



HAL
open science

Electrodes négatives pour batteries rechargeables lithium ion : dispersion d'espèces électroactives dans une matrice

Abdelmaula Aboulaich

► **To cite this version:**

Abdelmaula Aboulaich. Electrodes négatives pour batteries rechargeables lithium ion : dispersion d'espèces électroactives dans une matrice. Chimie. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2007. Français. NNT: . tel-00355604

HAL Id: tel-00355604

<https://theses.hal.science/tel-00355604v1>

Submitted on 23 Jan 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

**UNIVERSITE MONTPELLIER II
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

T H E S E

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : **CHIMIE DES MATERIAUX**

Formation Doctorale : Chimie et Physico-chimie des matériaux

Ecole Doctorale : Sciences Chimiques

présentée et soutenue publiquement

par

Abdelmaula ABOULAICH

Le 14 décembre 2007

Titre :

**Electrodes négatives pour batteries rechargeables Lithium ion :
dispersion d'espèces électroactives dans une matrice**

JURY

- M. Jean-Pierre JOLIVET	Professeur, Université Pierre et Marie Curie- Paris	Rapporteur
- M. Michel LATROCHE	Directeur de recherche, CNRS- Thiais	Rapporteur
- M. Georges CAILLON	Ingénieur batteries, SAFT- Bordeaux	Examineur
- M. Jean-Claude JUMAS	Directeur de recherche, Université Montpellier II	Examineur
- M. Patrick WILLMANN	Ingénieur batteries, CNES- Toulouse	Examineur
- M. Manfred WOMES	Docteur, Université Montpellier II	Examineur
- Mlle. Michèle Van THOURNOUT	Chef de projet R&D, UMICORE- Olen	Invitée
- Mme. Josette OLIVIER-FOURCADE	Directeur de recherche, Université Montpellier II	Directeur de thèse

Remerciements

Les travaux de recherches, présentés dans ce mémoire ont été réalisés au laboratoire AIME Agrégats Interfaces et Matériaux pour l'Energie (ICG - UMR CNRS 5253) de l'université Montpellier II, dirigé par le professeur Jacques Rozière. Je le remercie de m'avoir accueilli au sein de son laboratoire.

Je suis extrêmement honoré que Monsieur *Jean-Pierre Jolivet*, Professeur au Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de l'Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), et Monsieur *Michel Latroche*, Directeur de recherche à l'Institut de Chimie et des Matériaux (CNRS - Thiais) aient accepté de rapporter sur ce travail. Qu'ils soient assurés de ma reconnaissance.

Que Monsieur *Patrick Willmann*, Ingénieur de Recherche au Centre National d'Etudes Spatiales à Toulouse, reçoive ici l'expression de ma sincère gratitude pour avoir accepté d'être membre du jury de cette thèse. Je le remercie également pour l'intérêt particulier qu'il a porté à mes résultats.

Je suis également très reconnaissant envers Monsieur *Georges Caillon*, Ingénieur de recherche chez SAFT- Recherche à Bordeaux, pour avoir aimablement accepté de prendre part au jury, et avoir apporté une vision industrielle sur mes travaux.

Qu'il me soit également permis de remercier Monsieur *Manfred Womes*, Docteur à l'Université Montpellier II pour m'avoir fait l'honneur de faire partie de ce jury et pour le regard critique qu'il a porté sur ce travail.

J'adresse également mes chaleureux remerciements à Mademoiselle *Michèle Van Thournout*, chef de projet à la société UMICORE-Olen, pour sa participation au jury et pour l'intérêt qu'elle porte à mes travaux.

Ces trois années de thèse passées dans l'équipe de Monsieur *Jean-Claude Jumas* m'ont paru trop courtes. Un sujet intéressant, des directeurs de thèse humains, patients et pédagogues, des moyens financiers pour travailler sans difficulté...tout pour me permettre de réaliser une thèse dans les meilleures conditions.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements à Madame *Josette Olivier-Fourcade* et à Monsieur *Jean-Claude Jumas*, tous deux Directeurs de Recherche au CNRS de Montpellier, pour la direction avisée et exigeante de ce travail et pour l'avoir suivi avec beaucoup d'enthousiasme, dynamisme et efficacité. Merci pour vos conseils, votre disponibilité et votre esprit critique. Bien au-delà de mes remerciements, je vous adresse toute mon estime et ma sincère reconnaissance.

Je suis très reconnaissant à Monsieur Pierre-Emmanuel Lippens, chargé de recherche au CNRS de Montpellier, pour ses critiques constructives, son implication dans le sujet de thèse et pour les nombreuses interactions que nous avons pu avoir.

Je tiens à remercier Madame Laure Monconduit pour son aide en électrochimie, Monsieur Laurent Aldon pour son aide dans le traitement des données informatiques et la conception de tous les programmes possibles et inimaginables...

Mes remerciements s'adressent également à l'ensemble du personnel du laboratoire AIME et à toutes les personnes que j'ai côtoyées durant ces années : Florent Robert, Bernard Ducourant, Laurent Bernaud, Jean-François Herzog, Françoise Morato, Anne-Marie Bezes, Bernard Fraisse, Bernard Bonnet, Yannig Nedellec, David Bourgogne, Mohamed Mouyane, Sébastien Naille, Costana Mihaela Ionica, Véronique Blavot, Claire Villevieille, Isabelle Olivier, Abdelatif Essoumhi, Siméon Boyanov, Donato Conte, Nicolas Donzel, Jennifer Peron, Radhouane Chaghi, Mohammed El Amraoui, Gêrôme Bernardi...

Dédicaces

Je dédie ce travail

A mes parents

*Aucun mot ne serait témoigner l'étendu
des sentiments que j'éprouve à leur égard
Je souhaite que Dieu leur préserve une longue vie*

A mes frères et mes soeurs

Pour leur encouragement et leur affection

A ma femme

Pour son soutien moral

A mes professeurs

De m'avoir transmit leurs connaissances

A tous mes collègues et ami(e)s

*A eux tous, je souhaite un avenir plein de joie, de bonheur
et de succès*

"Il faut agir, rectifier, recommencer tout à zéro
s'il le faut, mais jamais rester inactif à la
recherche de la perfection....."

SOMMAIRE

Introduction générale	11
Chapitre I : Etat de l'art et contexte bibliographique	
1. Les batteries lithium-ion.....	17
1.1 Principe de fonctionnement.....	17
1.2 Matériaux d'électrodes positives.....	19
1.3 Matériaux d'électrodes négatives.....	20
1.4 Electrolytes.....	24
1.5 Grandeurs caractéristiques.....	26
2. Contexte de l'étude.....	28
2.1 Composés intermétalliques à base d'étain.....	29
2.2 ATCO: composite amorphe à base d'étain.....	31
2.3 Dispersion <i>ex situ</i> de l'espèce active.....	32
2.4 Conclusion.....	34
3. Conception d'un nouveau matériau.....	34
3.1 Quel matériau?.....	34
3.2 Quel méthode de mise en œuvre?.....	35
Chapitre II : Formation et analyse structurale d'un matériau composite	
A. Formation d'un composite [Sn-Borophosphate].....	39
1. Méthode de synthèse.....	39
1.1 Les composants.....	39
1.1.1 Borophosphate.....	39
1.1.2 Etain.....	42
1.2 Elaboration du composite.....	45
1.2.1 Description du procédé de fabrication.....	46
1.2.2 Le rapport β -Sn/ β -BPO ₄	47
2. Caractérisations.....	47
2.1 Diffraction des rayons X.....	48
2.2 Spectroscopie Mössbauer de ¹¹⁹ Sn.....	50
2.3 Analyse des données.....	54
3. Tests électrochimiques.....	56
3.1 Conditions expérimentales.....	56
3.2 Résultats et analyses.....	56
4. Conclusions.....	59
B. Analyse structurale du composite de référence.....	61
1. Caractérisation du réseau.....	61
1.1 Diffraction des rayons X.....	61
1.2 Microscopie électronique- EDS- granulométrie.....	62

1.3	Analyses thermiques DSC/ATG.....	64
2.	Etude de l'ordre local.....	65
4.1	Spectroscopie Infrarouge.....	65
4.2	Spectroscopie Mössbauer en mode TMS et en mode CEMS.....	67
4.3	Spectroscopie d'absorption X (XANES).....	69
3.	Conclusion.....	73
Chapitre III : Etude des propriétés et analyse du mécanisme		
A.	Caractéristiques électrochimiques.....	77
1.	Etude en mode galvanostatique	77
1.1	Principe, dispositif et conditions d'enregistrement	77
1.2	Résultats expérimentaux.....	77
1.3	Analyse des données	78
1.4	Performances en cyclage.....	82
2.	Etude en mode potentiostatique.....	83
2.1	Principe, dispositif et conditions d'enregistrement	83
2.2	Résultats et analyses.....	84
3.	Spectroscopie d'impédance électrochimique	86
3.1	Principe, dispositif et conditions d'enregistrement	86
3.1.1	Principe.....	86
3.1.2	Dispositif et conditions d'enregistrement	86
3.2	Résultats et analyses.....	87
3.2.1	Domaine $0 < x_{Li} < 0,5$	88
3.2.2	Domaine $0,6 < x_{Li} < 2,7$	89
3.2.3	Domaine $2,7 < x_{Li} < 4,4$	90
3.3	Conclusion.....	91
B.	Etude du mécanisme électrochimique	92
1.	Alliages Li-Sn.....	92
1.1	Diagramme de phases	92
1.2	Les cartographies Mössbauer	93
2.	Etude <i>in situ</i> du composite par spectroscopie Mössbauer.....	96
2.1	Dispositif expérimental et conditions d'enregistrement	97
2.2	Résultats et analyses.....	98
3.	Etude <i>ex situ</i> du composite.....	101
3.1	Dispositif et conditions d'enregistrement	101
3.2	Diffraction des rayons X	102
3.3	Spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn	105
3.4	Absorption X	110
3.5	Analyse corrélée des données	112
4.	Proposition de mécanisme	114

Chapitre IV : Optimisation du dispositif: vers la valorisation

1.	Mise en forme des matériaux	117
1.1	Effet de taille des particules de la matrice.....	117
1.1.1	Synthèse de la matrice de dispersion.....	117
1.1.2	Caractérisations	119
1.2	Effet de taille des particules d'étain	123
1.2.1	Dispersion de l'étain micrométrique.....	123

1.2.2	Dispersion de l'étain nanométrique	127
1.2.3	Conclusion	130
1.3	Effet de la cellulose: porosité ou <i>coating</i> ?	131
1.3.1	Synthèse de la matrice de dispersion	131
1.3.2	Dispersion de l'étain micrométrique	134
1.4	Conclusions	138
2.	Mise en forme du composite	139
2.1	Dispersion par broyage mécanique	139
2.1.1	Mise en forme	139
2.1.2	Caractérisations structurales	140
2.1.3	Performances électrochimiques	143
2.2	Réduction d'un précurseur de l'étain en solution	145
2.2.1	Synthèse	145
2.2.2	Caractérisations structurales	145
2.2.3	Performances électrochimiques	148
2.3	Réduction carbothermale de SnO ₂	149
2.3.1	Synthèse- ATD/ATG	149
2.3.2	Caractérisations structurales et texturales	150
2.3.3	Performances électrochimiques	155
2.4	Réduction carbothermale de SnO ₂ /BPO ₄	156
2.4.1	Synthèse- ATD/ATG	156
2.4.2	Caractérisations structurales	158
2.4.3	Performances électrochimiques	160
2.5	Conclusions	161
3.	Technologie de mise en électrode	162
3.1	Les électrodes	162
3.1.1	Elaboration	162
3.1.2	Caractérisations structurales	163
3.2	Les cellules électrochimiques et conditions d'enregistrement	165
3.3	Performances électrochimiques et conclusions	165
4.	Conclusions	166
	Conclusion générale	169
	Annexe	175
	Bibliographie	199

INTRODUCTION GENERALE

La consommation énergétique mondiale s'établit aujourd'hui à 10,5 milliards de TEP (tonnes équivalent pétrole) par an. En 2030, d'après l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), si on se contentait de prolonger les tendances actuelles, elle grimperait à 16 milliards de TEP (plus de 50% de croissance). Les combustibles fossiles (charbon, pétrole et gaz) qui représentent 80% des ressources énergétiques se font de plus en plus rares ce qui justifie la flambée du prix du pétrole et les fluctuations sur les marchés gaziers. Cette situation est inquiétante, non seulement du fait de l'épuisement des ressources en pétrole de notre planète, mais aussi sur le plan du changement climatique, notamment en matière d'émission de CO₂ qui pourrait augmenter de plus de 60% d'ici 2030. Ce gaz responsable de l'effet de serre, contribue au réchauffement excessif de la planète, menaçant ainsi son équilibre écologique actuel.

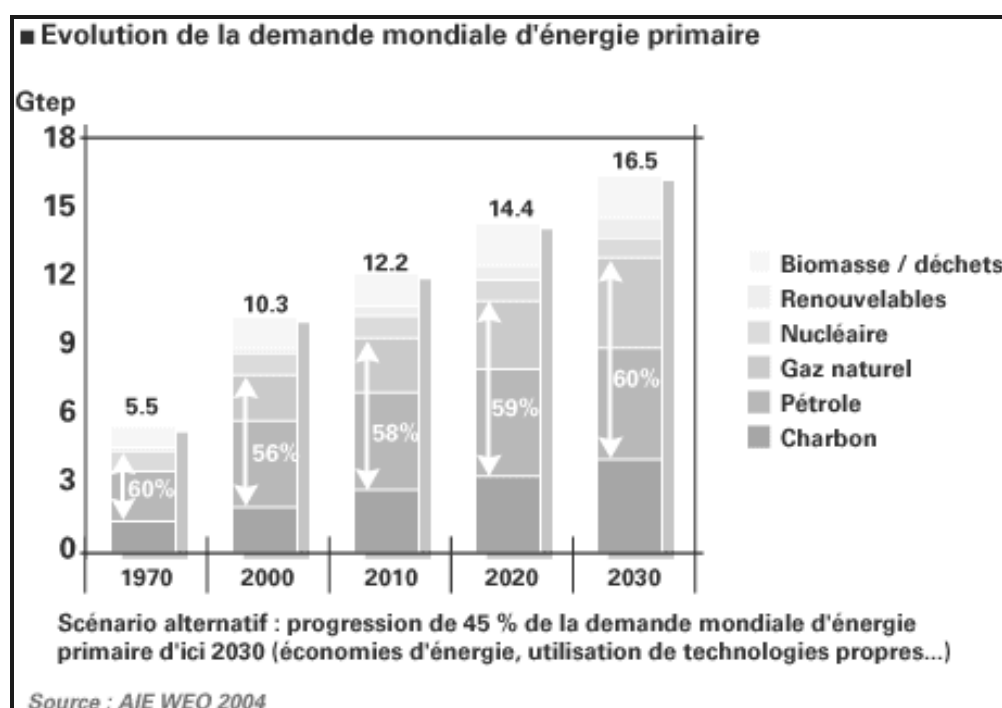


FIGURE 1 Evolution de la demande mondiale d'énergie primaire [1]

Ces rapports alarmants de l'AIE incitent les pays d'une part à améliorer l'efficacité énergétique et les économies d'énergie et d'autre part à diversifier et développer des sources

d'énergie en privilégiant les énergies non productrices de gaz à effet de serre, et plus respectueuses de l'environnement: énergies renouvelables, piles à combustible, générateurs électrochimiques. Elles concernent les systèmes stationnaires de production, des dispositifs embarqués dans les véhicules électriques (VE), hybrides (VEH) et les satellites, l'électronique portable (micro-ordinateurs, téléphones cellulaires, caméscopes) et jusqu'aux composants mémoire pour des systèmes électriques. Le développement très rapide dans tous ces systèmes, ainsi que la perspective d'un marché pour les VE et VEH, ont suscité une très forte demande en générateurs électrochimiques rechargeables (batteries) à haute densité d'énergie permettant une autonomie suffisante pour une masse et un encombrement restreints. Pour répondre à ces exigences, de nouveaux types de batteries sont apparus sur le marché, en particulier les batteries Lithium ion. Commercialisées pour la première fois par le producteur japonais Sony en 1992 (batterie *LiCoO₂-graphite*), elles ont créé une véritable révolution, permettant une amélioration en termes de densité d'énergie massique et volumique par rapport aux batteries déjà existantes de type plomb/acide, nickel cadmium (Ni/Cd) et Nickel/hydrure métallique (Ni/MH) [2].

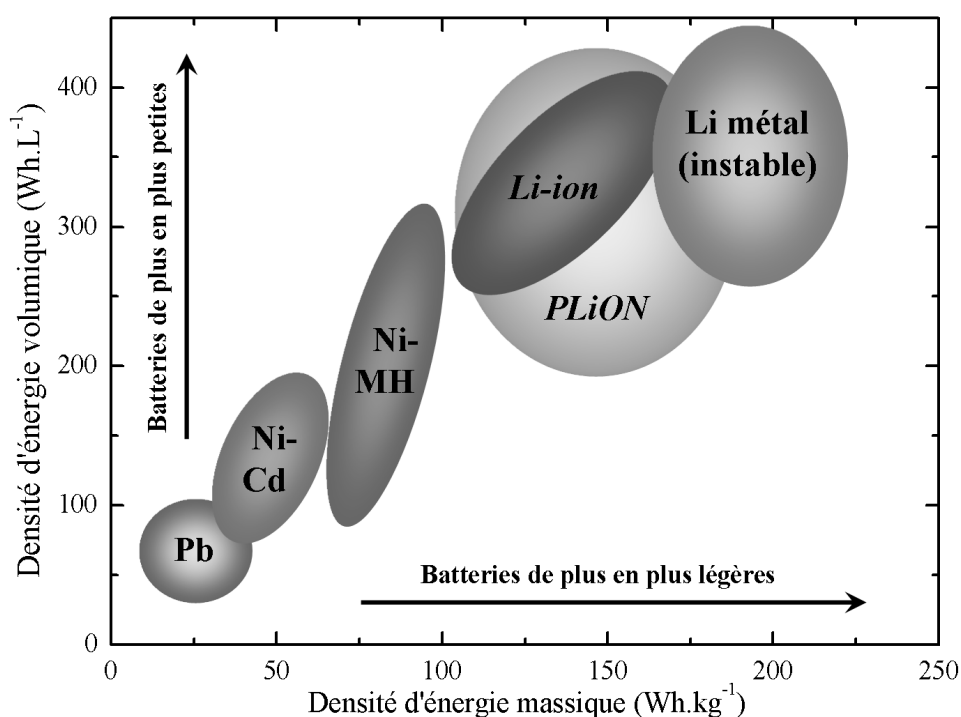


FIGURE 2 Comparaison des différentes technologies de batteries en termes de densité d'énergie massique et volumique

Un accumulateur est un générateur électrochimique capable de transformer réversiblement l'énergie chimique résultant des réactions d'oxydoréduction en énergie électrique. Il est constitué de deux électrodes séparées par un électrolyte qui est conducteur ionique et isolant électronique. Un générateur est dit "primaire" ou "pile" si seule la transformation d'énergie chimique en

énergie électrique est possible. Si le phénomène inverse peut se produire, on parle de "générateur secondaire" ou "accumulateur".

Une batterie est un ensemble d'accumulateurs rassemblés en série et/ou en parallèle, mais par abus de langage, le terme "batterie" est souvent utilisé pour désigner un accumulateur. Ainsi dans ce manuscrit une batterie est en fait un accumulateur.

Pour les batteries au lithium, on distingue quatre grandes technologies : les premiers modèles ont été conçus avec une électrode négative à base de lithium métallique (technologie *Lithium-métal*), une électrode positive constituée d'un oxyde mixte de lithium associé à un métal de transition et un électrolyte à base de sels de lithium dans un mélange de carbonates organiques. Le lithium, élément très léger ($MM= 6,941 \text{ g/mol}$ et $\rho= 0,53 \text{ g/cm}^3$) et très électropositif, avec un potentiel thermodynamique par rapport à l'électrode normale à hydrogène de 3.045 V/ENH , fournit des densités d'énergie massiques et volumiques très élevées. Cette technologie a été rapidement abandonnée suite à des problèmes de sécurité, dus à la croissance de dendrites à la surface de l'électrode négative. Lors des cyclages successifs, ces croissances dendritiques peuvent traverser l'électrolyte et provoquer des courts-circuits internes responsables de l'explosion de la batterie.

La solution proposée pour s'affranchir de ce problème sécuritaire est de remplacer le lithium métal par un autre matériau d'insertion d'ion lithium (Li^+) fonctionnant à bas potentiel. Cette technologie dite *lithium-ion* apparaît après la découverte du carbone graphitique en 1980 par M. Armand et R. Yazami, qui étaient les premiers à intercaler électrochimiquement du lithium dans le carbone [3,4,5]. Le graphite possède, comme les matériaux de type LiMO_2 , un caractère lamellaire qui lui confère la capacité de pouvoir intercaler et désintercaler un ion Li^+ et d'autre part, son bas potentiel de travail vis-à-vis du couple Li^+/Li^0 , son faible coût et ses bonnes propriétés électroniques ont fait de lui un matériau de choix pour les matériaux d'électrodes négatives des premières batteries lithium ion commercialisées.

Dans un accumulateur *lithium polymère*, l'électrode négative est un film mince de lithium, l'électrode positive est un matériau d'insertion et l'électrolyte est un polymère solide conducteur des ions lithium. Bien que cette technologie confère plus de malléabilité et de légèreté à la batterie, son inconvénient majeur est la température de fonctionnement qui doit être comprise entre 80 et 90°C pour assurer une conductivité optimale du polymère.

Les travaux intéressants sur l'électrolyte polymère ont été appliqués à des accumulateurs lithium ion et ont conduit à la conception d'un accumulateur *lithium ion plastique* (PLiON^{TM}). Dans cette technologie, l'électrolyte liquide est remplacé par un film de polymère, qui confère à la batterie à la fois une souplesse et une bonne résistance mécanique.

Depuis la commercialisation de la première batterie lithium ion par Sony, la production de ces batteries connaît une très forte croissance et plusieurs compagnies ont entrepris leurs fabrication et commercialisation (Matsushita, Sanyo, SAFT...). Les recherches se sont intensifiées depuis plusieurs années pour améliorer les performances des trois composantes de ces batteries: matériaux d'électrode positive, matériaux d'électrode négative et électrolytes.

Récemment les efforts se sont focalisés sur de nouveaux types de matériaux pouvant servir comme électrode négative pour batteries lithium ion et marquer une rupture technologique par rapport aux systèmes existants.

Dans cette optique de recherche de nouveaux matériaux, nous nous sommes intéressés au développement d'un matériau composite Sn-Matrice oxyde qui a fait l'objet d'un dépôt de brevet en partenariat avec le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES-Toulouse) [6]. Cette étude a été réalisée en étroite collaboration avec le milieu industriel: fabricant de batteries (SAFT-Bordeaux) et utilisateur pour des applications spatiales (CNES-Toulouse) [7]. Ce travail concerne l'optimisation et la modélisation du composite Sn-Borophosphate.

Plus récemment, Sony a annoncé la fabrication d'une batterie "*Nexelion*", avec une électrode négative constituée d'un matériau composite nanoparticulaire *Co-Sn* dispersé dans une matrice de carbone. Les bonnes performances électrochimiques de ce nouveau matériau sont liées à deux aspects très importants, le premier est le caractère nanométrique du composite et le second est le bon accrochage de l'espèce électroactive (*Sn*) sur la matrice carbonée ainsi que les nanoparticules de *Co* formées *in situ* qui jouent le rôle de tampon [8].

Dans le premier chapitre de ce manuscrit, nous présenterons des généralités sur les batteries rechargeables "lithium-ion", ainsi que le contexte bibliographique de cette étude. Les matériaux les plus étudiés pour une éventuelle application dans les batteries lithium ion seront rapportés et un état de l'art dressé pour les matériaux cathodiques, les matériaux anodiques et les électrolytes. Ensuite, les réalisations académiques et industrielles les plus significatives sur les matériaux anodiques nous permettront de situer notre approche dans le contexte international pour la conception d'un nouveau matériau.

Le deuxième chapitre sera consacré à la formation de ce matériau composite à base d'étain et à sa caractérisation.

Les propriétés électrochimiques du matériau seront étudiées dans le chapitre 3.

Le quatrième et dernier chapitre sera consacré à l'optimisation du matériau par l'analyse du comportement électrochimique du composite pour lesquels différents paramètres seront modifiés par rapport au composite de référence.

ETAT DE L'ART ET CONTEXTE BIBLIOGRAPHIQUE

1. Les batteries lithium-ion	17
1.1 Principe de fonctionnement	17
1.2 Matériaux d'électrodes positives	19
1.3 Matériaux d'électrodes négatives	20
1.4 Electrolytes	24
1.5 Grandeurs caractéristiques	26
2. Contexte de l'étude	28
2.1 Composés intermétalliques à base d'étain	29
2.2 ATCO: composite amorphe à base d'étain	31
2.3 Dispersion <i>ex situ</i> de l'espèce active	32
2.4 Conclusion	34
3. Conception d'un nouveau matériau	34
3.1 Quel matériau?	34
3.2 Quel méthode de mise en œuvre?	35

1. Les batteries lithium-ion

1.1 Principe de fonctionnement

Le principe de fonctionnement d'une batterie à ion lithium est basé sur la conversion d'une énergie chimique en énergie électrique au travers de deux réactions d'oxydoréduction s'opérant aux deux électrodes négative et positive. Le fonctionnement d'une batterie Li-ion est illustré sur la figure 1.1.

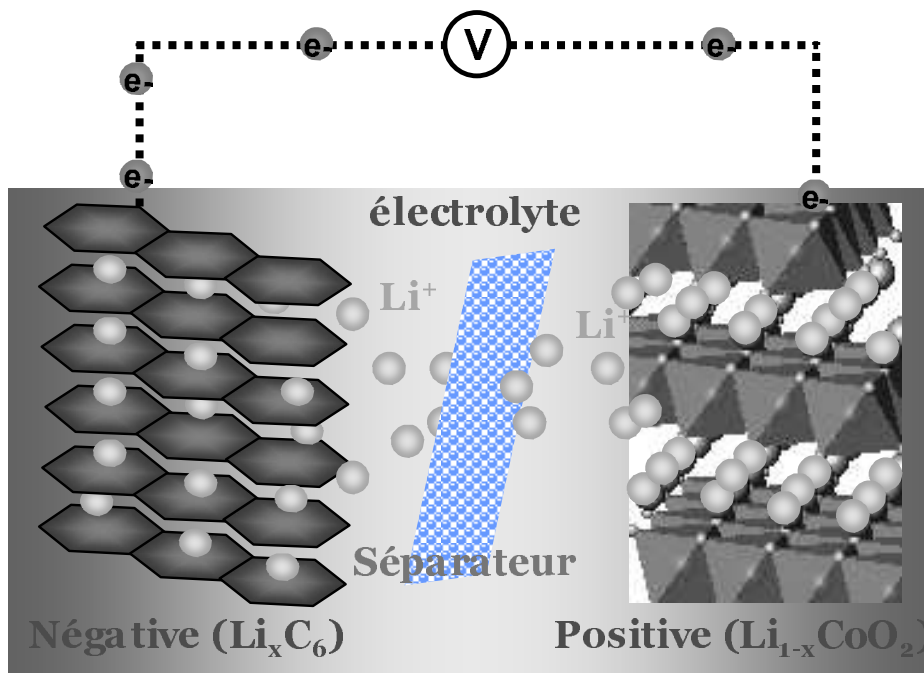


FIGURE 1.1 Schéma représentatif du principe de fonctionnement d'une batterie rechargeable lithium ion

Au cours de la charge, le circuit extérieur impose le transfert d'un certain nombre d'électrons, ce qui induit des réactions redox aux deux électrodes. A l'électrode positive, la désintercalation des ions lithium de la structure hôte s'accompagne de l'oxydation des cations de l'élément de transition présent dans le matériau d'électrode. Les ions Li^+ migrent alors à travers l'électrolyte caractérisé par une bonne conductivité ionique et mauvaise conductivité électronique. A l'électrode négative, les ions lithium et les électrons e^- s'intercalent dans la structure hôte du composé carboné en le réduisant. Au cours de la décharge, les phénomènes inverses s'opèrent spontanément. L'intérêt du système est donc lié à la possibilité de stockage d'une énergie électrique sous forme d'énergie chimique lors de la charge qui peut être restituée à

tout moment lors de la décharge de la batterie. Ce sont des batteries dites "rocking-chair" ou "lithium-ion".

La grande réversibilité du processus de charge-décharge de la batterie repose sur le caractère topotactique des réactions d'intercalation-désintercalation des ions lithium. Toutefois des changements structuraux peuvent s'opérer lors du cyclage. En général, si ceux-ci sont irréversibles, une détérioration des processus électrochimiques est observée.

Les principaux critères définissant un bon matériau d'électrode sont;

- Une bonne réversibilité (stabilité structurale)
- Une bonne capacité massique et volumique
- Une conductivité mixte électronique et ionique
- Une bonne durée de vie (en cyclage, calendaire)
- Une bonne stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte

Par ailleurs, pour être intégré dans des systèmes commercialisables, il doit répondre au cahier des charges (faible coût, facile à mettre en œuvre industriellement et non toxique). Les gammes de valeurs de ces divers paramètres dépendent du type de dispositif dans lequel la batterie doit être intégrée.

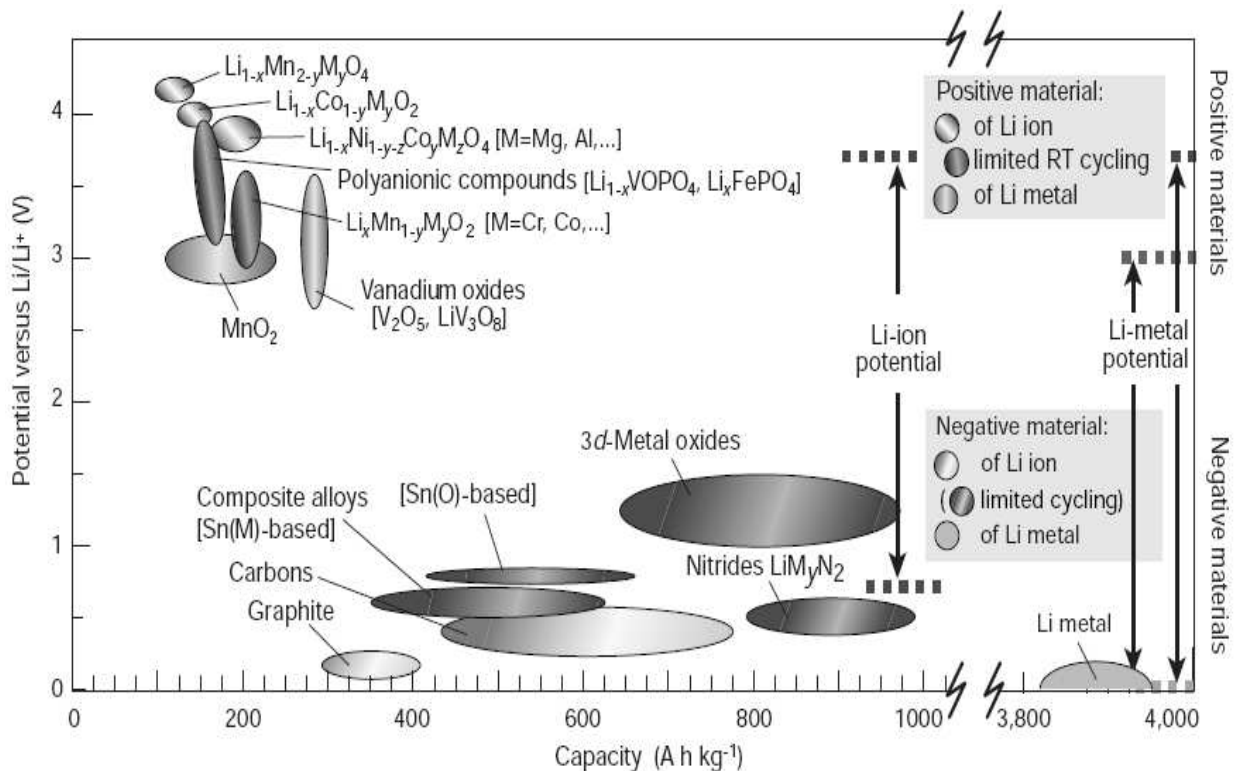


FIGURE 1.2 Schéma des différents matériaux d'électrodes positives et négatives [2]

1.2 Matériaux d'électrodes positives

Les sulfures ont été largement étudiés. Le sulfure de titane TiS_2 était le premier matériau utilisé comme électrode positive pour les batteries lithium ion solide; il a été proposé par *Whittingham* au milieu des années 70 [9]. Des couches minces d'oxysulfure de molybdène MoO_xS_y [10,11] et de tungstène WO_xS_y [12] ont été utilisées dans des microbatteries au lithium, car le Molybdène et le Tungstène présentent une plus grande diversité de degrés d'oxydation que le Titane.

Les travaux les plus récents portent sur des oxydes de métaux de transition, plus stables que les sulfures et qui présentent un potentiel élevé par rapport au lithium. $LiCoO_2$ de structure type $\alpha-NaFeO_2$, est principalement utilisé dans les batteries commercialisées actuellement. Il fournit une capacité de 130 à 140 mAh/g [13,14], mais le coût de ce matériau est très élevé et représente environ 80% du prix total de la batterie. Ainsi, des recherches s'orientent vers de nouvelles compositions susceptibles de remplacer le cobalt ou de diminuer son taux dans le matériau $LiCoO_2$. Plusieurs solutions solides $LiCo_xM_{1-x}O_2$ ont été étudiées:

- $LiCoO_2$ et $LiNiO_2$ forment une solution solide $LiCo_yNi_{1-y}O_2$ ($0 < y < 1$); les premières études du comportement électrochimique de ce matériau ont été réalisées par *Delmas* et *Saadoune* [15,16,17]. La substitution du cobalt par le nickel permet d'augmenter la capacité massique à 150 mAh/g tout en diminuant la proportion de Co; on peut citer plus particulièrement la composition $LiNi_{0,8}Co_{0,2}O_2$.

Le composé lamellaire $LiNiO_2$ a été également étudié, mais il a montré une faible stabilité thermique aux états d'oxydations élevés (Ni^{3+}/Ni^{4+});

- $LiNi_{1-x}Co_xAl_yO_2$ présente une structure voisine de celle de l'oxyde de cobalt lithié ($LiCoO_2$) et donne des performances électrochimiques intéressantes (grande capacité spécifique, bonne cyclabilité, bonne stabilité thermique ainsi qu'une faible réactivité vis-à-vis de l'électrolyte [18];

- $L_{1,2}Ni_{0,6}Co_{0,2}Mn_{0,2}O_{2+\delta}$ de structure lamellaire, synthétisé par voie céramique montre une grande capacité et une très bonne tenue en cyclage à température ambiante, dans un domaine de potentiel compris entre 3 et 4,6 V [19];

- Le composé $LiMn_2O_4$ et ses substitués de structure spinelle sont très attractifs grâce à leur potentiel très élevé (4-5 V) et présentent l'avantage d'être moins chers et non toxiques. Les études réalisées sur ce matériau montrent une perte de capacité au cours des cycles charge-décharge ("*fading*"). Ceci est dû à une destruction de la structure cubique spinelle et la transformation en une structure quadratique vers 4V, selon la réaction suivante:



Cette transition est liée à l'augmentation de la concentration en ion Mn^{3+} (3d) due à l'effet *Jahn-Teller* [20]. Des solutions ont été proposées pour stabiliser la structure par des substitution de $\text{Mn}^{3+/4+}$ par des ions de faible valence Cr^{3+} , Co^{3+} , Zn^{2+} , Mg^{2+} ;

- $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ avec $\text{M} = \text{Cr}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Mg}, \text{Fe}, \text{Li} \dots$ la substitution au Cr avec $x=0,04$ améliore notablement la capacité et la durée de vie de la batterie;

- $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ donne de bonnes performances électrochimiques, il présente un plateau vers un potentiel très élevé (4,7V) et une capacité de 138 mAh/g à faible régime, cette capacité tombe à 123 mAh/g à très fort régime (charge à 1,2C et décharge à 2,5C) avec une perte de capacité négligeable après 100 cycles [21].

- $\text{LiAl}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_{4-\delta}$ pour lequel l'effet du dopage à l'aluminium sur la stabilité du matériau, en évitant la transition de phase, a été mis en évidence et permet d'améliorer les performances électrochimiques [22]. Des améliorations significatives des performances électrochimiques de ces matériaux ont été obtenues par des modifications de surface "coating" par des oxydes tel que CeO_2 [23] ou ZnO [24].

Ces matériaux substitués de type spinelle peuvent être des candidats potentiels pour la nouvelle génération de matériaux cathodiques pour batteries au lithium.

Actuellement, des recherches s'orientent vers des composés de type phospho-olivine LiMPO_4 ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}$), le squelette polyanionique de ces composés leur confère une excellente stabilité structurale et chimique, tant à l'état déchargé (LiMO_4) qu'à l'état chargé (MPO_4). L'inconvénient majeur de ses systèmes réside dans le fait que ces composés sont des isolants électroniques et que la vitesse de diffusion du lithium y est limitée. Un dopage approprié améliore sensiblement la cinétique d'insertion-désinsertion du lithium dans ces composés. Plusieurs études sont apparues sur LiFePO_4 et LiCoPO_4 qui fonctionnent à des potentiels de 3.5 et de 5V respectivement. Ce potentiel est au delà de la fenêtre de stabilité de l'électrolyte organique, ce qui influence les performances électrochimiques à très haut potentiel, et entraîne la nécessité d'améliorer les propriétés des électrolytes organiques.

1.3 Matériaux d'électrodes négatives

Les recherches sur les matériaux anodiques se sont développées selon deux axes, le premier concerne l'amélioration des performances des matériaux carbonés et le deuxième consiste à chercher de nouvelles alternatives pour le carbone. Trouver une alternative au carbone semblait très difficile en raison de ses avantages, parmi lesquels on peut citer; i) un faible coût, ii) une

bonne stabilité chimique, et iii) un bon comportement électrochimique avec pour le graphite une capacité élevée relativement aux matériaux cathodiques cités précédemment (372 mAh/g) et une faible expansion volumique.

Un intérêt particulier a été porté au développement du carbone mésoporeux (*MCMB*) qui donne des résultats très intéressants. La morphologie et la méthode de traitement thermique du carbone influencent largement l'allure de la courbe de décharge et la tenue en cyclage du matériau.

De nouvelles formes de carbone ont fait l'objet de plusieurs études, les nanotubes de carbone permettent une mobilité très élevée des ions lithium et donnent des capacités expérimentales de l'ordre de 600 mAh/g [25,26]; en plus de leurs propriétés électrochimiques, les nanotubes de carbone ont de bonnes propriétés physiques pour une éventuelle utilisation en batterie polymère flexible.

Parallèlement aux recherches sur le carbone, une multitude de matériaux alternatifs, très différents par leurs structures et leurs mécanismes de fonctionnement, ont fait l'objet de publications.

Ces matériaux sont classés, en fonction du type de mécanisme électrochimique mis en jeu, en deux grandes familles: les matériaux à réaction d'*insertion* et les matériaux à réaction de *déplacement* et de *conversion*.

