

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université Saad Dahleb Blida 1



Faculté des sciences  
Département de physique

Mémoire de fin d'étude  
Pour l'obtention du diplôme de Master en Physique

Option : **Physique appliquée**

Thème :

## **Elaboration des nanoparticules de silicium**

---

Présenté par : TINGUALI Oussama

Soutenu le 26/ 10 / 2020 devant le jury composé de :

Dr. BABA AHMED Latefa	Maître de conférences A	USDB1	Président
Dr. MEBARKI Mourad	Maitre de Recherche A/HDR	CRTSE	Encadreur
Dr. LARADI Amina	Maitre de Recherche A/HDR	CRTSE	Examineur

# Remerciements

Tous d'abord, remercier Dieu clément et miséricordieux de nous avoir donné la force et le courage de mener à bien ce modeste travail.

La réalisation de ce mémoire fut une occasion merveilleuse de rencontrer et d'échanger avec de nombreuses personnes. On ne saurait pas les citer toutes sans dépasser le nombre de pages raisonnablement admis dans ce genre de travail.

Ce travail a été réalisé dans la Division des Technologies Emergentes de Semi-conducteurs pour l'Energétique au Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique CRTSE à Alger. Je remercie mon encadreur, **Dr. MEBARKI mourad** pour sa patience et coopération le long de cette période, on remercie aussi **Dr. HEMMOUS Massoud** .et **Dr.samira KACI**

Je voudrais également remercier les membres du jury pour avoir accepté L'évaluation de ce travail et pour toutes leurs remarques et critiques.

**Dr. BABA AHMED Latefa** pour l'honneur qu'elle nous a fait en acceptant de présider le jury de cette soutenance. **Dr. LARADI Amina** pour l'intérêt qu'elle a porté à mon travail et pour avoir accepté d'examiner et faire partie de ce jury.

Je tiens à exprimer ma gratitude et J'adresse mes remerciements à tous les enseignants de l'USDB Université Saad Dahlab Blida sans exception qui ont contribué à notre formation avec beaucoup de compétence et de dévouement, En particulier **Mr MOZALI** , **Mr DJAMAL** , **Mr BADREDINNE** , **Mme BABA AHMED** qui ont aidé de près ou de loin à l'accomplissement du présent projet. Je ne saurais terminer, sans adresser mes vifs remerciements à ma grand-mère et mes chers parents, mes frères et sœurs et à toutes les personnes qui me sont proches.

Enfin, nos plus vifs remerciements s'adressent aussi à tous ceux qui nous ont aidé, encouragé et nous ont soutenu.

## *Dédicaces*

*Rien n'est aussi beau à offrir que le fruit d'un labeur qu'on dédie du fond du cœur à ceux qu'on aime et qu'on remercie en exprimant la gratitude et la reconnaissance durant toute notre existence.*

*Je dédie ce modeste travail :*

*À ma grand-mère*

*À mes chers parents*

*À mes frères et sœurs, ainsi qu'à leurs fils et filles*

*À mes tantes, oncles et leurs fils et filles*

*À ma deuxième famille Kobbé*

*À mes amis(es)*

*À toute la promotion 2020*

## Résumé

*Les nanoparticules de silicium font l'objet de plusieurs applications dans divers domaines de recherche. Ce travail sera focalisé sur le stockage de l'énergie. La réduction des tailles moyennes des particules de Si suivront plusieurs étapes, le Silicium issues du feedstock sera broyé à l'aide d'un mortier afin d'obtenir des tailles de quelques 100 Micromètre. Ces poudres seront aussi broyées avec le broyeur planétaire P4 pour différentes durées, les propriétés physiques des poudres nanométriques seront étudiées et corrélées.*

## Abstract

*Silicon nanoparticles are the subject of several applications in various fields of research. This work will focus on energy storage. The reduction of the average sizes of the Si particles will follow several steps, the silicon from the feedstock will be crushed using a mortar to obtain sizes of a few 100 micrometers. These powders will also be ground with the P4 planetary mill for different durations, the physical properties of nanometric powders will be studied and correlated.*

## المخلص

تخضع جسيمات السيليسيوم النانوية للعديد من التطبيقات في مختلف مجالات البحث. سيركز هذا العمل على تخزين الطاقة. سيتبع تقليل متوسط أحجام جزيئات Si عدة خطوات، وسيتم طحن السيليسيوم من المواد الخام باستخدام ملاط للحصول على أحجام قليلة تبلغ 100 ميكرومتر. سيتم أيضاً طحن هذه المساحيق باستخدام مطحنة الكواكب P4 لفترات مختلفة، وسيتم دراسة الخصائص الفيزيائية للمساحيق النانومترية وربطها.

## Table des matières

<b>Introduction générale</b> .....	1
------------------------------------	---

<b>Introduction</b> .....	3
---------------------------	---

### Chapitre I Etats de l'art

<b>A. Nanomatériaux (nanoparticules de Si)</b> .....	3
------------------------------------------------------	---

1- Le nano-monde.....	3
-----------------------	---

2- La définition de l'échelle nanométrique .....	3
--------------------------------------------------	---

3- Classement des nanomatériaux .....	4
---------------------------------------	---

<b>B- Mécanosynthèse des nanoparticules de Si (recherche bibliographique)</b> ..	4
----------------------------------------------------------------------------------	---

4- Le Silicium.....	4
---------------------	---

5- Procédés d'élaboration des nanomatériaux .....	5
---------------------------------------------------	---

5.1- Procédés par voie physique .....	6
---------------------------------------	---

5.2- Procédés par voie chimique .....	7
---------------------------------------	---

5.3- Procédés par voie mécanique .....	7
----------------------------------------	---

6- Propriétés des nanomatériaux.....	7
--------------------------------------	---

6.1- Propriétés structurales .....	8
------------------------------------	---

6.2- Propriétés mécaniques.....	9
---------------------------------	---

7- La Mécanosynthèse (Broyage mécanique de haute énergie) .....	10
-----------------------------------------------------------------	----

7.1- Définition .....	10
-----------------------	----

7.2- Principe du broyage à haute énergie et les différents types de broyeurs.....	10
-----------------------------------------------------------------------------------	----

7.3- Les paramètres expérimentaux de la Mécanosynthèse.....	12
-------------------------------------------------------------	----

8- Applications : .....	13
-------------------------	----

9- Conclusion.....	13
--------------------	----

### Chapitre II Méthodes théoriques et expérimentales

<b>I. Méthodes de caractérisations :</b> .....	14
------------------------------------------------	----

A. Microscopie FTiR : ATR .....	14
---------------------------------	----

B. Diffraction des rayons X.....	15
----------------------------------	----

C. Méthode de Scherrer et de Williamson Hall .....	17
----------------------------------------------------	----

D. Microscopie à balayage électronique (MEB) .....	20
----------------------------------------------------	----

<b>II. Méthodes d'élaborations</b> .....	22
------------------------------------------	----

A. Broyeur à Mortier .....	22
----------------------------	----

B. Broyeur à bill (Planétaire) .....	24
--------------------------------------	----

<b>III. Conclusion</b> .....	24
------------------------------	----

### **Chapitre III Elaboration et caractérisations des nanoparticules de Si**

<b>Description du broyeur planétaire P4 .....</b>	<b>26</b>
<b>Vitesse de broyage .....</b>	<b>27</b>
<b>Résultats et discussion.....</b>	<b>28</b>
<b>A. Etudes optiques.....</b>	<b>28</b>
<b>B. Etude structurale.....</b>	<b>30</b>
<b>C. Etude morphologique.....</b>	<b>34</b>
<b>D. Conclusions .....</b>	<b>39</b>
<b>Conclusion générale et perspectives .....</b>	<b>40</b>
<b>Références .....</b>	<b>41</b>

# Tableau de figures

## Chapitre I

Figure 1: batterie Sila nanoechnologie.....	1
Figure 2: préparation des quatre types de matériaux a nanostructure[10]. ....	4
Figure 3: a)Maille élémentaire d'un cristal de silicium, b) les directions dans la structure diamant[11]. ....	5
Figure 4: les deux approches délaboration des nanomatériaux manufacturés[13].....	6
Figure 5: modele bidimensionnel d'un matériau nanocristallin[20]. ....	8
Figure 6: Schéma d'un broyeur a attrition[27]. ....	10
Figure 7: broyeur horizontal[28]. ....	11
Figure 8: Exemple de broyeur vibrant[29]. ....	11
Figure 9: schéma d'un broyeur planétaire[30]. ....	12

## Chapitre II

Figure 10: FTIR: réflexion totales atténuée. ....	14
Figure 11: Montage optique d'une réflexion totale atténuée[38]. ....	15
Figure 12: Principe de diffraction d'un faisceau de rayon X par les plans cristallins de distances inter-réticulaire[39]. ....	16
Figure 13: (a) diffractomètre du type Phylis Xpert pro, (b) schéma représentatif du montage de Bragg-Brentano. ....	17
Figure 14: Schéma d'un MEB(QUANTA50).....	21
Figure 15: poire d'interaction[46]. ....	21
Figure 16: Broyeur a mortier RM200 avec leurs différents creusets[47].....	23
Figure 17: Schématisation dun broyeur a mortier[47]. ....	23
Figure 18: Schématisation d'un broyeur a mouvement planétaire et de l'action des billes pendant le processus et mouvement des billes a l'intérieur des jarres[48]. ....	24

## Chapitre III

Figure 19: a- vario-broyeur planétaire P4, b- plateau sur lequel on dispose deux jarres, c jarre, billes et poudres.....	27
Figure 20: spectres FTiR-ATR des échantillons en fonction du temps de broyage.....	29
Figure 21: Diffractogrammes des rayons X de tous les échnatillons vs, le temps de broyage	30
Figure 22: courbe de la méthode de Williamson-Hall pour le calcul de D et $\epsilon$ .....	32
Figure 23: Taille moyennes des cristallites D en fonction des contraintes mécaniques $\epsilon$ .....	34
Figure 24: images MEB e spectres EDX de l'échantillon 0h de broyage.....	35
Figure 25: Image MEB et spectres EDX de l'échantillon 6h de broyage.....	36
Figure 26: images MEB et spectres EDX de l'échantillon 10h de broyage .....	37
Figure 27: image MEB et spectre EDX de l'échantillon 12h de broyage .....	38

# Introduction générale

## Introduction générale

En 2011, Berdichevsky a fondé Sila Nanotechnologies pour construire une meilleure batterie. Son ingrédient secret est constitué de particules nanométriques de silicium, qui peuvent suralimenter les cellules lithium-ion lorsqu'elles sont utilisées comme électrode négative ou anode de la batterie. Aujourd'hui, Sila est l'une des rares entreprises à se battre pour faire sortir les batteries lithium-silicium du laboratoire et les intégrer dans le monde réel, où elles promettent d'ouvrir de nouvelles frontières de forme et de fonction dans les appareils électroniques allant des écouteurs aux voitures.

L'objectif à long terme est les véhicules électriques à haute énergie, mais le premier arrêt sera les petits appareils. Berdichevsky prévoit d'avoir les premières batteries lithium-silicium dans l'électronique grand public, ce qui, selon lui, les fera durer 20% plus longtemps par charge. En tant que matière première brillante des cœurs numériques de la plupart des gadgets modernes, le silicium et le lithium forment un duo dynamique à égalité avec Batman et Robin. Ouvrez votre appareil portable préféré - que ce soit un téléphone, un ordinateur portable ou une montre intelligente - et vous trouverez une batterie au lithium-ion désireuse de fournir des électrons, ainsi qu'un circuit imprimé imbibé de silicium qui les achemine là où ils doivent aller. Mais si vous combinez les métaux dans une batterie, cela peut créer toutes sortes de problèmes.



**Figure 1:** batterie Sila nanoechnologie

Lorsqu'une batterie lithium-ion est en cours de charge, les ions lithium s'écoulent vers l'anode, qui est généralement constituée d'un type de carbone appelé graphite. Si vous remplacez le graphite par du silicium, beaucoup plus d'ions lithium peuvent être stockés dans l'anode, ce qui augmente la capacité énergétique de la batterie. Mais emballer tous ces ions lithium dans l'électrode la fait gonfler comme un ballon; dans certains cas, il peut devenir jusqu'à quatre fois plus grand.

L'anode gonflée peut pulvériser les particules de silicium nano-conçues et rompre la barrière de protection entre l'anode et l'électrolyte de la batterie, qui transporte les ions lithium entre les

électrodes. Au fil du temps, des saletés s'accumulent à la frontière entre l'anode et l'électrolyte. Cela bloque à la fois le transfert efficace des ions lithium et met de nombreux ions hors service. Il tue rapidement toutes les améliorations de performances fournies par l'anode en silicium.

Une façon de résoudre ce problème consiste à saupoudrer de petites quantités d'oxyde de silicium - mieux connu sous le nom de sable - à travers une anode en graphite. C'est ce que fait actuellement Tesla avec ses batteries. L'oxyde de silicium est pré-gonflé, ce qui réduit la contrainte sur l'anode due au gonflement pendant la charge. Mais cela limite également la quantité de lithium qui peut être stockée dans l'anode. Extraire une batterie de cette façon ne suffit pas pour générer des gains de performances à deux chiffres, mais c'est mieux que rien.

*« La conception de nouveaux matériaux à grande échelle qui peuvent améliorer la capacité tout en satisfaisant toutes ces autres mesures est un défi majeur », déclare McDowell. « Il n'est pas surprenant que la commercialisation ait pris un certain temps ».*

Berdichevsky est bien conscient des obstacles à la production de masse d'une batterie lithium-silicium digne des véhicules électriques. Il ne s'attend pas à voir des anodes en silicium dans les véhicules électriques commerciaux avant au moins le milieu de la décennie. Mais une fois qu'elles arriveront, pense-t-il, les batteries lithium-ion vont refaire l'industrie automobile - à nouveau.

Le silicium, en raison de sa capacité théorique élevée d'environ 4200 mAh/g, est considéré comme un remplacement des anodes en graphite dans les dispositifs de stockage d'énergie [1]. Le processus de pulvérisation entraîne une détérioration de contact des matériaux d'anode, entraînant une perte de capacité [1]. Les nanostructures d'oxyde de silicium ont été évaluées comme matériau d'anode alternatif pour les batteries Li-ion [1-5].

L'objectif de ce modeste travail, est de réaliser des nanoparticules de silicium par broyage mécanique à différents temps. Dans le premier chapitre, nous présentons des généralités sur les différentes méthodes d'élaboration et des recherches bibliographiques sur l'application des nanoparticules de silicium comme anodes aux batteries au Lithium. Le deuxième chapitre sera consacré aux méthodes d'élaboration et de caractérisations utilisées. L'investigation des résultats obtenus est présentée dans le troisième chapitre. On termine ce mémoire par une conclusion générale et quelques perspectives.

# Chapitre I

**Etats de l'art**

## Introduction

Dans ce chapitre nous allons, dans un premier temps, faire une présentation générale sur les nanomatériaux, énonçant leurs propriétés structurales, leurs classifications et une description des différents processus de fabrication notamment la voie mécanique (la mécano-synthèse ou broyage haute-énergie) utilisée dans la fabrication de la poudre de silicium, et aussi une revue sur les différentes généralités sur la technique de mécano-synthèse, et des généralités sur les semi-conducteurs où on s'intéresse au silicium. Ainsi que l'application des particules de Silicium dans les batteries au lithium rechargeables comme anode.

### **A. Nanomatériaux (nanoparticules de Si)**

#### **1- Le nano-monde**

Actuellement de nombreuses recherches s'orientent vers l'infiniment petit : le nano-monde.

Le préfixe « nano » est relié au nanomètre, soit l'unité de mesure de longueur du système international valant un milliardième de mètre ( $10^{-9}$ m). Dans la nature, cette échelle est courante : un assemblage des atomes de 0,1 nm forme les molécules, les protéines, la matière, etc. Pour l'homme, la manipulation de la matière à cette taille est récente et rend possible la manipulation des propriétés physiques et chimiques des matériaux, on parle alors de nanotechnologie [6].

