

UNIVERSITÉ DE SHERBROOKE
Faculté de génie
Département de génie chimique et biotechnologique

SYNTHÈSE DE NANOMATÉRIAUX PAR PLASMA THERMIQUE INDUCTIF POUR UTILISATION DANS LES ACCUMULATEURS LITHIUM-ION

Mémoire de maîtrise
Spécialité : génie chimique

Pascal LAMONTAGNE

Jury: Gervais SOUCY (directeur)
Bernard MARCOS
Michel HUNEAULT

Sherbrooke (Québec) Canada

23 mai 2014

*-À tous ceux qui m'ont soutenu durant la réalisation de mes travaux de maîtrise,
en particulier à ma copine Pamela ainsi qu'à mes parents.*

Résumé

Le silicium s'avère intéressant pour améliorer la quantité d'énergie pouvant être stockée par un accumulateur Li-ion lorsqu'il est utilisé à l'anode. Sa capacité de charge théorique exceptionnelle (4200 mAh g^{-1}) classe cet élément au tout premier rang parmi les matériaux pouvant être utilisés. Toutefois, la forte expansion volumique liée à sa lithiation limite son utilisation. Il existe par contre certaines méthodes permettant de minimiser l'impact négatif de cette expansion. Toutefois, ces méthodes impliquent une synthèse en deux étapes et nécessitent l'utilisation d'un substrat. L'approche présentement étudiée consiste en la production simultanée de nanotubes de carbone et de nanoparticules de silicium par carboréduction thermique de la fumée de silice dans un réacteur plasma à induction. La matrice carbone/silicium ainsi formée semble être un bon candidat comme matériau d'anode ; sa granulométrie et sa composition sont analysées par microscopie électronique, par diffraction des rayons X, par analyse de surface spécifique et par analyse thermogravimétrique. De plus, l'utilisation de la fumée de silice comme source de silicium constitue une approche économiquement viable, cette dernière étant un sous-produit de la production de silicium métallurgique et étant peu valorisée.

Mots clés :

Silicium; plasma thermique à induction; nanoparticules; carboréduction; fumée de silice.

Table des matières

Résumé	iii
Liste des tableaux	xi
1. Introduction	1
2. État de l'art	4
2.1. Les accumulateurs Li-ion.....	4
2.1.1. Fonctionnement d'un accumulateur Li-ion.	4
2.1.2. La cathode.....	6
2.1.3. L'électrolyte.....	7
2.1.4. L'anode.....	8
2.2. Le silicium	11
2.2.1. Propriétés générales.....	11
2.2.2. Conductivité électrique.....	12
2.2.3. Expansion volumique	13
2.2.4. Synthèse du silicium nanométrique.....	14
2.3. Types d'anode prometteurs tirés de la littérature.....	16
2.3.1. Réduction de la taille des particules	16
2.3.2. Nanotubes de silicium double paroi	17
2.3.3. Déposition de nanoparticules de silicium dans du graphène.....	17
2.3.4. Films intercalés de carbone et de silicium.....	18
2.3.5. Insertion de nanoparticules de silicium dans des nanotubes de carbone.....	19
3. Orientation du projet de recherche	21
3.1. Critères de sélection.....	21
3.1.1. Originalité.....	21

3.1.2.	Haute valeur ajoutée	21
3.1.3.	Viabilité économique.....	22
3.1.4.	Santé-sécurité.....	22
3.2.	Sélection du système réactionnel et du réacteur	23
4.	Étude théorique du système Si-O-C-Ar-He	25
4.1.	Étude d'équilibre.....	25
4.1.1.	Revue de la littérature.....	25
4.1.2.	Calculs d'équilibre thermodynamique.....	28
4.1.3.	Conditions de calculs.....	28
4.1.4.	Effet de la variation du ratio massique SiO_2 / C	29
4.1.5.	Effet de l'ajout de catalyseurs métalliques	33
4.1.6.	Effet de l'ajout d'hydrogène.....	37
4.1.7.	Effet de l'ajout d' Y_2O_3	37
4.2.	Principes fondamentaux associés au système chimique	40
4.2.1.	Vaporisation des espèces	40
4.2.2.	Carboréduction du SiO_2	41
4.2.3.	Dynamique des fluides	42
4.2.4.	Croissance de nano filaments	43
4.2.5.	Oxydation des produits.....	46
5.	Méthode expérimentale	47
5.1.	Techniques de caractérisation utilisées.....	47
5.1.1.	Diffraction des rayons X (DRX)	47
5.1.2.	Imagerie par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)	48
5.1.3.	Spectroscopie d'émission des rayons X (SDE)	49
5.1.4.	Analyse thermogravimétrique (ATG/ADT)	49

5.1.5.	Analyse de surface spécifique (BET).....	49
5.1.6.	Analyse de conductivité électrique.....	49
5.2.	Montage expérimental	50
5.2.1.	Système d'alimentation	50
5.2.2.	Torche plasma.....	51
5.2.3.	Chambre de réaction.....	51
5.2.4.	Filtres poreux.....	52
5.3.	Procédure expérimentale.....	52
5.4.	Conditions d'opération	53
6.	Synthèse de nanofils de silicium par carboréduction thermique de la fumée de silice par plasma thermique inductif.....	55
6.1.	Résumé.....	57
6.2.	Abstract.....	57
6.3.	Introduction.....	58
6.4.	Experiments	60
6.5.	Results.....	63
6.5.1.	Base case	63
6.5.2.	The effect of plasma composition	64
6.5.3.	The effet of Y ₂ O ₃ addition.....	65
6.5.4.	The effect of metallic catalyst addition	65
6.6.	Conclusions.....	70
6.7.	Acknowledgements.....	71
7.	Autres résultats et informations.....	72
7.1.	Classification détaillée des échantillons	72
7.2.	Résultats des analyses BET	72

7.3.	Résultats des tests de conductivité électrique	72
7.4.	Bilans de matière et d'énergie	73
7.5.	Effet de la variation du débit.....	75
7.6.	Effet de la contamination du réacteur	81
7.7.	Effet de l'ajout de catalyseurs métalliques et d' Y_2O_3	83
7.8.	Synthèse du chapitre.....	85
8.	Conclusion.....	87
8.1.	Sommaire des travaux.....	87
8.2.	Travaux futurs.....	90

Liste des figures

Figure 2-1 : Fonctionnement d'une batterie Li-ion, où A est le composé à l'anode et C le composé à la cathode	5
Figure 2-2 : Les solvants de type carbonate et leurs potentiels de réduction	7
Figure 2-3 : Évolution de l'interface d'électrolyte solide après plusieurs cycles [H. Wu <i>et al.</i> , 2012]	14
Figure 2-4 : Capacité en fonction du nombre de cycles pour différentes épaisseurs de couches C/Si [W. Li <i>et al.</i> , 2013]	19
Figure 4-1 : Évolution de la fraction molaire des espèces en fonction de la température pour une mixture $\text{SiO}_2+2\text{C}+2\text{Ar}$ à pression atmosphérique [Mexmain <i>et al.</i> , 1983].....	27
Figure 4-2 : Conversion en Si en fonction de la température pour une mixture $\text{SiO}_2 + n\text{C}$ à 1 atm [Mexmain <i>et al.</i> , 1983]	27
Figure 4-3 : Équilibre thermodynamique du système à 66 kPa, 75 g de SiO_2 et 25 g de C donnant un rapport SiO_2/C de 3	30
Figure 4-4 : Équilibre thermodynamique du système à 66 kPa, 80 g de SiO_2 et 20 g de C donnant un rapport SiO_2/C de 4	31
Figure 4-5 : Équilibre thermodynamique du système à 66 kPa, 70 g de SiO_2 et 30 g de C donnant un rapport SiO_2/C de 2,333	32
Figure 4-6 : Équilibre thermodynamique du système à 66 kPa, 72 g de SiO_2 et 24 g de C donnant un rapport SiO_2/C de 3 avec ajout de 4 g d'aluminium.....	34
Figure 4-7 : Équilibre thermodynamique du système à 66 kPa, 72 g de SiO_2 et 24 g de C donnant un rapport SiO_2/C de 3 avec ajout de 4 g de fer	35
Figure 4-8 : Équilibre thermodynamique du système à 66 kPa, 72 g de SiO_2 et 24 g de C donnant un rapport SiO_2/C de 3 avec un ajout de 4 g de nickel.....	36
Figure 4-9 : Équilibre thermodynamique du système à 66 kPa, 48,9 g de SiO_2 et 16,3 g de C donnant un rapport SiO_2/C de 3 avec ajout de 34,8 g d' H_2	38
Figure 4-10 : Équilibre thermodynamique du système à 66 kPa, 72,75 g de SiO_2 et 24, 25g de C donnant un rapport SiO_2/C de 3 avec ajout de 3 g d' Y_2O_3	39

Figure 4-11 : Profils du réacteur utilisé par l'équipe du Pr. Soucy	43
Figure 4-12 : Profil thermique du réacteur [Alinejad <i>et al.</i> , 2012].....	44
Figure 4-13 : Diagrammes de phase Al-Si (a), Ni-Si (b) et Fe-Si (c) à 66 kPa.....	45
Figure 5-1 : Schéma descriptif du système d'alimentation	50
Figure 5-2 : Photo du réacteur plasma utilisé lors des tests.....	52
Figure 6-1 : Phase diagrams of (a) Al-Si, (b) Ni-Si and Fe-Si (c).....	61
Figure 6-2 : Schematic of the experimental setup.	62
Figure 6-3 : DRX patterns of feed (a) and tests A, B and C (a), D (b), E (c) and F (d)	64
Figure 6-4 : TGA analysis of test A (a), test D (b), test E (c) and test F (d) using a 10 °C min ⁻¹ temperature ramp with 20% O ₂ and 80% Ar.....	67
Figure 6-5 : EDS spectrum of test D with corresponding SE image.....	68
Figure 6-6 : SE image of test D (<i>Institut de Recherche d'Hydro Québec</i>).....	68
Figure 6-7 : TEM images of respectively low and high magnifications of tests D ((a) and (b)), E ((c) and (d)) and F ((e) and (f)) at 80 kV.	70
Figure 7-1 : Conductivité électrique du mélange des tests 9,10 et 11 en fonction de la charge appliquée	73
Figure 7-2 : Patron DRX de l'échantillon 1FO	76
Figure 7-3 : Patron DRX de l'échantillon 2FO	77
Figure 7-4 : Imagerie en électrons secondaires de l'échantillon 1RO à une tension d'accélération de 20 kV à un grossissement de 50 000x.	78
Figure 7-5 : Spectre SDE de l'échantillon 1RO avec image associée.....	78
Figure 7-6 : Imagerie en électrons secondaires de l'échantillon 2RO à une tension d'accélération de 20 kV et à un grossissement de 30 000x.	79
Figure 7-7 : Spectre SDE de l'échantillon 1RO avec image associée.....	79
Figure 7-8 : Patron DRX de l'échantillon 11FI.....	80
Figure 7-9 : Spectre SDE de l'échantillon 11FI avec image associée.....	80
Figure 7-10 : Patron DRX de l'échantillon 9FI.....	81
Figure 7-11 : Imagerie en électrons secondaires de l'échantillon 9FI.....	82
Figure 7-12 : Spectre SDE de l'échantillon 9FI avec image associée.....	82
Figure 7-13 : Patrons DRX des tests 7 (à gauche) et 12 (à droite).....	83

Figure 7-14 : Imagerie en électrons secondaires à une tension d'accélération de 3 kV et à un grossissement de 80 000x (échantillon 7FI) et de 20 000x (échantillon 8FI).....	84
Figure 7-15 : Spectre SDE de l'échantillon 7FI avec image associée.....	84
Figure 7-16 : Spectre SDE de l'échantillon 8FI avec image associée.....	85

Liste des tableaux

Tableau 2-1 : Caractéristiques de matériaux potentiels pour la cathode	6
Tableau 2-2 : Caractéristiques des matériaux potentiels pour l'anode.....	8
Tableau 2-3 : Différents composites avec du silicium [Masaki Yoshio, 2009]	10
Tableau 4-1 : Températures d'ébullition des réactifs et catalyseurs métalliques	40
Tableau 5-1 : Paramètres d'opération des tests	54
Tableau 6-1 : Comparaison entre la nomenclature utilisée dans l'article et le mémoire.....	56
Tableau 7-1 : Bilans massiques	74
Tableau 7-2 : Bilans énergétiques	75
Tableau 7-3 : Pourcentages molaires des différents éléments présents à la figure 7-4	78
Tableau 7-4 : Pourcentages molaires des différents éléments présents à la figure 7-6	79
Tableau 7-5 : Pourcentages molaires des différents éléments présents à la figure 7-9	81
Tableau 7-6 : Pourcentages molaires des différents éléments présents à la figure 7-12	82
Tableau 7-7 : Pourcentages molaires des différents éléments présents à la figure 7-15	84
Tableau 7-8 : Pourcentages molaires des différents éléments présents à la figure 7-16	85

1. Introduction

Alors que les réserves mondiales de pétrole s'amenuisent et que l'environnement prend de plus en plus de place dans les débats autour du monde, l'automobile telle que nous la connaissons aujourd'hui risque fort bien d'être radicalement transformée au cours des prochaines années. En effet, des technologies alternatives au moteur à combustion interne risquent fort bien de devenir légion d'ici vingt ans.

Une de celles-ci est utilisée dans le domaine des transports depuis plus de cent ans de façon plus ou moins marginale, mais risque fort bien de dominer le marché prochainement. Il est bien sûr ici question du moteur électrique, dont les débuts remontent à avant même l'invention du moteur à combustion interne. Cette technologie laisse miroiter le rêve de n'avoir qu'à brancher sa voiture une fois arrivé à destination, sans jamais avoir à faire le plein d'essence. Il y a cependant deux facteurs qui devront être travaillés pour y arriver : les performances de la batterie d'accumulateurs et la mise en place d'infrastructures pour les bornes de chargement.

Les systèmes d'accumulateurs ont beaucoup changé durant les dernières années. La technologie semblant la plus prometteuse pour le secteur automobile utilise les ions Li^+ comme vecteur énergétique. En effet, les accumulateurs lithium-ion, lors de la décharge, libèrent des ions Li^+ de l'anode pour se rendre à travers l'électrolyte vers la cathode, qui est alors réduite. La différence de potentiel entre les électrodes fait en sorte que la réaction d'oxydoréduction est possible, libérant des électrons également de l'anode vers la cathode. Cette réaction est réversible, ce qui fait en sorte que les ions Li^+ retournent dans l'anode lorsque l'on applique un courant ayant un voltage plus élevé que la différence de potentiel entre les électrodes.

Ce système d'accumulateurs est présentement celui qui offre la meilleure capacité de stockage d'énergie sur le marché, que ce soit en termes de quantité d'énergie par unité de masse ou par unité de volume. Cependant, cette capacité doit tout de même être grandement améliorée.

L'utilisation du silicium comme matériau d'anode permet en théorie d'augmenter la capacité de charge massique à 4200 mAh g^{-1} [H. Wu *et al.*, 2012], ce qui outrepasserait largement les

capacités des matériaux couramment utilisés (voir tableau 2). Cependant, son utilisation entraîne certains inconvénients, tels l'expansion volumique considérable, causant à la fois la désintégration de l'anode et l'épaississement progressif de l'interface électrolyte/solide [H. Wu *et al.*, 2012]. Ces phénomènes seront traités en détails dans l'état de l'art.

Il est toutefois possible d'utiliser le silicium tout en minimisant les inconvénients liés à son intégration comme anode. En effet, alors que l'utilisation seule de nanoparticules ne suffit pas à limiter les inconvénients [Hovington *et al.*, 2014] l'utilisation de nanoparticules imbriquées dans une matrice et de nano fils de silicium permet l'utilisation prolongée du matériau sans perte importante de capacité de charge et de conductivité [Shimoi et Tanaka, 2012]. Parmi les nombreuses méthodes envisageables pour la synthèse de nano fils de silicium, l'utilisation d'un réacteur plasma à induction a été retenue. Il sera donc question d'utiliser le réacteur pour produire directement un mélange de nano fils de silicium pour ensuite évaluer sa granulométrie ainsi que ses propriétés physico-chimiques.

Les principaux objectifs liés au projet de recherche sont donc de réaliser une étude thermodynamique préliminaire, synthétiser des nano fils de silicium, les caractériser et vérifier l'évolution de leurs propriétés dépendamment des conditions de synthèse utilisées.

Le caractère original des travaux réside premièrement dans la synthèse en continu de nano fils de silicium en utilisant un sous-produit comme source de silicium, soit la fumée de silice, qui nécessite une réduction préliminaire réalisée par carboréduction. De plus, l'utilisation de catalyseurs métalliques permet à la fois l'obtention de nano fils de silicium tout en permettant de maximiser le rendement de la carboréduction. Finalement, l'utilisation d'un réacteur plasma à induction avec des parois refroidies à l'eau permet d'obtenir le gradient thermique nécessaire pour obtenir à la fois une réduction de la fumée de silice et une croissance de nano fils de silicium.

Le présent mémoire est divisé en huit chapitres. Le chapitre 1 constitue une brève introduction au projet et permet de comprendre la raison d'être du projet, les objectifs originaux ainsi que le caractère original.

Le chapitre 2 consiste en une revue de la littérature pertinente concernant les accumulateurs Lithium-ion, le silicium ainsi que les principaux types d'anodes à base de silicium.

Le chapitre 3 permet de justifier le choix de réacteur et de système réactionnel en termes de valeur ajoutée, d'originalité, de santé sécurité et de viabilité économique.

Le chapitre 4 présente une étude théorique du système réactionnel retenu en réalisant une étude d'équilibre thermodynamique ainsi qu'en effectuant une revue des principes fondamentaux associés au système chimique utilisé.

Le chapitre 5 décrit le montage servant à la réalisation des tests, les techniques de caractérisation utilisées ainsi qu'une description des paramètres opératoires utilisés.

Le chapitre 6 contient l'article scientifique présentant les principaux résultats du mémoire, soit l'influence de différents paramètres sur la synthèse de nano fils de silicium par carboréduction de la fumée de silice par plasma thermique inductif.

Le chapitre 7 présente les résultats obtenus qui ne sont pas présentés dans l'article présenté au chapitre 6. On y présente notamment l'effet de certains paramètres non traités dans l'article scientifique, en plus de présenter les bilans massiques et thermiques ainsi que les résultats obtenus par analyse de surface spécifique et de conductivité électrique.

Le chapitre 8 présente les principales conclusions tirées des présents travaux ainsi que les travaux futurs.

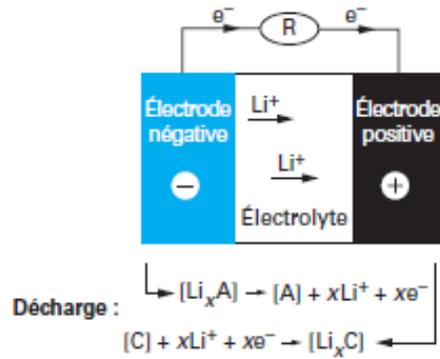
2. État de l'art

2.1. Les accumulateurs Li-ion

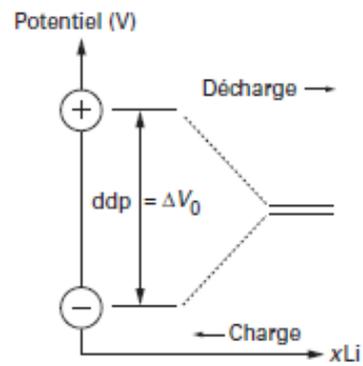
Il est nécessaire de comprendre les fondements et l'état actuel de la technologie des accumulateurs Li-ion afin d'assimiler leur fonctionnement général et de bien maîtriser ce qui a trait aux principales composantes de ces derniers. Ceci permettra de mieux comprendre comment les nanoparticules de silicium peuvent en améliorer les capacités.

2.1.1. Fonctionnement d'un accumulateur Li-ion.

Selon [Marie-Liesse DOUBLET, 2009] , il faut d'abord décrire le système comme étant un accumulateur, ou une batterie, et non pas comme étant une pile. Cette nuance réside dans le fait qu'une pile est un système primaire, c'est-à-dire que la réaction électrochimique y ayant lieu est irréversible. Évidemment, il faut qu'il soit possible de recharger un véhicule électrique, qui doit donc être composé d'un système secondaire. Sommairement, toujours selon [Marie-Liesse DOUBLET, 2009] , un accumulateur est composé d'une anode, d'une cathode et d'un électrolyte. Son fonctionnement réside dans la réaction d'oxydoréduction se déroulant entre la cathode et l'anode, desquels existe une différence de potentiel. Au cours des cycles de charge et de décharge, les ions Li^+ sont échangés d'une électrode à l'autre par le biais de l'électrolyte, qui joue le rôle de conducteur ionique. Durant ce temps, *«les électrons transitent, quant à eux, par le circuit électrique externe de la batterie pour garantir la neutralité des électrodes»*. Ce principe est illustré dans la figure 2-1. On en déduit donc que les matériaux des électrodes ne doivent pas être choisis au hasard; ils doivent être des matériaux d'insertion, permettant l'intercalation des ions Li^+ de manière réversible, tout en permettant une lithiation rapide et pouvant se faire à un maximum de sites à la fois, et ce sans comporter de risques au niveau de la sécurité. Il est donc nécessaire de traiter plus en profondeur les notions liées à la cathode et à l'anode. Les sections 2.1.2 à 2.1.4, ainsi que les tableaux et équations s'y rattachant, sauf si indication contraire, seront traitées à l'aide du livre *Lithium-ion Batteries* [Masaki Yoshio, 2009] .



(a) schéma de fonctionnement d'une batterie Li-ion en décharge et réactions d'oxydation intervenant aux deux électrodes



(b) représentation qualitative de la variation du potentiel d'équilibre (ddp) de la batterie au cours d'un cycle de décharge et de charge

Figure 2-1 : Fonctionnement d'une batterie Li-ion, où A est le composé à l'anode et C le composé à la cathode

2.1.2. La cathode

L'électrode positive, ou la cathode de l'accumulateur est normalement composée d'un oxyde métallique lithié. Les principaux oxydes utilisés sont répertoriés au tableau 2-1. Les plus courants sont LiCoO_2 et LiNiO_2 , qui ont une structure stratifiée (2D), ainsi que LiMn_2O_4 et LiFePO_4 , qui ont une structure respectivement de type spinelle et olivine (3D). Notons toutefois que le LiNiO_2 ne peut être utilisé en pratique à cause de problèmes de sécurité et qu'il doit être mélangé simultanément avec de l'aluminium et du cobalt pour pouvoir être utilisé. La forme la plus prometteuse est le $\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$. Une fois la batterie chargée, l'oxyde métallique se retrouve délithié. Le choix de l'oxyde métallique est un facteur clé dans la réalisation d'un accumulateur efficace et réside principalement dans sa densité de courant volumique (mAh cm^{-3}), facteur dépendant de la densité de courant massique (mAh g^{-1}) et de la densité (g cm^{-3}). Ce facteur est prépondérant, car le volume disponible pour la batterie d'une voiture électrique est limité. Cependant, le matériau choisi ne doit pas présenter de problèmes de sécurité (dégagement de chaleur) et le contrôle de la charge ne doit pas présenter de problème majeur (le contrôle de charge peut être harmonisé à l'aide de systèmes électroniques). Les structures 3D semblent mieux se défendre à ce niveau. Il ne serait donc pas si surprenant de voir des batteries commercialisées avec du LiMn_2O_4 ou du LiFePO_4 à la cathode, même si ces matériaux présentent une densité de courant volumique moindre par rapport aux matériaux concurrents à structure 2D. Cet intérêt grandissant auprès de ce type de structure a d'ailleurs conduit à plusieurs recherches pour en améliorer les propriétés, notamment sur la réduction de la taille des particules [Y. Wang *et al.*, 2011] et l'utilisation de matériaux carbonés innovateurs servant d'additif conducteur, tels les nanotubes de carbone [Ke *et al.*, 2011].

Tableau 2.1 : Caractéristiques de matériaux potentiels pour la cathode

Matériel	Densité de courant volumique ($\text{mA}\cdot\text{h}/\text{cm}^3$)	Densité de courant massique (mAh g^{-1})	Densité (g/cm^3)	Sécurité	Commentaires
LiCoO_2	808	160	5,05	Correcte	Pour petites applications
LiNiO_2	1056	220	4,8	Faible	Impossible
$\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$	960	200	4,8	Correcte	Pour petites applications
LiMn_2O_4	462	110	4,2	Bonne	Pour véhicules électriques

2.1.3. L'électrolyte

Le rôle de l'électrolyte dans un accumulateur lithium-ion est d'agir en tant que conducteur ionique permettant le transport des ions lithium entre les électrodes lors de la charge et de la décharge. Comme les électrodes sont généralement composées d'un composite poreux constitué d'un matériel actif, d'un agent conducteur et d'un liant en polymère, l'électrolyte liquide doit être en mesure de bien pénétrer l'intérieur des électrodes poreuses afin de transférer aisément les ions aux interfaces entre les phases solide et liquide. La plupart des systèmes disponibles sur le marché utilisent des solutions électrolytiques non aqueuses, où des sels de lithium sont dissouts dans des solvants organiques aprotiques. En fait, même les électrolytes utilisés dans les systèmes lithium-ion polymère sont en fait des électrolytes liquides immobilisés dans des polymères de haut poids moléculaire. Ces solutions consistent généralement en 1 mol/dm^3 de LiPF_6 dissous dans une mixture de solvants sélectionnés parmi les carbonates suivants : le carbonate d'éthylène (EC), le carbonate de propylène (PC), le carbonate de diméthyle (DMC) ainsi que l'éthyle méthyle carbonate (EMC). Cependant, certains types de carbonates sont préférés à d'autres, par exemple, l'utilisation d'EC permet la formation d'un film protecteur, alors que l'utilisation du PC résulte en l'exfoliation de l'anode lorsque l'on utilise le graphite. D'autres composés organiques peuvent être aussi utilisés pour accomplir d'autres tâches, comme la protection des électrodes, la protection contre la surcharge, agir comme inhibiteur de flamme ainsi que comme agent mouillant.

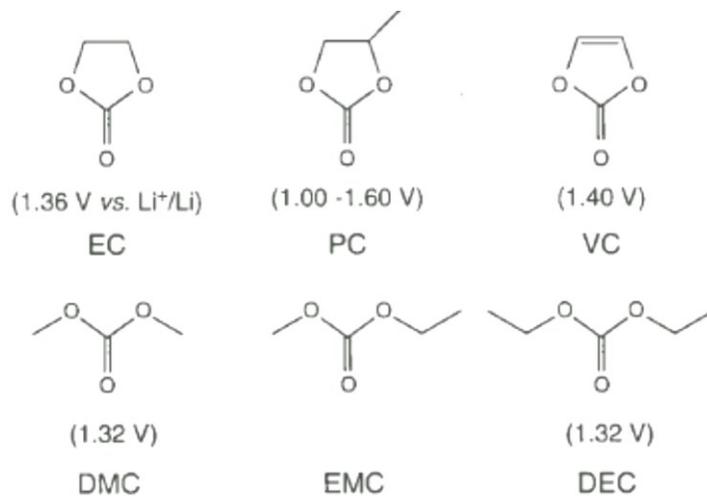


Figure 2-2 : Les solvants de type carbonate et leurs potentiels de réduction

2.1.4. L'anode

L'intercalation dans des composés carbonés

Les composés carbonés ont présentement la cote pour ce qui est de l'électrode négative, ou l'anode de l'accumulateur. Cela dit, c'est particulièrement le graphite qui est présentement utilisé. Sa structure 2D, un empilement successif de couches de type rhomboédrique et de type hexagonal liées entre elles par des forces de van der Waals, permet l'intercalation des ions Li^+ lors du chargement de la batterie, ce qui forme le composé lithié Li_xC_6 , dont le maximum théorique est LiC_6 ($x = 1$). Ce phénomène, appelé «staging», consiste en la formation de couches de lithium à chaque n couche de graphite. Dans le cas de la formation du LiC_6 , des ions Li^+ s'intercalent entre chaque feuille de graphite, donc $n = 1$. Un autre phénomène essentiel à l'utilisation du graphite comme anode est la formation d'une interface d'électrolyte solide (SEI). Ce phénomène se produit lors du premier cycle de décharge de l'accumulateur. Les ions Li^+ transférés à l'anode de carbone réagissent alors avec l'électrolyte, ce qui contribue à l'irréversibilité partielle du premier cycle de décharge. Cette réaction électrochimique forme un film conducteur d'ions Li^+ tout en étant électroniquement isolant sur la surface de l'électrode. Une fois le film formé, l'anode est protégée contre l'effet exfoliant de l'électrolyte, qui pourrait endommager l'anode, en plus d'empêcher l'irréversibilité du système, et ce, même si le potentiel de l'électrode est inférieur à celui de décomposition de l'électrolyte. Il est aussi dit que la modification de surface par l'ajout de groupes fonctionnels permettrait de faciliter la formation de nano canaux, qui aideraient à l'intercalation des ions Li^+ .

Tableau 2.2 : Caractéristiques des matériaux potentiels pour l'anode

Matériel	Cristanilité (%)	Densité de courant massique (mAh g^{-1})	Commentaires
Microperles de mésocarbone graphitisé sphériques	82,7	320 - 320	Déposition facile
Fibres de carbone graphitisées	89,7	320 - 330	Production arrêtée
Graphite à base de goudron	91,6 - 94,4	~ 350	Plus grande part de marché avec additifs pour électrolyte
Graphite naturel enduit de carbone	100	360 - 365	Décomposition d'électrolyte moindre sans additifs

Les alliages Li-X

Un intérêt grandissant se fait sentir depuis peu pour les anodes composées de certains alliages métalliques. Leur développement a commencé dans les années 80 pour remplacer les anodes de lithium métal qui provoquaient des problèmes de sécurité à cause de la formation de dendrites, causant à leur tour des courts circuits [Masaki Yoshio, 2009] . Plusieurs alliages, tels Li-Al, Li-Sn, Li-Mg, Li-Sb et Li-Si ont été étudiés au fil des années. Le principal problème était que la plupart de ces alliages n'avaient pas une capacité pouvant rivaliser avec les composés carbonés, et lorsque c'était le cas les anodes éprouvaient de grandes pertes de capacité après seulement quelques cycles. Le candidat le plus prometteur, Li-Si, a une capacité théorique de $4\ 200\ \text{mAh g}^{-1}$, soit environ 14 fois plus que le graphite. Cependant, l'expansion volumique résultant de la lithiation provoque des fractures dans les matériaux, causant alors d'énormes pertes de capacité. Plusieurs recherches récentes se penchent sur cette problématique et tentent d'améliorer la cyclabilité de cet alliage tout en conservant une capacité supérieure. La plupart de ces études se penchent sur le concept d'électrode composite. Le principe est de distribuer uniformément des particules de silicium dans une phase solide, active électro chimiquement ou non, qui sert à la fois de tampon mécanique et électrochimique. On peut calculer la capacité de l'électrode ainsi formée en calculant d'abord la capacité de l'alliage Li_nSi formé à l'aide de l'équation 2.1 et ensuite incorporer l'effet de la matrice avec l'équation 2.2, où B est la matrice, C la capacité et x la fraction massique.

$$C(\text{Si}) = \frac{n \cdot 26\ 800}{28,09} (\text{mAh g}^{-1}) \quad (2.1)$$

$$C(\text{tot})[\text{mAh g}^{-1}] = (x_B \cdot C_B + x_{\text{Si}} \cdot C_{\text{Si}}) / 100 \quad (2.2)$$

Il est évidemment plus intéressant d'utiliser une matrice active électro chimiquement. La combinaison Si/C semble la plus prometteuse selon plusieurs articles, ce qui peut être confirmé par le tableau 2-3.