Les matériaux d'insertion présentent une structure avec des sites vacants dans lesquels le lithium est réversiblement inséré. Ces structures sont stables et confèrent au matériau une excellente réversibilité (même à régime rapide) et une faible perte au premier cycle, avec cependant des capacités limitées. Deux types de réaction d'insertion existent:

-*Insertion en solution solide* caractéristique d'un système *monophasé* ou *topotactique*. On peut citer l'exemple du composé ramsdellite $Li_2Ti_3O_7$ [27,28,29,30] qui présente une structure ouverte, avec des canaux contenant des sites interstitiels partiellement occupés par les atomes de lithium. Ce matériau présente une faible polarisation et une bonne tenue en cyclage même en régime rapide, mais la capacité est faible (129 mAh/g) [31]. Des substitutions dans la structure par des éléments *3d* (Fe^{III} , Ni^{II}) et Al^{III} permettent d'améliorer les conditions de synthèse ainsi que les performances électrochimiques [32,33].

Plusieurs nitrures de métaux de transition de structure lamellaire ont été étudiés, le premier composé étudié était $LiMoN_2$ [34], mais d'autres nitrures de formule $Li_{3-x}M_xN$ avec $M = Co, Ni, Fe, Cu$ [35] ont attiré plus d'attention. Ils ont l'avantage de présenter une structure en couche alternant des plans de $[Li_2N]$ et Li/M . Le composé $Li_{2,6}Co_{0,4}N$ fournit une capacité massique comprise entre 480 et 760 mAh/g dans une fenêtre de potentiel comprise entre 0 et 1,4 V. Le

composé Li_7MnN_4 de structure anti-fluorine, avec les atomes de manganèse et de lithium localisés en sites tétraédriques, décharge à un potentiel relativement élevé, situé vers 1,2 V et donne une capacité réversible de 300 mAh/g [36,37].

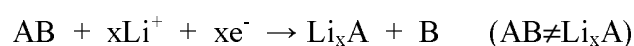
Plusieurs études décrivent le bon comportement électrochimique des oxydes mixtes à base de vanadium. Ces vanadates de structures différentes, contenant des métaux de transition, comme Li_xMVO_4 ($M=Ni, Co, Zn, Cu$), peuvent intercaler réversiblement entre 5,6 et 7,2 Li par unité formulaire donnant une capacité de 600 mAh/g pour $M=Ni$ ou Zn [38,39]. On peut citer également MVO_4 ($M=In, Cr, Al, Fe, Y$) [40] et $M_2V_2O_7$ ($M=Co, Ni, Zn, Cd$) [41]. Ces matériaux présentent l'avantage de réagir avec un grand nombre de lithium à bas potentiel ce qui donne une forte capacité massique. Cependant, la tenue en cyclage est très faible et le mécanisme d'insertion/désinsertion dépend de la structure et de la composition.

- *Insertion avec transformation de phase* caractéristique d'un système *biphasé*. Ce mécanisme est observé pour le composé de structure spinelle $Li_4Ti_5O_{12}$ [42,43,44,45]. Dans ce cas, l'insertion entraîne une migration des atomes lithium des sites tétraédriques $8a$ vers les sites octaédriques $16c$ puis le remplissage des sites $16c$ restants afin d'obtenir la structure compacte de type NaCl. Le cyclage est parfaitement réversible et la perte irréversible au premier cycle est très faible. Ce matériau est développé industriellement par des sociétés comme UMICORE (synthèse "one pot") [46] et Hydro-Quebec [47].

Des sulfures de structure spinelle du système $Cu_2S-In_2S_3-SnS_2$ ont été étudiés dans notre équipe. L'insertion provoque une transformation de phase spinelle $\rightarrow NaCl$ associée à la réduction des cations Cu^I et Sn^{IV} suivie d'une amorphisation complète du matériau et la formation irréversible de nanoparticules de Li_2S [48]. Ce matériau montre une capacité élevée en première décharge (960 mAh/g) mais elle chute progressivement jusqu'à 400 mAh/g après une vingtaine de cycles [49].

La deuxième famille de matériaux est caractérisée par des réactions de **déplacement** et de **conversion** qui fournissent de fortes capacités massiques et volumiques. Elles correspondent à des déplacements d'atomes provoqués par l'introduction du lithium avec extrusion des atomes substitués hors du réseau cristallographique. Cette réaction de conversion peut se faire avec ou sans restructuration de la structure initiale;

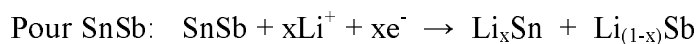
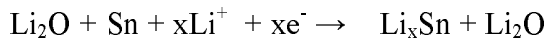
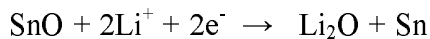
- *Déplacement avec extrusion et restructuration*: dans ce cas, la réaction du lithium entraîne une transformation ou séparation de phase:



Si l'espèce extrudée B est inactive, on observe la formation d'un composite $[Li_xA-B]$ où l'espèce B formée *in situ* est très réactive et peut réagir de nouveau avec Li_xA pour reformer le matériau de départ. Ce mécanisme particulier est observé pour des oxydes de métaux de transition CoO , NiO , FeO et Co_3O_4 [50,51,52]. Pour l'oxyde de cobalt, le mécanisme consiste en la formation électrochimique de nanoparticules de *Cobalt* métallique et la formation de l'oxyde de lithium Li_2O suffisamment réactives pour reformer CoO par réoxydation.

Les phosphures de métaux de transition présentent un comportement électrochimique intéressant. Le composé CoP_3 montre la formation de la phase Li_3P et de nanoparticules de cobalt en fin de décharge, ce qui correspond à une capacité massique de 487 mAh/g [53]. D'autres travaux portent sur MnP_4 [54] qui présente un mécanisme en deux étapes avec la formation d'un composé ternaire Li_xMP_y avant l'étape de conversion et la formation de $Li_3P + M$. Ce matériau présente une grande capacité en première décharge mais une faible rétention de capacité en cyclage.

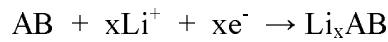
Si l'espèce déplacée B est inactive, on observe une séparation de phase et la formation de deux phases Li_xA et $Li_{1-x}B$, et le cyclage se fait sur les alliages formés Li_xB (exemple SnO) et sur Li_xA dans le cas où les deux espèces sont actives (exemple $SnSb$).



Ce type de réaction (conversion) est observé également pour des composés intermétalliques MM' (M = élément électroactif, M' = élément inactif). Plusieurs travaux portent sur des métaux et des métalloïdes qui forment des alliages réversibles avec le lithium à température ambiante LiM (avec $M= Sn, Si, Sb, Ge, Bi, Pb, Cd, Ga, Zn...$). Cependant, ces composés posent le problème de l'expansion volumique qui accompagne la formation des alliages Li_xM par rapport au volume du métal pur [55]. Le volume molaire augmente d'un facteur 3 dans plusieurs cas alors que l'augmentation volumique lors de la formation de LiC_6 ne dépasse pas 10%. Par conséquent, lors des cycles charge-décharge successifs, le matériau subit de fortes contraintes mécaniques et finit par se fissurer, ce qui conduit à la perte du contact électrique dans le matériau entraînant ainsi une chute de capacité.

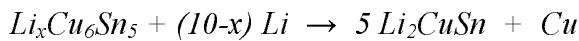
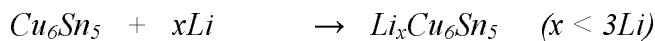
Plusieurs stratégies ont été développées pour s'affranchir de ce problème de changement volumique, toutes ces stratégies seront analysées dans la deuxième partie de ce chapitre.

- *Déplacement sans restructuration*: dans le cas de systèmes métalliques mettant en jeu une faible quantité de lithium, la réaction de déplacement se fait sans restructuration et l'introduction du lithium dans le réseau provoque un déplacement interne des atomes dans le réseau hôte:



C'est l'exemple de *MnSb* de structure type *NiAs*. L'insertion du lithium dans la structure de *MnSb* conduit à un déplacement de la moitié des atomes de *Sb* dans des sites interstitiels pour avoir un arrangement *fcc* sans extrusion d'aucun atome de *Mn*. L'insertion d'un atome Li conduit à la formation de *LiMnSb* de structure antiferromagnétique dont les atomes de *Li* et *Sb* occupent tous les sites tétraédriques. L'insertion du lithium dans *LiMnSb* provoque un déplacement complet des atomes de *Mn* à l'extérieur de la maille pour obtenir *Li₃Sb* selon un mécanisme en solution solide [56,57].

Le composé intermétallique *Cu₆Sn₅* présente un mécanisme mixte avec passage par une solution solide *Li_xCu₆Sn₅* ($x < 3$) jusqu'au potentiel de 0,4V. A ce potentiel on assiste à une réaction biphasique avec formation de *Li₂CuSn* et déplacement de Cu à l'extérieur de la maille. Le lithium réagit ensuite avec la phase ternaire avec extrusion de la totalité des atomes de Cu et la formation d'alliages *Li_xSn* [58,59].



La capacité réversible de ce matériau est de l'ordre de 400 mAh/g et dépend des conditions de synthèse et de la morphologie des poudres [60,61]. Un article de revue récent décrit les principales voies de recherche dans ce domaine [62].

1.4 Electrolytes

L'électrolyte joue le rôle de transporteur des ions Li^+ , il doit donc être un bon conducteur ionique et un mauvais conducteur électronique afin de limiter l'autodécharge de la batterie hors utilisation. Il doit aussi être stable électrochimiquement et thermiquement sur une large fenêtre de potentiel et de température, pour pouvoir utiliser des matériaux cathodiques à haut potentiel.

Sachant que les batteries Li-ion sont généralement utilisées dans une gamme de température comprise entre -20 et +60, ces recherches se dirigeaient vers des solvants organiques possédant un faible point de fusion, une température d'ébullition élevée et une faible pression de vapeur.

Les premiers électrolytes utilisés sont des solutions de *sels de lithium dans des solvants organiques*. La composition la plus utilisée actuellement est basée sur $LiPF_6$ dissous dans un mélange de carbonates d'éthylène (*EC*), carbonates de propylène (*PC*) et diméthyl carbonates (*DMC*). Les produits de réduction de *EC* et de *PC* précipitent rapidement à la surface de l'électrode de graphite pour former une couche superficielle homogène et adhésive qui passive l'électrode ("*SEI*").

Plusieurs recherches se sont focalisées sur des *électrolytes polymères* à cause de leurs propriétés intéressantes. Ce sont des matériaux qui ne contiennent pas de liquides corrosifs, inflammables ou toxiques, et qui sont solides mécaniquement et flexibles, stables électrochimiquement sur une grande fenêtre de potentiel. Ils peuvent servir comme électrolyte et séparateur en même temps et sont faciles à mettre en œuvre industriellement (laminage de l'ensemble des composants en feuillets).

En 1972, *Armand* propose l'utilisation d'un électrolyte polymère à base de poly-oxyde d'éthylène (*POE*) fondu chargé en sels de lithium pour les batteries à anode en lithium métallique [63,64]. Plusieurs sels ont été utilisés tel que $LiClO_4$, $LiBF_6$, $LiCF_3SO_3$ et $LiN(CF_3SO_2)_2$. Après dissolution du sel et du polymère dans un solvant adéquat, des ions lithium se lient à des atomes d'oxygène dans les chaînes du polymère, ces dernières s'enroulant en hélice autour des ions Li^+ . La conductivité ionique n'atteint une valeur de $10^{-4} S/cm$ que lorsqu'il est dans l'état amorphe, nécessitant donc une température de fonctionnement supérieure à $70^\circ C$. Le mécanisme consiste en une relaxation locale au sein du polymère, ces mouvements de chaînes entraînant ainsi la mobilité de l'ion lithium.

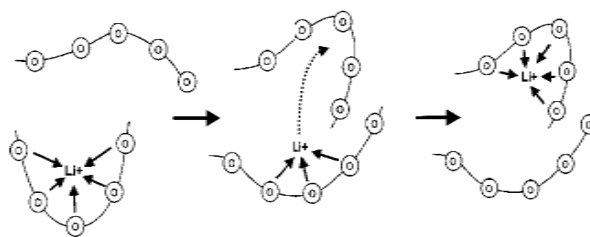


FIGURE 1.3 Diffusion des ions Li^+ dans *POE* assisté par mouvement des chaînes (les cercles représentent des atomes d'oxygène) [65]

Une autre catégorie d'électrolyte polymère consiste à associer une membrane polymère à un solvant aprotique liquide. Si le polymère est soluble dans le liquide, le composé obtenu est amorphe avec une viscosité ajustable selon le rapport polymère/liquide initial. On l'appelle *électrolyte gélifié*, il a été proposé pour la première fois par *Feuillard* et *Perche* [66]. Des liquides polaires de faible masse moléculaire (*PC* ou *EC*) sont ajoutés à l'électrolyte *POE-LiX*, permettant d'augmenter la conductivité d'un facteur 100 à température ambiante.

Si le polymère n'est pas soluble dans le liquide, la membrane doit être rendue poreuse pour pouvoir absorber le liquide, les deux phases sont séparées et n'interagissent que superficiellement. Dans ce cas la matrice polymère n'a qu'un rôle de support et c'est le liquide chargé en sel de lithium qui assure le rôle d'électrolyte. On parle alors d'un *électrolyte plastifié*. On peut citer l'exemple du sel $LiClO_4$ dissous dans un mélange équimolaire de *PC* et *EC*, dispersé dans une matrice poreuse constituée de polyfluorure de vinylidène (*PVDF*). Ces électrolytes présentent une conductivité ionique de l'ordre de $10^{-3} S/cm$.

Il existe aussi des *électrolytes solides*, utilisés plus particulièrement dans des microbatteries solides. Ce sont des matériaux inorganiques comme des verres conducteurs ioniques à base d'oxydes ou de sulfures préparés généralement par pulvérisation cathodique ou par voie céramique. On cite l'exemple des verres à base de sulfures Li_2S-SiS_2 , $Li_2S-P_2S_5-SiS_2$ [67] ou aussi $Li_2S-Al_2S_3-SiS_2$ [68] qui ont une conductivité de l'ordre de $10^{-4} S/cm$ à température ambiante.

Une solution solide formée par xLi_2O-BPO_4 a été étudiée par *Kelder* et présentée comme un nouvel électrolyte solide pour les batteries rechargeables lithium ion. Il présente une conductivité ionique de $2 \cdot 10^{-4} S/cm$ à température ambiante [69,70]. Le mécanisme de conduction étudié par les techniques de RMN du solide et impédance complexe met en évidence un mécanisme de transport par défaut de charge créé après substitution de B^{3+} par Li^+ [71,72].

1.5 Grandeurs caractéristiques

Les performances d'une batterie sont définies par plusieurs grandeurs caractéristiques, notamment:

- **La capacité Q** : c'est la quantité maximale d'électricité que le générateur peut fournir. Elle est donnée par la relation suivante:

$$Q = \int_0^{t_d} I(t).dt$$

t : durée de passage du courant en seconde

I : intensité en Ampère du courant traversant la batterie

Q : exprimée en Coulomb ou Ampère-heure (1Ah=3600C)

A partir de l'équation précédente, il est possible de calculer le nombre de moles d'électrons Δx échangés par unité formulaire du matériau hôte (souvent assimilé au nombre d'ions Li^+ insérés par mole de matériau actif).

$$Q = \frac{3600.M.Q}{F.m} \Leftrightarrow \Delta x = \frac{\Delta x.F.m}{3600.M}$$

Avec m : masse du matériau électrochimiquement actif (g)

M : Masse molaire du matériau actif (g/mol)

F : la constante de Faraday (96500 C)

Δx : nombre d'électrons échangés par mole de matériau actif (= nombre de Li^+ intercalés ou ayant réagis avec le matériau hôte)

Dans notre étude, la capacité est exprimée par rapport à la masse totale du matériau, composants actif et inactif (mAh/g ou Ah/Kg).

- **Energie** : l'énergie d'une batterie est exprimée en $W.h$, et donnée par la formule suivante:

$$W = \int_0^{t_d} U(t).I(t).dt$$

Avec, U : différence entre le potentiel de l'anode et celui de la cathode (en V), dans ce manuscrit on utilisera la notation V/Li .

I : courant traversant la batterie (A)

t : temps du passage du courant (h)

t_d : durée de la décharge (h)

- **Puissance** : traduit l'aptitude du générateur à fournir rapidement de l'énergie, elle dépend de la cinétique de la réaction d'insertion, donc de la mobilité des ion Li^+ dans le matériau et de la conductivité électronique. La puissance moyenne pendant le temps de la décharge est définie comme étant l'énergie fournie par unité de temps et s'exprime par la relation suivante:

$$P = \frac{1}{t} \int_0^{t_d} U(t).I(t).dt$$

- **Cyclabilité ou durée de vie** :

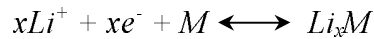
C'est le nombre de fois que la batterie est chargée et déchargée sans qu'elle perde plus de la moitié de sa capacité initiale. Cette grandeur est intimement liée à la réversibilité des processus électrochimiques mis en place et elle est très importante du point de vue des applications.

Dans ce manuscrit la **rétenion de capacité** est calculée par le rapport de la capacité rechargée sur la capacité déchargée pour chaque cycle, c-à-d; $R(\%) = (Q_{ch}/Q_{dech}) * 100$.

Les tests électrochimiques quant à eux sont caractérisés par le *régime de cyclage* que l'on note C/n . Dans certains cas C/n signifie que la capacité théorique maximale Q_{max} est obtenue lors de la décharge ou la recharge de celle-ci en n heures. Dans l'étude qui va suivre, nous représentons cette grandeur par rapport à l'échange d'un ion lithium en n heures, c'est-à-dire, un cyclage à $C/5$ signifie que 5h sont nécessaires pour échanger un électron (ou faire réagir un ion lithium) par mole de matériau actif.

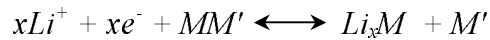
2. Contexte de l'étude

Le lithium est capable de former à température ambiante des phases intermétalliques bien définies avec plusieurs métaux [73,74]. De manière générale, le mécanisme consiste à la formation d'alliages directs dans le cas de métaux purs, selon la réaction d'addition suivante:

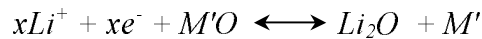


(M =élément actif avec le lithium: *Sn, Si, Al, Ge, Pb, As, Sb, Au, Zn, Cd, Bi, Ga, In,...*)

Ou selon les deux types de mécanismes déplacement-conversion détaillés précédemment pour les composés intermétalliques MM' et les oxydes de métaux de transition $M'O$.



(M' =élément inactif électrochimiquement: *Co, Mg, Ni, Ti, Fe, Ca, Cu,...*)



Dans ce dernier cas, quand l'élément M' est électroactif (SnO par exemple), la réaction du lithium conduit à la formation de l'élément actif *in situ* qui formera réversiblement des alliages avec le lithium.

Parmi les éléments M , l'étain est particulièrement attractif car il peut former plusieurs alliages Li_xSn avec le lithium à un potentiel compris entre 0,1 et 0,8 V. La formation de la phase la plus riche en lithium $Li_{22}Sn_5$ ($x=4,4$) correspond à une capacité massique de 993 *Ah/Kg* et volumique de 7229 *Ah/l*, valeurs supérieures à celles atteintes par le carbone. Cependant, le problème majeur qui résulte de l'utilisation des alliages de l'étain avec le lithium est le grand changement volumique entre le métal pur et le composé intermétallique. Pour contourner cette difficulté, des solutions ont été proposées basées sur des réactions de conversion qui conduisent à la formation de matériaux composites *in situ* ou sur la synthèse directe de matériaux composites.

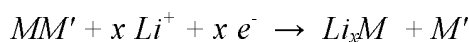
Commercialement, deux événements ont marqué les dix dernières années, d'abord, l'annonce par la société *FUJI Photofilm* en 1997 de la découverte d'un matériau alternatif pour les anodes des batteries lithium ion [75,76]. Il s'agissait d'un borophosphate d'étain vitreux

appelé *ATCO* (*Amorphous Tin Composite Oxide*), qui est décrit par ses auteurs comme une phase *SnO* dispersée dans un borophosphate $B_xP_yO_z$ de composition variable.

Le deuxième était l'annonce par la société japonaise *SONY* en 2005 de la commercialisation d'une batterie lithium ion dont l'électrode négative est un matériau amorphe à base de cobalt-étain dispersé dans le carbone. Cette batterie baptisée "*NEXELION*" (*Next Era Lithium-ion*), fournit une capacité 30% supérieure à celle des batteries conventionnelles lithium ion.

2.1 Composés intermétalliques à base d'étain

Afin de s'affranchir des conséquences dramatiques des changements volumiques survenus au cours des cycles charge-décharge de la batterie, *Kepler et al.* [77] avaient proposé de disperser l'espèce active *M* dans une espèce inactive envers le lithium *M'* grâce à la réaction de conversion suivante:



L'élément *M'* formé en fin de décharge joue le rôle de "tampon" à l'expansion volumique et assure le bon contact entre les particules du matériau actif.

Une approche prometteuse a été initiée par *Mao et al.* qui ont étudié plusieurs phases intermétalliques entre *Sn* et *Fe*, tel que *Sn₂Fe*, *SnFe*, *Sn₂Fe₃*, et *Sn₃Fe₅* préparées par mécanosynthèse [78,79,80,81]. Au cours de la décharge, l'étain forme des alliages avec le lithium alors que *Fe*, formé *in situ*, de taille nanométrique (10 nm), constitue une matrice inactive vis-à-vis du lithium qui assure le contact électrique des particules [50,82]. La tenue en cyclage s'améliore avec le rapport croissant en *Fe*. La dispersion de cet intermétallique dans une matrice inactive (*SnFe₃C*) permet d'améliorer notablement la capacité réversible et la tenue en cyclage pour plus de 100 cycles [83].

Cu₆Sn₅ donne des résultats intéressants en terme de tenue en cyclage après une dizaine de cycles, mais une capacité réversible médiocre. Le composé η -*Cu₆Sn₅* présenté par *Wang et al.*, préparé par broyage mécanique à haute énergie montre un *mécanisme biphasé* dans lequel l'insertion du lithium entraîne la formation des alliages *Li_xSn* et l'extrusion simultanée de *Cu* [60,77].



Par contre, le matériau massif cristallisé présente le mécanisme mixte décrit précédemment. Une étude récente montre que la substitution du cuivre par le nickel, *Ni_xCu_{6-x}Sn₅*, permet d'améliorer la stabilité en cyclage avec cependant une capacité réversible faible (200 mAh/g) [84].

Plusieurs intermétalliques *Ni-Sn* pour différentes stoechiométries et méthodes de synthèse ont été largement étudiés. Les alliages amorphes Ni-Sn synthétisés par réduction en solution montrent une grande capacité initiale (plus de 1000 mAh/g), mais une large perte irréversible et une mauvaise cyclabilité [85]. Le composé Ni_3Sn_2 préparé par réduction avec H_2 à haute température montre une bonne stabilité cyclique. *Hassoun et al.* rapportent une étude sur des alliages *Ni-Sn* préparés par électrodéposition, qui montrent de bonnes performances électrochimiques (550 mAh/g). Ces performances dépendent de la méthode de synthèse, de la morphologie et de la stoechiométrie [86].

Des couches minces de $Co_{0.6}Sn_{0.4}$ préparées par *Dahn et al.* par la méthode de pulvérisation montrent une capacité de 650 mAh/g [87], alors que des alliages *Co-Sn* préparés par électrodéposition sur des feuilles de cuivre par *Tamura et al.* offrent une capacité massique supérieure à 586 mAh/g [88]. Ces méthodes sont très coûteuses et non rentables pour la production à l'échelle industrielle. Le matériau composite $CoSn_2/Sn$ préparé par réduction carbothermale, de taille micrométrique, a été étudié. Il donne une faible perte irréversible en premier cycle (140 mAh/g) et une capacité élevée de 500 mAh/g, stable sur plusieurs cycles [89].

Pour le composé $CoSn_2$, le mécanisme étudié par spectroscopie Mössbauer *in situ* montre un système biphasique avec transformation directe en alliages Li_xSn ($x_{max} \approx 3.5$) dispersés dans des nanoparticules de *Co* [90].

Dans une étude combinatoire récente, *Dahn* rapporte les propriétés structurales et électrochimiques des alliages $Sn_{1-x}M_x$ avec $M =$ métal de transition : *Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu*, et montre les limites de formation des phases nanométriques ou amorphes pour différentes compositions [91].

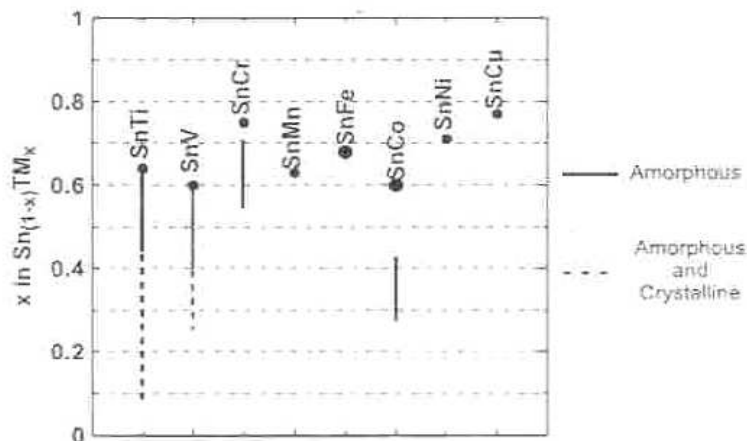


FIGURE 1.4 Résultats de DRX montrant les domaines de formation de phases amorphes ou nanostructurées en fonction de la composition pour $Sn_{1-x}M$

Les composés synthétisés par pulvérisation cathodique avec $M=Ti, Co, Cr$ et V présentent un domaine de composition permettant d'avoir un dépôt nanostructuré ou amorphe constitué de très fines particules.

Plusieurs compositions $Sn-M$ ont été étudiées et montrent qu'en général, si la capacité spécifique diminue avec l'augmentation du rapport M/Sn , la tenue en cyclage est améliorée. La perte de capacité avec la diminution du rapport M/Sn est liée à l'agglomération des nanoparticules d'étain en Sn massif. Il conclut que les alliages $Sn_{1-x}M_x$ formés dans la zone amorphe ou nanostructurée, plus particulièrement Ti, V, Cr ou Co, permettent d'avoir une bonne rétention de capacité. Parmi ces derniers, la capacité diminue quand la quantité de M augmente, ce qui permet de conclure que le composé $Sn_{1-x}Co_x$ est le plus intéressant puisqu'il forme des phases amorphes pour des faibles valeurs de x à partir de $x=0,28$. Cependant les résultats montrent une agglomération de Sn après 25 cycles.

2.2 ATCO : Composite amorphe à base d'étain

Les matériaux anodiques composés d'étain ou d'oxyde d'étain dispersé dans une matrice inactive électrochimiquement ont suscité un intérêt particulier. Ces recherches ont été stimulées par l'annonce de la société *FUJI Photofilm Celltech.* du développement d'un composé amorphe à base d'oxyde d'étain (ATCO) [92,93]. Ce composé synthétisé à partir de $SnO, B_2O_3, Sn_2P_2O_7$ et Al_2O_3 a été décrit par ses auteurs comme une dispersion de SnO dans une matrice vitreuse avec la stoechiométrie SnM_xO_y , où M est un ensemble d'éléments formateurs de réseau comme B^{III}, P^V, Al^{III} . Ils confirment que seul Sn intervient dans les réactions réversibles avec le lithium, alors que B, P et Al sont inactifs. Dans ce composite amorphe, l'étain formé après réaction de conversion est l'élément actif vis-à-vis du lithium, et les autres éléments liés à l'oxygène constituent la matrice inactive électrochimiquement. Cependant, les performances annoncées, une capacité massique réversible supérieure à 600 mAh/g (après une perte de 37% en premier cycle), et volumique de 2200 mAh/cm³, n'ont pas été confirmées.

La grande capacité irréversible [94,95] (théoriquement 398 mAh/g), est due à la formation *in situ* de l'espèce active Sn^0 à partir de Sn^{II} au cours de la première étape de réduction de ATCO, cette réaction étant irréversible. La deuxième étape correspond à la formation d'alliages réversibles Li_xSn . *Machill et al.* avaient présenté un mécanisme plus compliqué pour la formation de Sn^0 [96,97]. Ces résultats montrent que la complexité des étapes intermédiaires dans la formation des matériaux composites est influencée par divers paramètres tels que la composition,

les conditions de vitrification qui modifient considérablement la taille des particules et la nature de la dispersion électrochimique de Sn^0 .

De plus, un vieillissement au cours du cyclage dû à la formation de Li_2O et à la coalescence progressive de l'étain dans les régions riches en étain entraînent une chute de capacité, ont conduit à l'arrêt définitif de l'installation pilote pour la fabrication de la batterie *Stalion* en 1997 [73].

Après ces résultats décevants concernant *ATCO*, de nombreuses recherches se sont orientées vers des oxydes d'étain sous diverses formes et morphologies afin d'éviter les inconvénients constatés pour *ATCO*.

Une étude sur $\text{SnB}_x\text{P}_y\text{O}_z$ analyse la baisse de capacité et les modifications structurales de la matrice survenues au cours de l'insertion électrochimique du lithium [72,73]. D'autres matériaux amorphes $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$, $\text{Sn}_2\text{B}_2\text{O}_7$ et Sn_2BPO_6 [98,99] ou cristallisés SnP_2O_7 , $\text{LiSn}_2(\text{PO}_4)_3$ et $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2$ ont été étudiés [100].

Le composé CaSnO_3 synthétisé par voie sol-gel, avec une taille de particules comprise entre 100 et 200 nm, fournit une capacité de 380 mAh/g et une bonne cyclabilité jusqu'à 45 cycles [101]. Le mécanisme consiste à la destruction de la maille et la formation de l'espèce active Sn^0 dans une matrice à base de CaO et de Li_2O . Cette espèce formée *in situ* réagit ensuite réversiblement avec le lithium pour former Li_xSn . Le composé MgSnO_3 fournit une capacité de 600 mAh/g [102]. Cependant le problème de la grande perte irréversible au premier cycle lié à l'utilisation de ces composites à base d'oxyde d'étain demeure un inconvénient majeur pour ces systèmes.

Afin d'y remédier, une nouvelle stratégie consiste à disperser l'étain *ex situ* dans une matrice inactive.

2.3 Dispersion *ex situ* de l'espèce active

Malgré le rôle important du métal "*spectateur*" dans les composés intermétalliques pour absorber le changement volumique, plusieurs intermétalliques montrent une baisse de capacité au cours des cycles successifs, par exemple, le composé Sn_2Fe avec une capacité théorique de 800 mAh/g présente une capacité de 650 mAh/g au premier cycle, mais cette capacité chute à 0 après 50 cycles, conséquence éventuelle de l'agrégation des particules d'étain [78]. La voie qui semble stabiliser le cyclage de l'électrode est l'augmentation du rapport atomes passifs par rapport aux atomes actifs dans le composé. Par exemple le composite $\text{Sn}_2\text{Fe-SnFe}_3\text{C-C}$ montre une capacité stable de 200 mAh/g, très faible par rapport à la capacité spécifique [81].

Plusieurs auteurs présentent des résultats encourageants sur la dispersion de l'espèce active dans une matrice électrochimiquement inactive. Nous nous contentons de rapporter des études sur des composés à base d'étain pour les raisons évoquées précédemment.

La piste la plus explorée est celle de l'utilisation du carbone sous différentes formes pour la dispersion soit du métal pur Sn soit des composés intermétalliques à base d'étain. Deux aspects sont très importants pour limiter les conséquences des changements volumiques; l'élément actif doit être de taille nanométrique ou en fines particules agglomérées, et former des liaisons avec le matériau de la matrice [73,103]. Il y a deux techniques différentes pour la dispersion de l'espèce active, soit le "*coating*" qui consiste à l'enrobage de l'espèce active dans une matrice inactive, cette dernière doit, donc avoir une conduction mixte ionique et électronique pour permettre à la fois la diffusion des ions Lithium et le passage des électrons, soit le "*pinning*" qui consiste à accrocher des particules fines d'espèce active à la surface du matériau de la matrice afin d'éviter la coalescence de ces particules au cours des cycles successifs.

La réduction de Sn nanométrique dans un milieu organique en présence de graphite à partir des sels d'étain ($SnCl_2$ ou $SnCl_4$) a conduit à une bonne capacité, stable après plusieurs cycles. Les études ont montré que la partie d'étain responsable de la bonne tenue en cyclage est celle des particules fines accrochées en surface du graphite alors que les agrégats libres contribuent à la baisse de la capacité au cours du cyclage [104,105].

Différentes démarches ont été adoptées pour l'enrobage de particules nanométriques d'étain; une d'elles consiste à encapsuler des nanoparticules d'étain dans un carbone amorphe grâce à la réduction de $SnCl_4$ par un agent réducteur ($NaBH_4$), suivie de la précipitation des nanoparticules de Sn^0 dans du carbone amorphe provenant du glucose, dans des conditions hydrothermales. Ce matériau composite très homogène montre une grande capacité initiale et une capacité réversible stable de l'ordre de 681 mAh/g après 50 cycles [106].

Le carbone sphérique HCS (*Hard Carbon spherules*) micrométrique a été utilisé comme matrice pour la dispersion de nanoparticules de $SnSb$. Ces nanoparticules ont été précipitées en surface de HCS par réduction des sels d'étain et d'antimoine par le Zinc en milieu liquide. Les particules de l'alliage occupent deux sites différents à la surface du carbone; soit entre deux particules de HCS (joint de grain), soit à la surface sans contact entre deux particules sphériques. Ce matériau composite présente une bonne stabilité en cyclage, avec une capacité réversible de 480 mAh/g, mais une faible capacité volumique de l'ordre de 640 mAh/cm³. Les capacités massiques et volumiques pourraient être ajustées en changeant les rapports matériau actif/carbone [107].

Le coating de SnO_2 par des nanoparticules de AlPO_4 a été étudié par *Kim et al.* dans le but de réduire la grande capacité irréversible et d'améliorer la tenue en cyclage d'anode à base d'oxyde d'étain [108]. La couche de coating de AlPO_4 joue le rôle d'un électrolyte solide à l'interface avec l'électrolyte et réduit ainsi la partie irréversible en stabilisant l'électrode. Ce composite donne une capacité initiale de 781 mAh/g, avec une rétention de capacité de l'ordre de 40% (344 mAh/g) après 15 cycles.

Un oxyde poreux amorphe de tantale Ta_2O_5 a été utilisé comme matrice de dispersion de nanoparticules d'étain de taille contrôlée. Ce film mince nanostructuré synthétisé par pulvérisation cathodique montre de bonnes performances électrochimiques, liées en particulier à l'existence d'un grand nombre de sites réactifs et à la présence de pores dans la matrice qui facilite le phénomène d'insertion/extraction du lithium [109].

2.4 Conclusion

Pour récapituler, quatre stratégies ont été développées pour réduire les conséquences désastreuses des changements volumiques des composés à base d'étain, i) diminution de la taille de particules et la nanostructuration du matériau d'électrode, ii) utilisation de composés intermétalliques MM' dont l'élément inactif joue le rôle de "*tampon élastique*", iii) dispersion *in situ* de l'espèce active dans un oxyde ou matrice d'oxyde plus ou moins complexe iv) dispersion *ex situ* d'élément actif dans une matrice inactive soit par accrochage à la surface ou enrobage de l'espèce active afin d'éviter la coalescence.

La dispersion *in situ* révèle des inconvénients incontestables, qui sont la grande capacité irréversible liée à la formation de l'espèce active et la perte progressive de la capacité aux cycles suivants à cause de la coalescence des particules de Sn^0 .

H. Inoue avait présenté le matériau anodique de *Nexelion* comme une dispersion de fines particules d'éléments actifs (Sn-Co) dans une matrice amorphe à base de carbone. Ce matériau composite amorphe confère à l'électrode à la fois une rigidité et une flexibilité responsables des bonnes performances électrochimiques.

3. Conception d'un nouveau matériau

3.1 Quel matériau?

Initiée en 2004 avec le dépôt d'un brevet en partenariat avec le CNES relatif à la dispersion d'espèces actives dans des matrices oxydes [110], notre démarche concerne la dispersion de

l'étain, dans une matrice amorphe ou cristallisée borophosphate [$Sn-BPO_4$] [111]. Le choix de l'étain comme élément actif s'impose grâce à ses performances très intéressantes (capacités théoriques massiques et volumiques de 993 Ah/Kg et 7229 Ah/l) qui ont été présentées antérieurement dans ce chapitre, qu'il soit présent dans des intermétalliques ou introduit dans un composite. Le choix de borophosphate comme matrice de dispersion est justifié par l'utilisation d'un borophosphate lithié comme matériau d'électrolyte pour batteries lithium ion avec une conductivité ionique qui peut atteindre $2 \cdot 10^{-4}$ S/cm [69,70].

3.2 Quelle méthode de mise en œuvre?

Dans ce manuscrit nous allons présenter les différents résultats concernant l'étude de ce matériau, l'optimisation de ses propriétés et la proposition de nouveaux matériaux composites à partir de la compréhension des mécanismes.

Pour cela les principaux paramètres de synthèse seront établis à partir de deux techniques de caractérisation, la diffraction des rayons X et la spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn couplées à des tests électrochimiques pour définir la gamme de matériau la plus performante. L'étude du rapport espèce active/matrice de dispersion permettra de définir un domaine de composition optimal conduisant au meilleur rendement électrochimique. L'analyse structurale détaillée du composite sélectionné sera ensuite développée en couplant des techniques de caractérisation du réseau (diffraction des rayons X et calorimétrie) à des techniques de caractérisation de l'ordre local autour de l'étain (Spectroscopies IR, Mössbauer et d'absorption X). Ceci nous permettra de proposer une représentation schématique du matériau.

Les propriétés électrochimiques du matériau optimisé, étudiées en mode galvanostatique permettant de définir les trois paramètres capacité, polarisation et cyclabilité en fonction du régime imposé (C/n). Le suivi du cycle électrochimique, *in situ* par spectroscopie Mössbauer, puis *ex situ* en combinant la diffraction des rayons X, l'absorption X, la spectroscopie Mössbauer et l'impédance complexe, nous permettra de proposer le mécanisme réactionnel. Cette étude sera complétée par une étude des interfaces grâce à la spectroscopie d'impédance électrochimique qui nous conduira à proposer un modèle pour le type de matériau composite défini précédemment.

Les possibilités d'optimisation seront ensuite évaluées en faisant varier différents paramètres comme la taille de particules des composants, l'influence du carbone (dispersion ou *coating*) et la méthode de dispersion de l'étain.

Cette approche doit nous permettre de déterminer le meilleur matériau et les conditions de synthèse permettant de tester les matériaux en milieu industriel (SAFT).