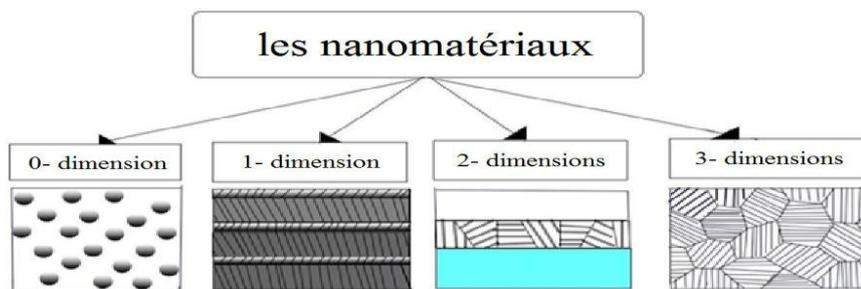
#### **2- La définition de l'échelle nanométrique**

Il existe de nombreuses définitions du terme « nanomatériau ». En général, un nanomatériau se rapporte à un matériau composé ou constitué de nano-objets (dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm) qui contient une fraction importante des atomes situés aux limites des grains [7-8]. Les matériaux nanocristallins ont des propriétés supérieures aux matériaux ayant des tailles de grain plus grande, parmi ces propriétés amplifiées par la présence des interfaces et du large rapport surface/volume, on peut citer: la dureté supérieure, diffusivité amplifiée, ductilité supérieure, densité réduite, module élastique réduit, résistivité électrique supérieure, chaleur spécifique plus grande, coefficient de dilatation thermique supérieur, conductivité thermique plus petite et propriétés.

### 3- Classement des nanomatériaux

Les nanomatériaux peuvent être classés en trois grandes familles : nano-objets « isolés », matériaux nano structurés en surface (assemblages multicouches, revêtements nano-structurés sur un substrat) et matériaux nanostructurés en volume (nanocomposites, matériaux nanoporeux...) [9]. Ainsi, les nanomatériaux peuvent être classés, selon la dimension de leur nanostructure en plusieurs catégories [10] : (voir Figure 2)

- Zéro dimension : clusters d'atomes.
- Une dimension : nanofils ou nanotubes.
- Deux dimensions : couches minces.
- Trois dimensions : particules nanocristallines.

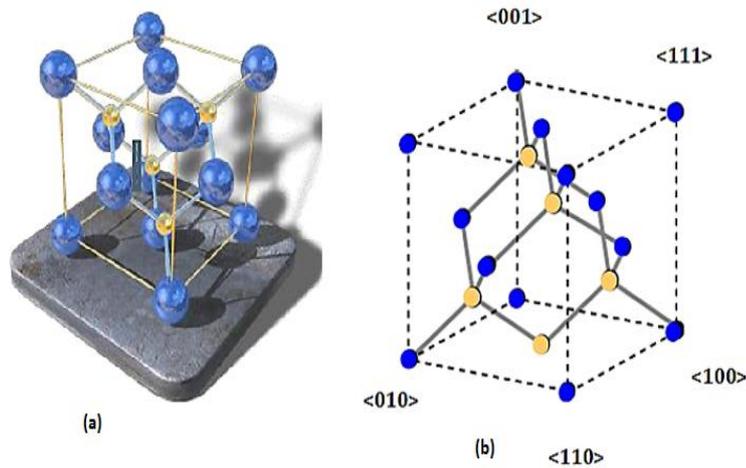


**Figure 2:** préparation des quatre types de matériaux a nanostructure [10]

### B- Mécanosynthèse des nanoparticules de Si (recherche bibliographique)

#### 4- Le Silicium

Le silicium est un élément du groupe IV du système périodique, inséré entre le Carbone et le Germanium. Le silicium est l'élément le plus abondant sur la terre après l'oxygène (27.6%). Il n'existe pas à l'état libre (dans la nature) mais il se trouve sous forme de composés de silice (Sable, Quartz, Cristallite...) ou de silicates. Le silicium monocristallin a une structure cubique à faces centrées (c. à. d deux réseaux CFC intercalés, dite structure diamant) Figure 3, ou chaque atome est positionné au centre d'un tétraèdre et attaché à ses quatre atomes voisins par des liaisons covalentes. Le silicium est un faible conducteur d'électricité (type semi-conducteur) et il est quasiment insoluble dans l'eau. Le silicium se cristallise dans une structure diamant avec un paramètre de maille égale à 5.430710 Å [11].

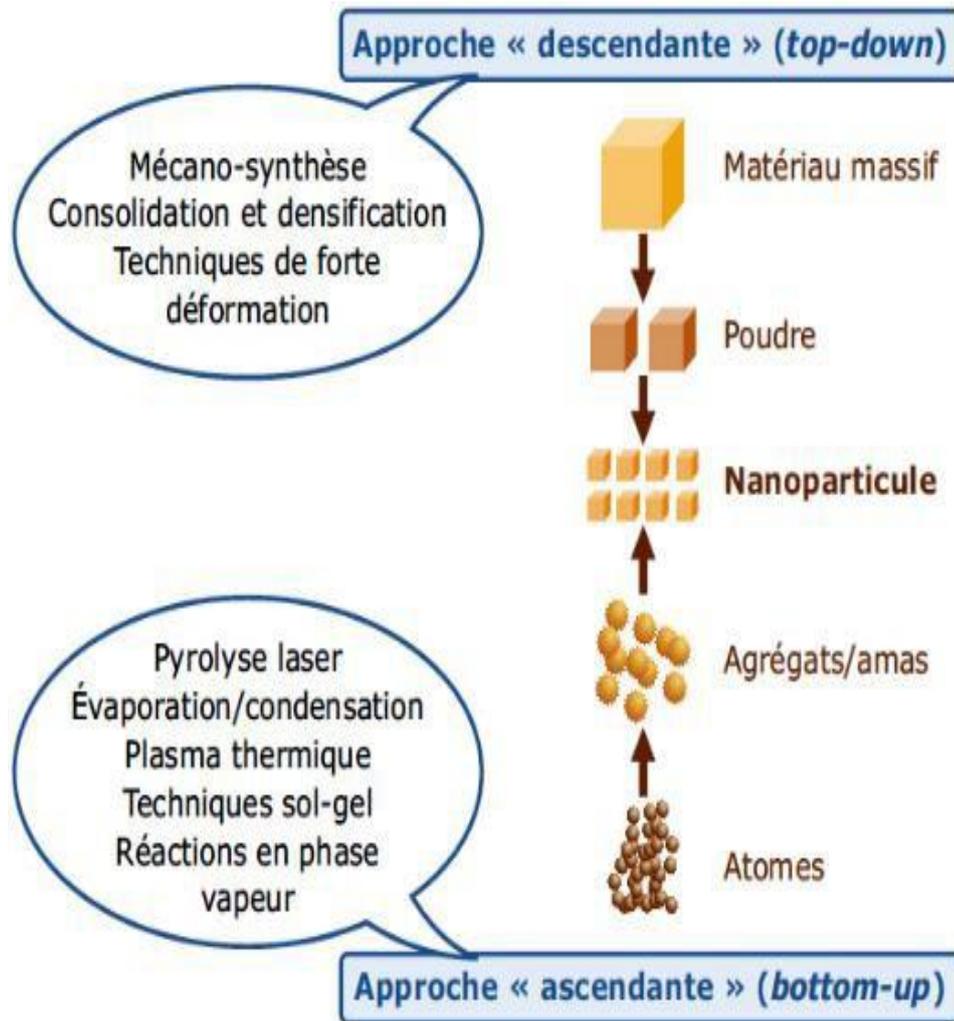


**Figure 3:** a) Maille élémentaire d'un cristal de silicium, b) les directions dans la structure diamant [11].

### 5- Procédés d'élaboration des nanomatériaux

Les utilisations des matériaux nanostructures sont variées, il est indispensable, donc, de choisir une méthode appropriée pour leurs synthèses afin de répondre à leurs exigences. Les nano-objets et les nanomatériaux peuvent être synthétisés selon deux différentes approches. On différencie la méthode dite « ascendante » (en anglais bottom-up) de la méthode dite « descendante » (top-down). Les deux approches sont illustrées sur la figure 4. L'approche « ascendante » vient des laboratoires de recherche et des nanosciences. Elle consiste à construire les nano-objets et les nanomatériaux atome par atome, molécule par molécule ou agrégat par agrégat [12]. L'assemblage ou le positionnement des atomes, des molécules ou des agrégats s'effectue de façon précise, contrôlée et exponentielle, permettant ainsi l'élaboration de matériaux fonctionnels dont la structure est complètement maîtrisée. D'autre part, l'approche « descendante » top-down est intrinsèquement plus simple et repose soit sur les fractionnements successifs d'un matériau massif ou sur la miniaturisation des processus de fabrication de ces matériaux pour produire la structure désirée avec des propriétés appropriées fractionnés jusqu'à atteindre des dimensions nanométriques [13-14].

L'approche « ascendante » fait appel à des procédés d'élaboration chimiques et physiques alors que l'approche « descendante » induit, principalement, l'utilisation de méthodes mécaniques.



**Figure 4:** les deux approches délaboration des nanomatériaux manufacturés [13].

Ces dernières décennies, plusieurs techniques de synthèse ont permis l'obtention de matériaux nanocristallins reproductibles avec contrôle des paramètres nanostructuraux. On peut classer les techniques en trois grandes catégories:

- \* Elaboration par voie physique
- \* Elaboration par voie chimique
- \* Elaboration par méthode mécanique.

### 5.1- Procédés par voie physique

L'élaboration des nano-poudres (amas), par voie physique peut être réalisée à partir d'une phase vapeur. Cette phase est extraite d'un matériau source soit par chauffage (fusion en creuset) ou par bombardement (faisceau d'électrons, pyrolyse, laser). Dans la plupart des cas, cette vapeur est refroidie par collisions avec un gaz neutre pour devenir donc une phase sursaturante (condensation en gaz inerte) [15]. En revanche, une autre voie physique

d'obtention de nano-poudres basé sur l'action de micro-ondes sur des poudres de taille millimétrique. Des couches minces d'épaisseur nanométrique peuvent également être procédées par la voie PVD (Physical Vapor Deposition) ou par croissance épitaxiale. Les nanotubes de carbone, peuvent être obtenus par ablation laser, décharge plasma ou décomposition catalytique [16, 9].

### **5.2- Procédés par voie chimique**

Par voie chimique, plusieurs techniques de fabrication sont couramment utilisées dans l'industrie. Dans les réactions en phase vapeur, les matériaux précurseurs vaporisés sont introduits dans un réacteur CVD (Chemical Vapor Deposition) dans lequel les molécules de précurseurs sont adsorbées à la surface d'un substrat maintenu à une température adaptée. Les réactions en milieu liquide donnent lieu à des synthèses et sont le plus souvent effectuées à partir d'une solution aqueuse ou organique contenant les réactants. La précipitation des nanoparticules est obtenue par une modification des conditions de l'équilibre physico-chimique, soit par co-précipitation chimique, soit par hydrolyse. Enfin, les techniques sol-gel permettent de produire des nanomatériaux (optique, magnétique, électronique, catalyseur, énergie, capteurs...) par le biais de réactions de polymérisation inorganiques [17-18].

### **5.3- Procédés par voie mécanique**

Parmi les techniques d'élaboration par méthode mécanique, la technique dite Mécanosynthèse consiste généralement à broyer des poudres micrométriques de plusieurs alliages. Elle permet l'obtention de nanoprecipités ou nano-objets dispersés de façon homogène au sein de la matrice. Les techniques de densification consistent à convertir un matériau pulvérulent en une pièce massive et comporte deux étapes : une opération de compactage mécanique et une opération de frittage. La compression isostatique à chaud permet de réaliser ainsi ces deux opérations en une seule étape. Des techniques de forte déformation (torsion...) sont également développées pour l'obtention de nano-cristaux et de nanostructures [19].

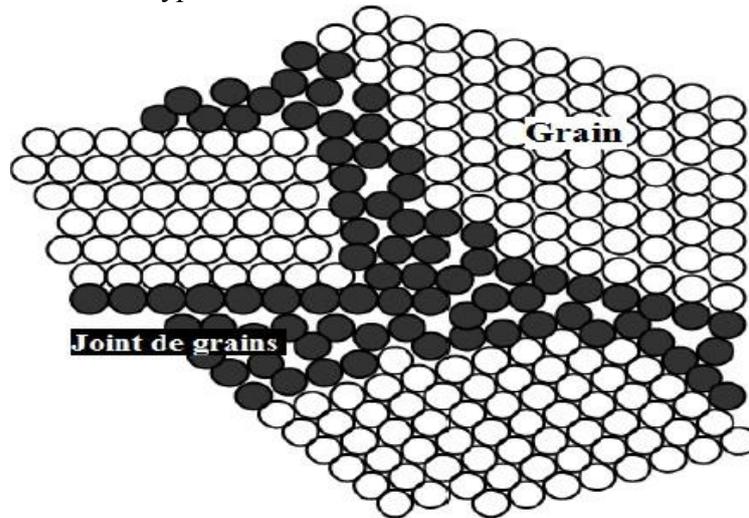
## **6- Propriétés des nanomatériaux**

La réduction de la taille de cristallites à l'échelle nanométrique associée à la présence d'une fraction importante des atomes dans les joints de grains confère aux nanomatériaux des propriétés physiques, mécaniques et magnétiques modifiées et souvent améliorées par rapport à celles des matériaux de taille de grains conventionnelle.

### 6.1- Propriétés structurales

Les matériaux nanocristallins sont structurellement caractérisés par une fraction volumique importante des joints de grains. Une représentation schématique d'un modèle bidimensionnel des matériaux nanostructurés a été proposée par H. Gleiter [20] (figure 5), sur cette figure, les atomes aux joints de grains (représentés en blanc) ne sont pas clairement associés à la symétrie cristalline. Plus la taille des grains diminue, plus la fraction des atomes attribués aux joints de grain augmente et en conséquence, la fraction volumique des régions inter-cristaux et les jonctions triples augmentent [21].

On peut considérer ainsi deux types d'atomes dans la structure nanocristalline : les atomes du



**Figure 5:** modèle bidimensionnel d'un matériau nanocristallin[20]

cristal avec une configuration proche de celle du réseau, et des atomes frontières avec une variété de distances interatomiques. Comme les matériaux nanocristallins contiennent une densité élevée d'interfaces, une fraction importante donc d'atomes se trouve dans les interfaces.

## 6.2- Propriétés mécaniques

La taille des grains est connue pour avoir un impact significatif sur le comportement mécanique. Le glissement des dislocations, ainsi que leur comportement collectif, sont les clefs nécessaires à la compréhension de la plasticité d'un matériau cristallin.

La déformation plastique est la déformation irréversible d'une pièce ; elle se produit par un réarrangement de la position des atomes [22].

Dans un matériau contenant relativement peu de dislocations, la déformation plastique se déclenche d'abord dans les grains les mieux orientés pour se déformer. Dans ces grains, les dislocations émises dans un plan vont s'empiler devant les interfaces difficiles à franchir, telles que les joints entre grains d'orientations différentes. La distance entre dislocations, à l'équilibre avec la contrainte appliquée, croît lorsque l'on va de l'obstacle vers la source. La force en retour sur la source finit par empêcher celle-ci d'émettre de nouvelles dislocations. En tête d'empilement, au voisinage de l'obstacle, les dislocations exercent une force locale, proportionnelle à leur nombre, qui finit par déclencher le glissement dans le deuxième grain, au-delà d'une valeur critique. Plus la taille de grains est petite, plus la taille de l'empilement est faible et plus la contrainte exercée en tête d'empilement est faible. Il faut donc une contrainte extérieure d'autant plus élevée pour déclencher la déformation plastique dans les grains adjacents. Expérimentalement comme par le calcul, on trouve la loi suivante [22-23]. Dite de Hall et Petch :

$$\tau_y = \tau_i + \frac{k_y}{\sqrt{d}} \quad [1]$$

Ici,  $\tau_y$  : est la limite d'élasticité (en cisaillement).

$\tau_i$  : est la contrainte de cisaillement nécessaire au mouvement des dislocations dans le réseau parfait.

$d$  : est la taille de grains.

$k_y$  : est une constante qui dépend du matériau.