Tableau 2.3 : Différents composites avec du silicium [Masaki Yoshio, 2009]

Matériau d'anode	Lithiation maximale	Phase active	Matrice	Capacité mAh g ⁻¹	Durabilité
Graphite	LiC ₆	C	-	372	Bonne
Si	Li _{4,4} Si	Si	-	~4100	Faible
SiO	Li _{3,7} Si/Li ₂ O	Si	Li ₂ O	~500	Satisfaisante
Si/Al ₂ O ₃ /C	-	Si	Al ₂ O ₃ /C	~550	Satisfaisante
Si/SiO ₂ /C	-	Si ₃ C	SiO ₂ /C	~700	Satisfaisante
Si/TiN	LiSi	Si	TiN	~300	Satisfaisante
Ni(Fe)Si	-	Si	Ni(Fe)	600-1 000	Faible
Si/TiC	-	Si	TiC	~350	Faible
Si/TiB ₂	-	Si	TiB ₂	~500	Faible
Li ₂ O/Al _x O/Si	-	Si	Li ₂ O/Al _x O	N/D	Faible
"Ni ₂₀ Si ₈₀₊ "/C	-	Si ₃ C	NiSi ₂	~550	Satisfaisante
Si/C	-	Si ₃ C	C	~500-900	Satisfaisante

Pour connaître la capacité d'un accumulateur, il faut à la fois connaître la capacité de l'anode et de la cathode. Il faut aussi tenir compte de la matrice, si l'électrode en est pourvue. Par exemple, la capacité d'une électrode utilisant un composite C/Si n'aura pas une capacité de 4200 mAh g⁻¹ comme le silicium pur, mais bien une valeur plus basse déterminée par les équations 2.1 et 2.2. Par exemple, une anode pouvant former un alliage de type Li₃Si avec une fraction massique de 30 % de silicium aura une capacité de 1 069 mAh g⁻¹. Une fois cette valeur connue, l'utilisation de l'équation 2.3, où C_C et C_A sont respectivement la capacité de la cathode et de l'anode, permet de savoir la capacité de l'accumulateur. Si on utilise une cathode de LiMn₂O₄ de 110 mAh g⁻¹, on obtient une capacité de 100 mAh g⁻¹. On constate alors que la capacité de l'accumulateur n'est pas beaucoup plus importante que si l'anode avait eu la même capacité que la cathode (100 mAh g⁻¹ contre 55 mAh g⁻¹). Ceci est dû au fait que, pour une anode ayant une capacité 10 fois plus grande que la cathode, il faudra une masse de cathode 10 fois plus grande pour contenir cette charge. Ce phénomène est bien décrit à l'équation 2.4, où l'on voit que pour une capacité à l'anode tendant vers l'infini, la variation de capacité de l'accumulateur tendra vers 0. Il faut donc garder à l'esprit que d'augmenter de 10 fois la capacité de l'anode ne permet pas de produire un accumulateur stockant 10 fois plus de charge. C'est pourquoi il est davantage important de travailler sur une anode d'une bonne

capacité ($\approx 1\,000 \text{ mAh g}^{-1}$) qui pourra la conserver pendant plusieurs milliers de cycles que sur une anode de $3\,000 \text{ mAh g}^{-1}$ donc la capacité chute dramatiquement après une centaine de cycles. Les prochaines sections de l'état de l'art serviront donc à présenter les éléments important sur le silicium et sa synthèse et à présenter différentes avenues possibles pour réaliser la fabrication d'une anode composite C/Si.

$$\text{Capacité} = \frac{C_C}{1 + \frac{C_C}{C_A}} = \frac{C_A C_C}{C_A + C_C} \text{ (mAh g}^{-1}\text{)} \quad (2.3)$$

$$\frac{d(\text{total})}{d(C_A)} = \frac{(C_C)^2}{(C_C + C_A)^2} \rightarrow 0 \text{ quand } C_A \rightarrow \infty \quad (2.4)$$

2.2. Le silicium

Maintenant que nous avons abordé les généralités concernant les batteries lithium-ion, voyons maintenant pourquoi l'utilisation de silicium au niveau de l'anode peut améliorer grandement la densité de charge comparativement aux systèmes actuels.

2.2.1. Propriétés générales

Sauf mention contraire, les informations du présent paragraphe proviennent de [Dosaj *et al.*, 2000]. Le silicium est le quatorzième élément du tableau périodique et a une densité à température pièce de $2,3 \text{ g/cm}^3$. Fragile, de couleur grise et ayant un lustre métallique, sa température de fusion se situe à $1412 \text{ }^\circ\text{C}$ et il se vaporise à $3265 \text{ }^\circ\text{C}$. Son utilisation peut se résumer à deux secteurs complètement différents : d'un côté, on utilise le silicium à faible pureté et faible coût pour l'industrie des silicones, et de l'autre côté le silicium fabriqué est de haute pureté, alors utilisé pour ses propriétés de semi-conducteur.

À pression atmosphérique, le silicium a une structure cristalline cubique de type diamant. Ceci signifie qu'il y a deux cubiques face centrés espacés de $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$, $\frac{1}{4}$ l'une de l'autre. Lorsque soumis à une pression d'au moins 11 GPa , la structure devient cubique centrée. Il est à noter que le silicium produit en dessous des $500 \text{ }^\circ\text{C}$ par CVD (*chemical vapor deposition*) sera amorphe, donc exempt de structure cristalline.

Au niveau de ces propriétés, le silicium se comporte différemment dépendamment du niveau d'impuretés qu'il contient. On peut tout de même estimer que la densité de charge du silicium pur est de 4 200 mAh g⁻¹ [H. Wu *et al.*, 2012], ce qui en fait le matériau par excellence à utiliser comme anode. Ce phénomène est dû à la capacité du silicium à pouvoir contenir jusqu'à 4,4 ions lithium par atome en formant un alliage, alors qu'il faut 6 atomes de carbone pour contenir 1 ion lithium par intercalation [X. Zhao *et al.*, 2011]. Son utilisation comporte cependant quelques inconvénients majeurs, qui peuvent néanmoins être minimisés, permettant de garder l'avantage majeur en lien avec son utilisation. Les prochains paragraphes mettront en lumière ces inconvénients et les solutions envisagées pour les minimiser.

2.2.2. Conductivité électrique

Sauf mention contraire, les informations du présent paragraphe proviennent de [Runyan, 2000]. Le silicium est un semi-conducteur, ce qui fait en sorte que sa conductivité électrique, calculée à l'aide de l'équation 2.5, est déterminée par les contributions des électrons ainsi que des trous (équation 2.6).

$$\sigma = q(\mu_n n + \mu_p p) \quad (2.5)$$

Le terme de conductivité électrique est σ , μ est la mobilité électronique en cm²/(V·s), q la charge d'un électron, n est la densité des électrons libres (electrons/cm³) et p est la densité des trous libres. Pour un semiconducteur absolument pur (non dopé), $n = p \equiv n_i$.

$$n_i \equiv (1,5 * 10^{33} T^3 \exp(E_g / kT))^{1/2} \quad (2.6)$$

T est la température en K et k est la constante de Boltzmann et E_g la valeur du «gap», en eV.

En tenant compte de la valeur de ces paramètres à 25° C, on obtient une résistivité de 230 kΩ·m, soit une conductivité de 4,35 10⁻⁶ S/m pour le silicium pur, ce qui est très faible. Comme on s'y attend pour un semi-conducteur, la conductivité augmente considérablement s'il est dopé; la poudre de silicium utilisée dans [Masaki Yoshio, 2009] a une résistivité de 150 kΩ·m, soit 6,67 10⁻⁶ S/m. De plus, un composite C/Si utilisant cette même poudre enduite de carbone affiche une résistivité de 0,01 kΩ·m, soit 0,1 S/m. Il sera donc présenté plus tard un éventail de solutions permettant d'utiliser le silicium sans pour autant être limité par sa faible conductivité électrique.

2.2.3. Expansion volumique

Comme il a été expliqué précédemment, il est possible pour chaque atome de silicium d'emmagasiner 4,4 ions Li^+ . Cette propriété fait en sorte que sa capacité de stockage est d'au moins un ordre de grandeur supérieure à celle des matériaux conventionnels tels le graphite. Ceci n'est cependant pas sans conséquence sur la structure de l'anode. En effet, ce phénomène fait en sorte que le volume occupé par le silicium peut augmenter jusqu'à 4 fois alors que les ions Li^+ sont stockés. Ceci a pour conséquence deux phénomènes qui réduisent considérablement la conductivité de l'anode, ce qui détériore gravement le temps de chargement ainsi que la puissance pouvant être délivrée par le système.

Le premier phénomène connu est la désintégration complète ou partielle de l'anode. L'augmentation spontanée du volume occupé par l'anode va créer un immense stress sur celle-ci, qui se fractionnera alors sous la pression. Ceci fait en sorte que les contacts entre l'anode et le collecteur de courant sont rompus, ce qui minimise la puissance pouvant être délivrée par le système.

L'autre phénomène est l'augmentation de l'épaisseur de l'interface d'électrolyte solide. En effet, lors du premier cycle de charge/décharge, une interface solide d'électrolyte se forme sur l'anode, ce qui permet un meilleur échange entre les deux milieux [Masaki Yoshio, 2009]. Quand l'anode change de volume, l'interface est alors perturbée et peut se fissurer par endroits. Il y a alors épaississement de l'interface à cause du contact direct entre l'anode et l'électrolyte, permettant à la réaction créant l'interface d'avoir lieu à nouveau. Après plusieurs cycles, l'interface épaissit à un point tel que la résistivité de l'anode s'en retrouve considérablement augmentée (figure 2-3).

Heureusement, il est possible d'utiliser le silicium de sorte que ces phénomènes indésirables ne puissent se concrétiser. Ces solutions seront traitées dans la section 2.4.

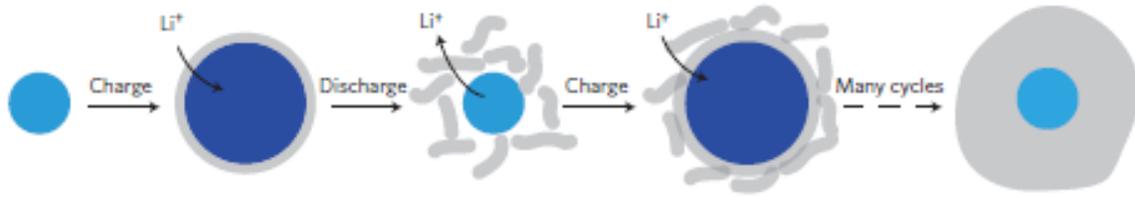


Figure 2-3 : Évolution de l'interface d'électrolyte solide après plusieurs cycles [H. Wu *et al.*, 2012]

2.2.4. Synthèse du silicium nanométrique

La synthèse de nanoparticules de silicium peut s'effectuer de plusieurs façons. Les méthodes pouvant être réalisées à l'aide d'une torche plasma à induction (plasma thermique) seront traitées. Les différentes variantes consistent en la présence ou non de catalyseurs et du type d'alimentation en silicium utilisé.

Dans un premier temps, l'utilisation de catalyseurs dépend du type de particules que l'on désire obtenir. L'obtention de nano poudres ne nécessitera pas la présence de catalyseurs de croissance [Pan *et al.*, 2001] , alors qu'ils sont requis pour l'obtention de nano fils. Selon le mécanisme de croissance Vapeur-Liquide-Solide (VLS) [Wagner et Ellis, 1964] , la sursaturation en silicium gazeux contenu dans le catalyseur à l'état liquide provoque la croissance de nano fils. Cette sursaturation peut être provoquée par un apport constant en silicium gazeux ou par un gradient de température provoquant la diminution de la solubilité du silicium dans le catalyseur. La littérature pertinente propose d'utiliser des métaux pauvres, tels l'aluminium et le bismuth [Kohen *et al.*, 2012; Kumar *et al.*, 2012] . On retrouve cependant des articles où l'on fait mention de l'utilisation du cuivre [Cao *et al.*, 2011] et du nickel [Y. Q. Zhang, Xia, Wang, Mai, Shi, Tang, Gu *et al.*, 2012] , entre autres, ce qui montre que ce ne sont pas exclusivement des métaux pauvres qui peuvent être utilisés. Selon [V. Schmidt *et al.*, 2010] , on peut séparer la gamme de catalyseurs envisageables en 3 catégories, soient ceux ayant une haute solubilité dans le silicium et ne formant pas de composés siliciés (Al, Ag, Au), ceux ayant une faible solubilité dans le silicium et ne formant pas de composés siliciés (Zn, In, Sn, Sb, Ti, Bi) et enfin ceux formant des composés siliciés (Co, Cu, Fe, Ni).

Au niveau du type d'alimentation, l'utilisation du silicium assure l'obtention d'un produit d'une grande pureté. La granulométrie obtenue en fonction des conditions d'opération a été étudiée et une modélisation a été effectuée par [Colombo, Ghedini *et al.*, 2012] . Les principales conclusions tirées de la modélisation sont qu'un trop grand angle d'ouverture entre la sortie de la torche et les murs du réacteur favorise la présence de vortex et minimise le rendement, que l'augmentation de la hauteur du réacteur permet d'augmenter la taille des particules et que l'utilisation d'un gaz de refroidissement dans le réacteur injecté parallèlement aux gaz plasmagène permet de diminuer la taille des particules et d'augmenter le rendement.

Enfin, lorsque l'on alimente autrement qu'avec du silicium pur, il faut être en mesure d'effectuer une réduction du composé alimenté pour obtenir du silicium métallique. Selon [Mexmain *et al.*, 1983] , cinq précurseurs peuvent être utilisés, soit le SiO₂, le SiHCl₃, le SiCl₄, le SiF₄ et le SiH₄.

Commençons par le SiO₂, qui est différent des autres précurseurs par son état solide aux conditions atmosphériques. Le premier agent réducteur à avoir été utilisé dans un réacteur plasma est le carbone [Coldwell et Roques, 1977] . La réaction principale est explicitée par l'équation 2.7. Une variante utilisant le méthane comme source de carbone a récemment été investiguée [Bibikov *et al.*, 2010] . Une analyse plus poussée de la carboréduction sera effectuée à la section 4.2.2. Il est également possible d'utiliser du H₂ comme agent réducteur [Huczko et Meubus, 1989; Ma *et al.*, 2004] . Dans un plasma thermique, l'utilisation du H₂ est possible, alors employé à une fraction molaire maximale de 10 % dans le gaz de gainage pour éviter d'attendre la plage d'inflammabilité du H₂ dans l'argon. Il faut cependant vaporiser préalablement le SiO₂ avant de l'injecter pour obtenir une réduction de plus de 60 %, ce qui ne signifie absolument pas que du silicium métallique est le seul produit formé, comme du SiO est généralement formé.



Pour ce qui est des précurseurs gazeux, le SiH₄ est principalement utilisé, évitant ainsi la contamination au chlore et au fluor. Comme la réduction, explicitée par l'équation 2.8, comporte un excellent rendement, son utilisation, principalement pour la production de

nanofils de silicium par *CVD*, est largement répandue [Praturi *et al.*, 1977; Kohen *et al.*, 2012; V. Schmidt *et al.*, 2010] . Son utilisation dans les réacteurs à plasma thermique à induction est également rependue [Hülser *et al.*, 2011; Jang *et al.*, 2010] . Les coûts associés à cette technique sont cependant élevés à cause du prix élevé du SiH_4 .



2.3. Types d'anode prometteurs tirés de la littérature

Il existe effectivement plusieurs méthodes permettant de minimiser les effets négatifs liés à l'utilisation du silicium comme anode, allant d'une simple réduction de la taille des particules à la réalisation de nano structures empêchant l'expansion volumique d'endommager le système, en passant par des mélanges de silicium et de carbone. Certaines méthodes minimisent l'effet de l'expansion volumique, d'autres augmentent la conductivité électrique alors que certaines font les deux à la fois. Nous traiterons ici de méthodes qui permettent d'augmenter significativement les propriétés de l'anode, soit la réduction de la taille des particules, l'utilisation nanotubes de silicium double parois, l'insertion de nanoparticules de silicium dans du graphène, l'utilisation de films intercalés de silicium et de carbone et la déposition de nanoparticules de silicium dans des nanotubes de carbone.

2.3.1. Réduction de la taille des particules

Il est tout d'abord possible d'utiliser le silicium directement déposé sur un collecteur de courant sans que l'intégrité de l'anode soit compromise dès les premiers cycles. Il faut cependant que la taille des particules soit la plus petite possible. En effet, en s'appuyant sur les données compilées dans [Szczech et Jin, 2011] , on s'aperçoit que des particules de 50 nm de diamètre déposées sous vide sur du nickel permettent d'obtenir une capacité de 3 500 mAh g^{-1} après 200 cycles, comparativement à 2 200 mAh g^{-1} pour des particules de 150 nm. Ces tests proviennent de [Ohara *et al.*, 2004] . Cependant, comme mentionné dans [W. Li *et al.*, 2013] , l'épaisseur minimale du film nécessaire pour fabriquer une anode pour les voitures électriques uniquement composée de silicium dépasse la valeur critique de 20 nm après laquelle il y a détérioration du film lors des cycles de charge. De plus, selon [Masaki Yoshio, 2009] , l'oxydation de la surface des particules par l'air ambiant est non négligeable, contrairement à

lorsque l'on travaille avec des particules de 1 μm et plus. Selon cet auteur, la solution serait de fabriquer directement un matériau composite dont la matrice protège le silicium de l'oxydation. Autrement, si les nano poudres entrent en contact avec l'air ambiant, il faut considérer qu'un film d'oxyde de se formera [Jang *et al.*, 2010] ce qui peut tout de même demeurer acceptable dépendamment de la taille des particules. Enfin, selon [Y. Li *et al.*, 2012] la présence d'une couche d'oxyde sur le silicium induit un stress en compression, ce qui peut altérer la concentration à l'équilibre de lithium. Il faut donc en conclure que la diminution de la taille des particules est un élément crucial pour obtenir une anode pouvant conserver ses propriétés après plusieurs cycles, mais qu'il faut aussi être en mesure de produire une configuration dans laquelle l'expansion volumique ne pourra pas détériorer la structure et pourra protéger le silicium contre l'oxydation, comme expliqué dans [Hovington *et al.*, 2014] .

2.3.2. Nanotubes de silicium double paroi

Cette technique, qui est décrite dans [H. Wu *et al.*, 2012] , consiste à fabriquer des nanotubes de silicium dont la couche externe est composée de dioxyde de silicium. Cette modification fait en sorte que l'expansion volumique ne peut se faire que vers l'intérieur, limitant alors grandement les dégâts pouvant être occasionnés aux structures environnantes. On parle alors d'un nanotube double paroi, la paroi interne étant du silicium et la paroi externe du dioxyde de silicium. Ce faisant, l'anode peut alors conserver une capacité de charge élevée pendant davantage de cycles que lorsqu'on utilise un système ne contrôlant pas l'expansion volumique. Cette configuration n'a cependant pas d'impact direct sur la conductivité de l'anode. La méthode de synthèse consiste d'abord en la déposition par CVD de silicium sur des fibres de polymère préalablement carbonisées. On traite alors les fibres à l'air à 500 °C, ce qui permet à la fois d'enlever sélectivement la matrice de carbone et d'oxyder la surface du produit, formant alors la paroi externe. Les résultats obtenus sont intéressants : 88 % de la capacité de charge après 6 000 cycles à 10 C et une capacité maximale de 1 780 mAh g⁻¹ à C/5 (une valeur de 1C signifie que le chargement complet est effectué en 1 h, donc C/5 correspond à 5 heures).

2.3.3. Déposition de nanoparticules de silicium dans du graphène

Il est ici question de synthétiser des nano particules de silicium et de les déposer sur des feuillets de graphène [Y. Q. Zhang, Xia, Wang, Mai, Shi, Tang, Li *et al.*, 2012] par pluvérisation cathodique. [Y. Q. Zhang, Xia, Wang, Mai, Shi, Tang, Gu *et al.*, 2012] . De cette

façon, il est possible de continuer à utiliser une source de carbone comme matrice, ce qui offre quelques avantages, notamment en ce qui a trait à la conductivité électrique, la résistance mécanique et la surface de contact. De plus, l'insertion de silicium permet d'augmenter considérablement la capacité de charge sans affecter négativement l'anode, car le graphène permet de conserver l'intégrité de celle-ci en se déformant sans se rompre en relâchant la tension sans causer de bris. En plus d'obtenir une capacité de charge très intéressante ($2\,204\text{ mAh g}^{-1}$) au deuxième cycle, 87,7 % de cette capacité est conservée après 150 cycles, contre seulement 12,9 % si le graphène n'est pas utilisé. Cette méthode est également utilisée avec le graphite [X. Zhao *et al.*, 2011]. On y mentionne notamment qu'une telle anode peut avoir une capacité 10 fois plus grande, un temps de recharge 10 fois plus court et garder encore 5 fois plus de charge qu'une anode conventionnelle après un an d'utilisation.

2.3.4. Films intercalés de carbone et de silicium

Cette technique, décrite dans [W. Li *et al.*, 2013], ressemble grandement à celle décrite au paragraphe précédent, à la différence près qu'on y décrit un empilement successif de couches de carbone et silicium, et ce en continu. De plus, on y étudie l'effet de l'épaisseur d'un film de silicium sur sa capacité à conserver son intégrité. Au niveau du procédé, on utilise un réacteur plasma dans lequel il y a deux sources plasma, soit à pulvérisation cathodique à magnétron et à induction. La première est utilisée pour pulvériser du silicium tandis que la seconde sert à réduire de l'acétylène. La caractérisation des anodes ainsi formées a permis non seulement de vérifier la capacité de charge des anodes après une multitude de cycles, mais aussi de trouver l'épaisseur optimale du film de silicium pour se rapprocher au maximum de la valeur théorique. Ces résultats sont d'ailleurs présentés dans la figure 2-4. On y voit que l'épaisseur optimale est de 20 nm. Les données concernant la capacité en fonction de l'épaisseur sont aussi décrites quantitativement dans l'article, ce qui permet de constater que la capacité après 100 cycles d'une anode de 3 épaisseurs de 20 nm atteint $3\,890\text{ mAh g}^{-1}$.

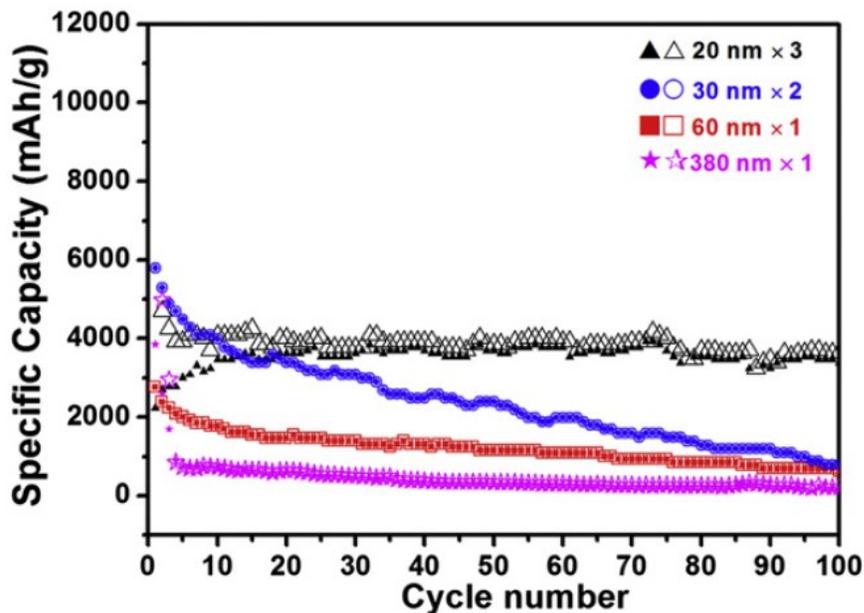


Figure 2-4 : Capacité en fonction du nombre de cycles pour différentes épaisseurs de couches C/Si [W. Li *et al.*, 2013] .

2.3.5. Insertion de nanoparticules de silicium dans des nanotubes de carbone

Cette méthode, laquelle est décrite dans [Gohier *et al.*, 2012] , consiste à produire dans un premier temps des nanotubes de carbone par CVD. L'injection est un mélange constitué de CH_4 et d' H_2 . Par la suite, une seconde étape de CVD sert à décorer les nanotubes avec des nanoparticules de silicium en injectant un mélange de silane et d'hydrogène. Cette méthode permet d'aller chercher de capacité de charge pouvant aller jusqu'à $3\,000\text{ mAh g}^{-1}$ à $1,3\text{ C}$. Un paramètre clé pour obtenir une valeur aussi élevée est la taille des particules; on a ici réussi à synthétiser des nanotubes de 5 nm de diamètre avec des particules de silicium imbriquées de 10 nm de diamètre. Cependant, une certaine diminution de la capacité de charge est observable : à 10 C , la capacité diminue de la moitié en 100 cycles, passant de $1\,600\text{ mAh g}^{-1}$ à 800 mAh g^{-1} . Il est aussi constaté qu'un haut taux de charge favorise la lithiation plutôt que la formation d'une SEI. Les premiers cycles doivent donc être effectués à plus bas taux pour permettre la formation initiale du SEI. Cette méthode permet d'améliorer considérablement la conductivité électrique de l'anode, et permet de minimiser l'effet de l'expansion volumique.

La baisse de la capacité à 10 C permet de croire que l'expansion volumique provoque des failles dans le SEI, le faisant prendre de l'expansion à travers les cycles et minimiser la capacité. Il faut toutefois mentionner qu'à 1,3 C, la capacité demeure au-dessus de 2 500 mAh g⁻¹ après 40 cycles, ce qui pourrait vouloir dire que l'expansion volumique est mieux supportée par le système. Il faudrait cependant avoir les valeurs de capacité de charge après plusieurs centaines de cycles pour confirmer cette hypothèse. La déposition de silicium sous forme de film mince a également été investiguée par [Epur *et al.*, 2012] . Les résultats indiquent cependant que la formation de gouttelettes de silicium sur les nanotubes permet une meilleure conservation des propriétés réversibles à travers les cycles; on observe une diminution de la capacité de 0,25 % par cycle avec la déposition par gouttelettes et de 1,61 % par cycle avec les films minces. Le taux de charge utilisé de 0,1 A/g correspond à 1/24 C si on considère une capacité de l'anode de 2,4 Ah g⁻¹.

3. Orientation du projet de recherche

Il est ici question d'expliquer les critères qui ont permis de réaliser le choix du système réactionnel, du produit souhaité ainsi que du type de réacteur choisi pour sa synthèse, pour enfin présenter ces choix et les justifier.

3.1. Critères de sélection

Dans le but de concentrer les efforts sur une avenue maximisant le potentiel de réalisation d'un matériau original à la fois de haute valeur ajoutée, dont la production est économiquement viable et dont l'utilisation comporte le moins de risques possible au niveau de la santé et de la sécurité, il a été nécessaire de bien analyser les différentes options traitées dans la littérature de façon critique. Il a alors été possible de spécifier quels aspects sont à privilégier et à éviter pour répondre aux critères précédemment établis et effectuer les choix de design appropriés.

3.1.1. Originalité

Pour répondre à ce critère, il faut préférentiellement utiliser des intrants n'ayant pas déjà été utilisés dans de précédents travaux et dont on peut démontrer que leur utilisation est avantageuse. De plus, l'utilisation d'un réacteur fait sur mesure et adapté aux conditions nécessaires à la tenue des tests permet également de contribuer au caractère original des travaux. Enfin, l'obtention d'un produit aux morphologies et aux propriétés intéressantes, l'utilisation de catalyseurs et l'intégration de techniques de caractérisations adaptées spécifiquement aux besoins du projet sont également des éléments à considérer. Plusieurs autres paramètres peuvent contribuer à l'originalité d'un projet; ceux présentés précédemment étant un exemple des principaux paramètres liés au projet.

3.1.2. Haute valeur ajoutée

Pour que le matériau puisse être intéressant pour une utilisation à l'anode, il doit répondre à une multitude de critères. Comme il a été vu précédemment, il doit avoir une bonne capacité de charge ($>1\ 000\ \text{mAh g}^{-1}$) qui peut être maintenue pendant plusieurs centaines de cycles de chargement. Comme les matériaux carbonés n'ont pas la capacité de charge nécessaire et que le silicium souffre de problèmes de rupture lors de la lithiation, il est important de synthétiser

un matériau nanométrique à base de silicium, pouvant ou non contenir des formes nanométriques de carbone et pouvant entrer dans la composition d'un matériau composite.

3.1.3. Viabilité économique

Il faut considérer plusieurs critères pour faire la sélection d'un système réactionnel viable économiquement. Il serait facile de se limiter au rendement, mais ce dernier peut être amélioré si le système est intéressant alors que d'autres paramètres ayant également un impact d'envergure ne peuvent être changés ou améliorés une fois le système choisi. Il est toutefois évident qu'un faible rendement théorique peut justifier à lui seul l'abandon d'un système réactionnel. Il est donc avisé de se pencher entre autres sur le choix des réactifs, qui peuvent être dispendieux. Un bon exemple est l'utilisation du silicium métallique. À l'inverse, l'utilisation de sous-produits industriels permettrait un approvisionnement constant et à faible coût. De plus, le produit fini doit être réalisé en minimisant le nombre d'étapes nécessaires. Les méthodes de synthèse de formes nanométriques de silicium et de carbone nécessitant plusieurs opérations unitaires distinctes ne pouvant pas être réalisées en une étape sont alors à éviter. Enfin, il est indispensable que le produit désiré puisse être synthétisé à grande échelle. Les techniques nécessitant un substrat deviennent alors moins intéressantes.

3.1.4. Santé-sécurité

Pour une alimentation solide, il est important de considérer que les particules utilisées seront de moins de 5 μm . Il est donc crucial d'utiliser un équipement de protection individuel protégeant l'utilisateur contre l'inhalation de fines particules en plus d'une ventilation adéquate des locaux. Il a de plus été prouvé que l'utilisation de particules de silice cristallines comporte un risque supplémentaire; celui de développer une silicose chronique [Sabourin, 2012] . Cette maladie respiratoire se développe durant plusieurs années d'exposition aux poussières et peut frapper plusieurs années après l'exposition, pouvant provoquer l'invalidité et même la mort. Heureusement, les formes amorphes de silice ne sont pas classées comme cancérogènes et ne causent pas la silicose [Ricaud, 2007] ; les mesures de protections concernant les poussières énumérées précédemment doivent tout de même être implémentées.

Pour une alimentation gazeuse, il est important de vérifier la plage d'explosivité du mélange gazeux ainsi que la réactivité de ce dernier (corrosivité) et son inflammabilité. Une mauvaise

utilisation de certains gaz peut causer des problèmes allant de l'usure prématurée à une explosion du réacteur. Dans les options envisageables, les gaz à risque sont l'hydrogène (explosivité) et les silanes (réactivité).

