



HAL
open science

Élaboration d'une nouvelle architecture pour anodes en silicium poreux dans les batteries lithium-ion, intégrant une approche économique et écologique via l'utilisation de silicium grade solaire

Sofiane Abdelouhab

► To cite this version:

Sofiane Abdelouhab. Élaboration d'une nouvelle architecture pour anodes en silicium poreux dans les batteries lithium-ion, intégrant une approche économique et écologique via l'utilisation de silicium grade solaire. Sciences de l'ingénieur [physics]. Université de Sherbrooke (Québec, Canada), 2024. Français. ⟨NNT: ⟩. ⟨tel-05553249⟩

HAL Id: tel-05553249

<https://hal.science/tel-05553249v1>

Submitted on 15 Mar 2026

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.



Distributed under a Creative Commons CC BY-NC-ND 4.0 - Attribution - Non-commercial use - No Derivative Works - International License

Élaboration d'une nouvelle architecture pour anodes
en silicium poreux dans les batteries lithium-ion,
intégrant une approche économique et écologique via
l'utilisation de silicium grade solaire

Thèse de doctorat
Spécialité : Génie mécanique

Sofiane ABDELOUHAB

Sherbrooke (Québec) Canada

Décembre 2024

MEMBRES DU JURY

Dr. Denis Machon

Directeur

Pr. Abderraouf Boucherif

Directeur

Pre. Laure Monconduit

Évaluatrice

Pre Gessie Brisard

Évaluatrice

Pr. Mohamed Walid Hassen

Rapporteur

RÉSUMÉ

Le silicium est l'un des matériaux d'anode les plus prometteurs pour les batteries Li-ion, notamment pour répondre à la demande croissante de stockage d'énergie sous forme de microbatteries pour les appareils mobiles et autonomes. Cependant, le développement de telles batteries est entravé par des défaillances mécaniques et électrochimiques résultant de l'expansion massive du volume du Si et de la croissance continue de l'interphase de l'électrolyte solide (SEI). Cette thèse se consacre à l'amélioration des batteries lithium-ion en se focalisant sur les anodes en silicium. L'objectif principal est le développement d'une nouvelle architecture d'anode, baptisée "panel sandwich like", visant à atténuer l'expansion volumique du silicium et la croissance de la SEI. Appliquée sur une puce, cette structure offre des performances électrochimiques exceptionnelles, avec des capacités surfaciques élevées jusqu'à 10 mAh/cm² et une durée de vie prolongée jusqu'à 1000 cycles. En parallèle, la thèse explore le potentiel du silicium de grade solaire comme alternative économique. Ces travaux ouvrent des perspectives novatrices pour le stockage d'énergie, soutenant la transition mondiale vers les énergies renouvelables.

La contribution significative de cette recherche repose sur la proposition d'une solution économique et technologique pour surmonter les défis du silicium en tant que matériau anodique. La structure "panel sandwich like" simplifie la fabrication des batteries tout en offrant des performances électrochimiques exceptionnelles. En outre, l'exploration du silicium de grade solaire représente une avancée novatrice, ouvrant la voie à des anodes plus abordables. En conclusion, cette thèse jette les bases pour des recherches futures, notamment l'application potentielle de la structure "panel sandwich like" sur différents types de silicium et l'optimisation continue des formulations d'anodes. Ces développements offrent des opportunités d'innovation et de croissance continue dans le domaine du stockage d'énergie, soutenant ainsi la transition mondiale vers les énergies renouvelables.

Mots clés : Silicium poreux, anode sur puce, batteries lithium-ion, recuit thermique rapide, silicium grade solaire

ABSTRACT

Silicon is one of the most promising anode materials for Li-ion batteries, especially to meet the growing demand for energy storage in the form of microbatteries for mobile and autonomous devices. However, the development of such batteries is hindered by mechanical and electrochemical failures resulting from massive Si volume expansion and continuous growth of the solid electrolyte interphase. This thesis is dedicated to advancing lithium-ion batteries by focusing on silicon anodes. The primary objective is the development of a novel anode architecture, termed "panel sandwich like," aiming to mitigate silicon's volumetric expansion and the growth of the solid electrolyte interphase (SEI). Applied on a chip, this structure exhibits outstanding electrochemical performance, with high areal capacities up to 10 mAh/cm² and an extended cycle life of up to 1000 cycles. Concurrently, the thesis explores the potential of solar-grade silicon as an economical alternative. These findings open innovative perspectives for energy storage, supporting the global transition to renewable energies.

The significant contribution of this research lies in proposing an economical and technological solution to overcome challenges associated with silicon as an anode material. The "panel sandwich like" structure simplifies battery manufacturing while delivering exceptional electrochemical performance. Additionally, the exploration of solar-grade silicon represents an innovative breakthrough, paving the way for more affordable anodes. In conclusion, this thesis lays the groundwork for future research, including the potential application of the "panel sandwich like" structure to different silicon types and ongoing optimization of anode formulations. These developments offer opportunities for innovation and continuous growth in the field of energy storage, supporting the global transition to renewable energies.

Key Words: Porous silicon, on-chip anode, Lithium-ion batteries, rapid thermal annealing, Solar grade silicon.

Le savoir, fondé sur l'exactitude, appuyé par le travail et soutenu par la persévérance, parvient à surmonter toutes les difficultés, à vaincre le désespoir en supprimant l'ignorance et permet de trouver le bonheur sur la voie de la science

Citation Maçonique.

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES	vi
Liste des Figures	ix
Liste des tableaux.....	xii
Liste des acronymes	xiii
Chapitre 1 Introduction.....	1
1.1 Mise en contexte	1
1.2 Problématique	1
1.3 Questions de recherche	3
1.4 Objectifs du projet de recherche	3
1.5 Contribution Originale :	4
1.6 Plan du document :	4
Bibliographie chapitre 1	6
Chapitre 2 État de l’art.....	8
2.1 État de l’art.....	8
2.1.1 Les systèmes de stockage d’énergies.....	8
2.1.1.1 Le stockage électrochimique.....	10
2.1.1.2 Les batteries Li-ion	11
Principe et fonctionnement	12
Les électrodes.....	14
Matériaux anodiques	19
2.1.1.3 Stratégies de mitigation.....	20
2.1.1.4 Le silicium poreux	22
2.1.1.5 Réflexion et contribution	24
Bibliographie chapitre 2.....	26

Chapitre 3 CONCEPTS FONDAMENTAUX ET PROCEDES	40
3.1. Synthèse du silicium poreux en tant que matériau anodique.....	40
3.1.1. Gravure électrochimique.....	40
3.1.2. Traitement thermique rapide RTA.....	47
3.2. Caractérisations.....	55
3.2.1. Caractérisations électrochimiques	55
3.2.2. Caractérisation structurelle	63
Bibliographie Chapitre 3	65
Chapitre 4 : HIGH-AREAL CAPACITY SI ARCHITECTURE AS AN ON-CHIP ANODE FOR LITHIUM-ION BATTERIES.....	69
4.1. Avant-propos.....	69
HIGH-AREAL CAPACITY SI ARCHITECTURE AS AN ON-CHIP ANODE FOR LITHIUM-ION BATTERIES.....	71
4.2. Introduction.....	72
4.3. Methods.....	75
4.3.1. Electrochemical etching.....	75
4.3.2. Rapid thermal annealing (RTA).....	75
4.3.3. Structure and surface characterization	75
4.3.4. Mechanical characterization	75
4.3.5. Electrochemical measurements.....	76
4.4. Results.....	76
4.4.1. Tuning the porous Si architecture with rapid thermal annealing.....	76
4.4.2. Effect of thermal treatment on electrochemical performance.....	78
4.4.3. Electrochemical performance of P-Si/RTA-1000°C	84
4.4.4. Discussion.....	88
4.4.5. Conclusion	93

Supplementary Information	105
Chapitre 5 : Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation.	117
5.1. Introduction.....	117
5.2. État de l'art.....	118
5.3. Synthèse de matériaux anodique et mise en batteries.....	121
5.3.1. Synthèse de la structure poreuse (Si-P) par gravure électrochimique	121
5.3.2. Détachement de la couche poreuse.....	123
5.3.3. Broyage planétaire	124
5.4. Fabrication et montage de la cellule	126
5.4.1. Électrodes à base de polymère CMC.....	126
5.4.2. Électrode à base de polymère PAA	127
5.4.3. Mélange et enduction.....	127
5.4.4. Montage en cellule.....	128
5.5. Caractérisations électrochimiques	128
5.5.1. Anodes à base de carboxyle méthyl cellulose.....	129
5.5.2. Anode à base de polymère acide polyacrylique PAA.....	139
5.6. Conclusion	146
Bibliographie Chapitre 5	149
Chapitre 6 : Conclusion Générale.....	158
Contributions originales.....	159
Perspectives.....	160

Figure Liste des Figures

2-1 : CLASSIFICATION DES DIFFÉRENTES TECHNOLOGIES DE STOCKAGE D'ÉNERGIE EN FONCTION DE LA FORME ÉNERGÉTIQUE (ADAPTÉ DE [8]).....	9
FIGURE 2-2 SYSTÈMES DE STOCKAGE CLASSÉS SELON LEURS CAPACITÉS DE STOCKAGE ET LE TEMPS DE DÉCHARGE (ADAPTÉ DE [14]).....	10
FIGURE 2-3 GRAPHE DE RAGONNE MONTRANT LA DOMINANCE DES BATTERIES AU LITHIUM POUR LES APPLICATIONS DE STOCKAGE D'ÉNERGIE SUR LE MARCHÉ [21]	11
FIGURE 2-4 ILLUSTRATION D'UNE BATTERIE LITHIUM-ION.....	12
FIGURE 2-5 ÉTAPES DE FABRICATION D'ÉLECTRODE À BASE DE POUDRE. (1) PESÉE ET AJOUT DES CONSTITUANTS DE L'ENCRE, (2) MISE EN CREUSET ÉTANCHE POUR PRÉVENIR LES FUITES ET LES INFILTRATIONS DE L'AIR (3) MÉLANGE À HAUTE VITESSE À L'AIDE D'UN MÉLANGEUR OU D'UN BROYEUR PLANÉTAIRE, (4) ÉTALAGE SUR LE COLLECTEUR DE COURANT (5) DÉCOUPE DES ÉLECTRODES (6) MONTAGE EN BATTERIE.....	15
FIGURE 2-6 ILLUSTRATIONS DES DEUX PRINCIPAUX PHÉNOMÈNES DE DÉGRADATIONS DU SILICIUM LORS DE LA LITHIATION ET DÉLITHIATION	20
FIGURE 2-7 ILLUSTRATION DE LA LIMITATION DES STRUCTURES POREUSES	25
FIGURE 3-1 SCHÉMA DE LA CELLULE UTILISÉE POUR LA FORMATION DE SILICIUM POREUX.....	41
FIGURE 3-2 SCHÉMA DU MÉCANISME DE DISSOLUTION DU SILICIUM LORS DE LA GRAVURE ÉLECTROCHIMIQUE.....	43
FIGURE 3-3 ÉVOLUTION DE LA POROSITÉ ET DE LA VITESSE D'ATTAQUE EN FONCTION DE LA DENSITÉ DE COURANT APPLIQUÉE. LES SUBSTRATS DE SILICIUM P+ SONT GRAVÉES À TEMPÉRATURE AMBIANTE, AVEC UN ÉLECTROLYTE AYANT UNE CONCENTRATION EN ACIDE FLUORHYDRIQUE DE 25% (COMPOSITION : HF : EAU : ÉTHANOL = 1 :1 :2). ADAPTÉ DE [12]	45
FIGURE 3-4 GRAPHIQUE DES DENSITÉS DE COURANT CRITIQUES EN FONCTION DE LA CONCENTRATION DE HF POUR LES ÉCHANTILLONS DE SILICIUM. ADAPTÉ DE [14]. ...	46
FIGURE 3-5 SCHÉMA DE LA DENSIFICATION DE LA COUCHE POREUSE APRÈS RTA. A) COUCHE POREUSE APRÈS PASSIVATION RT SIGNIFIE : TEMPÉRATURE AMBIANTE. B) SILICIUM POREUX APRÈS TRAITEMENT THERMIQUE RTA.....	47
FIGURE 3-6 REPRÉSENTATION 2D DE LA COUPE TRANSVERSALE D'UNE SURFACE EN SILICIUM. LES ATOMES SITUÉS SUR LA SURFACE SONT REPRÉSENTÉS EN GRIS CLAIR, CEUX DANS LA MASSE SONT EN GRIS FONCÉ, ET LE NOIR EST UTILISÉ POUR REPRÉSENTER LE VIDE [18].	49

FIGURE 3-7 ILLUSTRATION DU MÉCANISME DE DIFFUSION DE SURFACE, RESPONSABLES DE LA RECONFIGURATION LORS DU FRITTAGE DU SILICIUM MONOCRISTALLINS (ADAPTÉ DE [18])	51
FIGURE 3-8 CARACTÉRISATION STRUCTURALE SEM DU SILICIUM POREUX. IMAGES MEB SUPÉRIEURES ET TRANSVERSALES RESPECTIVEMENT DE A), D) P-SI (RT), B), E) P-SI/RTA-800 °C ET C), F) P-SI/RTA-1000 °C NOTÉES SUR LE DESSUS AVEC LEUR POROSITÉ (%) MESURÉE PAR RÉFLECTOMÉTRIE AUX RAYONS X	52
FIGURE 3-9 RAYON CRITIQUE EN FONCTION DE LA TEMPÉRATURE DE RECUIT POUR L'EXEMPLE SIMULÉ DANS [23]	53
FIGURE 3-10 COURBES OCV OBTENUES POUR LA DEMI-CELLULE À BASE DE SILICIUM MÉSOPOREUX EN Poudre. A) CELLULE NON FONCTIONNELLE, B) CELLULE OPÉRATIONNELLE.....	56
FIGURE 3-11 COURBE POTENTIEL-CAPACITÉ DU 1ER CYCLE, OBTENUE POUR LA DEMI-CELLULE À BASE DE SILICIUM MÉSOPOREUX EN Poudre	58
FIGURE 3-12 ANALYSE DE CAPACITÉ DIFFÉRENTIELLE (DQ/DV) CHAQUE PIC EST ACCOMPAGNÉ DE DIAGRAMMES EXPLIQUANT LES TRANSFORMATIONS STRUCTURELLES QUI ONT LIEU DANS L'ANODE EN FONCTION DES TENSIONS MISES EN ÉVIDENCE.[28].....	59
FIGURE 3-13 COURBE RÉTENTION DE CAPACITÉ, OBTENUE POUR LA DEMI-CELLULE À BASE DE SILICIUM MÉSOPOREUX EN Poudre	61
FIGURE 4-1. SEM IMAGES OF THE TOP OF A) P-SI (RT), B) P-SI/RTA-800°C, C) P-SI/RTA-1000°C, AND CROSS-SECTIONAL SEM IMAGES OF D) P-SI (RT) (INSET SHOWS THE TREE-LIKE STRUCTURE), E) P-SI/RTA-800°C, AND F) P-SI/RTA-1000°C. THEIR REPORTED POROSITY (%) ARE MEASURED BY X-RAY REFLECTOMETRY.	78
FIGURE 4-2. A) DISCHARGE CAPACITY AS A FUNCTION OF THE CYCLE NUMBER FOR P-SI (RT), P-SI/RTA-800°C, AND P-SI/RTA-1000°C SAMPLES. B) CORRESPONDING DIFFERENTIAL CAPACITY CURVES OF THE 1 ST CYCLE. C) INITIAL COULOMBIC EFFICIENCY (ICE) AND AREA UNDER THE CURVE (AUC) EXTRACTED FROM THE DIFFERENTIAL CAPACITY CURVES BETWEEN 0.25 V AND 2.0 V AS A FUNCTION OF THE XRR SURFACE POROSITY (%) OF THE SAMPLES. D) CUMULATED RELATIVE IRREVERSIBLE CAPACITY (RIC) DUE TO THE SEI FORMATION FOR P-SI (RT), P-SI/RTA-800°C, AND P-SI/RTA-1000°C SAMPLES.	81
FIGURE 4-3. ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE OF VARIOUS POROUS SI STRUCTURES BY GALVANOSTATIC MEASUREMENT. A) DISCHARGE CAPACITY (BLACK/LEFT Y-AXIS) AND COULOMBIC EFFICIENCY (RED/RIGHT Y-AXIS) AND B) CUMULATED RELATIVE IRREVERSIBLE CAPACITY (RIC) DUE TO THE SEI FORMATION <i>VS</i> CYCLE FOR P-SI (RT), P-SI/RTA-800°C, AND P-SI/RTA-1000°C ELECTRODES.	82

FIGURE 4-4. POST-MORTEM SEM CHARACTERIZATION OF P-SI (RT), P-SI/RTA-800°C, AND P-SI/RTA-1000°C. TOP VIEW AND CROSS-SECTIONAL SEM IMAGES SHOWING MORPHOLOGICAL CHANGES OF P-SI (RT), P-SI/RTA-800°C, AND P-SI/RTA-1000°C AFTER 50 CYCLES AT A CURRENT DENSITY OF 1 MA CM ⁻²	83
FIGURE 4-5. A) CYCLE LIFE PLOT WITH COULOMBIC EFFICIENCY AT 3 MAH CM ⁻² CAPACITY FOR 200 CYCLES. B) VOLTAGE-CAPACITY PROFILE AT 1 MA CM ⁻² CURRENT DENSITY. C-D) TOP VIEW AND CROSS-SECTIONAL POST-MORTEM SEM CHARACTERIZATION OF P-SI/RTA-1000°C ANODE AFTER 200 CYCLES.....	86
FIGURE 4-6. ELECTROCHEMICAL AND STRUCTURAL PROPERTIES OF P-SI/RTA-1000°C. A) SEQUENCE OF AREAL-CAPACITY LEVELS. B) VOLTAGE-CAPACITY PROFILES AT A CURRENT DENSITY OF 1 MA CM ⁻² FOR THE DIFFERENT CAPACITIES. C) DIFFERENTIAL CAPACITY CURVES OF THE FIRST CYCLE OF EACH CAPACITY LEVEL. D) POST-MORTEM SEM CHARACTERIZATION AND MACRO-OBSERVATION SHOWING STRUCTURAL INTEGRITY OF THE P-SI/RTA-1000°C ANODE AFTER REACHING 20 MAH CM ⁻²	88
FIGURE 5-1 CARACTÉRISATION STRUCTURALE MEB DES DIFFÉRENTES STRUCTURES POREUSES OBTENUES EN VARIANT LA DENSITÉ DE COURANT APPLIQUÉE.	122
FIGURE 5-2 SCHÉMA ILLUSTRANT LE DÉTACHEMENT ET LE TRANSFERT DE LA COUCHE POREUSE VERS LA BOITE À GANTS.....	123
FIGURE 5-3 CARACTÉRISATION STRUCTURALE MEB DE LA POUDRE DE SILICIUM AVANT LA FORMULATION D'ANODES. (A) IMAGE MEB DES PARTICULES DE SILICIUM GRADE INDUSTRIEL, (B) IMAGE MEB DES PARTICULES DE SILICIUM GRADE SOLAIRE (C-D) IMAGES MEB METTANT EN ÉVIDENCE LA POROSITÉ DES PARTICULES DE SILICIUM GRADE SOLAIRE POREUX (SI/P-GS) APRÈS BROUAGE.....	125
FIGURE 5-4 : PERFORMANCES DES ANODES SI-GS, SI-GS/P, ET SI-INDUSTRIEL JUSQU'AU POINT DE RUPTURE. A) CAPACITÉ SPÉCIFIQUE, B) ÉVOLUTION DE L'EFFICACITÉ COULOMBIQUE, C) RÉTENTION DE CAPACITÉ.....	131
FIGURE 5-5 COURBES DE CAPACITÉ RELATIVE IRRÉVERSIBLE CUMULÉE A) DÛE À LA FORMATION DE LA SEI, B) DUE AUX DÉCONNECTIONS, POUR LE SI-GS, SI-P/GS ET SI-INDUSTRIEL	133
FIGURE 5-6 A-C-E) COURBES DE POTENTIEL-CAPACITÉ JUSQU'À LA DIMINUTION DE CAPACITÉ SOUS 80%, OBTENU POUR LES DEMI-CELLULES À BASE DE SI-GS, SI-P/GS ET SI-INDUSTRIEL, UTILISANT LE LIANT POLYMÈRE CMC. B-D-F) ANALYSE DE LA CAPACITÉ DIFFÉRENTIELLE (DQ/DV) CORRESPONDANTE	136
FIGURE 5-7 A,B) COURBES DE DURÉE DE VIE ET D'ÉVOLUTION DE L'EFFICACITÉ COULOMBIQUE, OBTENUES POUR LES DEMI-CELLULES À BASE DE SI-GS ET SI-P/GS.	

C,D) COURBE DE RÉTENTION DE CAPACITÉ CORRESPONDANT AUX MÊMES ÉCHANTILLONS	141
---	-----

Liste des tableaux

TABLEAU 2-1 ÉQUIVALENCE DES C-RATE AVEC LES TEMPS ET COURANT DE DÉCHARGE POUR UN MATÉRIAU ACTIF D'ÉLECTRODE DE SILICIUM DE 1 MG ET UNE CAPACITÉ SPÉCIFIQUE DE 3579 MAH G ⁻¹	14
TABLEAU 2-2 CARACTÉRISTIQUES DE MATÉRIEAUX TYPIQUES DES BATTERIES AUX IONS LITHIUM. ADAPTÉ DE [27–29]	16
TABLEAU 2-3 PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES DE DIFFÉRENTS TRAVAUX SUR LE SI-P..	23
TABLEAU 4-1 COMPARISON OF PERFORMANCES OF THE SANDWICH-LIKE STRUCTURE OBTAINED BY ELECTROCHEMICAL ETCHING AND RTA TREATMENT WITH STATE-OF-THE-ART SI-BASED ANODE FOR MICRO-LI-ION BATTERIES.....	89
TABLEAU 5-1 PRINCIPAUX ARTICLES SUR LE RECYCLAGE DE PANNEAUX PHOTOVOLTAÏQUES EN FIN DE VIE COMME MATÉRIAU ANODIQUE POUR LES BATTERIES LITHIUM ION.	119
TABLEAU 5-2 : LES PARAMÈTRES RETENUS POUR BROUAGE PLANÉTAIRE	124
TABLEAU 5-3 : RÉCAPITULATIF DES PERFORMANCES DES DIFFÉRENTES ANODES EN UTILISANT UN LIANT CMC	138
TABLEAU 5-4 : TRAVAUX DE LA LITTÉRATURE COMPARÉ À NOS RÉSULTATS	146

Liste des acronymes

- **LIBs** - Lithium-Ion Batteries
- **SEI** - Solid Electrolyte Interphase
- **RTA**- Rapid Thermal Annealing
- **IoT** - Internet of Things
- **HF** - Hydrofluoric Acid
- **SEM** - Scanning Electron Microscopy
- **XRR** - X-Ray Reflectometry
- **ECI** - Initial Coulombic Efficiency
- **RIC**- Relative Irreversible Capacity
- **Pt** - Platinum
- **P-Si** - Porous Silicon
- **Si** - Silicon
- **CVD** - Chemical Vapor Deposition
- **DMC** - Dimethyl Carbonate
- **PC** - Propylene Carbonate
- **VC** - Vinylene Carbonate
- **PA**- Polyacrylate
- **MA** - Methacrylate
- **LiPF₆**- Lithium Hexafluorophosphate
- **LiTFSI**- Lithium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide
- **LiClO₄** - Lithium Perchlorate
- **LiBF₄** - Lithium Tetrafluoroborate
- **LiBOB** - Lithium Bis(oxalato)borate
- **FEC** - Fluoroethylene Carbonate
- **OCV** - Open Circuit Voltage
- **GCD** - Galvanostatic Charge-Discharge
- **CV**- Cyclic Voltammetry
- **PAA**- Polyacrylic Acid
- **CMC** - Carboxymethyl Cellulose
- **SSEE** - Systèmes de Stockage d'Énergie Électrochimique (Electrochemical Energy Storage Systems)

- **SMES** - Superconducting Magnetic Energy Storage
- **Li⁺** - Lithium Ion
- **UICPA** - Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry)
- **GS** - Grade Solaire (Solar Grade)
- **ICE** - Initial Coulombic Efficiency
- **CR** - Capacité Résiduelle (Residual Capacity)
- **GEO** - Grade Électronique (Electronic Grade)
- **CP** - Courant Pulsé (Pulsed Current)

Chapitre 1 Introduction

1.1 Mise en contexte

La transition énergétique vers les énergies 100% renouvelables, la décarbonation mondiale et la limitation du réchauffement climatique prévue par le traité de Paris [1] ainsi que le Glasgow Climate Pact [2] sont des véritables défis économiques, sociaux et technologiques pour l'humanité. L'une des clés pour faciliter la transition énergétique est le stockage d'énergie [3–5]. D'autre part, l'émergence et la croissance frénétique de la technologie et de l'électronique, plus particulièrement l'évolution de l'internet des objets et des systèmes embarqués, ont créé une demande de batteries, de plus en plus petites et légères, et à forte densité énergétique [6]. Parmi la myriade de technologies de stockage d'énergie, les systèmes de stockage électrochimiques, plus particulièrement les batteries lithium-ion, introduites par Murphy & al [7] jouent un rôle de plus en plus important en raison de leur énergie spécifique élevée (énergie massique) et de leur densité d'énergie (énergie volumique) [8]. Actuellement, les batteries Li-ion avec des anodes de graphite, introduites par Lazari et al [9] dominent le marché, fournissant une capacité spécifique de 372mAh/g en formant la phase LiC_6 , avec une stabilité électrochimique et une expansion volumique de 10% [10], ce qui lui confère une stabilité mécanique et une durée de vie relativement importante. Cependant, malgré son faible coût et sa fiabilité, le graphite offre une faible densité d'énergie.

1.2 Problématique

Bien qu'il existe différents travaux qui sont faits sur chacune des composantes des batteries, les matériaux d'anodes restent la partie limitante en termes de durée de vie et de capacité des batteries. Plusieurs chercheurs s'accordent à dire que les anodes de silicium paraissent être la solution la plus prometteuse pour le stockage d'énergie, compte tenu de leurs performances et de son coût qui est 10 fois inférieur à celui du graphite. Le silicium offre une capacité massique 10 fois supérieure à celle du graphite (3570mAh/g) avec la phase $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ pour une même quantité de matériau actif, un potentiel relativement proche de celui du lithium, des densités d'énergie et de puissance bien meilleures à celles des batteries actuelles, mais aussi par sa non-toxicité, son abondance et son faible coût (~1000\$/tonne) [11]. Néanmoins l'utilisation de ce type de matériau, qui forme un alliage

avec le lithium souffre d'une durabilité limitée et d'une sécurité de fonctionnement relativement faible[6]. Cela est dû en grande partie à un phénomène indésirable, qui est l'expansion volumique des anodes, qui est de l'ordre de 400% lors du cyclage (charge/décharge) des cellules de batteries. Cette expansion volumique engendre deux phénomènes, qui sont :

- i) Lors de la lithiation, la fissuration, pulvérisation et délamination du matériau actif et cela provoque la perte de contact électrique entre le collecteur de courant et le matériau actif.
- ii) A la délithiation, la couche de passivation communément appelée *Solid electrolyte interphase* « SEI », qui se forme à la surface de l'anode, se fissure et se brise, ce qui réexpose de nouvelles parties du silicium au contact de l'électrolyte, et cela entraîne une instabilité électrochimique et une perte de capacité continue due à la formation perpétuelle de la SEI [12].

Ces deux phénomènes indésirables sont les principaux défis et verrous technologiques à résoudre pour faire du silicium une solution viable.

Durant les deux dernières décennies, diverses approches et morphologies ont été adoptées pour résoudre ces problèmes de pulvérisation des matériaux et de croissance de la SEI, telles que le nanodimensionnement des particules de silicium, proposé par Xiao & all [13] pour empêcher la pulvérisation des matériaux, ou la structure de la yolk-shell [14] et les structures des nanotubes [12] qui permettent tous deux le contrôle de la croissance de la SEI et de l'expansion volumique. Ou encore du silicium poreux [15,16], cette approche qui consiste à incorporer des pores dans la couche active d'électrode afin d'accommoder l'expansion volumique des particules de Si, afin que les variations dimensionnelles de la couche active pendant les cyclages de charge/décharge puissent être atténuées, fut adopté pour la première fois par Shin & al en 2005 [17]. Cette approche permet donc, le contrôle de l'expansion volumique, mais augmente la surface spécifique en contact avec l'électrolyte. Par conséquent, toutes ces approches améliorent la cyclabilité et l'efficacité Coulombique des anodes, mais ces techniques sont coûteuses et difficiles à mettre à en œuvre et les performances des anodes ne répondent toujours pas au cahier des charges industrielles, pour la viabilité industrielle d'une anode, il faut que cette dernière ait une

capacité massique >1000 mAh/g, une efficacité coulombique moyenne > 99.994% et une durée de vie d'au moins 5000 Cycles [12].

1.3 Questions de recherche

Les problématiques introduites ci-dessus conduisent aux questions de recherche suivantes :

- 1)
 - Comment bénéficier de l'atténuation de l'expansion volumique qu'offre l'architecture poreuse, et stabiliser la formation de l'interphase électrolyte solide (SEI), tout en maximisant la durée de vie et l'efficacité coulombique des anodes ?
 - Comment ce processus peut-il être optimisé pour être compatible avec les technologies de microélectronique ?
- 2)
 - Comment le silicium de grade solaire peut-il être utilisé pour fabriquer des anodes de batteries lithium-ion à moindre coût
 - Comment l'exploitation des structures poreuses et une formulation d'anode optimisée peuvent-elles améliorer les performances électrochimiques ?

1.4 Objectifs du projet de recherche

La présente thèse consiste ainsi à développer une nouvelle structure permettant à la fois de minimiser l'expansion volumique du silicium, mais aussi de contrôler la croissance de la SEI, en prouvant ses performances en batterie. Tout en ayant à cœur de proposer des solutions faciles à mettre en œuvre et peu coûteuses. Une nouvelle architecture d'anode sera donc mise en avant, appelée « panel sandwich like », qui consiste à porosifier un wafer de silicium, pour ensuite modifier la surface de ce dernier afin de conserver la partie nanostructurée sur son substrat. Permettant ainsi de bénéficier des avantages qu'offre le poreux en termes de stabilité mécanique, tout en réduisant la surface spécifique au contact de l'électrolyte, permettant de contrôler les dégradations électrochimiques et la formation de la SEI.

L'utilisation de cette architecture sur une puce (i) réduit les étapes de synthèse du matériau d'anode et (ii) assure un contact électrique parfait entre le collecteur de courant et le matériau actif (ici une couche de silicium poreux).

Les objectifs de cette thèse seront de démontrer dans un premier temps la faisabilité et l'intérêt de la nouvelle structure appliquée sur puce, l'influence de différentes morphologies poreuses sur les performances de batteries sera ainsi étudiée

Dans un second temps, proposer une alternative au silicium grade électronique, en étudiant les performances du silicium grade solaire, et aussi en développant un procédé de porosification sur ce type de silicium, permettant ainsi d'ouvrir la voie à d'autres sujets de recherche, qui étudieront la possibilité d'appliquer la structure panel sandwich like sur du silicium grade solaire et grade métallique. Cela permettra de réduire considérablement le coût du matériau anodique vs le silicium de grade électronique.

1.5 Contribution Originale :

La contribution originale de ce document réside i) dans la proposition d'une nouvelle structure nanostructurée par des voies facilement industrialisables et appliquées en architecture d'anode sur puce, diminuant le nombre d'étapes de synthèse et qui répond aux deux défis majeurs du silicium. ii) apporter une preuve de concept de la viabilité du silicium de grade solaire.

1.6 Plan du document :

Ce document est constitué de cinq chapitres. L'introduction s'attache à souligner l'intérêt à développer une nouvelle architecture de nanocomposite à base de silicium poreux pour minimiser les phénomènes à l'origine des chutes de capacité dans les batteries. Le **CHAPITRE 2** fournit un aperçu actualisé des différentes technologies de stockage d'énergie (SSE) actuellement existantes, en mettant l'accent sur les batteries lithium-ion et l'état de l'art des matériaux anodiques, en particulier le silicium, afin de clairement identifier les besoins du marché actuel et les problématiques rencontrées par les anodes à base de silicium.

Un rappel des principes fondamentaux et des détails expérimentaux sur chacune des techniques de synthèses et de caractérisations utilisés pour la mise en œuvre de nos travaux, est fait au **CHAPITRE 3**.

Le **CHAPITRE 4** présente un article publié dans le journal *Energy Storage Materials*, y résumant le développement de la structure Panel Sandwich like de Si poreux et ses performances électrochimiques en tant qu'anode sur puce. Une approche de criblage en comparant les performances électrochimiques du silicium mésoporeux avec deux structures poreuses traitées thermiquement en utilisant des conditions RTA différentes a d'abord été faite. Puis il est montré expérimentalement que la meilleure architecture testée dans différentes conditions peut atteindre des performances à la pointe de la technologie avec une haute capacité allant jusqu'à $10\text{mAh}/\text{cm}^2$, faisant de notre structure, une solution d'anode de silicium pouvant assumer de grandes capacités. Les bénéfices de l'utilisation de ces structures sont également démontrés par l'obtention de plus longs cycles de vie, allant jusqu'à 1000 cycles pour une capacité surfacique de 1mAh cm^{-2} et 200 cycles pour une capacité surfacique de 9mAh cm^{-2} . Les propriétés mécaniques locales et la topologie de cette structure presque optimisée sont également testées et discutées pour mieux comprendre l'origine de ces performances.

Enfin, le **CHAPITRE 5** discutera du développement et de la synthèse d'anode à base de silicium poreux grade solaire de type Monolike et de deux différents liants polymères, dans le but de répondre à ce besoin de réduction du prix des anodes à base de silicium et d'augmentation de durée de vie. Mais également, pour valoriser les panneaux solaires qui arrivent en fin de vie. Les caractérisations morphologiques et électrochimiques des anodes seront effectuées, expliquées, analysées et interprétées. Tout cela sera mis en comparaison avec principaux travaux publiés dans la littérature. Les résultats de ce chapitre ouvrent également des perspectives pour une formulation d'anodes moins chères en allant vers des matériaux tels que le silicium grade solaire ou métallurgique.

Bibliographie Chapitre 1

- [1] J. Delbeke, A. Runge-Metzger, Y. Slingenberg, J. Werksman, The paris agreement, Towards a Climate-Neutral Europe: Curbing the Trend. (2019) 24–45. <https://doi.org/10.4324/9789276082569-2>.
- [2] UNFCCC, COP 26 Glasgow Climate Pact Advance unedited version Decision, Cop26. (2021) 1–8. https://unfccc.int/sites/default/files/resource/cop26_auv_2f_cover_decision.pdf.
- [3] M.S. Guney, Y. Tepe, Classification and assessment of energy storage systems, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 75 (2017) 1187–1197. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2016.11.102>.
- [4] B.P. Heard, B.W. Brook, T.M.L. Wigley, C.J.A. Bradshaw, Burden of proof: A comprehensive review of the feasibility of 100% renewable-electricity systems, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 76 (2017) 1122–1133. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.114>.
- [5] N. McIlwaine, A.M. Foley, D. al Kez, R. Best, X. Lu, C. Zhang, A Market Assessment of Distributed Battery Energy Storage to Facilitate Higher Renewable Penetration in an Isolated Power System, IEEE Access. 10 (2022) 2382–2398. <https://doi.org/10.1109/ACCESS.2021.3139159>.
- [6] Y. Jin, B. Zhu, Z. Lu, N. Liu, J. Zhu, Challenges and recent progress in the development of Si anodes for lithium-ion battery, Adv Energy Mater. 7 (2017) 1–17. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700715>.
- [7] D.W. Murphy, F.J. di Salvo, J.N. Carides, J. v. Waszczak, Topochemical reactions of rutile related structures with lithium, Mater Res Bull. 13 (1978) 1395–1402. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(78\)90131-9](https://doi.org/10.1016/0025-5408(78)90131-9).
- [8] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.M. Tarascon, LigO2 and LigS batteries with high energy storage, Nat Mater. 11 (2012) 19–29. <https://doi.org/10.1038/nmat3191>.

- [9] M. Lazzari, B. Scrosati, A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes, *J Electrochem Soc.* 127 (1980) 773–774. <https://doi.org/10.1149/1.2129753>.
- [10] A. Mukhopadhyay, B.W. Sheldon, Deformation and stress in electrode materials for Li-ion batteries, *Prog Mater Sci.* 63 (2014) 58–116. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.02.001>.
- [11] M. Ge, Y. Lu, P. Ercius, J. Rong, X. Fang, M. Mecklenburg, C. Zhou, Large-scale fabrication, 3D tomography, and lithium-ion battery application of porous silicon, *Nano Lett.* 14 (2014) 261–268. <https://doi.org/10.1021/nl403923s>.
- [12] H. Wu, G. Chan, J.W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M.T. McDowell, S.W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu, Y. Cui, Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control, *Nat Nanotechnol.* 7 (2012) 310–315. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.35>.
- [13] X.H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S.X. Mao, T. Zhu, J.Y. Huang, Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation, *ACS Nano.* 6 (2012) 1522–1531. <https://doi.org/10.1021/nn204476h>.
- [14] N. Liu, H. Wu, M.T. McDowell, Y. Yao, C. Wang, Y. Cui, A yolk-shell design for stabilized and scalable Li-ion battery alloy anodes, *Nano Lett.* 12 (2012) 3315–3321. <https://doi.org/10.1021/nl3014814>.
- [15] X. Li, M. Gu, S. Hu, R. Kennard, P. Yan, X. Chen, C. Wang, M.J. Sailor, J.G. Zhang, J. Liu, Mesoporous silicon sponge as an anti-pulverization structure for high-performance lithium-ion battery anodes, *Nat Commun.* 5 (2014). <https://doi.org/10.1038/ncomms5105>.
- [16] A.S. Westover, D. Freudiger, Z.S. Gani, K. Share, L. Oakes, R.E. Carter, C.L. Pint, On-chip high power porous silicon lithium ion batteries with stable capacity over 10000 cycles, *Nanoscale.* 7 (2015) 98–103. <https://doi.org/10.1039/c4nr04720f>.
- [17] M. Ge, X. Fang, J. Rong, C. Zhou, Review of porous silicon preparation and its application for lithium-ion battery anodes, *Nanotechnology.* 24 (2013). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/42/422001>.

Chapitre 2 État de l'art

2.1 État de l'art

Ce chapitre présente une brève introduction aux diverses classifications des systèmes de stockage d'énergie (SSE) et à leur champ d'application dans les systèmes d'alimentation modernes, en particulier les batteries lithium-ion. Une analyse exhaustive des principes de fonctionnement ainsi que des différents composants des batteries est également présentée. En outre, l'accent est mis sur l'état de l'art des matériaux anodiques, en particulier le silicium, afin de clairement identifier les besoins du marché actuel et les problématiques rencontrées par les anodes à base de silicium.

2.1.1 Les systèmes de stockage d'énergies

Avant toute chose, qu'est-ce que c'est que le stockage d'énergie (SE) ? Il s'agit d'un déplacement d'énergie dans le temps, pour faire la médiation entre une production variable d'énergie et les besoins de consommation [1]. Il est à noter que le stockage d'électricité est une forme de stockage d'énergie, parmi d'autres formes de SE.

Le stockage d'énergie électrique (SEE) se fait par la conversion de l'électricité en différentes formes de SE. Durant ces 30 dernières années, la recherche autour des SEE a considérablement augmentée depuis le début des années 2000. Comme recensé dans la figure 2-1 en général, les SEE sont classifiées selon leurs formes de stockage et leurs utilisations, certaines recherches les catégorisent en quatre familles majeures de stockage :

- Mécanique (volants d'inertie, hydroélectricité pompée et air comprimé), chimique (pile à combustible)
 - Thermique (centrales thermiques, et batterie) [2–7],
 - Chimique et électrochimique (d'autres considèrent que les systèmes électrochimiques sont une sous-famille de système chimique) [8],
 - Électromagnétiques tels que les condensateurs et les bobines supraconductrices [8–13].
-

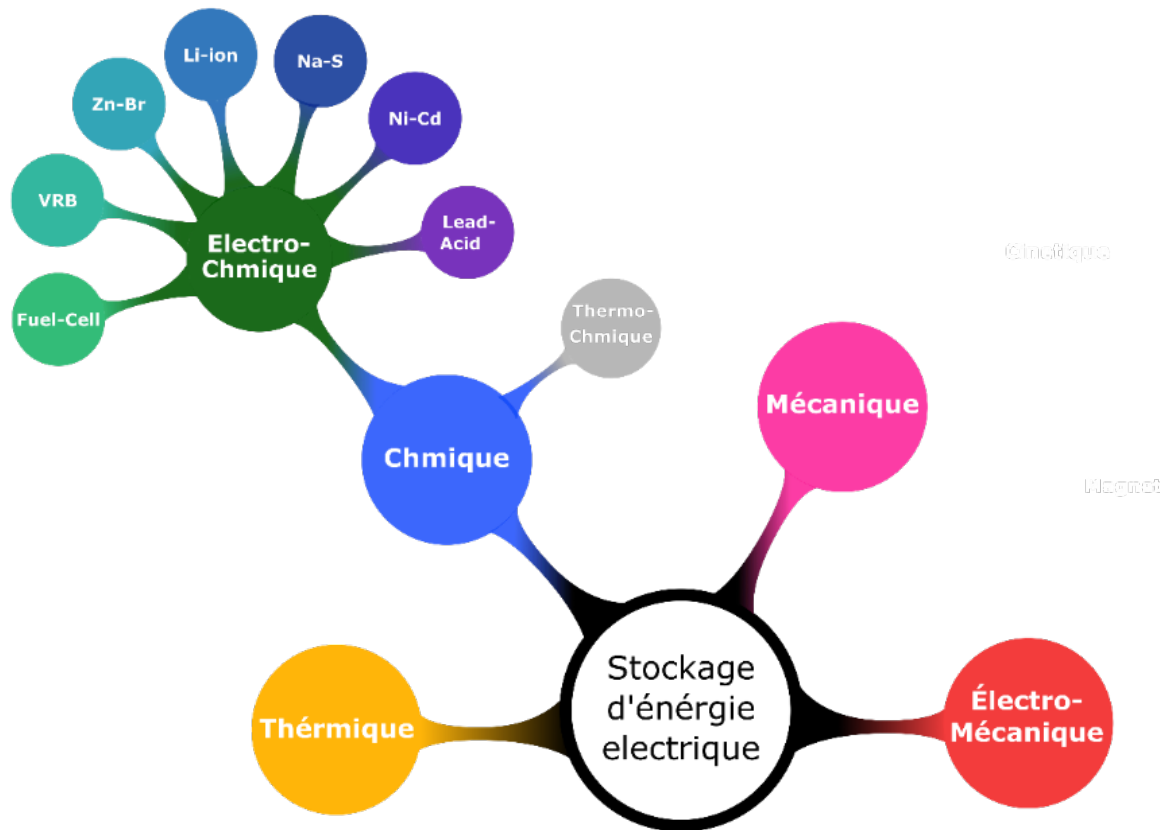


Figure 2-1 : Classification des différentes technologies de stockage d'énergie en fonction de la forme énergétique (adapté de [8])

La Figure 2.2 recense une partie de ces technologies, classées selon l'énergie qu'elles peuvent stocker et le temps de décharge

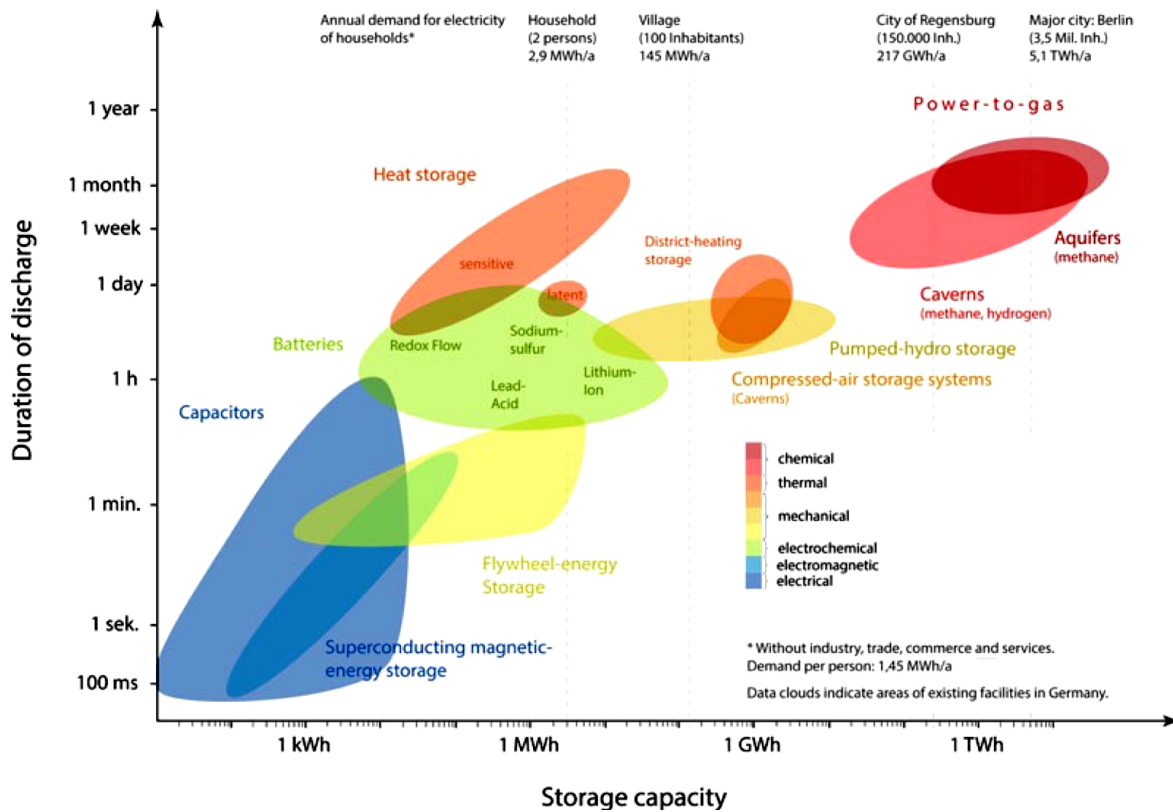


Figure 2-2 Systèmes de stockage classés selon leurs capacités de stockage et le temps de décharge (adapté de [14])

Parmi les SSE illustrés dans la figure 2.2, le système le moins coûteux offrant les meilleures performances en termes de densité d'énergie et de puissance, est le stockage électrochimique [2,14–16].

2.1.1.1 Le stockage électrochimique

Dans cette variante de systèmes, le principe de stockage est basé sur une conversion d'énergie électrique en énergie chimique au moyen de réactions d'oxydoréduction au niveau des matériaux actifs. Il existe deux types de ce système : les systèmes primaires (les réactions sont irréversibles) et les systèmes secondaires (les réactions sont réversibles). Ces systèmes sont classifiés en sous-genres en fonction du mécanisme de stockage des matériaux actif des électrodes les constituant, faradique ou non faradique (on y distingue ainsi trois types de SSEE : i) les supercondensateurs ii) les batteries iii) les systèmes

hybrides) [17,18] et en fonction de leur structure également [19] (stationnaires et à flux, à base de dissolution et d'intercalation, fermée ou ouverte, aqueuse et non aqueuse, à électrolyte solide et à électrolyte liquide et enfin les piles acides ou alcalines).

La figure 2.3 positionne différentes technologies de stockage d'énergie électrochimique secondaires en fonction de la puissance et de la densité d'énergie des différents SSEE qui existent aujourd'hui sous la forme d'un diagramme de Ragone. Les batteries au lithium, plus particulièrement la technologie Li-ion est la technologie qui fournit les meilleures performances est celle qui domine le marché actuellement [20].

