

## *Résumé de thèse*

---

# **Développement de nouveaux matériaux carbonés hybrides pour des applications dans les batteries Li<sup>+</sup> et Na<sup>+</sup> ions**

**Ph.D. Student: Cristina Nita**

**Thesis Director:**

**Camélia Matei Ghimbeu** (Institute for Material Science from Mulhouse, France)

**Thesis Co-Directors:**

**Julien Parmentier** (Institute for Material Science from Mulhouse, France)

**Cathie Vix-Guterl** (Institute for Material Science from Mulhouse, France)

**Laure Monconduit** (Institute Charles Gerhardt, Montpellier, France)



Ces dernières années, de nombreuses recherches ont été conduites dans le domaine des batteries qui, dans un contexte global de réchauffement climatique, constituent l'une des principales problématiques du stockage d'énergie. Les batteries Lithium-ion (BLIs) sont largement utilisées à travers le monde pour les solutions électroniques portables parmi lesquelles la téléphonie mobile occupe une place de choix; ces batteries montrent également un grand potentiel pour les applications plus consommatrices tels que les véhicules électriques [1]. Alors que la technologie des batteries Li-ion est aujourd'hui plutôt mature, il reste cependant nombre de questions concernant leur aspect sécurité, leur durée de vie, leurs performances plutôt réduites à faible température et leur coût. En outre, la demande croissante en batteries Li-ion dans un contexte économique et géographique où les ressources deviennent de plus en plus rares et localisées dans quelques régions du monde seulement, exige des efforts considérables pour trouver des alternatives économiquement rentables aux BLIs actuelles. Récemment, les batteries Sodium-ion (BNIs) ont été portées sous les feux de la rampe en raison de leur nature respectueuse de l'environnement, de l'abondance naturelle du sodium dans la croûte terrestre et pourraient offrir une alternative à faible coût dans un futur proche.

Dans la plupart des cas, les électrodes négatives utilisées dans les batteries sont à base de carbone. Dans le cas des batteries Li-ion, l'anode est en graphite, lequel présente une capacité théorique maximale de  $372 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  en raison de la limite de capacité de stockage de Li (un atome Li pour 6 atomes C) [2]. Malgré un principe de fonctionnement similaire entre BLIs et BNIs, l'ion  $\text{Na}^+$  n'est pas en capacité de s'insérer dans l'anode de graphite en raison de sa plus grande taille, mais aussi de limitations thermodynamiques<sup>1-3</sup>, ce qui aboutit à de faibles performances. Récemment plusieurs études se sont portées sur des matériaux carbonés "durs" lesquels présentent une structure désordonnée et une plus grande distance inter-feuillets par rapport au graphite, de plus leur capacité peut atteindre jusqu'à  $300 \text{ mA} \cdot \text{g}^{-1}$  dans certains cas.

En raison de leur capacité théorique plus élevée que celle du graphite, les matériaux hybrides (carbone associant un métal ou un oxyde métallique) sont considérés comme des alternatives prometteuses à la fois pour les anodes des batteries Li-ion et Na-ion. Leur mécanisme de stockage de charge consiste en la formation d'alliage avec le lithium ou le sodium pendant la charge de l'anode ce qui conduit à une capacité bien plus élevée et donc plus intéressante. Parmi les matériaux

susceptibles de créer ces alliages, le silicium, l'antimoine et l'étain sont considérés comme prometteurs en raison de leurs capacités théoriques attrayantes.

Cependant, lors de l'utilisation de ces matériaux, deux inconvénients majeurs apparaissent pendant le processus électrochimique : l'expansion volumique des particules à base métallique ainsi que la forte capacité irréversible lors du premier cycle qui pourrait amoindrir les performances électrochimiques. L'expansion volumique pendant les cycles induit une croissance des particules et leur agglomération, une pulvérisation ainsi qu'une perte des contacts électriques, ce qui entraîne une dégradation des performances durant les cycles. Récemment, plusieurs solutions ont été proposées pour pallier ce problème, notamment la nano-structuration du matériau actif, l'utilisation d'un deuxième métal ou bien l'utilisation de matériaux carbonés pour amortir cette expansion volumique. Cette dernière solution s'est avéré être la plus intéressante, en raison des avantages du carbone qui, outre le fait qu'il peut amortir l'expansion de la particule par effet de confinement, peut également agir en tant que matériau conducteur pour améliorer à la fois le flux d'électrons et le flux d'électrolyte à travers le matériau composite. Malgré cela, la capacité irréversible reste encore un problème important pour ces matériaux, elle est essentiellement liée à plusieurs facteurs tels que: la formation d'un électrolyte solide dûe aux réactions de l'électrolyte avec la surface du support de carbone; la consommation de l'électrolyte par la réduction des oxydes métalliques en métal ainsi que la petite proportion de phase active dans le composite *versus* la grande quantité de carbone.

