

Des nanofils de silicium pour les batteries de demain

Résumé Les propriétés physico-chimiques des nanofils de silicium sont intéressantes pour les anodes des batteries lithium-ion. Avec le développement d'une nouvelle méthode de croissance de ces matériaux en poudre, le coût de la synthèse est diminué, mais il reste à adapter les matériaux aux batteries. Taille, forme, nature du catalyseur ou encore association avec du graphite sont autant de pistes étudiées. Dans ces travaux, les méthodes de fabrication sont détaillées et mises en corrélation avec le comportement électrochimique des matériaux, afin de choisir la meilleure combinaison pour la prochaine génération de batteries lithium-ion.

Mots-clés Nanofils de silicium, batteries lithium-ion, stockage de l'énergie, nanomatériaux, matériaux hybrides, anodes en silicium.

Abstract Silicon nanowires for tomorrow's batteries

Silicon nanowires have interesting physico-chemical properties, making them great candidates as anode material for lithium-ion batteries. A new growth method was developed, allowing to produce a powder of silicon nanowires, less costly than the usual growth on a substrate. However, they need to be adapted for the desired application. Size, shape, catalyst chemistry or compositing with graphite are various strategies explored in this work. Fabrication methods and electrochemical behavior are investigated in order to choose the best combination for the next generation of lithium-ion batteries.

Keywords Silicon nanowires, lithium-ion batteries, energy storage, nanomaterials, hybrid materials, silicon anodes.

La batterie lithium-ion à l'heure de la transition énergétique

Développée dans les années 1970 et commercialisée pour la première fois en 1991, la batterie lithium-ion est aujourd'hui partout. Elle doit son succès au lithium, le métal le plus léger du tableau périodique, et dont le potentiel standard d'oxydation en Li^+ est particulièrement bas. Résultat, les batteries au lithium sont capables de stocker une grande quantité d'énergie par rapport à leur masse : au moins cinq fois plus que dans une batterie au plomb.

Avec l'accélération du dérèglement climatique, les batteries au lithium sont au cœur de l'actualité. En 2019 en Europe, la voiture individuelle représente à elle seule près d'un huitième des émissions de CO_2 [1], d'où la nécessité de remplacer les moteurs thermiques par des moteurs électriques alimentés par une batterie. La technologie lithium-ion reste un bon choix pour ces véhicules, car elle offre le meilleur compromis entre densité d'énergie, puissance et rendement énergétique. Cette solution est vraiment efficace à condition de les recharger avec de l'électricité décarbonée, de limiter le dimensionnement de ces voitures et de recycler les matériaux critiques présents dans les batteries.

Augmenter la densité d'énergie des batteries avec du silicium

Les batteries lithium-ion telles qu'elles ont été conçues sont dimensionnées pour l'électronique portable, or un véhicule demande plus d'énergie et de puissance. Les chercheurs se sont donc lancés dans une course aux matériaux d'électrode pour permettre aux batteries de gagner en autonomie et en vitesse de charge. À l'anode, le silicium pourrait faire augmenter la densité d'énergie de 50 % par rapport au graphite actuellement utilisé [2].

Le silicium a en effet une capacité spécifique (voir encadré) dix fois supérieure à celle du graphite, matériau d'anode actuel des batteries lithium-ion. Cet impressionnant gain est

Encadré

Densité d'énergie, capacité spécifique et potentiel

La densité d'énergie est la quantité d'énergie qui peut être stockée dans l'accumulateur lithium-ion, en Wh/kg. Elle est calculée en fonction de la capacité spécifique Q des matériaux, en Ah/kg et de la différence de potentiel électrochimique entre les électrodes, ΔU , en V, selon :

$$E (\text{Wh.kg}^{-1}) = Q (\text{Ah.kg}^{-1}) \cdot \Delta U (\text{V})$$

dû à la formation d'un alliage entre le silicium et le lithium : en profonde décharge, chaque atome de silicium est capable d'accueillir quatre atomes de lithium. En conséquence, le silicium gonfle de trois fois son volume, entraînant des changements morphologiques trop importants pour ce matériau ductile qui finit par casser. Certaines parties du silicium se retrouvent alors déconnectées de l'électrode et deviennent inactives [3]. Pour faire face à ces problèmes, le silicium peut être façonné :

