

ENJEUX ENÉRGÉTIQUES ET ENVIRONNEMENTAUX

Corrigé proposé par : *M. Belkheiri Driss*

Les besoins de l'humanité en énergie sont énormes et vitaux ; la consommation moyenne annuelle par habitant vaut environ $23\text{MWh}\cdot\text{an}^{-1}\cdot\text{hab}^{-1}$, soit l'équivalent de 2t de pétrole ou 1g d'uranium (^{235}U). Les principales sources d'énergie fossile, le charbon et le pétrole, sont en épuisement et sont polluantes, en plus.

Les enjeux énergétiques et environnementaux s'imposent, d'où la nécessité d'avoir recours à d'autres sources, comme les énergies renouvelables et la conversion chimique-électrique ; et à ce propos les accumulateurs à base de lithium connaissent un formidable essor depuis la découverte des anodes de graphite par R. Yazami, et ses équipes, vers 1990, et on cherche à augmenter davantage la capacité de stockage de leur énergie massique (en $\text{Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$) et volumique. Ainsi ces accumulateurs sont omniprésents dans les ordinateurs, les téléphones, les véhicules électriques (ou hybrides), etc..

Cette épreuve comporte de nombreuses questions indépendantes.

Données

- La température $T(K) = 273 + t(^{\circ}\text{C})$.
- La pression standard : $P^{\circ} = 1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$.
- On note φ l'état physique d'un corps A : $A_{\varphi:s,ou,l,ou,g}$, où s : solide, l : liquide, g : gazeux, etc.
- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,32\text{ SI}$
- La charge de l'électron, noté e^- , est $q = -e = -1,6 \cdot 10^{-19}\text{ C}$; le Faraday $1F = e \cdot N_A = 96500\text{ C}$.
- Formule de Nernst donnant le potentiel $E(\text{ox/red})$ à 25°C :

$$\text{Ox} + n.e^- + \alpha.H_3\text{O}^+ \rightleftharpoons \text{red} + \beta.H_2\text{O} : E(\text{ox/red}) = E^{\circ}(\text{ox/red}) + \frac{0,06}{n} \cdot \log_{10} \frac{a_{\text{ox}} \cdot a_{H_3\text{O}^+}^{\alpha}}{a_{\text{red}}}$$

où a_X représente l'activité de la substance chimique X considérée et E° le potentiel standard.

- Le produit ionique de l'eau $K_e(298\text{K}) = [\text{H}_3\text{O}^+].[\text{OH}^-] = 10^{-14}$.
- D'autres données sont insérées dans les parties concernées.

Exercice

1. Généralités

1.1 Structures électroniques des éléments ${}^1_1\text{H} : 1s^1$ et ${}^{16}_8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^2$.

1.2 On considère la réaction : $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

L'oxydant est le dioxygène O_2 ; Le réducteur est le dihydrogène H_2 .

Un oxydant est une entité chimique susceptible de capter des électrons ;

Un réducteur est une entité chimique susceptible de céder des électrons.

1.3 Le solvant H_2O peut être oxydé ou réduit.

Dans le couple $\text{ox}_1/\text{H}_2\text{O}$, l'oxydant ox_1 est $\text{O}_2 : \text{O}_2 + 4e^- + 4\text{H}^+ \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

Dans le couple $\text{H}_2\text{O}/\text{red}_2$, le réducteur red_2 est $\text{H}_2 : \text{H}_2\text{O} + 2e^- + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

2. Pile à combustible La pile à combustible est basé sur la réaction $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

2.1 On a la demi-réaction $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_{2,g}$.

Le nombre de moles de dihydrogène n_{H_2} est lié au nombre de moles d'e- $n_{e^-} \cdot n_{H_2} = \frac{1}{2} \cdot n_{e^-}$.

2.2 Soit Q la charge qui circule lors de la consommation de $m_{H_2} = 1kg$: $n_{H_2} = \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}}$ (= 500 moles).

On en déduit n_{e^-} (= 1000 moles), de charge $Q = e \cdot N_A \cdot n_{e^-} = F \cdot n_{e^-} = 2 \cdot F \cdot \frac{m_{H_2}}{M_{H_2}} = 9,6 \cdot 10^7 C$.