Dans l'objectif de pallier à ces inconvénients, la présente thèse vise à étudier systématiquement plusieurs paramètres importants susceptibles d'influencer la capacité irréversible, la capacité réversible et la stabilité pendant les cycles des hybrides carbone/métal (oxydes métalliques). A notre connaissance et d'après la littérature, aucune étude systématique n'a été entreprise à ce jour sur de tels hybrides pour établir dans quelle mesure les paramètres physico-chimiques tels que la taille des pores du carbone, la structure, la chimie de surface, le taux de particules influencent la formation du matériau hybride carbone/métal (oxyde métallique) ainsi que ses performances électrochimiques dans les batteries  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$ . Grâce à la grande polyvalence de la synthèse par polymérisation sol-gel, des supports carbonés aux caractéristiques adaptées peuvent être préparés facilement afin d'être utilisés comme matériau hôte et obtenir des composés hybrides C/Sn et C/Sb. Alternativement, une approche par synthèse "one-pot" a été proposée pour obtenir l'hybride C/SiO<sub>2</sub>. Ces matériaux ont également été utilisés pour comprendre l'influence de leur caractéristiques physico-chimiques (structure, porosité, chimie de surface, taille et distribution des particules) sur les performances des batteries Li et Na-ions.

Dans le cadre de cette thèse, nous avons réussi à augmenter la capacité réversible et le nombre de cycles, à diminuer la capacité irréversible du premier cycle ainsi que l'expansion volumique des

particules pendant le processus, en synthétisant de petites particules de métal ou d'oxydes métalliques confinées. Ceci prévient les risques d'agglomération pendant les cycles et favorise la diffusion de l'électrolyte dans le réseau carboné. Le facteur clef permettant l'amélioration de ces performances s'est avéré être l'équilibre optimal entre la quantité de particules métalliques et la bonne dispersion au sein de la matrice carbonée, laquelle peut être ajustée en jouant sur sa porosité et sa chimie de surface.

Cette thèse s'articule autour de 5 chapitres, lesquels sont brièvement décrits ci-dessous et commence par une introduction générale où l'importance des batteries dans le contexte actuel est mise en lumière. Les matériaux les plus prometteurs en tant qu'anodes pour les batteries Li et Na-ions sont également mentionnés avec leurs avantages et leurs inconvénients, enfin; les motivations à l'origine de cette étude sont présentées.

## **Chapitre I : étude bibliographique**

Ce premier chapitre présente l'état de l'art sur les batteries Li et Na-ions ainsi que leur mode de fonctionnement. Différents matériaux à base de carbone, qui ont fait leur preuve en tant qu'électrodes négatives dans ces batteries, sont également présentés conjointement avec leurs méthodes de synthèse et leurs performances électrochimiques. Parmi ces matériaux à base carbonée citons les carbones mésoporeux ou "durs", les nanotubes de carbone, les nanofibres de carbone, etc..., les hybrides carbone/métal (C/Sn, C/Sb) ou carbone/oxydes métalliques avec différentes propriétés texturales ou structurales.

## **Chapitre II : partie expérimentale**

Ce chapitre s'articule autour de deux parties : "synthèse des matériaux" et "caractérisation des matériaux". La première partie présente les réactifs et les protocoles utilisés pour la préparation des carbones et des matériaux hybrides de cette étude. Plusieurs carbones avec des propriétés texturales différentes (microporeux/mésoporeux), des organisations différentes (vermiculaire/hexagonale) et de multiples degrés de graphitisation (recuits à différentes températures entre 900 et 1500°C) ont été préparés par des méthodes "soft templated" (auto-assemblage par évaporation induite, séparation de phase) ou sol-gel pour servir de support aux nanoparticules (NPs) métalliques ou d'oxydes métalliques. Trois systèmes carbone/NPs (C/Sb, C/Sn, C/SiO<sub>2</sub>) ont été préparés par voie indirecte (imprégnation/broyeur à billes) ou par une voie alternative directe ("one-pot") dans l'objectif d'obtenir de meilleures performances électrochimiques que les carbones (graphite ou carbone "dur") utilisés comme anodes pour les batteries Li ou Na-ions. La partie "caractérisation des matériaux" présente brièvement les techniques utilisées pour étudier les propriétés physico-chimiques des

matériaux ainsi synthétisés (DRX, SAXS, ATG, adsorption N<sub>2</sub> ou CO<sub>2</sub>, MET, MEBT, XPS, RMN, Raman) et pour évaluer leurs performances électrochimiques (préparation des couples électrode/batterie et conditions des cycles).