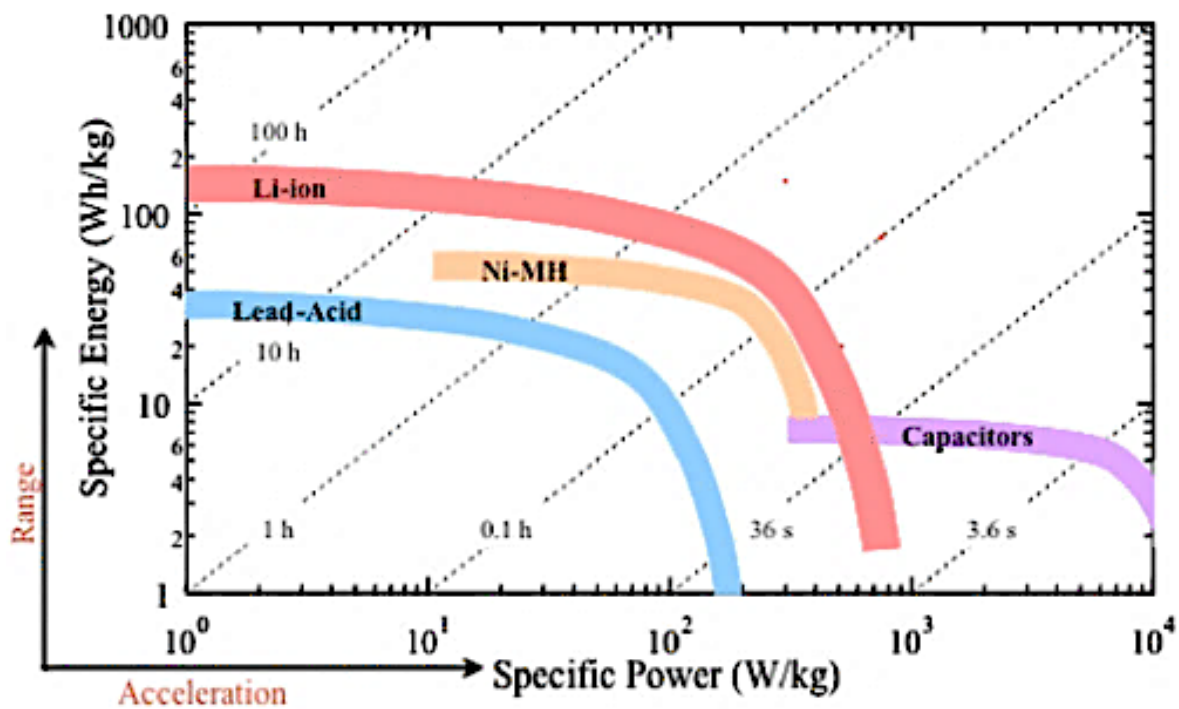


Figure 2-3 Graphe de Ragone montrant la dominance des batteries au lithium pour les applications de stockage d'énergie sur le marché [21]

2.1.1.2 Les batteries Li-ion

Trois chercheurs, John B. Goodenough, Stanley Whittingham et Akira Yoshino (et leurs équipes), ont introduit cette technologie dans les années 1970-1980. Pour leurs travaux sur le sujet, ils se sont vu décerner le prix Nobel de chimie en 2019. Cette technologie repose sur un échange réversible d'ions Li entre la cathode et l'anode lorsqu'elles sont en contact électrique. Les paramètres importants pour ces batteries sont la capacité spécifique, la

durée de vie, la capacité de rétention et le potentiel nominal [22,23]. La Figure 2.4 illustre les différents composants d'une telle batterie. On y distingue :

- Une électrode positive
- Une électrode négative
- Un électrolyte
- Un séparateur
- Un circuit externe

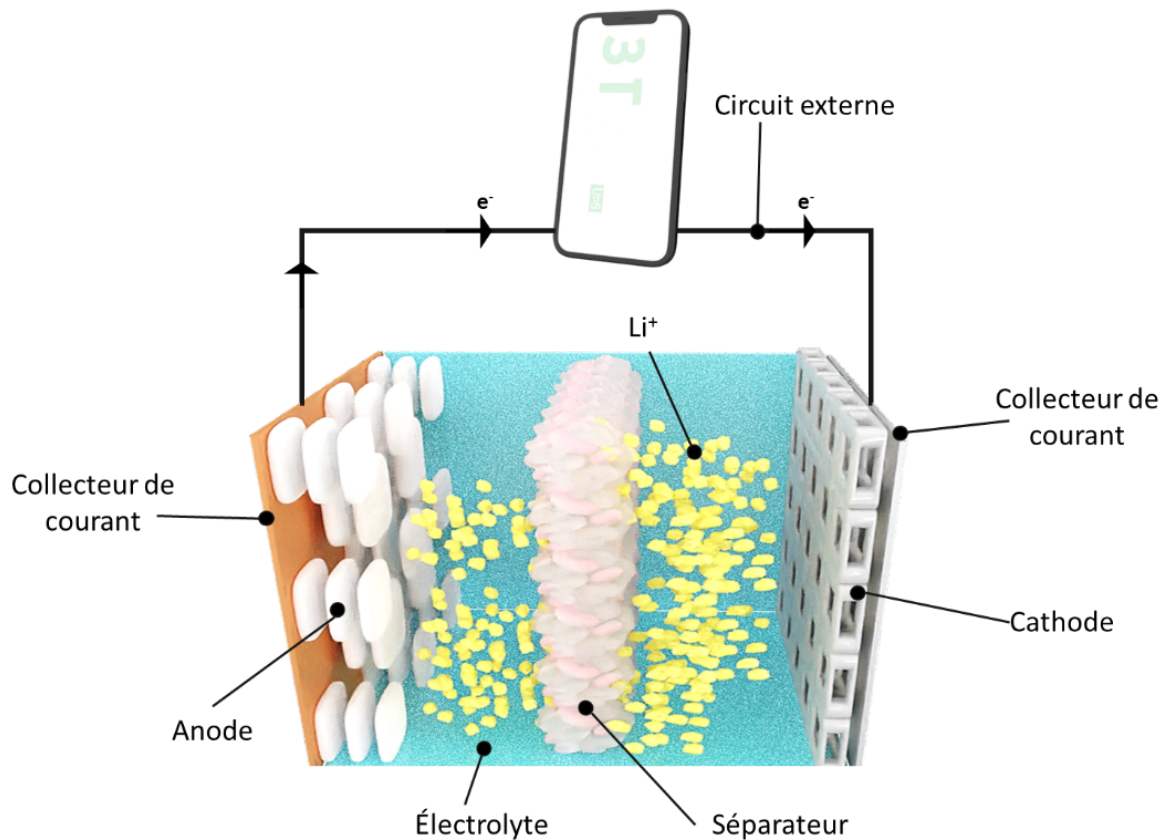


Figure 2-4 Illustration d'une batterie lithium-ion

Principe et fonctionnement

Dans une cellule électrochimique, le potentiel nominal correspond à la différence de potentiel électrique entre l'électrode positive et l'électrode négative. Ainsi, cette différence de potentiel engendre une migration des ions dans l'électrolyte. La présence d'un séparateur

conducteur ionique et isolant électrique permet le transfert d'électrons à travers un circuit externe. La quantité d'énergie stockée dans une pile est proportionnelle à sa différence de potentiel électrique (sa tension) eq1, ce qui implique qu'un couple d'électrodes présentant une plus grande différence de potentiel est préférable. Cependant, l'augmentation de la tension dans une pile peut également causer plusieurs problèmes, principalement associés à la décomposition de l'électrolyte. En effet comme il a été très bien détaillé dans l'état de l'art [24–26], la compatibilité électrodes-électrolyte doit être prise en compte, car les électrolytes se décomposent lorsque le potentiel redox des électrodes utilisées dans une batterie se situe en dehors de la fenêtre de stabilité électrochimique de l'électrolyte.

$$E = Q^{tot} * \Delta U$$

Avec ΔU différence de potentiel entre la cathode et l'anode et Q^{tot} Capacité totale du système.

Les performances de batteries mentionnées précédemment (2.1.1) i.e. capacité de stockage, durée de vie, potentiel nominal etc... sont directement définies par les propriétés intrinsèques des matériaux actifs des électrodes, c'est-à-dire les matériaux qui participent aux réactions d'oxydo-réduction. Ainsi une condition préalable à la sélection des matériaux utilisés dans les batteries est donc la capacité de stockage de charges. Cette capacité, appelée capacité spécifique, peut se calculer théoriquement par les deux équations suivantes :

$$Q_{theo} = \frac{x \cdot F}{M_w}$$

$$Q_{ope} = \frac{I \cdot t}{m_w}$$

Avec Q_{theo} la capacité théorique, Q_{ope} la capacité opérationnelle car elle est liée à des quantités mesurables, x le nombre d'électrons échangés, F la constante de Faraday ($96485 C \cdot mol^{-1}$), M_w la masse molaire du matériau actif d'électrode, I le courant appliqué, t le temps de décharge et m_w la masse du matériau actif d'électrode. Exemple pour le Silicium $Q_{theo} = 3570 mA \cdot h \cdot g^{-1}$, pour atteindre cette capacité expérimentalement avec une anode de 1mg de matériau actif au bout de 2h, il faut appliquer un courant de $\approx 1.8 mA$.

En fonction du courant appliqué aux électrodes, la batterie peut être chargée ou déchargée plus ou moins rapidement, ce qui est proportionnel à la capacité spécifique du matériau actif utilisé. Pour quantifier ce courant, on utilise un terme appelé « C-rate », exprimé en xC , qui représente le courant nécessaire pour décharger la capacité spécifique en $1/x$ heure.

Prenons l'exemple d'une électrode contenant 1 mg de Silicium en tant que matériau actif, dont la capacité spécifique théorique est de 3579 mAh g^{-1} . Les équivalences entre le C-rate, le temps de décharge t et le courant de décharge I sont les suivants:

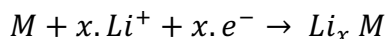
Tableau 2-1 Équivalence des C-rate avec les temps et courant de décharge pour un matériau actif d'électrode de Silicium de 1 mg et une capacité spécifique de 3579 mAh g^{-1}

C-rate	C/40	C/20	C/9	1C
t (h)	40	20	9	1
I (mA)	0,09	0,18	0,4	3,58

Les électrodes

a. Définition et préparation

Par définition les électrodes sont des composants qui permettent le transfert de charge électrique à une partie non métallique (solide, liquide, gaz). Dans les batteries il s'agit des pôles où ont lieu les réactions d'oxydoréduction. Selon la nomenclature des systèmes primaires, l'électrode où se produit la réduction (pôle positif) est appelée cathode et celle où l'oxydation a lieu (pôle négatif) est l'anode. Pour les systèmes secondaires, cette notation est réversible en fonction de la direction du courant. C'est-à-dire que durant la charge l'anode devient, le pôle positif, et la cathode devient le pôle négatif, et vice versa. Par abus de langage, dans ce manuscrit les matériaux d'électrodes négatives seront appelés « anodes » et les matériaux d'électrodes positives seront appelés « cathode ». Les équations d'oxydoréduction associées au lithium avec un métal M pour l'oxydation et la réduction sont respectivement : $M Li_x \rightarrow M + x. Li^+ + x. e^-$



Les électrodes doivent être conçues de manière à supporter la lithiation et délithiation dans les matériaux actifs de manière cyclique et sur une période prolongée. Lors de la fabrication des électrodes, la formulation est faite en tenant compte des propriétés physiques, mécaniques et thermodynamiques souhaitées. Généralement on ajoute au matériau actif un ou des additifs liants polymériques liants (PVDF, PAA, CMC, NMC) afin d'assurer en même temps le contact des particules entre elles et l'adhésion de la solution au collecteur de courant. La conductivité électrique est contrôlée par l'ajout d'additifs conducteurs (feuille de Graphene, noir de carbone, nanotube de Graphene, noir d'acétylène). Pour mettre en solution le mélange des poudres, on utilise généralement une solution tampon avec un pH contrôlé pour assurer une stabilité thermodynamique du matériau actif au contact de l'électrolyte. L'ajout du graphène ou des carbures métalliques 2D à conductivité métallique peut éliminer le besoin de collecteurs de courant [28]. Il sera également vu dans cette thèse que l'utilisation de silicium fortement dopé, nanostructuré sur son substrat, permet d'éliminer le collecteur de courant.

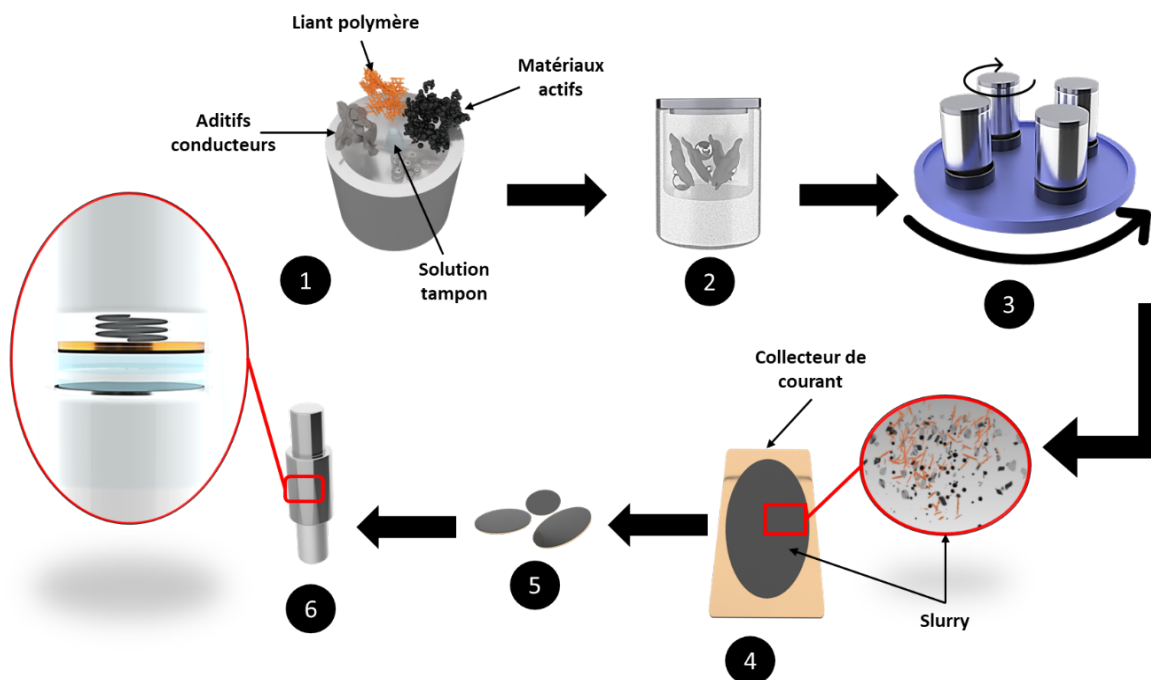


Figure 2-5 Étapes de fabrication d'électrode à base de poudre. (1) Pesée et ajout des constituants de l'encre, (2) mise en creuset étanche pour prévenir les fuites et les infiltrations de l'air (3) mélange à haute vitesse à l'aide d'un mélangeur ou d'un broyeur

planétaire, (4) étalage sur le collecteur de courant (5) découpe des électrodes (6) montage en batterie

b. Électrode positive

Les électrodes positives (Cathodes) sont le composant de la batterie qui limite la capacité des batteries, car la capacité massique des cathodes développés jusqu'à présent ne dépasse pas des 400mAh/g, de ce fait la dénomination des batteries fait toujours référence à la chimie des électrodes positives. De plus, les cathodes déterminent la tension de la batterie. Les matériaux actifs des cathodes sont des matériaux d'intercalation et sont classés en 3 groupes en fonction des chemins de diffusion du Li^+ . Le tableau 1 résume les caractéristiques et propriétés de quelques matériaux cathodiques importants utilisés dans les batteries lithium-ion.

Tableau 2-2 Caractéristiques de matériaux typiques des batteries aux ions lithium.
Adapté de [27–29]

Matériau	Structure	Potentiel vs Li/Li^+	Capacité expérimentale mAh/g	Stabilité thermique	Diffusion Li-ion
LiCoCo₂ (LCO)	Lamellaire	3,8~3,9	140~145	Passable	2D
LiFePO₄ (LFP)	Olivine	3,4	160~165	Excellente	1D
LiMn₂O₄ (LMO)	Spinelle	4~4,1	120	Bonne	3D
LiNiMnCoO NMC	Lamellaire	3,7	150~280	Faible	2D

Une analyse de l'état de, montre que, les matériaux cathodiques sont généralement des matériaux lamellaires (LiMO_2 , $M = \text{Co, Ni, Mn, Al}$) à diffusion 2D, ils offrent des capacités élevées, mais souffrent de forte perte de capacité, d'une instabilité thermique et une faible durée de vie à des températures élevées. Tandis que les matériaux spinelles LiMn_2O_4 se distingue par leur diffusion 3D, et offrent une haute densité d'énergie. Cependant, leur haut voltage entraîne une décomposition de l'électrolyte et des réactions secondaires, provoquant une perte de capacité de la batterie et une détérioration des performances de cyclage de la batterie. Finalement les matériaux Olivine (LiMPO_4 , $M = \text{Fe, Mn, Co}$), sont utilisés pour leur excellente performance de

cyclage et leurs stabilités thermodynamiques. Mais leur principale faiblesse est leur mauvaise conductivité électrique et ionique et donc leur faible densité de puissance.

c. Électrode négative

Les électrodes négatives (Anodes) jouent un rôle clé dans le comportement électrochimique des batteries lithium-ion, elles impactent particulièrement les performances de cyclage, le C-rate et la densité d'énergie. Par conséquent, le rendement électrochimique d'une pile au lithium-ion dépend du matériau anodique [30]. Les matériaux anodiques sont généralement classés en trois groupes, dépendamment du type de réactions de ces derniers avec le lithium. On y retrouve donc les matériaux d'intercalation (tel que le graphite, noir de carbone, TiO_2 , $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$), les matériaux de conversion (Co_3O_4 , FeS_2 , MnO_2) et les matériaux d'alliage, qui sont généralement des matériaux du groupe IV et V du tableau périodique (Si, Ge, Sn, P, Sb) [31–33]. Dans la revue de Xin Li et al. [33], après avoir utilisé l'efficacité coulombique initiale (ECI) comme base de comparaison, les principales limites de chacune de ces anodes sont mises en évidence. Ainsi pour les matériaux d'anode de type intercalation, une faible ECI est associée à la formation d'une couche de passivation électrochimiquement inactives communément appelée SEI (l'interphase électrolytique solide), et à l'adsorption irréversible d'ions lithium/sodium. Pour les matériaux de conversion anodique, une faible ECI est associée à la décomposition irréversible de certains oxydes et sulfures, à l'adsorption irréversible des ions lithium/sodium et à certaines réactions secondaires.

Ici, il convient d'introduire brièvement le phénomène de formation de la SEI, bien que cela ne soit pas l'objet de cette thèse. Par abus de langage, dans ce manuscrit les matériaux d'électrodes négatives seront appelés « anodes ». Les électrodes négatives de travail ont souvent des potentiels très réducteurs, inférieurs à 1 V par rapport à la référence Li/Li^+ . Par exemple, le graphite et le silicium ont des potentiels rédox moyens respectifs d'environ 0,1 V et 0,37 V par rapport à Li^+/Li . Cependant, les électrolytes standards, constitués d'un sel de lithium dans un solvant organique aprotique, ne sont stables que sur des plages de potentiels allant de 1 V à 4,0 V par rapport à Li^+/Li [34]. Les composants de l'électrolyte se décomposent donc à la surface

des électrodes, par réduction à l'anode, créant ainsi une couche de passivation appelée SEI.

Pour les matériaux d'anode de type alliage, une faible ECI est associée à la formation de la SEI et des réactions réversibles incomplètes en raison du grossissement des nanocristaux de matériau actif. Ces réactions prennent place entre le lithium et le matériaux anodique (e.g. $Si + 4,4Li^+ + 4,4e^- \leftrightarrow Li_{4,4}Si$)

Diverses stratégies ont été adoptées afin de minimiser les limitations de chaque matériau. Ces méthodes peuvent être divisées en 6 catégories :

1. Limitation de la SEI,
2. Améliorations de la réversibilité des décompositions d'oxydes
3. Minimiser le grossissement des cristaux du matériau anodique tel que démontrer par Hu et al [35]
4. Réduction de l'impact des réactions secondaires tel que la décomposition de l'électrolyte et la formation du Li_2O et Li_4SiO_4 , Li_2S [33,36]
5. Améliorations des capacités de transfert de charges
6. Avoir recours à la prelithiation ou des matériaux initialement prelithiés.

d. Électrolyte

L'électrolyte agit comme un pont entre la cathode et l'anode permettant ainsi le transport d'ions Li^+ . Les exigences de base nécessaires pour qu'un électrolyte garantisse de bonne performance et un fonctionnement de manière continue et stable d'une batterie Li-ion, sont [37]:

- (i) Une conductivité ionique élevée et faible viscosité.
- (ii) Point de fusion bas, point d'ébullition élevé et large plage de températures de fonctionnement.
- (iii) Large fenêtre de stabilité électrochimique et bonne stabilité chimique.
- (iv) Bonne compatibilité avec les matériaux d'électrodes positives et négatives.

L'électrolyte est souvent liquide, mais se trouve également sous forme de gel ou solide (polymérique ou céramique), et est constitué à base de sel ($LiPF_6$, $LiTFSI$, $LiClO_4$, $LiBF_4$, $LiBOB$...etc) de solvants (EC, DMC, PC, VC, PA, MA...etc) et d'additifs tels

que le carbonate de vinylène (VC) et le carbonate de fluoroéthylène (FEC), qui sont parmi les plus couramment utilisés.

e. Séparateur

Le séparateur agit comme une barrière physique isolante électriquement et qui sépare mécaniquement l'anode et la cathode dans une cellule, pour empêcher les courts-circuits, tout en permettant une conductivité ionique maximale de l'électrolyte.

Matériaux anodiques

Le matériau d'anode conventionnelle le plus utilisé dans les LiBs commerciales est le graphite. Sa capacité théorique maximale est de 370 mAh/g, ce qui est nettement insuffisant pour les besoins de l'industrie actuellement [38]. Bien qu'il existe différents travaux qui sont faits sur chacune des composantes des batteries, les matériaux d'anodes restent la partie limitante de la durée de vie des batteries. Plusieurs études ont été faites sur divers matériaux d'anode potentiellement alternatifs au graphite, avec des capacités de stockage plus élevées et à faible potentiel [39].

Parmi la multitude de matériaux envisageables en qualité de substituant du graphite pour les anodes, le silicium apparaît comme un candidat potentiellement intéressant en raison de sa capacité spécifique remarquablement élevée, atteignant la valeur significative de 4200 mA h/g [40] qui est $\sim 11X$ supérieure à celle du graphite. En outre, la non-toxicité, l'abondance et le coût relativement faible ($\sim 1000\$/tonne$) du silicium en font un choix particulièrement attrayant [41].

Toutefois, il convient de souligner que le processus de lithiation du silicium entraîne une chute de sa densité [42], ce qui se traduit par une instabilité mécanique de l'anode en raison d'une variation volumique d'environ 400% de son volume initial, lors du chargement cyclique de l'anode (lithiation/délithiation), qui peut s'apparenter au mécanisme de la fatigue mécanique. Cette variation volumique peut causer deux phénomènes de dégradation de la couche de matériau actif :

- i) La fissuration et la délamination qui conduit à la perte de contact avec le collecteur de courant électrique de la batterie
- ii) La formation de l'interphase d'électrolyte solide (SEI), qui se brise lors de la délithiation, réexposant de nouvelles surfaces de silicium au contact de l'électrolyte.

Lors de la lithiation suivante, la SEI se reforme, ce qui fait croître l'épaisseur de cette couche protectrice [43].

Les deux principaux phénomènes de dégradations qui sont illustrés à la figure 2-6 entraînent une perte de capacité significative de l'anode et limitent la durée de vie des anodes.



Figure 2-6 Illustrations des deux principaux phénomènes de dégradations du silicium lors de la lithiation et délithiation

2.1.1.3 Stratégies de mitigation

Dans cette section intitulée "stratégie de mitigation", les différentes stratégies proposées dans la littérature pour minimiser les phénomènes indésirables d'expansion volumique et de formation de l'interphase d'électrolyte solide sont présentées. Il convient de souligner que l'optimisation des matériaux anodiques doit se conformer à des critères précis pour être considérée comme adaptée à une utilisation en batterie, notamment : une durée de vie supérieure à 5000 cycles de décharge, une capacité spécifique supérieure à 1000 mAh g^{-1} , une efficacité coulombique moyenne supérieure à 99,994 %, une efficacité coulombique de premier cycle supérieur à 90 % ou encore une capacité d'au moins 3 mAh/cm^2 pour les μ -batteries [43–45].

Pour répondre à ces exigences, de nombreuses recherches ont été menées dans le domaine de l'anode de batterie. Comme évoqué précédemment, l'expansion volumique et la formation de l'interphase d'électrolyte solide sont des phénomènes indésirables qui peuvent affecter la durée de vie et la capacité de la batterie. Pour y répondre, diverses stratégies ont été identifiées, notamment la nanostructuration du silicium pour les applications d'anode dans les batteries au lithium. Ainsi, plusieurs travaux ont été réalisés sur différentes structures et approches, telles que les nanotubes à doubles parois[43], les nanoparticules [46], les structures yolk-shell [47], les structures Grenade [48], nanocouches [49], nano-voûtes [50] et les structures poreuses [51–54]. Ce sont notamment ces dernières structures qui seront adressées dans le cadre de cette thèse.

En 2005, Shin et al [51] ont été les précurseurs de l'utilisation de la porosification pour atténuer les variations volumiques de la couche active de l'électrode pendant les cycles de charge/décharge des batteries au lithium-ion. Cette méthode consiste à incorporer des pores dans la couche active de l'anode pour absorber l'expansion volumique des particules de silicium et réduire les contraintes liées à cette expansion. En outre, la porosification crée des espaces entre les cristallites, appelés pores, qui augmentent considérablement la surface spécifique de l'anode et réduit les distances de diffusion du lithium, En effet, Roy et al [55] dans leurs travaux, mettent en avant que la nanostructuration et la miniaturisation des particules de matériaux actifs ont pour effet d'accroître la surface spécifique en contact avec l'électrolyte, ce qui entraîne une augmentation du taux de réactions, une capacité spécifique accrue, une meilleure capacité surfacique et une réduction de la distance de diffusion des ions de lithium, mais soulignent aussi que ces avantages sont contrebalancés par des réactions secondaires néfastes qui ont un impact négatif sur la durée de vie de la batterie. La technique de porosification du matériau anodique, a été améliorée par Li et al.[52] qui ont montré que la porosité de la couche active de l'anode peut être optimisée (taux de porosité, taille des pores, formes des pores...etc) pour atténuer les contraintes mécaniques liées à l'expansion volumique et ainsi réduire les risques de pulvérisation des cristallites lors du cyclage. Ils ont également souligné que la porosité doit être suffisante pour absorber l'expansion volumique des particules de silicium, mais d'un autre côté, une porosité trop élevée pourrait amener une formation consécutive d'interphase d'électrolyte solide, entraînant une capacité irréversible de premier cycle importante. Cette hypothèse a

été confirmé par les travaux menés de Pinson et al [56] qui ont conduit à la création d'un modèle prédictif de la croissance de l'interface électrolyte-solide (SEI) en fonction de la surface spécifique de l'anode. Les résultats de cette étude ont clairement démontré que l'augmentation de la surface spécifique de l'anode conduit à une augmentation de la formation de l'interface électrolyte-solide. Ces observations sont cohérentes avec l'état de l'art [57–60]., Enfin, Tang et al [61] soulignent que si la valeur de porosité est élevée, alors la densité en matériau actif de l'électrode sera réduite, de ce fait, la capacité volumique qui lui est associée diminue et inversement, une porosité moindre augmente la capacité volumique et réduit la capacité massique de la batterie. Dans la littérature une valeur de porosité de 40 à 50% est donnée comme idéale concernant les performances en batterie [61,62]

En conclusion, la porosification paraît être une stratégie prometteuse pour atténuer les phénomènes d'expansion volumique dans les anodes de batteries au lithium-ion, tout en augmentant leur capacité spécifique grâce à une quantité de matériau actif, plus facilement accessible à la lithiation. Cette méthode est soutenue par des recherches expérimentales et théoriques et peut être considérée comme une solution viable pour améliorer les performances des batteries au lithium-ion.

2.1.1.4 Le silicium poreux

Dans la littérature scientifique, de nombreux travaux ont été réalisés sur les différentes structures de Si-P, révélant ainsi une variété de propriétés électrochimiques. Pour récapituler les résultats les plus pertinents de ces recherches sur la période allant de 2005 à 2023, le tableau 2 présente une synthèse de ces études.

Tableau 2-3 Propriétés électrochimiques de différents travaux sur le Si-P

	% Si	Morphologie	Capacité 1 ^{re} délithiation mAhg ⁻¹ / efficacité coulombique CE %/ C-rate	Capacité de rétention % / nbr de cycles
Thakur et al. (2012)[63]	70	Poreux	1000/82/ 0,2C	-/300
Ge et al. (2012)[64]	100	Nanofils	3038/90/0,1C	64/200
Liu et al. (2013)[65]	65	Poreux	2790/86/0,02C	62/300
Ge et al. (2014)[41]	70	Nanofils	2900/83/0,1C	-/600
Lu et al. (2015) [66]	80	Poreux	1798/78/ C/20	81/1000
Zheng et al. (2016)[67]	60	Poreux	1566/65,3/0,1C	72/500
Xu et al. (2016)[68]	70	Poreux	1119/87/0.5Ag ⁻¹	86/500
Lin et al. (2016)[69]	80	Poreux	1648/65,5/0,4Ag ⁻¹	99/250
Chen et al. (2017)[38]	100	Poreux	915/75/1Ag ⁻¹	-/500
Wang et al. (2019)[70]	70	Poreux	3057/71,4/0,1Ag ⁻¹	-/200
Haiping et al. (2020)[53]	30	CNT-Poreux	750/ 84/0,2mA cm ⁻²	92/500
Jiang et al. (2022) [71]	80	Poreux	3358/83,74/0,5 Ag ⁻¹	-/100
Yan et al. (2022) [72]	60	Poreux	2747/85/0,4Ag ⁻¹	81,6/200
Ma et al. (2023) [73]	18	Poreux	1123/55,5/1 Ag ⁻¹	-/500

Une analyse exhaustive des performances électrochimiques et dimensionnelles de différentes structures de Si-P présentées a été entreprise. Les résultats de ces travaux indiquent clairement que la porosification améliore significativement la durée de vie des anodes à base de Si tout en offrant une capacité spécifique supérieure d'au moins trois fois à celle du graphite. Par exemple, Lu et al. [66] ont montré que des anodes à base de Si-P mixé avec du carbon black (super P) comme additif conducteur et du PVDF (polyvinylidene fluoride) comme agent liant (80 :10 :10 wt%), peuvent atteindre une

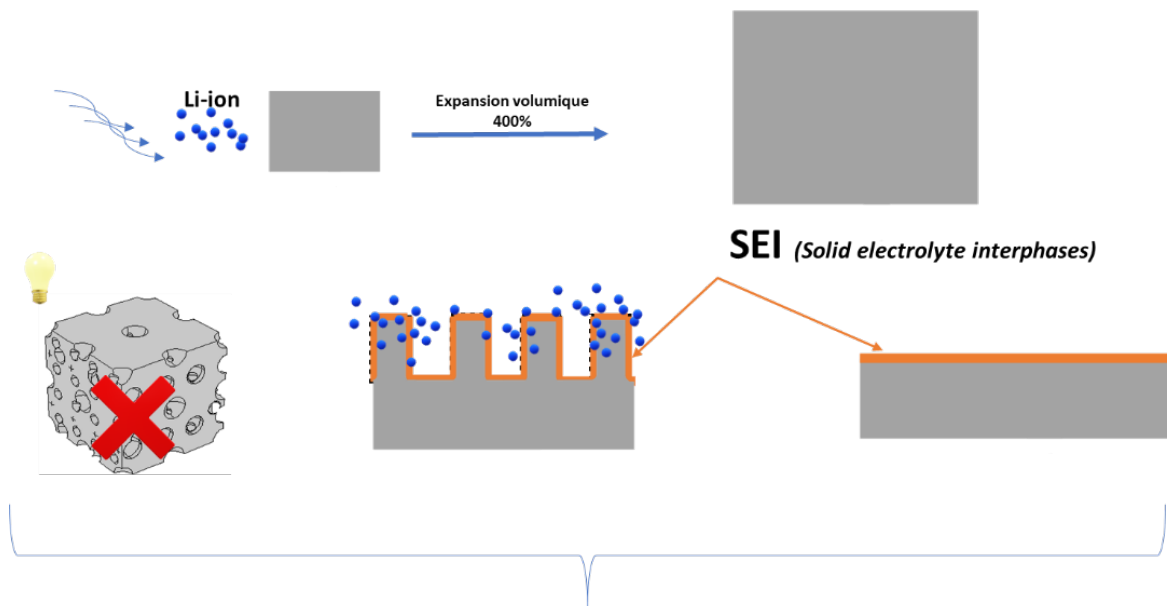
capacité de 1798 mAh/g et une durée de vie de 1000 cycles avec une capacité de rétention de 81%. Néanmoins, malgré les améliorations notables en termes de stabilité offertes par les structures poreuses de Si-P, les faibles taux d'efficacité coulombique au premier cycle indiquent une capacité irréversible importante à la première délithiation, attribuée aux grandes surfaces spécifiques qu'offrent ces structures.

Dernièrement, en collaboration avec notre groupe de recherche, Roland et al [54] ont appliqué un traitement thermique ultérieur à la synthèse du poreux qui a permis le grossissement des cristallites (parois entre les pores) et de la taille des pores. Ce processus a eu un effet bénéfique sur les performances de la batterie, en raison de l'amélioration de la mouillabilité de l'électrode de silicium (en poudre) avec l'électrolyte, ainsi que de la diminution de la surface spécifique. Tandis que le Ge poreux a été étudié par Dupuy et al [74], en utilisant directement le matériau comme anode "sur puce" pour les batteries au lithium (LiBs). Ce qui signifie que le matériau est utilisé comme substrat pour permettre son intégration dans la chaîne de production. Bien que le Ge présente une capacité spécifique attrayante, son utilisation commerciale en tant qu'anode est limitée en raison de son coût relativement élevé. Il convient de souligner que, malgré les avancées et les améliorations apportées par chacune des recherches mentionnées ci-dessus, elles répondent toutes partiellement au cahier des charges cité plus haut, donc non industrialisable d'un point de vue performances électrochimiques, et la majorité d'entre elles recourent à des techniques coûteuses ou difficiles à mettre en œuvre.

2.1.1.5 Réflexion et contribution

Comme la figure 2-7 le synthétise, l'analyse de l'état de l'art que la porosification montre une amélioration significative de la durée de vie des anodes à base de Si poreux, et une capacité spécifique supérieure à celle du graphite. Cependant, les faibles taux d'efficacité coulombique au premier cycle indiquent une capacité irréversible importante à la première délithiation, ce qui est attribué aux grandes surfaces spécifiques qu'offrent ces structures. Il faut également souligner que la majorité des solutions proposées dans l'état de l'art sont

coûteuses ou difficiles à mettre en œuvre à grande échelle, ce qui limite leur utilisation commerciale. En résumé, les travaux nécessaires à mener se doivent d'être des solutions peu coûteuses, facilement transposables à l'échelle industrielle et permettant de minimiser les réactions secondaires indésirables dues à la surface spécifique, tout en conservant les avantages des structures poreuses.



Comment résoudre le problème de l'expansion volumique sans augmenter la surface spécifique?

Figure 2-7 illustration de la limitation des structures poreuses

C'est précisément ici qu'intervient la structure sandwich qui sera présentée en détail dans le chapitre 4, elle apporte une solution facilement industrialisable dans le marché des μ -batteries, du fait de sa nature d'anode sur puce et a montré une amélioration de la durée de vie des batteries grâce aux avantages qu'offrent les structures poreuses, tout en minimisant les dégradations électrochimiques grâce à la fermeture de la porosité en surface. Cela dit, pour ne pas rester cantonner au μ -batterie et pour répondre au besoin de viabilité économique du silicium dans les batteries dans les applications autres que les μ -batteries, la solution d'utiliser le silicium de grade solaire est proposée au chapitre 5. Ceci ouvre des voies de recherche pour d'autres thèses qui sont faites dans le groupe.

En somme, la présente étude se concentre sur le développement de solutions peu coûteuses et facilement industrialisables, qui permettront de minimiser les réactions secondaires dues à l'importante surface spécifique, tout en conservant les avantages offerts par les structures poreuses du silicium, en termes de stabilité mécanique, et de capacité de stockage d'énergie.

Bibliographie chapitre 2

- [1] F. Bizzarri, A. Brambilla, G. Grusso, G.S. Gajani, Steady state simulation of mixed analog/digital circuits, *Integrated Circuits for Analog Signal Processing*. (2013) 243–270. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-1383-7_11.
-

-
- [2] W. He, M. King, X. Luo, M. Dooner, D. Li, J. Wang, Technologies and economics of electric energy storages in power systems: Review and perspective, *Advances in Applied Energy*. 4 (2021) 100060. <https://doi.org/10.1016/j.adapen.2021.100060>.
- [3] A. Evans, V. Strezov, T.J. Evans, Assessment of utility energy storage options for increased renewable energy penetration, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 16 (2012) 4141–4147. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.03.048>.
- [4] A. Alhamali, M.E. Farrag, G. Bevan, D.M. Hepburn, Review of Energy Storage Systems in electric grid and their potential in distribution networks, 2016 18th International Middle-East Power Systems Conference, MEPCON 2016 - Proceedings. (2017) 546–551. <https://doi.org/10.1109/MEPCON.2016.7836945>.
- [5] A. Gayathri, V. Rukkumani, V. Manimegalai, P. Pandiyan, A Comprehensive Review on Energy Storage Systems, *Smart Electrical Grid System*. (2022) 211–251. <https://doi.org/10.1201/9781003242277-15>.
- [6] R. Georgious, R. Refaat, J. Garcia, A.A. Daoud, Review on energy storage systems in microgrids, *Electronics (Switzerland)*. 10 (2021) 1–20. <https://doi.org/10.3390/electronics10172134>.
- [7] E. Hossain, H.M.R. Faruque, M.S.H. Sunny, N. Mohammad, N. Nawar, A comprehensive review on energy storage systems: Types, comparison, current scenario, applications, barriers, and potential solutions, policies, and future prospects, *Energies (Basel)*. 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/en13143651>.
- [8] Z. Hu, *Energy storage for power system planning and operation*, 2020. <https://doi.org/10.1002/9781119189091>.
- [9] H.J. Boenig, J.F. Hauer, WM-12 Wm = 2LIId, 00 (1985) 302–312.
- [10] Z.A. Vale, J. Soares, Overview of Applications in Power and Energy Systems, *Applications of Modern Heuristic Optimization Methods in Power and Energy Systems*. 1 (2020) 21–37. <https://doi.org/10.1002/9781119602286.ch2>.
-

-
- [11] H. Ibrahim, A. Ilinca, J. Perron, Energy storage systems-Characteristics and comparisons, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 12 (2008) 1221–1250. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2007.01.023>.
- [12] T. Katagiri, H. Nakabayashi, Y. Nijo, T. Tamada, T. Noda, N. Hirano, T. Nagata, S. Nagaya, M. Yamane, Y. Ishii, T. Nitta, Field test result of 10MVA/20MJ SMES for load fluctuation compensation, *IEEE Transactions on Applied Superconductivity*. 19 (2009) 1993–1998. <https://doi.org/10.1109/TASC.2009.2018479>.
- [13] W. Hassenzahl, O. Tsukamoto, Electric power applications of superconductivity, *100 Years of Superconductivity*. 92 (2011) 769–796.
- [14] M. Sterner, I. Stadler, *Handbook of Energy Storage - Demand, Technologies, Integration*, 2019. <https://www.springer.com/gp/book/9783662555033>.
- [15] B. Zakeri, S. Syri, Electrical energy storage systems: A comparative life cycle cost analysis, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 42 (2015) 569–596. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2014.10.011>.
- [16] R.K. Beniwal, S. Dhundhara, A. Kalra, Introduction to Energy Storage Systems, in: *Energy Storage for Modern Power System Operations*, John Wiley & Sons, Ltd, 2021: pp. 1–31. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/9781119760375.ch1>.
- [17] T.S. Mathis, N. Kurra, X. Wang, D. Pinto, P. Simon, Y. Gogotsi, Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems, *Adv Energy Mater*. 9 (2019) 1–13. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902007>.
- [18] A. Noori, M.F. El-Kady, M.S. Rahmanifar, R.B. Kaner, M.F. Mousavi, Towards establishing standard performance metrics for batteries, supercapacitors and beyond, *Chem Soc Rev*. 48 (2019) 1272–1341. <https://doi.org/10.1039/c8cs00581h>.
- [19] V. Kumaravel, J. Bartlett, S.C. Pillai, Solid Electrolytes for High-Temperature Stable Batteries and Supercapacitors, *Adv Energy Mater*. 11 (2021). <https://doi.org/10.1002/aenm.202002869>.
-

- [20] T.N. Borhani, Energy storage, Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cells: The Systems Engineering Vision for Industrial Application. 2040 (2019) 311–332. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-815253-9.00011-2>.
- [21] B.D. McCloskey, Expanding the Ragone Plot: Pushing the Limits of Energy Storage, Journal of Physical Chemistry Letters. 6 (2015) 3592–3593. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01813>.
- [22] N. Langerman, Lithium batteries, 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jchas.2008.01.002>.
- [23] A. Gaur, A.L. Sharma, A. Arya, Energy Storage and Conversion Devices: Supercapacitors, Batteries, and Hydroelectric Cells, 2021. <https://doi.org/10.1201/9781003141761>.
- [24] C. Daniel, Electrochemical Technologies for Energy Storage and Conversion Electrocatalysis of Direct Methanol Fuel Cells Nanotechnology for the Energy Challenge Lithium Ion Rechargeable Batteries Hydrogen and Fuel Cells Handbook of Fuel Cells High Energy Density Lit, 2011.
- [25] W. Li, B. Song, A. Manthiram, High-voltage positive electrode materials for lithium-ion batteries, Chem Soc Rev. 46 (2017) 3006–3059. <https://doi.org/10.1039/c6cs00875e>.
- [26] A. Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi, Y. Qi, Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries, NPJ Comput Mater. 4 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41524-018-0064-0>.
- [27] A. Gaur, A.L. Sharma, A. Arya, Energy Storage and Conversion Devices, 1st Editio, CRC Press, Boca Raton, 2021. <https://doi.org/10.1201/9781003141761>.
- [28] C. Liao, Batteries: Materials Principles and Characterization Methods, 2021.
- [29] D. Andrea, Lithium-Ion Batteries and Applications, 2020.
- [30] M.S. Al Ja'farawy, D.N. Hikmah, U. Riyadi, A. Purwanto, H. Widiyandari, A Review: The Development of SiO₂/C Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, J Electron Mater. 50 (2021) 6667–6687. <https://doi.org/10.1007/s11664-021-09187-x>.
-

- [31] J. Du, Q. Li, J. Chai, L. Jiang, Q. Zhang, N. Han, W. Zhang, B. Tang, Review of metal oxides as anode materials for lithium-ion batteries, *Dalton Transactions*. 51 (2022) 9584–9590. <https://doi.org/10.1039/d2dt01415g>.
- [32] P. Selinis, F. Farmakis, Review—A Review on the Anode and Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries with Improved Subzero Temperature Performance, *J Electrochem Soc*. 169 (2022) 010526. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac49cc>.
- [33] X. Li, X. Sun, X. Hu, F. Fan, S. Cai, C. Zheng, G.D. Stucky, Review on comprehending and enhancing the initial Coulombic efficiency of anode materials in lithium-ion/sodium-ion batteries, *Nano Energy*. 77 (2020) 105143. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.105143>.
- [34] E. Radvanyi, Compréhension des mécanismes de (dé) lithiation et de dégradation d ' électrodes de silicium pour accumulateur Li-ion et étude de facteurs influents To cite this version: HAL Id: tel-01127946, phd thesis, Université de Grenoble, 2015. <https://www.theses.fr/2014GRENI005>.
- [35] R. Hu, D. Chen, G. Waller, Y. Ouyang, Y. Chen, B. Zhao, B. Rainwater, C. Yang, M. Zhu, M. Liu, Dramatically enhanced reversibility of Li₂O in SnO₂-based electrodes: The effect of nanostructure on high initial reversible capacity, *Energy Environ Sci*. 9 (2016) 595–603. <https://doi.org/10.1039/c5ee03367e>.
- [36] W.S. Chang, C.M. Park, J.H. Kim, Y.U. Kim, G. Jeong, H.J. Sohn, Quartz (SiO₂): A new energy storage anode material for Li-ion batteries, *Energy Environ Sci*. 5 (2012) 6895–6899. <https://doi.org/10.1039/c2ee00003b>.
- [37] Jianmin Ma, *Battery Technologies: Materials and Components*, 1er éditio, 2021. <https://www.wiley.com/en-ca/Battery+Technologies:+Materials+and+Components-p-9783527348589>.
- [38] Y. Chen, Y. Lin, N. Du, Y. Zhang, H. Zhang, D. Yang, A critical SiO:_X layer on Si porous structures to construct highly-reversible anode materials for lithium-ion batteries, *Chemical Communications*. 53 (2017) 6101–6104. <https://doi.org/10.1039/c7cc02732j>.
-

-
- [39] P. Roy, S.K. Srivastava, Nanostructured anode materials for lithium ion batteries, *J Mater Chem A Mater.* 3 (2015) 2454–2484. <https://doi.org/10.1039/c4ta04980b>.
- [40] C.K. Chan, R.A. Huggins, C.K. Chan, H. Peng, G.A.O. Liu, K. Mcilwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y.I. Cui, High-Performance Lithium Battery Anodes Using Silicon Nanowires High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires, *Nat Nanotechnol.* 3 (2008) 31–35. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.411>.
- [41] M. Ge, Y. Lu, P. Ercius, J. Rong, X. Fang, M. Mecklenburg, C. Zhou, Large-scale fabrication, 3D tomography, and lithium-ion battery application of porous silicon, *Nano Lett.* 14 (2014) 261–268. <https://doi.org/10.1021/nl403923s>.
- [42] B. Bessaïs, Porous Silicon Formation by HNO₃/HF Vapor Etching, in: *Handbook of Porous Silicon*, Springer International Publishing, Cham, 2018: pp. 89–97. https://doi.org/10.1007/978-3-319-71381-6_7.
- [43] H. Wu, G. Chan, J.W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M.T. Mcdowell, S.W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu, Y. Cui, Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control, *Nat Nanotechnol.* 7 (2012) 310–315. <https://doi.org/10.1038/nnano.2012.35>.
- [44] G.A. Collins, S. Kilian, H. Geaney, K.M. Ryan, A Nanowire Nest Structure Comprising Copper Silicide and Silicon Nanowires for Lithium-Ion Battery Anodes with High Areal Loading, *Small.* 17 (2021). <https://doi.org/10.1002/sml.202102333>.
- [45] A.A. Pesaran, Choices and Requirements of Batteries for EVs, HEVs, PHEVs (Presentation), National Renewable Energy Laboratory. (2011). <http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/1018087-eXSTvN/%5Cnhttp://www.nrel.gov/docs/fy11osti/51474.pdf>.
- [46] X.H. Liu, L. Zhong, S. Huang, S.X. Mao, T. Zhu, J.Y. Huang, Size-dependent fracture of silicon nanoparticles during lithiation, *ACS Nano.* 6 (2012) 1522–1531. <https://doi.org/10.1021/nn204476h>.
-

-
- [47] P. Nie, Z. Le, G. Chen, D. Liu, X. Liu, H. Bin Wu, P. Xu, X. Li, F. Liu, L. Chang, X. Zhang, Y. Lu, Graphene Caging Silicon Particles for High-Performance Lithium-Ion Batteries, *Small*. 14 (2018) 1–8. <https://doi.org/10.1002/sml.201800635>.
- [48] N. Liu, Z. Lu, J. Zhao, M.T. Mcdowell, H.W. Lee, W. Zhao, Y. Cui, A pomegranate-inspired nanoscale design for large-volume-change lithium battery anodes, *Nat Nanotechnol*. 9 (2014) 187–192. <https://doi.org/10.1038/nnano.2014.6>.
- [49] Y. Son, J. Ma, N. Kim, T. Lee, Y. Lee, J. Sung, S.H. Choi, G. Nam, H. Cho, Y. Yoo, J. Cho, Quantification of Pseudocapacitive Contribution in Nanocage-Shaped Silicon–Carbon Composite Anode, *Adv Energy Mater*. 9 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1002/aenm.201803480>.
- [50] M. Haro, P. Kumar, J. Zhao, P. Koutsogiannis, A.J. Porkovich, Z. Ziadi, T. Bouloumis, V. Singh, E.J. Juarez-Perez, E. Toulkeridou, K. Nordlund, F. Djurabekova, M. Sowwan, P. Grammatikopoulos, Nano-vault architecture mitigates stress in silicon-based anodes for lithium-ion batteries, *Commun Mater*. 2 (2021) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s43246-021-00119-0>.
- [51] W. An, B. Gao, S. Mei, B. Xiang, J. Fu, L. Wang, Q. Zhang, P.K. Chu, K. Huo, Scalable synthesis of ant-nest-like bulk porous silicon for high-performance lithium-ion battery anodes, *Nat Commun*. 10 (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09510-5>.
- [52] S. Li, W. Ma, B. Luo, F. Xi, Z. Zhang, X. Wan, X. Chen, R. Chen, L. Wang, High-performance porous silicon/nanosilver anodes from industrial low-grade silicon for lithium-ion batteries, *ACS Appl Mater Interfaces*. 12 (2020) 49080–49089. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14157>.
- [53] H. Jia, X. Li, J. Song, X. Zhang, L. Luo, Y. He, B. Li, Y. Cai, S. Hu, X. Xiao, C. Wang, K.M. Rosso, R. Yi, R. Patel, J.G. Zhang, Hierarchical porous silicon structures with extraordinary mechanical strength as high-performance lithium-ion battery anodes, *Nat Commun*. 11 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15217-9>.
- [54] A. Roland, A. Dupuy, D. Machon, F. Cunin, N. Louvain, B. Fraise, A. Boucherif, L. Monconduit, In-depth study of annealed porous silicon: Understand the morphological
-

- properties effect on negative LiB electrode performance, *Electrochim Acta*. 323 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134758>.
- [55] P. Roy, S.K. Srivastava, Nanostructured anode materials for lithium ion batteries, *J Mater Chem A Mater*. 3 (2015) 2454–2484. <https://doi.org/10.1039/c4ta04980b>.
- [56] M.B. Pinson, M.Z. Bazant, Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction, *J Electrochem Soc*. 160 (2013) A243–A250. <https://doi.org/10.1149/2.044302jes>.
- [57] X. Li, M. Zhou, H. Xu, G. Wang, Z. Wang, Synthesis and electrochemical performances of a novel two-dimensional nanocomposite: Polyaniline-coated laponite nanosheets, *J Mater Sci*. 49 (2014) 6830–6837. <https://doi.org/10.1007/s10853-014-8385-y>.
- [58] R. Zou, Z. Zhang, M.F. Yuen, M. Sun, J. Hu, C.S. Lee, W. Zhang, Three-dimensional-networked NiCo₂S₄ nanosheet array/carbon cloth anodes for high-performance lithium-ion batteries, *NPG Asia Mater*. 7 (2015) 1–8. <https://doi.org/10.1038/am.2015.63>.
- [59] Y. Gao, Design of hard carbon anode with low specific surface area and low porosity in sodium ion battery, *IOP Conf Ser Earth Environ Sci*. 804 (2021). <https://doi.org/10.1088/1755-1315/804/3/032025>.
- [60] Z. Zhang, J. Chen, H. Li, Porous engineering of CoS₂/N-doped carbon polyhedra anode for durable lithium-ion battery, *Nanotechnology*. 33 (2022). <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ac8f9c>.
- [61] J. Tang, Q. Yin, Q. Wang, Q. Li, H. Wang, Z. Xu, H. Yao, J. Yang, X. Zhou, J.K. Kim, L. Zhou, Two-dimensional porous silicon nanosheets as anode materials for high performance lithium-ion batteries, *Nanoscale*. 11 (2019) 10984–10991. <https://doi.org/10.1039/c9nr01440c>.
- [62] D. Antartis, S. Dillon, I. Chasiotis, Effect of porosity on electrochemical and mechanical properties of composite Li-ion anodes, *J Compos Mater*. 49 (2015) 1849–1862. <https://doi.org/10.1177/0021998314568653>.
-

-
- [63] M. Thakur, S.L. Sinsabaugh, M.J. Isaacson, M.S. Wong, S.L. Biswal, Inexpensive method for producing macroporous silicon particulates (MPSPs) with pyrolyzed polyacrylonitrile for lithium ion batteries, *Sci Rep.* 2 (2012) 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep00795>.
- [64] M. Ge, J. Rong, X. Fang, C. Zhou, Porous doped silicon nanowires for lithium ion battery anode with long cycle life, *Nano Lett.* 12 (2012) 2318–2323. <https://doi.org/10.1021/nl300206e>.
- [65] N. Liu, K. Huo, M.T. McDowell, J. Zhao, Y. Cui, Rice husks as a sustainable source of nanostructured silicon for high performance Li-ion battery anodes, *Sci Rep.* 3 (2013) 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep01919>.
- [66] Z. Lu, N. Liu, H.W. Lee, J. Zhao, W. Li, Y. Li, Y. Cui, Nonfilling carbon coating of porous silicon micrometer-sized particles for high-performance lithium battery anodes, *ACS Nano.* 9 (2015) 2540–2547. <https://doi.org/10.1021/nn505410q>.
- [67] H. Zheng, S. Fang, Z. Tong, H. Dou, X. Zhang, Porous Silicon@Polythiophene Core-Shell Nanospheres for Lithium-Ion Batteries, *Particle and Particle Systems Characterization.* 33 (2016) 75–81. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201500183>.
- [68] Z.L. Xu, Y. Gang, M.A. Garakani, S. Abouali, J.Q. Huang, J.K. Kim, Carbon-coated mesoporous silicon microsphere anodes with greatly reduced volume expansion, *J Mater Chem A Mater.* 4 (2016) 6098–6106. <https://doi.org/10.1039/c6ta01344a>.
- [69] N. Lin, T. Xu, Y. Han, K. Shen, Y. Zhu, Y. Qian, A molten salt strategy for deriving a porous Si@C nano-composite from Si-rich biomass for high-performance Li-ion batteries, *RSC Adv.* 6 (2016) 79890–79893. <https://doi.org/10.1039/c6ra16336j>.
- [70] F. Wang, L. Sun, W. Zi, B. Zhao, H. Du, Solution Synthesis of Porous Silicon Particles as an Anode Material for Lithium Ion Batteries, *Chemistry - A European Journal.* 25 (2019) 9071–9077. <https://doi.org/10.1002/chem.201901238>.
- [71] P. Jiang, J. Li, A porous silicon anode prepared by dealloying a Srmodified Al-Si eutectic alloy for lithium ion Batteries, *RSC Adv.* 12 (2022) 7892–7897. <https://doi.org/10.1039/d2ra00443g>.
-

- [72] Z. Yan, J. Jiang, Y. Zhang, D. Yang, N. Du, Scalable and low-cost synthesis of porous silicon nanoparticles as high-performance lithium-ion battery anode, *Mater Today Nano.* 18 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.mtnano.2022.100175>.
- [73] J. Ma, H. Zhang, R. Liu, W. Zhang, S. Han, J. Han, G. Xu, L. Li, Y.S. He, Z.F. Ma, In-situ processing nano-porous silicon into 3D conductive structure as high-capacity anode for lithium-ion batteries, *Sci China Mater.* 66 (2023) 493–504. <https://doi.org/10.1007/s40843-022-2158-x>.
- [74] A. Dupuy, A. Roland, M.R. Aziziyan, S. Sauze, D. Machon, R. Arès, A. Boucherif, Monolithic integration of mesoporous germanium: A step toward high-performance on-chip anode, *Mater Today Commun.* 26 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101820>.
-

Chapitre 3 CONCEPTS FONDAMENTAUX ET PROCEDES

3.1. Synthèse du silicium poreux en tant que matériau anodique

Pour répondre à la question de recherche de cette thèse, la première étape consiste à synthétiser du silicium poreux en utilisant la technique de gravure électrochimique. Ensuite, pour les anodes sur puce, un traitement thermique rapide (RTA) sera appliqué à la surface du matériau poreux pour réduire sa porosité de surface et la surface spécifique au contact de l'électrolyte. Tandis que pour la fabrication d'une anode à base de silicium en poudre, la technique de broyage planétaire a été choisie.

