution des profils dans le matériau méthylé.

On peut s'interroger sur l'origine de cette lithiation inhomogène. Nous savons que l'introduction de groupements méthyles induit des défauts électroniques (ex : liaisons pendantes), et augmente la résistivité du matériau méthylé par rapport au silicium amorphe hydrogéné. Une piste de travail serait d'examiner si cette résistivité accrue et la chute ohmique associée peut être une cause d'inhomogénéité (Zhang *et al.* [2013]). À terme, la microscopie *in situ* et l'imagerie chimique Raman *in situ* pourraient donner des informations complémentaires (Fang *et al.* [2017]).

3.5 Conclusion du chapitre 3

Dans ce chapitre, nous avons utilisé différentes méthodes de caractérisation pour comprendre le mécanisme de lithiation du silicium amorphe méthylé. Nous avons pu suivre

en temps réel une transition entre une lithiation initiale bi-phasique, puis mono-phasique. En outre, nous avons montré par ToF-SIMS que si nous arrêtons la lithiation, l'invasion du lithium à partir de la phase fortement lithiée vers le volume est un processus très lent.

Par ailleurs, les résultats obtenus ont révélé une dépendance entre le mécanisme de lithiation et la teneur en groupements méthyles. Cette dépendance se manifeste sous plusieurs points.

La spectroscopie FTIR *operando* a montré que la teneur du lithium dans la phase fortement lithiée Li_zSi varie en fonction de la teneur de méthyle. Nous avons expliqué cet effet par deux causes distinctes : (1) la fragilisation du matériau du fait de la diminution du degré de réticulation et de la cohésion ; (2) la porosité qui augmente aux teneurs en méthyles plus élevées.

En parallèle, la microscopie électronique en transmission a confirmé le développement d'une porosité à l'échelle nanométrique au sein du matériau lorsqu'on incorpore des groupements méthyles.

Chapitre 4

Effets de surface

La forme c'est le fond qui remonte à la surface

Les contemplations
VICTOR HUGO

4.1 Introduction

La contraction du volume du silicium lors de la délithiation favorise la fracture mécanique (Beaulieu *et al.* [2001]). Ceci crée inévitablement des brèches dans la SEI et nécessite son renouvellement dans la zone exposée à l'électrolyte. Ce phénomène est une des causes de l'irréversibilité et contribue à limiter le rendement faradique. Il est donc crucial de comprendre comment la SEI se forme au cours des cycles avec des analyses qualitatives/quantitatives adéquates. Beaucoup d'études *ex situ* (Edström *et al.* [2006] ; Philippe *et al.* [2013] ; Young *et al.* [2015]) donnent de précieuses informations sur la composition chimique ou la tenue mécanique de la SEI, mais elles présentent l'inconvénient de nécessiter le rinçage/séchage de l'échantillon. Ces étapes de préparation peuvent dégrader ou modifier la composition et la morphologie de la SEI. Par ailleurs, la mesure est "statique" plutôt que "dynamique". Autrement dit, on observe la SEI à un moment donné sans percevoir son évolution en fonction de l'état de charge. Il est donc important d'effectuer un suivi dynamique de l'évolution de la SEI en utilisant des techniques non-destructives et rapides. Diverses études *in situ* permettent d'apporter ce type d'information (Harks *et al.* [2015]). Dans ce chapitre, nous avons souhaité comprendre l'effet du changement de la

composition chimique de la couche active sur la formation de la SEI et son évolution. Nous avons comparé le comportement de la SEI lors de cyclages d'une électrode en silicium amorphe méthylé par rapport au matériau de référence, a-Si :H. Dans un premier temps, nous aborderons les caractérisations électrochimiques, sensibles aux contributions provenant de l'interface et du volume du silicium. Le premier volet des études électrochimiques sera dédiée à une étude de l'irréversibilité pendant le premier cycle à partir de cyclages galvanostatiques (**Section 4.2.1**). Ensuite, nous aborderons des résultats de voltampérométrie cyclique (**Section 4.2.2**) et de spectroscopie d'impédance électrochimique (**Section 4.2.3**). La dernière section de ce chapitre sera consacrée au suivi dynamique de la SEI effectué par spectroscopie FTIR *operando* (**Section 4.3**).

4.2 Caractérisations électrochimiques

L'un des plus grands avantages des caractérisations électrochimiques est leur versatilité. En effet, courant et tension peuvent être facilement contrôlés et ajustés selon le degré de précision et la rapidité souhaitée. Dans le cas des applications aux batteries, elles permettent de sonder des phénomènes ayant lieu à l'interface et dans le volume actif de l'électrode.

4.2.1 Étude de l'irréversibilité pendant le premier cycle à partir des cyclages galvanostatiques

Nous nous proposons d'abord d'étudier l'irréversibilité pendant le premier cycle pour des échantillons présentant différentes teneurs en groupements méthyles ($x = 0{,}00$; 0,05 ; 0,10) à partir de résultats issus de cyclages galvanostatiques. Comme nous travaillons sur un matériau dont la composition chimique change, il est intéressant de connaître quelle est la part de l'irréversibilité provenant de la surface et celle provenant du volume. Dans une précédente étude, Alves Dalla Corte avait proposé une méthode pour séparer ces deux contributions (Alves Dalla Corte [2013]). En première approche, la contribution de la SEI ne dépend que de la surface alors que la contribution du volume varie selon

la masse du matériau actif, qui est proportionnelle à l'épaisseur de la couche pour une surface donnée. La contribution due à la formation de la SEI peut être alors extraite à partir d'une extrapolation à épaisseur nulle de la capacité irréversible, en supposant que la contribution volumique varie de façon linéaire en fonction de l'épaisseur, conformément à l'équation (4.1) :

$$\begin{aligned} Q_{IRR} &= Q_{Lithiation} - Q_{Delithiation} \\ &= Q_{SEI} + Q_{BULK} \\ &= \boxed{Q_{SEI} + \alpha_{BULK} \times d} \end{aligned} \tag{4.1}$$

Où :

- d : épaisseur de la couche mince déposée sur le substrat (cm).
- α_{BULK} : pente de la droite traduisant la variation de la capacité irréversible volumique ($\mathrm{mAh\,cm^{-3}}$)
- Q_{BULK} : part de la charge irréversible due à la contribution du volume ($\mathrm{mAh\,cm^{-2}}$).
- Q_{SEI} : part de la charge irréversible utilisée pour former la SEI ($\mathrm{mAh\,cm^{-2}}$).

Si nous assimilons la charge irréversible volumique Q_{BULK} à l'immobilisation irréversible du lithium au sein du matériau, la concentration en lithium immobilisé dans le volume $[Li]_{BULK}$ serait :

$$\boxed{[Li]_{BULK} = \frac{\alpha_{BULK} \cdot N_A}{F}} \tag{4.2}$$

Où :

- N_A : nombre d'Avogadro ($6{,}02 \cdot 10^{23}\mathrm{mol}^{-1}$)
- F : constante de Faraday (96485 $\mathrm{C\,mol^{-1}}$)

La **Figure 4.1** représente les valeurs de Q_{IRR} déterminées selon la méthode d'Alves Dalla Corte. Il existe une forte dispersion. Cette tendance est visible quelle que soit la teneur en méthyle. Nous avons recherché les causes de la dispersion des résultats et nous avons pensé au taux de charge qui détermine la vitesse à laquelle les atomes de lithium

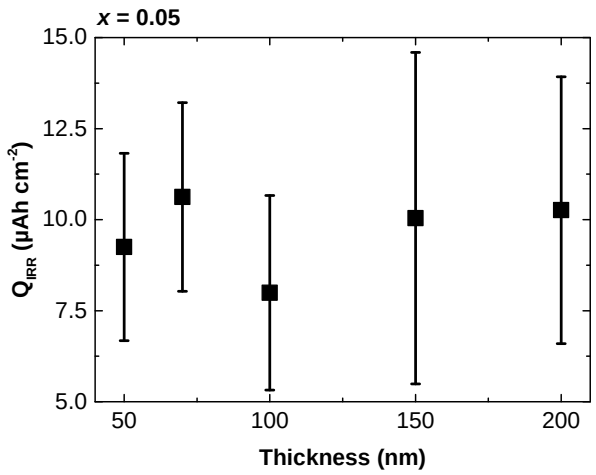


Figure 4.1. Distribution de Q_{IRR} déterminée selon la méthode de Alves Dalla Corte pour $x = 0{,}05$ quel que soit le taux de charge, pour toutes les épaisseurs testées.

sont insérés. Il est concevable que les phénomènes irréversibles dépendent de l'intensité du courant imposé à la lithiation/délithiation, tant en surface qu'en volume, mais avec des dépendances distinctes pour la surface et le volume. Dans ce cas, une dispersion notable peut s'introduire et la prédiction de l'équation (4.1) ne peut plus s'appliquer.

Pour explorer cette question, pour une épaisseur donnée, nous avons représenté le rendement faradique $\eta_{faradaic}$ en fonction du temps de cycle ($t_{Lithiation} + t_{Delithiation}$) (**Figure 4.2**).

Le rendement faradique s'exprime de la manière suivante :

$$\eta_{faradaic} = \frac{Q_{Delithiation}}{Q_{Lithiation}} = \frac{Q_{Delithiation}}{Q_{Delithiation} + Q_{IRR_{tot}}} \tag{4.3}$$

Aux fluctuations expérimentales près, le rendement faradique baisse linéairement en fonction de la durée de cyclage. Autrement dit, il existerait une contribution irréversible qui augmente proportionnellement avec la durée de cyclage totale. Ce résultat suggère qu'il existe une contribution irréversible à la charge assimilable à un courant constant que nous qualifions de courant de "fuite". À partir de cette observation, nous introduisons un terme supplémentaire de "charge de fuite", notée $Q_{leakage}$ qui s'additionne aux termes de

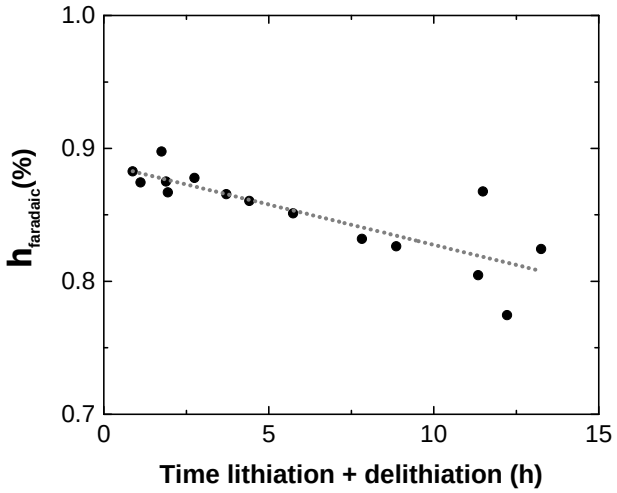


Figure 4.2. Rendement faradique en fonction de la durée du premier cycle de lithiation et délithiation (x = 0,10, épaisseur 100 nm). Le rendement faradique intrinsèque est considéré comme l'extrapolation à temps nul de la régression linéaire de la courbe obtenue.

Q_{IRR} dans l'expression (4.1). La charge irréversible totale s'écrit donc :

$$Q_{IRR_{tot}} = Q_{IRR} + Q_{leakage} \tag{4.4}$$

Avec :

$$Q_{leakage} = i_{leakage} \times (t_{Lithiation} + t_{Delithiation}) \tag{4.5}$$

L'expression du rendement faradique devient alors :

$$\boxed{\eta_{faradaic} = \frac{Q_{Delithiation}}{Q_{Delithiation} + Q_{IRR} + i_{leakage} \times (t_{Lithiation} + t_{Delithiation})}} \tag{4.6}$$

Extrapoler les données de la **Figure 4.2** à un temps de cyclage nul (qui correspondrait à une vitesse de charge très importante) permet d'obtenir le rendement faradique non influencé par l'effet de fuite que nous pouvons qualifier du rendement faradique intrinsèque $\eta_{intrinsic}$. Son expression est :

$$\eta_{intrinsic} = \frac{Q_{Delithiation}}{Q_{Delithiation} + Q_{IRR}} \tag{4.7}$$

Nous pouvons obtenir cette valeur extrapolée pour chaque teneur de méthyle et chaque épaisseur. Les valeurs obtenues sont représentées sur la **Figure 4.3**.

Nous introduisons ici une charge spécifique volumique "intrinsèque" Q_{vol} (en μAh cm^{-3}) exprimant la capacité volumique réversible de l'électrode dans les conditions de cyclage utilisées. Les valeurs de Q_{vol} peuvent être déterminées pour chaque échantillon à partir de $Q_{Delithiation}$. Le tableau **Tableau 4.1** donne la moyenne pour chaque type de matériau des valeurs de Q_{vol} ainsi déterminées.

Tableau 4.1. Valeurs de Q_{vol} utilisées

x	0,00	0,05	0,10
Q_{vol} (en mAh cm^{-3})	5800	5550	5300

L'expression de $\eta_{intrinsic}$ (équation (4.7)) peut être reformulée avec Q_{vol} :

$$\eta_{intrinsic} = \frac{Q_{vol} \cdot d}{Q_{vol} \cdot d + Q_{SEI} + \alpha_{BULK} \cdot d} \tag{4.8}$$

Les données expérimentales en fonction de l'épaisseur sont ajustées à l'équation (4.8), ce qui permet de déterminer Q_{SEI} et α_{BULK} pour chaque teneur en groupes méthyles. Ces ajustements sont représentés sur la **Figure 4.3**.

Les valeurs de Q_{SEI} ainsi déterminées sont tracées sur la **Figure 4.4** en fonction de la teneur en méthyle. Par ailleurs, les valeurs de la concentration $[Li]_{BULK}$ obtenue à partir de α_{BULK} en utilisant l'équation (4.2) ont été représentées. Q_{SEI} augmente lorsque la teneur en méthyle augmente. Les barres d'erreur associées aux valeurs de $[Li]_{BULK}$ sont plus grandes que la variation de la concentration moyennée. Aux incertitudes près, le changement de la composition du matériau a peu d'effet sur la concentration en lithium piégé. Ce résultat est en accord avec la tendance dégagée par Alves Dalla Corte. En conclusion, cette méthode nous a permis de montrer qu'il est possible de séparer les contributions de charges provenant du volume de la couche active et de la SEI. Notamment, nous avons observé que l'irréversibilité de surface augmente avec la teneur en méthyle, ce qui laisse à penser que la SEI ne se forme pas de la même manière selon la composition chimique du matériau, au moins durant le premier cycle. Toutefois, il est nécessaire d'affiner cette tendance par d'autres types de mesures.

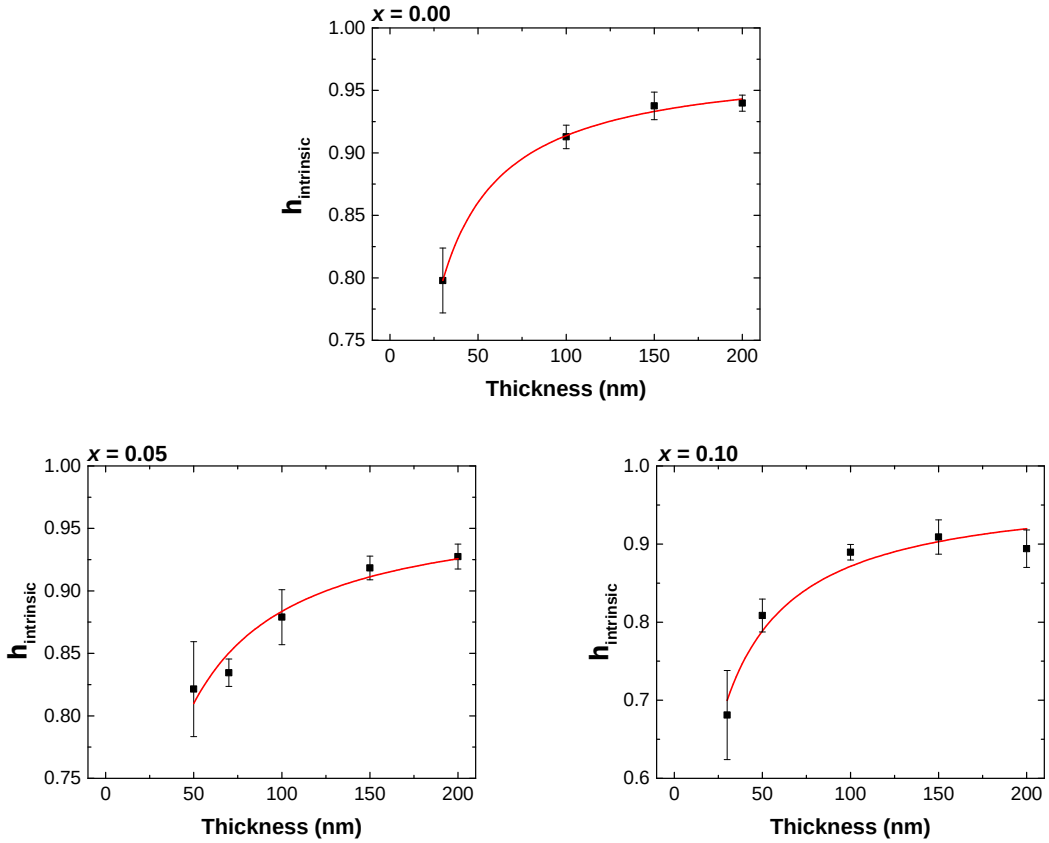


Figure 4.3. Valeurs de $\eta_{intrinsic}$ déduites à partir de l'extrapolation schématisée sur la **Figure 4.2** (en noir) et l'ajustement de ces valeurs à l'équation (4.8) pour extraire Q_{SEI} et α_{BULK} (en rouge).

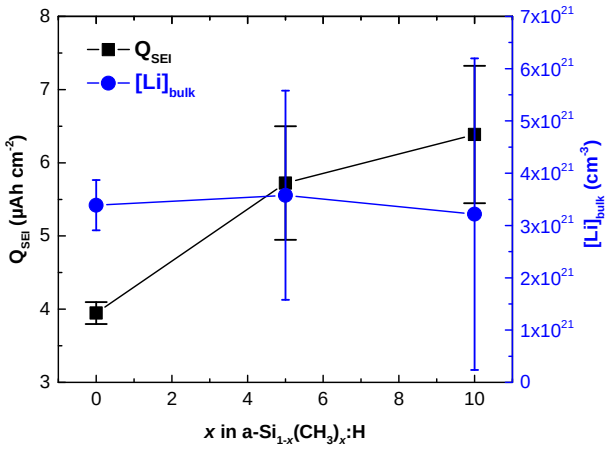


Figure 4.4. Charge consommée pour la formation de la SEI et quantité du litihum piégé dans le volume selon la teneur en méthyle, déduites à partir des ajustements représentés **Figure 4.3**.

4.2.2 Voltampérométrie cyclique

Les expériences de voltampérométrie cyclique dans la configuration à trois électrodes ont été répétées 5 fois sur des couches 100 nm a-$Si_{1-x}(CH_3)_x$: H (x = 0,00 et 0,10) déposées sur inox (Goodfellow AISI 321, t = 0,1mm) (**Section 2.3.2.2**). La vitesse de balayage choisie est $v_B = 0{,}1$ mV s^{-1}. Elle est suffisamment lente pour que les pics redox de petite amplitude puissent être détectés. Le potentiel est balayé entre E = 0,025 et E = 2,0 V vs. Li^+/Li. Nous avons choisi délibérément de descendre jusqu'à 25 mV, pour observer une majorité des réactions d'alliage y compris celle de $Li_{3,75}Si$ qui se forme à un potentiel inférieur à 50 mV (Obrovac & Christensen [2004]).

Le voltampérogramme (CV) du premier cycle pour les deux teneurs en méthyle étudiées est présenté sur la **Figure 4.5**.

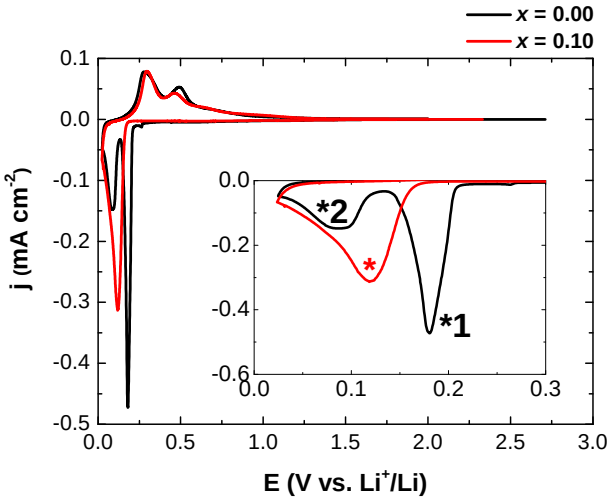


Figure 4.5. Premier cycle de CVs pour $x = 0{,}00$ et 0,10. Les astérisques correspondent aux pics cathodiques (Vitesse de balayage = 0,1 mV s^{-1}).

Tableau 4.2. Paramètres extraits à partir du premier cycle des CVs (x= 0,00 , 0,10).

x	OCP avant lithiation (V)	Pics	Q (μAh)	E_p (V)
0,00	2,71	*1	74,78	0,18
		*2	108,65	0,091
0,10	2,33	*	177,80	0,12

Il apparaît deux grands pic cathodiques pour $x = 0{,}00$ et un seul grand pic cathodique pour $x = 0{,}10$ (**Figure 4.5**). Dans le cas de $x = 0{,}00$, le premier pic cathodique ($*_1$) est

situé à 0,18 V, le deuxième pic cathodique ($*_2$) à 0,091 V. Le grand pic cathodique pour $x = 0{,}10$ est situé à 0,118 V. Pour savoir si les deux pics distincts pour $x = 0{,}00$ sont de même nature que le pic unique pour $x = 0{,}10$, nous avons calculé l'aire comprise en dessous de chaque pic (**Tableau 4.2**).

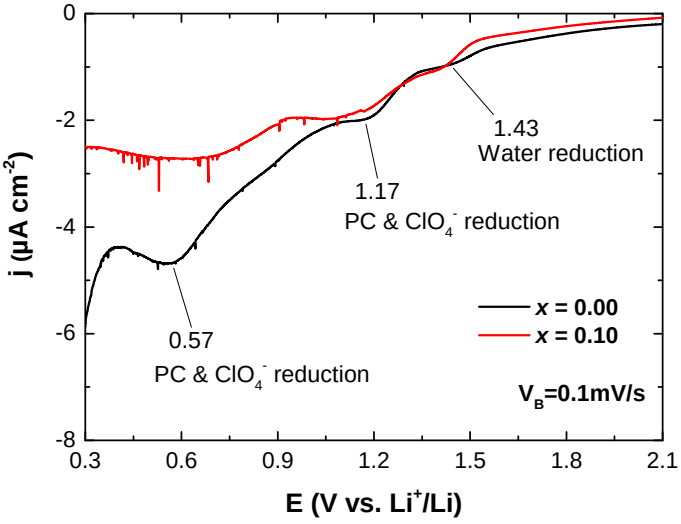
La somme des charges correspondantes aux deux pics cathodiques ($x = 0{,}00$) (74,78 + 108,65 µA h) est similaire à celle du pic cathodique de $x = 0{,}10$ (177,80 µA h). Il est donc légitime de considérer que les deux pics cathodiques pour $x = 0{,}00$ sont équivalents au pic cathodique pour $x = 0{,}10$. Nous pouvons supposer que ces pics sont associés à la réaction d'alliage entre le lithium et le silicium au vu de leurs potentiels qui avoisinent ceux du plateau de lithiation. Par ailleurs, nous notons que cette charge est équivalente à celle requise pendant un cyclage galvanostatique effectué dans des conditions similaires.

Pour les deux types d'échantillons étudiés, il existe deux pics anodiques de forme quasiment identique. Le second pic anodique pour $x = 0{,}10$ est légèrement moins intense. Par analogie avec ce que nous venons d'observer, nous supposons que ces pics correspondent à la décomposition (oxydation) de l'alliage Li_zSi.