### Chapitre III: matériau hybride C/Sn en tant qu'anode pour batteries Li-ion

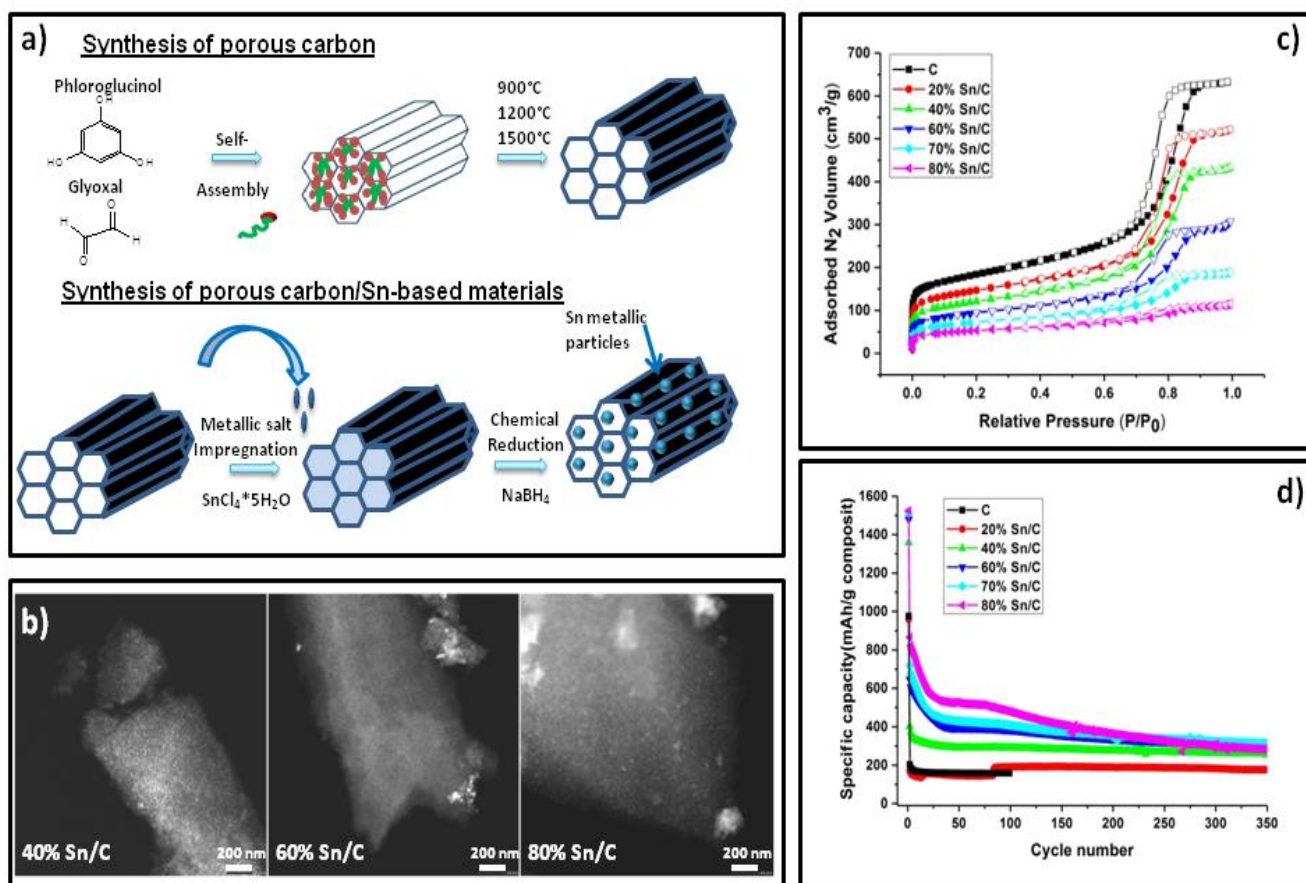
Les matériaux à étain ou à base d'étain font partie des meilleurs candidats pour les batteries Li-ion [3], en raison de leur capacité théorique plus élevée (781 mAh.g<sup>-1</sup> pour SnO<sub>2</sub> [4] et 990 mAh.g<sup>-1</sup> pour Sn [5]) que celle du graphite (372 mAh.g<sup>-1</sup>). Cependant, ce métal souffre d'une importante expansion volumique lors de l'étape de lithiation et par conséquent, des phénomènes d'agglomération et de pulvérisation d'électrode sont observés conjointement avec la perte des performances électrochimiques.

Notre objectif a consisté à contourner ces inconvénients en réduisant la taille des particules d'étain ainsi que la quantité en étain et en utilisant différents matériaux carbonés comme supports pour les matériaux hybrides à base d'étain. Ceci va permettre d'atténuer l'expansion de volume macroscopique du matériau composite et dans le même temps, d'en améliorer la conductivité électronique en fournissant des voies efficaces pour la diffusion de l'électrolyte, ainsi que l'ont montré plusieurs études [5–9].

Nous rapportons ici une étude systématique sur la compréhension de l'influence des caractéristiques du carbone (taille des pores, structure, chimie de surface) et de la quantité du précurseur d'étain (sel métallique) sur la formation des matériaux hybrides carbone/étain et sur leurs performances en tant qu'anode dans les batteries Li-ion. Les matériaux hybrides à base d'étain ont été préparés par un procédé simple et rapide impliquant un carbone mésoporeux obtenu par synthèse verte, lequel a été imprégné par une solution de sel d'étain suivi d'une réduction chimique (**Figure 1a**). Celle-ci permet l'obtention de nanoparticules d'étain métalliques (NPs) recouvertes d'une couche d'oxyde SnO<sub>2</sub>, ainsi que l'ont montré les spectroscopies XPS et Mössbauer. Une distribution uniforme de petites particules d'étain métallique (~5 nm) dans le réseau mésoporeux carboné est obtenue pour des quantités en Sn limitées (20 à 60 % en masse), tandis qu'une quantité d'étain plus élevée (80%) induit également, dans une certaine mesure, la formation d'agrégats (~200 nm) (**Figure 1b**). Des effets similaires ont été observés en augmentant la température de synthèse du carbone (de 900 à 1500°C) même pour des quantités en étain plus faibles. La taille des pores du carbone (3-8nm) n'influence significativement ni la taille, ni la distribution des particules d'étain, ni les performances électrochimiques. En augmentant la quantité en étain de 20 à 80%, la capacité irréversible a été réduite avec succès de 1323 à 653 mAh.g<sup>-1</sup> tandis que la capacité réversible est augmentée de 220 mAh.g<sup>-1</sup> pour le carbone vierge, à 539 mAh.g<sup>-1</sup> pour l'hybride contenant 80% en masse d'étain. Ceci est principalement lié à la diminution de la surface spécifique et du volume poreux des hybrides ainsi qu'à la grande quantité d'espèces Sn (**Figure 1c**). La stabilité en cycle est également fortement influencée par la quantité de métal: pour des quantités plutôt faibles (20-40%

en masse) une capacité constante est obtenue sur 350 cycles, tandis qu'une augmentation de la quantité d'étain induit progressivement une perte de capacité sur les 30 premiers cycles.