- sa nanostructuration permet de le rendre plus résistant aux contraintes mécaniques ;
- sous forme de nanofil, il est moins susceptible d'être déconnecté de l'électrode ;
- son association avec du graphite permet de stabiliser l'ensemble du matériau sans perdre en densité d'énergie (la cathode est limitante).

Une méthode de fabrication adaptée

Il existe de nombreuses façons de nanostructurer le silicium, et les nanofils sont une réponse intéressante aux problèmes rencontrés. Ceux-ci sont habituellement fabriqués par croissance sur un substrat [4], ce qui ne permet pas de les intégrer facilement dans une encre d'électrode et augmente les coûts de production. En 2015, l'équipe de Pascale Chenevier au SyMMES brevète sa nouvelle méthode de croissance de nanofils de silicium en poudre [5] (figure 1 et figure 3a). Sous

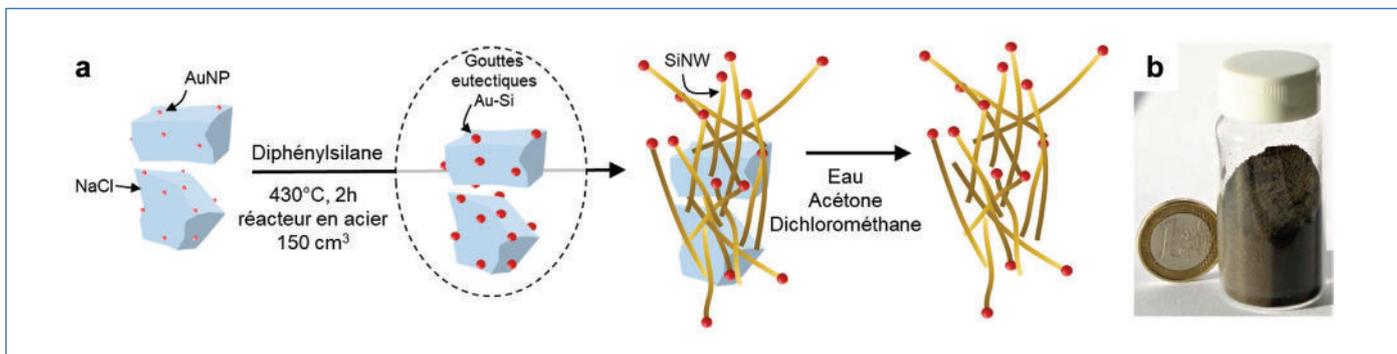


Figure 1 - a) Schéma du procédé de fabrication des nanofils de silicium ; b) photo de 2 g de poudre de nanofils de silicium.

cette forme, ils peuvent être intégrés dans les procédés de formulation d'encre, communément employés dans l'industrie des batteries. Elle s'associe ensuite avec l'équipe de Cédric Haon au DEHT, expert en silicium pour les batteries lithium-ion. Ensemble, ils ont encadré mes travaux de doctorat, afin que j'adapte les nanofils de silicium fabriqués au SyMMES aux systèmes électrochimiques étudiés au DEHT.

L'importance de la taille et de la forme

Le diamètre des nanofils a une importance déterminante sur leur comportement en électrochimie : plus le diamètre des fils est grand, plus l'interface silicium/électrolyte est petite. Or l'électrolyte se décompose naturellement à la surface du silicium, formant une couche de passivation qui piège du lithium au premier cycle. Des fils trop petits entraîneraient donc une perte de lithium importante, mais des fils trop gros ne seraient pas assez résistants face aux contraintes mécaniques du gonflement ; il faut donc trouver un compromis.