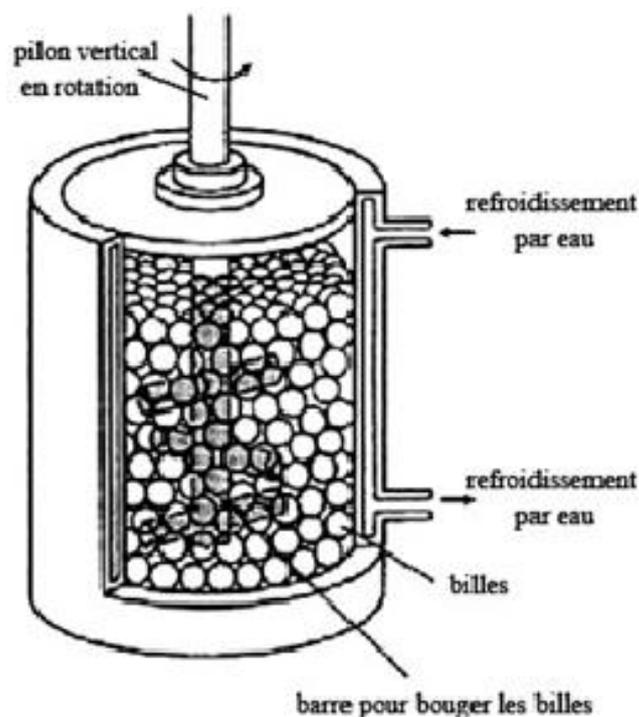
Cette loi est bien respectée pour la plupart des alliages métalliques, du moins lorsque le grain est suffisamment gros pour qu'on puisse parler d'empilement de dislocations. Pour les matériaux à grains très fins (typiquement 10 nm), on ne peut plus parler d'empilement de dislocations et d'autres lois pourraient intervenir.

## 7- La Mécanosynthèse (Broyage mécanique de haute énergie)

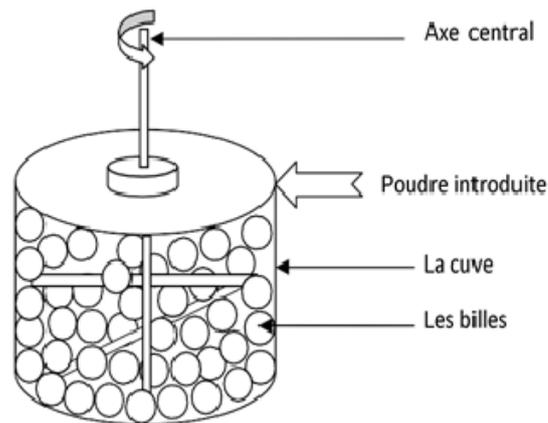
### 7.1- Définition

La Mécanosynthèse ou broyage à haute énergie (Mechanical alloying) a été développée en premier par Benjamin et al, à la fin des années 1960 [24]. La Mécanosynthèse est une méthode mécanique consiste généralement à broyer des poudres micrométriques. Elle permet l'obtention des poudres à grain nanométrique. Les poudres sont introduites dans un container scellé, accompagnées des billes en acier ou en carbure de tungstène. Durant le broyage à haute énergie, les particules de poudres sont prises au piège entre bille et bille ou entre bille et parois des jarres. Par conséquent, il se produit une déformation plastique et une élévation locale de la température. Sous l'effet des collisions. Les particules sont alors aplaties, fracturées puis soudées (collage- décollage). Après un certain temps de broyage, le matériau atteint un état dit "stationnaire", caractérisé par des propriétés structurales qui ne varient plus. Le temps nécessaire pour atteindre l'état stationnaire, dépend de la composition chimique du matériau et des conditions expérimentales du broyage [25].

### 7.2- Principe du broyage à haute énergie et les différents types de broyeurs

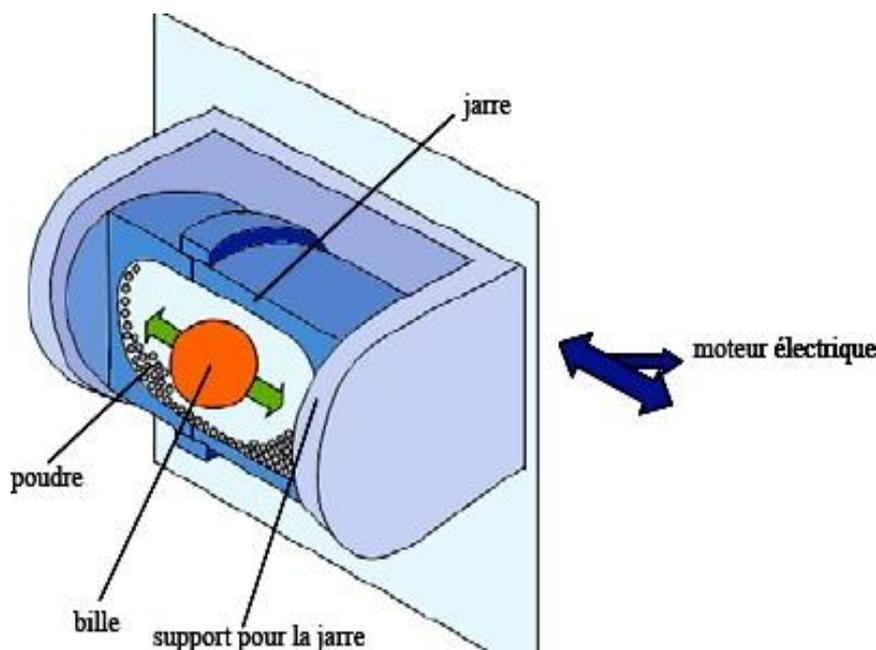


**Figure 6:** Schéma d'un broyeur a attrition [27].



**Figure 7:** broyeur horizontal[28].

L'équipement typique pour réaliser la Mécanosynthèse est le broyeur de haute énergie. Tous types de broyeurs sont constitués d'une ou plusieurs jarres dans lesquelles sont contenues des billes ou des barres qui agissent sur les matériaux mis dans la jarre sous forme de poudre. Les jarres et les billes ou barres sont construits en général en matériaux qui manifestent une forte résistance à l'usure et pour éviter la contamination. Grâce à la force centrifuge et sous l'effet des collisions répétées des billes entre elles et des billes avec la paroi de la jarre, le composé va être fracturé jusqu'à l'obtention de particules de dimension nanométrique. Il existe différents types de broyeurs qui peuvent être classés selon le domaine d'application et la modalité d'action sur les jarres/billes : broyeurs à applications de type industriel (horizontal), broyeurs pour les études de recherches et développement (vibrant, planétaire) [26].



**Figure 8:** Exemple de broyeur vibrant[29].

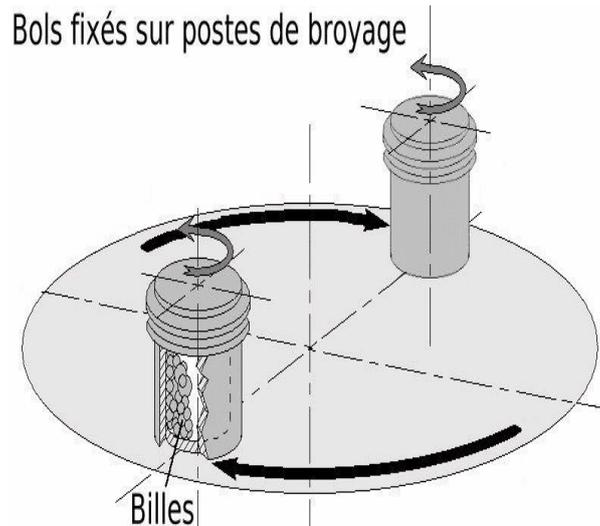


Figure 9: schéma d'un broyeur planétaire [30].

### 7.3- Les paramètres expérimentaux de la Mécanosynthèse

Les propriétés des poudres finales dépendent essentiellement de nombreux paramètres, certains sont contrôlables et d'autres le sont moins. Ce qui est difficile en Mécanosynthèse, c'est de prévoir quel sera le produit final pour certaines conditions de broyage données, car dans la plupart des cas c'est l'approche empirique qui nous permet de déduire l'influence des paramètres de broyage sur le résultat final [31, 32].

#### 7.3.1-Paramètres contrôlables

- Le nombre, le diamètre et la masse des billes.
- Le volume et le diamètre des jarres.
- Le rapport masse billes/masse poudres.
- La vitesse de broyage.

#### 7.3.2-Paramètres difficiles à contrôler

- La température
- L'atmosphère de Broyage
- La contamination par les outils de broyage .

## 8-Applications :

Dans les batteries lithium-ion, des matériaux à base carbone, de différentes morphologies et de types variés sont utilisés comme anodes, principalement en raison de performances de nombre de cycle charge/décharge satisfaisantes [33] et leur capacité théorique plausible (372 mAh/g) [1]. La recherche vers un matériau plus efficace en termes de capacité de stockage est toujours en cours [1]. Il est nécessaire de proposer un matériau d'anode plus stable et moins cher [1,34]. Le silicium, en raison de sa capacité théorique élevée d'environ 4200 mAh/g, est considéré comme un remplacement des anodes en graphite dans les dispositifs de stockage d'énergie [1]. Le processus de pulvérisation entraîne une détérioration de contact des matériaux d'anode, entraînant une perte de capacité [1]. Les nanostructures d'oxyde de silicium ont été évaluées comme matériau d'anode alternatif pour les batteries Li-ion [1,2-5]. Une capacité théorique élevée d'environ 1965 mAh/g est représentée par la silice en tant que matériau d'anode et est connue pour subir des mécanismes faradiques en présence d'ions lithium à un potentiel cathodique suffisamment élevé [1]. Un mécanisme varié avec création parallèle d'oxyde de lithium [35] et formation de silicate irréversible: au-dessus des réactions électrochimiques de  $\text{SiO}_2$  pourraient être la source d'une capacité théorique élevée, nettement supérieure à la capacité de  $\text{LiC}_6$  [5] avait été conçue par Guo, [1]. Des travaux de recherche ont révélé que sous lithiation réversible, des réactions ont eu lieu sur un matériau d'anode, qui est issu de la reconfiguration à haute température des diatomées d'eau de mer [1]. Le matériau évalué était un composite de silice et de la partie carbonée [1]. Tout le matériel d'algues rouges avait été éliminé chimiquement et seule la partie, qui provient des diatomées, a été utilisée pour la préparation des anodes [1]. Les performances électrochimiques des anodes de silice, d'origine diatomique, ont été étudiées par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) [1].

## 9-Conclusion

Dans Ce chapitre nous avons étudié les nanoparticules de silicium utilisées dans les batteries rechargeables au lithium comme anode, cette étude bibliographique nous a permis de connaître les différentes techniques de la méthode Mécanosynthèse utilisée pour la préparation de Poudre de silicium et aussi le broyage à haute énergie. Et nous avons appris à connaître les différents types de broyeurs.

Dans la suite de ce travail nous allons exposer les méthodes d'élaboration et de caractérisations des nanoparticules de silicium.

# Chapitre II

**Méthodes théoriques  
et  
expérimentales**

## Méthodes théoriques et expérimentales

Ce chapitre est divisé en deux parties, la première présentera de façon plus détaillée l'intérêt, le principe de fonctionnement et la description du dispositif expérimental de chaque technique de caractérisation utilisée (FTIR (ATR), DRX, MEB). Dans la seconde partie, nous exposons brièvement la méthode d'élaboration des poudres de silicium à partir du Si massif en utilisant un broyeur à mortier et un broyeur planétaire.

### I. Méthodes de caractérisations :

La caractérisation des nanoparticules repose sur la détermination de leur taille, l'identification de leurs natures cristallographiques et chimiques, la détermination des mécanismes de stabilisation et de formation. Les moyens d'analyse disponible actuellement permettant de réaliser la caractérisation de ces nanomatériaux, sont cités ci-après:

#### A. Microscopie FTiR : ATR

L'ATR est une méthode d'échantillonnage qui tire profit des propriétés physiques de la lumière pour obtenir des informations sur la composition et la structure de l'échantillon analysé. L'ATR est l'une des technologies d'échantillonnage les plus couramment utilisées en spectroscopie FTIR. Cet usage généralisé s'explique par sa capacité à analyser des échantillons solides et liquides sans aucune préparation. Un avantage de poids qui simplifie la mesure, pratiquement, de toutes les substances. À l'inverse de la technique de transmission où la lumière doit traverser l'échantillon, l'épaisseur de ce dernier n'a aucune importance en ATR-FTIR. Quel que soit l'échantillon solide/liquide, d'épaisseur 10 microns ou 10 cm, on obtient d'un spectre FTIR utile et garantie dans les deux cas [36-37].



**Principe**

**Figure 10:** FTIR: réflexion totales atténuée

**de la méthode :**

Un accessoire ATR fonctionne en mesurant les changements qui se produisent dans un faisceau infrarouge réfléchi en interne lorsque le faisceau entre en contact avec un échantillon, l'énergie lumineuse traverse un matériau optique (la sonde ATR) qui présente deux caractéristiques principales :

- La sonde ATR doit être optiquement transparente à la fréquence de l'énergie de manière à ce que son matériau absorbe une quantité de rayonnement très faible, voire nulle.
- Le matériau de la sonde ATR affiche un indice de réfraction supérieur à celui du milieu environnant afin que l'ATR puisse guider les ondes en procédant à la réflexion interne de l'énergie lumineuse.

Selon le matériau optique sélectionné et la conception de la sonde, le nombre de réflexions ou de nœuds peut être contrôlé avec précision. Le trajet optique optimal de la sonde ATR est défini par le nombre de réflexions internes multiplié par la profondeur de pénétration de l'onde évanescente. À chaque nœud, une onde d'énergie stationnaire émane à la surface [37-38].

Cette énergie est qualifiée d'évanescence, car son intensité diminue en fonction de la distance par rapport à la surface de la sonde. Par conséquent, toute substance en contact direct avec la sonde est « interrogée » par l'énergie.

La profondeur de pénétration dépend également du trajet optique de l'énergie. Aussi, lorsqu'un échantillon est analysé à l'aide d'un rayonnement modulé en vue d'obtenir un spectre, la position des pics sera identique à celle observée en présence d'un spectre de transmission/absorbance.

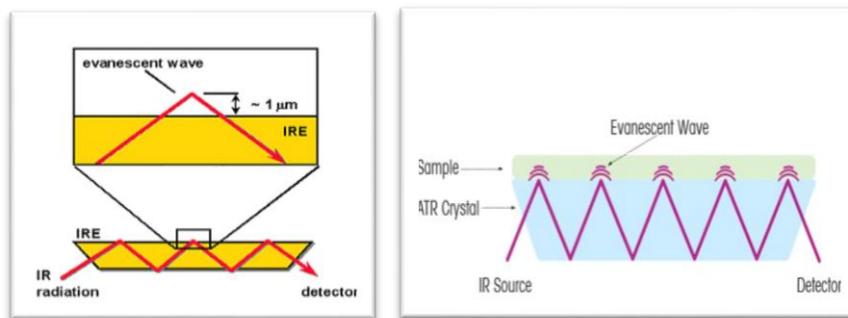


Figure 11: Montage optique d'une réflexion totale atténuée [38].

## C. Diffraction des rayons X

### 2.1 La diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique macroscopique, non destructive et facile à mettre en œuvre, du fait de sa grande sensibilité aux paramètres cristallins, aux défauts structuraux et à l'arrangement des atomes dans la maille élémentaire.

Un matériau est, en général, un poly-cristal formé d'une multitude de grains, chacun d'entre eux étant en fait un monocristal constitué d'un empilement régulier d'atomes. Cet empilement peut être décrit par des ensembles de plans cristallins définis par une distance inter-réticulaire  $d_{hkl}$  en fonction des indices de MILLER (hkl). Cette distance  $d_{hkl}$  est mesurable par diffraction des rayons X grâce à la loi de Bragg donnée par la relation suivante [39] :

$$n\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad [2]$$

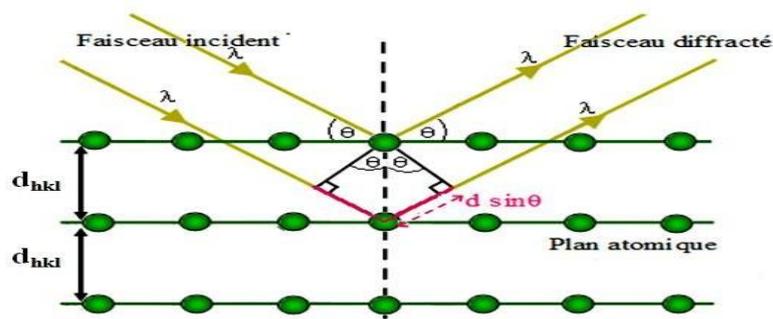
Avec

$d_{hkl}$ : distance inter-réticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques

$\theta$  : demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur)

$n$  : ordre de réflexion (nombre entier)

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.