Parmi l'ensemble des facteurs étudiés, il ressort que la quantité d'étain joue le rôle le plus important dans l'amélioration de la capacité réversible et, en parallèle, dans la diminution de la capacité irréversible durant le premier cycle. Cependant, l'évolution de la capacité pendant des périodes longues de cycles a montré que des performances électrochimiques similaires pouvaient être obtenues, indépendamment de la quantité des nanoparticules d'étain (**Figure 1d**). Par conséquent, il ne faut pas uniquement prendre en compte la capacité réversible pendant les premiers cycles, qui présente la valeur la plus élevée pour les matériaux avec une quantité de 80% en masse d'étain, mais il faut aussi considérer le comportement du matériau, en particulier sa stabilité en cycle à long terme, qui semble être influencée plus particulièrement par le confinement des particules dans la matrice carbonée.



**Figure 1.** Protocole de préparation des carbones poreux et des matériaux hybrides à base d'étain (a); images MEBT (b); Isothermes d'adsorption et désorption N<sub>2</sub> (c); performances électrochimique vs. Li, à un taux de courant de C/5 (d); pour les composés hybride à base d'étain x%Sn/C avec différentes quantité d'étain (x=20/40/60/70/80).



Pour des performances électrochimiques optimales, un compromis est donc à réaliser entre la quantité d'étain (~60%) et une dispersion uniforme de petites particules Sn/SnO<sub>2</sub> à l'intérieur de la matrice carbonée tandis qu'une bonne conductivité doit être assurée pour concevoir une anode haute performance pour les batteries Li-ion.

#### Chapitre IV: matériau hybride C/Sb en tant qu'anode pour batteries Na-ion

Parmi les matériaux à alliage, l'antimoine est considéré comme l'un des plus prometteurs pour les batteries Na-ion grâce à des capacités théoriques attrayantes [10,11]. L'antimoine (Sb) présente une capacité théorique élevée (660 mAh.g<sup>-1</sup>) lorsqu'il insère le maximum de sodium dans l'alliage Na<sub>3</sub>Sb, il présente également une bonne performance cinétique et une densité d'énergie par unité de volume élevée comparée aux matériaux carbonés. Cependant, les anodes Sb souffrent d'un inconvénient majeur lié à leur grande variation de volume lors des processus de sodiation/desodiation qui induit une croissance de particules avec agglomération, une pulvérisation de l'anode, une perte des contacts électriques et donc une dégradation des performances. De tels changements de volume du matériau contenant l'alliage peuvent limiter leurs applications pour les SIBs. Ce chapitre propose plusieurs solutions pour contourner ce problème en utilisant des supports en matériaux carbonés pour amortir l'expansion de volume lié à l'antimoine.

Les matériaux C/Sb sont préparés par simple action d'un broyeur à billes. Dans cette étude, l'influence de trois paramètres sur les performances physico-chimiques et électrochimiques sont étudiés: i) l'influence de la porosité du carbone, ii) l'influence de la quantité de Sb et iii) l'influence de la température de pyrolyse du support carboné. Le rôle de la texture du carbone a également été étudié en utilisant deux supports carbonés différents: l'un mésoporeux (C2@900), l'autre étant un carbone "dur" (HC@T) préparés par méthodes sol-gel. L'influence de la quantité de Sb est étudiée en mélangeant le carbone mésoporeux avec différentes quantités d'acétate d'antimoine pour obtenir des quantités de Sb de 40, 60 70 et 80% en masse. L'impact de la température de recuit sur les caractéristiques des matériaux est évalué en variant le traitement thermique du carbone "dur" entre 1100 et 1500°C, la quantité de Sb étant maintenue constante à 60% en masse.

La bonne formation de la phase Sb métal est confirmée par diffraction des rayons X sur poudre, tandis que les images STM soulignent la formation de nanoparticules métalliques (~5 nm) particulièrement bien dispersées dans la matrice carbonée, en particulier pour le matériau hybride C/Sb sur support carbone mésoporeux (**Figure 2a**, à gauche). De plus, nous avons observé une influence significative de la quantité de Sb (pour des quantités élevées en Sb *ie*: 70-80% en masse) concernant l'apparence de certains agglomérats sur la surface carbonée. Pour les matériaux hybrides

préparés avec le support carbone "dur", la tendance des particules à s'agglomérer augmente avec la température de recuit du carbone, par conséquent, augmente avec la diminution de la chimie de surface et de la porosité. Les propriétés texturales ont été évaluées par isothermes d'adsorption/désorption de N<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> et montrent que chaque paramètre est à l'origine de plusieurs modifications texturales. Conformément à ce qui est attendu, la surface spécifique et les volumes poreux sont bien plus élevés pour les matériaux sur support carbonés mésoporeux que pour ceux sur support carbone "dur", tandis qu'après l'addition d'antimoine, ces caractéristiques décroissent significativement, quel que soit le support utilisé.