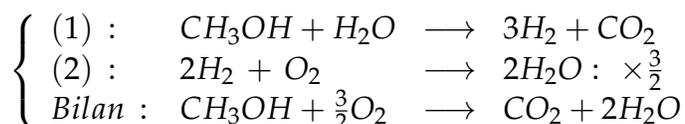
Or $1C = 1A \cdot 1s = 10^3 mA \cdot \frac{1}{3600} h$, donc $Q = 2,67 \cdot 10^7 mA \cdot h$.

2.3 La fém de la pile est $E = 0,7V$. La valeur de l'énergie électrique est $W_e = Q \cdot E$, soit $W = 6,76 \cdot 10^7 J$.

On obtient H_2 par $CH_3OH + H_2O \rightleftharpoons 3H_2 + CO_2$, d'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(T) = 10,41 - 0,2205 \cdot T$ ($kJ \cdot mol^{-1}$).

2.4 L'enthalpie libre standard $\Delta_r G^\circ(T = 300 + 273 = 573K) = -1,16 \cdot 10^5 J < 0$: donc cette réaction est quantitative à $t = 300^\circ C$.

2.5 On considère le bilan global des deux réactions précédentes :



Le fonctionnement global pile-réformeur revient à la combustion du méthanol avec le dioxygène.

3. On considère l'accumulateur au plomb : voir figure 1. On étudie sa décharge

◇ La cathode (+) est formée de l'oxyde PbO_2 entourant Pb et fait intervenir le couple PbO_2/Pb^{2+} , en milieu acide ;

◇ L'anode (-) est une plaque de Pb et fait intervenir le couple Pb^{2+}/Pb ;

◇ L'électrolyte est une solution S_0 concentrée de H_2SO_4 de concentration c .

Exemple d'un accumulateur avec : Charge : $Q = 40A \cdot h$. Force électromotrice fém : $E = 12V$.

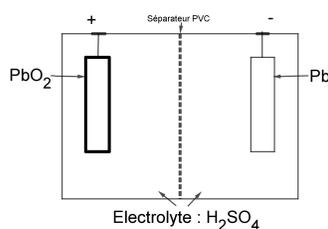


Figure 1: accumulateur au plomb

3.1 Lors de la décharge, on a les deux demi-réactions aux deux bornes :

A la borne négative : $Pb \longrightarrow Pb^{2+} + 2e^-$

A la borne positive : $PbO_2 + 2e^- + 4H^+ \longrightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$

D'où la réaction globale : $Pb + PbO_2 + 4H^+ + 2SO_4^{2-} \longrightarrow 2Pb^{2+} + 2SO_4^{2-} + 2H_2O$.

3.2 La décharge $Q = 40A.h = 40.3600C = 1,44.10^5C$, le nombre de moles d' e^- ayant circulé est $n_{e^-} = \frac{Q}{N_A e}$.

Le nombre de moles de Pb ayant réagit est $n_{Pb} = \frac{n_{e^-}}{2}$.

La masse de plomb ayant réagi $m_{Pb} = n_{Pb}.M_{Pb} = m_{Pb} = M_{Pb}.\frac{Q}{2.F}$; AN : $m_{Pb} = 154g$.

3.3 Détermination la concentration c de S_0 .

On réalise S_1 : $1mL$ de S_0 + $1000mL$ d'eau ; on a $pH_{S_1} = 2,13$.

3.3.1 La première acidité de H_2SO_4 est forte et la 2^{ème} a un $pK_{a,2}(HSO_4^- / SO_4^{2-}) = 1,9$.

Les deux réactions acidobasiques de l'acide sulfurique:



On a aussi l'autoprotolyse de l'eau.

Finalement, en solution on a : SO_4^{2-} , H_3O^+ , HSO_4^- et très peu de OH^- .