FORMATION ET ANALYSE STRUCTURALE D'UN MATERIAU COMPOSITE

A.		
	Formation d'un composite [Sn-Borophosphate]..... 39
1. Méthode de synthèse.....		39
1.1 Les composants		39
1.1.1 Borophosphate		39
1.1.2 Etain		42
1.2 Elaboration du composite.....		46
1.2.1 Description du procédé de fabrication		46
1.2.2 Le rapport β -Sn/ β -BPO ₄		47
2. Caractérisations.....		47
2.1 Diffraction des rayons X.....		48
2.2 Spectroscopie Mössbauer de ¹¹⁹ Sn		50
2.3 Analyse des données		54
3. Tests électrochimiques.....		56
3.1 Conditions expérimentales		56
3.2 Résultats et analyses		56
4. Conclusions		59
B. Analyse structurale du composite de référence.....		61
1. Caractérisation du réseau		61
1.1 Diffraction des rayons X.....		61
1.2 Microscopie électronique- EDS- granulométrie.....		62
1.3 Analyses thermiques DSC/ATG.....		64
2. Etude de l'ordre local		65

A. FORMATION D'UN COMPOSITE [Sn-BOROPHOSPHATE]

Des travaux précédents réalisés au sein de l'équipe ont porté sur les matériaux vitreux borophosphate d'étain et plus particulièrement sur la composition ATCO ($\text{SnB}_{0.6}\text{P}_{0.4}\text{O}_{2.9}$). L'analyse structurale a montré que l'étain II occupe deux sites différents dont la proportion modifie la nature de l'insertion [95]. D'autre part, l'étude du mécanisme met en évidence la réaction de conversion-déplacement avec formation de Sn^0 et une matrice complexe $\text{Li}_n\text{B}_x\text{P}_y\text{O}_z$ qui joue le rôle de tampon pour absorber les changements volumiques. Par conséquent le cyclage s'améliore au cours des premiers cycles mais la perte irréversible au premier cycle est importante.

La compréhension des mécanismes et l'analyse des résultats ont conduit à disperser l'étain directement dans une matrice borophosphate cristallisée avec un traitement thermique approprié. Les premiers essais ont conduit à des résultats très intéressants, une perte réduite au premier cycle, une capacité réversible importante et une bonne tenue sur les premiers cycles. Notre étude concerne le développement de ce type de matériaux.

1. Méthode de synthèse

1.1 Les composants

1.1.1 Borophosphate

Le composé BPO_4 cristallisé ou vitreux a été largement étudié pour ses propriétés intéressantes, notamment en catalyse des réactions organiques [112], pour la préparation des phosphates tel que CePO_4 , AlPO_4 , FePO_4 ou $\text{Mn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ [113]. Des borophosphates d'ions alcalins et des borophosphates d'argent ont été étudiés pour leurs propriétés de conduction ionique et électronique [114, 115, 116, 117, 118, 119].

Dans la littérature, il existe deux types structuraux de borophosphate: la forme α - BPO_4 [120] isotype de la forme haute pression de AlPO_4 (berlinite), utilisée en particulier comme matériau piézoélectrique) et la forme β - BPO_4 (cristobalite) utilisée comme électrolyte solide pour les batteries au lithium.

Notre synthèse conduit à la formation de la forme β - BPO_4 . Elle présente une structure isotype de SiO_2 -cristobalite dans laquelle les atomes Si du réseau sont remplacés périodiquement par des atomes B et P. Elle est donc constituée d'un enchaînement de tétraèdres $[\text{PO}_{4/2}]^+$ et $[\text{BO}_{4/2}]^-$ qui partagent leurs sommets, tous les atomes d'oxygène sont des atomes pontants.

Les caractéristiques cristallographiques sont rassemblées dans le tableau 2.1 et la structure est représentée dans la figure 2.2.

Système cristallin	quadratique	
Groupe d'espace	$I\bar{4}$	
Paramètres de maille (Å)	$a = b = 4,33, c = 6,64, V = 124,6 \text{ Å}^3$	
Z	2	
Positions atomiques	B	$2c (1/4, 1/2, 0)$
	P	$2a (0, 0, 0)$
	O	$8g (x, y, z) x = 0,138; y = 0,260; z = 0,131$
Distances (Å)	P-O	1,543
	B-O	1,44

TABLEAU 2.1 Données cristallographiques relatives à $\beta\text{-BPO}_4$

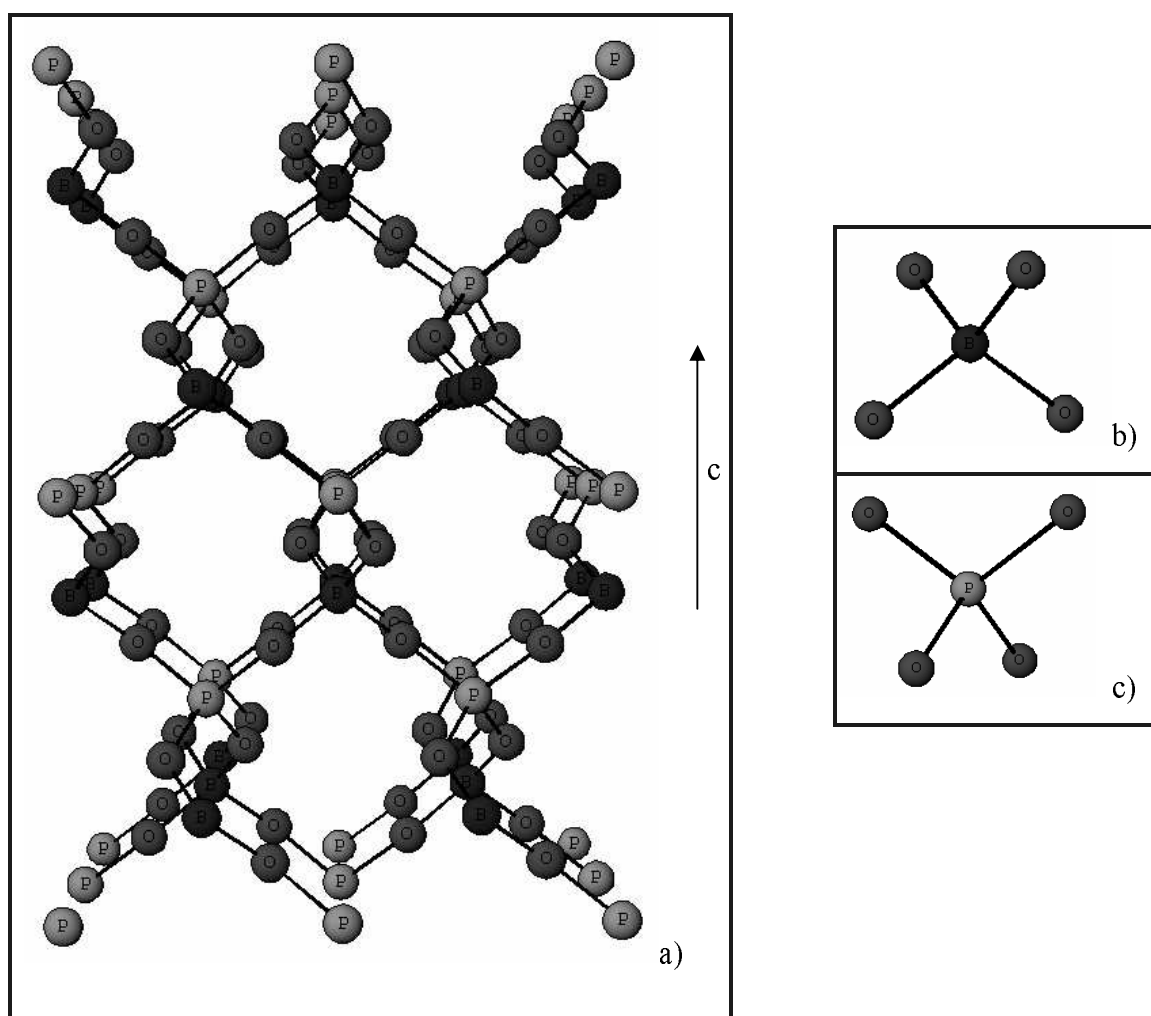


FIGURE 2.2 Représentation a) de la structure cristalline de $\beta\text{-BPO}_4$, b) des tétraèdres $[\text{BO}_4]^{5-}$
c) $[\text{PO}_4]^{3-}$ dans la structure de BPO_4 « β -cristobalite »

Le diffractogramme des rayons X du composé β -BPO₄ a été simulé à partir du programme *powderX* développé par C. Dong [121] (fig. 2.3), les angles θ ainsi que les distances d et les plans hkl sont donnés dans le tableau 2.2.

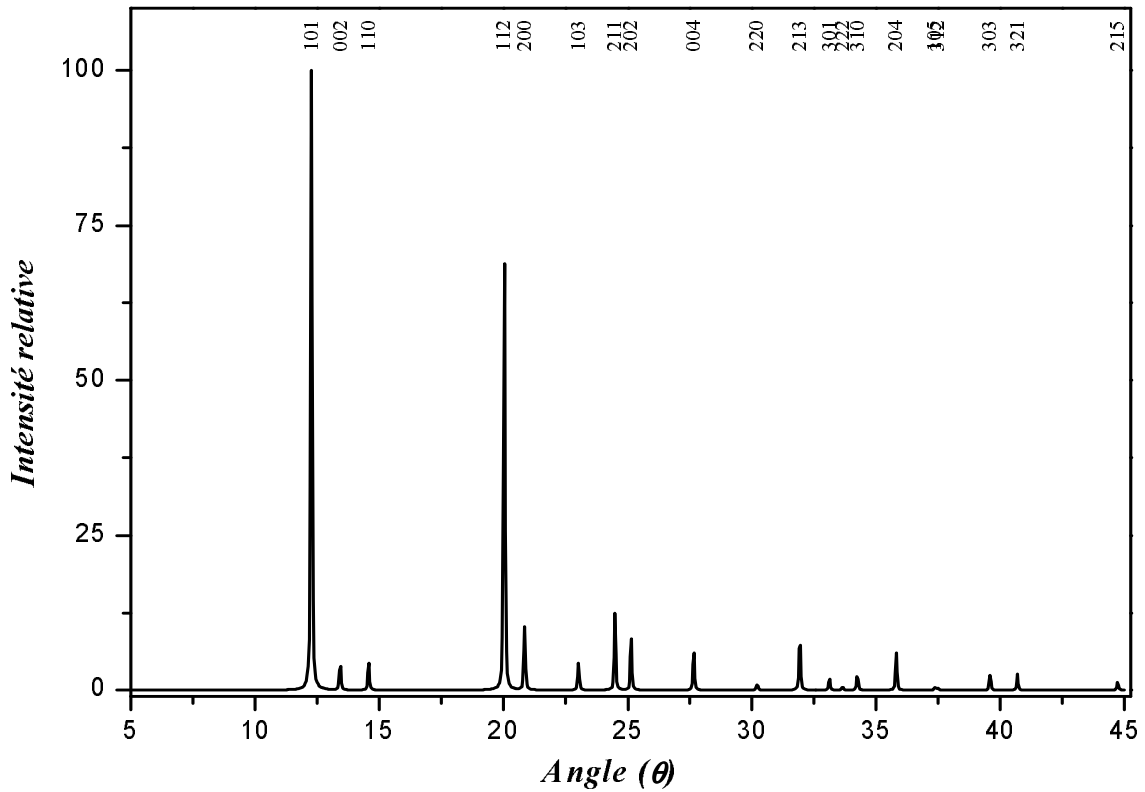


FIGURE 2.3 Diagramme de diffraction des rayons X de β -BPO₄ simulé (*powderX*)

$$\lambda_{K\alpha Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$$

h	k	l	θ	d (Å)	h	k	l	θ	d (Å)
1	0	1	12,26	3,628	2	1	3	31,92	1,457
0	0	2	13,42	3,320	3	0	1	33,11	1,411
1	1	0	14,57	3,063	2	2	2	33,66	1,390
1	1	2	20,02	2,251	3	1	0	34,24	1,369
2	0	0	20,85	2,166	2	0	4	35,81	1,317
1	0	3	23,02	1,970	1	0	5	37,38	1,269
2	1	1	24,49	1,859	3	1	2	37,50	1,266
2	0	2	25,14	1,814	3	0	3	39,60	1,209
0	0	4	27,67	1,660	3	2	1	40,69	1,182
2	2	0	30,22	1,531	2	1	5	44,73	1,095

TABLEAU 2.2 Indexation du diagramme de diffraction de β -BPO₄

1.1.2 Etain

L'étain possède deux variétés allotropiques à pression atmosphérique : α -Sn (étain gris, de masse volumique $5,75 \text{ g/cm}^3$) et β -Sn (étain blanc, de masse volumique $7,28 \text{ g/cm}^3$). Elles présentent des structures cristallines, des propriétés électroniques et des stabilités différentes. β -Sn est métallique et cristallise dans une structure quadratique. α -Sn est semi-conducteur avec une structure cubique diamant. Dans des conditions normales de pression la transition α -Sn \rightarrow β -Sn a lieu à $13,2^\circ\text{C}$ [122]. La phase β est stable à température ambiante et même en refroidissant à une température inférieure à $13,2^\circ\text{C}$ puisque la cinétique de transformation est très lente et nécessite un temps suffisamment long (de quelques jours à plusieurs années). Elle s'accompagne alors d'une expansion volumique de 27 %. α -Sn à l'état massif ainsi obtenu est fragilisé par de fortes contraintes provoquant la formation d'un grand nombre de dislocations [123]. La fusion de β -Sn se produit à $231,9^\circ\text{C}$.

α -Sn de structure diamant cristallise dans le système cubique avec le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$, le paramètre de maille est $a = 6,489 \text{ \AA}$ à 20°C , avec 8 atomes par maille [124]. L'étain se situe dans les sites tétraédriques 8a ($1/8, 1/8, 1/8$).

β -Sn cristallise dans le système quadratique avec le groupe d'espace $I4_1/amd$. Les paramètres de maille sont $a = 5,820 \text{ \AA}$ et $c = 3,175 \text{ \AA}$ à 25°C avec 4 atomes par maille [125]. L'étain se situe dans les sites 4a ($0, 3/4, 1/8$) et présente un environnement octaédrique déformé.

Les différentes données cristallographiques de α -Sn et β -Sn sont rassemblées dans le tableau 2.3 et les structures représentées sur les figures 2.4 et 2.5.

Forme allotropique	α	β
Température de transition	13,2°C	
Système cristallin	cubique	quadratique
Groupe d'espace	$Fd\bar{3}m$	$I4_1/amd$
Paramètres de maille (Å)	$a = 6,49$ $V=273,4 \text{ \AA}^3$	$a = 5,83$ $c = 3,18$ $V=108,1 \text{ \AA}^3$
Z	8	4
Positions atomiques	8a (1/8,1/8,1/8)	4a (0, ³ / ₄ ,1/8)
Distances (Å)	$d_1 = 2,810 (\times 4)$	$d_1 = 3,016 (\times 4)$ $d_2 = 3,175 (\times 2)$

TABEAU 2.3 Données cristallographiques relatives aux deux formes allotropiques de Sn [124,125]

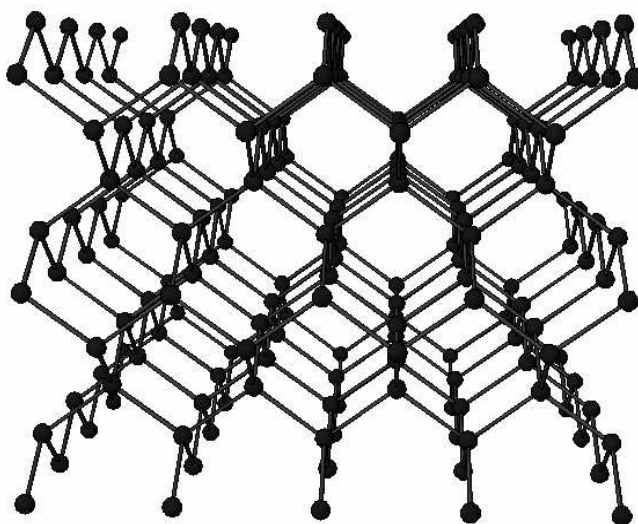


FIGURE 2.4 Représentation de la structure cubique diamant de α -Sn

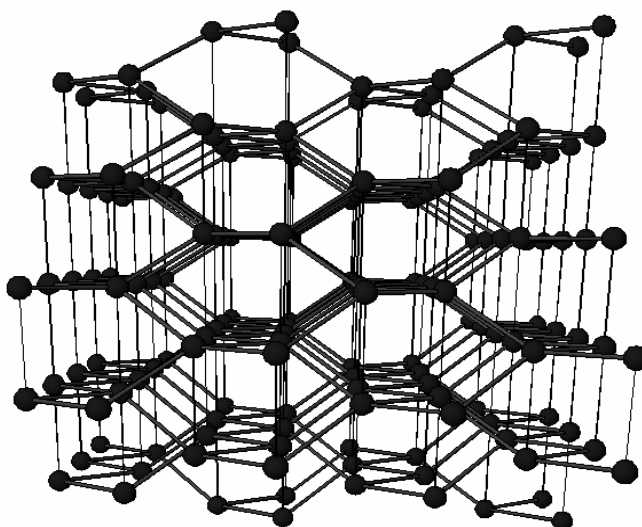


FIGURE 2.5 Représentation de la structure quadratique de β -Sn

Le diffractogramme de β -Sn simulé par *powderX* est représenté dans la figure 2.6. Les angles θ ainsi que les distances d et les plans hkl sont donnés dans le tableau 2.4.

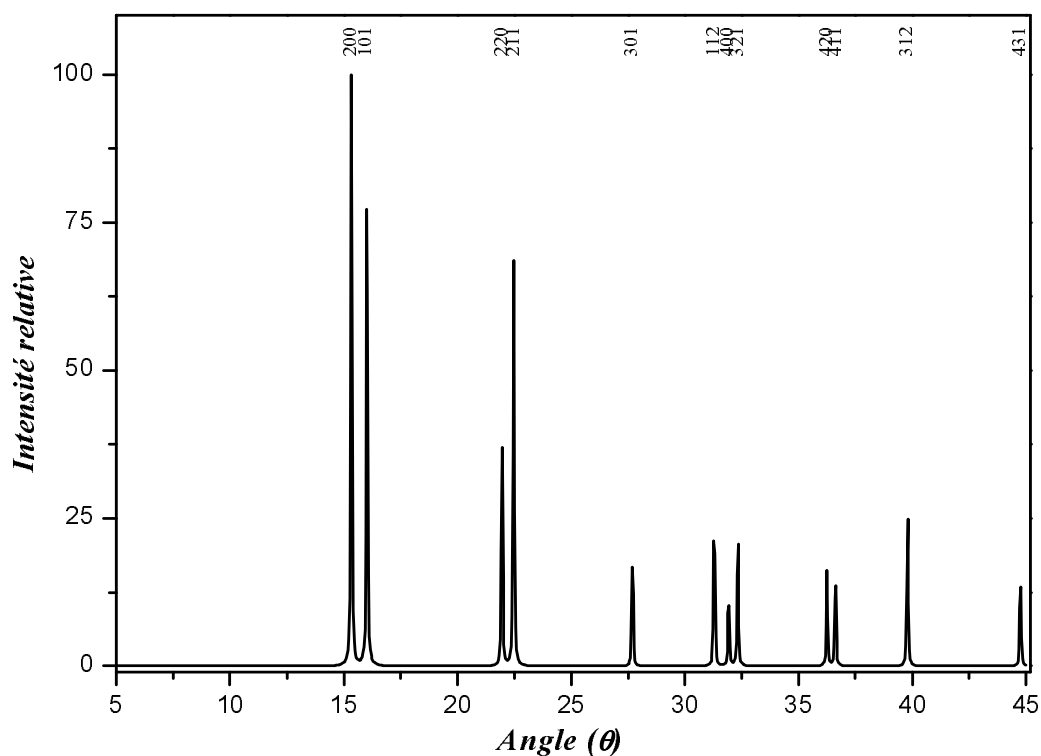


FIGURE 2.6 Diagramme de diffraction des rayons X de β -Sn simulé (*PowderX*), les indices (hkl), les distances (d) et les valeurs de (θ) sont données dans le tableau inclus, $\lambda_{K\alpha Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$

h	k	l	θ	d (\AA)
2	0	0	15,33	2,915
1	0	1	16,02	2,793
2	2	0	21,95	2,061
2	1	1	22,47	2,016
3	0	1	27,69	1,658
1	1	2	31,28	1,484
4	0	0	31,92	1,457
3	2	1	32,32	1,441
4	2	0	36,24	1,303
4	1	1	36,62	1,292
3	1	2	39,79	1,204
4	3	1	44,75	1,094

TABEAU 2.4 Indexation du diagramme de diffraction de β -Sn

Le spectre Mössbauer à température ambiante de β -Sn est représenté dans la figure 2.7. Il se présente sous forme d'un doublet faiblement éclaté non résolu, dont les paramètres hyperfins sont rassemblés dans le tableau 2.5.

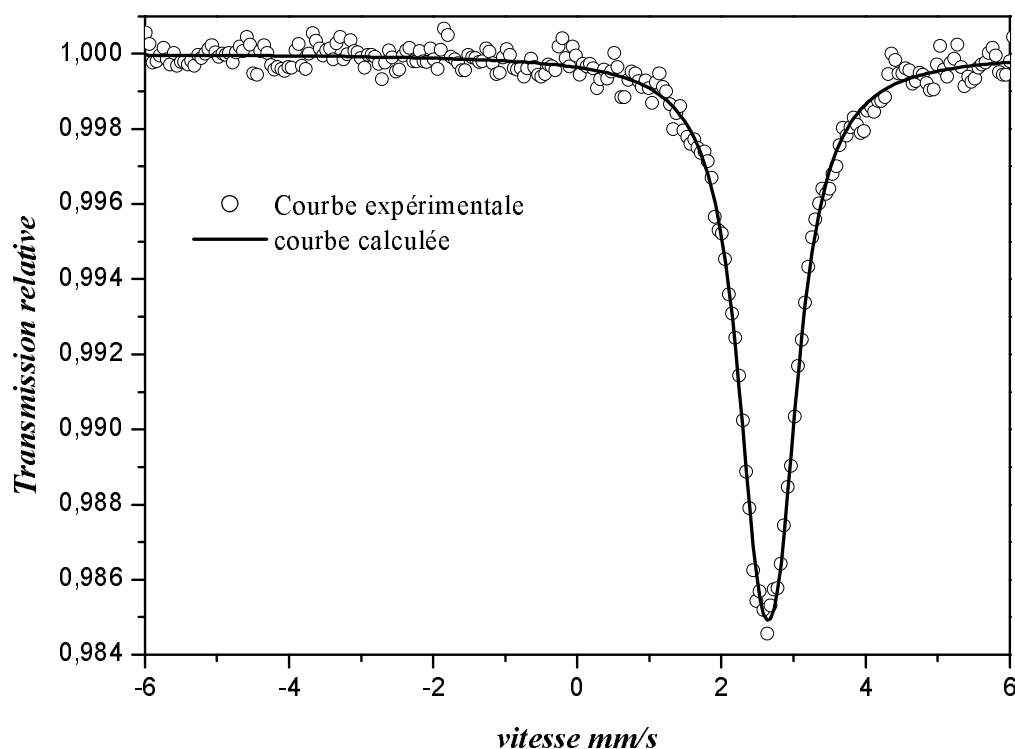


FIGURE 2.7 Spectre Mössbauer de ^{119}Sn de β -Sn à température ambiante

δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Absorption (%)
2,56	0,29	0,91	1,6

TABLEAU 2.5 Paramètres Mössbauer de ^{119}Sn à température ambiante de β -Sn: déplacement isomérique par rapport à BaSnO_3 (δ), éclatement quadripolaire (Δ) et largeur de raie à mi-hauteur (Γ)

La faible absorption à température ambiante traduit le manque de rigidité du réseau structural de β -Sn comme l'indique son facteur f (facteur de Lamb Mössbauer) dont la valeur est de l'ordre de 0,04 [132].

Ce facteur f traduit la probabilité qu'un atome engagé dans le solide puisse subir une transition nucléaire résonnante sans modification de l'état vibratoire du réseau, selon la relation:

$$f = \exp(-K^2 \langle x^2 \rangle)$$

où k est le vecteur d'onde du photon et $\langle x^2 \rangle$ le déplacement quadratique moyen dans la direction de propagation du photon. Sachant que ce dernier terme décroît avec la température, f va donc augmenter quand la température diminue.

Il faudra donc tenir compte de cette faible valeur de f à température ambiante pour évaluer les proportions réelles de l'étain métallique à partir du spectre Mössbauer.

1.2 Elaboration du composite

1.2.1 Description du procédé de fabrication

La synthèse des matériaux est effectuée par voie céramique à partir des précurseurs d'étain (Aldrich, $\varnothing < 10 \mu\text{m}$) et de borophosphate synthétisé et optimisé au laboratoire.

La matrice BPO_4 est synthétisée par voie céramique. Des quantités équimolaires des précurseurs, acide borique (H_3BO_3) et dihydrogène aminophosphate ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$), sont broyées dans un mortier en agate puis mélangées avec de l'eau distillée dans un creuset en alumine ou en céramique pour bien homogénéiser le mélange [69]. Le mélange est ensuite placé dans un four, sous air et porté très rapidement ($20^\circ\text{C}/\text{min}$) à une température de 500°C ; après 5h de traitement thermique, le produit est refroidi jusqu'à température ambiante (T.A).

L'étain utilisé pour la mise au point de la synthèse du composite est sous forme de poudre fournie par la compagnie Aldrich, caractérisée par une pureté $>99,9\%$ et une taille de particules $<10 \mu\text{m}$.

La synthèse du composite $[\text{Sn-BPO}_4]$ est réalisée par mélange d'étain et de borophosphate à la stoechiométrie désirée, dans un mortier en agate. Le mélange est placé dans une nacelle en carbone et introduit dans un four horizontal tubulaire préalablement chauffé à 500°C . Le tube de silice permet d'effectuer le traitement thermique sous atmosphère contrôlée, Argon, Azote ou Ar/H_2 (5%) dont le débit est régulé par un système de barbotage. L'étanchéité de l'ensemble est assurée à chaque extrémité par des joints toriques pour éviter toute entrée d'air. Avant le traitement thermique un balayage d'argon est pratiqué pendant quelques minutes. Après 7h de traitement le composite est refroidi rapidement à la température ambiante sous courant d'azote. Cette trempe est réalisée par glissement de la nacelle en carbone à l'extrémité du tube en silice par inclinaison du four horizontal. La figure 2.1 représente un schéma des conditions opératoires.

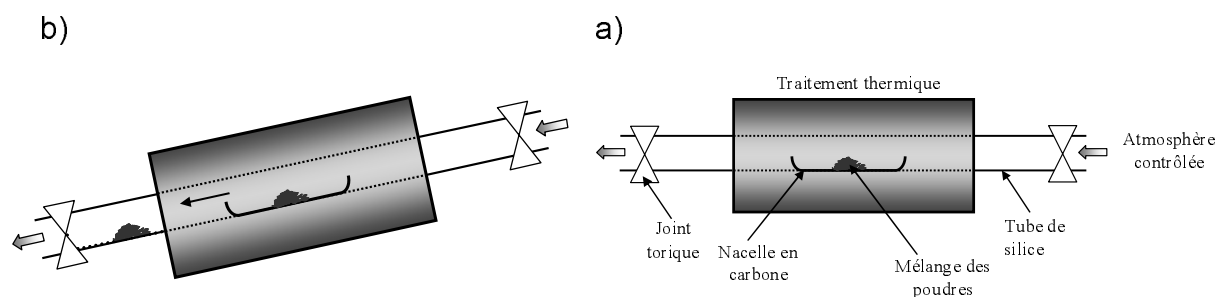


FIGURE 2.1 Schéma des conditions de synthèse du matériau composite; a) traitement thermique, b) méthode de trempe à TA

1.2.2 Le rapport β -Sn/ β -BPO₄

Nous avons pu constater que les performances électrochimiques sont particulièrement liées au rapport "matériau actif/matrice inactive". Il est donc essentiel de rechercher la composition optimale du composite tout en conservant une bonne cyclabilité et une capacité réversible proche de la capacité théorique. Les différents composites synthétisés seront caractérisés par diffraction des rayons X et spectroscopie Mössbauer de ¹¹⁹Sn. Une corrélation composition/performances électrochimiques sera alors proposée.

L'optimisation de la composition du matériau [$x\text{Sn}-(1-x)(\text{BPO}_4)$] a été réalisée en faisant varier la valeur de x entre 0,17 et 0,91. Le tableau 2.6 rassemble les différentes compositions étudiées.

Code Matériau	Composition	% atomique Sn	Conditions
P01	Sn + 5 BPO ₄	17	7 h – 500 °C
P02	Sn + 3 BPO ₄	25	7 h – 500 °C
P03	Sn + BPO ₄	50	7 h – 500 °C
P04	Sn + 0,6 BPO ₄	62,5	7 h – 500 °C
P05	Sn + 0,4 BPO ₄	72	7 h – 500 °C
P06	Sn + 0,3 BPO ₄	77	7 h – 500 °C
P07	Sn + 0,1 BPO ₄	91	7 h – 500 °C

TABLEAU 2.6 Matériaux synthétisés [$x\text{Sn}-(1-x)(\text{BPO}_4)$] avec $x=0,17; 0,25; 0,5; 0,62; 0,72; 0,77$ et $0,91$

2. Caractérisations

La caractérisation structurale des matériaux a été réalisée en couplant différentes techniques : la diffraction des rayons X, la spectroscopie Mössbauer en mode transmission et

diffusion. Les propriétés ont été testées par cyclage électrochimique en mode galvanostatique. La diffraction des rayons X sur poudres permet de contrôler pour chaque composé la nature des phases présentes et de déterminer les paramètres structuraux des phases cristallisées. La spectroscopie Mössbauer permet de caractériser quantitativement les phases présentes, en évaluant leur proportion et en définissant les paramètres hyperfins qui leur correspondent. Ainsi, en mode transmission on analysera la composition du matériau massif, alors qu'en mode émission on évaluera la nature et les proportions des espèces d'étain majoritaires en surface.

2.1 Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes ont été enregistrés sur poudre à l'aide d'un diffractomètre *Philips Xpert MPD* utilisant la radiation K_{α} du cuivre ($\lambda_{K\alpha Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$). L'appareil est équipé d'un système de détection *X'celerator*.

L'échantillon sous forme de poudre est finement broyé et minutieusement étalé sur une plaquette en verre, creusée. L'indexation des raies de diffraction permet de calculer les paramètres de maille et leur affinement grâce au programme de calcul *POWDER* [126].

Les diffractogrammes des composés synthétisés pour différents pourcentages en étain sont représentés sur la figure 2.8. Ils montrent une inversion progressive des intensités des pics caractéristiques du borophosphate et de l'étain de la composition $x=0,17$ (P01) à la composition $x=0,91$ (P07). On note que la diminution d'intensité des pics caractéristiques du borophosphate est directement proportionnelle à l'augmentation du % d'étain dispersé. Une partie amorphe est observée aux faibles angles. Pour le matériau (P01), la faible quantité d'étain dispersé et la grande cristallinité de la matrice borophosphate ne permettent pas de voir cette partie amorphe. Pour (P07) l'apparition de billes d'étain en surface modifie le diagramme de diffraction X à cause d'une orientation préférentielle lors de la préparation de la plaquette X.

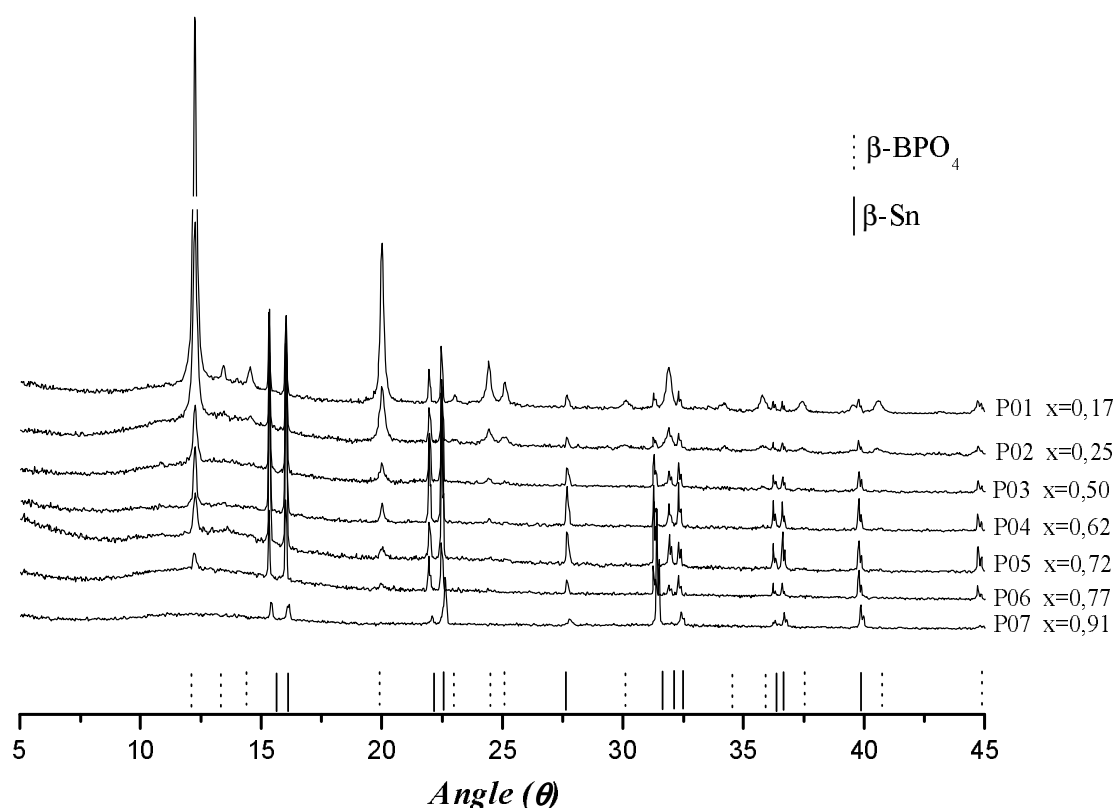


FIGURE 2.8 Diagrammes de diffraction des rayons X des différentes compositions,
 $\lambda_{K\alpha Cu} = 1.5418 \text{ \AA}$

Dans le tableau 2.7 les paramètres de maille sont calculés pour BPO_4 et Sn. Pour la composition (P07) le faible nombre de réflexions du borophosphate ne permet pas d'affiner ses paramètres.

Ech.	BPO_4			Sn		
	a (Å)	c (Å)	Vol (Å ³)	a (Å)	c (Å)	Vol (Å ³)
P01	4,343 (1)	6,633 (3)	125,1 (1)	5,839 (7)	3,182 (4)	108,5 (1)
P02	4,349 (9)	6,635 (8)	125,5 (1)	5,837 (4)	3,180 (3)	108,3 (1)
P03	4,348 (7)	6,636 (4)	125,0 (1)	5,834 (4)	3,184 (3)	108,4 (1)
P04	4,341 (6)	6,639 (4)	125,1 (1)	5,837 (4)	3,184 (3)	108,5 (1)
P05	4,344 (9)	6,63 (2)	125,1 (1)	5,836 (3)	3,183 (2)	108,4 (1)
P06	4,338 (15)	6,637 (10)	124,9 (1)	5,835 (2)	3,181 (2)	108,3 (1)
P07	***	***	***	5,832 (14)	3,178 (10)	108,1 (2)

TABLEAU 2.7 Paramètres de maille affinés à l'aide du programme POWDER

Les données cristallographiques de BPO_4 et de Sn correspondent aux valeurs théoriques présentées précédemment et n'évoluent pratiquement pas dans le composé formé.

La diffraction des rayons X ne permet pas d'analyser la partie amorphe observée aux petits angles ou de différencier les phénomènes de surface des phénomènes intrinsèques au matériau "bulk". Nous utilisons la spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn pour analyser la structure locale du

matériau composite, état d'oxydation et environnement de l'étain, ainsi que l'évolution des proportions de chaque espèce en surface et dans le matériau massif.

2.2 Spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn

La spectroscopie Mössbauer est basée sur l'absorption/émission résonnante sans recul du rayonnement γ . L'étude en mode réflexion "*CEMS*" (*Conversion Electron Mössbauer Spectroscopy*) permet de caractériser la surface de l'échantillon et de distinguer les phénomènes de surface des phénomènes de volume analysés en mode transmission "*TMS*" (*Transmission Mössbauer Spectroscopy*).

La spectrométrie Mössbauer donne des informations sur :

- la structure, l'ordre local, le motif de coordination et la symétrie électrique du site de l'élément Mössbauer ^{119}Sn , espèce active
- la répartition de charges et le degré d'oxydation de l'élément sondé
- les modifications de densité électronique pour le suivi des phénomènes redox.

Les spectres ont été enregistrés à température ambiante et affinés avec des profils lorentziens par la méthode des moindres carrés en utilisant le programme ISO [127]. Les déplacements isomériques sont donnés par rapport à BaSnO_3 et la qualité des affinements est contrôlée par le test " χ^2 ".

L'ensemble des spectres Mössbauer en mode CEMS et TMS, correspondant aux différentes compositions, est représenté sur la figure 2.9. Pour les différents composites $[\text{xSn}-(1-\text{x})(\text{BPO}_4)]$, les spectres Mössbauer sont composés de deux signaux, un doublet non résolu situé à $\delta=2,56$ mm/s, de faible éclatement quadripolaire ($\Delta=0,29$ mm/s) attribué à l'étain β -Sn observé en DRX, et un deuxième doublet avec pour paramètres hyperfins $\delta=3,26$ mm/s et $\Delta=1,61-1,86$ mm/s. Ce second doublet, caractéristique d'une espèce d'étain au degré d'oxydation II, a été attribué à la partie amorphe du matériau. Ses paramètres hyperfins sont proches des paramètres de l'étain II, modificateur du réseau borophosphate rencontré dans les verres $\text{Sn}^{\text{II}}\text{B}_x\text{P}_y\text{O}_z$ et identifié précédemment [128].

Les proportions des différentes espèces, Sn^0 et Sn^{II} ont été évaluées en tenant compte de leurs facteurs f (ou facteur de *Lamb-Mössbauer*).

A température ambiante, les valeurs de f pour Sn^{II} ou Sn^{IV} sont nettement supérieures à celles de β -Sn. Ainsi les proportions d'espèces Sn^0 seront largement sous-estimées (*C.R*) si on se limite à considérer uniquement les surfaces relatives d'absorption obtenues par traitement des

spectres expérimentaux. Il est donc nécessaire de corriger ces valeurs pour mieux évaluer les proportions réelles des différentes espèces ($P.R$).

Pour les espèces Sn^{II} nous avons utilisé la valeur du facteur f déterminée pour le site équivalent du verre TCO, à température ambiante ($f_{\text{Sn}^{\text{II}}}=0,4$) [129]; la valeur de 0,54 pour Sn^{IV} qui correspond à la valeur moyenne des deux valeurs rapportées dans la littérature [130,131], et 0,04 valeur établie pour $\beta\text{-Sn}$ [132]. Les données sont rassemblées dans le tableau 2.8.