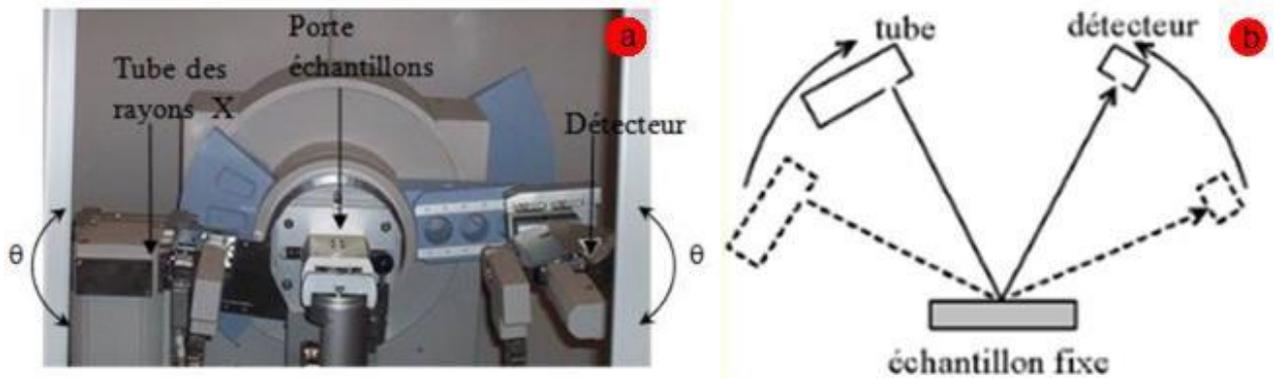


**Figure 12:** Principe de diffraction d'un faisceau de rayon X par les plans cristallins de distances inter-réticulaire [39].

#### Principe de la diffraction

Lors d'une analyse par cette technique, un faisceau de rayons X, émis par une source, est envoyé sur l'échantillon à analyser, et un détecteur reçoit le faisceau diffracté par cet échantillon et on enregistre

l'intensité en fonction de l'angle de diffraction  $2\theta$ . Lorsque la loi de Bragg est vérifiée, un pic de diffraction correspondant à la famille de plans considérés est obtenu sur le diffractomètre.



**Figure 13:** (a) diffractomètre du type Phylis Xpert pro, (b) schéma représentatif du montage de Bragg-Brentano

## D. Méthode de Scherrer et de Williamson Hall

### 3- Les différentes méthodes d'affinement des spectres de diffraction X

Avant d'aborder cette étude, nous essayons de présenter succinctement les principales méthodes fréquemment utilisées pour analyser la microstructure à partir du spectre expérimental de la DRX.

Pour chaque spectre de diffraction des RX, l'élargissement propre des raies de diffraction d'un matériau est issu principalement d'un effet de taille et d'un effet de micro-distorsions (contraintes internes).

L'effet de taille provient du fait que le cristal a des dimensions finies. Tandis que dans le cas des micro-distorsions, c'est la variation de distances inter-réticulaires qui est la cause de l'élargissement.

La comparaison des méthodes qui déterminent la taille des particules dans les poudres nanocristallines est en cours tant que le problème de petites particules reste non résolu [40]. Une grande partie des travaux de recherche indique que le Williamson-Hall est plus précis. La méthode Williamson-Hall (WH) pour l'analyse de la taille et de la déformation des cristallites est encore sous-utilisée par rapport à la méthode Scherer, et pourtant elle est plus précise et offre un plus grand avantage, la possibilité de calculer, une très importante propriété du matériau, en particulier, paramètre structurel, déformation ( $\epsilon$ ) et composition de phase [41].

### 3.1. La méthode de Scherrer

La méthode de Scherrer est la plus simple à appliquer parmi toutes les méthodes. Connaissant la position et la valeur de la largeur à mi-hauteur du pic, elle permet de calculer sans tenir compte de  $\langle \epsilon \rangle$ , la valeur de  $\langle D \rangle$  à l'aide de l'équation (3) [42] :

$$\langle D \rangle = \frac{K\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad [3]$$

Où :

$\langle D \rangle$ : valeur moyenne de la taille des grains, en (nm)

$K$  : constante de Scherrer dont la valeur dépend de la forme des grains (généralement proche de l'unité).

$\lambda$  : longueur d'onde des rayons X.

$\theta$  : angle de diffraction.

$\beta$  : La largeur de la raie à mi-hauteur.

### 3.2. La méthode de Williamson-Hall

La représentation de Williamson-Hall constitue un outil simple qui permet de séparer les effets liés à la taille des grains et aux micro-contraintes [43] Elle consiste à considérer que toutes les contributions ont un caractère lorentzien, c'est-à-dire les largeurs intégrales correspondantes sont linéairement additives, et donc :

$$\beta T = \beta D + \beta \epsilon \quad [4]$$

Avec

$\beta T$  : largeur intégrale (vraie) du pic, (en réalité,  $\beta^2 = \beta_{\text{exp}}^2 - \beta_{\text{ins}}^2$ )

$\beta D$  : élargissement due à la taille des grains

$\beta \epsilon$  : élargissement due au microcontraintes

D'après l'équation de Scherrer , nous savons que

$$D = \frac{K\lambda}{\beta_D \cos \theta} \text{ et } \beta_D = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} \quad [5]$$

Avec

$\beta_D$  : est le FWHM (élargissement du pic) en radians

$K = 0,9$  est le facteur de forme

$\lambda = 0,15406$  nm est la longueur d'onde de la source de rayons X

$D$  : est la taille des cristallites

$\theta$  : est la position du pic en radians

De même, l'élargissement du pic XRD dû à la microdéformation [44], est donné par

$$\beta_\varepsilon = 4\varepsilon \tan \theta \quad [6]$$

Où

$\beta_\varepsilon$  : s'élargit en raison de la déformation

$\varepsilon$  : est la souche

$\theta$  : est la position du pic en radians

Mettre l'équation (5) et (6) dans équation (4) ; nous obtenons

$$\beta_T = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad [7]$$

Comme nous le savons:

$$\tan \theta = \frac{\cos \theta}{\sin \theta}$$

Par conséquent, l'équation (7) peut être écrite comme suit :

$$\beta_T = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + \frac{4\varepsilon \sin \theta}{\cos \theta}$$

Multiplication des deux côtés par  $\cos \theta$

$$\beta_T * \cos \theta = \cos \theta * \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + \cos \theta * \frac{4\varepsilon \sin \theta}{\cos \theta}$$

$$\beta_T \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4\varepsilon \sin \theta$$

$$\beta T \cos \theta = \varepsilon (4 \sin \theta) + \frac{K\lambda}{D} \quad [8]$$

L'équation (7) représente un calcaire rectiligne dans lequel  $\varepsilon$  est le gradient (pente De la ligne) et  $(K \lambda)/D$  est le y-intercept.

Considérer l'équation standard d'une ligne droite

$$Y = mx + c \quad [9]$$

Où "m" est la pente de la ligne et "c" est le y-intercept

En comparant l'équation (7) avec l'équation (8) nous obtenons

$$y = \beta T \cos \theta$$

$$m = \varepsilon$$

$$x = 4 \sin \theta$$

$$C = \frac{K\lambda}{D}$$

Nous traçons  $(4 \sin \theta)$  sur l'axe des X et  $(\beta T \cos \theta)$  sur l'axe des y.

La valeur de "m" qui représente le gradient (pente) de la ligne, c'est-à-dire la valeur de la déformation[45].

Enfin, nous calculerons la taille du cristallin à partir de l'interception Y  $(\frac{K\lambda}{D})$ .

## E. Microscopie à balayage électronique (MEB)

### ✓ 2.2 Caractérisation par La microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de surface présente une excellente résolution spatiale, de l'ordre de quelques nanomètres et une très grande profondeur de champ. L'observation permet d'obtenir d'autres informations complémentaires, telles que la composition chimique locale, la structure cristallographique et la texture, etc. [46].

#### Principe générale :

L'échantillon observé est scanné par un canon électronique (caractéristiques du canon: filament de tungstène, tension d'accélération d'environ 10-15 keV). Lors d'une observation, différents signaux sont transmis et vont être transformés en signaux électriques perçus par un détecteur. L'image est créée par réflexion, c'est ce qui différencie ce microscope des microscopes

classiques qui donnent une image simultanée de l'ensemble des points de l'objet en utilisant des lentilles objectives.

Le faisceau en touchant la surface de l'échantillon produit des interactions dont les suivantes:

- Des électrons secondaires.
- Des électrons rétrodiffusés.
- Des rayons X...

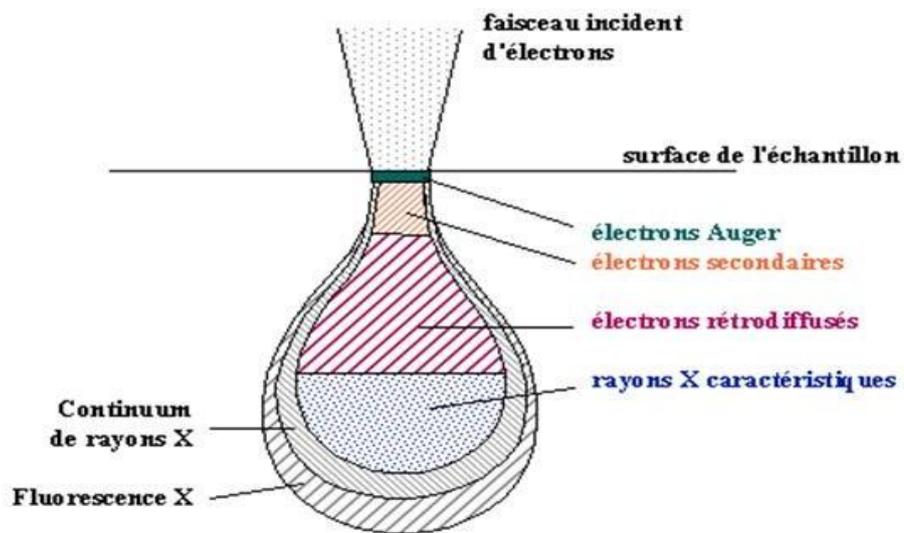


Figure 15: poire d'interaction [46].

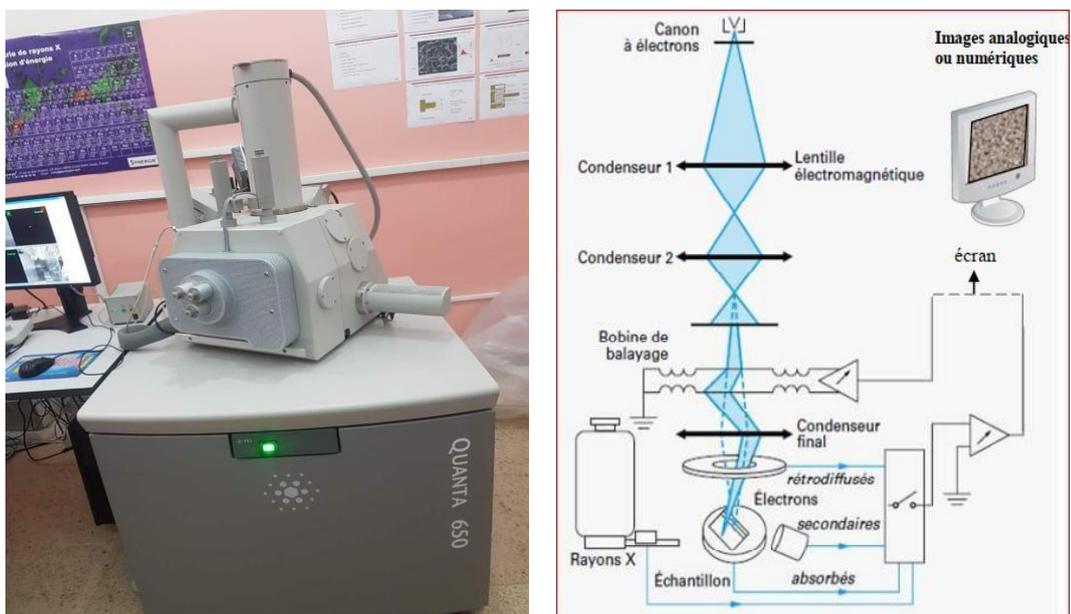


Figure 14: Schéma d'un MEB(QUANTA50)

**Principe de base :**

Le canon produit un faisceau d'électrons grâce à un filament de tungstène chauffé par un courant. Ce faisceau est accéléré par la haute tension (jusqu'à 30 KV) créée entre le filament et l'anode. Il est ensuite focalisé sur l'échantillon par une série de 3 lentilles électromagnétiques en une sonde de moins de 4 nm.

Ces interactions pourront être collectées par un détecteur adéquat pour être ensuite converties en un signal électrique.

Par un système de bobines de déflexions semblable à celui d'une télévision le faisceau peut être guidé de façon à balayer la surface de l'échantillon selon une trame rectangulaire. Le moniteur permettant l'observation est lui même balayé en synchronisation avec le faisceau d'électron de la colonne. Le signal recueilli par le détecteur est utilisé pour moduler la brillance du moniteur permettant l'observation.

✓ **ANALYSE EN DISPERSION D'ENERGIE X (EDX)**

La spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) couplée au MEB permet la détermination de la composition chimique de la surface examinée. C'est une analyse par un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X générés par le faisceau d'électrons primaires et secondaires du microscope électronique à balayage (MEB). Le rayonnement émis lors de l'interaction entre les rayons X et la matière de l'échantillon est retranscrit sous forme de spectre, où apparaissent, caractéristiques des éléments métalliques ou minéraux en présence.

**II. Méthodes d'élaborations**

**A. Broyeur à Mortier**

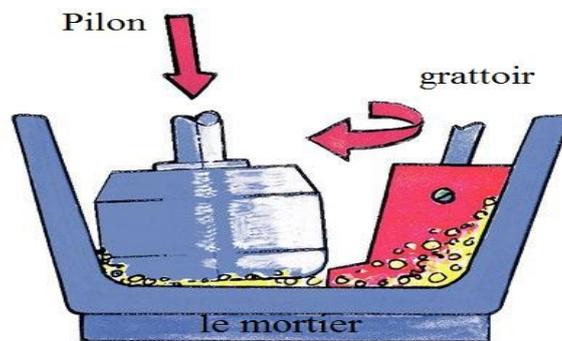
Le broyeur à mortier mélange et homogénéise des poudres, des suspensions et des pâtes, même à forte viscosité. Il est utilisé pour la préparation d'échantillons reproductible en vue d'une analyse ultérieure. Le broyeur à mortier remplace le mortier manuel du fait de son entraînement puissant à régulation électronique. La garniture de broyage peut être refroidie et réchauffée et elle a en outre l'avantage d'être facile à nettoyer. Elle est disponible en plusieurs matériaux, ce qui permet une adaptation optimale à l'application considérée [47]. La durée de mélange et de broyage est réduite, les tâches répétables en toute fiabilité. Spécifications du broyeur : pour des granulométries finales comprises entre 10 et 20  $\mu\text{m}$ , avec une taille initiale de 6 – 8 mm et une quantité maximum de chargement de 190 ml.



**Figure 16:** Broyeur à mortier RM200 avec leurs différents creusets[47].

### **Principe générale broyeur à mortier RM 200**

Le broyeur à mortier RM 200 broie et triture par pression et friction permet d'obtenir des particules de l'ordre du micron, de mélanger et d'homogénéiser avec grande efficacité. La matière de broyage est conduite par un racloir entre le mortier et le pilon dans le mortier tournant. Ce guidage forcé garantit que toute la quantité chargée sera soumise en permanence au processus de broyage et de trituration et qu'elle y soit aussi mélangée intensivement. Le pilon est disposé en quinconce par rapport au mortier; par le contact avec le mortier en rotation et/ou la matière de broyage, il le suit automatiquement. Le poids même du pilon et la pression de ressort réglable agissant sur son arbre génèrent la pression de broyage.



