



École Nationale Polytechnique (ENP)  
Département de métallurgie  
Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs  
pour l'Energétique (CRTSE)

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des matériaux

---

**Élaboration et étude des propriétés électrochimiques d'une électrode  
à base de nanofils poreux de silicium modifiés pour application  
stockage d'énergie**

---

Réalisé par : DJENANE Leticia

Sous la direction de :

Mme. YADDADEN Chafiaa MRA CRTSE

M. LARIBI Merzak Professeur ENP

Présenté et soutenu publiquement le 25 Juin 2023

Composition du jury :

Président	M. CHITROUB Mohamed	Professeur	ENP
Promoteur	Mme. YADDADEN Chafiaa	MRA	CRTSE
Co-promoteur	M. LARIBI Merzak	Professeur	ENP
Examineurs :	Mme. BEROUAKEN Malika	MRA	CRTSE
	Mme. MERMOUL Soumia	Docteur	ENP





École Nationale Polytechnique (ENP)  
Département de métallurgie  
Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs  
pour l'Energétique (CRTSE)

Mémoire de projet de fin d'études

Pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des matériaux

---

**Élaboration et étude des propriétés électrochimiques d'une électrode  
à base de nanofils poreux de silicium modifiés pour application  
stockage d'énergie**

---

Réalisé par : DJENANE Leticia

Sous la direction de :

Mme. YADDADEN Chafiaa MRA CRTSE

M. LARIBI Merzak Professeur ENP

Présenté et soutenu publiquement le 25 Juin 2023

Composition du jury :

Président	M. CHITROUB Mohamed	Professeur	ENP
Promoteur	Mme. YADDADEN Chafiaa	MRA	CRTSE
Co-promoteur	M. LARIBI Merzak	Professeur	ENP
Examineurs :	Mme. BEROUAKEN Malika	MRA	CRTSE
	Mme. MERMOUL Soumia	Docteur	ENP

## ملخص

السيليكون هو مادة أنود واعدة لتقنية بطاريات الليثيوم أيون عالية الأداء ، نظراً لقدرتها النوعية العالية جداً التي تبلغ عشرة أضعاف الجرافيت الذي يستخدم عادةً في بطاريات الليثيوم التجارية. لكن هذه المادة تواجه مشكلة تتمثل في تمدد حجمها أثناء تدوير البطارية. أحد الحلول المقترحة لمعالجة هذه المشكلة هو جعل السيليكون في بنيته النانومترية ، وهذا ما تم إنجازه في هذا العمل الذي يمثل في تطوير اثنين من الأنودات باستخدام أسلاك متناهية الصغر من السيليكون (PSiNWs) وأسلاك السيليكون النانومترية المسامية المعدلة بجسيمات الفضة النانومترية (PSiNWs/Ag) . سيتم تحليل البنية المورفولوجية للمادتين بواسطة DRX و MEB و FTIR. بعد تطوير الأنودات للبطاريات ، ستم دراسة أدائها الكهروكيميائي باستخدام طرق EIS و CV و CDG.

أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أداءً كهروكيميائياً جيداً للأنودتين الموجودتين مع تحسن ملحوظ في أداء أنود (PSiNWs/Ag) مقارنة بالأنود PSiNWs غير المعدلة ، ومن هناك نظهر دور الجسيمات النانومترية من الفضة المضافة في تحسين قدرات الأنود.

---

### كلمات مفتاحية :

PSiNWs ، PSiNWs/Ag ، الأنود ، بطارية الليثيوم ، جزيئات الفضة النانومترية.

---

# Abstract

Silicon is a promising anode material for high performance Lithium-ion battery technologies due to its high specific capacity that is ten times greater than that of graphite which is usually used in commercial lithium ion batteries (LIBs). But this material encounters a problem which is its volume expansion during cycling. One of the solutions proposed to remedy this problem is its nanostructuring, and this is what was done in this work as it consists of the development of two anodes using porous silicon nanowires (PSiNWs) and porous silicon nanowires modified with silver nanoparticles (PSiNWs/Ag).

The morphological structure of the the two materials will be analyzed by XRD, SEM, and FTIR. After the development of the anodes and the assembling of the batteries, their electrochemical performances will be studied using the EIS, CV, and CDG methods.

The results obtained show a good electrochemical performance for the two anodes with a remarkable improvement in the performance of the anode of the PSiNWs/Ag compared to the anode of the unmodified PSiNWs, and from there we show the role of the added silver nanoparticles in improving the anode's capacities.

---

**Keywords :** PSiNWs, PSiNWs/Ag, Anode, Lithium-ion batteries, silver nanoparticles.

---

# Résumé

Le silicium est un matériau anodique prometteur pour la technologie des batteries Lithium-ion haute performance, en raison de sa capacité spécifique très élevée qui est dix fois supérieure à celle du graphite qui est généralement utilisé dans les batteries au lithium (LIB) commerciales. Mais ce matériau rencontre un problème qui est son expansion de volume lors du cyclage. Une des solutions proposées pour remédier à ce problème est sa nanostructuration, et c'est ce qui a été fait dans ce travail qui consiste à l'élaboration de deux anodes en utilisant des nanofils poreux de silicium (PSiNWs) et des nanofils poreux de silicium modifiés avec des nanoparticules d'argent (PSiNWs/Ag).

La structure morphologique des deux matériaux sera analysée par DRX, MEB, et FTIR. Après l'élaboration des anodes et le montage des batteries, leurs performances électrochimiques seront étudiées en utilisant les méthodes EIS, CV, et CDG.

Les résultats obtenus montrent une bonne performance électrochimique pour les deux anodes avec une amélioration remarquable dans les performances de l'anode des PSiNWs/Ag par rapport à celles de l'anode des PSiNWs non modifiés, et de là on montre le rôle des nanoparticules d'argent ajoutées dans l'amélioration des capacités de l'anode.

---

**Mots clés :** PSiNWs, PSiNWs/Ag, Anode, Batteries Lithium-ion, Nanoparticules d'Argent.

---

# Dédicace

*A ma famille*

# Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier ma promotrice Mme. YADDADEN Chafiaa pour m'avoir proposé ce thème intéressant, et pour son aide qu'elle m'a fourni tout au long de la réalisation de ce travail. De même, je tiens à remercier mon co-promoteur M. LARIBI Merzak pour le suivi de mon travail.

Je remercie le Directeur M. KEFFOUS Aissa et tous les membres du Centre de recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE) pour l'opportunité qu'on m'a donnée de faire mon stage de PFE avec eux. Je remercie surtout Mme. BEROUAKEN Malika, Mme. SAM Sabrina, ainsi que tous les membres de la division Couches Minces Surfaces et Interfaces (CMSI) pour leur accueil chaleureux, leur bienveillance et leur aide précieuse.

Je veux également exprimer ma reconnaissance à tous mes enseignants du département de Génie des matériaux de l'École Nationale Polytechnique (ENP) pour tout ce qu'ils m'ont appris durant le second cycle de ma formation d'ingénieur.

Je remercie vivement ma famille et tous mes amis qui ont toujours été là pour m'encourager et me soutenir.

Enfin, j'exprime mes sincères remerciements aux membres du Jury pour l'attention prêtée à l'évaluation de mon travail.

# Table des matières

Liste des tableaux

Table des figures

Liste des abréviations

<b>Introduction générale</b> . . . . .	<b>17</b>
<b>Première partie : Étude bibliographique</b> . . . . .	<b>19</b>
<b>1 Généralités sur les batteries</b> . . . . .	<b>20</b>
1.1 Le stockage d'énergie . . . . .	21
1.1.1 Enjeux économiques . . . . .	21
1.1.2 Différents systèmes de stockage d'énergie . . . . .	22
1.2 Les batteries . . . . .	24
1.2.1 Bref historique . . . . .	24
1.2.2 Les composants d'une batterie . . . . .	24
1.2.3 Les types de batteries . . . . .	25
1.2.3.1 Les batteries primaires . . . . .	25
1.2.3.2 Les batteries secondaires . . . . .	25
1.3 Les batteries Lithium-ion (LIB) . . . . .	26
1.3.1 Fonctionnement d'une LIB . . . . .	26
1.3.2 Grandeurs caractéristiques d'une LIB . . . . .	27
1.3.3 Les LIB et les supercondensateurs . . . . .	29
1.4 Les composants des LIB . . . . .	30
1.4.1 Matériaux d'électrodes . . . . .	30

## Table des matières

---

1.4.1.1	Sélection des matériaux actifs . . . . .	30
1.4.1.2	Matériaux de cathode . . . . .	31
1.4.1.3	Matériaux d'anode . . . . .	32
1.4.2	L'électrolyte . . . . .	33
1.4.3	Le séparateur . . . . .	33
1.5	Fabrication des électrodes des LIB . . . . .	34
<b>2</b>	<b>Le silicium et les nanostructures de silicium . . . . .</b>	<b>36</b>
	Introduction . . . . .	37
2.1	Le silicium . . . . .	37
2.1.1	Fiche d'identité . . . . .	37
2.1.2	Propriétés structurales . . . . .	37
2.1.3	Propriétés électroniques . . . . .	38
2.1.4	Le silicium comme anode pour les LIB . . . . .	39
2.1.4.1	Le processus de lithiation/délithiation . . . . .	39
2.1.4.2	Défis liés au cyclage du Si . . . . .	39
2.2	La nanostructuration du Silicium . . . . .	41
2.2.1	Les nanofils poreux de silicium (PSiNWs) . . . . .	41
2.2.1.1	Propriétés et applications . . . . .	41
2.2.1.2	Méthodes de synthèse . . . . .	42
2.2.2	La gravure chimique assistée par métal (MACE) . . . . .	42
2.2.2.1	Avantages . . . . .	42
2.2.2.2	Principe . . . . .	43
	<b>Deuxième partie : Étude expérimentale . . . . .</b>	<b>45</b>
<b>3</b>	<b>Méthodes d'élaboration et techniques d'analyse . . . . .</b>	<b>46</b>
3.1	Fabrication des anodes . . . . .	47
3.1.1	Synthèse des nanofils poreux de silicium (PSiNWs) . . . . .	47
3.1.1.1	Propriétés du substrat . . . . .	47
3.1.1.2	Nettoyage du substrat . . . . .	47

3.1.1.3	Gravure chimique humide assistée par un métal (MACE) . . .	48
3.1.2	Décoration des PSiNWs avec de l'Ag . . . . .	49
3.1.3	Récupération des PSiNWs et des PSiNWs/Ag . . . . .	49
3.1.4	Préparation des anodes . . . . .	50
3.2	Méthodes de caractérisation physico-chimique . . . . .	53
3.2.1	Diffraction des Rayons X (DRX) . . . . .	53
3.2.2	Microscopie Électronique à Balayage (MEB) . . . . .	54
3.2.3	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR) . . . . .	56
3.3	Assemblage des batteries . . . . .	58
3.4	Étude des performances électrochimiques des anodes fabriquées . . . . .	58
3.4.1	Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (EIS) . . . . .	58
3.4.2	Voltampérométrie Cyclique (CV) . . . . .	59
3.4.3	Charge et Décharge Galvanostatique (CDG) . . . . .	62
<b>4</b>	<b>Résultats et interprétations . . . . .</b>	<b>63</b>
4.1	Synthèse des nanofils poreux de silicium . . . . .	64
4.1.1	Mécanismes réactionnels . . . . .	64
4.1.2	Effet des différents paramètres . . . . .	64
4.2	Caractérisation physicochimique . . . . .	66
4.2.1	Diffraction des rayons X (DRX) . . . . .	66
4.2.2	Microscopie électronique à balayage (MEB) . . . . .	67
4.2.2.1	Les nanofils poreux de silicium (PSiNWs) . . . . .	67
4.2.2.2	Les nanofils poreux de silicium modifiés avec l'Ag (PSiNWs/Ag) . . . . .	68
4.2.2.3	La poudre des nanofils poreux de silicium (PSiNWs) . . . . .	69
4.2.2.4	La poudre des nanofils poreux de silicium modifiés avec l'Ag (PSiNWs/Ag) . . . . .	70
4.2.3	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier . . . . .	70
4.3	Etude des performances électrochimiques des anodes fabriquées . . . . .	72
4.3.1	Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) . . . . .	72
4.3.2	Voltampérométrie cyclique (CV) . . . . .	73

4.3.3 Charge et décharge galvanostatique (CDG) . . . . .	75
<b>Conclusion et perspectives . . . . .</b>	<b>77</b>
<b>Références bibliographiques . . . . .</b>	<b>79</b>

# Liste des tableaux

4.1	Pics de diffraction des PSiNWs . . . . .	67
4.2	Pics de diffraction des PSiNWs/Ag. . . . .	67
4.3	Types de liaisons trouvées sur les spectres et leurs nombres d'onde correspondants.	72
4.4	Pics anodiques et cathodiques de l'anode de PSiNWs. . . . .	74
4.5	Pics anodiques et cathodiques de l'anode de PSiNWs/Ag. . . . .	75

# Table des figures

1.1	Capacité de stockage d'énergie mondiale en 2017 et 2018 [6]. . . . .	22
1.2	Prévisions de la capacité énergétique mondiale pour divers types de sources d'énergie [6]. . . . .	22
1.3	Diagramme de Ragone [11]. . . . .	23
1.4	Densités d'énergie gravimétriques et volumétriques de diverses batteries secondaires [9]. . . . .	26
1.5	Batterie lithium-ion en cours d'utilisation (décharge) [16]. . . . .	27
1.6	Fonctionnement d'une batterie lithium-ion en charge [16]. . . . .	28
1.7	Les éléments candidats pour les matériaux d'électrode dans les batteries lithium-ion, identifiés en éliminant les éléments trop lourds ou trop chers, ou inadaptés en raison de leur état physique. Les lignes noires marquent les frontières entre les éléments, tandis que les flèches verticales rouges, vertes et bleues indiquent respectivement le pouvoir oxydant, les rayons ioniques et l'électronégativité [21].	30
1.8	Structure cristalline des trois types différents de matériaux d'électrode positive : lamellaires (a), spinelles (b), et olivines (c) [24]. . . . .	31
1.9	Schéma illustrant la méthode de fabrication des électrodes pour les LIB [30]. . . . .	35
2.1	Schématisation des différentes formes structurales du silicium [34]. . . . .	38
2.2	Structure cristalline du silicium au cours de la lithiation [36]. . . . .	39
2.3	Schémas représentant le problème d'expansion de volume [40]. . . . .	40
2.4	Schéma représentant la SEI instable [35]. . . . .	41
2.5	Schéma de synthèse de PSiNWs par MACE en une seule étape avec de d'argent : (a) précipitation d'Ag de la solution $HF/AgNO_3$ sur la surface de Si, (b) formation de dendrites d'Ag et de PSiNWs, (c) élimination des dendrites d'Ag par l'acide nitrique [54]. . . . .	43

## Table des figures

---

3.1	Illustration de la formation des PSiNWs par gravure chimique en une seule étape.	48
3.2	Illustration du processus de décoration des PSiNWs avec de l'Ag. . . . .	49
3.3	Illustration du processus de récupération des PSiNWs modifiés. . . . .	50
3.4	Illustration du processus de fabrication de l'anode. . . . .	51
3.5	Adhérence du slurry. . . . .	52
3.6	Microbalance Sartorius utilisée. . . . .	52
3.7	Schéma montrant une interférence constructive entre deux rayons 1'et 2', diffractés à partir de plans cristallins espacés de longueurs d'onde entières [62].	53
3.8	Diffractomètre Bragg-Brentano de type « Bruker-AXS-D8 » utilisé. . . . .	54
3.9	Structure de base du MEB [67]. . . . .	55
3.10	Microscope Electronique à Balayage de haute résolution (MEB) JSM-7610FPlus.	56
3.11	Illustration du processus d'analyse des échantillons avec FTIR [70]. . . . .	57
3.12	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR/ATR FTIR Thermo Nicolet NEXUS 670. . . . .	57
3.13	(a) Illustration de l'assemblage de la batterie et (b) mesure de la tension de la batterie. . . . .	58
3.14	(a) : Représentation d'un diagramme de Nyquist, (b) : circuit électrique équi- valent de Randles [72]. . . . .	60
3.15	(a) : Variation du potentiel appliqué à la cellule en fonction du temps [77], (b) : Profil courant-potentiel typique pour un voltammogramme cyclique [78]. . . .	61
3.16	Potentiostat/galvanostat VMP3 Biologic [79]. . . . .	61
4.1	Spectres de diffraction de la poudre de : (a) PSiNWs et (b) PSiNWs/Ag. . . .	66
4.2	Images MEB des nanofils poreux de silicium PSiNWs. . . . .	68
4.3	Images MEB des nanofils poreux de silicium modifiés PSiNWs/Ag : (a) vue en surface et (b) vue en clivage. . . . .	68
4.4	(a) image MEB et (b) image EDS de la poudre des PSiNWs. . . . .	69
4.5	(a) image MEB et (b) image EDS de la poudre de PSiNWs/Ag. . . . .	70
4.6	Spectres FTIR en géométrie ATR du : (a) substrat de Si, (b) PSiNWs et (c) PSiNWs/Ag. . . . .	71

4.7	Le diagramme de Nyquist et son circuit équivalent avec l'anode de : (a) PSiNWs et (b) PSiNWs/Ag. . . . .	73
4.8	Voltammogrammes cycliques obtenus après les trois premiers cycles en utilisant (a) l'anode de PSiNWs et (b) anode de PSiNWs/Ag. . . . .	74
4.9	Performances cycliques des : (a) PSiNWs et (b) PSiNWs/Ag. . . . .	76

# Liste des abréviations

**AgNPs** : Nanoparticules d'argent

**ASTM** : American Society for Testing and Materials

**CDG** : Charge et Décharge Galvanostatique

**CVD** : Dépôt chimique en phase vapeur

**CV** : Voltampérométrie Cyclique

**DMC** : Carbonate de diméthyle

**DRX** : Diffraction des Rayons X

**EC** : Carbonate d'éthylène

**EDI** : Eau dé-ionisée

**EIS** : Spectroscopie d'Impédance Electrochimique

**FEC** : Chlorure de fluoroéthylène

**F.e.m** : Force électromotrice

**FTIR** : Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier

**HF** : Acide fluorhydrique

## Liste des abréviations

---

**JCPDNS** : Joint Committee on Powder Diffraction Standards

**LIB** : Lithium-ion battery

**MACE** : Gravure chimique assistée par un métal

**MEB** : Microscopie Électronique à Balayage

**PAA** : Acide Poly Acrylique )

**PE** : Polyéthylène

**PP** : Polypropylène

**PSiNWs** : Nanofils poreux de silicium

**PSiNWs/Ag** : Nanofils poreux de silicium modifiés avec de l'argent

**PVDF** : Fluorure de polyvinylidène

**SBR** : Styrène-butadiène

**SEI** : Solid/Electrolyte interface

**Soc** : State of charge

**VC** : Chlorure de vinylène

**VLS** : Vapor-Liquid-Solid

# Introduction générale

Le stockage de l'énergie est un développement majeur de la haute technologie qui comporte un potentiel industriel considérable, et influence remarquablement l'économie mondiale. Un des moyens de stockage d'énergie les plus importants est le stockage électrochimique, et les batteries ont certaines propriétés extraordinaires à cet égard, elles stockent et libèrent de l'énergie électrique, elles sont portables et peuvent être utilisées de manière flexible avec un court délai de fabrication [1].

Parmi les batteries rechargeables, on trouve les batteries lithium-ion qui sont le moteur de la révolution électronique numérique dans la société moderne, exclusivement utilisées dans les téléphones et les ordinateurs portables [2]. Un autre marché important en expansion pour les batteries Li-ion est celui des véhicules électriques et hybrides, qui nécessitent des batteries Li-ion de nouvelle génération. Tout cela fait que la demande de batteries Li-ion augmente rapidement, et cette augmentation est accompagnée d'une attente d'amélioration de leurs caractéristiques pour obtenir une puissance, une capacité, et un taux de charge élevés, une longue durée de vie, et également des performances de sécurité considérablement améliorées et à faible coût [3].

Le silicium (Si) est considéré comme l'un des matériaux anodiques les plus prometteurs pour remplacer le graphite (C) commercial dans les batteries Li-ion en raison de son potentiel de lithiation approprié et de sa capacité théorique élevée de 4200 mAh/g contre 372 mAh/g pour le graphite. Toutefois, un changement de volume drastique d'environ 360 % s'accompagne aux processus répétés d'alliage et de désalliage de lithium (Li). Ce qui provoque également la fissuration des particules de silicium et la pulvérisation de toute l'électrode, ce qui entraîne une chute rapide de la capacité et une très mauvaise stabilité cyclique [4]. Pour remédier à ce problème, quelques solutions ont été étudiées, parmi lesquelles on trouve la réduction de la taille des particules de silicium jusqu'à l'échelle nanométrique pour s'adapter au changement de volume pendant le cyclage. Des nanoparticules, des nanofils, des nanotubes, des particules creuses, et des structures mésoporeuses 3D composées de Si ont été fabriqués avec succès et ont montré des performances électrochimiques améliorées et une adaptation plus facile des contraintes dans ces nanostructures, ce qui contribue à la stabilité de l'électrode, empêchant la dégradation des particules [5].

Dans ce travail, on s'intéresse à une de ces nanostructures de silicium qui sont utilisées dans les batteries Li-ion, qui est les nanofils poreux de silicium (PSiNWs). On a réalisé une première anode à base de PSiNWs, étudié ses caractéristiques et performances électrochimiques, puis

on a refait l'étude après l'élaboration d'une autre anode mais cette fois à base de nanofils poreux de silicium (PSiNWs) modifiés et recouverts d'argent (Ag). Le but visé à la fin est la mise en évidence de l'influence de l'argent ajouté sur les performances électrochimiques de l'anode fabriquée.

Ce travail est divisé en quatre chapitres :

Le premier chapitre est dédié à une étude théorique des batteries et qui comporte des notions sur le stockage d'énergie de manière générale, sur les batteries et leurs différents types et composants puis sur les batteries Li-ion, leurs caractéristiques et leur fonctionnement.

Le deuxième chapitre est un état de l'art sur le silicium et ses nanostructures. On a commencé par des généralités sur le silicium, son utilisation en tant qu'anode dans les batteries Li-ion, ses nanostructures puis on a passé aux propriétés et méthodes de synthèse des PSiNWs.

Le troisième chapitre concerne la partie pratique et est consacrée aux différents procédés d'élaboration et méthodes de caractérisation physico-chimiques et électrochimiques utilisés.

Le quatrième et dernier chapitre comporte les différents résultats obtenus et leurs interprétations.

Ce travail sera à la fin clôturé avec une conclusion.

Première partie

Étude bibliographique

# Chapitre 1

## Généralités sur les batteries

Ce premier chapitre comporte des généralités sur les batteries, et se base beaucoup plus sur les batteries lithium-ion. On parle d'abord du stockage d'énergie de manière générale, puis des batteries et leurs types pour passer aux batteries lithium-ion, leur fonctionnement, leurs grandeurs caractéristiques, ainsi que leurs composants.

### 1.1 Le stockage d'énergie

#### 1.1.1 Enjeux économiques

Le stockage de l'énergie, ainsi que d'autres difficultés énergétiques telles que le développement des ressources énergétiques, la conversion et la conservation de l'énergie, est l'une des stratégies les plus critiques au niveau mondial [6]. En raison de la volatilité des prix du pétrole, de l'épuisement des ressources en fossiles combustibles, du réchauffement climatique et de la pollution locale, des tensions géopolitiques et de la croissance de la demande énergétique, les énergies alternatives, les énergies renouvelables et l'utilisation efficace des fossiles combustibles sont devenues beaucoup plus importantes que jamais dans l'histoire. L'utilisation de sources d'énergie renouvelables semble être une option prometteuse ; toutefois, certaines sources d'énergie renouvelables et leur mise en œuvre suscitent encore de vives inquiétudes, notamment en ce qui concerne le coût d'investissement et leur caractère intermittent dans la production d'électricité [7]. Les sources d'énergie renouvelables telles que les énergies éolienne et solaire ne peuvent pas produire de l'électricité de manière constante, car leurs taux de production d'électricité varient en fonction des saisons, des mois, et des jours. Par conséquent, pour que les énergies renouvelables deviennent totalement fiables en tant que sources primaires d'énergie, le stockage de l'énergie est un facteur crucial.

