

# THESE DE DOCTORAT

NANTES UNIVERSITE

ECOLE DOCTORALE N° 596

*Matière, Molécules, Matériaux et Géosciences*

Spécialité : Electrochimie

Par

**Clément MEYSSONNIER**

**Optimisation d'anodes à base de silicium et étude de l'interface  
électrode / collecteur de courants nus et revêtus.**

Thèse présentée et soutenue à Nantes, le 12 avril 2024

Unité de recherche : CNRS, UMR 6502, Institut des matériaux de Nantes Jean Rouxel (FRA)

## Rapporteurs avant soutenance :

Laure Monconduit

Directrice de Recherche, CNRS-ICGM, Université de Montpellier

Mathieu Morcrette

Directeur de Recherche, CNRS-LRCS, Université de Picardie Jules Verne

## Composition du Jury :

Président :

Examineurs : Renaud Bouchet  
Anthony Bonnet

Professeur des Universités, LEPMI, Grenoble INP-UGA  
Directeur Scientifique, ARKEMA, Pierre Bénite

Dir. de thèse : Bernard Lestriez  
Co-dir. de thèse : Nicolas Dupré

Maître de Conférence, CNRS-IMN, Nantes Université  
Chargé de recherche, CNRS-IMN, Nantes Université

## Invité(s)

Cyril Paireau

Responsable scientifique R&D, ARMOR BATTERY FILMS, La Chevrolière

**Titre :** Optimisation d'anodes à base de silicium et étude de l'interface électrode / collecteur de courants nus et revêtus.

**Mots clés :** Electrochimie, Li-ion, anode, silicium, collecteur de courant, formulation.

**Résumé :** L'amélioration du stockage de l'énergie est un challenge important du futur. L'oxyde de silicium ( $\text{SiO}_x$ ,  $0 \leq x \leq 2$ ) est l'un des matériaux anodiques les plus prometteurs pour remplacer le graphite dans les batteries Li ions grâce à sa capacité spécifique 5 fois supérieure ( $1800$  vs.  $372 \text{ mA h g}^{-1}$ ). Malheureusement, ce gain s'accompagne d'une expansion volumique des particules de  $+140\%_{\text{vol}}$  pendant la lithiation contre seulement  $+10\%_{\text{vol}}$  pour le graphite. Cette expansion implique trois causes principales de défaillance, dont la dégradation mécanique de l'électrode et possiblement sa délamination du collecteur de courant. Afin de solutionner ces problèmes, nous avons travaillé sur l'optimisation et la rationalisation de la formulation d'électrodes  $\text{SiO}_x$  / graphite. Pour cela, deux paramètres ont été introduits et étudiés : le taux de recouvrement des poudres de l'électrode par le liant, défini par la masse de

liant rapportée à la surface développée par les poudres ; et le taux de contact carbone /  $\text{SiO}_x$ , défini par la surface développée par les poudres de graphite et d'additif conducteur carboné rapportée à la surface développée par la poudre de  $\text{SiO}_x$ . Nous montrons ici qu'il existe des valeurs critiques de ces paramètres pour lesquelles les performances électrochimiques des électrodes sont optimisées, et que la connaissance de ces paramètres permet une extrapolation rapide de formulations pré-optimisées d'électrodes de plus fortes teneurs en  $\text{SiO}_x$  (de  $23\%_{\text{om}}$  à  $40\%_{\text{om}}$ ). Enfin, l'interface entre les électrodes à base de  $\text{SiO}_x$  et des collecteurs de courant en cuivre nu, et en particulier des collecteurs revêtus, a été étudiée.

**Title :** Si-based anode optimization and study of electrode / current collector interface.

**Keywords :** Electrochemistry, Li-ion, anode, silicon, current collector, formulation.

**Abstract :** Improving energy storage is an important challenge of the future. Silicon oxide ( $\text{SiO}_x$ ,  $0 \leq x \leq 2$ ) is one of the most promising anode materials to replace graphite in Li ion batteries thanks to its 5 times higher specific capacity ( $1800$  vs.  $372 \text{ mA h g}^{-1}$ ). Unfortunately, this gain is accompanied by a volume expansion of the particles of  $+140\%_{\text{vol}}$  during lithiation compared to only  $+10\%_{\text{vol}}$  for graphite. This expansion involves three main causes of failure, including mechanical degradation of the electrode and possibly its delamination from the current collector. In order to solve these problems, we worked on the optimization and rationalization of the formulation of  $\text{SiO}_x$ /graphite electrodes. For this, two parameters were introduced and studied: the coverage ratio of the electrode powders by the

binder, defined by the mass of binder relative to the surface area developed by the powders; and the carbon /  $\text{SiO}_x$  contact ratio, defined by the surface area developed by the graphite and carbon conductive additive powders relative to the surface area developed by the  $\text{SiO}_x$  powder. We show here that there are critical values of these parameters for which the electrochemical performances of the electrodes are optimized, and that knowledge of these parameters allows rapid extrapolation of pre-optimized formulations of electrodes with higher  $\text{SiO}_x$  contents (from  $23\%_{\text{wt}}$  to  $40\%_{\text{wt}}$ ). Finally,  $\text{SiO}_x$ -based electrode / current collector interface were studied, especially with primed current collector.