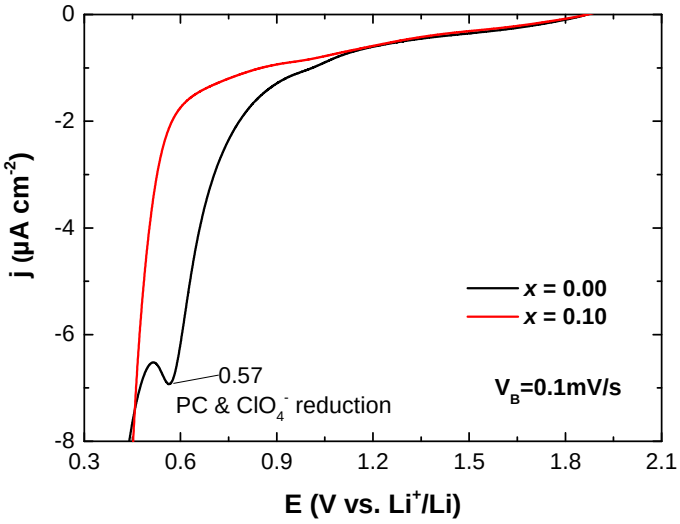
Intéressons nous désormais au début de la formation de la SEI. La **Figure 4.6** présente un agrandissement des courbes voltampérométriques dans la zone associée au début de la formation de la SEI pendant les deux premiers cycles. L'allure des pics cathodiques obtenue est semblable à celle obtenue par Alves Dalla Corte (Alves Dalla Corte [2013]).

D'après Moshkovich *et al.*, les pics cathodiques plus positifs que 0,3 V vs. Li^+/Li pendant le premier cycle peuvent être associés à la réduction du solvant et du sel de lithium (Moshkovich *et al.* [2001]). Le pic à 0,57 V peut être attribué à cette origine pour 2 raisons : il est aussi observé pendant le second cycle et l'épaisseur de la SEI augmente au-delà du premier cycle. Au contraire, les pics à 1,17 et 1,43 V disparaissent. Ils sont donc vraisemblablement dus à des impuretés présentes à l'état de trace et qui contribuent à l'irréversibilité pendant le premier cycle seulement.

Jusqu'à présent, nous avons commenté ce qui se produit pendant les deux premiers cycles, c'est-à-dire pendant le début de la formation de la SEI. La **Figure 4.7a** présente une vue d'ensemble des courbes voltammétriques enregistrées pendant les 5 premiers cycles.



(a) 1er cycle



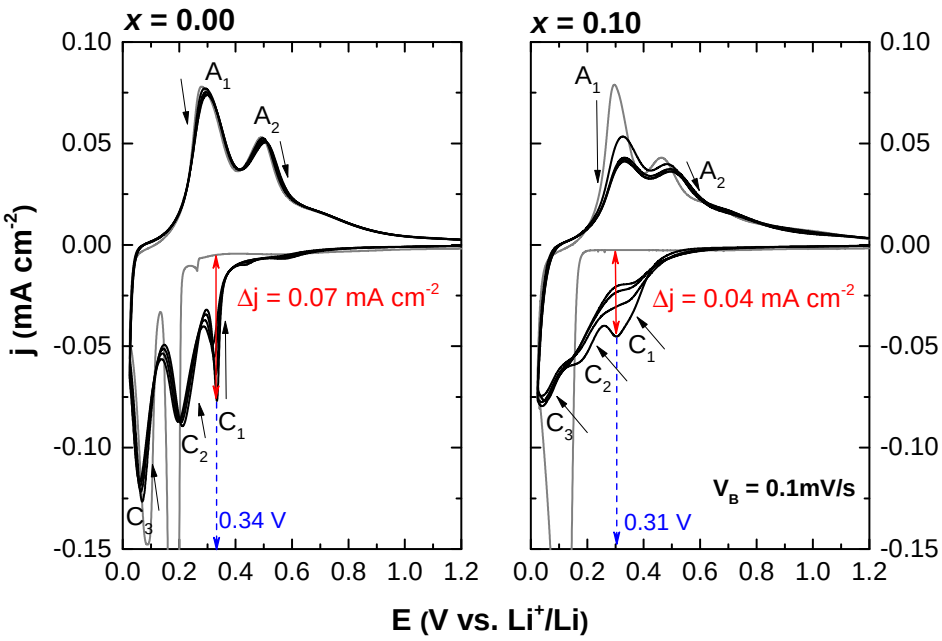
(b) 2 e cycle

Figure 4.6. Comparaison de la partie cathodique des CVs obtenus pour $x = 0{,}00$ et 0,10 (a) 1er cycle ; (b) 2e cycle.

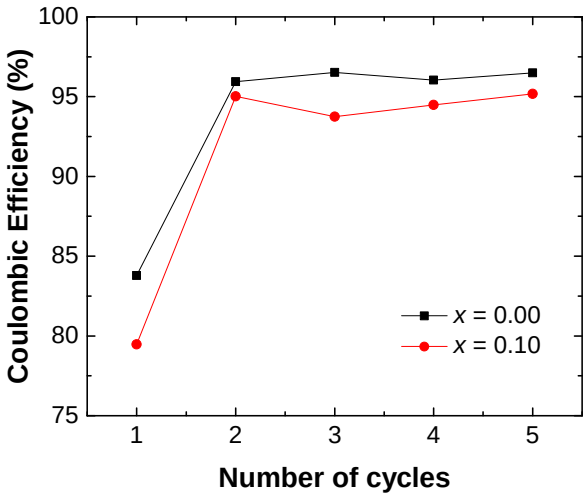
Pour les deux teneurs en méthyle étudiées, une baisse continue de l'intensité des pics cathodiques et anodiques est observée au cours des cinq premiers cycles. Pour $x = 0{,}00$, cette baisse est limitée alors que la baisse est plus significative pour $x = 0{,}10$. En revanche la forme et la position des pics restent sensiblement comparables à partir du 2e cycle. En effet, il apparaît un nouveau pic cathodique C1 à partir de deuxième cycle. Il se comporte

comme les pics C2 et C3 qui correspondent aux pics observés au cours du premier cycle et listés dans le **Tableau 4.2** sous l'appellation *1 et *2. Il est donc vraisemblable que ce pic soit aussi un pic associé à l'insertion du lithium au sein du matériau. Son potentiel étant le plus positif des pics associés à la formation de l'alliage Li-Si, son apparition à partir du second cycle suggère qu'après une première lithiation/délithiation, cette formation d'alliage est plus facile que sur le matériau initial. Nous pouvons de même remarquer que le plateau de lithiation observé lors du premier cycle disparaît pour les cycles suivants lorsque nous effectuons un cyclage galvanostatique des électrodes.

Comme la charge consommée pendant la première lithiation est du même ordre de grandeur que celle du cyclage galvanostatique, nous avons tracé l'évolution du rendement faradique calculé à partir des intégrales des pics anodiques/cathodiques en fonction du nombre de cycles (**Figure 4.7b**). L'irréversibilité pendant le premier cycle est plus grande pour $x = 0{,}10$ que $x = 0{,}00$, ce qui est cohérent avec les observations de cyclage galvanostatique. L'évolution constante à partir du deuxième cycle correspond aussi à une diminution de l'ensemble des pics, tant cathodiques qu'anodiques.



(a)



(b)

Figure 4.7. (a) Cinq premiers cycles pour $x = 0{,}00$ et 0,10. La courbe en **gris** correspond au premier cycle ; (b) Évolution du rendement faradique ("Coulombic Efficiency") calculé à partir des intégrales sous les pics anodiques/cathodiques respectifs en fonction du nombre de cycles.

4.2.3 La spectroscopie d'impédance électrochimique

Ce travail est le fruit de la collaboration avec S. Franger de l'ICMMO de l'Université Paris-Sud.

4.2.3.1 Principe

La spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) permet d'observer la variation de l'impédance d'un système électrochimique en fonction de la fréquence. Il s'agit d'une méthode reposant sur l'excitation du système par une oscillation de faible amplitude de potentiel/courant autour d'une valeur imposée et la détection de la réponse de l'interface par le courant/potentiel oscillant correspondant. Dans les conditions de mesure, les amplitudes des signaux doivent être suffisamment faibles autour du point de fonctionnement pour que la réponse du système soit proportionnelle à l'excitation et que le système demeure dans un état quasi-stationnaire. Autrement dit, le comportement du système est considéré comme "linéaire invariant dans le temps" (SLIT) (**Figure 4.8**) (Diard *et al.* [1996]).

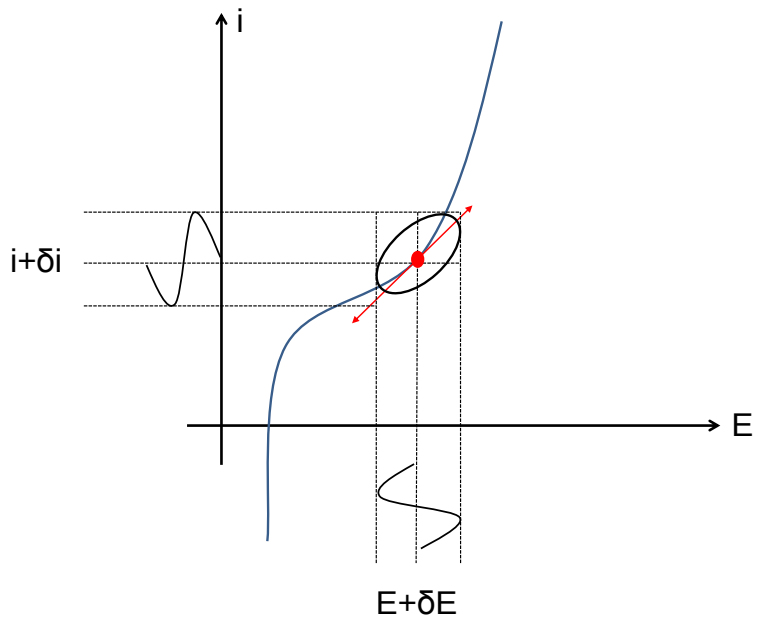


Figure 4.8. Illustration du système linéaire invariant dans le temps

Lorsque des signaux de faible amplitude sont imposés, alors la technique peut être considérée comme non-destructive à l'état non-lithié. Par la suite, nous effectuerons des

mesures d'EIS par modulation du potentiel autour d'une valeur imposée. Le système peut évoluer pendant le temps du cyclage, mais également pendant les mesures. Toutefois, il faut que le système évolue peu pendant les mesures afin qu'il puisse être considéré comme SLIT. Il faut donc s'assurer de la stabilité du système électrochimique avant d'effectuer les mesures EIS. Idéalement, il faudrait travailler sur un système stable. Si ce n'est pas le cas, il faut se placer dans des conditions où il évolue peu. Avant chaque expérience, nous laissons donc la cellule reposer pendant une certaine durée dite de relaxation, jusqu'à ce que le système soit suffisamment stable pour être mesuré. Cet aspect sera abordé plus en détails dans le **Chapitre 5**.

4.2.3.2 Méthodologie

Nous nous proposons d'observer qualitativement et quantitativement l'évolution des impédances pendant les dix premiers cycles. Différents moments sont choisis pour effectuer des mesures d'impédance électrochimiques. En ce qui concerne le premier cycle, les mesures sont effectuées avant le plateau de lithiation ("1st before plateau"), au plateau de lithiation ("1st at plateau"), à la fin de la lithiation ("1st at the end L"). Pour le deuxième cycle, nous mesurons les spectres d'impédance à une durée fixe à partir du moment où nous commençons à lithier de nouveau l'échantillon ("2nd in the middle L"), étant donné que nous n'observons pas de plateau de potentiel, puis nous mesurons le spectre à la fin de la lithiation ("2nd at the end L"). Les mesures sont effectuées à l'état délithié pour le 1er , 2e, 5e et 10e cycle ("i^{th} at the end D").

Paramètres Un cyclage lent (j = 1.97 µA cm^{-2}, ~C/25) est effectué pour rester en état de "pseudo-équilibre". Cette faible densité de courant permet de ne pas induire trop de polarisation. Les conditions expérimentales sont choisies de sorte que les mesures soient le moins bruitées possibles tout en favorisant la rapidité. Elles sont effectuées dans la gamme 200 kHz - 0,1 Hz (N_d = 10 points/décade, soit environ 4 min/scan). Chaque mesure est répétée trois fois pour vérifier s'il existe une éventuelle dérive pendant les mesures. Les paramètres sont indiqués dans le **Tableau 4.3**.

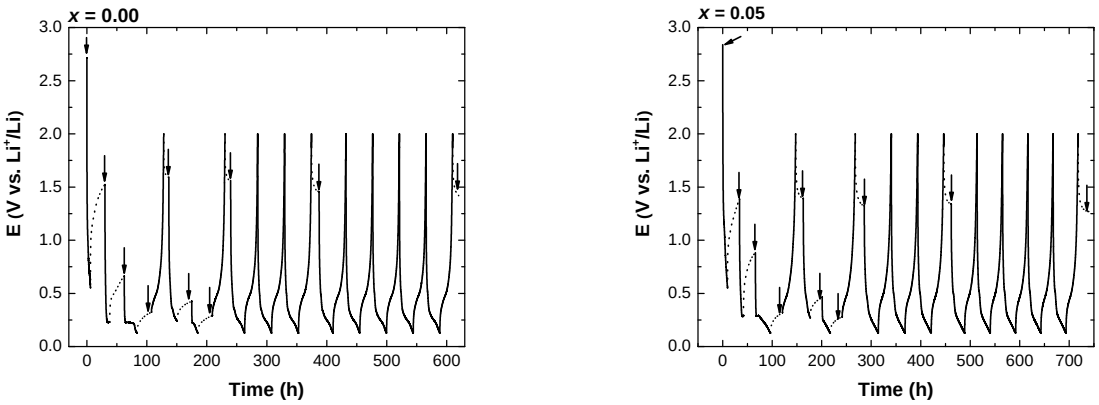
Tableau 4.3. Paramètres utilisés pour les mesures d'impédance

f_i	f_f	N_d	V_a	p_w	N_a
200 kHz	0,1 Hz	10 pts/dec	10,0 mV	0,5 période	3 mes / freq

L'amplitude d'excitation V_a de 10 mV est un bon compromis pour rester en condition SLIT et avoir un rapport signal sur bruit acceptable. Les paramètres tels que le délai avant les mesures p_w et le nombre de répétition de mesures à chaque fréquence N_a sont également ajustés pour optimiser le rapport signal sur bruit (BioLogic SAS [2010]). Toutes les mesures d'impédance sont effectuées au potentiel de circuit ouvert. De manière à laisser le système adopter le potentiel en circuit ouvert correspondant à son état, la cellule est laissée pendant une phase de relaxation suffisante avant de démarrer la mesure. C'est-à-dire pendant 24 h ou jusqu'à ce que la condition $dE/dt < 1$ mV h^{-1} soit atteinte (où E est le potentiel de l'électrode de travail).

4.2.3.3 Résultats : allure des spectres d'impédance

Évolution des spectres au cours des cycles Les **Figures 4.9a, 4.9b** montrent l'allure des cycles effectués pour les mesures des spectres d'impédance.



(a) (b)

Figure 4.9. Cyclage galvanostatique pour les mesures EIS pendant les dix premiers cycles ($x = 0{,}00$ et 0,05). Les flèches indiquent les moments où les mesures EIS ont été effectuées. Les traits en pointillés indiquent l'évolution du potentiel pendant la phase de relaxation de la cellule avant mesure ($\Delta t_{relax} = 24h$)

Les dérives de potentiel sont importantes en début de lithiation et elles évoluent sensiblement même après 24h de relaxation. Cependant, les trois mesures répétées montrent que les spectres obtenus au bout de 24h sont stables. Un critère de stabilisation sur l'impédance serait donc *a priori* plus pertinent que le critère de dérive du potentiel adopté. Ces effets de dérive diminuent à mesure que l'état de charge augmente.

Les diagrammes d'impédance enregistrés à l'état lithié pendant les deux premiers cycles sont représentés sur les **Figures 4.10a, 4.10c** pour les deux teneurs en méthyle (x = 0,00 et 0,05). Pour ces deux teneurs, les impédances globales diminuent légèrement pendant la lithiation. Les boucles en moyenne fréquence (f > 10 Hz) deviennent plus petites lors de la lithiation. Elles deviennent plus nettes à mesure que l'état de charge avance et adoptent une forme de demi-cercle aplatie. La fréquence de transition vers le régime basse fréquence et la largeur du demi-cercle diminue légèrement entre le plateau de lithiation et la fin de lithiation à 125 mV, mais elles changent peu à l'état lithié sur les deux premiers cycles.

Lors de la délithiation, l'impédance globale augmente pour les deux teneurs en méthyle étudiées (**Figures 4.10b, 4.10d**). Les boucles en moyennes fréquences sont également agrandies. Les impédances obtenues à l'état délithié après le 1er cycle sont plus faibles que celles de l'état initial non-lithié (*pristine*), ce qui montre que le matériau est devenu plus conducteur après un cycle complet.

Pour x = 0,05, il apparaît une amorce de boucle en haute fréquence (f > 400 Hz) à l'état délithié (Encadré de la **Figure 4.10d**). À la fin du premier cycle, elle épouse la forme d'un petit demi-cercle à l'état lithié, plus précisément celle obtenue à la fin de la lithiation. Cette amorce de boucle en haute fréquence diminue en taille pour les cycles suivants.

En régime basse fréquence, les diagrammes présentent un comportement de type "phase constante", c'est-à-dire une asymptote de pente à peu près constante en représentation de Nyquist. On observe un changement de pente lors de la transition de l'état non-lithié vers l'état lithié et vice versa. Dans un régime donné (lithié ou délithié), les pentes restent les mêmes. Dans la littérature, les auteurs attribuent les zones de pente constante en basse fréquence à la diffusion dans la phase solide (Radvanyi *et al.* [2014]). Dans notre cas, les

pentes sont toutes supérieures à 45°, ce qui ne correspond pas à un régime pur de diffusion, qu'elle soit semi-infinie ou finie. L'angle de phase correspondant aux pentes mesurées est de l'ordre de 70-80° à l'état fortement lithié et un angle moins élevé de l'ordre de 60-70° à l'état délithié. En ce qui concerne les zones de basses fréquences pour les états lithés ($x = 0{,}05$), il apparaît une zone coudée aux alentours de 0,3 Hz (en fin de lithiation du deuxième cycle, spectre orange, **Figure 4.10c**). Ce comportement suggère que plusieurs contributions interviennent dans le régime en basse fréquence pour $x = 0{,}05$.

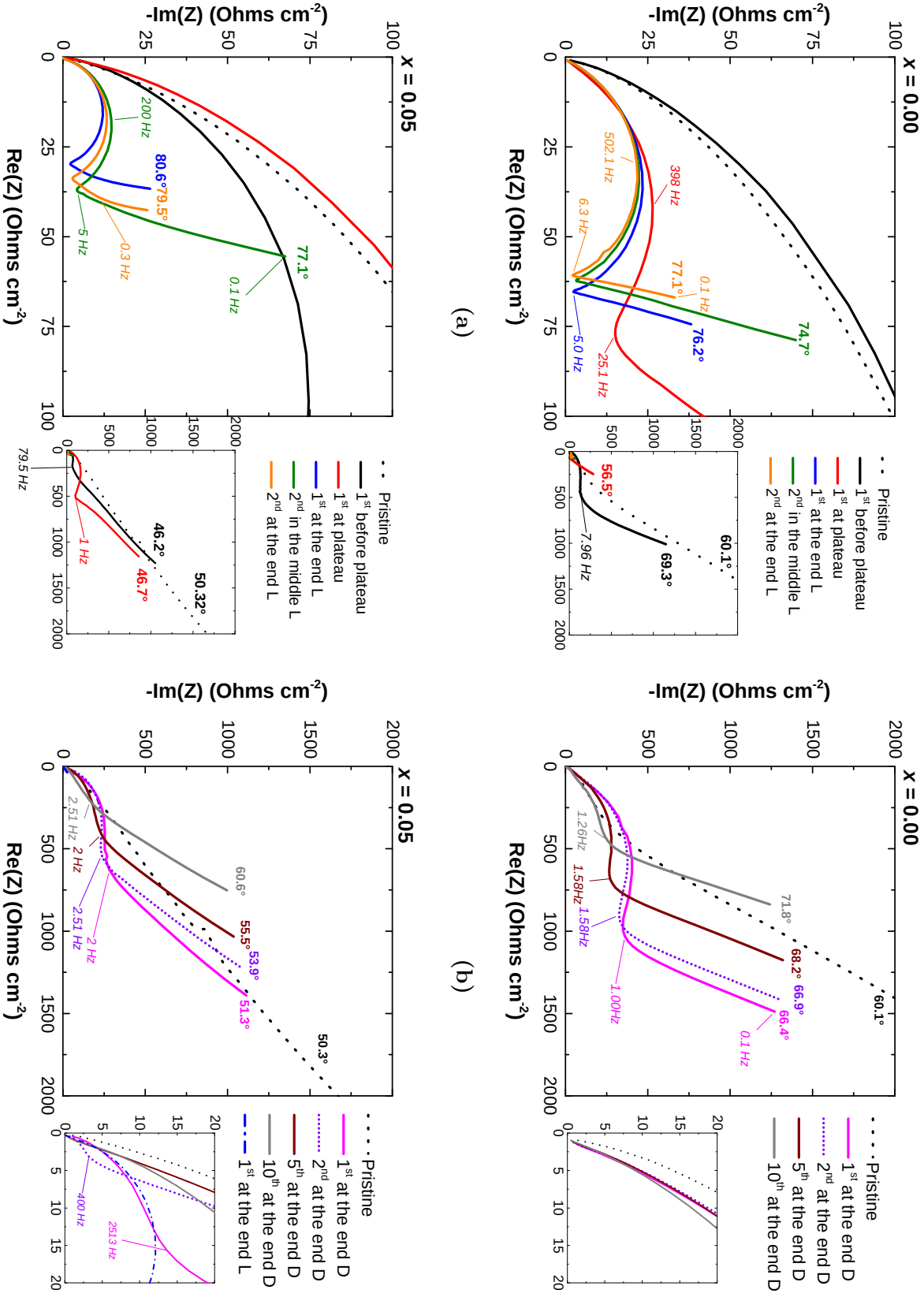


Figure 4.10. Vue d'ensemble des spectres EIS obtenus pendant les dix premiers cycles en représentation de Nyquist (Surface géométrique de l'életrode 2,54 cm^{-2}) : (a,c) Deux premiers cycles à l'état lithié (b,d) à l'état délithié seulement. Les fréquences sont indiquées en *italique* sur les diagrammes d'impédance.

4.2.3.4 Résultats : évolution des paramètres obtenus par le modèle de circuit équivalent

Choix du circuit équivalent Les spectres d'impédance peuvent être interprétés qualitativement en suivant le changement de l'allure des spectres. Il est également possible d'extraire des paramètres pertinents à partir d'un modèle de circuit électrique équivalent. Toutefois, l'interprétation des paramètres ainsi extraits est un exercice délicat selon les circuits équivalents choisis. Autrement dit, le même spectre peut être modélisé avec des éléments identiques ou différents arrangés de différentes façons. La complexité du modèle est un critère important dont il faut tenir en compte. De façon générale, la complexification d'un circuit équivalent modèle permet de mieux reproduire les spectres expérimentaux, mais il devient difficile d'associer chacun de ces éléments à des phénomènes physiques.

Face à ce compromis, nous avons dans un premier temps considéré un modèle simple reflétant les phénomènes physiques ayant lieu pendant le cyclage (**Figure 4.11**) (Zhang *et al.* [2006] ; Swamy & Chiang [2015]).

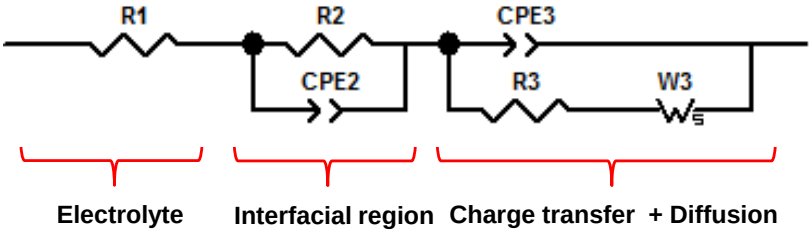


Figure 4.11. Circuit équivalent considéré en premier lieu. L'attribution d'une signification physique à chaque élément est reprise des travaux de Zhang *et al.* [2006] ; Swamy & Chiang [2015].

En premier lieu, une résistance (R1) est utilisée pour simuler la résistance d'électrolyte. La résistance R1 est *a priori* variable selon la porosité du séparateur et la surface de l'électrode directement en contact avec l'électrolyte.