Il est pertinent de rappeler ici les principes fondamentaux de chacune de ces techniques, ainsi que les détails expérimentaux utilisés pour leur mise en œuvre.

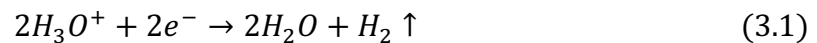
3.1.1. Gravure électrochimique

Différentes techniques de porosification existent (gravure chimique, Stain Etching, etc) [1,2]. Pour le silicium en particulier, diverses techniques de porosification ont déjà été étudiées, notamment la gravure en phase vapeur avec un mélange d'acide nitrique et d'acide fluorhydrique (HNO₃/HF), la photogravure et la gravure assistée par des nanoparticules métalliques [3,4]. Le choix de la technique de fabrication pour le silicium mésoporeux et macroporeux (qui seront définis plus loin dans cette section) dépend largement du domaine d'application, qui a des exigences différentes en termes de taux de porosité, de morphologie des pores, de pureté du matériau, de coût et de volume. Dans le cadre de cette thèse, nous travaillerons sur des anodes à base de silicium uniquement. Nous avons choisi d'opter pour une technique de porosification qui ne contamine pas le matériau par des impuretés, qui est également peu coûteuse, facile à mettre en œuvre et qui permet de contrôler facilement la morphologie que nous souhaitons obtenir. Par conséquent, notre choix s'est porté sur la gravure électrochimique.

La gravure électrochimique est considérée comme une approche avancée pour les applications en microélectronique au cours des cinquante dernières années, étant largement employée pour générer des structures mésoporeuses directionnelles et homogènes [5]. Cette méthode fut initialement décrite par Uhler et ses collaborateurs

en 1955 [6]. Elle implique l'immersion d'un matériau dans un électrolyte acide, suivi d'une gravure électrochimique galvanostatique.

La Figure 3-1 présente le processus d'anodisation du silicium, qui se déroule dans une cellule en PTFE (polytétrafluoréthylène). Cette cellule est composée d'une électrode de travail (anode), qui correspond au substrat de silicium, et d'une contre-électrode en platine (cathode) qui est le siège de la réduction des ions hydronium en dihydrogène (équation 3.1).



La surface supérieure du silicium à graver est en contact direct avec l'électrolyte, tandis que sa face inférieure assure le contact électrique avec une électrode en cuivre grâce à un contact ohmique.

L'anodisation du silicium correspond à l'oxydation du matériau par le HF, qui s'effectue à l'électrode de travail lors d'un courant positif. En revanche, l'application d'un courant négatif engendre l'hydrogénation de surface du silicium.

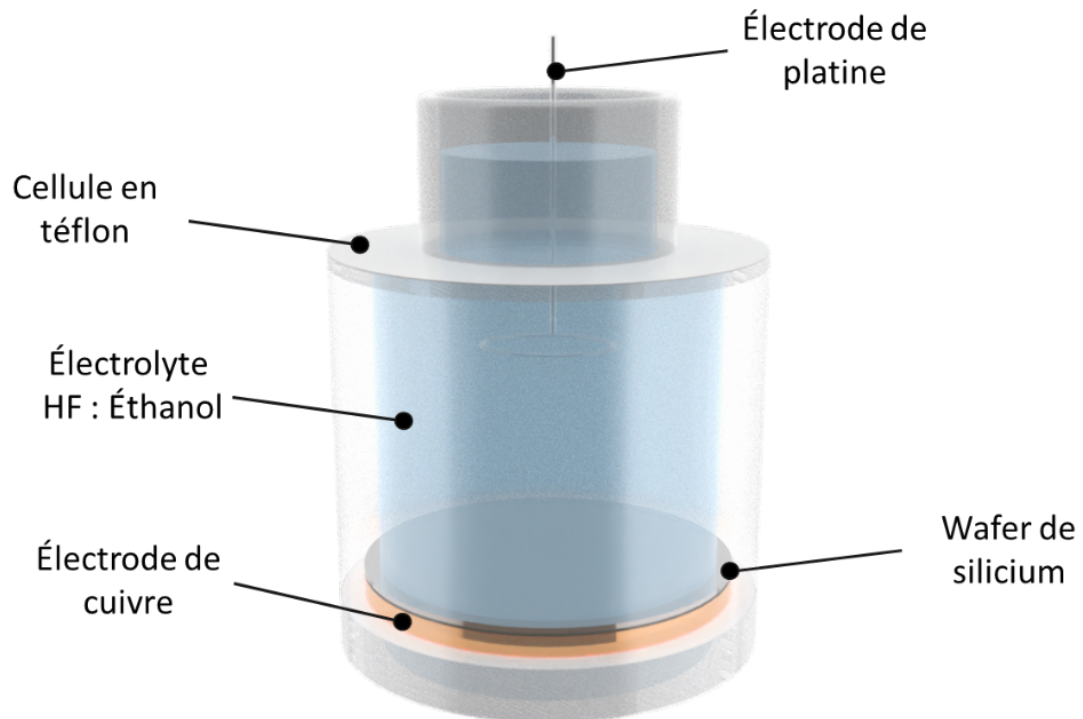
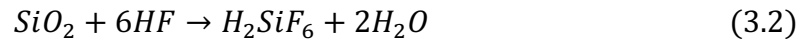


Figure 3-1 Schéma de la cellule utilisée pour la formation de silicium poreux

Généralement le silicium poreux est obtenu en gravant le silicium cristallin dans des électrolytes contenant de l'acide hydrofluorique (HF), qu'ils soient aqueux ou non aqueux. La formation de cette structure poreuse se fait via des réactions impliquant des liaisons Si-Si, Si-H, Si-O et Si-F à la surface du silicium.

Le silicium étant instable dans l'air et l'eau, il réagit pour former une couche isolante d'oxydes de silicium (SiO₂). Lorsqu'on plonge le silicium dans l'électrolyte HF, la liaison Si-F étant la seule liaison plus forte que la liaison Si-O, la réaction chimique est alors gouvernée par l'enthalpie de la liaison Si-F. le SiO₂ se dissout donc instantanément en hexafluorosilicate selon l'équation (3.2) :



À la suite de la dissolution du SiO₂, une surface de silicium avec des liaisons pendantes est formée. Au contact avec des ions H⁺ et F⁻ en solution aqueuse, les atomes de silicium se recouvrent d'hydrogène, formant ainsi des liaisons Si-H, tandis que les liaisons Si-F sont hautement réactives. Les éléments électronégatifs tels que l'oxygène (O) et le fluor (F) ont une affinité élevée pour les électrons et forment des liaisons polarisées avec le silicium. Cette polarisation rend ainsi le Si plus sensible aux attaques nucléophiles.

Différents mécanismes de dissolution électrochimique du Silicium ont été suggérés par le passé [7,8], mais le mécanisme le plus reconnu est celui proposé par Lehmann et al. [9] en 1991. Selon ce mécanisme, après la passivation de la surface par l'hydrogène, la rupture des liaisons Si-H et des liaisons Si-Si sous l'action combinée des ions fluor et des trous h⁺ conduit à la formation de molécules SiF₄ dissoutes dans l'électrolyte, ainsi qu'au dégazage d'hydrogène comme illustré dans la Fig. 3-2.

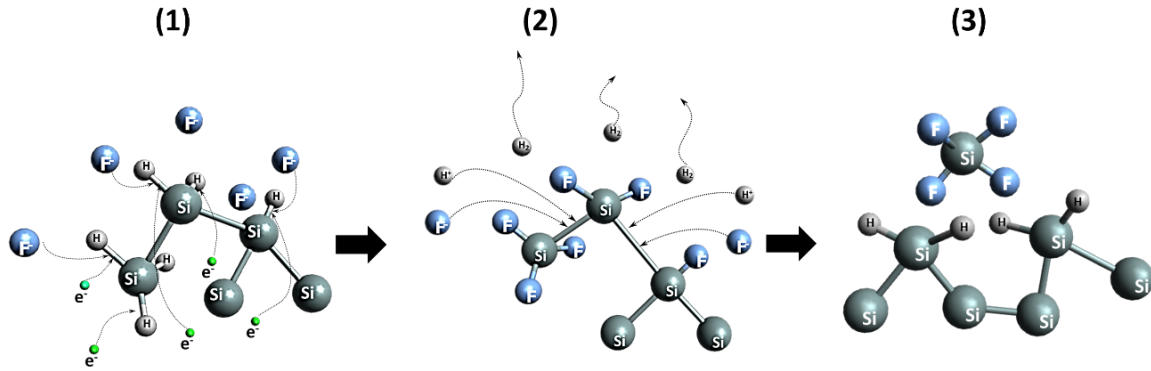
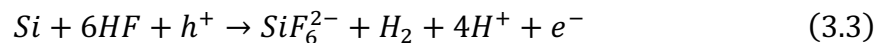


Figure 3-2 Schéma du mécanisme de dissolution du silicium lors de la gravure électrochimique

Premièrement lors de la gravure électrochimique, les charges électriques positives sont injectées par le générateur de courant à travers le wafer de silicium jusqu'à l'interface avec l'électrolyte. Les ions fluor migrent également vers cette interface, sous l'effet du champ électrique. Ce qui entraîne une attaque nucléophile des liaisons Si-H présente à la surface du semi-conducteur par des ions fluorure F^- , résultant par la substitution des atomes d'hydrogène par ceux du fluor et la formation de H_2 (étape 1 et 2). Ensuite par une action combinée des ions F^+ et des charges électriques h^+ , les liaisons Si-Si sont fragilisés par la polarisation des liaisons Si-F et des atomes de silicium sont arrachés au wafer, créant ainsi des structures poreuses (étape 3). Cependant, la croissance d'oxyde résultant de l'appauvrissement local en ions fluorure F^- doit être évitée car elle provoque l'élargissement des pores et l'électropolissage. Pour remédier à ce problème, des temps de repos, pendant lesquelles aucun courant n'est injecté (circuit ouvert), sont appliqués. Cela permet à l'électrolyte de pénétrer au fond des pores et de régénérer les ions fluorures localement.

Ce processus d'attaque électrochimique également appelé anodisation est gouverné par l'équation suivante [4]:



Cette dissolution localisée constitue l'amorçage des pores qui vont ensuite être gravés par la réaction électrochimique : La gravure a lieu uniquement en fond de pores, permettant la porosification du silicium en profondeur. En effet, les sites de nucléation

de dissolution sont favorisés par les défauts de surface du wafer de silicium. Une modification locale du rayon de courbure va induire une augmentation du flux de courant à proximité du défaut, favorisant ainsi la réaction électrochimique dans cette zone, comme l'ont démontré Beal et al [8].

L'interface entre la couche poreuse et le silicium massif (Bulk) est appelé front de dissolution, ou encore front d'attaque. Il s'agit du plan où se rencontrent les charges électriques du silicium massif et les ions fluor de l'électrolyte qui a migré à travers les pores gravés.

Il est important de souligner que ce mécanisme d'anodisation peut être influencer par plusieurs paramètres qu'il faut prendre en considération, tel que la concentration de HF et concentration d'éthanol [7], résistivité du silicium, type de dopant et illumination [10].l'impact de ces paramètres sur la gravure électrochimique, sera détaillé plus bas.

L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (UICPA, en français, ou IUPAC pour l'acronyme en anglais pour International Union of Pure and Applied Chemistry) a classifié les structures obtenues par anodisation sur silicium en trois grandes classes qui sont : microporeux (< 2nm), Mésoporeux (2~50 nm), Macroporeux (>50nm) [11]

Dans cette thèse, ce sera la morphologie mésoporeuse qui sera employée sur des substrats de type p+ (0,01-0,02 $\Omega \cdot \text{cm}$). L'électrolyte utilisé est celui de la littérature soit un mélange d'acide fluorhydrique (HF) et d'éthanol en ratio de volume 1:1. La porosité et l'épaisseur de la couche poreuse ont été déterminé selon l'abaque (fig. 3-4) et vérifié par des caractérisations expérimentales.

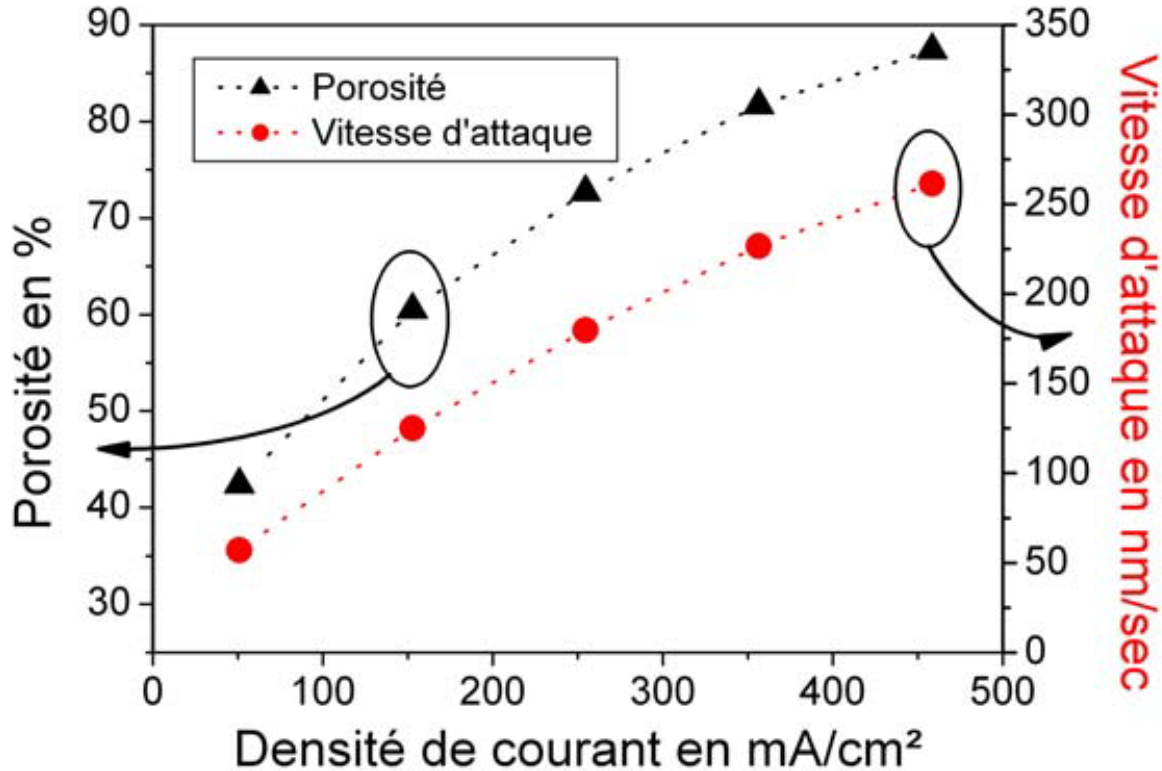


Figure 3-3 Évolution de la porosité et de la vitesse d'attaque en fonction de la densité de courant appliquée. Les substrats de silicium p⁺ sont gravés à température ambiante, avec un électrolyte ayant une concentration en acide fluorhydrique de 25% (Composition : HF : Eau : Éthanol = 1 :1 :2). Adapté de [12]

Dans notre cas, les paramètres principaux contrôlés étaient le temps de porosification pour contrôler l'épaisseur de la couche poreuse, ainsi que la composition de l'électrolyte et la densité de courant. Pendant la gravure électrochimique, la surface des pores est hydrogénée, ce qui la rend hydrophobe et réduit la pénétration de l'électrolyte aqueux dans les pores. Cependant, l'ajout d'éthanol modifie la tension de surface et permet la pénétration de l'électrolyte dans les pores nouvellement formés. L'éthanol favorise également la diminution de la pression de capillarité due à la taille des pores et améliore l'élimination des bulles de dihydrogène présentes à la surface [13].

La concentration de HF régit les cinétiques limitantes, du transport de masse au transfert électronique à l'interface électrode/électrolyte. L'augmentation de la concentration de HF à des densités de courant plus basses accroît le taux de formation de silicium poreux. Cependant, si les paramètres d'attaque du processus d'anodisation du silicium sont

inférieurs au seuil d'électropolissage pour un ratio HF : Éthanol de 1 :1, toute la matière ne sera pas dissoute et l'arrachage des atomes de silicium se fera selon des sites préférentiels.

Il convient toutefois de noter que si, lors de l'anodisation, la combinaison des paramètres de densité de courant et de concentration de HF se situe dans la région du régime de transition (comme indiqué dans les figures 3-5 ci-dessous), la surface ne sera que partiellement désoxydée, ce qui entraînera une dissolution inhomogène et une dissolution homogène simultanée du silicium sur différentes parties de la surface. Par conséquent, la surface du silicium sera partiellement porosifiée [7].

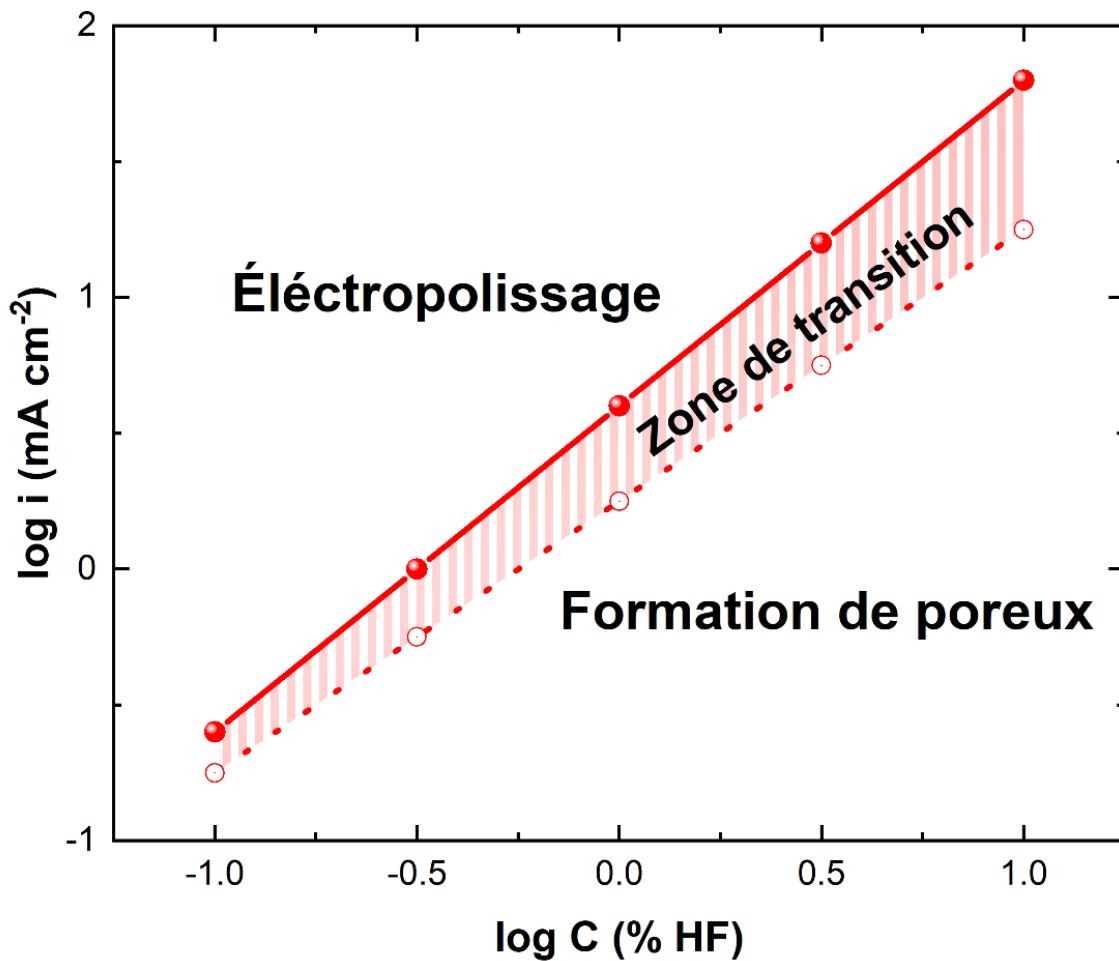


Figure 3-4 Graphique des densités de courant critiques en fonction de la concentration de HF pour les échantillons de silicium. Adapté de [14].

En conclusion, La technique d'anodisation du silicium est une méthode bien établie et hautement avancée qui offre une grande polyvalence en matière de choix de la morphologie, de la porosité et de l'épaisseur de la couche poreuse. Elle bénéficie d'un contrôle rigoureux et précis de tous les paramètres impliqués dans le processus, ce qui permet d'obtenir une synthèse fiable et reproductible. Par conséquent, l'anodisation du silicium est largement utilisée dans la recherche et l'industrie pour la fabrication de matériaux innovants tels que les capteurs, les dispositifs optoélectroniques et les cellules solaires.

3.1.2. Traitement thermique rapide RTA

Le choix du traitement thermique rapide a été fait pour permettre une recristallisation du silicium uniquement en surface grâce à des températures élevées et un temps de traitement très court. Le but est d'exploiter la faible conductivité thermique du silicium poreux pour confiner la chaleur en surface et par conséquent recristalliser une fine couche du substrat mésoporeux (Fig. 3-6), et ainsi répondre à la problématique énoncée précédemment.

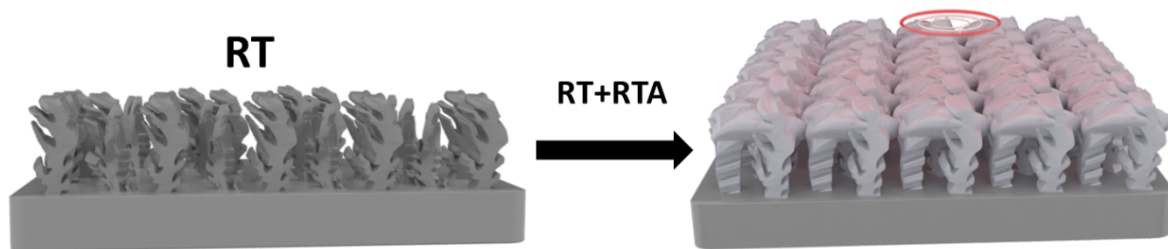


Figure 3-5 Schéma de la densification de la couche poreuse après RTA. a) couche poreuse après passivation RT signifie : température ambiante. b) silicium poreux après traitement thermique RTA.

Avant tout, il faut comprendre le phénomène de réorganisation d'atomes qui gouverne le changement de morphologie dû au traitement thermique. En effet, une activation thermique accrue permet aux atomes de silicium de se reconfigurer, ce qui modifie la morphologie de la matrice poreuse. Des changements morphologiques du Si-P ont déjà été observés à des températures inférieures à 350 °C [15]

Le traitement thermique d'un matériau poreux ou d'une poudre est généralement dénoté dans la littérature par sintering (frittage). Dans le cas d'un solide cristallin, comme le

silicium, la structure cristalline est préservée et comme cela a été montré par Wolf & [16] les atomes changent uniquement de positions dans le réseau cristallin.

Le modèle de Muller et Brendel [17,18] explique les phénomènes d'auto-organisation du silicium poreux lors du recuit. Leurs simulations Monté Carlo ont confirmé les mêmes morphologies des pores obtenues par MEB sur des couches avec différentes porosités. Dans le schéma de la figure 3.6, les atomes de silicium sont disposés dans un réseau bidimensionnel de carrés. Chaque atome est représenté par un carré et chaque côté correspond à une liaison chimique. Les atomes de surface peuvent avoir une, deux ou trois liaisons, tandis que les atomes dans la masse ont quatre liaisons avec les atomes de silicium voisins. Pendant le processus de recuit, seuls les atomes de surface sont impliqués, car ils ont des sites vides à leur proximité. La reconstruction de la surface se produit lorsque l'atome de surface le moins stable (ayant le moins de liaisons) migre vers un site de destination plus stable sur le plan énergétique.

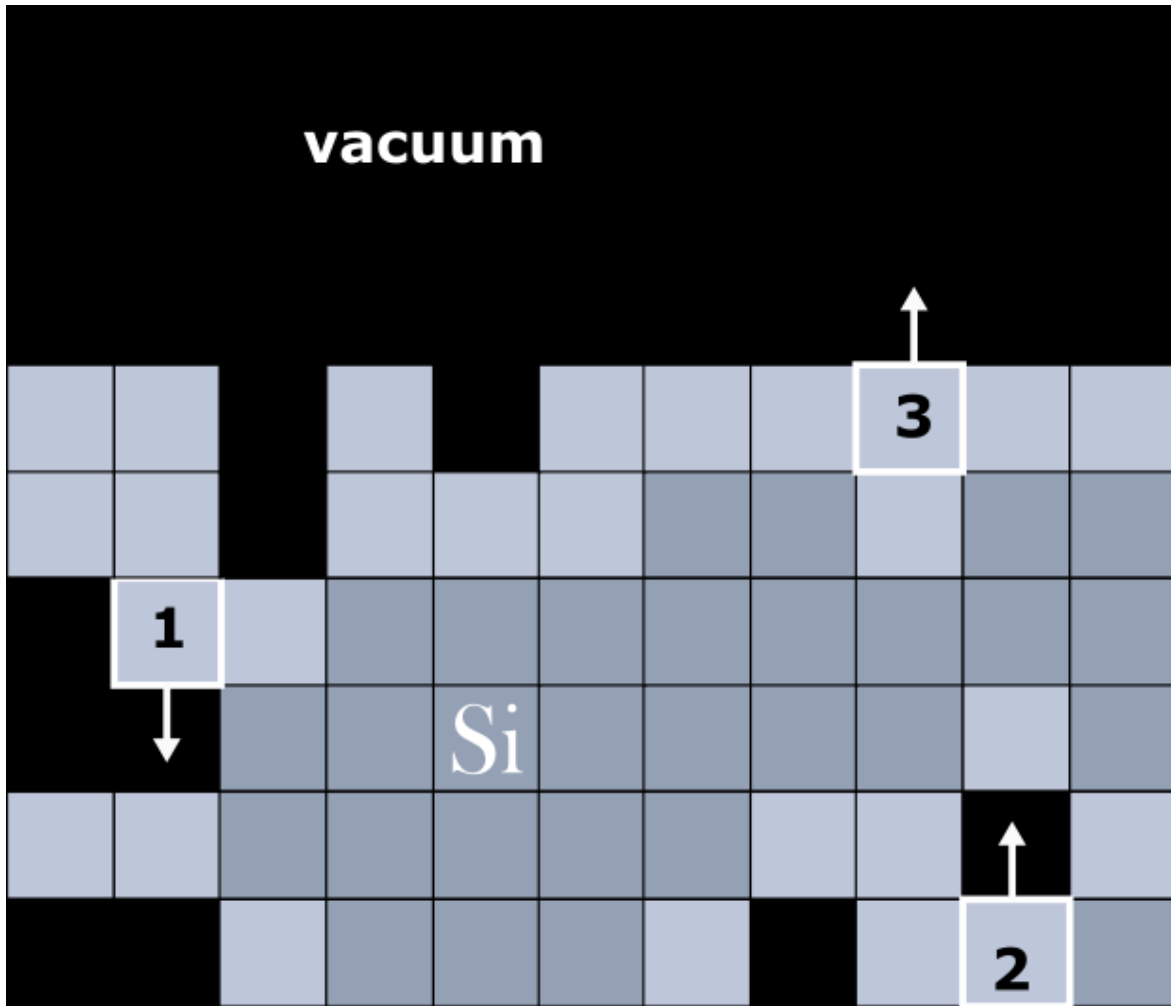


Figure 3-6 Représentation 2D de la coupe transversale d'une surface en silicium. Les atomes situés sur la surface sont représentés en gris clair, ceux dans la masse sont en gris foncé, et le noir est utilisé pour représenter le vide [18].

Chaque transition entre états énergétiques possède une énergie d'activation associée. Dans notre cas, l'énergie nécessaire pour rompre une seule liaison Si-Si est définie comme étant $E_b = 2,34 \text{ eV}$. Cependant, si la liaison brisée est reformée au site de destination, l'énergies d'activation impliquées dans la transition est réduite à une valeur $E_b = 1.34 \text{ eV}$ par liaison. Par conséquent, l'énergie totale d'activation pour chaque transition entre états est définie par l'équation suivante

$$E = N_b E_b + N_r E_r \quad (3.4)$$

Où N_b représente le nombre de liaisons brisées qui ne se reforment pas, tandis que N_r correspond au nombre de liaisons brisées qui se reforment.

Le déplacement des atomes aura lieu si la distribution aléatoire des atomes, notée r , satisfait à la condition suivante :

$$r < e^{\left(\frac{-E}{kT_s}\right)} \quad (3.5)$$

Où T_s est la température de recuit et k est la constante de Boltzmann. Il convient de noter que ce modèle présente des limites, car il ne prend pas en compte l'orientation cristalline.

Ce qu'on doit retenir est que la structuration du matériau poreux lors du recuit est basée sur la minimisation de l'énergie de surface du fait de sa grande surface spécifique, l'activation thermique permet aux atomes de diffuser à des positions énergétiques plus favorables, réduisant ainsi le rapport surface-volume. La réorganisation décrite conduit à une réduction de la surface spécifique, ce qui est recherché pour réduire la formation de la SEI. Ce qui entraîne donc une porosité moindre mais avec des tailles de pores et de cristallites plus grosses.

Il existe trois mécanismes basiques de diffusion [16]:

- Diffusion en phase gazeuse,
- Diffusion à l'état solide
- Diffusion en surface

Cependant, pour la réorganisation du Si-P, la diffusion de surface semble être le mécanisme dominant (Fig. 3-7), comme le montrent les études expérimentales et les simulations de Müller et al. [18]. La diffusion de surface désigne le mouvement des atomes le long des parois des pores.

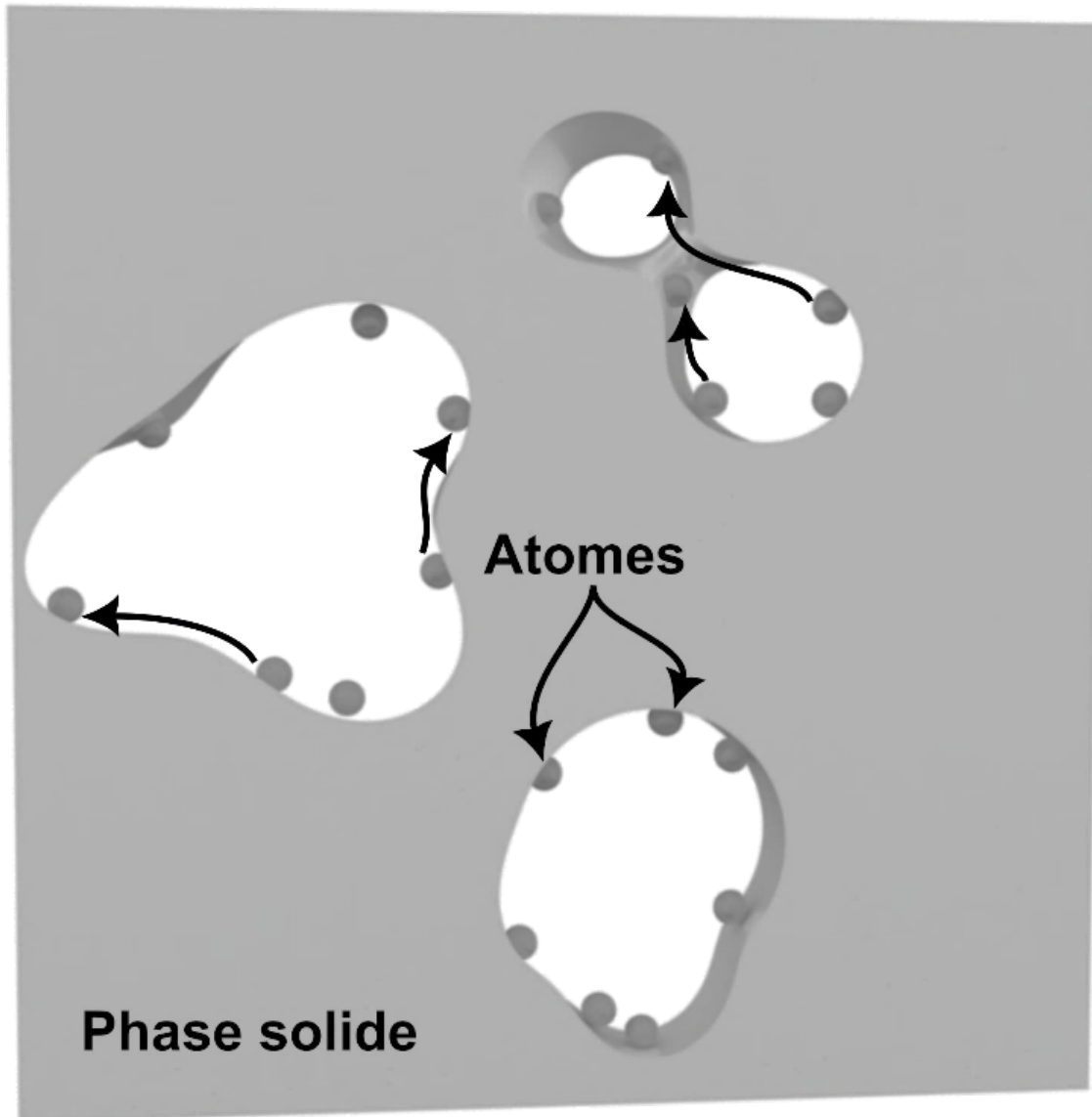


Figure 3-7 Illustration du mécanisme de diffusion de surface, responsables de la reconfiguration lors du frittage du silicium monocristallins (adapté de [18])

La forme des pores évolue au cours du recuit : initialement, ils présentent des canaux ouverts, mais après le recuit, ils se transforment en pores allongés et fermés. Ces changements structuraux sont guidés par le phénomène de coalescence [19], lesquels sont conditionné par le temps et la température de recuit. En effet si la température est fixée et que le temps de traitement est allongé, les pores deviennent de plus en plus sphériques et finissent par devenir des pores à facettes. Comme on peut le voir sur la figure 3.8, il est clair que les dimensions des pores augmentent lorsque la température de recuit passe de

800°C à 1000°C. La force motrice de cette évolution est la réduction de l'énergie de surface [20].

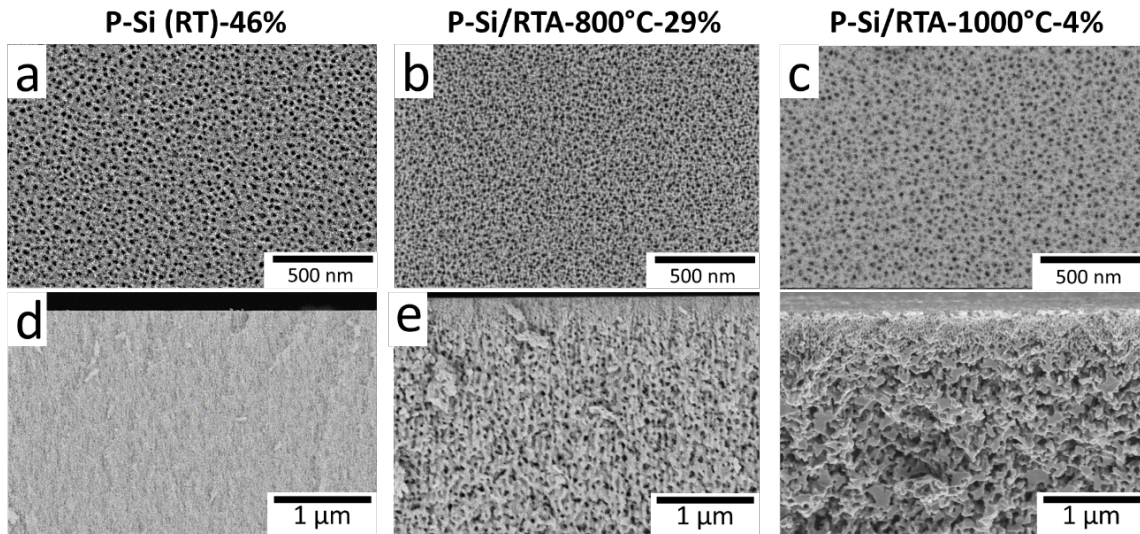


Figure 3-8 Caractérisation structurale SEM du silicium poreux. Images MEB supérieures et transversales respectivement de a), d) P-Si (RT), b), e) P-Si/RTA-800 °C et c), f) P-Si/RTA-1000 °C notées sur le dessus avec leur porosité (%) mesurée par réflectométrie aux rayons X

Selon Labunov et al.[21], les changements les plus importants dans la structure du Si-P se manifestent à des températures supérieures à 900°C, sous traitement thermique non oxydant. Par ailleurs, il a été montré que les pores ont tendance à former des formes avec une fraction élevée de facettes $\{111\}$ et $\{100\}$, qui sont des facettes de faible énergie de surface dans le Si, suivis par $\{110\}$ et $\{311\}$ [21,22]. Ainsi, c'est pourquoi la forme des pores passe de celle de porosité ouverte à celle de pores allongés fermés[18,21]. Un seul pore allongé peut réduire son énergie de surface en se contractant à une forme sphérique, et en cas d'énergie de surface anisotropique, en facetant.

Le model de M. Hassan & al [23] explique cet effet d'évolution de la taille des pores et de coalescence durant le traitement thermique. En effet ce modèle prend en compte deux mécanismes qui influent sur les pores : d'une part, les contraintes mécaniques résiduelles qui s'exercent sur eux, et d'autre part, le mécanisme de diffusion. Ce modèle prend en compte la compétition entre la contrainte mécanique interne due à la présence des pores et celle engendrée par la dilatation thermique. La figure 3.9 illustre les résultats de la

simulation qui montre que l'évolution de la forme des pores lors du recuit à haute température dépend principalement de la contrainte initiale créée par les pores. Cette contrainte initiale est déterminée par le rayon critique, qui, dans notre cas à 1000°C, est $R_c = 10,75 \text{ nm}$. La conclusion des auteurs est que les pores dont le rayon initial est supérieur au rayon critique voient leur taille augmenter, tandis que les autres sont amenées à disparaître.

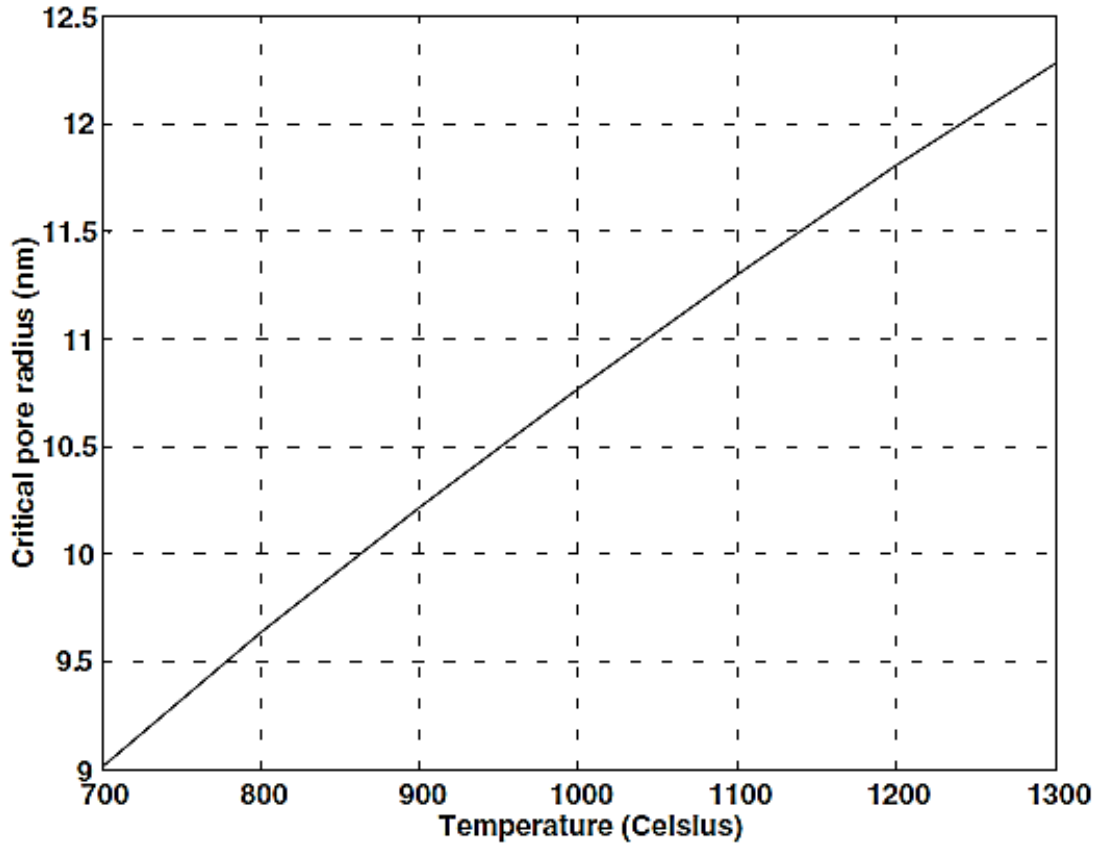


Figure 3-9 Rayon critique en fonction de la température de recuit pour l'exemple simulé dans [23]

En conclusion, les informations les plus pertinentes à retenir dans le cadre de cette thèse, concernant les recuits thermiques du silicium poreux, sont :

- Le traitement thermique rapide est une méthode efficace pour recristalliser la surface du silicium poreux en exploitant sa faible conductivité et grâce à des températures élevées et un temps de traitement court.
 - Les températures supérieures à 900°C sont nécessaires pour observer les changements les plus importants dans la structure du silicium poreux
 - La réorganisation des atomes de silicium lors de l'activation thermique réduit la surface spécifique et la porosité tout en augmentant la taille des pores et des cristallites.
 - La diffusion de surface est le mécanisme dominant pour la réorganisation du silicium poreux.
 - Les pores se transforment en formes allongées fermées pour réduire l'énergie de surface et en se contractant pour devenir sphériques ou en facetant en présence d'énergie de surface anisotropique.
 - L'évolution de la géométrie des pores, dépend du temps, de la température et de la taille des pores.
-

3.2. Caractérisations

3.2.1. Caractérisations électrochimiques

Différents types de caractérisation permettent de remonter aux performances des batteries à base de lithium. Il sera introduit ici les caractérisations les plus pertinentes utilisées dans les travaux de cette thèse.

a) Potentiel en circuit ouvert

Le potentiel de circuit ouvert (OCV, de l'anglais "open circuit Voltage") également appelé potentiel de repos, correspond au potentiel électrochimique d'une cellule à l'équilibre, c'est-à-dire lorsque aucun courant électrique ne circule à travers les électrodes. Ce potentiel théorique dépend des matériaux d'électrodes utilisés, ainsi que de la variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG) d'un couple électrochimique donné. Ces variables sont interdépendantes et peuvent être reliées par l'équation suivante :

$$OCP = \frac{-\Delta G}{nF} \quad (3.6)$$

Où n est le nombre d'électrons échangés et F est la constante de Faraday. Lors de la décharge de la cellule, les électrons migrent de l'électrode négative vers l'électrode positive à travers un circuit externe, ce qui entraîne une diminution de l'OCV de la cellule.