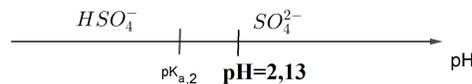


Figure 2: domaine de pH pour la prédominance des espèces

3.3.2 On a $[OH^-] = \varepsilon \rightarrow 0$ et $H_2SO_4 \rightarrow 0$.

On a trois inconnues et on a besoin de trois relations ; on note $a = [HSO_4^-]$, $b = [SO_4^{2-}]$ et $h = [H_3O^+]$.

(1) : conservation de la matière $c_1 = a + b$;

(2) : L.A.M $K_{a,2} = \frac{b.h}{a}$;

(3) : Electroneutralité $h = a + 2b + \varepsilon$

3.3.3 Détermination de la concentration c_1

(1) et (2) donnent : $a = \frac{c_1.h}{h+K_{a,2}}$ et $b = \frac{c_1.K_{a,2}}{h+K_{a,2}}$, et qu'on reporte dans (3)

On obtient $c_1 = \frac{h.(h + K_{a,2})}{h + 2.K_{a,2}}$; AN $c_1 = 4,54.10^{-3} mol.L^{-1}$

On en déduit la valeur de c : d'où $c = 1000.c_1 = 4,54 mol.L^{-1}$.

Problèmes

I Des aspects sur la combustion d'alcanes

Données :

◇ Grandeurs standards (à 298K) : enthalpie de formation et capacité calorifique molaire à P cte.

Corps	N_{2g}	H_2O_g	CO_{2g}
$\Delta_f H^\circ(298K, kJ.mol^{-1})$	0	-241,8	-393,5
$C_p^\circ(298K, J.K^{-1}.mol^{-1})$	27,2	29,6	34,1

Les capacités calorifiques molaires standards C_p° supposées indépendantes de la température.

◇ Énergies de rupture de liaison (états gazeux), à $T_0 = 298K$: $A - B_g \rightarrow A_g + B_g$

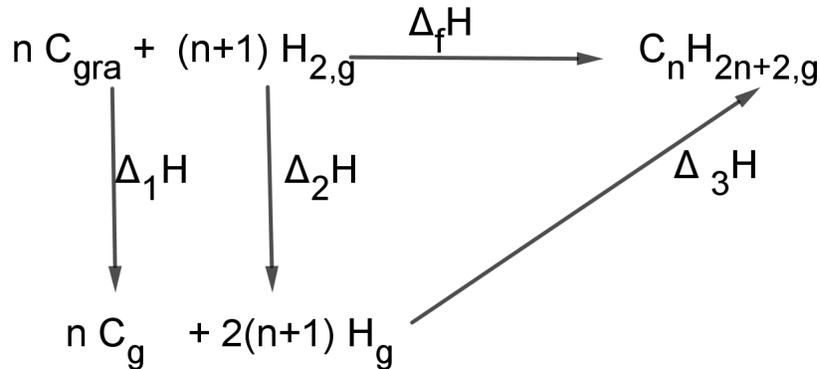
Corps $A - B_g$	$H - H_g$	$H - C_g$	$C - C_g$
Énergie de rupture de la liaison $A - B_g(kJ.mol^{-1})$	432	411	347

- ◇ L'enthalpie de sublimation : $C_{solide,graphite} \rightarrow C_g : \Delta_{sub}H^\circ = 718kJ.mol^{-1}$.
- ◇ La composition molaire de l'air : 20% de dioxygène et 80% de diazote.

I. 1. La combustion des alcanes C_nH_{2n+2} est une source d'énergie pour le transport, les usages industriels et domestiques, etc.

On appelle enthalpie standard de formation $\Delta_f H^\circ(A, T)$ l'enthalpie de la réaction d'obtention d'une mole du corps A à T , en partant des corps simples à la température T et à la pression $P^\circ = 1bar$.

L'enthalpie étant une fonction d'état, ne dépend pas du chemin suivi. On considère donc le schéma :

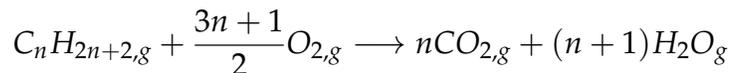


On a l'égalité $\Delta_f H^\circ = \Delta_1 H^\circ + \Delta_2 H^\circ + \Delta_3 H^\circ$.