3.2. Sélection du système réactionnel et du réacteur

Au niveau du réacteur, l'utilisation d'une torche plasma à induction *PS-50* de *TEKNA* à 40 kW combinée à un réacteur à parois chaudes permettra d'atteindre les températures nécessaires à la vaporisation des espèces, tout en permettant la nucléation et la croissance des particules. De plus, la présence de boîtes à gants pouvant être inertées permettra de récolter les échantillons sans les oxyder et d'empêcher l'inhalation de nanoparticules. L'instrumentation actuellement en place permettra le contrôle des réactifs, qui seront injectés axialement en phase solide. Le système pourra être également configuré pour de l'injection radiale ainsi que pour de l'injection en phase gazeuse ou en suspension. De plus, le dimensionnement du système permettra de synthétiser une quantité de produits plus que suffisante pour effectuer une caractérisation complète. Enfin, la synthèse de nanoparticules par injection axiale sera réalisée «*in flight*» et «*in situ*», ce qui veut dire que la croissance s'effectuera durant le trajet de la particule dans le réacteur sans utilisation de substrat. Cette méthode de synthèse unique en son genre contribuera fortement à l'originalité du projet.

Pour ce qui est du système réactionnel, une alimentation solide en fumée de silice et en noir de carbone semble être le choix optimal. Commençons par expliquer la raison de l'exclusion d'autres voies potentielles.

Premièrement, l'utilisation de silicium solide ou de SiH_4 permet l'obtention de nanoparticules de silicium sans l'utilisation d'autres réactifs. Cependant, le prix de ces réactifs est suffisamment élevé pour écarter la possibilité d'établir un procédé économique. De plus, la littérature en lien avec l'utilisation de tels réactifs est abondante; l'originalité d'un projet utilisant ces réactifs est donc limitée.

Passons maintenant à l'utilisation du SiCl_4 . Son utilisation comme intrant par excellence pour la synthèse économique de silicium haute pureté par procédé par plasma thermique a fait ses preuves [Mexmain *et al.*, 1983] Cependant, la présence de chlore n'est pas compatible avec l'utilisation de catalyseurs abordables tels le fer, l'aluminium et le nickel, pouvant causer à la

fois des problèmes au niveau de la synthèse et au niveau de la santé et de la sécurité. De plus, encore une fois, l'utilisation répétée de ce réactif dans la littérature n'en fait guère un choix original.

Il est alors logique de considérer l'utilisation du SiO_2 . Tout comme avec l'utilisation des silanes, il faut effectuer une réduction avant de pouvoir synthétiser des nanoparticules. Cependant, le SiO formé lors de la réduction peut provoquer le retour à l'état initial des particules, soit le SiO_2 . Toutefois, la production de nano filaments semble redonner une certaine crédibilité à cette voie réactionnelle.

En effet, il est possible que la présence de catalyseurs puisse permettre de minimiser l'impact de l'oxydation en permettant au silicium solubilisé dans le catalyseur liquide de ne pas être exposé à l'environnement oxydant de la zone de réaction, le protégeant alors contre l'oxydation. Évidemment, la solubilité du silicium dans le catalyseur diminuant avec la température, une sursaturation en silicium aura lieu dans la zone de trempe, ce qui initiera la croissance d'un nano fil, alors exposé à l'atmosphère oxydant. Toutefois, il est permis de formuler l'hypothèse qu'une fois la croissance amorcée, le potentiel d'oxydation aura suffisamment diminué avec la baisse de température pour ainsi devenir négligeable étant donné le temps de résidence faible. Cette hypothèse pourra être validée par l'expérimentation.

4. Étude théorique du système Si-O-C-Ar-He

Il est ici question de vérifier s'il est effectivement possible thermodynamiquement d'utiliser de la fumée de silice avec du noir de carbone pour effectuer une réaction de carboréduction de la silice selon l'équation 2.7, pour ensuite synthétiser des nano filaments de silicium par sursaturation dans un catalyseur à l'état liquide. Une étude d'équilibre sera réalisée pour vérifier la faisabilité de la carboréduction du SiO_2 et une étude cinétique sera entreprise pour vérifier si la croissance de nano filaments est possible et pour mieux comprendre les phénomènes d'oxydation dans le but d'éviter leur apparition lors de la synthèse.

4.1. Étude d'équilibre

La réalisation d'une étude d'équilibre thermodynamique permet de vérifier s'il est possible théoriquement d'obtenir les composés désirés. Il est toutefois important de mentionner que ce genre d'étude ne permet pas d'évaluer la cinétique des différentes réactions, et de ce fait de vérifier si les conditions d'opération utilisées pour la synthèse sont optimales. Dans le cadre de cette recherche, ces conditions idéales seront déterminées expérimentalement. Avant de se pencher sur l'étude d'équilibre, il est nécessaire d'effectuer un survol des études similaires déjà effectuées dans la littérature.

4.1.1. Revue de la littérature

Le procédé de carboréduction de la silice est utilisé industriellement pour la production de silicium métallurgique depuis plus de 50 ans et est décrit dans [Dosaj *et al.*, 2000] . Les principales réactions ayant lieu durant la synthèse y sont détaillées et on y décrit l'importance d'intermédiaires, tels SiO et SiC , dans l'obtention du silicium métallurgique. Dans un réacteur bien opéré, une fraction massique d'environ 15 % du silicium provenant des réactifs est éjectée sous forme de fine poudre de SiO , qui s'oxyde ensuite en SiO_2 au contact de l'air. Les particules sont assez fines pour que l'oxydation soit complète. La poudre ainsi formée, appelée fumée de silice, n'était pas valorisée à l'origine et est présentement principalement utilisée comme additif dans le béton. À cause de la taille des particules, il n'est pas pensable de l'utiliser dans une enceinte ouverte tel qu'utilisée pour la synthèse de silicium métallurgique conventionnel. Cependant, il devient intéressant d'utiliser la fumée de silice dans des procédés

où l'utilisation de particules fines est non seulement envisageable, mais nécessaire. Ceci est d'ailleurs le cas pour les systèmes à plasma thermique inductifs.

Des études thermodynamiques sur la carboréduction de la silice ont déjà été réalisées. Elles ont donné suite aux expériences résumées dans [Coldwell et Roques, 1977] , à la suite desquelles il fut possible de déterminer que la production de silicium métallique par plasma thermique était possible et optimale pour un pourcentage massique d'environ 25 % de carbone. Dans le cas de [Mexmain *et al.*, 1983] , le système Si-O-C-Ar a été analysé en détails et démontre que la réaction est thermodynamiquement possible. Les figures 4-1 et 4-2 témoignent respectivement de la concentration des différentes espèces en fonction de la température et des rendements pouvant être théoriquement atteints.

Les conclusions de cette étude viennent corroborer le pourcentage massique optimal précédemment trouvé. On y indique aussi que la température doit être aussi élevée que possible et qu'il ne doit pas avoir de carbone en excès pour minimiser la formation de carbures.

Par la suite, le système Si-O-H a été étudié dans [Huczko et Meubus, 1989] . Il a été possible de démontrer suite à leurs expérimentations et simulations que la réduction sous hydrogène de la silice était thermodynamiquement possible, mais que le principal produit obtenu était le monoxyde de silicium. En effet, des températures de plus de 5000 °C seraient nécessaires à l'obtention de silicium métallique sous ses conditions. Également, d'importantes découvertes au niveau de la cinétique ont été apportées et seront traitées dans la section 4.2.

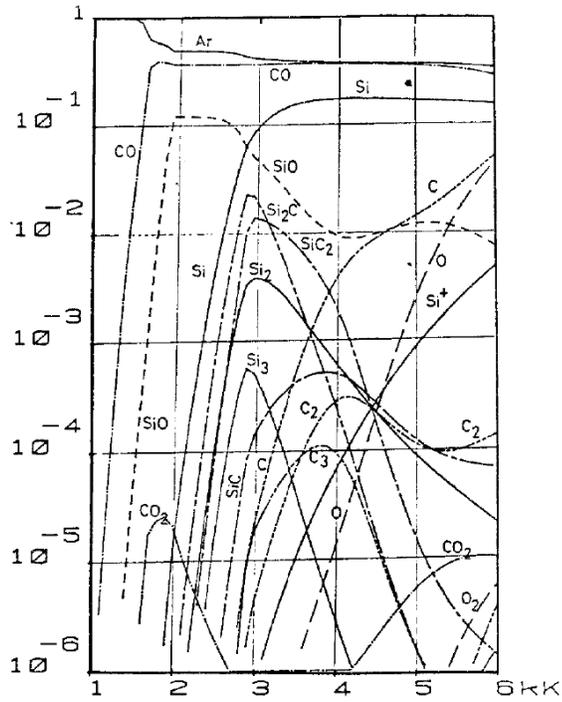


Figure 4-1 : Évolution de la fraction molaire des espèces en fonction de la température pour une mixture $\text{SiO}_2+2\text{C}+2\text{Ar}$ à pression atmosphérique [Mexmain *et al.*, 1983]

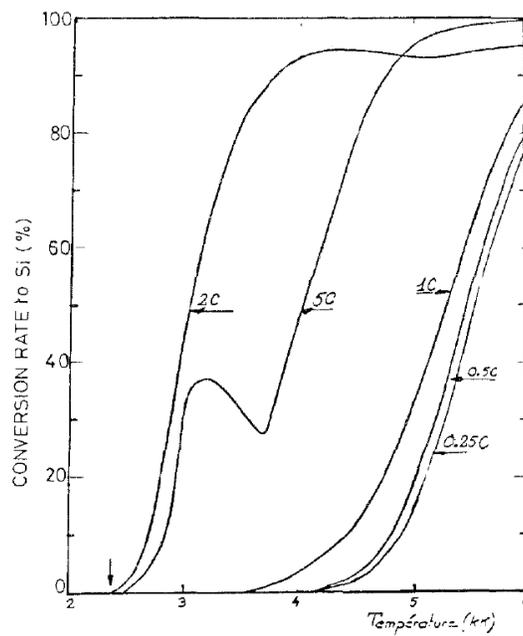


Figure 4-2 : Conversion en Si en fonction de la température pour une mixture $\text{SiO}_2 + n\text{C}$ à 1 atm [Mexmain *et al.*, 1983]

4.1.2. Calculs d'équilibre thermodynamique

Pour le Système Si-C-O à l'étude, les compositions à l'équilibre thermodynamique ont été calculées en utilisant module *Equilib* du logiciel *FACTSAGE v.6.4*. Ce module se sert de la technique de minimisation de l'énergie libre de Gibbs, détaillée dans l'équation 4.1, où n_i , P_i et X_i représentent respectivement le nombre de moles, la pression partielle et la fraction molaire d'un composé, alors que g_i^0 représente l'énergie libre et γ^j le coefficient d'activité.

$$G = \sum_{gas} n_i (g_i^0 + RT \ln P_i) + \sum_{liquide} n_i g_i^0 + \sum_{solution} n_i (g_i^0 + RT \ln X_i + RT \ln \gamma_i) \quad (4.1)$$

4.1.3. Conditions de calculs

Tous les calculs ont été effectués à une pression de 66 kPa. Les gaz plasmagènes ainsi que le gaz porteur utilisés dans la recette de base ont été négligés dans les calculs, étant donné qu'ils sont inertes (He, Ar). L'effet du changement du ratio massique de carbone SiO₂/C a été vérifié, ainsi que l'ajout de nickel, de fer et d'aluminium à une fraction massique de 0,04 et l'utilisation d'oxyde d'Yttrium et d'hydrogène gazeux. Les simulations effectuées couvrent une plage de température allant de 1000 °C à 6000 °C par incrément de 100 °C. Une plage allant de 1000 °C à 3000 °C est toutefois présentée dans les figures suivantes dans le but d'en faciliter la lecture ainsi que de se concentrer sur les sections d'intérêt.

4.1.4. Effet de la variation du ratio massique SiO_2 / C

Comme mentionné précédemment, le ratio massique SiO_2/C ayant donné les meilleurs résultats selon Coldwell et Roques [Coldwell et Roques, 1977] est de 3/1. La concentration des différentes espèces présentes à l'équilibre en fonction de la température est exprimée dans la figure 4-3. Les cas avec des fractions massiques de carbone de 0.2 et 0.3 sont également simulés et présentés respectivement aux figures 4-4 et 4-5. En comparant les trois figures, il est possible d'observer plusieurs tendances.

Premièrement, la concentration en SiO entre 2000 °C et 3000 °C augmente lorsque l'on diminue la teneur en carbone, pour ainsi atteindre des valeurs trop élevées pour obtenir une réduction efficace avec seulement 20 % de carbone étant donné que le Si formé serait oxydé de nouveau par la forte présence de SiO. Ceci fait en sorte qu'il n'est pas intéressant d'effectuer des tests avec 20 % de carbone ou moins selon les résultats obtenus.

À l'inverse, une augmentation de la fraction de carbone favorise grandement la présence de SiC, ce qui doit également être évité. Le cas avec 30 % de carbone doit donc également être éliminé, étant donné une présence trop élevée de SiC jusqu'à une température de 2600 °C, ce qui laisse présager que l'opération à ces conditions engendrerait sa formation.

Il apparaît donc évident que la marge de manœuvre permise pour obtenir des particules de silicium tout en minimisant l'oxydation et la formation de SiC est assez mince. Les tests seront donc effectués à la valeur précédemment établie de 25 % massique de carbone.

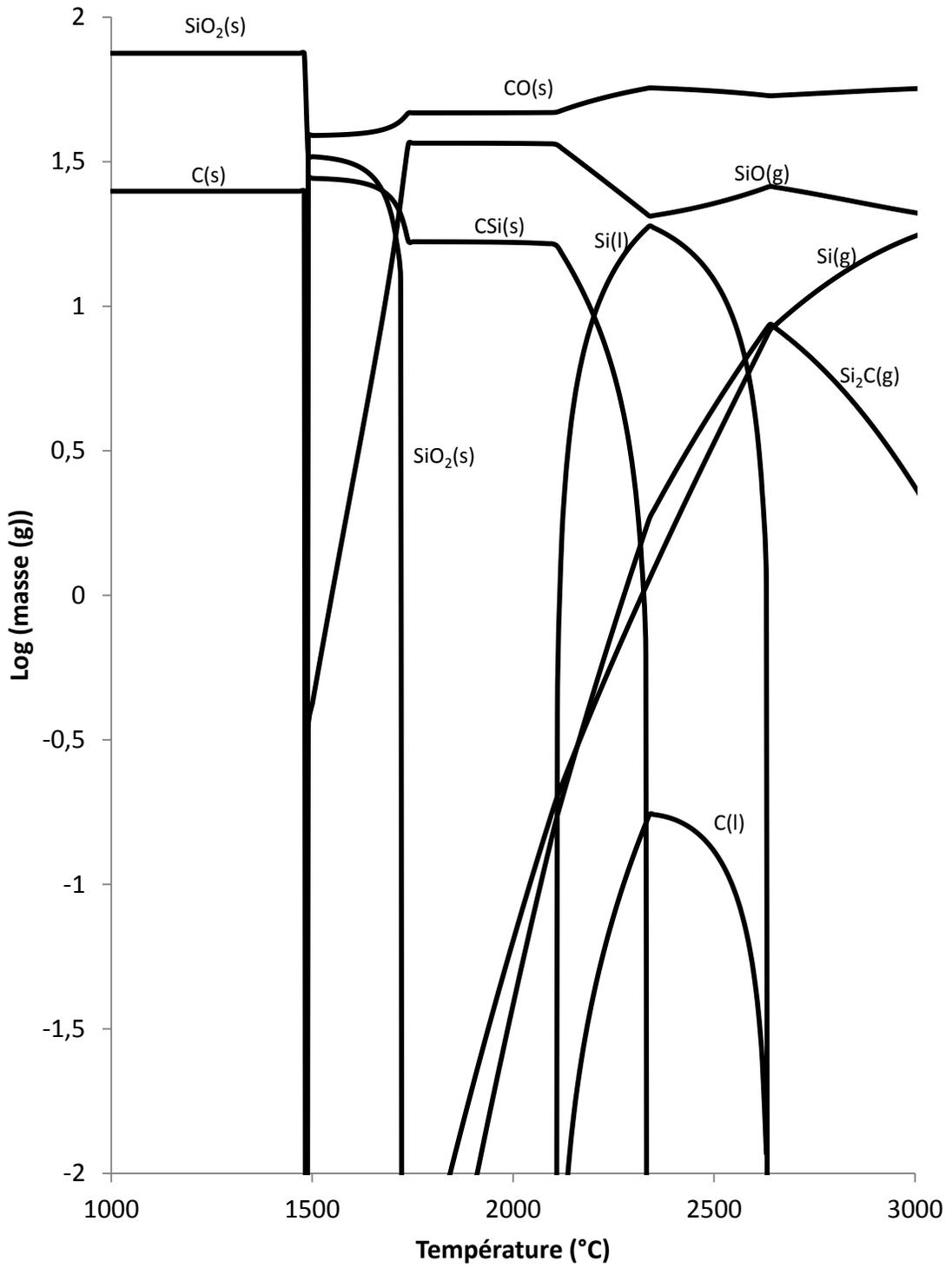


Figure 4-3 : Équilibre thermodynamique du système à 66 kPa, 75 g de SiO₂ et 25 g de C donnant un rapport SiO₂/C de 3

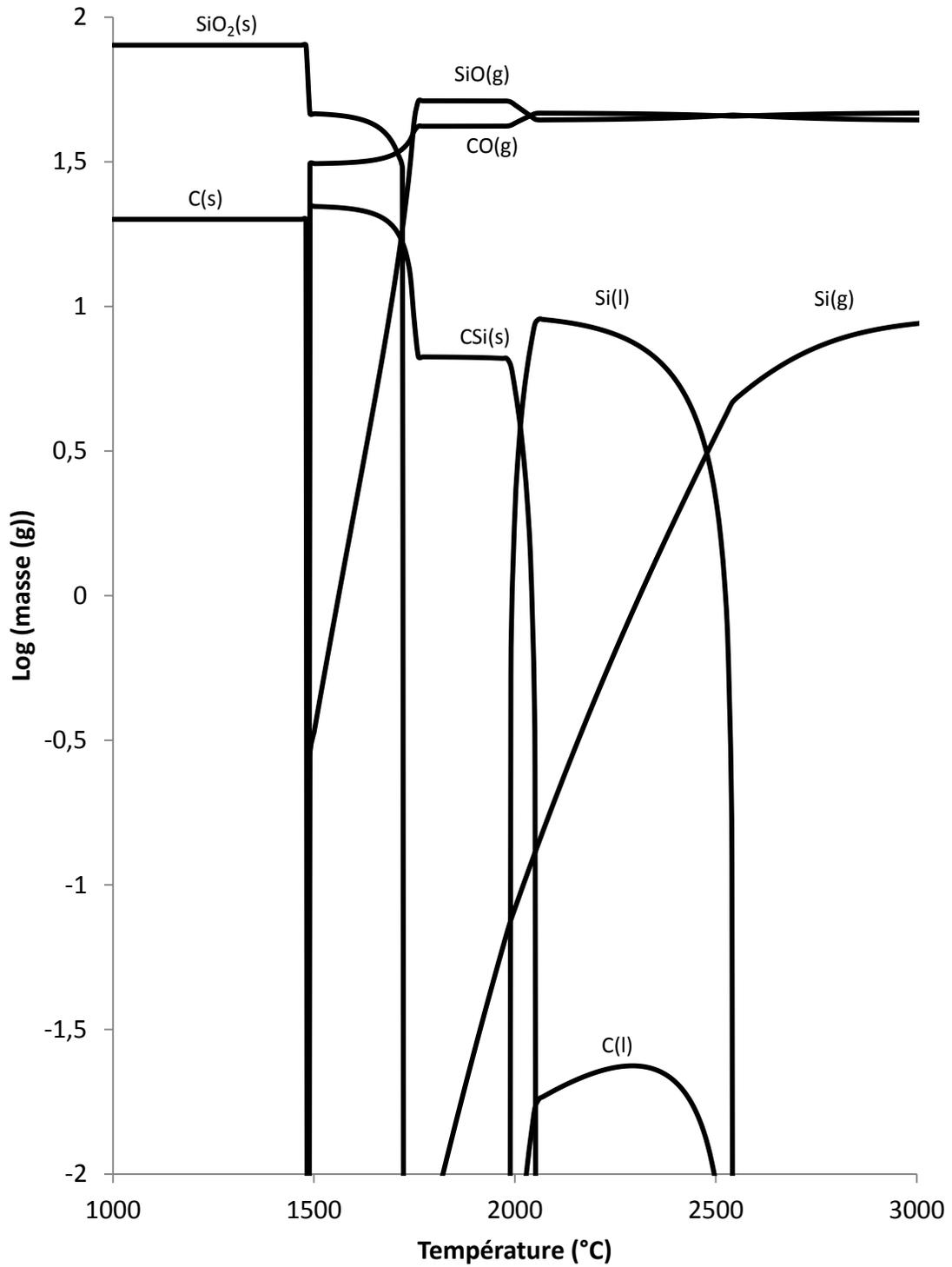


Figure 4-4 : Équilibre thermodynamique du système à 66 kPa, 80 g de SiO₂ et 20 g de C donnant un rapport SiO₂/C de 4

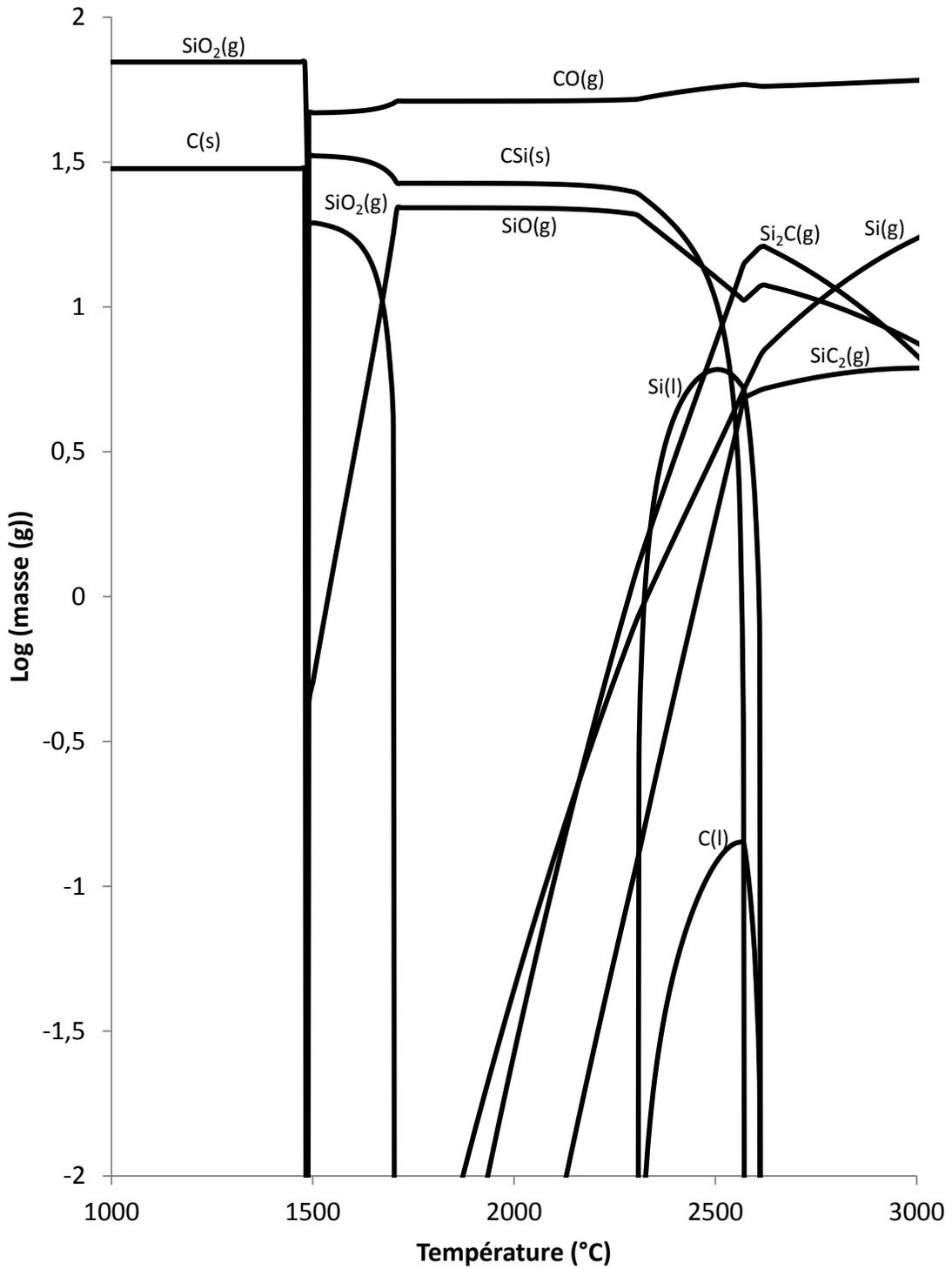


Figure 4-5 : Équilibre thermodynamique du système à 66 kPa, 70 g de SiO₂ et 30 g de C donnant un rapport SiO₂/C de 2,333

4.1.5. Effet de l'ajout de catalyseurs métalliques

Lorsque comparées à la figure 4.3, représentant un test effectué sans catalyseur, il apparaît évident que l'ajout de catalyseurs métalliques apporte des changements significatifs à la concentration des différentes espèces, que ce soit pour l'aluminium (figure 4-6), le nickel (figure 4-7) ou pour le fer (figure 4-8).

Ce changement est principalement observable par la présence de silicium liquide sur une plage de température plus importante. Cette plage correspond en fait à celle où le catalyseur est également présent sous forme liquide. Il y a toutefois une différence notable dans le cas de l'aluminium, alors que la plage où on le retrouve sous forme liquide est fort différente de celle à laquelle on pourrait s'attendre en vertu des températures de fusion et de vaporisation de l'aluminium. On comprend on observant la figure 4.6 avec attention que l'aluminium présent sous le cap des 2000 °C est présent sous forme d'oxydes.

Autre point intéressant lorsque l'on ajoute de l'aluminium : la présence d'espèces intermédiaires telles que Si_2 et Si_3 est observée à partir de 2100 °C. Cette observation est très intéressante considérant que le Si_2 pourrait jouer un rôle dans la nucléation de particules de silicium [Ho et Breiland, 1984] . Il est également important de mentionner que la présence réelle de cette espèce dans des conditions hors-équilibre, comme celles présentes dans le réacteur, serait beaucoup plus élevée que celle prédite par une étude d'équilibre. En effet, toujours selon [Ho et Breiland, 1984] , la concentration à l'équilibre de Si_2 calculée pour leurs conditions était de $3 \cdot 10^{-16}$ Pa, alors que la limite de détection de leur instrumentation était de $1,3 \cdot 10^{-6}$ Pa et qu'ils constataient tout de même une présence de Si_2 dans leur réacteur.

L'ajout de fer ou de nickel apporte des concentrations similaires, à l'exception d'une plus grande présence de carbone à l'état «liquide» (en solution) lors de l'utilisation de fer.

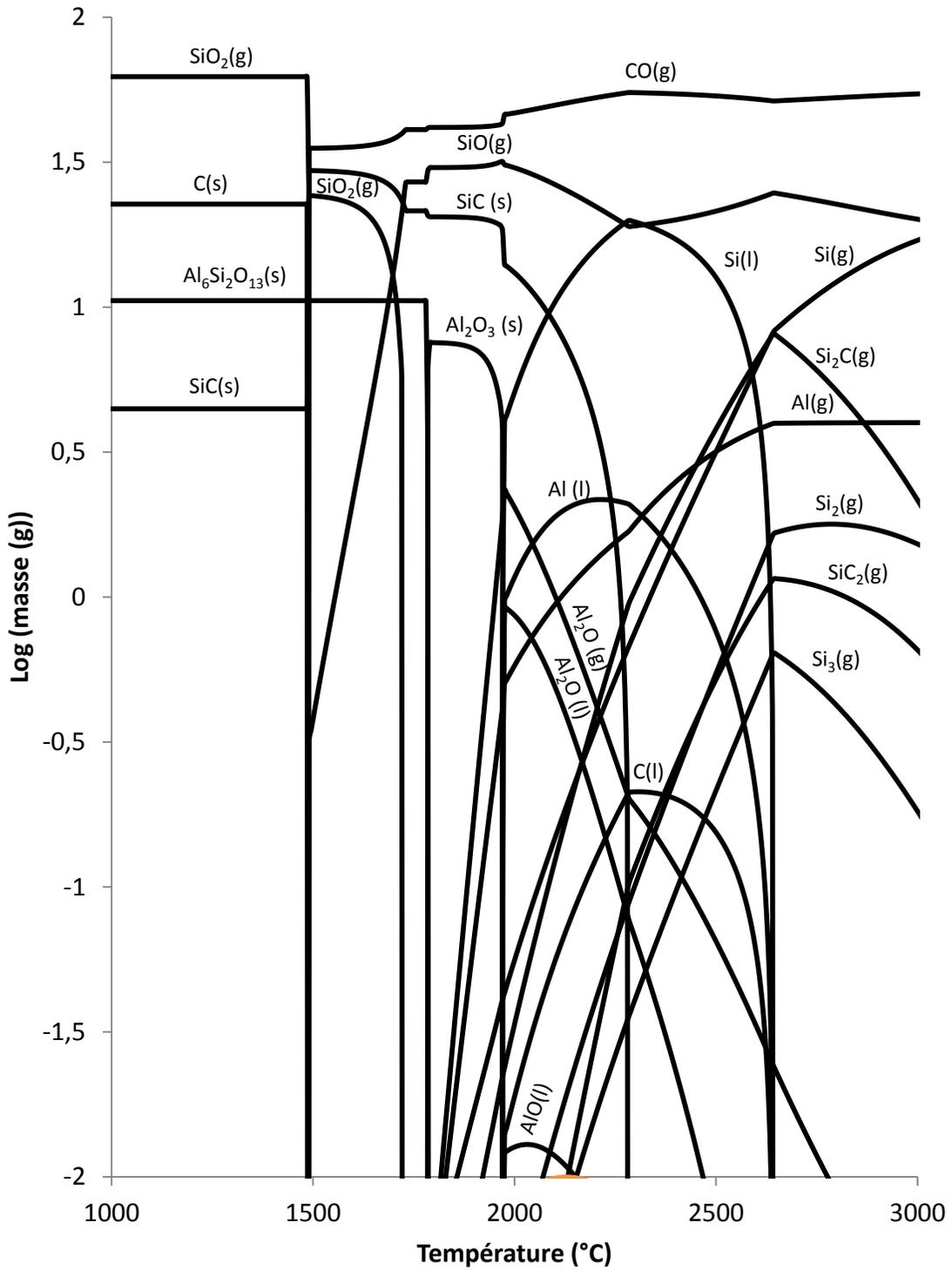


Figure 4-6 : Équilibre thermodynamique du système à 66 kPa, 72 g de SiO₂ et 24 g de C donnant un rapport SiO₂/C de 3 avec ajout de 4 g d'aluminium