Pour faire varier le diamètre des fils, jouer sur la taille du catalyseur et la granulométrie du support de croissance sacrificiel nous a permis de synthétiser des fils de 9 à 90 nm de diamètre. Grâce à une collaboration avec Antoine Desrues, qui étudiait les nanoparticules de silicium de différentes tailles, nous avons ensuite comparé les différences de comportement électrochimique du silicium en fonction de sa taille et de sa forme. Pour la première fois, des nanofils et des nanoparticules ont pu être testés exactement dans les mêmes conditions, ce qui a été rendu possible par la croissance de nanofils en poudre, pouvant ainsi être formulés de manière identique aux nanoparticules.

Dans cette étude, nous avons montré la corrélation expérimentale entre le diamètre des nano-objets de silicium et la première perte de rendement faradique : plus les objets sont gros, meilleur est le rendement (*figure 2*). Nous montrons également que les nanofils ont un avantage de stabilité, probablement car leur surface développée est plus faible que les nanoparticules, mais aussi car l'entremêlement des fils contribuerait à améliorer l'intégrité de l'électrode [6].

Remplacer l'or par l'étain

Un catalyseur est nécessaire à la croissance des nanofils, et le plus utilisé est l'or. Le mécanisme de croissance (« vapeur liquide solide » [4]) a pour conséquence qu'une nanoparticule de catalyseur reste au bout de chaque fil à la fin de la croissance, laissant ainsi ce métal présent dans le matériau final. L'or est bien trop coûteux pour envisager une application industrielle. L'étain est beaucoup plus abordable et présente

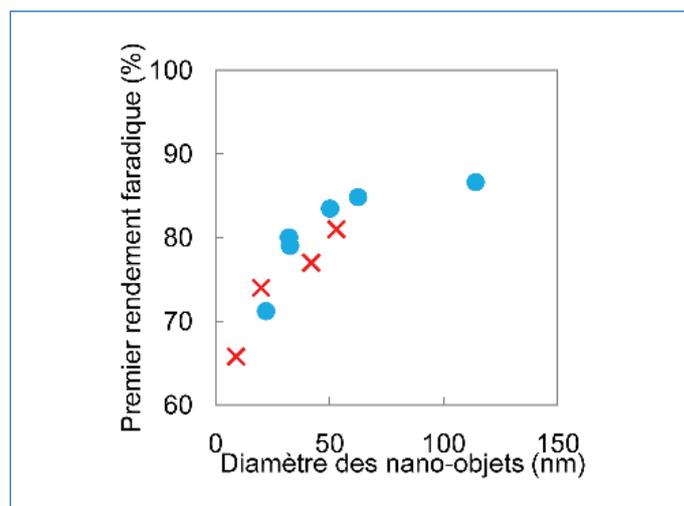


Figure 2 - Évolution du premier rendement faradique en fonction du diamètre des nano-objets. • nanoparticules, x nanofils [6].

l'avantage de pouvoir accueillir du lithium en formant un alliage, comme le silicium. Avec l'étain comme catalyseur, les nanofils sont plus tortueux (*figure 3b*). Leurs performances électrochimiques restent aussi bonnes qu'avec l'or, ce qui en fait un matériau de choix pour les prochaines anodes de batteries lithium-ion [7-8].

Des sandwichs nanofils de silicium/graphite

Seuls, les nanofils de silicium ne sont pas satisfaisants : ils forment des pelotes au sein desquelles l'accès des additifs conducteurs et de l'électrolyte est compliqué. Avec Saravanan Karupiah, postdoctorant au laboratoire, nous avons fait croître les nanofils sur une poudre de graphite. Ainsi, le composite atteint toujours sa capacité théorique, indiquant une bonne accessibilité du silicium. De plus, il est stabilisé par rapport au silicium seul, le rendement faradique du matériau est amélioré, et il montre de bonnes performances jusqu'à des vitesses de charge/décharge de 2C (soit 30 minutes pour une charge complète). Ajouter du graphite dans l'électrode diminue certes la capacité totale du matériau, mais cela ne pose pas problème car la cathode est limitante. À l'anode, il n'est pas utile d'ajouter plus de 50 % de silicium au graphite [2].