Avec $\Delta_1 H^\circ = n \cdot \Delta_{subl}H(C)$, $\Delta_2 H^\circ = (n+1)E_{H-H}$ et $\Delta_3 H^\circ = (2+n) \cdot E_{C-H}$.

D'où $\Delta_f H^\circ(C_n H_{2n+2}, T = 298K) = -19.n - 43 kJ.mol^{-1}$

I. 1.1. La réaction de combustion stoechiométrique complète de l'alcane dans l'air, donne le dioxyde de carbone et l'eau :



I. 1.2. L'enthalpie de réaction (de combustion) avec la convention sur les coefficients stoechiométriques $\nu_k < 0$ pour un réactif et $\nu_k > 0$ pour un produit est donnée par la loi de Hess $\Delta_r H_1^\circ(T_0) = \sum_1^n \nu_k \cdot \Delta H_{f,k}^\circ(T_0)$

Ainsi on montre que l'enthalpie standard de combustion de l'alcane est de la forme :

$\Delta_c H^\circ(C_n H_{2n+2}, T_0)(n) = -616,3.n - 198,8 kJ.mol^{-1} = -(a.n + b)$, où $a = 616300$ et $b = 198800$ SI.

I. 1.3. Dans une enceinte adiabatique, sous 1 bar, lorsqu'on brûle les quantités stoechiométriques d'alcane $C_n H_{2n+2}$ et d'air, la chaleur qui sulte de la combustion ne peut pas sortir à l'extérieur et permet de chauffer les cprps présents (CO_2, H_2O et N_2 de T_0 à la température de flamme T_f .

Le bilan énergétique du système supposé isolé se traduit par :

$$\Delta_c H^\circ(T_0) + \int_{T_0}^{T_f} (n \cdot C_{p,CO_2} + (n+1) C_{p,H_2O} + 2 \cdot (3n+1) \cdot C_{p,N_2}) \cdot dT = 0$$

On pose $(n \cdot C_{p,CO_2} + (n+1) C_{p,H_2O} + 2 \cdot (3n+1) \cdot C_{p,N_2}) = 0,0578.n + 0,0549 = \alpha.n + \beta$.

D'où on déduit la température finale du système $T_f(n) = T_0 + \frac{a.n + b}{\alpha.n + \beta}$. On constate que

$$T_{lim}(n \rightarrow \infty) = T_0 + \frac{a}{\alpha}$$

La figure 3 donne l'allure du graphe $T_f(n)$.