Il existe d'autres raisons pour lesquelles il est nécessaire de stocker l'énergie, le stockage de l'énergie permet de répondre aux fluctuations aléatoires de la demande à court terme et d'éviter ainsi la nécessité d'une régulation de fréquence par la centrale principale. Il peut également fournir une « assistance » pour les pannes de courant momentanées, réduire les distorsions harmoniques et éliminer les creux de tension et surtensions [7] ; et le plus important c'est qu'il permet d'équilibrer l'offre et la demande ou d'amortir les fluctuations des prix. Il rend possible la fourniture d'une énergie abondante avec des prix pas très élevés et sans interruption, puisque l'énergie stockée quand l'offre est importante peut être restituée quand la demande dépasse l'offre [8].

Le concept de stockage d'énergie excédentaire n'est pas nouveau et de nombreux chercheurs ont tenté d'améliorer et d'innover les technologies de stockage. Hosain et al. ont couvert tous les concepts de base des systèmes de stockage d'énergie, y compris leur évolution, leur classification élaborée et leur comparaison. Ils ont signalé une augmentation considérable du nombre d'unités de puissance et d'énergie en 2018 par rapport à 2017 (figure 1.1), ainsi que des prévisions de la capacité énergétique mondiale (figure 1.2).

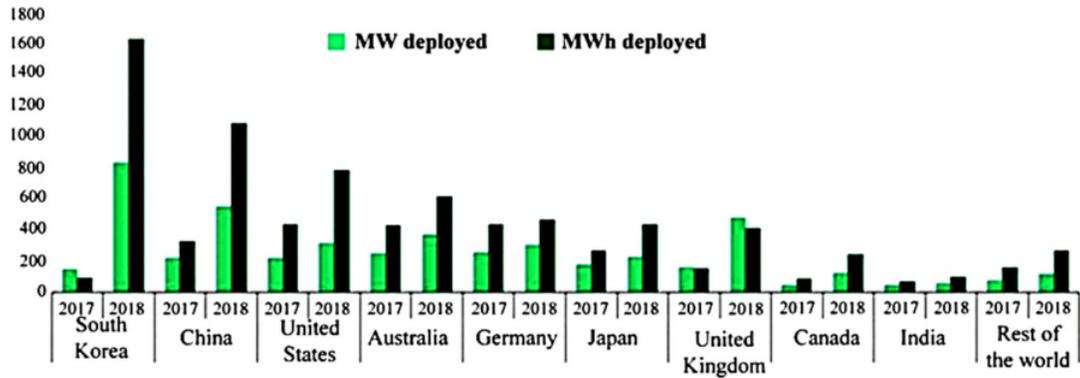


FIGURE 1.1 : Capacité de stockage d'énergie mondiale en 2017 et 2018 [6].

Dimitriev et al. ont abordé les concepts essentiels du stockage de l'énergie solaire pour une utilisation à long terme, et ils ont conclu que les batteries électrochimiques et redox-flow avaient la meilleure efficacité de stockage d'énergie. Ce rendement énergétique va jusqu'à 90 % pour les batteries lithium-ion et 86 % pour les batteries redox-flow [6].

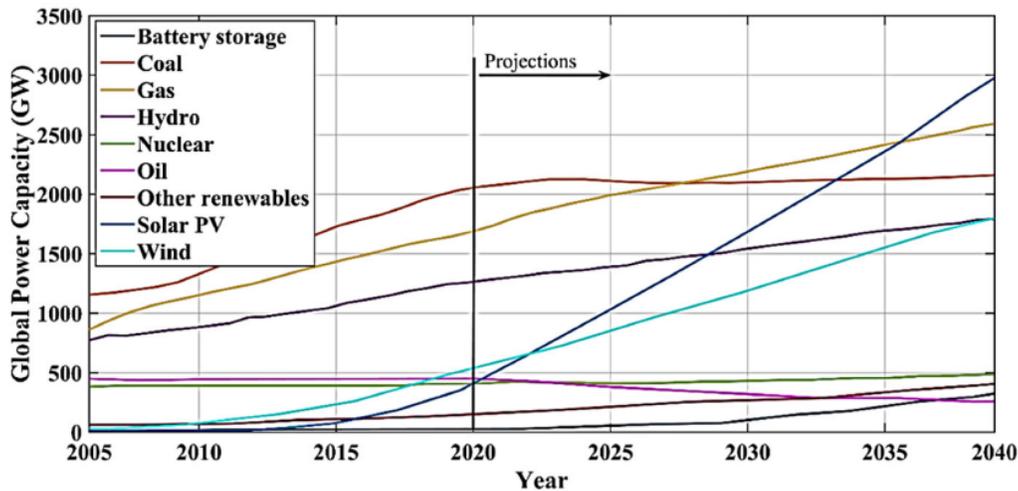


FIGURE 1.2 : Prévisions de la capacité énergétique mondiale pour divers types de sources d'énergie [6].

### 1.1.2 Différents systèmes de stockage d'énergie

Différentes technologies de stockage d'énergie coexistent car leurs caractéristiques les rendent attractives pour différentes applications [7]. Ces techniques peuvent être classées dans plusieurs catégories en fonction de leurs types technologiques : mécanique, électrique, chimique, et électrochimique [9]. De toutes les techniques de stockage d'énergie existantes,

la plus utilisée pour toutes les applications est le stockage électrochimique avec batteries. L'avantage considérable de la mobilité peut en partie expliquer le succès des batteries par rapport aux autres solutions. Leur cyclabilité, c'est-à-dire leur capacité à stocker et à décharger de l'énergie de manière réversible sur plusieurs centaines de cycles, est également essentielle [6].

Les caractéristiques de stockage d'énergie électrochimique, en termes d'énergie spécifique et de puissance spécifique, sont souvent présentées dans un « diagramme de Ragone » représenté dans la figure I.3, ce qui permet d'identifier les potentiels de chaque type de stockage et de les comparer pour les applications nécessitant des capacités de stockage d'énergie variables et taux d'extraction d'énergie à la demande. Le tracé aide également à sélectionner le type de stockage d'énergie le plus approprié pour des applications ou des besoins spécifiques [10].

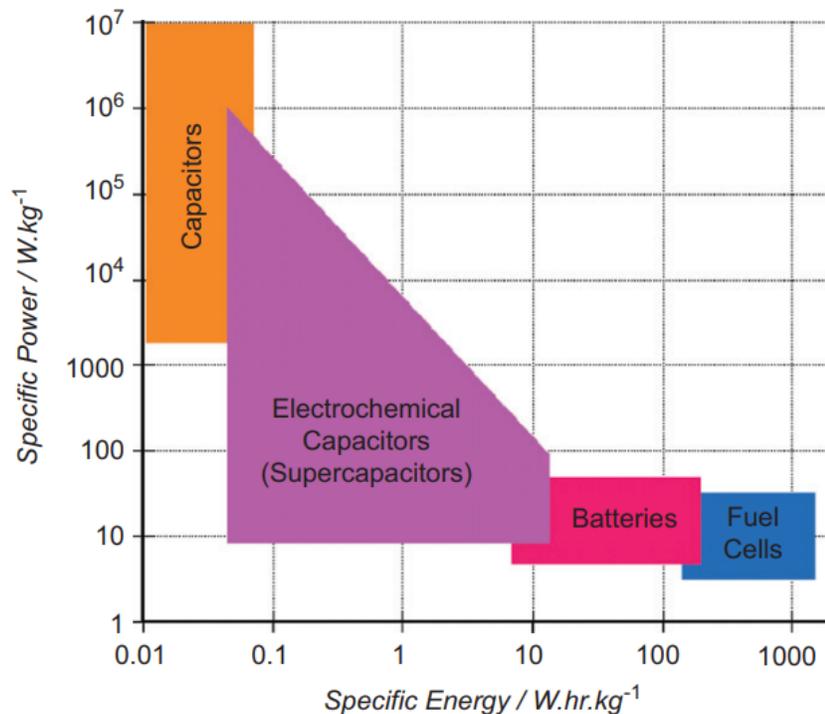


FIGURE 1.3 : Diagramme de Ragone [11].

# 1.2 Les batteries

## 1.2.1 Bref historique

En 1800, Alessandro Volta a mené une expérience qui peut être considérée comme le début de la technologie des batteries. Il assembla une pile de deux métaux différents (cuivre et zinc) et les a séparés avec un morceau de tissu qui avait été immergé dans de la saumure. Il a relié les deux extrémités des disques par des fils et a observé un flux de courant électrique. C'était la première pile galvanique enregistrée. Cependant, la tension produite par la pile de Volta était faible car l'eau était utilisée comme oxydant.

En 1836, un développement ultérieur par JF Daniell du King's College de Londres a été réalisé lorsqu'une solution de sulfate de cuivre a été utilisée comme oxydant au lieu de l'eau. En 1895, la première batterie plomb-acide a été fabriquée par le scientifique français G. Plante, et en 1899, W. Jugner de Suède a développé une batterie alcaline Nickel-Cadmium (NiCd).

En 1901, Thomas A. Edison a développé la première pile alcaline Ni-Fe. D'autres développements sur ces types de batteries ont eu lieu au cours du siècle dernier et ils ont trouvé leur place dans de nombreuses applications quotidiennes [12].

## 1.2.2 Les composants d'une batterie

Une batterie est un dispositif qui convertit l'énergie chimique contenue dans ses matières actives directement en énergie électrique au moyen d'une réaction électrochimique d'oxydo-réduction (redox) [13]. Une pile électrochimique est généralement constituée de quatre composants principaux : une cathode, une anode, un électrolyte et un séparateur [12].

(a) **La cathode**

C'est l'une des deux électrodes (avec l'anode) qui a pour fonction d'échanger des charges. La cathode porte une charge positive et représente le pôle positif de la batterie. C'est de là que le courant circule lorsque la batterie est reliée à une résistance externe (une lampe ou un écran) vers le pôle négatif de la batterie.

(b) **L'anode**

C'est l'autre électrode qui représente le pôle négatif de la batterie, et elle porte une charge négative. Dans la plupart des cellules, c'est la source des électrons circulant vers la résistance externe reliée à la batterie.

(c) **L'électrolyte**

Il représente un support pour les ions pour qu'ils puissent circuler entre l'anode et la

cathode, et pour que la réaction oxydation/réduction (Redox) se produise.

(d) **Le séparateur**

Ce matériau isolant a pour rôle d'empêcher l'anode et la cathode de se toucher et de provoquer un court-circuit et en même temps elle permet un transport efficace des ions du  $\text{Li}^+$  (une circulation libre entre les deux électrodes) [12]. Un séparateur couramment utilisé dans la recherche sur les batteries est le PP monocouche Celgard 2400 d'une épaisseur de 25  $\mu\text{m}$ .

### 1.2.3 Les types de batteries

Les piles et batteries électrochimiques peuvent être classées comme primaires (non rechargeables) ou secondaires (rechargeables), en fonction de leur capacité à être rechargées électriquement [13].

#### 1.2.3.1 Les batteries primaires

Ces batteries ne peuvent pas être facilement ou efficacement rechargées électriquement et, par conséquent, sont déchargées une fois et jetées. La batterie primaire est une source d'alimentation compacte pratique, généralement peu coûteuse et légère pour les appareils électroniques et électriques, éclairage, équipement photographique, jouets, sauvegarde de la mémoire et une foule d'autres applications, ce qui libère de l'alimentation électrique. Les avantages généraux des batteries primaires sont une bonne durée de vie, une densité d'énergie élevée à des taux de décharge faibles à modérés, peu ou pas d'entretien et une facilité d'utilisation, pile au lithium dioxyde de manganèse, batterie alcaline, batterie primaire au lithium et batterie zinc-air sont quelques exemples de batteries primaires qui ont été conçues et commercialisées [13].

#### 1.2.3.2 Les batteries secondaires

Ce sont des batteries qui peuvent être rechargées électriquement, après décharge, jusqu'à leur état d'origine en faisant passer un courant à travers elles dans le sens opposé à celui du courant de décharge. Ce sont des dispositifs de stockage d'énergie électrique et sont également connus sous le nom de « batteries de stockage » ou « accumulateurs ».

Les batteries secondaires se caractérisent par une densité de puissance élevée, un taux de décharge élevé, des courbes de décharge plates et de bonnes performances à basse température. Leurs densités d'énergie sont généralement inférieures à celles des batteries primaires. Leur rétention de charge est également plus faible que celle de la plupart des batteries primaires. Certaines batteries, connues sous le nom de « types rechargeables mécaniquement », sont rechargées en remplaçant l'électrode déchargée ou épuisée, généralement l'anode métallique, par une nouvelle [13]. Un exemple de batteries secondaires les plus utilisées sont les batteries

lithium-ion. La figure I.4 représente les valeurs de densités d'énergie gravimétriques et volumétriques de diverses batteries secondaires y compris celle au lithium-ion.

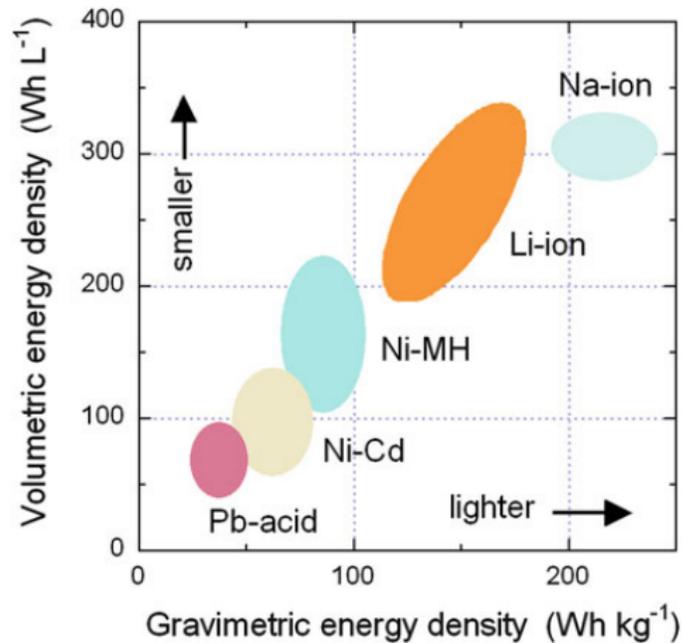


FIGURE 1.4 : Densités d'énergie gravimétriques et volumétriques de diverses batteries secondaires [9].

### 1.3 Les batteries Lithium-ion (LIB)

Une batterie Li-ion est constituée de cellules Li-ion de base connectées en parallèle (pour augmenter le courant), en série (pour augmenter la tension) ou en configurations combinées. Typiquement, une cellule Li-ion basique se compose d'une cathode et d'une anode qui sont mises en contact par un électrolyte contenant des ions de lithium. Les électrodes sont isolées les unes des autres par un séparateur, typiquement une membrane polymère microporeuse, qui permet l'échange d'ions lithium entre les deux électrodes mais pas d'électrons [14].

#### 1.3.1 Fonctionnement d'une LIB

Le principe de fonctionnement des LIB est basé sur l'intercalation et la désintercalation des ions lithium dans les électrodes positives et négatives. Plus le matériau peut héberger d'ions, plus la capacité du matériau est grande [15]. Une LIB stocke l'énergie électrique par la migration des ions lithium d'une électrode à l'autre. Il se compose de deux électrodes métalliques, d'un séparateur et d'une solution électrolytique conductrice. Lorsqu'un LIB est

chargé, l'énergie est dérivée d'une source d'alimentation externe et utilisée pour déplacer des ions lithium chargés positivement de la cathode à l'anode. Le processus inverse se produit lorsque la batterie se décharge. La charge et la décharge de la batterie impliquent l'oxydation et la réduction des ions lithium à chaque électrode et l'échange d'électrons. Lors de la décharge, le lithium présent dans l'anode (avec une charge neutre) est oxydé et se transforme en  $Li^+$ .

### (a) Décharge

La connexion d'un appareil à la batterie provoque le déplacement des électrons en raison de la différence de potentiel. Les électrons vont de l'anode à la cathode à travers le circuit externe. Les ions lithium chargés positivement, attirés par les charges négatives des électrons, quittent l'anode et vont vers la cathode (Figure 1.5).

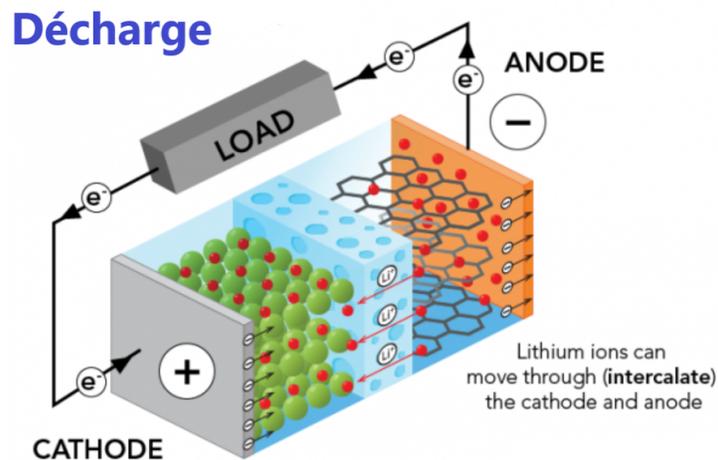


FIGURE 1.5 : Batterie lithium-ion en cours d'utilisation (décharge) [16].

### (b) Charge

Le processus de charge provoque le retour des électrons dans le sens inverse, de la cathode à l'anode (Figure I.6). A cet effet, un chargeur externe est connecté à la batterie. En conséquence, les ions lithium se déplacent de la cathode à l'anode pour équilibrer la charge électrique. Lorsque tous les ions sont passés, la batterie est complètement chargée. Les ions lithium vont et viennent dans l'électrolyte tout au long de la durée de vie de la batterie entre l'anode et la cathode [16].

## 1.3.2 Grandeurs caractéristiques d'une LIB

Les grandeurs caractéristiques permettant d'analyser la performance d'une batterie sont :

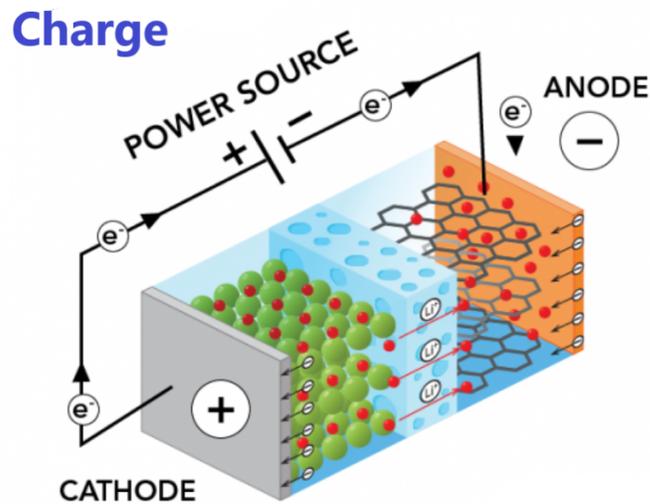


FIGURE 1.6 : Fonctionnement d'une batterie lithium-ion en charge [16].

— **Le potentiel de travail**

Le potentiel de travail qui correspond aussi à la tension de la cellule ( $E$ ) ou force électromotrice (f.e.m), est la différence de tension potentielle entre la cathode et l'anode d'une batterie. Le potentiel de chaque électrode dépend de la nature du matériau actif utilisé. Il est mesuré en Volts (V) [12, 17].

— **La capacité**

La capacité de la batterie est la charge électrique qui peut être extraite de la batterie pendant la décharge, et elle est mesurée en Ampère-heure (Ah). La charge électrique d'une batterie est également mesurée en coulomb (C) où 1C équivaut à Ampère. Secondes. On peut évaluer les performances des électrodes à partir de leur capacité spécifique ou capacité massique, qui s'exprime en Ah.kg<sup>-1</sup> et qui correspond au rapport de la capacité sur la masse de l'électrode considérée. La capacité spécifique théorique d'une électrode dépend du nombre d'électrons qui peuvent être échangés au cours d'une même charge ou d'une même décharge par mole de matériau actif. Elle peut être calculée à partir de la formule suivante, où  $M$  est la masse molaire du matériau et  $F$  la constante de Faraday [12, 17] :

$$Q_{thorique} = \frac{F \cdot n \cdot e_{chang}^-}{3600 \cdot M} \quad (1.1)$$

— **L'efficacité coulombique**

Cette caractéristique décrit le rapport de l'énergie fournie à la batterie pendant la charge et de l'énergie extraite de la batterie pendant la décharge [12] :

$$Eff_Q(\%) = \frac{Q_{charge}}{Q_{dcharge}} \cdot 100 \quad (1.2)$$

### — L'énergie stockée dans la batterie

Elle est égale au produit de la charge électrique  $Q$  et de la tension moyenne  $U$  sous laquelle cette charge est déchargée, exprimée en Wh [18] :

$$W = Q \cdot U = \int_0^t U \cdot I \cdot dt \quad (1.3)$$

Où :

$U(V)$  : la tension du générateur.

$I(A)$  : le courant qui traverse le générateur.

$t(h)$  : la durée de passage de courant.

### — La puissance

Elle correspond à l'énergie fournie par unité de temps et s'exprime par la relation suivante [18] :

$$P = \frac{W}{t} \quad (1.4)$$

### — La vitesse de charge/décharge (c-rate)

Le taux  $C$  est la quantité de courant nécessaire pour charger ou décharger la batterie à 100 % et 0 % de SoC (state of charge) en l'espace d'une heure. Elle est déterminée en multipliant la capacité par la masse de la matière active [19] :

$$C - rate = \frac{Q_{thorique} \cdot m_{matériauactif}}{1heure} \quad (1.5)$$

### 1.3.3 Les LIB et les supercondensateurs

Les dispositifs de stockage d'énergie à petite échelle les plus courants sont les batteries et les supercondensateurs. Les piles peuvent être rechargeables ou non rechargeables, et les batteries rechargeables les plus courantes sont les batteries au lithium-ion (LIB). Les LIB et les supercondensateurs diffèrent les uns des autres en termes de fonctionnalité, tel que les LIB ont une densité d'énergie élevée allant jusqu'à 0,15 - 0,2 kWh/kg et une faible densité de puissance inférieure à 1,0 kW/kg. Alors que d'autre part, les supercondensateurs ont une faible densité d'énergie de 0,005 à 0,01 kW/kg et une densité de puissance élevée de 10 kW/kg [20].

## 1.4 Les composants des LIB

### 1.4.1 Matériaux d'électrodes

#### 1.4.1.1 Sélection des matériaux actifs

Comme mentionné précédemment, la tension de la cellule est la différence entre les potentiels des deux électrodes. Les matériaux plus légers sont privilégiés pour des capacités spécifiques élevées. De plus, plus la quantité d'ions lithium est élevée par rapport à la quantité de matière active, plus il y a d'électrons stockés et plus les capacités spécifiques sont élevées. Le premier point entraîne l'exclusion des éléments plus lourds de la considération lors du choix des matériaux d'électrode appropriés et le dernier point indique que les métaux de transition sont favorisés car ils possèdent plusieurs états d'oxydation. La figure 1.7 montre les éléments qui sont éliminés en fonction de ces critères de sélection [21].