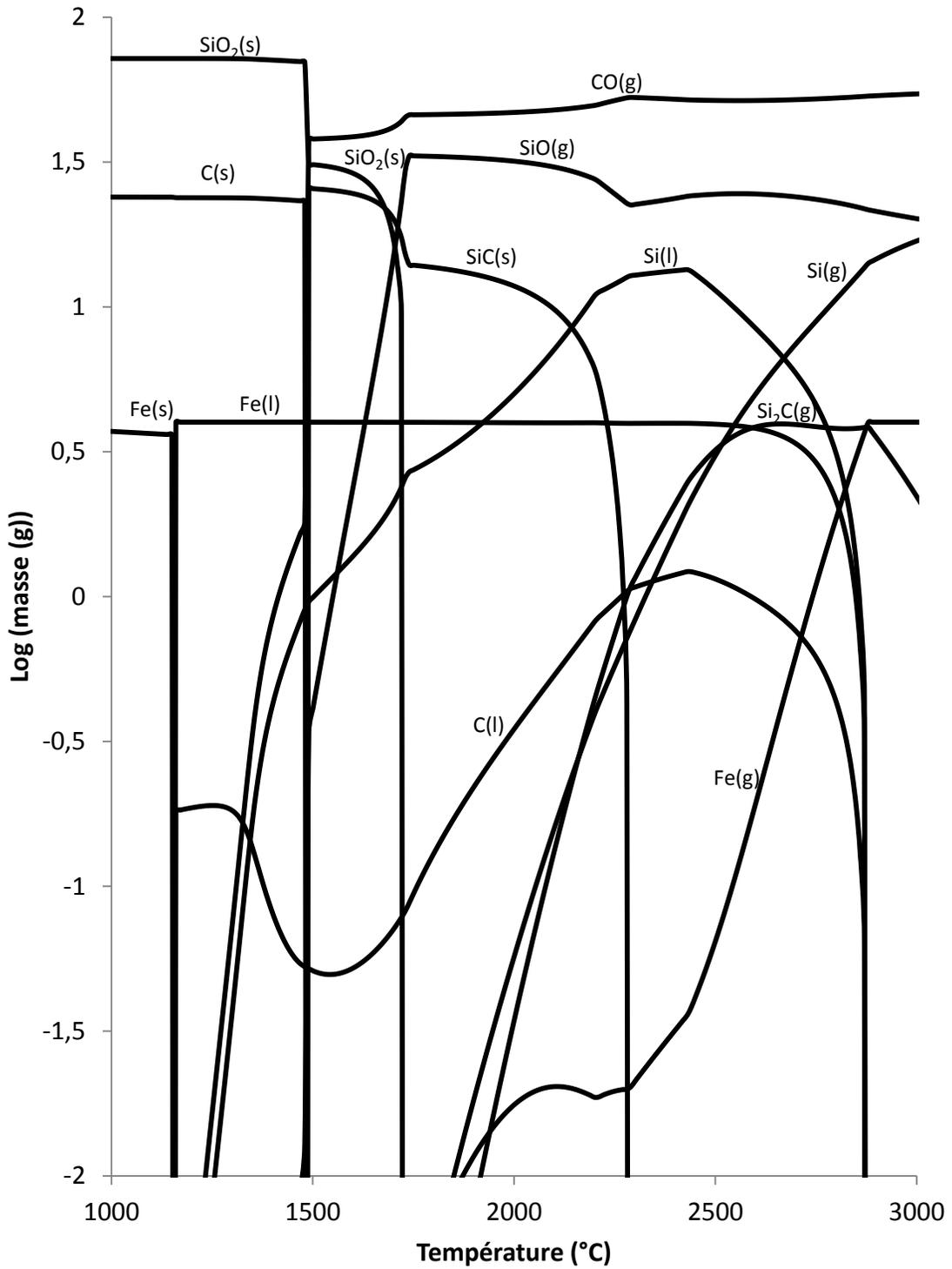


Figure 4-7 : Équilibre thermodynamique du système à 66 kPa, 72 g de SiO₂ et 24 g de C donnant un rapport SiO₂/C de 3 avec ajout de 4 g de fer

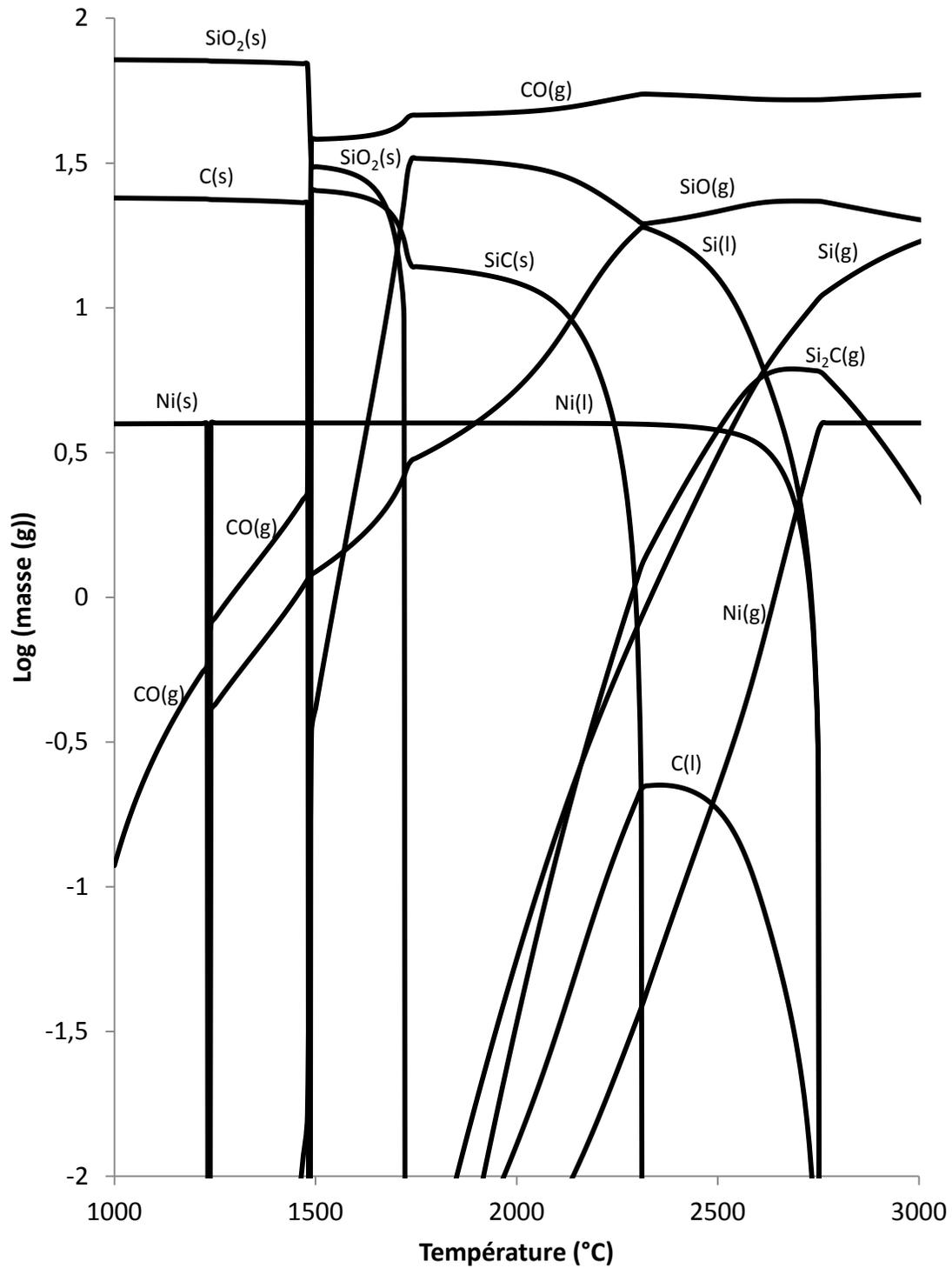


Figure 4-8 : Équilibre thermodynamique du système à 66 kPa, 72 g de SiO₂ et 24 g de C donnant un rapport SiO₂/C de 3 avec un ajout de 4 g de nickel

4.1.6. Effet de l'ajout d'hydrogène

Comme on peut s'y attendre, la principale différence présente dans la figure 4-9 réside ici dans la présence d'espèces contenant de l'hydrogène, tels CH_4 , SiH , H_2 et H^+ . La présence de Si_2C à des températures plus basses que pour les autres cas est aussi observable. Enfin, la présence de silicium liquide est pratiquement nulle. Les courbes ont été réalisées en utilisant un débit massique de 2 g min^{-1} de mélange SiO_2/C et un débit volumique de 10 L min^{-1} d' H_2 , rapportés sur une base de 100 g.

4.1.7. Effet de l'ajout d' Y_2O_3

À première vue, lorsque l'on regarde la figure 4-10, la présence d' Y_2O_3 ne semble pas apporter quoi que ce soit comparativement à la configuration de base (figure 4-3). Toutefois, il est possible d'observer la présence d'espèces intermédiaires réactives comme le Si_2 et le Si_3 , qui est également observée lorsque de l'aluminium est ajouté (figure 4-6). Il est également important de mentionner que l'ajout Y_2O_3 permettra d'augmenter les émissions radiatives étant donnée sa faible énergie d'ionisation [K. S. Kim *et al.*, 2009], ce qui pourrait favoriser la vaporisation des réactifs.

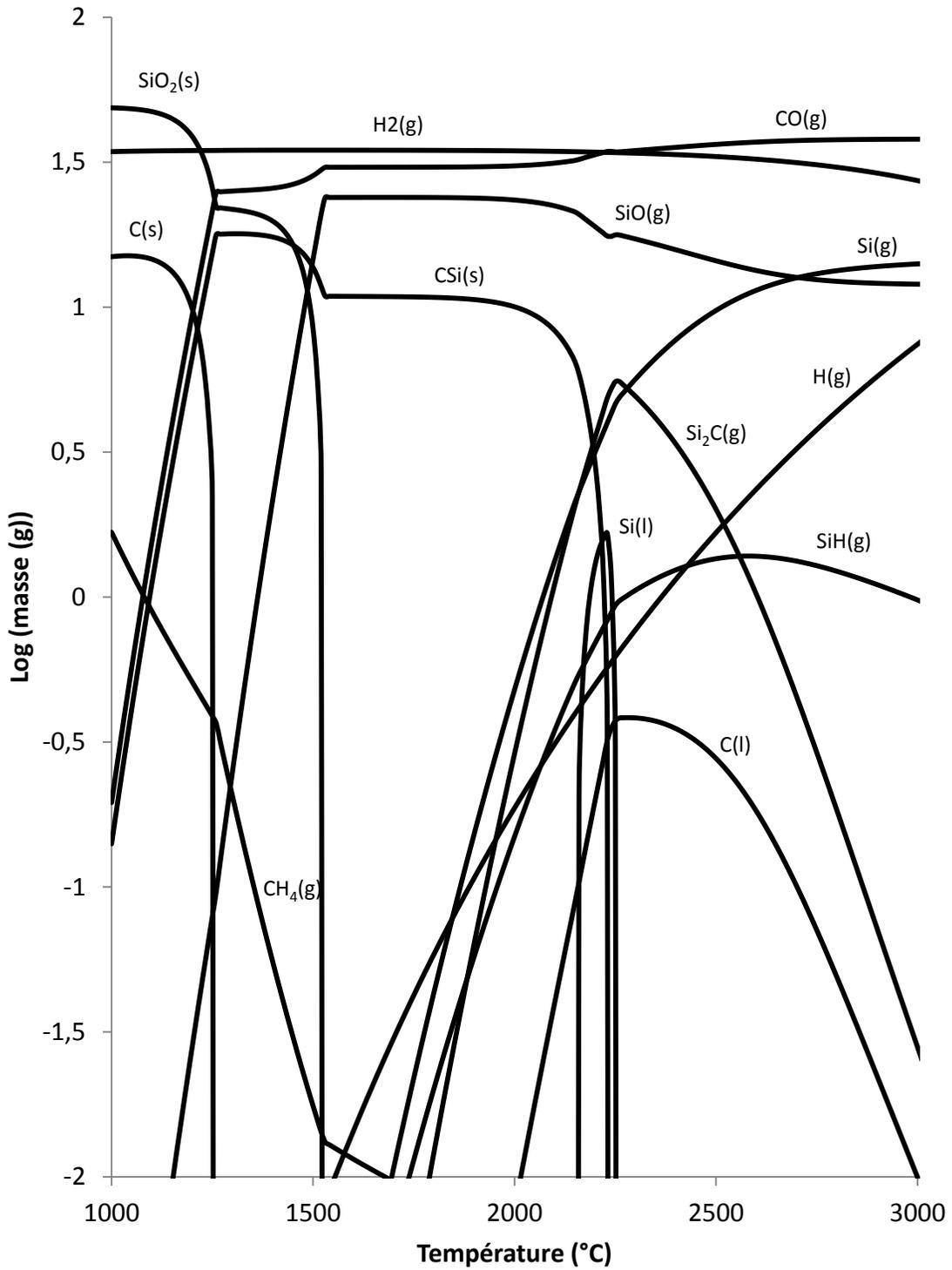


Figure 4-9 : Équilibre thermodynamique du système à 66 kPa, 48,9 g de SiO₂ et 16,3 g de C donnant un rapport SiO₂/C de 3 avec ajout de 34,8 g d'H₂

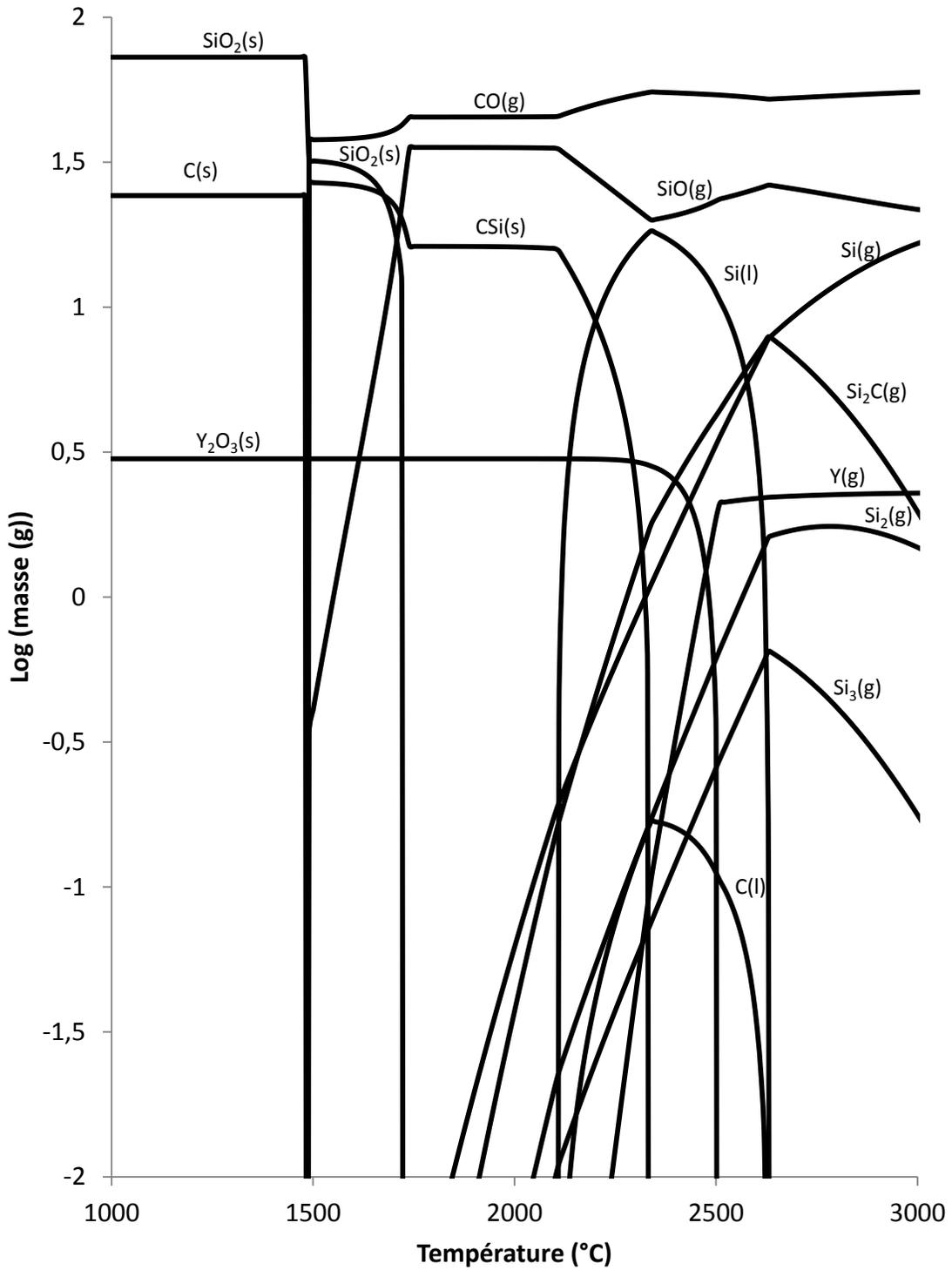


Figure 4-10 : Équilibre thermodynamique du système à 66 kPa, 72,75 g de SiO₂ et 24, 25g de C donnant un rapport SiO₂/C de 3 avec ajout de 3 g d'Y₂O₃

4.2. Principes fondamentaux associés au système chimique

Comme expliqué précédemment, il est nécessaire de comprendre quelles sont les conditions nécessaires à la synthèse de nano filaments de silicium pour optimiser la qualité et le rendement des produits désirés. Il est donc nécessaire de se pencher sur les différentes étapes réactionnelles pour être en mesure de définir les conditions optimales.

4.2.1. Vaporisation des espèces

Dans un premier temps, les intrants doivent être vaporisés lors de leur entrée dans la torche. Pour que la vaporisation soit complète, il est nécessaire que la température de vaporisation des intrants ne soit pas trop élevée et que la taille des particules soit suffisamment petite. Des tests préliminaires ont permis de valider que le noir de carbone M880 se vaporise complètement, et ce malgré sa température de vaporisation élevée. Il est donc possible de déterminer que la fumée de silice sera également vaporisée, étant donné sa température de vaporisation plus faible. Pour ce qui est des catalyseurs, le nickel, d'une taille de particules de moins de 1 μm a également été préalablement utilisé lors de tests préliminaires. L'aluminium ne présente donc pas un problème à ce niveau, sa température de vaporisation étant significativement plus faible. Pour ce qui est du fer, dont la température de vaporisation est similaire à celle du nickel, sa vaporisation devrait être complète malgré la plus grande taille des particules ($< 40 \mu\text{m}$). Il serait toutefois avisé de s'en assurer après suite aux tests en vérifiant la taille des particules de fer présentes dans les produits par microscopie électronique à balayage.

Tableau 4.1 : Températures d'ébullition des réactifs et catalyseurs métalliques

Matériel	T _f (°C)	T _{vap} (°C)	Référence
Noir de carbone	N/A	3733	a
Fumée de silice	1713	2950	b
Aluminium	660	2519	b
Fer	1538	2861	b
Nickel	1445	2913	b

a: Diagramme de phase *Factsage* du carbone
b: [Haynes, 2012]

De plus, il est important de considérer l'impact de la vaporisation des espèces sur le comportement de la plume plasma. En effet, A. Huczko et P. Meubus ont démontré que la vaporisation des espèces limitait le rendement des réactions effectuées sous plasma thermique inductif. L'étude, d'abord réalisée sur la réduction de l'oxyde de chrome [Meubus et Huczko, 1986] puis sur la réduction du SiO₂ [Huczko et Meubus, 1989], a permis de démontrer que la vaporisation des espèces avant leur entrée dans le plasma permet d'augmenter significativement le rendement des réactions. Toutefois, étant donné que les tests en alimentation solide ont été effectués avec un débit molaire près de 5 fois plus élevé que les tests en phase gazeuse, il est également possible que la différence de débit ait favorisé le rendement des tests en phase gazeuse. Cette étude permet toutefois de démontrer l'influence de la vaporisation des espèces sur le rendement des réactions de réduction par plasma. Par conséquent, l'influence du débit sur les produits obtenus sera vérifiée par l'expérimentation.

4.2.2. Carboréduction du SiO₂

Revenons plus en détails sur ce procédé, brièvement décrit à la section 4.1.1, en expliquant précisément le rôle des intermédiaires réactionnels. En se référant à [Dosaj *et al.*, 2000] et en adaptant l'ordre des réactions décrite dans l'article pour un réacteur par lots au réacteur plasma en continu qui sera utilisé dans le cadre du projet. La première réaction, ayant lieu avant même la vaporisation des espèces, est la synthèse de carbure de silicium, exprimée par l'équation 4.1. Une autre réaction indésirable pouvant se réaliser en parallèle est la formation de monoxyde de silicium, selon l'équation 4.2. Ces intermédiaires permettent respectivement de réaliser les réactions exprimées par les équations 4.3 et 4.4. Pour obtenir un rendement idéal, un temps de résidence suffisamment élevé est donc nécessaire pour que le SiC et le SiO résiduels réagissent à nouveau est nécessaire.





À la lumière de ces informations, il semble approprié de maximiser le temps de résidence et d'également maximiser la longueur de la zone de réaction. Dans cette optique, le débit du gaz porteur sera minimisé et l'installation de tubes de graphite aux parois du réacteur sera effectuée.

4.2.3. Dynamique des fluides

Dans le but de connaître le comportement des espèces au cours de leur passage dans un réacteur plasma inductif thermique, une étude [Colombo, Ghedini *et al.*, 2012] de la dynamique des espèces lors de la synthèse de nanoparticules de silicium a été réalisée par une simulation effectuée par le logiciel ANSYS FLUENT© et dont la validité a précédemment été vérifiée en comparant les résultats obtenus avec ceux recueillis expérimentalement par des sondes enthalpiques [Colombo, Deschenaux *et al.*, 2012]. On y compare 5 différentes géométries où le diamètre, l'angle d'ouverture (le haut du réacteur est conique dans cette simulation) et la longueur du réacteur sont différents, avec et sans gaz de trempe injecté axialement. Selon la simulation un diamètre plus grand et une longueur du réacteur plus élevée permettent d'augmenter la taille moyenne des particules obtenues. Enfin, un angle d'ouverture de plus de 15° favoriserait la présence de vortex, ce qui semble défavorable pour la synthèse de nanoparticules de silicium.

Une simulation similaire a également été menée par le groupe de recherche du Pr. Soucy [Alinejad *et al.*, 2012] sur un réacteur aux dimensions similaires à celui qui sera utilisé dans les présents travaux. La figure 4-11 montre le profil de température ainsi que le temps de résidence des espèces. Il est possible d'y constater qu'aucun vortex ne se forme aux endroits où le diamètre s'agrandit, soit au début du réacteur, dont le diamètre est plus élevé que celui de la torche, et au milieu, où un agrandissement de la section est provoqué par l'absence de réfractaire dans la section du bas. De plus, l'agrandissement au bas du réacteur ne sera pas présent lors de la tenue des tests, étant donné qu'un réfractaire sera également installé dans le bas du réacteur; il n'y aura donc pas de différence de diamètre entre les deux sections.

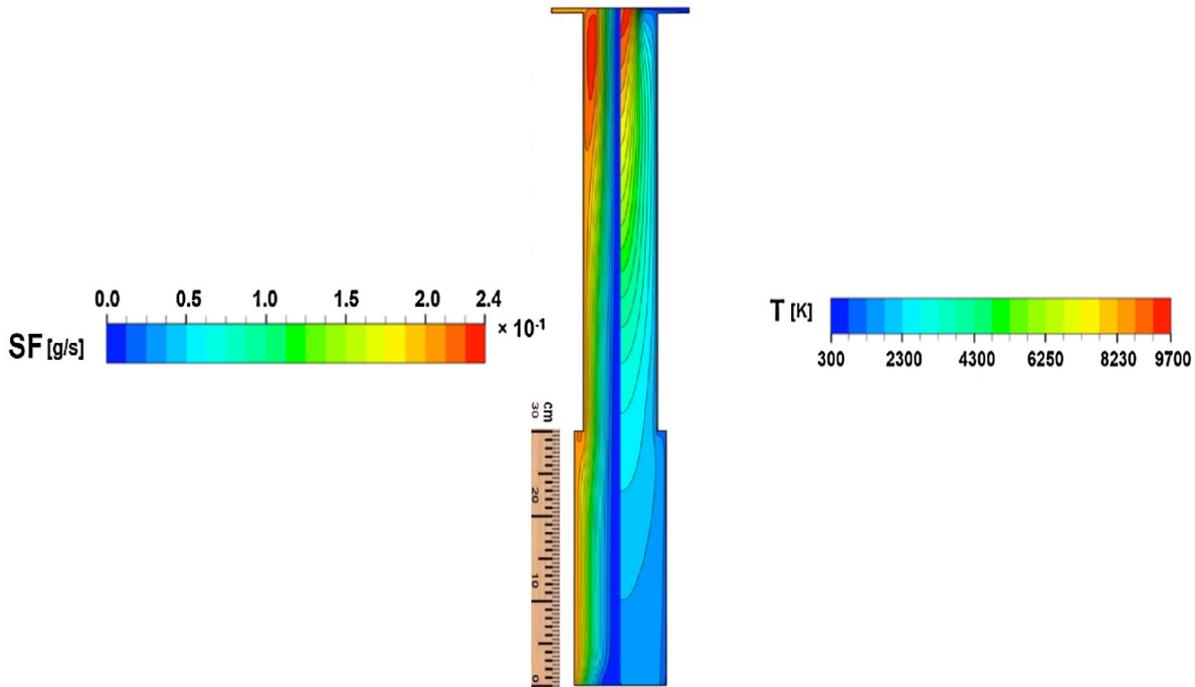


Figure 4-11 : Profils du réacteur utilisé par l'équipe du Pr. Soucy [Shahverdi *et al.*, 2013]

4.2.4. Croissance de nano filaments

Selon le mécanisme de croissance VLS, le silicium solubilisé à saturation dans un catalyseur métallique à l'état liquide ne pourra rester solubilisé au fur et à mesure que la température diminuera durant son séjour dans le réacteur. La croissance de nano filaments de silicium résultera de cette sursaturation. Dans le but de maximiser cette croissance, il est important de choisir les catalyseurs en fonction de la plage de température et de concentration en silicium où cette sursaturation a lieu. Cette information est obtenue en effectuant un diagramme de phase binaire du silicium et du catalyseur à l'aide du logiciel *FactSage*. Comme le profil de température en fonction de la hauteur d'un réacteur semblable à celui qui sera utilisé pour les tests a préalablement été déterminé par simulation (figure 4-12) [Alinejad *et al.*, 2012], il est alors possible de vérifier si la plage de sursaturation pour un catalyseur donné est adaptée pour le réacteur. Les diagrammes de phase, présentés à la figure 4-13, permettent de constater que la plage de sursaturation ainsi que la plage de température sont plus importantes pour l'aluminium. Toutefois, l'eutectique Al-Si à 850 K est relativement bas comparativement à ceux de Fe-Si et Ni-Si, qui sont respectivement à 1480 K et 1250 K. Il sera donc intéressant de

vérifier par l'expérimentation l'impact des catalyseurs sur la croissance de nano filaments de silicium.

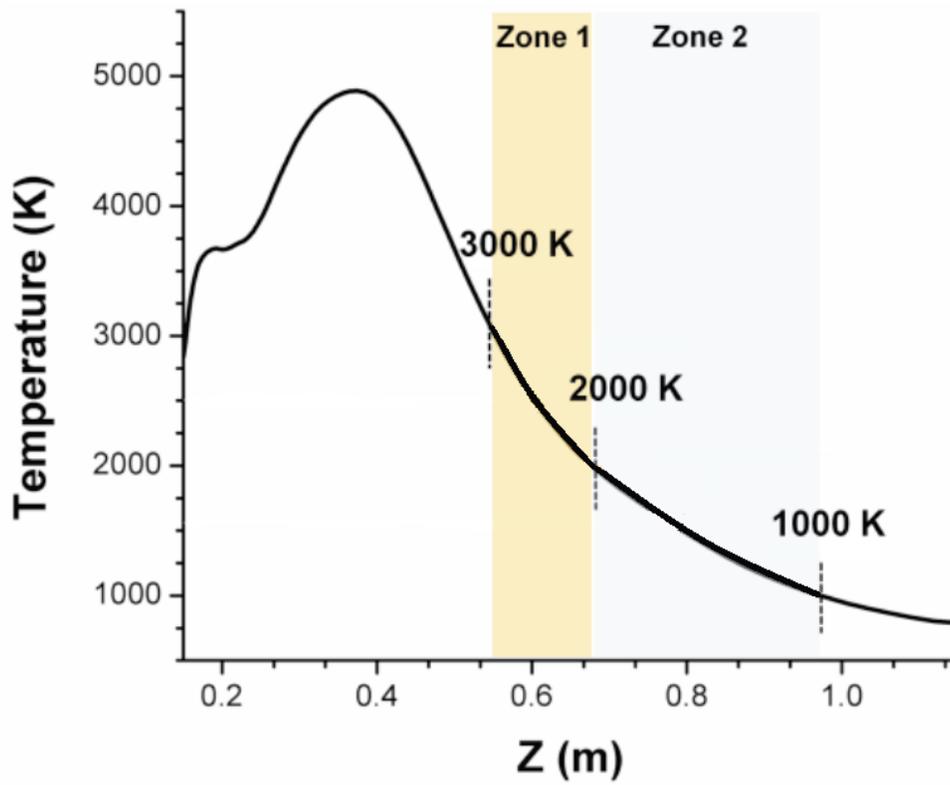


Figure 4-12 : Profil thermique du réacteur [Alinejad *et al.*, 2012]

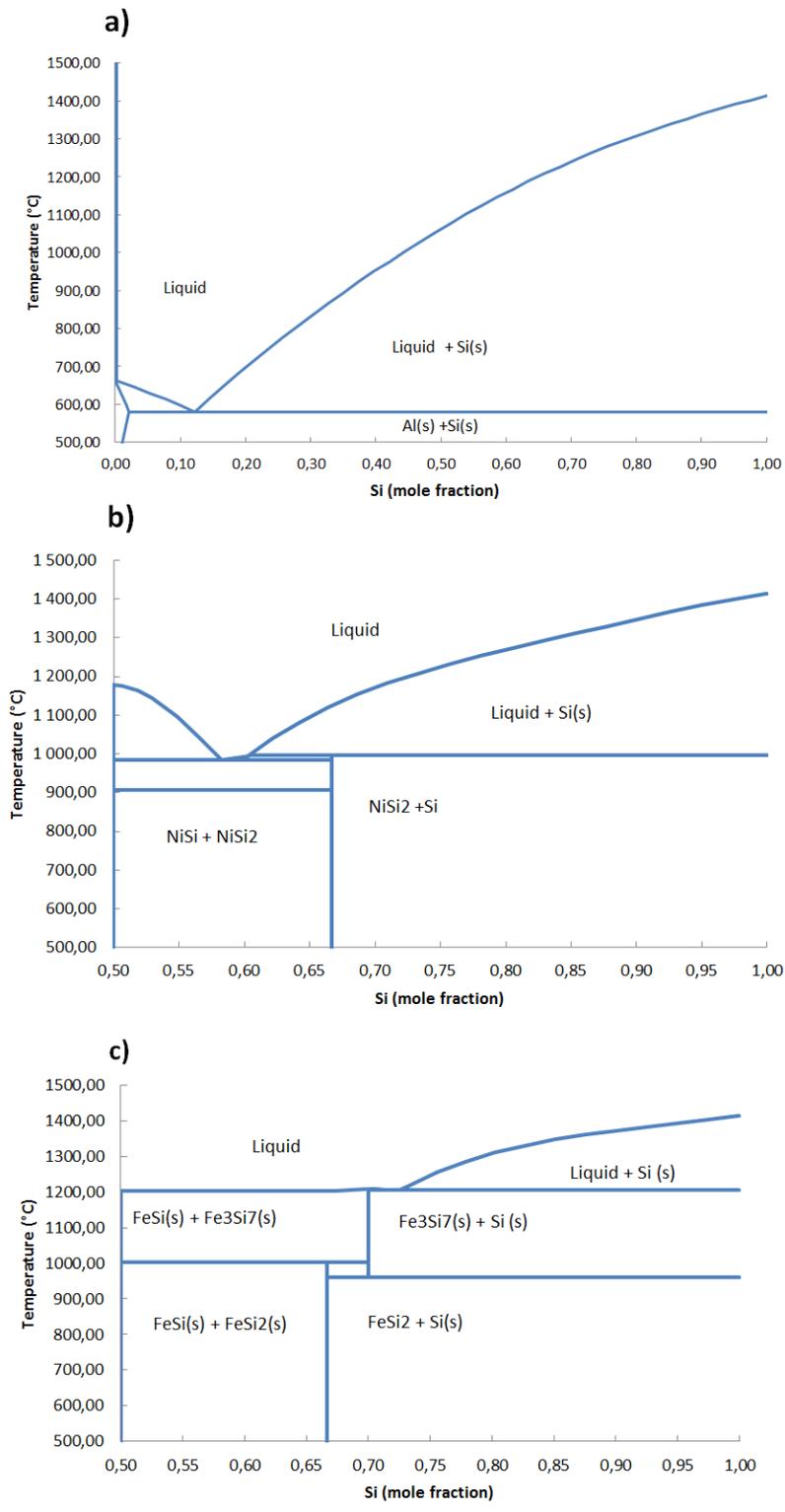


Figure 4-13 : Diagrammes de phase Al-Si (a), Ni-Si (b) et Fe-Si (c) à 66 kPa

4.2.5. Oxydation des produits

Comme expliqué dans la section 4.2.2, la formation de monoxyde de silicium est indésirable pour la synthèse de silicium métallique étant donné que le monoxyde créé doit être transformé en carbure avant de pouvoir former du silicium métallique. De plus, la présence de monoxyde de silicium dans le réacteur peut causer l'oxydation active du silicium, contrairement au CO, qui peut engendrer une oxydation passive. Comme expliqué dans [Nanri *et al.*, 1997], la corrosion passive se distingue par la formation d'une fine couche de SiO₂ formée à la surface de la particule qui en protège l'intérieur de l'oxydation, alors que l'oxydation active permet le dégagement de SiO sous forme gazeuse pour ensuite former des particules de SiO₂, jusqu'à ce que la particule de Si soit complètement consommée. Il est donc impératif d'empêcher la corrosion active d'avoir lieu. Comme la pression partielle de CO nécessaire pour passer en régime passif est de $1,8 \cdot 10^{-4}$ bar selon [Hebestreit *et al.*, 1996], soit 18 Pa, il est réaliste d'affirmer qu'une oxydation passive aura lieu lors de la synthèse.