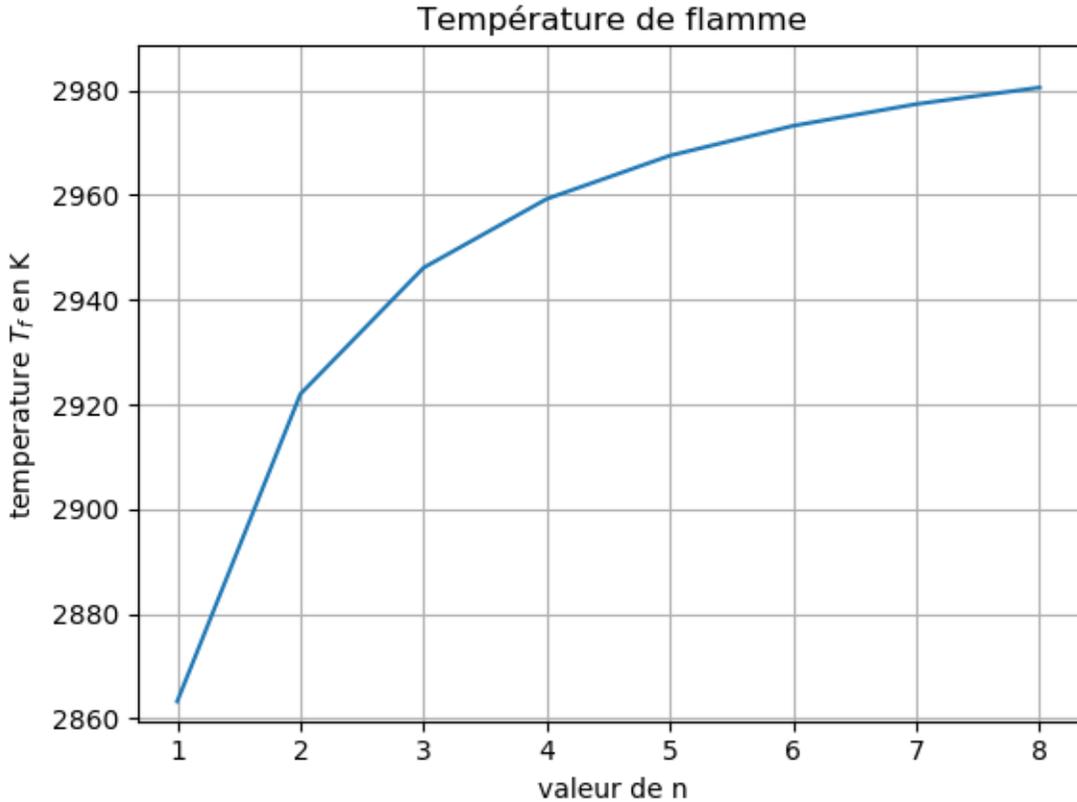


Figure 3: température de flamme

I. 2. Quelques aspects de pollution causée par la combustion des hydrocarbures

I. 2.1. Cinétique d'une réaction entre des gaz d'échappement de véhicules.

Dans les gaz d'échappement des véhicules de nombreuses transformations peuvent se dérouler, et ainsi on obtient des oxydes NO_x , CO , etc...

On étudie la cinétique de la réaction : $NO_2 + CO \rightarrow NO + CO_2$.

On réalise plusieurs expériences à différentes concentrations initiales $[NO_2]_0$, $[CO]_0$ et on mesure la vitesse initiale de la réaction. Les résultats sont reportés dans le tableau ci-dessous.

Expérience	$[NO_2]_0$ en $mol.L^{-1}$	$[CO]_0$ en $mol.L^{-1}$	Vitesse initiale en $mol.L^{-1}.s^{-1}$
1	0,1	0,1	$0,5.10^{-2}$
2	0,1	0,4	$8,0.10^{-2}$
3	0,2	0,1	$0,5.10^{-2}$

I. 2.1.1. Détermination des ordres partiels initiaux par rapport à chacun des réactifs (à T constante).

Le rapport des vitesses pour les expériences 3 et 1, donne :

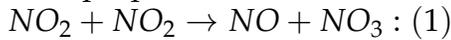
$$\frac{v_{0,3}}{v_{0,1}} = \frac{k.[NO_2]_{0,3}^\alpha.[CO]_{0,3}^\beta}{k.[NO_2]_{0,1}^\alpha.[CO]_{0,1}^\beta} = 2^\beta = 1 ; \text{ donc } \beta = 0.$$

Le rapport des vitesses pour les expériences 2 et 1, donne :

$$\frac{v_{0,2}}{v_{0,1}} = \frac{k \cdot [NO_2]_{0,2}^\alpha \cdot [CO]_{0,2}^\beta}{k \cdot [NO_2]_{0,1}^\alpha \cdot [CO]_{0,1}^\beta} = 4^\alpha = 16 ; \text{ donc } \alpha = 2.$$

I. 2.1.2. La constante de vitesse à la température de l'expérience est, d'après $v_{0,1}$: $k = 0,5 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

I. 2.1.3. On a proposé le mécanisme suivant :



L'intermédiaire réactionnel est NO_3 car il apparaît puis disparaît.

La réaction rapide correspond à la disparition de cet intermédiaire et donc réaction lente est la réaction 1, et par suite elle détermine la vitesse de la réaction-bilan $v \simeq k_1 [NO_2]^2$.