Les performances électrochimiques ont été évaluées sous un courant constant de C/10 et une tension variant de 0.1 à 1.5V (Na/Na<sup>+</sup>). Le carbone mésoporeux vierge présente une capacité irréversible élevée au premier cycle, atteignant 90% de la capacité initiale de charge de ce matériau. Nous avons réussi à réduire cette irréversibilité en ajoutant les nanoparticules d'antimoine. De plus, en augmentant la quantité de Sb (et en réduisant la quantité de carbone) la capacité irréversible s'est trouvée encore d'avantage abaissée, indice que l'origine de cette importante diminution se trouve dans la surface spécifique élevée du carbone qui interagit avec l'électrolyte et forme une couche de passivation, SEI (« Solid Electrolyte Interphase » en anglais) qui conduit à une diminution des performances. La capacité réversible du deuxième cycle est également améliorée en augmentant la quantité de Sb, tandis que pour un nombre de cycle plus élevé et pour les quantités de Sb élevées (70-80% en masse), une diminution significative est observée probablement liée aux particules agglomérées non confinées situées sur la surface du carbone (**Figure 2a**, à droite). Pour les matériaux carbonés "durs" vierges, la capacité irréversible est remarquablement réduite comparée aux carbones mésoporeux, en raison de la diminution des propriétés texturales et d'une cristallinité améliorée. En combinant le carbone "dur" avec les nanoparticules d'antimoine, la capacité irréversible s'en est trouvée encore d'avantage réduite comparée aux carbones durs vierges. Les composés type HC/Sb présentent une capacité réversible à partir du deuxième cycle, en particulier pour ceux du support traité à 1100°C. Une dégradation des performances en augmentant la température de recuit est observée (**Figure 2b**, à droite), elle est liée à l'agglomération des particules qui limite la diffusion de l'électrolyte et par conséquent, pénalise les performances électrochimiques.

Pour observer l'évolution de l'électrode durant les cycles, une étude *post-mortem* des matériaux Sb/MC(@900°C) et Sb/HC(@1500°C) par MEBT a été menée (**Figure 2b**, à gauche). L'image montre d'avantage de particules agglomérées dans le cas des composés HC/Sb. Même s'il existe une différence significative en terme d'homogénéité entre les matériaux MC/Sb et HC/Sb, les capacités réversibles sont comparables, avec une légère amélioration pour le matériau mésoporeux.

Ceci indique que l'homogénéité des matériaux n'est pas le seul critère d'importance, la porosité et le taux de graphitisation ont également un rôle à jouer.

Pour conclure; les carbones mésoporeux et les carbones "durs" pourraient être utilisés avec succès comme supports pour la préparation d'anodes carbone/Sb pour les batteries Na-ion, en réalisant un compromis équilibré entre la distribution des particules au sein de la matrice carbonée, leur quantité et les caractéristiques du support carboné.