Le potentiel réel d'une batterie est souvent plus bas que son OCP théorique à cause de la perte d'énergie due à des phénomènes de polarisation tels que l'activation de la réaction électrochimique, la concentration et la polarisation ohmique. Cette dernière est la principale source de perte d'énergie. Le potentiel réel peut être calculé avec l'équation [24–26]:

$$E = E_0 - [(\eta_{ct})_a + (\eta_c)_a] - [(\eta_{ct})_c + (\eta_c)_c] - iR_i \quad (3.7)$$

où E_0 est la force électromotrice ou l'OCV, $(\eta_{ct})_a$ et $(\eta_c)_a$ sont les termes de polarisation d'activation, $(\eta_{ct})_c$ et $(\eta_c)_c$ sont les termes de polarisation de concentration, i est le courant de décharge et R_i est la résistance interne de la cellule.

En pratique, le potentiel en circuit ouvert, consiste à observer l'évolution de la tension du système sans qu'aucun courant ne le traverse. Elle permet notamment de déterminer le

potentiel d'équilibre électrochimique du système qui atteint une valeur limite ou fluctue autour de cette valeur au bout d'un certain temps et de vérifier si la cellule fabriquée est éligible à des caractérisations plus poussées.

La figure 3-8 représente les OCV observées sur deux demi-cellules lithium/silicium de qualité solaire. Chacune des caractérisations présentées par la suite sera expliquée dans le cadre d'un système demi-cellule à base de lithium. Ces deux cas nous permettent de distinguer d'une part une cellule non-fonctionnelle (fig. 3-8(a)), et d'autre part une cellule fonctionnelle (fig. 3-8(b)). On peut observer que le potentiel se stabilise autour de 2,85 V après un certain nombre d'heures. Cela veut dire que la cellule ne présente aucune fuite ou dysfonctionnement à ce stade, et que le système a atteint son potentiel d'équilibre électrochimique.

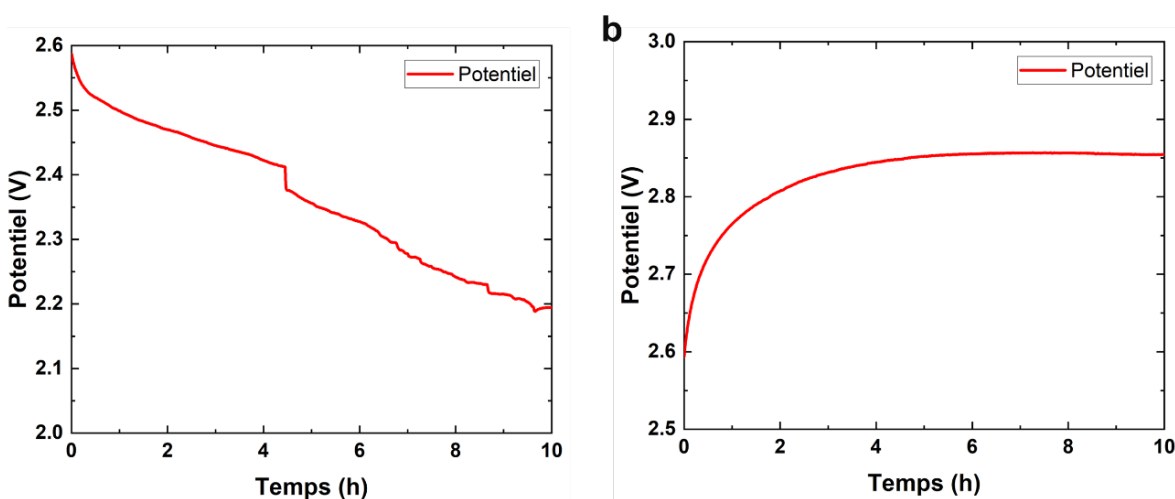


Figure 3-10 Courbes OCV obtenues pour la demi-cellule à base de silicium mésoporeux en poudre. a) cellule non fonctionnelle, b) cellule opérationnelle.

b) Cyclage galvanostatique

L'erreur la plus courante dans la présentation des données dans la littérature est la classification incorrecte du matériau d'électrode utilisé. Pour éviter cela, il faut déterminer le mécanisme de stockage de charge, soit un processus faradique, soit uniquement par accumulation d'ions à une double couche électrique (processus capacitif). Pour distinguer correctement le mécanisme de stockage de charge, on regarde les courbes

voltammogrammes (CV) et les courbes charge-décharge galvanostatique (GCD) du matériau. Les matériaux avec des courbes GCD à courant constant présentant des paliers ou des courbes de capacité différentielle/CV avec des pics d'oxydation et de réduction clairement séparés sont classés comme des matériaux faradiques, tandis que les matériaux de stockage de charge capacitif ont des courbes GCD linéaires et des CV en forme rectangulaire [27].

Dans cette thèse, l'utilisation de courbes de capacité différentielle sera privilégiée au courbe CV, car elles fournissent les mêmes informations et que les courbes de capacité différentielles ne nécessitent pas d'expériences supplémentaires au GCD.

i. Courbes charge-décharge galvanostatique

Les courbes GCD représentent l'évolution du potentiel d'un système électrochimique en fonction du temps pour un courant donné. Dépendamment de ce courant appliqué, le temps de réaction va varier en fonction de la quantité de charge de réaction régit par la loi de Faraday. On parle alors de taux de charge (C-rate en anglais). Via les courbes GCD, il est également possible de définir la capacité expérimentale de la cellule (défini dans le chapitre précédent) ainsi que les potentiels de formation de phases lithiées et l'efficacité coulombique du matériau actif, ce qui permet ainsi, de déterminer le rendement de la batterie en pourcentage, par le ratio de la capacité de charge sur la capacité de décharge. Cette efficacité est un indicateur précis pour connaître l'état de la batterie, ainsi que les capacités irréversibles de chaque cycle.

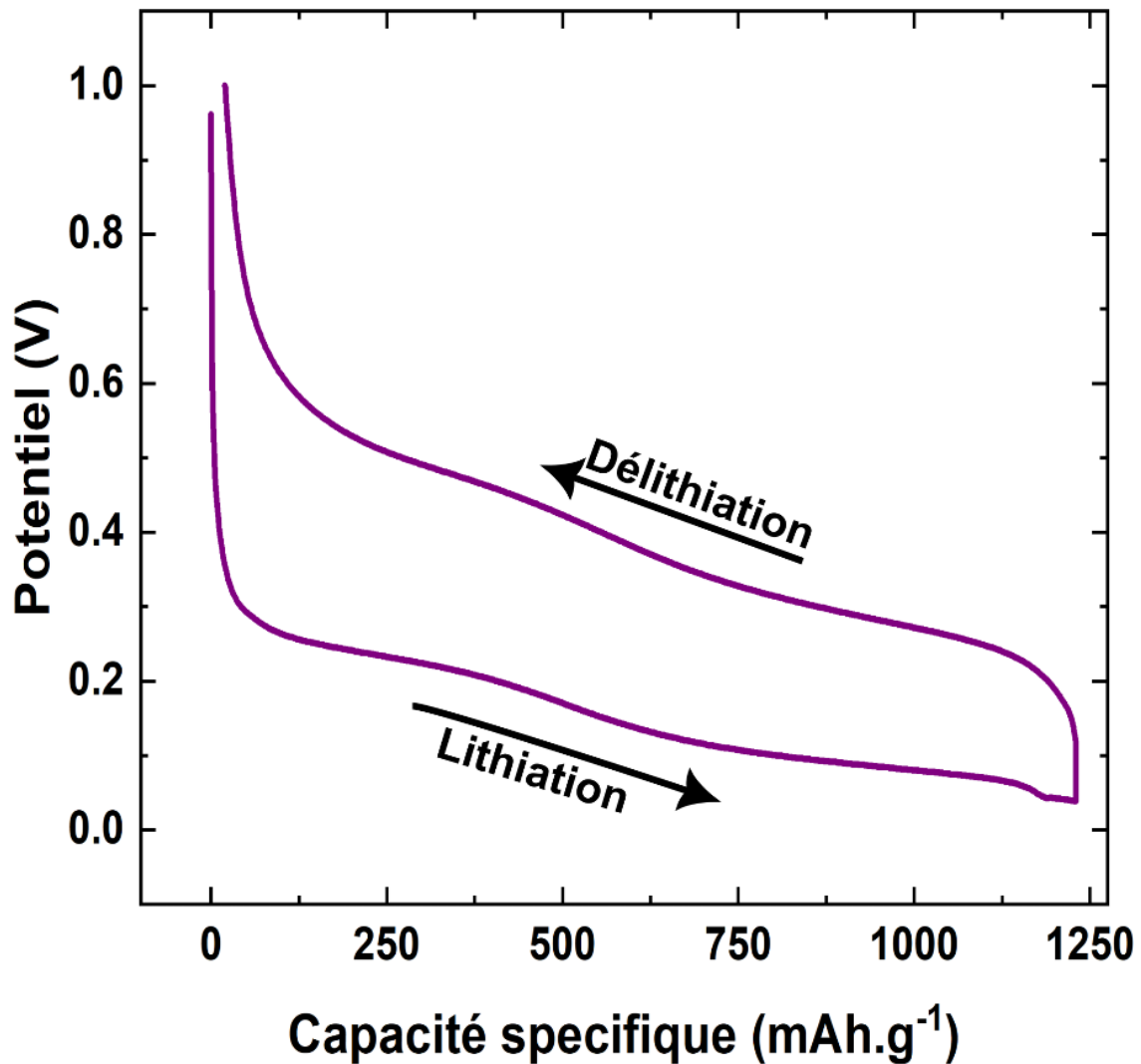


Figure 3-11 Courbe potentiel-capacité du 1er cycle, obtenue pour la demi-cellule à base de silicium mésoporeux en poudre

ii. Capacité différentielle

En complément du graphe de charge/décharge, les courbes de capacité différentielle sont couramment employées dans l'analyse des batteries. Ces courbes sont issues de l'inverse de la dérivée des courbes charge/décharge en fonction du potentiel (dQ/dV vs V), et permettent de voir en détail les données relatives aux paramètres cinétique et thermodynamiques dans un seul cycle. La différenciation de la capacité de charge de la batterie (Q) par rapport à la tension de borne (V), transforme les paliers de tension sur la

courbe GCD en pics dQ/dV clairement identifiables sur la courbe de capacité différentielle. Des changements graduels dans le comportement de la cellule peuvent être détectés, sur la base des données de test du cycle de vie, avec une plus grande sensibilité.

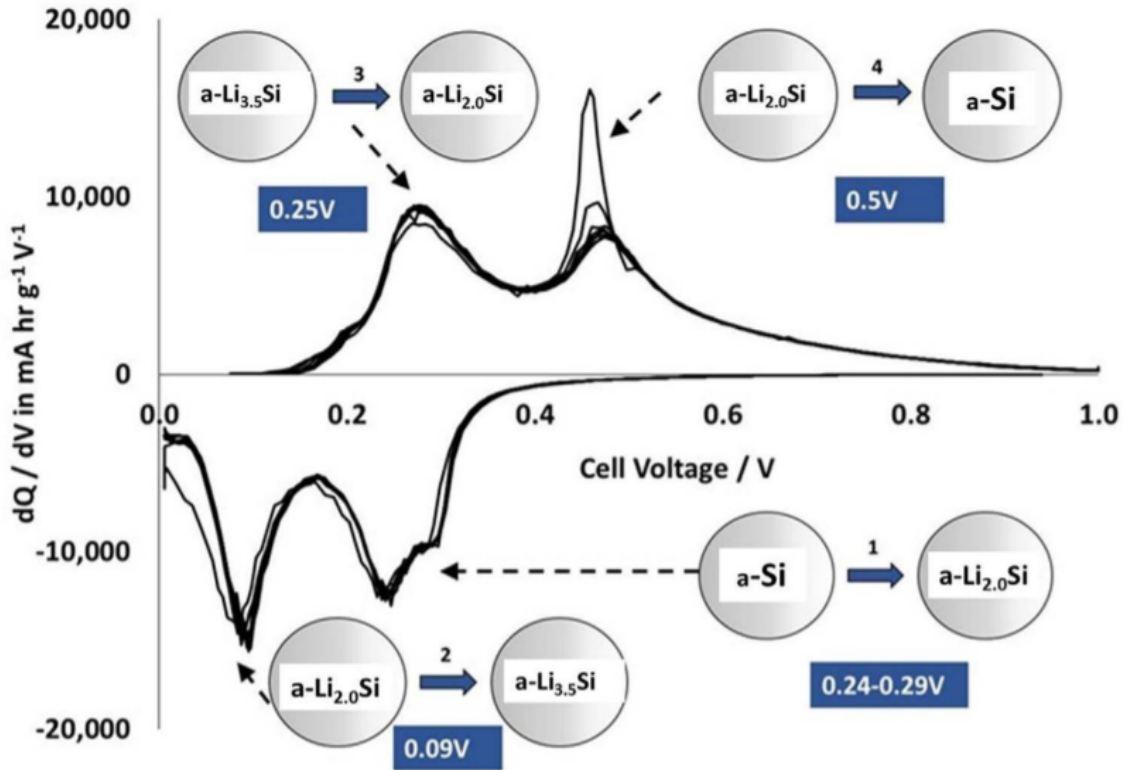


Figure 3-12 Analyse de capacité différentielle (dQ/dV) Chaque pic est accompagné de diagrammes expliquant les transformations structurales qui ont lieu dans l'anode en fonction des tensions mises en évidence.[28]

En effet, plus le plateau est plat, plus les pics correspondants sont importants. Ces pics reflètent les réactions chimiques de lithiation et de délithiation, ainsi que les transformations de phases qui ont lieu dans la batterie. La figure 9 présente un exemple typique de courbe de capacité différentielle d'une demi-cellule de silicium, qui permet d'identifier les modifications structurales se produisant dans l'anode en fonction des tensions appliquées.

iii. Rétention de capacité

Avant d'aborder le sujet rétention de capacité, il convient tout d'abord de définir de manière concise les concepts de capacité réversible et de capacité irréversible.

Théoriquement, La capacité réversible désigne la stabilité de la capacité fournie par l'électrode positive (dans notre cas), une fois que les cycles de formation ont été terminés. Expérimentalement, cette capacité réversible se stabilise après plusieurs cycles de formation, tandis que la capacité irréversible cumulée atteint une limite. Cependant, pour les cellules peu performantes (présentant une défaillance quelconque), la capacité irréversible peut persister sur une longue période, entraînant une perte continue de la capacité de la cellule et une durée de vie réduite.

Quant à la capacité irréversible, au niveau de l'électrode positive (le système étant en demi-cellule), elle se manifeste lors du transfert initial de lithium, celui-ci réduit le potentiel de la cellule et induit des réactions électrochimiques (réduction) avec l'électrolyte. Cette réduction engendre la formation d'une couche de SEI (l'interphase électrolytique solide) à l'interface électrode/électrolyte (comme expliqué à la section 2.3.1.2). La quantité de lithium qui a participé à la formation de la SEI, n'est donc plus accessible lors des cycles de charge décharge suivants.

Dans le cas de l'électrode positive, l'extraction du lithium lors de la première charge induit des modifications de la structure cristalline, rendant impossible la réintroduction de la même quantité de lithium dans les cycles de décharge suivants.

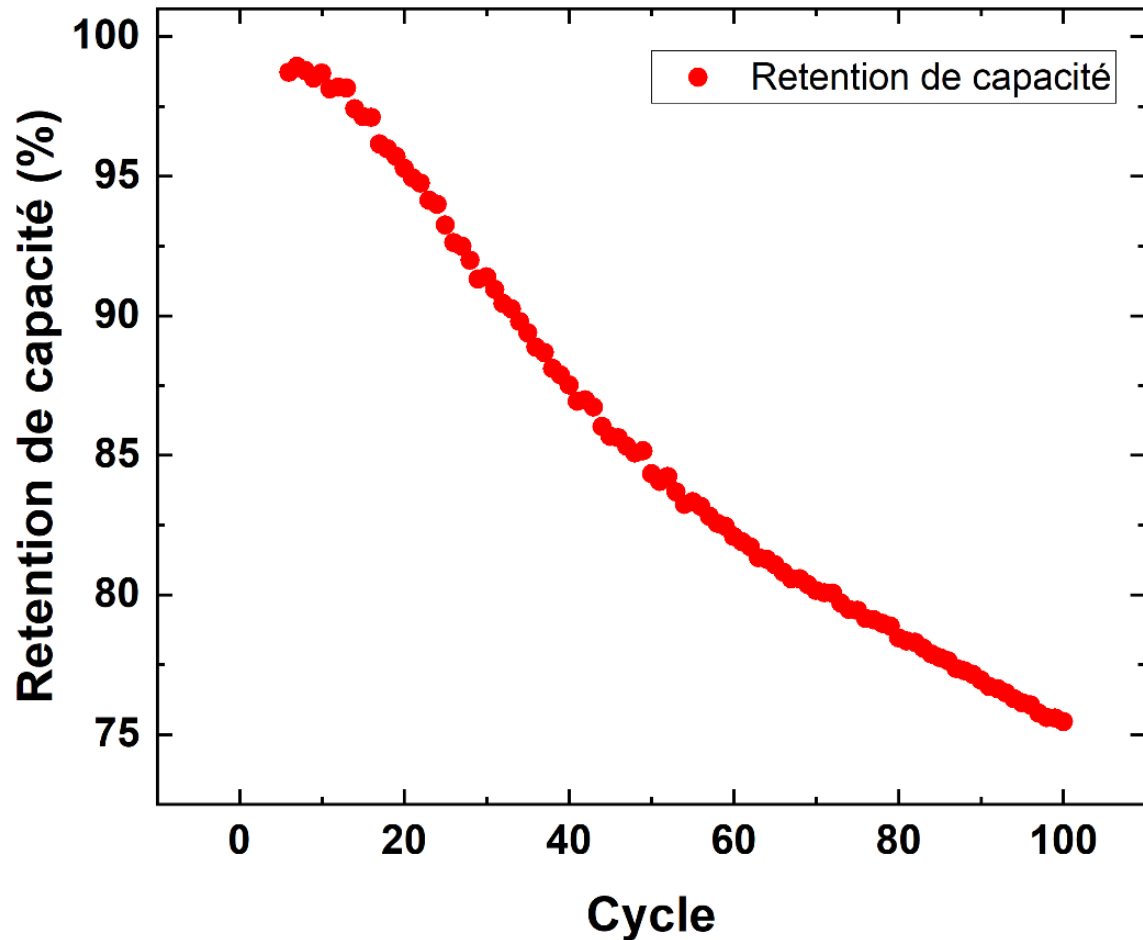


Figure 3-13 Courbe rétention de capacité, obtenue pour la demi-cellule à base de silicium mésoporeux en poudre

La rétention de capacité, également connue sous le nom de « capacité résiduelle » (CR), permet d'évaluer le pourcentage de lithium que le matériau actif est capable de stocker après un certain nombre de cycles (n), par rapport à sa capacité initiale (après les cycles de prelithiation). Cette grandeur est donnée par l'équation suivante:

$$CR = \frac{Q_{dch_n}}{Q_{dch_0}} \quad 3.2$$

Où Q_{dch_0} correspond à la capacité initiale mesurée à la fin des cycles de prelithiation, et Q_{dch_n} représente la capacité mesurée à un cycle n. La figure 10, montre la rétention de capacité d'une demi-cellule. On peut voir que la rétention de capacité de cette dernière passe en dessous de la barre des 80%, qui est la valeur à partir de laquelle on estime qu'une

batterie est en fin de vie [29], au bout de 70 cycles. On peut dès lors considérer que la durée de vie de cette batterie est de 70 cycles.

iv. Capacité irréversible relative

Dans le but de mieux comprendre les phénomènes de dégradation ou l'apport des stratégies de mitigation, qui sont observés lors du cyclage électrochimique, il est possible d'avoir recours au calcul de la capacité relative irréversible (RIC). Cette grandeur est définie comme le rapport de la capacité irréversible (capacité perdue) sur la capacité de charge délivrée (quantité de lithium récupérée après lithiation) à un cycle donné. Plus précisément, la RIC est déterminée selon la formule suivante [30,31]:

$$RIC = \frac{Q_{Discharge_n} - Q_{Charge_n}}{Q_{Charge_n}} \quad 3.3$$

Ou $Q_{Discharge_n}$ et Q_{Charge_n} correspondent respectivement aux capacités de décharge et de charge au cycle n. par ailleurs, cette grandeur permet également de distinguer la perte de capacité causée par les déconnexions des particules de celle provenant de la formation de la couche de SEI.

En effet, la capacité relative irréversible liée à la SEI est obtenue en utilisant la formule suivante :

$$RIC_{SEI} = \frac{Q_{Discharge_{n+1}} - Q_{Charge_n}}{Q_{Charge_{n+1}}} \quad 3.4$$

Tandis que la capacité relative irréversible due à la déconnexion électrique des particules est calculée par :

$$RIC_{disc} = \frac{Q_{charge_n} - Q_{charge_{n+1}}}{Q_{charge_{n+1}}} \quad 3.5$$

La différence de capacité de charge entre le cycle n et le cycle n+1 représente alors la fraction de capacité perdue par déconnexion électrique des particules. D'autre part, la capacité relative irréversible associée à la SEI est considérée comme la différence entre la capacité de décharge au cycle n et la capacité de charge au cycle n+1.

En somme, le calcul de la capacité relative irréversible est un outil additionnel, mais limité pour comprendre les mécanismes sous-jacents de la dégradation électrochimique des matériaux utilisés dans les batteries. En distinguant la perte de capacité causée par la formation de la SEI de celle due à la déconnexion des particules, il est possible de concevoir des stratégies pour améliorer la performance et la durée de vie des batteries.

3.2.2. Caractérisation structurelle

a) Mesure de la porosité

L'un des paramètres importants pour caractériser un matériau poreux est sa porosité exprimée par " $P\%$ ", mais cette grandeur ne permet pas de décrire les propriétés microscopiques des pores telles que leur taille ou leur forme. En effet, deux échantillons ayant une porosité identique peuvent présenter des morphologies ou des géométries radicalement différentes. La porosité $P_{\%}$ est définie comme étant le rapport entre le volume des pores V_p contenus dans le matériau et le volume total qu'il occupe V_T :

$$P_{\%} = \frac{V_p}{V_T} \times 100 \quad 3.6$$

Dans le cadre de cette thèse, trois méthodes distinctes ont été mises en œuvre pour son évaluation :

- Gravimétrie massique
- Réflectivité des rayons X (XRR)
- Analyse d'image SEM

i. Gravimétrie massique

La gravimétrie permet de calculer la porosité (P) du silicium poreux en pesant un échantillon avant porosification (m_0), après porosification (m_1) et après détachement de la couche poreuse (m_2). Le détachement de la couche poreuse s'effectue un bain électrolyte HF : Éthanol [1 :3] avec une densité de courant de gravure de 300 mA/cm^2 et des pulses de courants de 3s on, 1s off. La porosité se calcule de la manière suivante [32] :

$$P_{\%} = \frac{m_0 - m_1}{m_0 - m_2} \times 100 \quad 3.7$$

Bien que cette méthode soit simple et facile à mettre en œuvre, elle présente l'inconvénient majeur d'être destructive. Cependant, pour mesurer l'épaisseur de la couche poreuse, il est possible d'utiliser une technique de profilométrie qui implique également la dissolution de la couche. De plus, cette méthode ne fournit qu'une valeur moyenne de la porosité et ne permet pas d'obtenir des informations sur la variation de la porosité avec la profondeur ou les effets de bord.

ii. Réflectivité des rayons X (XRR)

La diffusion des rayons X est une technique d'analyse non destructive permettant la détection des fluctuations de densité électronique des couches minces, des matériaux multicouches ou comme dans notre cas, pour l'analyse des structures mésoporeuses et nanoporeuses. Cette méthode offre un potentiel élevé pour des analyses de porosité entièrement quantitatives, aussi bien pour les structures de pores ouverts que fermés. L'utilisation de la réflectivité des rayons X (XRR) permet une mesure très précise de l'épaisseur, de la densité et de la rugosité des couches superficielles des échantillons [33,34].

En utilisant une mesure de l'angle de réflexion critique d'une couche de Si-P, il est possible d'obtenir une détermination simple de la porosité en appliquant l'équation développée par D. Boutard et al [34] :

$$\theta_{P-Si}^2 = \theta_{Si}^2(1 - P) \quad 3.8$$

θ_{P-Si}^2 Correspond à l'angle critique de la couche poreuse, soit l'angle d'incidence en dessous duquel on obtient la réflexion totale du faisceau de rayons X. θ_{Si}^2 représente l'angle critique du silicium cristallin avant porosification. Les paramètres expérimentaux associés à cette mesure seront décrits en détail dans le prochain chapitre.

Bibliographie Chapitre 3

- [1] K.W. Kolasinski, Porous Silicon Formation by Galvanic Etching, in: L.C. (ed.) (Ed.), Handbook of Porous Silicon, Springer International Publishing, Cham, 2014: pp. 23–33. https://doi.org/10.1007/978-3-319-05744-6_3.
- [2] K.W. Kolasinski, Porous silicon formation by stain etching, Handbook of Porous Silicon: Second Edition. 1–2 (2018) 39–59. https://doi.org/10.1007/978-3-319-71381-6_4.
- [3] B. Bessaïs, Porous silicon formation by HNO₃/HF vapor etching, Handbook of Porous Silicon: Second Edition. 1–2 (2018) 89–97. https://doi.org/10.1007/978-3-319-71381-6_7.
- [4] C. Lévy-Clément, Porous silicon formation by metal nanoparticle-assisted etching, Handbook of Porous Silicon: Second Edition. 1–2 (2018) 61–78. https://doi.org/10.1007/978-3-319-71381-6_5.
- [5] L. Canham, Handbook of Porous Silicon, in: L. Canham (ed.) (Ed.), Handbook of Porous Silicon, Switzerland, 2014: pp. 3–8. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-05744-6>.
- [6] A. Uhler, Electrolytic Shaping of Germanium and Silicon, Bell System Technical Journal. 35 (1956) 333–347. <https://doi.org/10.1002/j.1538-7305.1956.tb02385.x>.
- [7] X.G. Zhang, S.D. Collins, R.L. Smith, Porous Silicon Formation and Electropolishing of Silicon by Anodic Polarization in HF Solution, J Electrochem Soc. 136 (1989) 1561–1565. <https://doi.org/10.1149/1.2096961>.
- [8] M.I.J. Beale, N.G. Chew, M.J. Uren, A.G. Cullis, J.D. Benjamin, Microstructure and formation mechanism of porous silicon, Appl Phys Lett. 46 (1985) 86–88. <https://doi.org/10.1063/1.95807>.
- [9] V. Lehmann, U. Gösele, Porous silicon formation: A quantum wire effect, Appl Phys Lett. 58 (1991) 856–858. <https://doi.org/10.1063/1.104512>.
- [10] V. Lehmann, R. Stengl, A. Luigart, On the morphology and the electrochemical formation mechanism of mesoporous silicon, Mater Sci Eng B Solid State Mater Adv Technol. 69 (2000) 11–22. [https://doi.org/10.1016/S0921-5107\(99\)00286-X](https://doi.org/10.1016/S0921-5107(99)00286-X).

- [11] T.Q. Wang, Z.G. Yang, Scattering of plane wave from moving body underwater with finite impedance surface, *J Sound Vib.* 273 (2004) 969–987. [https://doi.org/10.1016/S0022-460X\(03\)00515-7](https://doi.org/10.1016/S0022-460X(03)00515-7).
- [12] E. Guillermain, Dispositifs nanophotoniques à ondes de surface en silicium poreux: technologie et application à la bio-détection. Thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [13] S.Y. Andrushin, L.A. Balagurov, G. V. Liberova, B.A. Loginov, E.A. Petrova, A. Sapelkin, B. Unal, D.G. Yarkin, Formation of porous silicon on a non-conductive substrate and its use as a sacrificial layer, *Semicond Sci Technol.* 20 (2005) 1217–1222. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/12/013>.
- [14] X.G. Zhang, S.D. Collins, R.L. Smith, Porous Silicon Formation and Electropolishing of Silicon by Anodic Polarization in HF Solution, *J Electrochem Soc.* 136 (1989) 1561–1565. <https://doi.org/10.1149/1.2096961>.
- [15] N. Ott, M. Nerding, G. Müller, R. Brendel, H.P. Strunk, Structural changes in porous silicon during annealing, *Physica Status Solidi A Appl Res.* 197 (2003) 93–97. <https://doi.org/10.1002/pssa.200306474>.
- [16] A. Wolf, Sintered porous silicon-Physical properties and applications for layer-transfer silicon thin-film solar cells, 2007.
- [17] G. Müller, R. Brendel, Simulated annealing of porous silicon, *Physica Status Solidi A Appl Res.* 182 (2000) 313–318. [https://doi.org/10.1002/1521-396X\(200011\)182:1<313::AID-PSSA313>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-396X(200011)182:1<313::AID-PSSA313>3.0.CO;2-B).
- [18] G. Müller, M. Nerding, N. Ott, H.P. Strunk, R. Brendel, Sintering of porous silicon, *Physica Status Solidi A Appl Res.* 197 (2003) 83–87. <https://doi.org/10.1002/pssa.200306472>.
- [19] N. Ott, M. Nerding, G. Müller, R. Brendel, H.P. Strunk, Structural changes in porous silicon during annealing, *Physica Status Solidi A Appl Res.* 197 (2003) 93–97. <https://doi.org/10.1002/pssa.200306474>.

- [20] M.E. Keeffe, C.C. Umbach, J.M. Blakely, Surface self-diffusion on Si from the evolution of periodic atomic step arrays, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 55 (1994) 965–973. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(94\)90116-3](https://doi.org/10.1016/0022-3697(94)90116-3).
- [21] A.D.A.L.T. V. LABUNOV, V. BONDARENKO, L. GLINENKO, Heat-treatment effects on porous silicon, *J Appl Phys*. 76 (1994) 1346–1348. <https://doi.org/10.1063/1.357801>.
- [22] D.J. Eaglesham, A.E. White, L.C. Feldman, N. Moriya, D.C. Jacobson, Equilibrium shape of Si, *Phys Rev Lett*. 70 (1993) 1643–1647.
- [23] M.M. Hassan, M.Y. Ghannam, J. Poortmans, R. Mertens, A quantitative stress-related model for the evolution of the pore size in porous silicon during high temperature annealing, *Nucl Instrum Methods Phys Res B*. 253 (2006) 269–273. <https://doi.org/10.1016/j.nimb.2006.10.059>.
- [24] M. Alipour, C. Ziebert, F.V. Conte, R. Kizilel, A Review on Temperature-Dependent of Lithium-Ion Cells, *Batteries*. 6 (2020) 35.
- [25] W. Wakem, Outils diagnostiques pour l'étude du LiFePO₄ dans les batteries au lithium, (2017) 176. <https://savoirs.usherbrooke.ca/handle/11143/10501?show=full>.
- [26] Valérie Charbonneau, Mémoire, Étude d'un matériau cathodique à base d'oxyde de nickel-manganèse-cobalt par spectroscopie d'impédance électrochimique pour les batteries aux ions lithium, UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE, 2020. <https://usherbrooke.on.worldcat.org/oclc/1181776470>.
- [27] T.S. Mathis, N. Kurra, X. Wang, D. Pinto, P. Simon, Y. Gogotsi, Energy Storage Data Reporting in Perspective—Guidelines for Interpreting the Performance of Electrochemical Energy Storage Systems, *Adv Energy Mater*. 9 (2019) 1–13. <https://doi.org/10.1002/aenm.201902007>.
- [28] M.J. Loveridge, M.J. Lain, I.D. Johnson, A. Roberts, S.D. Beattie, R. Dashwood, J.A. Darr, R. Bhagat, Towards High Capacity Li-ion Batteries Based on Silicon-Graphene Composite Anodes and Sub-micron V-doped LiFePO₄ Cathodes, *Sci Rep*. 6 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep37787>.

- [29] D.H. Doughty, A.A. Pesaran, Vehicle Battery Safety Roadmap Guidance, National Renewable Energy Laboratory. (2012) NREL/SR-5400-54404.
- [30] A. Roland, J. Fullenwarth, J. Ledeuil, H. Martinez, N. Louvain, L. Monconduit, How carbon coating or continuous carbon pitch matrix influence the silicon electrode/electrolyte interfaces and the performance in Li-ion batteries, *Battery Energy*. 1 (2022) 20210009. <https://doi.org/10.1002/bte2.20210009>.
- [31] M. Gauthier, D. Mazouzi, D. Reyter, B. Lestriez, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué, A low-cost and high performance ball-milled Si-based negative electrode for high-energy Li-ion batteries, *Energy Environ Sci*. 6 (2013) 2145–2155. <https://doi.org/10.1039/c3ee41318g>.
- [32] M.J. Sailor, *Porous Silicon in Practice*, 2012. <https://doi.org/10.1002/9783527641901>.
- [33] C.M. Settens, V.K. Kamineni, G.A. Antonelli, A. Grill, A.C. Diebold, R.J. Matyi, X-ray scattering methods for porosity metrology of low-k thin films, *AIP Conf Proc*. 1173 (2009) 163–167. <https://doi.org/10.1063/1.3251214>.
- [34] D. Buttard, G. Dolino, D. Bellet, T. Baumbach, F. Rieutord, X-ray reflectivity investigation of thin p-type porous silicon layers, *Solid State Commun*. 109 (1998) 1–5. [https://doi.org/10.1016/S0038-1098\(98\)00531-6](https://doi.org/10.1016/S0038-1098(98)00531-6).

Chapitre 4 : HIGH-AREAL CAPACITY SI ARCHITECTURE AS AN ON-CHIP ANODE FOR LITHIUM-ION BATTERIES

4.1. Avant-propos

Auteurs et affiliation :

Sofiane Abdelouhab ^{a,b,*}, Graniel Harne A. Abrenica ^{a,b}, Alexandre Heitz ^c,
Sylvain Meille ^d, Lionel Roué ^c, Abderraouf Boucherif ^{a,b}, Denis Machon ^{a,b,e},

^a Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke,
3000 Boulevard de l'université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada

^b Laboratoire Nanotechnologies et Nano systèmes (LN2) - CNRS IRL-3463 Institut
Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000
Boulevard de l'université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada

^c Institut National de la Recherche Scientifique – Centre Énergie Matériaux
Télécommunications (INRS-EMT), 1650 boulevard Lionel Boulet, Varennes, QC, J3×1P7,
Canada

^d Univ. Lyon, INSA Lyon, UCBL, CNRS, MATEIS, UMR 5510, F69621 Villeurbanne,
France

^e Université de Lyon, INSA Lyon, CNRS, École Centrale de Lyon, université Claude
Bernard Lyon 1, CPE Lyon, INL, UMR5270, 69621 Villeurbanne, France

Date de soumission :

6 September 2023

État de l'acceptation:

Publié le 30 décembre 2023

Revue:

Energy Storage Materials

Titre en Français:

Architecture de silicium à haute capacité surfacique comme anode sur puce pour batteries lithium-ion

Contribution au document:

Cet article contribue à la thèse en démontrant l'impact du contrôle de la porosité de surface du silicium, qui aboutit à l'invention d'une nouvelle architecture poreuse. En utilisant une technique de recuit thermique rapide (RTA) sur du silicium de grade électronique, les travaux visent à minimiser la formation de l'interface solide-électrolyte (SEI). L'étude examine également l'effet de ce traitement sur les propriétés mécaniques du matériau poreux, mettant en avant l'intérêt des structures poreuses à porosité fermée dans les anodes sur puce.

Résumé en français : Le silicium est l'un des matériaux d'anode les plus prometteurs pour les batteries Li-ion, notamment pour répondre à la demande croissante de stockage d'énergie sous forme de microbatteries pour les appareils mobiles et autonomes. Cependant, le développement de telles batteries est entravé par des défaillances mécaniques et électrochimiques résultant d'une expansion massive du volume de Si et d'une croissance continue de l'interphase de l'électrolyte solide. Dans cette étude, nous proposons une nouvelle architecture d'anode sur puce utilisant un recuit thermique rapide sur silicium poreux. La structure est constituée d'une couche de silicium densifiée au-dessus d'une structure isotrope d'une couche poreuse. Nous démontrons que cette structure améliore les stabilités électrochimiques et mécaniques, atteignant une capacité surfacique de 9 mAh cm^{-2} sur plus de 200 cycles avec une efficacité coulombienne élevée proche de 100%.

HIGH-AREAL CAPACITY SI ARCHITECTURE AS AN ON-CHIP ANODE FOR LITHIUM-ION BATTERIES

Abstract

Silicon is one of the most promising anode materials for Li-ion batteries, especially to meet the growing demand for energy storage in the form of microbatteries for mobile and autonomous devices. However, the development of such batteries is hindered by mechanical and electrochemical failures resulting from massive Si volume expansion and continuous growth of the solid electrolyte interphase. In this study, we propose a novel on-chip anode architecture using rapid thermal annealing on porous silicon. The structure consists of a densified silicon layer on top of an isotropic structure of a porous layer. We demonstrate that this structure enhances both electrochemical and mechanical stabilities, achieving an areal capacity of 9 mAh cm⁻² over more than 200 cycles with a high Coulombic efficiency near 100%.

Keywords

Microbatteries, Lithium-ion batteries, Mesoporous silicon, On-chip anode

4.2. Introduction

The rising demand for high-energy density batteries fuelled by advances in portable electronic devices and electric vehicles requires the development of alternative anode materials with a specific capacity beyond that of traditional graphite anode [1]. This is particularly the case with the Internet of Things (IoT), which consists of electronic devices with sensors and increasingly complex functionalities that connect and exchange data with other devices over the internet or other communication networks [2]. Illustratively, IoT can be used in many applications, such as smart homes, automobiles, medical devices, transportation systems, agriculture, and environmental monitoring devices, to name a few. This clear trend of increasing development and use of the IoT requires new electrochemical energy storage solutions as each connected device consumes energy to gather data and exchange it with its connected peers. The foreseeable increasing use of IoT for an energy-demanding, all-connected future calls for the development of new batteries with better safety, durability, performance, recyclability, and smaller size to cope with the integration of micro-nanoelectronics through ever smaller technological nodes. In addition, the use of microsystems and the miniaturization of components require redesigning the power supplies to integrate them directly into the production line of thin film-based devices [3,4].

In most cases, the energy is provided by Lithium-ion batteries (LIBs) embedded in IoT devices, so-called microbatteries. In this respect, a thriving research effort has been directed toward solid-state and on-chip systems for energy applications [5,6]. Such an interest is particularly driven by the direct active material substrate use as the current collector, which increases the specific capacity by removing the inactive compounds (binders and conductive additives) and enhances electrical contacts, leading to higher energy density and rate performance [7,8]. Microbatteries have been integrated into IoT electronic devices such as smart contact lenses, smart medical devices, and miniaturized wireless devices to supply the required power [9,10], but with low to moderate autonomy. Critical roadblocks faced today by microbatteries are their low performance and short lifespan. Since their performances are highly affected by their constituting sub-components, striving toward a better microbatteries architecture is of paramount importance to improve next-generation performance [11,12].

As state-of-the-art LiBs based on graphite anodes have almost reached their optimal technological development, LiBs may not be able to comply with the performance requirements necessary for next-generation IoT devices [13]. An alternative that gains increasing support (e.g., through integration into the roadmaps of many battery manufacturers and micro/nano-electronics key players) is the use of silicon-based electrodes. Indeed, its superior energy density and power density make it an ideal candidate to match the areal capacities of commercial batteries targeting 3–4 mAh cm⁻² [14] and for integration into miniaturized energy utilization systems.

However, if Si exhibits a remarkable theoretical specific capacity of 3579 mAh g⁻¹ (ca. 1 order of magnitude higher than that of graphite, 372 mAh g⁻¹) and shows advantages in terms of price, abundance, and non-toxicity, it has the major problem of substantial morphological changes during charge and discharge, with large volumetric expansion (~300%) [15] and contraction, accompanied by structural transformations and interfacial reactions inducing mechanical stress and causing chemo-mechanical degradations. The volume change of Si during lithiation and delithiation then leads to severe particle pulverization, unstable solid-electrolyte interphase (SEI) formation, and loss of electrical contact at the electrode level, which results in capacity fading and limited cycle life [3]. These relationships between electrochemical transformations and solid mechanics often play a defining role in the behavior and stability of alloy electrodes [16,17].

Solving these issues to enable high-performance electrodes and microbatteries is foreseen, and efforts have been made to address these bottlenecks of the Si anode. Structure modification, and in particular nanostructuring, is a way to accommodate the volume expansion of the Si anode during the discharging and charging process [18]. Some Si structural designs tackling this issue that significantly optimize Si-based anodes for LIBs performance include Si nanoparticles [18–20], nanowires [21,22], nanotubes [23], nanolayers [24], nanovaults [25], submicrocube [26], and porous structures [27–32] including carbon-coated porous Si [33]. Recently, the use of porous Si and Ge has been suggested as a prominent candidate in the literature as an on-chip anode for supercapacitors [34], as well as high power density and high energy density [6,35–37] devices. A nest structure based on Si and CuSi nanowires obtained an areal capacity of 4.1 mAh cm⁻² after

1 cycle before rapidly decreasing to 3 mAh cm⁻² and reaching an areal capacity of 2.2 mAh cm⁻² after 300 cycles [14]. 3D silicon nanowires delivered an areal capacity of 14 mAh cm⁻², however, this capacity dropped after a few cycles and achieved an areal capacity below 3 mAh cm⁻² after 50 cycles [38]. Si nano-trees structure allowed reaching a cumulative capacity of 7.1 mAh cm⁻², but the maximum areal capacity was around 5 mAh cm⁻² which rapidly decreased below 3 mAh cm⁻² after 100 cycles [39]. In a recent study, a lithographically patterned Si structure with an areal capacity of 9-10 mAh cm⁻² was maintained for 100 cycles [40].

However, even if the downsizing of active material limits volume expansion stresses and enhances capacity retention, the increase of the specific surface area leads to a higher amount of solid electrolyte interface (SEI) formation, resulting in a higher irreversible capacity [41]. Therefore, two main challenges must be addressed in parallel: i) reduction of the effect of volume expansion on structure integrity, and ii) stabilization of the SEI. Thus, two main indicators of electrochemical performance are cycle life and Coulombic efficiency. In addition to these points, from the perspective of applications, the process should be compatible with microelectronics and be cost-effective.

In this work, we propose to evaluate the performance of a mesoporous silicon structure with a closed surface porosity. The porosity is expected to contribute to the mitigation of the effect of volume expansion and thereby preserve structure integrity, while the closed surface will contribute to reducing the effect of SEI. Anodic etching of silicon combined with rapid thermal annealing (RTA) is chosen as a technique for structure fabrication. These techniques are low-cost, versatile, and scalable and are compatible with industrial constraints [42]. This approach offers a high degree of flexibility in obtaining a material with the microstructural characteristics desired for use in LIBs. First, we will present a screening approach by comparing the electrochemical performances of pristine mesoporous silicon with two modified porous structures using different RTA conditions.

After this step, the best architecture is tested in different conditions to achieve state-of-the-art performances. The local mechanical properties and topology of this nearly optimized structure are tested and discussed to better understand the origin of such performances.

4.3. Methods

4.3.1. Electrochemical etching

Si samples with a porosity of 40% were fabricated using a custom-made Teflon electrochemical cell. P-type Si (100) wafer (WaferPro) with a resistivity of 0.01-0.02 $\Omega \cdot \text{cm}$ was used as the working electrode and Pt wire as the counter electrode. The electrolyte was composed of hydrofluoric (HF) acid (Sigma-Aldrich, 49%) and anhydrous ethanol (Sigma-Aldrich, 99.9%) with a ratio of 1:1 (v:v). The etching process was made up of two steps: the etching pulse and rest time. A 50 mA cm^{-2} current density was used for the 1 s etching pulse and 1 s for the rest time. The total etching time was 900 s [43–46].

4.3.2. Rapid thermal annealing (RTA)

Rapid thermal annealing (RTA) equipment (Jet-First from JIPELEC) was used to close the Si surface pores. These samples were placed under an Ar gas at 1 atm and exposed to two different annealing temperatures of 800°C and 1000°C with a time duration of 60 s. Deoxidation of the Si surface was done before RTA using HF/ethanol solution.

4.3.3. Structure and surface characterization

The surface morphology of the Si samples was investigated using a scanning electron microscope (FE-SEM) in plain and cross-sectional views. Porosity measurements were done using the software ImageJ. The X-ray reflectometry (XRR) was performed using the Rigaku Smartlab HRXRD system with a Cu K-alpha X-ray source (monochromated by a Ge (220) x 4 monochromator) and a HYPIX-3000 hybrid pixel array 2D detector.

4.3.4. Mechanical characterization

Nanoindentation experiments were conducted at ambient temperature using a G200 apparatus (Agilent, USA). Strain-controlled (0.05 s^{-1}) tests were conducted both with a spherical diamond tip (nominal radius 600 μm) and a Berkovich pyramidal tip. A CSM (continuous stiffness measurement) module was used to calculate the evolution of properties with penetration depth. Thermal drift was measured after each test, and

corrections were applied. Fused silica was used as a reference material for the calibration of the tip area functions. Maximum penetration depth was chosen (1 μm for the sphere, 3 μm for the Berkovich tip) to avoid any influence of the surface roughness of the samples and to check for a gradient of properties along sample thickness.

4.3.5. Electrochemical measurements

Different porous Si and non-porous (bulk) Si were studied as active materials. The mass loading density of the active material is typically 1.74 mg cm^{-2} and 2.91 mg cm^{-2} for P-Si and bulk Si, respectively. Note that these values are only indicative and correspond to a full lithiation of half the porous layer (i.e., 12.5 microns). Indeed, in our case (on-chip anode), the mass of silicon is not fixed, and only part of the porous layer can be lithiated; the rest acts as a reservoir for fresh silicon. Swagelok cells were assembled in a glovebox under Ar field (MBraun system) using the prepared electrode as the working electrode, the Li disc (MTI-XTL) as the reference and counter electrode, a Whatman® glass microfibre filters, Grade GF/D (Sigma-Aldrich) as the separator, and 1 M lithium hexafluorophosphate (LiPF_6) in ethylene carbonate and dimethyl carbonate [EC/DMC = 50/50 (v/v)] battery grade (Sigma-Aldrich) and 10 % wt. fluoroethylene carbonate (FEC) as the electrolyte.

After RTA treatment and the introduction in the glove box, in a controlled atmosphere with less than 0.5 ppm of O_2 , the samples are again deoxidized in HF/ethanol before being used in swage lock cell for electrochemical cycling. Therefore, we took the maximum precaution to avoid SiO_2 formation. Thanks to our protocol, no SiO_2 is present at the surface of samples that are electrochemically cycled.

4.4. Results

4.4.1. Tuning the porous Si architecture with rapid thermal annealing

Porous Si (P-Si) samples were fabricated by electrochemical etching. This process allows tuning the morphology of P-Si (porous layer thickness, porosity, and pore sizes) by adjusting electrolyte concentration and current density [43–46]. In the present study, mesoporous silicon was obtained with a porosity of the initial sample of P-Si set at $40 \pm 3\%$ and a pore diameter of $\sim 8 \pm 5$ nm. The thickness of the initial porous layer was set at 25

μm . In addition to the etching parameters allowing the structure to be adjusted, annealing can make it possible to obtain new architecture, such as the one that interests us. Therefore, batches of P-Si were then heat-treated at 800°C and 1000°C using an RTA process. Henceforth, all P-Si samples were named based on the annealing temperature conditions: P-Si (RT) (room temperature, no RTA treatment), P-Si/RTA- 800°C , and P-Si/RTA- 1000°C .

As displayed in Figure 1, the use of RTA treatment resulted in significant structural transformations. The reorganization of the P-Si surface was clearly observed in Figure 1 (a-f), demonstrating a decrease in surface porosity as the temperature increased due to the sintering effect [47,48]. Specifically, X-ray reflectivity (XRR) analysis revealed that the initial surface porosity of P-Si (RT) at 46% decreased to 29% and 4% after RTA treatment at 800°C and 1000°C , respectively (Fig. S1). Similar trends were observed with porosity measurements using SEM analysis (Fig. 1a-c). However, since the electron beam can penetrate the material, the probed depth may be greater than the thickness of the silicon layer densified by heat treatment ($\sim 1\mu\text{m}$). Therefore, the XRR technique is preferred as a more accurate measurement of surface porosity.

Although the densification resulting from RTA treatment is most apparent on the first $1\mu\text{m}$ of the porous layer (Fig. 1e-f), this process also led to a reorganization in the bulk of the material, indicating that RTA treatment induces changes in both the surface and in-depth properties of the porous layer. By SEM, the in-depth porosity is observed to remain centered at 40%, but the pore size and shape are modified (Fig. 1). Thus, representative pore size measurements at the middle of the porous layer of P-Si/RTA- 800°C and P-Si/RTA- 1000°C are $14 \pm 4\text{ nm}$ and $16.5 \pm 2\text{ nm}$, respectively, while $8 \pm 5\text{ nm}$ for the P-Si (RT) sample (Fig. S2). In addition, the morphology of the porous structure is modified by the annealing treatment. While the structure is tree-like for P-Si (RT) (Fig. 1d inset), the structure is made of more spherical pores for P-Si/RTA- 800°C and P-Si/RTA- 1000°C . Both effects, pore size increase and more isotropic shaping (spheroidization) are induced by the reduction of the surface energy as described in the literature [49–51]

Therefore, the annealing process allows tuning both the surface porosity and the in-depth porous morphology, and the final structure (RTA-treated) can be described as a sandwich structure, in which the original porous layer is covered by a thin, denser Si layer on top and

supported by the silicon wafer at the bottom. Contact angle measurements using deionized water show that the top layer has similar wettability to the bulk (non-porous) silicon (Fig. S3), indicating that the surface of the restructured porous material has physical and chemical properties similar to those of bulk silicon.