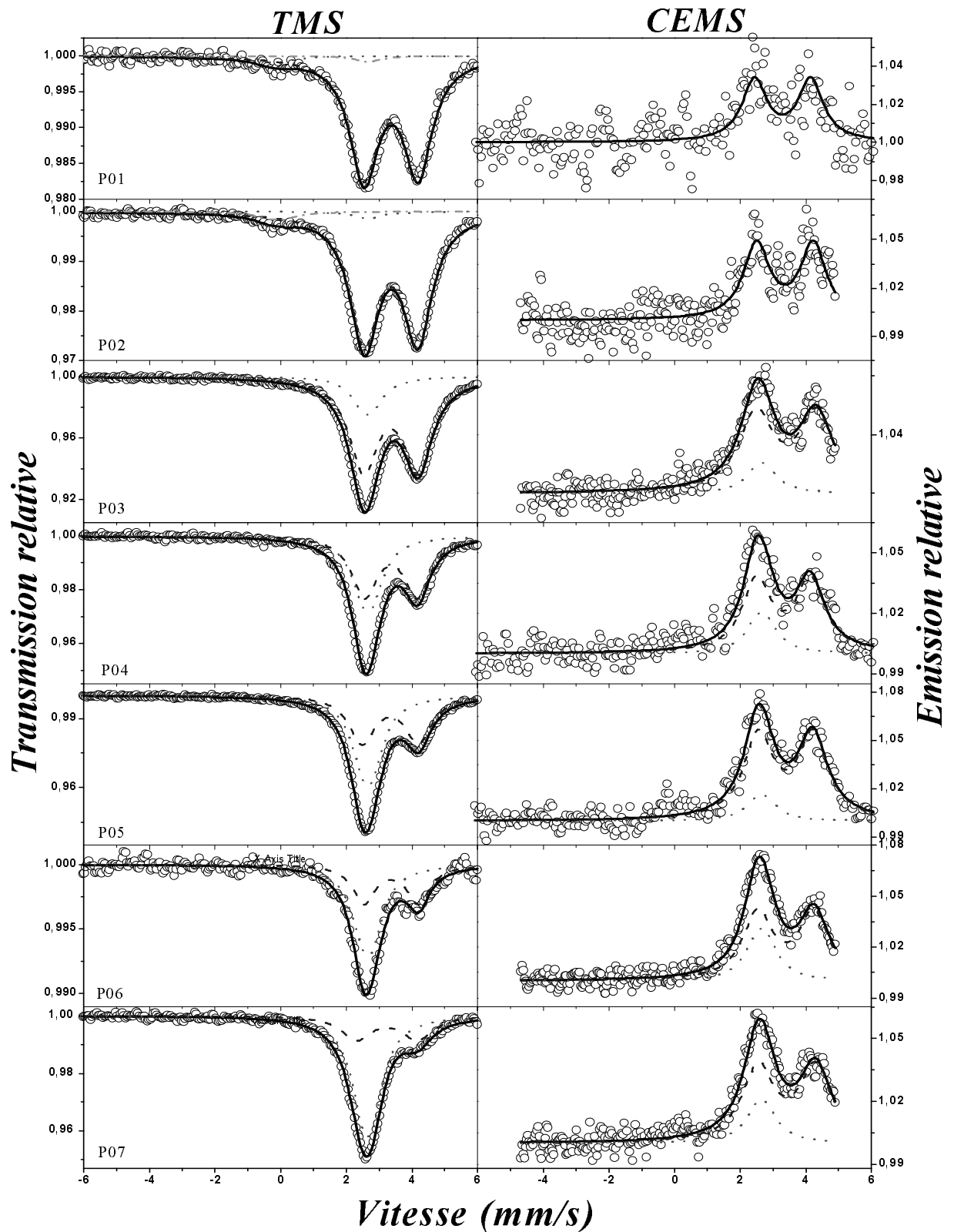


FIGURE 2.9 Spectres Mössbauer de ^{119}Sn enregistrés à température ambiante en mode transmission (gauche) et réflexion (droite) des différentes compositions. Les spectres en mode CEMS (P02, P03, P06, P07) ont été enregistrés dans une gamme de vitesse plus étroite permettant d'obtenir une plus grande résolution du domaine d'émission avec cependant une ligne de base non complète pour les vitesses plus élevées

Code Mat.	%Sn	Site Sn	TMS						CEMS									
			δ	Δ	Γ	C.R.	P.R.	Abs.	χ^2	δ	Δ	Γ	C.R.	P.R.	Abs.	χ^2		
P01	17%	Sn ⁰	2,56 (*)	0,29 (*)	0,90 (*)	2	17	2	17	2	17	2	17	2	17	2	0,5	
		Sn ^{II}	3,27 (1)	1,64 (1)	1,05 (1)	95	81	95	81	95	81	95	81	95	81	95	81	7
		Sn ^{IV}	-0,21 (*)	0,50 (*)	1,03 (*)	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	0,5
P02	25%	Sn ⁰	2,56 (*)	0,29 (*)	0,90 (*)	2	17	2	17	2	17	2	17	2	17	2	0,5	
		Sn ^{II}	3,27 (1)	1,63 (1)	1,07 (1)	95	81	95	81	95	81	95	81	95	81	95	81	9
		Sn ^{IV}	-0,21 (*)	0,53 (*)	1,06 (*)	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	3	2	0,5
P03	50%	Sn ⁰	2,56 (*)	0,29 (*)	0,90 (*)	17	67	17	67	17	67	17	67	17	67	17	60	
		Sn ^{II}	3,26 (1)	1,65 (1)	1,06 (1)	83	33	83	33	83	33	83	33	83	33	83	33	40
P04	62,5%	Sn ⁰	2,56 (*)	0,29 (*)	0,90 (*)	41	87	41	87	41	87	41	87	41	87	41	73	
		Sn ^{II}	3,27 (1)	1,61 (1)	0,94 (1)	59	13	59	13	59	13	59	13	59	13	59	13	27
P05	72%	Sn ⁰	2,56 (*)	0,29 (*)	0,90 (*)	51	91	51	91	51	91	51	91	51	91	51	58	
		Sn ^{II}	3,25 (1)	1,72 (1)	0,96 (1)	49	9	49	9	49	9	49	9	49	9	49	9	42
P06	77%	Sn ⁰	2,56 (*)	0,29 (*)	0,90 (*)	60	94	60	94	60	94	60	94	60	94	60	79	
		Sn ^{II}	3,25 (2)	1,74 (3)	0,90 (4)	40	6	40	6	40	6	40	6	40	6	40	6	21
P07	91%	Sn ⁰	2,56 (*)	0,29 (*)	0,90 (*)	60	94	60	94	60	94	60	94	60	94	60	71	
		Sn ^{II}	3,14 (2)	1,86 (3)	1,12 (4)	40	6	40	6	40	6	40	6	40	6	40	6	29

TABLEAU 2.8 Données Mössbauer de ¹¹⁹Sn des différentes compositions: déplacement isomérique par rapport à BaSnO₃ (δ), éclatement quadrupolaire (Δ), largeur de raie à mi-hauteur (Γ), Contributions relatives (CR) et proportions réelles obtenues en tenant compte des valeurs de facteur f (P.R) (*) Valeur imposée

Les données Mössbauer ont mis en évidence l'existence de deux espèces d'étain, l'étain β et l'étain II présent dans la partie amorphe du matériau. Les paramètres hyperfins des deux espèces sont indépendants de la composition de départ, alors que leurs proportions relatives évoluent avec x .

On remarque par ailleurs que les proportions relatives obtenues en TMS et CEMS ne sont pas équivalentes pour une même composition; permettant ainsi d'identifier les espèces de surface des espèces du cœur du matériau.

2.3 Analyse des données

La figure 2.10 présente l'évolution des proportions relatives des espèces Sn^0 et Sn^{II} mises en évidence par TMS et CEMS en fonction de la composition x du composite.

De façon générale, la proportion de l'espèce Sn^{II} observée par CEMS est supérieure à celle observée par TMS, alors que la proportion de l'espèce Sn^0 observée par CEMS est inférieure à celle observée par TMS. On peut donc conclure que l'espèce Sn^{II} est l'espèce qui se forme le plus à la surface du composite et qui pourrait donc être une espèce d'interface entre les particules Sn^0 et la matrice BPO_4 .

Pour les deux premières compositions (P01 et P02) sa proportion de 100% indique qu'une très grande majorité de l'étain dispersé est consommé pour former cette phase amorphe borophosphate d'étain II. Pour $x=0,5$ (P03) les proportions Sn^{II} et Sn^0 sont pratiquement équivalentes. Au-delà de P05, on sature le matériau en Sn^0 et on ne forme pratiquement plus d'espèce Sn^{II} .

Pour des concentrations très faibles en Sn dispersé (<25%) l'espèce Sn^{II} est très majoritaire et essentiellement située dans la partie amorphe, la plus en surface. Au-delà de 40% d'étain dispersé la tendance est inversée et la proportion d'étain β devient majoritaire.

La proportion de l'espèce Sn^{II} se stabilise aux environs de 5-10% au-delà de $x=0,70$.

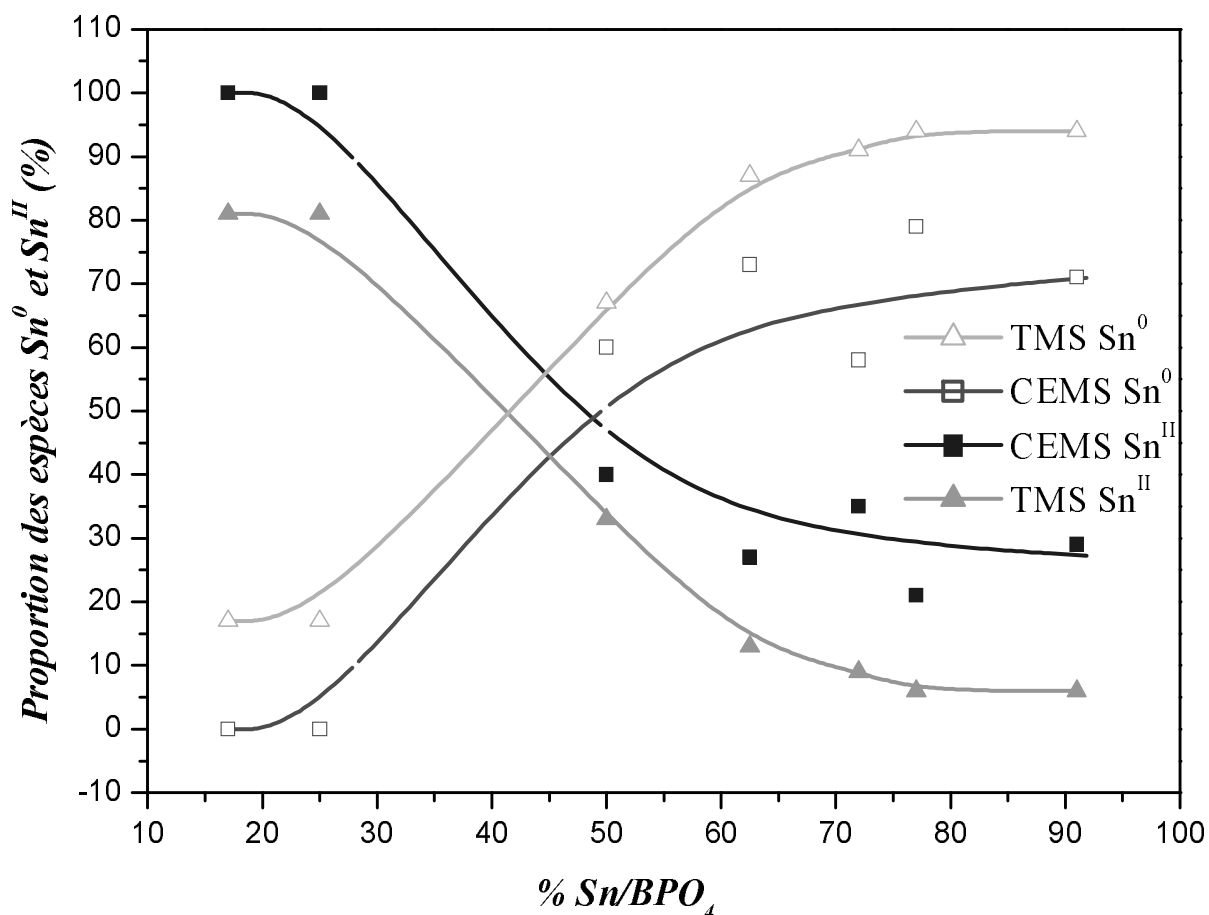


FIGURE 2.10 Evolution des proportions de Sn^{II} et de Sn^0 en mode CEMS (surface) et en mode TMS (bulk) en fonction du rapport Sn/Matrice inactive

Pour un rapport élevé Sn/matrice inactive, le matériau composite après dispersion est moins homogène, favorisant l'agglomération de particules d'étain métallique (visible à l'œil nu pour P07) en surface, expliquant la différence de tendances entre les données CEMS et TMS (fig. 2.10).

Les analyses en diffraction des rayons X et spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn nous permettent donc de conclure que le matériau composite est généralement formé de $\beta\text{-Sn}$ et de $\beta\text{-BPO}_4$ cristallisés et d'une partie amorphe contenant Sn^{II} située à l'interface avec des proportions qui évoluent en fonction de x . Nous allons étudier l'ensemble de ces compositions en électrochimie afin d'analyser l'influence de la structure du composite (composition et nature des espèces présentes) sur performances électrochimiques.

3. Tests électrochimiques

Nous présentons ici le comportement électrochimique en mode galvanostatique des différentes compositions du matériau synthétisé. Le but est d'identifier la composition ou le domaine de composition permettant d'obtenir les meilleures performances électrochimiques en termes de capacité réversible et de tenue en cyclage.

3.1 Conditions expérimentales

Les tests électrochimiques ont été réalisés dans des cellules de laboratoire de type *Swagelok* dont le schéma est décrit en annexe. Dans ce dispositif, l'électrode négative est constituée d'un disque de lithium métallique (*Aldrich*, pureté 99,9 %) de 6 mm de diamètre et 0,38 mm d'épaisseur et le matériau à étudier constitue l'électrode de travail et joue le rôle de l'électrode positive car son potentiel de fonctionnement est plus élevé que celui du lithium. Les deux électrodes sont séparées par un papier en fibre de verre (papier *Whatman GF/D*) de 8 mm de diamètre imbibé d'électrolyte à base de $LiPF_6$ IM dans un mélange de carbonates organiques; *PC:EC:DMC (1:1:3)* (carbonate de propylène, carbonate d'éthylène et carbonate de diméthyle)

Dans cette partie, les différents matériaux sont testés en mode galvanostatique. Il consiste à imposer un courant I constant et à suivre l'évolution du potentiel V aux bornes de la cellule en fonction du temps t ou du nombre de lithium x ayant réagi par mole du matériau actif. Un courant de réduction, de valeur négative par convention, est imposé jusqu'à ce que la différence de potentiel aux bornes de la batterie atteigne la valeur limite inférieure, ensuite le sens de courant est inversé jusqu'à la valeur limite supérieure. Cette méthode est celle qui se rapproche le plus des conditions réelles d'utilisation de la batterie.

3.2 Résultats et analyses

La figure 2.11 représente la première courbe décharge-charge des différents matériaux composites testés à un régime de C/10 (1 Lithium échangé en 10 heures) dans une fenêtre de potentiel comprise entre 1,2 V et 0,05 V.

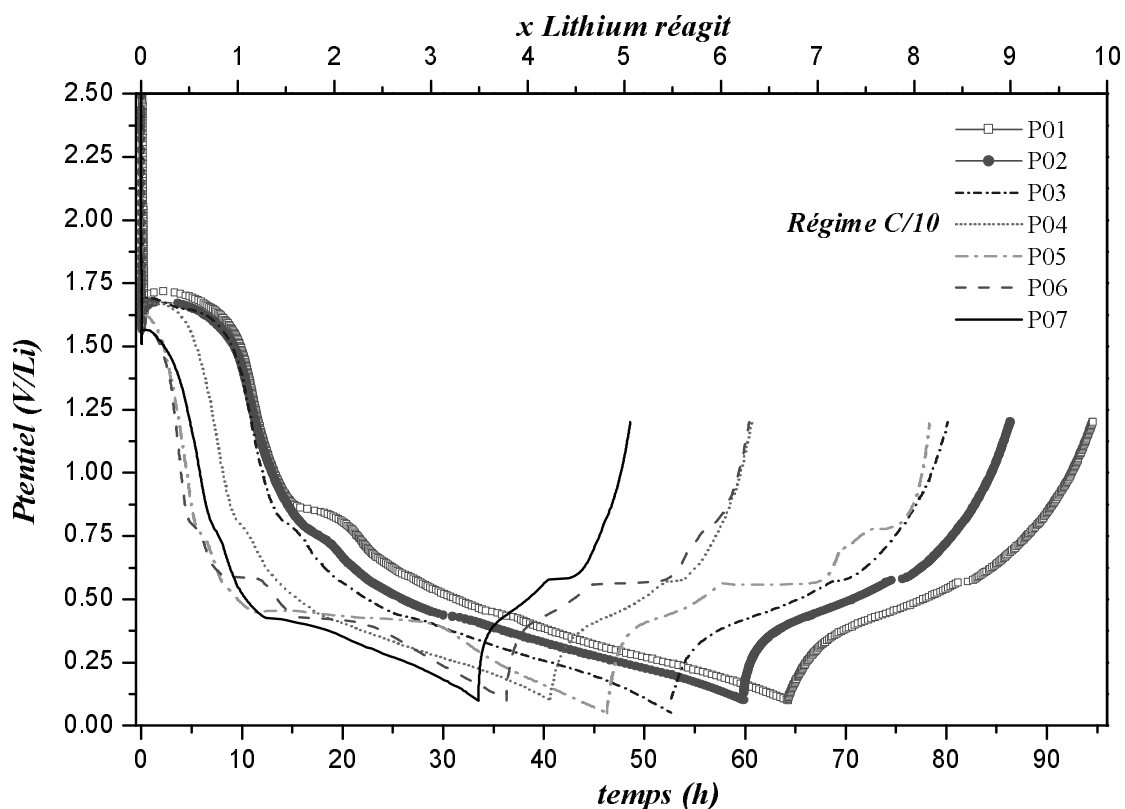


FIGURE 2.11 Premiers cycles de charge-décharge des différents matériaux utilisés comme électrode positive dans une cellule Swagelok

Toutes les courbes montrent un premier plateau entre 1,6 V et 1,7 V associé à la réduction de Sn^{II} mis en évidence précédemment par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn ; la longueur du plateau est proportionnelle au pourcentage de Sn^{II} dans le matériau. Pour le composé P01 (17 % Sn) un maximum de lithium a réagi avec le matériau ($x > 6$ Li). Cette valeur, supérieure au nombre de lithium théorique qui peut réagir avec l'étain pur ($x = 4,4$ Li), se justifie par la réduction de l'étain Sn^{2+} ($\text{Sn}^{2+} + 2e^- + 2\text{Li}^+ \rightarrow \text{Sn}^0 + 2\text{Li}^+$). La réaction de conversion conduit à la formation de fines particules de Sn^0 qui forment alors des alliages métastables dans la deuxième partie de la décharge. Une partie de lithium inséré est associée à la consommation de l'électrolyte en couche de passivation.

La quantité de lithium réagissant en première décharge est de moins en moins importante avec le rapport Sn/matrice croissant. En fait plus le pourcentage d'étain par rapport à la matrice est faible, plus la proportion d'étain II est importante et plus la perte irréversible au premier cycle est grande. Par contre, quand le pourcentage de Sn dispersé est élevé, on sature progressivement l'interface et l'excès de Sn s'agglomère à la surface ce qui conduit à la baisse de capacité en première décharge et en première recharge.

Le composé P05 qui montre un long plateau en première décharge vers 0,4 V (entre 1 et 3Li), est également caractérisé par une grande capacité restituée en première recharge.

La figure 2.12 représente la tenue en cyclage des matériaux composites synthétisés pour les différents rapports Sn/BPO₄. Le cyclage est réalisé dans une fenêtre de potentiel comprise entre 1,2 V et 0,1 V, avec un régime très rapide C (un lithium inséré en 1 h).

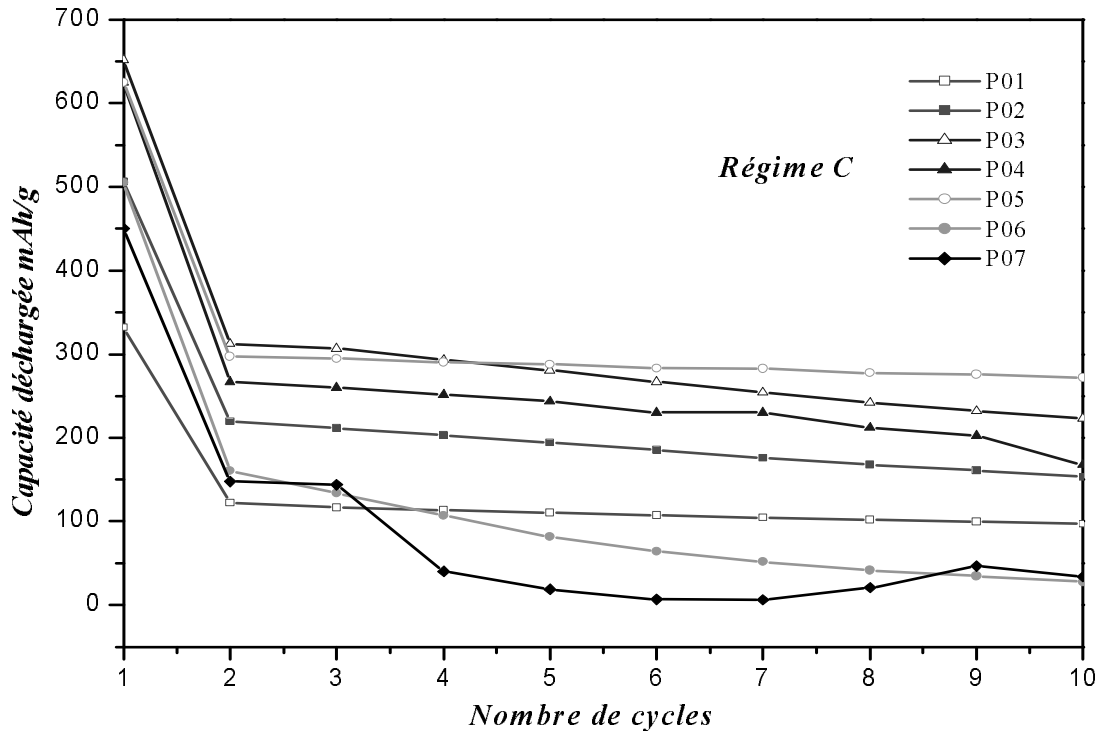


FIGURE 2.12 Tenue en cyclage à régime C des différents matériaux $x\text{Sn}-(1-x)(\text{BPO}_4)$ avec $x=0,17$ (P01), $0,25$ (P02), $0,5$ (P03), $0,62$ (P04), $0,72$ (P05), $0,77$ (P06) et $0,91$ (P07)

La capacité est généralement inférieure à la capacité théorique et elle est d'autant plus faible que le rapport Sn/BPO₄ diminue. Par contre la tenue en cyclage est bonne (P01 et P02). Pour les valeurs élevées du rapport Sn/BPO₄, la faible teneur en Sn^{II} s'accompagne d'une faible capacité et d'une mauvaise tenue en cyclage (P06 et P07). L'agglomération des particules de Sn en surface de la matrice, sous forme de billes, est donc préjudiciable.

Le meilleur comportement électrochimique est donc observé pour le matériau (P05) de composition Sn+0,4BPO₄ soit 0,72Sn-0,28(BPO₄) qui montre une capacité élevée (300 mAh/g) associée à une bonne tenue en cyclage après 10 cycles à régime rapide C. Cette même composition testée à régime plus lent (C/20) montre de bonnes performances (figure 2.13) avec une capacité massique de l'ordre de 500 mAh/g, largement supérieure à celle du carbone conventionnel et une tenue en cyclage comparable à celle observée en régime C ($\approx 98\%$ après le premier cycle).

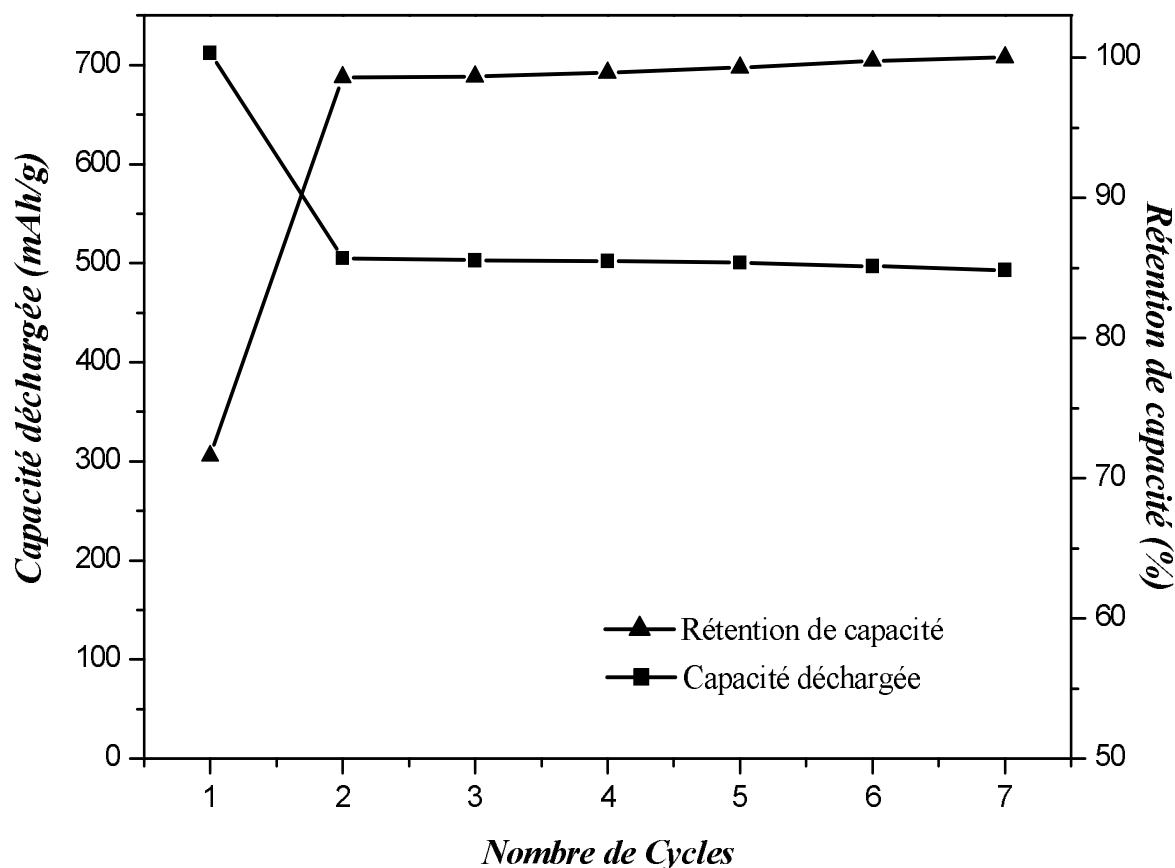


FIGURE 2.13 Rétention de capacité et tenue en cyclage à régime C/20 du matériau P05 de composition $0,72\text{Sn}-0,28(\text{BPO}_4)$ [$\text{Sn}+0,4 \text{BPO}_4$]

4. Conclusions

Cette étude nous a donc permis, grâce au couplage de plusieurs techniques, d'étudier la réponse électrochimique du matériau composite $[x\text{Sn}-(1-x)\text{BPO}_4]$ en fonction de sa composition (rapport espèce active/matrice).

L'étude par diffraction des rayons X a montré que le matériau composite est constitué par deux composants cristallisés ($\beta\text{-Sn}$ et $\beta\text{-BPO}_4$), sans modification des paramètres de maille quelle que soit la valeur de x et d'une partie amorphe.

L'analyse par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn en mode transmission et émission confirme la présence de l'étain β et d'une espèce d'étain II constituant de la partie amorphe. L'étain II identifié a des paramètres comparables à ceux de l'étain II modificateur de réseau dans les verres borophosphates. L'analyse des spectres obtenus par CEMS et par TMS et l'évolution des proportions relatives des diverses espèces en tenant compte de leur facteur f , montrent que la proportion d'étain II est majoritaire jusqu'à 50% d'étain et que cette proportion s'inverse pour des

valeurs de x supérieures à 0,5. Les analyses ont montré également que la partie amorphe contenant une forte proportion d'étain II est située à la surface de l'étain β .

Enfin, les tests électrochimiques indiquent qu'un domaine optimal se situe aux environs de 72% en Sn. Ce matériau présente une capacité élevée (≈ 500 mAh/g) et une bonne tenue en cyclage en régime C/20.

Le matériau de référence ainsi défini [Sn-0,4BPO₄] fera l'objet d'une étude structurale plus détaillée afin de proposer une représentation schématique de ces nouveaux matériaux composites.

B. ANALYSE STRUCTURALE DU COMPOSITE DE RÉFÉRENCE

Il est important de déterminer la structure du composite afin de comprendre la relation structure \leftrightarrow propriété permettant d'optimiser ce type de matériaux. Pour cela un ensemble de techniques de caractérisation complémentaires (Diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, granulométrie laser, analyses thermiques ATG-DSC, Infrarouge, Spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn , absorption X et tests électrochimiques) permettant de caractériser l'ordre global et l'ordre local a été utilisé. L'ensemble des résultats nous permettra de proposer un modèle schématique représentatif de l'arrangement structural du composite. Les études sont menées sur le composite de référence $[\text{Sn}-0,4\text{BPO}_4]$ sélectionné précédemment.

1. Caractérisation du réseau

1.1 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'analyser la pureté des matériaux synthésés et de déterminer la nature des phases présentes. La figure 2.14 représente le diffractogramme sur poudre du composite $[\text{Sn}-0,4\text{BPO}_4]$.

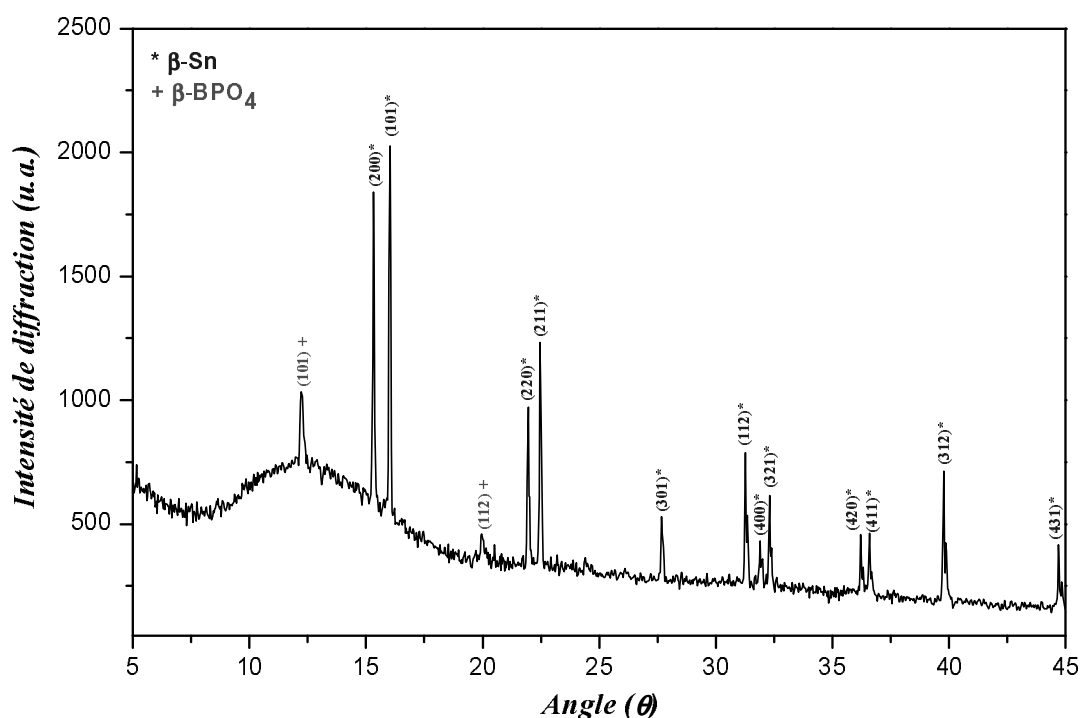


FIGURE 2.14 *Diffractogramme des rayons X sur poudres du composite $[\text{Sn}-0,4\text{BPO}_4]$,*

$$\lambda_{K\alpha\text{Cu}} = 1,5418 \text{ \AA}$$

On observe les pics caractéristiques de l'étain β bien cristallisé, de paramètres de maille $a=b=5,83\text{\AA}$ et $c=3,18\text{\AA}$ (JCPDS n° 86-2265), les deux pics principaux du borophosphate $\beta\text{-BPO}_4$

de paramètre de maille $a=b=4,332\text{\AA}$ et $c=6,64\text{\AA}$ (cristobalite) (JCPDS n° 74-1169), de faible intensité, et un halo de diffusion situé entre 7 et 17° (θ) suggérant l'existence d'une partie amorphe.

1.2 Microscopie électronique- analyses EDS- Granulométrie

Le matériau a été étudié par microscopie électronique à balayage couplée à un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie "EDS". L'analyse de l'échantillon se base sur le comptage du rayonnement X émis en un point de l'échantillon lorsque celui-ci est soumis à une excitation par un faisceau électronique. Cette technique permet de visualiser les différentes zones du composite et d'en faire l'analyse en fluorescence X. La figure 2.15 présente une photographie MEB en mode rétrodiffusion ainsi que les spectres d'analyse EDS.

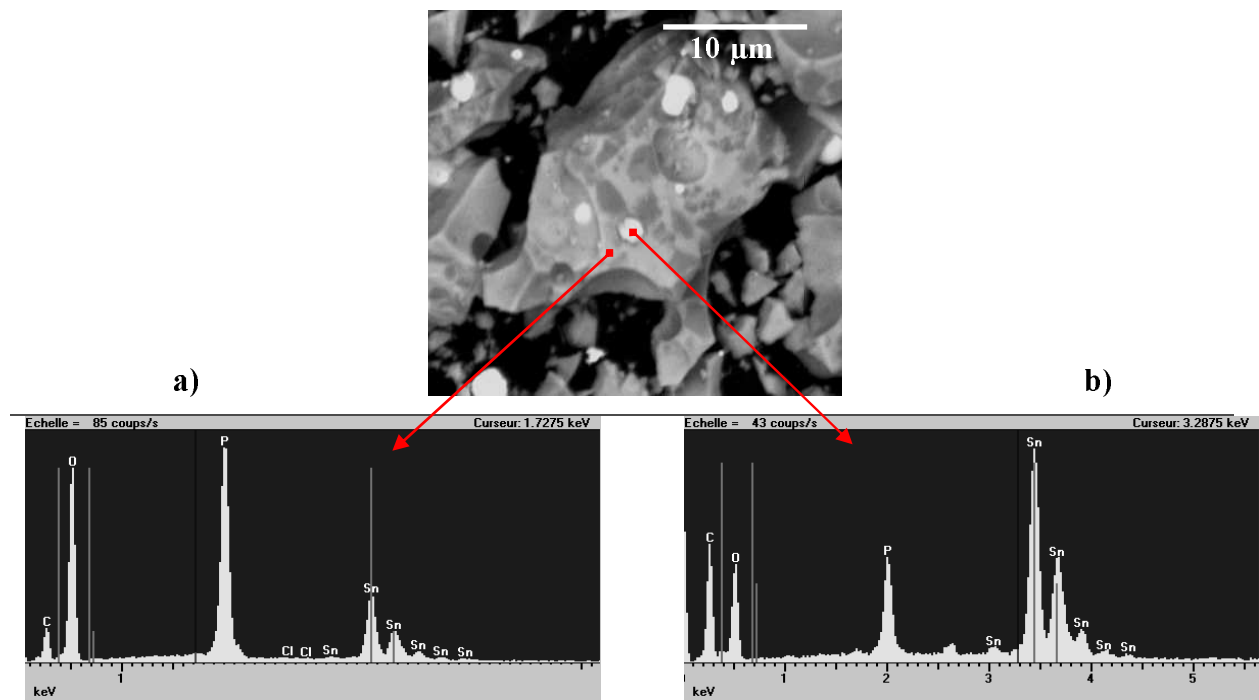


FIGURE 2.15 Clichés MEB du composite [Sn-0,4BPO₄] en mode rétrodiffusion et les spectres EDS pris à deux endroits différents d'une particule

Le cliché de microscopie électronique en mode rétrodiffusion montre deux domaines différents par leur couleur; des billes blanches luminescentes et des zones grises et plus sombres. L'analyse élémentaire par EDS montre que la zone blanche correspond à une zone dans laquelle l'étain est majoritaire (spectre b) alors que dans la zone grise le phosphore et l'oxygène sont en grande majorité avec une faible proportion d'étain (spectre a). Le bore très léger apparaît vers 0 keV et n'est pas observable. Le tableau 2.9 donne la composition pour chaque zone;

Elément	% atomique	
	Spectre a	Spectre b
O	37,87	19,50
P	42,26	22,08
Sn	19,87	58,42
Totale	100	100

TABLEAU 2.9 Pourcentage atomique des éléments analysés par EDS

Cette analyse montre que le matériau composite est constitué d'au moins deux domaines, un domaine plus riche en étain et un domaine riche en borophosphate.

L'étude de la distribution de taille des particules est réalisée par granulométrie Laser voie sèche. Elle a été effectuée à la société SAFT-Bordeaux en utilisant un granulomètre de type MASTERSIZER/E de MALVERN. La figure 2.16 présente la distribution de taille des particules du composite [Sn-0,4BPO₄].

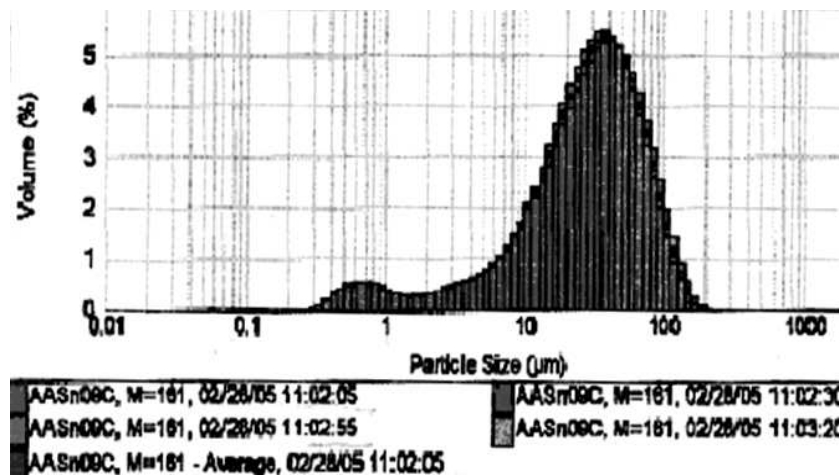


FIGURE 2.16 Courbe de distribution de taille des particules du composite [Sn-0.4BPO₄] obtenue par granulométrie Laser

La granulométrie Laser du composé montre une distribution assez homogène de taille de particules, avec une valeur moyenne centrée autour de 36 µm, et une faible partie dont la taille est inférieure à 1 µm.

1.3 Analyses thermiques DSC-ATG

L'analyse par thermogravimétrie permet de contrôler la stabilité du produit et l'analyse thermique différentielle de mettre en évidence les accidents endothermiques (fusion de l'étain, transition vitreuse) et exothermiques (cristallisation).

Les essais ont été réalisés sur l'appareil *STA 409 PC Luxx* opérant de la température ambiante jusqu'à 1500°C (thermocouple Pt/PtRh) monté en configuration ATG-DSC. Les creusets utilisés sont en platine.

Sur la figure 2.17 nous présentons les courbes d'analyses thermogravimétriques et calorimétriques de la matrice borophosphate et du matériau composite [Sn-0,4BPO₄] précédemment optimisé.