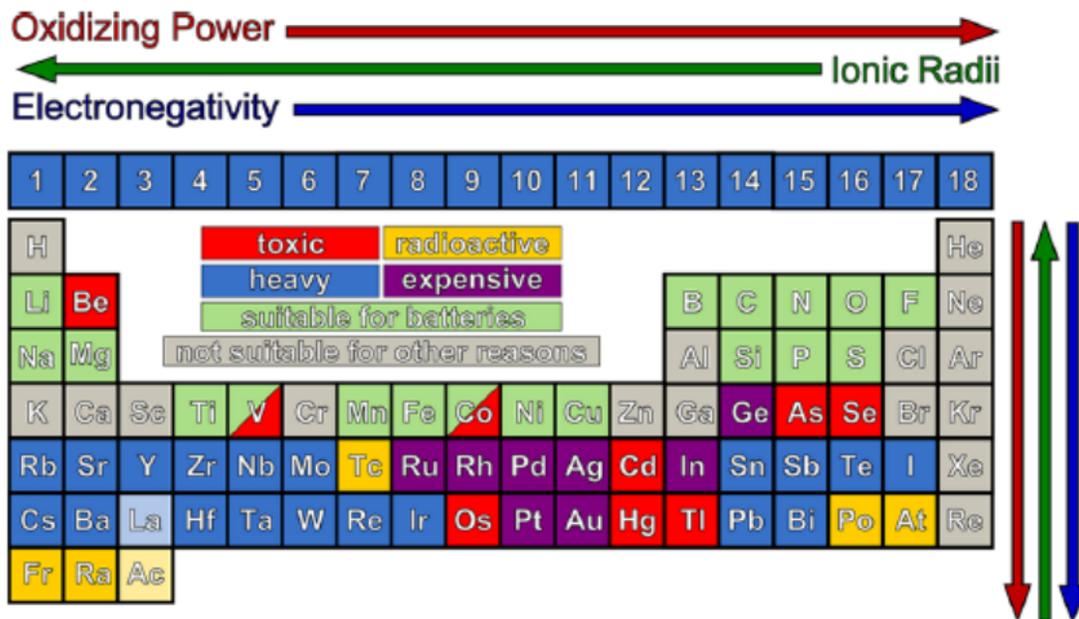
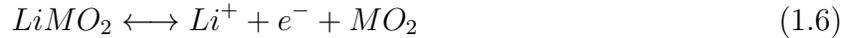


FIGURE 1.7 : Les éléments candidats pour les matériaux d'électrode dans les batteries lithium-ion, identifiés en éliminant les éléments trop lourds ou trop chers, ou inadaptés en raison de leur état physique. Les lignes noires marquent les frontières entre les éléments, tandis que les flèches verticales rouges, vertes et bleues indiquent respectivement le pouvoir oxydant, les rayons ioniques et l'électronégativité [21].

### 1.4.1.2 Matériaux de cathode

Le choix du matériau pour l'électrode positive dans les LIB commerciales est presque exclusivement un oxyde d'intercalation d'un métal de transition. Le métal de transition utilisé est généralement le cobalt, le nickel, le manganèse ou une combinaison de ceux-ci. La réaction générale en demi-cellule pour ces matériaux peut s'écrire [22] :



Où : M indique le métal de transition.

Les matériaux positifs typiques peuvent être classés selon leur structure en : composés lamellaires  $LiMO_2$ , composés d'olivine  $LiMPO_4$  et composés de spinelle  $LiM_2O_4$ , et ils sont représentés sur la figure 1.8 [23]. Si tout le Li est retiré de ces structures, cela donne souvent une structure instable qui peut provoquer une rupture du matériau et une perte de capacité. Si la structure du matériau est fortement modifiée, il peut ne pas être possible de réinsérer le Li extrait. La capacité pratique de ces matériaux d'électrode positive doit donc être basée sur la quantité de Li qui peut être cyclée de manière réversible [22].

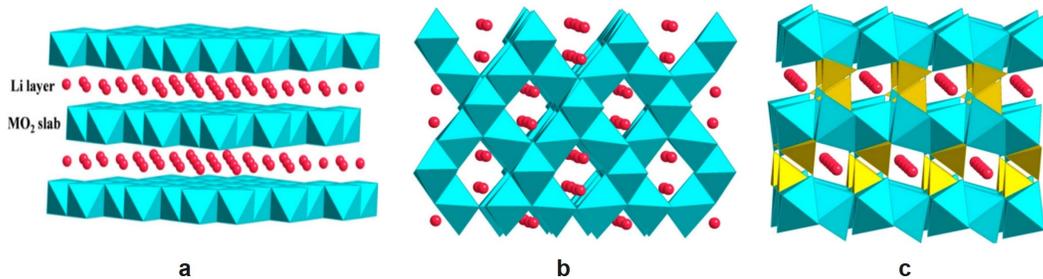


FIGURE 1.8 : Structure cristalline des trois types différents de matériaux d'électrode positive : lamellaires (a), spinelles (b), et olivines (c) [24].

#### Composés lamellaires $LiMO_2$

$LiCoO_2$  est le matériau de cathode le plus utilisé dans les LIB commerciales. Il présente lorsqu'il est cyclé entre 3,5 V et 4,2 V par rapport au lithium et une capacité de  $140 \text{ mAh.g}^{-1}$ , ce qui correspond à seulement la moitié de sa capacité théorique car le départ de plus de 0,5 Li entraîne une instabilité de la structure et pose des problèmes de sécurité. L'utilisation de deux métaux ou plus permet généralement d'augmenter la stabilité de la structure. Les matériaux les plus largement étudiés, et développés commercialement, sont les composés  $Li(Ni, Mn, Co)O_2$  (NMC) et  $Li(Ni, Co, Al)O_2$  (NCA) qui présentent une capacité légèrement plus importante (jusqu'à  $180 \text{ mAh.g}^{-1}$ ) et supportent des plus hauts potentiels que  $LiCoO_2$ .

#### Composés en spinelle $LiM_2O_4$

De nombreux composés à structure spinelle ont été étudiés comme alternative bon marché au composé  $LiCoO_2$ , et le plus utilisé est le  $LiMn_2O_4$ . Mais ce composé présente malheureusement une faible durée de vie à cause d'une dissolution des ions  $Mn^{2+}$  dans l'électrolyte et de changements de phases pendant le cyclage. Des substitutions partielles du manganèse par d'autres métaux ont permis d'améliorer les performances de ce type de matériaux, notamment avec la composition  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ . L'avantage de ce nouveau composé est qu'il présente des plateaux d'insertion du lithium à très haut potentiel (4,1 V et 4,7 V vs  $Li^+/Li$ ), tandis qu'il possède une capacité similaire à celle du  $LiCoO_2$  ( $140mAh.g^{-1}$ ). Cependant le problème est que les électrolytes actuels se dégradent à des potentiels si hauts, entraînant la formation d'une couche surfacique instable à la surface de l'électrode.

### Composés d'olivines $LiMPO_4$

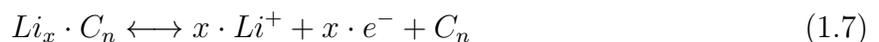
Le  $LiFePO_4$  est utilisé comme matériau de cathode pour de nombreux avantages dont il dispose, et l'avantage principal est le fait qu'il utilise des éléments abondants de la croûte terrestre et non nocifs pour l'environnement. De plus sa bonne stabilité chimique le rend plus sécuritaire que les oxydes lamellaires. Il présente un potentiel de travail de 3,5 V vs  $Li^+/Li$  et sa capacité est légèrement supérieure à celle de  $LiCoO_2$ , avec une valeur de  $160mAh.g^{-1}$ . Il possède par contre une faible conductivité qui empêche de récupérer toute la capacité du matériau, même à très faible régime. Ces problèmes de conductivité ont pu être en partie surmontés grâce à l'utilisation de particules nanométriques ou encore grâce à l'utilisation d'un revêtement de carbone conducteur en surface des particules [25].

#### 1.4.1.3 Matériaux d'anode

Les matériaux d'électrode négative pour les LIB peuvent être regroupés en deux types principaux : les matériaux à base de carbone et les matériaux alternatifs (ou non à base de carbone).

##### Les matériaux à base de carbone

Ce sont les électrodes négatives les plus largement utilisées dans les LIB. Ces matériaux carbonés possèdent des caractéristiques favorables telles qu'une bonne cyclabilité et fiabilité ; ils sont abondants, relativement bon marché, légers, et respectueux de l'environnement. Les ions  $Li^+$  s'intercalent et se désintercalent du carbone pendant la charge et la décharge respectivement, comme décrit dans l'équation :



Le graphite et les carbones graphitisés ont été des choix souhaitables pour l'électrode négative des LIB en raison de leur capacité spécifique élevée (théoriquement  $372mAh/g$  avec une stœchiométrie  $LiC_6$ ), ainsi que leur excellent comportement en cyclage. Cependant, des inconvénients tels qu'une perte de capacité irréversible significative lors du premier processus

de charge, la formation de l'interface solide/électrolyte, et la sensibilité aux électrolytes ont stimulé la recherche et le développement de matériaux d'électrode négative alternatifs pour les remplacer.

### Les matériaux alternatifs (non-carbonés)

Lors de la sélection de matériaux d'électrodes négatives alternatifs, un facteur important à prendre en considération est que leur potentiel électrochimique doit être comparable à celui du lithium ou du carbone lithié afin d'obtenir une tension de cellule élevée. Les composés de métaux de transition en couches (par exemple  $Li_4Ti_5O_{12}$ ), les alliages métalliques composites et les composés inter-métalliques, et les oxydes à base d'étain sont des exemples de systèmes alternatifs qui ont été étudiés. Cependant, le potentiel le plus élevé de  $Li_4Ti_5O_{12}$  est à environ 1,5 V vs lithium, la capacité irréversible significative de  $SnO_2$  et l'énorme changement de volume des électrodes de type alliage (par exemple Si, Sn) lors de la lithiation sont des défis majeurs avec ces types de matériaux d'électrode négative [23].

### 1.4.2 L'électrolyte

Les batteries au lithium rechargeables utilisent des électrolytes organiques, qui comprennent un sel de lithium dissous dans un mélange de solvants organiques aprotiques (électrolytes organiques liquides) ou un hôte polymère flexible de poids moléculaire élevé (électrolytes polymères solides et en gel). Certaines caractéristiques clés que les électrolytes pour les LIB doivent posséder sont : une bonne conductivité ionique ( $> 1 \text{ mScm}^{-1}$ ), une bonne stabilité thermique, une bonne compatibilité avec les autres composants de la cellule, une large fenêtre de tension électrochimique avec une stabilité thermodynamique ou cinétique significative dans cette fenêtre, une inertie chimique vis-à-vis du forte surface oxydante/réductrice de l'électrode, un faible coût, et une bonne sécurité.

Un électrolyte couramment utilisé dans les batteries lithium-ion est une solution à base de carbonate d'éthylène (EC) contenant du  $LiPF_6$ , et du carbonate de diméthyle (DMC). Des additifs organiques tels que le chlorure de fluoroéthylène (FEC) et le chlorure de vinylène (VC) peuvent également être ajoutés au mélange afin d'améliorer la formation de la SEI et la stabilité du cycle des électrodes [26, 27].

### 1.4.3 Le séparateur

En raison de la faible conductivité ionique provenant des électrolytes organiques, le séparateur dans les batteries lithium-ion doit satisfaire à plusieurs exigences telles qu'une épaisseur micrométrique, une bonne résistance mécanique après fabrication de la cellule et une stabilité chimique et électrochimique vis-à-vis de l'électrolyte. De plus, le séparateur pourrait également agir comme un dispositif de sécurité important en fondant et en empêchant l'énorme flux de courant en cas de court-circuit externe, de surcharge et de décharge excessive au-delà de la tension de fonctionnement [28]. Pour ces raisons, un séparateur microporeux

utilisant des polyoléfines a été développé et largement utilisé dans les batteries lithium-ion car il est difficile pour les matériaux séparateurs conventionnels de satisfaire aux caractéristiques requises dans les batteries lithium-ion. Dans les LIB, deux couches de séparateurs sont prises en sandwich entre les électrodes positives et négatives, puis enroulées en spirale ensemble dans des configurations cylindriques et prismatiques. Les pores du séparateur sont remplis d'électrolyte liquide conducteur ionique. Les membranes polyoléfines microporeuses couramment utilisées sont minces ( $< 30$  micromètres) et constituées de polyéthylène (PE), de polypropylène (PP) ou de stratifiés de polyéthylène et de polypropylène. Ils sont constitués de matériaux polyoléfines car ils offrent d'excellentes propriétés mécaniques, une stabilité chimique et un coût acceptable. Ils se sont avérés compatibles avec la chimie cellulaire et peuvent être cyclés pendant plusieurs centaines de cycles sans dégradation significative des propriétés chimiques ou physiques [29].

### 1.5 Fabrication des électrodes des LIB

Il existe plusieurs méthodes pour fabriquer les électrodes des LIB, et la plus courante est la méthode de revêtement en suspension. La Figure 1.9 montre le schéma de cette méthode. Tout d'abord, une pâte est fabriquée en mélangeant des matières premières avec un solvant. Ensuite, la suspension est coulée sur un collecteur de courant (Cu dans l'électrode négative tandis que Al dans l'électrode positive). Après cela, un processus de séchage est effectué pour éliminer le solvant et l'électrode séchée est envoyée à travers une presse à rouleaux, également connue sous le nom de machine de calandrage, pour réduire la porosité et améliorer l'adhérence entre la couche d'électrode et le collecteur de courant. Enfin, l'électrode est découpée dans les tailles et formes souhaitées pour fabriquer divers LIB pour différentes applications. Les matières premières impliquées dans la méthode de revêtement en suspension sont généralement :

**Une matière active** : C'est le matériau qui peut stocker le lithium de manière réversible.

**Un agent conducteur** : Le noir de carbone est l'agent conducteur le plus couramment utilisé pour améliorer la conductivité électronique de l'électrode.

**Un liant** : C'est généralement un polymère, agissant comme une colle pour lier le matériau actif, l'agent conducteur et le collecteur de courant. Il joue un rôle important dans la production de batteries et dans l'amélioration de leurs performances et de leur durabilité. Le copolymère styrène-butadiène (SBR) et le fluorure de polyvinylidène (PVDF) sont les liants les plus souvent utilisés dans les électrodes négative et positive respectives des LIB commerciales.

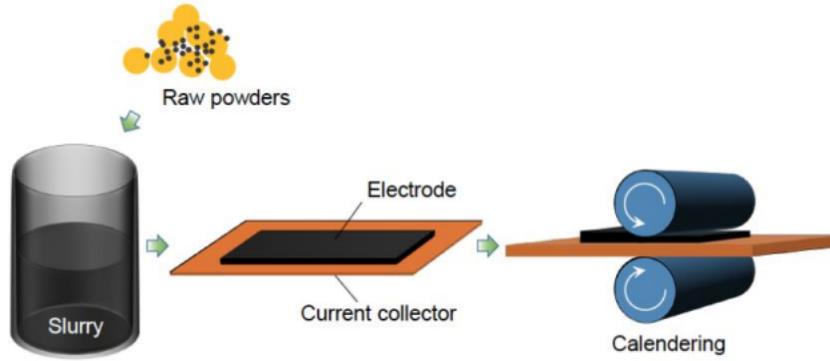


FIGURE 1.9 : Schéma illustrant la méthode de fabrication des électrodes pour les LIB [30].

L'électrode fabriquée est poreuse. En connaissant le volume de l'électrode, la densité et la masse de chaque matériau, la porosité d'une électrode peut être calculée par l'équation suivante :

$$Porosite = \left( 1 - \frac{\sum_i \frac{m_i}{\rho_i}}{V_{electrode}} \right) \quad (1.8)$$

Où  $m_i$  est la masse,  $\rho_i$  est la densité du matériau  $i$  qui est présent dans l'électrode, et  $V_{electrode}$  est le volume de l'électrode [30].

## Chapitre 2

# Le silicium et les nanostructures de silicium

Ce deuxième chapitre est consacré au silicium, qui constitue la base du matériau actif qu'on va utiliser pour élaborer une anode pour une batterie Li-ion. Il comporte des généralités sur le silicium, son utilisation comme matériau anode pour les LIB et les défis rencontrés, sa nanostructuration, pour passer aux nanofils poreux de silicium (PSiNWs) qui sont utilisés dans ce travail.

## Introduction

Le silicium est le deuxième élément le plus abondant sur Terre, et il présente une riche variété de propriétés qui ont fait de lui actuellement le matériau fonctionnel le plus dominant pour les applications électroniques. Au cours des dernières années, les nanostructures de silicium de faible dimension ont été largement étudiées en tant que base de construction à l'échelle nanométrique pour des dispositifs électroniques et photoniques à haute performance à la lumière de leurs propriétés physiques et propriétés chimiques différentes de celles du silicium massif. Parmi les nanostructures de silicium de faible dimension, on trouve les nanofils de silicium poreux (PSiNWs) qui possèdent des propriétés électriques, optiques et thermoélectriques structurelles uniques [31].

### 2.1 Le silicium

#### 2.1.1 Fiche d'identité

Le silicium est un élément chimique désigné par le symbole Si, situé entre les métaux et les non-métaux dans le tableau périodique. Le silicium a le numéro atomique 14, avec un poids atomique de 28,086 u. Le point de fusion du silicium est de 1410°C et son point d'ébullition de 3265°C.

Le silicium pur est très réactif et n'existe pas à l'état libre dans la nature. Cependant, on le trouve le plus souvent sous forme d'oxyde dans presque toutes les roches ainsi que dans l'argile, le sable et la terre. Le silicium oxydé sous forme de dioxyde de silicium et de silicates se trouve en forte concentration dans la croûte terrestre, dont il représente 27,7 %. En fait, le silicium est le deuxième élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène [32].

#### 2.1.2 Propriétés structurales

Le silicium peut se trouver sous forme amorphe ou cristalline. Le silicium cristallin à son tour peut être monocristallin ou polycristallin, ces différentes formes sont représentées sur la Figure 2.1. Il peut se cristalliser sous plusieurs formes y compris la symétrie de type cubique à faces centrées (CFC) [33].

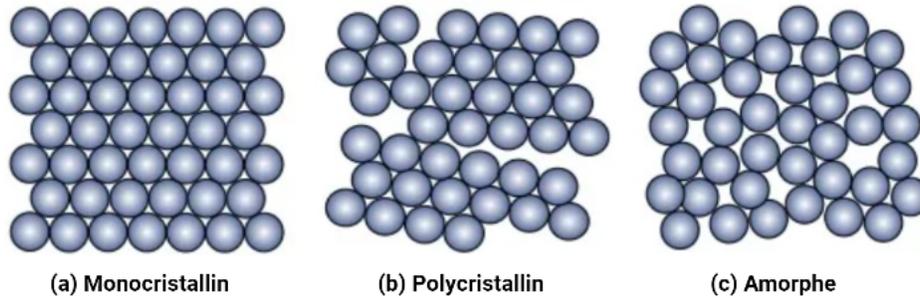


FIGURE 2.1 : Schématisation des différentes formes structurales du silicium [34].

### a. Silicium monocristallin

C'est un matériau dans lequel les atomes sont structurés d'une manière ordonnée et il est souvent utilisé dans la fabrication des cellules photovoltaïques.

### b. Silicium polycristallin

C'est un matériau composé d'une multitude de cristaux appelés cristallites. Les atomes sont rangés d'une manière ordonnée dans chaque cristal. Il est aussi souvent utilisé dans la fabrication de cellules photovoltaïques.

### c. Silicium amorphe

C'est du silicium dans lequel les atomes ne sont pas rangés d'une façon ordonnée. Il est généralement utilisé dans la fabrication de cellules couches minces [35].

## 2.1.3 Propriétés électroniques

Le silicium cristallin est un semi-conducteur à gap indirect qui a une mauvaise conductivité électrique à température ambiante. L'introduction d'impuretés dans le silicium cristallin, appelé dopage, permet de moduler sa structure électronique et sa conductivité électrique. Le dopage est de type p quand les éléments insérés possèdent un électron de moins que le silicium et donc introduisent des trous dans la bande de valence. Les éléments utilisés sont ceux de la colonne précédant celle du silicium dans la classification périodique, souvent le bore. Le dopage est dit de type n quand les éléments insérés possèdent un électron de plus que le silicium et donc introduisent des électrons dans la bande de conduction. Les éléments utilisés sont ceux de la colonne succédant celle du silicium dans la classification périodique, souvent le phosphore et l'arsenic [33].

## 2.1.4 Le silicium comme anode pour les LIB

### 2.1.4.1 Le processus de lithiation/délithiation

Le silicium est un matériau de type alliage. Au cours de la lithiation, différents alliages  $Li_ySi$  vont se former jusqu'à la phase  $Li_{15}Si_4$  à un potentiel inférieur à 0,05 V et correspondant à la capacité spécifique maximale atteignable de  $3579 \text{ mAh.g}_{-1}$  à température ambiante. Dans un tel état de lithiation, chaque atome de Si est isolé et la structure initiale du silicium est fortement perturbée (Figure 2.2), avec une expansion de 280 % pour le Si amorphe ou cristallin [36].

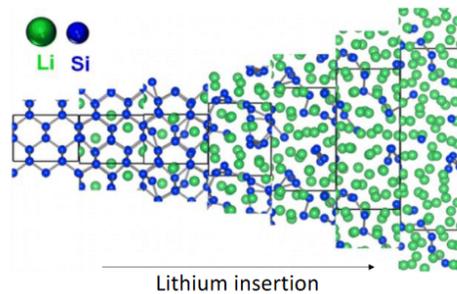
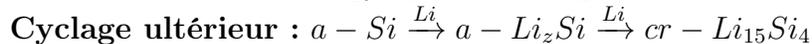
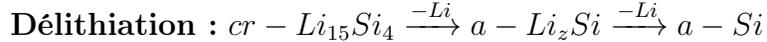


FIGURE 2.2 : Structure cristalline du silicium au cours de la lithiation [36].

Le mécanisme de lithiation du Si dépend des coupures de tension ainsi que de la structure et de la morphologie initiales du Si. La réaction générale lors de la lithiation et de la délithiation est présentée ci-dessous, où cr et a désignent respectivement une structure cristalline et amorphe [37].



### 2.1.4.2 Défis liés au cyclage du Si

Le cyclage réversible du silicium n'est pas sans défis, une très mauvaise tenue en cyclage et une faible efficacité coulombique ont été observées lors des premières études utilisant du Si comme électrode négative. Deux phénomènes sont à l'origine de ces faibles performances du Si en tant qu'électrode négative : l'expansion volumique du matériau et la formation de composés de dégradation à l'interface électrode/électrolyte [38].

#### a. L'expansion de volume

Comme mentionné précédemment, la réaction électrochimique entre le Si et le Li donne lieu

à une énorme expansion de volume (Figure 2.3). Une série de phases Si–Li existe dans le processus, et la coque en alliage amorphe  $Li_ySi$  est développée au cours de la lithiation. L'interface entre le Si amorphe et le cristallin n'a qu'une épaisseur de 1 nm. Après la lithiation complète, le silicium subit une grande expansion de volume (280 %) qui pourrait générer une contrainte mécanique importante sur la surface des particules de Si, entraînant le gonflement de l'électrode et la pulvérisation des particules de Si. Le contact électrique entre les particules de Si ainsi que les particules de Si et le collecteur de courant, entraînant la formation de Si non actif et une faible conductivité électrique, ce qui implique la dégradation et la défaillance typiques des électrodes de silicium dans les LIB. Pendant ce temps, il comprime également l'électrolyte dans les pores du séparateur, ce qui bloque la diffusion de l'ion Li. Pire encore, cela provoque des cellules gonflées, ce qui pose des problèmes de sécurité [39].

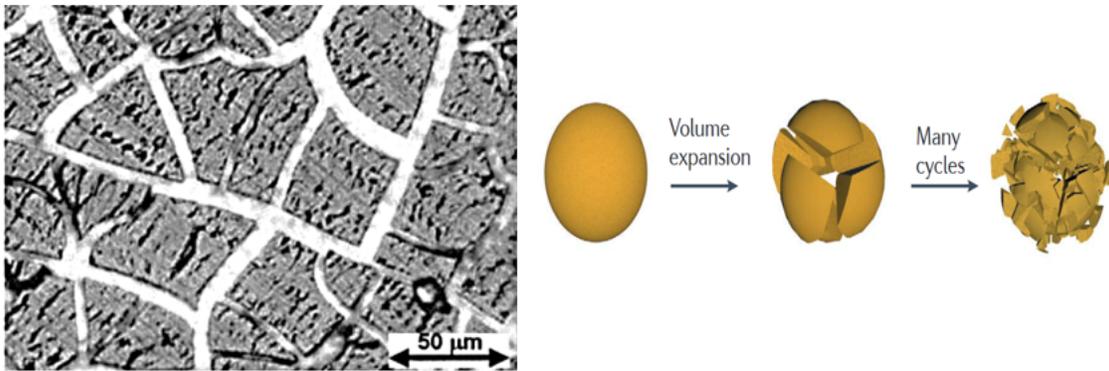


FIGURE 2.3 : Schémas représentant le problème d'expansion de volume [40].

### b. Formation de composés de dégradation à l'interface électrode/électrolyte (SEI)

Dans un accumulateur Li-ion, l'électrolyte liquide est stable uniquement sur une certaine plage de potentiel. Lorsque le potentiel de l'électrode négative descend en dessous de 1 V vs ( $Li/Li^+$ ), une décomposition de l'électrolyte liquide est observée à la surface de l'électrode. La décomposition de l'électrolyte provoque la formation d'une couche solide à la surface du matériau, appelée (SEI) pour « Solid Electrolyte Interphase » représentée sur la Figure 2.4. La formation de cette couche consomme des ions et des électrons et cause ainsi une perte de capacité. Pour le silicium, la couche de SEI formée est instable à cause de l'expansion volumique du matériau. Lors de l'expansion ou la contraction du Si, la couche de SEI est rompue et des surfaces du matériau sont accessibles à l'électrolyte. Il y a alors une formation continue de la SEI au cours du cyclage en raison des expansions et des contractions répétées sur l'électrode. Cette formation de continue consomme des ions et des électrons tout au long du cyclage et provoque des pertes irréversibles de capacité à chaque cycle [38].