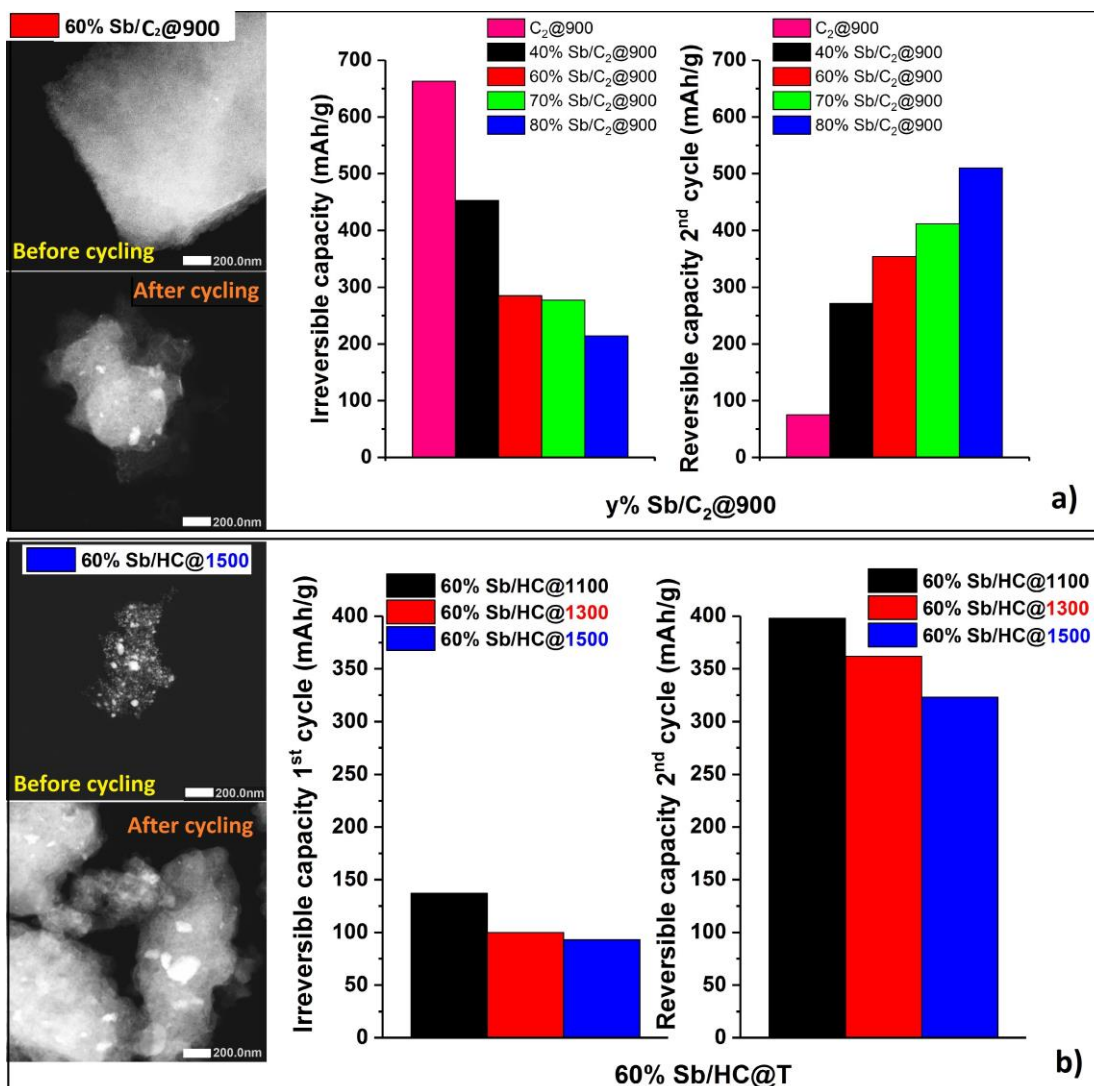


Figure 2. Images MEBT avant et après un cycle ainsi que les performances électrochimiques pour les hybrides carbones mésoporeux MC/Sb (a) et carbones "durs" HC/Sb (b).

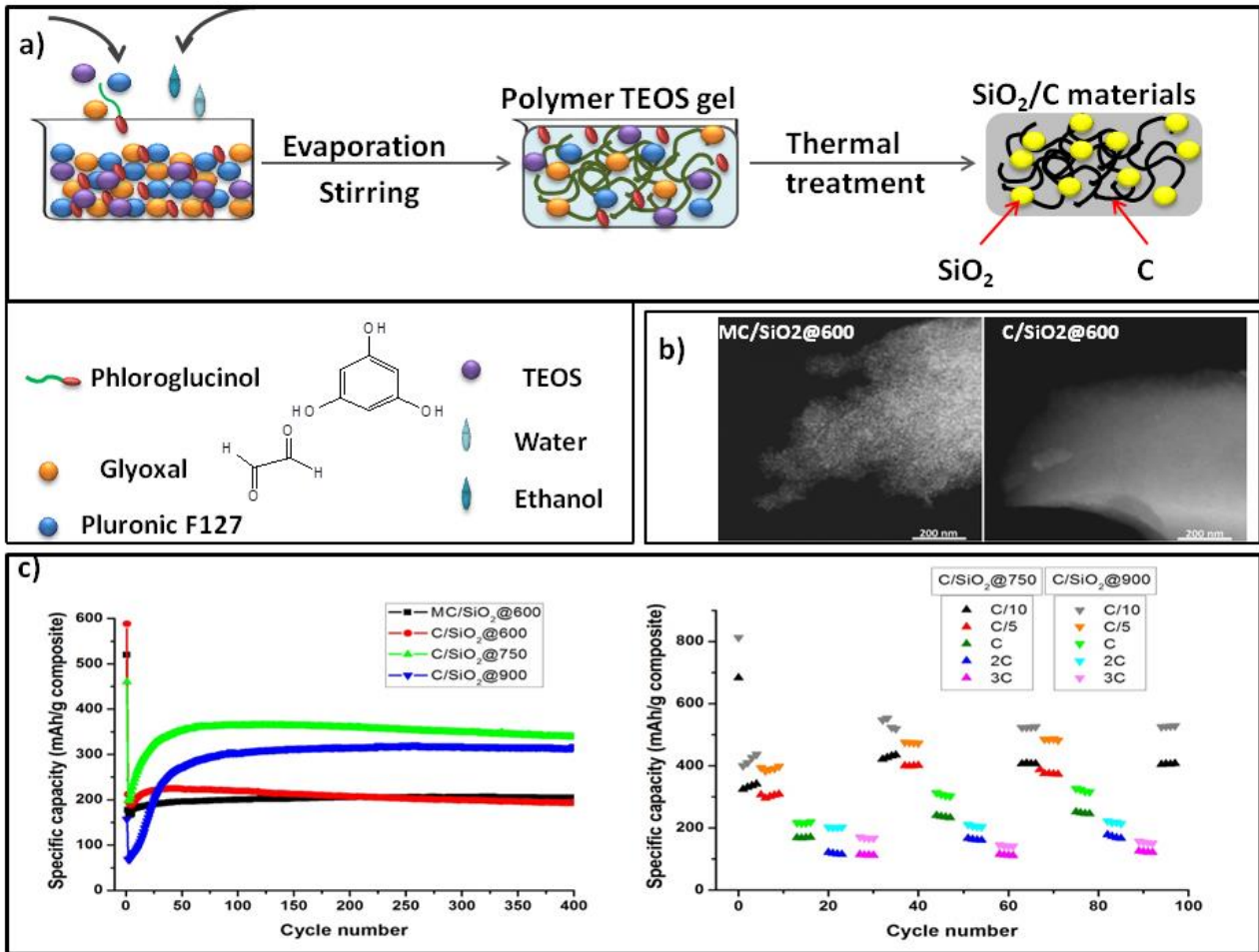
## Chapitre V: matériau hybride C/SiO<sub>2</sub> en tant qu'anode pour batteries Li-ion