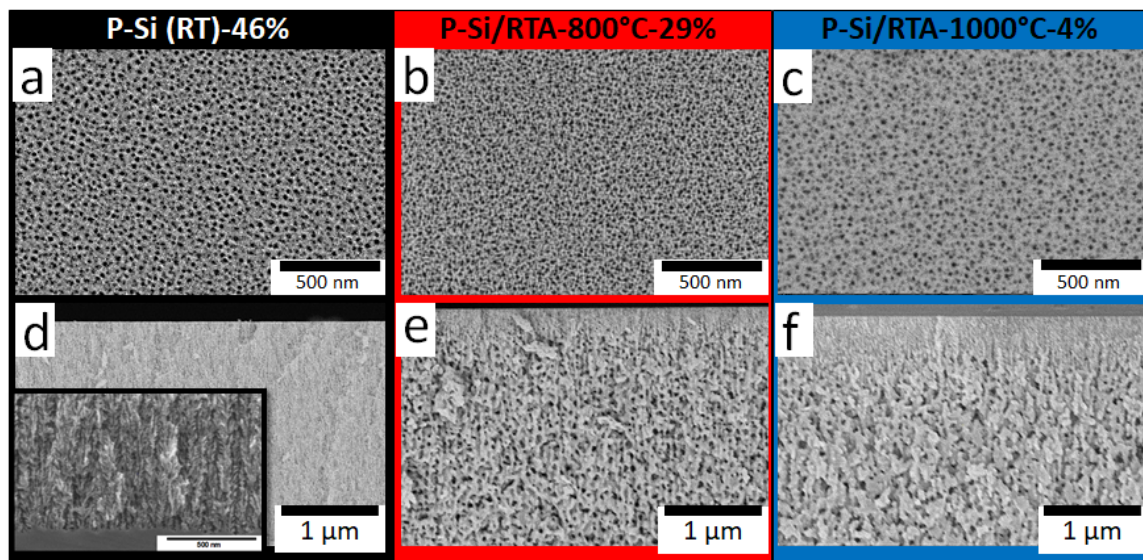


Figure 4-1. SEM images of the top of a) P-Si (RT), b) P-Si/RTA-800°C, c) P-Si/RTA-1000°C, and cross-sectional SEM images of d) P-Si (RT) (inset shows the tree-like structure), e) P-Si/RTA-800°C, and f) P-Si/RTA-1000°C. Their reported porosity (%) are measured by X-ray reflectometry.

4.4.2. Effect of thermal treatment on electrochemical performance

i. First cycle: Initial Coulombic Efficiency

The three samples with different morphologies were investigated between 2 and 0.05 V *vs.* Li/Li⁺ with a cut-off time of 40 h, and a low current density of 0.15 mA cm⁻² to study the lithiation. Electrochemical cycling at low current density allows for an increase in the amount of lithium ions penetrating inside the Si structure [52,53].

For the three different Si samples, a discharge (lithiation) with a surface capacity of ~ 6 mAh cm⁻² was fixed (Fig. 2a). Assuming a gravimetric capacity of 3579 mAh g⁻¹ for bulk silicon, we expect a full lithiation of 12.5 microns of the mesoporous layer, i.e., half of the etched layer with a porosity of ~40%. P-Si/RTA-1000°C showed no capacity fading after

50 cycles, contrary to P-Si (RT) and P-Si/RTA-800°C, which dropped after the 9th and 17th cycles, respectively (Fig. 2a).

The differential capacity (dQ/dV vs. V) curves for the 1st cycle of each sample are shown in Figure 2b. A peak observed at ~ 0.1 V for the 1st cycle of each of the samples can be attributed to the initial alloying of the crystalline silicon (c-Si) with lithium [53,54], while the 0.8 V peak can be accounted for SEI formation [52,55]. The shape of the P-Si(RT) curve differs from that of other samples, certainly in relation to the difference in surface area. The two broad anodic peaks around 0.32 V and 0.47 V confirm the delithiation of amorphous silicon (a-Si), as they are characteristic of lithium extraction from a-Li_xSi [53]. To compare the SEI formation in the three samples, we focused on the cathodic region from 0.25 V to 2.0 V (Fig. S4). Specifically, SEI was determined quantitatively using the Area Under the Curve (AUC). This latter is plotted as a function of the surface porosity measured by XRR in Figure 2c and shows a clear dependence of the AUC on the surface porosity. This indicates that more surface porosity increases the quantity of reaction forming the SEI, and this tendency is confirmed by showing that the Initial Coulombic Efficiency (ICE) is inversely proportional to the surface porosity (Fig. 2c). Thus, decreasing the surface porosity from 46% (P-Si (RT)) to 4% (P-Si/RTA-1000°C) improved the ICE by more than 20%.

Therefore, one can conclude that the morphology modifications induced by surface annealing have a strong effect on the growth of the SEI and consequently on the ICE. This may be due to the lower specific surface in contact with the electrolyte limiting the growth of detrimental SEI.

The effect of SEI on the relative irreversible capacity (RIC) can be evaluated by [56]

$$RIC_{SEI} = \frac{Q_{Discharge_{n+1}} - Q_{Charge_n}}{Q_{Charge_{n+1}}} \quad Eq. 1$$

where Q_{Charge_n} and $Q_{Charge_{n+1}}$ correspond to the charge capacity at n and $n+1$ cycles and $Q_{Discharge_{n+1}}$ is the discharge capacity at the $n+1$ th discharge. Even though the mesoporous layer is not fully lithiated and that new fresh silicon can be involved in the lithiation, RIC_{SEI} can capture the formation of SEI associated with this effect, in addition to the surface exposed during Si pulverization due to mechanical stresses and phase transformation.

RIC_{SEI} is plotted for the three samples in Figure 2d. For P-Si (RT), a continuous increase with the number of cycles is observed with an acceleration concomitant with the capacity fading. This behavior can be correlated with the initial open structure of P-Si (RT) and the delamination during cycling, which generates many interfaces facilitating the formation of SEI. The tendency is the same for P-Si/RTA-800°C but with a lower RIC_{SEI} rate in the first 14 cycles. The structure is also open, however to a lesser extent, and the delamination is impeded by the structuration. The case of P-Si/RTA-1000°C is special. During the first four cycles, the tendency is very similar to P-Si (RT). Then, a plateau is observed, indicating the arrest of the growth of the SEI. Above the 12th cycle, a resumption of this growth can be noticed and catch up with the trend of the P-Si/RTA-800°C. However, contrary to this latter, a new plateau is observed, and the RIC_{SEI} is stabilized over the remaining cycles. This observation is crucial as it shows that the growth of the RIC_{SEI} is inhibited due to the structural modification induced by RTA treatment. This behavior can be understood thanks to the post-mortem observations shown in the next section: Surface micro-cracks form at the start of lithiation, which leads to numerous interfaces and therefore the formation of SEI. Then, the SEI is stabilized. The appearance of new cracks can generate an increase in SEI formation.

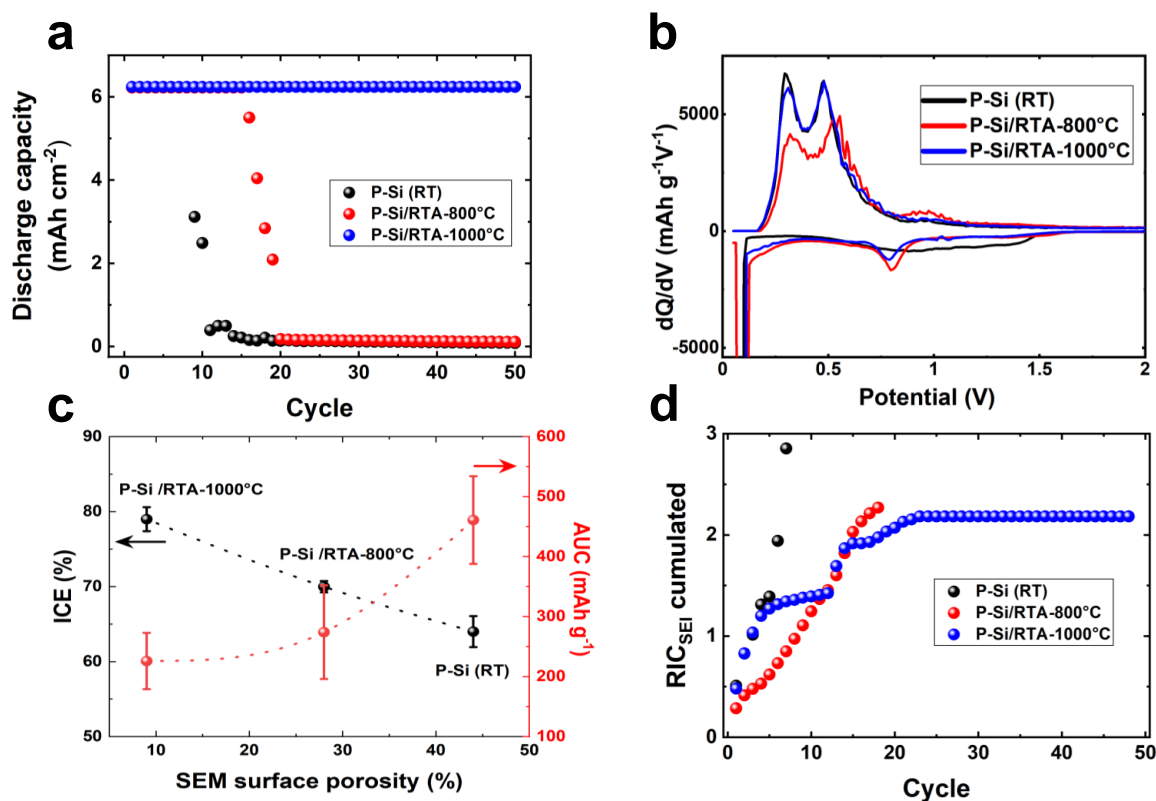


Figure 4-2. a) Discharge capacity as a function of the cycle number for P-Si (RT), P-Si/RTA-800°C, and P-Si/RTA-1000°C samples. b) Corresponding differential capacity curves of the 1st cycle. c) Initial Coulombic efficiency (ICE) and Area under the curve (AUC) extracted from the differential capacity curves between 0.25 V and 2.0 V as a function of the XRR surface porosity (%) of the samples. d) Cumulated relative irreversible capacity (RIC) due to the SEI formation for P-Si (RT), P-Si/RTA-800°C, and P-Si/RTA-1000°C samples.

Performance over 50 cycles with a capacity of 1 mAh cm⁻²

To compare the performance of the three samples at a higher current density, additional electrochemical galvanostatic and cycle life measurements were performed between 1 and 0.01 V vs. Li/Li⁺ at a current density of 1 mA cm⁻² with a cut-off time of 1 h. Figure 3a displays the discharge capacity and Coulombic efficiency of the three samples. A non-porous silicon (bulk) was added as a reference. The latter attained a very low areal capacity of 0.1 to 0.2 mAh cm⁻² during the first three cycles before stopping to work. This low performance of bulk Si is usual and can be ascribed to the fragmentation of the electrode (Fig. S5) [57,58].

A stable areal capacity of 1 mAh cm^{-2} was observed for P-Si (RT), P-Si/RTA- 800°C , and P-Si/RTA- 1000°C samples (Fig. 3a). The selection of potential curves is shown in Figure S6. After the prelithiation cycle, the ICE of P-Si (RT), P-Si/RTA- 800°C , and P-Si/RTA- 1000°C are $\sim 80\%$, $\sim 84\%$, and $\sim 90\%$, respectively, confirming the effect of the porous morphology on the ICE as already shown in Figure 2c. The RIC_{SEI} cumulated for the three samples is compared in Figure 3b. The variation is smoother than observed in the previous conditions (6.2 mAh cm^{-2}) as the light degree of lithiation (1 mAh cm^{-2}) only affects the first microns of the structure. As in the previous section, it shows that over the first cycles, the RTA has an effect on SEI by decreasing the rate of increase of the RIC_{SEI} with the number of cycles. P-Si/RTA- 800°C and P-Si/RTA- 1000°C have a similar trend until the 25th cycle. The SEI formation is related to the continuous appearance of (micro-) cracks. The increase of SEI in P-Si/RTA- 800°C may be due to some large cracks in the structure that expose new surface area, as observed in the following.

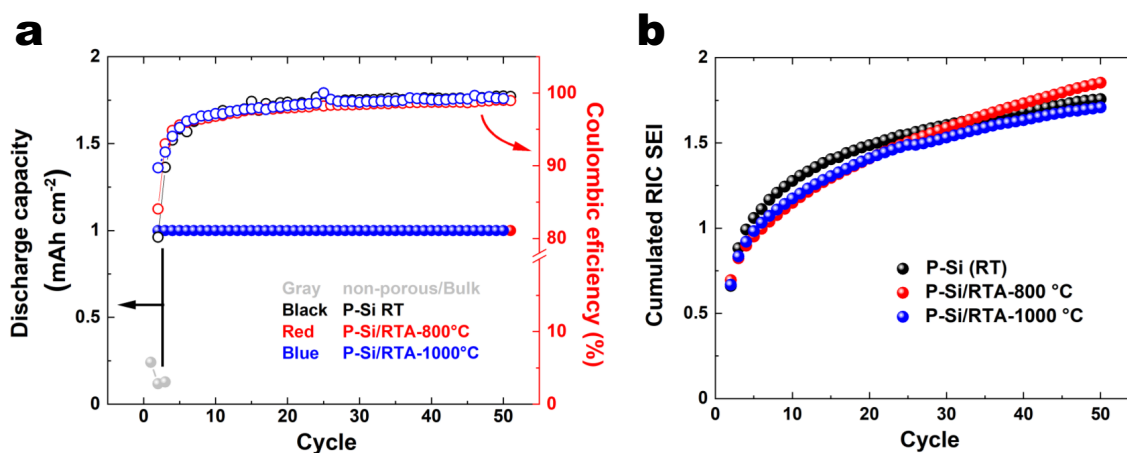


Figure 4-3. Electrochemical performance of various porous Si structures by galvanostatic measurement. a) Discharge capacity (black/left y-axis) and Coulombic efficiency (red/right y-axis) and b) Cumulated Relative Irreversible Capacity (RIC) due to the SEI formation vs cycle for P-Si (RT), P-Si/RTA- 800°C , and P-Si/RTA- 1000°C electrodes.

Post-mortem SEM analysis was performed on all samples after 50 cycles. Top view and cross-sectional SEM images with different scales featured the impact of lithiation/delithiation on the Si structure of the three different samples studied (Figure 4). After cycling, the morphology of the on-chip electrodes changes substantially. P-Si (RT)

and P-Si/RTA-800°C showed crack propagation on the top porous layer (top view and cross-sectional). The crack deflection produced peeled-off surfaces (island formation). The thicknesses of islands formed on P-Si (RT) and P-Si/RTA-800°C are approximately $3.3 \pm 0.8 \mu\text{m}$ and $9 \pm 2 \mu\text{m}$, respectively. The lateral dimensions also differ significantly. For P-Si(RT), the size of the domains is heterogeneous, with characteristic lengths varying from $5 \mu\text{m}$ to $50 \mu\text{m}$. In the case of P-Si/RTA-800°C, the size distribution is narrower and centered around $30 \mu\text{m}$. The larger islands and cracks that propagate in the porous layer to the silicon wafer are certainly the origin of the SEI growth that increases over the number of cycles. Contrastingly, microcracks on the surface with no apparent delamination for P-Si/RTA-1000°C after 50 cycles were observed. The cross-sectional SEM images on P-Si/RTA-1000°C show an intact porous layer.

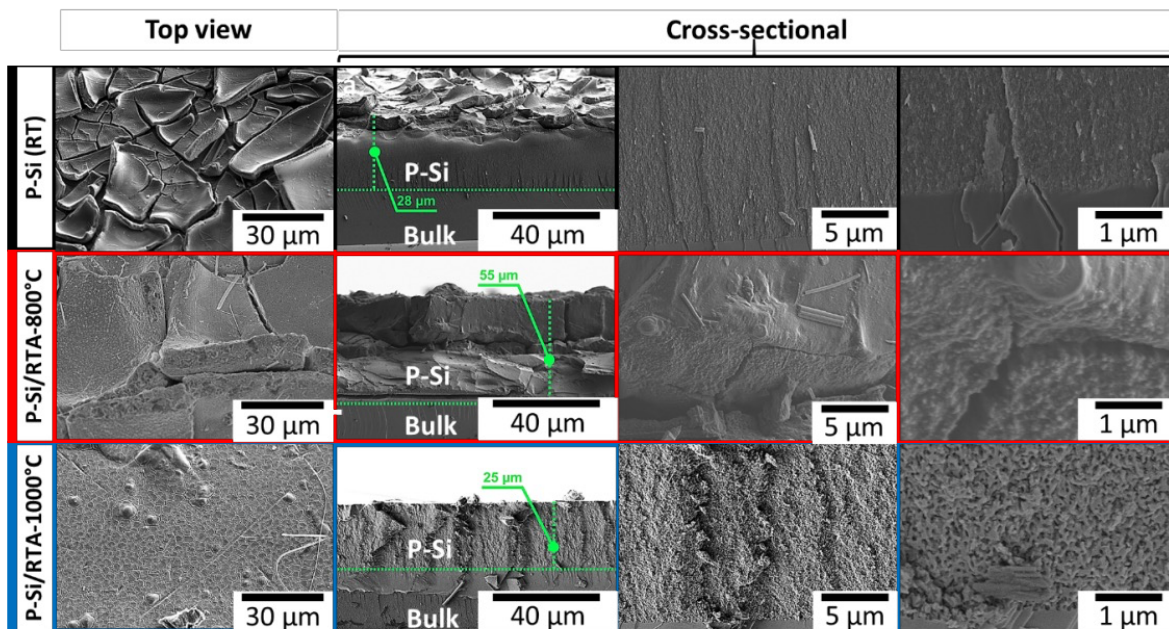


Figure 4-4. Post-mortem SEM characterization of P-Si (RT), P-Si/RTA-800°C, and P-Si/RTA-1000°C. Top view and cross-sectional SEM images showing morphological changes of P-Si (RT), P-Si/RTA-800°C, and P-Si/RTA-1000°C after 50 cycles at a current density of 1 mA cm^{-2} .

The comparison of post-mortem SEM images of the different structures after cycling under similar conditions makes it possible to highlight the particularity of P-Si/RTA-1000°C and

to correlate it with its structure and its mechanical behaviors shown in Section 4. At this point, as an intermediate conclusion, it is interesting to note that i) nanostructuring is not sufficient to obtain significant performances both on the SEI growth and on the cycle life; ii) it exists a structure that can optimize both the SEI growth and the life cycle.

The screening of the different architectures' performances reveals that P-Si/RTA-1000°C is promising both in terms of minimization of the SEI and structural stability during lithiation/delithiation. In the next section, the electrochemical performances in terms of cycle life and high areal capacity levels of this specific sample are investigated.

4.4.3. Electrochemical performance of P-Si/RTA-1000°C

i. Cycle life at 3 mAh cm⁻²

Electrochemical galvanostatic and cycle life measurements on P-Si/RTA-1000°C were performed between 1 and 0.01 V vs. Li/Li⁺ at a current density of 1 mA cm⁻² with a discharge cut-off time of 3 h to reach 3 mAh cm⁻².

The cycle life profile of the P-Si/RTA-1000°C electrode shown in Figure 5a exhibits excellent cycling stability at a high areal capacity of 3 mAh cm⁻² over 200 cycles. The Coulombic efficiency of the prelithiation cycle is around 70%, while that of the next cycle is 80%. The slightly lower value of ICE in this case compared to previous cases is probably due to the combination of a greater degree of lithiation (3 mAh cm⁻²) as well as a relatively high C-rate (C/9 here compared to C/40 in Section 3.2.1). The average Coulombic efficiency is 99.3% along cycles 1 to 200 and 99.7% along cycles 10 to 200 (Fig. 5a). Figure 5b depicts a selection of charge/discharge curves illustrating typical lithiation/delithiation processes. During the 1st cycle, a peak at 0.2 V (see differential capacity curve in Fig. S7) indicates the production of an amorphous Si alloy (a-Li_xSi). There is no indication of the formation of c-Li₁₅Si₄ (no sharp peak at ~0.45V during delithiation) [59–61]. This is usual in porous Si, where the lithiation mechanism is different from that of bulk [62].

Polarization obtained by measuring the difference between the middle charge and discharge voltages shows stability around 0.3 V over the 200 cycles, with even a slight decrease after 50 cycles (Fig. S8).

After 200 cycles, post-mortem SEM analysis was performed (Figures 5c and 5d). The top surface shows some large, buckled domains of tens of μm^2 and a thickness of $\sim 5 \mu\text{m}$ but without apparent delamination (Fig. 5c). In cross-section images (Fig. 5d), a difference in gray contrast can be noticed. It corresponds to a difference in composition [63], and it indicates that two different phases exist: 1) a pure silicon, which appears lighter at the bottom, and 2) a Li-Si alloy, which appears darker at the top.

It appears that only a part of the porous layer is involved in the lithiation process. As approximately $14 \mu\text{m}$ of the porous layer seems unaffected, that indicates that $11 \mu\text{m}$ was lithiated, i.e., $\sim 44\%$ of the porous layer was involved in the lithiation process. The dimension of this active layer (in delithiated state) being $26 \mu\text{m}$ after 200 cycles, this gives approximately a cumulative irreversible expansion of 140%. This is due to irreversible morphological changes (cracks, SEI accumulation, etc.). It is worth noting that there is no delamination between the two types of porous layers (lithiated and non-lithiated). The lithiated layer shows some internal cracks, but no clear delamination can be considered, and the structure keeps its integrity even after 200 cycles.

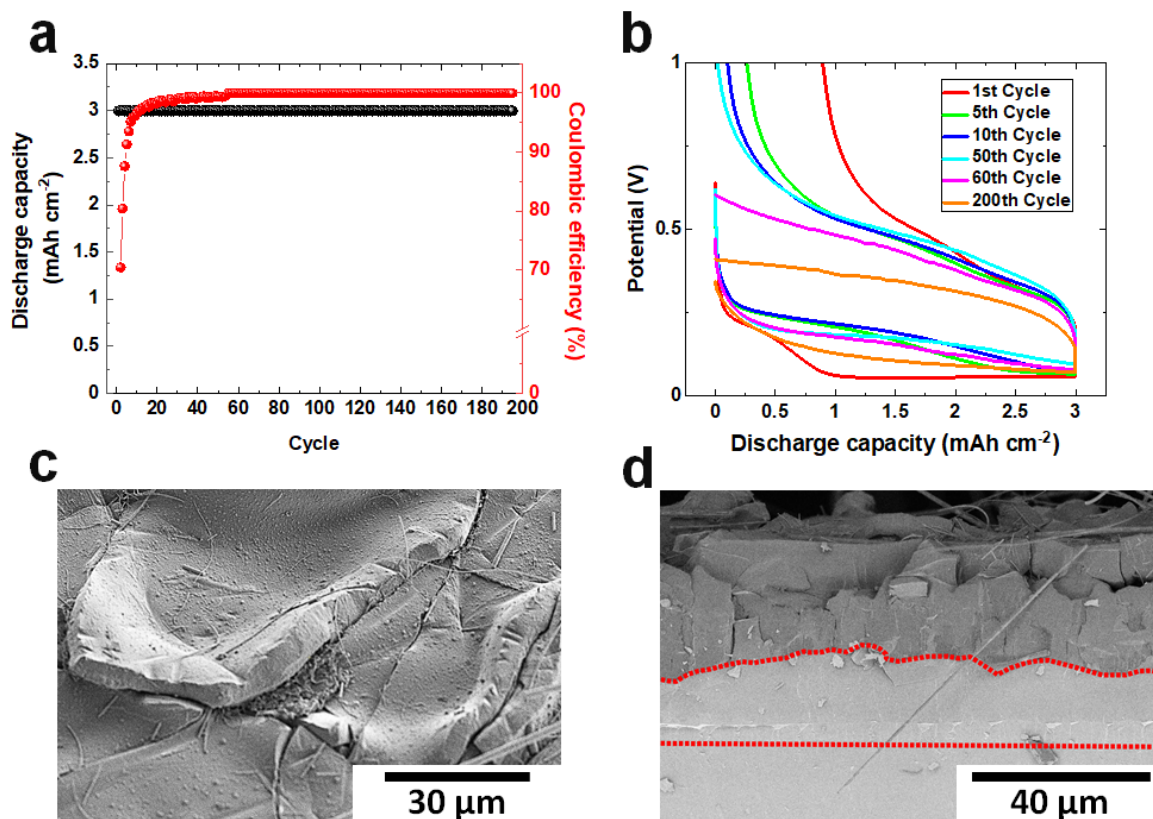


Figure 4-5. a) Cycle life plot with Coulombic efficiency at 3 mAh cm⁻² capacity for 200 cycles. b) Voltage-capacity profile at 1 mA cm⁻² current density. c-d) Top view and cross-sectional post-mortem SEM characterization of P-Si/RTA-1000°C anode after 200 cycles.

Variable capacity level

To further test the stability of P-Si/RTA-1000°C, a variable capacity level (Q-evaluation) at a constant current density of 1 mA cm⁻² but changing voluntarily the duration of lithitation was conducted to examine if the sample can withstand high-capacity levels. As presented in Figure 6a, the sample was subsequently subjected in a controlled manner to 3, 5, 10, and 20 mAh cm⁻² for 5 cycles for each discharge capacity. Additional 5 cycles at 3 mAh cm⁻² were then performed to check the state of the battery.

The corresponding potential curves of the first cycle for each surface capacity are shown in Figure 6b. Typical Si cycling profiles can be observed [59–61,64] and Figure 6c displays the differential capacity curves for the first cycle of each step of the Q-rate.

During lithiation for various capacity levels, peaks at 0.2 V and 0.1 V can be seen due to the nucleation process and the stepwise lithiation of c-Si leading to the formation of a-Li_xSi [65]. In the highest Q-rate evaluated, 20 mAh cm⁻², a sharp cathodic peak at 0.2 V for the lithiation process is observed. Dubarry *et al.* [66] have suggested that a decrease in the intensity of these peaks indicates a loss of active material involved in the reaction. In our case, the increase in peak intensity can be attributed to an increased amount of lithiated active material and an incomplete delithiation process during previous cycles. This suggests that when lithiation is carried out at 20 mAh cm⁻², a greater amount of silicon reacts due to the deeper lithiation into the porous layer and, most probably, to the lithiation of the wafer underneath.

In the case of delithiation, two broad peaks can be seen in the anodic process, which corresponds to a single-phase reaction. It is the transformation from a lithium-rich amorphous Li_xSi to a lithium-less amorphous Li_xSi phase. There was no sign of a prominent anodic peak, which would have been present in a two-phase reaction from c-Li₁₅Si₄ to a-Si.

It should be noted that as ~44% of the porous layer is lithiated at 3 mAh cm⁻², it is then expected that for 10 and 20 mAh cm⁻², the lithiation reached the wafer underneath, leading to potential degradation of the on-chip anode. As a matter of fact, in our case, increasing the areal capacity is obtained by increasing the thickness of the porous layer involved in the lithiation mechanism. Attaining very high areal capacity without deteriorating the wafer underneath requires a greater porous thickness. Thus, post-mortem SEM images shown in Figure 6d do not indicate any gray contrast in the porous layer, contrary to the previous section (Fig. 5d). This suggests that the whole porous layer has been lithiated during cycling. Several cracks are observed, but their propagation stops at the interface between the porous layer and the bulk Si layer. This effect preserves the integrity of the sample without breaking it into several parts (Fig. 6d inset). It must be noted that despite the deterioration of the porous layer, probably due to the large capacity levels, the cell is still running when the capacity level is re-established at 3 mAh cm⁻² (Fig. 6a). The postmortem analysis of the porous layer after the whole cycling test shows a thickness of 92 μm, revealing an expansion of the porous layer of approximately 270%.

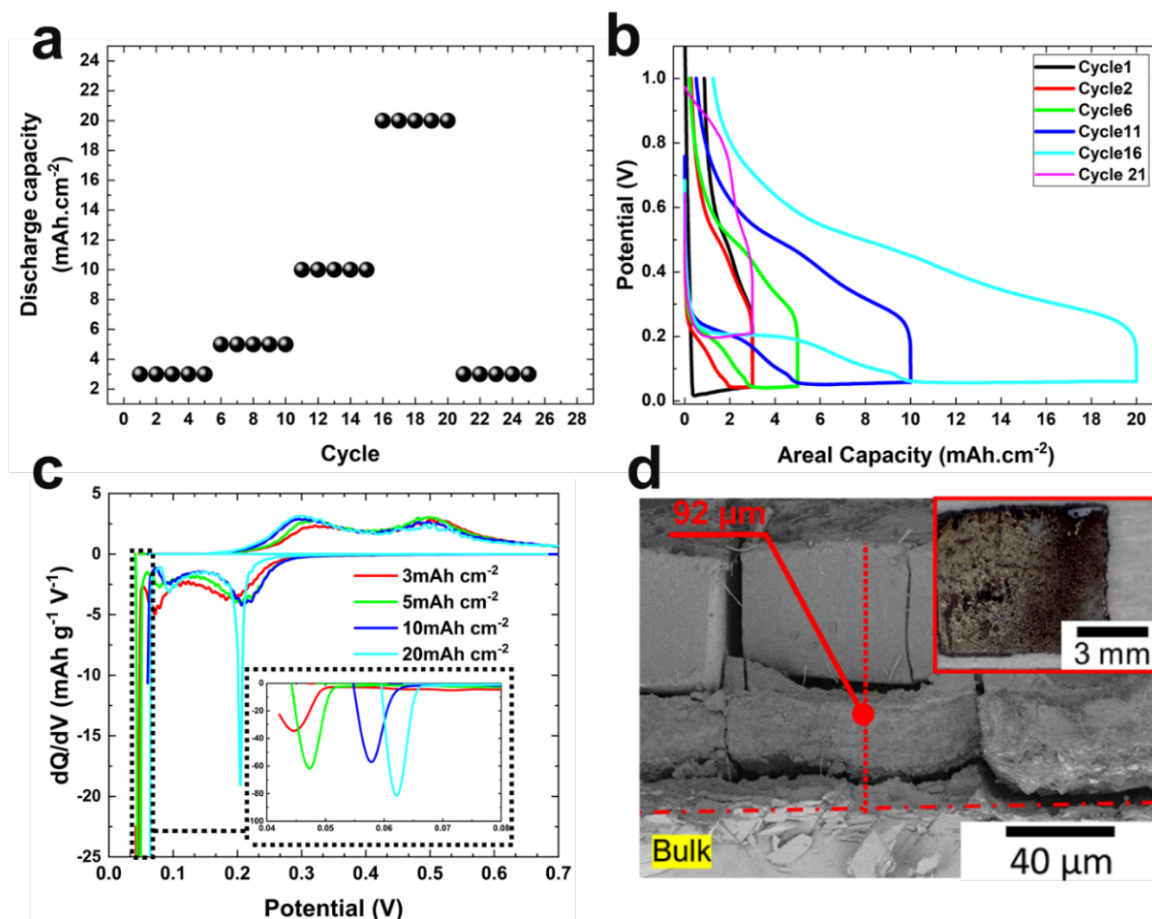


Figure 4-6. Electrochemical and structural properties of P-Si/RTA-1000°C. a) Sequence of areal-capacity levels. b) Voltage-capacity profiles at a current density of 1 mA cm⁻² for the different capacities. c) Differential capacity curves of the first cycle of each capacity level. d) Post-mortem SEM characterization and macro-observation showing structural integrity of the P-Si/RTA-1000°C anode after reaching 20 mAh cm⁻².

These results indicate that this architecture based on a sandwich structure remains functional even after high capacity levels and allows to mitigate the damage during cycling by confining the cracks inside the porous layer and maintaining excellent electrochemical behavior.

4.4.4. Discussion

Several investigations have been reported using Si-based anodes for applications in micro-LiBs. In Table 1, the different performances and techniques used in Si electrode fabrication

are listed. Among these works, the recently patterned Si-negative electrode by a lithography process [40] shows the highest end areal capacity of 9-10 mAh cm⁻² after 100 cycles. Our process and architecture detailed in this work reached 9 mAh cm⁻² without capacity fading after 200 cycles (Fig. S9).

Tableau 4-1 Comparison of performances of the sandwich-like structure obtained by electrochemical etching and RTA treatment with state-of-the-art Si-based anode for micro-Li-ion batteries

Number of cycles	Initial areal capacity (mAh cm ⁻²)	End areal capacity (mAh cm ⁻²)	Mass loading mg/cm ²	C-rate	Si fabrication process	Ref.
40	14	5.4	4.6	-	Catalyst-free CVD	[38]
300	4.1	2.2	1.6	C/20	Catalyst-free CVD	[14]
100	5	2.7	2.47	C/5	CVD	[39]
100	9~10	9~10	-	C/4	Lithography	[40]
50	7	3.5	1.5	-	CVD	[67]
300	3.5	1.5	4	-	Electrochemical etching	[68]
100	2.5	1.82	1	C/20	Magnesiothermic reduction reaction (MRR)	[69]
1000	1	1	-	C/9	Electroch. etching/RTA	This work
320	3	3	-	C/9	Electroch. etching/RTA	This work
50	6.2	6.2	1.74	C/40	Electroch. etching/RTA	This work
200	9	9	-	C/9	Electroch. etching/RTA	This work

The cycle life of the Si-based electrodes is mostly dependent on the mechanical degradations induced during electrochemical cycling. The large stresses related to volume expansion explain why single-crystalline materials show mechanical breaking during the first cycles and why nanostructuring is helpful (Fig. S5) [70]. During the lithiation of Si

single crystal (c-Si), cracks are initiated at the surface during the first cycles [71,72]. Then, the propagation is rapid, perpendicularly to the surface in the electrochemically amorphized Si (a-Li_xSi) until it reaches the a-Li_xSi/c-Si interface. Then, the cracks deviate along this interface, causing delamination [73]. As c-Si is a brittle material, the crack may still propagate and cross the whole structure, leading the wafer to break into pieces (see Figure S5). Nanostructuring, with an amount of free volume, allows for volume expansion and therefore stress accommodation, which reduces the probability of generating cracks [74]. However, the results shown in previous sections highlight that nanostructuring is not sufficient or, at least, must be optimized. As a matter of fact, P-Si (RT) has the smallest pore size but does not show the best electrochemical and stability performances. Thermal annealing and induced structural modification play a key role in improving performance.

Recently, it has been proposed that the mechanical properties of the architecture play a significant role in its structural stability. For instance, a study proposed an architecture based on nano-vaults that showed extended stability with a high specific capacity [25]. This structure is made of a columnar structure showing arches on the top surface, where the columns touch. Using nanoindentation techniques, it was found that the best-performing samples were those with the highest Young's modulus when tested perpendicularly to the sample surface.

Therefore, following this example, nano-indentation tests have been performed on our samples. First, tests with spherical indenters showed a value of the Young's modulus of 49 ± 2 GPa, 58 ± 1 , and 51 ± 1 for P-Si (RT), P-Si/RTA-800°C, and P-Si/RTA-1000°C, respectively. The value obtained for P-Si (RT) is in good agreement with the value expected for porous silicon at 40% [75]. The value for P-Si/RTA-1000°C is also in the same range, indicating that the closing of the surface porosity on a thickness of 1 μm does not significantly influence the modulus of elasticity measurements that probe much larger volume (more than 20 times the prescribed penetration depth, here of 1 μm). From these results, it appears that Young's modulus is not a discriminating parameter in explaining cycling stability. During nanoindentation tests, it was noticed that P-Si (RT) and P-Si/RTA-800°C have perfect elastic behavior (no residual mark of the indenter after test, no hysteresis in the loading/unloading curves (Fig. S10), contrary to P-Si/RTA-1000°C,

showing an energy dissipation during testing, associated with a residual imprint of the surface (Fig. S10d). Therefore, it appears that P-Si/RTA-1000°C is a more damageable structure (i.e., with local microcracking under the imprint but no localization in macrocracks at the surface), contrary to the two other samples that are more resistant. In addition to the tests with relatively large spheres (600 μm in diameter), leading to a relatively large probed volume, new nano-indentation tests in Berkovich configuration (sharp tip) were performed to access the local hardness, i.e., the irreversible behavior of the three different samples. Results are given in Figure 7, showing the evolution of hardness versus penetration depth (displacement of the indenter). The hardness of P-Si (RT) and P-Si/RTA-800°C ranges between 2 and 3 GPa and is rather constant with respect to the indenter displacement. The situation is different for P-Si/RTA-1000°C, which exhibits a gradient of hardness along the depth. Near the surface, the hardness is first similar to the two other samples (~ 2 GPa), but then shows a maximum hardness of 2.6 GPa at ~ 500 nm before decreasing to 1.7 GPa.

The evolution of the hardness with the penetrating depth suggests that the structure is not homogeneous and that the top layer plays a significant role in P-Si/RTA-1000°C. This layer of higher hardness corresponds to the densified layer obtained by surface annealing as observed by SEM (Fig. 1) and can be considered a silicon thin film. In this case, the critical fracture stress, $\sigma_{fracture}$, increases as the film thickness decreases. According to the Griffith-Irwin relation, the critical fracture stress can be estimated by [76] and references therein

$$\sigma_{fracture} = K / \sqrt{\pi d} \quad \text{Eq. 2}$$

where K is the fracture toughness (of the order of $1 \text{ MPa m}^{1/2}$ in the case of silicon [77]) and d is the film thickness. Considering a film thickness of $1 \mu\text{m}$ as observed on SEM images (Fig. 1), $\sigma_{fracture}$ is then of the order of GPa, which is the order of the maximum stress appearing during the lithiation [16].

It appears that the nearly dense $1 \mu\text{m}$ thick layer at the sample surface of P-Si/RTA-1000°C limits the propensity of cracks to propagate into the structure during electrochemical tests. It is established that cracks must propagate by $\sim 5\text{-}8 \mu\text{m}$ in depth to allow deflection and delamination of the domains [73]. In our case, to release the elastic energy, the sandwich-

like structure shows a collection of micro-cracks that do not propagate far enough to generate delamination, as observed in Figure 4 in the top view of P-Si/RTA-1000°C.

In addition, as the hardness decreases with the penetration depth, the RTA treatment not only modifies the surface (densification) but also the bulk structure. Indeed, in brittle materials, cracks propagate along the path of maximum strain energy release. However, this is mitigated by the nature of the microstructure of the materials. As a matter of fact, sufficiently large pores may act as obstacles to crack propagation and favor multiple microcracking between pores rather than the propagation of long macrocracks [78].

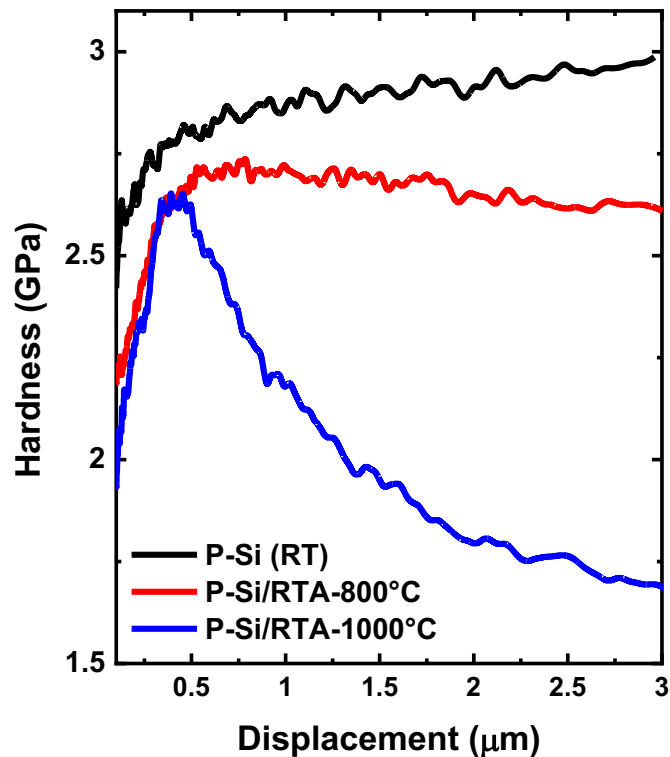


Figure 7. Hardness evolution of P-Si (RT), P-Si/RTA-800°C, and P-Si/RTA-1000°C before cycling vs displacement obtained by nanoindentation using Berkovich indenter. The first 200 nm of displacement are considered as not relevant as sample surface roughness can influence the measurements.

Additional factors may also play a critical role, in particular, by considering the anisotropic growth of the lithiated silicon, as illustrated in ref. [73]. It is now established that the expansion during lithiation of c-Si occurs preferentially in the $\langle 110 \rangle$ directions. The

anisotropic growth can lead to the merging of nanostructures and the generation of compressive stresses [73], finally resulting in a network of orthogonal surface cracks. In our case, the wafer is oriented along the $\langle 100 \rangle$ direction, and it is well-known that electrochemical etching preserves the crystalline orientation [79–81]. Thus, during lithiation, the tree-like structure obtained after etching will preferentially grow laterally. The columns can come into contact, i.e., merging of the growing edges, which will generate internal compressive stresses in lateral directions, which can lead to cracks. As shown in Figure 1, annealing modified both the pore size and morphology. First, the tree-like (anisotropic) structure is replaced by a more isotropic structure with spherical pores. This change in the morphology and size of the pores must influence the lithiation-induced internal stress field, which must be more homogeneous and have fewer critical stress concentrations, thus reducing the probability of cracks. This is illustrated in Ref. [73] where the round corner of the micro-pillars expands significantly less than the edges.

Finally, both the sandwich structure (top dense layer / porous layer / silicon substrate) and the porous architecture of the internal layer limit the propagation of cracks during lithiation, favoring local damage and limiting the localization in macrocracks that impacts the electrochemical behavior.

4.4.5. Conclusion

In this work, we have developed a novel silicon-based architecture as an anode for on-chip batteries. Its fabrication involved electrochemical etching followed by rapid thermal annealing processes, leading to a surface transformation. The resulting sandwich-like structure consists of the combination of a densified thin Si layer ($\sim 1 \mu\text{m}$) on top of a mesoporous layer ($\sim 25 \mu\text{m}$). This architecture simultaneously demonstrates good electrochemical performance with apparent enhanced Coulombic efficiency and stable areal capacity, combined with high mechanical stability during lithiation/delithiation processes.

If the general design of the anode structure appears clearly, additional key insights are also established. Pore size and shape are certainly important parameters. The amount of spherical pores helps reduce the volume expansion by making the structure more isotropic and breaking the easiest path for crack propagation. Second, the size of the pores must be

optimized to allow a homogeneous lithiation-induced expansion without merging and inducing local stresses. Finally, one of the main points is that this is not the structure with the highest mechanical properties that provides the best performance.

The structure must be a composite of a thin layer of silicon on top of an isotropic structure of porous layers. The top prevents the propagation of cracks and reduces the specific surface of the electrode (to better control the SEI growth), while the porous part allows for accommodating the volume expansion due to the lithiation.

Additionally, several parameters can be tuned to optimize the structure and adapt it to the desired performance. For instance, the thickness of the porous layer (in this work fixed to 25 microns) can be increased for very high areal capacity ($>10 \text{ mAh cm}^{-2}$). This point allows adjusting the design to the requirements of the targeted microbatteries (a compromise between the capacity and the thickness of the microbatteries).

This on-chip architecture considerably simplifies the fabrication process of batteries by eliminating some steps and downsizing the dimensions with relative ease of implementation in the microelectronics industry. Moreover, our novel structure brings new potential to the design of new materials for microbatteries but can be extended to other applications in which device thickness is a key concern.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Supplementary materials

Supplementary material associated with this article can be found, in the online version, at doi:

- [1] J.M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries., *Nature*. 414 (2001) 359–67. <https://doi.org/10.1038/35104644>.
- [2] L. Da Xu, W. He, S. Li, Internet of things in industries: A survey, *IEEE Trans Industr Inform*. 10 (2014) 2233–2243. <https://doi.org/10.1109/TII.2014.2300753>.
- [3] Y. Jin, B. Zhu, Z. Lu, N. Liu, J. Zhu, Challenges and recent progress in the development of Si anodes for lithium-ion battery, *Adv Energy Mater*. 7 (2017) 1–17. <https://doi.org/10.1002/aenm.201700715>.
- [4] M. Sternad, M. Forster, M. Wilkening, The microstructure matters: Breaking down the barriers with single crystalline silicon as negative electrode in Li-ion batteries, *Sci Rep*. 6 (2016) 2–9. <https://doi.org/10.1038/srep31712>.
- [5] L. Sun, Y. Liu, R. Shao, J. Wu, R. Jiang, Z. Jin, Recent progress and future perspective on practical silicon anode-based lithium ion batteries, *Energy Storage Mater*. 46 (2022) 482–502. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.01.042>.
- [6] D.S. Gardner, C.W. Holzwarth, Y. Liu, S.B. Clendenning, W. Jin, B.K. Moon, C. Pint, Z. Chen, E.C. Hannah, C. Chen, C. Wang, E. Mäkilä, R. Chen, T. Aldridge, J.L. Gustafson, Integrated on-chip energy storage using passivated nanoporous-silicon electrochemical capacitors, *Nano Energy*. 25 (2016) 68–79. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2016.04.016>.
- [7] J.I. Hur, L.C. Smith, B. Dunn, High Areal Energy Density 3D Lithium-Ion Microbatteries, *Joule*. 2 (2018) 1187–1201. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2018.04.002>.
- [8] A. Reyes Jiménez, R. Klöpsch, R. Wagner, U.C. Rodehorst, M. Kolek, R. Nölle, M. Winter, T. Placke, A Step toward High-Energy Silicon-Based Thin Film Lithium Ion Batteries, *ACS Nano*. 11 (2017) 4731–4744. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b00922>.
- [9] J.L. Gonzalez, A. Rubio, F. Moll, Human Powered Piezoelectric Batteries to Supply Power to Wearable Electronic Devices, *International Journal of the Society of Materials Engineering for Resources*. 10 (2002) 34–40. <https://doi.org/10.5188/ijmsmer.10.34>.
- [10] M. Nasreldin, R. Delattre, M. Ramuz, C. Lahuec, T. Djenizian, J.-L. de Bougrenet de la Tocnaye, Flexible Micro-Battery for Powering Smart Contact Lens, *Sensors*. 19 (2019) 2062. <https://doi.org/10.3390/s19092062>.

- [11] J.M. Tarascon, Material science as a cornerstone driving battery research, *Nat Mater.* 21 (2022) 979–982. <https://doi.org/10.1038/s41563-022-01342-x>.
- [12] E. Pomerantseva, F. Bonaccorso, X. Feng, Y. Cui, Y. Gogotsi, Energy storage: The future enabled by nanomaterials, *Science* (1979). 366 (2019). <https://doi.org/10.1126/science.aan8285>.
- [13] M. Fichtner, K. Edström, E. Ayerbe, M. Berecibar, A. Bhowmik, I.E. Castelli, S. Clark, R. Dominko, M. Erakca, A.A. Franco, A. Grimaud, B. Horstmann, A. Latz, H. Lorrmann, M. Meeus, R. Narayan, F. Pammer, J. Ruhland, H. Stein, T. Vegge, M. Weil, Rechargeable Batteries of the Future—The State of the Art from a BATTERY 2030+ Perspective, *Adv Energy Mater.* 12 (2022). <https://doi.org/10.1002/aenm.202102904>.
- [14] G.A. Collins, S. Kilian, H. Geaney, K.M. Ryan, A Nanowire Nest Structure Comprising Copper Silicide and Silicon Nanowires for Lithium-Ion Battery Anodes with High Areal Loading, *Small.* 17 (2021). <https://doi.org/10.1002/sml.202102333>.
- [15] H. Schmidt, B. Jerliu, E. Hüger, J. Stahn, Volume expansion of amorphous silicon electrodes during potentiostatic lithiation of Li-ion batteries, *Electrochem Commun.* 115 (2020) 106738. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106738>.
- [16] A. Saidi, A. Tanguy, M. Fourmeau, G. Molnár, A. Boucherif, D. Machon, Coupling between mechanical stresses and lithium penetration in a lithium ion battery, *Mechanics of Materials.* 177 (2023) 104532. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2022.104532>.
- [17] M.T. McDowell, F.J.Q. Cortes, A.C. Thenuwara, J.A. Lewis, Toward High-Capacity Battery Anode Materials: Chemistry and Mechanics Intertwined, *Chemistry of Materials.* 32 (2020) 8755–8771. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.0c02981>.
- [18] S. Chiluwal, N. Sapkota, A.M. Rao, R. Podila, Three-Dimensional Si Anodes with Fast Diffusion, High Capacity, High Rate Capability, and Long Cycle Life, *ACS Appl Mater Interfaces.* 12 (2020) 34763–34770. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c05888>.
- [19] Y. Cui, Y. Li, W. Li, J. Zhao, H.-W. Lee, N. Liu, Z. Lu, Nonfilling Carbon Coating of Porous Silicon Micrometer-Sized Particles for High-Performance, *ACS Nano.* 9 (2015) 2540–2547.