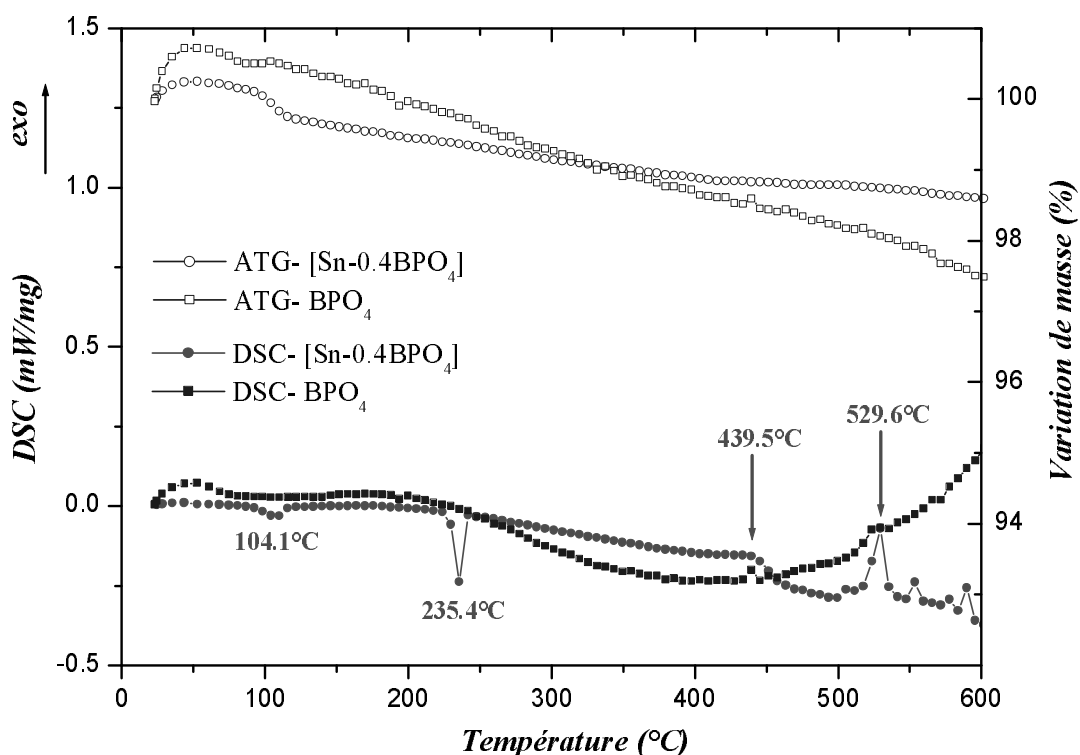


FIGURE 2.17 Courbes ATG-DSC de BPO₄ et du composite [Sn-0,4BPO₄] entre 25 et 600°C avec une rampe de 5°C/min

La courbe DSC du borophosphate ne montre aucune variation thermique significative et la perte en masse de 2,5% est due probablement à l'évaporation de l'eau adsorbée à la surface. Pour le matériau composite, on observe deux phénomènes thermodynamiques; un pic endothermique à la température de 235,4°C correspondant à la température de fusion de l'étain β, et un pic exothermique à la température de 529,6°C attribué probablement à un phénomène de cristallisation. Un troisième phénomène d'ordre cinétique caractérisé par un changement de pente (une marche) vers 439,5°C, peut être attribué à une transition vitreuse de la partie amorphe observée en DRX. On observe également un large pic endothermique de faible intensité vers

104,1°C due au dégagement de l'eau adsorbée. La courbe d'ATG reste quasiment constante, le premier accident au dessous de 100°C étant du à l'étalonnage de l'appareil.

Cette étude calorimétrique confirme la présence de l'étain β grâce à sa température de fusion et la formation d'une zone vitreuse après la dispersion de l'étain dans la matrice borophosphate. La température de transition vitreuse de ce verre se situe vers 440°C.

2. Etude de l'ordre local

2.1 Spectroscopie Infrarouge

Les mesures de spectroscopie Infrarouge ont été effectuées au moyen d'un appareil "AVATAR 330-FT-IR" dans le domaine 480-4000 cm^{-1} . Le spectre IR du solide $\beta\text{-BPO}_4$ est obtenu par dispersion du produit dans une pastille de KBr réalisée avec un rapport massique de 90:10 (KBr/ BPO_4).

Il présente cinq pics situés à 550, 607, 625, 933 et 1095 cm^{-1} (figure 2.18). Ces valeurs sont en accord avec celles données dans la littérature [133]. La structure de $\beta\text{-BPO}_4$ est isotype de celle de SiO_2 -cristobalite dans laquelle les atomes de silicium sont remplacés par le bore et le phosphore en coordination tétraédrique. Les bandes situées à 550 et 933 cm^{-1} correspondent aux vibrations d'élongation des liaisons B-O, alors que les bandes situées à 607, 625 et 1095 cm^{-1} sont dues aux vibrations des tétraèdres $[\text{PO}_4]^{3-}$.

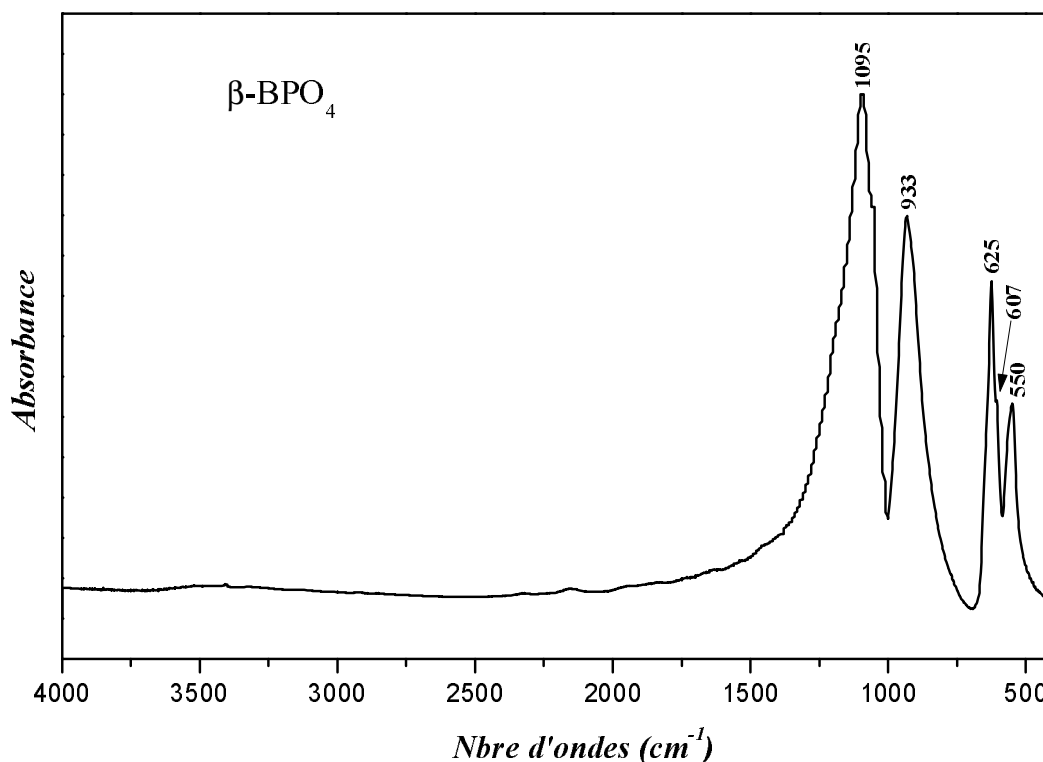


FIGURE 2.18 Spectre Infrarouge de $\beta\text{-BPO}_4$ synthétisé à 500°C

La figure 2.19 représente le spectre IR du composite [Sn-0,4BPO₄].

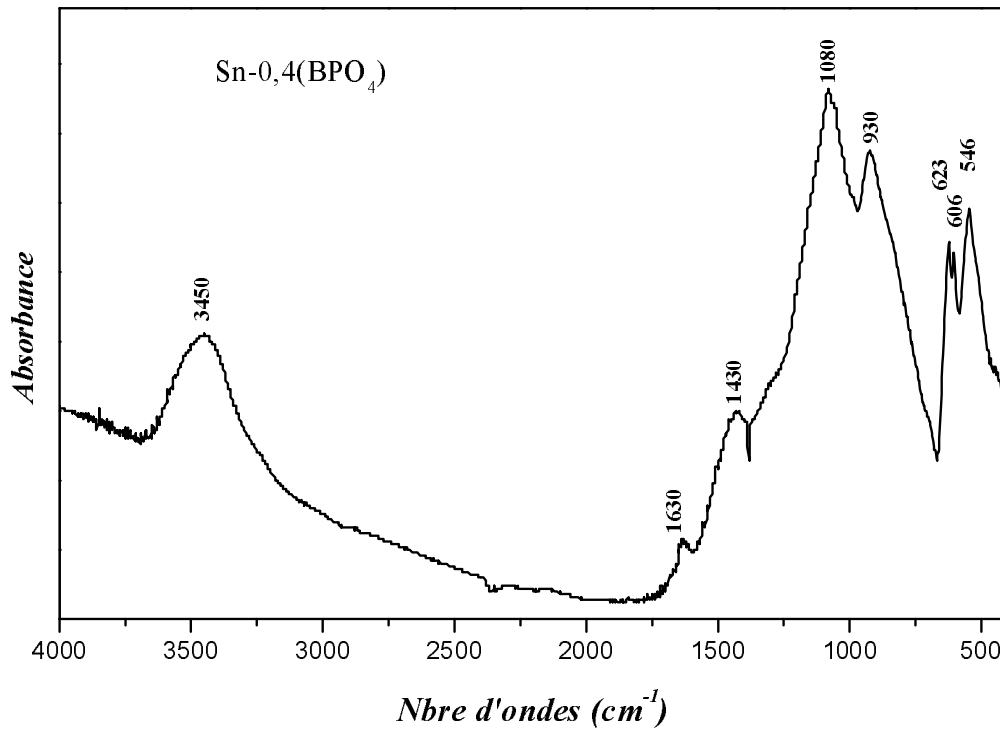
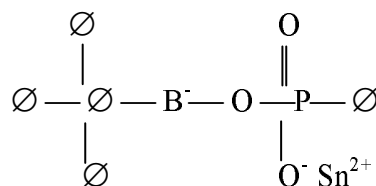


FIGURE 2.19 Spectre Infrarouge du composite [Sn-0,4BPO₄] synthétisé à 500°C

Après la dispersion de Sn dans la matrice, la forme des pics caractéristiques de BPO₄ de départ est modifiée, ils sont moins intenses et plus larges. On observe l'apparition de deux nouveaux pics vers 1430 et 1630 cm⁻¹ et un troisième très large situé vers 3450 cm⁻¹. La bande à 3450 cm⁻¹ est attribué aux vibrations d'élongation des liaisons $\nu(\text{O-H})$ et celle à 1630 cm⁻¹ aux vibrations de déformation des angles $\delta(\text{H-O-H})$ de l'eau [134] adsorbée à la surface de l'échantillon au cours de la préparation de la pastille KBr.

La bande située à 1430 cm⁻¹ est attribuée à la vibration de liaisons terminales $\nu(\text{P=O})$ [134].

La présence de cette bande confirme l'analyse de l'existence d'un Sn^{II} comparable à l'étain modificateur dans les verres borophosphates susceptibles de comporter les groupements décrits par *Chouvin* [135].



On peut donc conclure que l'étain en contact avec BPO_4 est oxydé en Sn^{II} avec la rupture de ponts P–O–P ou P–O–B et la formation de liaisons P=O. Cette désorganisation s'accompagne d'une amorphisation correspondant à la formation de cette espèce borophosphate d'étain II.

2.2 Spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn en transmission TMS et en émission CEMS

L'analyse par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn permet de déterminer l'ordre local atomique et électronique autour de l'étain. Les mesures en transmission permettent d'analyser le matériau massif alors qu'en émission, les électrons rétrodiffusés par l'échantillon nous permettent d'étudier préférentiellement la surface du matériau composite à une profondeur de quelques dizaines de nanomètres.

Nous présentons sur la figure 2.20 les spectres d'émission (2.20.a) et de transmission (2.20.b) du matériau composite $[\text{Sn}-0,4\text{BPO}_4]$ enregistrés à température ambiante. Les valeurs des paramètres hyperfins sont données dans le tableau 2.10.

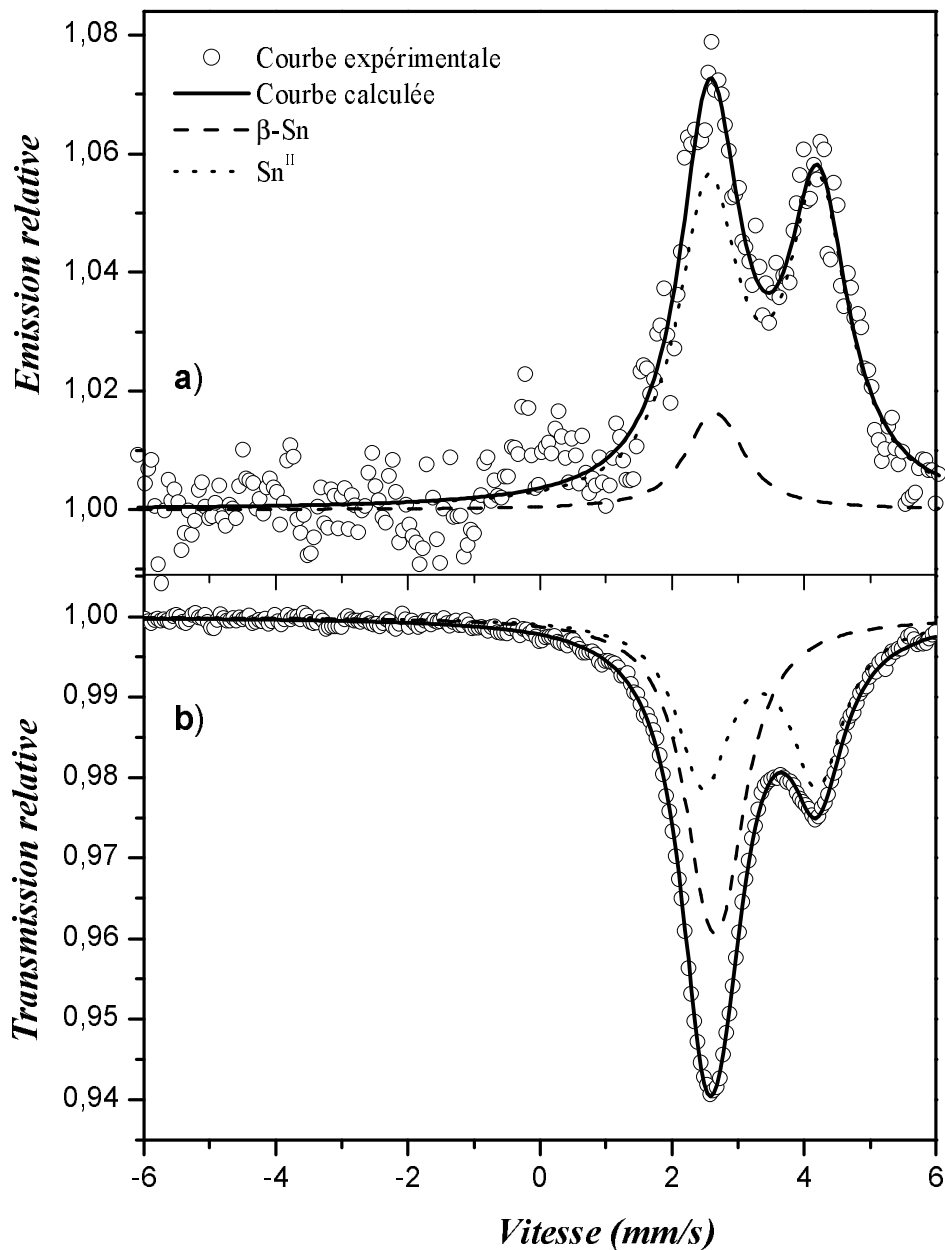


FIGURE 2.20 Spectres Mössbauer de ^{119}Sn a) en mode émission et b) en mode transmission à température ambiante

Mode	$\bar{\delta}$ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	C.R %	P.R %	attribution	χ^2
CEMS	2,56 (*)	0,29 (*)	0,90 (*)	12	58	β -Sn	0,60
	3,29 (2)	1,65 (3)	1,10 (5)	88	42	Sn^{II}	
TMS	2,56 (*)	0,29 (*)	0,91 (*)	51	91	β -Sn	0,60
	3,25 (1)	1,72 (1)	0,96 (1)	49	9	Sn^{II}	

TABEAU 2.10 Données Mössbauer de ^{119}Sn des différents composites: déplacement isomérique par rapport à BaSnO_3 ($\bar{\delta}$), éclatement quadripolaire (Δ), Largeur de raie à mi-hauteur (Γ), contribution relatives (C.R) et proportions réelles (P.R) de chaque espèce

(*) Valeur imposée

Les deux enregistrements montrent l'existence des deux espèces, l'étain β de paramètres $\delta=2,56$ mm/s, $\Delta=0,29$ mm/s et l'étain II de paramètres $\delta=3,25-3,29$ mm/s, $\Delta=1,72-1,65$ mm/s.

Le spectre Mössbauer en transmission montre une grande majorité de l'espèce β -Sn (91%) dans le matériau massif "*bulk*", alors que cette proportion diminue fortement en émission au profit de l'espèce Sn^{II} qui augmente avec un facteur 4 (42%) par rapport à sa valeur en TMS (9%).

La composante amorphe du matériau, repérable par la présence d'étain II, se situe donc plus en surface que la partie riche en β -Sn. On peut donc déduire de cette analyse que l'espèce amorphe borophosphate d'étain II constitue l'interface grâce à laquelle les particules d'étain sont accrochées sur la matrice BPO₄.

2.3 Spectroscopie d'absorption X (XANES)

Pour étudier la structure électronique du composite [Sn-0,4BPO₄], nous avons réalisé des expériences d'absorption X aux seuils L_I et L_{III} de l'étain sur trois matériaux: β -Sn, SnO et [Sn-0,4BPO₄].

La spectroscopie XAS (*X-ray Absorption Spectroscopy*) est une spectroscopie d'absorption X qui est basée sur la transition entre un niveau de cœur d'un élément et les niveaux électroniques non occupés du matériau. Elle permet de sonder sélectivement les premiers états vides de la bande de conduction (au dessus du niveau de Fermi) d'un matériau, qu'ils soient non liants ou antiliants. Ces états électroniques dépendent étroitement de l'environnement atomique de l'élément sondé et des états occupés du matériau, donc des liaisons.

Sur la figure 2.21 sont représentés les seuils L_I (transitions $2s \rightarrow np$; 4465 eV) et L_{III} (transitions $2p \rightarrow ns, md$; 3930 eV) de l'étain ainsi que les densités d'états calculées par la méthode de LAPW dans la bande de conduction pour β -Sn.

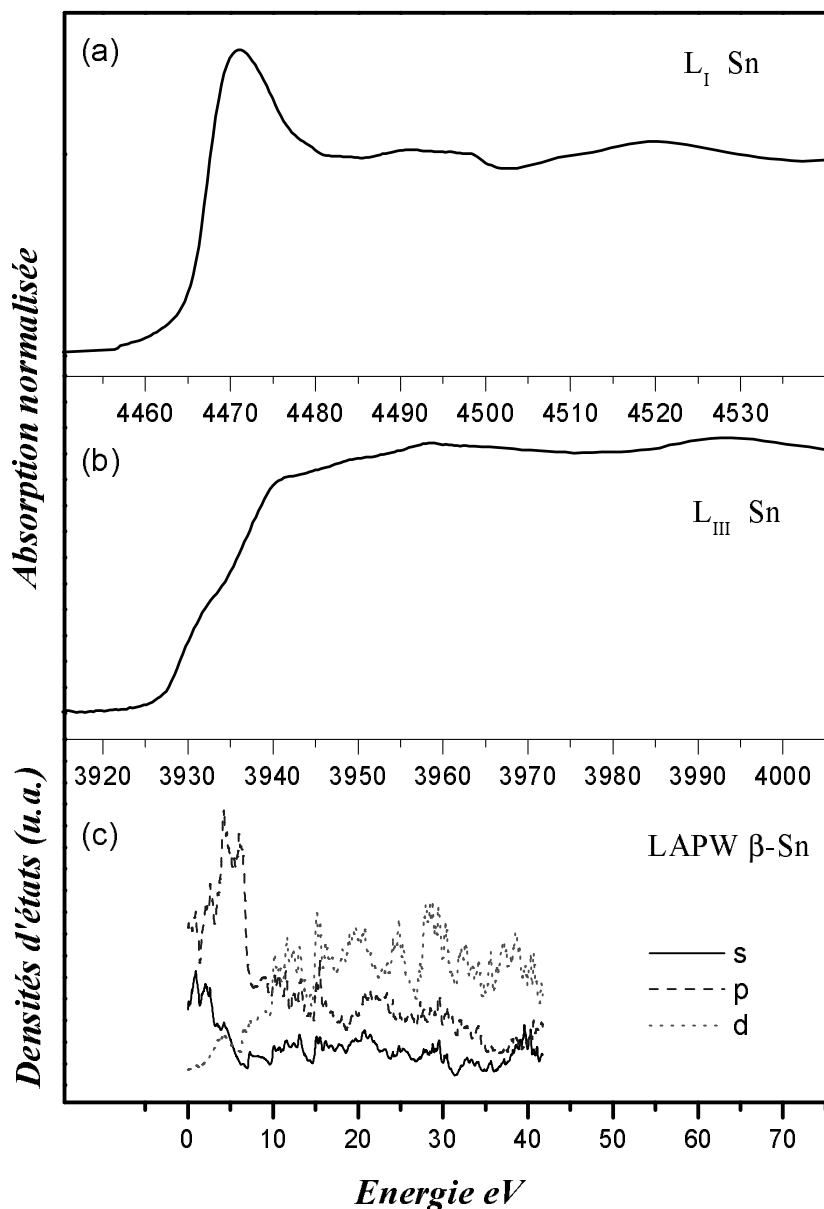


FIGURE 2.21 Spectres XANES de β -Sn aux seuils L_I (a) et L_{III} (b) de Sn et les densités d'états partielles de la bande de conduction de β -Sn calculées par la méthode LAPW (c)

Au seuil L_I , la raie blanche observée correspond aux transitions $2s \rightarrow 5p$ qui dominent le bas de la bande de conduction de β -Sn ($[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^2$). Au delà de 10 eV (Fig. 2.21-c), la bande de conduction est dominée par les états d , avec une contribution plus faible par les états p .

Au seuil L_{III} , on observe un seuil d'absorption qui présente un épaulement dans sa montée situé à 3931 eV (Fig. 2.21-b) pouvant être attribué aux transitions $2p \rightarrow 5s$ au bas de la bande de conduction composée majoritairement des états $5s$ et $5p$. Trois autres absorptions situées vers 3941 eV, 3949 eV et 3959 eV reflètent des transitions vers des bandes dominées par des états d .

La figure 2.22 représente les spectres expérimentaux de SnO obtenus au seuils L_I (transition $2s \rightarrow np$) et L_{III} (transitions $2p \rightarrow ns, md$) de l'étain, ainsi que les densités d'états partielles calculées par la méthode de LAPW dans la bande de conduction pour α -SnO.

La bonne corrélation entre le spectre expérimental de α -SnO au seuil L_I de l'étain et le calcul théorique permet de réaliser l'attribution des pics suivants:

- Le premier pic vers 4466 eV correspond aux transitions $2s \rightarrow 5p(\text{Sn})-2p(\text{O})-2s(\text{O})$
- Le deuxième pic vers 4469 eV aux transitions $2s(\text{Sn}) \rightarrow 5p(\text{Sn})-2p(\text{O})$
- Les deux derniers pics plus large situés vers 4478 eV et 4502 eV, aux transitions $2s(\text{Sn}) \rightarrow 5p(\text{Sn})-2p(\text{O})$

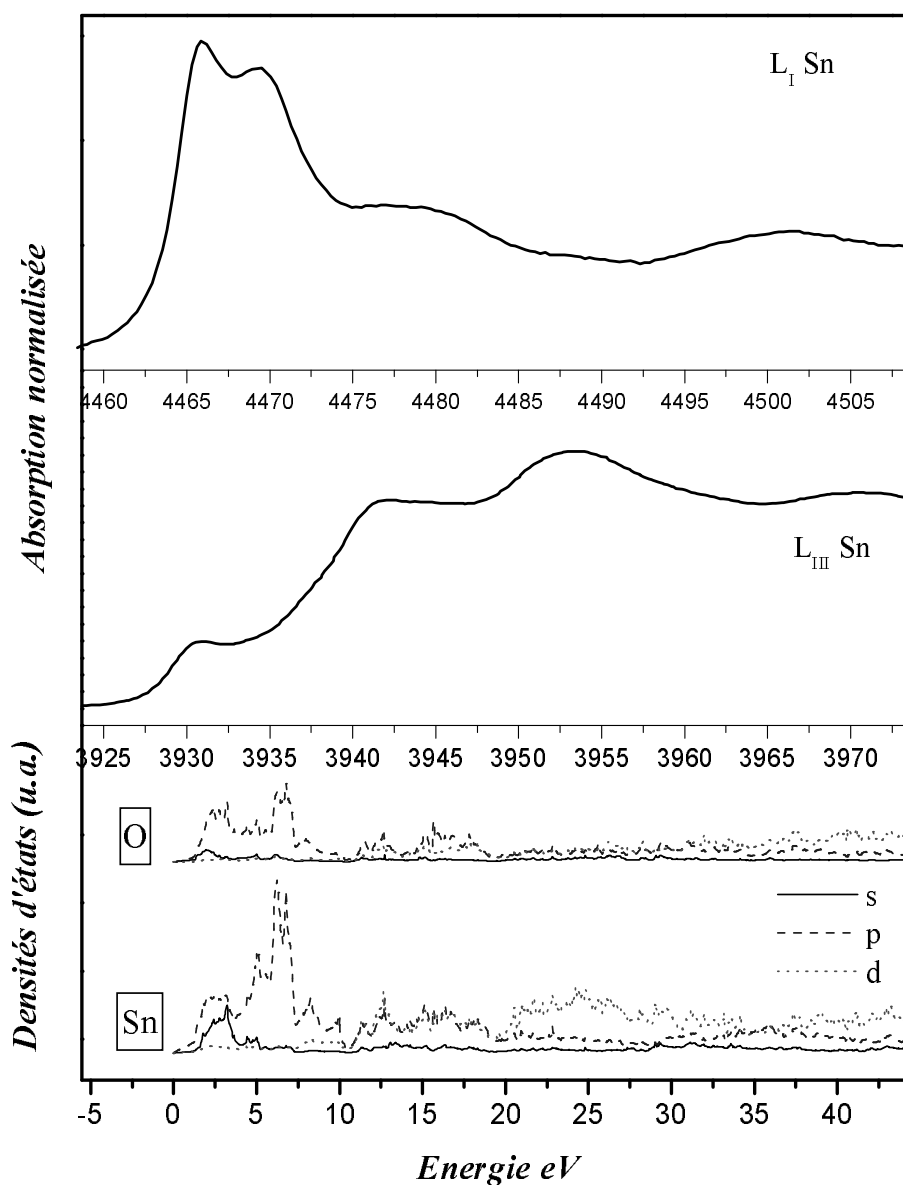


FIGURE 2.22 Spectres XANES de α -SnO aux seuils L_I et L_{III} de l'étain et les densités d'états partielles de la bande de conduction de α -SnO calculées par la méthode LAPW

Pour le seuil L_{III} , on peut attribuer la première bande aux transitions $2p(\text{Sn}) \rightarrow 5s(\text{Sn})-2p(\text{O})-2s(\text{O})$ et les trois autres bandes correspondent aux transitions $2p(\text{Sn}) \rightarrow 5d(\text{Sn})-2p(\text{O})$.

La figure 2.23 représente les seuils L_I (transition $2s \rightarrow np$) et L_{III} (transitions $2p \rightarrow ns, md$) de l'étain pour le matériau composite $[\text{Sn}-0,4\text{BPO}_4]$.

Le matériau composite montre au seuil L_I une raie blanche très intense par rapport à celle de $\beta\text{-Sn}$, associée aux états $5p$ entièrement vides dans la bande de conduction due à la présence d'un étain oxydé (Sn^{II} ; $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^0$), ceci est en accord avec la formation d'une partie amorphe observée en DRX et la présence d'étain II analysée quantitativement en spectroscopie Mössbauer.

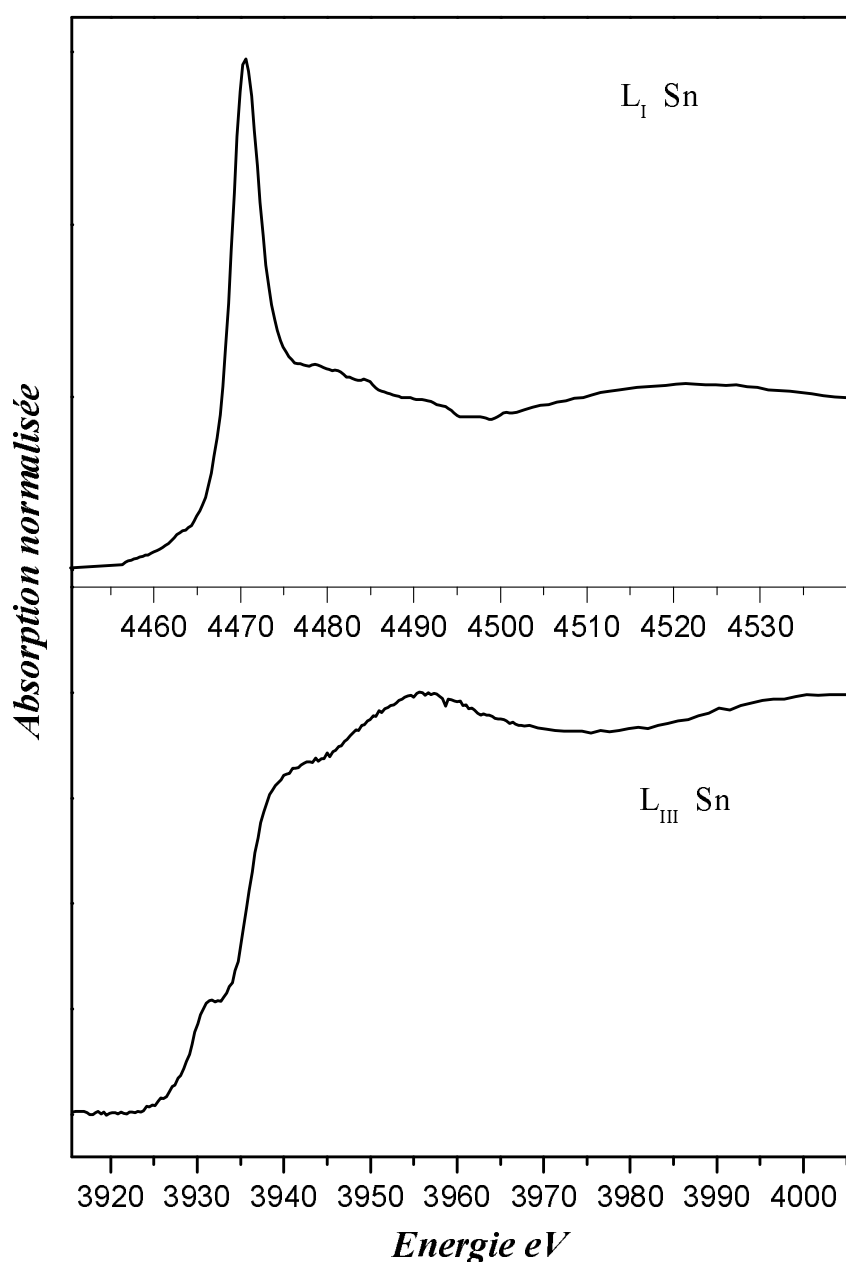


FIGURE 2.23 Spectres d'absorption X aux seuils L_I et L_{III} de l'étain du matériau composite $[\text{Sn}-0,4\text{BPO}_4]$

La bande juste après la raie blanche située vers 4480 eV peut être attribuée aux transitions $2s(\text{Sn}) \rightarrow 5p(\text{Sn})-2p(\text{O})$ comme dans le cas de $\alpha\text{-SnO}$.

L'analyse du seuil L_{III} montre une différence par rapport à celui de $\beta\text{-Sn}$. L'épaule situé vers 3931 eV correspond comme celui observé pour $\alpha\text{-SnO}$ (figure 2.22) aux transitions $2p(\text{Sn}) \rightarrow 5s(\text{Sn})-2p(\text{O})-2s(\text{O})$. L'exploitation de cette partie basse du saut d'absorption des seuils L_{III} permet de quantifier l'intensité de la transition $2p \rightarrow 5s\sigma^*$ qui est en relation avec le nombre d'états vacants $5s$ anti-liants et donc d'évaluer la participation des états $5s$ aux liaisons. Cette interaction $5s(\text{Sn})-2p(\text{O})-2s(\text{O})$ s'accompagne d'une distorsion de l'environnement local [136,137,138] ce qui conduit à une perte de la sphéricité de la paire électronique $5s^2$ de l'étain (Sn^{II}).

Les deux autres bandes situées à des énergies plus élevées (3940, 3960 eV) reflètent des transitions vers des bandes dominées fortement par des états d avec une participation d'états p (figure 3.8-c).

3. Conclusion

Le couplage de diverses techniques de caractérisation physicochimique nous a permis de comprendre et d'analyser plus finement la structure de ce composite formé par dispersion *ex situ* de l'étain dans la matrice borophosphate.

- le seuil L_{I} a montré qu'on a fortement vidé les états p de l'étain (la raie blanche), en accord avec la formation d'interface Sn^{II} .
- le seuil L_{III} met en évidence l'activité de la paire électronique non liée $5s^2$ de l'étain, qui se manifeste par une asymétrie de la distribution des électrons s et par conséquent une augmentation de l'éclatement quadripolaire.

Ces résultats sont en bon accord avec la spectroscopie Mössbauer qui a montré la formation d'une espèce amorphe borophosphate d'étain II, interface entre la matrice BPO_4 et l'étain β .

Cette étude nous permet de proposer une présentation schématique du composite comme le montre la figure 2.24.

On peut alors décrire le matériau comme un accrochage des particules d'étain sur le matériau de la matrice grâce à la formation de la partie amorphe en surface. Une partie de l'étain peut se placer également aux joints de grains entre les particules de la matrice et reste libre sous forme de billes individualisées.

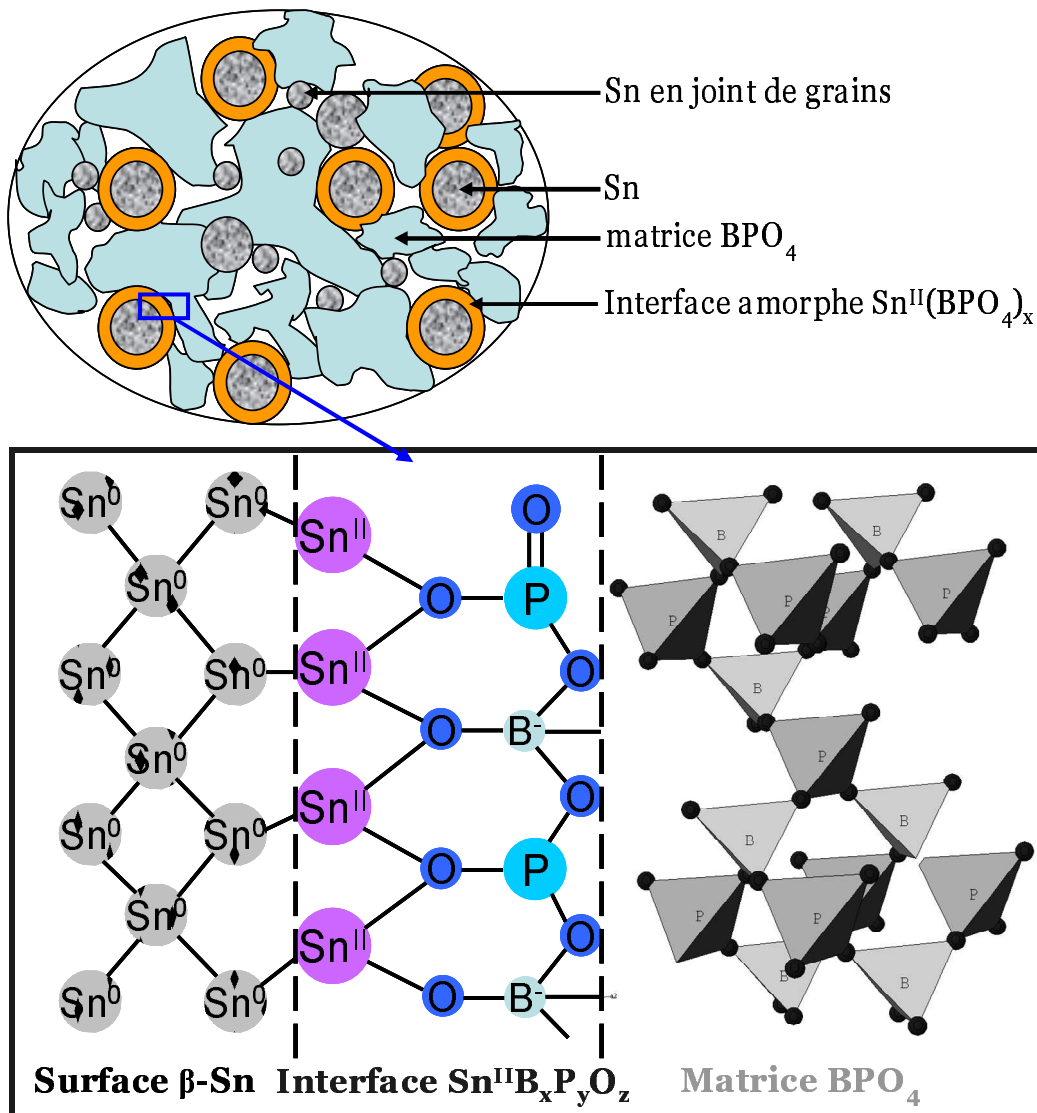


FIGURE 2.24 Représentation Schématique du matériau composite $[Sn-0,4BPO_4]$

ETUDE DES PROPRIETES ET ANALYSE DU MECANISME

A. Caractéristiques électrochimiques .. 77

1. Etude en mode galvanostatique.....	77
1.1 Principe, dispositif et conditions d'enregistrement	77
1.2 Résultats expérimentaux.....	77
1.3 Analyse des données	78
1.4 Performances en cyclage	82
2. Etude en mode potentiostatique	83
2.1 Principe, dispositif et conditions d'enregistrement	83
2.2 Résultats et analyses	84
3. Spectroscopie d'impédance électrochimique.....	86
3.1 Principe, dispositif et conditions d'enregistrement	86
3.1.1 Principe	86
3.1.2 Dispositif et conditions d'enregistrement.....	86
3.2 Résultats et analyses	87
3.2.1 Domaine $0 < x < 0,5$	88
3.2.2 Domaine $0,6 < x < 2,7$	89
3.2.3 Domaine $2,7 < x < 4,4$	90
3.3 Conclusion	91

B. Etude du mécanisme électrochimique 92

1. Alliages Li-Sn	92
1.1 Diagramme de phases	92
1.2 Les cartographies Mössbauer.....	93
2. Etude <i>in situ</i> du composite par spectroscopie Mössbauer	96
2.1 Dispositif expérimental et conditions d'enregistrement	97
2.2 Résultats et analyses	98
3. Etude <i>ex situ</i> du composite.....	101
3.1 Dispositif et conditions d'enregistrement	101
3.2 Diffraction des rayons X.....	102
3.3 Spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn	105
3.4 Absorption X.....	110
3.5 Analyse corrélée des données	112
4. Proposition de mécanisme	114

A. CARACTÉRISTIQUES ÉLECTROCHIMIQUES

Dans cette partie nous allons étudier le comportement électrochimique du matériau composite et analyser son évolution en mode galvanostatique et potentiostatique. Le but est d'identifier les intermédiaires réactionnels et de comprendre la réversibilité du processus redox.