Les matériaux carbonés à base de silicium ont été intensivement étudiés en tant qu'anodes pour les batteries lithium ion [3,6,12–14], essentiellement en raison de l'abondance naturelle de Si

dans la croûte terrestre [15,16] ainsi que de sa capacité théorique très élevée de  $4200 \text{ mAh.g}^{-1}$  à température ambiante par rapport au lithium [17]. En raison des difficultés inhérentes à la synthèse de nanoparticules métalliques de Si, la silice  $\text{SiO}_2$  représente une alternative pratique en raison de son faible coût et son obtention très aisée.

Dans ce chapitre, nous présentons une synthèse "one-pot" facile et écologique pour obtenir des anodes carbone/ $\text{SiO}_2$  à haute performance pour batterie Li-ion. La préparation consiste en un simple mélange des précurseurs carbonés et siliciques en présence ou non d'un « template », suivi d'un recuit thermique à différentes température (**Figure 3a**). Deux paramètres ont été suivis pour cette étude: l'influence du "template" (Pluronic F127) ainsi que l'influence de la température du traitement thermique (600-1200°C) sur les caractéristiques et les performances des matériaux obtenus. L'addition d'un "template" induit un caractère mésoporeux au matériau tandis qu'en absence de "template" les matériaux présente un caractère variant du légèrement microporeux au non-poreux. Une diminution régulière de la porosité est également observée en augmentant la température de recuit de 600 à 1200°C. Un réseau interpénétrant hybride composé de carbone et de  $\text{SiO}_2$  amorphe distribué de façon homogène à l'échelle atomique a été obtenu, ainsi que l'ont montré les techniques MEBT-EDX, XPS et RMN  $^{13}\text{C}/^{29}\text{Si}$  (**Figure 3b**).

Une excellent capacité à cycler, avec une capacité réversible jusqu'à  $535 \text{ mAh.g}^{-1}$  sous un courant constant à C/5 dans la gamme de voltage comprise entre 0.01 et 1.5V ( $\text{Li/Li}^+$ ) sont obtenues pour les matériaux C/ $\text{SiO}_2$  utilisés comme anodes pour les batteries Li-ion (**Figure 3c**). On observe une augmentation plutôt atypique de la capacité durant les 50 premiers cycles suivie d'une stabilisation jusqu'à 400 cycles. Cette observation a pu être corrélée à la cristallisation électrochimique *in situ* de  $\text{SiO}_2$  amorphe en présence d'un électrolyte, ainsi que le montrent les analyses *post mortem* par DRX et MEBT. Les performances des matériaux préparés en présence/absence de "template" sont similaires, suggérant que la mésoporosité n'influence pas les performances électrochimiques et que par conséquent, le "template" n'est pas obligatoire. Au contraire, en augmentant la température de recuit, la diminution de la microporosité et des fonctions oxygène permettent de diminuer la capacité irréversible pendant le premier cycle de charge-décharge et d'augmenter la capacité réversible. Pour le matériau traité à 1200°C, en raison de l'augmentation du caractère hydrophobe qui a pour conséquence d'augmenter la taille des particules et de générer une diffusion de l'électrolyte non homogène dans le réseau, il y a une faible reproductibilité des performances électrochimiques. Malgré ce comportement, la capacité réversible stable et élevée de  $535 \text{ mAh.g}^{-1}$  est une indication du grand potentiel de ce matériau pour une utilisation comme anode au sein des batteries Li-ion.



**Figure 3.** Voie de synthèse des matériaux carbone/ SiO<sub>2</sub> (a); images MEET (b); et performances électrochimiques vs. Li, sous un courant de C/5 (c); pour les matériaux carbone/SiO<sub>2</sub> avec "template" (MC/SiO<sub>2</sub>@600) et sans "template" (C/SiO<sub>2</sub>).

Dans ce travail de thèse, plusieurs carbones présentant des porosités, des organisations, des taux de graphitisations différents ont été synthétisés par des voies écologiques dans l'objectif de servir de support à des nanoparticules (NPs) métalliques ou d'oxyde métalliques. Des composés carbone/métal NPs (C/Sn, C/Sb) et oxydes métalliques MOs (C/SiO<sub>2</sub>) avec différentes propriétés texturales, différentes structures et quantités de NPs ont été préparés par une voie rapide, facile et ont fait l'objet d'une étude physico-chimique poussée. Plusieurs corrélations entre les caractéristiques de ces matériaux et leurs performances sont clairement établies, lesquelles peuvent servir de guide pour la conception de matériaux d'anodes pour batterie Li et Na-ion. Pour conclure, partant des résultats obtenus, nous observons que les paramètres principaux qui influencent les performances électrochimiques sont la porosité et le degré d'homogénéité des matériaux. La porosité du support carboné présente un impact direct sur les performances électrochimiques, en particulier lors du premier cycle: plus la surface spécifique (SSA) est élevée, plus la capacité

irréversible au premier cycle de charge-décharge est élevée, ceci étant essentiellement lié à la couche SEI formée suite à l'interaction entre la surface sur carbone et l'électrolyte. D'un autre côté, pour les cycles à longs termes, des valeurs texturales élevées pour le carbone support pourraient favoriser l'homogénéité des matériaux, en confinant les nanoparticules dans ses pores, et améliorer la diffusion de l'électrolyte durant le cycle électrochimique. Dans le même temps, l'agglomération des particules situées plus spécifiquement sur la surface du carbone support entraîne leur inactivité électrochimique ce qui se traduit par une diminution de la capacité et une perte de performance.