- [20] J. Chen, X. Fan, Q. Li, H. Yang, M.R. Khoshi, Y. Xu, S. Hwang, L. Chen, X. Ji, C. Yang, H. He, C. Wang, E. Garfunkel, D. Su, O. Borodin, C. Wang, Electrolyte design for LiF-rich solid–electrolyte interfaces to enable high-performance microsized alloy anodes for batteries, *Nat Energy*. 5 (2020) 386–397. <https://doi.org/10.1038/s41560-020-0601-1>.
- [21] S. Cangaz, F. Hippauf, F.S. Reuter, S. Doerfler, T. Abendroth, H. Althues, S. Kaskel, Enabling High-Energy Solid-State Batteries with Stable Anode Interphase by the Use of Columnar Silicon Anodes, *Adv Energy Mater.* 10 (2020). <https://doi.org/10.1002/aenm.202001320>.
- [22] Z. Favors, H.H. Bay, Z. Mutlu, K. Ahmed, R. Ionescu, R. Ye, M. Ozkan, C.S. Ozkan, Towards Scalable Binderless Electrodes: Carbon Coated Silicon Nanofiber Paper via Mg Reduction of Electrospun SiO₂ Nanofibers, *Sci Rep.* 5 (2015) 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep08246>.
- [23] M.H. Park, M.G. Kim, J. Joo, K. Kim, J. Kim, S. Ahn, Y. Cui, J. Cho, Silicon nanotube battery anodes, *Nano Lett.* 9 (2009) 3844–3847. <https://doi.org/10.1021/nl902058c>.
- [24] Y. Son, J. Ma, N. Kim, T. Lee, Y. Lee, J. Sung, S.H. Choi, G. Nam, H. Cho, Y. Yoo, J. Cho, Quantification of Pseudocapacitive Contribution in Nanocage-Shaped Silicon–Carbon Composite Anode, *Adv Energy Mater.* 9 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1002/aenm.201803480>.
- [25] M. Haro, P. Kumar, J. Zhao, P. Koutsogiannis, A.J. Porkovich, Z. Ziadi, T. Bouloumis, V. Singh, E.J. Juarez-Perez, E. Toulkeridou, K. Nordlund, F. Djurabekova, M. Sowwan, P. Grammatikopoulos, Nano-vault architecture mitigates stress in silicon-based anodes for lithium-ion batteries, *Commun Mater.* 2 (2021) 1–10. <https://doi.org/10.1038/s43246-021-00119-0>.
- [26] B. Wang, W. Li, T. Wu, J. Guo, Z. Wen, Self-template construction of mesoporous silicon submicrocube anode for advanced lithium ion batteries, *Energy Storage Mater.* 15 (2018) 139–147. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.03.025>.

- [27] W. An, B. Gao, S. Mei, B. Xiang, J. Fu, L. Wang, Q. Zhang, P.K. Chu, K. Huo, Scalable synthesis of ant-nest-like bulk porous silicon for high-performance lithium-ion battery anodes, *Nat Commun.* 10 (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-09510-5>.
- [28] S. Li, W. Ma, B. Luo, F. Xi, Z. Zhang, X. Wan, X. Chen, R. Chen, L. Wang, High-performance porous silicon/nanosilver anodes from industrial low-grade silicon for lithium-ion batteries, *ACS Appl Mater Interfaces.* 12 (2020) 49080–49089. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14157>.
- [29] H. Jia, X. Li, J. Song, X. Zhang, L. Luo, Y. He, B. Li, Y. Cai, S. Hu, X. Xiao, C. Wang, K.M. Rosso, R. Yi, R. Patel, J.G. Zhang, Hierarchical porous silicon structures with extraordinary mechanical strength as high-performance lithium-ion battery anodes, *Nat Commun.* 11 (2020) 1–9. <https://doi.org/10.1038/s41467-020-15217-9>.
- [30] A. Roland, A. Dupuy, D. Machon, F. Cunin, N. Louvain, B. Fraisse, A. Boucherif, L. Monconduit, In-depth study of annealed porous silicon: Understand the morphological properties effect on negative LiB electrode performance, *Electrochim Acta.* 323 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134758>.
- [31] W. Li, X. Guo, Y. Lu, L. Wang, A. Fan, M. Sui, H. Yu, Amorphous nanosized silicon with hierarchically porous structure for high-performance lithium ion batteries, *Energy Storage Mater.* 7 (2017) 203–208. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2017.02.003>.
- [32] X. Han, H. Chen, J. Liu, H. Liu, P. Wang, K. Huang, C. Li, S. Chen, Y. Yang, A peanut shell inspired scalable synthesis of three-dimensional carbon coated porous silicon particles as an anode for lithium-ion batteries, *Electrochim Acta.* 156 (2015) 11–19. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.01.051>.
- [33] X. Han, H. Chen, X. Li, J. Wang, C. Li, S. Chen, Y. Yang, Interfacial nitrogen stabilizes carbon-coated mesoporous silicon particle anodes, *J Mater Chem A Mater.* 4 (2015) 434–442. <https://doi.org/10.1039/c5ta08297h>.
- [34] L. Oakes, A. Westover, J.W. Mares, S. Chatterjee, W.R. Erwin, R. Bardhan, S.M. Weiss, C.L. Pint, Surface engineered porous silicon for stable, high performance electrochemical supercapacitors, *Sci Rep.* 3 (2013) 1–7. <https://doi.org/10.1038/srep03020>.

- [35] X. Sun, H. Huang, K.L. Chu, Y. Zhuang, Anodized macroporous silicon anode for integration of lithium-ion batteries on chips, *J Electron Mater.* 41 (2012) 2369–2375. <https://doi.org/10.1007/s11664-012-2147-x>.
- [36] A. Dupuy, A. Roland, M.R. Aziziyan, S. Sauze, D. Machon, R. Arès, A. Boucherif, Monolithic integration of mesoporous germanium: A step toward high-performance on-chip anode, *Mater Today Commun.* 26 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2020.101820>.
- [37] A.S. Westover, D. Freudiger, Z.S. Gani, K. Share, L. Oakes, R.E. Carter, C.L. Pint, On-chip high power porous silicon lithium ion batteries with stable capacity over 10000 cycles, *Nanoscale.* 7 (2015) 98–103. <https://doi.org/10.1039/c4nr04720f>.
- [38] D. Schneier, N. Harpak, S. Menkin, G. Davidi, M. Goor, E. Mados, G. Ardel, F. Patolsky, D. Golodnitsky, E. Peled, Analysis of Scale-up Parameters in 3D Silicon-Nanowire Lithium-Battery Anodes, *J Electrochem Soc.* 167 (2020) 050511. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab6f5a>.
- [39] L. Leveau, B. Laïk, J.P. Pereira-Ramos, A. Gohier, P. Tran-Van, C.S. Cojocar, Silicon nano-trees as high areal capacity anodes for lithium-ion batteries, *J Power Sources.* 316 (2016) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.03.053>.
- [40] M. Sternad, G. Hirtler, M. Sorger, D. Knez, K. Karlovsky, M. Forster, H.M.R. Wilkening, A Lithium-Silicon Microbattery with Anode and Housing Directly Made from Semiconductor Grade Monocrystalline Si, *Adv Mater Technol.* 7 (2022). <https://doi.org/10.1002/admt.202100405>.
- [41] P. Roy, S.K. Srivastava, Nanostructured anode materials for lithium ion batteries, *J Mater Chem A Mater.* 3 (2015) 2454–2484. <https://doi.org/10.1039/c4ta04980b>.
- [42] G. Korotcenkov, B.K. Cho, Silicon porosification: State of the art, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences.* 35 (2010) 153–260. <https://doi.org/10.1080/10408436.2010.495446>.

- [43] F. Blaffart, A. Boucherif, V. Aimez, R. Arès, Control of mesoporous silicon initiation by cathodic passivation, *Electrochem Commun.* 36 (2013) 84–87. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2013.09.015>.
- [44] A. Dupuy, M.R. Aziziyan, D. Machon, R. Arès, A. Boucherif, Anisotropic mesoporous germanium nanostructures by fast bipolar electrochemical etching, *Electrochim Acta.* 378 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.137935>.
- [45] E. Guillermain, Dispositifs nanophotoniques à ondes de surface en silicium poreux: technologie et application à la bio-détection. Thesis, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 2007.
- [46] X.G. Zhang, S.D. Collins, R.L. Smith, Porous Silicon Formation and Electropolishing of Silicon by Anodic Polarization in HF Solution, *J Electrochem Soc.* 136 (1989) 1561–1565. <https://doi.org/10.1149/1.2096961>.
- [47] G. Müller, M. Nerding, N. Ott, H.P. Strunk, R. Brendel, Sintering of porous silicon, *Physica Status Solidi A Appl Res.* 197 (2003) 83–87. <https://doi.org/10.1002/pssa.200306472>.
- [48] N. Ott, M. Nerding, G. Müller, R. Brendel, H.P. Strunk, Structural changes in porous silicon during annealing, *Physica Status Solidi A Appl Res.* 197 (2003) 93–97. <https://doi.org/10.1002/pssa.200306474>.
- [49] Y.H. Ogata, N. Yoshimi, R. Yasuda, T. Tsuboi, T. Sakka, A. Otsuki, Structural change in p-type porous silicon by thermal annealing, *J Appl Phys.* 90 (2001) 6487–6492. <https://doi.org/10.1063/1.1416862>.
- [50] M.Y. Ghannam, A.S. Alomar, J. Poortmans, R.P. Mertens, Interpretation of macropore shape transformation in crystalline silicon upon high temperature processing, *J Appl Phys.* 108 (2010). <https://doi.org/10.1063/1.3462448>.
- [51] I. Kuzma-Filipek, Sintering of Porous Silicon, in: L. Canham (Ed.), *Handbook of Porous Silicon*, Springer International Publishing, Cham, 2018: pp. 901–911. https://doi.org/10.1007/978-3-319-71381-6_62.

- [52] M.B. Pinson, M.Z. Bazant, Theory of SEI Formation in Rechargeable Batteries: Capacity Fade, Accelerated Aging and Lifetime Prediction, *J Electrochem Soc.* 160 (2013) A243–A250. <https://doi.org/10.1149/2.044302jes>.
- [53] C.C. Nguyen, B.L. Lucht, Comparative Study of Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate for Silicon Anodes in Lithium Ion Batteries, *J Electrochem Soc.* 161 (2014) A1933–A1938. <https://doi.org/10.1149/2.0731412jes>.
- [54] M.N. Obrovac, L.J. Krause, Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder, *J Electrochem Soc.* 154 (2007) A103. <https://doi.org/10.1149/1.2402112>.
- [55] L. Xie, H. Liu, S. Lin, X. Yang, M. Qi, L. Zhu, Y. Guo, G. Guo, Modified SiO hierarchical structure materials with improved initial coulombic efficiency for advanced lithium-ion battery anodes, *RSC Adv.* 9 (2019) 11369–11376. <https://doi.org/10.1039/C9RA00778D>.
- [56] Z. Karkar, D. Mazouzi, C.R. Hernandez, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, Threshold-like dependence of silicon-based electrode performance on active mass loading and nature of carbon conductive additive, *Electrochim Acta.* 215 (2016) 276–288. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.118>.
- [57] T. Wada, T. Ichitsubo, K. Yubuta, H. Segawa, H. Yoshida, H. Kato, Bulk-nanoporous-silicon negative electrode with extremely high cyclability for lithium-ion batteries prepared using a top-down process, *Nano Lett.* 14 (2014) 4505–4510. <https://doi.org/10.1021/nl501500g>.
- [58] U. Kasavajjula, C. Wang, A.J. Appleby, Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells, *J Power Sources.* 163 (2007) 1003–1039. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.09.084>.
- [59] L. Zhang, C. Zhao, Y. Lin, M. Wu, T. Zhao, A high-performance lithiated silicon-sulfur battery enabled by fluorinated ether electrolytes, *J Mater Chem A Mater.* 9 (2021) 25426–25434. <https://doi.org/10.1039/d1ta05734k>.
- [60] F. Farmakis, C. Elmasides, P. Fanz, M. Hagen, N. Georgoulas, High energy density amorphous silicon anodes for lithium ion batteries deposited by DC sputtering, *J Power Sources.* 293 (2015) 301–305. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.05.083>.

- [61] B. Laïk, D. Ung, A. Caillard, C.S. Cojocaru, D. Pribat, J.P. Pereira-Ramos, An electrochemical and structural investigation of silicon nanowires as negative electrode for Li-ion batteries, *Journal of Solid State Electrochemistry*. 14 (2010) 1835–1839. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1045-5>.
- [62] C. Shen, M. Ge, L. Luo, X. Fang, Y. Liu, A. Zhang, J. Rong, C. Wang, C. Zhou, In Situ and Ex Situ TEM Study of Lithiation Behaviours of Porous Silicon Nanostructures, *Sci Rep*. 6 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep31334>.
- [63] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, *Microscopy and X-Ray Microanalysis*, n.d.
- [64] H. Gao, L. Xiao, I. Plümel, G.L. Xu, Y. Ren, X. Zuo, Y. Liu, C. Schulz, H. Wiggers, K. Amine, Z. Chen, Parasitic Reactions in Nanosized Silicon Anodes for Lithium-Ion Batteries, *Nano Lett*. 17 (2017) 1512–1519. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.6b04551>.
- [65] C.C. Nguyen, B.L. Lucht, Comparative Study of Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate for Silicon Anodes in Lithium Ion Batteries, *J Electrochem Soc*. 161 (2014) A1933–A1938. <https://doi.org/10.1149/2.0731412jes>.
- [66] M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu, B.Y. Liaw, Incremental capacity analysis and close-to-equilibrium OCV measurements to quantify capacity fade in commercial rechargeable lithium batteries, *Electrochemical and Solid-State Letters*. 9 (2006). <https://doi.org/10.1149/1.2221767>.
- [67] S. Jing, H. Jiang, Y. Hu, C. Li, Directly grown Si nanowire arrays on Cu foam with a coral-like surface for lithium-ion batteries, *Nanoscale*. 6 (2014) 14441–14445. <https://doi.org/10.1039/C4NR05469E>.
- [68] X. Li, M. Gu, S. Hu, R. Kennard, P. Yan, X. Chen, C. Wang, M.J. Sailor, J.G. Zhang, J. Liu, Mesoporous silicon sponge as an anti-pulverization structure for high-performance lithium-ion battery anodes, *Nat Commun*. 5 (2014). <https://doi.org/10.1038/ncomms5105>.
- [69] T. Yoon, T. Bok, C. Kim, Y. Na, S. Park, K.S. Kim, Mesoporous Silicon Hollow Nanocubes Derived from Metal-Organic Framework Template for Advanced Lithium-Ion

- Battery Anode, ACS Nano. 11 (2017) 4808–4815. <https://doi.org/10.1021/acsnano.7b01185>.
- [70] H. Wu, Y. Cui, Designing nanostructured Si anodes for high energy, *Nano Today*. 7 (2012) 414–429.
- [71] L.Y. Beaulieu, K.W. Eberman, R.L. Turner, L.J. Krause, J.R. Dahna, Colossal reversible volume changes in lithium alloys, *Electrochemical and Solid-State Letters*. 4 (2001). <https://doi.org/10.1149/1.1388178>.
- [72] A. Ronneburg, M. Osenberg, K. Dong, A. Hilger, E. Härk, L. Silvi, I. Manke, M. Ballauff, S. Risse, Morphological evolution of a single crystal silicon battery electrode during lithiation and delithiation: An operando phase-contrast imaging study, *Energy Storage Mater.* 32 (2020) 377–385. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2020.06.007>.
- [73] F. Shi, Z. Song, P.N. Ross, G.A. Somorjai, R.O. Ritchie, K. Komvopoulos, Failure mechanisms of single-crystal silicon electrodes in lithium-ion batteries, *Nat Commun.* 7 (2016) 1–8. <https://doi.org/10.1038/ncomms11886>.
- [74] T. Mu, L. Xiang, X. Wan, S. Lou, C. Du, P. Zuo, G. Yin, Ultrahigh areal capacity silicon anodes realized via manipulating electrode structure, *Energy Storage Mater.* 53 (2022) 958–968. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2022.10.021>.
- [75] H. Magoaric, A. Danescu, Modeling macroscopic elasticity of porous silicon, *Physica Status Solidi (C) Current Topics in Solid State Physics*. 6 (2009) 1680–1684. <https://doi.org/10.1002/pssc.200881053>.
- [76] J.R. Szczech, S. Jin, Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes, *Energy Environ Sci.* 4 (2011) 56–72. <https://doi.org/10.1039/c0ee00281j>.
- [77] I. Chasiotis, S.W. Cho, K. Jonnalagadda, Fracture toughness and subcritical crack growth in polycrystalline silicon, *Journal of Applied Mechanics, Transactions ASME*. 73 (2006) 714–722. <https://doi.org/10.1115/1.2172268>.
- [78] S. Meille, M. Lombardi, J. Chevalier, L. Montanaro, Mechanical properties of porous ceramics in compression: On the transition between elastic, brittle, and cellular behavior,

J Eur Ceram Soc. 32 (2012) 3959–3967.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2012.05.006>.

[79] M.I.J. Beale, N.G. Chew, M.J. Uren, A.G. Cullis, J.D. Benjamin, Microstructure and formation mechanism of porous silicon, *Appl Phys Lett.* 46 (1985) 86–88.
<https://doi.org/10.1063/1.95807>.

[80] L. Canham, Handbook of Porous Silicon, in: L.C. (ed.) (Ed.), Handbook of Porous Silicon, Springer International Publishing, Switzerland, 2014: pp. 23–31.
<https://doi.org/10.1007/978-3-319-05744-6>.

[81] M.J. Sailor, Porous Silicon in Practice, 2012. <https://doi.org/10.1002/9783527641901>.

Supplementary Information

High-areal-capacity Si architecture as an on-chip anode for lithium-ion batteries

Sofiane Abdelouhab^{a,b*}, Graniel Harne A. Abrenica^{a,b}, Alexandre Heitz^c, Sylvain Meille^d,
Lionel Roué^c, Abderraouf Boucherif^{a,b}, Denis Machon^{a,b,e,*}

^a Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard de l'université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada

^b Laboratoire Nanotechnologies et Nanosystèmes (LN2) - CNRS IRL-3463 Institut Interdisciplinaire d'Innovation Technologique (3IT), Université de Sherbrooke, 3000 Boulevard de l'université, Sherbrooke, J1K OA5 Québec, Canada

^c Institut National de la Recherche Scientifique – Centre Énergie Matériaux Télécommunications (INRS-EMT), 1650 boulevard Lionel Boulet, Varennes, QC, J3X 1P7, Canada

^d INSA Lyon, UCBL, CNRS, MATEIS, UMR 5510, F69621 Villeurbanne, France

^e Université de Lyon, INSA Lyon, CNRS, Ecole Centrale de Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CPE Lyon, INL, UMR5270, 69621 Villeurbanne, France

*Corresponding author.

Email: denis.machon@usherbrooke.ca, sofianeabdelouhab@gmail.com

Figure S1 summarizes the evolution of surface porosity measured in two different methods: X-Ray Reflectometry (XRR) and Scanning Electron Microscopy (SEM) (Fig. S2) processed with ImageJ. In the case of XRR, porosity (P) was calculated using the critical angle of porous Si (θ_{PS}) and bulk Si (θ_{Si}) as [1], [2]

$$P(\%) = \left[1 - \frac{\theta_{PS}^2}{\theta_{Si}^2} \right] \times 100 \quad \text{Equation S1}$$

Both measurements showed that porosity decreases as a function of the temperature. The values from XRR and SEM quantitatively behaves in similar fashion with a bit discrepancy for P-Si/RTA-1000°C that can be related to the fact that porous structure underneath the top surface may be probed.

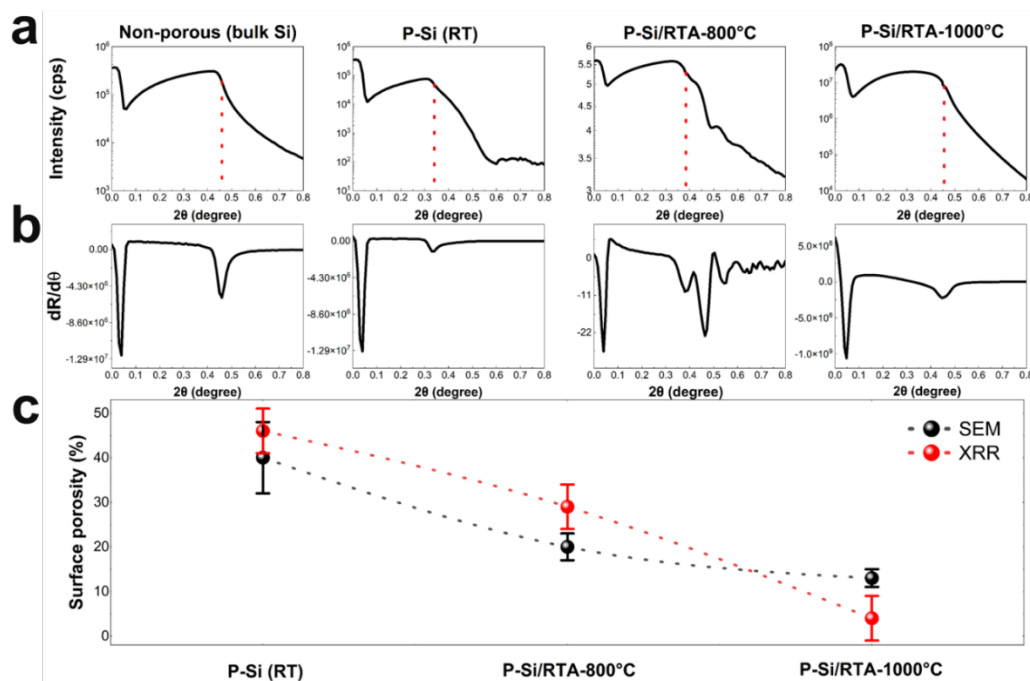


Figure S1. Evolution of surface porosity measured using two different techniques. a-b) XRR curves obtained for various Si samples c) XRR and SEM (Fig. 1a-c processed with ImageJ) porosity measurements of P-Si (RT), P-Si/RTA-800°C, and P-Si/RTA-1000°C.

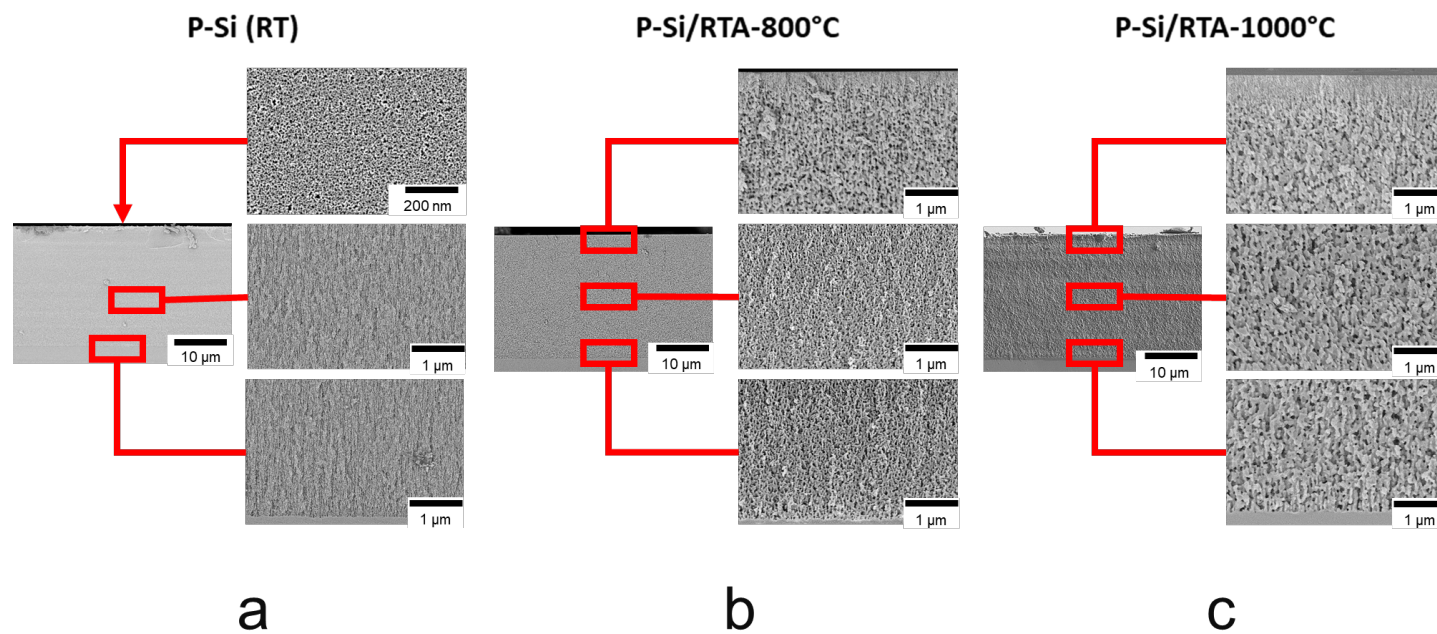


Figure S2. SEM cross-sectional images before cycling of a) P-Si (RT), b) P-Si/RTA-800°C, and c) P-Si/RTA-1000°C.

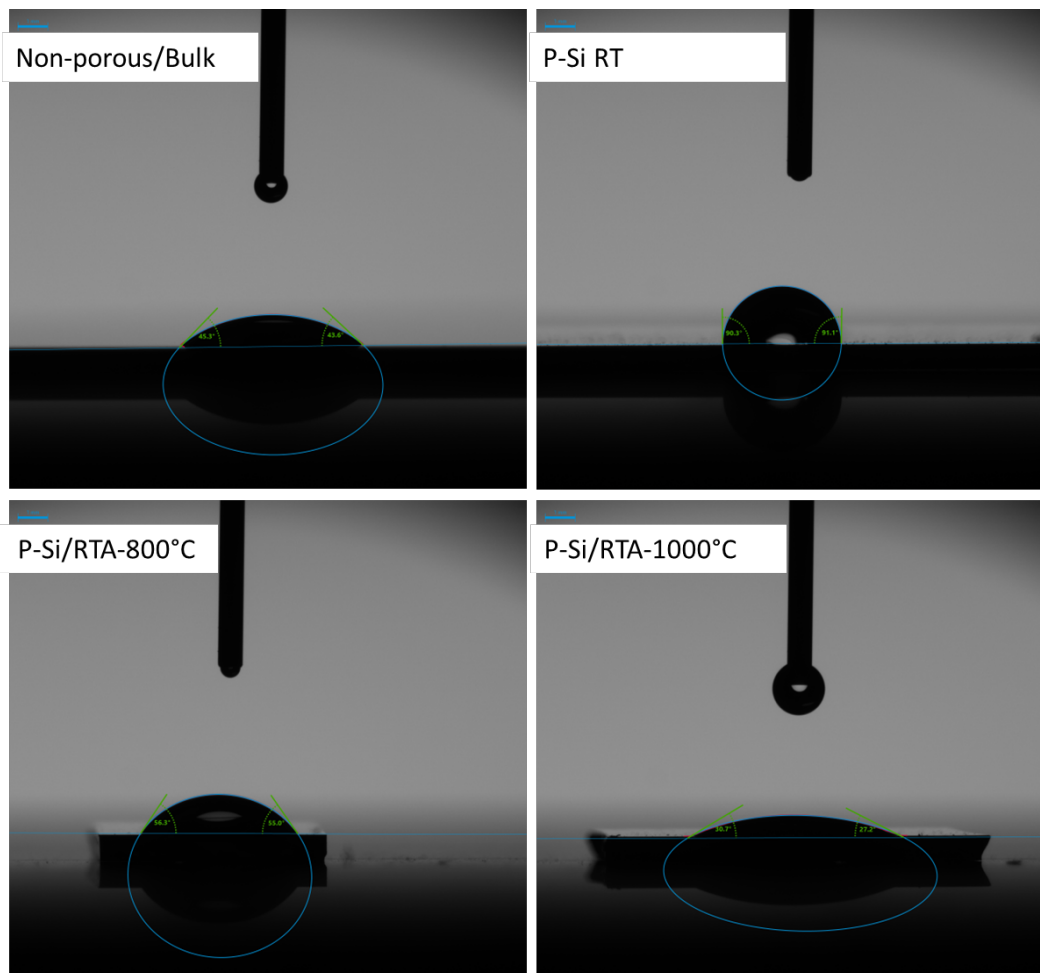


Figure S3. Contact angle measurement with deionized water deposited on Bulk silicon and porous silicon surface before annealing (RT) (P-Si), after annealing at 800°C (P-Si/RTA-800°C) and 1000°C (P-Si/RTA-1000°C).

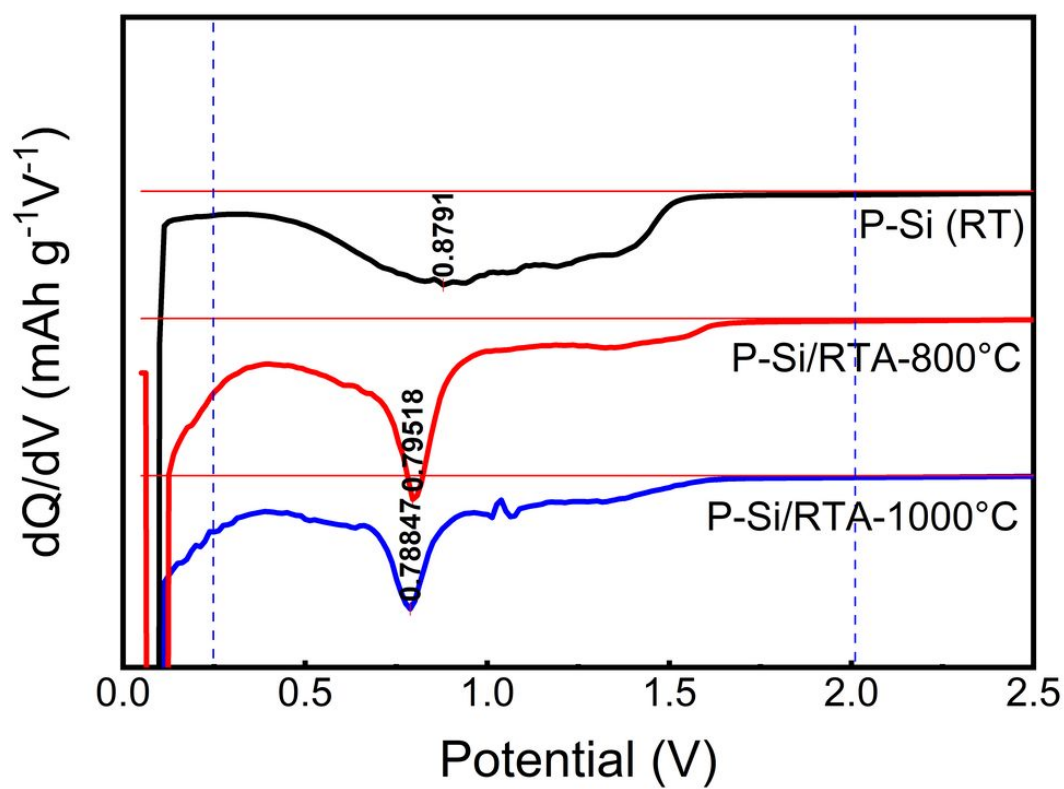


Figure S4. Differential capacity curves between 0.25 V and 2.0 V comparing the SEI formation in P-Si, P-Si/RTA-800°C and P-Si/RTA-1000°C.

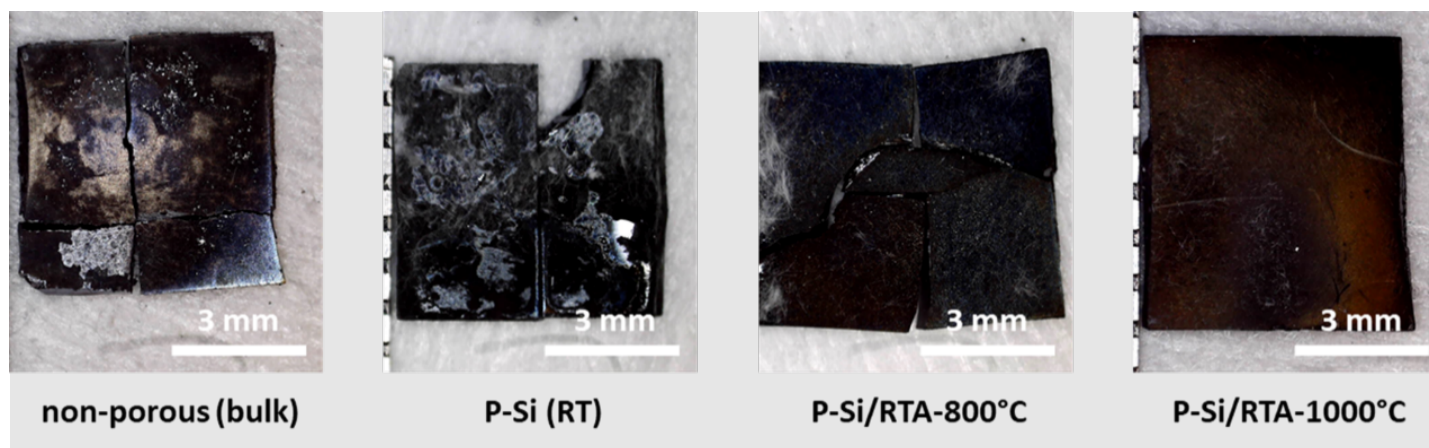


Figure S5. Optical post-mortem characterization of non-porous (bulk), P-Si (RT), P-Si/RTA-800°C, and P-Si/RTA-1000°C electrodes after 50 cycles at 1 mA cm⁻².

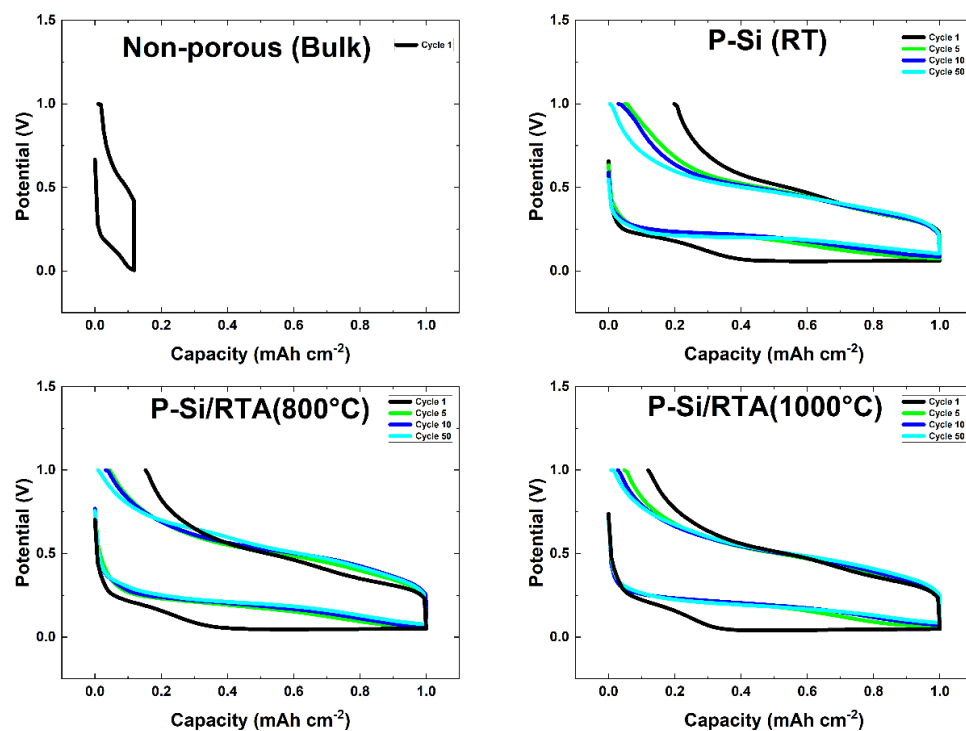


Figure S6. Potential curves for a) non-porous (bulk), b) P-Si (RT), c) P-Si/RTA-800°C, and d) P-Si/RTA-1000°C electrodes cycled with cut-off voltage of 1V and 0.01 V vs Li/Li⁺ at a current density of 1 mA cm⁻².

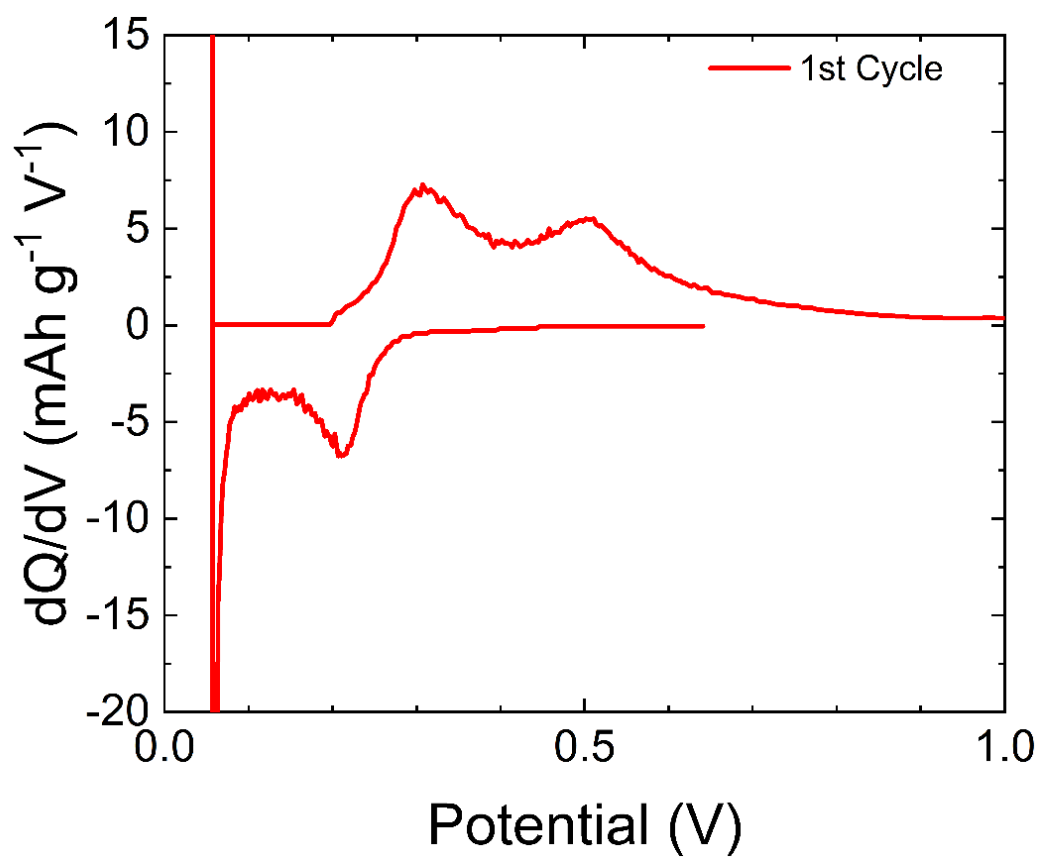


Figure S7. Differential capacity curves during the 1st cycle for P-Si/RTA-1000°C. Areal capacity was 3 mAh cm⁻², cut-off voltage of 1 and 0.01 V vs Li/Li⁺ at a current density of 1 mA cm⁻²

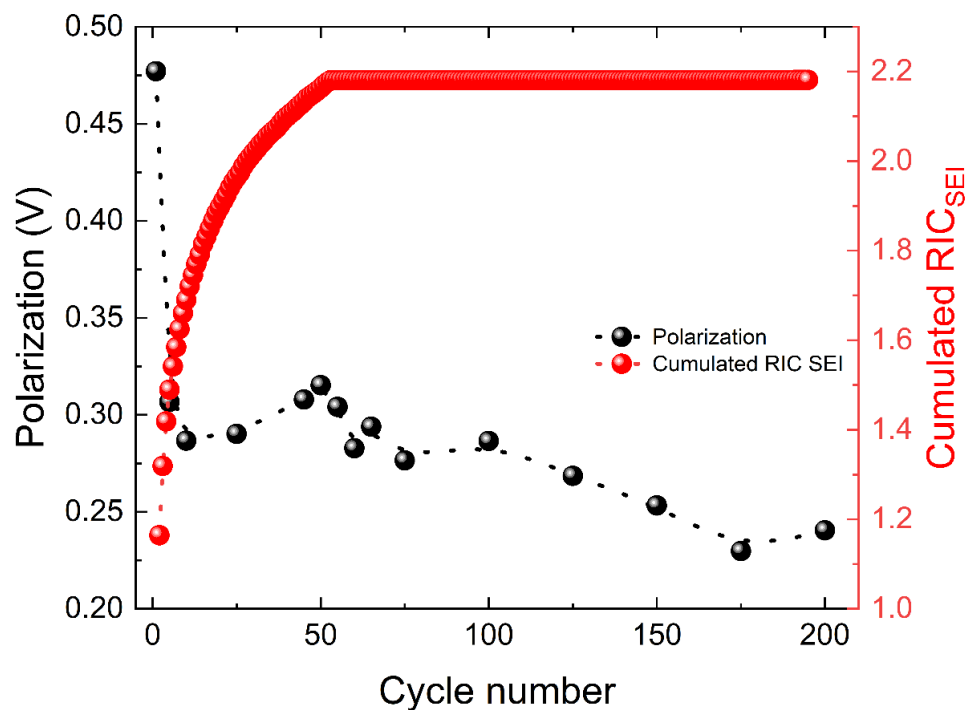


Figure S8. Polarization of the anode *vs* cycle number of P-Si/RTA-1000°C obtained with galvanostatic measurements with a current density of at 1 mA cm^{-2} along with the cumulated relative irreversible capacity due to the SEI formation. The areal capacity was maintained at 3 mAh cm^{-2} capacity over 200 cycles.

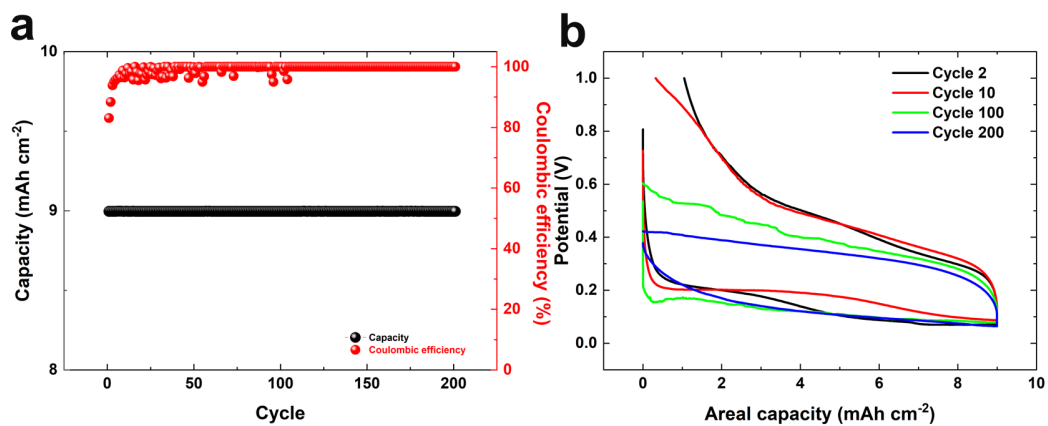


Figure S9. a) cycle life plot and Coulombic efficiency during cycling at 9 mAh cm⁻² capacity over 200 cycles. b) Selection of Voltage-capacity profiles.

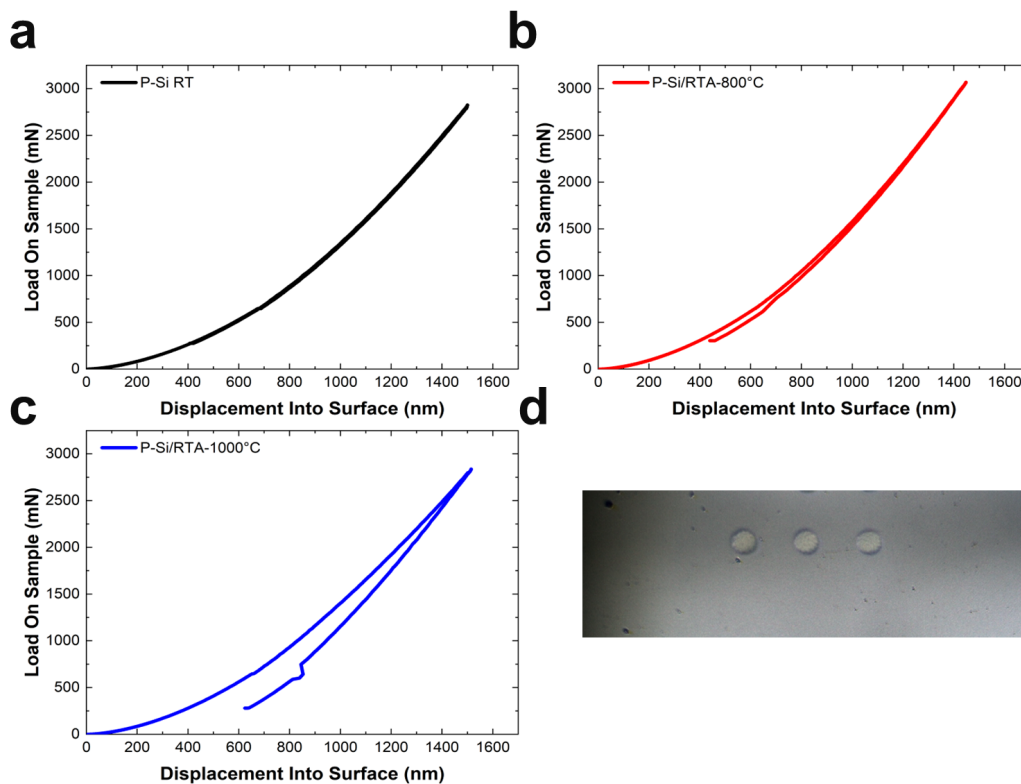


Figure S10. Load-depth curves instrumented indentation with 600 μm spheres. Load-unload curve for a) P-Si (RT), b) P-Si/RTA-800°C, and c) P-Si/RTA-1000°C. d) Optical image of the surface of the P-Si/RTA-1000°C after the nanoindentation tests. No macroscopic crack is noticed. Note that it was impossible to detect any residual imprint after testing on samples P-Si (RT) or P-Si/RTA-800°C, as they behave elastically during the loading as noted on the load-displacement curves.

References

- [1] C. M. Settens, V. K. Kamineni, G. A. Antonelli, A. Grill, A. C. Diebold, and R. J. Matyi, ‘X-ray scattering methods for porosity metrology of low-k thin films’, *AIP Conf Proc*, vol. 1173, no. October 2009, pp. 163–167, 2009, doi: 10.1063/1.3251214.
- [2] D. Buttard, G. Dolino, D. Bellet, T. Baumbach, and F. Rieutord, ‘X-ray reflectivity investigation of thin p-type porous silicon layers’, *Solid State Commun*, vol. 109, no. 1, pp. 1–5, 1998, doi: 10.1016/S0038-1098(98)00531-6.

Chapitre 5 : Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation.

5.1. Introduction

Dans le chapitre précédent, nous avons vu que le défi majeur du silicium réside dans son expansion volumique importante durant les cycles de charge et de décharge, engendrant des dégradations mécaniques et électrochimiques importante, ce qui pose un défi majeur pour l'adoption du silicium. Il a également été montré que cette expansion volumique peut être mitigé par la nanostructuration du silicium (utilisation du silicium mésoporeux dans notre cas). Des travaux ont, donc, été menés sur le contrôle de la porosité de surface du silicium de grade électronique par l'intermédiaire d'une technique de recuit thermique rapide (RTA). L'objectif de ces travaux était de minimiser la formation d'interface solide-électrolyte (SEI). L'effet de ce traitement sur les propriétés mécaniques du matériau poreux a également été examiné, l'intérêt des structures poreuses à porosité fermée dans les anodes sur puce a été clairement démontré. Toutefois, le problème majeur ici, est que la technique RTA utilisée ne peut être aisément mise en œuvre sur des poudres. De plus au-delà des considérations économiques, Jusqu'à présent, la majorité des solutions proposées dans l'état l'art s'est concentrée sur comment restreindre l'expansion du silicium [1]. Il reste donc un problème qui n'a pas été abordé précédemment, c'est le coût du silicium.

Il est connu que l'un des facteurs ralentissant l'adoption et la commercialisation du silicium en tant que matériau anodique pour les véhicules électriques est le prix du silicium de grade électronique qui est $\sim 920\$/\text{kg}$ [2], tandis que le graphite pour les anodes se vend sur le marché actuellement (2023) environ $3,3\ \$/\text{kg}$ [3,4]. Le silicium offre une densité d'énergie d'environ 250 à 450 Wh/kg [5,6] contre 150 ~ 300 Wh/kg pour le graphite [5,7]. En conséquence, le prix moyen du silicium revient à $\sim 2600\$/\text{KWh}$, tandis que le graphite coute seulement $9,33\ \$/\text{KWh}$.

Sur le marché, le silicium existe dans différents grades avec différents niveaux de pureté. Par exemple, le silicium métallurgique et le silicium de qualité industrielle, le silicium de qualité solaire et le silicium de qualité électronique, etc., et une pureté plus élevée se traduit

Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation par un prix plus élevé. À titre d'exemple, le prix du silicium grade solaire est d'au moins un ordre de grandeur inférieur à celui du silicium grade électronique $\sim 27\$/\text{kg}$ [1,2,8–10]. Ce qui équivaldrait alors à environ $67\$/\text{kWh}$. Tandis que le prix du silicium métallurgique et industriel est de $1\$/\text{kg}$ et $0,6\$/\text{kg}$, respectivement. Par conséquent, lors du choix du silicium à utiliser comme matériau d'anode dans les batteries lithium-ion, les performances électrochimiques ainsi que le prix doivent être pris en compte [11].