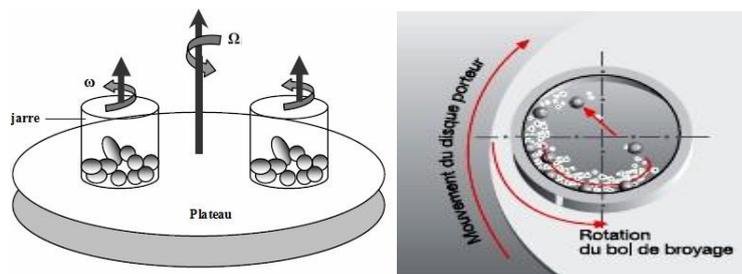
**Figure 17:** Schématisation d'un broyeur à mortier [47].

## B. Broyeur à bill (Planétaire)

### - Broyeur planétaire

Les broyeurs planétaires sont les plus utilisés dans les laboratoires, car ils nécessitent une petite quantité de poudre (de l'ordre de quelques grammes) (figure 18.). Dans ce type de broyeurs connus comme broyeurs centrifuges, les jarres, dans lesquelles on place des billes de 1 ou 2 cm de diamètre avec la poudre, sont fixées sur des satellites tournants, montés sur un plateau tournant. Les jarres de rayon  $r$  tournent avec une vitesse angulaire  $\omega$ , le plateau de rayon  $R$  tourne avec une vitesse  $\Omega$ .

Le broyage agit soit en mode chocs, soit en mode frottements. La température moyenne des jarres est comprise entre 50°C et 120°C. Selon la vitesse des billes, l'élévation locale de température est comprise entre 60 et 300°C [48]. Pour éviter que l'échauffement soit trop important, le broyage est en général réalisé en plusieurs cycles interrompus par des périodes de repos.



**Figure 18:** Schématisation d'un broyeur a mouvement planétaire et de l'action des billes pendant le processus et mouvement des billes a l'intérieur des jarres [48].

## III. Conclusion

Les techniques de préparation des nanoparticules de silicium par la méthode mécano-synthèse et les différentes méthodes de caractérisation utilisées, sont présentées et investiguées brièvement.

# Chapitre III

**Elaboration et caractérisations des  
nanoparticules de Si**



## Elaboration et caractérisations des nanoparticules de Si

L'utilisation de nanoparticules semi-conductrices (Si dans ce travail) comme anodes aux batteries au Lithium a connu un très fort engouement ces dernières années. Les poudres de silicium de tailles submicroniques et nanométriques suscitent plus d'intérêt dans diverses disciplines scientifiques en raison d'une amélioration constante des technologies existantes, ainsi que d'un nombre accru d'applications nouvelles et potentielles reposant sur les propriétés chimiques et physiques du silicium. Le silicium est également un matériau intéressant en raison de son abondance naturelle et de sa faible toxicité. Les applications des poudres contenant du silicium et du silicium comprennent les matériaux céramiques [49, 50], les dispositifs électroniques [51,52], les cellules solaires [53], les applications médicales [65–66], le catalyseur pour la réduction du dioxyde de carbone [54], les matériaux thermoélectriques [55], fabrication additive, production d'hydrogène gazeux pour les piles à combustible [56-57] et matériau d'anode actif dans les batteries au lithium-ion [58–59]. Chacune de ces applications possède certaines exigences concernant les propriétés physiques et chimiques de la poudre, y compris la taille des particules, la forme des particules, la concentration de contaminants, la quantité de phase amorphe et la surface spécifique. Pour les producteurs de telles poudres, il est important de comprendre comment adapter les propriétés pour répondre aux spécifications.

Dans ce chapitre, nous traiterons les méthodes et processus d'élaboration des poudres de silicium à partir du Si feedstock, ainsi que les résultats obtenus des caractérisations optiques (FTiR : ATR), de composition (EDX) et structurales (DRX) et morphologiques (MEB) des poudres obtenues. L'objectif de ce travail est de réaliser des anodes aux batteries au Lithium.

Dans un premier temps, on réduit la taille des grains de Si feedstock à quelques micromètres par un broyeur à mortier pendant deux heures ensuite les poudres obtenues seront conservées sous vide afin de minimiser l'oxydation et la contamination des poudres produites.

Nous avons élaboré des poudres nanoparticules Si à l'aide du vario-broyeur planétaire pulverisette « P4 », pour des temps de broyage allant de 4 à 16 h, dans la chambre (jar) de broyage en acier inoxydable de 250 ml. Chaque lot se compose de 10.87 g de matière d'alimentation en silicium (poudres produites avec le broyage à mortier), et 5×32.6 g de billes de broyage en acier fournissant une concentration solide fixe de 15% en poids et un rapport bille/poudre égal à 1:15.

### Description du broyeur planétaire P4

Pour notre étude, nous avons utilisé le vario-broyeur planétaire du laboratoire de spectroscopie Mössbauer-CRNA-Alger. Ce broyeur planétaire est de type « Pulverisette 4, P4 » commercialisé par FRITSCH (figure.19.a). Comme tous les broyeurs planétaires, le principe du P4 consiste à la mise en rotation d'un plateau sur lequel sont disposées des jarres contenant des poudres et des billes (figure.19. b et c). La particularité du broyeur P4 réside dans le principe de vitesses découplées du plateau et des jarres. Cette caractéristique permet non seulement de choisir le sens de rotation des jarres et du plateau qui peuvent être dans le même sens ou dans des sens opposés, mais elle permet également de choisir des vitesses différentes pour la rotation des jarres,  $\omega$ , et du plateau,  $\Omega$ . Le rapport entre les deux vitesses,  $\Omega/\omega$ , est appelé facteur de multiplicité. Sa valeur nous permet de choisir le mode de broyage utilisé et ce pour vitesse,  $\Omega$ , choisie. On parlera de mode choc lorsque  $\Omega/\omega \gg 1$  et de mode friction quand  $\Omega/\omega \ll 1$ . Le P4 est piloté par ordinateur à l'aide du logiciel « P4\_CONTROL », il permet le réglage de plusieurs paramètres:

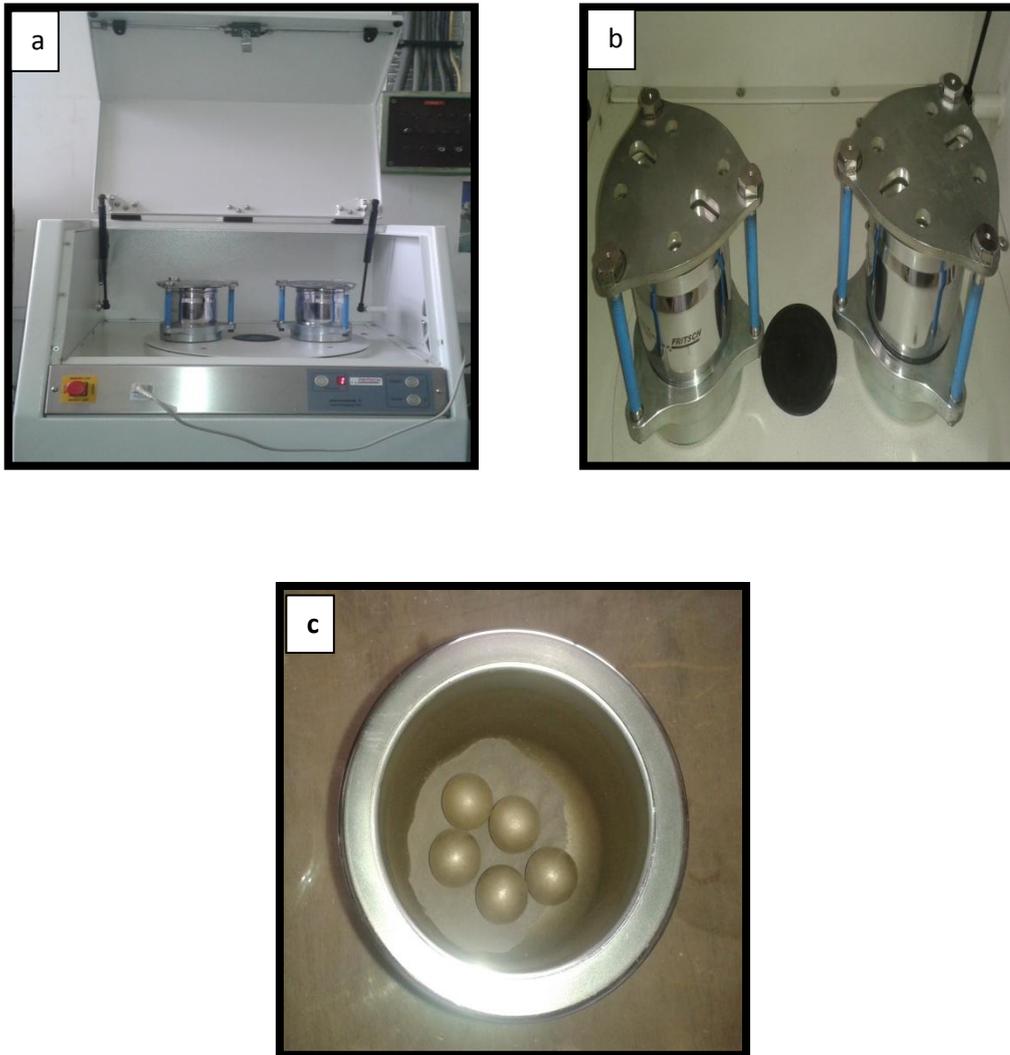
- La vitesse de rotation du plateau en tours /minute ;
- La vitesse de rotation des jarres en tours /minute (le signe négatif pour la vitesse caractérise la rotation en sens inverse) ;
- Le rapport relatif de la vitesse des jarres et du plateau;
- La durée du cycle de broyage et du cycle de repos;
- Le nombre de répétition des cycles de broyage;
- Le mode reverse qui consiste à inverser régulièrement le sens de rotation;

Le vario-broyeur P4 est également munit d'un dispositif qui garde en mémoire le temps de broyage écoulé, ce qui est très utile en cas de coupure de courant, faute de quoi il faudrait refaire toute l'expérience.

Pour l'optimisation des conditions de broyage, nous nous sommes référés au travail expérimental déjà effectué, au sein du laboratoire Mössbauer, dans le cas du système Si, des paramètres d'élaboration à savoir : les vitesses de rotation des jarres et du plateau, le mode de broyage (choc ou friction), le rapport masse bille/masse poudre et le temps de broyage.

### Vitesse de broyage

Dans un premier temps, nous avons broyé les poudres de Silicium en fonction du temps de broyage, en utilisant des vitesses de rotation du plateau  $\Omega=200$  tr/min et des jarres  $\omega = - 400$  tr/min avec un rapport de multiplicité égale à -2 (le signe négatif (-) signifie que le sens de rotation du plateau est inverse à celui des jarres). Les temps de broyage choisis sont de : 4 à 16 h.



**Figure 19:** a- vario-broyeur planétaire P4, b- plateau sur lequel on dispose deux jarres.

c- jarre, billes et poudres

Jarres & Bille	Nombre des Billes	Atmosphère De travail	Rapport Poudre/bille	Vitesse de broyage	Temps de broyage	Cycle de broyage
Si Acier-Chrome	5	Argon	1:15	200/- 400	De 4 à 16h	30/15

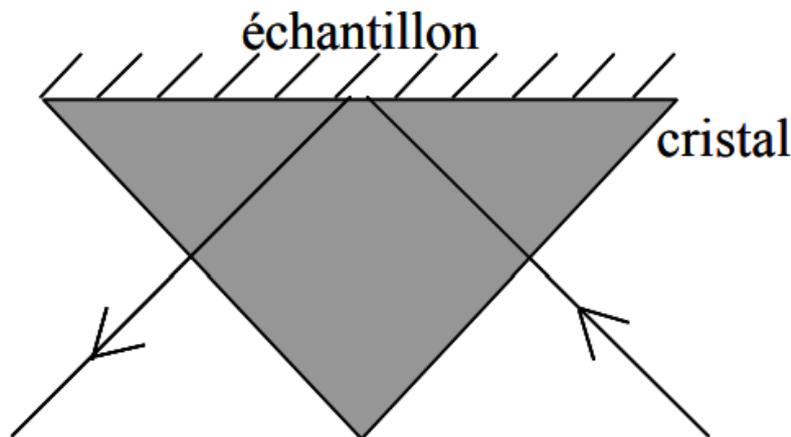
- Masse de la bille est 32.6 g ;
- Masse totale de la poudre de départ est 10.87 g.

L'étude des propriétés structurales (formation de la solution solide, taille des grains et paramètre de maille) a été faite à l'aide de la diffraction des rayons X (DRX). La taille des grains diminue lorsque le temps de broyage augmente et atteint une valeur minimale de 3.6 nm après 16 h de broyage. Le paramètre de maille augmente lorsque le temps de broyage augmente pour atteindre une valeur inférieure à celle de Si massif. L'ensemble des résultats seront corrélés et discutés.

## Résultats et discussion

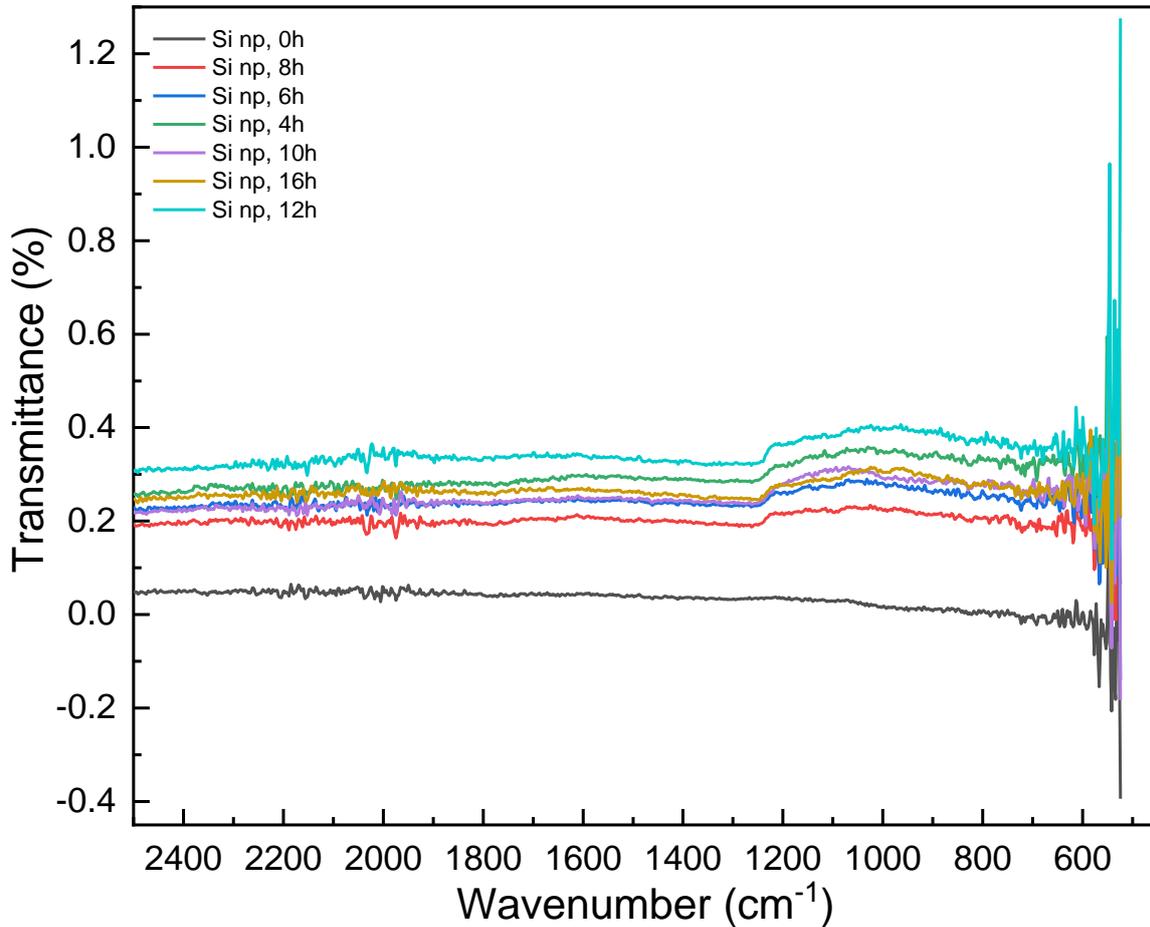
### A. Etudes optiques

La spectroscopie infrarouge en ATR (Attenuated Total Reflectance) est idéale pour les substances pures ou optiquement denses



La technologie ATR a recours à un matériau de sonde optique dont l'indice de réfraction élevé autorise la réflexion interne à l'intérieur de l'instrument. Selon le matériau optique sélectionné et la conception de la sonde, le nombre de réflexions ou de nœuds peut être contrôlé avec précision. Il est aussi possible d'obtenir des trajets optiques efficaces parfaitement adaptés aux échantillons optiquement denses. Toute substance en contact direct avec la sonde est « interrogée » par l'énergie. L'intensité du spectre FTIR dépend essentiellement du nombre de

réflexions, de la profondeur de pénétration de l'onde évanescente, du nombre de molécules d'intérêt dans l'échantillon et de leur absorptivité respective [60,61].