## References

- [1] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*. 414 (2001) 359–367. doi:10.1038/35104644.
- [2] A. Jahel, A. Darwiche, C. Matei Ghimbeu, C. Vix-Guterl, L. Monconduit, High cycleability nano-GeO<sub>2</sub>/mesoporous carbon composite as enhanced energy storage anode material in Li-ion batteries, *J. Power Sources*. 269 (2014) 755–759. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.07.042.
- [3] A. Jahel, C.M. Ghimbeu, L. Monconduit, C. Vix-Guterl, Confined Ultrasmall SnO<sub>2</sub> Particles in Micro/Mesoporous Carbon as an Extremely Long Cycle-Life Anode Material for Li-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) n/a-n/a. doi:10.1002/aenm.201400025.
- [4] P. Wu, N. Du, H. Zhang, J. Yu, Y. Qi, D. Yang, Carbon-coated SnO<sub>2</sub> nanotubes: template-engaged synthesis and their application in lithium-ion batteries, *Nanoscale*. 3 (2011) 746–750. doi:10.1039/C0NR00716A.
- [5] A. Jahel, C.M. Ghimbeu, A. Darwiche, L. Vidal, S. Hajjar-Garreau, C. Vix-Guterl, L. Monconduit, Exceptionally highly performing Na-ion battery anode using crystalline SnO<sub>2</sub> nanoparticles confined in mesoporous carbon - *Journal of Materials Chemistry A* (RSC Publishing) DOI:10.1039/C5TA01963J, *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 11960 (n.d.). <http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/ta/c5ta01963j> (accessed May 3, 2016).
- [6] J.-Y. Kim, D.T. Nguyen, J.-S. Kang, S.-W. Song, Facile synthesis and stable cycling ability of hollow submicron silicon oxide-carbon composite anode material for Li-ion battery, *J. Alloys Compd.* 633 (2015) 92–96. doi:10.1016/j.jallcom.2015.01.309.
- [7] D. Han, S. Xu, J. Li, B. Liu, G. Song, Z. Guo, N-doped onion-like carbon coated Sn nanocapsules as advanced anode for lithium-ion batteries, *Mater. Lett.* 199 (2017) 93–96. doi:10.1016/j.matlet.2017.04.059.
- [8] M. Wu, C. Wang, J. Chen, F. Wang, B. Yi, Sn/carbon nanotube composite anode with improved cycle performance for lithium-ion battery, *Ionics*. 19 (2013) 1341–1347. doi:10.1007/s11581-013-0870-9.
- [9] J.-H. Kim, H.-J. Sohn, H. Kim, G. Jeong, W. Choi, Enhanced cycle performance of SiO-C composite anode for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*. 170 (2007) 456–459. doi:10.1016/j.jpowsour.2007.03.081.
- [10] Y. Liu, X. Liu, T. Wang, L.-Z. Fan, L. Jiao, Research and application progress on key materials for sodium-ion batteries, *Sustain. Energy Fuels*. 1 (2017) 986–1006. doi:10.1039/C7SE00120G.
- [11] J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun, Sodium-ion batteries: present and future, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 3529–3614. doi:10.1039/C6CS00776G.
- [12] K. Kim, J.-H. Park, S.-G. Doo, T. Kim, Effect of oxidation on Li-ion secondary battery with non-stoichiometric silicon oxide (SiO<sub>x</sub>) nanoparticles generated in cold plasma, *Thin Solid Films*. 518 (2010) 6547–6549. doi:10.1016/j.tsf.2010.03.176.

- [13] N. Yan, F. Wang, H. Zhong, Y. Li, Y. Wang, L. Hu, Q. Chen, Hollow Porous SiO<sub>2</sub> Nanocubes Towards High-performance Anodes for Lithium-ion Batteries, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1568. doi:10.1038/srep01568.
- [14] Z. Favors, W. Wang, H.H. Bay, A. George, M. Ozkan, C.S. Ozkan, Stable Cycling of SiO<sub>2</sub> Nanotubes as High-Performance Anodes for Lithium-Ion Batteries, *Sci. Rep.* 4 (2014) srep04605. doi:10.1038/srep04605.
- [15] M.N. Obrovac, L. Christensen, Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction, *Solid State Lett.* 7 (2004) A93–A96.
- [16] L. Li, P. Liu, K. Zhu, J. Wang, G. Tai, J. Liu, Flexible and robust N-doped carbon nanofiber film encapsulating uniformly silica nanoparticles: Free-standing long-life and low-cost electrodes for Li- and Na-Ion batteries, *Electrochimica Acta.* 235 (2017) 79–87. doi:10.1016/j.electacta.2017.03.071.
- [17] H. Wu, Y. Cui, Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries, *Nano Today.* 7 (2012) 414–429. doi:10.1016/j.nantod.2012.08.004.