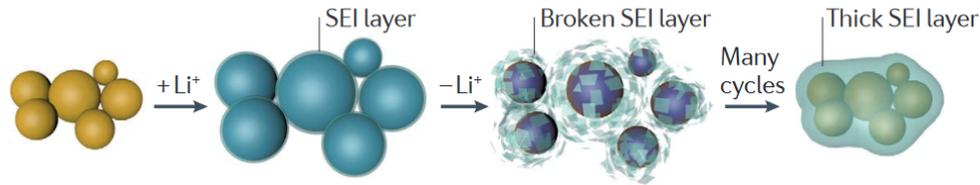


FIGURE 2.4 : Schéma représentant la SEI instable [35].

## 2.2 La nanostructuration du Silicium

Afin de relever les défis associés au cyclage de Si, plusieurs méthodes ont été employées, notamment l'utilisation d'additifs électrolytiques, l'optimisation de la formulation et du traitement des électrodes, et enfin la méthode la plus répandue qui est la réduction de la taille des particules, autrement dit la nanostructuration du silicium [37, 38]. Plusieurs architectures de Si nanométriques ont été étudiées au fil des ans, notamment les nanoparticules de Si, les nanofils de Si, les nanotubes de Si, les flocons minces de Si, les nanopiliers de Si, les nanofilms de Si et le Si à structure nanoporeuse. Ces matériaux nanostructurés sont plus capables de s'adapter à de vastes changements de volume en raison de leur surface spécifique très élevée et de leur énergie de liaison plus élevée à la surface [41]. Par exemple, il a été prouvé que les nanofils de Si permettent de réduire la décapitation au début du cyclage. Le contact direct entre les nanofils et le collecteur de courant permet d'atténuer la dilatation volumique selon l'axe des nanofils et de limiter la destruction du réseau de conduction électrique [42]. Et dans ce travail on a choisi donc les nanofils poreux de silicium.

### 2.2.1 Les nanofils poreux de silicium (PSiNWs)

#### 2.2.1.1 Propriétés et applications

Les nanofils ont été découverts en 1964 de façon non intentionnelle en croissance par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) de Silicium à partir d'agrégats. À l'échelle nanométrique, les modes de vibration des atomes et leurs interactions avec les photons, sont profondément modifiés dans le silicium massif. Plus la dimension de ces nanofils diminue par rapport au matériau massif, plus l'écart entre leurs propriétés devient important [43]. Ce type de structures présente plusieurs avantages qui leur assurent une meilleure stabilité électrochimique. La forme filaire des nanofils peut les destiner à la conduction de courant. L'intérêt dans ce domaine vient alors de leur diamètre très réduit, et qui modifie ainsi leurs propriétés de conduction. Les défauts de structure mènent souvent à des défauts mécaniques, et en réduisant le nombre de défauts par unité de longueur, en diminuant les dimensions latérales, les nanofils cristallins sont prévus pour être plus résistants que le silicium massif [44]. Utilisés comme une électrode dans les LIB, leur dimension nanométrique leur permet d'accommoder plus facilement les variations de volume et de diminuer les distances de diffusion du lithium, ce qui permet

d'utiliser des courants de charge/décharge plus forts que pour une électrode composite. La porosité importante de l'électrode laisse suffisamment de place pour l'expansion volumique des nanofils [17].

Ils sont aussi caractérisés par une faible valeur du point de fusion, ainsi qu'une très grande surface spécifique. Ce rapport surface/volume important, permet d'autres applications dans plusieurs domaines tels que les capteurs chimiques et biologiques ayant une grande sensibilité et la photocatalyse où ils offrent des perspectives très intéressantes [44]. Enfin, l'absorption élevée de la lumière des réseaux PSiNWs et les propriétés héritées du Si de départ en ont fait des candidats exceptionnels à la fois pour les cellules solaires photovoltaïques et photoélectrochimiques [45].

### 2.2.1.2 Méthodes de synthèse

Les méthodes de synthèse des nanofils poreux de silicium pour les applications LIB peuvent être classées en deux types : l'approche descendante ou Top-Down (i.e. les méthodes de gravure) et l'approche ascendante ou Bottom-Up (i.e. les méthodes de croissance). Dans toutes les méthodes ascendantes, les PSiNWs se développent à partir de l'assemblage successif d'atomes de Si, formant des structures dont les longueurs sont comprises entre quelques nanomètres et plusieurs microns [46]. Au contraire, les méthodes descendantes sont basées sur la mise en forme de substrats de Si préexistants, réalisant des structures aux dimensions nanométriques. Les méthodes les plus représentatives de chaque approche sont respectivement la méthode Vapor-Liquid-Solid (VLS) par dépôt chimique en phase vapeur (CVD) et la gravure chimique assistée par un métal (MACE). Cette dernière est la méthode qu'on a utilisée pour générer des nanofils poreux de silicium dans ce travail.

## 2.2.2 La gravure chimique assistée par métal (MACE)

### 2.2.2.1 Avantages

- MACE est un processus à température ambiante, ce qui signifie qu'il peut être facilement intégré aux processus de fabrication de puces standard. Elle est réalisée par une réaction chimique humide qui ne nécessite aucun équipement spécifique ni exigence de température, contrairement à VLS qui est généralement réalisé à haute température et nécessite des précurseurs gazeux, impliquant l'utilisation d'équipements spécifiques [47]
- MACE présente une plus grande flexibilité dans le type de structures produites. Les diamètres des structures MACE peuvent varier de manière contrôlée entre 5 nm et 1  $\mu\text{m}$ , tandis que le VLS montre une plage beaucoup plus restreinte [47].
- MACE produit des structures avec des rapports surface/volume plus élevés que le VLS [48].
- MACE peut être combiné avec des techniques de structuration de couches minces pour générer des réseaux de nanofils de silicium. De plus, des nanofils de silicium ordonnés et

alignés peuvent être obtenus avec cette méthode. Ceci est en contraste avec la technique VLS, pour laquelle les fils ne sont généralement pas bien alignés.

- MACE est un processus qui peut fournir un bon contrôle sur la taille, la longueur, l'orientation, la forme de la section transversale [48] et le dopage des réseaux de nanofils. Des nanofils de silicium avec des diamètres aussi petits que 20 nm et des rapports d'aspect aussi élevés que 220 ont été obtenus avec succès en utilisant MACE [49]. La longueur peut être simplement déterminée en contrôlant le temps de gravure. L'orientation des nanofils peut être modifiée en choisissant la plaquette appropriée ou en ajustant d'autres conditions expérimentales [50].
- MACE est une méthode économique car elle permet la production de masse de nanostructures de silicium sur plusieurs tranches en même temps grâce à un traitement parallèle.

### 2.2.2.2 Principe

La gravure chimique assistée par un métal (MACE, également connue sous le nom de gravure chimique catalysée par métal, MCEE) est largement utilisée pour fabriquer des nanostructures de Si y compris les PSiNWs, et elle est étudiée depuis plus de 20 ans [51, 52]. Actuellement, deux principales voies de MACE sont étudiées. L'une est le MACE en une seule étape (représentée dans la Figure 2.6) qui utilise des sels métalliques comme oxydants et combine ainsi le processus de dépôt de métal et de gravure en une seule étape [53, 54], tandis que l'autre est un processus en deux étapes qui sépare le processus de dépôt de métal du processus de gravure [55].

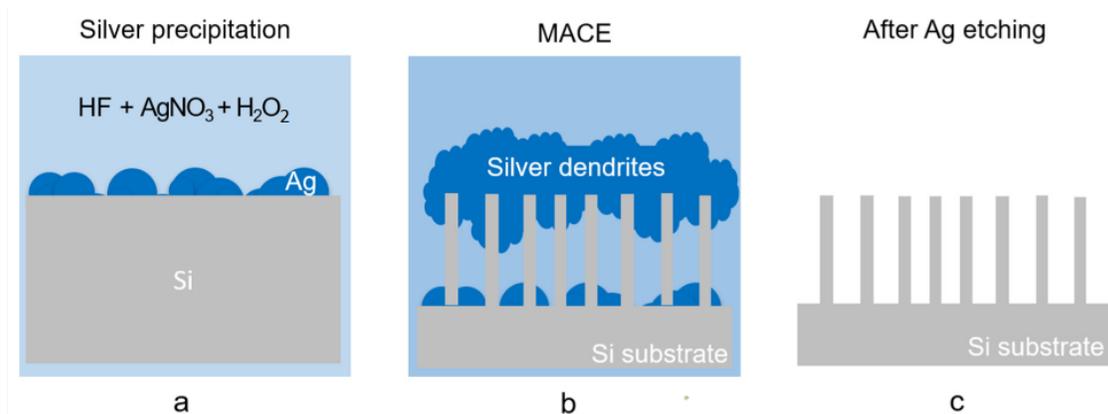


FIGURE 2.5 : Schéma de synthèse de PSiNWs par MACE en une seule étape avec de l'argent : (a) précipitation d'Ag de la solution  $HF/AgNO_3$  sur la surface de Si, (b) formation de dendrites d'Ag et de PSiNWs, (c) élimination des dendrites d'Ag par l'acide nitrique [54].

Jusqu'à présent, divers métaux (par exemple, Ag, Au, Pt) avec différentes géométries ont été utilisés avec succès comme catalyseur dans MACE [56, 57]. Le processus MACE est

basé sur l'oxydation du Si lorsqu'il est mis en contact avec des nanoparticules métalliques et des oxydants (typiquement du peroxyde d'hydrogène,  $H_2O_2$ ) dans une solution de HF. On considère que la réaction globale se déroule en deux étapes principales : (1) la réduction des molécules de  $H_2O_2$  à des trous injectés par eau se transférant via des nanoparticules d'argent dans la bande de valence de Si et (2) l'oxydation de Si en  $SiO_2$  par les trous injectés. [58, 59]. Le  $SiO_2$  formé est facilement éliminé par le décapant HF afin que les réactions électrochimiques à la surface de Si puissent continuer et que les PSiNWs se forment à la fin.

Deuxième partie

Étude expérimentale

## Chapitre 3

# Méthodes d'élaboration et techniques d'analyse

Ce troisième chapitre concerne la partie expérimentale et dans lequel sont abordés les méthodes et étapes d'élaboration de nos matériaux actifs, leur caractérisation physicochimique, élaboration des anodes, montage des batteries, et enfin les techniques d'évaluation des performances électrochimiques des anodes fabriquées.

### 3.1 Fabrication des anodes

#### 3.1.1 Synthèse des nanofils poreux de silicium (PSiNWs)

Pour élaborer les nanofils poreux de silicium PSiNWs, On a utilisé la méthode de gravure chimique assistée par un métal en une seule étape où la gravure chimique et le dépôt métallique se font dans une même solution chimique ( $HF/AgNO_3/H_2O_2$ ).

##### 3.1.1.1 Propriétés du substrat

On a utilisé un substrat de silicium d'une face polie (Siltronix, France) avec les propriétés suivantes :

- Diamètre 76.2 mm ;
- Type N (dopé avec du phosphore) ;
- Résistivité : 1-10  $\Omega.cm$  ;
- Épaisseur : 355-405 micromètres ;
- Obtenu par une croissance cristalline de Czochralski (CZ) ;
- Orientation  $(100)\pm 0.5^\circ$ .

##### 3.1.1.2 Nettoyage du substrat

Ce substrat est d'abord nettoyé de toutes sortes d'impuretés qui peuvent se trouver sur sa surface, cela se fait par les étapes suivantes :

a) Élimination des contaminations organiques et des poussières par dégraissage dans un solvant organique :

- Acétone dans un bain à ultrason pendant 5 minutes ;
- Ethanol dans un bain à ultrason pendant 5 minutes ;
- Rinçage avec de l'eau dé-ionisée (EDI) ;
- Séchage par jet d'azote sec  $N_2$ .

b) Élimination des contaminations métalliques et des dernières traces organiques par nettoyage avec une solution de piranha :

- Solution de piranha (98 %  $H_2SO_4$ / 30%  $H_2O_2$ ) dans un bain à ultrasons pendant 20 minutes ;
- Eau dé-ionisée (EDI) dans un bain à ultrasons pendant 10 minutes ;
- Séchage par jet d'azote sec  $N_2$ .

c) Élimination de la couche d'oxyde natif formé sur la surface du substrat par immersion dans

une solution de HF (48 %) pendant 10 secondes.

Ces étapes de nettoyages sont faites dans une salle propre sous hotte, et les produits utilisés sont d'origine Sigma-Aldrich.

### 3.1.1.3 Gravure chimique humide assistée par un métal (MACE)

Les étapes d'élaboration des PSiNWs sont représentées sur la Figure 3.1. Après le nettoyage, le substrat est mis dans un bécher en téflon contenant du nitrate d'argent (0.70 g), de l'eau dé-ionisée  $H_2O$  (79.54 ml), du peroxyde d'hydrogène  $H_2O_2$  (30%) (3.06 ml), et d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique HF (48%) (17.4 ml). La gravure chimique a été effectuée pour une période de 2 heures à une température ambiante. Après cette période, le substrat devient couvert d'une épaisse couche dendritique d'argent, et qui joue un rôle très important dans le mécanisme de gravure chimique. Le substrat est donc rincé avec de l'eau pour arrêter le mécanisme de gravure, puis avec de l'acide nitrique ( $HNO_3$ ) pour éliminer l'argent.

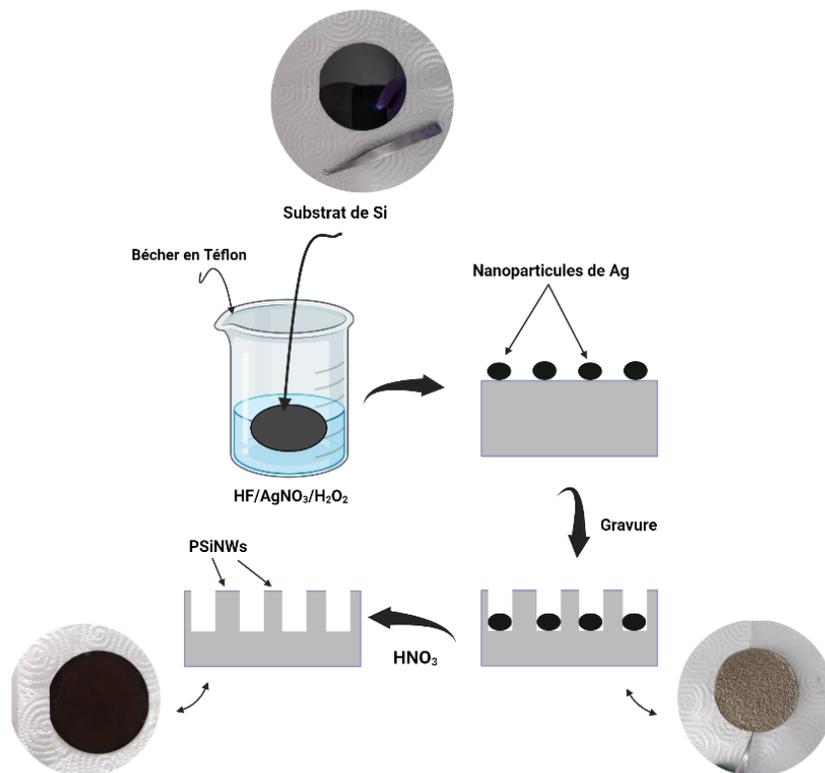


FIGURE 3.1 : Illustration de la formation des PSiNWs par gravure chimique en une seule étape.

- **Mesures de sécurité :**

- La solution de mélange  $H_2SO_4/H_2O_2$  (piranha) est un oxydant puissant qui réagit violemment avec les matières organiques et peut provoquer de graves brûlures cutanées. Il doit donc être manipulé avec un soin extrême dans une hotte bien ventilée tout en portant une protection de sécurité chimique appropriée.
- Le HF est un acide dangereux qui peut entraîner de graves lésions tissulaires si les brûlures ne sont pas traitées de manière appropriée. La gravure du silicium doit être effectuée dans une hotte bien ventilée avec des considérations de sécurité appropriées : écran facial et gants en nitrile à double couche.

### 3.1.2 Décoration des PSiNWs avec de l'Ag

Après la synthèse des PSiNWs sur le substrat de silicium, on coupe l'échantillon en deux, une partie sera utilisée pour la récupération des PSiNWs non modifiés et l'autre sera décorée avec des nanoparticules d'argent pour obtenir les nanofils poreux de silicium modifiés PSiNWs/Ag. Les nanoparticules d'argent ont été déposées par une technique de dépôt sans courant (Figure 3.2). Le substrat PSiNWs a été immergé dans une solution aqueuse  $AgNO_3(0,001M)/HF(0.26M)$  pendant 60 secondes, rincé avec de l'eau dé-ionisée et de l'éthanol, puis séché sous un courant léger d'azote.

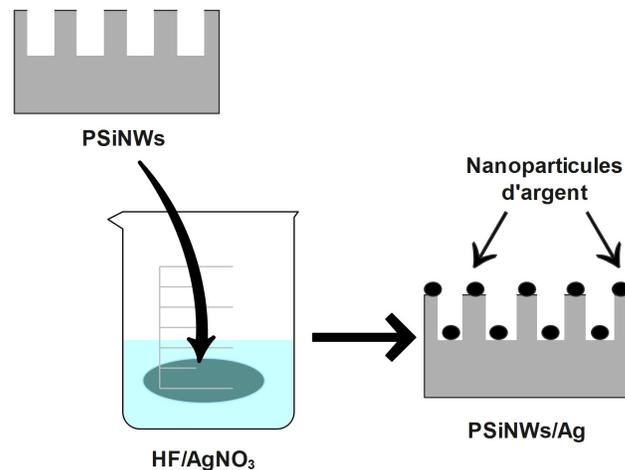


FIGURE 3.2 : Illustration du processus de décoration des PSiNWs avec de l'Ag.

### 3.1.3 Récupération des PSiNWs et des PSiNWs/Ag

Les nanofils poreux de silicium et les nanofils poreux de silicium modifiés ont été séparés de la plaquette mère par ultrason pendant 15 minutes dans du méthanol, comme illustré dans

la Figure 3.3. On obtient une solution de couleur marron contenant les nanofils mélangés avec le méthanol. On enlève la plaque du substrat et on met la solution dans une centrifugeuse, à une vitesse de 3200 rpm pendant 5 minutes en 3 cycles. Les nanofils précipités de couleur noir seront récupérés après séchage dans une étuve à une température de 80°C pendant 48 heures pour éliminer les solvants.

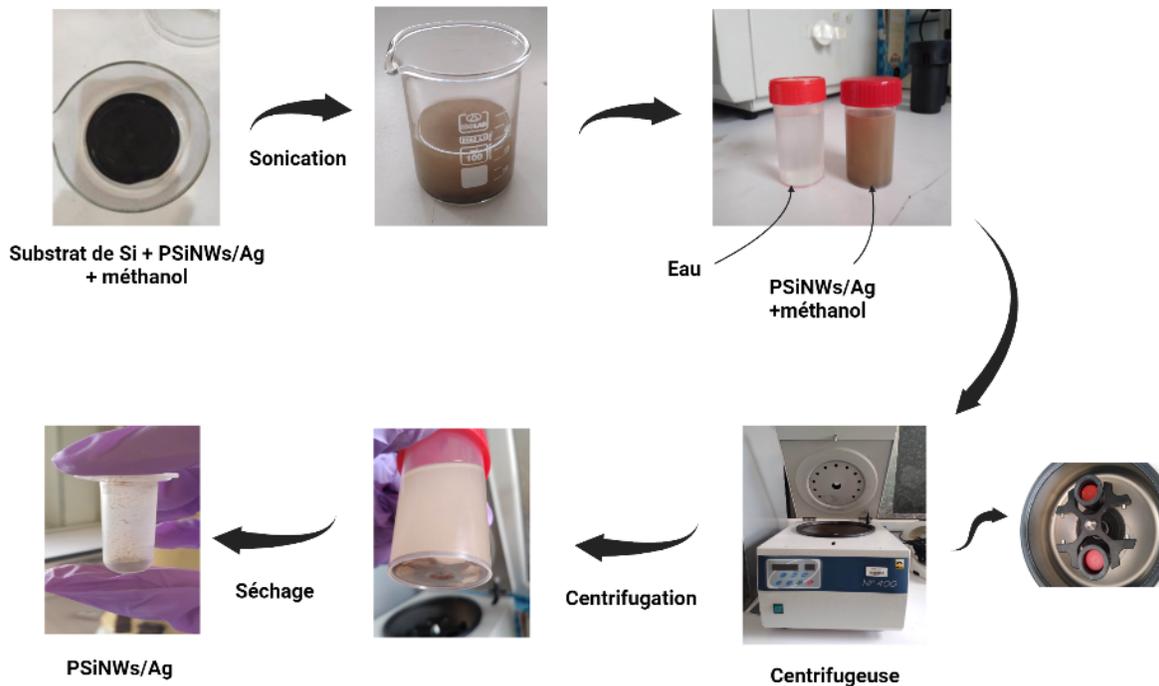


FIGURE 3.3 : Illustration du processus de récupération des PSiNWs modifiés.

### 3.1.4 Préparation des anodes

Comme montré sur la Figure 3.4, on a d'abord préparé 100 mg d'un slurry en mélangeant 80 % du matériau actif (PSiNWs/Ag), 10 % de noir de carbone comme agent conducteur, et 10 % de PAA (Poly Acrylique Acide) comme liant. On mélange bien la poudre de (PSiNWs/Ag) et le carbone noir dans un mortier jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène. Ensuite, on met le PAA dans un bécher, on ajoute quelques gouttes d'eau dé-ionisée et on le met sur un agitateur magnétique pour une durée d'environ 30 minutes pour obtenir une texture d'un gel. Enfin, on rajoute la poudre du mélange (PSiNWs/Ag + noir de carbone) au bécher contenant le PAA et on le laisse s'homogénéiser sur l'agitateur magnétique.

La deuxième étape consiste à étaler le slurry sur des feuilles de cuivre qui est utilisé comme collecteur de courant avec la méthode de revêtement en suspension expliquée précédemment dans le chapitre 1, puis les sécher sur une plaque chauffante et les mettre dans un four à 80°C pour une période de 48 heures. On suit exactement les mêmes étapes pour la préparation de l'anode des PSiNWs en remplaçant juste la poudre des PSiNWs/Ag avec celle des PSiNWs.