Les spectres d'impédances présents dans la **Figure 4.10** montrent une boucle dans les zones de moyenne fréquence. La forme de cette boucle suggère qu'au moins deux circuits de type RC contribuent à cette boucle. La coalescence des contributions associées à chaque élément RC a lieu quand les constantes de temps τ_i correspondantes à chaque contribution sont suffisamment proches ($\frac{\tau_1}{\tau_2} < 100$) (Lasia [2014]). La présence d'un dipôle "Constant

Phase Element" (CPE) à la place de la capacité dans le circuit équivalent sert à tenir compte de différents effets comme l'inhomogénéité ou la rugosité des interfaces (Jorcin *et al.* [2006]). Son impédance $\tilde{Z}_{CPE}$ $(j\omega)$ s'exprime de la manière suivante :

$$\tilde{Z}_{CPE}(j\omega) = \frac{1}{Y_{CPE}(j\omega)^{\kappa}} \tag{4.9}$$

Avec :

- ω : pulsation (rad s^{-1}).
- Y_{CPE} : admittance CPE (F s$^{\kappa-1}$ pour simuler un comportement capacitif).
- κ : exposant permettant de simuler le comportement CPE. Si $\kappa = 1$, le comportement est purement capacitif.

Le dernier élément en parallèle tient compte de la corrélation entre le transfert de charge et la diffusion : le transfert de charge ne peut pas se produire sans la diffusion du lithium et les deux phénomènes sont étroitement liés. L'élément de Warburg permet de simuler le régime de diffusion semi-infinie (pente à 45° en repère orthonormé). Or dans les diagrammes d'impédance expérimentaux, les pentes observées sont toutes supérieures à 45° aux basses fréquences. Cela montre que le modèle de la **Figure 4.11** doit être adapté. Nous avons donc considéré un circuit presque similaire, mais distinct, pour ajuster les spectres (**Figure 4.12**).

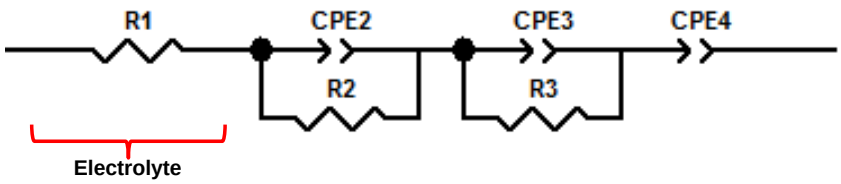


Figure 4.12. Circuit équivalent choisi pour les ajustements de spectres.

Dans ce circuit, le comportement à basse fréquence est décrit par un seul élément de type CPE (CPE4). Nous n'avons pu attribuer de signification physique à cet élément. En revanche, il a la capacité d'ajuster les pentes en basses fréquences dont l'angle est supérieur à 45°.

Par ailleurs, il semble délicat d'attribuer une signification physique à chaque boucle RC (CPE2-R2 et CPE3-R3) à l'instar du circuit équivalent représenté sur **Figure 4.11**, au vu de la large gamme de fréquence qu'englobe la boucle observée sur le diagramme d'impédance. Nous reviendrons sur cet aspect lors de la discussion (**Section 4.2.3.5**).

Évolution des paramètres obtenus par le modèle de circuit équivalent La **Figure 4.13** présente les résultats des ajustements ainsi obtenus pour les deux teneurs en méthyle différentes ($x = 0{,}00$ et 0,05). Nous nous focalisons principalement sur l'évolution des paramètres R2 et R3. Tous les autres paramètres d'ajustements de spectres sont présentés dans le **Tableau 4.4**. Les ajustements pour $x = 0{,}00$ sont effectués sur toute la gamme de fréquence. Les ajustements pour $x = 0{,}05$ ne sont pas fiables à l'état lithié sur l'ensemble de la gamme de fréquence avec le circuit équivalent choisi (**Figure 4.12**). En revanche, les ajustements à l'état délithié étant obtenus avec plus de fiabilité, les paramètres issus de ces ajustements sont présentés.

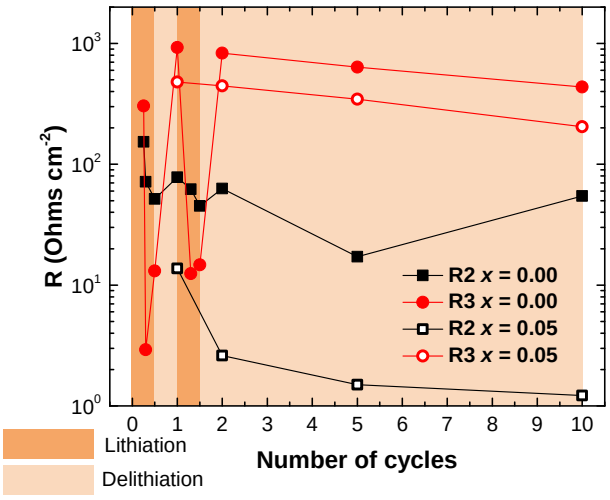


Figure 4.13. Résultats des ajustements des spectres d'impédances obtenus avec le circuit équivalent représenté sur la **Figure 4.12**. Les symboles pleins représentent l'échantillon de référence ($x = 0{,}00$), les symboles ouverts représentent l'échantillon méthylé ($x = 0{,}05$).

Tableau 4.4. Récapitulatif des paramètres des ajustements de spectres à l'état délithié par le circuit équivalent de la **Figure 4.12**. Les fréquences f_i correspondent à celles de l'apex de chaque demi-cercle obtenu correspondant à Ri-CPEi. Les paramètres en gris sont utilisés pour déduire les paramètres en jaune en utilisant une permittivité relative de $\epsilon_r = 5$ (d'après Orsini [1999]).

x	Numéro de cycles	R1 ($\Omega\,\mathrm{cm}^{-2}$)	R2 ($\Omega\,\mathrm{cm}^{-2}$)	Y_{CPE2} (F $\mathrm{s}^{\kappa-1}$)	κ_2	f_{CPE2} (Hz)	C_{CPE2} (F)	t_{SEI} (nm)	R3 ($\Omega\,\mathrm{cm}^{-2}$)	Y_{CPE3} (F $\mathrm{s}^{\kappa-1}$)	κ_3	f_{CPE3} (Hz)	Y_{CPE4} (F $\mathrm{s}^{\kappa-1}$)	κ_4
0,00	1	0,92	78	2,2 10^{-5}	0,73	250	3,0 10^{-6}	3,8	920	4,2 10^{-4}	0,83	8	2,2 10^{-5}	0,76
	2	0,96	63	2,2 10^{-5}	0,74	320	3,2 10^{-6}	3,6	880	1,6 10^{-5}	0,82	10	4,1 10^{-4}	0,77
	5	0,86	17	1,5 10^{-5}	0,89	630	5,7 10^{-6}	2,0	760	2,8 10^{-5}	0,73	10	4,2 10^{-4}	0,86
	10	0,81	55	2,1 10^{-5}	0,79	250	4,4 10^{-6}	2,6	440	7,2 10^{-5}	0,74	5	4,6 10^{-4}	0,82
0,05 [a]	1	6,1 10^{-2}	14	1,7 10^{-6}	0,90	8000	5,8 10^{-7}	20	480	1,5 10^{-5}	0,86	16	3,3 10^{-4}	0,59
	2	0,20	2,6	1,9 10^{-6}	0,94	25000	9,0 10^{-7}	13	450	1,5 10^{-5}	0,88	16	3,8 10^{-4}	0,61
	5	0,33	1,5	1,9 10^{-6}	0,97	32000	1,3 10^{-6}	8,6	350	4,4 10^{-5}	0,77	10	4,2 10^{-4}	0,62
	10	0,33	1,2	3,2 10^{-6}	0,95	25000	1,8 10^{-6}	6,5	200	1,7 10^{-5}	0,64	8	4,7 10^{-4}	0,67

a. Pour $x = 0{,}05$, les ajustements des 5e et 10e spectres ont été effectués dans des gammes de fréquences restreintes, privilégiant les hautes fréquences pour R2 et Y_{CPE2} et les basses fréquences pour R3 et Y_{CPE3} et Y_{CPE4}

Pour $x = 0{,}00$ (symboles pleins sur la **Figure 4.13**), R3 a une valeur significativement plus basse pendant la lithiation que pendant la délithiation, alors que R2 reste à peu près constante. Par ailleurs, R2 et R3 baissent lentement au fur et à mesure des cycles.

Pour $x = 0{,}05$, R3 est légèrement inférieure à sa valeur trouvée pour $x = 0{,}00$ et baisse lentement au fur et à mesure des cycles, comme pour $x = 0{,}00$. En revanche, la baisse de R2 est plus rapide au cours de cycles que dans le cas de $x = 0{,}00$.

Le fait que R3 baisse significativement pendant l'insertion du lithium pendant que R2 reste constante suggère que R3 dépend de la teneur du lithium dans la couche active. Même si R3 semble associée au phénomène se produisant dans la couche active, il est délicat de lui attribuer une signification physique claire au vu des fréquences caractéristiques de l'ordre de la dizaine de Hz. Indépendamment de la teneur en groupements méthyles, R3 est largement supérieure à R2 à l'état délithié. R2 semble donc associée à une contribution qui ne varie pas significativement à partir d'un stade de lithiation suffisamment avancé. Il est donc naturel d'associer R2 à la SEI.

Ceci suggère de même d'associer CPE2 à un effet capacitif lié à la SEI, ce que nous pouvons faire dans la mesure où les exposants κ_2 demeurent suffisamment proches de 1. Dans cette vision, la capacité correspondante serait la capacité géométrique d'une couche de diélectrique placée entre deux milieux conducteurs. En d'autres termes, cette interprétation associe la capacité C_{CPE2} correspondant à CPE2 à la capacité de la partie dense de la SEI qui n'est pas directement en contact avec l'électrolyte. Pour déterminer C_{CPE2} à partir de CPE2, il suffit de corriger la dimension de CPE2 à partir de l'exposant κ_2, à une fréquence donnée f_{CPE2} que nous choisissons à l'apex de la boucle correspondante à R2 et CPE2 (Hsu & Mansfeld [2001]).

$$C_{CPE2} = Y_{CPE2}(2\pi f_{CPE2})^{\kappa-1} \tag{4.10}$$

Nous déterminons alors C_{CPE2} et l'épaisseur t_{SEI} associée à la partie dense :

$$t_{SEI} = \epsilon_r \epsilon_0 \times \frac{S}{C_{CPE2}} \tag{4.11}$$

Avec :

- ϵ_0 : Permittivité du vide (8,85 $\times$ 10^{-12} SI).
- ϵ_r Permittivité relative (on peut attribuer un ordre de grandeur à la valeur de ϵ_r ~5 en suivant Orsini [1999]).
- S : surface géométrique de l'électrode (2,54 cm^2 avec le diamètre de 1,8 cm).
- C_{CPE2} : capacitance réelle associée à la partie réelle de l'admittance Y_{CPE2} d'après Hsu & Mansfeld [2001].
- f_{CPE2} : fréquence de l'apex de la boucle capacitive (Hz).

Les épaisseurs de la SEI obtenues à partir de C_{CPE2} sont indiquées dans le **Tableau 4.4**. Elles sont du même ordre de grandeur que celles obtenues par spectroscopie FTIR par Alves Dalla Corte [2013] (environ 5 nm à la fin de la délithiation, voir **Section 4.3.2.2** pour plus de détails).

4.2.3.5 Discussion

Les expériences faites pour deux teneurs en méthyle différentes (x = 0,00 et 0,05) présentent plusieurs points communs. D'abord, l'impédance globale baisse au fur et à mesure des cycles. Intuitivement, la diminution d'impédance globale lors de la lithiation est cohérente avec le fait que le matériau devient de plus en plus conducteur lorsque la concentration en lithium augmente. La baisse d'impédance est moins évidente à comprendre lorsqu'il s'agit des spectres à l'état délithié (**Figures 4.10b, 4.10d**). Les ajustements des spectres montrent que l'évolution de la SEI au cours des cycles influe peu sur l'impédance globale de l'électrode.

La pente en basse fréquence présente une forte variation entre l'état non-lithié et l'état lithié (**Figures 4.10a, 4.10c**). Après la lithiation complète du matériau (i.e. *1st at the endL*), la pente demeure identique entre les deux premiers cycles à un état de charge donné. Elle semble être un indicateur de la concentration de lithium présente dans le matériau.

La pente à l'état délithié augmente très peu d'un cycle à l'autre. Cela suggère que les phénomènes limitant le transport aux basses fréquences au sein du volume de matériau évoluent peu après 1er cycle. Sa faible augmentation pourrait être associée à un aug-

mentation de la concentration résiduelle de lithium piégé dans la couche active (**Figures 4.10b, 4.10d**). Ce phénomène pourrait contribuer à l'augmentation de la conductivité du matériau, donc à la diminution de l'impédance globale et à l'augmentation faible de la pente. L'évolution des spectres d'impédance présente aussi quelques particularité sensibles à la teneur en méthyle. Une boucle supplémentaire apparaît en haute fréquence à la fin de la première délithiation, de façon plus marquée pour l'échantillon méthylé ($x = 0{,}05$) que pour l'échantillon de référence ($x = 0{,}00$). Suivant l'analyse exposée plus haut, cette boucle permet de distinguer la contribution de la SEI des phénomènes de transport au sein de la couche active. Elle devient moins marquée de cycle en cycle. Cette observation se traduit par la baisse de R2 déterminée par les ajustements de spectres sur la **Figure 4.13**. Cette différence et son évolution demeurent à comprendre. Des expériences à différentes teneurs en groupements méthyles pourraient fournir des tendances et des indications pour progresser dans cette voie. Par ailleurs, l'apparition d'une zone coudée en basse fréquence pour $x = 0{,}05$ mériterait d'être mieux comprise. De ce point de vue, une extension des mesures aux très basses fréquences semble nécessaire pour mieux apprécier les mécanismes de transport de lithium dans cette limite.

4.2.4 Conclusion intermédiaire

Diverses méthodes électrochimiques ont permis de mieux cerner les phénomènes de passivation de surface et dans certains cas leur dépendance en fonction de la teneur en méthyle du matériau. Des expériences de voltampérométrie cyclique ont montré que la contribution irréversible observée au premier cycle est plus grande lorsque la teneur en méthyle augmente. Il est toutefois difficile d'attribuer chaque pic des voltampérogrammes à un mécanisme élémentaire particulier.

Un grand nombre d'essais galvanostatiques à différentes épaisseurs et taux de charge ont permis de séparer les contributions provenant du volume de la couche active et de celle de la SEI. L'exploitation de ces données a montré que la contribution surfacique Q_{SEI} augmente avec la teneur en groupements méthyles.

La spectroscopie d'impédance permet d'isoler une contribution en haute fréquence (fréquence caractéristique f_{CPE2} au moins supérieure à 100 Hz) associée à la partie com-

pacte de la SEI. Cette contribution évolue peu de cycle en cycle. L'augmentation de la SEI au fur et à mesure des cycles, documentée dans la littérature, serait donc principalement due à la croissance d'une couche externe poreuse directement en contact avec l'électrolyte. L'utilisation d'une technique analytique comme la spectroscopie infrarouge devrait permettre de préciser ces aspects.

4.3 Le suivi quantitatif/qualitatif de la SEI par *operando* FTIR

4.3.1 Contexte

Les spectroscopies vibrationnelles telles que la spectroscopie infrarouge sont des outils intéressants pour suivre l'évolution de la SEI, car elles sont sensibles aux différents modes de vibrations des molécules présentes dans la SEI. L'analyse *operando* est particulièrement intéressante pour éviter de dégrader la SEI dans des séquences de rinçage/séchage et d'exposition à l'air. Plusieurs études *in situ* ATR-FTIR sont disponibles dans la littérature (Joho & Novák [2000] ; Yang *et al.* [2016] ; Shi *et al.* [2015, 2017]). Souvent, ces études FTIR sont limitées par des contraintes associées à la géométrie de la mesure. Généralement l'électrode de travail se trouve en face d'un prisme utilisé comme fenêtre infrarouge. Il est nécessaire de rapprocher le substrat du prisme avec un espacement de quelques µm pour limiter les pertes dans l'électrolyte qui est un milieu absorbant fortement l'infrarouge. Dans cette géométrie, les réactions électrochimiques sont limitées par la diffusion peu aisée entre la contre-électrode (située dans le volume de l'électrolyte) et l'électrode de travail (accessible seulement par les côtés de la couche mince d'électrolyte). Dans notre étude, nous suivons qualitativement et quantitativement l'évolution de la SEI au cours des dix premiers cycles en utilisant la géométrie et la cellule électrochimique discutée précédemment (Alves Dalla Corte [2013], **Sections 2.4.3 et 3.2**). Cette géométrie bien contrôlée permet de s'affranchir des limites diffusives inhérentes à la géométrie de couche mince d'électrolyte et permet aussi une exploitation quantitative des données. Les indices de réfraction de la couche mince active et du substrat de silicium sont très voisins. La

réflexion totale a donc lieu à l'interface entre la couche mince active et l'électrolyte (au moins dans l'état délithié où le matériau actif est transparent). Les détails de la configuration de la cellule ainsi que la préparation de l'échantillon sont décrits dans la **Section 2.4**.

4.3.2 Méthodologie et résultats

4.3.2.1 Analyse qualitative : spectres à l'état délithié

Dans cette section, nous nous intéressons aux spectres à l'état délithié. Dans ce cas, le matériau reste transparent dans l'infrarouge et les spectres présentent une ligne de base faible (**Figure 3.2**). Les spectres FTIR obtenus à la fin du 1er , 5e et 10e cycle sont représentés sur la **Figure 4.14**. Nous nous intéressons principalement à la gamme de fréquence comprise entre 1100 et 1700 cm^{-1}, qui correspond aux vibrations caractéristiques des carbonates, les composés constituant le solvant de l'électrolyte.

Les absorbances sont calculées par rapport à un spectre de référence mesuré avant la lithiation (**Section 2.4.2**). De ce fait, les pics d'absorbance positifs correspondent à l'apparition de nouvelles espèces ou à l'augmentation de la concentration d'espèces déjà existantes. Les pics négatifs correspondent à l'effet opposé. Les fréquences caractéristiques des différentes contributions de l'électrolyte (1M $LiClO_4$ dans le propylène carbonate) sont obtenues à partir de la littérature (Joho & Novák [2000] ; Ikezawa & Ariga [2007]). Les pics positifs (observés dans les gammes 1290-1350, 1390-1570 et 1600-1720 cm^{-1}), dus à la formation de la SEI, sont élargis. Ceci indique que la SEI est riche en différentes espèces organiques et inorganiques qui ont des compositions chimiques proches. Il est délicat d'effectuer une déconvolution précise de chaque composé organique/inorganique au sein de la zone d'absorption des carbonates, car il faudrait identifier et effectuer une calibration précise de chacun. Nous avons donc considéré la SEI dans sa globalité en lui attribuant le terme $ROCO_2Li$ plutôt que d'effectuer une analyse élémentaire de chaque pic. Gireaud *et al.* ; Xu *et al.* ont synthétisé et caractérisé certains composés organiques tels que LPC (lithium propyl carbonate) et LPDC (lithium propylene dicarbonate) qui

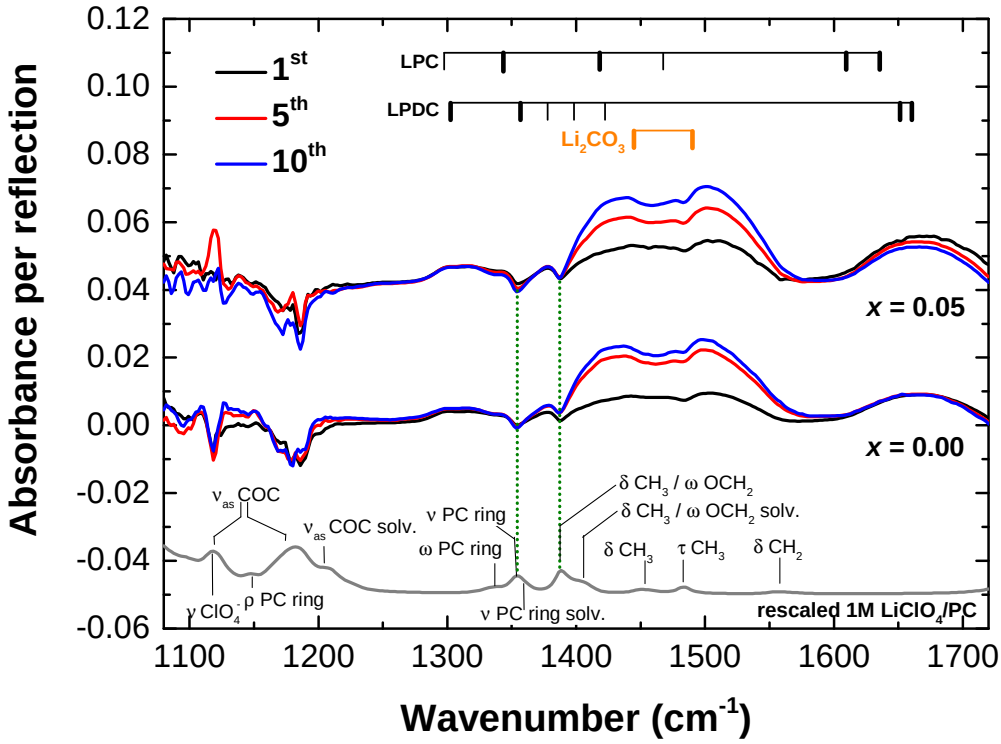


Figure 4.14. Spectres *operando* obtenus à l'état délithié. Les traits en pointillés verts indiquent la correspondance entre les pics négatifs se situant à 1354 et 1389 cm^{-1} des spectres *operando* et le spectre d'électrolyte. Le spectre d'électrolyte dont l'intensité est bien supérieure à celle des spectres *operando* est remis à l'échelle pour une meilleure illustration. L'attribution des pics d'électrolyte est effectuée à partir de la littérature (Joho & Novák [2000] ; Ikezawa & Ariga [2007]). L'attribution des pics d'intensités correspondants aux LPC (lithium propyl carbonate) et LPDC (lithium propylene dicarbonate) est basée sur l'identification par ATR-FTIR des composés organiques synthétisés dans la littérature (Gireaud *et al.* [2005] ; Xu *et al.* [2006]). Les bandes intenses sont indiquées en trait épais. Les pics du carbonate inorganique Li_2CO_3 sont indiqués en orange (Miller & Wilkins [1952]).

sont des produits de décomposition probables du propylène carbonate. Les fréquences caractéristiques de ces composés sont indiquées sur la **Figure 4.14**.

Entre 1390-1570 cm^{-1}, la seule zone à laquelle contribue le composé inorganique Li_2CO_3 (Miller & Wilkins [1952]), l'absorbance augmente avec le nombre de cycles pour les deux teneurs de méthyle étudiées. La différence de l'absorbance obtenue en fin de 10e cycle est minime entre ces deux teneurs. Entre 1600 et 1720 cm^{-1} et entre 1270 et 1350 cm^{-1}, où l'on enregistre des contributions significatives des composés organiques LPC et LDPC, l'absorbance n'augmente pas en apparence. Ces observations seront discutées ultérieurement (voir **Section 4.3.2.4**).

Par ailleurs, des pics 1354 et 1389 cm^{-1} sont à la fois présents dans les spectres *operando* (pics négatifs) et d'électrolyte. Le faisceau IR sonde l'électrolyte et et la SEI sur la partie de l'onde évanescente (**Figure 4.15**). La perte apparente d'absorption de l'électrolyte révélée par les pics négatifs montrent que la profondeur de l'électrolyte sondée par l'onde évanescente diminue à cause de la formation de la SEI. Par conséquent, la perte d'absorption de l'électrolyte dans le spectre *operando* correspond quantitativement à la croissance de la partie de la SEI qui éloigne l'électrolyte de la surface du matériau actif. Dans le prochain paragraphe, nous exposons comment nous pouvons quantifier l'augmentation de l'épaisseur de la SEI en nous basant sur cette remarque.

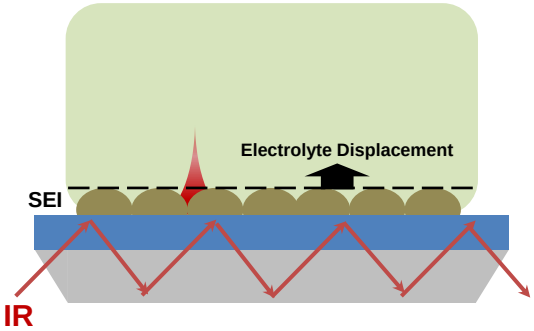


Figure 4.15. Schéma illustrant le principe du déplacement d'électrolyte dû à la croissance de la SEI formée sur la surface de a- $Si_{1-x}(CH_3)_x$:H.