1. Etude en mode galvanostatique

1.1 Principe, dispositif et conditions d'enregistrement

Le mode galvanostatique (appelé aussi chronopotentiométrie) consiste à imposer un courant constant et suivre l'évolution du potentiel en fonction du temps t . Le potentiel peut être représenté en fonction du nombre de lithium insérés x ou aussi de la capacité spécifique (mAh/g).

Les tests électrochimiques ont été réalisés dans des cellules de type Swagelok au moyen d'un cycleur *MacPile* fourni par la compagnie *BioLogic*. Le matériau d'électrode est constitué de 10% de noir de carbone, 10% de liant PTFE et 80% de matériau composite. La batterie est cyclée à un régime de C/10 (1 lithium en 10 heures) et le courant est calculé par rapport à la masse totale de matériau composite. On appelle cycle électrochimique l'ensemble de la décharge et de la charge (deux demi-cycles).

1.2 Résultats expérimentaux

Nous représentons dans la figure 3.1 les deux premiers cycles décharge-charge en mode galvanostatique du matériau composite cyclé à un régime de C/10.

La première décharge montre un plateau assez mal défini vers environ 1,61 V, suivi d'une descente rapide du potentiel jusqu'à $x=0,5$ Li comprenant deux changements de pente successifs vers 0,76 V et 0,55 V. Un large plateau, observé à un potentiel de 0,42 V, s'étend sur un domaine de lithium compris entre $x=1$ et $x=2,7$. Au delà de 2,7 Li, le potentiel décroît de façon continue jusqu'à 4,4 Li en fin de première décharge à 0,05 V.

Le début de la recharge montre une allure identique à celle de la fin de première décharge, caractérisée par une montée progressive de potentiel jusqu'à 3,2 Li, suivie d'une succession de 3 plateaux nettement marqués à des potentiels de 0,55 V, 0,69 V et 0,77 V. La perte de capacité au premier cycle est de 1 lithium ce qui équivaut à 180 mAh/g.

La deuxième décharge est remarquablement différente de la première décharge. Elle se distingue par la succession de trois plateaux bien définis vers 0,69 V, 0,61 V et 0,43 V, qui

correspondent aux trois plateaux observés en première recharge avec un léger décalage vers les hauts potentiels de l'ordre de 0,08 V. La polarisation (à 2,5 Li) est de l'ordre de 0,12 V pour un régime de C/10. La deuxième recharge montre une bonne réversibilité.

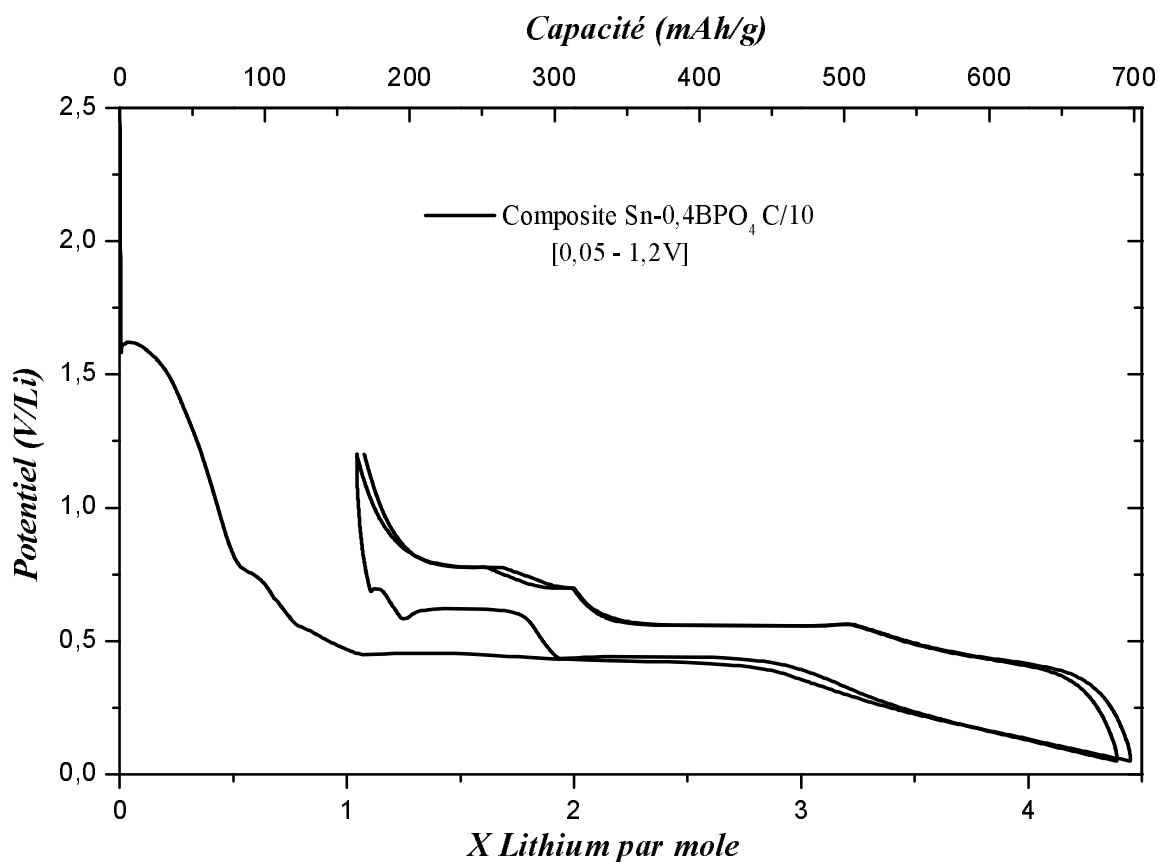


FIGURE 3.1 La courbe galvanostatique aux deux premiers cycles du composite [Sn-0,4BPO₄] à un régime de C/10

Le cyclage s'effectue entre 1,1 et 4,4 Li ce qui correspond à une capacité de 550 mAh/g.

En résumé, la première décharge galvanostatique du matériau composite correspond à l'insertion de 4,4 lithium équivalant à une capacité massique de 730 mAh/g. A la recharge 75% de cette capacité sont restitués. La capacité irréversible évaluée à environ 25% est probablement due en partie à la consommation du lithium dans la réaction de réduction de Sn^{II} et à la dégradation de l'électrolyte pour former la couche de passivation SEI.

1.3 Analyse des données

Pour attribuer plus précisément un potentiel aux plateaux observés et évalués précédemment à partir de la courbe expérimentale, nous avons représenté dans la figure 3.2 la courbe dérivée de la quantité de lithium inséré par rapport au potentiel.

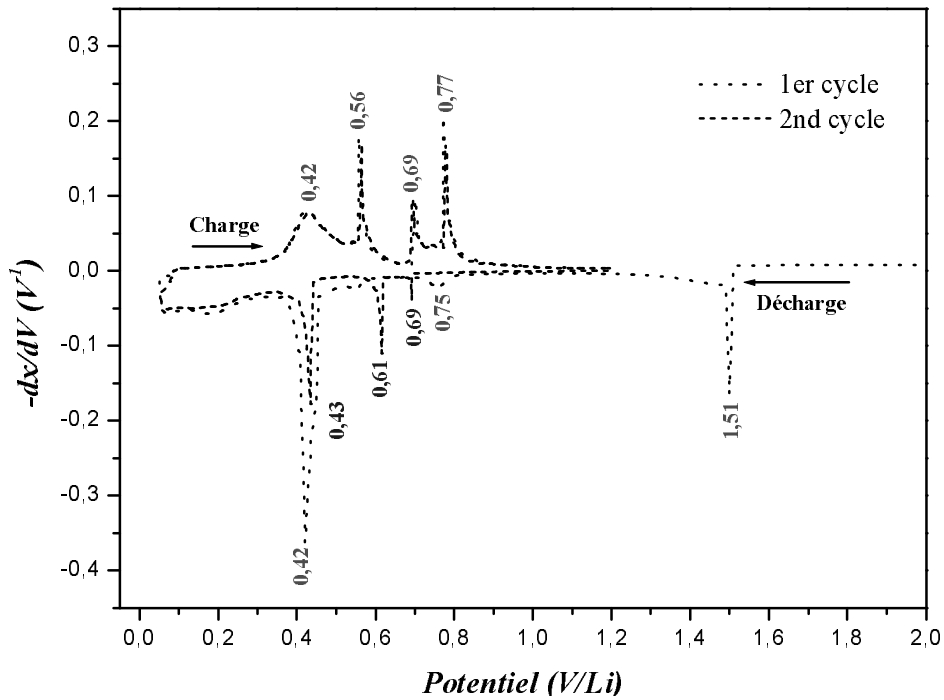


FIGURE 3.2 La courbe dérivée de la quantité de lithium en fonction du potentiel aux deux premiers cycles du composite $[Sn-0,4BPO_4]$

A la première décharge nous retrouvons les trois pics principaux de la courbe galvanostatique, les intensités et les valeurs des potentiels étant mieux définies:

► Le pic fin situé à 1,51 V est nettement marqué et intense. Il peut être comparé à celui observé au cours de la première décharge du verre borophosphate d'étain II précédemment étudiée par *J. Chouvin* [135] (Fig. 3.3) et attribué à la réduction de l'étain II.

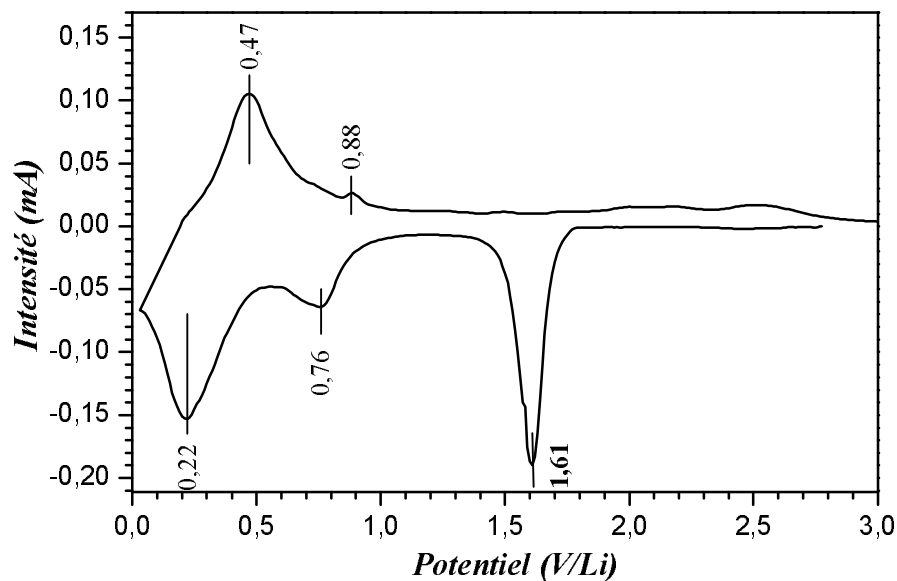


FIGURE 3.3 Le premier cycle de la courbe intensité/potentiel obtenu pour le verre $SnB_{0,6}P_{0,4}O_{2,9}$ dans une cellule Swagelok entre 0,03 et 3 V/Li

Ceci confirme l'existence de l'interface vitreuse formée entre l'étain et la matrice borophosphate lors de la dispersion.

► La formation de la couche de passivation (SEI) sur les particules de carbone contenues dans le mélange d'électrode [139] peut contribuer au pic large et peu intense situé vers 0,75 V. En effet, la courbe de cyclage du carbone additif placé en électrode positive montre l'existence d'un palier irréversible situé à un potentiel de 0,75 V, s'étalant sur 0,2 lithium (Figure 3.4).

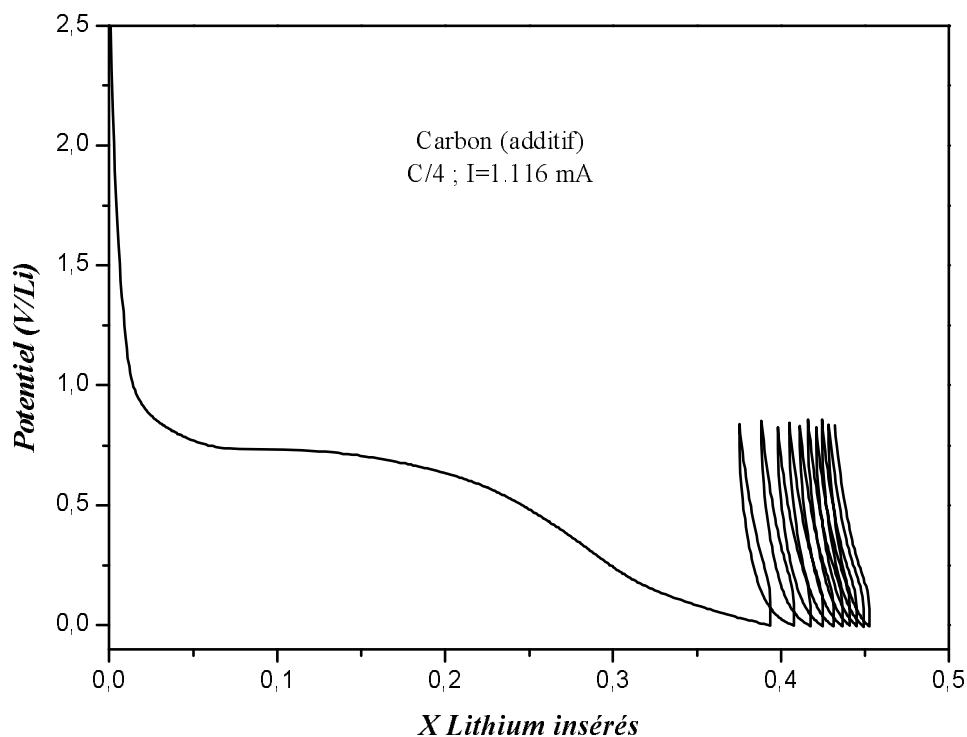


FIGURE 3.4 Courbe galvanostatique du carbone (additif) testé dans une cellule Swagelok à un régime de C/4 entre 0 et 1V

► Les deux derniers pics (Fig. 3.2), le premier large et peu intense situé à 0,55 V, et le deuxième fin et très intense situé vers 0,42 V, correspondent bien aux plateaux observés sur la courbe galvanostatique et peuvent être attribués à la réaction du lithium avec l'étain pour former des alliages Li_xSn .

Au cours de la recharge, on observe quatre pics : le premier très large situé à 0,42 V est dû à la montée progressive du potentiel observée en début de charge sur la courbe galvanostatique, les trois autres plus fins se situent à des potentiels de 0,56 V, 0,69 V et 0,77 V respectivement. Ces derniers sont retrouvés à la deuxième décharge avec un écart de 0,08 V (0,43 V, 0,61 V et 0,69 V).

Afin d'identifier la nature des réactions correspondant aux différents pics observés dans le domaine 0,8-0,2 V, nous avons comparé leurs potentiels aux valeurs théoriques calculées pour la formation des alliages Li_xSn [140].

Le potentiel de l'électrode a été évalué à partir de l'enthalpie des réactions des composés Li-Sn avec le lithium.

Par exemple pour la réaction $5\beta\text{-Sn} + 2\text{Li} = \text{Li}_2\text{Sn}_5$ (1), le potentiel (vis-à-vis de Lithium) est donné par:

$$V(I) = 1/2 E_t(\text{Li}_2\text{Sn}_5) - E_t(\text{Li}) - 5/2 E_t(\beta\text{-Sn})$$

Où E_t représente l'énergie totale du composé, calculée par une méthode DFT-pseudopotentiels (code Castep). L'influence de la température est négligée.

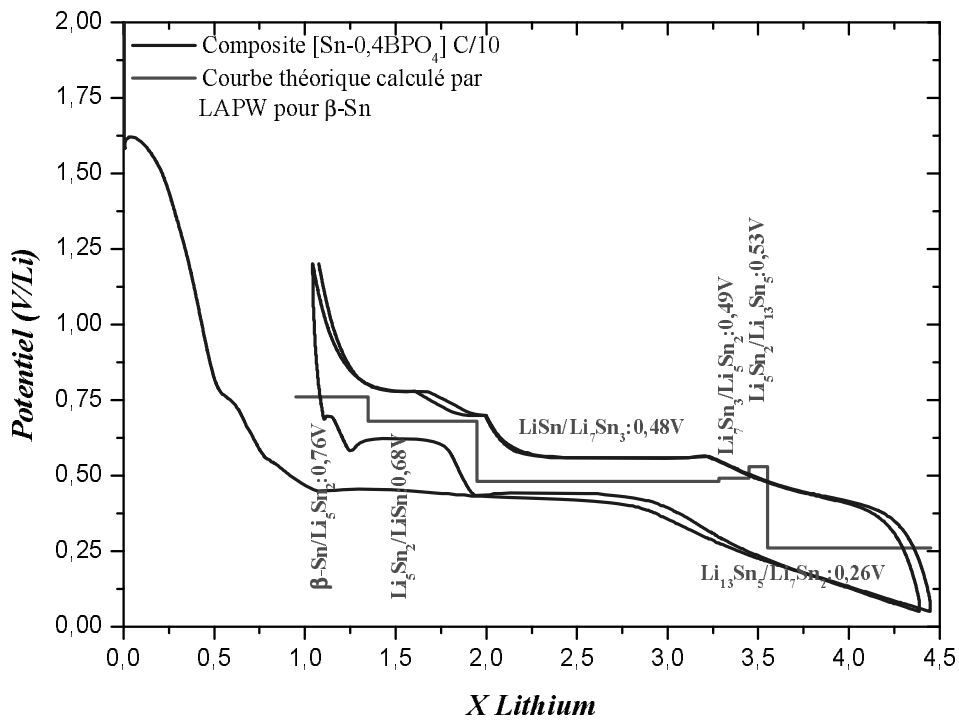


FIGURE 3.5 Comparaison de la courbe galvanostatique du composite $[\text{Sn-0,4BPO}_4]$ à C/10 et celle calculée par la méthode de LAPW pour l'étain β

U (V)	Réactions	Δ_x Li théorique	Nombre de Li totale
0,76	$\beta\text{-Sn} + 2/5 \text{Li} \leftrightarrow \text{Li}_{2/5}\text{Sn}$	0,4	0,4
0,68	$\text{Li}_{2/5}\text{Sn} + 3/5 \text{Li} \leftrightarrow \text{LiSn}$	0,6	1
0,48	$\text{LiSn} + 4/3 \text{Li} \leftrightarrow \text{Li}_{7/3}\text{Sn}$	1,33	2,33
0,49	$\text{Li}_{7/3}\text{Sn} + 1/6 \text{Li} \leftrightarrow \text{Li}_{5/2}\text{Sn}$	0,16	2,5
0,53	$\text{Li}_{5/2}\text{Sn} + 1/10 \text{Li} \leftrightarrow \text{Li}_{13/5}\text{Sn}$	0,1	2,6
0,26	$\text{Li}_{13/5}\text{Sn} + 9/10 \text{Li} \leftrightarrow \text{Li}_{7/2}\text{Sn}$	0,9	3,5

TABEAU 3.1 Valeurs de potentiel (U) et de nombre de lithium mis en jeu (Δx) pour les réactions électrochimiques théoriques du lithium avec $\beta\text{-Sn}$

Les potentiels théoriques montrent que les deux premiers alliages Li_xSn se forment à des potentiels voisins, 0,76 V pour Li_2Sn_5 et 0,68 V pour LiSn .

A partir de 1 Lithium, les alliages riches en lithium commencent à se former. Le large plateau de potentiel à 0,48 V correspond à la formation de l'alliage Li_7Sn_3 . Au delà de 2,2 Li, dans un domaine de composition étroit (0,25Li) et à des potentiels très voisins (0,49 V et 0,53 V) se forment les deux alliages Li_5Sn_2 et $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$. Les alliages Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 et $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ sont donc difficilement identifiables par le calcul. L'alliage Li_7Sn_2 se forme à un potentiel nettement plus bas de 0,26 V.

En comparant ces résultats avec ceux obtenus expérimentalement, on peut envisager que le pic large et peu intense situé à 0,75 V peut correspondre à la fois à la formation d'une couche de passivation sur les particules de carbone et à la formation de l'alliage Li_2Sn_5 en très faibles proportions.

Le pic intense à 0,42 V correspond à la formation d'un ou plusieurs alliages riches en lithium, Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 et $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ à partir de toutes les espèces Sn présentes. Le plateau à 0,22 V correspondant à la formation de Li_7Sn_2 n'est pas franchement marqué et la fin de décharge correspond à une courbe à potentiel variable.

Au cours de la charge, les pics situés à 0,42 V et 0,52 V correspondent à l'extraction de Li de la phase riche en Li et à la formation de LiSn successivement.

Les pics correspondants à la formation des phases riches en étain (Li_2Sn_5 et $\beta\text{-Sn}$) sont beaucoup plus intenses (0,69 V et 0,77 V).

L'étude par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn nous permettra de compléter cette identification en levant quelques ambiguïtés non résolues.

1.4 Performances en cyclage

Nous avons étudié les performances électrochimiques du matériau composite à différents régimes de cyclage. La figure 3.6 présente la capacité déchargée pour plusieurs régimes en fonction du nombre de cycles.

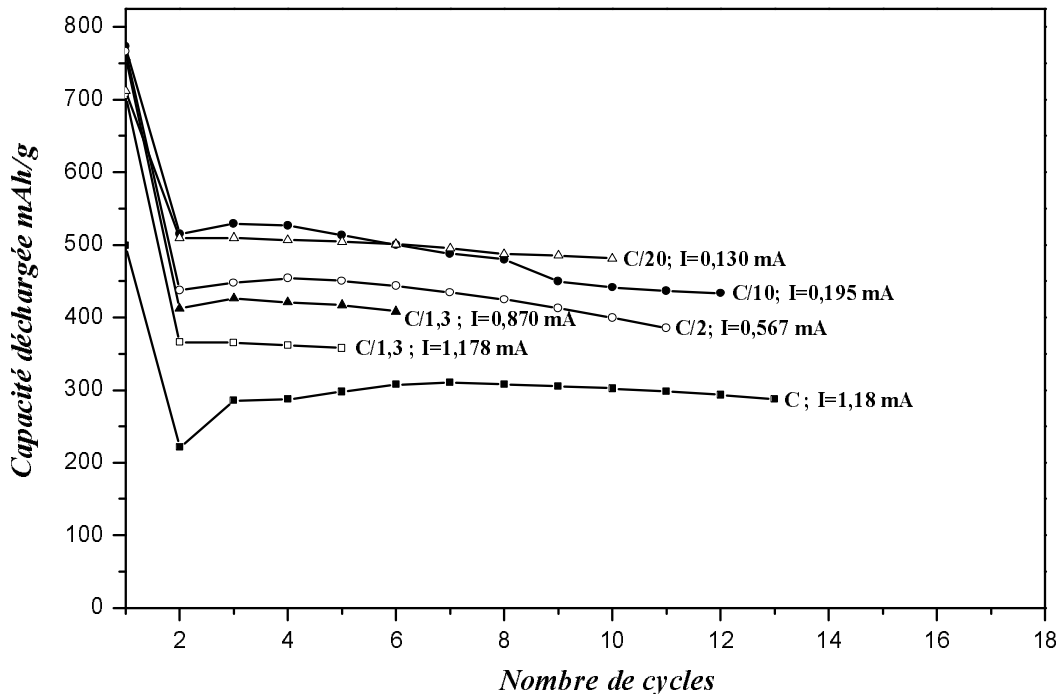


FIGURE 3.6 Performances électrochimiques du matériau composite à différents régimes de cyclage

La capacité massique, fonction du régime de cyclage, est généralement d'autant plus élevée que le régime est lent. Le matériau testé à C/20 montre une très bonne stabilité cyclique pour une capacité massique d'environ 500 mAh/g. Le cyclage à régime très rapide (C) montre une capacité très faible en deuxième cycle (210 mAh/g) qui va se stabiliser vers une capacité de 300 mAh/g après 13 cycles. Ceci montre l'intérêt d'un cyclage lent au premier cycle qui permet une meilleure structuration du matériau composite.

2. Etude en mode potentiostatique PITT

2.1 Principe, dispositif et conditions d'enregistrement

Le mode PITT (*Potentiostatic Intermittent Titration Technique*) (appelé aussi chronoampérométrie) consiste à imposer un échelon de potentiel. Dans ce cas, l'évolution du courant en fonction du temps t nous renseigne sur la nature des réactions électrochimiques à l'équilibre.

Les tests électrochimiques ont été réalisés dans des cellules de type Swagelok au moyen d'un cycleur *MacPile (BioLogic)*. Le matériau d'électrode est constitué de 10% de noir de carbone, 10% de liant PTFE et 80% de matériau composite. Le cyclage est réalisé entre 0,05 et

1,2 V, avec des paliers de potentiel de 10 mV/h après une relaxation du signal à circuit ouvert pendant 2h.

2.2 Résultats et analyses

La courbe de l'évolution du potentiel (V) et de l'intensité (mA) obtenue pour le matériau composite, pour le premier cycle décharge-charge est représentée sur la figure 3.7.

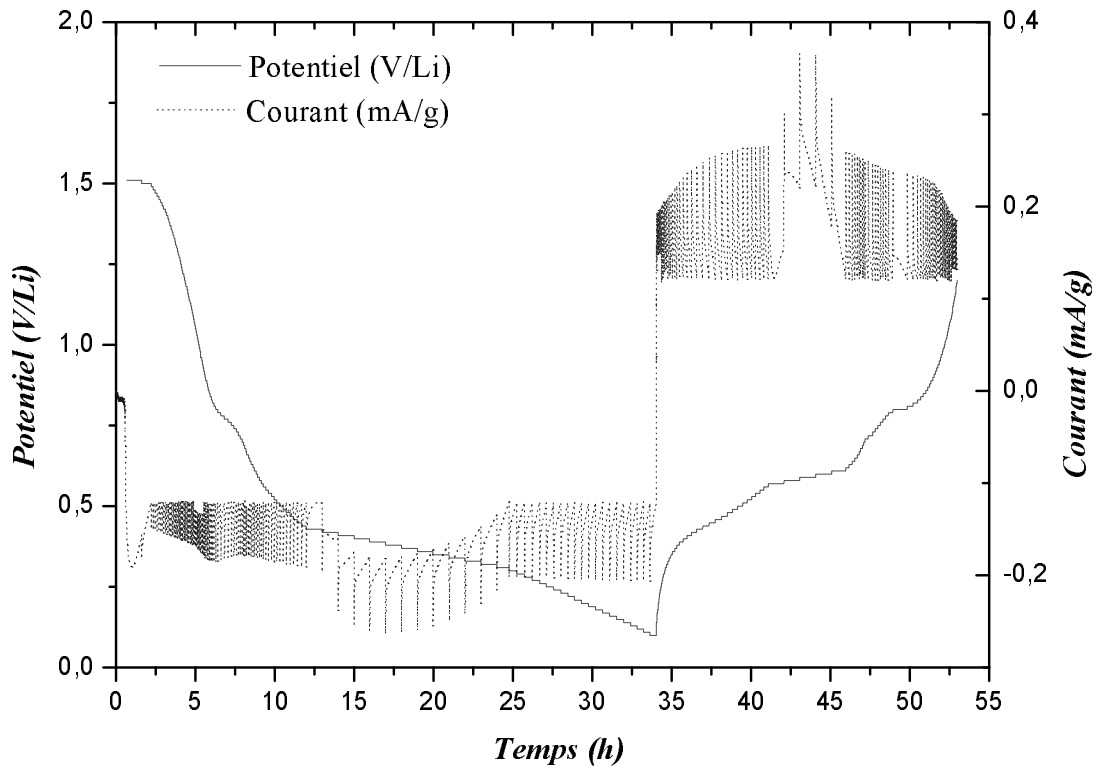


FIGURE 3.7 Courbe PITT du premier cycle pour la batterie $[Sn-0,4BPO_4]/Li$

La courbe est caractérisée par un domaine vers 1,51 V où le potentiel ne varie que très peu et dans lequel la réponse en courant est caractéristique d'un domaine biphasé (forme en cloche). Ceci est en accord avec la réaction de réduction de Sn^{2+} en Sn^0 .

Après cette étape et jusqu'à 1,2 V (12h), on observe une succession de processus monophasés et biphasés, caractérisés respectivement par des profils réguliers ou irréguliers.

Sur le plateau à 0,42 V, la courbe de relaxation de l'intensité a une forme exponentielle caractéristique d'une cinétique gouvernée par la diffusion des ions lithium dans le matériau, obéissant à la loi de Fick, ce qui implique un processus monophasé. Ce même phénomène est observé en recharge à 0,58 V à des courants positifs, la courbe d'intensité évolue en fonction du temps avec un rapport de $1/t^{1/2}$. Pour ces deux paliers, on observe une augmentation (ou décroissance) du courant en valeur absolue puis une évolution exponentielle en fonction du temps, qui confirme la complexité du mécanisme de formation des alliages Li_xSn dans le

domaine de potentiel compris entre 0,4V et 0,8V où les processus biphasés et monophasés coexistent.

La figure 3.8 présente une courbe potentiostatique intensité-potentiel du composite [Sn-0,4BPO₄].

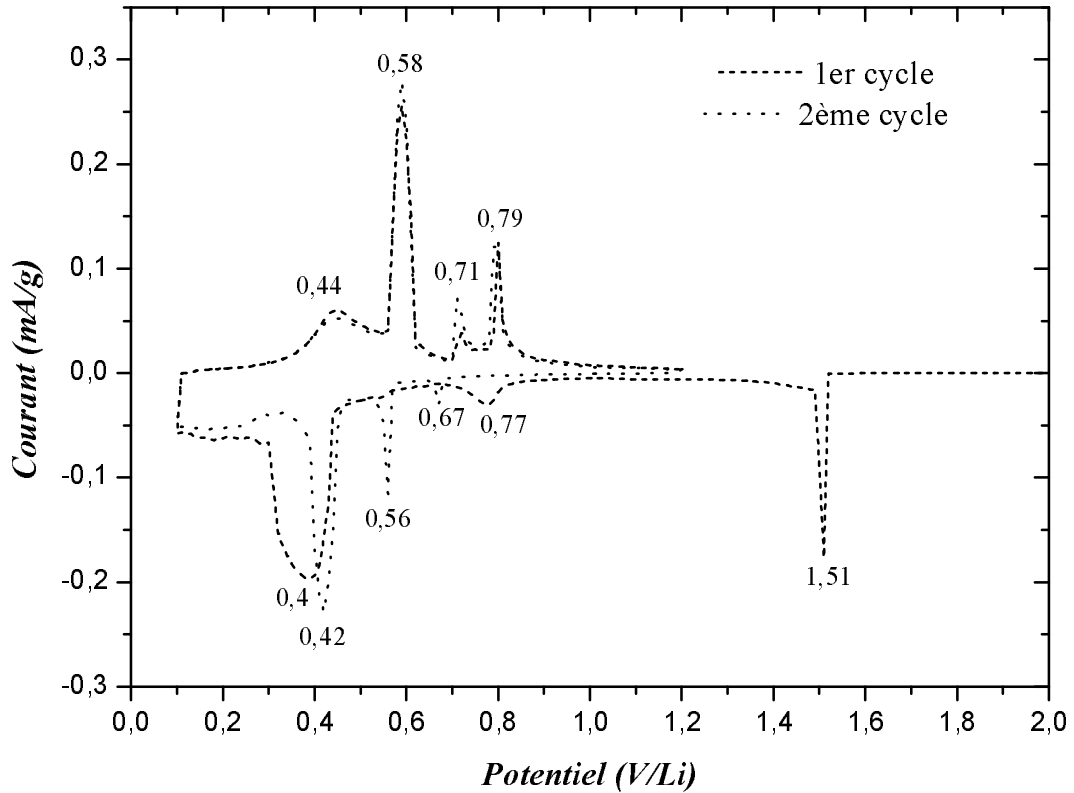


FIGURE 3.8 *Courbe de décharge-charge potentiostatique du composite [Sn-0,4BPO₄] avec un régime par palier de 10 mV/h entre 0,1V et 1,2V*

Elle montre trois pics en première décharge situés aux potentiels 1,51 V, 0,77 V et 0,40 V. Ces valeurs sont comparables à celles déduites de la courbe dérivée de la décharge galvanostatique avec cependant quelques différences sur la forme et les intensités. Le pic à 0,77 V est plus nettement marqué au premier cycle et le pic à 0,40 V est beaucoup plus large et étalé vers les bas potentiels.

La recharge est caractérisée par le pic large à 0,44 V et trois pics fins vers 0,58 V, 0,71 V et 0,79 V. Le pic à 0,58 V correspondant à la formation de LiSn est très intense.

Les pics observés en mode potentiostatique ne montrent pas de différences significatives par rapport à ceux obtenus en mode galvanostatique (fig. 3.2) pour le même matériau à régime C/10. Pour ce matériau, le mode galvanostatique en régime C/10 permet d'atteindre un quasi-équilibre thermodynamique.

3. Spectroscopie d'impédance électrochimique

3.1 Principe, dispositif et conditions d'enregistrement

3.1.1 Principe

La spectroscopie d'impédance permet de tester la réponse d'un objet à une impulsion modulée en voltage ou en courant à des fréquences différentes. Elle permet ainsi de séparer les processus les plus rapides, qui donnent une réponse aux fréquences élevées, des processus lents qui donnent une réponse aux fréquences basses. Une description du principe de la technique est présentée en annexe.

Cette technique repose sur le fait que les différents processus (transfert de charge, diffusion, adsorption...) peuvent être assimilés à des circuits électriques équivalents (résistance, capacité...). Ces circuits ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de l'électrode. L'attribution des différents processus au spectre d'impédance est une question assez discutée. En général, cette attribution passe d'abord par le choix d'un circuit équivalent qui ajuste « au mieux » les spectres expérimentaux, en attribuant ensuite les éléments du circuit à des éléments physiques à l'intérieur de la cellule: le tout est extrêmement délicat et souvent sujet à controverses.

Plusieurs types de représentation des mesures d'impédance complexe peuvent être utilisés. Nous allons représenter les spectres d'impédance en diagramme de Nyquist qui consiste en un tracé de la partie imaginaire en fonction de la partie réelle.

3.1.2 Dispositif et conditions d'enregistrement

Les matériaux sont testés dans des cellules de type Swagelok, qui sont reliées à un potentiostat de type VSP (*BioLogic*) piloté par un logiciel *EC-lab* qui permet de coupler différentes techniques électrochimiques.

La technique d'impédance est couplée avec la technique GITT qui consiste à appliquer un palier de courant constant à un régime de C/30 (1 lithium en 30 heures) pendant un laps de temps suivi d'une période de relaxation. L'enregistrement des spectres d'impédance se fait en continu toutes les 90 minutes ce qui correspond à 0,05 Li insérés. Chaque diagramme d'impédance est enregistré sur un domaine de fréquence allant de 100 KHz à 138 mHz et comporte 6 points de mesure par décade.

Les spectres sont exploités à l'aide du programme de traitement *ZSimpWin* version 3.21.

3.2 Résultats et analyses

Cette étude préliminaire a pour objectif de différencier les différents phénomènes s'opérant dans le matériau composite au cours de l'insertion électrochimique du lithium. L'étude des graphes d'impédances sera donc qualitative et descriptive des phénomènes et nous permettra de tirer quelques conclusions élémentaires.

La figure 3.9 montre les diagrammes d'impédance à différents stades de réaction avec le lithium entre $x=0$ Li (matériau de départ à circuit ouvert OCV) et $x=4,4$ Li (matériau en fin de décharge). Sur le même graphe est représentée la courbe de décharge galvanostatique GITT (courbe bleu) en régime C/30 avec des intervalles de relaxation imposés toutes les 30 min pour permettre une mesure d'impédance.

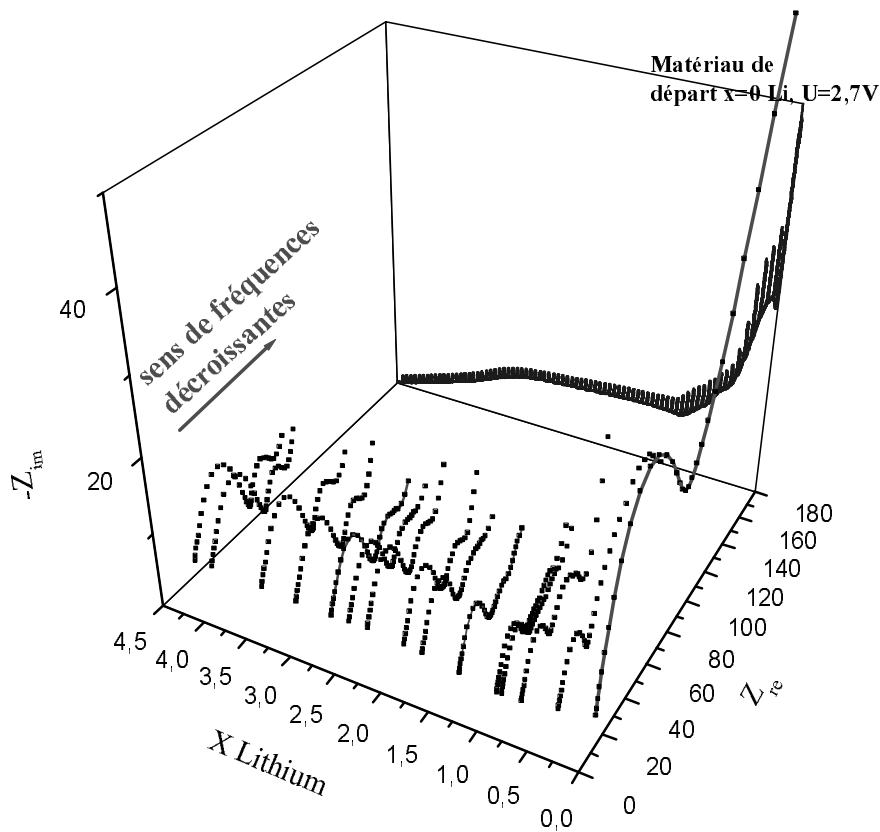


FIGURE 3.9 Diagrammes d'impédance à différents stades d'insertion électrochimique de Li en première décharge. Représentation en 3D de Nyquist. La courbe de décharge est représentée en bleu

Pour le matériau de départ à $x=0$ Li, le diagramme présente un arc de cercle de volume important qui s'étale sur le domaine de moyenne (MF) et haute fréquence (HF) (100KHz à quelques Hz) suivi d'une droite en basse fréquence (BF) (inférieure à quelques Hz). Au fur et à

mesure de la réaction avec le lithium, l'arc de cercle diminue en surface et on voit apparaître un nouvel arc bien défini vers $x=0,6$ Li (Fig. 3.10).