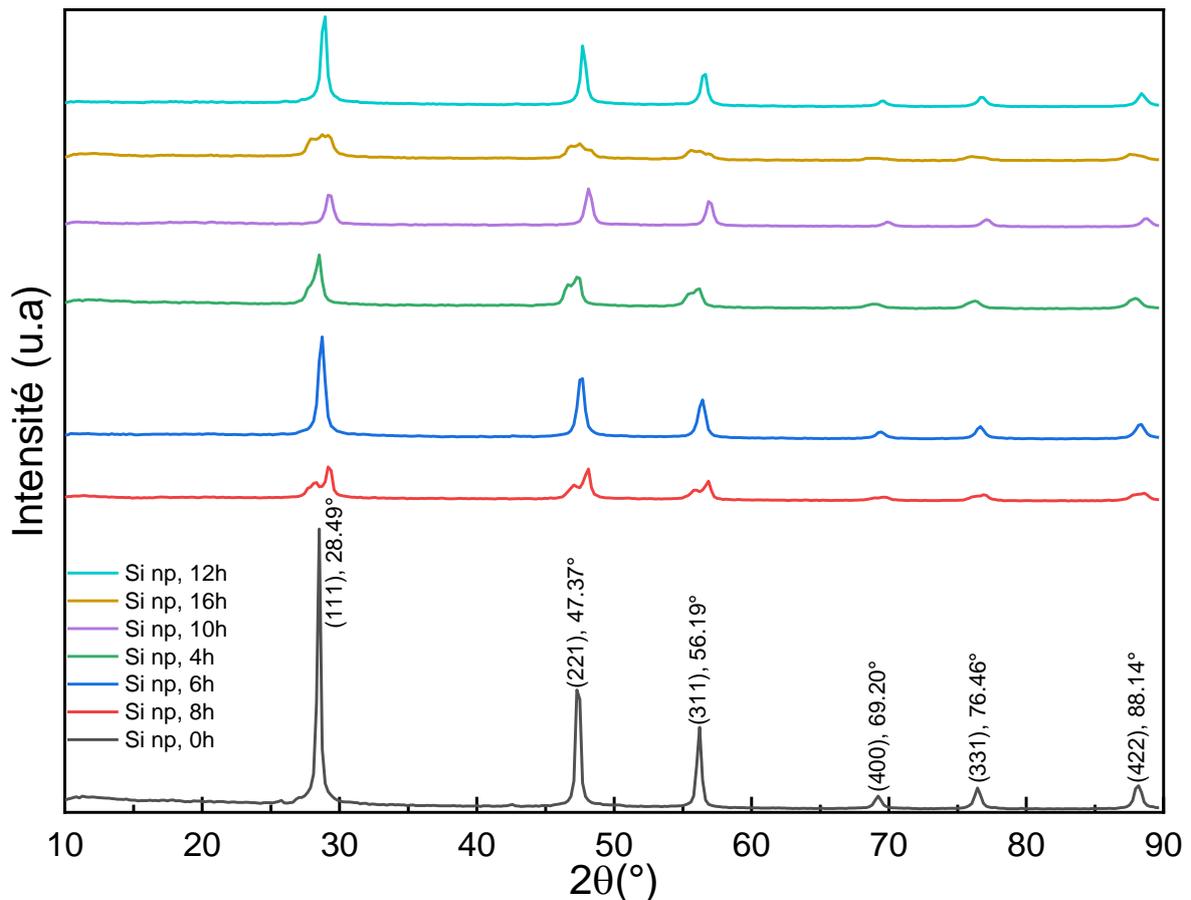
**Figure 20:** spectres FTiR-ATR des échantillons en fonction du temps de broyage

Le spectre ATR-FTIR présente les modes de vibration et d'étirement des nanoparticules de Si, comme illustré sur la figure 20. On peut voir que le mode d'étirement fort Si–O–Si apparaît à  $1060\text{ cm}^{-1}$  et le pic faible observé à  $885\text{ cm}^{-1}$  est lié à Si–H. Cela suggère que la grande quantité de molécules de gaz est adsorbée à la surface des nanoparticules de Silicium pour réduire l'énergie de surface lorsque l'échantillon est exposé à l'air. La structure de celles-ci en tant que nanoparticules de silicium préparées par broyage peut être expliquée comme un noyau de silicium entouré d'une couche. Cette couche est très probablement en  $\text{SiO}_x$ , car les spectres infrarouges présentent également une bande Si–O très forte à  $1060\text{ cm}^{-1}$  [62]. Une grande quantité d'oxygène est absorbée à la surface, et cette couche d'oxyde augmente avec l'augmentation du temps d'exposition à l'air et du temps de broyage à mortier et planétaire. Par conséquent, la liaison chimique peut former des états localisés en surface, qui participent au

processus d'émission de lumière de ces nanoparticules de silicium. Une recombinaison de bande à bande est plus susceptible d'avoir lieu dans le présent système.

## B. Etude structurale

Les diffractogrammes de diffraction RX ont été récoltés dans une gamme angulaire ( $2\theta$ ) allant de  $10^\circ$  à  $90^\circ$  avec un pas angulaire de  $0.04^\circ$ . La Figure 21, montre la superposition des diffractogrammes pour les différents temps de broyage. (0h, 4h, 6h, 8h, 10h, 12h et 16h) ainsi pour l'élément Si.



**Figure 21:** Diffractogrammes des rayons X de tous les échantillons vs, le temps de broyage. Nous avons utilisé le logiciel X-pert HighScore pour l'indexation des spectres. Cette indexation a été faite en se référant aux fiches JCPDS (Joint Committee For Powder Diffraction Standards) incluses dans la base de données du logiciel.

Les poudres de Si obtenues ont une structure polycristalline cubique à face centrée (cfc), les positions ( $2\theta$ ) des spectres de diffraction des rayons X ont été comparées par celle de la fiche

ASTM (ref. code : 00-027-1402, qualité : Star, groupe d'espace Fd-3m et le nombre de groupe d'espace 227). Les pics d'orientation cristallographique (111), (221), (311), (400), (331) et (422) ont été identifiés aux positions suivantes : 28.49°, 47.37°, 56.19°, 69.20°, 76.46° et 88.14°, respectivement, présentés dans le figure 21. L'orientation préférentielle de nos échantillons est de texture (111). On remarque que cette texture devient plus faible lorsque le temps de broyage augmente. Cela est probablement dû la formation de la phase amorphe de nos poudres Si.

Les contraintes de premier ordre agissent au niveau macroscopique (quelques grains) et modifient le paramètre de maille (l'élargissement du paramètre de maille est envisagé par broyage). L'effet des contraintes du premier ordre sur le diffractogramme est le déplacement des pics vers les petits angles. L'influence des contraintes peut être éliminée par un recuit à basse température effectué après le broyage.

On constate aussi, que l'augmentation du temps de broyage est accompagnée par l'élargissement des différents pics de diffraction et la diminution de leurs intensités.

Ces phénomènes sont dus aux sévères déformations plastiques, aux dislocations et des différents types de défauts introduits durant le processus de broyage suite aux chocs répétés billes-poudre-billes et billes-poudre-paroi de la jarre.

Les interactions billes/creuset sont à l'origine d'une augmentation de température de ces derniers. Elles dépendent du mode d'action du broyeur, du nombre de billes présentes dans le creuset, ainsi que de "l'intensité du broyage". Lors d'un broyage par frottements, l'énergie mise en jeu lors du broyage étant plus élevée, la température moyenne du creuset est plus élevée que lors d'un broyage par chocs.

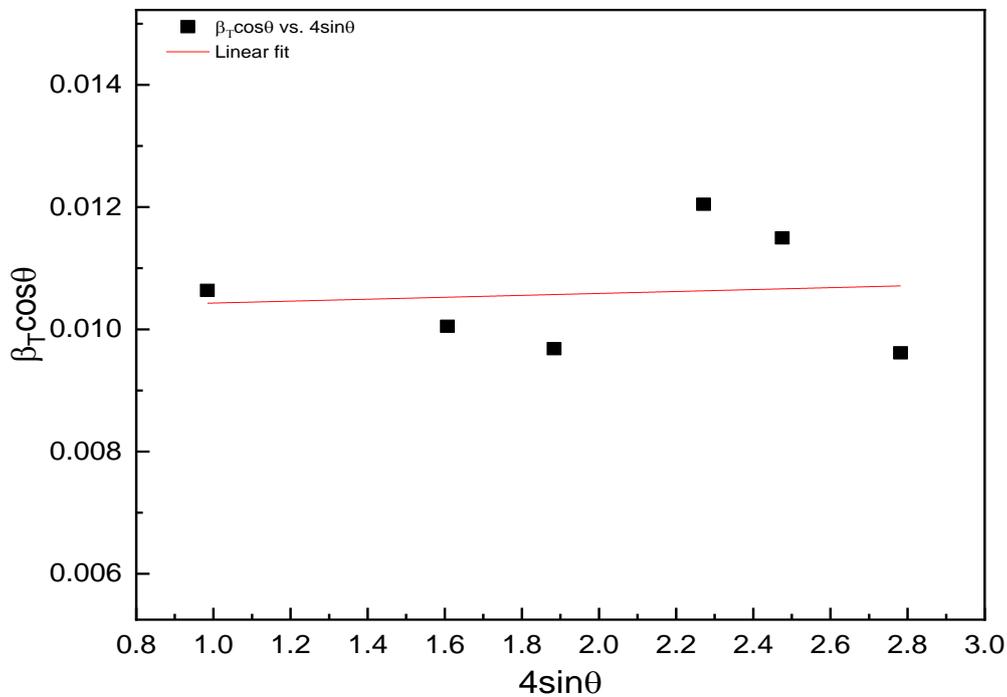
### **Echantillon 0(0h) :**

Cet échantillon a subi uniquement un broyage à mortier de 2h (tous les autres ont subi ce broyage initial afin de réduire la taille des grains du silicium feedstock et les préparer au broyage à billes-broyeur planétaire-), on le considère comme un échantillon témoin.

Les tableaux ci-dessous montrent l'évolution de la taille des cristallites moyenne et les contraintes de déformation mécanique, déterminées par la méthode Williamson hall.

**Tab. 1:** Valeurs des positions et des largeurs à mi-hauteurs des pics du spectre DRX obtenues pour l'échantillon 0h.

N° de pics.	Position $2\theta(^{\circ})$	FWHM( $\beta_T$ )( $^{\circ}$ )	$\beta_T \cos\theta$	$4 \sin\theta$
1	28.49	0.6288	0.01063719	0.98427484
2	47.37	0.6288	0.01005021	1.60683217
3	56.19	0.6288	0.00968147	1.8837396
4	69.2	0.8384	0.01204482	2.27137498
5	76.46	0.8384	0.01149458	2.47527914
6	88.14	0.7668	0.009615692	2.782146765



**Figure 22:** courbe de la méthode de Williamson-Hall pour le calcul de D et  $\epsilon$

A partir du fit linéaire des valeurs  $\beta_T \cos\theta$  vs.  $4 \sin\theta$  obtenues des spectres DRX et présentées sur la figure 22, nous pouvons extraire les valeurs de taille des grains D de nos poudres de Si et des valeurs de contraintes mécaniques  $\epsilon$  [63, 64].

$$m = \epsilon = \text{Slope} = 1.57556 \cdot 10^{-4}$$

D'où

$$\epsilon = 0.16 \cdot 10^{-3}, \text{ contrainte de dilatations des cristallites de poudre Si.}$$

et

$$c = \lambda k/D = y\text{-Intercept} = 0.01027$$

$$D = \frac{0.9 \times 0.15406}{0.01027}$$

On obtient la valeur de la taille des grains (taille des cristallites) pour l'échantillon test (0h) :

$$D = 13.50 \text{ nm.}$$

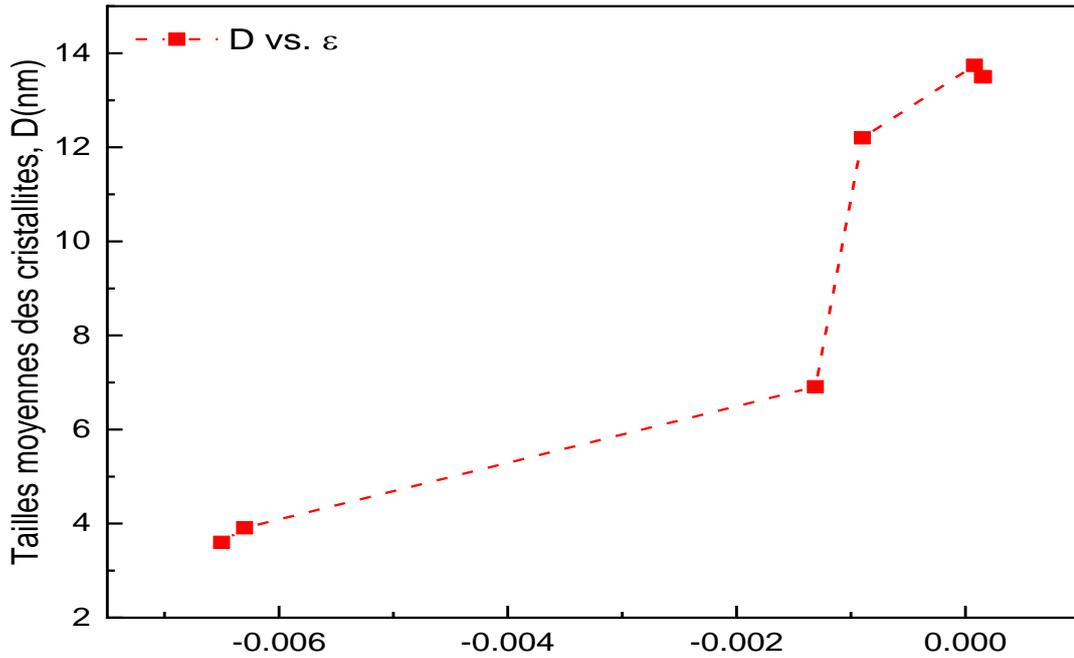
**Tab. 2** : Taille des cristallites, contraintes de déformation, texture et paramètres de mailles vs. Le temps de broyage.

Temps de broyage planétaire (h)	Taille des cristallites D (nm)	Contraintes $\epsilon(\times 10^{-3})$	texture	Paramètres de mailles a (Å)
0	13.50	+0.16	<111>	5.43
4	6.91	-1.31	<111>	5.42
6	13.50	+0.15	<111>	5.43
8	3.91	-6.3	<111>	5.40
10	13.74	+0.081	<220>	5.43
12	12.2	-0.9	<111>	5.43
16	3.60	-6.5	<111>	5.40

Nous avons calculé les valeurs des paramètres de mailles de nos poudres Si à partir des valeurs des contraintes obtenues suivant cette formule :

$$\epsilon = \frac{a_{calculé} + a_{massif}}{a_{massif}} \quad \text{où } a_{massif} = 5.4309 \text{ \AA (ref. code: 00 - 027 - 1402)}$$

Avec l'augmentation du temps de broyage, une forte densité de défauts est générée entraînant une augmentation de la micro-dureté des particules des poudres. A cause de la déformation plastique importante et les phénomènes répétés de fracture et de soudage, les tailles des cristallites sont réduites à l'échelle nanométrique comme le confirme le changement de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction.