4.3.2.2 Éstimation de l'épaisseur de la partie compacte de la SEI

Comme l'a montré Alves Dalla Corte, pour estimer l'épaisseur de la partie compacte de la SEI (celle qui "repousse" l'électrolyte lors de la croissance), il suffit de calibrer l'absorption de l'électrolyte et de mesurer quantitativement les pics négatifs apparaissant dans les spectres *operando*. Pratiquement, nous choisissons un pic d'absorption de l'électrolyte, suffisamment marqué pour être aisément identifiable et pas trop intense pour conserver une transmission raisonnable au pic d'absorption. Alors, si la couche SEI reste compacte, son épaisseur est estimée via la formule suivante :

$$d_{SEI} = \frac{k_m \cdot d_p}{2} \tag{4.12}$$

- k_m : facteur de proportionnalité entre le spectre d'électrolyte et le spectre d'échantillon *operando*, calculé au pic d'absorption choisi.
- d_p : profondeur de pénétration de l'onde évanescente à la fréquence du pic d'absorption choisi que nous calculons d'après l'équation (2.5).

k_m correspond à un nombre par lequel il faut multiplier l'absorbance de l'électrolyte pour compenser l'absorption de l'électrolyte dans les spectres *operando*. La profondeur de pénétration calculée avec l'équation (2.5) est de l'ordre de 600 nm à 1354 cm^{-1} en utilisant l'indice de réfraction 1,413 déterminé par Alves Dalla Corte pour l'électrolyte (n_{Si} = 3,418, $\theta = 45°$). Cette méthode a permis de déterminer l'évolution de l'épaisseur de la partie dense de la SEI pendant plusieurs cycles dans les précédents travaux de Alves Dalla Corte.

Nous avons observé que seuls les pics positifs situés entre 1390-1570 cm^{-1} évoluent de façon visible sur les spectres à l'état délithié. Cela montre que cette méthode dite d' "exclusion" ne permet à elle seule de suivre l'évolution de la SEI de façon quantitative. Plus précisément, si la SEI croît sous forme poreuse, cette croissance n'exclut pas l'électrolyte de façon significative et n'influence pratiquement pas l'absorption de l'électrolyte. Une approche complémentaire est donc nécessaire pour suivre l'évolution de l'ensemble de la SEI.

4.3.2.3 Analyse quantitative de l'absorption de la SEI

La solution la plus évidente pour suivre la croissance de la SEI constitue à quantifier l'augmentation de l'intensité des pics de carbonate de lithium en fonction du nombre de cycles. Toutefois, certains pics sont affectés par leur recouvrement avec les pics négatifs dus au déplacement de l'électrolyte (voir section précédente). Pour s'affranchir de l'effet du déplacement d'électrolyte sur le spectre de la SEI, nous calculons un spectre d'électrolyte corrigé en multipliant le spectre d'électrolyte initial par le facteur $k_m \times \frac{\sigma}{\sigma_0}$, où : σ représente le nombre d'onde du spectre et σ_0 correspond à un nombre d'onde caractéristique (en pratique celui du pic d'absorption choisi comme précédemment). La multiplication du spectre d'électrolyte par σ corrige la forme du spectre de l'électrolyte de la distorsion induite par la variation de la pénétration de l'onde évanescente dans l'électrolyte à différents nombres d'onde. Le spectre d'électrolyte corrigé ainsi obtenu est soustrait du spectre expérimental.

L'absorption de la SEI est évaluée en intégrant le spectre corrigé dans un intervalle "bien choisi". Pratiquement, plus que la question du choix de l'intervalle d'intégration, le problème auquel nous avons été confronté a été celui de l'automatisation des procédures pour trouver k_m et soustraire une ligne de base fiable avant intégration. En effet, étant donné le grand nombre de spectres acquis au cours de chaque expérience *operando*, des méthodes automatisées de traitement s'imposent. Pour déterminer k_m de façon automatique, nous avons trouvé plus efficace de nous focaliser sur le doublet d'absorption de l'électrolyte à 1354 et 1389 cm^{-1}, plutôt que sur un seul de ces pics. Il est en effet aisé dans les spectres d'identifier automatiquement les extrema locaux correspondant aux deux pics d'absorption et au minimum d'absorption situé entre les deux pics (**Figure 4.16**).

L'amplitude d'absorption entre les pics et le minimum fournit une quantité proportionnelle à l'absorption de l'électrolyte, sans nécessiter une détermination de ligne de base délicate dans le spectre. Par conséquent, nous calculons les expressions :

$$\Delta Abs_{operando} = \frac{Abs_{min1} + Abs_{min2}}{2} - Abs_{max} \tag{4.13}$$

$$\Delta Abs_{elec} = \frac{Abs_{elecmax1} + Abs_{elecmax2}}{2} - Abs_{elecmin} \tag{4.14}$$

Une fois les différences d'absorbance ΔAbs_i déterminées, on en déduit k_m qui n'est autre que le rapport des deux ΔAbs_i :

$$\boxed{k_{m_{diff}} = \frac{\Delta Abs_{operando}}{\Delta Abs_{elec}}} \tag{4.15}$$

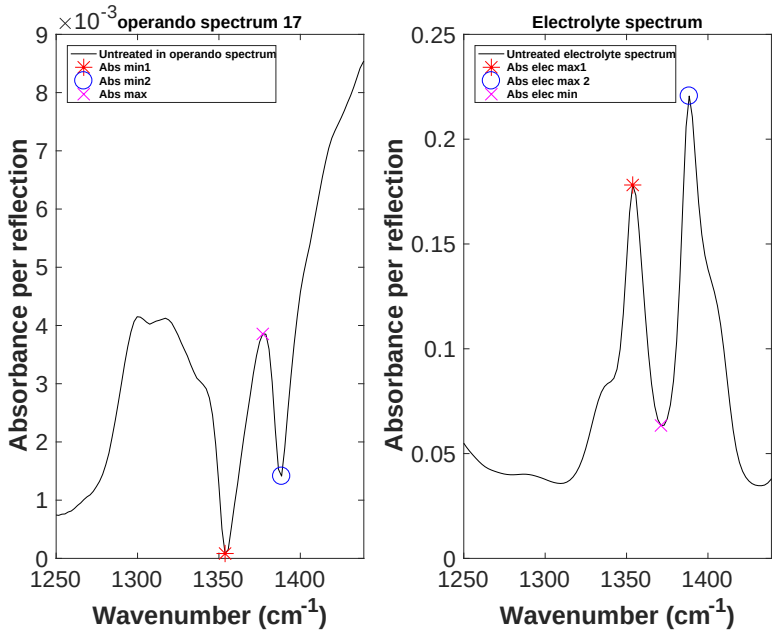


Figure 4.16. Exemple de figure généré lors de la 1re partie du traitement automatique par le programme écrit sur Matlab®. Les extréma locaux calculés sont indiqués dans les légendes respectives.

Une fois que la correction du déplacement d'électrolyte est effectuée, l'évaluation de l'absorption de la SEI nécessite de choisir l'intervalle d'intégration et de corriger la ligne de base du spectre dans cet intervalle. Nous savons qu'il existe une grande absorption correspondant aux vibrations C-O-C/C=O provenant du solvant propylène carbonate (~1200 et 1800 cm^{-1}). Dans ces zones, l'absorption est tellement intense que les données ne sont plus fiables.

En pratique, différents traitements manuels et ajustements de spectres partiels nous ont convaincu que l'absorption de la SEI s'annulait à des nombres d'onde caractéristiques de 1260 et 1593 cm^{-1}. Nous avons appliqué une simple correction linéaire de ligne de base, calculée de façon à annuler l'absorbance dans le spectre corrigé pour ces deux valeurs. Les étapes principales de correction automatique de spectres sont illustrées sur la **Figure 4.17** (suppression de la contribution de l'électrolyte, puis correction de la ligne de base). Une fois les spectres corrigés, il ne reste plus qu'à les intégrer numériquement sur l'intervalle choisi.

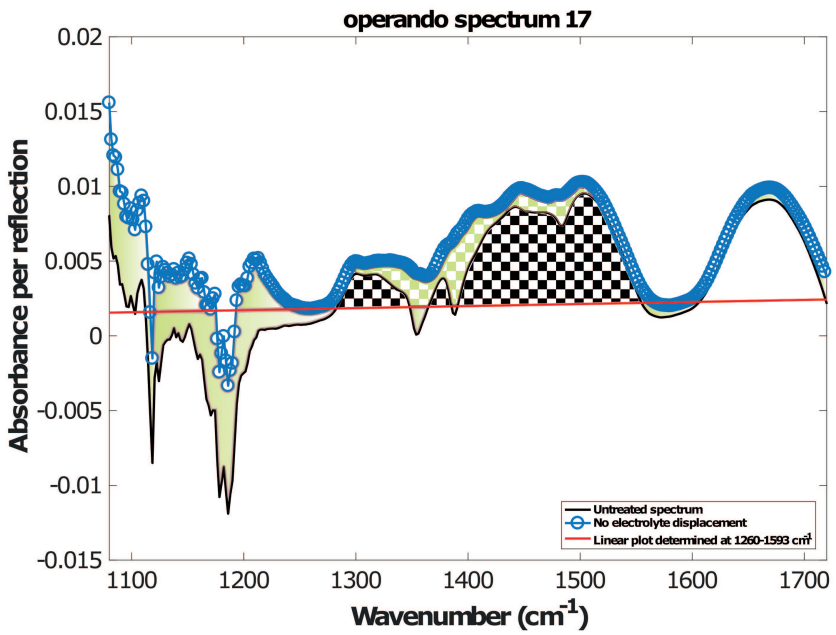
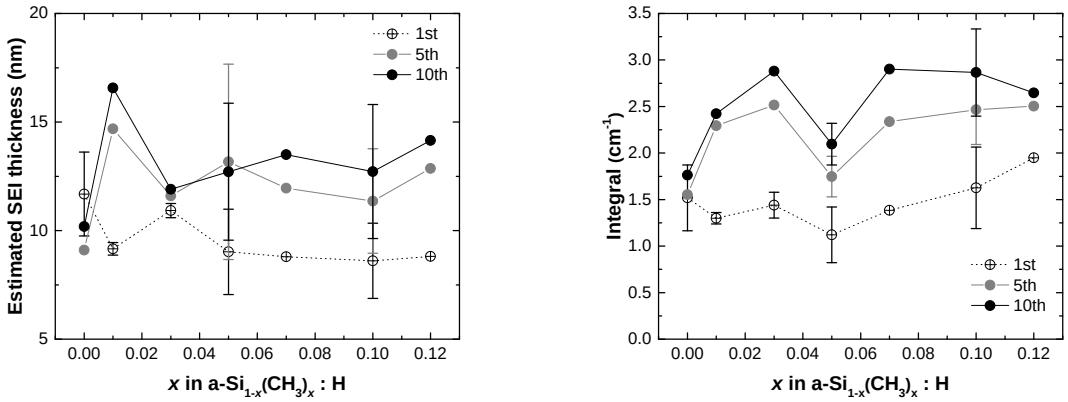


Figure 4.17. Exemple de figure générée lors de la 2e partie du traitement automatique par le programme écrit sur Matlab®. La zone en vert correspond à la translation verticale ascendante du spectre *operando* induite par la correction du déplacement d'électrolyte. La zone en damier correspond à l'aire de l'intégrale calculée après la correction.

4.3.2.4 Analyse quantitative des spectres à l'état délithié

La **Figure 4.18** présente l'évolution de la SEI en fonction de la teneur en groupes méthyles dans le matériau actif après divers nombres de cycles de lithiation/délithiation. La **Figure 4.18a** représente les épaisseurs de SEI déterminées pour la partie compacte selon la méthode discutée en **Section 4.3.2.2**. La **Figure 4.18b** représente l'évolution de

l'absorption de la SEI (identifiée à l'intégrale calculée selon la méthode discutée dans la section précédente). Compte tenu des méthodes utilisées, l'épaisseur de la partie compacte de la SEI est quantitative, mais l'absorption des carbonates ne fournit qu'une grandeur que l'on ne peut convertir en épaisseur, faute d'une calibration adaptée et de la connaissance d'une éventuelle porosité. La partie compacte (épaisseur) et et l'ensemble de la SEI (intégrale) augmentent au cours de cycle et ne montrent pas de tendance claire. Il est difficile de déceler un réel effet de la teneur en méthyle sur l'évolution de la SEI. Certaines mesures répétées plusieurs fois ($x = 0{,}00$; 0,05 et 0,10) donnent des écarts types qui recouvrent les résultats obtenus d'un cycle à l'autre.



(a) **(b)**

Figure 4.18. Évolution (a) de l'épaisseur de la partie compacte de la SEI ; (b) de l'absorption de la SEI obtenue par intégration de la contribution des carbonates, pour des différentes teneurs de méthyle dans l'électrode.

L'examen des spectres à l'état délithié entre 1270 et 1700 cm^{-1} a montré que la concentration des carbonates organiques de type LPC ou LDPC étaient à peu près stables, alors que celle des carbonates inorganiques de type Li_2CO_3 semblent augmenter de cycle en cycle. Il serait donc tentant de considérer que la couche dense est riche en carbonate organique de type LPC et LDPC, alors que la couche poreuse est riche en espèces de type Li_2CO_3. Cette hypothèse est cohérente avec le jeu de spectres présentés dans ce mémoire (**Figure 4.14**). Mais elle n'est pas cohérente avec l'ensemble de données acquise au cours de cette thèse. D'autres expériences sur des échantillons nominalement identiques ont, par exemple, montré des contributions faibles et stables dans le région correspondante à

l'absorption de Li_2CO_3. Nous pensons que cette variabilité est due à des problèmes de vieillissement ou de contamination des électrolytes utilisés, en dépit des précautions prises. L'ensemble des données expérimentales ne permet donc pas de confirmer l'hypothèse formulée ci-dessus. On peut d'ailleurs noter que cette hypothèse prenait le contre-pied des résultats de la littérature selon laquelle la couche "interne" dense de la SEI proche de l'électrode qui est composée principalement d'éléments inorganiques (ex : Li_2O, Li_2CO_3), et une couche "externe" de la SEI plus poreuse, composée d'éléments organiques (Soto *et al.* [2015] ; Tokranov *et al.* [2016]). D'après Dupré *et al.*, la partie inorganique de la SEI croît principalement pendant le premier cycle et la réduction des espèces organiques présentes dans l'électrolyte contribue à l'augmentation de l'épaisseur de la SEI t_{SEI} au cours des cycles suivants (Dupré *et al.* [2016]). Les résultats présentés dans ce mémoire, s'ils ne permettent de conclure sur ce point particulier, montrent néanmoins que la spectroscopie FTIR *operando* a le potentiel pour confirmer ou compléter ces descriptions disponibles dans la littérature, pour peu que les problèmes de contamination des électrolytes utilisés soient correctement maîtrisés.

Le contrôle de la concentration des impuretés telle que l'eau présente dans l'électrolyte s'avère donc une nécessité dont il faudra tenir compte à l'avenir (Nazri & Muller [1985a,b]). Dans le cadre de ce travail, les teneurs en eau et en oxygène dans la boîte à gants ont été toujours vérifiées, mais la teneur en eau dans l'électrolyte n'a pas été vérifiée via des méthodes comme le titrage Karl-Fisher. Cette vérification systématique permettrait d'éviter d'enregistrer des données non pertinentes si elles présentaient des variations significatives. Dans l'état actuel des résultats obtenus, dégager une vraie tendance paraît prématuré. Nous nous sommes plutôt intéressés à analyser l'apparition de la SEI lors de la première lithiation pour un même échantillon, dans un laps de temps assez court pour que les conditions liées à la composition de l'électrolyte restent stables.

4.3.2.5 Premiers instants de la formation de la SEI et début de la lithiation

La **Figure 4.19a** montre l'évolution du potentiel pendant les 600 premières secondes au début du premier cycle pour une électrode de a-Si :H ($x = 0{,}00$).

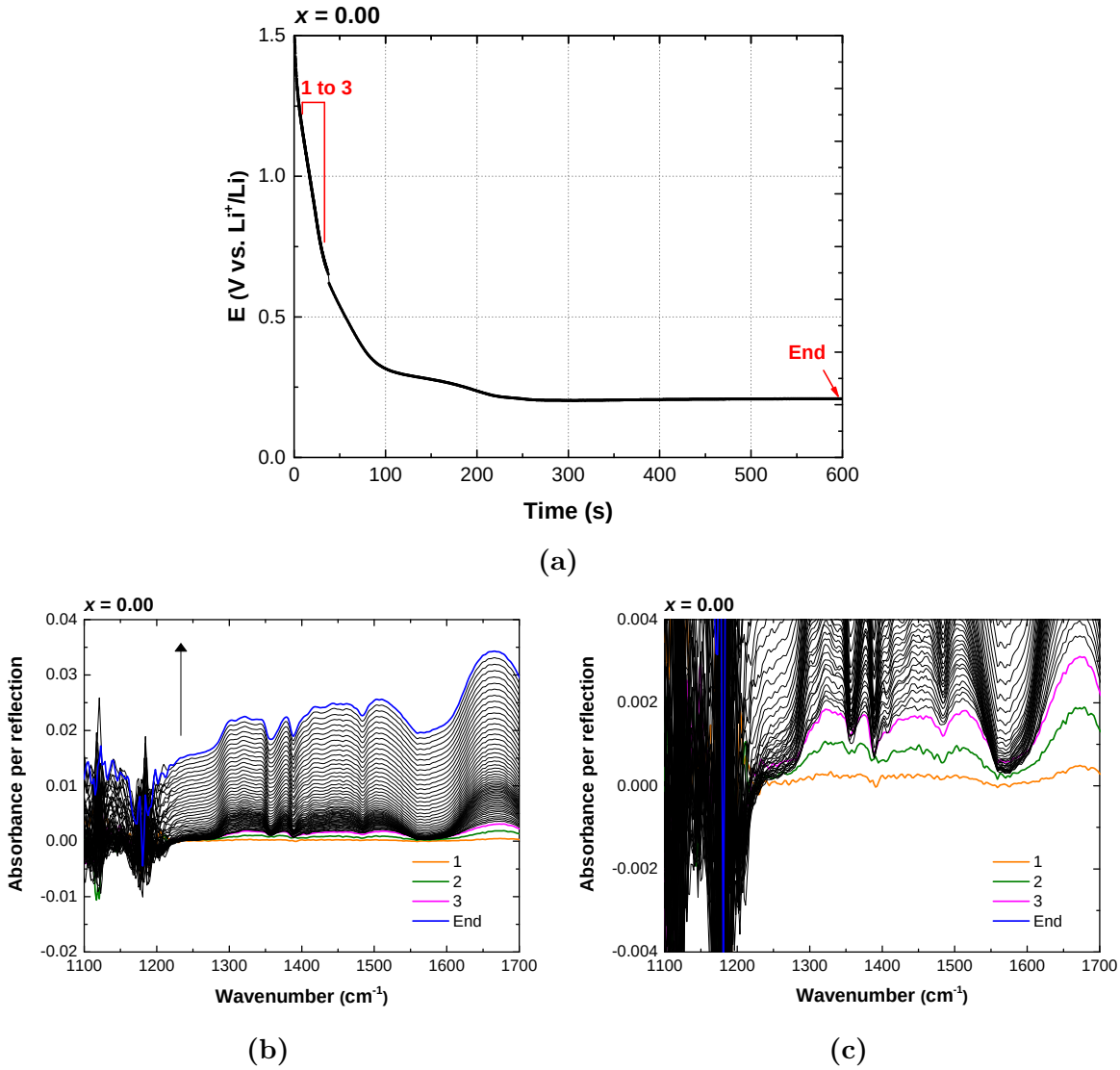


Figure 4.19. Résultats obtenus lors des premiers instants de lithiation (a) Cyclage galvanostatique (b) Évolution des spectres IR pendant les premiers 600 s (la zone délimitée jusqu'à *End* sur la **Figure 4.19a** (c) La **Figure 4.19b** agrandie autour des trois premiers spectres enregistrés.

Les spectres mesurés pendant cette durée sont représentés sur la **Figure 4.19b**. Une augmentation continue de la SEI est observée pendant cette période, comme l'indique la flèche verticale sur la **Figure 4.19b**. Les signaux IR positifs correspondant aux vibrations caractéristiques des carbonates (**Figure 4.14**) sont observés dès le deuxième spectre, enregistré à un potentiel de 0,95 V vs. Li^+/Li (**Tableau 4.5**).

Tableau 4.5. Résumé des paramètres extraits pour $x = 0{,}00$ lors des premiers instants (voir **Figure 4.19c**) de la lithiation (t* : 278 sec).

Numéro de spectres	Potentiel (V vs. Li^+/Li)
1	1.21
2	0,95
3	0,72

La valeur du potentiel auquel la SEI se forme varie selon la littérature (Verma *et al.* [2010]). En effet, elle dépend de différentes conditions expérimentales telles que la nature de l'électrolyte et la température (et des éventuelles impuretés présentes). La spectroscopie FTIR *operando* permet de mesurer la formation de la SEI avec une résolution temporelle acceptable au vu du taux de cyclage (~1 C, mesure de spectre toutes les 10 s). D'après le **Tableau 4.5**, la SEI se forme déjà à des potentiels compris entre ~1 et 0,25 V vs. Li^+/Li, avant le début du plateau de lithiation. Ce comportement est cohérent avec les mesures de voltampérométrie cyclique (**Figure 4.6**).

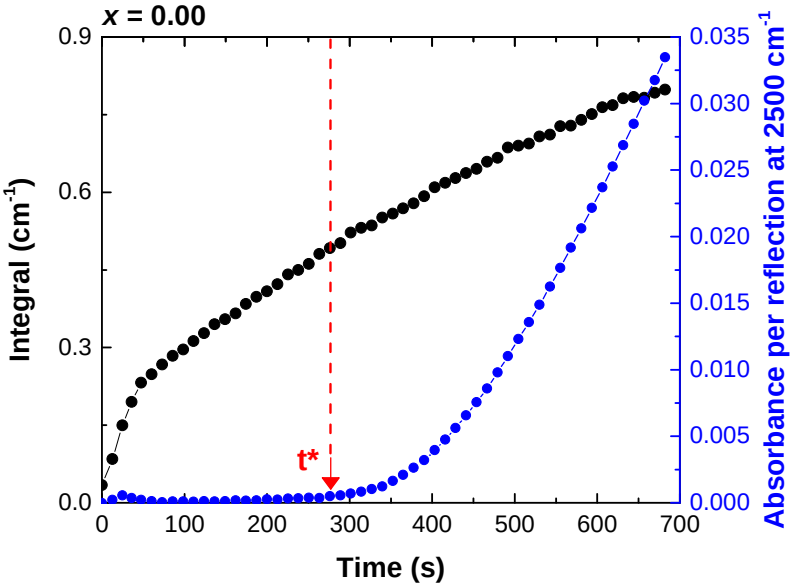


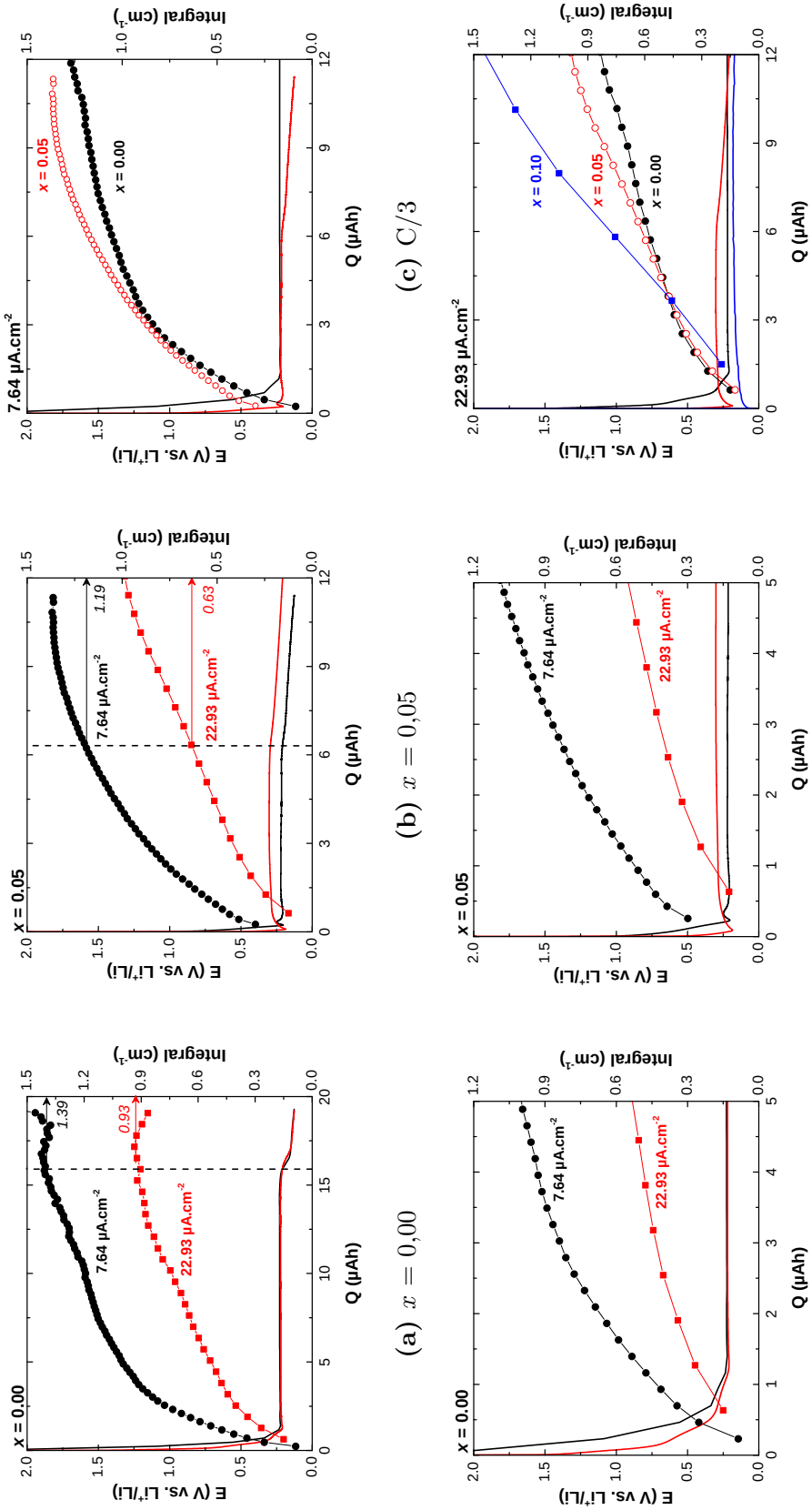
Figure 4.20. Évolution de l'intégrale correspondant à l'absorption de la SEI et de l'absorbance permettant de suivre la lithiation pendant les premiers instants de la première lithiation d'une électrode de 30 nm a-Si :H. La flèche verticale indique le moment où la lithiation commence à avoir lieu dans le matériau actif. Le début de la lithiation est observé au bout d'un temps t* de 278 s correspondant à une charge de 1,4 μAh.