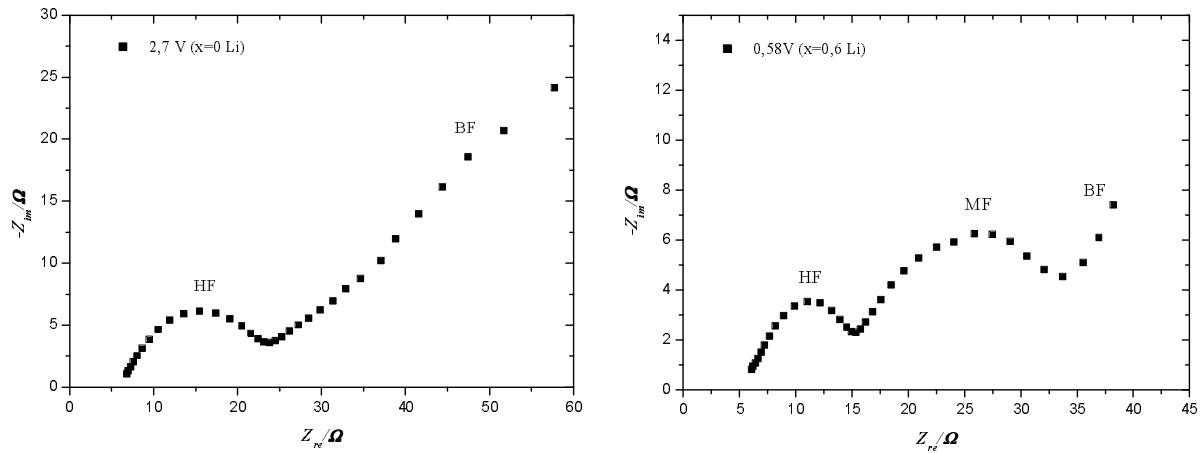


FIGURE 3.10 Diagrammes d'impédance de l'électrode composite avant insertion de lithium (graphe gauche) et après insertion de 0,6Li (graphe droite)

L'arc de cercle hautes fréquences (HF) est généralement attribué aux phénomènes de conduction ionique dans les films de passivation à la surface de graphite. Le second arc observé en moyenne fréquence est dû au transfert de charge de la réaction du lithium en parallèle à la capacité double couche interfaciale. La partie basse fréquence (BF) composée par une droite est habituellement attribuée au phénomène de diffusion des ions lithium dans le matériau actif [141,142].

Nous proposons d'étudier les diagrammes d'impédance dans trois domaines successifs au cours de la décharge. Le choix est fait en fonction des études galvanostatique et potentiostatique précédentes afin de séparer les phénomènes qui ont lieu au cours de la première décharge. On distingue trois domaines:

- Le domaine compris entre 0 Li et 0,5 Li est celui correspondant aux phénomènes de réduction de l'étain II interfacial et de formation de la couche de passivation.
- Le deuxième domaine compris entre 0,6 Li et 2,7 Li, correspond aux plateaux observés vers 0,55 V et 0,42 V.
- La fin de décharge entre 2,7 et 4,4 Li est caractérisée par une décroissance progressive du potentiel.

3.2.1 Le domaine: $0 < x \text{ Li} < 0,5$

La figure 3.11 représente les diagrammes d'impédance de l'électrode composite enregistrés entre 0 et 0,5 lithium au cours de la première décharge.

La surface du premier arc de cercle diminue considérablement entre $x=0$ et $x=0,2$ Li tout en présentant quasiment la même allure. La diminution de la surface du premier arc est la signature d'une diminution de la résistance au sein du matériau. On peut associer cette décroissance à deux phénomènes s'opérant au début de la réaction du lithium avec le matériau, la réduction de l'étain II interfacial qui donne naissance à des nanoparticules de β -Sn, et l'insertion des ions lithium dans la matrice borophosphate, qui vont induire une diminution de la résistance au transfert de charge. Ceci devra être vérifié par des calculs du coefficient de diffusion du Li^+ .

A partir de $x=0,2\text{Li}$, on note le début d'apparition d'une deuxième contribution qui devient nettement marquée à partir de $0,4\text{Li}$. Ceci indique la séparation des phénomènes qui ont lieu aux HF, l'impédance due à la couche de passivation SEI et aux MF, le phénomène de transfert de charge entre le lithium et l'élément actif, l'étain.

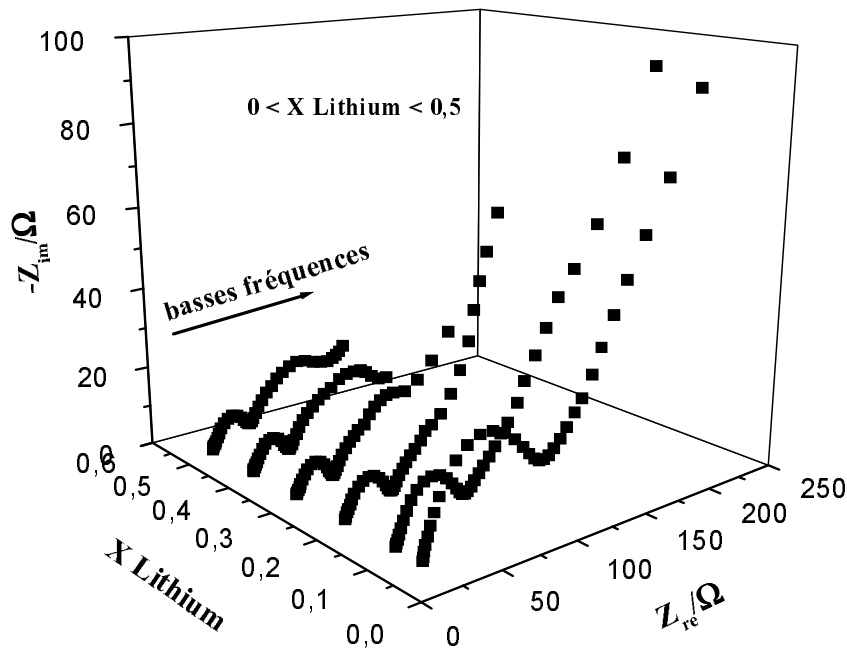


FIGURE 3.11 Diagrammes d'impédance de l'électrode composite au cours de la première décharge entre 0 et 0,5 lithium

Le deuxième arc de cercle formé dans la partie HF, pratiquement invariant au cours de la réaction avec le lithium, est probablement associé à la formation de la SEI dans ce domaine vers $0,5\text{Li}$ ($0,75$ V).

3.2.2 Le domaine: $0,6 < x \text{ Li} < 2,7$

Sur la figure 3.12 sont représentés les diagrammes d'impédance du matériau d'électrode composite à différents stades de réaction avec le lithium entre $x=0,6\text{Li}$ et $x=2,7\text{Li}$. On constate

que la surface de l'arc MF décroît très fortement entre 0,6 et 1,2Li et se stabilise entre 1,2 Li et 2,7 Li. L'arc HF décroît légèrement dans le domaine 0,6-1,2Li avec un déplacement de la fréquence de relaxation (fréquence au maximum de l'arc) vers des valeurs plus élevées. Il croit à nouveau jusqu'à 2,2Li où il se stabilise. Le diagramme d'impédance, pratiquement invariant entre 2,2 et 2,7 Li, fin du plateau à 0,42 V, pourrait correspondre à la formation des alliages de compositions voisines dans ce domaine.

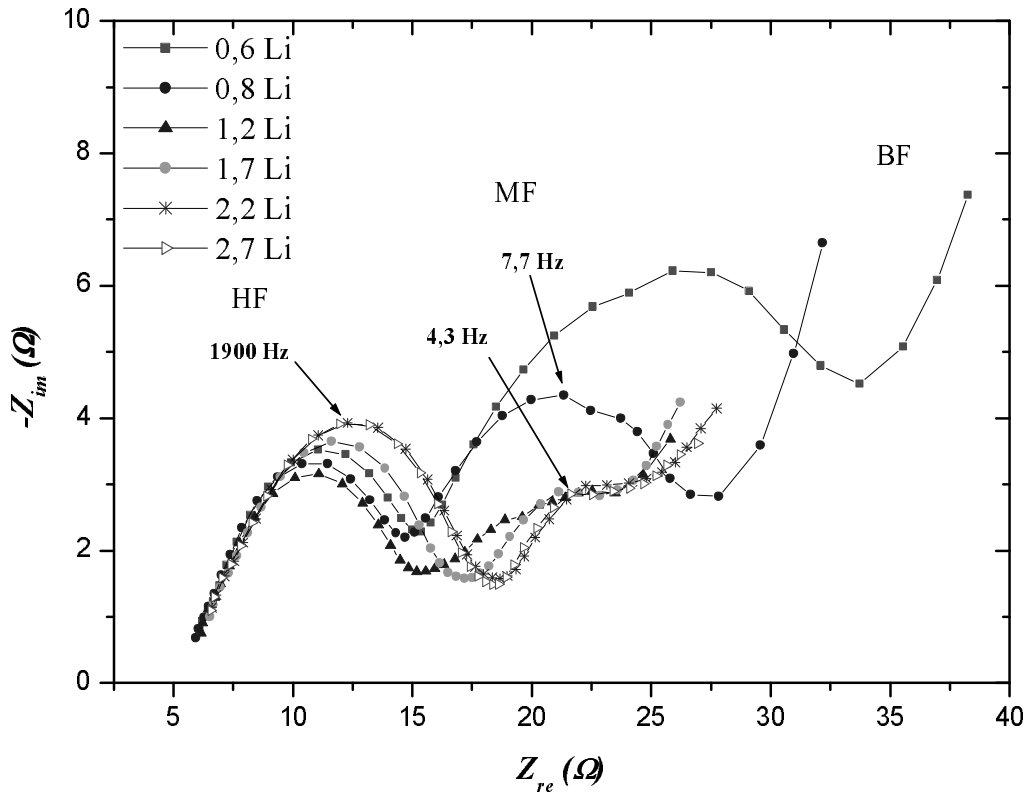


FIGURE 3.12 Diagrammes d'impédance de l'électrode composite au cours de la première décharge entre 0,6 et 2,7 lithium

Notons également que la partie BF caractéristique de la diffusion des ions lithium dans le matériau est fortement influencée par les changements de l'arc MF.

3.2.3 Le domaine: $2,7 < x \text{ Li} < 4,4$

Après le large palier à 0,42 V observé dans l'étude précédente, la courbe de fin de décharge présente une forme en "S" entre 2,7 et 4,4 Li. La figure 3.13 représente les diagrammes d'impédance enregistrés à différents points de ce domaine.

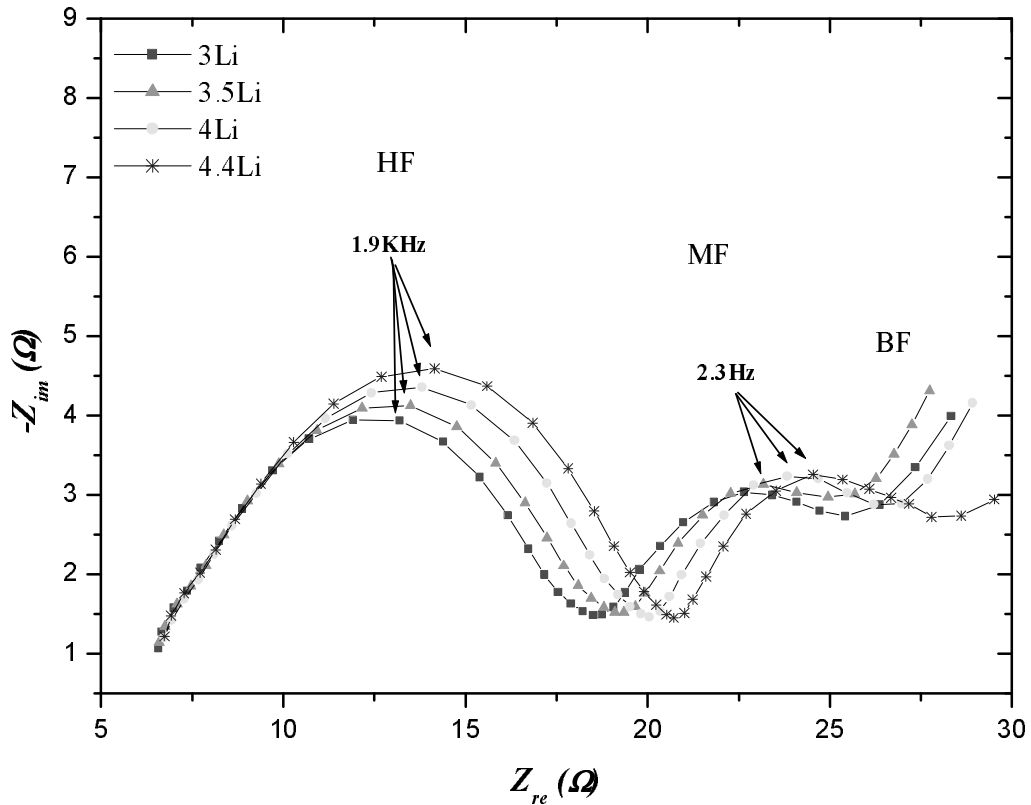


FIGURE 3.13 Diagrammes d'impédance de l'électrode composite au cours de la première décharge entre 3 et 4,4 lithium

On constate que la surface de l'arc de cercle HF continue à augmenter après 3 lithium, l'arc MF croît également et se déplace vers des résistances plus élevées. On peut dire à partir de ces résultats que le matériau d'électrode devient plus résistif au transfert de charge en fin de décharge.

3.3 Conclusion

Pour conclure, le début d'insertion des ions lithium dans le matériau composite s'accompagne d'une forte modification du diagramme d'impédance du matériau lithié par rapport à celui du matériau de départ. On note la diminution brutale de la surface de l'arc aux moyennes fréquences et l'apparition d'un nouvel arc de cercle vers les hautes fréquences. Ceci est en accord avec la réduction de l'étain II interfacial et la formation de la couche de passivation vers 0,75V.

Les deux parties MF et BF associées à la réaction de transfert de charge dans le matériau (insertion du lithium) et au transport de Li^+ sont fortement modifiées au début de la formation des alliages Li-Sn (après 0,6 Li) ce qui semble indiquer une variation brutale des conditions de transfert et de diffusion des ions Li^+ dans le matériau au cours du processus de formation des alliages Li_xSn .

B. ÉTUDE DU MÉCANISME ÉLECTROCHIMIQUE

Dans cette partie nous proposons de compléter l'étude du comportement électrochimique du matériau composite en utilisant la spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn réalisée *in situ* dans des batteries plastiques de type PLiONTM. Une étude complémentaire *ex situ* en cellules Swagelok a été menée parallèlement et couplée à la diffraction des rayons X et la spectroscopie d'absorption X.

Pour étudier ce mécanisme électrochimique, il est nécessaire de connaître les caractéristiques des différents alliages Lithium-étain susceptibles de se former au cours du processus électrochimique.

1. Alliages Li-Sn

1.1 Diagramme de phases

Le diagramme d'équilibre du système Li-Sn a été largement étudié [143,144,145,146,147,148,149,150,151]. Dans leur étude publiée en 1991 [152], Wen et Huggins ont confirmé l'existence de sept phases intermédiaires: Li_2Sn_5 , LiSn , Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, Li_7Sn_2 et $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$. Le diagramme d'équilibre présenté dans la figure 3.16 montre qu'il n'existe pas de solutions solides primaires. Dans des conditions normales de température et de pression il n'y a pas de solubilité du lithium dans l'étain ni de l'étain dans le lithium.

Deux phases stables existent à température ambiante, l'une riche en étain (Li_2Sn_5 ; 71,4% Sn) se décompose avant de fondre à 326°C, et l'autre riche en lithium ($\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$; 18,5% Sn) fond à 765°C. Dans le domaine situé vers 30% en étain, trois phases de compositions très voisines, à fusions non congruentes seront difficiles à caractériser séparément à température ambiante. Il s'agit de $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ (27,7% Sn), Li_5Sn_2 (28,5% Sn) et Li_7Sn_3 (30% Sn) dont les structures constituées de couches d'atomes de Li ne diffèrent que par le nombre d'atomes d'étain insérés dans les couches sous forme de groupements triatomiques, diatomique ou d'atomes isolés, en fonction de la composition (annexe E).

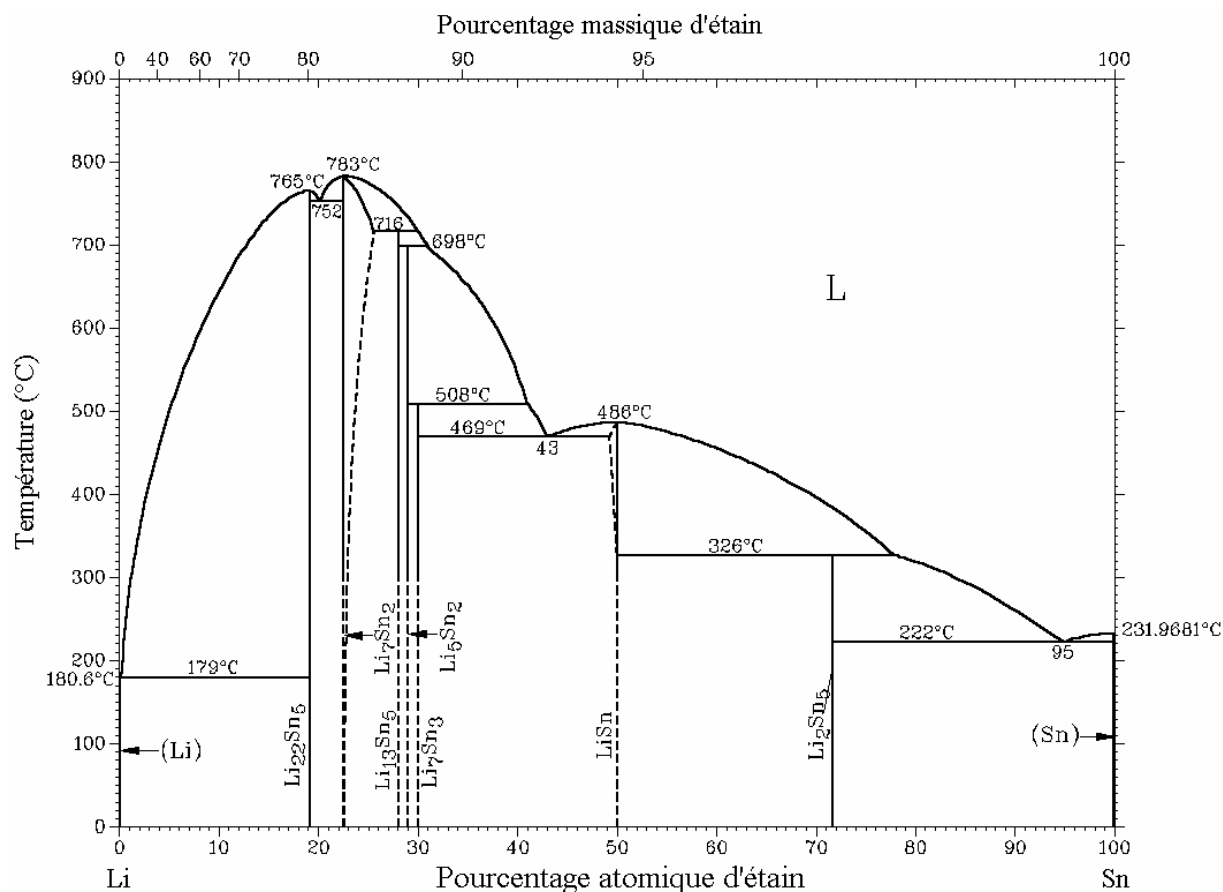


FIGURE 3.16 Diagramme d'équilibre du système lithium-étain [152]

On note finalement, que les phases $LiSn$ (50% Sn, $T_f=486^\circ C$) et Li_7Sn_2 (22,2% Sn, $T_f=783^\circ C$) présentent un domaine de composition variable au dessus de $400^\circ C$ et des fusions congruentes se situant à $486^\circ C$ pour $LiSn$ et $783^\circ C$ pour Li_7Sn_2 .

1.2 Les cartographies Mössbauer

Les spectres Mössbauer de ^{119}Sn des différents alliages synthétisés par mécanosynthèse ainsi que les diffractogrammes sont présentés en annexe.

Les valeurs des paramètres hyperfins correspondants aux alliages Li-Sn sont récapitulées dans le tableau 3.2 [153].

Alliage	Site/impureté	δ (mm/s)	$ \delta $ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	C.R. (%)
β -Sn	4a	2,56	2,56	0,29	0,91	100
Li_2Sn_5	8i	2,49	2,46	0,42	0,93	80
	2d	2,36		0,78	0,92	20
LiSn	2m	2,38	2,38	0,43	0,93	67
	1a	2,38		0,91	0,95	33
Li_7Sn_3	2e	2,19	2,02	0,82	0,95	31
	2e/2e	1,94		0,86	0,90	64
Li_5Sn_2	6c	2,01	2,01	0,69	0,94	87
$\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$	1a	1,86	2	0,48	0,91	20
	2d/2d	2,07		0,58	0,89	80
Li_7Sn_2	4i	1,84	1,9	0,28	0,96	50
	4h	1,96		1,13	0,89	50
$\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$	16e/16e/24f/24g	1,83	1,83	0,31	0,97	100

TABLEAU 3.2 Paramètres affinés correspondant aux spectres Mössbauer de ^{119}Sn enregistrés à température ambiante des phases Li_xSn obtenues par broyage mécanique après recuit : déplacement isomérique par rapport à BaSnO_3 (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur de raie à mi-hauteur (Γ), contribution relative (C.R.)

Pour une meilleure exploitation des résultats de l'étude par spectroscopie Mössbauer des alliages Li-Sn, deux diagrammes ont été établis et résument l'évolution des paramètres hyperfins en fonction du rapport Li/Sn [154].

La figure 3.17 représente l'évolution du déplacement isomérique moyen en fonction de la composition globale de l'alliage Li_xSn . Ce diagramme nous permettra de suivre très exactement l'évolution du matériau composite et la formation des différents alliages au cours de l'insertion électrochimique du lithium grâce au déplacement isomérique.

Le tracé montre l'existence de deux zones:

- ✚ Le domaine des alliages riches en étain: $2,3 < \delta (\text{Li}_x\text{Sn}) < 2,5$ mm/s

Dans ce domaine, le déplacement isomérique diminue lentement avec le nombre de lithium et reste proche de la valeur mesurée pour β -Sn. Ces valeurs correspondent à l'existence d'un nombre important de liaisons Sn-Sn (6 et 4) de longueurs homogènes et en moyenne plus courtes quand le taux de lithium augmente.

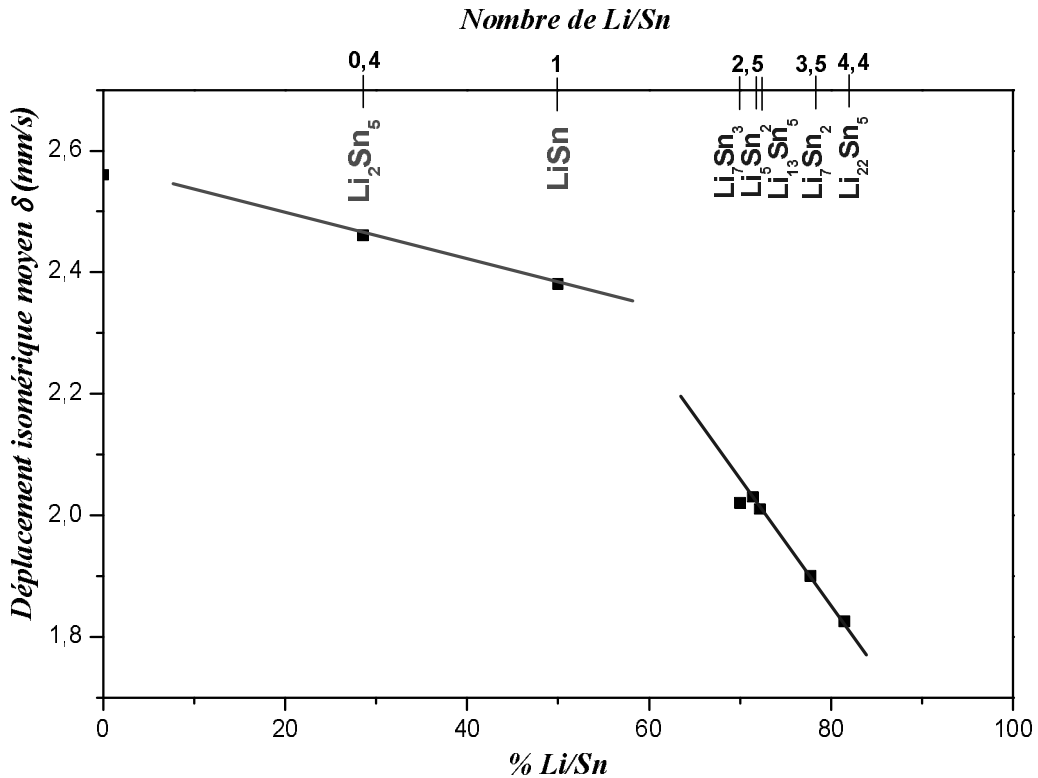


FIGURE 3.17 Déplacement isomérique moyen en fonction du taux de lithium pour les alliages cristallisés Li_xSn

⚡ Le domaine des alliages riches en lithium: $1,8 < \delta (\text{Li}_x\text{Sn}) < 2,2 \text{ mm/s}$

Dans cette partie le déplacement isomérique moyen est beaucoup plus faible et diminue très fortement, en accord avec la diminution du nombre et de la longueur des liaisons Sn-Sn au détriment des liaisons Li-Li, dont les longueurs moyennes sont réparties en deux séries de valeurs distinctes (3,3 Å et 2,8 Å).

La figure 3.18 représente l'éclatement quadripolaire en fonction du déplacement isomérique pour chacun des sites des alliages Li-Sn. A partir de ces données, le diagramme est construit en délimitant les deux zones caractérisant des phases riches en étain ou riches en lithium.

On remarque que les environnements riches en Sn sont moins distribués en valeur de l'éclatement quadripolaire (Δ). C'est l'influence du rapport Li/Sn dans un environnement mixte Li_xSn qui conduit à une augmentation de ce paramètre. On peut noter également que la position du site unique de Li_5Sn_2 repère une position moyenne entre la zone 1 et la zone 2 des environnements riches en Li et que la phase Li_7Sn_3 , limite entre les phases riches en Sn et les phases riches en Li sur le premier diagramme (figure 3.17), a un site dans le domaine riche en Li et un site dans le domaine riche en Sn.

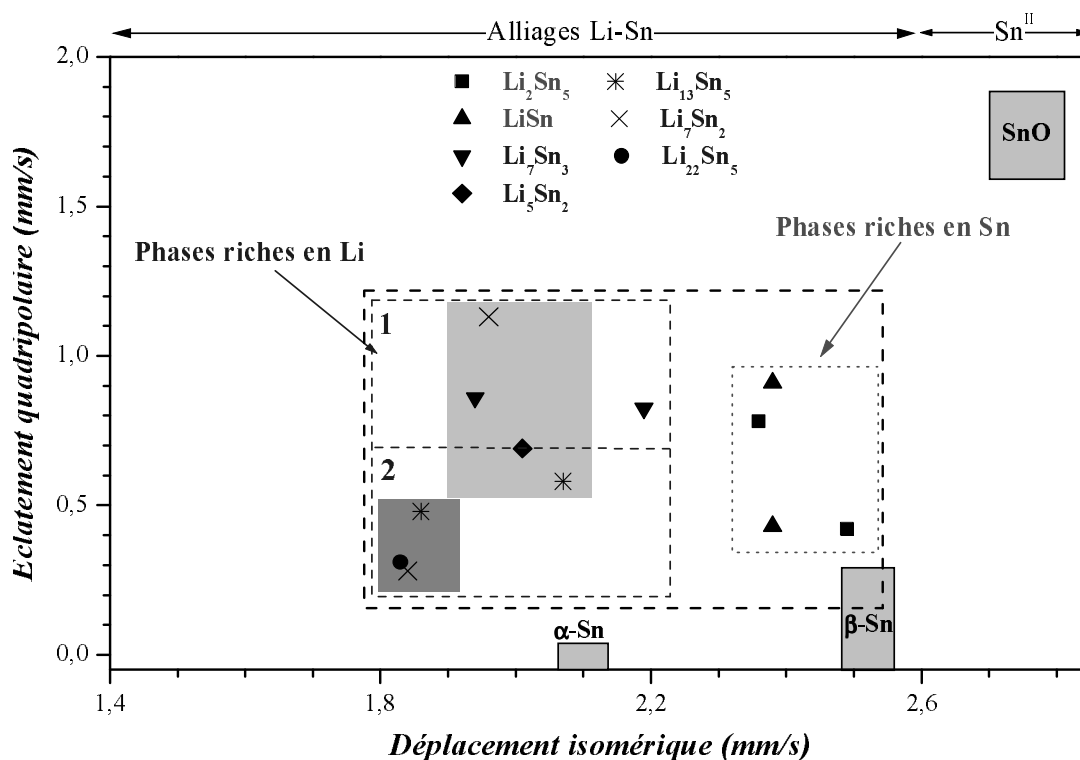


FIGURE 3.18 Schéma des domaines d'existence des différentes phases Li_xSn préparées par broyage mécanique

Ces deux diagrammes seront utilisés pour la suite de ce chapitre où nous allons étudier le mécanisme électrochimique mis en jeu lors de la réaction du lithium avec le matériau composite $[\text{Sn}-0,4\text{BPO}_4]$.

2. Etude *in situ* du composite par spectroscopie Mössbauer

L'étude *in situ* par la spectroscopie Mössbauer permet de suivre en temps réel l'évolution du matériau d'électrode durant le processus d'oxydoréduction et de mettre en évidence les intermédiaires réactionnels susceptibles de se former au cours de la réaction de Li^+ avec le matériau composite $[\text{Sn}-0,4\text{BPO}_4]$.

Cette technique sélective et très performante a été employée pour la détermination des mécanismes réactionnels pour les matériaux anodiques à base d'étain [155,156,157,158,159].

Le cyclage électrochimique et l'enregistrement des spectres Mössbauer est réalisé grâce à une batterie obtenue en utilisant la technologie Lithium Ion (PLiON) Bellcore [160,161]. Cette batterie a été fabriquée au Laboratoire de Réactivité et Chimie du Solide (LRCS-UMR 6007-CNRS) de l'Université Picardie Jules Verne à Amiens.

2.1 Dispositif expérimental et conditions d'enregistrement

La technologie PLiON permet de réaliser des batteries flexibles à partir des matériaux en poudres en utilisant des polymères. Son assemblage est basé sur la mise en contact puis laminage de films des différents éléments constituant la batterie (électrode, séparateur) permettant un très bon contact entre ceux-ci. Chacun des films plastiques est un mélange de poudres de matériau d'électrode, de carbone, de plastifiant et de polymère. Le détail technique de la préparation d'électrode et la fabrication est présenté en annexe.

La batterie plastique très mince est composée d'éléments légers permettant au rayonnement γ de traverser les couches sans perte d'intensité (énergie de transition $1/2 \rightarrow 3/2$; 23,87 KeV) et donc d'analyser le matériau d'électrode à base d'étain au cours de la décharge et la charge électrochimique.

La batterie est fixée sur un porte échantillon en plomb et placée dans le spectromètre entre la source et le détecteur. Les deux électrodes positive et négative sont ensuite branchées au moyen de deux "tête crocodile" au Mac pile pour lancer le programme de décharge ou charge électrochimique. La figure 3.20 montre les photos du dispositif expérimental mis en place pour l'enregistrement *in situ* des spectres Mössbauer à température ambiante.



FIGURE 3.20 *Montage expérimental pour une étude in situ par la spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn : Batterie plastique (gauche) et Spectromètre Mössbauer en mode transmission (droite)*

La première décharge et charge de la batterie a été effectuée à un régime de C/30 (1 lithium en 30 heures), et une procédure d'enregistrement automatique permet l'enregistrement *in situ* d'un spectre toutes les 6 heures, correspondant à la réaction de 0,2Li avec le matériau.

2.2 Résultats et analyses

La figure 3.21 représente la courbe du premier cycle électrochimique de la batterie plastique contenant une électrode positive à base du matériau composite [Sn-0,4BPO₄]. Elle montre qu'une quantité de 3,7 lithium a réagi avec le matériau dont 2,2 lithium sont restitués durant la recharge.

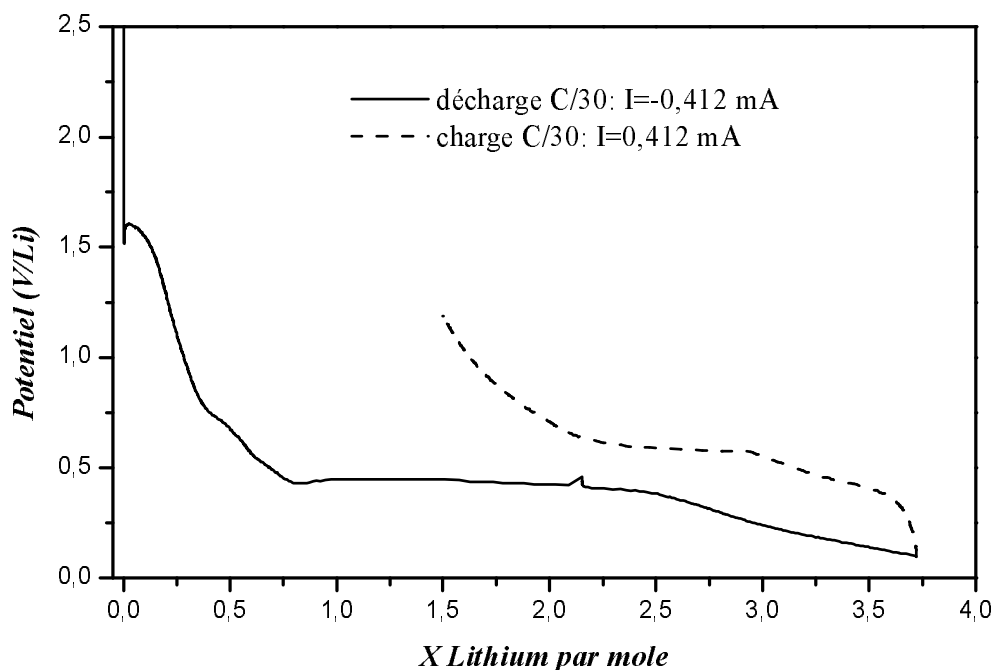


FIGURE 3.21 *Décharge et charge galvanostatique de la batterie plastique à C/30 entre 0,1 et 1,2 V*

En comparant cette courbe avec celle obtenue pour le même matériau testé en cellule Swagelok on constate que le premier plateau en décharge vers $\sim 0,4$ V est plus court et le nombre de lithium ayant réagi est moins important. En recharge on restitue moins de lithium et on voit disparaître les paliers à 0,70 V et 0,77 V (figure 3.12).

Ces résultats peuvent être expliqués par la méthode de mise en forme de l'électrode dans la batterie. En fait, la technologie plastique modifie la distribution du matériau actif à la surface de l'électrode entraînant une réactivité différente de celle observée pour le même matériau testé en cellule Swagelok.

L'ensemble des spectres enregistrés au cours de la première décharge et la recharge est représenté sur la figure 3.22.

L'analyse des spectres enregistrés au cours de la décharge montre une évolution vers des déplacements isomériques plus faibles, qui caractérisent la formation d'alliages Li_xSn , avec un

faible élargissement des spectres que l'on peut associer à une nature nanométrique des alliages formés électrochimiquement après réaction du lithium avec l'étain.

Au cours de la charge, on constate un déplacement des spectres vers des valeurs de déplacement isomérique élevées pour former en fin de recharge ($x=1,6\text{Li}$) une espèce dont le spectre Mössbauer est comparable à celui du matériau de départ ($x=0$).

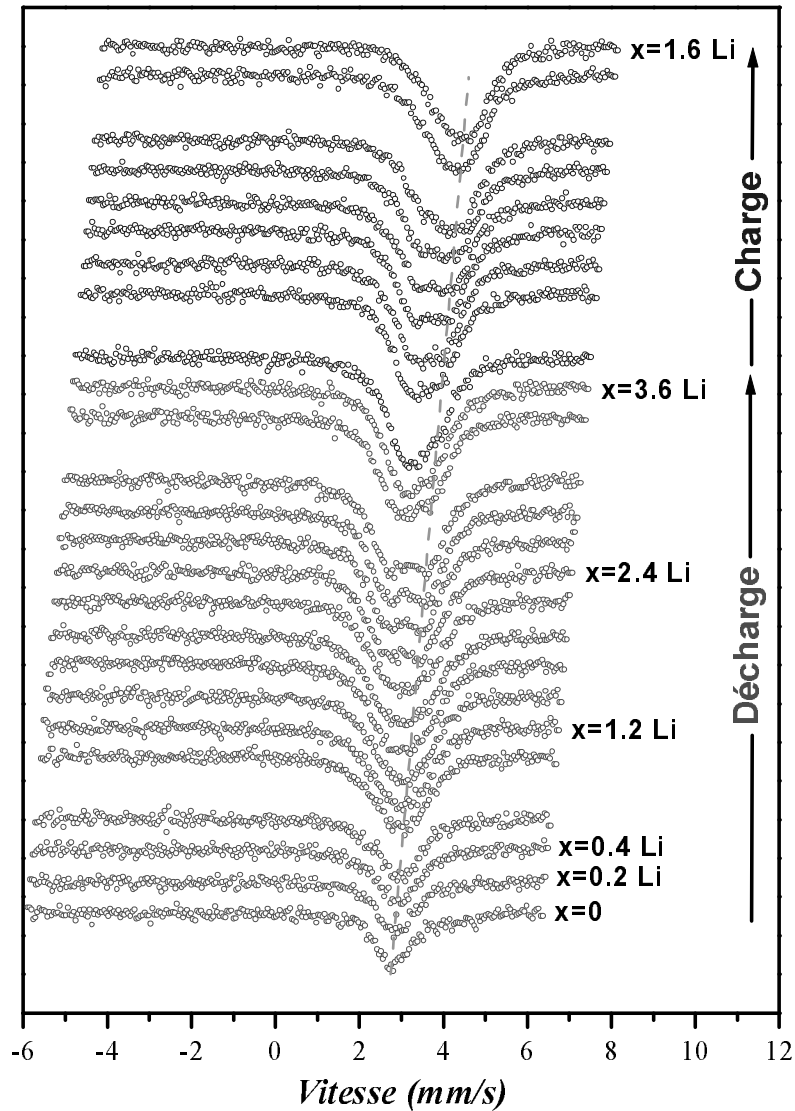


FIGURE 3.22 Evolution des spectres Mössbauer de ^{119}Sn à température ambiante au cours du cycle décharge-charge du matériau composite $[\text{Sn}-0,4\text{BPO}_4]$

Nous proposons d'analyser les spectres enregistrés à trois points différents de la décharge A ($x=0,2 \text{ Li}$); B ($x=0,4 \text{ Li}$); C ($x=3,6 \text{ Li}$) et le spectre en fin de la charge D ($x=1,6 \text{ Li}$).

La figure 3.23 représente les spectres Mössbauer de ^{119}Sn enregistrés *in situ* pour ces quatre valeurs de x .