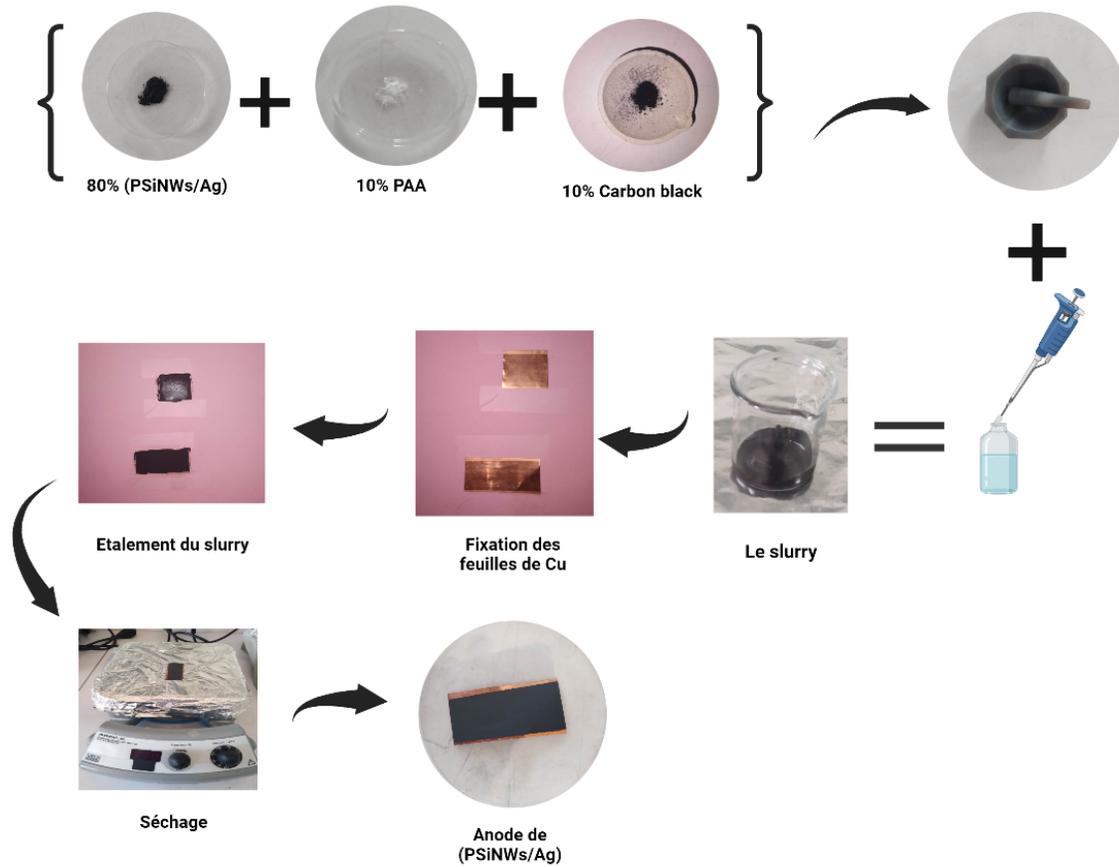


FIGURE 3.4 : Illustration du processus de fabrication de l'anode.

- **Adhérence de la pâte dans la feuille de cuivre :**

Pour de meilleures propriétés des anodes fabriquées, il faut avoir une très bonne adhérence de la pâte dans le collecteur de courant qui est le cuivre. Pour tester l'adhérence on plie les électrodes obtenues comme illustré dans la Figure 3.5, et s'il n'y a pas apparition de fissures ou d'autres imperfections sur leurs surfaces cela veut dire qu'on a une bonne adhérence, comme dans notre cas.

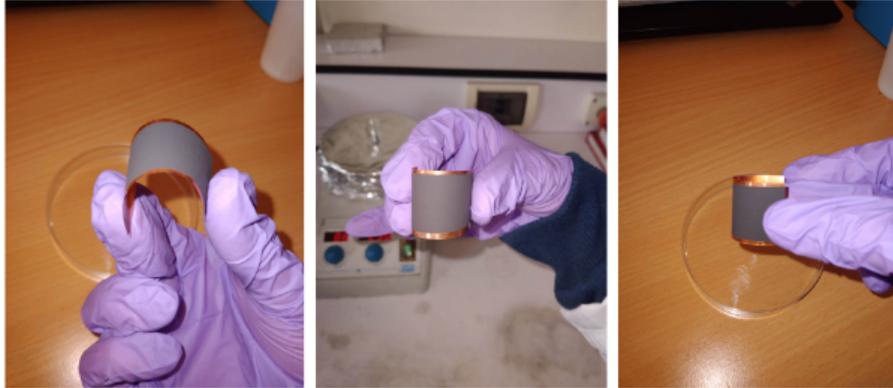


FIGURE 3.5 : Adhérence du slurry.

- **Calcul de la masse du matériau actif :**

Pour calculer la masse de notre matériau on a pris une feuille de cuivre qui a exactement les mêmes dimensions que l'anode, et on a pesé en utilisant une microbalance Sartorius (Figure 3.6) la masse de la cathode ( $m_1$ ) et la masse de la feuille de cuivre ( $m_2$ ) pour ensuite déduire celle du matériau actif.



FIGURE 3.6 : Microbalance Sartorius utilisée.

- Avant l'utilisation des anodes fabriquées, on les met dans un dessiccateur relié à une pompe sous vide, on allume pour quelques minutes pour enlever toutes traces d'humidité, puis on éteint et on laisse nos anodes dans le dessiccateur jusqu'à l'utilisation pour les protéger de l'humidité.

## 3.2 Méthodes de caractérisation physico-chimique

### 3.2.1 Diffraction des Rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique utilisée pour déterminer la structure cristalline d'un matériau. Elle permet de vérifier la cristallinité et la structure d'un échantillon mais ne donne pas d'informations de nature chimique. C'est une technique non destructive qui peut être réalisée à température ambiante et à pression atmosphérique. Les résultats collectés à partir de la DRX peuvent permettre le calcul des paramètres de réseau du matériau, la détermination de l'orientation d'un cristal (ou d'un grain) et la mesure de la contrainte dans les régions cristallines et les phases secondaires de l'échantillon [60].

Les rayons X sont diffusés lorsqu'ils entrent en collision avec des atomes sur leur chemin de propagation. Lorsque plusieurs rayons se propagent parallèlement les uns aux autres entrent en collision avec un plan d'atomes régulièrement espacés dans un cristal, les rayons diffractés peuvent interférer de manière destructive ou constructive selon qu'il s'agit de leur phase relative. S'ils sont en phase ou déphasés par des entiers de leurs longueurs d'onde, ils interfèrent de manière constructive et leurs amplitudes s'additionnent (Figure 3.7). Les critères pour qu'une interférence constructive se produise sont en fonction de l'espacement entre les atomes dans le cristal ( $d$ ), de l'angle auquel les rayons entrent en collision avec les atomes plans (angle de Bragg  $\theta$ ) et de la longueur d'onde des rayons X ( $\lambda$ ), comme indiqué par l'équation de Bragg, tel que  $n$  est un nombre entier appelé l'ordre de diffraction des plans (généralement égal à 1) [61] :

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3.1)$$

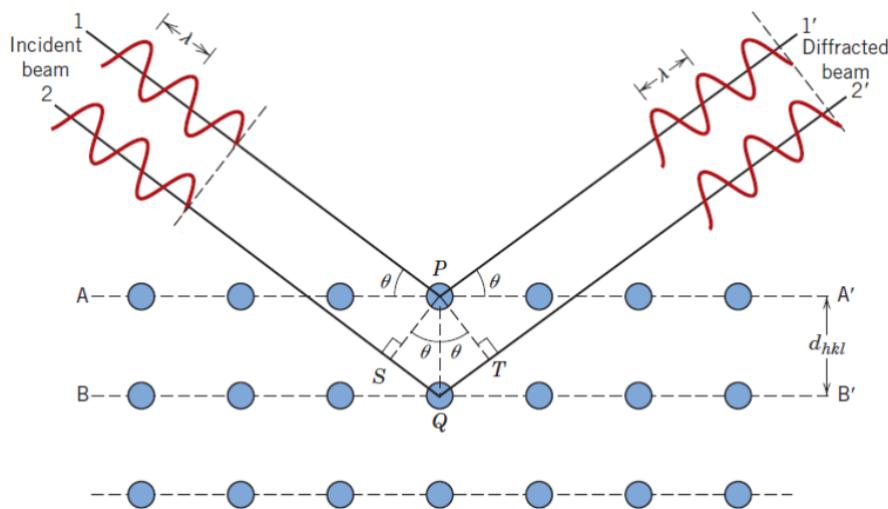


FIGURE 3.7 : Schéma montrant une interférence constructive entre deux rayons 1' et 2', diffractés à partir de plans cristallins espacés de longueurs d'onde entières [62].

### La taille des cristallites

La taille des cristallites peut être obtenue en utilisant la formule de Scherrer [63] :

$$D = \frac{k \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (3.2)$$

Tel que :

D est la taille cristalline moyenne (en nm) ;

K est le facteur de forme des particules (k est de 0,9 pour les formes sphériques) ;

$\lambda$  est la longueur d'onde des rayons X (en Å) ;

$\beta$  est la largeur de pic mesurée à mi- intensité (en radian) ;

$\theta$  est l'angle de diffraction (en degrés).

### Les paramètres de la maille

Connaissant les valeurs de la distance d, on peut déterminer les paramètres de la maille selon le type de structure du matériau. Pour les PSiNWs qui ont une maille cubique à faces centrées on a :

$$a = d\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)} \quad (3.3)$$

Dans ce travail, les analyses DRX ont été faites sur un diffractomètre Bragg-Brentano de type « Bruker-AXS-D8 » montré dans la Figure 3.8.



FIGURE 3.8 : Diffractomètre Bragg-Brentano de type « Bruker-AXS-D8 » utilisé.

### 3.2.2 Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de caractérisation basée sur l'image utilisée pour étudier les caractéristiques morphologiques ou de topographie de surface des particules en utilisant un faisceau d'électrons. Ce faisceau est focalisé sur la

surface de l'échantillon et des électrons secondaires sont émis [63, 64]. La Figure 3.9 montre la structure de base du MEB avec tous ses composants. Le faisceau d'électrons est généré au niveau du canon à électrons. Les électrons sont émis par le champ de la cathode (filament de fil de tungstène) en chauffant le filament à une température élevée. D'autres systèmes utilisent le filament  $LaB_6$  qui a une capacité de travail inférieure. Ce faisceau est ensuite dirigé à travers l'anode et accéléré à haute tension à travers la lentille du condenseur. La lentille du condenseur contrôle et ajuste le diamètre du faisceau d'électrons, qui passe ensuite à travers la lentille d'objectif pour focaliser précisément le faisceau d'électrons sur la surface de l'échantillon [65, 66].

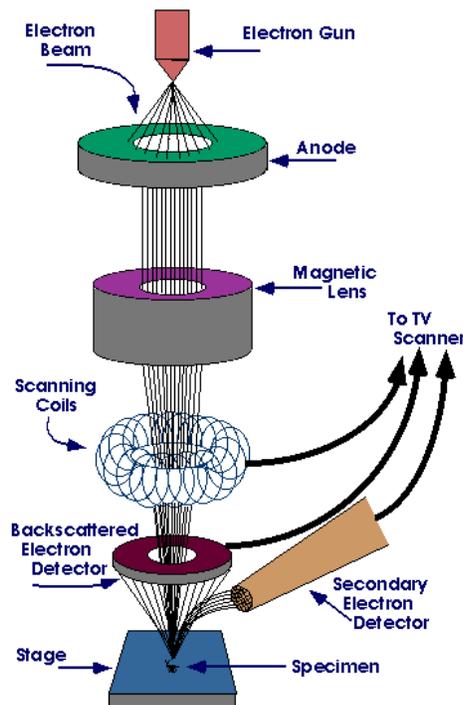


FIGURE 3.9 : Structure de base du MEB [67].

Bien que le signal des électrons secondaires collectés soit principalement le signal utilisé pour construire une image, d'autres signaux peuvent également être observés. Les rayonnements émis comprennent [63, 64] :

### Les électrons secondaires

Ces électrons donnent des informations sur la topographie. Ils émergent lorsque le faisceau d'électrons primaires frappe l'enveloppe extérieure d'électrons des atomes de l'échantillon, et ils ont une énergie inférieure à 50 eV.

### Les électrons rétrodiffusés

Ce sont le reflet de certains électrons provenant du faisceau d'électrons primaires. Ils sont

rétrodiffusés à partir de l'échantillon par des interactions élastiques avec les atomes à la surface, et ils ont une énergie supérieure à 50 eV. Les éléments à numéro atomique élevé ( $Z$ ) réfléchissent plus d'électrons que ceux à faible numéro atomique. La détection des électrons rétrodiffusés forme ce qu'on appelle le "contraste  $Z$ ", qui est utile pour distinguer différentes compositions chimiques dans un échantillon.

### Les rayons X caractéristiques

Lorsque le faisceau primaire interagit avec les orbitales centrales d'un atome, cela conduit à l'excitation d'un électron dans l'orbitale externe. La vacance qui reste est remplie par un autre électron qui se détend à partir d'un état d'énergie plus élevée, libérant des rayons X dans le processus. Les longueurs d'onde des rayons X émis sont distinctives et peuvent donc être utilisées pour cartographier la distribution des éléments à la surface de l'échantillon. Cette forme d'analyse est appelée spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS) et est souvent disponible sur les systèmes MEB [68]. Dans ce travail, on a utilisé un Microscope Electronique à Balayage de haute résolution (MEB) JSM-7610FPlus montré dans la Figure 3.10.



FIGURE 3.10 : Microscope Electronique à Balayage de haute résolution (MEB) JSM-7610FPlus.

### 3.2.3 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) est un outil de caractérisation utilisé pour déterminer les liaisons chimiques caractéristiques dans les molécules ainsi que les groupes fonctionnels des particules. Ces liaisons chimiques sont identifiées sur la base de leurs comportements d'absorption en référence à la fréquence du rayonnement infrarouge incident (IR). Le processus d'analyse des échantillons avec FTIR est illustré dans la Figure 3.11.

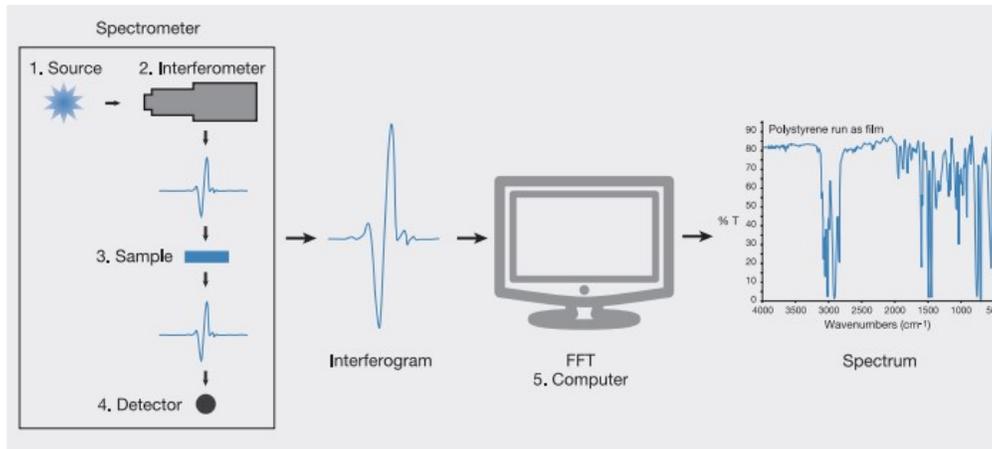


FIGURE 3.11 : Illustration du processus d'analyse des échantillons avec FTIR [70].

L'échantillon est soumis à un balayage par un spectre infrarouge, d'un domaine de fréquences entre  $400\text{ cm}^{-1}$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  correspond au domaine d'énergie de vibration des molécules. Lorsque l'énergie apportée par ce dernier est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, elle va absorber le rayonnement et enregistrer la diminution de l'intensité réfléchie ou transmise. Le spectre résultant représente l'absorption et la transmission moléculaires, créant une empreinte moléculaire de l'échantillon [69, 70]. On a utilisé un spectromètre FTIR Thermo Nicolet NEXUS 670 montré dans la Figure 3.12.



FIGURE 3.12 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier FTIR/ATR FTIR Thermo Nicolet NEXUS 670.

### 3.3 Assemblage des batteries

Les batteries avec des électrodes à base de PSiNWs et de PSiNWs/Ag sont ensuite assemblées dans une boîte à gants ( $[O_2] < 1 \text{ Ppm}$ ) et ( $[H_2O] \sim 0 \text{ Ppm}$ ) dans des cellules de type Swagelok en acier inox. Les demi-cellules électrochimiques sont composées d'une l'électrode de travail (l'anode) à base de PSiNWs et l'autre à base de PSiNWs/Ag déposées sur un collecteur de courant en cuivre ; d'un séparateur contenant des couches de fibres de verre et de polypropylène imprégnés d'électrolyte ; et d'une cathode au lithium (Figure 3.13 (a)). Des connecteurs en inox sont disposés des deux côtés afin de faire le raccord avec le circuit électrique extérieur. La pression appliquée est estimée à 6,2 N. La solution d'électrolyte utilisée est constituée de, soit  $1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{LiPF}_6$  dans un mélange d'éthylène carbonate/diméthyle carbonate 1 :1, auquel est ajouté 10% m de fluoroéthylène carbonate (FEC). L'étanchéité est assurée par des joints en Téflon de chaque côté. La figure au-dessous montre le schéma des différents éléments constituant la cellule Swagelok. On a mesuré la tension en circuit ouvert de l'anode des PSiNWs/Ag élaborée et on a trouvé une valeur égale à 3.4 V. Après l'assemblage, on a mesuré la tension de la batterie avec l'anode des PSiNWs/Ag et on l'a trouvé égale à 3,3 V (Figure 3.13 (b)).

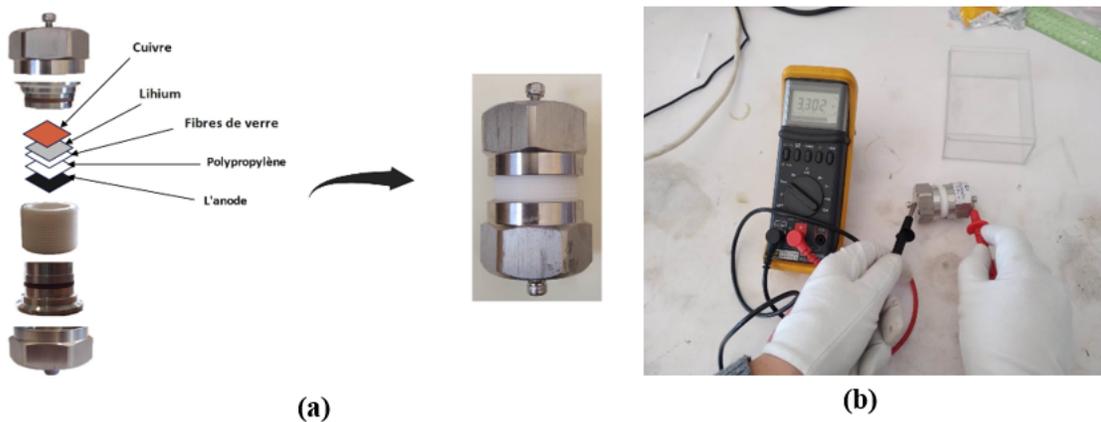


FIGURE 3.13 : (a) Illustration de l'assemblage de la batterie et (b) mesure de la tension de la batterie.

### 3.4 Étude des performances électrochimiques des anodes fabriquées

#### 3.4.1 Spectroscopie d'Impédance Électrochimique (EIS)

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique qui permet l'évaluation des conductivités électrique et ionique des matériaux d'électrode. Elle repose sur l'application

à une tension continue  $U_0$  (tension en circuit ouvert Eoc) d'un faible potentiel sinusoïdal (typiquement  $\pm 10$  mV) et de fréquence  $f$  connue à la cellule [71]. La tension appliquée est de la forme suivante :

$$U(t) = U_0 + \Delta U \sin(\omega t) \quad (3.4)$$

Où :

$U_0$  : la tension en circuit ouvert de la cellule ;

$\Delta U$  : l'amplitude du signal ;

$\omega$  : la pulsation,  $\omega = 2\pi f$  où  $f$  est la fréquence.

La mesure se fait à une faible amplitude d'excitation  $\Delta U$  pour que la réponse de la cellule soit pseudo-linéaire autour d'un point de fonctionnement. Ainsi, dans un système linéaire (pseudo-linéaire), la réponse à l'excitation est un courant d'intensité sinusoïdale  $I(t)$  ayant la même fréquence, et une phase décalée d'un angle  $\phi$ , qui traverse l'ensemble de la cellule électrochimique :

$$I(t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t - \phi) \quad (3.5)$$

Tel que  $\phi$  représente le déphasage.

L'impédance est définie comme étant le rapport entre la tension sinusoïdale imposée et le courant résultant.

$|Z|$  : Module de  $Z$ .

L'impédance peut être également exprimée par la dépendance de la partie imaginaire de la partie réelle.

$$Z(\omega) = Z_r(\omega) + jZ_{im}(\omega) \quad (3.6)$$

Où :

$Z_r$  : Est la partie réelle de l'impédance, elle signifie la résistance.

$Z_{im}$  : Est la partie imaginaire et elle correspond aux capacités.

L'impédance mesurée est généralement représentée par un diagramme de Nyquist (Figure 3.14 (a)) où la partie imaginaire est tracée en fonction de la partie réelle  $\text{Im}(Z)=f(\text{Re}(Z))$  dans le plan complexe. Ainsi, il est possible de relier les résultats des mesures aux propriétés physique et chimique du matériau, et cela à travers une modélisation de la réponse en fréquence de l'échantillon par un circuit électrique équivalent en utilisant le circuit de Randles (Figure 3.14 (b)) [72].

### 3.4.2 Voltampérométrie Cyclique (CV)

La Voltampérométrie cyclique (CV) est une technique de caractérisation électrochimique qui est utilisée pour avoir des informations sur les réactions des électrodes [73, 74]. Elle est

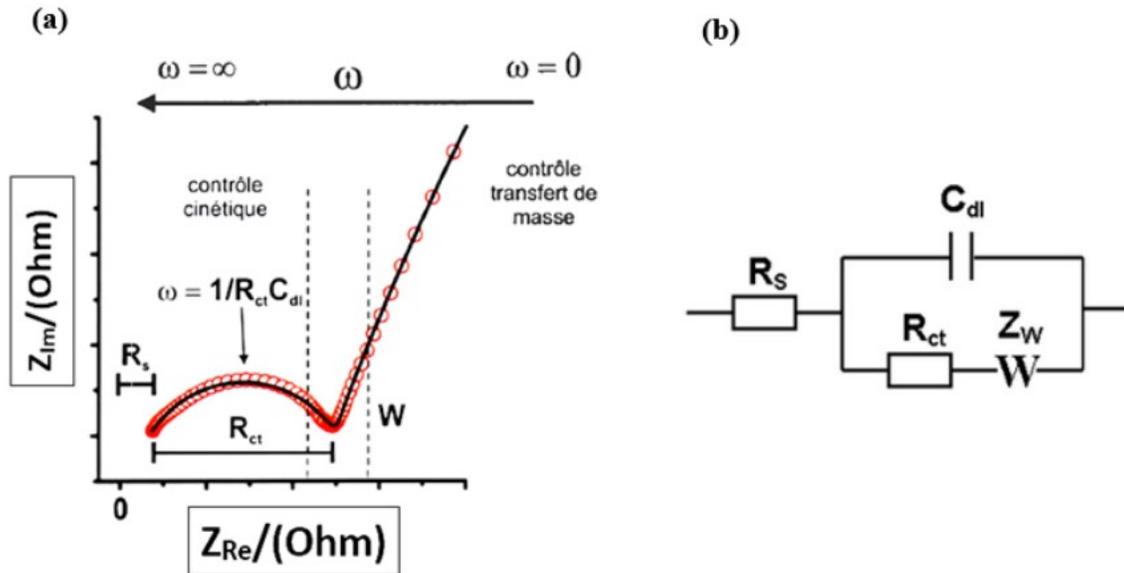


FIGURE 3.14 : (a) : Représentation d'un diagramme de Nyquist, (b) : circuit électrique équivalent de Randles [72].

réalisée par application, à l'électrode de travail, d'un potentiel de balayage variant linéairement avec le temps entre deux limites de potentiel  $E_1$  et  $E_2$  prédéterminées (Figure 3.15 (a)), à une vitesse constante appelée la vitesse de balayage, et la variation du courant est enregistrée. Un balayage complet du potentiel appliqué à la même vitesse s'appelle un cycle [75]. Ce processus est répété plusieurs fois, et chaque cycle est représenté par un tracé du courant enregistré en fonction du potentiel appliqué, appelé voltammogramme (Figure 3.15 (b)). Les tracés obtenus comportent un ou plusieurs pics, chacun étant caractéristique d'une réaction à l'électrode de travail, et leur analyse permet la détermination des mécanismes, du nombre d'électrons échangés au cours des réactions électrochimiques ou le processus de transport qui contrôle ces réactions [74, 76].