Dans ce chapitre, l'accent est mis sur le silicium grade solaire de type Monolike (Si-GS) qui possède une pureté d'environ 99,9999% (6N), qui est généralement utilisé pour les panneaux photovoltaïques, comparativement au silicium de grade électronique qui atteint une pureté de 99,9999999% (9N) [12–14], dans le but de répondre à ce besoin de réduction du prix des anodes à base de silicium et également pour valoriser les panneaux solaires qui arrivent en fin de vie et qui doivent être recyclés. De plus, cette étude permettra d'ouvrir des voies de recherche, pour aller potentiellement vers le silicium grade métallurgique. Nous travaillerons donc, sur l'exploitation de l'intérêt des structures poreuses combinées à une formulation d'anode optimisée.

5.2.État de l'art

Il est connu que les panneaux photovoltaïques ont une durée de vie d'environ 25 à 30 ans [15]. L'Agence internationale des énergies renouvelables « IRENA », prévoit que le volume cumulé des déchets de panneaux photovoltaïques attendra 60 à 78 tonnes d'ici 2050 [16], ce qui représente un enjeu considérable pour l'environnement. Mais aussi une source importante de silicium de haute pureté, ce dernier ayant déjà été purifié préalablement pour son usage prévu initialement [17,18].

La recherche en matière d'usage de silicium, grade solaire, dans les anodes pour les LiBs, sous différentes formes et avec différentes techniques de production a connu une croissance significative ces dernières années. De nombreux articles scientifiques ont d'ailleurs été publiés à ce sujet. Notamment, une étude récente de Jin & al [11] à montrer l'influence de la pureté du silicium sur les performances électrochimiques des anodes. Cette étude a permis de conclure qu'en tenant compte des performances et du coût, le silicium grade solaire paraît être le choix le plus approprié pour les LiBs. D'un autre côté, Li & al [1] et Wang & al [19] ont démontré la faisabilité et l'intérêt des structures poreuses combinées

Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation au silicium de grade solaire. Zhang & al [20] ont étudié la formulation d'anodes en silicium réalisées à partir de déchets de panneaux photovoltaïques. Ils ont utilisé un liant dont les chaînes polymériques ont été modifiées pour former un réseau 3D interconnecté. Ces liants sont communément appelés « cross linked polymer » ou liants réversibles. D'Autre part, plusieurs autres équipes se sont intéressées principalement au recyclage des poudres de déchets produits lors de la fabrication des panneaux photovoltaïques [21–26]

Dans l'ensemble, ces études témoignent de la promesse du recyclage des déchets photovoltaïques lors de la production des Wafer, en vue de leur réutilisation pour les batteries lithium-ion. Mais la durée de vie de ces anodes ne dépasse pas 20 cycles généralement, et les efficacités coulombiques initiales sont toutes assez basses ($90\% \leq$). De plus une analyse de l'état de l'art permet de se rendre compte que seulement quelques-uns traitent du recyclage des panneaux photovoltaïques en fin de vie voir (Tableau 5-1).

Tableau 5-1 Principaux articles sur le recyclage de panneaux photovoltaïques en fin de vie comme matériau anodique pour les batteries lithium ion.

Anode	Binder	N° cycles	C-Rate	Q.i mAhg ⁻¹	Q.f mAhg ⁻¹	ICE %	EC %	Ref
P-Si/CB 70 :10 %	PAA	500	0.5 C	2929,9	1383,3	82	NA	[14]
n-Si/C 5 :95 %	CMC	500	0.2 C	606	405	90	99.4	[12]
SIC 10 : 90 %	LiPAA	250	0.5 C	426.78	373,9	62	99	[15]

Zhang & al [17] mettent en avant une méthode de recyclage de panneaux solaire en fin de vie et de production du Si-P en utilisant une technique d'alliage et de désoxydation. L'analyse des images SEM ne présente pas clairement de particules poreuses a proprement dit. Les conclusions sur la porosité obtenue sont basées sur la technique de physisorption. Cette dernière a montré ses limites auparavant. En effet, la précision des mesures avec cette technique dépend fortement de la morphologie et du type de porosité ainsi que du taux de porosité des échantillons [27]. Or, ici, l'auteur met en avant une taille de pores inférieure à 40 nm, ce qui est en dessous de la limite de précision de la technique de mesure utilisée. De plus, cette technique ne permet pas de différencier la porosité des particules, de la

Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation porosité entre les particules. Les résultats électrochimiques ne répondent pas aux critères du marché industriel (rétention de capacité > 80%, capacité > 1000mAh/g et une efficacité coulombique moyenne > 99,994% après 5000 cycles) [25].

Rahman & al. [15], de leur côté, proposent une méthode de recyclage des panneaux PV relativement simple, mais leur formulation d'anode présente une teneur assez faible en silicium, avec seulement 5 % en poids de silicium. Cette limitation se traduit par des capacités faibles de ~600 mAh/g avec un nombre total de 500 cycles. Mais il est à noter que la barre des 80% de rétention de capacité est atteinte au bout d'une durée de vie d'environ 50 cycles seulement.

Pour finir, Boon Tay & al [18] ont mis récemment au point un procédé de recyclage qui est moins énergivore. Il consiste à d'abord employer une stratégie de découpe par solvant afin de récupérer des cellules photovoltaïques (PV) encapsulées dans un polymère. Cette étape a ensuite été suivie d'un processus de broyage et de tamisage, pour isoler le silicium et les métaux. Par la suite, ces éléments ont subi un traitement acide, avant d'être finalement broyés pour produire l'anode Si-G. Cependant, les performances électrochimiques restent très faibles avec une formulation contenant 10 % en poids de silicium. Cela entraîne des capacités et des performances bien inférieures à celles que le silicium peut potentiellement offrir.

Les deux problèmes majeurs identifiés ici sont, d'une part, la durée de vie des anodes à base de Si-GS, directement liée aux défis de la variation de volume du silicium et de la stabilité électrochimique, et d'autre part, la nécessité d'élaborer une formulation d'anode optimisée pour améliorer ces aspects critiques.

Dans le but de conjuguer les avantages des propriétés mécanique inhérentes à la structure poreuse, avec la stabilité électrochimique, la stratégie adoptée est de recourir au liant polymère acide polyacrylique (PAA).

En effet, plusieurs études démontrent que grâce à sa forte concentration en groupe fonctionnelle COOH, le PAA a tendance à se décomposer pour former une couche fine et uniforme à la surface du silicium, et cela permet de contrôler la réduction de l'électrolyte

Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation au premier cycle, ce qui permet ainsi de minimiser et de contrôler de la formation de la SEI [29–32].

Dans cette étude, on compare des anodes fabriquées à partir de deux types de silicium : le silicium de grade métallurgique industriel et le silicium de grade solaire (Si-GS). Chacun de ces types est décliné en deux versions, l'une poreuse et l'autre non poreuse. Les anodes sont testées en utilisant un liant polymère CMC (carboxyméthylcellulose), puis testées en utilisant le liant polymère PAA. Ces tests visent à évaluer comment la porosité affecte les performances des matériaux et à comparer les deux formulations, en plus de viser à déterminer si une anode à base de silicium industriel peut être viable avec ces formulations choisies.

5.3.Synthèse de matériaux anodique et mise en batteries

Dans cette section, la synthèse de la structure mésoporeuse sur substrat de silicium grade solaire et le détachement de la couche poreuse ainsi que la mise en poudre seront présentées. De plus, avant la fabrication d'anode et les mesures des performances électrochimiques, les caractéristiques morphologiques et structurales des échantillons ont été analysées afin d'attester de la structure poreuse ainsi fabriquée.

La fabrication d'anodes consiste en trois étapes. La première étape est la réalisation de la couche poreuse de silicium, grade solaire, et détachement de cette dernière par gravure électrochimique. Puis un broyage mécanique afin d'aboutir à une taille de particules homogène. Et pour finir, la troisième étape consiste à la fabrication d'une encre pour enduction de notre matériau actif sur un collecteur de courant.

5.3.1. Synthèse de la structure poreuse (Si-P) par gravure électrochimique

La synthèse du matériau poreux est effectuée par gravure électrochimique selon la synthèse décrite dans l'état de l'art (section 2). Dans le cas de cette section, l'électrolyte utilisé pour la gravure électrochimique est composé d'acide fluorhydrique commercial à 49 % (HF) et d'éthanol dans les proportions HF:Eth 1 :1. La source d'alimentation est un générateur BioLogic SP-150 contrôlé par ordinateur pour permettre des impulsions de courant et de contrôler la densité de courant appliquée.

Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation

Le matériau de silicium employé ici, provient des wafers de silicium polycristallin P-type, caractérisé par une résistivité de $0,5 - 2,3 \Omega \cdot \text{cm}$. Ces wafers de silicium sont fabriqués par Photowatt à des fins industrielles dans le domaine du photovoltaïque. Comme on peut le voir sur la figure 5-1, plusieurs densités de courant ont été testées, à savoir 4, 25, 50 et 150 mA/cm^2 , respectivement. Comme mentionné dans la section 2, nous avons opté pour le silicium mésoporeux. En se basant sur nos résultats expérimentaux, la taille des pores avec un courant de 150 mA/cm^2 est en moyenne de l'ordre 40 nm de diamètre, ce qui correspond le plus à la morphologie mésoporeuse que nous recherchons, tandis que la taille des pores obtenu avec les autres densités de courants sont inférieure à 10 nm de diamètre.

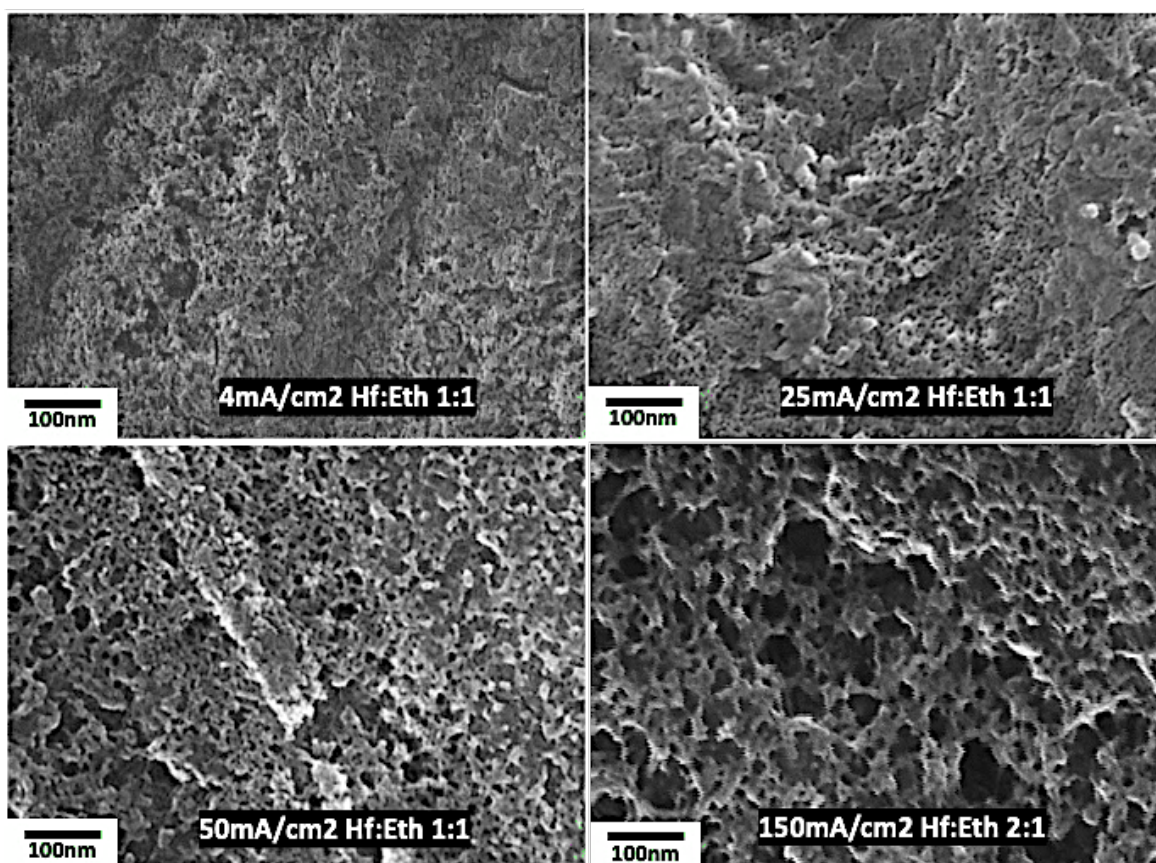


Figure 5-1 Caractérisation structurale MEB des différentes structures poreuses obtenues en variant la densité de courant appliquée.

5.3.2. Détachement de la couche poreuse

Des essais de différentes techniques de détachement de la couche poreuse ont été faits. En effet, en premier lieu des essais de détachement par ultra-son ont été menés, mais cela pulvérisait systématiquement la membrane poreuse. Par la suite des essais de détachement par gravure électrochimique ont été effectués avec succès.

Le détachement de la couche poreuse est donc fait directement après l'étape de porosification, sans avoir à sortir la gaufre de la cellule de porosification. Pour cette étape, l'électrolyte de porosification est remplacé par un électrolyte de détachement avec les proportions volumiques de trois pour un (HF : Éthanol, 1 :1, v\v). L'éthanol est responsable de la grosseur des pores lors de la porosification. Ainsi, en dessous de la couche poreuse va se former une couche avec des pores de diamètres plus importants qui va permettre le détachement de la première.

En se basant sur les paramètres de détachement de la couche poreuse du silicium de grade électronique déjà connus, nous envoyons cinq impulsions de courant de 300 mA/cm². Chaque impulsion dure une seconde, avec des pauses de 3 secondes, conformément au protocole décrit à la section 3.

Comme illustré dans la figure 5-2, une fois le détachement réalisé, les échantillons sont rincés dans l'éthanol. Ensuite, les membranes sont délicatement récupérées et stockées dans une solution fraîche d'éthanol afin d'assurer l'absence d'oxyde jusqu'au transport vers la boîte à gants. Avant le transfert vers la boîte à gants, une étape d'évaporation sous un flux d'azote est effectuée.



Figure 5-2 Schéma illustrant le détachement et le transfert de la couche poreuse vers la boîte à gants

5.3.3. Broyage planétaire

Après l'étape d'évaporation d'éthanol, les membranes sont transférées vers la boîte à gants. Durant ce transfert, pour travailler sous atmosphère de gaz et d'humidité contrôlée (argon, $H_2O < 0,5\text{ppm}$, $O_2 < 0,5\text{ppm}$), les membranes subissent deux purges sous vide pour éliminer toute trace d'air au contact des échantillons. En effet, le broyage de poudre métallique dans l'air ambiant ou en utilisant des récipients de broyage non scellés conduit généralement à la formation d'oxydes métalliques. Ces oxydes ne peuvent pas être simplement décomposés lors du séchage de la poudre. Afin de minimiser la contamination gazeuse, les poudres doivent être manipulées, mélangées, pesées et scellées dans un creuset. Ce creuset est placé avec les billes à l'intérieur d'une boîte à gants remplie d'une atmosphère gazeuse inerte d'argon ou d'hélium. Il est à noter que certains matériaux tels que le Ti, Zr et le HF sont très sensibles à l'azote gazeux. Par conséquent, pour éviter la formation de nitrure, l'utilisation de l'azote gazeux ne serait pas recommandée comme milieu de gaz inerte [33].

Les échantillons sont ensuite mis dans des creusets en inox, avec des billes en inox également pour avoir un ratio masse billes : masse de poudre 5 : 1. Ce ratio **en masse Billes : poudre** est un paramètre crucial pour le broyage des poudres [33], en particulier pour le contrôle de la taille des particules [34] et de l'amorphisation des particules [35].

Suivant l'état de l'art sur le broyage du silicium pour la fabrication d'anodes [36,37], les études portant sur l'impact du temps de broyage sur la phase et la taille des particules de silicium [34,37], les paramètres retenus pour broyage de nos échantillons sont listés dans le Tableau 5-2.

Tableau 5-2 : les paramètres retenus pour broyage planétaire

Vitesse (RPM)	Temps (h)	Ratio Billes : poudre	Gaz
500	2	5 :1	Argon

Pour finir, le creuset contenant les échantillons est scellé dans la boîte à gant avec de la para film afin de prévenir toute infiltration d'air ou fuite durant le broyage.

Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation
Une fois le processus de mise en poudre accompli, une analyse structurale avant cyclage a été faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage SCIOS-Thermo Fisher (voir figure 5-3).

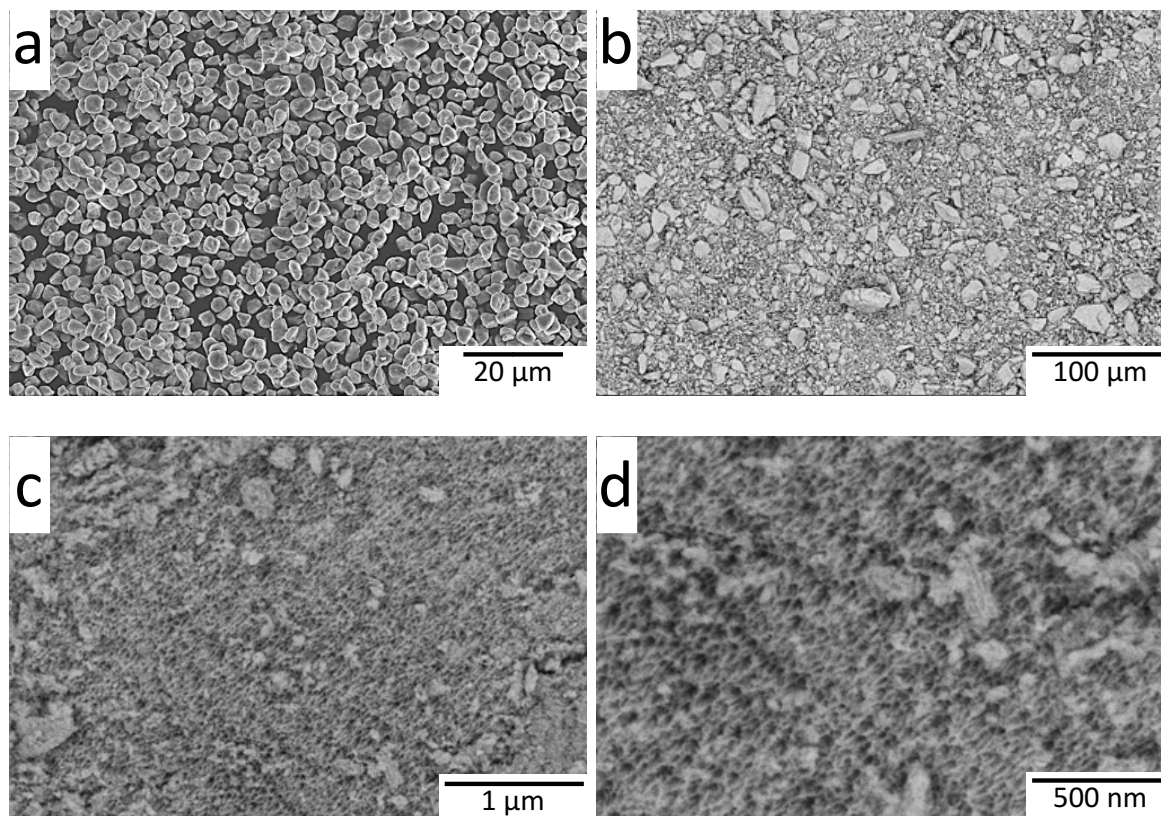


Figure 5-3 Caractérisation structurale MEB de la poudre de silicium avant la formulation d'anodes. (a) Image MEB des particules de silicium grade industriel, (b) Image MEB des particules de silicium grade solaire (c-d) images MEB mettant en évidence la porosité des particules de silicium grade solaire Poreux (Si/P-GS) après broyage.

La figure 5-3 caractérise la poudre de silicium après broyage, reflétant la distinction entre les grades industriel et solaire :

(a) présente les particules de silicium de grade industriel tel que reçues de la part du fournisseur industriel. On peut y observer des particules aux contours irréguliers et des surfaces relativement lisses, typiques d'un broyage mécanique. La taille des particules semble homogène, indiquant un broyage uniforme. Cette image nous renseigne sur la morphologie des particules du silicium de grade industriel.

Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation **(b)** révèle l'apparence des particules de silicium de grade solaire. On peut y remarquer des différences significatives par rapport au grade industriel, notamment en termes de taille et de forme des particules. La taille des particules est plus grosse, comparé aux particules du Si-Industriel. Aussi, la surface de ces particules peut présenter des caractéristiques distinctes, propres au silicium de grade solaire.

(c-d) met en évidence la porosité des particules de silicium de grade solaire poreux Si/P-GS, après broyage. Les pores, de différentes tailles, sont visibles sur les surfaces des particules. Cette porosité est un facteur clé dans les applications du silicium solaire, influençant ses propriétés d'absorption et de l'expansion volumique, ainsi que le processus de lithiation.

Chacune de ces images MEB fournit des informations précieuses sur les caractéristiques physiques des particules de silicium, mettant en évidence les différences entre les grades industriel et solaire, surtout après le processus de broyage du Si-GS et Si/P-GS.

5.4. Fabrication et montage de la cellule

5.4.1. Électrodes à base de polymère CMC

Afin de préparer une anode qui contient en poids, 80 % de silicium, 12 % de Graphene nanoplate (GNP) et 8 % de CMC, 160 mg de silicium, 24 mg de GNP et 16 mg de CMC ont été pesés à l'aide d'une balance de précision. Le GNP agit comme un additif conducteur, tandis que sa forme de feuillet permet aux particules de silicium de rouler sur elles-mêmes lors de l'expansion volumique, offrant ainsi une meilleure stabilité et une meilleure conductivité [38,39].

Pour obtenir une viscosité optimale pour l'enduction, 540 μ l d'une solution tampon de pH = 3 composée d'acide citrique et de KOH est ajouté. Cette solution tampon a été préférée à une solution neutre. Elle favorise la formation de liaisons covalentes entre les groupes OH présents à la surface des particules de silicium et les groupes -COOH du CMC. Cette formation améliore ainsi la résistance mécanique et les performances de cyclage de l'électrode [40–42].

5.4.2. Électrode à base de polymère PAA

Pour atteindre un poids total de 200 mg de matériaux actifs, les quantités suivantes ont été utilisées pour chaque matière : 15 mg de PAA (liant), 0,5 ml H₂O, 1,32 mg LiOH, 45 mg de GNP et 140 mg de Si. Avant de préparer la boue, le PAA doit être préséché pendant 3 heures à 95 °C sous vide.

La solution de liant est préparée en mélangeant le PAA avec du LiOH et de l'eau. Mélanger la solution avec un agitateur magnétique pendant au moins 5 heures pour stabiliser le pH de la solution, car la réaction acide-base $\text{PAAH} + \text{LiOH} \rightarrow \text{PAALi} + \text{H}_2\text{O}$ est un processus lent. Le LiOH est ajouté pour ajuster le pH de la solution à un pH de 4,5.

En effet, de récentes études ont démontré que l'utilisation d'un pH intermédiaire (4 ~ 4,5) pour la fabrication d'une électrode à base de silicium et de graphite offre une combinaison optimale de propriétés mécaniques qu'offre le PAA avec un pH acide et de propriétés électrochimiques qu'offrent les électrodes à base de PAA avec un pH neutre [30,43]. En effet, une formulation avec un pH 4,5, la réaction du PAA avec le matériau actif favorise la formation d'une couche artificielle SEI conforme à la surface du matériau. Cette couche est uniforme et couvre toute la surface de l'électrode, minimisant la réduction de l'électrolyte et maximisant l'efficacité coulombique initiale. La nature conforme de la couche signifie qu'elle adhère étroitement à la surface de l'électrode, offrant une barrière protectrice contre une dégradation ultérieure et améliorant la performance globale de l'électrode [30]. De plus, à un pH 4,5, l'électrode offre des propriétés mécaniques élevées grâce à une forte adhérence du liant à la surface du silicium. Cela se réalise par l'établissement de liaisons covalentes fortes avec le collecteur de courant via des ponts de carboxylates de cuivre intra- et inter-chaînes [30,41,43].

5.4.3. Mélange et enduction

À la fin de chaque préparation, les éléments sont mélangés par Ball-milling, avec une vitesse de 500 tr/min durant 1 heure pour former la boue. Cependant, il est à noter qu'il existe une différence entre les deux procédés. Pour les électrodes à base du liant CMC, le polymère est d'abord mélangé aux poudres. Ensuite on ajoute la solution tampon pour former la boue. En ce qui concerne les anodes à base du liant PAA, on prépare préalablement la solution du polymère. Ensuite, les poudres sont ajoutées à la solution de

Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation liant et mélangées. En effet, le PAA étant un polymère plus visqueux et adhésif, il bénéficie de cette approche car elle assure un revêtement plus homogène du liant sur les particules de silicium, conduisant à une meilleure performance électrochimique et à une stabilité structurelle de l'électrode pendant le cyclage [44].

Les suspensions sont ensuite enduites sur un support en cuivre à l'aide d'une lame, avec une vitesse et une épaisseur déterminée en fonction de la charge souhaitée. Dans notre cas, une vitesse de 6 mm/s et une épaisseur de 80 μm ont été utilisées pour obtenir des anodes avec une charge ~ 1 mg.

Les électrodes sont séchées pendant 12 heures à température ambiante pour évaporer l'eau. Ensuite, les électrodes subissent une étape de séchage à 70 °C dans un four à atmosphère sous vide. Cela permet d'éliminer toute trace d'humidité. Enfin, les électrodes sont découpées à l'intérieur d'une boîte à gants en forme de disque de $\text{Ø}12,5$ mm pour permettre la mesure des propriétés électrochimiques dans des cellules swagelok.

5.4.4. Montage en cellule

La fabrication de batteries est réalisée dans une enceinte sous flux d'argon en pression positive (Boîte à gant) pour éviter toute contamination ou réaction du lithium avec l'atmosphère. Une fois les échantillons introduits dans la boîte à gants, différentes étapes sont effectuées. Pour une cellule Swagelok de 12,5 mm de diamètre, un volume de 400 μL d'électrolyte LP30 (carbonate d'éthylène/carbonate de diméthyle (EC/DMC) avec 1 M de LiPF₆) a été utilisé. Le processus commence par le dépôt de l'anode au fond de la chambre du Swagelok. Ensuite, un séparateur en papier Whatman C90 est placé entre l'anode et l'électrode de Li pur. Ensuite, l'électrode de lithium est déposée. Pour finir, des pistons et un ressort en acier inoxydable sont ajoutés pour comprimer l'ensemble et assurer un contact mécanique, comme illustré dans la Figure 2-6 à l'étape 6.

5.5. Caractérisations électrochimiques

Une fois la fabrication de cellule terminée, des caractérisations électrochimiques sont effectuées afin d'évaluer l'impact du matériau anodique ainsi que du liant polymérique utilisé sur les performances de chaque cellule.

Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation

Les caractérisations électrochimiques ont été effectuées entre 1V et 1mV vs Li/Li+, suivant un protocole incluant cinq cycles d'activation à C/20, puis 95 cycles à C/9. Ceci représente un total de 100 cycles, avec des densités de courant définies à 0,15 et 0,35 mA/g, respectivement. Il convient toutefois de préciser que l'UASBC (United States Advanced Battery Consortium LLC) et la communauté académique, définissent le seuil de 80% de rétention de capacité comme une condition critique, indiquant que le dispositif n'est plus en mesure de satisfaire les exigences en matière de stockage d'énergie et de sécurité pour les usagers [45]. Par conséquent, nous avons ajouté une consigne d'arrêter les expériences dans les cas où la rétention de capacité chute en deçà du seuil de 80 %. Pour tous les échantillons, le premier cycle est considéré comme un cycle de prelithiation. Il n'est donc pas pris en compte dans la présentation et analyse de certains résultats. Les capacités théoriques prises en compte pour le calcul des courants appliqués lors des cyclages sont de 3570 mAh/g et 370 mAh/g pour le silicium et le graphite respectivement.

5.5.1. Anodes à base de carboxyle méthyle cellulose

Dans cette section, nous examinerons et comparerons les performances de différentes anodes fabriquées avec le polymère carboxyle méthyle cellulose (CMC). Les types d'anodes analysés comprennent le silicium de grade solaire réduit en poudre et sans porosification (Si-GS), le silicium grade solaire porosifié (Si-GS/P) et le silicium métallurgique industriel (Si-Industriel). Notre analyse se concentrera sur deux aspects principaux : En premier, sur les performances électrochimiques des anodes, et en second lieu, sur l'identification des modifications structurelles et sur les dégradations du matériaux actifs lors des cyclages.

i. Performances électrochimiques des anodes

La durée de vie des cellules est d'abord examinée en utilisant trois répliquats pour garantir la reproductibilité des résultats (Figure 5-4-a). Pour le Si-GS, bien qu'il présente une stabilité de capacité sur 71 cycles, sa capacité est limitée à 653 mAh/g, ce qui représente environ 22% de la capacité théorique de l'anode. En contraste, Si-GS/P et Si-Industriel affichent des durées de vie de 56 et 2 cycles respectivement, mais avec des capacités plus élevées.

Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation

Cette faible capacité du Si-GS semble anormalement basse par rapport à la capacité théorique de l'anode. A ce stade de l'étude, nous pouvons attribuer cette faible capacité, principalement à la granulométrie hétérogène et une taille de particules de la poudre obtenue avec notre technique de broyage au ball-milling, nettement supérieure comparativement aux autres échantillons (Fig.5-3). En effet, une taille de particule plus grosse réduit la surface spécifique au contact de l'électrolyte et augmente les distances de diffusions du lithium., ayant ainsi un impact direct sur la capacité initiale du matériau et sur ces propriétés électrochimiques, comme cela a été documenté et très souvent rapporté dans la littérature [46–48].

La haute capacité du Si-GS/P (2727 mAh g⁻¹), s'explique principalement par sa structure poreuse qui facilite une insertion et extraction plus importante de lithium lors des cycles de charge et de décharge [49]. Les pores permettent également l'accommodation de l'expansion volumique et une réduction des distances de diffusion des ions de lithium, contribuant ainsi à augmenter la capacité lors des cycles de charge/décharge [46].

Quant au Si-Industriel, bien que sa capacité spécifique d'environ 1200 mAh/g, (soit inférieure à celle du Si-GS/P), elle reste néanmoins dans la fourchette des capacités rapportée et attendue pour ce type de silicium dans la littérature [8,11,50,51]. En effet, dû aux impuretés métalliques, le silicium de grade industriel possède des phases FeSi_x qui sont électrochimiquement inactives avec le Li⁺, réduisant ainsi la capacité spécifique du matériau [52,53]. De plus, l'échantillon présente une durée de vie de 2 cycles uniquement. Cette différence en tenue de cyclage, peut être attribuée principalement à deux facteurs, qui sont les fissurations structurelles généralement observée dans les particules de Silicium avec une taille supérieure à 150 nm (Fig. 5-3) et à la structure instable du silicium Industriel pendant le cyclage [8,54].

Il est a noté ici, que les durées de vie pour le Si-GS/P et Si-GS seront discutées plus tard dans cette section pour faire le lien avec les modification structurelles et l'origine des dégradations.

L'efficacité coulombique initiale lors de la préolithiation du Si-GS s'élève à 89 %, surpassant Si-GS/P (80 %) et Si-Industriel (61%) (Fig. 5-4-b). Cette efficacité coulombique supérieure peut être attribuée à une moindre formation de la couche SEI sur Si-GS liée à la faible

Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation surface spécifique réagissant avec l'électrolyte, comparativement aux deux autres échantillons, tel que mentionné précédemment.

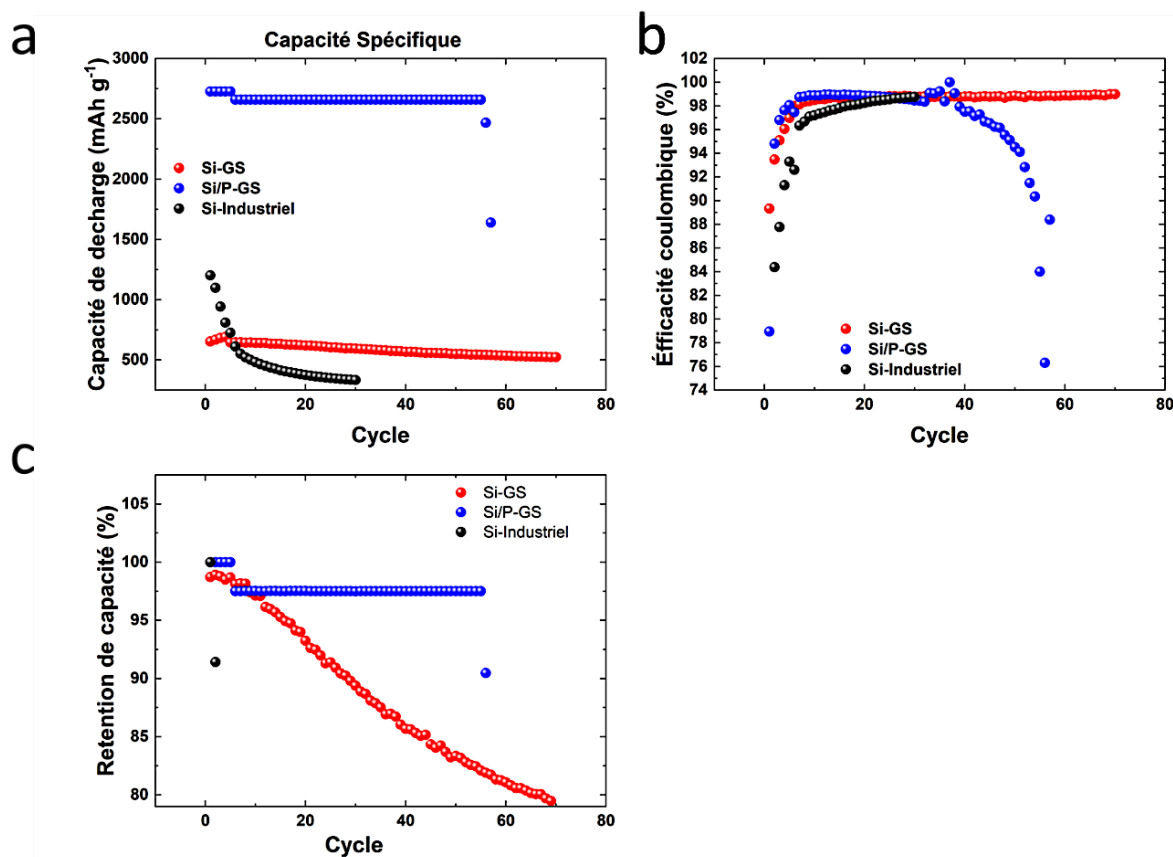


Figure 5-4 : Performances des anodes Si-GS, Si-GS/P, et Si-Industriel jusqu'au point de rupture. a) Capacité spécifique, b) Évolution de l'efficacité coulombique, c) Rétention de capacité

Identification des modifications structurales et des dégradations du matériaux actifs lors des cyclages

Bien que le Si-GS/P présente une capacité spécifique élevée, il manifeste une durabilité moindre comparativement au Si-GS. En tenant compte du fait que la structure poreuse permet d'accommoder les expansions volumiques et les dégradations mécanique du silicium lors des cyclage, la chute de capacité du Si-GS/P, pourrait être attribuée à une formation accrue de l'interface électrolyte solide (SEI). Pour approfondir notre compréhension de l'impact de la porosité et de la structure des particules sur les performances des anodes, des calculs cumulés de RIC SEI et déconnexions, ont été faits.

Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation

On peut voir à la figure 5-5 que le Si-GS présente une croissance graduelle de la formation de SEI et des déconnexions au cours du cyclage. Cependant, nous pouvons dire que les dégradations électrochimiques sont plus importantes que les dégradations mécaniques pour cet échantillon.

En revanche, pour Si/P-GS (Figure 5-5), on remarque que les dégradations mécaniques et électrochimiques sont quasi inexistantes pendant 40 cycles. Ensuite, nous observons une croissance importante de la SEI. Cette croissance de SEI entraîne une augmentation de la polarisation, ce qui expliquerait la chute de capacité après 51 cycles. On peut voir également, une corrélation notable entre l'intensification de la formation de SEI à partir du 35e cycle et l'amorce de la diminution de l'efficacité coulombique pour le Si-GS/P, mise en évidence dans la Figure 5-4-b. Ce phénomène suggère que l'augmentation de la formation de SEI est le facteur déterminant dans la dégradation de la performance du Si-GS/P au fil des cycles.

Pour le Si-industriel (Figure 5-5), seuls les 2-3 premiers cycles sont utiles, car ensuite l'anode est considérée comme défaillante. On observe une forte croissance des déconnexions au début du cyclage. Cela pourrait être interprété comme une perte de contact avec le collecteur de courant due aux déconnexions mécaniques engendrées par

Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation l'expansion volumique des particules de silicium. Cette interprétation, vient ainsi corroborer notre analyse des performances de cet échantillon, faites précédemment.

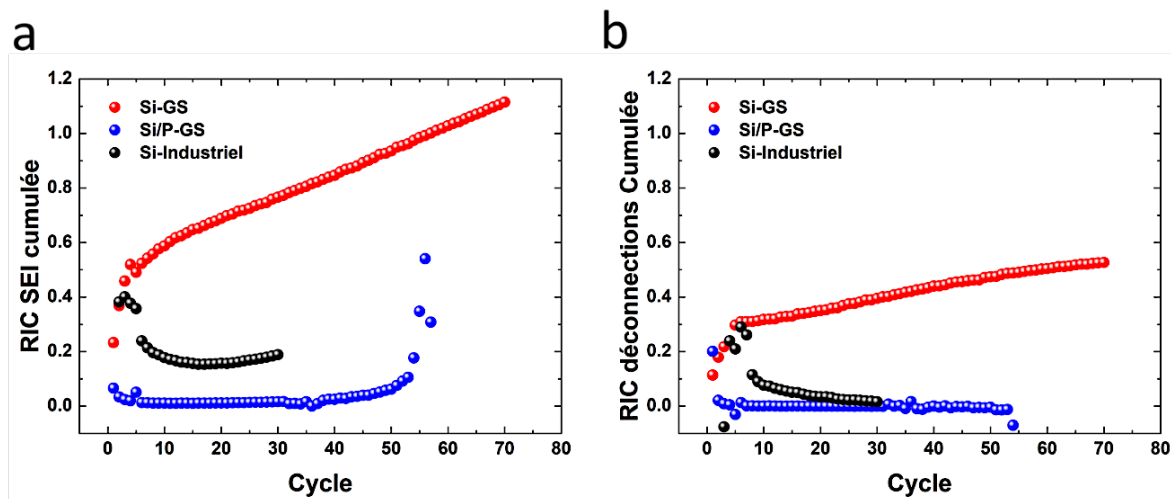


Figure 5-5 Courbes de capacité relative irréversible cumulée a) due à la formation de la SEI, b) due aux déconnexions, pour le Si-GS, Si-P/GS et Si-industriel

Pour approfondir notre analyse et notre compréhension de ces différences de comportements et de performances entre les échantillons, nous nous intéressons aux courbes de charge décharge galvano-statique des trois échantillons.

On peut observer à la **figure 5-6-a** que l'échantillon SI-GS présente un profil typique de courbe charge décharge galvano-statique du silicium avec des plateaux de lithiation (décharge) à $\sim 0,2V$, $0,1V$ et $0,05V$. Ces pics sont montrés plus clairement sur les courbes de capacité différentielle **figure 5.6.b**, comme expliqué précédemment au CHAPITRE 3. Le pic cathodique (lithiation) de $0,2V$ correspond à l'alliage initial du silicium cristallin (c-Si) avec le lithium [40,41]. Tandis que les pics à $0,1V$ et $0,05V$ correspondent à la formation des phases $\alpha\text{-Li}_{2,0}\text{Si}$ [57] et $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ [58] respectivement. On retrouve également le même comportement à la lithiation pour le Si-Industriel.

Lors de la délithiation, qui représente la phase cathodique, Si-GS et Si-industriel présentent exactement le même profil. On observe deux pics à $0,12$ et $0,15$ V qui correspondent aux

Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation phases α -Li_{3.5}Si et α -Li_{2.0}Si [59]. Le pic long et fin à 0,44V confirme la formation de la phase cristalline Li₁₅Si₄ lors de la lithiation [60]. Ici il faut souligner que malgré le consensus qui existe autour de l'identification des potentiels de transition de phases, Obrovac et al [58], suggèrent qu'il faut se référer uniquement au plateau spécifique de tension de délithiation, situé à $\sim 0,45$ V, pour déterminer si c-Li₁₅Si₄ était effectivement présent. Cette approche est illustrée par une étude spécifique de Chan et al [61], qui analyse les profils de tension de délithiation de nanofils de Si. Dans cette étude, un plateau distinct de c-Li₁₅Si₄ est observé pour un taux de décharge de C/20, tandis qu'il est absent pour un taux de décharge plus élevé, même si les nanofils ont été lithiés jusqu'à une tension de Cut-off identique de 10 mV. Cette observation suggère que le plateau à 0,45 V est le seul indicateur fiable de la présence de c-Li₁₅Si₄. Il est à noter également que pour Si-GS, l'intensité du pic à 0,44V diminue au cours du cyclage, ce qui peut être traduit par une amorphisation progressive du silicium, tel que suggéré par Chevrier et al [60].

Concernant le Si-GS/P, lors de la lithiation, on observe deux pics aux mêmes potentiels que les deux autres échantillons, mais avec une intensité plus élevée. Comme nous l'avons démontré précédemment (SECTION-4), en se basant sur les travaux de Dubarry et al. [62], une intensité plus élevée traduit une quantité de réactions plus importante. La quantité de réactions plus importante qui a lieu avec Si-GS/P, peut être attribué à la surface spécifique plus importante due à la porosité des particules, Cette observation corrobore également les valeurs d'efficacité coulombique initiale inférieures de Si-GS/P comparées à celles de Si-GS. Cette différence s'explique principalement par la formation accrue de la couche d'interface électrolyte solide (SEI) sur Si-GS/P, qui est une conséquence directe de sa structure spécifique, comme expliqué précédemment.

En revanche, contrairement aux deux autres échantillons, l'élément distinctif pour le Si-GS/P, est l'absence du pic long et fin à 0,44V, caractéristique de la phase c-Li₁₅Si₄, Cette caractéristique suggère que le Si-GS/P maintient une structure amorphe, ce qui est probablement bénéfique pour sa durée de vie. Le Si-GS/P présente donc uniquement deux légers pics sous forme de coude à 0,33 et 0,46 V qui confirment la délithiation du silicium amorphe (a-Si), car ils sont caractéristiques de l'extraction du lithium à partir de α -Li_xSi [63].

Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation

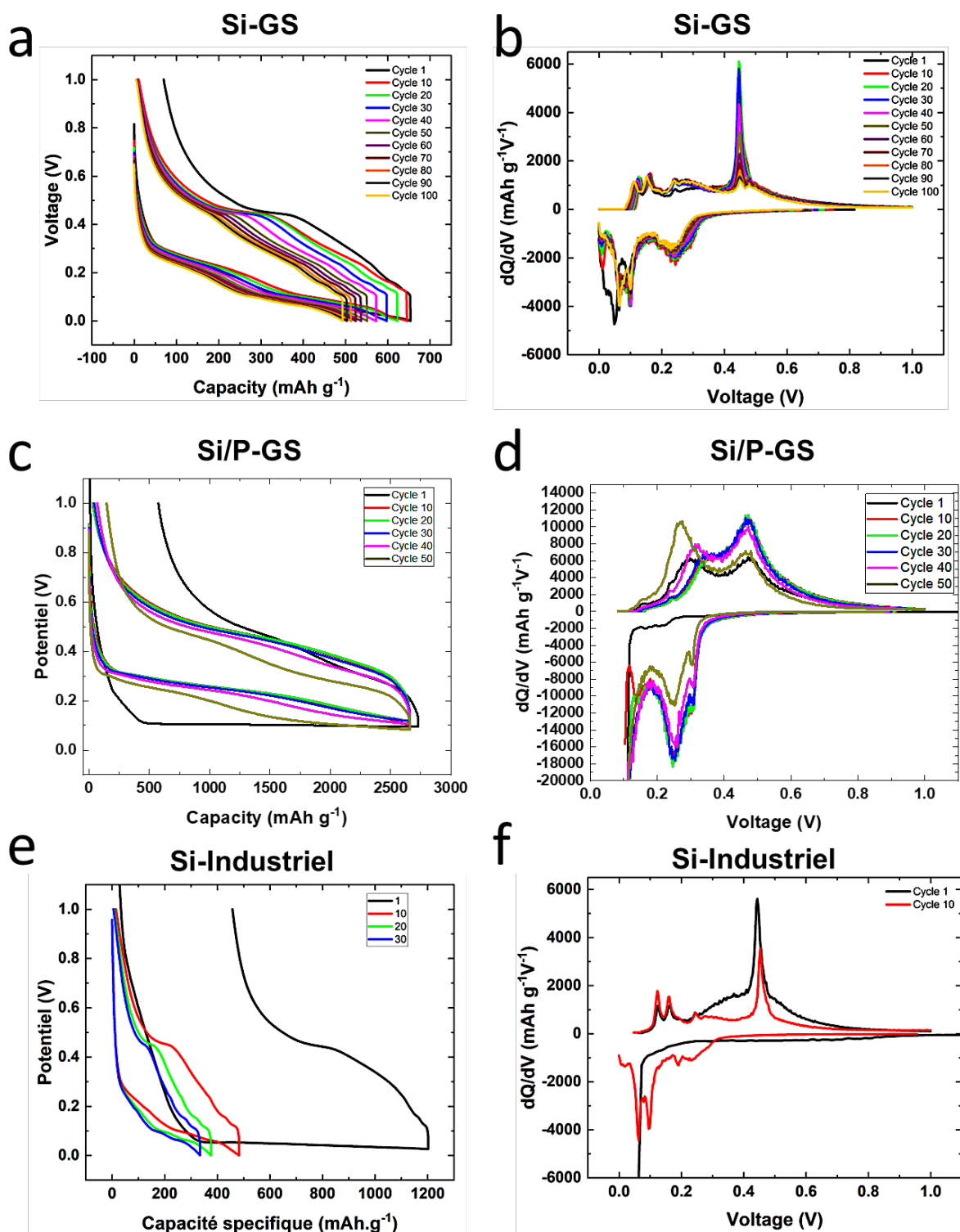


Figure 5-6 a-c-e) Courbes de potentiel-capacité jusqu'à la diminution de capacité sous 80%, obtenu pour les demi-cellules à base de Si-GS, Si-P/GS et Si-industriel, utilisant le liant polymère CMC. b-d-f) Analyse de la capacité différentielle (dQ/dV) correspondante

Ce phénomène d'absence de formation de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ pour le silicium poreux peut être attribué à plusieurs mécanismes différents. Il peut résulter de la différence du mécanisme de lithiation entre une structure poreuse et une structure pleine. Il a été démontré par Shen et al. [64] que, lors de la lithiation du silicium non poreux, le flux d'ions lithium se produit de manière radiale, diffusant de la surface vers le centre des particules selon un front de lithiation très étroit pouvant générer des contraintes locales. Dans le cas du silicium poreux, les ions diffusent vers les surfaces (frontières) les plus proches. Ce mécanisme s'explique par la composition de particules poreuses, constituées de plusieurs domaines de taille nanométrique. C'est justement la petite taille de ces domaines nanostructurés qui a un impact significatif sur la transition de phase. En effet, la répartition plus homogène des ions lithium et la réduction des contraintes mécaniques dans ces domaines nanostructurés pourraient empêcher la formation de la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, favorisant ainsi le maintien d'une structure amorphe, ainsi que la réduction des contraintes à l'interface électrolyte/solide. Cette réduction entraîne alors une inhibition de la formation du $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$, comme démontré par Schmerling et al. [65].

Conclusion et informations Clés

Pour une discrimination précise des performances et des échantillons, un récapitulatif des performances et de l'information à retenir est fait sous forme de tableau (voir le Tableau 5-3)

Tableau 5-3 : Récapitulatif des performances des différentes anodes en utilisant un liant CMC

	Durée de vie	Q initiale mAh/g	Q finale mAh/g	ECI %
Si-GS	72	653	523	89
Si-GS/P	51	2727	1639	94
Si-Industriel	2	1200	942	61

A ce stade de notre étude, des anodes à base de carboxyle méthyle cellulose (CMC) ont été fabriqué et testé. Nous avons identifié des variations notables dans les performances selon la structure et le type de silicium utilisé.

Le Si-GS montre une stabilité accrue malgré une capacité très basse, correspondant à environ un quart à un tiers de celle obtenue avec le Si/GS, et à la moitié de celle du Si-industriel. En revanche, le Si-GS/P se distingue par une capacité initiale élevée grâce à sa structure poreuse. Cette structure poreuse joue un rôle crucial, non seulement sur l'accommodation de l'expansion volumique lors des cycles de charge décharge, mais aussi en facilitant l'insertion et l'extraction du lithium grâce à la réduction des distances de diffusion des ions de lithium, et en prévenant la formation de la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ tel

Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation que démontrée par nos résultats à la figure 5-6. L'absence de cette phase est bénéfique, car sa présence est souvent liée à des contraintes mécaniques qui peuvent nuire à la stabilité et à la durabilité de l'anode.