I. 2.2. Pour respecter certaines normes (Euro 6), les véhicules sont équipés de systèmes (à pot) catalytiques où le monoxyde d'azote est converti en diazote et en eau par l'ammoniac. La réaction considérée est : $4NO_g + 4NH_{3,g} + O_{2,g} \rightleftharpoons 4N_{2,g} + 6H_2O_g$; son enthalpie libre standard est : $\Delta_r G^\circ(T) = \Delta_r H^\circ - T \cdot \Delta_r S^\circ$

I. 2.2.1. À la température $T_0 = 298K$, le calcul donne $\Delta_r G^\circ(T_0) = -1652 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \ll 0$ et donc la réaction est thermodynamiquement favorable.

I. 2.2.2. D'après la loi de Van't Hoff, la constante de cet équilibre K , vérifie $\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{R \cdot T^2} > 0$, donc le sens direct est favorisé par les basses températures.

II Stockage électro-chimique : accumulateur lithium-ion

Données :

Masses molaires : $M(Li) = 6,9 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$; $M(C) = 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Potentiels redox ($T = 298K$) : $E_1^\circ(2H^+ / H_{2,g}) = 0,00V$; $E_2^\circ(Li^+ / Li_s) = -3,00V$.

II. 1. Aspects structuraux du carbone graphite et du lithium

Le carbone graphite $^{12}_6C$ est un solide covalent qui a une structure en feuillets ou plans ABAB... parallèles et distants de $h = 335 \text{ pm}$; dans chaque plan les atomes de carbone sont disposés aux sommets d'hexagones réguliers d'arrête $a = 142 \text{ pm}$: voir figure 4.

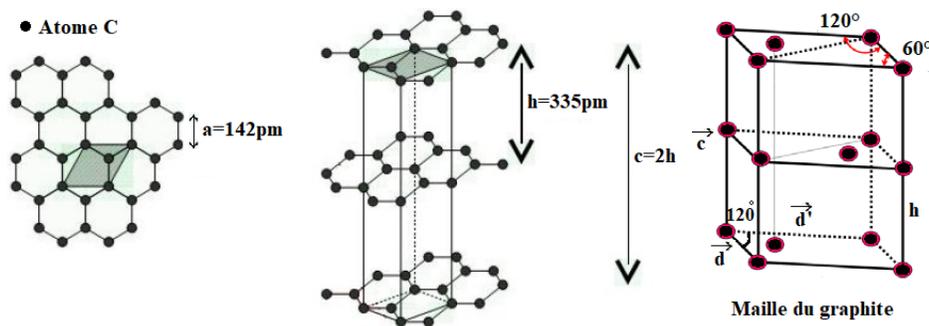


Figure 4: structure du graphite : plans formés d'hexagones décalés

II. 1.1. Le volume engendré par les atomes de carbones de la maille est $V = \vec{c} \cdot \vec{S} = \|\vec{c}\| \cdot \|\vec{S}\|$, où $\vec{S} = \vec{d} \wedge \vec{d}'$ est le vecteur surface engendré par les vecteurs \vec{d} et \vec{d}' , avec $\|\vec{d}\| = \|\vec{d}'\|$.

On a $\|\vec{S}\| = d^2 \cdot \sin\left(\frac{\pi}{2} + \frac{\pi}{6}\right) = \frac{1}{2} \cdot d^2$.

Comme $c = 2h$, et on montre que $d = a\sqrt{3}$, il vient finalement $V = 3\sqrt{3} \cdot a^2 h$.

II. 1.2. La masse volumique du graphite $\rho_{gra} = \frac{m \text{ graphite dans la maille}}{\text{volume de la maille}}$.

Déterminons dans une maille, le nombre N d'atomes C : 8 aux sommets, 2 aux faces, 4 sur les arêtes, et 1 à l'intérieur, d'où $N = 8 \cdot \frac{1}{8} + 4 \cdot \frac{1}{4} + 2 \cdot \frac{1}{2} + 1 \cdot \frac{1}{1} = 4$.

D'où : $\rho_{gra} = \frac{4 \cdot M_C}{N_A \cdot V}$, on trouve $\rho = 2950 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Remarque

On peut estimer le "vide" pour insertion par le calcul de la compacité du graphite, on la notera η_{gra} .