Dans ces composites, les nanofils sont intégrés entre les feuillets du graphite, comme pris en sandwich (*figure 3c*), ce qui leur confère une autre propriété particulièrement recherchée : le composite gonfle très peu pendant la lithiation. Nous avons mesuré un gonflement de 20 %, soit le plus faible

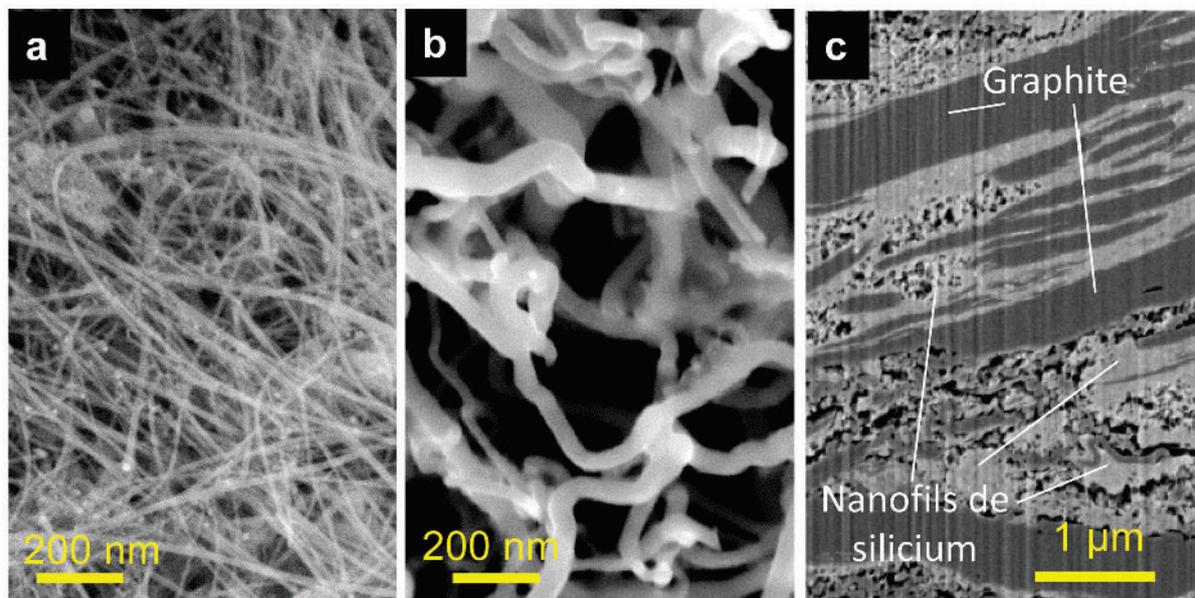


Figure 3 - Images de microscopie électronique des nanofils de silicium a) catalysés à l'or, b) catalysés à l'étain et c) vue en coupe des composites nanofils de silicium/graphite.

pour une anode contenant autant de silicium, à notre connaissance [9].

Les batteries à l'épreuve des grands instruments

Les interfaces sont déterminantes en électrochimie, mais leur caractérisation n'est pas triviale. Les grands instruments sont des outils puissants qui permettent d'étudier les systèmes électrochimiques *operando* [10]. Avec Sandrine Lyonnard, nous avons souhaité comprendre comment l'architecture du composite influence les mécanismes de (dé)lithiation entre le silicium et le graphite, et nous avons monté une expérience de diffusion des rayons X. Il semblerait que l'architecture influence principalement les mécanismes électrochimiques lors des premiers cycles : nous préparons actuellement la publication de ces résultats avec Guilhem Paradol, doctorant avec Sandrine Lyonnard.