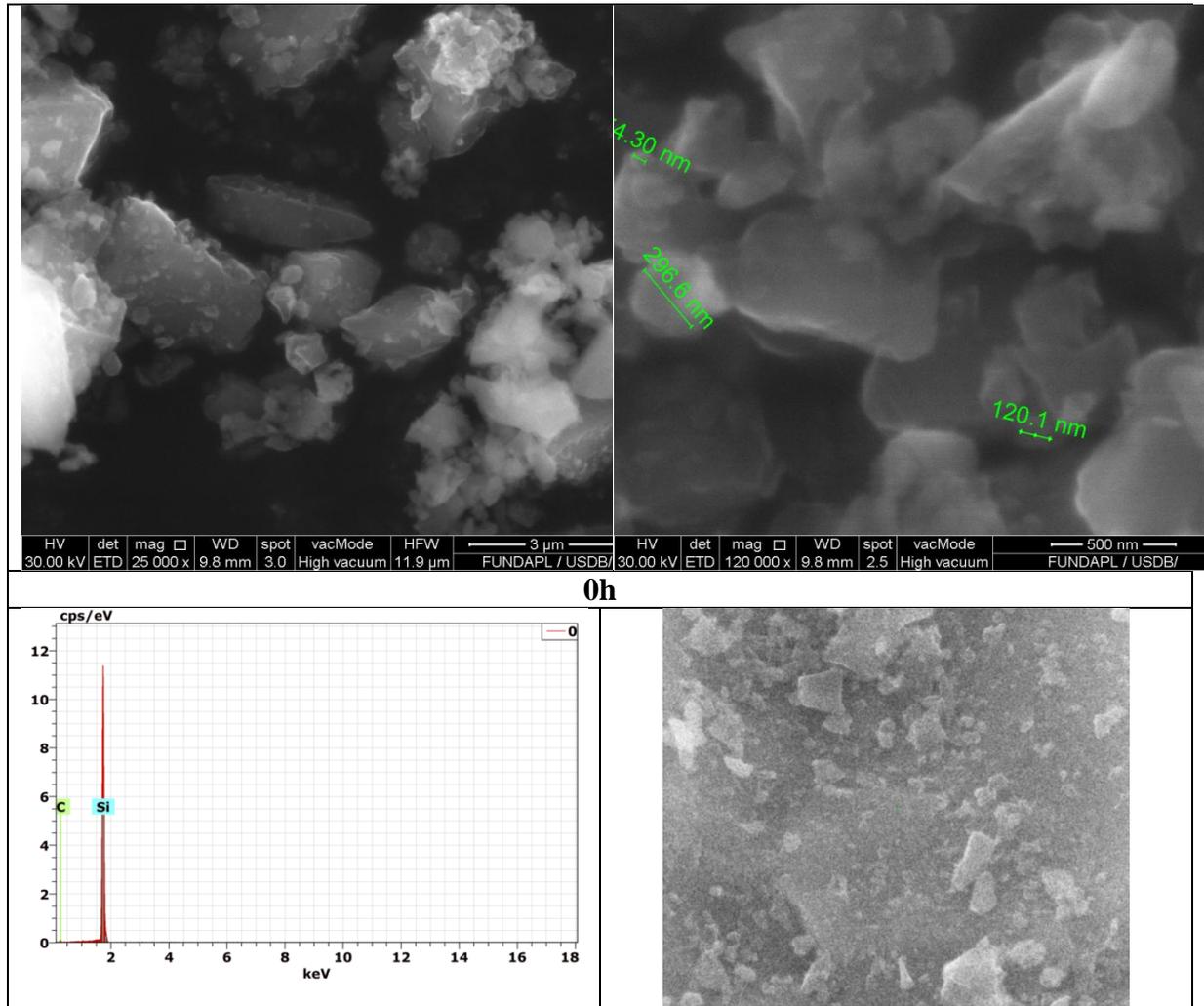
**Figure 23:** Taille moyennes des cristallites  $D$  en fonction des contraintes mécaniques  $\epsilon$

De cette figure et de la table 2, on peut conclure que quand les contraintes de compression augmentent les tailles moyennes des grains diminuent. Généralement, les contraintes de déformation augmentent avec le temps de broyage.

### C. Etude morphologique

Au cours du processus de broyage, les particules de poudres, prises entre les billes ou entre les billes et les parois des jarres sont soumises, de façon continue, aux effets répétés de fractures et de soudages.

Ces événements successifs de fracture/soudure conduisent à un échange permanent de matière entre les particules. Ce qui conduit à la formation d'agrégats dont la taille résulte de la compétition entre ces deux phénomènes (voir figure 24, 25, 26 et 27).

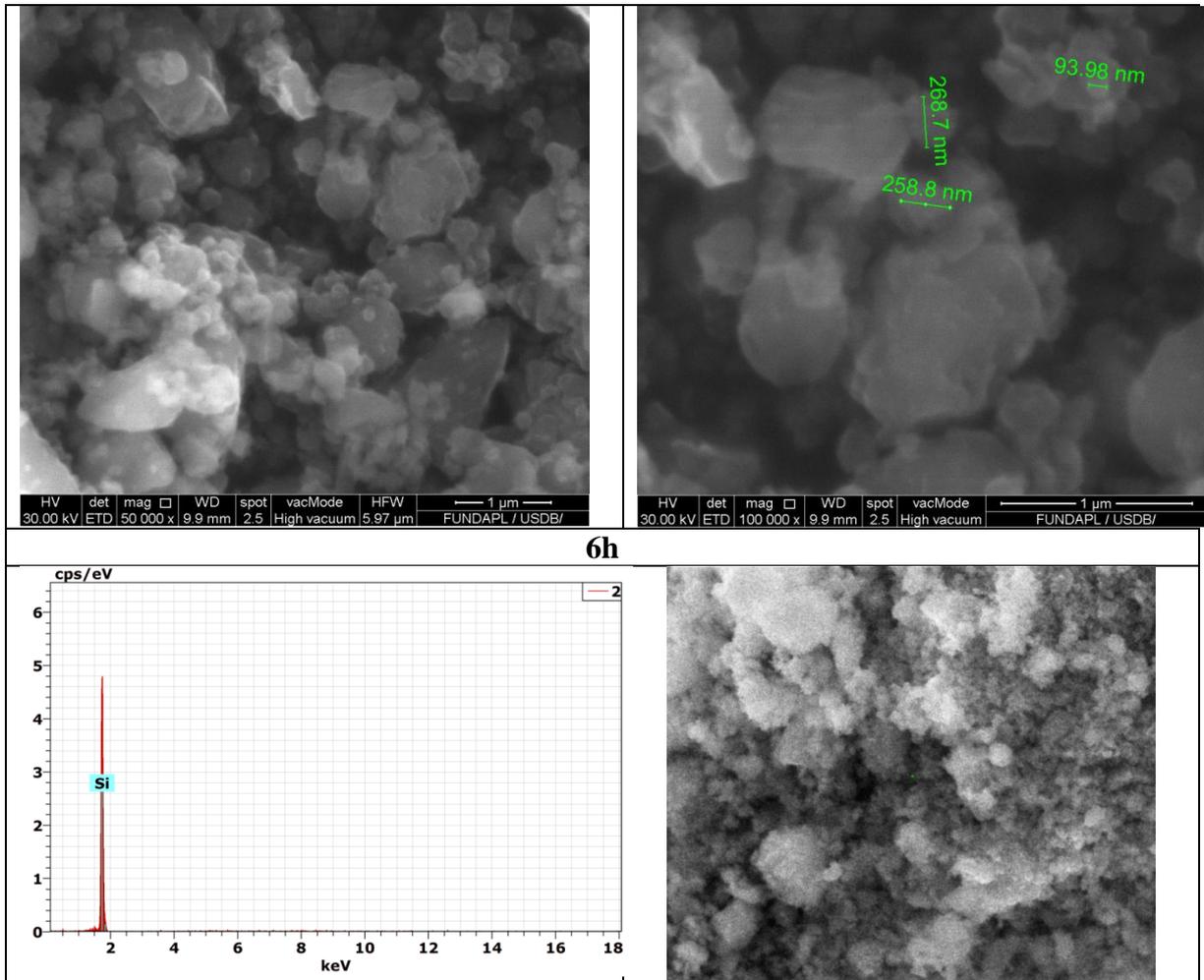


**Figure 24:** images MEB e spectres EDX de l'échantillon 0h de broyage

Les mesures de la composition des poudres pour les différents temps de broyage ont été déterminées par spectroscopie en énergie dispersive (EDX) à 20 kV, utilisant un microscope électronique à balayage JEOL 6360 équipé d'un analyseur EDX, pour quatre échantillons.

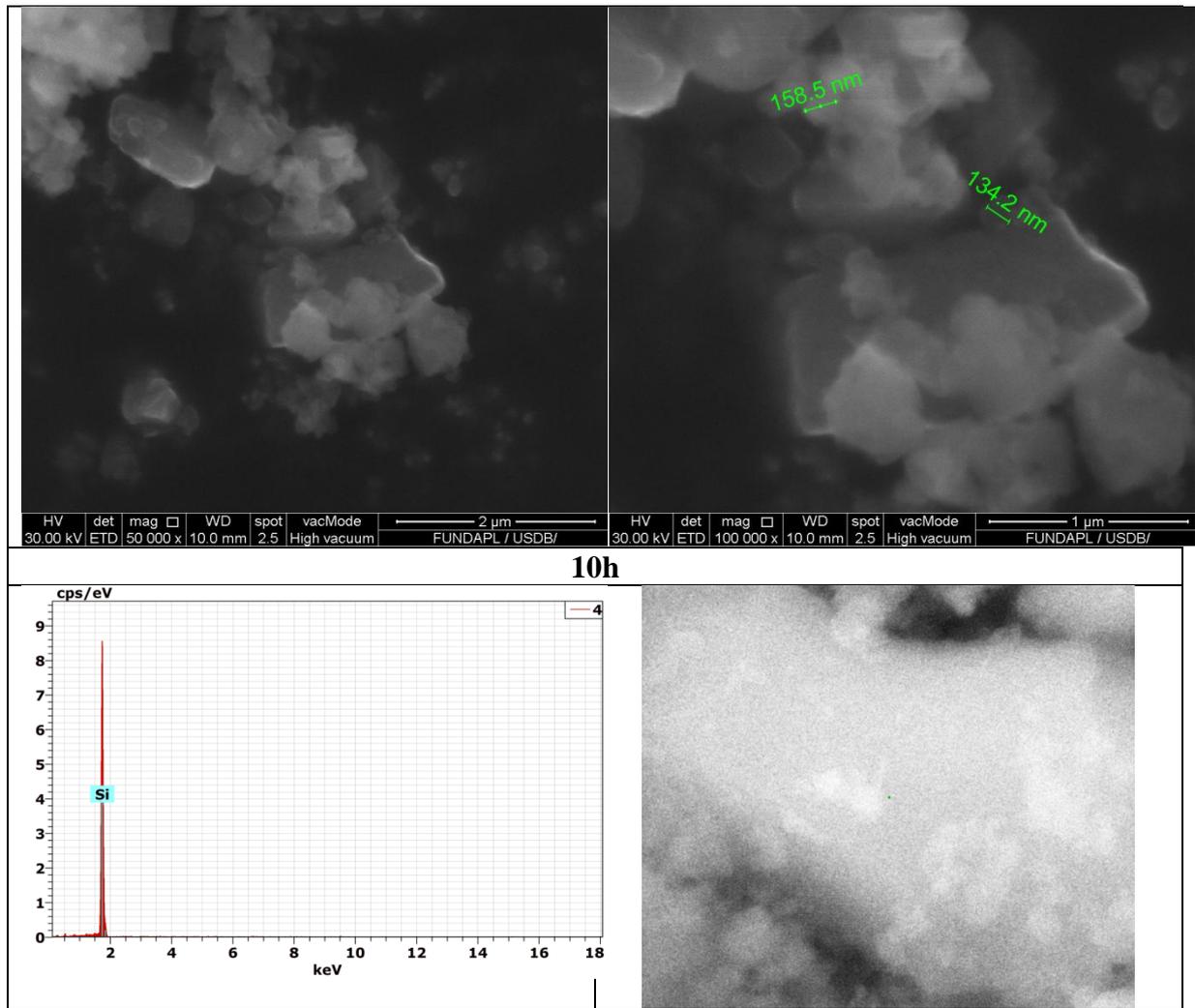
Par cette analyse, nous avons pu vérifier que la composition chimique des particules de poudre varie peu d'un échantillon à l'autre. Les spectres EDX donnent la composition atomique moyenne des différents échantillons sondés. On constate que le rapport des concentrations atomiques de Si contenus dans les échantillons broyés, qui est de l'ordre 100% Si sauf pour l'échantillon 0h, on constate la présence de carbone probablement due au porte échantillons et/ou outils de broyage (billes, jarres) ou bien durant la manipulation de la poudre à l'air libre. Une partie est probablement adsorbée sur la surface de l'échantillon, le reste est présent dans le matériau sous forme d'oxydes de silicium (non observés par diffraction). La composition finale

après 12 h de broyage est donc représentative des quantités introduites au départ dans le broyeur.

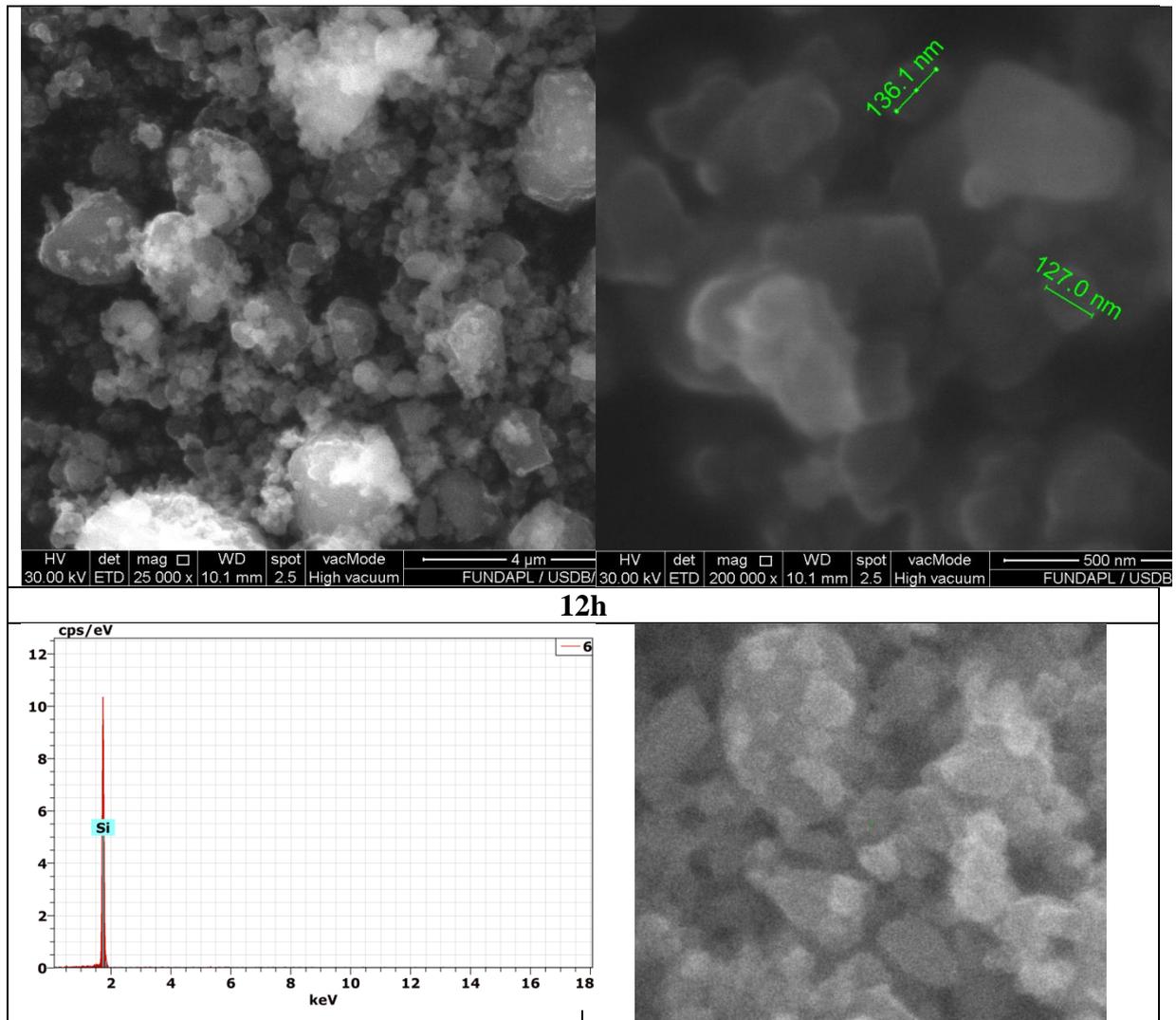


**Figure 25:** Image MEB et spectres EDX de l'échantillon 6h de broyage

L'investigation de la forme des particules via la microscopie MEB montre une différence d'aspect des particules de poudre Si produites après différents temps de broyage. Dans les quatre échantillons des poudres Si scannées par MEB, on observe une variété de types de particules (grains de Si), allant de particules agrégées volumineuses à des particules uniques de forme irrégulière avec des surfaces de fractures claires. La quantité relative de chaque type de particule diffère pour les quatre poudres.