La **Figure 4.20** montre plus en détail l'évolution de la SEI (symboles noirs) et de la lithiation (symboles bleus). La SEI évolue progressivement bien que la lithiation ne deviennent perceptible qu'après une certaine durée (t* : 278 secondes). Ceci suggère que la lithiation ne peut pas avoir lieu efficacement tant que la SEI n'est pas suffisamment formée sur l'électrode. *A priori*, le potentiel reste à des valeurs trop positives pour permettre la formation d'une phase Li_zSi et déclencher le processus d'invasion bi-phasique de la couche active tant que la couche SEI n'est pas raisonnablement bloquante.

4.3.2.6 Analyse quantitative des spectres lors de la première lithiation : effet du taux de charge et de la teneur en méthyle

Les **Figures 4.21a, 4.21b** présentent deux expériences pour lesquelles le courant de lithiation varie d'un facteur 3 (taux de charge équivalents à C/1 et C/3) afin de comprendre l'effet de la vitesse de lithiation sur la formation de la SEI lors de la lithiation. La SEI augmente de façon continue tout au long de la première lithiation quelle que soit la teneur en méthyle (x = 0,00 et 0,05). L'évolution de la SEI est plus significative à un courant de lithiation plus faible. Par ailleurs, la SEI augmente plus rapidement en début de lithiation, soit pour Q < 2 μAh (**Figures 4.21d, 4.21e**). Dans la précédente étude de l'irréversibilité lors du premier cycle (**Figure 4.2**), nous avons vu que quelle que soit la teneur en méthyle, le rendement faradique diminue lorsqu'on impose un taux de charge plus faible. Cette tendance est cohérente avec l'augmentation de la SEI à un courant de lithiation plus faible.

Les **Figures 4.21c, 4.21f** présentent la comparaison des résultats pour différentes teneurs en méthyle (x = 0,00 ; 0,05 ; 0,10) à un taux de charge donné. À un courant de lithiation correspondant à C/3 (j = 7,64 μAh cm^{-2}), les deux courbes (x = 0,00 et 0,05) se superposent en début de lithiation (**Figure 4.21c**). L'absorption de la SEI formée pour x = 0,05 augmente un peu plus rapidement après 3,3 µA h. La **Figure 4.21f** montre les données obtenues à un courant plus élevé (j = 22,93 μAh cm^{-2}). Si les comportements ne diffèrent pas significativement entre x = 0,00 et 0,05, la croissance de la SEI formée à x = 0,10 semble être plus rapide et significative. Cette tendance est en accord avec l'évolution de la charge irréversible attribuée aux effets de surface (**Figure 4.4**).



(a) $x = 0{,}00$ (b) $x = 0{,}05$ (c) C/3

(d) Début de la Figure (a) (e) Début de la Figure (c) (f) C/1

Figure 4.21. Évolution de l'intégrale correspondant à l'absorption de la SEI (**Figure 4.17**) en fonction de la charge Q pendant la première lithiation, et pour deux densités de courants de lithiation (j = 7,64 µA cm^{-2}(points rouges) et 22,93 µA cm^{-2} (points noirs), équivalentes à C/3 et C/1 : (a) et (d) pour $x = 0{,}00$; (b) et (e) pour $x = 0{,}05$. Évolution de la SEI pour différentes teneurs en méthyle à un taux de charge donné ($x = 0{,}00$; 0,05 et 0,10) : (c) C/3 et (f) C/1. La variation du potentiel aux bornes de la cellule est aussi représentée sur chaque graphe.

4.4 Conclusion du chapitre 4

L'étude de l'irréversibilité par essais galvanostatiques, spectroscopie d'impédance et spectroscopie ATR-FTIR *operando* donne une image cohérente de la SEI, au moins pendant le premier cycle.

La spectroscopie ATR-FTIR *operando* permet de suivre en temps réel l'évolution et de caractériser la SEI formée. Les évolutions de l'absorption infrarouge de la SEI en fonction du taux de cyclage et de la teneur en groupements méthyles présents dans la couche active sont cohérentes avec les résultats des essais galvanostatiques (**Section 4.2.1**). Un traitement simple des spectres permet *a priori* de séparer les contributions riches en carbonate inorganique de type Li_2CO_3, de celles riches en carbonate organique. Toutefois, dans le cas présent, il paraît difficile de formuler des conclusions sur ce point, notamment en fonction du nombre de cycles ou de la teneur en x en groupements méthyles, faute d'un contrôle suffisant de la pureté des électrolytes utilisés.

Chapitre 5

Première approche des phénomènes de relaxation

> C'est pour parvenir au repos que chacun travaille ; c'est encore la paresse qui rend laborieux
>
> *Essai sur l'origine des langues*
> JEAN-JACQUES ROUSSEAU

5.1 Introduction

La relaxation correspond aux évolutions de la cellule au repos lorsqu'aucun courant ne la traverse. En cas d'utilisation de la batterie, la batterie est soumise à cet état lors d'un stockage ou pendant des arrêts temporaires de fonctionnement. Il est donc important de savoir si le système reste stable ou évolue lorsqu'il est au repos. Si le système évolue, il est intéressant de savoir si une stabilisation a lieu après une période transitoire. Dans ce chapitre, nous nous proposons une approche comparative pour le suivi de l'évolution de la SEI et de l'évolution de l'état de lithiation observées lors des phases de relaxation pendant le premier cycle par deux techniques : la spectroscopie FTIR *operando* et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Ces deux techniques non-destructives sont complémentaires entre elles et permettent de voir des phénomènes à l'interface et dans le volume du matériau actif. Nous nous intéressons au premier cycle que nous avons déjà étudié en détail dans des conditions stationnaires. Il est donc possible d'observer si

une mise au repos en cours de cycle a une influence sur le comportement de la couche active pendant ce premier cycle. Pour pouvoir exploiter les résultats, nous utilisons les mêmes méthodes que dans les deux chapitres précédents, notamment pour étudier l'évolution de la SEI (voir la **Figure 4.17** dans la **Section 4.3**) ou de l'évolution de la lithiation (voir la **Figure 3.2** dans la **Section 3.2.2.1**).

5.2 Relaxation étudiée par spectroscopie FTIR *operando*

5.2.1 Contexte

Dans cette section, nous nous intéressons à l'étude des phénomènes de relaxation par spectroscopie FTIR *operando*. Les résultats obtenus sont représentés avec une plus grande résolution temporelle que les résultats présentés dans la **Section 3.2** (avec le nombre d'enregistrements accumulés pour obtenir un spectre variant de 10 à 100). Dans cette partie, nous nous intéressons à la fois à l'évolution de l'état de lithiation et de la SEI lors de la relaxation.

5.2.2 Résultats

5.2.2.1 Relaxation après la lithiation

Le premier essai que nous avons effectué consiste à regarder comment l'électrode relaxe en fin de lithiation. L'approche est similaire à l'étude effectuée en ToF-SIMS (**Section 3.4.3.1**), mais après lithiation complète du matériau et son maintien en conditions électrochimiques. Une électrode de 30 nm a-Si :H déposée sur le prisme en silicium est lithiée jusqu'à atteindre un potentiel de 125 mV, puis relaxe pendant une durée d'environ 1 h pendant laquelle nous continuons à enregistrer des spectres pour voir comment se comporte la phase lithiée. Les résultats de cette expérience sont présentés sur la **Figure 5.1**.

Nous considérons l'absorbance à 2500 cm^{-1} abordée dans la **Section 3.2.2.1** et les intégrales calculées selon la méthode illustrée sur la **Figure 4.17** pour suivre respective-

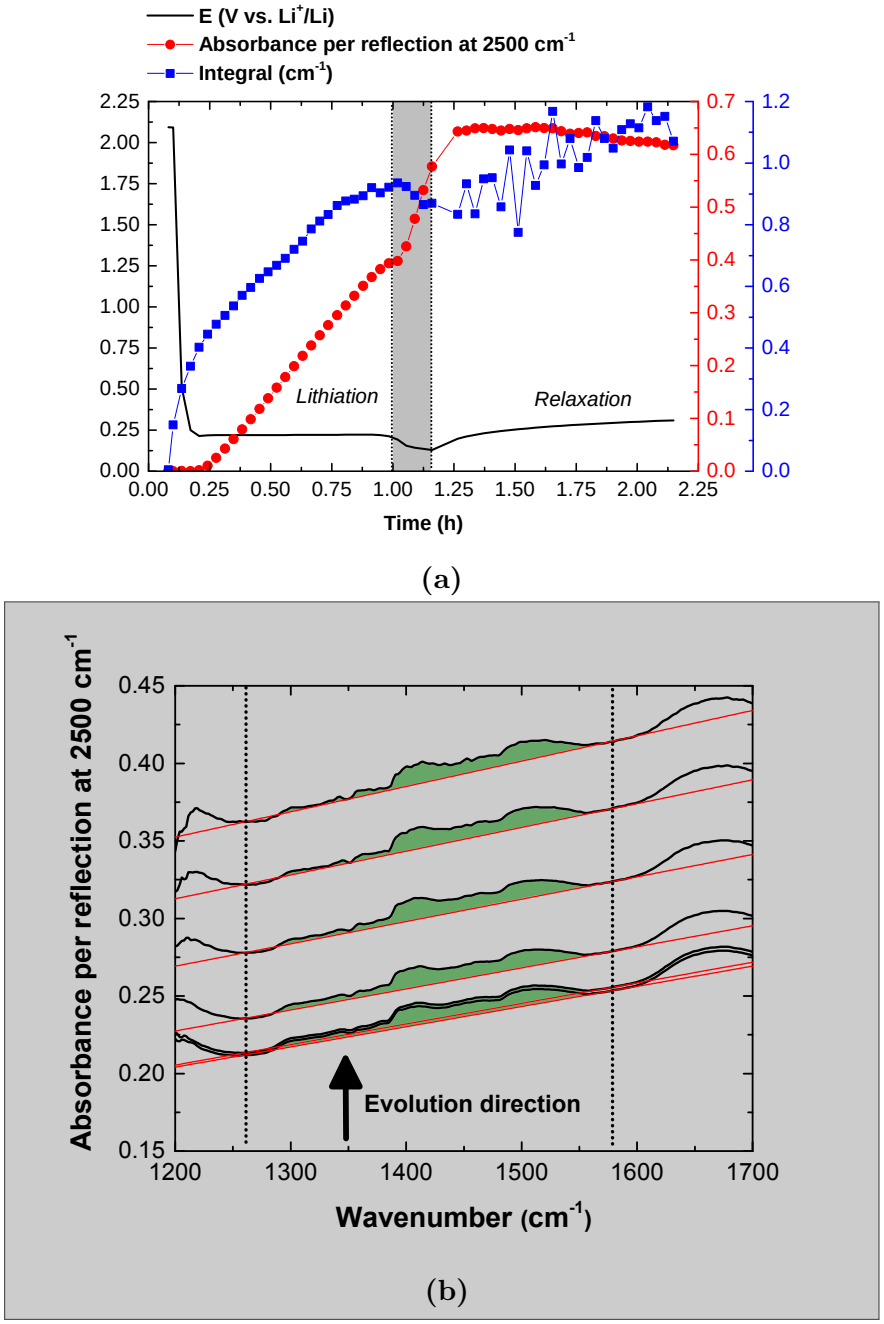


Figure 5.1. Suivi d'une électrode de a-Si :H ($x = 0{,}00$) au cours de sa lithiation (j = 22,9 µA h cm^{-2}, nombre d'enregistrements = 100), puis pendant sa relaxation en fin de lithiation. (a) L'évolution de l'intégrale correspondant à l'absorption de la SEI (calculée comme expliquée sur la **Figure 4.17**) et de l'absorbance à 2500 cm^{-1} qui permet de suivre le degré de lithiation de l'électrode sont représentées en fonction du temps avec celle du potentiel d'électrode. Dans la zone grise qui correspond à la fin de la lithiation, on observe une légère stabilisation voire une légère baisse de l'absorption de la SEI. (b) Évolution des spectres dans la zone grisée illustrant l'évolution de la contribution de la SEI (noir : spectre dont le déplacement d'électrolyte est corrigé. vert : zone où les intégrales sont calculées)

ment les évolutions de la lithiation et de la SEI. Sur la **Figure 5.1a**, l'absorbance à 2500 cm^{-1} (courbe rouge croît de manière linéaire jusqu'au plateau de lithiation. Ce phénomène déjà discuté dans la **Section 3.2.2.1** est la signature d'une évolution bi-phasique. Dans la zone grise après le plateau de lithiation, l'absorbance croît plus rapidement avec un changement de pente. L'évolution est devenue mono-phasique. Après la zone grise, lorsque la cellule électrochimique est abandonnée en circuit ouvert après la lithiation, l'absorbance est essentiellement stable (elle diminue très légèrement) pendant une durée d'environ 1 h.

Les valeurs de l'intégrale correspondant à l'absorption de la SEI croissent jusqu'à la fin du plateau de lithiation. Dans la zone grise après le plateau de lithiation, l'absorption de la SEI varie peu : une légère baisse des intégrales est observée. Lors de la relaxation après la fin de la lithiation, les valeurs des intégrales continuent à croître avec un aspect bruité.

La **Figure 5.1b** montre l'évolution des spectres après correction de l'effet de déplacement d'électrolyte dans la zone grise (fin de la lithiation, après le plateau). Les spectres conservent la même allure dans cette zone. Toutefois, leur ligne de base continue à augmenter sous l'effet de la lithiation. Le matériau est fortement lithié à ce stade et il est envisageable que cet effet devienne suffisamment important pour masquer la variation de la SEI. Dans ces conditions, la baisse légère de l'absorption de la SEI dans la zone grise et sa faible augmentation lors de la relaxation ne peuvent pas être considérées comme significatives. Contrairement à la situation en fin de lithiation, les situations où l'absorption de la phase lithiée est plus faible (et donc la présence d'une ligne de base plus petite, les mesures par exemple en début de lithation et à partir du milieu de délithiation) devraient fournir des conditions plus favorables à l'obtention de résultats interprétables.

5.2.3 L'étude la relaxation lors de la lithiation/délithiation

L'étude de la relaxation lors de la lithiation/délithiation s'inscrit dans la suite logique de l'étude précédente. Nous étudions les phénomènes de la relaxation observés à des différents instants de lithiation/délithiation. La **Figure 5.2** montre l'évolution du potentiel en fonction du temps pendant le premier cycle ainsi que le profil du courant imposé (lithiation, délithiation et temps de repos).

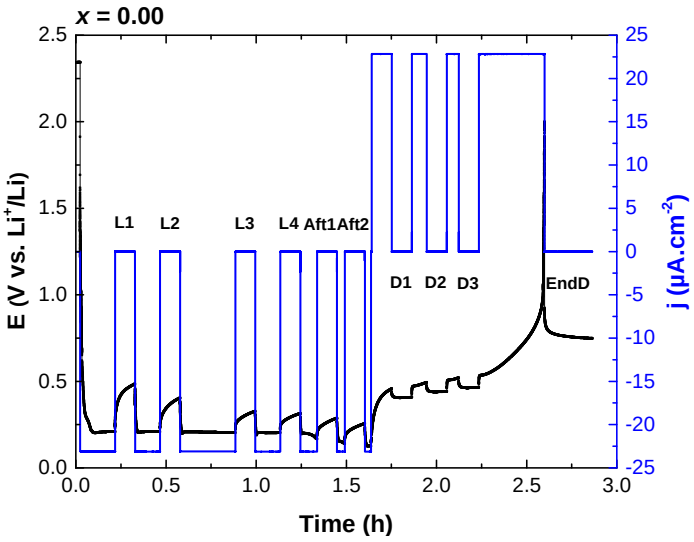


Figure 5.2. 1er cycle galvanostatique complet de 30 nm a-Si :H accompagné des phases de relaxation. Densité de courant appliqué est ± 22,93 µA cm^{-2}.

La variation du potentiel pendant les phases de relaxation devient de moins en moins importante au fur et à mesure que le matériau est de plus en plus lithié. Lors des phases de relaxation pendant la délithiation, nous n'observons pas de variation de potentiel significative. La SEI augmente tout au long du cycle (**Figures 5.3a, 5.3b**). Sa croissance est la plus abrupte lors du début de la lithiation (t < 0,5 h), puis elle stagne (ou croît faiblement) aux stades avancés de lithiation (0,5 h < t < 1,75 h), puis elle continue sa croissance en délithiation jusqu'à l'état totalement délithié. De façon remarquable, la SEI augmente même pendant les phases de relaxation en début de lithiation (ex : "L1, L2"). En revanche, elle reste pratiquement constante lors des phases de relaxation dans la suite de la lithiation ("L3, L4, Aft1 et Aft2") et pendant la délithiation ("D1, D2, D3, EndD").

En ce qui concerne l'évolution de la lithiation (**Figures 5.3c 5.3d**), l'absorbance augmente pendant la lithiation et diminue pendant la délithiation, ce qui est conforme à ce que nous avons observé dans la **Section 3.2.2.1**. L'absorbance diminue lors d'une phase de relaxation en début de lithiation (t < 0,5 h), puis elle augmente modérément au début des phases de relaxation aux stades de lithiation avancés (0,5 h < t < 1,75 h). De la même façon, elle décroît modérément au début des phases de relaxation aux différents stades de délithiation ("D1, D2, D3").

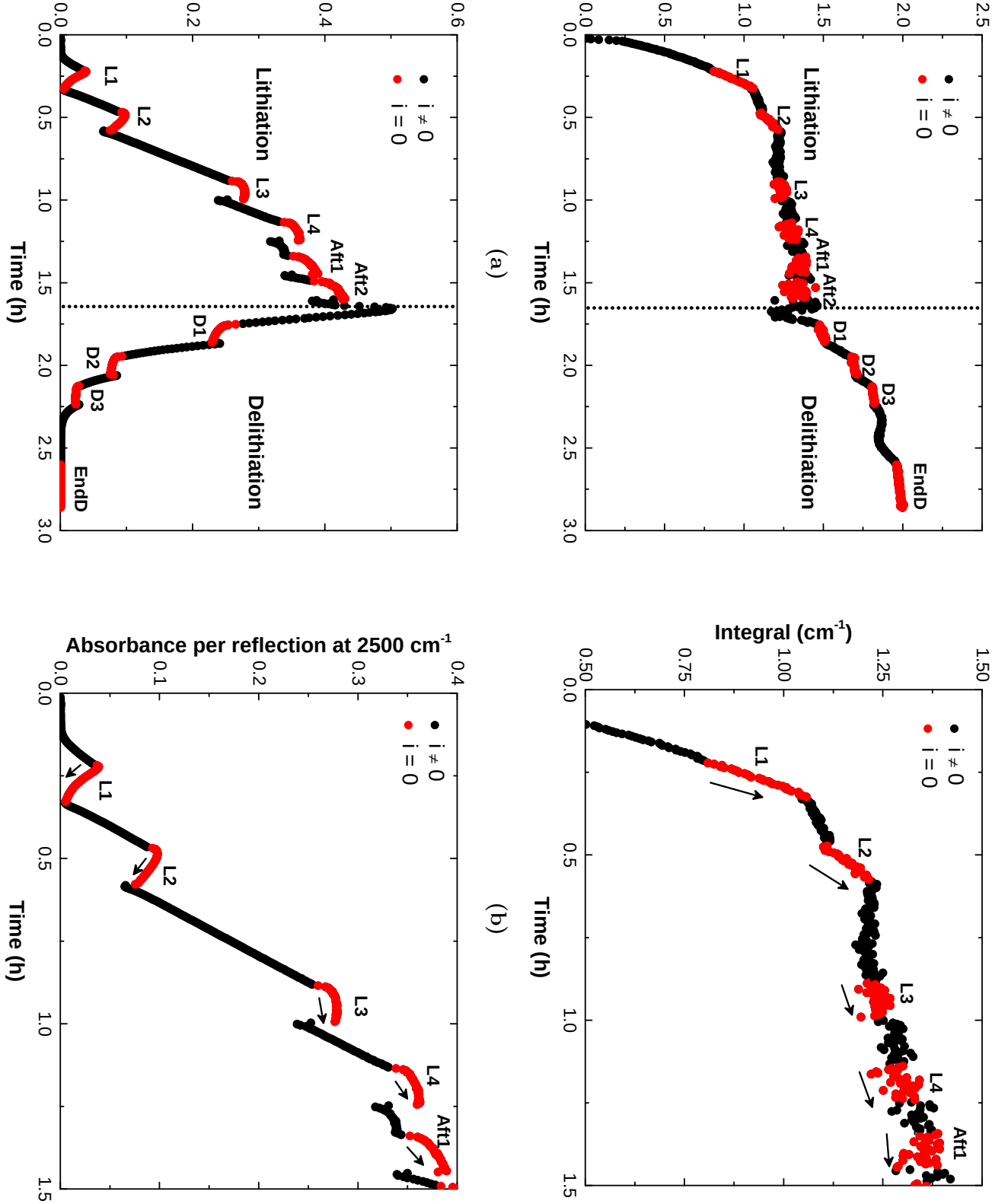


Figure 5.3. Évolution en fonction du temps de l'intégrale correspondant à l'absorption de la SEI et de l'absorbance à 2500 cm^{-1} pendant le premier cycle pour $x = 0{,}00$. (b) et (d) correspondent aux figures (a) et (c) agrandies.

Au début de lithiation ("L1,L2") **Figures 5.3b, 5.3d**, la baisse de l'absorbance (niveau de lithiation) coïncide avec l'augmentation de l'intégrale (absorption de la SEI).

5.2.4 Discussion

D'après l'évolution de l'absorption intégrée dans la zone des carbonates, la SEI croît tout au long du premier cycle. Ce phénomène a été également observé sur le silicium par d'autres techniques comme l'AFM *in situ* (Yoon *et al.* [2016]), mais avec moins de résolution temporelle.

En début de lithiation ("L1,L2"), un comportement particulier est observé pendant la relaxation : l'amplitude de l'intégrale augmente (SEI) diminue lorsque l'absorbance (lithiation) diminue. La diminution du niveau de lithiation du matériau actif alors que nous sommes en début de lithiation suggère que la concentration en lithium dans la zone lithiée qui commence à envahir le matériau baisse. *A priori*, deux effets peuvent expliquer cette baisse : une "fuite" du lithium au sein de la couche encore non-lithiée, ou un "retour" du lithium vers l'électrolyte (**Figure 5.4**).