Même si une oxydation passive peut sembler salutaire pour la préservation des particules de silicium, il est toutefois important de mentionner que la couche de passivation peut représenter un pourcentage élevé du volume des particules lorsque leur taille se situe sous les 100 nm de diamètre, ce qui sera assurément le cas dans le cadre du projet. Toutefois, il est possible de formuler l'hypothèse selon laquelle le silicium produit lors des tests avec catalyseurs sera solubilisé dans le catalyseur métallique dans la plage de température de 1500 °C à 2500 °C, où les cinétiques de corrosion sont élevées, alors que la croissance n'aura lieu qu'à des températures en dessous de 1500 °C selon la figure 4.14. Le silicium ne sera donc pas exposé à l'environnement oxydant présent à hautes températures, ce qui devrait permettre d'augmenter le rendement de ces tests comparativement aux tests sans catalyseurs.

5. Méthode expérimentale

5.1. Techniques de caractérisation utilisées

Plusieurs techniques ont été utilisées pour déterminer les propriétés physico-chimiques des différents produits obtenus. Parmi celles-ci, la diffraction des rayons X (DRX), la spectrométrie de dispersion d'énergie des rayons X (SDE), l'analyse thermogravimétrique (ATG), l'analyse de surface spécifique (BET) et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées au centre de caractérisation des matériaux de l'Université de Sherbrooke (CCM). De la microscopie électronique et des mesures de conductivité électrique ont été réalisées à l'Institut de Recherche en Énergie du Québec (IREQ) à Varennes et de la microscopie électronique à transmission (MET) a été réalisée au CHUS à Fleurimont.

5.1.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X a été utilisée sur tous les échantillons pour vérifier la présence de silicium. Tous les aspects concernant cette technique sont détaillés dans [Brandon et D.Kaplan, 2008] . Il sera ici question de traiter des généralités entourant l'utilisation de cette technique, des spécificités entourant son utilisation pour l'analyse des produits synthétisés dans le cadre de la présente recherche ainsi que ces limitations.

Le fonctionnement de cette méthode réside dans la propriété qu'ont les cristaux de diffracter un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde moindre que la distance inter planaire de ces derniers à des angles Θ entre le rayon incident et les plans atomiques respectant la relation de Bragg (équation 5.1).

Dans le cas présent, les poudres obtenues par synthèse plasma sont nanométriques et donc suffisamment fines pour être caractérisées par diffraction des rayons X. Cependant, la forte présence de phases amorphes empêche d'utiliser cette méthode pour effectuer une analyse quantitative, étant donné que les phases amorphes ne présentent de pics de par leur absence de structure cristalline, nécessaire pour la quantification. Il est donc important de spécifier que les patrons de diffraction permettent qualitativement de vérifier la présence de silicium et de comparer la présence d'amorphe avec le patron de diffraction de la matière première. Cette

technique permet donc de savoir rapidement si l'échantillon possède des caractéristiques intéressantes justifiant une caractérisation approfondie.

Au niveau de l'instrumentation, la configuration de l'appareil est de type Bragg-Brentano. L'échantillon est placé au centre dans un porte échantillon qui effectue un mouvement de rotation durant l'analyse. La radiation incidente est produite par un générateur de rayons X À 40 KV et 50 mA et une cible de cuivre, produisant un rayonnement $\text{Cu } \alpha$. Les fentes utilisées sont respectivement de 0,32 cm et 0,64 cm et un filtre de nickel est utilisé pour absorber préférentiellement la radiation $k\beta$. Les rayons sont diffractés sur le récepteur PIXEL 1D et l'acquisition se fait à l'aide du logiciel *Highscore Plus*. Enfin, la préparation du patron de diffraction est réalisée à partir du logiciel JADE 2010.

$$d = \frac{\lambda}{2 \sin\theta} \quad (5.1)$$

5.1.2. Imagerie par Microscopie Électronique à Balayage (MEB)

Il est ici question de tirer profit des interactions entre un faisceau incident d'électrons et l'échantillon à analyser. Lorsque les électrons frappent l'échantillon, ils peuvent être diffusés (collision élastique) ou bien absorbés (collision inélastique). Quand la collision est élastique, les électrons rétrodiffusés permettent d'effectuer de l'imagerie. Pour ce qui est des collisions inélastiques, l'électron peut être dévié, ce qui provoque l'émission de rayonnement continu de freinage (bremsstrahlung), ou aller arracher un électron de cœur, libérant un électron secondaire. Il est possible de faire de l'imagerie en captant ces électrons secondaires. Suite à cette ionisation, une désexcitation fait en sorte qu'un électron d'une couche externe comble le vide, ce qui a pour effet de dégager de l'énergie, soit sous forme d'un électron (Auger) ou de rayonnement X. Cette énergie de désexcitation est caractéristique à l'élément en question et permet d'effectuer de la spectroscopie. La technique de spectroscopie par dispersion d'énergie utilise justement le rayonnement X secondaire et sera traité dans une section ultérieure.

Pour ce qui est de l'imagerie, l'imagerie en électrons secondaires a été utilisée pour vérifier la présence de nano filaments. L'appareil Hitachi S-4700 a été utilisé. Le canon à électrons utilisé fonctionne par effet de champ à assistance thermique et a été utilisé à une tension d'accélération de 20 kV.

5.1.3. Spectroscopie d'émission des rayons X (SDE)

Cette analyse semi-quantitative permet de faire une analyse élémentaire des éléments de numéro atomique plus grand que 4. Le détecteur est intégré au microscope électronique utilisé pour l'imagerie. Les éléments tels C, N, O, Na, Al, Si, Cl, Fe, Ni, Cu et Y ont pu être analysés selon les essais. L'échantillon à analyser est normalement déposé sur une plaquette de silicium collée sur un collant de carbone. Un détecteur Oxford X-Max 500 mm² a été utilisé.

5.1.4. Analyse thermogravimétrique (ATG/ADT)

Cette analyse permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps, pour un profil de température donné. L'interprétation des courbes obtenues permet notamment de déterminer s'il y a présence d'oxydation, ce qui permettrait de confirmer la présence de silicium métallique.

L'instrument utilisé dans la présente recherche est un SETSYS2 400 de la compagnie SETARAM. Un creuset d'alumine d'un volume total de 170 µl a été utilisé comme récipient et un thermocouple de type Pt/Pt-Rh 20 % comme capteur de température. Dans le but d'éviter la nitruration des composés, un mélange d'argon et de 20 % d'oxygène est utilisé à la place de l'air. Une montée en température de 10 °C min⁻¹ avec une masse initiale de 10 à 12 mg et un débit de gaz de 40 sccm. En plus des produits synthétisés, les matières premières sont également analysées à titre comparatif.

5.1.5. Analyse de surface spécifique (BET)

Cette méthode permet de quantifier la surface spécifique d'un échantillon en mesurant l'adsorption d'azote de ce dernier. Les détails de la technique sont discutés dans [Gregg, 1982].

Les analyses ont été effectuées à l'aide de l'ASAB 2020 de *Micrometrics*. De 100 mg à 300 mg de poudre ont été nécessaires pour réaliser les analyses.

5.1.6. Analyse de conductivité électrique

Cette analyse, effectuée à l'institut de recherche en énergie du Québec (IREQ), permet de connaître l'évolution de la conductivité électrique d'un échantillon en fonction de la force appliquée sur celui-ci. Les résultats obtenus permettent de vérifier si l'échantillon testé

possède une conductivité suffisante pour être utilisé comme matériau d'anode et s'il la conserve lorsque soumis à de fortes contraintes mécaniques. Le modèle de conductimètre utilisé est le MCP PD-51 de *Mitsubishi Chemical Analytech*.

5.2. Montage expérimental

Le montage expérimental consiste en quatre parties, soit un système d'alimentation, une torche plasma, une chambre de réaction et des filtres métalliques poreux. Ces sections sont interconnectées selon l'ordre utilisé lors de la précédente énumération et les trois dernières sections sont refroidies constamment par un circuit d'eau de refroidissement. Une vue d'ensemble du montage est présentée à la figure 5-2.

5.2.1. Système d'alimentation

Le système d'alimentation est composé d'une trémie, d'un convoyeur à vis, d'une caisse de tête et d'un système de contrôle du débit. Ces sections sont représentées par les numéros 1 à 4, respectivement, dans la figure 5-1. La ligne pointillée représente un ajout effectué après le test 5 dans le but de régulariser le débit en début de synthèse. Au lieu d'envoyer la poudre dans le réacteur, il est également possible de l'envoyer dans un système de calibration, composé d'une balance, d'un filtre et d'une pompe à vide.

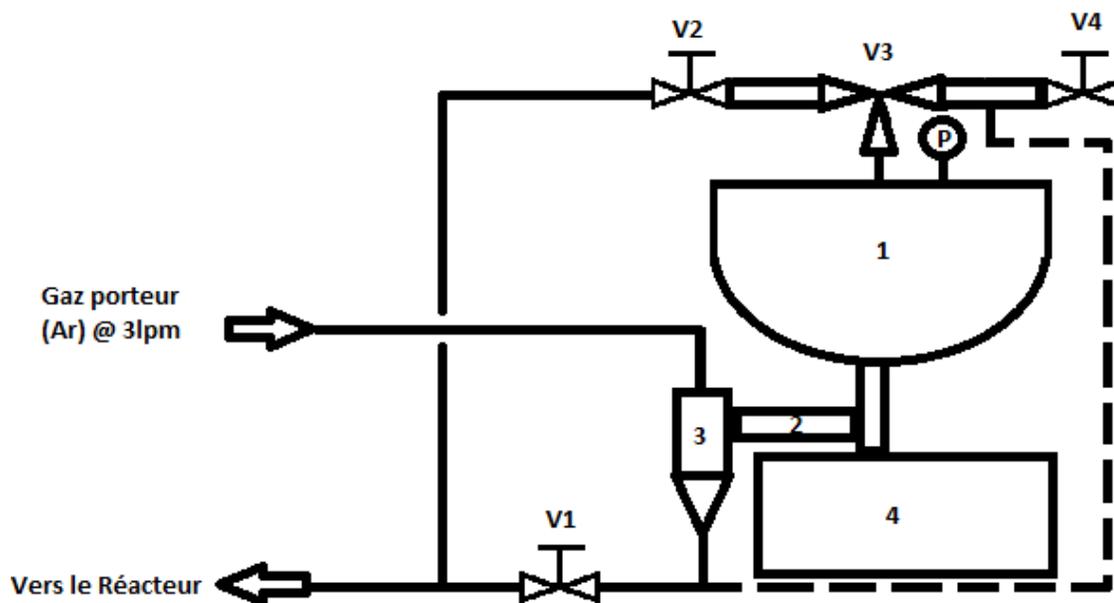


Figure 5-1 : Schéma descriptif du système d'alimentation

5.2.2. Torche plasma

Le but de la torche plasma est de fournir suffisamment d'énergie aux réactifs pour être en mesure de les vaporiser. Le transfert énergétique nécessaire à l'ionisation des gaz plasmagènes est effectué par induction, à une fréquence d'environ 3 MHz et une puissance de 40 kW. Le courant alternatif nécessaire est obtenu par un générateur de hautes fréquences refroidi à l'eau et il est acheminé à la torche par un tube de cuivre formant 5 tours autour de la zone de génération du plasma. On profite alors de l'effet de peau faisant en sorte que le courant haute fréquence ne circule que dans la périphérie du conducteur cylindrique pour utiliser le centre creux du tube de cuivre, où le courant ne circule pas, pour faire circuler de l'eau de refroidissement. À l'intérieur de la bobine ainsi formée se trouve deux tubes de confinement. Le tube interne, en quartz, contient le gaz central, qui est injecté tangentiellement pour former un vortex le protégeant contre les chocs thermiques. Le tube externe est en céramique, généralement en nitrure de silicium, et un gaz de gainage injecté axialement circule entre les deux tubes. Enfin, une sonde également refroidie à l'eau est insérée au centre pour injecter axialement la poudre, entraînée par un gaz porteur. L'habitacle de la torche est également refroidi par un autre circuit de refroidissement à l'eau. Les différents débits de gaz sont contrôlés par des rotamètres installés sur un panneau de contrôle et des débitmètres massiques sont également installés sur les différentes lignes pour mesurer précisément le débit, dont les valeurs sont affichées sur une interface *Labview*.

5.2.3. Chambre de réaction

La chambre de réaction est une structure cylindrique à double parois en acier inoxydable et refroidie à l'eau. Différents emplacements ont été fabriqués pour être en mesure d'instrumentaliser le réacteur ou bien de contrôler les conditions plasma, respectivement en insérant des thermocouples ou en ajoutant des gaz de trempe, par exemple. Il est également possible de fonctionner en «parois chaudes» en ajoutant des réfractaires à l'intérieur de la chambre de réaction. Une boîte à gants connectée à cette section et pouvant être inertée permet de recueillir les poudres sur les parois de la chambre ainsi qu'au bas du réacteur.



Figure 5-2 : Photo du réacteur plasma utilisé lors des tests.

5.2.4. Filtres poreux

Cette section est composée de trois filtres métalliques poreux en acier inoxydable de 5 μm de porosité dont la création d'un gâteau permet une filtration suffisante pour les particules nanométriques. Les gaz passent à travers les filtres et sont recueillis à la sortie, où une valve contrôlée par un système de régulation de la pression permet de moduler l'ouverture de la valve pour garder la pression constante. Une pompe à vide est installée en aval de la sortie des gaz. Une fois le test terminé, les poudres sont recueillies en injectant un gaz à contre-courant, faisant tomber la poudre dans la zone de récolte. Les filtres sont placés à l'intérieur d'une section en acier inoxydable à double parois et refroidie à l'eau.

5.3. Procédure expérimentale

La préparation des réactifs se fait en réalisant un mélange constitué de 3 g de fumée de silice (Sigma-Aldrich, 0.2-0.3 μm) pour 1 g de noir de carbone (Cabot, M880). À ce mélange peuvent être ajoutés des catalyseurs, dont la nature et le pourcentage sont indiqués dans le tableau 5.1. Les réactifs subissent ensuite deux tamisages, avec des ouvertures de 710 μm et 595 μm , respectivement. Le tamisage doit s'effectuer à la main, à l'aide d'un pinceau, car

l'utilisation d'un système automatique occasionne la formation d'amas de fumée de silice de plusieurs millimètres de diamètre à cause des vibrations générées par un tel système. Une fois la poudre tamisée, elle est placée au four à 110 °C pendant 24 heures dans le but d'enlever l'humidité.

La poudre est ensuite insérée dans la trémie du système d'alimentation. Le réacteur est alors opéré en mode préchauffé durant 20 min pour préchauffer les parois en graphite. Pendant ce temps, de la poudre est injectée dans le système de calibration. Une fois la préchauffe terminée, on opère le réacteur en mode synthèse et la poudre est injectée à raison de 1 g min⁻¹. Une fois la synthèse terminée, le réacteur demeure sous atmosphère d'argon et est refroidi pendant 3 h. Par la suite, la récolte du produit se fait aux parois du réacteur et aux filtres, par le biais de boîtes à gants préalablement inertées. Le produit est gardé inerte dans des contenants scellés et ces contenants sont entreposés dans une boîte à gants, également sous atmosphère inerte.

5.4. Conditions d'opération

Le tableau 5.1 présente les différents paramètres qui ont été utilisés pour les différents tests. Étant donné que certains de ces paramètres doivent être bien explicités pour comprendre leur signification, une courte description de ces derniers est effectuée.

Puissance désirée

La puissance désirée consiste en la puissance demandée au générateur. La puissance réelle délivrée peut varier légèrement à travers le temps.

Puissance moyenne soutirée

Il s'agit de l'énergie soutirée par l'eau de refroidissement parcourant le système. On fait ici l'hypothèse qu'il n'y a pas de pertes à l'environnement.

Débit de poudre désiré

Débit spécifié à l'alimentation. Le débit en temps réel peut varier.

Débit de poudre moyen

Débit calculé en divisant la variation de masse de réactifs avant et après le test par la durée de ce dernier. Cette valeur est généralement plus élevée que la valeur réelle comme une

quantité appréciable de poudres (jusqu'à 10 g) peut être rapidement entraînée dans les 30 premières secondes de la synthèse.

La séquence de tests choisie pour les présents travaux permettra d'évaluer l'influence de l'utilisation de catalyseurs métalliques, d'oxyde d'Yttrium ainsi que la variation de la composition des gaz de trempe.

Tableau 5.1 : Paramètres d'opération des tests

Test	Puissance désirée (kW)	Puissance moyenne soustrée (kW)	Débit de poudre désiré (g/min)	Débit de poudre moyen (g/min)	Débit gaz porteur (L min ⁻¹)	Débit d'argon central (L min ⁻¹)	Débit d'argon gainage (L min ⁻¹)	Débit d'hydrogène gainage (L min ⁻¹)	Débit d'hélium gainage (L min ⁻¹)	Durée de la synthèse (min)	Inertage des produits	Catalyseurs (fraction massique)
1	44	45	1	1	3	28	0	0	145	29	Non	Ni, Y ₂ O ₃ (traces)
2	44	44	1	0,7	2	28	0	0	145	48	Non	Ni, Y ₂ O ₃ (traces)
3	44	N/D	2	N/D	3	28	0	0	150	N/D	Non	0,1 Ni
4	42	43	2	2,1	3	28	0	0	148,5	37	Oui	Aucun
5	42	42	2	2,2	3	28	74,5	10,5	0	30	Oui	Aucun
6	42	41	2	2	3	28	0	0	147,5	30	Oui	0,03 Y ₂ O ₃
7	42	45	2	1,4	3	28	0	0	149	45	Oui	0,026 Ni, 0,075 Y ₂ O ₃
8	42	45	2	1,8	3	28	0	0	149	35	Oui	0,026 Fe, 0,075 Y ₂ O ₃
9	42	44	2	1,9	3	28	0	0	150	35	Oui	0,04 Al
10	42	44	2	3	3	28	0	0	150	60	Oui	0,04 Al
11	42	44	2	2,7	3	28	0	0	150	76	Oui	0,04 Al
12	42	45	2	1,2	3	28	0	0	150	50	Oui	0,04 Ni
13	42	44	2	1,2	3	28	0	0	150	52	Oui	0,04 Fe

6. Synthèse de nanofils de silicium par carboréduction thermique de la fumée de silice par plasma thermique inductif

Avant-propos

Auteurs et affiliation :

Pascal Lamontagne, ing. jr, Département de Génie Chimique et Biotechnologique, Université de Sherbrooke

Gervais Soucy, Ph.D, Professeur, Département de Génie Chimique et Biotechnologique, Université de Sherbrooke

Jocelyn Veilleux, Ph.D, Professeur, Département de Génie Chimique et Biotechnologique, Université de Sherbrooke

François Quesnel, ing. jr, Département de Génie Chimique et Biotechnologique, Université de Sherbrooke

Pierre Hovington, Ph.D, Institut de Recherche d'Hydro-Québec, 1800 Boul. Lionel Boulet, J3X 1S1, Varennes, Canada

Wen Zhou, Ph.D, Institut de Recherche d'Hydro-Québec, 1800 Boul. Lionel Boulet, J3X 1S1, Varennes, Canada

Karim Zaghbi, Ph.D, Institut de Recherche d'Hydro-Québec, 1800 Boul. Lionel Boulet, J3X 1S1, Varennes, Canada

Date d'acceptation : 25 mars 2014

Date de publication : 25 avril 2014

Revue : Physica Status Solidi A.

Titre: Synthesis of silicon nanowires from carbothermic reduction of silica fume in RF thermal plasma

Contribution de l'article au mémoire :

Une caractérisation des différents produits obtenus ainsi que l'analyse des différents résultats permet de bien comprendre l'influence de l'ajout de catalyseurs ainsi que la modification de la composition du gaz de gainage sur le rendement de la production de nano fils de silicium par injection de fumée de silice et de noir de carbone dans un plasma thermique inductif. On y explique également que, malgré des rendements semblables, les mécanismes de croissance des nano filaments catalysés à l'aide d'aluminium semblent différer de ceux catalysés par du fer ou du nickel. On y prouve enfin que les nano fils observés sont bel et bien à base de silicium et ne sont pas des nanotubes de carbone.

Les tests détaillés dans l'article ne sont pas classifiés selon la nomenclature utilisée dans le mémoire. Le tableau 6-1 permet donc de relier les tests discutés dans l'article à leur classification utilisée dans le mémoire.

Tableau 6.1 : Comparaison entre la nomenclature utilisée dans l'article et le mémoire.

Tests mémoire	Tests article
1	Non traité
2	Non traité
3	Non traité
4	A
5	B
6	C
7	Non traité
8	Non traité
9	Non traité
10	D
11	Non traité
12	E
13	F

6.1. Résumé

La fumée de silice, qui est un sous-produit de la synthèse de silicium de grade métallurgique, est un matériau à faible coût, à haute teneur en SiO_2 et à faible taille de particules ($< 1 \mu\text{m}$). Ces propriétés en font un excellent candidat pour une utilisation dans un système à plasma thermique inductif. Dans cet article, l'utilisation de la fumée de silice comme intrant pour la synthèse par plasma inductif thermique de matériaux d'anode à haute capacité de charge et pouvant conserver leurs propriétés après de nombreux cycles de chargement pour les batteries Li-ion est discutée. Dans le but d'obtenir ces matériaux, une carboréduction de la fumée de silice par une croissance en vol de nano fils de silicium est réalisée dans un réacteur plasma. L'impact de l'addition de catalyseurs et l'utilisation de différents gaz de gainage sur le rendement et les propriétés physico-chimiques des produits obtenus ont été investigués à l'aide de diffraction des rayons X (DRX), d'analyse thermogravimétrique (ATG), de microscopie électronique à balayage (MEB), de spectroscopie par dispersion d'énergie (SDE) et par microscopie électronique à transmission (MET). Les résultats des analyses ont permis de confirmer que l'addition de catalyseurs métalliques a un effet significatif sur la synthèse. En effet, la formation de nano fils de silicium est observée et le rendement de la carboréduction subit une amélioration de 300 %. Les mécanismes menant à la formation de nanofils de silicium sont également discutés dans la section des résultats.

6.2. Abstract

Silica fume, which is a by-product of metallurgical-grade silicon production, is a low cost material with high SiO_2 concentration and small particle size ($< 1 \mu\text{m}$). These properties make it a good candidate for radio-frequency (RF) thermal plasma processing. In this article, the use of silica fume as a reactant is promoted for the RF thermal plasma synthesis of high charge capacity, high cyclability anode materials for lithium-ion batteries. In order to obtain these materials, the carboreduction of silica fume is followed by an in-flight growth of silicon nanowires in the plasma reactor. The impact of the addition of catalysts and the use of different plasma gases on the yield and the properties of the product has been investigated by X-ray diffractometry (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), scanning electron microscopy (SEM), energy dispersion spectrometry (EDS) and transmission electron microscopy (TEM). It is found that the addition of metal catalysts has a significant

effect on the synthesis. It not only promoted the formation of silicon nanowires, but also improved the yield of the reaction upwards of 300 %. An insight on the mechanisms leading to the silicon nanowires formation is also discussed in the results section.

6.3. Introduction

Development of high charge density anode materials for use in lithium-ion batteries could be a crucial step into making the electric cars a viable solution for long distance travels. In fact, current batteries do not have the necessary energy density to compete with gasoline as the most convenient energy source. From all possible candidates as high capacity anode materials, silicon has been preferred in many research projects because of its high theoretical charge capacity (4200 mAh g^{-1}) [Epur *et al.*, 2012; Kasavajjula *et al.*, 2007] . However, lithiation of silicon results in a volumetric expansion up to three times of its initial volume, which causes the degradation in structural integrity, resulting in poor cycling capability [Epur *et al.*, 2012; Szczech et Jin, 2011; Gohier *et al.*, 2012; Y. Q. Zhang, Xia, Wang, Mai, Shi, Tang, Li *et al.*, 2012] .

Many research projects have been focused on finding a way to minimise the negative effects of this volumetric expansion. Synthesis of many forms of silicon nanoparticles have been reported in the past years and their performances vary according to their morphology (nanowires [Y. Fan *et al.*, 2013; V. Schmidt *et al.*, 2010; Y. Wu et Yang, 2001; Kohen *et al.*, 2012; V. T. Pham *et al.*, 2011] , nanotubes [Pei *et al.*, 2010; M. Taghinejad *et al.*, 2013] or nanoparticles [So *et al.*, 2013; Oh *et al.*, 2012; Jang *et al.*, 2010; Shen *et al.*, 2003]) and their functionalization (silicon oxide coated [V. T. Pham *et al.*, 2011; Shimoi et Tanaka, 2012] , embedded in graphene [Y. Q. Zhang, Xia, Wang, Mai, Shi, Tang, Li *et al.*, 2012; W. Li *et al.*, 2013] or silicon coated carbon nanotubes [Epur *et al.*, 2012; Y. Fan *et al.*, 2013; Gohier *et al.*, 2012]). Some of these combinations have proven to be effective as high charge capacity and high charge retention anode materials. However, the synthesis of most of these forms relied on the use of costly silicon precursors [Y. Fan *et al.*, 2013; Colombo, Ghedini *et al.*, 2012] or highly reactive gases at atmospheric conditions like SiH_4 or SiCl_4 [So *et al.*, 2013; M. Taghinejad *et al.*, 2013; Oh *et al.*, 2012; Praturi *et al.*, 1977; Jang *et al.*, 2010; Shen *et al.*, 2003; Kohen *et al.*, 2012; Gohier *et al.*, 2012; Epur *et al.*, 2012] .

The use of amorphous silicon dioxide (SiO_2) as a reactant is a viable alternative as it is a low cost and safe reactant, but it comes with a significant challenge: reducing the oxide prior to synthesizing the nanoparticles. Two main reactions to reduce silicon from silicon dioxide in a plasma reactor have already been investigated: the first one is by carboreduction [Coldwell et Roques, 1977] and the second is by hydroreduction [Huczko et Meibus, 1989].

Carboreduction process can achieve a maximal yield of 97 % when realised at 6000 K with 2 moles of carbon per mole of silicon dioxide according to Mexmain et al. [Mexmain *et al.*, 1983]. However, experimental results obtained by Coldwell demonstrate a yield as small as 15 % at optimal operating conditions [Coldwell et Roques, 1977]. This low yield can be limited by the vaporisation the reactants and by the oxidation of synthesized Si before quenching.

Hydroreduction process performed by Huczko *et al.* [Huczko et Meibus, 1989] showed good results for partially reducing the silicon dioxide to silicon monoxide but silicon peaks were not observed by XRD. Maximum yield was achieved by vaporising the silicon dioxide prior to its injection in the torch. This shows once again the limiting role of the vaporisation of the reactant and it also means it has to be given extra attention.

In the present study, the vaporization of the reactants will be facilitated by using silica fume with agglomerates mean diameter ranging from 100 to 300 nm as silicon dioxide source and carbon black as a carbon source. Also, in order to minimize the oxidation of produced silicon, the impact of the addition of metal catalysts will be analysed. In fact, according to the vapour-liquid-solid (VLS) mechanism of silicon nanowire growth [V. Schmidt *et al.*, 2010; Y. Wu et Yang, 2001], it is believed that the produced silicon will be solubilized in the liquid droplet of the metal catalysts in the high temperature zone of the reactor, limiting its contact with reactive gases such as SiO. As the produced particles will be quenched, solubility of Si in the metal catalyst will drop, precipitating excess Si and forming silicon nanowires.

Al, Fe and Ni were selected to be tested as metal catalysts. Their Si-X phase diagrams have been realized with *FactSage*TM software and are shown in figure 6-1. All three catalysts were considered as interesting candidates by Schmidt *et al.* [V. Schmidt *et al.*, 2010] for different

reasons. Al does not form a silicide and possesses a good VLS temperature and concentration range. Although Fe and Ni do not have a Si-X phase diagram displaying such potential as Al relative to the concentration range and liquid temperature interval, they have been reported as effective candidates for nanowire growth.

The addition of Y_2O_3 was also investigated in order to test if it promotes the growth of silicon nanowire by increasing radiative emissions from the plasma due to its low ionisation potential.

6.4. Experiments

The tests were realised with the experimental setup illustrated in Figure 6-2. It consists of a 3 MHz, 50 kW RF plasma torch (PS-50, TEKNA Plasma Systems, Canada), a graphite lined water cooled reactor section and a porous metal filter section.

Experimental conditions consist of an operating pressure of 66 kPa, an input power of 40 kW and gas flow rates as detailed in Table 1. Carrier gas flow rate was limited to 3 l min^{-1} in an effort to reduce the impact of the vaporisation of the species by minimizing the thermal load. These conditions were established by a combination of computer modelling and experimentation and are believed to be a good starting point for the effective carbon reduction of silica fume and the growth of silicon nanowires.

Feedstock was composed of a mass fraction of 0.25 of carbon black (Cabot, M880) and 0.75 of silica fume (Sigma-Aldrich, 0.2-0.3 μm). Tests were realized with no modifications (test A), change of gas composition (Table 6-1) and addition of catalysts (Table 6-2). The resulting feedstock was injected pneumatically to the torch via a 1 cm diameter transparent tube and the feed rate was controlled with an electrically driven infinite screw power feeder.