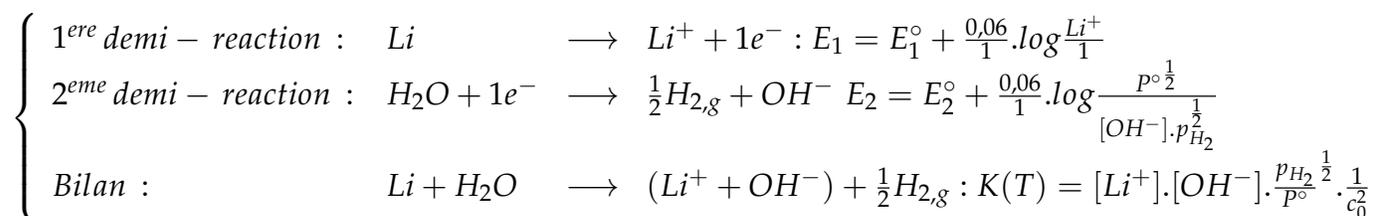
$\eta_{gra} = \frac{4 \cdot V_{atome}}{V_{maille}}$: rapport du volume des atomes d'une maille au volume de la maille.

On a tangence des sphères (atomes) sur une arête de l'hexagone, d'où le rayon de l'atome est $r_C = \frac{a}{2}$.

Donc $\eta_{gra} = \frac{4 \cdot \frac{4}{3} \cdot \pi \cdot (\frac{a}{2})^3}{3\sqrt{3} \cdot a^2 h}$, et on obtient sa valeur numérique $\eta_{gra} = 0,17$ (17% =, donc le graphite contient beaucoup d'interstices ou peuvent s'insérer d'autres atomes (petits).

II. 1.3. La structure électronique du lithium ${}^7_3\text{Li} : 1s^2 2s^1$, il appartient à la famille chimique des alcalins (avec Na, K, ...).

II. 1.4. Le lithium est un réducteur très fort, il réagit violemment avec l'eau :



A l'équilibre, les potentiels redox sont égaux : $E_{1e} = E_{2e}$, d'où on déduit la valeur de la constante d'équilibre $K(T = 298K) = 10^{50} \gg 1$: la réaction est totale (et violente).

II. 2. On étudie la charge (décharge) de l'accumulateur lithium-fer-phosphate L.F.P : voir figure 5 :

- l'électrode négative (-) est du carbone graphite (hexagonal) C_{gra} où peuvent s'insérer des atomes lithium ; cette électrode est formé par le composé d'insertion de formule $Li_x C_6$, x variant de zéro dans l'état déchargé, à un dans l'état chargé.
- l'électrode positive est constituée d'un cristal de phosphate de fer $FePO_4$ dans lequel des ions lithium peuvent s'insérer pour former un cristal de phosphate de fer lithié $LiFePO_4$.
- À l'intérieur, les ions lithium migrent dans un solvant approprié.

II. 2.1. La demi-réaction de réduction ayant lieu à l'électrode (-) : $Li^+ + 1e^- + 6C \longrightarrow LiC_6$.

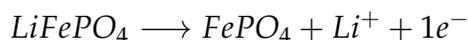
II. 2.2. La structure électronique du phosphore ${}^{15}_5\text{P} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^3$; il a $5e^-$ dans sa couche de valence il est donc pentavalent.

Sachant que $n.o(P) = +V$ et $n.o(O) = -II$, on peut déterminer les nombres d'oxydation demandés :

$n.o(Fe, \text{ dans } FePO_4) = 3$ et $n.o(Fe, \text{ dans } LiFePO_4) = 2$.

Ainsi on dispose d'un couple redox.