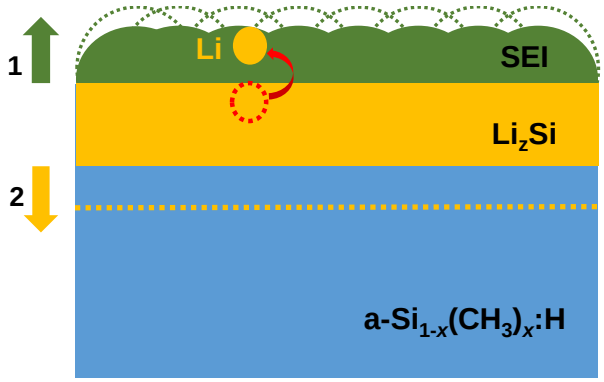


Figure 5.4. Illustration schématique de deux modes de déplacement du lithium susceptibles de se produire lors de phases de relaxation (1 : déplacement du lithium vers l'électrolyte entraînant la croissance de la SEI. 2 : déplacement du lithium vers la zone non-lithiée).

L'augmentation de l'absorption de la SEI simultanée avec la baisse du niveau de lithiation montre que le lithium revient du côté de la SEI. Plus précisément le lithium réagit avec l'électrolyte, et les produits de la réaction provoquent l'augmentation de l'épaisseur de la SEI. L'augmentation du potentiel pendant la relaxation indique qu'il existe une

oxydation de l'alliage à la surface de l'électrode (perte de lithium). Cependant, c'est la réduction concomitante de l'électrolyte que l'on observe par FTIR *operando* via l'augmentation de l'épaisseur de la SEI. Plus en détails, en s'appuyant sur les résultats ToF-SIMS (**Section 3.4.4.2**), il apparaît par ailleurs douteux qu'il puisse y avoir simultanément une fuite significative du lithium vers la partie non lithiée du matériau. En revanche, nous pouvons nous interroger sur l'observation de l'existence d'une réaction entre le lithium localisé à la surface externe du matériau et l'électrolyte seulement aux premiers instants de la lithiation. Ce comportement peut probablement être attribué à l'évolution de la SEI au cours de la première lithiation.

Aux premiers stades de la croissance, la SEI ne bloque pas suffisamment efficacement le contact entre l'électrolyte et le lithium. En revanche, à un stade de lithiation avancé ("L3, L4, Aft1, Aft2"), la SEI formée est suffisamment bloquante pour empêcher ce contact et prévenir la réaction du lithium avec l'électrolyte pendant la phase de relaxation.

Pendant la délithiation, l'absorption de la SEI tend à croître, sauf pendant les phases de relaxation où elle évolue peu. Ce comportement est vraisemblablement en lien avec l'évolution mécanique : pendant les phases de délithiation, des "nanofractures" tendent à se former au niveau de la SEI en raison de la contraction du matériau. Donc de nouvelles zones de la couche active sont exposées à l'électrolyte et la SEI se forme dans ces zones ; pendant les phases de relaxation, les caractéristiques géométriques de la couche active évoluent peu et la SEI reste vraisemblablement dans un état stationnaire.

5.3 Relaxation étudiée par EIS pendant le 1er cycle

5.3.1 Motivation

Dans le deuxième volet de ce chapitre, nous nous intéressons à l'étude de la relaxation par la spectroscopie d'impédance pendant le premier cycle pour le silicium amorphe et méthylé ($x = 0{,}00$ et $0{,}05$). À l'instar de l'étude précédente par spectroscopie FTIR *operando*, différents instants de lithiation et délithiation sont choisis pour suivre précisément les évolution pendant les phases de relaxation, selon l'état de charge.

Un grand avantage de l'EIS réside dans la large gamme dynamique des phénomènes qu'elle permet de suivre. Nous souhaitons obtenir des informations complémentaires en vue de distinguer différents phénomènes lors des phases de relaxation.

5.3.2 Méthodologie

La cellule ainsi que la préparation de l'échantillon restent identiques à celles décrites dans la **Section 2.3.2.2**. Les paramètres de mesures d'impédance sont identiques à ceux indiqués dans le **Tableau 4.3**.

Une boucle intégrée dans le logiciel (EC-Lab, Biologic) permet d'enchaîner la séquence cyclage galvanostatique-relaxation-EIS sur le plateau de lithiation afin de suivre les phénomènes de relaxation à différent stades de lithiation (**Figure 5.5**).

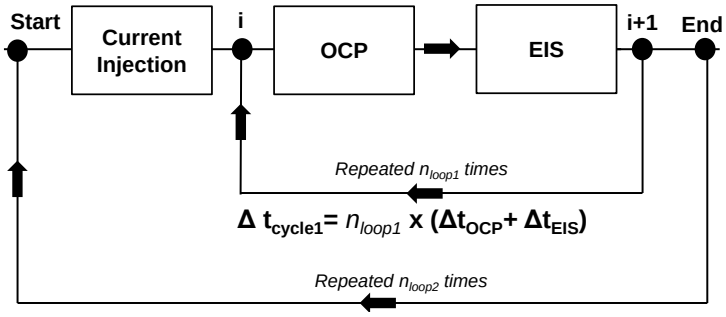


Figure 5.5. Illustration simplifiée de la procédure de mesures d'EIS pendant la relaxation. Les mesures d'EIS sont répétées trois fois après chaque stade de mesures du potentiel d'abandon (Δt_{OCP}=10 min). Comme chaque acquisition de spectre EIS nécessite d'environ 4 minutes, le temps de mesure pour une série de spectres EIS est : Δt_{EIS}=3 × 4 = 12 min. Le nombre n_{loop1} est variable selon la série de mesures : n_{loop1} = 24 pour la série "Aft L", soit Δt_{cycle1} = ~9h de relaxation suivie ; n_{loop1} = 12 pour les autres séries, soit ~4h de relaxation suivie. Ces opérations sont répétées n_{loop2} fois pendant la 1re lithiation/délithiation.

Plusieurs paramètres peuvent influencer le phénomène de relaxation : la température, l'état de charge et de la composition chimique du matériau, la durée de la relaxation (Kindermann *et al.* [2015]). Nous avons vu pour l'étude EIS précédente que la polarisation électrochimique continue à évoluer au bout de 24h de relaxation (voir la **Figure 4.9** dans la **Section 4.2.3.3**), mais que trois mesures successives après 24 h étaient similaires. Dans le cas présent, nous avons choisi de ne mesurer la relaxation que pendant quatre heures

(sauf, pour la série de relaxation après la lithiation totale, notée "Aft L"), pour ne pas allonger démesurément le temps total de nos mesures (Barai *et al.* [2015]).

5.3.3 Résultats

5.3.3.1 Le silicium amorphe hydrogéné ($x = 0{,}00$)

Intéressons-nous d'abord à l'évolution du potentiel en fonction du temps (**Figure 5.6a**). La première lithiation est plus longue qu'attendue pour le taux du cyclage prévu (~C/25). À partir de la 4e série de relaxation (noté "3"), le plateau de lithiation est atteint. La durée du plateau suggère que les phases de relaxation (notamment, celles précédant le début du plateau) influent sur les mesures ultérieures. Les variations du potentiel pendant les phases de relaxation sont significatives en début de lithiation et s'atténuent au fur et à mesure de la lithiation. La figure en encadré montre un exemple des mesures pendant la phase de relaxation avant le plateau de lithiation. Les flèches verticales indiquent les moments où les mesures d'impédance ont été effectuées.

Observons l'évolution des spectres d'impédance en représention de Bode, qui permet de visualiser l'évolution d'impédance sur l'ensemble de la gamme des fréquences étudiées (**Figure 5.6 (b-i)**). Lors des phases de relaxation, l'impédance évolue sur toutes les gammes de fréquence. L'impédance globale diminue à mesure que l'état de charge augmente et augmente de nouveau pendant la délithiation. La diminution de l'impédance est cohérente avec le fait que le matériau devient plus conducteur lors de la lithiation (**Paragraphe 4.2.3.3**).

Par ailleurs, l'évolution de l'impédance n'est pas monotone lors du début de la formation de la SEI (**Figure 5.6 (c-d)**). Autrement dit, les spectres n'évoluent pas dans une direction particulière. En revanche, une fois que le plateau de lithiation est atteint (ex : "3"), l'impédance augmente lors de la relaxation (**Figure 5.6 (e-h)**). La variation de l'amplitude de l'impédance pendant la relaxation devient plus faible au fur et à mesure que l'état de charge progresse. Le phénomène de la relaxation dépend donc de l'état de charge et l'impédance du matériau devient plus stable lorsqu'il est fortement lithié.

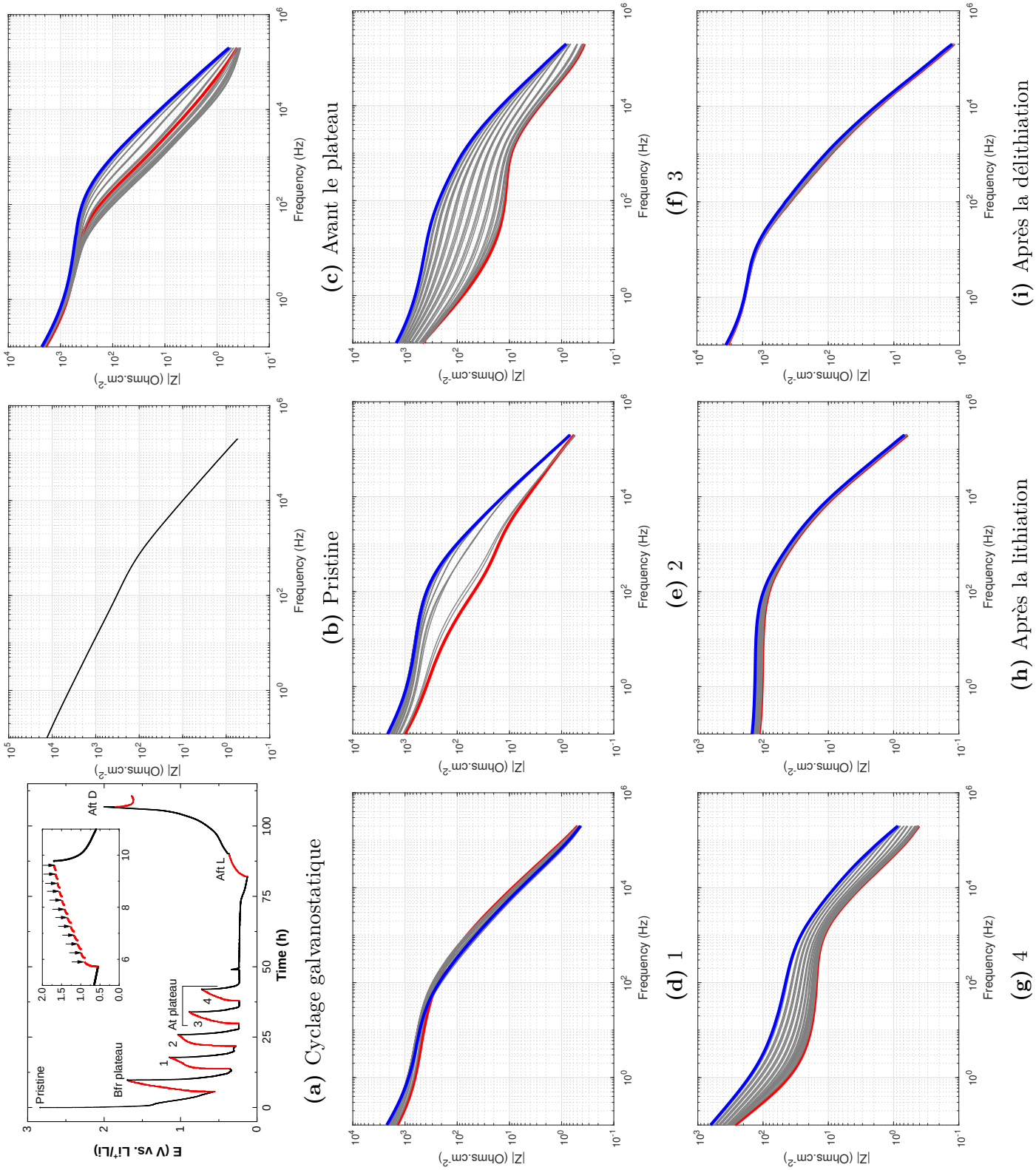
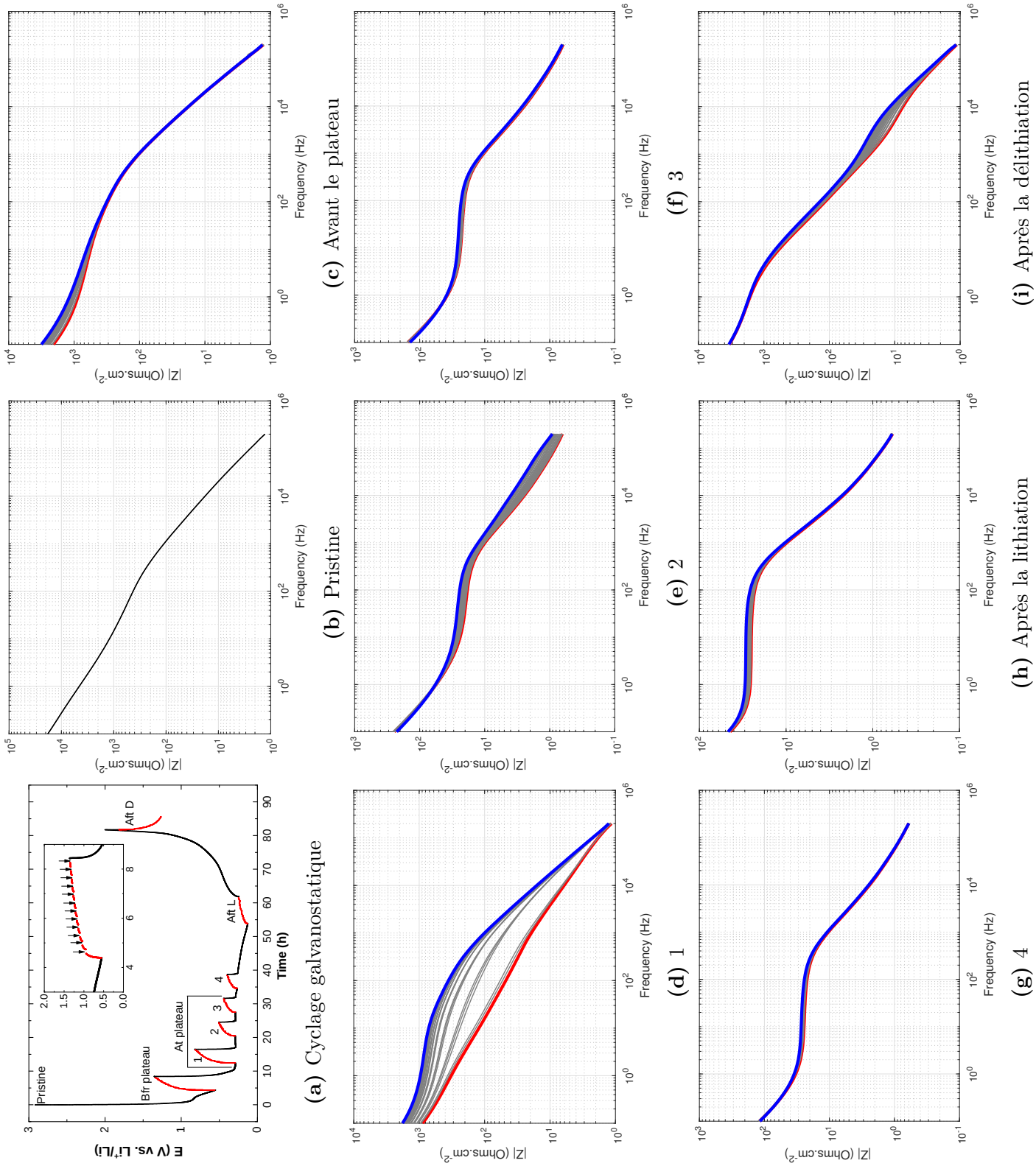


Figure 5.6. (a) Évolution du potentiel pendan l'expériences. Les traces rouges correspondent aux phases de relaxation où le courant imposé est nul. (b-i) Recapitulatif des spectres d'impédance |Z| obtenus en représentation de Bode pour $x = 0{,}00$ (Rouge : début, Bleu : fin)

5.3.3.2 Le silicium amorphe méthylé (x = 0,05)

Pendant le cyclage galvanostatique, l'évolution du potentiel pendant les phases de relaxation est d'amplitude moindre que dans le cas de $x = 0{,}00$ (**Figure 5.7a**). Après la deuxième série de relaxation (noté "1"), le plateau de lithiation est atteint.

L'évolution des spectres d'impédance est plus limitée à un stade de lithiation avancée (**Figure 5.7 (f-h)**). Pour $x = 0{,}05$, l'impédance augmente pendant les phases de relaxation dès le début de la lithiation alors que cette tendance n'était observée qu'à partir du milieu de plateau pour $x = 0{,}00$. Par ailleurs, l'amplitude de l'impédance pendant la relaxation est plus grande en début du plateau de lithiation (**Figure 5.7d**) qu'avant le plateau de lithiation (**Figure 5.7c**).



(a) Cyclage galvanostatique (b) Pristine (c) Avant le plateau (d) 1 (e) 2 (f) 3 (g) 4 (h) Après la lithiation (i) Après la délithiation

Figure 5.7. (a) Évolution du potentiel pendan l'expériences. Les traces rouges correspondent aux phases de relaxation où le courant imposé est nul. (b-i) Recapitulatif des spectres d'impédance |Z| obtenus en représentation de Bode pour $x = 0{,}05$ (Rouge : début, Bleu : fin)

5.3.4 Discussion

Pour tenter d'exploiter au mieux les mesures d'impédance, nous avons tenté de modéliser les spectres obtenus en les ajustant à un circuit équivalent simple (**Figure 4.12**). Contrairement à nos attentes, cette approche s'est révélée difficile. Le conditionnement mathématique du modèle par rapport aux données se révèle insuffisant, ce qui crée des instabilités artificielles dans les ajustements : nous observons des sauts dans les valeurs des paramètres d'un spectre à l'autre au cours d'une phase de relaxation, alors que les spectres sont très voisins (même si nous prenons la précaution de démarrer l'ajustement avec les paramètres du spectre précédent). Le temps nous a manqué pour surmonter cette difficulté. Nous nous contenterons donc d'une discussion qualitative des résultats. Le premier point frappant concerne l'existence, dans certaines conditions, de phénomènes à différentes échelles du temps. De façon globale, la durée de 4h de relaxation semble être suffisante pour stabiliser l'évolution de l'impédance dans pratiquement tous les cas. Quand l'état de charge est suffisamment avancé, i.e. au moins au tiers du cycle de lithiation, l'impédance varie très peu pendant les phases de relaxation. En revanche, le potentiel de l'électrode continue à évoluer à la fin de la phase de la relaxation quel que soit l'état de charge. Il existe donc une échelle de temps très longue associée à l'évolution du potentiel (**Figures 4.9a, 4.10a**) et une échelle de temps plus courte, associée à l'évolution des spectres d'impédance. Comme nous l'avons vu dans la partie précédente (**Section 5.2.3**), il existe une échelle de temps encore plus courte (de l'ordre de quelques dizaines de secondes à quelques minutes) où les spectres infrarouge évoluent. Nous avons vu qu'il existait une évolution chimique à l'interface (délithiation au moins partielle et croissance de la SEI). Cette évolution à l'échelle de quelques minutes a donc visiblement des conséquences, probablement en termes de relaxation de charges, qui provoquent la dérive des diagrammes d'impédance à l'échelle de l'heure.

Dans la mesure où le traitement des spectres d'impédance serait rendu suffisamment robuste pour pouvoir séparer les effets de surface des autres contributions, il serait intéressant de voir si nous pouvons corréler les paramètres de l'ajustement attribuables à la surface, et les évolutions du spectre infrarouge associées à la SEI. L'évolution à plus

long terme pourrait alors probablement donner un premier aperçu sur les processus de réorganisation des charges pendant la relaxation. Pour compléter ce panorama, il serait aussi intéressant d'élargir la gamme dynamique des spectres d'impédance vers les basses fréquences. En revanche, compte tenu de l'allongement du temps de mesure associé, cela ne peut raisonnablement se faire que dans des condition de stabilité des diagrammes d'impédance, donc plus facilement sur le plateau de lithiation qu'en tout début de lithiation. Une perspective intéressante serait de pouvoir sonder les éventuels processus de diffusion dans ces conditions, dans une approche complémentaire aux mesures de ToF-SIMS.

Pour l'instant, le temps disponible ne nous a pas réellement permis d'apprécier l'effet éventuel de la présence des groupes méthyles au sein du matériau. Des expériences complémentaires seraient donc souhaitables, non seulement pour sonder les processus à très basses fréquences comme expliqué plus haut, mais surtout en faisant varier la concentration en groupes méthyles au sein du matériau. Les premières expériences correspondant à la **Figure 5.7** ont été faites pour $x = 0{,}05$, c'est-à-dire dans des conditions où la concentration en lithium de la phase lithiée qui envahir le matériau est minimale. Il serait évidemment essentiel de voir dans quelle mesure la dépendance en x ou en concentration en lithium de la phase présente en début de lithiation joue un rôle dans tous ces processus.

5.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié les phénomènes de relaxation provoqués par des interruptions volontaires du courant de lithiation à différents stades de lithiation. Pour cela, nous avons utilisé la spectroscopie FTIR *operando* et la spectroscopie d'impédance.

La première technique a montré qu'en début de lithiation, quand la couche SEI n'est pas encore complètement formée, une partie du lithium inséré dans la couche repart vers l'électrolyte et contribue à l'augmentation de l'épaisseur de la SEI formée sur l'électrode. Par ailleurs, la variation de la SEI et de la lithiation pendant les phases de relaxation est moins importante aux stades de lithiation avancés. Dans ces conditions, nous n'observons pas d'évolutions chimiques de la surface (la SEI demeure stable) et nous observons

seulement un transitoire assez court pour le signal de lithiation qui prolonge l'évolution en cours avant la mise au repos du système.

L'interprétation des spectres d'impédance s'avère plus délicate. En accord avec les spectres infrarouge, des évolutions plus substantielles sont constatées en tout début de lithiation. En cours de lithiation, l'impédance est plus stable et dans ces conditions, il serait souhaitable d'étendre les mesures aux très basses fréquences. De façon générale, l'effet des groupes méthyles reste à explorer, tant en infrarouge que par mesure d'impédance.

Conclusion Générale

Dans le cadre de cette thèse, nous avons étudié le silicium amorphe méthylé comme matériau d'électrode négative pour les batteries Li-ion, une idée originale initialement proposée par Touahir *et al.* (Touahir *et al.* [2013]). Ce matériau présente un grand atout et l'avantage d'une composition chimique très bien contrôlable. Nous l'avons étudié en géométrie de couches minces, qui permet l'utilisation de techniques de caractérisation quantitatives. Nous avons développé et utilisé des méthodes phyisco-chimiques pour le caractériser en vue d'avoir une meilleure compréhension sur le processus de lithiation et l'évolution de l'interface électrolyte/électrode suivant le niveau d'incorporation des groupements méthyles.

Un résultat majeur concerne la compréhension du mécanisme de lithiation du silicium amorphe méthylé. Avec la spectroscopie FTIR *operando* nous avons pu suivre en temps réel une transition entre une lithiation initiale bi-phasique, puis mono-phasique. La lithiation initiale où une phase fortement lithiée envahit progressivement le matériau actif (mécanisme bi-phasique), déjà comme pour le silicium pur, s'avère aussi exister dans le cas du silicium amorphe méthylé. La teneur du lithium dans la phase fortement lithiée Li_zSi varie en fonction de la teneur de méthyle. Nous avons expliqué cet effet par deux causes distinctes : (1) la fragilisation du matériau du fait de la diminution du degré de réticulation et de la cohésion. (2) la porosité qui augmente aux teneurs en groupements méthyles plus élevées. La microscopie électronique en transmission a montré que la porosité à l'échelle nanométrique au sein de la couche active augmente lorsqu'on introduit des groupements méthyles au sein du matériau. Ce résultat préliminaire appuie les observations précédentes.