Le Si-Industriel, en revanche, présente une instabilité qui limite son intérêt pour nos recherches immédiates, nécessitant une exploration plus approfondie qui pourrait ouvrir de nouvelles avenues pour une thèse dédiée au sein de notre groupe de recherche.

Dans la suite de notre étude, nous comparerons l'effet de deux liants différents sur deux structures de silicium distinctes : le Si-GS et le Si-GS/P. La structure poreuse du Si-GS/P offre des avantages potentiels pour les performances électrochimiques, la réduction de la formation de SEI et l'accommodation de l'expansion volumique. Nous utiliserons l'acide polyacrylique (PAA) comme liant polymère pour optimiser la formulation des anodes. Cette optimisation vise à améliorer la capacité et la durée de vie des anodes, fournissant des solutions plus efficaces pour le stockage d'énergie.

5.5.2. Anode à base de polymère acide polyacrylique PAA

Afin de compléter cette étude, les anodes à base de liant polymère PAA seront comparées entre elles. Toutefois, les anodes Si-industriel ne seront pas tester, car elles ne montrent pas de résultats probants et intéressants dans notre cas de figure.

i. Performances électrochimiques des anodes

On peut voir à la figure 5-7 que le Si-GS/P offre une meilleure capacité que le Si-GS avec 2700 mAh/g et 1200 mAh/g respectivement. Le Si-GS offre une efficacité coulombique de 96 %, qui est légèrement supérieure à celle fournie par le Si-GS/P (94 %). Ces observations viennent soutenir et appuyer nos affirmations précédentes concernant l'avantage de la structure poreuse en termes de performance électrochimiques. Néanmoins, On remarque que la capacité du Si-GS est grandement amélioré avec l'usage du PAA, comparativement au liant CMC. Cette augmentation de capacité, est régulièrement rapporté dans la littérature, et est généralement attribuable à plusieurs facteurs différents, tel qu'une résistance au transfert de charge, inférieur à celle du liant CMC, entraînant ainsi une diffusivité plus importante du Li^+ dans l'électrode [66]. Ou encore une densification

Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation de la distribution du matériau actif et de l'additif conducteur, offrant ainsi une accessibilité à une plus grande quantité de matériau actif au Li^+ [67].

On remarque également que les durées de vie des deux échantillons, sont légèrement supérieures aux durées de vie que présentent les mêmes structures avec le liant CMC. Cette amélioration de la durée de vie peut s'expliquer par les propriétés mécaniques du liant polymère PAA tel que montré par Karkar et al. [68]. Ce liant est plus adapté à des matériaux avec de fortes expansions volumiques. De plus, la distribution plus homogène du PAA agit comme une couche artificielle de SEI [31]. Cela est dû à une présence plus importante de groupes fonctionnels d'acide carboxylique qui accélèrent la décomposition thermique du LiPF_6 [69]. Cette décomposition permet de prévenir ou de réduire les fortes dégradations électrochimiques.

Comme on peut le constater, le Si-GS offre une meilleure durée de vie comparée au Si/P-GS, atteignant 80 cycles avant de passer sous la barre des 80 % de rétention de capacité (Fig. 5-7). En revanche, le Si-GS/P lié au PAA n'offre qu'une durée de vie de 53 cycles, avec une chute abrupte de la capacité, similaire à celle observée avec le liant CMC. Bien que la durée de vie soit supérieure pour le Si-GS, sa capacité reste inférieure à celle du Si-GS/P. Cette différence de performances et de comportement, sera analysée en détail dans la section suivante.

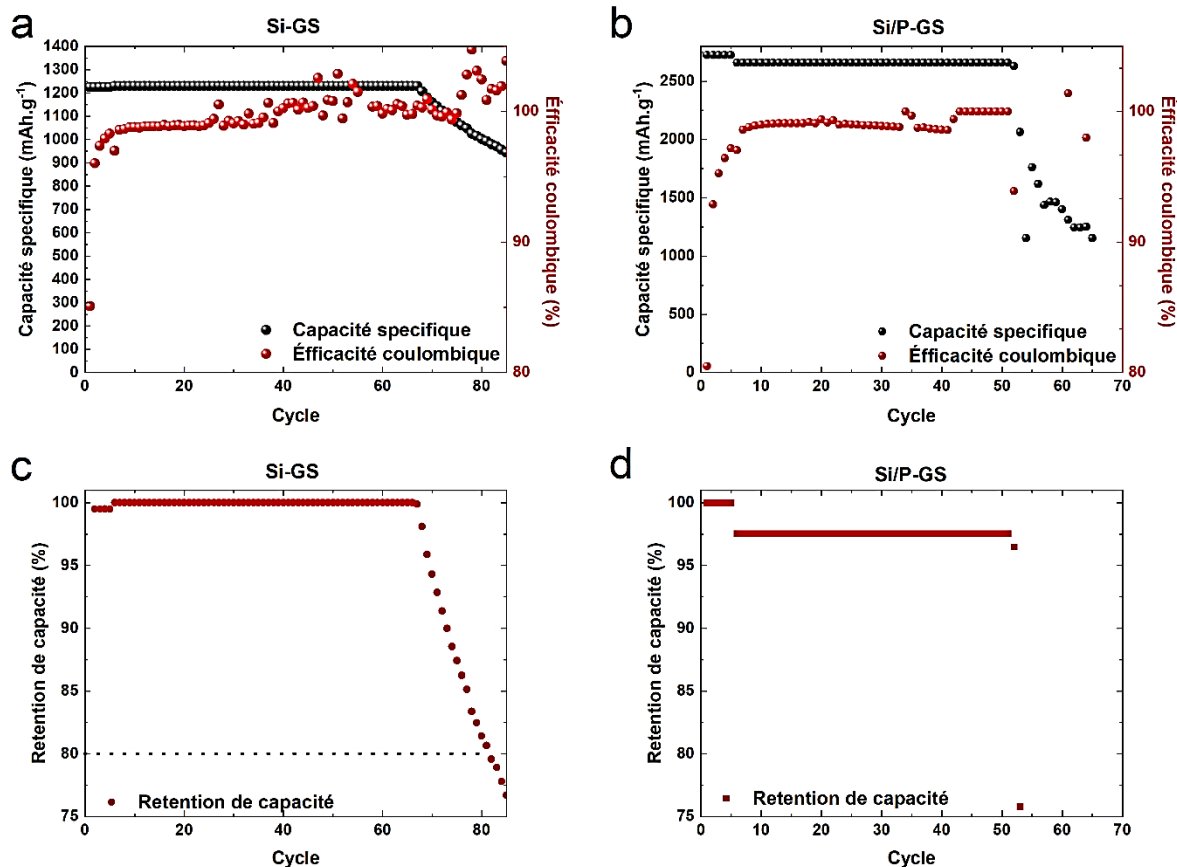


Figure 5-7 a,b) Courbes de durée de vie et d'évolution de l'efficacité coulombique, obtenues pour les demi-cellules à base de Si-GS et Si-P/GS. c,d) courbe de rétention de capacité correspondant aux mêmes échantillons

Identification des modifications structurales et des dégradations du matériau actif lors des cyclages

L'analyse des courbes de capacité différentielle (fig. 5-8 c,d) nous permet de voir des comportements différents entre les anodes Si-GS/CMC (**fig. 5-6-b**) et Si-GS/PAA (**fig. 5-8-c**). En effet, à la lithiation, le Si-GS/PAA présente un premier pic anodique à $\sim 0,2V$ qui correspond à l'alliage initial du silicium cristallin (c-Si) avec le lithium et uniquement un deuxième pic anodique à $\sim 0,08V$, qui correspond à la phase $\alpha\text{-Li}_{2,0}\text{Si}$. Contrairement donc au cas CMC, le pic caractéristique de la formation du $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ est ici inexistant, et cela même

Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation si dans le cas présent nous avons une plus forte lithiation avec une capacité de 1200 mAh/g. On retrouve sensiblement le même comportement à la lithiation du Si-GS/P /PAA.

Hu et al. [32], ont démontré que le taux de formation du $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ diminue à mesure que le pH de l'encre à base de liant polymère PAA augmente et disparaît complètement à pH 12, montrant ainsi, une corrélation entre le PH de l'encre de l'anode et le taux de formation de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$. Ceci peut expliquer cette différence de comportement à la lithiation entre les échantillons à base de liant PAA et liant CMC, qui ont des pH de 4,5 et 3, respectivement.

Lors de la délithiation, les deux échantillons Si-GS et Si-GS/P présentent des pics cathodiques à 0,27 V et 0,47 V, ce qui est cohérent avec la formation des phases amorphes du silicium. Ces observations sont conformes à ce que nous avons observé précédemment avec le liant CMC pour l'échantillon Si-GS/P et cohérente avec l'analyse précédente pour l'échantillon Si-GS. Cependant, une particularité est observée dans ces deux échantillons. Au 60^{ème} cycle pour Si-GS et au 50^{ème} cycle pour Si-GS/P, on observe le début de l'émergence d'un pic à 0,44 V. Ce pic est associé à la formation de $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$. Ce phénomène se produit au moment où la capacité des échantillons commence à diminuer. Cette corrélation suggère que la formation de $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ pourrait être responsable de la chute de capacité observée dans ces deux cas. Cette observation renforce l'analyse précédemment réalisée avec les échantillons utilisant le liant CMC, laquelle indiquait que les pertes de capacités étaient associées à la formation de la phase cristalline. Ainsi, il semble que la corrélation entre l'émergence de la phase cristalline et les pertes de capacités soit un phénomène cohérent et récurrent.

En outre, il est intéressant de noter que l'intensité des pics augmente avec le nombre de cycles pour le Si-GS. Cette augmentation suggère une augmentation progressive et homogène de la lithiation du matériau actif.

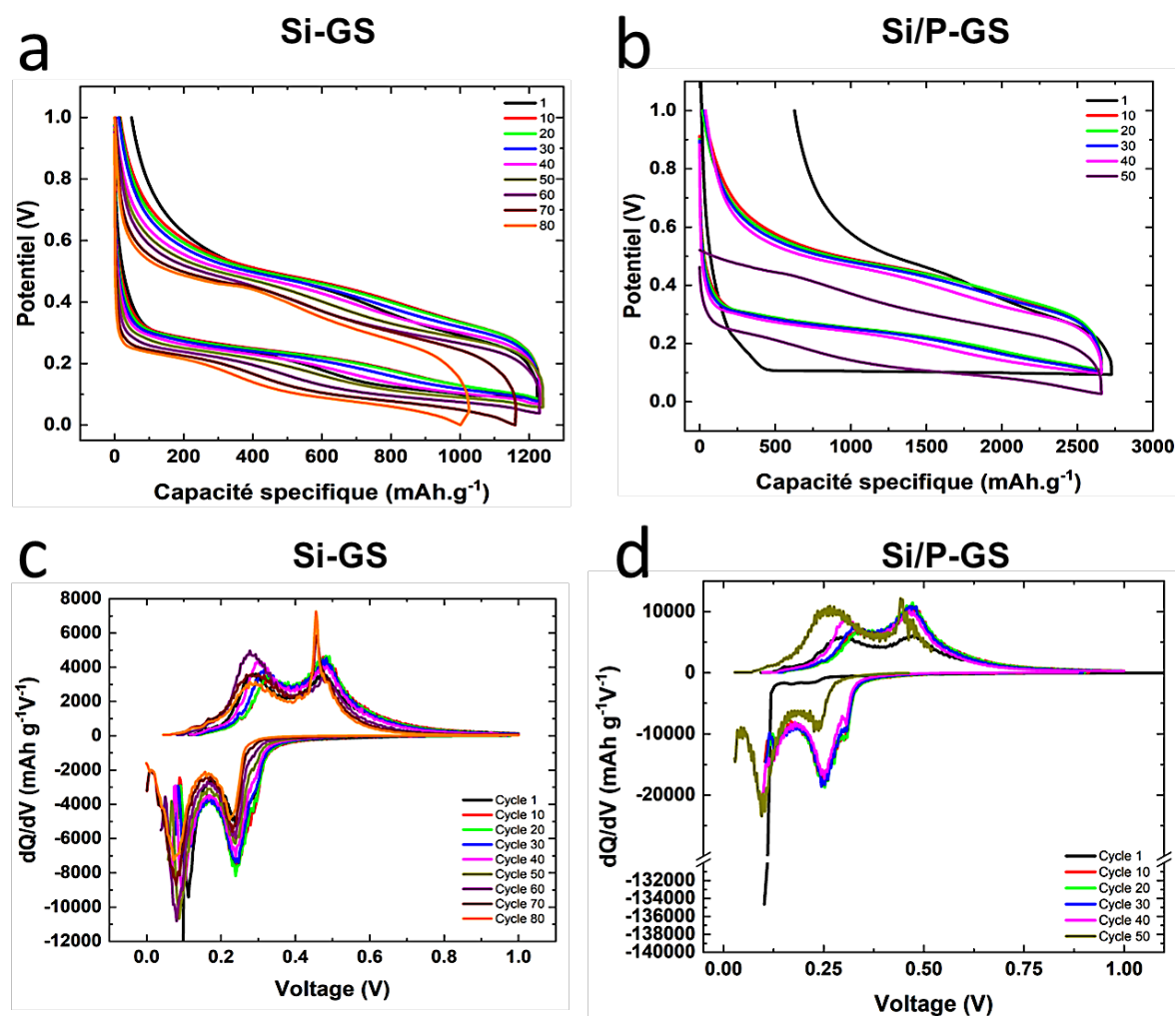


Figure 5-8 a,b) Courbes de potentiel-capacité jusqu'au point de rupture du cycle, obtenues pour les demi-cellules à base de Si-GS et Si-P/GS avec le liant polymère PAA. c,d) Analyse de la capacité différentielle (dQ/dV) pour les systèmes Si-GS et Si-P/GS

Contrairement aux observations précédentes avec le liant CMC, ici les échantillons ne montrent pas de RIC déconnexions au début des cycles de charge/décharge (figure 5-9). Les dégradations sont principalement dues à la formation de la couche solide électrolyte (SEI), ce qui est conforme à nos observations précédentes et cohérent avec l'état de l'art. En effet, comme mentionné précédemment, la réduction de groupe carboxyle fonctionnelle entraîne la transformation du PAA en PAALi qui agit comme une couche de passivation, ce qui peut être assimilé à une fine couche de SEI [69]

Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation

L'échantillon Si-GS présente une augmentation des déconnexions de RIC au 70^{ème} cycle pourraient être liées à la formation de $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$, accompagnée d'une diminution des pertes de capacité lié à la SEI. Cette corrélation avec le début de la perte de capacité suggère que, pour cet échantillon, la perte de capacité est due à des dégradations mécaniques plutôt qu'à la SEI. En ce qui concerne l'échantillon Si-GS/P, on observe une formation continue de la SEI, mais qui doit être minime étant donné la très bonne rétention de capacité que nous observons. Cependant, il n'y a pas d'évolution de RIC liée à la déconnexion. Cela suggère que la porosification améliore la résistance mécanique de l'anode, ce qui peut être lié à l'absorption de l'expansion volumique par la porosité.

En résumé, l'analyse des courbes de capacité irréversible relative des échantillons Si-GS et Si-GS/P met en évidence la prédominance de la formation de la SEI dans les dégradations observées. Pour le Si-GS, les dégradations mécaniques sont principalement responsables de la perte de capacité, tandis que pour Si-GS/P, la porosification de l'anode améliore la résistance mécanique et la formation de SEI est plus importante.

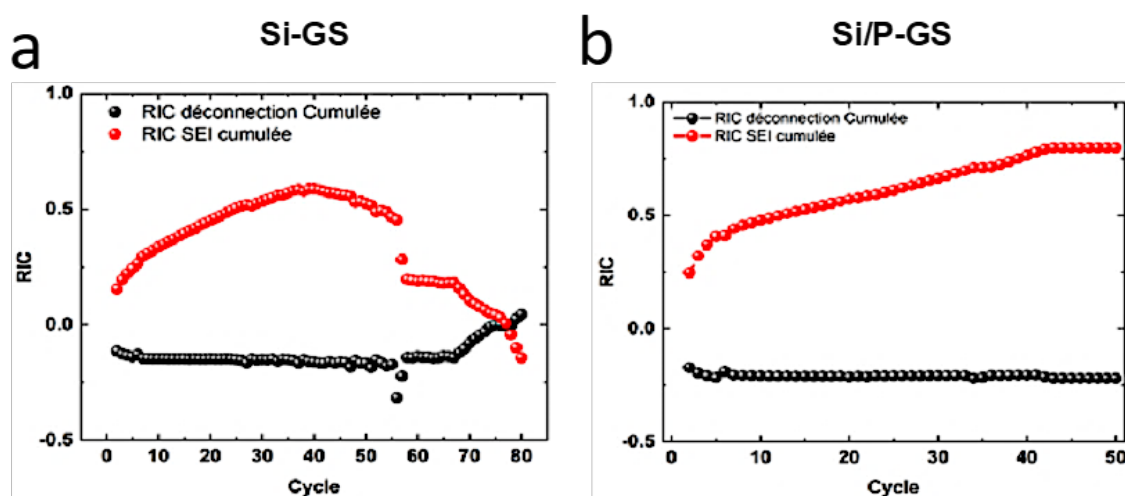


Figure 5-9 Courbes de capacité relative irréversible pour a) Si-GS, b) Si-P/GS , utilisant le liant polymère PAA.

Conclusion informations clés

L'analyse comparative entre le liant polymère acide polyacrylique (PAA) et le liant carboxyméthylcellulose (CMC) met en évidence plusieurs avantages significatifs du PAA dans les applications d'anodes pour batteries lithium-ion. Le PAA se distingue par sa capacité à améliorer la durabilité et la capacité des anodes, grâce à ses propriétés qui favorisent une meilleure diffusion des ions lithium et à résister à l'expansion volumique des matériaux. Les observations clés de cette analyse incluent :

- **Amélioration de la durée de vie et de l'efficacité coulombique** : Les anodes utilisant le PAA montrent une nette amélioration de la durée de vie et de l'efficacité coulombique par rapport à celles utilisant le CMC.
- **Différences de comportement à la lithiation** : Il existe des différences marquées dans le comportement à la lithiation entre les anodes Si-GS/PAA et Si-GS/CMC, améliorant ainsi la capacité initiale et la stabilité à long terme de l'anode avec le PAA.
- **Formation d'une SEI plus stable** : Le PAA permet la formation d'une interface électrolyte-solide (SEI) plus stable et protectrice, minimisant la dégradation de l'anode.

En plus de ces avantages, le PAA permet une distribution plus dense du matériau actif et une meilleure absorption des expansions volumiques lors des cycles de charge et de décharge, grâce à ses propriétés mécaniques supérieures à celles du liant CMC. Ces caractéristiques font du PAA un candidat idéal pour le développement futur d'anodes à base de Si-GS, ouvrant des pistes prometteuses pour les recherches futures dans le domaine des batteries lithium-ion.

5.6. Conclusion

Dans le cadre de notre étude, nous avons étudié différents matériaux d'anode à base de silicium de qualité inférieure au grade électronique, pour les batteries lithium-ion. En particulier, nous avons examiné les performances du Si-GS lié avec de l'acide polyacrylique (PAA) en comparaison avec d'autres formulations et structures. Le tableau 5-4 récapitule nos résultats aux côtés de ceux d'autres travaux.

Tableau 5-4 : Travaux de la littérature comparé à nos résultats

<i>Matériau actif</i>	<i>Liant</i>	<i>Densité de courant A/g</i>	<i>Capacité initiale</i>	<i>ECl</i>	<i>Durée de vie</i>	<i>Référence</i>
Si-GS	CMC	0,1	800	98	200	[1]
Si-GS	Pvdf	1	1300	89	50	[23]
Si-GS	CMC	0,03	1400	72	2	[26]
Si-GS	PPR	0,5	1200	80	~10	[19]
Si-Industriel	SA	0,02	1092	62	3	[51]
Si-GS	CMC	0,13	600	90	~10	[15]
Si-GS	PAA	0,5	450	63	200	[18]
Si-Industriel	PPR	0,1	1542	76,8	20	[54]
Si-M	CMC	0,42	1000	80	100	[2]
Si-GS	SA	0,1	2196	/	20	[21]
Si-Industriel	CMC	0,4	1250	70	100	[70]
Si-GS	PAA	0,36	420	/	10	[11]
Si-GS	CMC	0,15	653	89	72	Cette étude
Si-GS/P	CMC	0,15	2727	94	51	Cette étude
Si-Industriel	CMC	0,15	1200	61	2	Cette étude
Si-GS	PAA	0,15	1200	96	80	Cette étude
Si-GS/P	PAA	0,15	2700	94	53	Cette étude

Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation

Notre étude montre que l'anode en Si-GS/P avec PAA démontre une capacité initiale de 2700 mAh/g, ce qui est remarquable par rapport à certaines valeurs trouvées dans la littérature (voir tableau 5-4), pour des matériaux similaires. En comparaison avec d'autres études, nos anodes montrent une efficacité coulombique initiale (ECI) de 94 %, ce qui est relativement élevé et suggère une bonne réversibilité des premiers cycles. Toutefois, il est important de noter que, bien que les capacités initiale et les ECI soit prometteuse, la durée de vie de nos échantillons, reste globalement en dessous des performances atteintes dans la littérature.

Il apparait clairement que la formulation d'anode avec un liant polymères PAA est intéressante pour la durée de vie et la tenue en cyclage. Cependant, la formation de la phase $c\text{-Li}_{15}\text{Si}_4$ s'avère être préjudiciable pour l'intégrité de l'anode. L'analyse des résultats suggère qu'une formulation d'anode qui associe la structure poreuse au PAA avec un pH basique optimal permettrait d'inhiber complètement la formation de la phase cristalline $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$.

En perspective, il serait essentiel de comprendre les mécanismes derrière la dégradation des anodes en Si-GS/P liées avec PAA afin d'améliorer leur durabilité. Des études approfondies sur la stabilisation de la SEI et la gestion de l'expansion volumique du silicium durant les cycles de charge et décharge pourraient contribuer à prolonger la durée de vie de ces anodes. Deux thèses pourraient être initiées par ce travail :

- **Stabilisation de la SEI** : Étudier et explorer les techniques pour stabiliser l'interface électrolyte/électrode solide (SEI) afin de réduire les dégradations électrochimiques. Notamment en migrant vers des électrolytes solides
- **Optimisation des formulations d'anodes** : Explorer différentes formulations d'anodes avec le liant PAA ou d'autres types de liants innovants, tel que les " Cross linked Binder " pour améliorer la capacité et la durée de vie des batteries.

Les résultats de ce chapitre ouvrent également des perspectives pour une formulation d'anodes moins chères en allant vers des matériaux tels que le silicium grade solaire ou métallurgique. Il serait donc, essentiel de faire une évaluation de l'impact environnemental

Étude du Silicium Mésoporeux de Grade Solaire pour Anodes de Batteries Li-ion et Optimisation de la Formulation et une analyse poussée des coûts associés pour s'assurer que la technologie développée est durable et économiquement viable.

Bibliographie Chapitre 5

- [1] G. V. Li, E. V. Astrova, N.E. Preobrazhenskii, A.M. Rumyantsev, S.I. Pavlov, E. V. Beregulin, Negative Electrodes for Lithium-Ion Batteries Obtained by Photoanodization of Solar-Grade Silicon, *Technical Physics* 64 (2019) 660–665. <https://doi.org/10.1134/S1063784219050141>.
- [2] Y. Jin, S. Zhang, B. Zhu, Y. Tan, X. Hu, L. Zong, J. Zhu, Simultaneous Purification and Perforation of Low-Grade Si Sources for Lithium-Ion Battery Anode, *Nano Lett* 15 (2015) 7742–7747. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b03932>.
- [3] R. Mills, Graphite deficit starting this year, as demand for EV battery anode ingredient exceeds supply, *Www.Mining.Com/* (n.d.). <https://www.mining.com/web/graphite-deficit-starting-this-year-as-demand-for-ev-battery-anode-ingredient-exceeds-supply/>.
- [4] F. Els, Graphite poised to do a lithium, *Www.Mining.Com* (2023). <https://www.mining.com/subscribe-login/?id=1104986>.
- [5] Amprius Inc., Amprius - Transforming electric mobility, 10th Annual Electric VTOL Symposium (2023). https://amprius.com/wp-content/uploads/2023/02/Amprius_Technologies_10th_Annual_eVTOL-Symposium.pdf.
- [6] M. Nangir, A. Massoudi, Power and energy performance of porous silicon carbide anode in lithium-metal battery, *Mater Today Proc* 42 (2019) 1534–1537. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.12.083>.
- [7] J. Sun, G. Zheng, H.W. Lee, N. Liu, H. Wang, H. Yao, W. Yang, Y. Cui, Formation of stable phosphorus-carbon bond for enhanced performance in black phosphorus nanoparticle-graphite composite battery anodes, *Nano Lett* 14 (2014) 4573–4580. <https://doi.org/10.1021/nl501617j>.
- [8] W. He, H. Tian, S. Zhang, H. Ying, Z. Meng, W. Han, Scalable synthesis of Si/C anode enhanced by FeSix nanoparticles from low-cost ferrosilicon for lithium-ion batteries, *J Power Sources* 353 (2017) 270–276. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.019>.
- [9] S. Li, W. Ma, B. Luo, F. Xi, Z. Zhang, X. Wan, X. Chen, R. Chen, L. Wang, High-performance porous silicon/nanosilver anodes from industrial low-grade silicon for

- lithium-ion batteries, *ACS Appl Mater Interfaces* 12 (2020) 49080–49089. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14157>.
- [10] V. SHAW, Les prix du polysilicium continuent de baisser, *Pv Magazine - Marchés et Technologies Photovoltaïques* (2023). <https://www.pv-magazine.fr/2023/01/05/les-prix-du-polysilicium-continuent-de-baisser/>.
- [11] C. Jin, G. Xu, L. Liu, Z. Yue, X. Li, F. Sun, H. Tang, H. Huang, L. Zhou, Purity of silicon: with great effect on its performance in graphite–silicon anode materials for lithium-ion batteries, *Appl Phys A Mater Sci Process* 123 (2017) 1–6. <https://doi.org/10.1007/s00339-017-1190-0>.
- [12] A. Boucetta, R. Benioub, A. Chahtou, S.M. Heddadj, T. Ogasawara, Y. Furuya, S. Hamzaoui, K. Itaka, Optimization of the Granulation Binders of High-Purity Carbothermic Reduction for Solar-Grade Silicon, (n.d.). <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2016218>.
- [13] M. Di Sabatino, R. Hendawi, A.S. Garcia, Silicon Solar Cells: Trends, Manufacturing Challenges, and AI Perspectives, *Crystals* (Basel) 14 (2024). <https://doi.org/10.3390/CRYST14020167>.
- [14] C.B.Honsberg, S.G.Bowden, Absorption Coefficient, <https://www.pveducation.org/> (2019).
- [15] M.M. Rahman, S. Mateti, I. Sultana, C. Hou, A. Falin, P. Cizek, A.M. Glushenkov, Y. Chen, End-of-Life Photovoltaic Recycled Silicon: A Sustainable Circular Materials Source for Electronic Industries, *Advanced Energy and Sustainability Research* 2 (2021) 2100081. <https://doi.org/10.1002/aesr.202100081>.
- [16] Stephanie Weckend, G.H. , Andreas Wade, End Of Life Management Of Solar Panels, IRENA 2016 (2016). https://www.irena.org/-/media/Files/IRENA/Agency/Publication/2016/IRENA_IEAPVPS_End-of-Life_Solar_PV_Panels_2016.pdf?rev=49a75178e38c46288a18753346fb0b09.
- [17] C. Zhang, Q. Ma, M. Cai, Z. Zhao, H. Xie, Z. Ning, D. Wang, H. Yin, Recovery of porous silicon from waste crystalline silicon solar panels for high-performance lithium-ion battery

- anodes, Waste Management 135 (2021) 182–189. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.08.037>.
- [18] Y. Boon Tay, Y. Sim, J. Ang Koon Keong, M. Iszaki Bin Patdillah, H. Min Chua, E. Tang Jun Jie, M. Srinivasan, N. Mathews, Upcycling End of Life Solar Panels to Lithium-Ion Batteries Via a Low Temperature Approach, *ChemSusChem* 15 (2022). <https://doi.org/10.1002/cssc.202200978>.
- [19] L. Wang, F. Xi, Z. Zhang, S. Li, X. Chen, X. Wan, W. Ma, R. Deng, C.M. Chong, Recycling of photovoltaic silicon waste for high-performance porous silicon/silver/carbon/graphite anode, *Waste Management* 132 (2021) 56–63. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2021.07.014>.
- [20] S. Zhang, X. Xu, J. Tu, F. Chen, J. Xie, T. Zhu, X. Zhao, Cross-linked binder enables reversible volume changes of Si-based anodes from sustainable photovoltaic waste silicon, *Materials Today Sustainability* 19 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2022.100178>.
- [21] Y. Zhang, H. Ma, C. Yu, X. Feng, Si nanoplates prepared by ball milling photovoltaic silicon sawdust waste as lithium-ion batteries anode material, *Mater Lett* 331 (2022) 133469. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.133469>.
- [22] C.Y. Chou, J.R. Kuo, S.C. Yen, Silicon-Based Composite Negative Electrode Prepared from Recycled Silicon-Slicing Slurries and Lignin/Lignocellulose for Li-Ion Cells, *ACS Sustain Chem Eng* 6 (2018) 4759–4766. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03887>.
- [23] Q. Ma, J. Qu, X. Chen, Z. Zhao, Y. Zhao, H. Zhao, H. Xie, P. Xing, H. Yin, Converting micro-sized kerf-loss silicon waste to high-performance hollow-structured silicon/carbon composite anodes for lithium-ion batteries, *Sustain Energy Fuels* 4 (2020) 4780–4788. <https://doi.org/10.1039/d0se00831a>.
- [24] Z. Fan, S. Zheng, S. He, Y. Ye, J. Liang, A. Shi, Z. Wang, Z. Zheng, Preparation of micron Si@C anodes for lithium ion battery by recycling the lamellar submicron silicon in the kerf slurry waste from photovoltaic industry, *Diam Relat Mater* 107 (2020) 107898. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.107898>.

- [25] J. Shi, X. Jiang, B. Ban, J. Li, J. Chen, Carbon nanotubes-enhanced lithium storage capacity of recovered silicon/carbon anodes produced from solar-grade silicon kerf scrap, *Electrochim Acta* 381 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138269>.
- [26] T.Y. Huang, B. Selvaraj, H.Y. Lin, H.S. Sheu, Y.F. Song, C.C. Wang, B.J. Hwang, N.L. Wu, Exploring an Interesting Si Source from Photovoltaic Industry Waste and Engineering It as a Li-Ion Battery High-Capacity Anode, *ACS Sustain Chem Eng* 4 (2016) 5769–5775. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.6b01749>.
- [27] L. Armando, *Handbook of Porous Silicon*, Springer Nature, Ledbury, Herefordshire, UK, 2018. https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-319-71381-6_43.
- [28] H. Wu, G. Chan, J.W. Choi, I. Ryu, Y. Yao, M.T. Mcdowell, S.W. Lee, A. Jackson, Y. Yang, L. Hu, Y. Cui, Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control, *Nat Nanotechnol* 7 (2012) 310–315. <https://doi.org/10.1038/nano.2012.35>.
- [29] A. Magasinski, B. Zdyrko, I. Kovalenko, B. Hertzberg, R. Burtovyy, C.F. Huebner, T.F. Fuller, I. Luzinov, G. Yushin, Toward efficient binders for Li-ion battery Si-based anodes: Polyacrylic acid, *ACS Appl Mater Interfaces* 2 (2010) 3004–3010. <https://doi.org/10.1021/am100871y>.
- [30] J. Xiong, N. Dupré, D. Mazouzi, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, Influence of the Polyacrylic Acid Binder Neutralization Degree on the Initial Electrochemical Behavior of a Silicon/Graphite Electrode, *ACS Appl Mater Interfaces* 13 (2021) 28304–28323. <https://doi.org/10.1021/acсами.1c06683>.
- [31] W. Porcher, S. Chazelle, A. Boulineau, N. Mariage, J.P. Alper, T. Van Rompaey, J.-S. Bridel, C. Haon, Understanding Polyacrylic Acid and Lithium Polyacrylate Binder Behavior in Silicon Based Electrodes for Li-Ion Batteries, *J Electrochem Soc* 164 (2017) A3633–A3640. <https://doi.org/10.1149/2.0821714jes>.
- [32] B. Hu, S. Jiang, I.A. Shkrob, J. Zhang, S.E. Trask, B.J. Polzin, A. Jansen, W. Chen, C. Liao, Z. Zhang, L. Zhang, Understanding of pre-lithiation of poly(acrylic acid) binder: Striking the balances between the cycling performance and slurry stability for silicon-

- graphite composite electrodes in Li-ion batteries, *J Power Sources* 416 (2019) 125–131. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.01.068>.
- [33] M.S. El-Eskandarany, *Mechanical Alloying: Nanotechnology, Materials Science and Powder Metallurgy*, 2015.
- [34] S.B. Waje, M. Hashim, W.D.W. Yusoff, Z. Abbas, X-ray diffraction studies on crystallite size evolution of CoFe₂O₄ nanoparticles prepared using mechanical alloying and sintering, *Appl Surf Sci* 256 (2010) 3122–3127. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2009.11.084>.
- [35] M.S. El-Eskandarany, K. Aoki, H. Itoh, K. Suzuki, Effect of ball-to-powder weight ratio on the amorphization reaction of Al₅₀Ta₅₀ by ball milling, *Journal of The Less-Common Metals* 169 (1991) 235–244. [https://doi.org/10.1016/0022-5088\(91\)90072-C](https://doi.org/10.1016/0022-5088(91)90072-C).
- [36] H. Yang, S. Lin, A. Cheng, F. He, Z. Wang, Y. Wu, Y. Zhang, X. Liu, Recent Advances in Ball-Milling-Based Silicon Anodes for Lithium-Ion Batteries, *Energies (Basel)* 16 (2023). <https://doi.org/10.3390/en16073099>.
- [37] M. Gauthier, D. Mazouzi, D. Reyter, B. Lestriez, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roué, A low-cost and high performance ball-milled Si-based negative electrode for high-energy Li-ion batteries, *Energy Environ Sci* 6 (2013) 2145–2155. <https://doi.org/10.1039/c3ee41318g>.
- [38] Z. Karkar, D. Mazouzi, C.R. Hernandez, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, Threshold-like dependence of silicon-based electrode performance on active mass loading and nature of carbon conductive additive, *Electrochim Acta* 215 (2016) 276–288. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.08.118>.
- [39] V. Vanpeene, J. Villanova, J.P. Suuronen, A. King, A. Bonnin, J. Adrien, E. Maire, L. Roué, Monitoring the morphological changes of Si-based electrodes by X-ray computed tomography: A 4D-multiscale approach, *Nano Energy* 74 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2020.104848>.
- [40] A. Tranchot, H. Idrissi, P.X. Thivel, L. Roué, Impact of the Slurry pH on the Expansion/Contraction Behavior of Silicon/Carbon/Carboxymethylcellulose Electrodes

- for Li-Ion Batteries, *J Electrochem Soc* 163 (2016) A1020–A1026. <https://doi.org/10.1149/2.1071606jes>.
- [41] D. Mazouzi, B. Lestriez, L. Roué, D. Guyomard, Silicon composite electrode with high capacity and long cycle life, *Electrochemical and Solid-State Letters* 12 (2009). <https://doi.org/10.1149/1.3212894>.
- [42] A. Tranchot, H. Idrissi, P.X. Thivel, L. Roué, Influence of the Si particle size on the mechanical stability of Si-based electrodes evaluated by in-operando dilatometry and acoustic emission, *J Power Sources* 330 (2016) 253–260. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.09.017>.
- [43] F. Sun, D.R. Wheeler, The Effects of Lithium Ions and pH on the Function of Polyacrylic Acid Binder for Silicon Anodes, *J Electrochem Soc* 170 (2023) 080502. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/aceab1>.
- [44] X.Z. Li, S.X. Yuan, G.S. Ding, A Comparative Investigation of Various Binders for Silicon Anodes: Interactions with Other Components, Rheological Property, and Behavior in Operando Dilatometry, *Macromol Mater Eng* 307 (2022) 1–15. <https://doi.org/10.1002/mame.202200376>.
- [45] F. Omenya, M. Paiss, X. Li, D. Reed, Energy and Power Evolution Over the Lifetime of a Battery, *ACS Energy Lett* 8 (2023) 2707–2710. <https://doi.org/10.1021/acseenergylett.3c00660>.
- [46] A. Roland, A. Dupuy, D. Machon, F. Cunin, N. Louvain, B. Fraise, A. Boucherif, L. Monconduit, In-depth study of annealed porous silicon: Understand the morphological properties effect on negative LiB electrode performance, *Electrochim Acta* 323 (2019) 134758. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.134758>.
- [47] M. Ge, X. Fang, J. Rong, C. Zhou, Review of porous silicon preparation and its application for lithium-ion battery anodes, *Nanotechnology* 24 (2013). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/42/422001>.

- [48] M. Ashuri, Q. He, L.L. Shaw, Silicon as a potential anode material for Li-ion batteries: Where size, geometry and structure matter, *Nanoscale* 8 (2016) 74–103. <https://doi.org/10.1039/c5nr05116a>.
- [49] H.C. Shin, J.A. Corno, J.L. Gole, M. Liu, Porous silicon negative electrodes for rechargeable lithium batteries, *J Power Sources* 139 (2005) 314–320. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.06.073>.
- [50] W. He, H. Tian, S. Zhang, H. Ying, Z. Meng, W. Han, Scalable synthesis of Si/C anode enhanced by FeSi₆ nanoparticles from low-cost ferrosilicon for lithium-ion batteries, *J Power Sources* 353 (2017) 270–276. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.019>.
- [51] L. Wu, X. Zhang, L. Huang, Y. Chen, The electrochemical performance of ferrosilicon master alloy as anode material for Lithium-ion batteries, *Int J Electrochem Sci* 14 (2016) 5462–5471. <https://doi.org/10.20964/2019.06.69>.
- [52] T. Li, Y.L. Cao, X.P. Ai, H.X. Yang, Cycleable graphite/FeSi₆ alloy composite as a high capacity anode material for Li-ion batteries, *J Power Sources* 184 (2008) 473–476. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.02.057>.
- [53] K. Adpakpang, J.E. Park, S.M. Oh, S.J. Kim, S.J. Hwang, A magnesiothermic route to multicomponent nanocomposites of FeSi₂@Si@graphene and FeSi₂@Si with promising anode performance, *Electrochim Acta* 136 (2014) 483–492. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.05.121>.
- [54] M. Li, J. Qiu, S. Zhang, P. Zhao, Z. Jin, A. Wang, Y. Wang, Y. Yang, H. Ming, Micrometer-sized ferrosilicon composites wrapped with multi-layered carbon nanosheets as industrialized anodes for high energy lithium-ion batteries, *Journal of Energy Chemistry* 50 (2020) 286–295. <https://doi.org/10.1016/j.jechem.2020.03.077>.
- [55] C.C. Nguyen, B.L. Lucht, Comparative Study of Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate for Silicon Anodes in Lithium Ion Batteries, *J Electrochem Soc* 161 (2014) A1933–A1938. <https://doi.org/10.1149/2.0731412jes>.
- [56] M.N. Obrovac, L.J. Krause, Reversible Cycling of Crystalline Silicon Powder, *J Electrochem Soc* 154 (2007) A103. <https://doi.org/10.1149/1.2402112>.

- [57] M.J. Loveridge, M.J. Lain, I.D. Johnson, A. Roberts, S.D. Beattie, R. Dashwood, J.A. Darr, R. Bhagat, Towards High Capacity Li-ion Batteries Based on Silicon-Graphene Composite Anodes and Sub-micron V-doped LiFePO₄ Cathodes, *Sci Rep* 6 (2016) 1–11. <https://doi.org/10.1038/srep37787>.
- [58] M.N. Obrovac, V.L. Chevrier, Alloy negative electrodes for Li-ion batteries, *Chem Rev* 114 (2014) 11444–11502. <https://doi.org/10.1021/cr500207g>.
- [59] M.J. Loveridge, M.J. Lain, Q. Huang, C. Wan, A.J. Roberts, G.S. Pappas, R. Bhagat, Enhancing cycling durability of Li-ion batteries with hierarchical structured silicon-graphene hybrid anodes, *Physical Chemistry Chemical Physics* 18 (2016) 30677–30685. <https://doi.org/10.1039/c6cp06788c>.
- [60] V.L. Chevrier, L. Liu, D.B. Le, J. Lund, B. Molla, K. Reimer, L.J. Krause, L.D. Jensen, E. Figgemeier, K.W. Eberman, Evaluating Si-Based Materials for Li-Ion Batteries in Commercially Relevant Negative Electrodes, *J Electrochem Soc* 161 (2014) A783–A791. <https://doi.org/10.1149/2.066405jes>.
- [61] C.K. Chan, R.A. Huggins, C.K. Chan, H. Peng, G.A.O. Liu, K. Mcilwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y.I. Cui, High-Performance Lithium Battery Anodes Using Silicon Nanowires High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires, *Nat Nanotechnol* 3 (2008) 31–35. <https://doi.org/10.1038/nnano.2007.411>.
- [62] M. Dubarry, V. Svoboda, R. Hwu, B.Y. Liaw, Incremental capacity analysis and close-to-equilibrium OCV measurements to quantify capacity fade in commercial rechargeable lithium batteries, *Electrochemical and Solid-State Letters* 9 (2006). <https://doi.org/10.1149/1.2221767>.
- [63] C.C. Nguyen, B.L. Lucht, Comparative Study of Fluoroethylene Carbonate and Vinylene Carbonate for Silicon Anodes in Lithium Ion Batteries, *J Electrochem Soc* 161 (2014) A1933–A1938. <https://doi.org/10.1149/2.0731412jes>.
- [64] C. Shen, M. Ge, L. Luo, X. Fang, Y. Liu, A. Zhang, J. Rong, C. Wang, C. Zhou, In Situ and Ex Situ TEM Study of Lithiation Behaviours of Porous Silicon Nanostructures, *Sci Rep* 6 (2016). <https://doi.org/10.1038/srep31334>.

- [65] M. Schmerling, D. Fenske, F. Peters, J. Schwenzel, M. Busse, Lithiation Behavior of Silicon Nanowire Anodes for Lithium-Ion Batteries: Impact of Functionalization and Porosity, *ChemPhysChem* 19 (2018) 123–129. <https://doi.org/10.1002/cphc.201700892>.
- [66] J. Li, K. Yang, Y. Zheng, S. Gao, J. Chai, X. Lei, Z. Zhan, Y. Xu, M. Chen, Z. Liu, Q. Guo, Water-Soluble Polyamide Acid Binder with Fast Li⁺ Transfer Kinetics for Silicon Suboxide Anodes in Lithium-Ion Batteries, *ACS Appl Mater Interfaces* 15 (2023) 30302–30311. <https://doi.org/10.1021/acsami.3c05103>.
- [67] J. Zhang, N. Wang, W. Zhang, S. Fang, Z. Yu, B. Shi, J. Yang, A cycling robust network binder for high performance Si-based negative electrodes for lithium-ion batteries, *J Colloid Interface Sci* 578 (2020) 452–460. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.06.008>.
- [68] Z. Karkar, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, A comparative study of polyacrylic acid (PAA) and carboxymethyl cellulose (CMC) binders for Si-based electrodes, *Electrochim Acta* 258 (2017) 453–466. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.11.082>.
- [69] C.C. Nguyen, T. Yoon, D.M. Seo, P. Guduru, B.L. Lucht, Systematic Investigation of Binders for Silicon Anodes: Interactions of Binder with Silicon Particles and Electrolytes and Effects of Binders on Solid Electrolyte Interphase Formation, *ACS Appl Mater Interfaces* 8 (2016) 12211–12220. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b03357>.
- [70] B. Zhu, Y. Jin, Y. Tan, L. Zong, Y. Hu, L. Chen, Y. Chen, Q. Zhang, J. Zhu, Scalable Production of Si Nanoparticles Directly from Low Grade Sources for Lithium-Ion Battery Anode, *Nano Lett* 15 (2015) 5750–5754. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.5b01698>.

Chapitre 6 : Conclusion Générale

La transition énergétique mondiale vers les énergies renouvelables et la nécessité de stocker l'énergie de manière efficace ont conduit à notre exploration des batteries lithium-ion à base de silicium. Le chapitre d'introduction a souligné les défis économiques, sociaux et technologiques liés à cette transition et a identifié le stockage d'énergie comme une clé essentielle. Il a mis en lumière la prédominance actuelle des batteries lithium-ion avec anodes en graphite et a justifié notre choix du silicium en tant que candidat prometteur.

La présente thèse a été consacrée à la recherche de solutions novatrices visant à surmonter les défis majeurs entravant l'adoption du silicium en tant que matériau anodique dans les batteries lithium-ion. Notre objectif principal était de : **développer une nouvelle architecture d'anode, accessible sur le plan économique et technologique, capable de minimiser l'expansion volumique du silicium tout en contrôlant la croissance de la couche interphasique électrolytique solide (SEI).**

Puis les objectifs secondaires ont été de :

- Proposer une alternative au silicium de grade électronique, en incluant l'évaluation des performances du silicium de grade solaire, dans le but de valoriser les panneaux solaires en fin de vie.
- Développement d'un procédé de porosification sur ce type de silicium, permettant ainsi d'ouvrir la voie à d'autres sujets de recherche tel que l'exploration du silicium de grade métallurgique.

Le chapitre 2 a fourni un aperçu des systèmes de stockage d'énergie, mettant particulièrement l'accent sur les batteries lithium-ion. Il a approfondi l'état de l'art des anodes en silicium, soulignant les problèmes liés à l'expansion volumique du silicium et à la croissance de la SEI. Cette analyse critique a jeté les bases nécessaires pour concevoir une solution novatrice.

Le troisième chapitre a présenté les principes fondamentaux et les détails expérimentaux des techniques de synthèse et de caractérisation utilisées dans nos travaux. Cette section a

servi de base méthodologique pour les chapitres suivants, garantissant la précision et la reproductibilité de nos expériences.

Dans le chapitre 4, le cœur de notre travail résidait dans le développement d'une nouvelle structure d'anode, appelée "panel sandwich like", destinée à minimiser l'expansion volumique du silicium tout en contrôlant la croissance de la SEI. Les travaux ont débuté par une approche de criblage, permettant l'exploration des différentes morphologies poreuses obtenues par traitement thermique, en utilisant des conditions RTA différentes pour résoudre les problèmes liés à l'expansion volumique. Notre structure, résultat de cette recherche, a démontré des performances électrochimiques de pointe, avec une capacité surfacique atteignant jusqu'à 10 mAh/cm² et des cycles de vie prolongés. Les bénéfices de l'utilisation de ces structures sont également démontrés par l'obtention de plus longs cycles de vie, allant jusqu'à 1000 cycles pour une capacité surfacique de 1 mAh cm⁻² et 200 cycles pour une capacité surfacique de 9 mAh cm⁻². Les propriétés mécaniques locales et la topologie de cette structure presque optimisée sont également testées et discutées pour mieux comprendre l'origine de ces performances.

Le cinquième chapitre s'est concentré sur le silicium de grade solaire de type Monolike, visant à réduire le coût des anodes. En exploitant les structures poreuses et en optimisant la formulation de l'anode, nous avons démontré des performances prometteuses avec des coûts plus abordables. Ces résultats offrent des perspectives encourageantes pour l'utilisation de silicium de grade solaire dans les applications de stockage d'énergie.

Contributions originales

Cette thèse a apporté des contributions significatives au domaine du stockage d'énergie avec des batteries lithium-ion à base de silicium. La principale contribution réside dans la proposition de la structure "panel sandwich like" comme solution économique et technologique pour mitiger les verrous technologique du silicium en tant que matériau anodique. Cette structure a été développée avec une orientation claire vers une application sur puce, simplifiant ainsi la fabrication des batteries tout en offrant des performances électrochimiques exceptionnelles. De plus, l'exploration du silicium de grade solaire comme alternative économique représente une autre contribution novatrice, ouvrant des perspectives pour des anodes plus abordables.

Perspectives

Cette thèse a jeté les bases pour de futures recherches dans le domaine des matériaux anodiques pour batteries lithium-ion. Les travaux présentés ouvrent la voie à des développements ultérieurs, notamment :

- 1- Pour aller plus avec les travaux présentés dans le chapitre 4, il serait intéressant d'investiguer une application potentielle de la structure "panel sandwich like" sur d'autres types de silicium, d'un grade inférieure au grade électronique.
- 2- Il serait également intéressant de développer une méthode de fabrication de la structure panel sandwich like, sur du silicium en poudre. Cela permettra d'envisager d'élargir le champ d'application de la technologie, au marché des véhicules électriques par exemple.
- 3- Développer des procédés industriels efficaces pour le recyclage des panneaux solaires en fin de vie et leur conversion en matériaux d'anode pour batteries lithium-ion. Cette initiative, serait une continuité aux investigations amorcées dans le chapitre 5 et permettrait non seulement de réduire les déchets électroniques, mais aussi de fournir une source durable et économique de silicium pour les batteries

Ces perspectives offrent des opportunités d'innovation et de croissance continue dans le domaine du stockage d'énergie.