**Figure 26:** images MEB et spectres EDX de l'échantillon 10h de broyage



**Figure 27:** image MEB et spectre EDX de l'échantillon 12h de broyage

Par conséquent, l'élaboration des nanoparticules de silicium à partir de Si massif est un moyen viable de production de nanoparticules de silicium à grande échelle (industriel), avec moins d'oxydation en surface et des propriétés électriques sans entrave.

Faute de temps, vu que notre pays et monde passent par une crise sanitaire covid19, l'objectif de ce travail est d'utiliser les poudres de Si obtenues pour la réalisation des anodes aux batteries au Lithium.

## Conclusions

Nous avons réussi l'élaboration par la méthode mécano-synthèse des nanoparticules de silicium avec une absence d'impuretés; Selon les diffractogrammes de Rayons X nous avons observé l'influence du Temps de broyage sur l'évolution de la taille des cristallites et des contraintes de déformation mécanique qui présentent un caractère nanométrique de l'ordre de 150 nm pour un temps de broyage allant jusqu'à 16h. La formation d'agrégats de particules a été observée dans toutes les poudres de Si produites avec le broyage planétaire et indiqué par les images MEB ainsi que des images d'EDX. Les nanopoudres Si préparées sont de nature 100% cristalline.

# Conclusion générale

## Conclusion générale et perspectives

Les nanoparticules de Silicium ont plusieurs applications surtout dans les domaines socioéconomiques tel que le domaine énergétique, biomédicales, pharmaceutique, le stockage de l'information, .... Nous avons réalisé des poudres de Si avec différentes tailles suivant le temps de broyage. Les valeurs des tailles des cristallites diminuent avec l'augmentation du temps de broyage. Les poudres Si obtenues sont polycristallines et ont une forte texture  $\langle 111 \rangle$  pour de faible temps de broyage, la texture  $\langle 111 \rangle$  devient plus faible pour de longue durées de broyage, où on soupçonne le début de la formation de la phase amorphe. Ces poudres nanométriques peuvent donner de bons résultats comme anodes aux batteries au Lithium et résoudre le problème que nous rencontrons dans les anodes au silicium massif où le volume du Si augmente (expansion) lors des cycles de Lithation/delithation et irréversible avec la présence de fissures dans l'électrode négative.

# Références

## Références

- [1] Nowak AP, Lisowska-Oleksiak A, Wicikowska B et al (2017) *J. Solid State Electrochem* 21:2251. <https://doi.org/10.1007/s10008-017-3561-z>
- [2] Chang WS, Park CM, Kim JH, Kim YU, Jeong G, Sohn HJ (2012) *Quartz (SiO<sub>2</sub>): a new energy storage anode material for Li-ion batteries. Energy Environ Sci.* 5(5):6895–6899
- [3] Doh CH, Veluchamy A, Lee DJ, Lee JH, Jin BS, Moon SI, Park CW, Kim DW (2010) *Comparative study on performances of composite anodes of SiO, Si and Graphite for lithium rechargeable batteries. Bull Korean Chem. Soc.* 31(5):1257–1261
- [4] Seong IW, Kim KT, Yoon WY (2009) *Electrochemical behavior of a lithium-pre-doped carbon-coated silicon monoxide anode cell. J. Power Sources* 189(1):511–514
- [5] Yan N, Wang F, Zhong H, Li Y, Wang Y, Hu L, Chen Q (2013) *Hollow porous SiO<sub>2</sub> nanocubes towards high-performance anodes for lithium-ion batteries. Sci. Rep.* 3:1568–1574
- [6] CEA, « Le nanomonde », CEA/Découvrir & Comprendre, juill. 01, 2012.
- [7] L 275/40 Journal officiel de l'Union européenne 20.10.2011 FR
- [8] S. C. Tjong, H. Chen, Nanocrystalline materials and coatings, *Mater. Sci. Eng. R* 45, 1-88 (2004)
- [9] AFSSET (Agence Française de Sécurité Sanitaire de l'Environnement et du Travail), « les nanomatériaux », France, 2006.
- [10] M.F. Ashby, Paulo J.S.G. Ferreira, Daniel L. Schodek, *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design: An Introduction for Engineers and Architects*, Jordan Hill, Oxford, UK (2009).
- [11] J. Weber, *Properties of cristalline silicon*, Inspec (1999)
- [12] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, *Prog. Mat.Sci.* 51 (2006) 427.
- [13] Cao Guozhong. *Nanostructures and Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications*. London: Imperial College Press, (2004).
- [14] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, *Progress in Materials Science* 51 (2006) 427.
- [15] C.C. Koch, *Nanostructured Materials, Processing, Properties and Applications*, 2nded. William Andrew Publishing, Norwich, NY, USA, (2007).

- [16] Y. Clavel, Nanomatériaux : un potentiel énorme pour les produits industriels, revue de salon international des microtechniques, France, (2006).
- [17] Y. Clavel, « Nanomatériaux : un potentiel énorme pour les produits industriels », revue de salon international des microtechniques, France, (2006).
- [18] C. Suryanarayana, N. Al-Aqeeli, Mechanically alloyed nanocomposites, Prog. Mat. Sci. 58 (2013) 383–502.
- [19] J. Moulin, Elaboration et caractérisation de composites métal-ferrite nanostructurés, Pour applications en moyennes et hautes fréquences, thèse de Doctorat, Ecole Normale Supérieure de Cachan, 2001.
- [20] M.A. Meyers, A. Mishra, D.J. Benson, Pro. Mater. Sci 51 (2006) 427.
- [21] R. Birringer. Mater Sci Eng A 33 (1989) 117.
- [22] M. Warmuzek, K. Rabczak, J. Sieniawski: Journal of Materials. Processing Technology 162-163(2005), 422-428
- [23] A.R. Bunsell, Fundamentals of Fibre Reinforced Composite Materials, chapitre « Fibre reinforcements », IoP Publishing, Bristol (2005) 19-81
- [24] J.S. Benjamin, Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying, Metallurgical and Materials Transactions, 1(10) (1970) 2943-2951
- [25]. G. LE caër<sup>1</sup>, R. DE ARAUJO PONTÈS<sup>2</sup>, Mécanosynthèse de composés et de composites nanocristallins JOURNAL DE PHYSIQUE IV Colloque C3, supplément au Journal de Physique III, Volume 4, février 1994
- [26] F. Popa, Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier, Grenoble, 2008.
- [27] S. C. Tjong, H. Chen, J. Mater. Sci. Eng. R 45 (2004) 1-88.
- [28] K. Akkouche, *mémoire de magistère*, Université de Boumerdes, 2010.
- [29] M. Sherif El-Eskandarany, Mechanical alloying for fabrication of advanced engineering materials, Noyes publications, New-York (2001).
- [30]. Suryanarayana, C. (2001). *Mechanical alloying and milling. Progress in Materials Science*, 46(1-2), 1–184. doi:10.1016/s0079-6425(99)00010-9[https://doi.org/10.1016/S0079-6425\(99\)00010-9](https://doi.org/10.1016/S0079-6425(99)00010-9)

- [31] C. Suryanarayana, “*Mechanical alloying and milling*”, Marcel Dekker, USA, 2004.
- [32] M. Warmuzek, K. Rabczak, J. Sieniawski: *Journal of Materials. Processing Technology* 162-163(2005), 422-428
- [33] Winter BM, Besenhard JO, Spahr ME, Novak P (1998) Insertion electrode materials for rechargeable lithium batteries. *Adv. Mater* 10:725– 763
- [34] Reddy MV, Subba Rao GV, Chowdari BVR (2013) Metal oxides and oxysalts as anode materials for Li ion batteries. *Chem. Rev.* 113:5364–5457
- [35] Guo B, Shu J, Wang Z, Yang H, Shi L, Liu Y, Chen L (2008) Electrochemical reduction of nano-SiO<sub>2</sub> in hard carbon as anode material for lithium ion batteries. *Electrochem. Commun.* 10:1876–1878
- [36] Folsom, T., Darensbourg, D., « Kinetic Studies of Thermal Dissociation of Carbon Monoxide Ligands From Manganese Tri- and Tetra-Carbonyl Derivatives Containing the Bulky Dipiperidylmethane Ligand », *Inorg. Chim. Acta*, 2019, 484, 443-449.
- [37] Hammarback, L.A., Robinson, A., Lynam, J., Fairlamb, I., « Mechanistic Insight into Catalytic Redox-Neutral C–H Bond Activation Involving Manganese (I) Carbonyls: Catalyst Activation, Turnover, and Deactivation Pathways Reveal an Intricate Network of Steps », *J. Am. Chem. Soc.*, 2019, 141 (6), pp 2316–2328.
- [38] « FTIR Sample Techniques: Attenuated Total Reflection (ATR) ». Thermo fisher scientific spectroscopy-elemental-isotope-analysis.
- [39] Pierre Gravereau. Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres. 3rd cycle. Diffraction des rayons X par les poudres, Université Bordeaux 1, France. 2011, pp.209. ffccl-00671294f.
- [40] Gonçalves NS, Carvalho JA, Lima ZM, Sasaki JM. Size-strain study of NiO nanoparticles by X-ray powder diffraction line. *Mater Lett* 2012; 72: 36–8.
- [41] Khorsand Zak A, Abd Majid WH, Abrisham ME, Yousfi Ramin. X-ray of ZnO nanoparticles by Williamson-Hall and size-strain plot methods. *Solid State Sci.* 2011;13:251–6.
- [42] Kroon, R. E. (Ted). (2013). Nanoscience and the Scherrer equation versus the “Scherrer–Göttingen equation.” *South African Journal of Science*, 109(5/6), 1–2.

- [43] R. Das, S. Sarkar, Determination of intrinsic strain in poly(vinylpyrrolidone)-capped silver nano-hexapod using X-ray diffraction technique, *Curr. Sci.* 109 (4) (2015) 775–778
- [44] P. M. Kibasomba et al., « Strain and grain size of TiO<sub>2</sub> nanoparticles from TEM, Raman spectroscopy and XRD: The revisiting of the Williamson-Hall plot method », *Results in Physics*, vol. 9, p. 628-635, juin 2018, doi: 10.1016/j.rinp.2018.03.008. [11] F. Iskandar, S. Z. Bisri, M. Abdullah, Khairurrijal, et K. Okuyama, *Advanced Materials Research and Production*. Trans Tech Publications Ltd, 2015.
- [45] A. Khorsand Zak, W. H. Abd. Majid, M. E. Abrishami, et R. Yousefi, « X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson–Hall and size–strain plot methods », *Solid State Sciences*, vol. 13, no 1, p. 251-256, janv. 2011, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2010.11.024.
- [46] Celine Fabry. ETUDE STRUCTURALE PAR MICROSCOPIE ELECTRONIQUE ET CRISTALLOGRAPHIE AUX RAYONS X DE LA CAPSIDE DES ADENOVIRUS. *Biochimie [q-bio.BM]*. Université Joseph-Fourier - Grenoble I, 2008. Français. fftel-00340464f
- [47] « RM 200 - Broyeur à mortier Retsch | », *Labo and co*. <https://www.laboandco.com/rm-200-broyeur-a-mortier-retsch-VED-204550001?ref=2086>.
- [48] A. Guittoum, Etude des propriétés structurales, microstructurales et magnétiques des nanoparticules FeNi, thèse doctorat, université Ferhat Abbas de Setif, 2008
- [49] DeLiso EM, Bleier A (1993) Nonaqueous processing of silicon for reaction-bonded silicon nitride. *J Am Ceram Soc* 76(1):81–90. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03692.x> .
- [50] Mizuta S, Cannon WR, Bleier A, Haggerty HS (1982) Wetting and dispersion of silicon powder without Deflocculants. *Ceramic Bulletin* 61(8):41–44.
- [51] Reindl A, Cimpean C, Bauer W, Comanici R, Ebbers A, Peukert W, Kryschi C (2007) Dispersing silicon nanoparticles with a stirred media mill and subsequent functionalization with phenyl acetylene. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 301(1):382–387. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2006.12.073> .
- [52] Reindl A, Voronov A, Gorle PK, Rauscher M, Roosen A, Peukert W (2008) Dispersing and stabilizing silicon nanoparticles in a lowepsilon medium. *Colloids Surf A Physicochem Eng Asp* 320(1): 183–188. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.01.045> .

- [53] Beard MC, Knutsen KP, Yu P, Luther JM, Song Q, Metzger WK, Ellingson RJ, Nozik AJ (2007) Multiple Exciton generation in colloidal silicon Nanocrystals. *Nano Lett* 7(8):2506–2512. <https://doi.org/10.1021/nl071486l>
- [54] Peng F, Wang J, Ge G, He T, Cao L, He Y, Ma H, Sun S (2013) Photochemical reduction of CO<sub>2</sub> catalyzed by silicon nanocrystals produced by high energy ball milling. *Mater Lett* 92:65–67. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.10.059>.
- [55] Skomedal G (2016) Thermal durability of novel thermoelectric materials for waste heat recovery. University of Agder, Faculty of Engineering and Sciences, Grimstad. Doctoral dissertation .
- [56] Hagihara K, Nakano T, Suzuki M, Ishimoto T, Suyalatu SS-H (2017) Successful additive manufacturing of MoSi<sub>2</sub> including crystallographic texture and shape control. *J Alloys Compd* 696:67–72. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.191>.
- [57] Xu L, Ashraf S, Hu J, Edwards PP, Jones MO, Hadzifejzovic E, Foord JS (2016) Ball-milled Si powder for the production of H<sub>2</sub> from water for fuel cell applications. *Int J Hydrog Energy* 41(30): 12730–12737. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.05.181>.
- [58] Goriparti S, Miele E, De Angelis F, Di Fabrizio E, Proietti Zaccaria R, Capiglia C (2014) Review on recent progress of nanostructured anode materials for li-ion batteries. *J Power Sources* 257:421–443. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.103>.
- [59] Nitta N, Wu F, Lee JT, Yushin G (2015) Li-ion battery materials: present and future. *Mater Today* 18(5):252–264. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2014.10.040>.
- [60] Wang, Z., Gérardy, R., Gauron, G., Damblon, C., Monbaliu, J-C., « Solvent-Free Organocatalytic Preparation of Cyclic Organic Carbonates Under Scalable Continuous Flow Conditions », *React. Chem. Eng.*, 2019, 4, 17-26.
- [61] Dunn, A., Leitch, D., Journet, M., Martin, M., Tabet, E., Curtis, N., Williams, G., Goss, C., Shaw, T., O'Hare, B., Wade, C., Toczko, M., Li, P., « Selective Continuous Flow Iodination Guided by Direct Spectroscopic Observation of Equilibrating Aryl Lithium Regioisomers », *Organometallics*, 2019, 38 (1), pp 129-137.
- [62] F. Huisken, B. Kohn, V. Paillard, *Appl. Phys. Lett.* 74 (1999) 3776.
- [63] P. J. Brown, J. B. Forsyth, *the Crystal Structure of Solids*, Edward Arnold 1973.

[64] Jean-Jacques Rouseau, *Cristallographie géométrique et radiocristallographie*, Dunod, Paris(2000).

[65] Heintz AS, Fink MJ, Mitchell BS, Chauhan B, Gielen M (2010) Silicon nanoparticles with chemically tailored surfaces. *Appl Organomet Chem* 24(3):236–240. <https://doi.org/10.1002/aoc.1602> .

[66] Kobayashi H, Higo T, Kanatani Y (2016) Hydrogen production apparatus, hydrogen production method, silicon fine particles for hydrogen production, and production method for silicon fine particles for hydrogen production patent number: US2016200571 (A1). <https://worldwide.espacenet.com/publicationDetails/biblio?CC=S&NR=2016200571A1&KC=A1&FT=D#>. Accessed 14 July 2016 .