Un autre résultat important concerne la capacité de suivre la progression de la couche SEI pendant les phases de lithiation/délithiation, en distinguant les parties compactes et l'ensembe de la couche formée. Les expériences réalisées ont permis de donner de premières tendances en fonction de l'évolution de la lithiation et délithiation. Un chantier encore à finir consisterait à rendre le suivi plus quantitatif et à exploiter les différentes signatures spectrales pour mieux comprendre l'interface. Sur ce plan, il est apparent que le contrôle de la pureté des électrolytes est essentiel pour parvenir à dégager des conclusions fiables. C'est une piste d'amélioration indispensable pour de futures investigations. Ces progrès pourraient être couplés à des perfectionnements dans l'acquisition et l'exportation des mesures d'impédance. Des premières tendances intéressantes - quoique préliminaires - comme la convergence entre les données de capacité à haute fréquence et la mesure de la partie compacte de la SEI incitent à poursuivre dans cette voie.

Les expériences de ToF-SIMS ont par ailleurs abouti à un résultat inattendu concernant la diffusion du lithium au sein du matériau non encore lithié. En effet, il existe plusieurs ordres de grandeur de différence entre le coefficient de diffusion du lithium que nous avons obtenu et ceux de la littérature. Le lithium accumulé dans la phase fortement lithiée ne diffuse pratiquement pas dans la phase non lithiée, du moins pas à des concentrations appréciables. Ce constat obtenu sur silicium amorphe n'a pas pu être fait pour le silicium méthylé, en raison d'une apparente inhomogénéité spatiale de la lithiation pour le matériau méthylé. Le suivi et la compréhension de ce phénomène constituent des perspectives intéressantes pour la poursuite de ce travail, notamment par des expériences de microscopies optique *in situ* et de spectroscopie Raman *in situ*.

Les résultats déjà acquis dans le cadre de cette thèse nous ont enfin permis d'aborder un vaste problème : celui de l'évolution des électrodes lorsqu'on abandonne le système en circuit ouvert, en fonction de l'état (et de l'histoire) du système. Nous avons ainsi montré qu'en début de lithiation, quand la SEI formée n'était pas assez compacte, on pouvait observer un retour du lithium incorporé dans l'électrode vers l'électrolyte, pour contribuer à la formation de la SEI. Beaucoup d'autres observations demeurent à faire et à comprendre en détails. Le perfectionnement des mesures et de leur exploitation s'avère

indispensable pour embrasser la richesse dynamique des phénomènes en jeu, notamment en corrélant les mesures infrarouge *operando* et les mesures d'impédance électrochimiques.

Annexe A

Détermination de l'expression de l'évolution de la concentration par diffusion à l'instant t

Pour une espèce se déplaçant à une dimension dont la concentration est C(y,t), nous considérons la situation initiale suivante :

- pour 0<y<L la concentration C(y,t) est uniforme et vaut C_0 : C(y,t = 0) = C_0
- pour y>L, la concentration C(y,t) est nulle : C(y,t = 0) = 0.

Nous étudions l'évolution du système pour t>0 en supposant que la mobilité de l'espèce considérée est très grande dans la partie 0<y<L, donc que la concentration y reste uniforme. En outre, nous supposons que l'espèce considérée est libre de diffuser avec un coefficient de diffusion D dans la partie y>L. Alors, l'expression de la seconde loi de Fick donne pour y > L :

$$\frac{\partial C(y,t)}{\partial t} = D \times \frac{\partial^2 C(y,t)}{\partial y^2} \tag{A.1}$$

Les conditions aux limites pour y $\leq$ L sont : C_0 = C(t=0) et C_i=C(t) compte tenu des hypothèse adoptées. Dans ce cadre, la solution de l'équation (A.1) s'écrit (pour y > L) :

$$C(y,t) = C_i \times \mathrm{erfc}(\frac{y-L}{\sqrt{4Dt}}) \tag{A.2}$$

Avec :

$$\begin{aligned}\mathrm{erfc}(z) &= 1 - \mathrm{erf}(z)\\ &= \frac{2}{\sqrt{\pi}}\int_z^{\infty} e^{-u^2}\mathrm{d}u\end{aligned}$$

Où : $z = \dfrac{y-L}{\sqrt{4Dt}}$.

Nous considérons que les espèces ne peuvent pas se déplacer dans la région y<0 et que la quantité totale de l'espèce est conservée. En d'autres termes, les espèces qui diffusent dans la partie y>L sont fournies par le réservoir fini se situant dans 0<y<L. Dans ces conditions, l'intégrales de C(y,t) pour y variant de 0 à $+\infty$ est une constante I.

À t=0, la constante I vaut LC_0.

Pour t≠0, la constante I s'écrit :

$$I = LC_i + \int_L^{\infty} C\,(y,t)\,\mathrm{d}y \tag{A.3}$$

où : C(y,t) est donnée par l'équation (A.2).

Nous savons que :

$$\int_0^y \mathrm{erfc}(u)\mathrm{d}u = y\,\mathrm{erfc}(y) + \frac{1-\exp(-y^2)}{\sqrt{\pi}}$$

Or,

$$\lim_{y\to\infty} y\,\mathrm{erfc}(y) = 0$$

Donc :

$$\lim_{y\to\infty}\int_0^y \mathrm{erfc}(u)\mathrm{d}u = \frac{1}{\sqrt{\pi}}$$

Par conséquent :

$$\int_L^{\infty} \mathrm{erfc}(\frac{y-L}{\sqrt{4Dt}})\mathrm{d}y = \sqrt{\frac{4Dt}{\pi}}$$

Ainsi :

$$\boxed{\int_L^{\infty} C\,(y,t)\,\mathrm{d}y = \frac{C_i\sqrt{4Dt}}{\sqrt{\pi}}} \tag{A.4}$$

Donc :

$$I = LC_i + \frac{C_i\sqrt{4Dt}}{\sqrt{\pi}} \tag{A.5}$$

Nous en déduisons en égalant les expression des intégrales obtenues à t=0 et à t≠0 :

$$L \times (C_0 - C_i) = \frac{C_i\sqrt{4Dt}}{\sqrt{\pi}}$$

Enfin :

$$\boxed{C_i = \frac{C_0}{1 + \sqrt{\frac{4Dt}{\pi L^2}}}} \tag{A.6}$$

Bibliographie

Alves Dalla Corte D. (2013). *Effets du traitement chimique de la surface d'une électrode négative en silicium amorphe pour batterie lithium-ion : étude par spectroscopie infrarouge in situ.* Thèse de doctorat, École Polytechnique.
cité pages xvii, 1, 2, 31, 32, 42, 68, 69, 90, 91, 92, 94, 97, 112, 114 et 118

Alves Dalla Corte D., Caillon G., Jordy C., Chazalviel J.N., Rosso M. & Ozanam F. (2016). Spectroscopic Insight into Li-Ion Batteries during Operation: An Alternative Infrared Approach. *Advanced Energy Materials* **6**.
cité pages 42 et 45

Armand M. (1980). *Intercalation Electrodes in Materials for Advanced Batteries* (Springer US).
cité page 4

Aurbach D., Markovsky B., Rodkin A., Levi E., Cohen Y.S., Kim H.J. & Schmidt M. (2002). On the capacity fading of $LiCoO_2$ intercalation electrodes:: the effect of cycling, storage, temperature, and surface film forming additives. *Electrochimica Acta* **47**, 4291–4306.
cité page 6

Ayache J., Beaunier L., Boumendil J., Ehret G. & Laub D. (2010). *Sample Preparation Handbook for Transmission Electron Microscopy* (Springer New York).
cité page 38

Barai A., Chouchelamane G.H., Guo Y., McGordon A. & Jennings P. (2015). A study on the impact of lithium-ion cell relaxation on electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of Power Sources* **280**, 74–80.
cité page 138

Battaglia M., Piazza S., Sunseri C. & Inguanta R. (2013). Amorphous silicon nanotubes via galvanic displacement deposition. *Electrochemistry Communications* **34**, 134–137.
cité page 11

Beaulieu L.Y., Eberman K.W., Turner R.L., Krause L.J. & Dahn J.R. (2001). Colossal Reversible Volume Changes in Lithium Alloys. *Electrochemical and Solid-State Letters* **4**, A137.
cité pages 52 et 89

Beyer W., Fischer R. & Wagner H. (1979). Lithium doping of amorphous silicon. *Journal of Electronic Materials* **8**, 127–137.
cité page 59

BioLogic SAS (2010). Application note 23 - EIS measurements on Li-ion batteries EC-Lab®software parameters adjustment.
cité page 103

Bordes A., De Vito E., Haon C., Boulineau A., Montani A. & Marcus P. (2016). Multiscale Investigation of Silicon Anode Li Insertion Mechanisms by ToF-SIMS Imaging Performed on In Situ FIB Cross Section. *Chemistry of Materials* .
cité page 55

Bourderau S., Brousse T. & Schleich D.M. (1999). Amorphous silicon as a possible anode material for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **81**, 233–236.
cité page 11

Bullot J. & Schmidt M.P. (1987). Physics of Amorphous Silicon-Carbon Alloys. *physica status solidi (b)* **143**, 345–418.
cité page 18

Bülter H., Sternad M., Sardinha E.d.S., Witt J., Dosche C., Wilkening M. & Wittstock G. (2016). Investigation of the Electron Transfer at Si Electrodes: Impact and Removal of the Native SiO2 Layer. *Journal of The Electrochemical Society* **163**, A504–A512.
cité page 68

Bünzli C., Kaiser H. & Novák P. (2015). Important Aspects for Reliable Electrochemical Impedance Spectroscopy Measurements of Li-Ion Battery Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **162**, A218–A222.
cité page 25

Cabana J., Monconduit L., Larcher D. & Palacin M.R. (2010). Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Advanced Materials* **22**, E170–E192.
cité page 8

Campbell B., Ionescu R., Tolchin M., Ahmed K., Favors Z., Bozhilov K.N., Ozkan C.S. & Ozkan M. (2016). Carbon-Coated, Diatomite-Derived Nanosilicon as a High Rate Capable Li-ion Battery Anode. *Scientific Reports* **6**, 33050.
cité page 14

Cao C., Steinrück H.G., Shyam B., Stone K.H. & Toney M.F. (2016). In Situ Study of Silicon Electrode Lithiation with X-ray Reflectivity. *Nano Letters* **16**, 7394–7401.
cité pages 41 et 58

Chabal Y.J. (1988). Surface infrared spectroscopy. *Surface Science Reports* **8**, 211–357.
cité page 30

Chan C.K., Peng H., Liu G., McIlwrath K., Zhang X.F., Huggins R.A. & Cui Y. (2008). High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature Nanotechnology* **3**, 31–35.
cité page 11

Chan C.K., Ruffo R., Hong S.S., Huggins R.A. & Cui Y. (2009). Structural and electrochemical study of the reaction of lithium with silicon nanowires. *Journal of Power Sources* **189**, 34–39.
cité page 11

Chazalviel J.N., Erné B.H., Maroun F. & Ozanam F. (2001). In situ infrared spectroscopy of the semiconductor/electrolyte interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **509**, 108–118.
cité page 29

Chazalviel J.N., Fellah S. & Ozanam F. (2002). In situ infrared spectroscopy: a powerful technique for semiconducting electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **524**, 137 – 143.
cité page 29

Chevrier V., Zwanziger J. & Dahn J. (2010). First principles study of Li-Si crystalline phases: Charge transfer, electronic structure, and lattice vibrations. *Journal of Alloys and Compounds* **496**, 25–36.
cité pages 52 et 53

Chevrier V.L. & Dahn J.R. (2009). First Principles Model of Amorphous Silicon Lithiation. *Journal of The Electrochemical Society* **156**, A454.
cité page 58

Chevrier V.L. & Dahn J.R. (2010). First Principles Studies of Disordered Lithiated Silicon. *Journal of The Electrochemical Society* **157**, A392.
cité page 58

Chew H.B., Hou B., Wang X. & Xia S. (2014). Cracking mechanisms in lithiated silicon thin film electrodes. *International Journal of Solids and Structures* **51**, 4176–4187.
cité page 12

Cho J. (2010). Porous Si anode materials for lithium rechargeable batteries. *Journal of Materials Chemistry* **20**, 4009–4014.
cité pages 9 et 11

Chon M., Sethuraman V., McCormick A., Srinivasan V. & Guduru P. (2011). Real-Time Measurement of Stress and Damage Evolution during Initial Lithiation of Crystalline Silicon. *Physical Review Letters* **107**, 045503–1–045503–4.
cité page 58

Cotton F.A. & Wilkinson G. (1972). *Advanced inorganic chemistry: a comprehensive text* (Wiley, New York), 3. ed., compl. rev. from the original literature edition.
cité page 18

Davuluri P. (2015). An Introduction to Electron Microscopy booklet (FEI Thermo Fisher Scientific Group).
cité page 37

Dedryvère R., Martinez H., Leroy S., Lemordant D., Bonhomme F., Biensan P. & Gonbeau D. (2007). Surface film formation on electrodes in a $LiCoO_2$/graphite cell: A step by step XPS study. *Journal of Power Sources* **174**, 462–468.
cité page 6

Dedryvère R., Foix D., Franger S., Patoux S., Daniel L. & Gonbeau D. (2010). Electrode/Electrolyte Interface Reactivity in High-Voltage Spinel $LiMn_{1.6}Ni_{0.4}O_4/Li_4Ti_5O_{12}$ Lithium-Ion Battery. *The Journal of Physical Chemistry C* **114**, 10999–11008.
cité page 6

Dees D.W., Jansen A.N. & Abraham D.P. (2007). Theoretical examination of reference electrodes for lithium-ion cells. *Journal of Power Sources* **174**, 1001 – 1006.
cité page 25

Diard J.P., Le Gorrec B. & Montella C. (1996). *Cinétique électrochimique* (Hermann, Paris).
cité page 101

Dupré N., Moreau P., De Vito E., Quazuguel L., Boniface M., Bordes A., Rudisch C., Bayle-Guillemaud P. & Guyomard D. (2016). Multiprobe Study of the Solid Electrolyte Interphase on Silicon-Based Electrodes in Full-Cell Configuration. *Chemistry of Materials* **28**, 2557–2572.
cité page 123

Edström K., Gustafsson T. & Thomas J.O. (2004). The cathode-electrolyte interface in the Li-ion battery. *Electrochimica Acta* **50**, 397–403.
cité page 6

Edström K., Herstedt M. & Abraham D.P. (2006). A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **153**, 380–384.
cité page 89

EL-CELL GmbH (2017). User Manual - Electrochemical Test Cell ECC-PAT-Core - Release 2.01.
cité page 26

Etacheri V., Marom R., Elazari R., Salitra G. & Aurbach D. (2011). Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: a review. *Energy & Environmental Science* **4**, 3243–3262.
cité pages 7 et 8

Fang S., Yan M. & Hamers R.J. (2017). Cell design and image analysis for in situ Raman mapping of inhomogeneous state-of-charge profiles in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **352**, 18–25.
cité page 87

Farmakis F., Elmasides C., Fanz P., Hagen M. & Georgoulas N. (2015). High energy density amorphous silicon anodes for lithium ion batteries deposited by DC sputtering. *Journal of Power Sources* **293**, 301–305.
cité page 11

Faucheux A. (2005). *Nouvelles fonctionnalités de l'interface silicium/diélectrique pour la microélectronique.* Thèse de doctorat, École Polytechnique.
cité pages 30 et 31

Fears T.M., Doucet M., Browning J.F., Baldwin J.K.S., Winiarz J.G., Kaiser H., Taub H., Sacci R.L. & Veith G.M. (2016). Evaluating the solid electrolyte interphase formed on silicon electrodes: a comparison of ex situ X-ray photoelectron spectroscopy and in situ neutron reflectometry. *Physical Chemistry Chemical Physics* **18**, 13927–13940.
cité page 12

Fleischauer M.D., Obrovac M.N., McGraw J.D., Dunlap R.A., Topple J.M. & Dahn J.R. (2006). Al-M (M = Cr , Fe , Mn , Ni) Thin-Film Negative Electrode Materials. *Journal of The Electrochemical Society* **153**, A484–A491.
cité page 13

Fleischauer M.D., Obrovac M.N. & Dahn J.R. (2008). Al-Si Thin-Film Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **155**, A851–A854.
cité page 10

Frank J. (1996). *Three-dimensional electron microscopy of macromolecular assemblies* (Acad. Press).
cité page 65

Gaiaschi S. (2014). *Fabrication, caractérisation et modélisation de couches minces d'alliages silicium-carbone microcristallins.* Thèse de doctorat, Université Paris-Sud.
cité page 17

Gauthier M. (2013). *Électrodes négatives à base de silicium pour accumulateurs au lithium: mécanisme réactionnel à l'échelle nanométrique et optimisation des performances.* Thèse de doctorat, Université de Nantes. Faculté des sciences et des techniques.
cité pages 11 et 13

Gauthier M., Carney T.J., Grimaud A., Giordano L., Pour N., Chang H.H., Fenning D.P., Lux S.F., Paschos O., Bauer C., Maglia F., Lupart S., Lamp P. & Shao-Horn Y. (2015). Electrode-Electrolyte Interface in Li-Ion Batteries: Current Understanding and New Insights. *The Journal of Physical Chemistry Letters* **6**, 4653–4672.
cité page 10

Gireaud L., Grugeon S., Laruelle S., Pilard S. & Tarascon J.M. (2005). Identification of Li Battery Electrolyte Degradation Products Through Direct Synthesis and Characterization of Alkyl Carbonate Salts. *Journal of The Electrochemical Society* **152**, A850–A857.
cité pages 115 et 116

Gohier A., Laïk B., Pereira-Ramos J.P., Cojocaru C.S. & Tran-Van P. (2012). Influence of the diameter distribution on the rate capability of silicon nanowires for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **203**, 135–139.
cité page 11

Guo Z.P., Zhao Z.W., Liu H.K. & Dou S.X. (2005). Lithium insertion in Si-TiC nanocomposite materials produced by high-energy mechanical milling. *Journal of Power Sources* **146**, 190–194.
cité page 13

Harks P.P.R.M.L., Mulder F.M. & Notten P.H.L. (2015). In situ methods for Li-ion battery research: A review of recent developments. *Journal of Power Sources* **288**, 92–105.
cité page 89

Hsu C.H. & Mansfeld F. (2001). ***Technical Note:*** Concerning the Conversion of the Constant Phase Element Parameter Y_0 into a Capacitance. *Corossion* **57**, 747–748.
cité pages xxiii, 111 et 112

Huston R. & Butler J.N. (1968). Standard potential of the lithium electrode in aqueous solutions. *The Journal of Physical Chemistry* **72**, 4263–4264.
cité page 3

Hwang S.M., Lee H.Y., Jang S.W., Lee S.M., Lee S.J., Baik H.K. & Lee J.Y. (2001). Lithium Insertion in SiAg Powders Produced by Mechanical Alloying. *Electrochemical and Solid-State Letters* **4**, A97–A100.
cité page 13

Hwang S.S., Sohn M., Park H.I., Choi J.M., Cho C.G. & Kim H. (2016). Effect of the Heat Treatment on the Dimensional Stability of Si Electrodes with PVDF Binder. *Electrochimica Acta* **211**, 356–363.
cité page 13

Ikezawa Y. & Ariga T. (2007). In situ FTIR spectra at the Cu electrode/propylene carbonate solution interface. *Electrochimica Acta* **52**, 2710–2715.
cité pages 115 et 116

ION-TOF GmbH (2017). ToFSIMS5 Brochure.
cité page 33

Irfan U. (2014). How Lithium Ion Batteries Grounded the Dreamliner. Scientific American (https://www.scientificamerican.com/article/how-lithium-ion-batteries-grounded-the-dreamliner/).
cité page 4

Joho F. & Novák P. (2000). SNIFTIRS investigation of the oxidative decomposition of organic-carbonate-based electrolytes for lithium-ion cells. *Electrochimica Acta* **45**, 3589–3599.
cité pages 114, 115 et 116

Jorcin J.B., Orazem M.E., Pébère N. & Tribollet B. (2006). CPE analysis by local electrochemical impedance spectroscopy. *Electrochimica Acta* **51**, 1473–1479.
cité page 108

Jung H., Park M., Yoon Y.G., Kim G.B. & Joo S.K. (2003). Amorphous silicon anode for lithium-ion rechargeable batteries. *Journal of Power Sources* **115**, 346–351.
cité page 11

Key B., Bhattacharyya R., Morcrette M., Seznéc V., Tarascon J.M. & Grey C.P. (2009). Real-Time NMR Investigations of Structural Changes in Silicon Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *Journal of the American Chemical Society* **131**, 9239–9249.
cité pages 9, 52 et 55

Kim J.S., Byun D. & Lee J.K. (2012). Effect of Hydrogen Plasma Pretreatment on the Growth of Silicon Nanowires and Their Employment as the Anode Material of Lithium Secondary Batteries. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **12**, 1429–1433.
cité page 25

Kindermann F.M., Noel A., Erhard S.V. & Jossen A. (2015). Long-term equalization effects in Li-ion batteries due to local state of charge inhomogeneities and their impact on impedance measurements. *Electrochimica Acta* **185**, 107–116.
cité page 137

Knights J.C. (1980). Structural studies of hydrogenated amorphous silicon. *Solar Cells* **2**, 409–419.
cité page 61

Knights J.C. & Lucovsky G. (1980). Hydrogen in amorphous semiconductors. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* **9**, 211–283.
cité page 22

Kraytsberg A. & Ein-Eli Y. (2012). Higher, Stronger, Better A Review of 5 Volt Cathode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* **2**, 922–939.
cité page 7

Kraytsberg A. & Ein-Eli Y. (2017). A critical review-promises and barriers of conversion electrodes for Li-ion batteries. *Journal of Solid State Electrochemistry* **21**, 1907–1923.
cité page 8

Kubicek M., Holzlechner G., Opitz A.K., Larisegger S., Hutter H. & Fleig J. (2014). A novel ToF-SIMS operation mode for sub 100 nm lateral resolution : Application and performance. *Applied Surface Science* **289**, 407 – 416.
cité page 35

Kulova T.L., Skundin A.M., Pleskov Y.V., Terukov E.I. & Kon'kov O.I. (2007). Lithium insertion into amorphous silicon thin-film electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **600**, 217–225.
cité page 11

Larfaillou S., Guy-Bouyssou D., le Cras F. & Franger S. (2016). Comprehensive characterization of all-solid-state thin films commercial microbatteries by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Journal of Power Sources* **319**, 139–146.
cité page 12

Larquet E. (2016). Cours de microscopie électronique en transmission, Licence Professionnelle 3.
cité page 36

Lasia A. (2014). *Electrochemical Impedance Spectroscopy and its Applications* (Springer New York).
cité page 107

LeComber P.G. & Spear W.E. (1979). Doped amorphous semiconductors. In D.M.H. Brodsky, ed., *Amorphous Semiconductors*, number 36 in Topics in Applied Physics, 251–285 (Springer Berlin Heidelberg).
cité page 59

Lee G., Schweizer S.L. & Wehrspohn R.B. (2014). Electrochemical characteristics of plasma-etched black silicon as anodes for Li-ion batteries. *Journal of Vacuum Science & Technology A* **32**, 061202.
cité page 11

Leveau L., Laïk B., Pereira-Ramos J.P., Gohier A., Tran-Van P. & Cojocaru C.S. (2016). Silicon nano-trees as high areal capacity anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **316**, 1–7.
cité page 11

Li J. & Dahn J.R. (2007). An In Situ X-Ray Diffraction Study of the Reaction of Li with Crystalline Si. *Journal of The Electrochemical Society* **154**, A156–A161.
cité page 9

Lieberman M.A. & Lichtenberg A.J. (2005). *Principles of plasma discharges and materials processing* (Wiley-Interscience).
cité page 22

Lin L., Xu X., Chu C., Majeed M.K. & Yang J. (2016). Mesoporous Amorphous Silicon: A Simple Synthesis of a High-Rate and Long-Life Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *Angewandte Chemie International Edition* .
cité page 11

Linden D. & Reddy T.B., eds. (2002). *Handbook of batteries* (McGraw-Hill), 3rd edition.
cité page 7

Liu W.R., Guo Z.Z., Young W.S., Shieh D.T., Wu H.C., Yang M.H. & Wu N.L. (2005). Effect of electrode structure on performance of Si anode in Li-ion batteries: Si particle size and conductive additive. *Journal of Power Sources* **140**, 139–144.
cité page 14

Liu X.H., Wang J.W., Huang S., Fan F., Huang X., Liu Y., Krylyuk S., Yoo J., Dayeh S.A., Davydov A.V., Mao S.X., Picraux S.T., Zhang S., Li J., Zhu T. & Huang J.Y. (2012). In situ atomic-scale imaging of electrochemical lithiation in silicon. *Nature Nanotechnology* **7**, 749–756.
cité pages 9, 45 et 55

Luo Z., Fan D., Liu X., Mao H., Yao C. & Deng Z. (2009). High performance silicon carbon composite anode materials for lithium ion batteries. *Journal of Power Sources* **189**, 16–21.
cité page 14