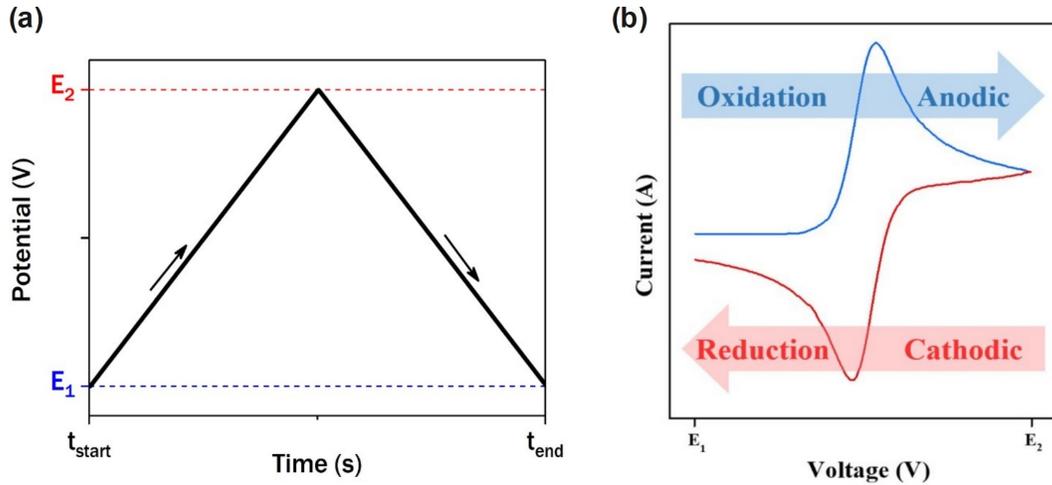


FIGURE 3.15 : (a) : Variation du potentiel appliqué à la cellule en fonction du temps [77], (b) : Profil courant-potential typique pour un voltammogramme cyclique [78].

Les tests (CV) ont été réalisés sur un Potentiostat/galvanostat VMP3 Biologic (Figure 3.16) qui est une technologie contrôlée par un ordinateur équipé avec une interface graphique EC-Lab.

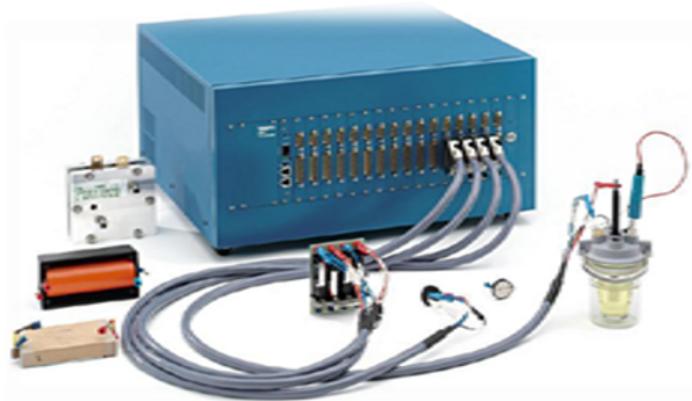


FIGURE 3.16 : Potentiostat/galvanostat VMP3 Biologic [79].

### 3.4.3 Charge et Décharge Galvanostatique (CDG)

Le test CDG est une méthode utilisée essentiellement pour évaluer la durabilité d'un matériau ou la stabilité d'une cellule électrochimique. Il consiste à l'application d'un courant constant aux bornes de la cellule pour réaliser plusieurs cycles de charge/décharge. Il est effectué pour vérifier la stabilité du cycle, ce qui confirme la stabilité d'un matériau pendant un grand nombre de cycles. Le taux de charge et de décharge affecte de nombreux paramètres, et la capacité est l'un de ces paramètres. Des taux de charge rapides entraînent une valeur inférieure de la capacité de l'appareil et une densité d'énergie inférieure. Par conséquent, un taux de charge plus lent est préféré à un taux plus rapide, car il donne également des résultats de capacité comparables à la fois par le cyclage galvanostatique et la voltampérométrie cyclique [80].

# Chapitre 4

## Résultats et interprétations

Dans ce quatrième et dernier chapitre sont présentés les différents résultats et leurs interprétations concernant la synthèse de nos matériaux, leurs caractérisations physico-chimiques, et enfin les performances électrochimiques des deux anodes.

### 4.1 Synthèse des nanofils poreux de silicium

#### 4.1.1 Mécanismes réactionnels

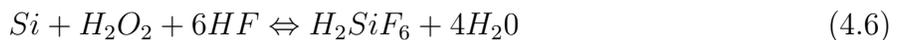
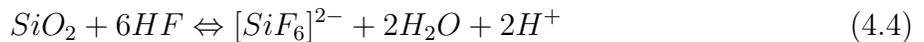
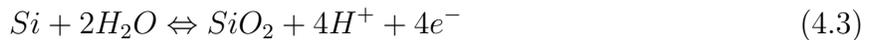
La formation des nanofils poreux de silicium par le mélange  $AgNO_3/Si/HF/H_2O_2$  à partir d'un substrat de Si dopé de type n se fait par la présence des nanoparticules d'Ag. Les dopants sont suggérés servir comme sites de nucléation pour la formation des pores. Une concentration plus élevée de dopants dans le substrat avec une résistivité plus faible fournit plus de points de nucléation et abaisse les barrières d'énergie pour le transfert de charge entre le substrat de silicium et le métal d'Ag. En conséquence, des concentrations de dopant plus élevées peuvent créer une force motrice thermodynamique plus importante pour la formation des pores. Dans ce processus, les ions  $Ag^+$  jouent le double rôle d'oxydant et de source de formation de catalyseurs de gravure Ag. Donc le côté des particules d'Ag face à la solution agit en tant que cathode qui sert à réduire le  $H_2O_2$  en consommant des protons  $H^+$  et des électrons, tandis que le côté des particules d'Ag face au silicium fonctionne en tant qu'anode qui sert à oxyder le silicium en générant des  $H^+$  et des électrons [81]. Lorsque le substrat de silicium est immergé dans la solution de gravure, les nanoparticules d'Ag se déposent sur la surface de silicium, et cette réaction du dépôt d'ions d'argent est toujours présente pendant la croissance des PSiNWs :



**Cathode (La surface d'Ag face à l'électrolyte) :**



**Anode (Le silicium en contact direct avec les particules d'Ag) :**



#### 4.1.2 Effet des différents paramètres

(a) **Effet de la concentration de  $AgNO_3$**

Plus la concentration de  $AgNO_3$  augmente, plus la taille des particules d'Ag déposées

sur le silicium augmente. Puisque la concentration d'ions Ag est plus élevée, le taux de dépôt est également plus élevé. Au fur et à mesure que la particule se développe avec le temps, les particules fusionnent pour couvrir toute la surface du substrat en formant un film discontinu. L'argent se dépose sous forme de nanoclusters qui ont tendance à s'agréger et à s'auto-assembler avec le temps pour former des dendrites.

(b) **Effet de la durée de gravure**

Nous pouvons noter que plus le temps de gravure augmente plus l'épaisseur des couches formées augmente. L'augmentation de l'épaisseur de la couche gravée avec le temps de gravure peut indiquer l'augmentation de la porosité.

(c) **Effet de la concentration de  $H_2O_2$**

La concentration de  $H_2O_2$  a un effet non négligeable sur la morphologie des nanofils puisque l'épaisseur et la porosité de la surface de ces derniers dépend de la concentration de  $H_2O_2$ . Pour une concentration plus élevée, la surface est très poreuse alors que la porosité diminue à mesure que la concentration est réduite. Lorsque la concentration en  $H_2O_2$  est élevée, le taux de conversion d'ions  $Ag^+$  en Ag est élevé et favorise donc énergétiquement plus de nucléation d'Ag sur les parois, rendant ainsi la surface plus rugueuse et poreuse, augmentant ainsi l'épaisseur de la couche poreuse et diminuant l'épaisseur des nanofils [82].

Ces résultats concordent avec les observations reportées par Zhang et al [83], en utilisant un film d'argent déposé chimiquement sur p-Si (100) avant gravure dans une solution de  $HF/H_2O_2$ . Ils ont montré que la concentration de  $H_2O_2$  affecte considérablement la morphologie et quand elle augmente, la densité des nanofils diminue. Comme ils ont indiqué que les nanofils obtenus sur des substrats de silicium fortement dopés ont une densité, une longueur et un diamètre moins importants que ceux trouvés avec des substrats légèrement dopés. Avec l'augmentation de la concentration en  $H_2O_2$ , les nanofils de silicium deviennent de plus en plus rugueux en surface, puis commencent à former des coquilles poreuses entourant les noyaux solides et finissent par former des nanofils entièrement poreux.

(d) **Effet du HF**

Le silicium est oxydé par HF dans le côté des nanoparticules d'Ag faisant face au silicium, et l'oxyde de silicium est dissous par HF dans la solution de gravure. Cette oxydation et cette dissolution permettent au processus de gravure de se maintenir et de générer des nanofils de Si. La surface de silicium sera donc oxydée puis gravée par le HF à l'aide des nanoparticules d'Ag. La réaction d'oxydation/gravure se déroule dans un processus continu, ce qui entraîne une gravure progressive du silicium sous les nanoparticules d'Ag, de sorte que des nanofils de silicium soient finalement formés [84]. En conclusion, plusieurs paramètres entrent en jeu dans le processus de gravure chimique assistée par un métal. En plus de l'effet de l'orientation cristallographique, de la résistivité du substrat et de la concentration de l'agent oxydant dans la solution, le type (film continu ou nanoparticules isolées) et la nature de dépôt métallique jouent également un

rôle important dans le processus de l'attaque chimique.

## 4.2 Caractérisation physicochimique

### 4.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Les diagrammes de diffraction de la poudre de PSiNWs et de la poudre de PSiNWs/Ag sont représentés sur la Figure 4.1. Pour les PSiNWs, les diagrammes DRX indiquent la présence de trois pics de diffraction (représentés sur le Tableau 4.1) à  $2\theta = 28,42^\circ$  (111),  $47,32^\circ$  (220),  $56,12^\circ$  (311) plans cristallins de la phase Si cubique selon la fiche JCPDNS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) n° 27-1402.

Ceux des nanofils modifiés PSiNWs/Ag ont des pics de diffraction à  $38,26^\circ$  (111),  $44,47^\circ$  (200), et  $64,71^\circ$  (220), représentés sur le Tableau 4.2, et ces derniers présentent les pics cristallins d'Ag d'après la fiche ASTM (American Society for Testing and Materials) No. 96-150-9147. Cela démontre qu'une cristallinité d'Ag élevée a été déposée avec succès sur les nanofils de silicium et que Ag (111) se présente comme l'orientation de croissance préférée de ces nanofils.

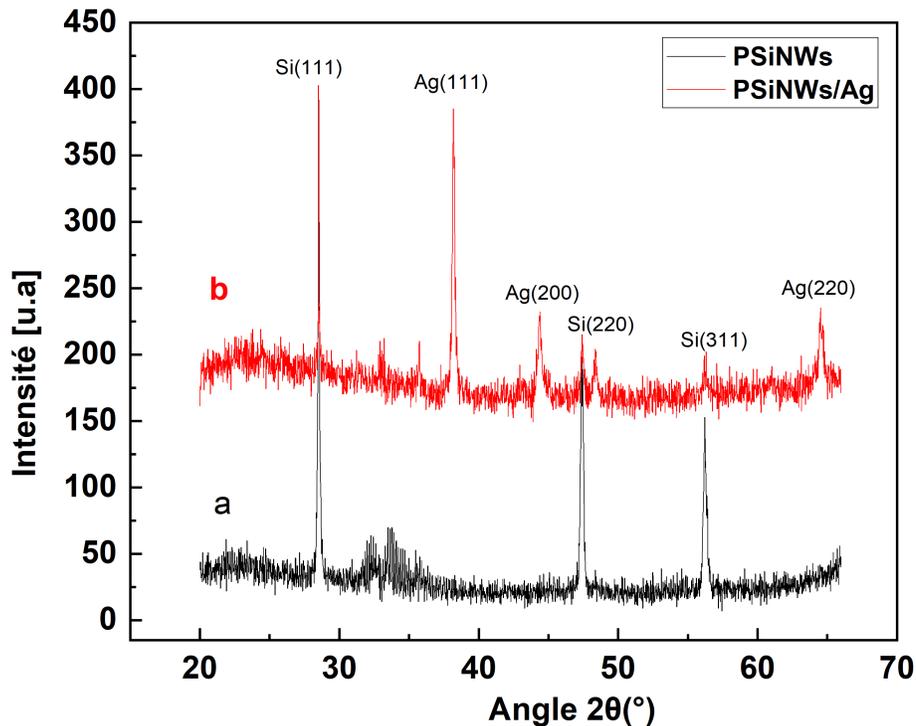


FIGURE 4.1 : Spectres de diffraction de la poudre de : (a) PSiNWs et (b) PSiNWs/Ag.

$2\theta$	28,42°	47,32°	56,12°
(hkl)	(111)	(220)	(311)

TABLEAU 4.1 : Pics de diffraction des PSiNWs

$2\theta$	38,26°	44,47°	64,71°
(hkl)	(111)	(200)	(220)

TABLEAU 4.2 : Pics de diffraction des PSiNWs/Ag.

La taille des particules a été estimée à partir de la formule Debye-Scherrer et elle a été calculée à 20 nm. une agglomération s'est produite et a entraîné des nanoparticules d'argent plus grosses. Cependant, les nanoparticules d'argent sont restées très nanométriques. Les résultats montrent que les PSiNWs ainsi que les PSiNWs/Ag ont une maille de structure cubique à faces centrées (CFC) dont le paramètre de la maille calculé à partir du diagramme DRX est de 4,0897Å, en accord avec un rapport précédent donné dans la fiche JCPDNS n° 04-0783 qui est a=4,071Å.

## 4.2.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

### 4.2.2.1 Les nanofils poreux de silicium (PSiNWs)

La figure 4.2 montre les images MEB des nanofils poreux de silicium élaborés par gravure chimique assistée par un métal en une seule étape dans une solution de  $HF/AgNO_3/H_2O_2$ , en utilisant un substrat de silicium de type n, orientation (100).

On peut voir sur les images la présence d'une grande quantité de nanofils poreux de silicium sous forme d'un paquet sous l'effet de la force d'attraction de van der Waals, posés perpendiculairement à la surface du silicium massif, et on peut très bien distinguer l'interface entre les deux. La longueur moyenne des nanofils de silicium était d'environ 10  $\mu m$  et l'épaisseur de chaque nanofil est de 100 nm comme le montre l'image in-situ dans la Figure 4.2 (a). Les images montrent aussi l'intégrité et la continuité du réseau de nanofils de silicium qui n'ont pas été détruits lors de la gravure. Sur la Figure 4.2 (b), on voit les pores plus clairement et ils sont présents tout au long des nanofils et surtout à la surface. La taille de ces derniers peut être contrôlée par la concentration du  $H_2O_2$ , la conductivité du substrat de Si, ainsi que la durée de gravure [81].

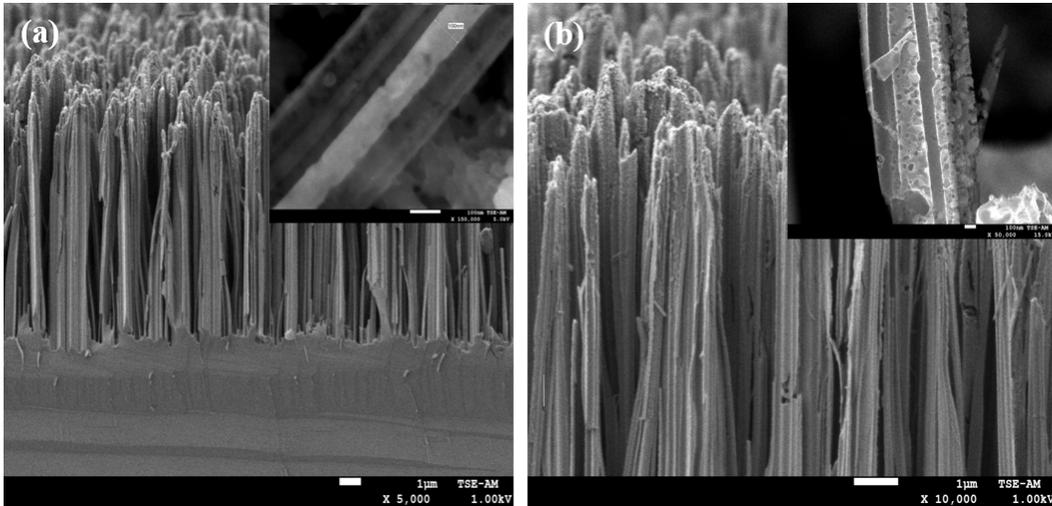


FIGURE 4.2 : Images MEB des nanofils poreux de silicium PSiNWs.

#### 4.2.2.2 Les nanofils poreux de silicium modifiés avec l'Ag (PSiNWs/Ag)

La figure 4.3 montre les images MEB des nanofils poreux de silicium modifiés, obtenus après la décoration des nanofils poreux de silicium PSiNWs précédents avec une couche de nanoparticules d'argent. Cette couche a été déposée par une technique de dépôt autocatalytique en immergeant les PSiNWs dans une solution de  $AgNO_3(0.001M)/HF(0.26M)$  pour 60 secondes à température ambiante.

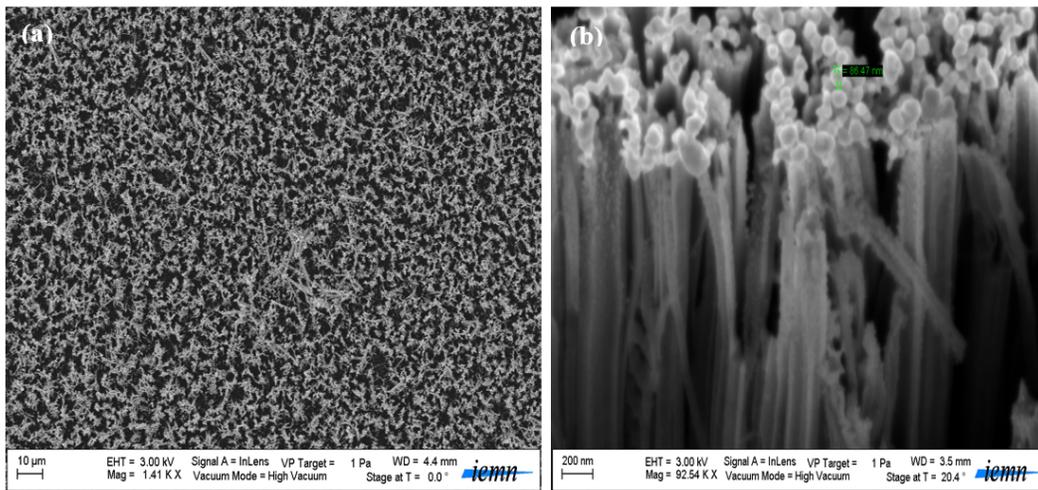


FIGURE 4.3 : Images MEB des nanofils poreux de silicium modifiés PSiNWs/Ag : (a) vue en surface et (b) vue en clivage.

On voit très bien dans la Figure 4.3 (a) que tous les nanofils poreux de silicium sont

couverts de nanoparticules et de dendrites d'Ag (AgNPs) de manière homogène, formant une couche dense sur leur surface. Cette couche est formée quand le HF dissout la couche native de dioxyde de silicium, permettant la réduction des ions  $\text{Ag}^+$  en Ag et donc le dépôt de nanoparticules d'argent. Ce processus de réduction est équilibré par l'oxydation du silicium. Le contact des AgNPs avec la surface des PSiNWs formera une fine couche d'oxyde à l'interface (PSiNWs/AgNPs). La présence de HF va supprimer les liaisons silicium oxydées (Si-O-Si). Enfin, les PSiNWs sont oxydés spontanément lors de l'exposition à l'air ambiant, conduisant à des nanofils oxydés recouverts de nanoparticules d'Ag [85]. La taille moyenne d'une nanoparticule d'Ag est de 86,47 nm. La Figure 4.3 (b) en clivage illustre que les AgNPs ont été déposées en dessus et sur les parois latérales des réseaux des PSiNWs. Elle montre aussi que les nanoparticules d'Ag qui se trouvent à la surface des PSiNWs sont plus denses et beaucoup plus grandes que celles formées sur les parois latérales. Cela peut être dû à la présence d'impuretés sur les parois des nanofils de silicium ou à l'encombrement stérique (du fait de la densité élevée des nanofils de silicium). De plus, compte tenu de la cinétique rapide associée à la réaction de dépôt, il est difficile de contrôler la taille des nanoparticules avec précision [85].

### 4.2.2.3 La poudre des nanofils poreux de silicium (PSiNWs)

La Figure 4.4 représente les images MEB et EDS de la poudre des nanofils poreux de silicium séparés du substrat obtenus après leur récupération par ultrason.

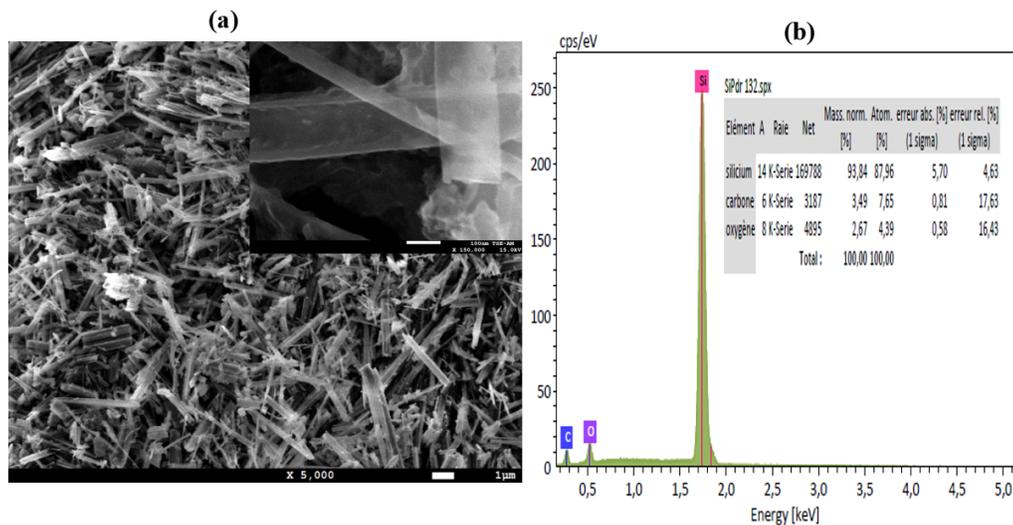


FIGURE 4.4 : (a) image MEB et (b) image EDS de la poudre des PSiNWs.

Sur la Figure 4.4 (a) on voit une grande quantité de nanofils poreux de silicium PSiNWs groupés aléatoirement après avoir été séparés du substrat de Si. La Figure 4.4 (b) montre les différents composants présents dans la poudre et confirme l'absence de l'argent. La poudre

contient majoritairement du silicium avec un pourcentage atomique de 87,96% ainsi que de faibles quantités de carbone (7,65%) et d'oxygène (4,39%).

### 4.2.2.4 La poudre des nanofils poreux de silicium modifiés avec l'Ag (PSiNWs/Ag)

La Figure 4.5 représente les images MEB et EDS de la poudre des nanofils poreux de silicium modifiés séparés du substrat, obtenus après leur récupération par ultrason.

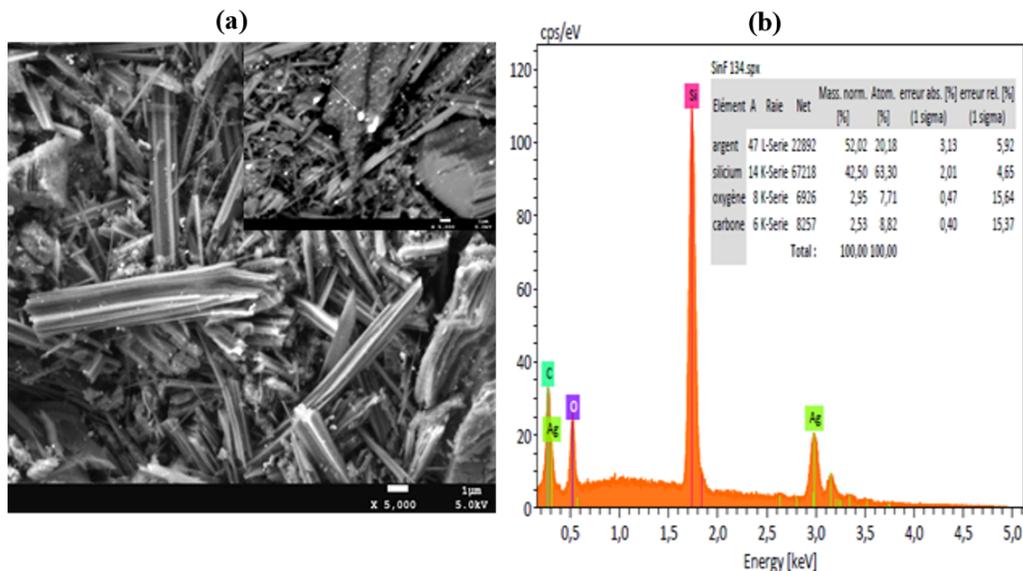


FIGURE 4.5 : (a) image MEB et (b) image EDS de la poudre de PSiNWs/Ag.