II. 2.3. On en déduit la demi-réaction d'oxydation à l'électrode (+) menant à la désinsertion du Li^+ :



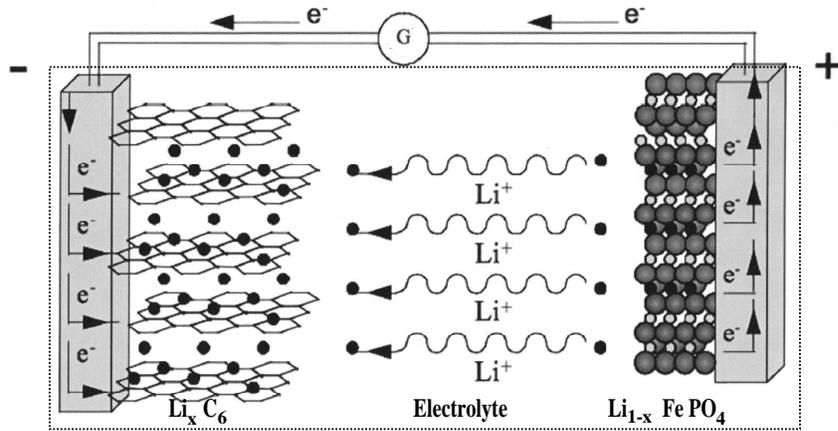


Figure 5: accumulateur lithium-fer-phosphate en charge

II. 2.4. L'équation bilan traduisant ces phénomènes pendant la charge est :



Remarque

La réaction globale qui a lieu lors de la décharge est l'inverse de celle de la charge :



II. 2.5. Détermination de la quantité maximale d'électricité Q_{max} qu'on peut stocker.

II. 2.5.1. Dans 1 g de graphite, on a $N_C = \frac{1}{12} \cdot N_A$ atomes de C.

D'où on détermine le nombre maximum $N_{max,Li} = \frac{1}{6} \cdot N_C$: atomes de lithium qui peuvent être insérés dans 1 g de graphite.

II. 2.5.2. Chaque atome de lithium peut libérer un électron, donc $N_{max,Li}$ peut libérer le nombre égal d' e^- : $N_{e^-} = N_{max,Li}$.

Donc la charge électrique maximale $Q_{max} = e \cdot N_{e^-} = \frac{1}{72} \cdot e \cdot N_A$ en $C \cdot g^{-1}$ de C.

On a aussi $Q_{max} = \frac{1}{72} \cdot e \cdot N_A 10^3 mA \cdot \frac{1}{3600} h = 372 mA \cdot h \cdot g^{-1}$.

II. 2.6. Possibilité d'améliorer la capacité de stockage avec l'alliage d'insertion $Li_{15}Si_4$ ¹ ; on donne $M_{Si} = 28g \cdot mol^{-1}$.

On détermine la charge électrique maximale $Q_{max,Si}$ par g de Si. 1 mole de Si, ou 28 g de Si, correspond à $\frac{15}{4}$ moles de Li et donc $\frac{15}{4}$ de moles d' e^- soit une charge $\frac{15}{4} \cdot F$.

D'où on obtient $Q_{max,Si} = \frac{15 \cdot F}{4 \cdot M_{Si}}$; A.N $Q_{max,Si} = 3590 mA \cdot h \cdot g^{-1} Si$.

On constate, que $\frac{Q_{max,Si}}{Q_{max,C}} \simeq 10$ la capacité est presque 10 fois plus grande qu'avec le graphite.

II. 3. La motorisation d'un 'avion-école' fonctionne avec l'association de deux batteries lithium-ion ; chaque batterie a une masse 72 kg, une force électromotrice $E = 340V$ et une charge $Q = 30A \cdot h$.

L'énergie totale stockée $W = 2 \cdot E \cdot Q = 20,4 kW \cdot h$.

L'énergie massique de cette batterie $w_{Li} = \frac{W}{2 \cdot m} = 141,7 W \cdot h \cdot kg^{-1}$. Cette densité est le triple de celle d'une batterie de Pb de $w_{Pb} = 40 W \cdot h \cdot kg^{-1}$ et donc pour une même énergie la masse des batteries aurait été plus lourde $m_{Pb} = 510kg$ contre $m_{Li} = 144 kg$ et la consommation d'énergie plus importante pour une même performance.

Fin de l'épreuve.

¹A. Mukanova et al. A mini-review on the development of Si-based thin film anodes for Li-ion batteries. Materials Today Energy 9 (2018) 49-66