Lutgens F.K. & Tarbuck E.J. (2000). *Essentials of geology* (Prentice Hall), 7th ed edition.
cité page 9

Magasinski A., Zdyrko B., Kovalenko I., Hertzberg B., Burtovyy R., Huebner C.F., Fuller T.F., Luzinov I. & Yushin G. (2010). Toward Efficient Binders for Li-Ion Battery Si-Based Anodes: Polyacrylic Acid. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2**, 3004–3010.
cité page 13

Maroun F. (1998). *Spectroscopie infrarouge à l'interface électrochimique : des semi-conducteurs vers les métaux.* Thèse de doctorat, École Polytechnique.
cité page 31

Miller F.A. & Wilkins C.H. (1952). Infrared Spectra and Characteristic Frequencies of Inorganic Ions. *Analytical Chemistry* **24**, 1253–1294.
cité pages 116 et 117

Mirshafieyan S.S. & Guo J. (2014). Silicon colors: spectral selective perfect light absorption in single layer silicon films on aluminum surface and its thermal tunability. *Optics Express* **22**, 31545–31554.
cité page 23

Mizushima K., Jones P., Wiseman P. & Goodenough J. (1980). Li_xCoO_2 $(0 < x \leq 1)$ a New Cathode Material for Batteries of High-Energy Density. *Materials Research Bulletin* **15**, 783–789.
cité page 4

Moshkovich M., Gofer Y. & Aurbach D. (2001). Investigation of the Electrochemical Windows of Aprotic Alkali Metal (Li, Na, K) Salt Solutions. *Journal of The Electrochemical Society* **148**, E155–E167.
cité page 97

Nazri G. & Muller R.H. (1985a). Composition of Surface Layers on Li Electrodes in PC, $LiClO_4$ of Very Low Water Content. *Journal of The Electrochemical Society* **132**, 2050–2054.
cité page 123

Nazri G. & Muller R.H. (1985b). Effect of Residual Water in Propylene Carbonate on Films Formed on Lithium. *Journal of The Electrochemical Society* **132**, 2054–2058.
cité page 123

Nesper R. (1990). Structure and chemical bonding in zintl-phases containing lithium. *Progress in Solid State Chemistry* **20**, 1–45.
cité page 52

Nesper R. & von Schnering H.G. (1987). $Li_{21}Si_5$, a Zintl phase as well as a Hume-Rothery phase. *Journal of Solid State Chemistry* **70**, 48–57.
cité page 52

Netz A., Huggins R.A. & Weppner W. (2003). The formation and properties of amorphous silicon as negative electrode reactant in lithium systems. *Journal of Power Sources* **119**, 95–100.
cité page 13

Obrovac M.N. & Chevrier V.L. (2014). Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chemical Reviews* **114**, 11444–11502.
cité pages 8 et 9

Obrovac M.N. & Christensen L. (2004). Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction. *Electrochemical and Solid-State Letters* **7**, A93.
cité pages 9 et 96

Ohara S., Suzuki J., Sekine K. & Takamura T. (2004). A thin film silicon anode for Li-ion batteries having a very large specific capacity and long cycle life. *Journal of Power Sources* **136**, 303–306.
cité pages 11 et 12

Okamoto H. (1990). The Li-Si (Lithium-Silicon) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **11**, 306–312.
cité page 9

Orsini F. (1999). *Étude par spectroscopie d'impédance et par microscopie électronique á balayage in-situ des interfaces électrode/électrolyte dans les batteries rechargeable au lithium.* Thèse de doctorat, Université de Picardie.
cité pages 110 et 112

Ozanam F. & Rosso M. (2016). Silicon as anode material for Li-ion batteries. *Materials Science and Engineering B* **213**, 2–11.
cité pages 10 et 84

Park C.M., Kim J.H., Kim H. & Sohn H.J. (2010). Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries. *Chemical Society Reviews* **39**, 3115–3141.
cité pages 8 et 9

Park M.H., Kim M.G., Joo J., Kim K., Kim J., Ahn S., Cui Y. & Cho J. (2009). Silicon Nanotube Battery Anodes. *Nano Letters* **9**, 3844–3847.
cité page 11

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.
cité page 6

Pereira-Nabais C., Światowska J., Chagnes A., Ozanam F., Gohier A., Tran-Van P., Cojocaru C.S., Cassir M. & Marcus P. (2013). Interphase chemistry of Si electrodes used as anodes in Li-ion batteries. *Applied Surface Science* **266**, 5–16.
cité page 67

Pereira-Nabais C., Światowska J., Rosso M., Ozanam F., Seyeux A., Gohier A., Tran-Van P., Cassir M. & Marcus P. (2014). Effect of Lithiation Potential and Cycling on Chemical and Morphological Evolution of Si Thin Film Electrode Studied by ToF-SIMS. *ACS Applied Materials & Interfaces* **6**, 13023–13033.
cité pages 67, 71 et 76

Philippe B., Dedryvère R., Gorgoi M., Rensmo H., Gonbeau D. & Edström K. (2013). Role of the $LiPF_6$ Salt for the Long-Term Stability of Silicon Electrodes in Li-Ion Batteries - A Photoelectron Spectroscopy Study. *Chemistry of Materials* **25**, 394–404.
cité page 89

Pieters B.E. (2008). *Characterization of thin-film silicon materials and solar cells through numerical modeling*. Thèse de doctorat, Delft University of Technology.
cité pages 16 et 17

Poizot P., Laruelle S., Grugeon S., Dupont L. & Tarascon J.M. (2000). Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries. *Nature* **407**, 496–499.
cité page 8

Pourbaix M.J.N. & Zoubov N.d. (1963). *Atlas d'equilibres electrochimiques* (Gauthier-Villars, Paris).
cité page 3

Radvanyi E., Van Havenbergh K., Porcher W., Jouanneau S., Bridel J.S., Put S. & Franger S. (2014). Study and modeling of the Solid Electrolyte Interphase behavior on nano-silicon anodes by Electrochemical Impedance Spectroscopy. *Electrochimica Acta* **137**, 751–757.
cité page 104

Rao A.V., Chazalviel J.N. & Ozanam F. (1986). In situ characterization of the n - Si / acetonitrile interface by electromodulated infrared internal - reflection spectrocopy. *Journal of Applied Physics* **60**, 696–706.
cité page 51

Reddy M.V., Subba Rao G.V. & Chowdari B.V.R. (2013). Metal Oxides and Oxysalts as Anode Materials for Li Ion Batteries. *Chemical Reviews* **113**, 5364–5457.
cité page 8

Rerbal K., Chazalviel J.N., Ozanam F. & Solomon I. (2002). Tail widths in hydrogenated amorphous silicon and amorphous silicon carbon alloys measured by photomodulated infrared spectroscopy. *Physical Review B* **66**.
cité page 54

Rohou A. & Grigorieff N. (2015). CTFFIND4: Fast and accurate defocus estimation from electron micrographs. *Journal of Structural Biology* **192**, 216–221.
cité page 63

Rosso M., Touahir L., Cheriet A., Solomon I., Chazalviel J.N., Ozanam F. & Gabouze N. (2014). Anodes of Li-Ion Batteries. Brevet européen, EP2715839B1.
cité page 24

Saint J., Morcrette M., Larcher D., Laffont L., Beattie S., Pérès J.P., Talaga D., Couzi M. & Tarascon J.M. (2007). Towards a Fundamental Understanding of the Improved Electrochemical Performance of Silicon-Carbon Composites. *Advanced Functional Materials* **17**, 1765–1774.
cité page 14

Shi F., Ross P.N., Zhao H., Liu G., Somorjai G.A. & Komvopoulos K. (2015). A Catalytic Path for Electrolyte Reduction in Lithium-Ion Cells Revealed by in situ Attenuated Total Reflection-Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society* **137**, 3181–3184.
cité page 114

Shi F., Ross P.N., Somorjai G.A. & Komvopoulos K. (2017). The Chemistry of Electrolyte Reduction on Silicon Electrodes Revealed by in Situ ATR-FTIR Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* .
cité page 114

Shin H.C., Corno J.A., Gole J.L. & Liu M. (2005). Porous silicon negative electrodes for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources* **139**, 314–320.
cité page 11

Solomon I., Schmidt M.P. & Tran-Quoc H. (1988). Selective low-power plasma decomposition of silane-methane mixtures for the preparation of methylated amorphous silicon. *Physical Review B* **38**, 9895–9901.
cité pages 23, 32 et 42

Soto F.A., Ma Y., Martinez de la Hoz J.M., Seminario J.M. & Balbuena P.B. (2015). Formation and Growth Mechanisms of Solid-Electrolyte Interphase Layers in Rechargeable Batteries. *Chemistry of Materials* **27**, 7990–8000.
cité page 123

Sourice J., Quinsac A., Leconte Y., Sublemontier O., Porcher W., Haon C., Bordes A., De Vito E., Boulineau A., Jouanneau Si Larbi S., Herlin-Boime N. & Reynaud C. (2015). One-Step Synthesis of Si@C Nanoparticles by Laser Pyrolysis: High-Capacity Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* **7**, 6637–6644.
cité page 14

Spitzer W. & Fan H.Y. (1957). Infrared Absorption in n-Type Silicon. *Physical Review* **108**, 268–271.
cité page 51

Staller A. (2016). Why Batteries Explode: Safety Concerns for Samsung. The Electrochemical Society Redcat Blog (http://www.electrochem.org/redcat-blog/batteries-explode-safety-concerns-samsung/).
cité page 4

Street R.A. (1991). *Hydrogenated amorphous silicon.* Cambridge solid state science series (Cambridge University Press, Cambridge ; New York).
cité pages 16 et 22

Swamy T. & Chiang Y.M. (2015). Electrochemical Charge Transfer Reaction Kinetics at the Silicon-Liquid Electrolyte Interface. *Journal of The Electrochemical Society* **162**, A7129–A7134.
cité page 107

Szczech J.R. & Jin S. (2010). Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes. *Energy & Environmental Science* **4**, 56–72.
cité page 12

Takamura T., Uehara M., Suzuki J., Sekine K. & Tamura K. (2006). High capacity and long cycle life silicon anode for Li-ion battery. *Journal of Power Sources* **158**, 1401–1404.
cité page 12

Tarascon J.M. & Armand M. (2001). Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries. *Nature* **414**, 359–367.
cité page 4

Thissen P., Seitz O. & Chabal Y.J. (2012). Wet chemical surface functionalization of oxide-free silicon. *Progress in Surface Science* **87**, 272–290.
cité pages 31 et 68

Thomas M.G.S.R., Bruce P.G. & Goodenough J.B. (1985). AC Impedance Analysis of Polycrystalline Insertion Electrodes: Application to $Li_{1-x}CoO_2$. *Journal of The Electrochemical Society* **132**, 1521–1528.
cité page 6

Tian B. (2014). *Preparation and characterization of iron oxide electrode materials for lithium-ion batteries by electrochemical and spectroscopic (XPS, ToF-SIMS) methods.* Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI.
cité page 35

Timmons A. & Dahn J.R. (2007). Isotropic Volume Expansion of Particles of Amorphous Metallic Alloys in Composite Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society* **154**, A444–A448.
cité page 12

Tokranov A., Kumar R., Li C., Minne S., Xiao X. & Sheldon B.W. (2016). Control and Optimization of the Electrochemical and Mechanical Properties of the Solid Electrolyte Interphase on Silicon Electrodes in Lithium Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* **6**, 1502302–1502302.
cité page 123

Touahir L., Cheriet A., Dalla Corte D.A., Chazalviel J.N., Henry de Villeneuve C., Ozanam F., Solomon I., Keffous A., Gabouze N. & Rosso M. (2013). Methylated silicon: A longer cycle-life material for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **240**, 551–557.
cité pages 1, 15, 16 et 145

Veith G.M., Doucet M., Baldwin J.K., Sacci R.L., Fears T.M., Wang Y. & Browning J.F. (2015). Direct Determination of Solid-Electrolyte Interphase Thickness and Composition as a Function of State of Charge on a Silicon Anode. *The Journal of Physical Chemistry C* **119**, 20339–20349.
cité page 12

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.
cité pages 7 et 125

Veryovkin I.V., Tripa C.E., Zinovev A.V., Baryshev S.V., Li Y. & Abraham D.P. (2014). Tof-sims characterization of SEI layer on battery electrodes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms* **332**, 368–372.
cité page 71

Wang C., John Appleby A. & Little F.E. (2001). Electrochemical study on nano-Sn, $Li_{4.4}$sn and $AlSi_{0.1}$ powders used as secondary lithium battery anodes. *Journal of Power Sources* **93**, 174–185.
cité page 13

Wang C.S., Wu G.T., Zhang X.B., Qi Z.F. & Li W.Z. (1998). Lithium Insertion in Carbon-Silicon Composite Materials Produced by Mechanical Milling. *Journal of The Electrochemical Society* **145**, 2751–2758.
cité page 14

Wang G.X., Sun L., Bradhurst D.H., Zhong S., Dou S.X. & Liu H.K. (2000). Innovative nanosize lithium storage alloys with silica as active centre. *Journal of Power Sources* **88**, 278–281.
cité page 13

Wang J.W., He Y., Fan F., Liu X.H., Xia S., Liu Y., Harris C.T., Li H., Huang J.Y., Mao S.X. & Zhu T. (2013). Two-phase electrochemical lithiation in amorphous silicon. *Nano Letters* **13**, 709–715.
cité pages 45 et 55

Webb L.J., Rivillon S., Michalak D.J., Chabal Y.J. & Lewis N.S. (2006). Transmission Infrared Spectroscopy of Methyl- and Ethyl-Terminated Silicon(111) Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 7349–7356.
cité page 28

Wen Z., Lu G., Mao S., Kim H., Cui S., Yu K., Huang X., Hurley P.T., Mao O. & Chen J. (2013). Silicon nanotube anode for lithium-ion batteries. *Electrochemistry Communications* **29**, 67–70.
cité page 11

Whittingham M.S. (1976). The Role of Ternary Phases in Cathode Reactions. *Journal of The Electrochemical Society* **123**, 315–320.
cité page 4

Wiener N. (1975). *Extrapolation, Inerpolation, and Smoothing of Stationary Time Series* (The M.I.T. Press).
cité page 65

Williams D.B. & Carter C.B. (2009). *Transmission electron microscopy: a textbook for materials science* (Springer).
cité page 37

Williamson D.L., Mahan A.H., Nelson B.P. & Crandall R.S. (1989). Microvoids in amorphous alloys a-$Si_{1-x}C_x$: H studied by small-angle x-ray scattering. *Applied Physics Letters* **55**, 783–785.
cité pages 32, 57, 60 et 67

Wolfenstine J. (2003). $CaSi_2$ as an anode for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **124**, 241–245.
cité page 13

Xiao C., Du N., Zhang H. & Yang D. (2014). Improved cyclic stability of Mg_2Si by direct carbon coating as anode materials for lithium-ion batteries. *Journal of Alloys and Compounds* **587**, 807–811.
cité page 13

Xu K. (2014). Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond. *Chemical Reviews* **114**, 11503–11618.
cité page 5

Xu K., Zhuang G.V., Allen J.L., Lee U., Zhang S.S., Ross P.N. & Jow T.R. (2006). Syntheses and Characterization of Lithium Alkyl Mono- and Dicarbonates as Components of Surface Films in Li-ion Batteries. *The Journal of Physical Chemistry B* **110**, 7708–7719.
cité pages 115 et 116

Xun S., Song X., Wang L., Grass M.E., Liu Z., Battaglia V.S. & Liu G. (2011). The Effects of Native Oxide Surface Layer on the Electrochemical Performance of Si Nanoparticle-Based Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society* **158**, A1260–A1266.
cité page 68

Yang J., Solomatin N., Kraytsberg A. & Ein-Eli Y. (2016). In-Situ Spectro-electrochemical Insight Revealing Distinctive Silicon Anode Solid Electrolyte Interphase Formation in a Lithium-ion Battery. *ChemistrySelect* **1**, 572–576.
cité page 114

Yazami R. & Touzain P. (1983). A reversible graphite-lithium negative electrode for electrochemical generators. *Journal of Power Sources* **9**, 365–371.
cité page 4

Yim T., Choi S.J., Jo Y.N., Kim T.H., Kim K.J., Jeong G. & Kim Y.J. (2014). Effect of binder properties on electrochemical performance for silicon-graphite anode: Method and application of binder screening. *Electrochimica Acta* **136**, 112–120.
cité page 13

Yoon I., Abraham D.P., Lucht B.L., Bower A.F. & Guduru P.R. (2016). In Situ Measurement of Solid Electrolyte Interphase Evolution on Silicon Anodes Using Atomic Force Microscopy. *Advanced Energy Materials* **6**.
cité page 135

Yoon S., Park C.M. & Sohn H.J. (2008). Electrochemical Characterizations of Germanium and Carbon-Coated Germanium Composite Anode for Lithium-Ion Batteries. *Electrochemical and Solid-State Letters* **11**, A42–A45.
cité page 9

Young B.T., Heskett D.R., Nguyen C.C., Nie M., Woicik J.C. & Lucht B.L. (2015). Hard X-ray Photoelectron Spectroscopy (HAXPES) Investigation of the Silicon Solid Electrolyte Interphase (SEI) in Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces* **7**, 20004–20011.
cité page 89

Zhang G., Shaffer C.E., Wang C.Y. & Rahn C.D. (2013). In-Situ Measurement of Current Distribution in a Li-Ion Cell. *Journal of The Electrochemical Society* **160**, A610–A615.
cité page 87

Zhang S., Xu K. & Jow T. (2006). EIS study on the formation of solid electrolyte interface in Li-ion battery. *Electrochimica Acta* **51**, 1636–1640.
cité page 107

Zhang S.S. (2007). A review on the separators of liquid electrolyte Li-ion batteries. *Journal of Power Sources* **164**, 351–364.
cité page 5

Zhang W.J. (2011). A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources* **196**, 13–24.
cité page 13

Publications

Publication scientifique dans une revue à comité de lecture

B.M.Koo, D. Alves Dalla Corte, J-N. Chazalviel, F. Maroun, M. Rosso, F. Ozanam, "Lithiation mechanism of methylated amorphous silicon unveiled by *operando* ATR-FTIR spectroscopy", Adv. Energy. Mater. (doi : 10.1002/aenm.201702568)

Conférences

Présentation Orales

B.M.Koo, D. Alves Dalla Corte, M. Rosso, F. Ozanam, "Lithiation mechanism of methylated amorphous silicon unveiled by *operando* ATR-FTIR spectroscopy", 7^{ieme} Journées Annuelles Batterie Lithium île de France, Thiais, Décembre 2016

B.M.Koo, D. Alves Dalla Corte, M. Rosso, F. Ozanam, "In situ ATR-FTIR analysis of methylated amorphous silicon as negative electrode material for Li-ion batteries", ICEI 2016, Singapour, Juillet 2016

B.M.Koo, D. Alves Dalla Corte, M. Rosso, F. Ozanam, "Methylated amorphous silicon as a negative electrode material for Li-ion batteries", 6^{ieme} Journées Annuelles Batterie Lithium île de France, Thiais, Décembre 2015

B.M.Koo, D. Alves Dalla Corte, J-N. Chazalviel, F. Ozanam, M. Rosso, C. Pereira-Nabais, J. Światowska, A. Seyeux, M. Cassir, P. Marcus, A. Gohier, P. Tran-Van, "Methylated amorphous silicon as a negative electrode material for Li-ion batteries", Journées Annuelles de la SF2M, Paris, Octobre 2015

Posters

B.M.Koo, D. Alves Dalla Corte, J-N. Chazalviel, M. Rosso, F. Ozanam, "Lithiation mechanism of methylated amorphous silicon unveiled by *operando* ATR-FTIR spectroscopy", LIBD Arcachon, juin 2017

B.M.Koo, D. Alves Dalla Corte, J-N. Chazalviel, M. Rosso, F. Ozanam, "In operando ATR-FTIR analysis of methylated amorphous silicon for Li-ion batteries", 11th Japan-France Joint Seminar on batteries, Nantes, Septembre 2016

ÉCOLE DOCTORALE
INTERFACES
Approches Interdisciplinaires : Fondements, Applications et Innovation

Titre : Étude physico-chimique du silicium amorphe méthylé pour l'électrode négative de batteries Li-ion

Mots clefs : Accumulateurs au lithium, Silicium, Spectroscopie infrarouge, Spectrométrie de masse à temps de vol, Spectroscopie d'impédance, SEI

Résumé :
Des études antérieures ont montré que l'incorporation de groupements méthyles par dépôt assisté par plasma (PECVD) dans des couches minces de silicium améliore leur cyclabilité lors de leur utilisation comme électrodes négatives pour les batteries Li-ion. Dans le cadre de cette thèse, plusieurs approches ont été adoptées pour mieux comprendre les phénomènes impliqués dans ce nouveau matériau lors de cyclages en condition réaliste.
Nous avons montré que la spectroscopie infrarouge *operando* en géométrie de réflexions totales atténuées (ATR-FTIR) apporte des informations quantitatives sur les phénomènes mis en jeu lors de la lithiation et de la délithiation de la couche active. L'augmentation progressive de l'absorbance pendant la première lithiation permet notamment de suivre la formation d'une phase très riche en lithium Li_zSi qui envahit progressivement le matériau. Nous avons montré que la concentration z du lithium dans cette phase dépend de la teneur en groupements méthyles. Nous avons expliqué ce phénomène par deux effets distincts : (1) la fragilisation du matériau du fait de la diminution du degré de réticulation et de la cohésion. (2) la porosité qui augmente aux teneurs en méthyles plus élevées. Nous avons par ailleurs obtenu par microscopie électronique en transmission une mise en évidence directe de cette porosité à l'échelle nanométrique et de son accroissement avec la teneur en méthyle.
Les mesures de la spectrométrie de masse à ionisation secondaire à temps de vol (ToF-SIMS) en collaboration avec Chimie ParisTech ont montré que l'invasion du litihum à partir de la phase Li_zSi vers la zone non-lithiée est un phénomène très lent (correspondant à un coefficient de diffusion D_{Li} ~10^{-19} $cm^2 s^{-1}$).
Nous avons constaté par spectroscopie ATR-FTIR *operando* et mesures électrochimiques que l'évolution de la couche de passivation (SEI) dépend du taux du cyclage et de la teneur en groupements méthyles lors du premier cycle.
Enfin, les phénomènes se produisant lors de l'interruption de la lithiation électrochimique ont été suivis à différents états de charge par spectroscopie ATR-FTIR *operando* et spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS). Nous avons découvert qu'en début de lithiation, une partie du lithium inséré dans la couche repart vers l'électrolyte et contribue à l'augmentation de l'épaisseur de la SEI formée sur l'électrode.

Title : Physico-chemical study of methylated amorphous silicon as a negative electrode material for Li-ion batteries

Keywords : Lithium battery, Silicon, Infrared spectroscopy, ToF-SIMS, EIS, SEI

Abstract :
Previous studies showed that the incorporation of methyl groups in silicon thin films obtained by Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD) improves their stability as negative electrodes in Li-ion batteries. In this thesis, several approaches have been used to understand phenomena occurring in the so-called "methylated amorphous silicon" during realistic cycling condtion.
We have shown that infrared spectroscopy *operando* in attenuated total reflection geometry (ATR-FTIR) provides quantitative information on the phenomena involved during the lithiation and the delithiation of the active material. The gradual increase of the absorbance during the first lithiation makes it possible to follow the formation of a lithium-rich phase Li_zSi which gradually invades the material. We have shown that the concentration z of lithium in this phase depends on the content of methyl groups. This behavior has been explained by two distinct effects : (1) the weakening of the material due to the methyl-induced lowering of its reticulation degree and cohesion (2) the increase of the material porosity at high enough methyl content. Transmission Electron Microscopy (TEM) measurements revealed that a porosity is present at the nanometer scale in the active material and increases with methyl content.
Time-Of-Flight Secondary Ion Mass Spectroscopy measurements performed at Chimie ParisTech have shown that the lithium invasion of the pristine active material from the lithium-rich phase is an utterly slow phenomenon (corresponding to a diffusion coefficient D_{Li} ~10^{-19} $cm^2 s^{-1}$).
We observed Solid Electrolyte Interphase (SEI) evolution during first cycle depends on cycling rate and methyl content, using *operando* ATR-FTIR spectroscopy and electrochemical methods.
The evolution of the material after interruption of the electrochemical lithiation at several states of charge has been monitored using *operando* ATR-FTIR spectroscopy and Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS). Those measurements show that part of the lithium initially inserted in the layer returns to the electrolyte during relaxation and contributes to the growth of the SEI.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France