Sur la Figure 4.5 (a) on voit une grande quantité de nanofils poreux de silicium couverts avec des nanoparticules d'Ag tout au long de leur surface, groupés aléatoirement après avoir été séparés du substrat de Si. La Figure 4.5 (b) montre les différents composants constituant la poudre et confirme la présence de l'argent. La poudre contient majoritairement du silicium et de l'argent avec des pourcentages atomiques de 63,30% et 20,18% respectivement, ainsi que de faibles quantités de carbone (8,82%) et d'oxygène (7,71%).

### 4.2.3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Le spectre ATR-FTIR présenté sur la Figure IV.6 présente tous les modes de vibration caractéristiques des liaisons chimiques présentes à la surface de silicium (a), des PSiNWs (b), et des PSiNWs/Ag (c), dans la plage de 400 – 4000  $cm^{-1}$ . On remarque un petit décalage vers la droite du spectre des PSiNWs/Ag par rapport à celui des PSiNWs, et cela peut être attribué à la présence des nanoparticules d'argent et qui influencent les énergies des liaisons.

Le signal intense situé vers  $626\text{ cm}^{-1}$  est assigné au mode de vibration de déformation de la liaison Si-H (mode de balancement). Les bandes correspondant aux modes de vibration de déformation des liaisons  $\text{Si}-\text{H}_2$  sont enregistrées vers  $664\text{ cm}^{-1}$  (mode de torsion) et  $908\text{ cm}^{-1}$  (mode de cisaillement). A  $1111\text{ cm}^{-1}$ , une liaison Si-O-Si a été détectée. L'oxygène est une impureté présente dans le substrat de silicium due au processus de fabrication. Une liaison C=O est présente à  $1649\text{ cm}^{-1}$ , ces deux éléments sont aussi considérés comme impuretés dues à l'appareil utilisé. Il apparaît un triplet autour de  $2087$ ,  $2117$  et  $2142\text{ cm}^{-1}$  attribué aux modes de vibration d'élongation des liaisons  $\text{Si}-\text{H}$ ,  $\text{Si}-\text{H}_2$  et  $\text{Si}-\text{H}_3$ , respectivement. Enfin, on voit l'apparition d'une liaison O=C=O et qui est aussi due à l'appareil. Toutes ces liaisons avec leurs nombres d'onde respectives sont présentés dans la Tableau 4.3.

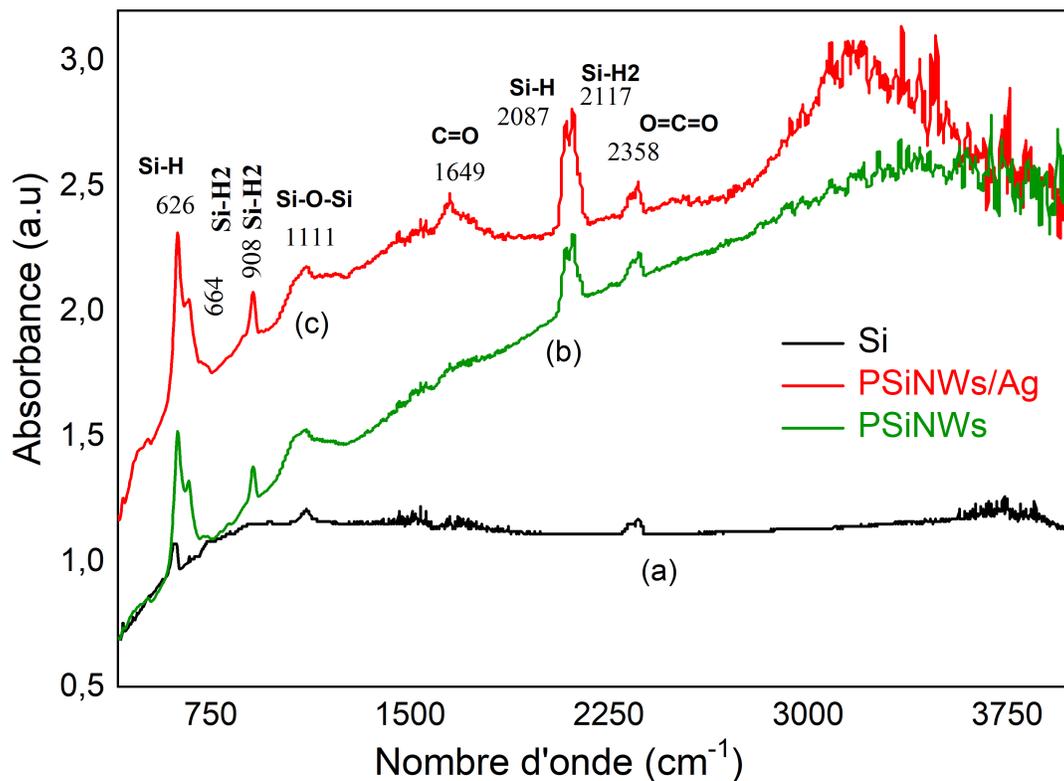


FIGURE 4.6 : Spectres FTIR en géométrie ATR du : (a) substrat de Si, (b) PSiNWs et (c) PSiNWs/Ag.

Type de liaison	Mode de vibration	Nombre d'onde ( $cm^{-1}$ )	Sources
Si-H	Balancement	626	[86]
$Si - H_2$	Torsion	664	[86], [87]
$Si - H_2$	Cisaillement	908	[86], [88]
Si-O-Si	Elongation	1111	[89], [90]
C=O	-	1649	[91]
$Si - H, Si - H_2, Si - H_3$	Elongation	2087, 2117, 2142	[87]
O=C=O	Élongation	2358	[92]

TABLEAU 4.3 : Types de liaisons trouvées sur les spectres et leurs nombres d'onde correspondants.

## 4.3 Etude des performances électrochimiques des anodes fabriquées

### 4.3.1 Spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS)

Pour comprendre les performances de cyclage des anodes de PSiNWs et PSiNWs/Ag, des mesures EIS ont été réalisées au potentiel en circuit ouvert en appliquant une tension alternative d'une amplitude de 10 mV sur un intervalle de fréquence allant de 100 kHz à 1 MHz. Les mesures ont été réalisées à une température ambiante avant cycles charge-décharge. La Figure 4.7 représente le diagramme de Nyquist et son circuit équivalent obtenu par l'ajustement du diagramme de Nyquist en utilisant le circuit de Randles de la batterie avec l'anode de PSiNWs (Figure 4.7 (a)) et celle de PSiNWs/Ag (Figure 4.7 (b)).

Les tracés de Nyquist obtenus montrent que la résistance de transfert de charge de l'électrode est minimale pour l'anode de nanofils poreux de silicium modifiés (PSiNWs/Ag). Dans le circuit équivalent pour le système de la cellule,  $R_s$  est la résistance ohmique en série associée aux composants de la cellule : la résistance de masse de l'électrode (matériau actif), l'électrolyte, et le séparateur, et elle correspond à la valeur de l'ordonnée dans l'axe réel à l'origine du demi-cercle dans la région des hautes fréquences. Cette dernière est d'une valeur de 14, 59  $\Omega$  pour l'anode de PSiNWs et 5, 748  $\Omega$  pour celle des PSiNWs/Ag.  $R_{ct}$  est a résistance de transfert de charge et elle correspond au diamètre du demi-cercle à haute fréquence. Elle est d'une valeur de 136 ohm pour l'anode de PSiNWs et de 57,6 ohm pour celle des PSiNWs/Ag. W est l'impédance de Warburg résultant de la diffusion des ions Li<sup>+</sup> dans le matériau actif, qui est généralement indiquée par une ligne droite inclinée dans la région des basses fréquences [93, 94].

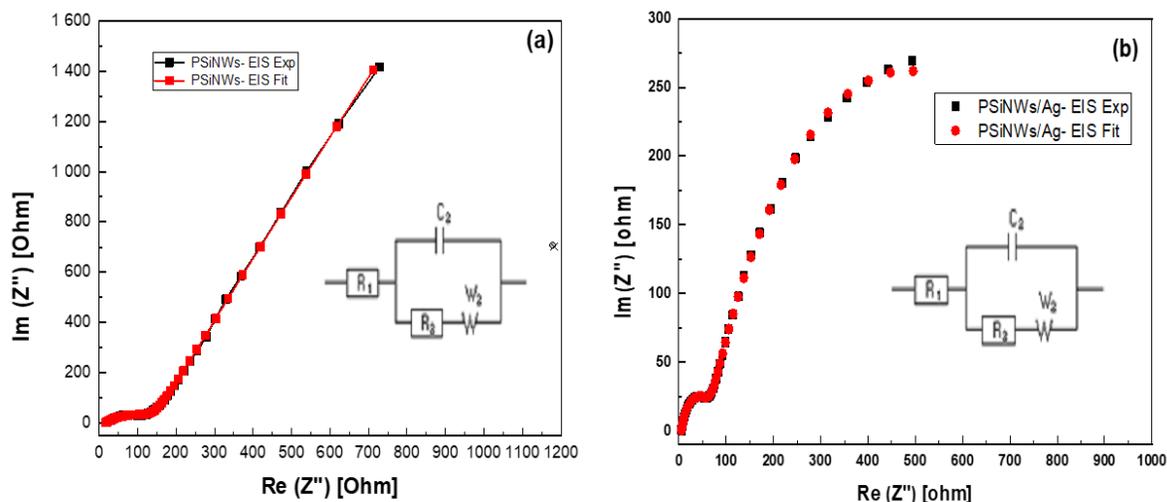


FIGURE 4.7 : Le diagramme de Nyquist et son circuit équivalent avec l'anode de : (a) PSiNWs et (b) PSiNWs/Ag.

On remarque que les valeurs des deux résistances  $R_s$  et  $R_{ct}$  pour l'anode des PSiNWs sont beaucoup plus faibles (plus de deux fois plus faibles) que celles trouvées pour l'anode des PSiNWs/Ag, donc la présence des nanoparticules d'Ag a diminué la résistance totale dans la cellule car ces dernières fournissent un environnement favorable à la migration de l'ion lithium vers/depuis les particules de silicium [95].

### 4.3.2 Voltampérométrie cyclique (CV)

La Figure 4. Représente les Voltammogrammes cycliques obtenus par voltampérométrie cyclique de l'anode à base de PSiNWs (Figure 4. (a)) et de l'anode à base de PSiNWs/Ag (Figure 4. (b)). Les essais CV ont été effectués à une vitesse de 0,1 mV/s avec un balayage dans une fenêtre de potentiel de [0V, 2V] pour l'anode de PSiNWs et [0V, 1V] pour l'anode de PSiNWs/Ag. Ces courbes obtenues nous permettent de déterminer les potentiels redox des espèces électroactives.

On remarque que les courbes de charge-décharge de l'anode de PSiNWs pour les trois cycles sont presque superposables et ont les mêmes valeurs de pics, ce qui indique que le système est réversible (système rapide), contrairement à celles de l'anode de PSiNWs/Ag où chaque cycle donne des valeurs différentes et cela est dû au fait que notre système est irréversible (système lent). On constate également que les intensités de pics de courant de l'électrode PSiNWs/Ag sont beaucoup plus grandes que celles de l'électrode PSiNWs. Cela suggère que la cinétique électrochimique de l'anode PSiNWs/Ag est significativement accélérée par rapport à celle de l'électrode des PSiNWs à cause de la présence du Ag. .

Pour les deux électrodes on observe la présence de pics cathodiques (de réduction) qui correspondent à l'intercalation du Li lors de la décharge, et des pics anodiques (d'oxydation)

dans le processus inverse qui correspondent à la désintercalation du Li lors de la charge.

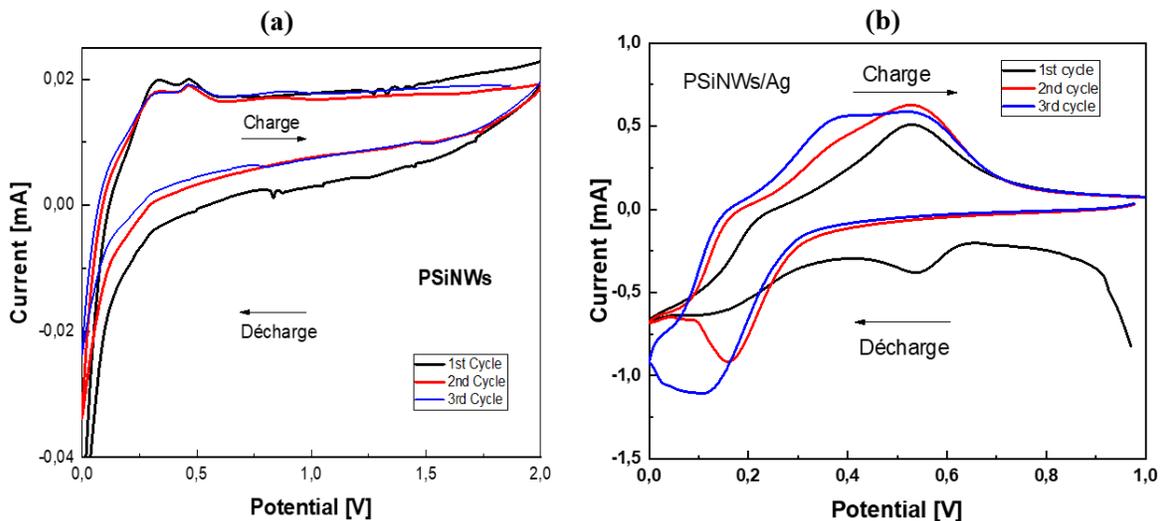


FIGURE 4.8 : Voltammogrammes cycliques obtenus après les trois premiers cycles en utilisant (a) l’anode de PSiNWs et (b) anode de PSiNWs/Ag.

**Pour l’anode de PSiNWs :**

Le profil de tension observé correspond à un long plateau plat lors de la première charge, au cours duquel le silicium cristallin a réagi avec  $Li^+$  pour former du  $Li_xSi$  amorphe [93]. Pour les trois cycles, on peut distinguer trois pics redox dans le processus cathodique localisés à 1,7 V ; 1,45 V ; et 0,82 V qui correspondent à la lithiation du Si, et trois autres pics dans le processus anodique localisés à 0,32 V ; 0,46 V ; et 1,36 V qui correspondent à la délithiation du Si. Ces pics sont représentés dans le Tableau 4.4.

Cycle	Pics cathodiques (V)	Pics anodiques (V)
1, 2, 3	1,7 ; 1,45 ; 0,82	0,32 ; 0,46 ; 1,36

TABLEAU 4.4 : Pics anodiques et cathodiques de l’anode de PSiNWs.

**Pour l’anode de PSiNWs/Ag :**

Les valeurs des pics anodiques et cathodiques pour l’anode des PSiNWs/Ag sont représentées dans le Tableau 4.5. On peut voir le pic à 0,13 V lors de la première décharge, qui est dû à la transition de phase du silicium vers la structure  $Li_{15}Si_4$  amorphe riche en lithium.

Cycle	Pics cathodiques (V)	Pics anodiques (V)
1er cycle	0,53 ; 0,13	0,22 ; 0,52
2ème cycle	0,16 ; 0,05	0,17 ; 0,53
3ème cycle	0,11 ; 0,026	0,14 ; 0,36 ; 0,53

TABLEAU 4.5 : Pics anodiques et cathodiques de l'anode de PSiNWs/Ag.

Puis, à partir du 2ème cycle les courbes commencent à se superposer et les pics redox du 2ème et 3ème cycle commencent à se rapprocher et cela à cause d'une résistance créée par la formation de l'interface solide/électrolyte (SEI) extrêmement grande à la surface de l'électrode de PSiNWs/Ag.

### 4.3.3 Charge et décharge galvanostatique (CDG)

Pour estimer la capacité des PSiNWs et des PSiNWs/Ag en tant qu'anodes pour les LIB, une étude en charge - décharge galvanostatique (GCD) a été réalisée à une densité de courant de 0.295 A/g dans une plage de potentiel [1V, 4V] durant 100 cycles de charge-décharge. Les performances cycliques des PSiNWs et des PSiNWs/Ag sont représentées sur la Figure 4.8 (a) et la Figure 4.8 (b) respectivement.

Les courbes montrent une capacité spécifique de charge-décharge initiale de  $4517,6 \text{ mA.h.g}^{-1}$  pour l'anode de PSiNWs et  $4535,2 \text{ mA.h.g}^{-1}$  pour l'anode des PSiNWs/Ag pour le 1er cycle. Après 20 cycles de charge-décharge, la capacité diminue à  $516,762 \text{ mA.h.g}^{-1}$  pour PSiNWs, ce qui correspond à une capacité de rétention de 11,43%. Tandis que l'anode de PSiNWs/Ag diminue à une valeur de  $1033,56 \text{ mA.h.g}^{-1}$  correspondant à une capacité de rétention de 22,79% qui est presque deux fois meilleure que celle des PSiNWs non modifiés. Ces grandes diminutions de la capacité sont dues à la formation de l'interphase solide / électrolyte (SEI) sur toutes les surfaces des nanofils, par conséquent, ces pertes de capacité irréversibles de décharge pourraient provenir principalement de la réduction de l'électrolyte et de la formation d'une SEI à la surface des électrodes, et de l'insertion irréversible d'ions lithium dans des nanofils de silicium [93]. On peut calculer la valeur de la densité de courant lors du cyclage en utilisant la relation :

$$I = \frac{Q_s}{\Delta t} \quad (4.7)$$

Tel que  $Q_s$  est la capacité spécifique ( $\text{mA.h.g}^{-1}$ ),  $m$  la masse du matériau actif (g) et elle est égale à  $5,02 \cdot 10^{-4} \text{ g}$  dans notre cas et  $\Delta t$  la variation du temps de charge (h). Pour une durée de charge de 5 heures on trouve une valeur de  $I=903,52 \text{ mA.g}^{-1}$  pour l'anode de PSiNWs et  $I=907,04 \text{ mA.g}^{-1}$  pour l'anode de PSiNWs/Ag.

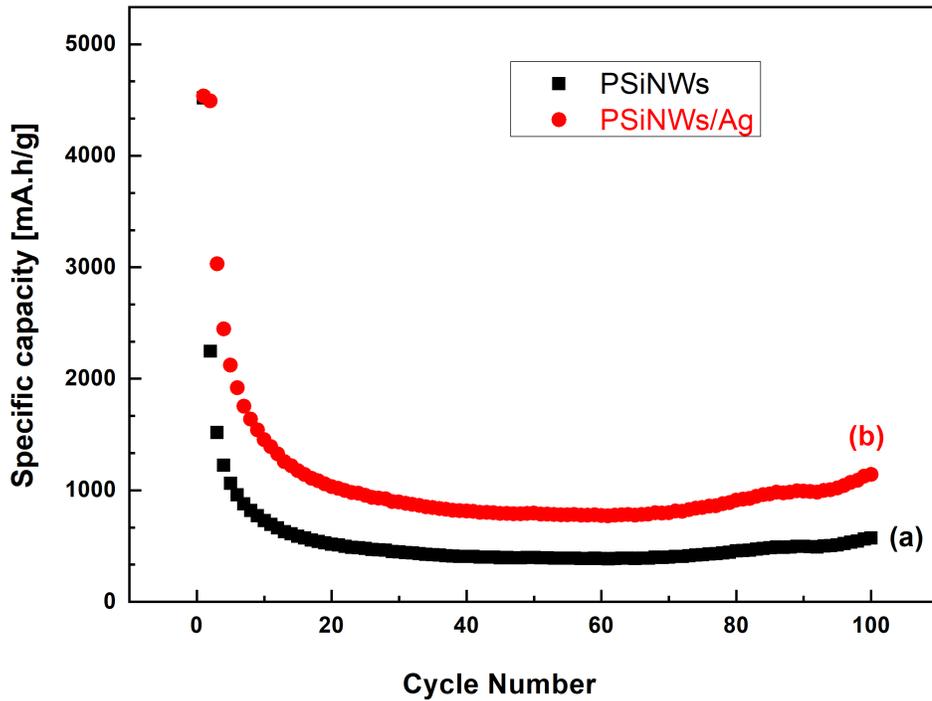


FIGURE 4.9 : Performances cycliques des : (a) PSiNWs et (b) PSiNWs/Ag.

Tous les résultats au-dessus montrent que les PSiNWs/Ag présentent des capacités bien supérieures à celles des PSiNWs non modifiés, donc l'ajout des nanoparticules d'argent a amélioré les performances électrochimiques de l'électrode et cela peut être attribué à la stabilité structurale et à la conductivité électrique améliorées obtenues par les particules d'Ag [95].

# Conclusion et perspectives

Dans ce travail on a élaboré des nanofils poreux de silicium (PSiNWs) et des nanofils poreux de silicium modifiés avec de l'argent (PSiNWs/Ag) en utilisant la méthode de gravure chimique assistée par un métal et on les a utilisés comme des matériaux d'anodes pour une batterie Lithium-ion.

Après la synthèse et la récupération des PSiNWs et des PSiNWs/Ag, on les a caractérisés avec les méthodes de caractérisation physico-chimiques : DRX, MEB/EDS, et FTIR.

Les résultats de la DRX montrent que la structure cristalline des PSiNWs et des PSiNWs/Ag est cubique à faces centrées, qui est la même structure du silicium cristallin massif. Donc la nanostructuration du silicium ainsi que l'ajout de l'argent n'ont pas influencé sa structure cristalline.

Les résultats du MEB montrent la morphologie des matériaux qui ont une forme de nanofils poreux sous forme d'un paquet, avec la présence des nanoparticules d'Ag à la surface des PSiNWs/Ag. Les spectres EDS confirme la présence de l'argent dans les PSiNWs/Ag avec un pourcentage considérable.

Les résultats de la ATR-FTIR montrent les liaisons chimiques présentes dans les PSiNWs et les PSiNWs/Ag, et la présence des triplets  $Si - H$ ,  $Si - H_2$ , et  $Si - H_3$  confirme la porosité des nanofils. Le petit décalage observé du spectre des PSiNWs/Ag par rapport à celui des PSiNWs confirme aussi la présence de l'argent qui a influencé les énergies des liaisons et donc un petit changement des valeurs des nombres d'onde.

Après la préparation des anodes et le montage des batteries, on a effectué des caractérisation électrochimies pour évaluer les performances de ces électrodes en utilisant les méthodes : EIS, CV, et CDG.

Les résultats de l'EIS montrent des valeurs de résistances  $R_s$  et  $R_{ct}$  relativement basses pour les deux électrodes avec des valeurs de celles de l'anode de PSiNWs/Ag qui sont deux fois plus basses que celle de l'anode de PSiNWs non modifiés. Et ces valeurs basses des résistances prévoient des valeurs de capacités spécifiques plus grandes, et donc des performances électrochimiques meilleures.

Les résultats de la CV montrent les pics anodiques et cathodiques des deux anodes, la réversibilité du voltammogramme de celle de PSiNWs, et l'irréversibilité du voltammogramme de celle des PSiNWs/Ag, preuve d'une meilleure performance lors de l'intercalation et la désintercalation des ions du lithium dans cette dernière.

Les résultats de la CDG confirment ce qui a été trouvé dans l'EIS et la CV, et montrent une

valeur de capacité spécifique de  $516,762(mA.h.g^{-1})$  pour l'anode des PSiNWs non modifiés et une valeur de  $1033,56(mA.h.g^{-1})$  pour l'anode des PSiNWs/Ag et qui est deux fois plus grande que la première.

On peut donc conclure que l'ajout des nanoparticules d'argent qui ont une très bonne conductivité électrique, a remarquablement amélioré les performances électrochimiques de l'anode et donc de la batterie.

En perspective, il serait souhaitable d'intégrer un polymère comme le Polyaniline qui est un polymère conducteur avec une conductivité électrique élevée, qui pourra être ajouté à la poudre des nanofils poreux de silicium pour les caractéristiques intéressantes qu'il pourra apporter comme l'élimination totale de l'expansion de volume durant le cyclage, l'amélioration des performances électrochimiques et l'augmentation de la durée de vie de l'anode.