Quel avenir pour les batteries ?

Le silicium est déjà présent dans certaines batteries commerciales sous forme d'oxyde, et les nanofils de silicium ont la cote : au moins deux entreprises les commercialisent pour le stockage d'énergie⁽¹⁾.

Le domaine des batteries est en pleine évolution : d'un côté, les premières gigafactories ouvrent leurs portes sur le territoire français ; de l'autre, les chercheurs continuent à développer les matériaux de demain. Après le lithium-ion, on parle aussi de tout-solide, de lithium-soufre ou de sodium-ion. Le silicium pourrait également trouver sa place dans ces technologies, comme en attestent de récents travaux sur le sujet [11-13].

⁽¹⁾ EnWires, start-up issue du SyMMES, et OneD Battery Sciences aux États-Unis.

[1] Decarbonising road transport - the role of vehicles, fuels and transport demand, *Transport and environment report 2021*, European Environment Agency, No 02/2022.

[2] C.-H. Yim, S. Niketic, N. Salem, O. Naboka, Y. Abu-Lebdeh, Towards improving the practical energy density of Li-ion batteries: optimization and evaluation of silicon:graphite composites in full cells, *J. Electrochem. Soc.*, **2016**, *164*, p. A6294-A6302.

[3] J.W. Choi, D. Aurbach, Promise and reality of post-lithium-ion batteries with high energy densities, *Nat. Rev. Mater.*, **2016**, *1*, p. 1-16.

[4] V. Schmidt, J.V. Wittermann, U. Goesele, Growth, thermodynamics, and electrical properties of silicon nanowires, *Chem. Rev.*, **2010**, *110*, p. 361-388.

[5] P. Chenevier, P. Reiss, O. Burchak, Method for producing silicon nanowires, Brevet FR3022234, **2015**.

[6] C. Keller *et al.*, Effect of size and shape on electrochemical performance of nano-silicon-based lithium battery, *Nanomaterials*, **2021**, *11*, p. 307.

[7] C. Keller *et al.*, Easy diameter tuning of silicon nanowires with low-cost SnO₂-catalyzed growth for lithium-ion batteries, *Nanomaterials*, **2022**, *12*, p. 2601.

[8] C. Keller, S. Karrupiah *et al.*, Low-cost tin compounds as seeds for the growth of silicon nanowire-graphite composites used in high-performance lithium-ion battery anodes, *ACS Appl. Energy Mat.*, **2023**, *6*, p. 5249-58.

[9] S. Karupiah *et al.*, A scalable silicon nanowires-grown-on-graphite composite for high-energy lithium batteries, *ACS Nano*, **2020**, *14*, p. 12006-015.

[10] C.L. Berhaut *et al.*, Multiscale multiphase lithiation and delithiation mechanisms in a composite electrode unraveled by simultaneous *operando* small-angle and wide-angle X-ray scattering, *ACS Nano*, **2019**, *13*, p. 11538-551.

[11] X. Liang *et al.*, A new high-capacity and safe energy storage system: lithium-ion sulfur batteries, *Nanoscale*, **2019**, *11* p. 19140-157.

[12] Y. Xu *et al.*, Reversible Na-ion uptake in Si nanoparticles, *Adv. Energy Mater.*, **2016**, *6*, 1501436.

[13] M. Grandjean, M. Pichardo, Y. Biecher, C. Haon, P. Chenevier, Matching silicon-based anodes with sulfide-based solid-state electrolytes for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **2023**, *580*, 233386.

Caroline KELLER,

Chercheuse postdoctorante, LISE UMR 8235, CNRS, Sorbonne Université.

Caroline KELLER a reçu le Prix de thèse 2022 de l'interdivision SCF Énergie.

* caroline.keller@sorbonne-universite.fr