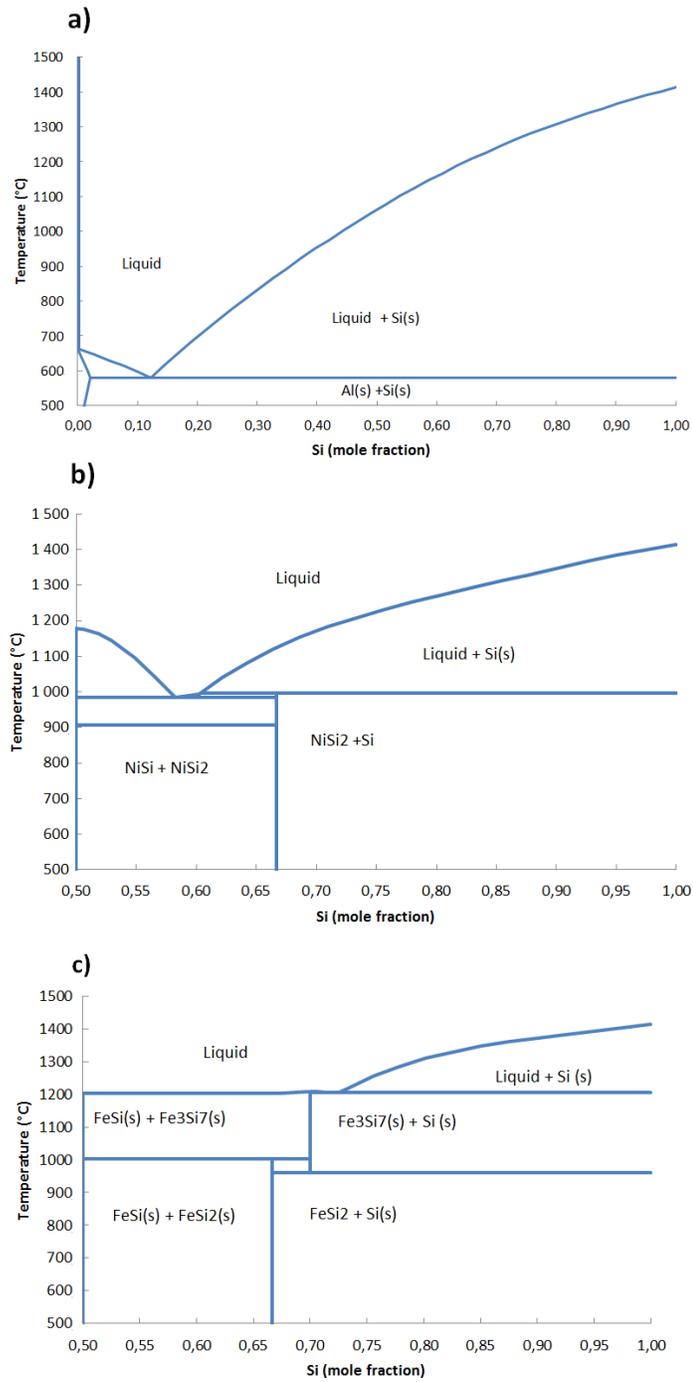


Figure 6-1 : Phase diagrams of (a) Al-Si, (b) Ni-Si and Fe-Si (c).

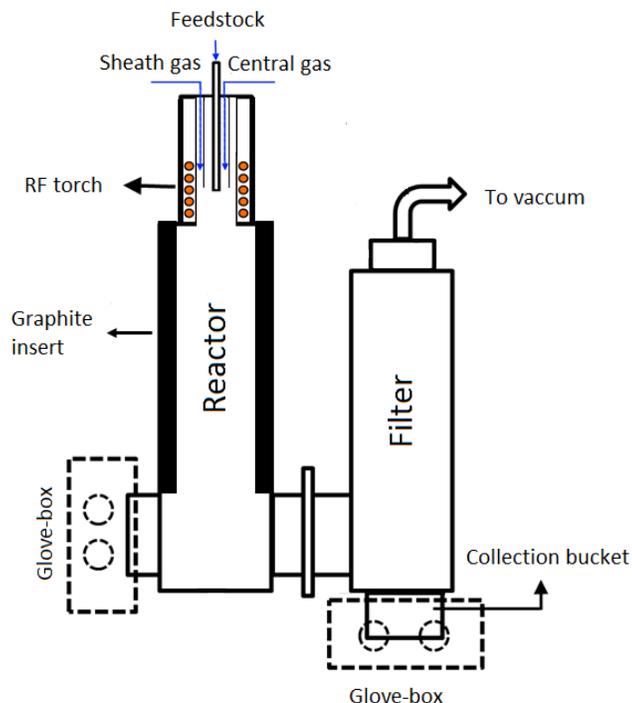


Figure 6-2 : Schematic of the experimental setup.

Table 6-1 : Gas feed rates for the RF thermal plasma system

gas type	Test B	Tests A, C, D, E and F
central gas ($l\ min^{-1}$)	27.5 (Ar)	27.5 (Ar)
sheath gas ($l\ min^{-1}$)	75 (Ar), 10 (H_2)	150 (He)

Table 6-2 : Mass fraction of catalysts in tests C, D, E and F.

Test	Catalyst content
A	No catalyst
B	No catalyst
C	0.03 Y_2O_3
D	0.04 Al
E	0.04 Ni
F	0.04 Fe

Synthesized products were put in hermetic glass containers within an inert glove box, preventing its contact with ambient atmosphere as to maximize its chemical stability prior to characterization. As produced particles morphology, crystallinity and composition were analyzed by various characterization methods. Morphology of agglomerates and elementary

composition were analyzed by Scanning Electron Microscopy (SEM, Hitachi S-4700) using Secondary Electron (SE) imaging, Backscattered Electron (BSE) imaging and Emission Dispersive Spectroscopy (EDS, Oxford X-Max 500 mm²). The morphology of the nanoparticles was obtained by Transmission Electron Microscopy (TEM, Hitachi H750). X-ray diffraction (XRD, PANalytical X'Pert PRO MPD) was used to analyze the crystallinity of the produced silicon nanowires and thermogravimetric analysis (TGA, SETARAM SETSYS 2 400) was performed to quantify the presence of Si.

6.5. Results

6.5.1. Base case

The test realised with carbon black and silica fume only will be referred to as test A. XRD analysis of the product (figure 6.3) revealed that the sample was almost completely amorphous, as the (1, 1, 1), (2, 2, 0), (3, 1, 1) and (4, 0, 0) planes, corresponding to diffraction angles 28.4°, 47.3°, 56.1° and 67.1° of Si [So *et al.*, 2013] were barely visible. Thermogravimetric analysis (figure 6-4 (a)) revealed an amorphous carbon weight fraction of 0.23 as a 23 % weight loss is denoted between 400 °C and 750 °C (white box). A weight gain of 2.2 % occurred after the carbon weight loss and can be used to calculate silicon content, as expressed in equation 1, as w_1 is the mass fraction before the weight gain and w_2 is the mass fraction after the weight gain. Calculations are made between 750 °C and 1250 °C (grey box) as oxidation of nanometric silicon is considered to take place completely in this temperature range. A mass fraction of 0.019 is obtained. This calculation can be made considering silica fume does not react when exposed to the temperature ramp and that amorphous carbon is consumed before the weight gain caused by silicon oxidation occurs. TGA of feedstock proved in fact that absolute weight variations in the temperature range used for the calculations are negligible (< 0.2 %). This variation would lead to an absolute error of 0.0018 due to error propagation when implemented as Δw_{err} in equation 1.

$$w_{Si} = \left[(w_2 - w_1) - \Delta w_{err} \right] \frac{M_{Si}}{M_{O_2}} \quad (6.1)$$

6.5.2. The effect of plasma composition

As shown in table 6-1, the sheath gas composition of test B is modified from He to a mixture of Ar and H₂. As with test A, no silicon nanowire growth is observed. XRD pattern also demonstrate that no polycrystalline silicon has been produced during the synthesis while Si peaks were observed for test A (figure 3). This can be explained by the higher quenching rates obtained because of the good thermal conductivity of He, which is vital to avoid back reactions such as oxidation of the produced Si [Boulos, 1991] . Remaining tests were thus performed with He as sheath gas.

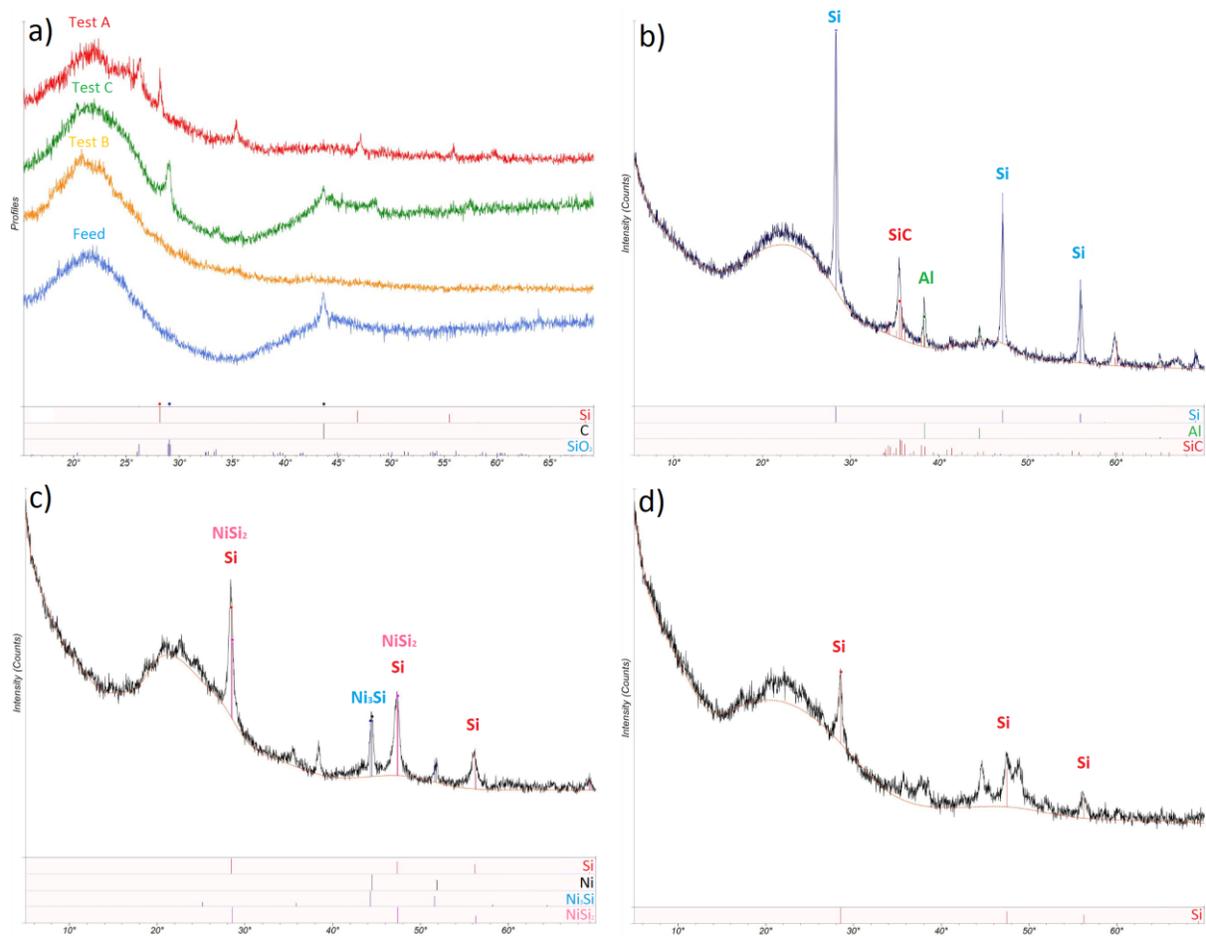


Figure 6-3 : DRX patterns of feed (a) and tests A, B and C (a, D (b), E (c) and F (d)

6.5.3. The effect of Y_2O_3 addition

When Y_2O_3 is used without metal catalysts in test C, crystalline SiO_2 is produced instead of Si, as demonstrated by the XRD pattern (figure 6-3). Addition of Y_2O_3 in subsequent tests was then abandoned as it is detrimental to carbon reduction of silica fume.

6.5.4. The effect of metallic catalyst addition

Tests D, E and F were realized with a mass fraction of 0.04 of metallic catalysts. Analysis of the characterisation results not only revealed the presence of silicon nanowires, but also improved the yield of the carbon reduction reaction.

This can be easily observed as the XRD patterns obtained with these tests (figure 6-3) have higher Si peaks than the base case. Moreover, it is clear that each catalyst has a different effect on silicon nanowire formation as Si peaks differ from one test to another.

Test D (figure 6-3 (b)) is clearly the most crystalline sample, as peaks are clearer and more intense than any other test. On the other hand, a small presence of silicon carbide is noticeable. Moreover, a small Al peak is detected as Al catalyst does not form any silicide.

Test E (figure 6-3 (c)) silicon peaks are overlapping with the $NiSi_2$ peaks as its phase pattern is similar to that of Si. It is then possible that the Si content is over evaluated because of the possible presence of $NiSi_2$. A similar situation occurs with the Ni_3Si peak as it could be unreacted Ni. This would be coherent with the phase diagram previously reported in figure 6.1.

Test F XRD pattern (figure 6-3 (d)) is composed of smaller Si peaks which indicate that the product is less crystalline. Other smaller peaks cannot be identified with acceptable certitude and are probably showing the presence of iron silicide or unreacted iron. It is important to mention that all the tests still show presence of an important amorphous content, meaning the carbon reduction is not completed.

Thermogravimetric analysis was used to attest and verify the polycrystalline silicon content by the same method used in the base case. The results are expressed in Figure 6-4. However, the metal catalysts present in the product could also oxidize and falsify the results if their oxidation mechanism is not properly accounted for.

Simple calculations show that a mass fraction of 0.04 of Ni in the product of test E (figure 6-4 (c)) may cause a maximum weight gain of 1.1 % of the total mass if Ni is completely oxidized to NiO. Similarly, the maximum weight gain is 1.7 % in test F (figure 6-4 (d)) if Fe is completely oxidized to Fe₂O₃. According to TGA performed on Ni nanoparticles [Shahverdi et Soucy, 2012] , the oxidation of nanometric nickel occurs at the temperatures below 750 °C, meaning that the weight gain at temperatures higher than 750 °C would be caused solely by the oxidation of metallic silicon, just like test A (figure 6-4 (a)). Also, 70 % of the nanometric iron will be oxidized before 750 °C, and the remaining 30 % of the weight gain occurs between 750 °C and 1250 °C [He *et al.*, 2012] . This means that a 0.5 % weight gain in the silicon oxidation zone (gray box) is explained by Fe oxidation and therefore need to be subtracted before calculating Si content. According to equation 1, calculated Si mass fraction is 0.058 for test E and 0.058 for test F.

Quantification of Si from test D (figure 6-4 (b)) cannot be done in the same way as the oxidation of the remaining non-oxidized Al occurs in the liquid phase at higher temperatures, which cause an overlapping with the Si weight gain. However, the oxidation mechanism is well defined [Granier, 2005] and shows that nanometric Al will have a weight gain of 50 % from 750 °C to 1250 °C when exposed to a temperature ramp of 10 °C min⁻¹. As a mass fraction of 0.04 of Al is used, it is possible to state that a weight gain of 2.0 % will be caused by the oxidation of Al. It is then possible to calculate a Si mass fraction of 0.058. If this 2.0 % weight gain had not been subtracted to the total weight variation, a Si fraction of 0.076 would have been obtained, leading to a 31 % absolute error. This shows one again how important it is to quantify the catalyst weight gain when performing such analysis.

TGA also proves that synthesized nanowires are not made of carbon, as weight loss caused by oxidation of such morphologies occurs between 300 °C and 450 °C [Shahverdi et Soucy, 2012].

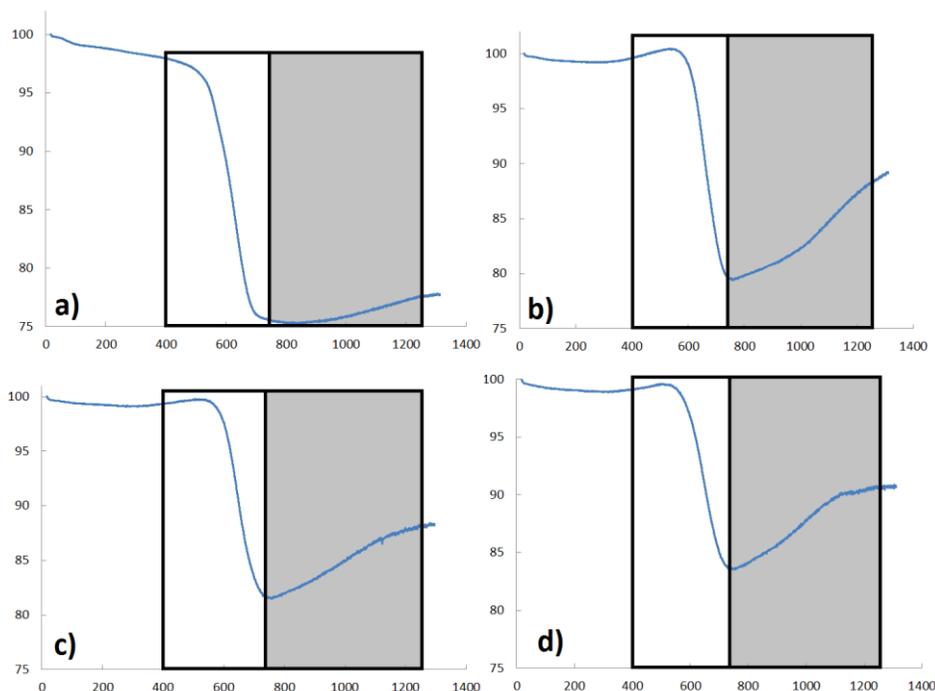


Figure 6-4 : TGA analysis of test A (a), test D (b), test E (c) and test F (d) using a $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$ temperature ramp with 20 % O_2 and 80 % Ar.

The combination of SE imagery and EDS permitted to verify the homogeneity of the synthesized products. The examination of the spectrum of test D showed in figure 6-5 demonstrates the presence of carbon rich phases, meaning that the obtained products are heterogeneous. It is also interesting to see that initial SiO_2 is reduced to $\text{SiO}_{0.33}$ according to the sum spectrum. The same observations have been made with tests E and F. Table 6-3 provides numeric values of atomic percentages of the different elements detected by EDS in figure 6-5.

Higher magnification BSE image of test D provided by P. Hovington from the *Institut de Recherche d'Hydro Québec* (figure 6-6) shows the presence of synthesized Si nanowires. Heterogeneity of the product is visible as structures in the upper-left corner can be identified as carbon black, which confirms the observations made with figure 6-5.

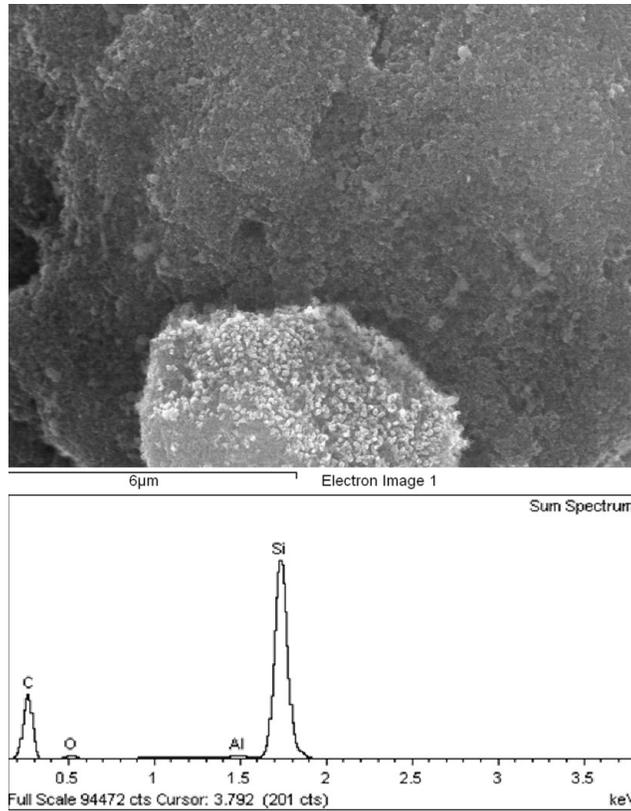


Figure 6-5 : EDS spectrum of test D with corresponding SE image

Table 6.3: Atomic percentages of C, O, Al and Si of figure 6-5.

Élément	C	O	Al	Si
Atomic %	86.78	3.39	0.08	9.75

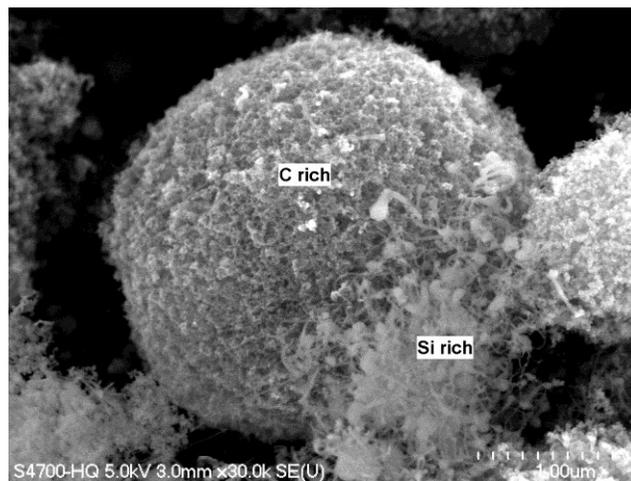


Figure 6-6 : SE image of test D (*Institut de Recherche d'Hydro Québec*)

Transmission electron microscopy of the products (figure 6-7) shows that all the tests containing metal catalysts have produced silicon nanowires. This is interesting as it confirms that silicon is in fact solubilized in the catalysts in the high temperature zone and then precipitates in the quenching zone as its solubility diminishes. It also comforts the hypothesis that Si is less prone to oxidation when solubilized metal catalysts as XRD patterns shows stronger Si presence and TGA reveals that the reduction yield is three times higher when metal catalysts are used.

Lower magnification images show that Al grown nanowires (a) tend to be formed in packs of nanowires, while Ni (c) and Fe (e) grown nanowires tend to be formed individually.

Higher magnification reveals the apparent origin of this phenomenon: condensed catalyst particles in test D (b) display a diameter of an order of magnitude larger than those in tests E (d) and F (f). Since the observed mean diameter of the nanowires is of the same order of magnitude (15 nm for tests E and F and 40 nm for test D), it is reasonable to suppose that larger catalyst particles are able to trigger the growth of multiple wires at the same time. It is yet not possible at this point to explain why test D tend to produce larger condensed catalyst particles. Another difference in the nanowires constitution is also visible on higher magnification pictures as it seems that Al tend to produce wires with more surface defects than the two other catalysts.

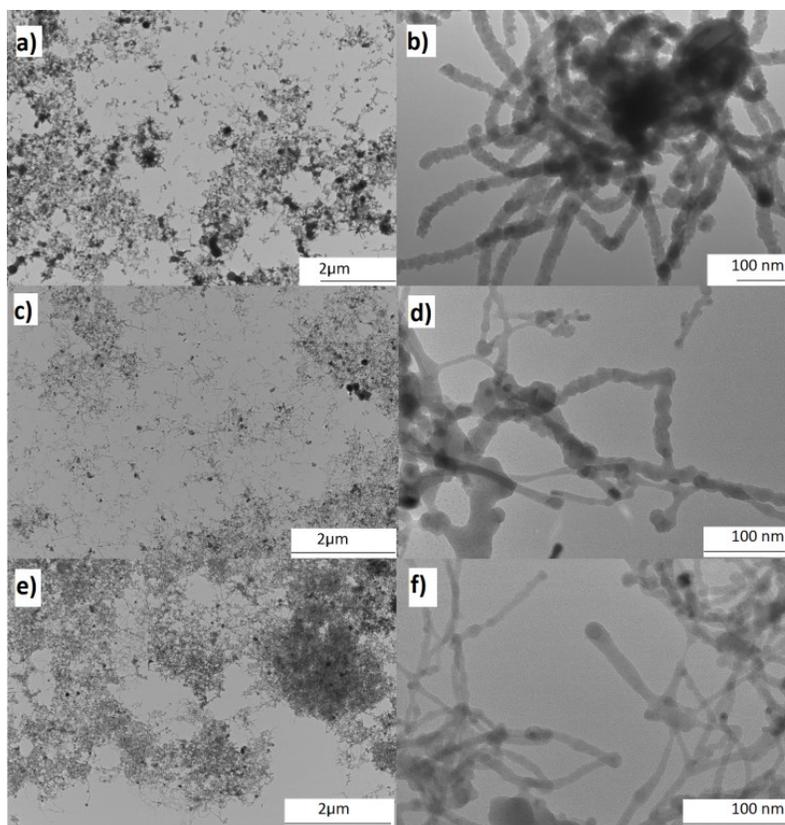


Figure 6-7 : TEM images of respectively low and high magnifications of tests D ((a) and (b)), E ((c) and (d)) and F ((e) and (f)) at 80 kV. Dark areas on low magnification images are agglomerations of nanowires.

6.6. Conclusions

Carboreduction process of silica fume followed by the growth of silicon nanowires in a RF thermal plasma reactor have been investigated using different metal catalysts and gases.

It was first demonstrated that the products synthesized without catalysts contain low Si content and do not show any presence of Si nanowires.

Tests realized with metal catalysts provided interesting results as carboreduction was more than 3 times more efficient with all the three catalysts (Al, Ni and Fe). TGA showed that mass fraction of Si content was constant for tests D (Al), E (Ni) and F (Fe) (0.058). This shows that all three catalysts have a comparable impact on effectiveness of the carboreduction of silicon.

However, it was proven that the Si nanowires growth mechanism differ from one test to another. TEM analysis showed a difference in the growth of Si nanowires with Al as a catalyst,

as multiple nanowires emerge from a catalyst particle of an order of magnitude larger than those observed for Fe and Ni catalysed growth. Also, XRD analysis revealed that test D (Al) silicon peaks were higher but narrower than for tests E (Ni) and F (Fe). This phenomenon can be explained by the smaller diameter of Ni and Fe grown nanowires, making them less detectable by the XRD. Finally, SEM analysis demonstrated that the products are heterogeneous as carbon rich phases are observed.

6.7. Acknowledgements

This research was made possible with financial help of the Natural Sciences and Engineering Research Council of Canada (NSERC) and the Institut de Recherche en Énergie du Québec (IREQ). Special thanks to André Bilodeau for the operation of the plasma reactor and for all the help on developing good working practices, and to Dr. Alireza Hekmat and François Allard for enlightening ideas and support for realizing preliminary study.

7. Autres résultats et informations

7.1. Classification détaillée des échantillons

Les échantillons ont été classés selon un système à un chiffre suivi de deux lettres. Le premier chiffre spécifie le numéro du test, la première lettre l'endroit où l'échantillon a été recueilli («R» pour le réfractaire, «F» pour les filtres et «B» pour le bas du réacteur) et la seconde lettre indique si l'échantillon a été conservé sous atmosphère inerte («I») ou à l'air ambiant («O»). Les échantillons recueillis au réfractaire et au bas du réacteur étaient conservés principalement afin d'effectuer les bilans massiques. Les tests 4 à 13 ont été recueillis dans un environnement inerte.

7.2. Résultats des analyses BET

Avant de démarrer l'analyse, l'hypothèse fut émise qu'il n'y aurait peu ou pas de variation entre les tests étant donné la quantité non négligeable de noir carbone non réagi toujours présent dans les produits et ayant une surface spécifique beaucoup plus élevée. Cette hypothèse fut confirmée alors que le test 4, qui ne contient aucun nano fil de silicium, et le test 10, qui en contient significativement, obtiennent la même surface spécifique, soit 124 m²/g. Une purification des produits serait donc nécessaire dans le but de trouver la surface spécifique réelle des nano fils de silicium.

7.3. Résultats des tests de conductivité électrique

Les tests, effectués à l'IREQ sur un mélange des échantillons réalisés avec de l'Al comme catalyseur, soit les tests 9, 10 et 11, ont permis de démontrer que la conductivité électrique du mélange était de 3 ordres de grandeur supérieure à celle du silicium pur et 2 ordres de grandeur inférieure à celle de nanoparticules de silicium enrobées dans du carbone selon les données recueillies dans [Masaki Yoshio, 2009] . Il est également intéressant de constater à l'aide de la figure 7-1 qu'une augmentation de 800 % de la conductivité est atteinte à une force appliquée de 20 kN.

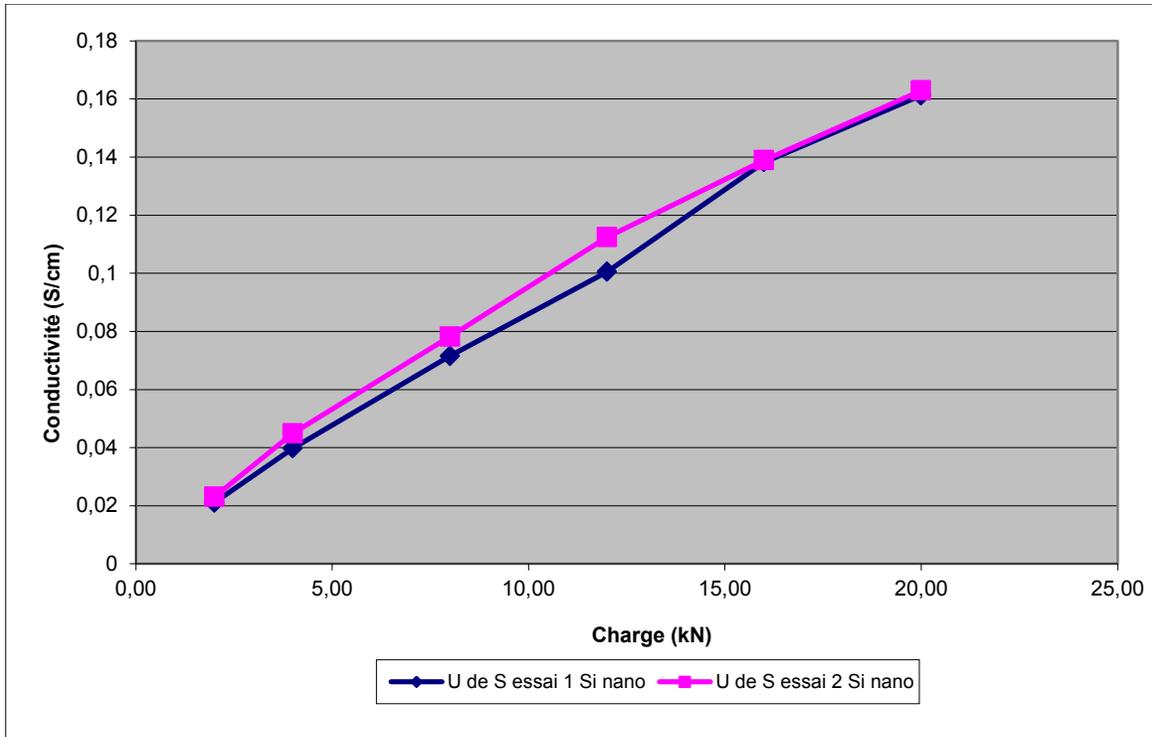


Figure 7-1 : Conductivité électrique du mélange des tests 9,10 et 11 en fonction de la charge appliquée

7.4. Bilans de matière et d'énergie

Les bilans massiques, exprimés dans le tableau 7-1, permettent de voir l'évolution des quantités de matière recueillies aux différentes sections du réacteur et des filtres en fonction des tests. Ces données révèlent que plus de 50 % de la matière injectée n'est pas récupérée, ce qui indique qu'elle est donc perdue sous forme d'effluents gazeux à la sortie des filtres. Ces effluents seraient constitués de CO et de SiO selon l'étude d'équilibre. De plus, il est possible d'observer que l'utilisation de catalyseurs métalliques (tests 7 à 13) permet une meilleure récupération aux filtres et qu'une suralimentation en réactifs augmente le pourcentage de matière récoltée au bas du réacteur.