On peut aussi envisager le développement d'anodes à base du silicium de taille nanométrique sous forme de composites, puis vers des matériaux structurés hiérarchiquement. De nos jours, le développement de stratégies pour fabriquer des composites à base de silicium contenant des vides est devenu le courant dominant. En conséquence, les principaux mécanismes de défaillance responsables de l'évanouissement rapide de la capacité des matériaux en silicium peuvent être inhibés, ce qui conduit à des performances cycliques améliorées.

À l'avenir, il est souhaitable d'apporter d'autres améliorations en introduisant de nouveaux concepts et méthodes de synthèse de ces nanomatériaux qui vont permettre de les produire en masse et de les utiliser dans les LIB commerciales. Enfin, on peut dire que les améliorations des performances de la batterie et les applications réelles de l'anode de batterie lithium-ion à base de Si sont proches de l'horizon.

# Références bibliographiques

- [1] Richard VAN NOORDEN. A BETTER BATTERY, Chemists are reinventing rechargeable cells to drive down costs and boost capacity. *Nature* vol 507, 2014.
- [2] Deng, D., M.G.Kim, J.Y. Lee, and J. Cho. Green energy Storage materials : Nanostructured TiO<sub>2</sub> and Sn-based anodes for lithium-ion batteries. *Energy and Environmental Science* 2, 2009. P 818–837. Doi : 10.1039/b823474d.
- [3] Steve Levine. The Great Battery Race. *Foreign Policy* 182, 2010. P 88–95.
- [4] Shanshan Yin, Qing Ji, Xiuxia Zuo, Shuang Xie, Kai Fang, Yonggao Xia, et al., Silicon lithium-ion battery anode with enhanced performance : Multiple effects of silver nanoparticles. *Journal of Materials Science & Technology* 34, 2018. P 1902–1911. Doi :10.1016/j.jmst.2018.02.004.
- [5] Guangmin Zhou, Lin Xu, Guangwu Hu, Liqiang Mai, and Yi Cui. Nanowires for Electrochemical Energy Storage. *Chemical Reviews*, 119 (20), 2019. P 11042-11109. Doi :10.1021/acs.chemrev.9b00326.
- [6] Yao Ahoutou, Adrian Ilinca et Mohamad Issa. Electrochemical Cells and Storage Technologies to Increase Renewable Energy Share in Cold Climate Conditions-A Critical Assessment. *Energies* 2022, 15, 1579. Doi : 10.3390/en15041579.
- [7] T. Kousksou a,n , P. Bruel b , A. Jamil c , T. El Rhafiki d, Y. Zeraouli. Energy storage : Applications and challenges. *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 2013. Doi :10.1016/j.solmat.2013.08.015.
- [8] Sibi Bonfils. Le stockage de l'énergie : enjeux et perspectives. *Bulletin GSI* novembre 2022.

- [9] Christian Julien, Alain Mauger, Ashok Vijh, Karim Zaghbi. Lithium Batteries, Science and Technology. Springer International Publishing Switzerland, 2016. Doi : 10.1007/978-3-319-19108-9.
- [10] S. Koohi-Fayegh, M.A. Rosen. A review of energy storage types, applications and recent developments. *Journal of Energy Storage* 27, 2019. Doi : 10.1016/j.est.2019.101047.
- [11] P.J. Hall, E.J. Bain. Energy-storage technologies and electricity generation. *Energy Policy* 36, 2008. Doi :10.1016/j.enpol.2008.09.037.
- [12] Hatem Amli. Silicon Anodes for The Next Generation Ultrahigh Capacity Lithium-ion Batteries. Thèse de doctorat. Lincoln University, Royaume uni, 2021.
- [13] David Linden, Thomas B. Reddy, Editors. Handbook of batteries, 3rd edition. McGraw-Hill, New York, 2001.
- [14] Da Deng. Li-ion batteries : basics, progress, and challenges. Department of Chemical Engineering and Materials Science, Wayne State University. *Energy Science and Engineering*, 2015. Doi : 10.1002/ese3.95.
- [15] Sergio Pinilla Yanguas. Silicon nanowires for energy generation and storage. Thèse de doctorat. Université Autonome de Madrid, 2017.
- [16] Chapman, B. Let's Talk Science [En ligne]. Disponible sur : How does a lithium-Ion battery work ? | Let's Talk Science (letstalkscience.ca) (consulté le 14/04/2023).
- [17] Leveau Lucie. Etude de nanofils de silicium comme matériau d'électrode négative de batterie lithium-ion. Physique [physics]. Ecole Polytechnique, 2015. Français. NNT : tel-01234963v.
- [18] Redouan EL KHALFAOUI. Matériaux Phosphatés Métalliques à Vocation Énergétique pour les Batteries Lithium-ion : Synthèse, Caractérisation Structurale et Performances Electrochimiques. Thèse de doctorat. Ecole Supérieure de Technologie de Fès, 2019.
- [19] Walter Wakem Fankem. Outils diagnostiques pour l'étude du LiFePO4 dans les batteries au lithium. Mémoire présenté au Département de chimie en vue de l'obtention du grade de maître en sciences. Université de Sherbrooke, Canada, 2017.
- [20] M. Daud, M. S. Kamal, F. Shehzad, and M. A. Al-Harhi. Graphene/layered double hydroxides nanocomposites : A review of recent progress in synthesis and applications.

- Carbon, vol. 104, pp. 241–252, 2016.  
Doi : 10.1016/j.carbon.2016.03.057.
- [21] Maximilian Yan. The economically feasible synthesis of porous silicon for lithium-ion battery anodes via the magnesiothermic reduction of silica at ultra-low temperatures. Thèse de doctorat. Chemical and Biological Engineering Department. University of Sheffield, 2022.
- [22] IDA KÄLLQUIST. Combining Electrochemistry and Photoelectron Spectroscopy for the Study of Li-ion Batteries. Digital Comprehensive Summaries of Uppsala Dissertations from the Faculty of Science and Technology 2069. Uppsala Universitet, 2021.
- [23] Oluwadamilola Olaniyi Taiwo. 3D and 4D Characterisation of Lithium Ion Battery Electrode Microstructures using X-ray Tomography. Thèse de doctorat. University College London, 2016.
- [24] Xu, B., Qian, D., Wang, Z. & Meng, Y. S. Recent progress in cathode materials research for advanced lithium ion batteries. *Materials Science and Engineering R* 73, 2012. Doi :10.1016/j.mser.2012.05.003.
- [25] Leveau Lucie. Etude de nanofils de silicium comme matériau d'électrode négative de batterie lithium-ion. Physique. Ecole Polytechnique, 2015.
- [26] Irina A. Profatilova, Sung-Soo Kim, Nam-Soon Choi. Enhanced thermal properties of the solid electrolyte interphase formed on graphite in an electrolyte with fluoroethylene carbonate. *Electrochimica Acta*, volume 54, 2009. P 4445-4450.
- [27] Sheng Shui Zhang. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 162, 2006. Pages 1379–1394.
- [28] Won Chang Choi. Understanding the Capacity Fade Mechanisms of Spinel Manganese Oxide Cathodes and Improving their Performance in Lithium Ion Batteries. Thèse de doctorat. University of Austin at Texas, 2007.
- [29] Pankaj Arora, Zhengming John Zhang. Battery separators. *Chem. Rev*, 104, 2004. Pages 4419-4462. Doi : 10.1021/cr020738u.
- [30] Jiazhi Hu. Understanding the structure-property-performance relationship of silicon negative electrodes. Thèse de doctorat. University of Kentucky, 2019.

- [31] Kui-Qing Peng, Xin Wang, Li Li, Ya Hua, Shuit-Tong Lee. Silicon nanowires for advanced energy conversion and storage. Février 2013, Pages 75-97.  
Doi :10.1016/j.nantod.2012.12.009.
- [32] Simon Morrison. Semiconductor materials : What is silicon?. Power & Beyond, the platform for power electronics, 2022 [En ligne]. Disponible sur :  
<https://www.power-andbeyond.com/semiconductor-materials-what-is-silicon-a-ba604a23f39215d0c410a14e5f071121/>. Consulté le : 27/02/2023.
- [33] Fleur Thissandier. Elaboration de micro-supercondensateurs à base d'électrodes en silicium nanostructuré : des nanomatériaux aux dispositifs. Thèse de doctorat. Université de Grenoble, 2013.
- [34] Le Monde et Nous. Le photovoltaïque dans tous ses états. Site Le monde et nous, 2016 [En ligne]. <https://lemondeetnous.cafe-sciences.org/2016/11/le-photovoltaïque-dans-tous-ses-etats-12/>. Consulté le : 17/03/2023.
- [35] Dictionnaire environnement. Site : Actu-environnement [En ligne]. Disponible sur :  
<https://www.actu-environnement.com/>. Consulté le : 17/03/2023.
- [36] Delphine VIDAL. Effect of the positive electrode and of mechanical stresses on the cyclability of a Li-ion cell containing silicon-based negative electrode. Thèse de doctorat. Université de Grenoble Alpes, 2016.
- [37] Khryslyn Araño. Lithium-ion batteries based on silicon anode and ionic liquid electrolytes. Thèse de doctorat. Deakin University, 2021.
- [38] Magali GAUTHIER. Électrodes négatives à base de silicium pour accumulateurs au lithium : mécanisme réactionnel à l'échelle nanométrique et optimisation des performances. Thèse de doctorat. Université de Nantes, 2013.
- [39] Chengzhi Zhang, Fei Wang, Jian Han, Shuo Bai, Jun Tan, Jinshui Liu, Feng Li. Challenges and Recent Progress on Silicon-Based Anode Materials for Next-Generation Lithium-Ion Batteries. Small structures, Volume2, Issue 6, 2021.  
Doi : 10.1002/sstr.202100009.
- [40] Jang Wook Choi<sup>1</sup>, Doron Aurbach. Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities. Nature Reviews Materials,1, 2016. Doi :10.1038/natrev-mats.2016.13.

- [41] Kun Feng, Matthew Li, Wenwen Liu, Ali Ghorbani Kashkooli, Xingcheng Xiao, Mei Cai, Zhongwei Chen. Silicon-Based Anodes for Lithium-Ion Batteries : From Fundamentals to Practical Applications. *Small*, 14, 2018. Doi : 10.1002/sml.201702737.
- [42] Candace K. Chan, Hailin Peng, Gao Liu, Kevin McIlwrath, Xiao Feng Zhang, Robert A. Huggins, Yi Cui. High-performance lithium battery anodes using silicon nanowires. *Nature nanotechnology*, vol 3, 31–35, 2008. Doi :10.1038/nnano.2007.411.
- [43] ISSEU NGOM. Elaboration et caractérisation photovoltaïque de nanostructures de silicium. Mémoire de fin d'études. Université Assane Seck De Ziguinchor, 2022.
- [44] Nacera MEGOUDA. Elaboration et caractérisation de nanostructures de silicium par gravure chimique assistée par un métal : application en photocatalyse. Thèse de doctorat. Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 2012.
- [45] Linbao Luo, Jiansheng Jie, Wenfeng Zhang, Zhubing He, Jianxiong Wang, Guodong Yuan, Wenjun Zhang, Lawrence Chi Man Wu, Shuit-Tong Lee. Silicon nanowire sensors for Hg<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> ions. *APPLIED PHYSICS LETTERS* 94, 193101, 2009. Doi : 10.1063/1.3120281.
- [46] Matt Law, Joshua Goldberger, Peidong Yang. Semiconductor nanowires and nanotubes. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2004. 34 :83–122. Doi : 10.1146/annurev.matsci.34.040203.112300.
- [47] Zhipeng Huang, Nadine Geyer, Peter Werner, Johannes de Boor, Ulrich Gösele. Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon : A Review. *Adv. Mater.* 2011, 23, 285–308. Doi :10.1002/adma.201001784.
- [48] W. K. Choi, T. H. Liew, and M. K. Dawood. Synthesis of Silicon Nanowires and Nanofin Arrays Using Interference Lithography and Catalytic Etching. *Nano Letters*, Vol. 8, No. 11, 2008. Doi :10.1021/nl802129f.
- [49] Shih-Wei Chang, Vivian P. Chuang, Steven T. Boles, Caroline A. Ross, Carl V. Thompson. Densely Packed Arrays of Ultra-High-Aspect-Ratio Silicon Nanowires Fabricated using Block-Copolymer Lithography and Metal-Assisted Etching. *Advanced Functional Materials*, 2009. Vol.19, issue 15, p. 2495-2500. Doi : 10.1002/adfm.200900181.
- [50] Shih-wei Chang, Vivian P. Chuang, Steven T. Boles, and Carl V. Thompson. Metal-Catalyzed Etching of Vertically Aligned Polysilicon and Amorphous Silicon Nanowire Arrays by Etching direction Confinement. *Advanced Functional Materials*, 2010, 20,

- 4364–4370. Doi :10.1002/adfm.201000437.
- [51] Li, X. Bohn, P. W. Metal-assisted Chemical Etching in HF/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Produces Porous Silicon. *Appl. Phys. Lett*, 77, 2000, 2572-2574. Doi :10.1063/1.1319191.
- [52] Lai, R. A. ; Hymel, T. M. ; Narasimhan, V. K. ; Cui, Y. Schottky Barrier Catalysis Mechanism in Metal-Assisted Chemical Etching of Silicon. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2016, 8, 8875-8879. Doi :10.1021/acsami.6b01020.
- [53] Peng, K.Q. ; Yan, Y.J. ; Gao, S.P. ; Zhu, J. Synthesis of Large Area Silicon Nanowire Arrays via Self-Assembling Nanoelectrochemistry. *Adv. Mater.* 2002, 14, 1164-1167. Doi :10.1002/1521-4095(20020816)14 :16<1164 : :AID-ADMA1164>3.0.CO ;2-E.
- [54] Leonardi, A. A. ; Faro, M. J. ; Irrera, A. Silicon Nanowires Synthesis by Metal-Assisted Chemical Etching : A Review. *Nanomaterials*, 11, 383, 2021. Doi :10.3390/nano11020383.
- [55] Leonardi, A. A. ; Lo Faro, M. J. ; Irrera, A. CMOS-Compatible and Low-Cost Thin Film MACE Approach for Light-Emitting Si NWs Fabrication. *Nanomaterials*, 10, 966, 2020. Doi :10.3390/nano10050966.
- [56] Wang, S. ; Liu, H. ; Han, J. Comprehensive Study of Au Nano-Mesh as a Catalyst in the Fabrication of Silicon Nanowires Arrays by Metal-Assisted Chemical Etching. *Coatings*, 9, 149, 2019. Doi : 10.3390/coatings9020149.
- [57] Han, H. ; Huang, Z. ; Lee, W. Metal-assisted Chemical Etching of Silicon and Nanotechnology Applications. *Nano Today*, 9, 2014, 271-304. Doi :10.1016/j.nantod.2014.04.013.
- [58] Srivastava, R. P. ; Khang, D.-Y. Structuring of Si into Multiple Scales by Metal-Assisted Chemical Etching. *Adv. Mater.*, 33, 2021, 2005932. Doi : 10.1002/adma.202005932.
- [59] Tsujino, K. ; Matsumura, M. Boring Deep Cylindrical Nanoholes in Silicon Using Silver Nanoparticles as a Catalyst. *Adv. Mater.*, 17, 2005, 1045-1047. Doi :10.1002/adma.200401681.
- [60] Coralie Charpentier. Investigation of deposition conditions and annealing treatments on sputtered ZnO : Al thin films : Material properties and application to microcristalline silicon solar cells. Thèse de doctorat. Ecole Polytechnique X, 2012.

- [61] Christopher G. Pope. X-Ray Diffraction and the Bragg Equation. *Journal of Chemical Education*, Vol. 74 No. 1, 1997. Doi :10.1021/ed074p129.
- [62] William D. Callister, Jr. David G. Rethwisch. *Fundamentals of Materials Science and Engineering : SI version*, John Wiley & Sons, 9th Edition., 2014.
- [63] Challa S. S. R. Kumar, Editor. *Nanotechnology Characterization Tools for Tissue Engineering and Medical Therapy*. Springer-Verlag GmbH Germany, part of Springer Nature 2019. Doi : 10.1007/978-3-662-59596-1.
- [64] J. Goldstein et al., *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis : Third Edition*. Springer Science & Business Media, 2003. Doi : 10.1007/978-1-4615-0215-9.
- [65] P. W. Hawkes and J. C. H. Spence, Editors. *Science of Microscopy*, volume 1. Springer Science & Business Media, 2008.
- [66] L. Reimer, *Scanning Electron Microscopy : Physics of Image Formation and Microanalysis*. Springer, 2013.
- [67] Scanning Electron Microscope. Perdue University, Radiological and Environmental Management [En ligne]. Disponible sur : <https://www.purdue.edu/ehps/rem/laboratory/equipment%20safety/Research%20Equipment/sem.html>. Consulté le : 27/04/2023.
- [68] P. Echlin, *Handbook of Sample Preparation for Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. Springer Science & Business Media, 2009. Doi : 10.1007/978-0-387-85731-2.
- [69] Prashant C, Dipak M, Yang CT et al. Superparamagnetic iron oxide – loaded poly (lactic acid)-d-alpha-tocopherol polyethylene glycol 1000 succinate copolymer nanoparticles as MRI contrast agent. *Biomaterials* 31, 2010, 5588–5597. Doi : 10.1016/j.biomaterials.2010.03.070.
- [70] *Introduction to Fourier Transform Infrared Spectroscopy Brochure*. Thermo Fisher Scientific, 2022.
- [71] Peng Liu. *Vanadium-oxide-based electrode materials for Li-ion batteries*. Thèse de doctorat. The University of Queensland, 2016.

- [72] NGOC DUC TRINH. Les Batteries lithium-ion à haute densité énergétique : nouvelle formulation et caractérisation de matériaux d'insertion substitués pour l'électrode positive. Thèse de doctorat. Université du Québec à Montréal, 2016.
- [73] Darko Grujicic, Batric Pesic Electrodeposition of copper : the nucleation mechanisms. *Electrochim. Acta.*, 47, 2002. P 2901-2912. Doi : 10.1016/S0013-4686(02)00161-5.
- [74] R. Cecchini, A. Fabrizi, C. Paternoster, Wei Zhang, G. Roventi. Fabrication of nanopatterned metal layers on silicon by nanoindentation/nanoscratching and electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 55, 2010. P 3355-3360.  
Doi :10.1016/j.electacta.2010.01.024.
- [75] Murside Haciismailoglu, Mürsel Alper. Effect of electrolyte pH and Cu concentration on microstructure of electrodeposited Ni-Cu alloy films. *Surface & Coatings Technology*, 206, 2011. p 1430-1438.  
Doi :10.1016/j.surfcoat.2011.09.010.
- [76] M. R. Khelladi, L. Mentar, A. Azizi, A. Sahari, A. Kahoul. Electrochemical nucleation and growth of copper deposition onto FTO and n-Si(1 0 0) electrodes. *Materials Chemistry and Physics*, 115, 2009. P 385-390.
- [77] Bioénergétique et Ingénierie des protéines (BIP). Bioélectrochimie, biointerfaces et biotechnologies [En ligne]. Disponible sur :  
<https://bip.cnrs.fr/groups/bip08/methods/>. Consulté le : 28/04/2023.
- [78] Electrochemical science and technology [En ligne]. Disponible sur :  
<https://www.jecst.org/journal/Figure.php?xn=jecst-2019-00619.xml&id>.  
Consulté le : 28/04/2023.
- [79] Site Cromocol [en ligne]. Disponible sur :  
<https://cromocol.se/en/produkter/vmp3-16-channels-potentiostat/>.  
Consulté le 21/05/2023.
- [80] Yogesh S. Choudhary, Lavanya Jothi, Gomathi Nageswaran. Spectroscopic Methods for Nanomaterials Characterization. *Micro and Nano Technologies*, 2017, P 19-54.
- [81] Yongquan Qu, Hailong Zhoua, and Xiangfeng Duan. Porous silicon nanowires. *Nanoscale*, 2011, 3, 4060-4068. Doi : 10.1039/c1nr10668f.

- [82] K. Rajkumar, R. Pandian, A. Sankarakumar, and R. Thangavelu Rajendra Kumar. Engineering Silicon to Porous Silicon and Silicon Nanowires by Metal-Assisted Chemical Etching : Role of Ag Size and Electron-Scavenging Rate on Morphology Control and Mechanism. *ACS Omega* 2017, 2, 4540-4547. Doi : 10.1021/acsomega.7b00584.
- [83] Z. Huang, X. Zhang, M. Reiche, L. Liu, W. Lee, T. Shimizu, S. Senz, U. Gösele. Extended Arrays of Vertically Aligned Sub-10 nm Diameter [100] Si Nanowires by Metal-Assisted Chemical Etching. *Nano Lett.*, Vol. 8, No. 9, 2008. P 3046-3051. Doi : 10.1021/nl802324y.
- [84] Shi Bai, Yongjun Du, Chunyan Wang, Jian Wu, and Koji Sugioka. Reusable Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Substrates Made of Silicon Nanowire Array Coated with Silver Nanoparticles Fabricated by Metal-Assisted Chemical Etching and Photonic Reduction. *Nanomaterials* 2019, 9, 1531. Doi : 10.3390/nano9111531.
- [85] Elisabeth Galopin, Jacques Barbillat, Yannick Coffinier, Sabine Szunerits, Gilles Patriarche, and Rabah Boukherroub. Silicon Nanowires Coated with Silver Nanostructures as Ultrasensitive Interfaces for Surface-Enhanced Raman Spectroscopy. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2009, 1, 7, 1396–1403. Doi : 10.1021/am900087s.
- [86] Sabrina SAM. Complexes bioinorganiques de silicium poreux fonctionnalisé avec des métaux de transition. Thèse de doctorat. Université des sciences et de la technologie Houari Boumedienne, 2010.
- [87] Sahar Jafari, Jens Hirsch, Dominik Lausch, Marco John, Norbert Bernhard, Sylke Meyer. Composition limited hydrogen effusion rate of a-SiNx :H passivation stack. *AIP Conference Proceedings* 2147, 050004, 2019. Doi : 10.1063/1.5123853.
- [88] Jean-François LELIEVRE. Elaboration de SiNx :H par PECVD : optimisation des propriétés optiques, passivantes et structurales pour applications photovoltaïques. Thèse de doctorat. INSA Rennes, 2007.
- [89] E. San Andres, A. del Prado, F. L. Martinez, and I. Martil, D. Bravo, and F. J. Lopez. Rapid thermal annealing effects on the structural properties and density of defects in SiO<sub>2</sub> and SiNx :H films deposited by electron cyclotron resonance. *J. Appl. Phys.*, Vol. 87, No. 3, 2000. Doi : 10.1063/1.371996.
- [90] P. G. Pai S, S. S. Chao, YG Takagi, G. Lucovsky. Infrared spectroscopic study of SiOx films produced by plasma enhanced chemical vapor deposition. *Journal of Vacuum Science & Technology A Vacuum Surfaces and Films* 4(3) :689 – 694, 1986. Doi : 10.1116/1.573833.

- [91] Ai-Huei Chiou , Jun-Luo Wei and Ssu-Han Chen. Ag-Functionalized Si Nanowire Arrays Aligned Vertically for SERS Detection of Captured Heavy Metal Ions by BSA. *Coatings* 2021, 11, 685. Doi : 10.3390/coatings11060685.
- [92] Table de correspondance des spectres IR de Sigma Aldrich. Disponible sur : <https://www.sigmaaldrich.com/>. Consulté le : 20/06/2023.
- [93] Xu Chen, Qinsong B, Muhammad Sajjad, Xu Wang, Yang Ren, Xiaowei Zhou, Wen Xu, and Zhu Liu. One-Dimensional Porous Silicon Nanowires with Large Surface Area for Fast Charge–Discharge Lithium-Ion Batteries. *Nanomaterials* 2018, 8, 285. Doi :10.3390/nano8050285.
- [94] Shanshan Yin, Qing Ji, Xiuxia Zuo, Shuang Xie et al. Silicon lithium-ion battery anode with enhanced performance : Multiple effects of silver nanoparticles. *Journal of Materials Science & Technology* 34, 2018, 1902–1911. Doi : 10.1016/j.jmst.2018.02.004.
- [95] Sashini Neushika Sue Hapuarachchi. FABRICATION AND CHARACTERIZATION OF SILICON BASED ELECTRODES FOR LI-ION BATTERIES. Thèse de doctorat. Queensland University of Technology, 2020.