Tableau 7.1 : Bilans massiques

Test	Quantité injectée (g)	Masse recueillie aux filtres (g)	Masse recueillie au bas du réacteur (g)	Masse recueillie au réfractaire (g)
1	42	23,8 *	3,8	2
2	35	4,5	3,9	4,2
4	80	5,5	21,7	11,2
5	62	4,5	17	8
6	60	0,8**	11,3	19,2
7	64	9,5	10	12,7
8	64,3	9,2	9	15,3
9	66,4	10,6	15	13,6
10	179,5	32	67	24,3
11	204	26,3	68	21,2
12	60	17,5	23,5	7,6
13	60,8	10	16,7	9,7

*Grande quantité causée par la présence de produits de tests précédents (nanotubes de carbone)

**Mal fonctionnement de la valve d'ouverture; valeur réelle inconnue

Les bilans énergétiques, présentés dans le tableau 7-2, sont réalisés à l'aide de thermocouples mesurant la température de l'eau à l'entrée et à la sortie de l'eau de refroidissement des différentes sections ainsi qu'en mesurant leur débits. Il est alors possible, lorsque l'on connaît la capacité thermique massique de l'eau, de mesurer l'énergie soutirée lors du refroidissement, pour ensuite mesurer la puissance soutirée. En formulant l'hypothèse que le système est parfaitement isolé et en équilibre, la valeur ainsi obtenue peut être assimilée comme étant celle de la puissance de la torche plasma. Une certaine consistance est observée d'un test à l'autre, à l'exception des tests 4, 5 et 6, où la puissance soutirée est moindre. Cette différence est observable au niveau du bilan au réacteur, où les valeurs pour ces tests sont moindres.

$$Q (\text{J min}^{-1}) = F (\text{L min}^{-1}) \cdot \rho_{\text{eau}} (\text{kg L}^{-1}) \cdot C_{p_{\text{eau}}} (\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}) \cdot \Delta T (\text{K}) \quad (7.1)$$

Tableau 7.2 : Bilans énergétiques

Test	Bilan sonde (kW)	Bilan torche (kW)	Bilan réacteur (kW)	Bilan filtre (kW)	Bilan auxiliaire (kW)	Total partiel sur eau pour système (kW)	Bilan partiel sur le générateur (kW)	Total partiel générateur (kW)	Énergie soustrée par seconde (kW)	Efficacité système (%)
1	2,0	14,9	9,7	2,7	0,6	29,8	15,0	15,0	44,8	66,5
2	2,0	14,7	9,6	2,6	0,5	29,4	15,1	15,1	44,4	66,1
4	2,0	13,3	9,0	3,0	0,5	27,7	15,2	15,2	42,9	64,5
5	2,6	14,4	7,9	2,3	0,5	27,7	14,0	14,0	41,7	66,4
6	2,1	12,8	8,1	2,9	0,5	26,2	15,0	15,0	41,2	63,6
7	2,1	14,9	9,6	2,9	0,5	29,9	15,5	15,5	45,4	65,8
8	2,0	14,7	9,3	2,8	0,5	29,3	15,3	15,3	44,5	65,8
9	2,1	14,0	9,5	2,9	0,5	28,9	15,4	15,4	44,3	65,3
10	2,1	13,4	9,5	3,2	0,5	28,7	15,3	15,3	43,9	65,3
11	2,1	13,5	9,3	3,2	0,5	28,6	15,2	15,2	43,8	65,2
12	2,0	14,4	9,6	3,0	0,5	29,5	15,7	15,6	45,2	65,4
13	1,9	13,7	9,8	3,0	0,5	28,9	15,4	15,4	44,3	65,3

7.5. Effet de la variation du débit

La majorité des tests a été effectuée à un débit variant entre 1,2 et 2,2 g min⁻¹ étant donné la consigne de 2 g min⁻¹ donnée au système d'alimentation. Toutefois, les tests 1 et 2 furent réalisés avec une consigne de 1 g min⁻¹, donnant des débits de 1 g min⁻¹ pour le test 1 et 0,7 g min⁻¹ pour le test 2. Il fut alors constaté que ces débits étaient insuffisants pour assurer une injection constante à la fois de noir de carbone et de fumée de silice, ce qui favorisa la synthèse de silice cristalline et de graphite, jusqu'à ne pas synthétiser de silicium lors du test 2.

Les patrons de DRX présentés aux figures 7-2 et 7-3 permettent de bien visualiser ce phénomène.

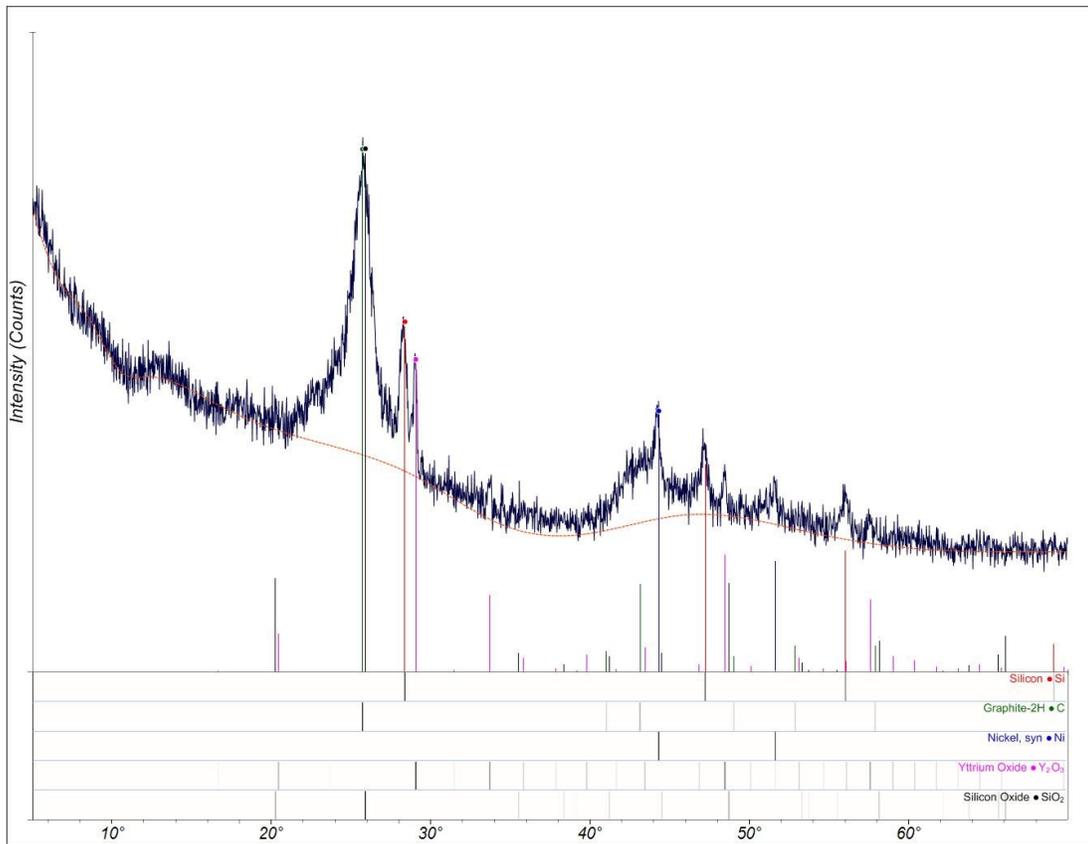


Figure 7-2 : Patron DRX de l'échantillon 1FO

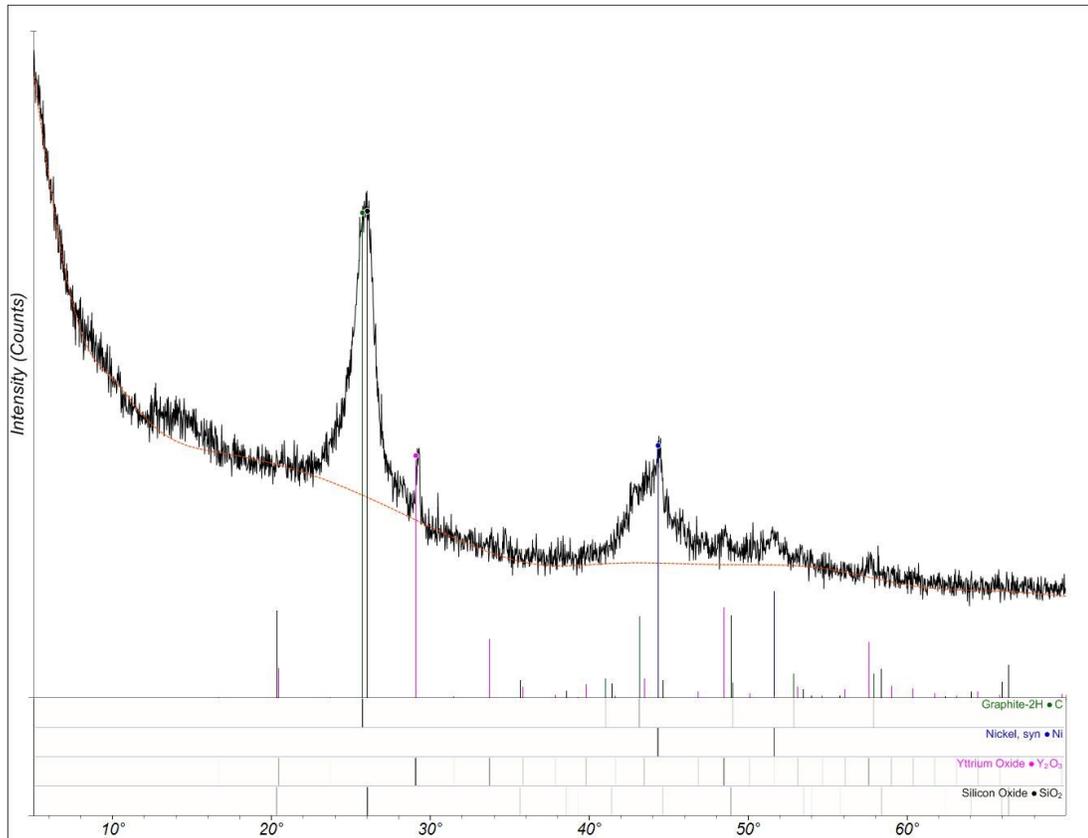


Figure 7-3 : Patron DRX de l'échantillon 2FO

Il fut toutefois possible de produire des nano fils à ces conditions. L'analyse par microscopie électronique à balayage a effectivement permis de confirmer la présence de nano fils de silicium pour le test 1 et de nano fils de silice pour le test 2. Étant donné que les catalyseurs n'étaient pas injectés en même temps que le mélange de fumée de silice et de noir de carbone et étaient uniquement présents sous forme de contaminants, des nano fils n'ont pu être observés qu'aux parois du réacteur. La figure 7-4 représente une imagerie en électrons secondaires de nano fils de silicium présents dans l'échantillon 1RO, alors que la figure 7-6 représente une des rares images de nano fils de silice de l'échantillon 2RO ayant pu être prise sans que l'effet de charge n'empêche d'avoir une image nette, probablement grâce à la forte présence de carbone en périphérie. Il est possible d'observer la différence entre ces deux tests en comparant les spectres SDE présentés aux figures 7-5 et 7-7 ainsi que les pourcentages molaires des différents éléments aux tableaux 7-3 et 7-4; on peut alors observer un pourcentage d'oxygène nettement plus élevé pour le test 2.

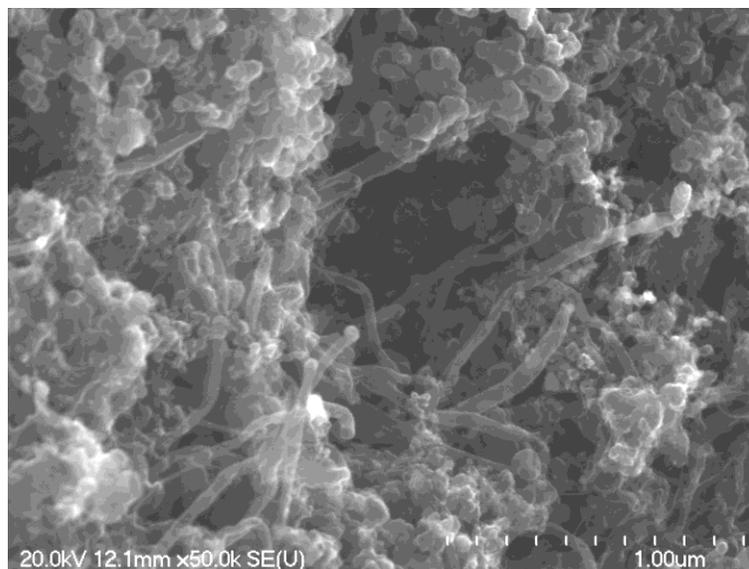


Figure 7-4 : Imagerie en électrons secondaires de l'échantillon 1RO à une tension d'accélération de 20 kV à un grossissement de 50 000x.

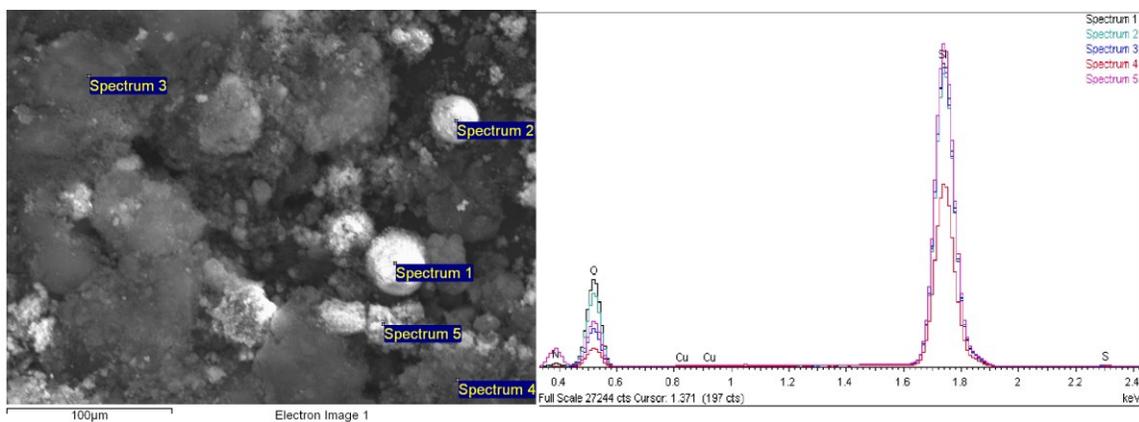


Figure 7-5 : Spectre SDE de l'échantillon 1RO avec image associée

Tableau 7.3 : Pourcentages molaires des différents éléments présents à la figure 7-4

Spectre	N	O	Si	S
1	11,7	59,1	29,1	0
2	6,1	59,0	34,8	0
3	0	50	49,7	0,4
4	11,5	44	44,1	0,5
5	36,9	39,2	23,8	0

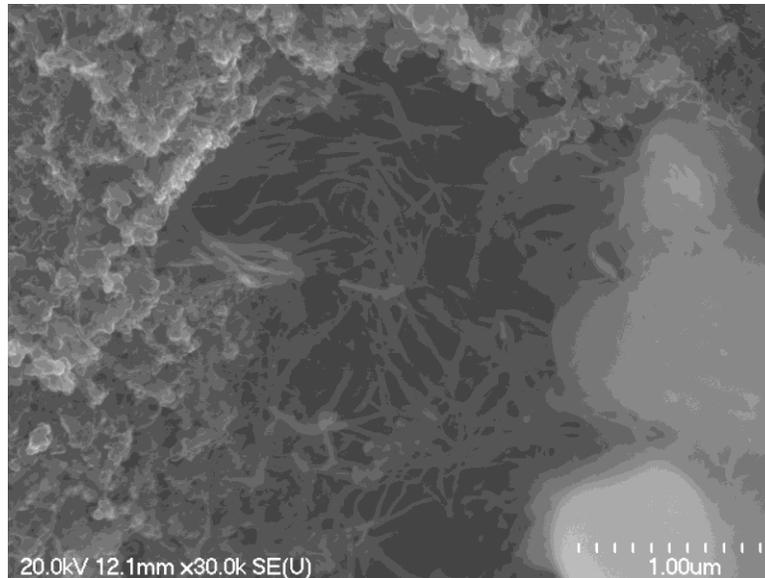


Figure 7-6 : Imagerie en électrons secondaires de l'échantillon 2RO à une tension d'accélération de 20 kV et à un grossissement de 30 000x.

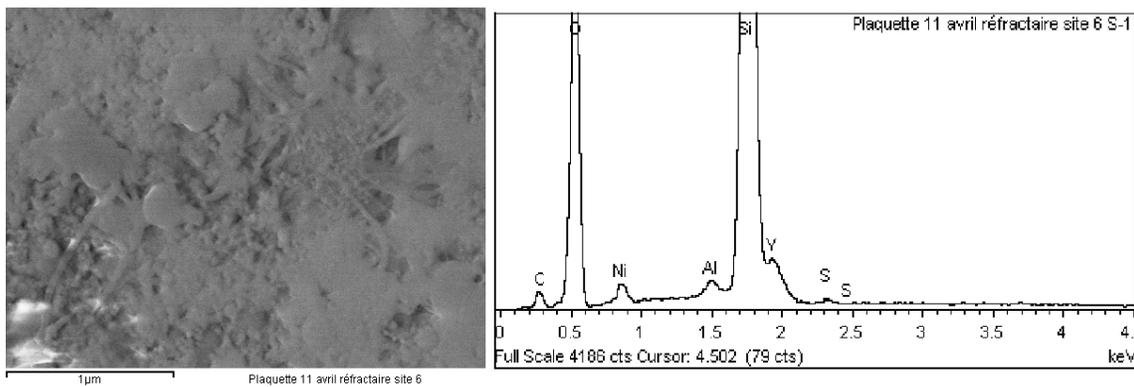


Figure 7-7 : Spectre SDE de l'échantillon 1RO avec image associée

Tableau 7.4 : Pourcentages molaires des différents éléments présents à la figure 7-6

Élément	C	O	Al	Si	S	Ni	Y
% Molaire	15,1	57,3	0,2	24,8	0,1	1,3	1,2

Les tests 10 et 11 ont pour leur part permis de démontrer que l'augmentation du débit à 3 g min^{-1} permet également la production de nano fils de silicium, mais provoque une perte de rendement constatée par une plus grande quantité de matériel non réagi récoltée au bas du

réacteur. Les figures 7-8 et 7-9, ainsi que le tableau 7-5 démontrent que la qualité obtenue est similaire à celle du test 10 (test D de l'article) et du test 9 (figure 7-10).

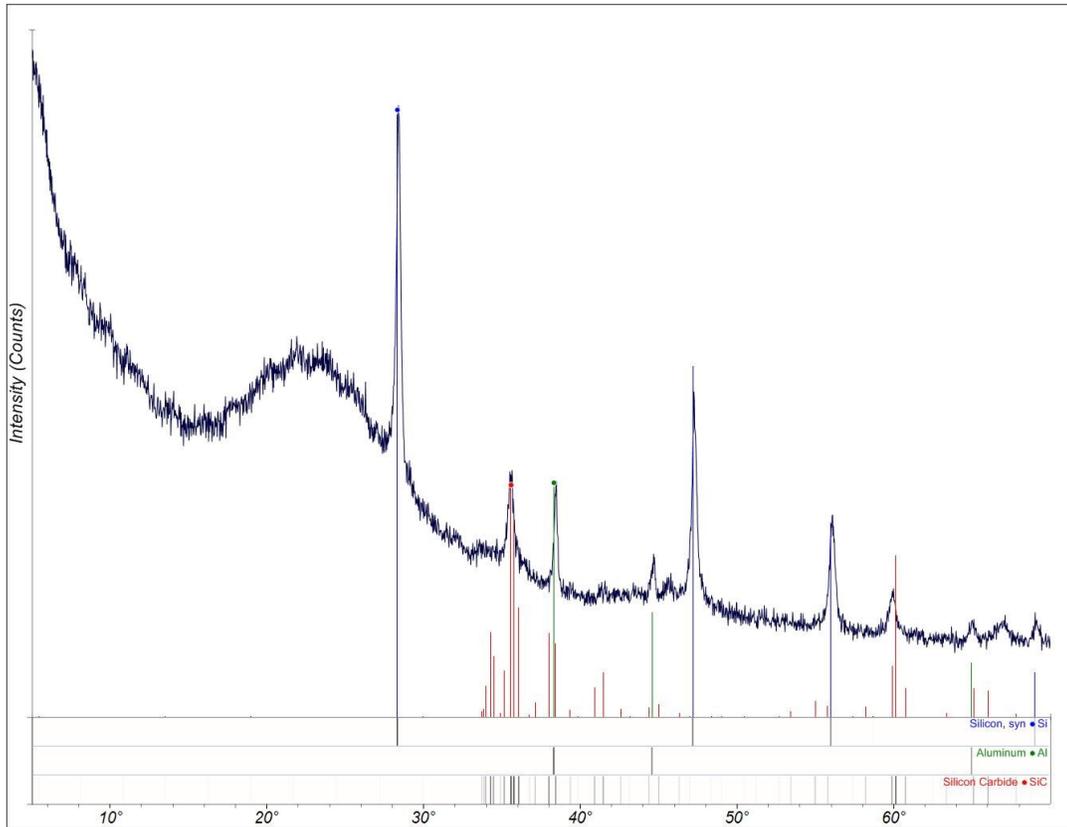


Figure 7-8 : Patron DRX de l'échantillon 11FI

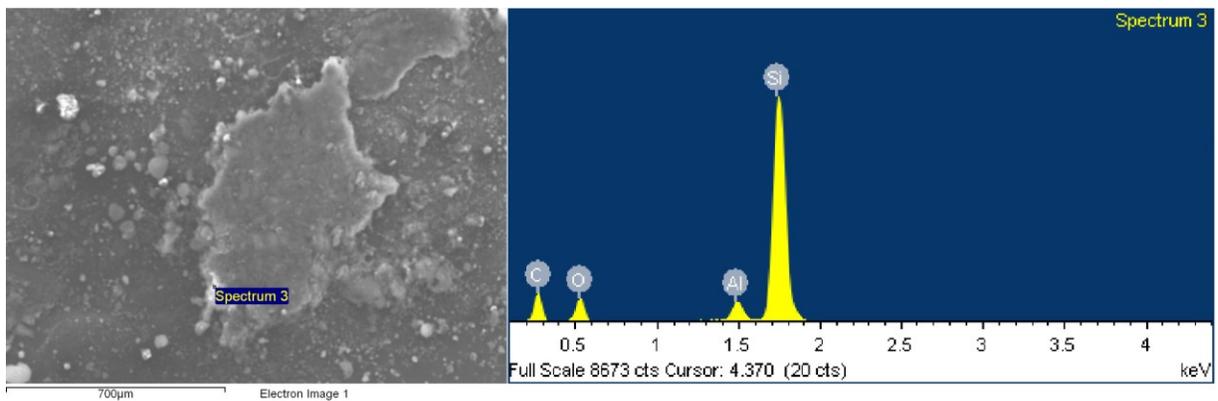


Figure 7-9 : Spectre SDE de l'échantillon 11FI avec image associée

Tableau 7.5 : Pourcentages molaires des différents éléments présents à la figure 7-9

Élément	C	O	Al	Si	Cu
% Molaire	64,1	19,30	1,2	15,2	0,1

7.6. Effet de la contamination du réacteur

Les deux premiers tests ont été effectués avec des matériaux réfractaires ainsi que des filtres ayant préalablement servi à des tests de calibration et contenant des traces de Ni et d' Y_2O_3 . Il est d'ailleurs possible d'observer la présence de ces contaminants dans les patrons DRX précédemment présentés aux figures 7-2 et 7-3, ce qui démontre que les contaminants du réacteur peuvent se retrouver dans les produits obtenus. Le test 9 a également été contaminé par des traces d' Y_2O_3 et de Fe toujours présentes suite à la réalisation du test 8, comme en témoigne les figures 7-10 et 7-12 ainsi que le tableau 7-6. Toutefois, la présence de contaminants tels l' Y_2O_3 ne semble pas avoir eu d'effets nuisibles; une qualité de nano fils comparable à celle des tests 10 et 11 a d'ailleurs été observée. La figure 7-11 présente une micrographie des nano fils obtenus.

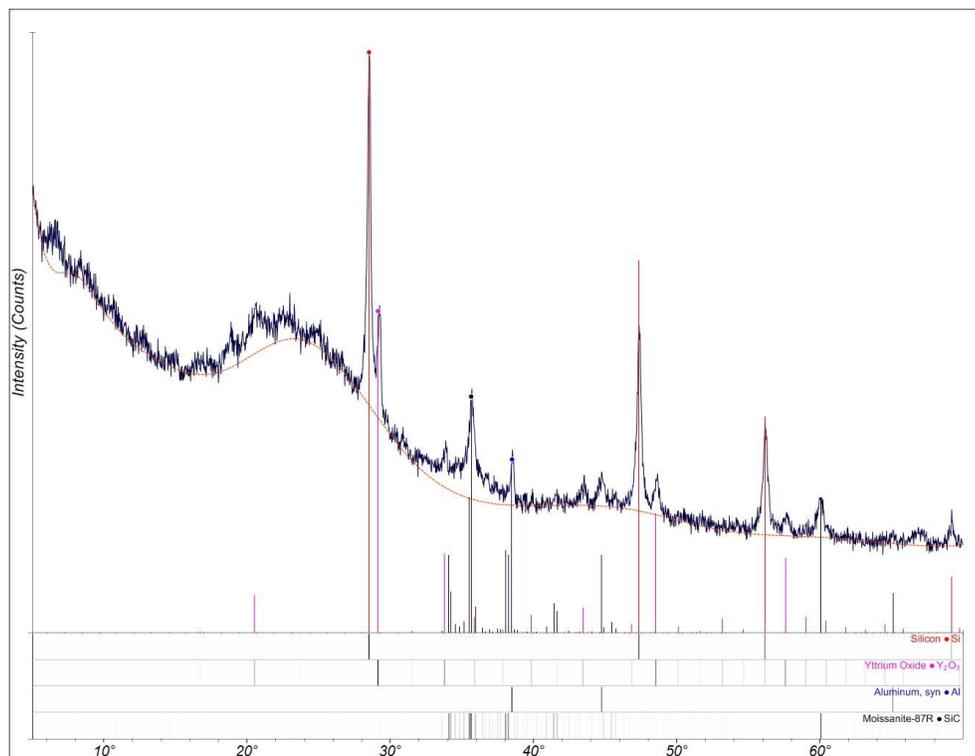


Figure 7-10 : Patron DRX de l'échantillon 9FI

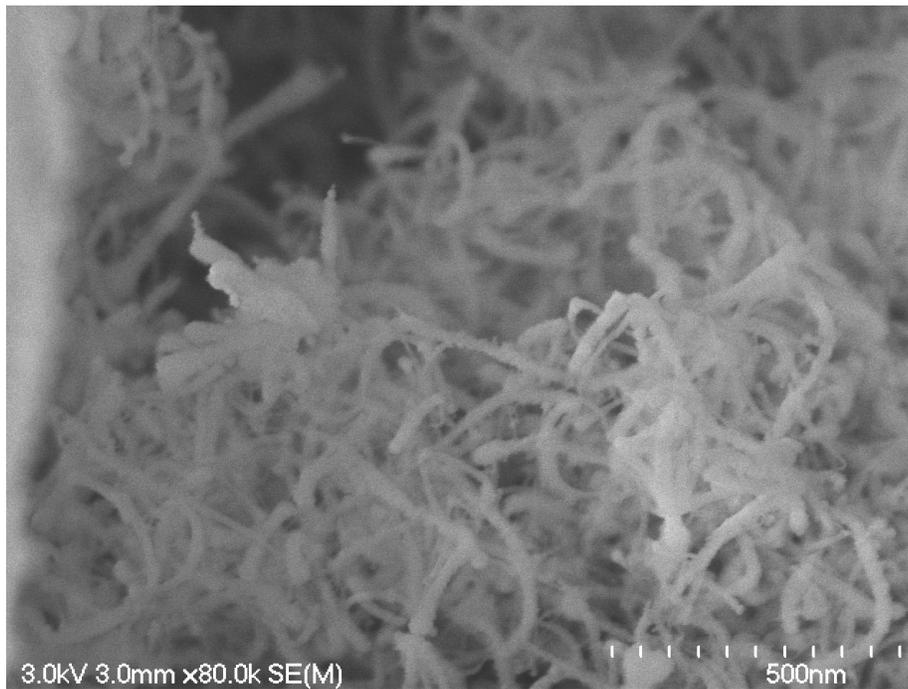


Figure 7-11 : Imagerie en électrons secondaires de l'échantillon 9FI

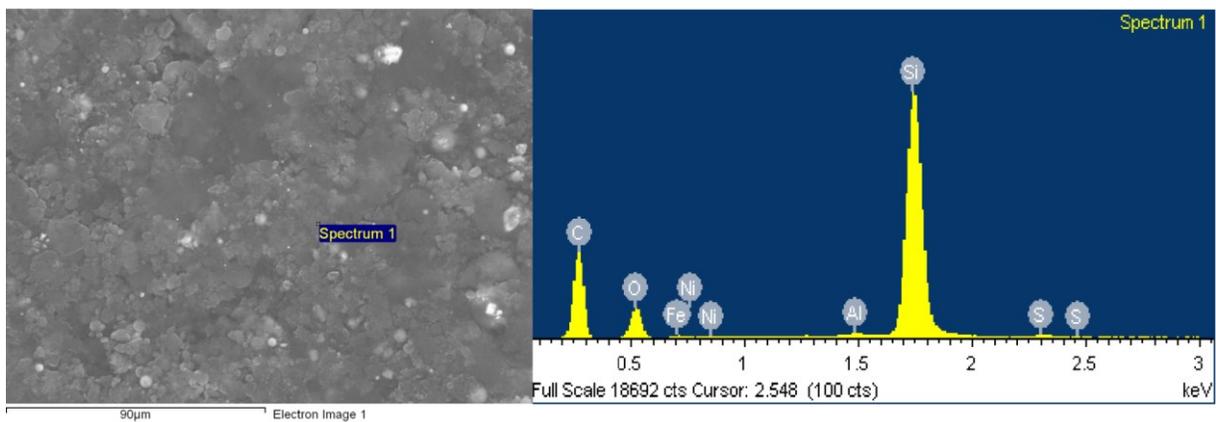


Figure 7-12 : Spectre SDE de l'échantillon 9FI avec image associée

Tableau 7.6 : Pourcentages molaires des différents éléments présents à la figure 7-12

Élément	C	O	Al	Si	S	Ni	Fe
% Molaire	74,8	15,4	0,1	9,1	0,1	0,1	0,5

7.7. Effet de l'ajout de catalyseurs métalliques et d' Y_2O_3

Alors que l'ajout d' Y_2O_3 sans la présence de catalyseurs est définitivement nuisible à la carboréduction, il est plus difficile d'affirmer la même chose lorsque des catalyseurs métalliques sont également ajoutés. En fait, la présence d' Y_2O_3 ne semble avoir aucun effet sur la carboréduction et la croissance de nano fils. Étant donné que la pureté du produit est un facteur déterminant lors de la conception de nanomatériaux destinés aux anodes d'accumulateurs Li-ion, l'utilisation d' Y_2O_3 a donc été écartée. La figure 7-13 permet de vérifier les ressemblances, hormis l'ajout d' Y_2O_3 , entre les tests 7 et 12 (test E de l'article), la figure 7-14 représente des images obtenues par microscopie électronique des tests 7 et 8 et les figures 7-15 et 7-16 et les tableaux 7-7 et 7-8 les résultats des analyses SDE .

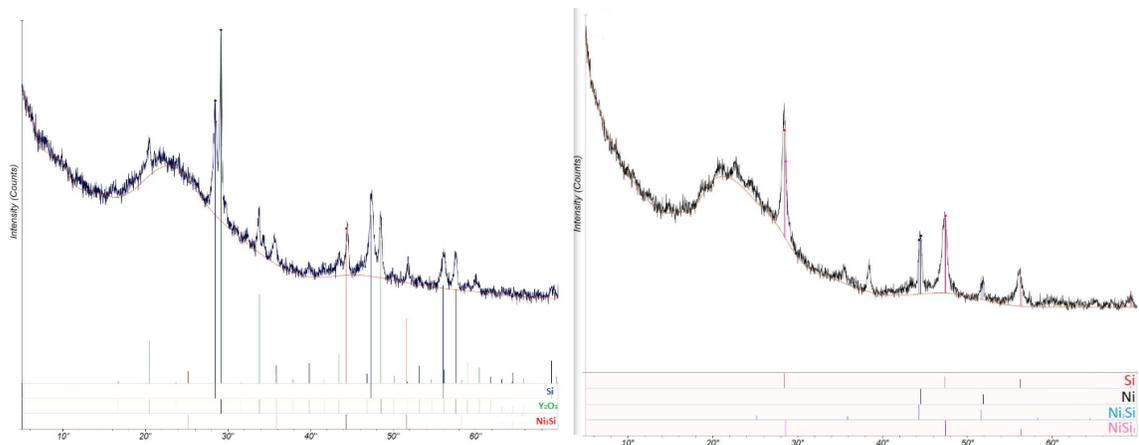


Figure 7-13 : Patrons DRX des tests 7 (à gauche) et 12 (à droite)

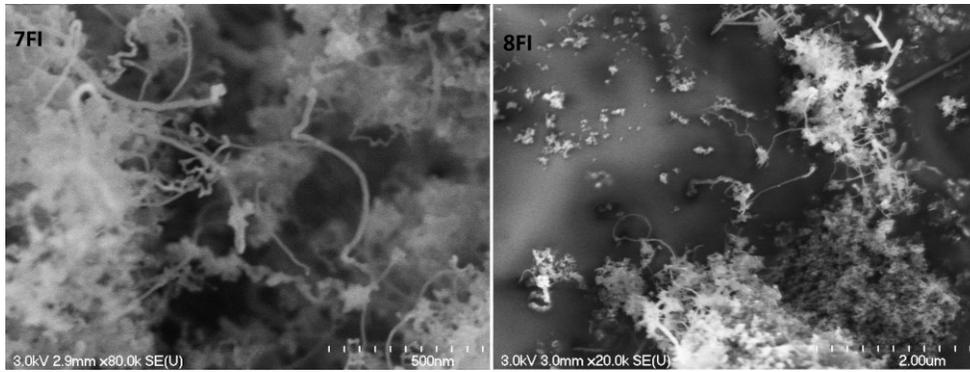


Figure 7-14 : Imagerie en électrons secondaires à une tension d'accélération de 3 kV et à un grossissement de 80 000x (échantillon 7FI) et de 20 000x (échantillon 8FI)

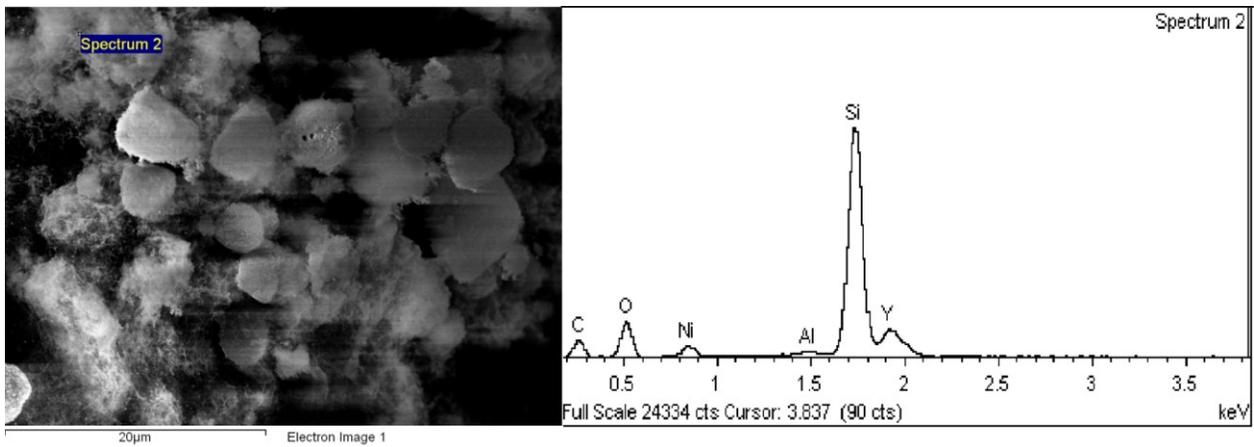


Figure 7-15 : Spectre SDE de l'échantillon 7FI avec image associée

Tableau 7.7 : Pourcentages molaires des différents éléments présents à la figure 7-15

Élément	C	O	Al	Si	Cu	Ni	Y
% Molaire	52,2	27,5	0,2	16	0,6	1,3	2,3

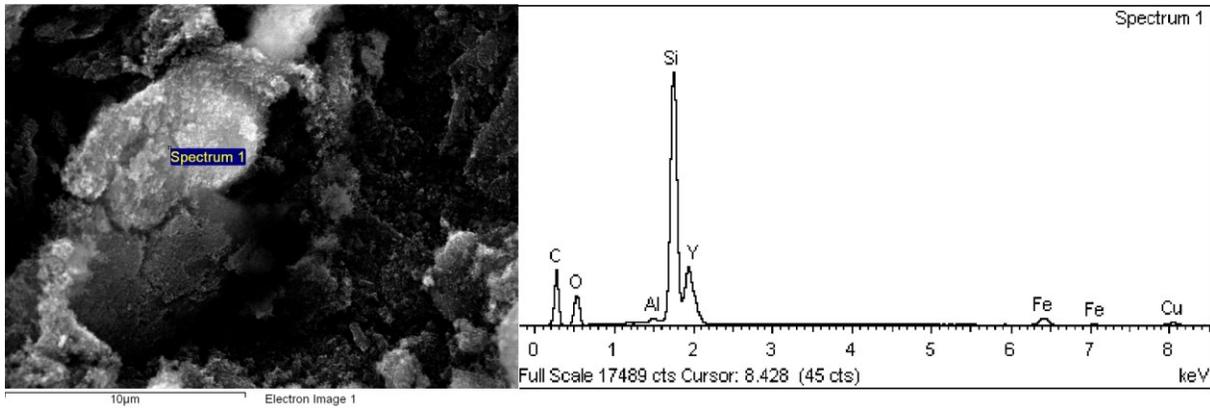


Figure 7-16 : Spectre SDE de l'échantillon 8FI avec image associée

Tableau 7.8 : Pourcentages molaires des différents éléments présents à la figure 7-16

Élément	C	O	Al	Si	Fe	Cu	Y
% Molaire	70,6	16,4	0,1	9,6	0,6	0,4	2,3

7.8.Synthèse du chapitre

Dans un premier temps, la constance entre les différents tests au niveau de l'analyse de surface spécifique ainsi que les résultats obtenus des tests de conductivité électrique, dont les valeurs sont plus élevés que pour le silicium nanométrique, démontrent une fois de plus que les échantillons produits contiennent suffisamment d'intrants non réagi pour agir en tant que tampon au niveau de la surface spécifique en minimisant l'impact de la synthèse de nano fils de silicium sur les résultats, tout en améliorant significativement la conductivité électrique des échantillons.

De plus, l'analyse des bilans massiques démontre que plus de la moitié de la matière injectée dans le système en évacuée sous forme de CO et SiO et que l'injection trop importante d'intrants augmente le pourcentage de matière recueillie au bas du réacteur. De leur côté, les bilans énergétiques permettent de démontrer que la quantité d'énergie fournie au système est comparable entre les tests, alors qu'un écart de moins 10 % est observé sur le bilan global entre les tests.

Aussi, la caractérisation des échantillons qui ne sont pas présentés dans l'article scientifique permettent de déterminer qu'un débit d'intrants trop faible ($\leq 1 \text{ g min}^{-1}$) ne permet pas d'assurer une présence constante de noir de carbone et de fumée de silice dans la zone de

réaction, provoquant la synthèse de SiO_2 et de graphite au lieu de produire du Si. Enfin, il a pu être observé que la présence de contaminants dans le réacteur avant la réalisation des tests est perceptible lors de l'analyse élémentaire des produits, sans pour autant nuire au rendement de la carboréduction ou à la synthèse de nano fils de silicium.

8. Conclusion

8.1. Sommaire des travaux

Le silicium est présentement largement étudié dans le domaine des accumulateurs lithium-ion à cause de sa capacité de charge théorique exceptionnelle. Toutefois, son utilisation comporte son lot de complications, étant donné que sa lithiation cause une expansion volumique considérable, provoquant alors la rupture de l'électrode. Dans cette optique, la synthèse de silicium nanométrique sous différentes morphologies est présentement entreprise dans différents groupes de recherche. Toutefois, les techniques ainsi que les précurseurs utilisés sont dispendieux et ne permettent pas une production à grande échelle.

Dans ce travail, la synthèse simultanée de nano fils de silicium et de nanotubes de carbone par plasma thermique inductif en utilisant du noir de carbone, de fumée de silice ainsi que des catalyseurs métalliques (Al, Ni et Fe) est évaluée. Le caractère original des travaux réside à la fois dans l'utilisation d'un réacteur pouvant être opéré en continu, ce qui sous-entend une croissance des filaments en vol et non sur un substrat, en plus d'utiliser une source de silicium abordable. En effet, la fumée de silice étant un sous-produit de la production du silicium métallurgique, son utilisation est limitée étant donné la faible taille des particules, ce qui est cependant un atout dans la synthèse plasma. Enfin, l'utilisation de ce réactif nécessite d'effectuer une carboréduction afin d'obtenir du silicium métallique. La combinaison de la carboréduction de la fumée de silice et de la synthèse de nano filaments de silicium en une étape fait également partie du caractère original des présents travaux.

Avant de démarrer les tests, une revue de littérature pertinente ainsi qu'une étude d'équilibre thermodynamique ont permis de déterminer les paramètres d'opération optimaux. Il fut par ailleurs démontré qu'un ratio massique C/SiO₂ de 1 : 3 est optimal pour la carboréduction; ce ratio a donc été respecté pour tous les tests. Également, il fut observé que la zone de réaction devait être à une température > 3000 °C pour effectuer la carboréduction et qu'une zone de croissance d'un maximum de 1500 °C et d'un minimum variant de 1200 °C à 600 °C était nécessaire. L'utilisation de réfractaires en graphite fut retenue pour obtenir une température suffisamment élevée dans la zone de réaction ainsi que pour avoir une plage de température de croissance pouvant être utilisée pour tous les catalyseurs, soit de 1500 °C à 1000 °C.

Un total de 13 tests fut réalisé afin d'évaluer l'influence de l'ajout de catalyseurs métalliques, (Al, Ni, Fe), d' Y_2O_3 et l'utilisation d'un mélange H_2/Ar au lieu de l'hélium comme gaz de gainage. La caractérisation des produits fut réalisée par diffraction des rayons X (DRX), par microscopie électronique à balayage (MEB) en électrons secondaires (ES), électrons rétrodiffusés (BSE) et en spectroscopie de dispersion d'énergie (SDE), par analyse thermogravimétrique (ATG), par microscopie électronique à transmission (MET) et par analyse de surface spécifique (BET).

L'imagerie MEB en ES a permis d'observer une présence significative de nano fils dans l'ensemble des tests contenant des catalyseurs métalliques. Malgré le fait que l'analyse SDE ne permette d'obtenir que des données qualitatives sur la teneur en oxygène, une différence suffisamment grande fut observée entre les tests effectués avec et sans catalyseurs. Tous les tests analysés par imagerie MEB en BSE démontrèrent une certaine hétérogénéité, alors que certaines zones étaient riches en carbone et d'autres étaient riches en silicium.

L'imagerie MET sur les tests réalisés avec catalyseurs métalliques a démontré encore une fois une forte présence de nano fils. Cependant, davantage d'informations ont été tirées des images obtenues étant donné le plus fort grossissement pouvant être réalisé par cette technique. À première vue, il apparaît évident que les produits obtenus avec l'aluminium sont différents de ceux obtenus à l'aide de fer ou de nickel. Cette différence est observable par la largeur des filaments, étant en moyenne de 40 nm pour les tests avec aluminium et de 20 nm pour les tests avec fer et nickel. De plus, il est commun d'observer plusieurs filaments dont la croissance a été effectuée à l'aide d'une seule particule d'aluminium, alors que pour les autres tests (fer et nickel), une particule de catalyseur engendre un seul filament. Enfin, davantage de défauts de surface sont observés sur les filaments réalisés à partir d'aluminium.

La DRX a permis de constater qu'une présence importante de matière amorphe est présente dans l'ensemble des tests. À part les tests avec catalyseurs métalliques, les pics de silicium sont présents, mais se détachent à peine du bruit de fond, à l'exception du test avec un mélange H_2/Ar comme gaz de gainage, où aucun pic n'est observé. Enfin, la taille des pics caractéristiques du silicium pour les tests avec catalyseur métallique est, par ordre croissant : fer, nickel et aluminium. Après analyse, il est observé que les pics obtenus avec le nickel sont plus grands à cause de la présence de pics de Ni_3Si et de $NiSi_2$, affichant aux mêmes angles de

diffraction. Pour ce qui est des tests avec aluminium, les pics plus prononcés peuvent être expliqués par la taille plus importante des nano fils, qui sont détectés plus efficacement. Cette hypothèse est plausible étant donné la plus grande largeur des pics des tests avec fer et nickel, ce qui est caractéristique des échantillons nanométriques (< 20 nm) et sera validée par l'ATG. Enfin, aucun pic caractéristique à la présence de nanotubes de carbone n'est observé. Encore une fois, l'ATG permettra de confirmer l'absence de nanotubes de carbone.

En effet, l'ATG a permis à la fois de démontrer que les nano fils observés sont bel et bien à base de silicium et que les trois catalyseurs métalliques ont permis d'obtenir des rendements similaires. L'absence de nanotubes de carbone a été relativement facile à démontrer. En effet, lorsqu'il y a présence de nanotubes de carbone, une perte de masse importante sera observée entre 300 °C et 600 °C, avec des variations importantes dans le taux de perte de masse pouvant être reliés à différentes qualités de nanotubes. Le noir de carbone, quant à lui, subit une perte de masse complète entre 600 °C et 750 °C, ce qui fut observé pour l'ensemble des tests. Pour ce qui est de la teneur en silicium, l'analyse a été possible étant donné la disparition complète du carbone amorphe avant 750 °C et le gain de masse engendré par l'oxydation du silicium, qui se produit à des températures supérieures à 750 °C. En tenant compte du gain de masse provoqué par les catalyseurs et en soustrayant ce nombre, il a été possible de déterminer une teneur en silicium de $1,9$ % massique pour le test sans catalyseur et de $5,8$ % pour l'ensemble des tests réalisés avec des catalyseurs métalliques.

Enfin, l'analyse BET a permis de constater que la surface spécifique reste sensiblement la même entre le test sans catalyseur et ceux avec catalyseurs démontrant encore une fois que les rendements obtenus sont relativement faibles.

En résumé, les résultats obtenus démontrent qu'en plus de ne pas contenir de nanotubes de carbone, les tests réalisés sans catalyseurs contiennent trois fois moins de silicium métallique, démontrant que le rendement de la carboréduction est également moindre. Les tests avec catalyseurs métalliques permettent la production de nano fils de silicium et ont un rendement similaire. Enfin, les tests effectués avec du Y_2O_3 et avec un mélange H_2/Ar ont un rendement plus faible que les tests effectués sans catalyseurs. La faisabilité de la carboréduction de la fumée de silice combinée à la croissance de nano fils de silicium a donc été démontrée avec succès.

8.2. Travaux futurs

Maintenant qu'il a été démontré que la méthode de production de nano fils de silicium étudiée dans les présents travaux est envisageable, il reste cependant certains facteurs qui doivent être adressés avant d'utiliser cette méthode à grande échelle.

Tout d'abord, il serait intéressant d'envisager d'autres modes de préparation et d'injection des précurseurs dans le but de favoriser une meilleure homogénéité lors de l'injection.

Également, il serait profitable de prolonger la section de croissance au bas du réacteur dans le but d'augmenter le gradient de température pour bénéficier de toute la plage de sursaturation pouvant être exploitée avec l'aluminium en tant que catalyseur, soit de 1500 °C à 600 °C.

Au niveau de la caractérisation, il serait primordial que les produits obtenus soient testés comme matériel d'anode dans des accumulateurs lithium-ion pour connaître leur capacité de charge à travers les cycles de chargement.

Enfin, un diagnostic complet du réacteur permettrait d'obtenir un profil thermique et de concentration des espèces, ce qui serait un atout majeur dans l'amélioration des conditions d'opération. Il serait également envisageable d'enrober les nano fils de silicium obtenus de fines couches de carbone afin d'en améliorer les propriétés électriques et mécaniques.

Liste des références

- Alinejad, Y., Shahverdi, A., Faucheux, N. et Soucy, G. (2012). Synthesis of single-walled carbon nanotubes using induction thermal plasma technology with different catalysts: Thermodynamic and experimental studies. *Journal of Physics: Conference Series*, volume 406, numéro 1, p. 1-10.
- Bibikov, M. B., Demkin, S. A., Zhivotov, V. K., Zaitsev, S. A., Moskovskii, A. S., Smirnov, R. V. et Fateev, V. N. (2010). Study of the reduction of silicon monoxide in arc plasma. *High Energy Chemistry*, volume 44, numéro 1, p. 58-62.
- Boulos, M. I. (1991). Thermal plasma processing. *IEEE Transactions on Plasma Science*, volume 19, numéro 6, p. 1078-1089.
- Brandon, D. et D.Kaplan, D. (2008). *Microstructural Characterisation of Materials*, 2 édition. WILEY, 536 p.
- Cao, F.-F., Deng, J.-W., Xin, S., Ji, H.-X., Schmidt, O. G., Wan, L.-J. et Guo, Y.-G. (2011). Cu-Si nanocable arrays as high-rate anode materials for lithium-ion batteries. *Advanced Materials*, volume 23, numéro 38, p. 4415-4420.
- Coldwell, D. M. et Roques, R. A. (1977). REDUCTION OF SiO₂ WITH CARBON IN A PLASMA. *Journal of the Electrochemical Society*, volume 124, numéro 11, p. 1686-1689.
- Colombo, V., Deschenaux, C., Ghedini, E., Gherardi, M., Jaeggi, C., Leparoux, M., Mani, V. et Sanibondi, P. (2012). Fluid-dynamic characterization of a radio-frequency induction thermal plasma system for nanoparticle synthesis. *Plasma Sources Science and Technology*, volume 21, numéro 4, p. 1-12.
- Colombo, V., Ghedini, E., Gherardi, M. et Sanibondi, P. (2012). Modelling for the optimization of the reaction chamber in silicon nanoparticle synthesis by a radio-frequency induction thermal plasma. *Plasma Sources Science and Technology*, volume 21, numéro 5, p. 1-10.
- Dosaj, V., Kroupa, M. et Bittar, R. (2000). *Silicon and Silicon Alloys, Chemical and Metallurgical*. John Wiley & Sons, Inc.
- Epur, R., Datta, M. K. et Kumta, P. N. (2012). Nanoscale engineered electrochemically active silicon-CNT heterostructures-novel anodes for Li-ion application. *Electrochimica Acta*, volume 85, p. 680-684.
- Fan, Y., Zhang, Q., Xiao, Q., Wang, X. et Huang, K. (2013). High performance lithium ion battery anodes based on carbon nanotube-silicon core-shell nanowires with controlled morphology. *Carbon*, volume 59, p. 264-269.

- Gohier, A., Laïk, B., Kim, K.-H., Maurice, J.-L., Pereira-Ramos, J.-P., Cojocaru, C. S. et Van, P. T. (2012). High-rate capability silicon decorated vertically aligned carbon nanotubes for li-ion batteries. *Advanced Materials*, volume 24, numéro 19, p. 2592-2597.
- Granier, J. J. (2005). *Combustion characteristics of Al nanoparticles and nanocomposite Al+MoO₃ thermites*. Texas Tech University, 217 p.
- Gregg, S. J. (1982). *Adsorption of gases - tool for the study of the texture of solids*, 153 p.
- Haynes, W. M. (2012). *CRC handbook of chemistry and physics : a ready-reference book of chemical and physical data*. CRC ; Taylor & Francis [distributeur], Boca Raton, Fla.; London, 2661 p.
- He, D.-D., Jin, J., Lu, Y., Cai, C.-W., Jiang, Y.-H. et Fu, Y.-N. (2012). Combustion characteristics of nano iron powders. *Shanghai Ligong Daxue Xuebao/Journal of University of Shanghai for Science and Technology*, volume 34, numéro 1, p. 88-92.
- Hebestreit, A., Quirnbach, P. et Telle, R. (1996). *Gas-corrosion of silicon-infiltrated silicon carbide (SiSiC) under CxOy-atmospheres* 135 p.
- Ho, P. et Breiland, W. G. (1984). OBSERVATION OF Si//2 IN A CHEMICAL VAPOR DEPOSITION REACTOR BY LASER EXCITED FLUORESCENCE. *Applied Physics Letters*, volume 44, numéro 1, p. 51-53.
- Hovington, P., Dontigny, M., Guerfi, A., Trottier, J., Lagacé, M., Mauger, A., Julien, C. M. et Zaghib, K. (2014). In situ Scanning electron microscope study and microstructural evolution of nano silicon anode for high energy Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, volume 248, p. 457-464.
- Huczko, A. et Meibus, P. (1989). Rf plasma processing of silica. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, volume 9, numéro 3, p. 371-386.
- Hülser, T., Schnurre, S. M., Wiggers, H. et Schulz, C. (2011). Gas-phase synthesis of nanoscale silicon as an economical route towards sustainable energy technology. *Kona Powder and Particle Journal*, volume 29, p. 191-207.
- Jang, B. Y., Lee, J. C. et Ko, C. H. (2010). Microstructures of silicon nanoparticles synthesized using double tube reactor with inductively coupled plasma. *Journal of the Korean Physical Society*, volume 57, numéro 41, p. 1029-1032.
- Kasavajjula, U., Wang, C. et Appleby, A. J. (2007). Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells. *Journal of Power Sources*, volume 163, numéro 2, p. 1003-1039.
- Ke, C.-C., Li, J., Zhang, Z.-A. et Lai, Y.-Q. (2011). Effect of CNTs as conductive agent on performance of LiFePO₄ lithium-ion battery. *Zhongnan Daxue Xuebao (Ziran Kexue*

Ban)/*Journal of Central South University (Science and Technology)*, volume 42, numéro 5, p. 1202-1208.

Kim, K. S., Moradian, A., Mostaghimi, J., Alinejad, Y., Shahverdi, A., Simard, B. et Soucy, G. (2009). Synthesis of Single-Walled Carbon Nanotubes by Induction Thermal Plasma. *Nano Research*, numéro 2, p. 800-817.

Kohen, D., Cayron, C., De Vito, E., Tileli, V., Faucherand, P., Morin, C., Brioude, A. et Perraud, S. (2012). Aluminum catalyzed growth of silicon nanowires: Al atom location and the influence of silicon precursor pressure on the morphology. *Journal of Crystal Growth*, volume 341, numéro 1, p. 12-18.

Kumar, R. R., Rao, K. N. et Phani, A. R. (2012). Bismuth catalyzed growth of silicon nanowires by electron beam evaporation. *Materials Letters*, volume 82, p. 163-166.

Li, W., Yang, R., Wang, X., Wang, T., Zheng, J. et Li, X. (2013). Intercalated Si/C films as the anode for Li-ion batteries with near theoretical stable capacity prepared by dual plasma deposition. *Journal of Power Sources*, volume 221, p. 242-246.

Li, Y., Luo, M., Jin, S., Sang, S. et Zhao, L. (2012). Microstructural evolution of multi-walled carbon nanotubes in the presence of mixture of silicon and silica powders at high temperatures. *Ceramics International*, volume 38, numéro 5, p. 4105-4110.

Ma, W., Ogura, M., Kobayashi, T. et Takahashi, H. (2004). Preparation of solar grade silicon from optical fibers wastes with thermal plasmas. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, volume 81, numéro 4, p. 477-483.

Marie-Liesse DOUBLET (2009). Batteries Li-ion - conception théorique. *Techniques de l'ingénieur*,

Masaki Yoshio (2009). *Lithium-Ion Batteries*, Inorganic Chemistry édition. Springer,

Meibus, P. et Huczko, A. (1986). A study of chromic oxide decomposition in an RF argon plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, volume 6, numéro 2, p. 159-177.

Mexmain, J. M., Morvan, D., Bourdin, E., Amouroux, J. et Fauchais, P. (1983). Thermodynamic study of the ways of preparing silicon, and its application to the preparation of photovoltaic silicon by the plasma technique. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, volume 3, numéro 4, p. 393-420.

Nanri, H., Shirai, M., Takeuchi, N., Ishida, S., Watanabe, K. et Wakamatsu, M. (1997). Oxidation behavior of Si-SiC at high temperature. *Nippon Seramikkusu Kyokai Gakujutsu Ronbunshi/Journal of the Ceramic Society of Japan*, volume 105, numéro 1, p. 15-20.

- Oh, K. S., Kim, S., Lee, J. C. et Sohn, Y.-S. (2012). Inductively-coupled nonthermal plasma for synthesis of silicon nanocrystals. *Journal of the Korean Physical Society*, volume 61, numéro 7, p. 995-997.
- Ohara, S., Suzuki, J., Sekine, K. et Takamura, T. (2004). A thin film silicon anode for Li-ion batteries having a very large specific capacity and long cycle life. *Journal of Power Sources*, volume 136, numéro 2 SPEC. ISS., p. 303-306.
- Pan, Z. W., Dai, Z. R., Xu, L., Lee, S. T. et Wang, Z. L. (2001). Temperature-controlled growth of silicon-based nanostructures by thermal evaporation of SiO powders. *Journal of Physical Chemistry B*, volume 105, numéro 13, p. 2507-2514.
- Pei, L. Z., Wang, S. B. et Fan, C. G. (2010). Recent progress and patents in silicon nanotubes. *Recent Patents on Nanotechnology*, volume 4, numéro 1, p. 10-19.
- Pham, V. T., Le, V. N., Chu, A. T., Pham, T. T., Tran, N. K., Pham, H. D. et Pham, T. H. (2011). Silicon nanowires prepared by thermal evaporation and their photoluminescence properties measured at low temperatures. *Vietnam Academy of Science & Technology*,
- Praturi, A. K., Lutwack, R. et Hsu, G. (1977). Chemical Vapor Deposition of Silicon from Silane Pyrolysis. *National Aeronautics and Space Administration*,
- Ricaud, M. (2007). Le point de connaissances sur les silices amorphes. *Institut national de recherche et de sécurité*,
- Runyan, W. R. (2000). *Silicon*. John Wiley & Sons, Inc.,
- Sabourin, G. (2012). Silice cristalline: la poussière qu'on a à l'oeil ! *Prévention au travail*, volume 25, numéro 4, p. 7.
- Schmidt, V., Wittemann, J. V. et Gösele, U. (2010). Growth, thermodynamics, and electrical properties of silicon nanowires. *Chemical reviews*, volume 110, numéro 1, p. 361-388.
- Shahverdi, A., Soucy, G., Simard, B. et Mostaghimi, J. (2013). Effect of ammonia gas addition to the synthesis environment of single-walled carbon nanotubes on their surface chemistry. *Chemical Engineering Journal*, volume 230, p. 80-92.
- Shahverdi, A. et Soucy, G. (2012). Thermogravimetric analysis of single-walled carbon nanotubes synthesized by induction thermal plasma. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, volume 110, numéro 3, p. 1079-1085.
- Shen, Z., Kim, T., Kortshagen, U., McMurtry, P. H. et Campbell, S. A. (2003). Formation of highly uniform silicon nanoparticles in high density silane plasmas. *Journal of Applied Physics*, volume 94, numéro 4, p. 2277-2283.

- Shimoi, N. et Tanaka, Y. (2012). Improvement in Si active material particle performance for lithium-ion batteries by surface modification of an inductivity coupled plasma-chemical vapor deposition. *Electrochimica Acta*, volume 80, p. 227-232.
- So, K.-S., Lee, H., Kim, T.-H., Choi, S. et Park, D.-W. (2013). Synthesis of silicon nanopowder from silane gas by RF thermal plasma. *Physica Status Solidi (A) Applications and Materials Science*, DOI 10.1002/pssa.201330059 (2013).
- Szczeczek, J. R. et Jin, S. (2011). Nanostructured silicon for high capacity lithium battery anodes. *Energy and Environmental Science*, volume 4, numéro 1, p. 56-72.
- Taghinejad, M., Taghinejad, H., Abdolahad, M. et Mohajerzadeh, S. (2013). A nickel-gold bilayer catalyst engineering technique for self-assembled growth of highly ordered silicon nanotubes (SiNT). *Nano Letters*, volume 13, numéro 3, p. 889-897.
- Wagner, R. S. et Ellis, W. C. (1964). Vapor-liquid-solid mechanism of single crystal growth. *Applied Physics Letters*, volume 4, numéro 5, p. 89-90.
- Wang, Y., Liu, Z. et Zhou, S. (2011). An effective method for preparing uniform carbon coated nano-sized LiFePO₄ particles. *Electrochimica Acta*, volume 58, numéro 1, p. 359-363.
- Wu, H., Chan, G., Choi, J. W., Ryu, I., Yao, Y., Mcdowell, M. T., Lee, S. W., Jackson, A., Yang, Y., Hu, L. et Cui, Y. (2012). Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid-electrolyte interphase control. *Nature Nanotechnology*, volume 7, numéro 5, p. 310-315.
- Wu, Y. et Yang, P. (2001). Direct observation of vapor-liquid-solid nanowire growth. *Journal of the American Chemical Society*, volume 123, numéro 13, p. 3165-3166.
- Zhang, Y. Q., Xia, X. H., Wang, X. L., Mai, Y. J., Shi, S. J., Tang, Y. Y., Gu, C. G. et Tu, J. P. (2012). Three-dimensional porous nano-Ni supported silicon composite film for high-performance lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, volume 213, p. 106-111.
- Zhang, Y. Q., Xia, X. H., Wang, X. L., Mai, Y. J., Shi, S. J., Tang, Y. Y., Li, L. et Tu, J. P. (2012). Silicon/graphene-sheet hybrid film as anode for lithium ion batteries. *Electrochemistry Communications*, volume 23, numéro 1, p. 17-20.
- Zhao, X., Hayner, C. M., Kung, M. C. et Kung, H. H. (2011). In-Plane Vacancy-Enabled High-Power Si-Graphene Composite Electrode for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, volume 1, numéro 6, p. 1078-1084.