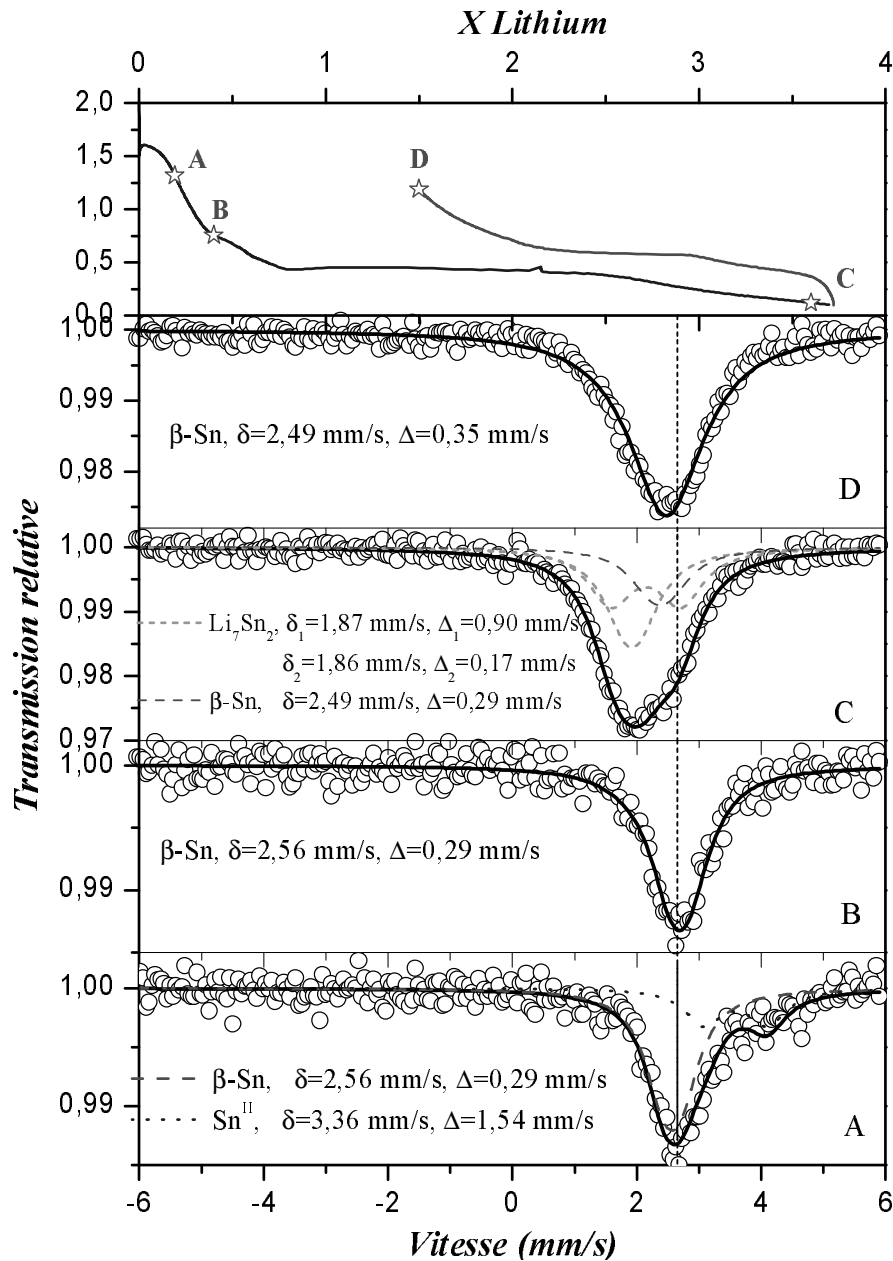


FIG. 3.23 Evolution des spectres Mössbauer de ^{119}Sn à température ambiante aux points $x=0,2$; $x=0,4$ et $x=3,6\text{Li}$ durant la décharge et en fin de la charge $x=1,6\text{Li}$ du matériau composite $[\text{Sn}-0,4\text{BPO}_4]$

Au point A, le spectre est formé de deux sous-spectres; le sous spectre bleu (20% de l'absorption totale) est caractéristique de Sn^{II} lié à l'oxygène dans l'interface amorphe. Sa disparition dès le début de l'insertion correspond au domaine compris entre 1,6 et 0,8 V/Li de la courbe de décharge. Cette espèce disparaît complètement au point B en faveur de l'étain β . Le deuxième sous spectre (rouge) est un doublet non résolu avec un déplacement isomérique (δ) égal à 2,56 mm/s et un éclatement quadripolaire (Δ) de 0,29 mm/s correspondant à de l'étain métallique type β -Sn.

Cette espèce électrochimiquement active conduit à la formation d'un alliage caractérisé par les deux sous spectres verts (point C) ayant pour paramètres hyperfins : $\delta_1 = 1,87$ mm/s, $\Delta_1 = 0,9$ mm/s (pointillés) et $\delta_2 = 1,86$ mm/s, $\Delta_2 = 0,17$ mm/s (trait pointillés) compatibles avec ceux de Li_7Sn_2 . Pour 3,6 Li insérés (point C), la contribution de l'absorption de l'étain métallique (en rouge) est de 23% indiquant une réaction incomplète.

En fin de charge (point D), le spectre obtenu correspond à celui de l'étain métallique avec des paramètres Mössbauer légèrement modifiés ($\delta=2,49$ mm/s, $\Delta=0,35$ mm/s) [156].

On a pu constater que les décharge et charge électrochimiques dans la batterie plastique diffèrent légèrement de celles réalisées en cellule Swagelok. Cependant, cette étude nous a permis d'étudier les processus électrochimiques directement et de suivre leurs évolutions en temps réel, en particulier la diminution continue de l'espèce Sn^{II} et le déplacement progressif du déplacement isomérique vers des valeurs inférieures au cours de la formation des alliages Li_xSn .

Cette étude *in situ* a été complétée par une étude *ex situ* en cellule Swagelok à différents stades de l'insertion de Li. L'analyse des échantillons lithiés a été effectuée par couplage de trois techniques de caractérisations, la spectroscopie Mössbauer, la diffraction des rayons X et l'absorption X.

3. Etude *ex situ* du composite

Pour compléter l'étude *in situ* réalisée dans la batterie plastique, nous allons étudier le mécanisme par point, en utilisant les mêmes conditions de cyclage, dans des cellules Swagelok. Le mécanisme décharge-charge est analysé en couplant les trois techniques de caractérisation, la spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn , la spectroscopie d'absorption X (XANES) au seuil L_1 de l'étain qui permettent d'identifier les modifications de l'atome d'étain et de son environnement local et la diffraction des rayons X caractéristique du réseau.

3.1 Dispositif et conditions d'enregistrement

L'étude *ex situ* est réalisée sur le composite de référence $[\text{Sn}+0,4\text{BPO}_4]$ à différents stades de la décharge et de la charge galvanostatique en utilisant des cellules Swagelok.

La figure 3.24 représente la courbe de décharge-charge électrochimique et les différents points analysés par diffraction des rayons X et spectroscopie Mössbauer.

Nous avons choisi l'étude de huit points afin d'expliquer les différents phénomènes observés dans l'étude galvanostatique; en plus du point A à $x=0$ représentant le matériau de

départ, quatre points ont été étudiés durant la décharge (B;x=0,6Li, C;x=1,2 Li, D;x=2,7Li et E;x=4,4Li) et trois points au cours de la recharge (F;x=3,2Li, G;x=2,4Li et H;x=1,5Li).

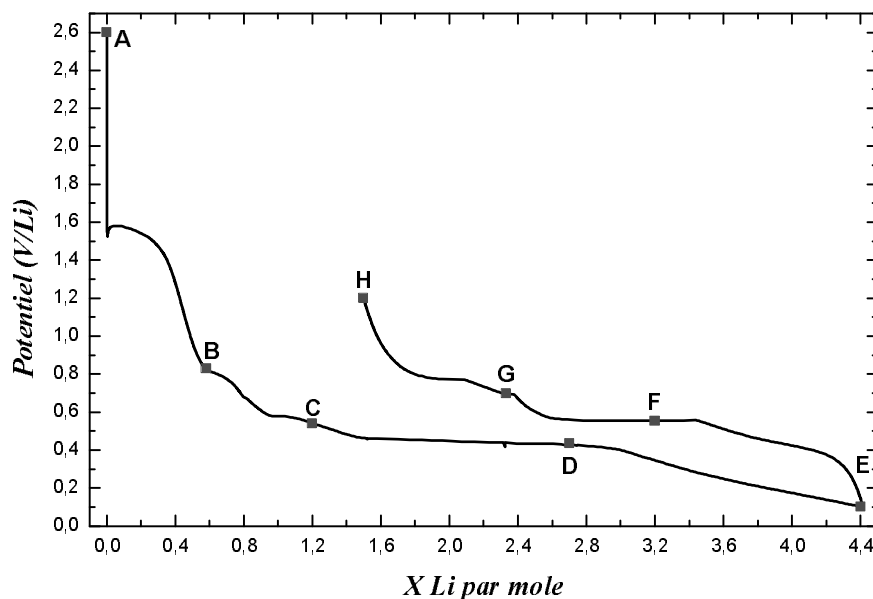


FIG. 3.24 Courbe de décharge-charge galvanostatique du composite $[Sn-0,4BPO_4]$ à C/20 entre 1,2 et 0,1 V. Les lettres en majuscule indiquent les différents points étudiés

Le point B permet d'étudier la composition du matériau après le premier palier à 1,51 V, similaire à celui du verre borophosphate d'étain II, alors que le point C (0,54 V) permettra de nous renseigner sur l'origine des deux premiers changements de pente observés précédemment.

Le point D (0,42 V) permet d'identifier l'intermédiaire formé en fin du large plateau de la première décharge, et la composition finale du matériau composite est identifiée en fin de décharge (point E).

Le point F (0,55 V) nous renseigne sur le phénomène qui domine la montée progressive du potentiel au début de la charge, et le point G (0,69 V) permet de connaître la réaction s'opérant sur le petit plateau intermédiaire, avant la montée progressive du potentiel jusqu'à la fin de la première charge (H).

3.2 Diffraction des rayons X

Pour l'analyse par diffraction des rayons X, les piles, arrêtées à un potentiel et une composition définis, sont ouvertes dans la boîte à gants. Le matériau d'électrode est récupéré pour être déposé sur une plaquette de Pyrex adaptée aux mesures de diffraction X. La plaquette est recouverte d'un film en plastique (polyéthylène) fixé avec de la graisse pour éviter tout contact avec l'atmosphère.

Les figures 3.25 et 3.26 montrent l'évolution des diffractogrammes du composite au cours de la décharge et de la recharge aux différents points.

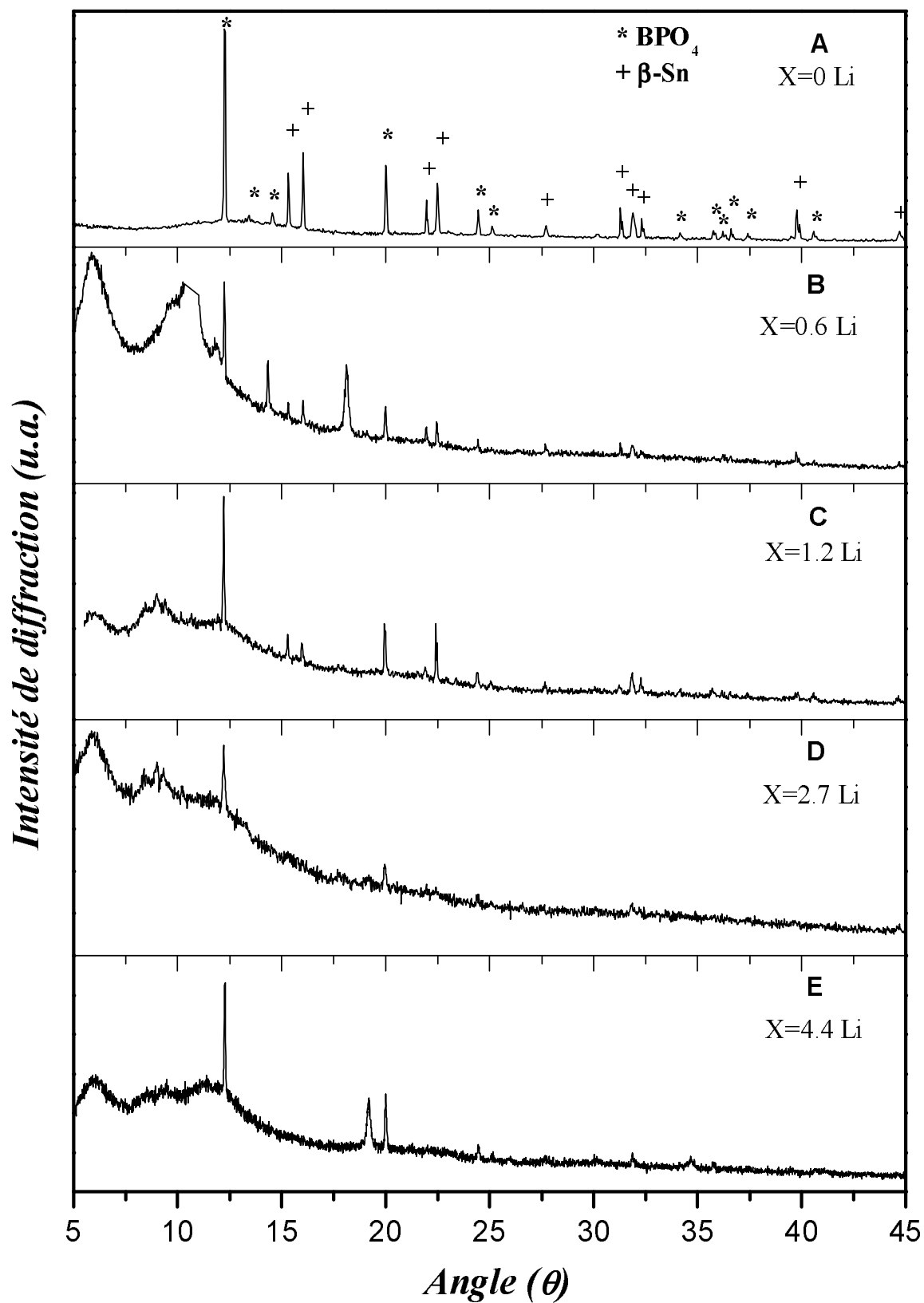


FIGURE 3.25 Evolution des diffractogrammes enregistrés ex situ au cours de la première décharge

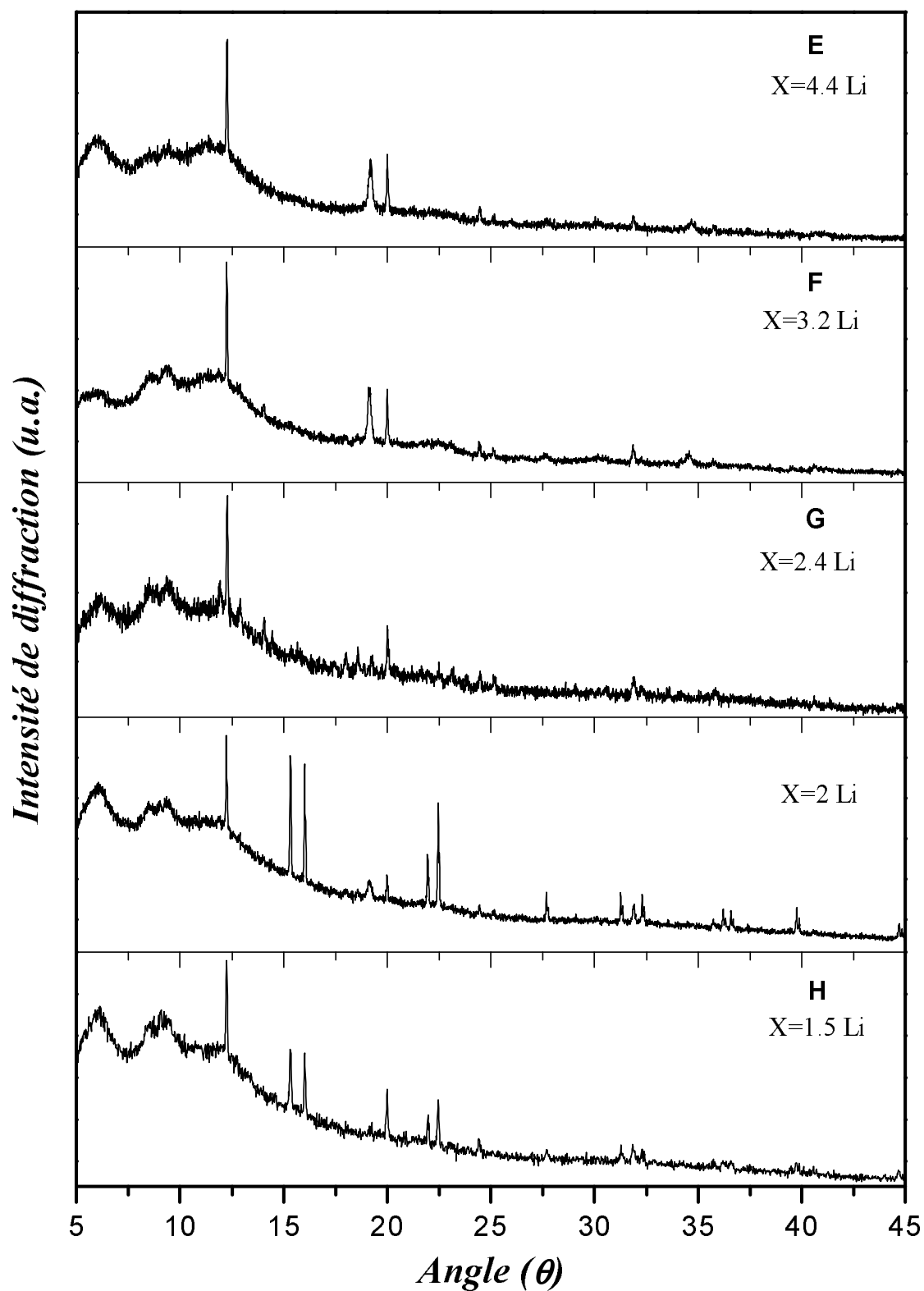


FIGURE 3.26 Evolution des diffractogrammes enregistrés ex situ au cours de la première décharge

Le diagramme de DRX du matériau de départ ($x=0\text{Li}$) montre les pics caractéristiques de $\beta\text{-BPO}_4$ et de l'étain β dont les valeurs de paramètres de maille affinées sont en accord avec les

fiches JCPDS 74-1169 ($a=b=4,332\text{Å}$ et $c=6,64\text{Å}$) et JCPDS 86-2264 ($a=b=5,83\text{Å}$ et $c=3,18\text{Å}$) respectivement.

Pour les échantillons lithiés, les diffractogrammes présentent de larges bandes de diffusion dans le domaine 5° - 15° (θ) dues au film plastique de protection. Le pic, d'intensité et de largeur variables, situé vers $19,20^\circ$ (θ) est dû au liant PTFE.

Les pics les plus intenses du borophosphate, situés vers $12,26^\circ$; 20° ; $24,38^\circ$ et $25,04^\circ$ subsistent tout au long de la décharge. On peut donc conclure que la matrice BPO_4 reste cristallisée durant la décharge. Pour l'étain, l'intensité des pics diminue au fur et à mesure de la réaction avec le lithium. En fin de décharge ils disparaissent complètement, indiquant une réaction complète avec le lithium "inséré" et une amorphisation de l'alliage Li_xSn formé.

En charge, un diagramme de diffraction est enregistré au niveau du dernier palier avant la fin de la charge, qui correspond à 2 Li restants "insérés". Les diffractogrammes montrent une augmentation progressive des pics attribués à l'étain β qui réapparaît en fin de recharge. L'affinement des paramètres de maille à partir des pics de ce dernier donne les résultats suivants: $a=5,840$ (4) Å et $c=3,180$ (3) Å , correspondant à l'étain β quadratique (groupe d'espace I41/amd), sans modifications significatives.

Les paramètres de maille de BPO_4 obtenus en fin de charge (point,H : $a=4,345$ (7) Å et $c=6,645$ (4) Å) sont très comparables à ceux de la matrice de départ qui ne subit donc pas de modifications significatives au cours du processus de décharge/charge.

L'alliage Li_xSn formé en fin de décharge, conduit en fin de recharge à la reformation de l'étain β ; l'amorphisation de l'étain probablement liée à la réduction de taille des particules ne permet pas de suivre très exactement l'évolution du matériau d'électrode. Pour atteindre cet objectif, l'étude a été poursuivie par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn associée à une étude en spectroscopie d'absorption X au seuil L_I de l'étain.

3.3 Spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn

Les échantillons analysés par diffraction des rayons X sont ceux qui ont été utilisés pour l'étude par spectroscopie Mössbauer. La poudre, récupérée en boîte à gants est mélangée avec la cellulose et introduite dans des porte-échantillons en plomb de diamètre interne égal à 8 mm et externe de 18 mm. Des fenêtres rondes en plastique sont collées sur les deux faces de la rondelle en plomb pour éviter tout contact avec l'air et ainsi prévenir toute oxydation accidentelle des espèces chimiques.

L'enregistrement des spectres est effectué à température ambiante. Ils sont représentés sur la figure 3.27 et les paramètres hyperfins correspondants sont rapportés sur le tableau 3.3.

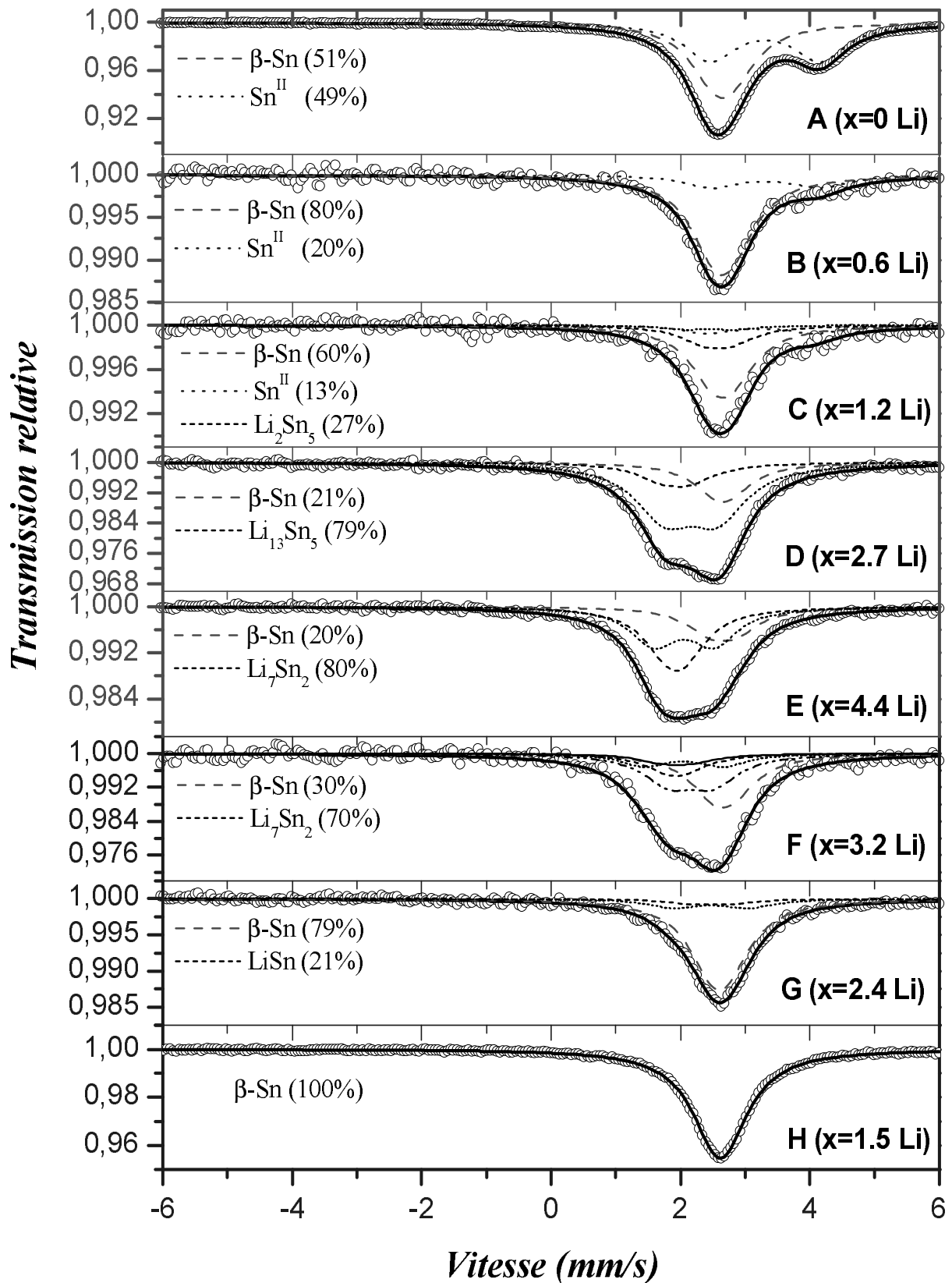


FIGURE 3.27 Spectres Mössbauer de ^{119}Sn enregistrés à température ambiante pour les composés lithiés à différents stades de la décharge et de la charge

Le composé de départ (échantillon A) et la composition à $x=0,6$ Li (échantillon B) présentent deux sous spectres dont les paramètres hyperfins sont relativement proches, mais le pourcentage de Sn^{II} interfacial est réduit de plus de la moitié après "insertion" de 0,6 lithium. A partir de $x=1,2\text{Li}$ (échantillon C), les premiers alliages Li_xSn commencent à se former. L'alliage Li_5Sn_2 est formé à partir de l'étain nanométrique issu de la réduction *in situ* de Sn^{II} et de $\beta\text{-Sn}$ dispersé *ex situ* dans le composite de départ. L'échantillon D ($x=2,7\text{Li}$) montre la disparition simultanée de Sn^{II} et la diminution de l'alliage Li_5Sn_2 formé préalablement au profit de $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$. La diminution de la contribution de l'étain (0) se poursuit. Il ne représente plus que 20% du spectre total et son éclatement quadripolaire faible (0,17 mm/s) traduit de faibles interactions avec le support.

Echantillon	Site	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	C.R (%)	χ^2	Abs.
A (x=0)	Sn(0)	2,56 *	0,29 *	0,91 *	51	0,98	9,36
	Sn(II)	3,22 (1)	1,70 (1)	0,98 (1)	49		
B (x=0,6)	Sn(0)	2,56 *	0,29 *	0,91 *	80	0,47	1,47
	Sn(II)	3,22 (1)	1,68 (1)	1,02 (1)	20		
C (x=1,2)	Sn(0)	2,56 *	0,29 *	0,91 *	60	0,47	1,04
	Sn(II)	3,17 (9)	1,67 (12)	0,91 (1)	13		
	Sn ₁ (Li ₂ Sn ₅)	2,49 (1)	0,42 (1)	0,93 **	22		
	Sn ₂ (Li ₂ Sn ₅)	2,38 (5)	1,16 (9)	0,93 **	5		
D (x=2,7)	Sn(0)	2,56 (3)	0,17 (7)	0,91 (1)	21	0,61	3,15
	Sn ₁ (Li ₁₃ Sn ₅)	1,86 (3)	0,45 (6)	0,96 (1)	16		
	Sn ₂ (Li ₁₃ Sn ₅)	2,07 (1)	0,82 (1)	1,01 (1)	63		
E (x=4,4)	Sn(0)	2,56 (1)	0,40 (3)	0,91 (1)	20	0,52	1,99
	Sn ₁ (Li ₇ Sn ₂)	1,84 *	0,30 (2)	0,87 **	40		
	Sn ₂ (Li ₇ Sn ₂)	1,96 *	0,94 (2)	0,87 **	40		
F (x=3,2)	Sn(0)	2,56 *	0,30 (1)	0,91 *	33	0,57	2,92
	Sn ₁ (Li ₇ Sn ₂)	1,84 *	0,25 (1)	0,94 *	14		
	Sn ₂ (Li ₇ Sn ₂)	1,96 *	1,23 (2)	0,89 *	13		
	Sn ₁ (Li ₁₃ Sn ₅)	1,86 *	0,48 (1)	0,93 (1)	8		
	Sn ₂ (Li ₁₃ Sn ₅)	2,07 *	0,68 (5)	0,95 (1)	32		
G (x=2,4)	Sn(0)	2,51 (2)	0,25 (3)	0,91 (1)	79	0,48	1,56
	Sn ₁ (LiSn)	2,38 (12)	0,64 (14)	0,90 (1)	7		
	Sn ₂ (LiSn)	2,38 (5)	1,16 (9)	0,93 (1)	14		
H (x=1,5)	Sn(0)	2,52 (1)	0,17 (2)	0,98 (1)	100	0,54	4,56

TABLEAU 3.3 Données Mössbauer de ^{119}Sn des composites lithiés à différents stades de la décharge et de la charge: déplacement isomérique par rapport à BaSnO_3 (δ), éclatement quadripolaire (Δ), Largeur de raie à mi-hauteur (Γ), et contributions relatives (C.R) de chaque espèce, * Valeurs imposées, ** Valeurs contraintes à être égales

L'alliage $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ présente des valeurs d'éclatements quadripolaires différentes de celles observées pour les alliages massiques synthétisés par broyage mécanique (tableau 3.2). Ceci est probablement dû à la nature nanométrique de ces intermédiaires réactionnels formés électrochimiquement et à leurs interactions avec la matrice de dispersion.

Après le large palier à 0,42 V, l'alliage $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ s'enrichit en lithium et tend vers une composition voisine de Li_7Sn_2 . En fin de décharge (échantillon E) la contribution relative de l'étain β reste autour de 20%, l'alliage Li_7Sn_2 représente 80%. La nature nanométrique des alliages de structures très voisines est probablement responsable de la forme en "S" de la courbe en fin de décharge.

Le spectre de l'échantillon F analysé au début de la charge ($x=3,2\text{Li}$) montre la diminution de la contribution de Li_7Sn_2 qui passe de 80 à 27% au profit de l'alliage $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ (40%) et de $\beta\text{-Sn}$ (33%).

L'échantillon G représentatif du palier à 0,7V ($x=2,4\text{Li}$) montre la formation de l'alliage LiSn (21%), et une grande contribution de Sn (79%) dont les paramètres Mössbauer ($\delta=2,51$ mm/s, $\Delta=0,25$ mm/s) sont légèrement différents de ceux de $\beta\text{-Sn}$.

En fin de charge, le spectre correspondant à l'échantillon H est traité avec un doublet quadripolaire dont les paramètres hyperfins sont différents de ceux de l'étain β dans le composite de départ. L'étain formé en fin de charge est caractérisé par un déplacement isomérique légèrement inférieur ($\delta=2,52$ mm/s) et un faible éclatement quadripolaire ($\Delta=0,17$ mm/s).

Les paramètres hyperfins des différentes espèces mises en évidence au cours du cycle électrochimique ont été reportés sur le diagramme de référence présenté dans la figure 3.28 où sont définies les différentes zones caractéristiques des alliages synthétisés par mécanosynthèse.

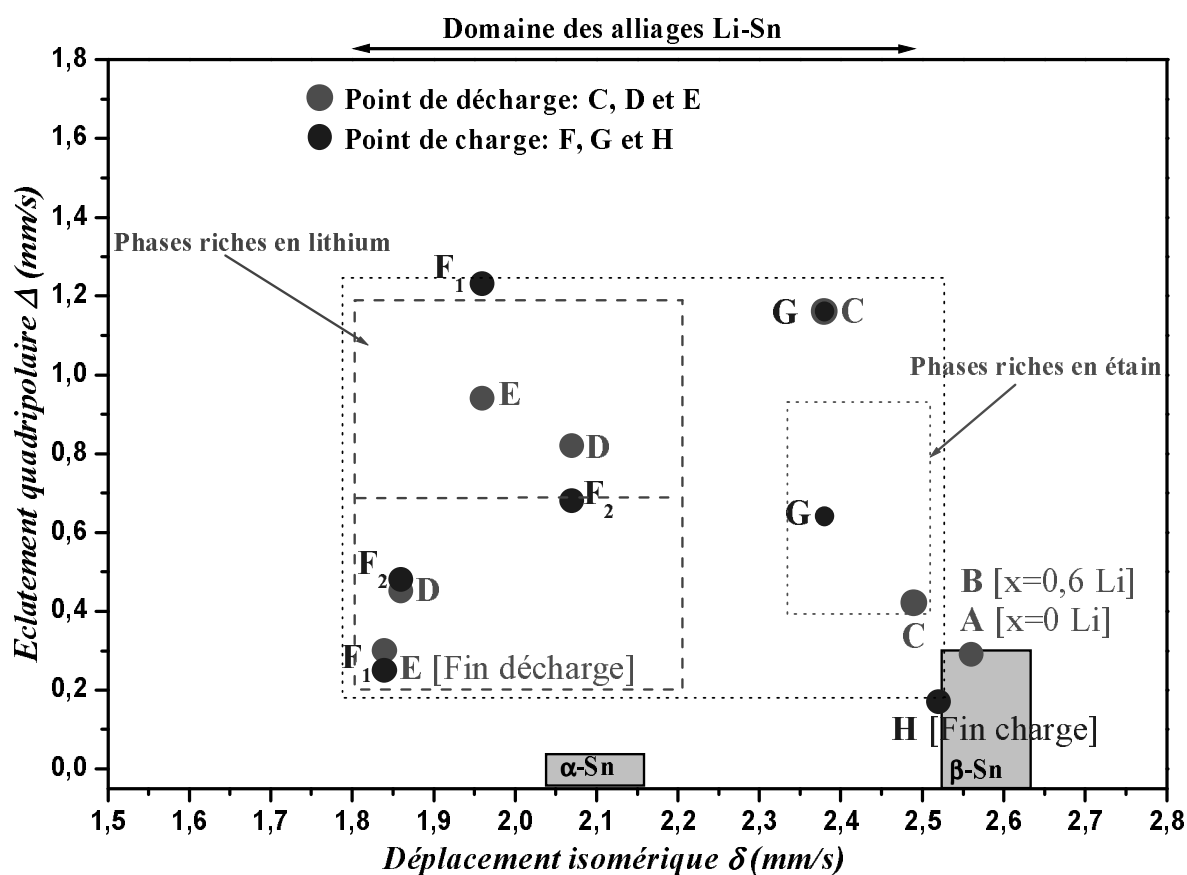


FIGURE 3.28 Schémas des domaines d'existence des différentes phases Li_xSn . Position des différents échantillons analysés en décharge (cercles rouges) et en recharge (cercles bleus)

Le matériau de départ est situé dans la zone de l'étain β et après réaction avec 1,2 Li, il contribue à la formation d'un alliage riche en étain (échantillon C) type Li_2Sn_5 , puis des alliages riches en lithium (échantillons D, E) identifiés comme étant Li_7Sn_2 et $Li_{13}Sn_5$, ce dernier se transforme totalement en fin de décharge (échantillon E) en Li_7Sn_2 .

Au début de la charge (échantillon F), domaine des alliages riches en lithium une partie de Li_7Sn_2 se dissocie pour former l'alliage $Li_{13}Sn_5$ et l'étain β .

Après "désinsertion" de 1,2 Li (échantillon G), on passe directement dans le domaine des alliages riches en étain pour former l'alliage $LiSn$. En fin de charge (échantillon H), l'étain (0) formé se trouve à l'intersection entre le domaine de β -Sn et le domaine des alliages Li-Sn, ce qui rend compte d'une réorganisation du réseau et la persistance de quelques interactions Li-Sn.

Pour résumer l'évolution des paramètres Mössbauer au cours de la décharge et de la charge électrochimique, nous rapportons sur la figure 3.29 la variation du déplacement isomérique moyen en fonction de l'éclatement quadripolaire à différents stades de la décharge et de la charge électrochimique.

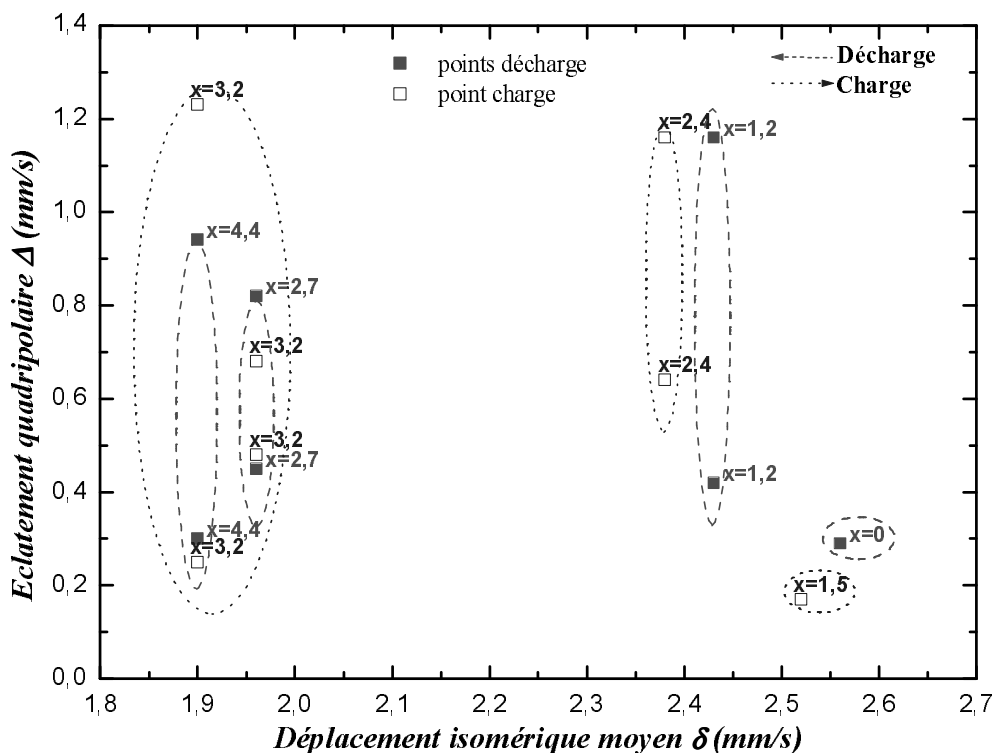


FIGURE 3.29 Evolution des paramètres hyperfins du matériau d'électrode au cours de la décharge (trait rouge) et de la charge (pointillé bleu) électrochimique

Après insertion de 1,2 Li, on observe la formation de l'alliage Li_2Sn_5 qui se transforme directement en $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ sans formation d'alliages intermédiaires. Dans cet alliage, le site 2 de Sn présente un éclatement quadripolaire plus grand que celui de l'alliage massif (0,68 mm/s). La fin de décharge ($x=4,4\text{Li}$), correspond à la formation de l'alliage Li_7Sn_2 avec un éclatement quadripolaire plus faible au deuxième site de Sn, dû probablement à des interactions $\text{Li}_7\text{Sn}_2\text{-Sn}$ avec l'étain qui n'a pas réagi en fin de la première décharge.

Au début de la recharge, on reste dans le domaine des alliages riches en lithium ($\delta=1,90\text{-}1,95$ mm/s), où l'alliage Li_7Sn_2 se transforme en $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ de paramètres plus proches de ceux de l'alliage massif. L'alliage formé en début de recharge se transforme en LiSn , qui se converti totalement en Sn^0 en fin de la charge ($x=1,5\text{Li}$) caractérisé par un déplacement isomérique et un éclatement quadripolaire plus faibles que ceux de l'étain (0) dans le composite de départ.

3.4 Absorption des rayons X (XANES)

L'analyse du seuil L_I de l'étain peut nous renseigner sur l'évolution de la structure électronique locale de l'élément actif lors de l'insertion électrochimique du lithium, et plus

particulièrement sur les densités d'états vides dans la bande de conduction, qui peuvent évoluer lors de "l'insertion" électrochimique du lithium dans le matériau d'électrode.

Les spectres sont enregistrés en mode transmission en utilisant un monochromateur Si(111). La figure 3.30 présente les spectres au seuil L_1 de Sn pour le matériau de départ $[\text{Sn}-0,4\text{BPO}_4]$, l'étain β ($[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$), un point sur la courbe de décharge à $x=0,5\text{Li}$ (B) et le point en fin de la décharge à $x=4,4\text{Li}$ (E).

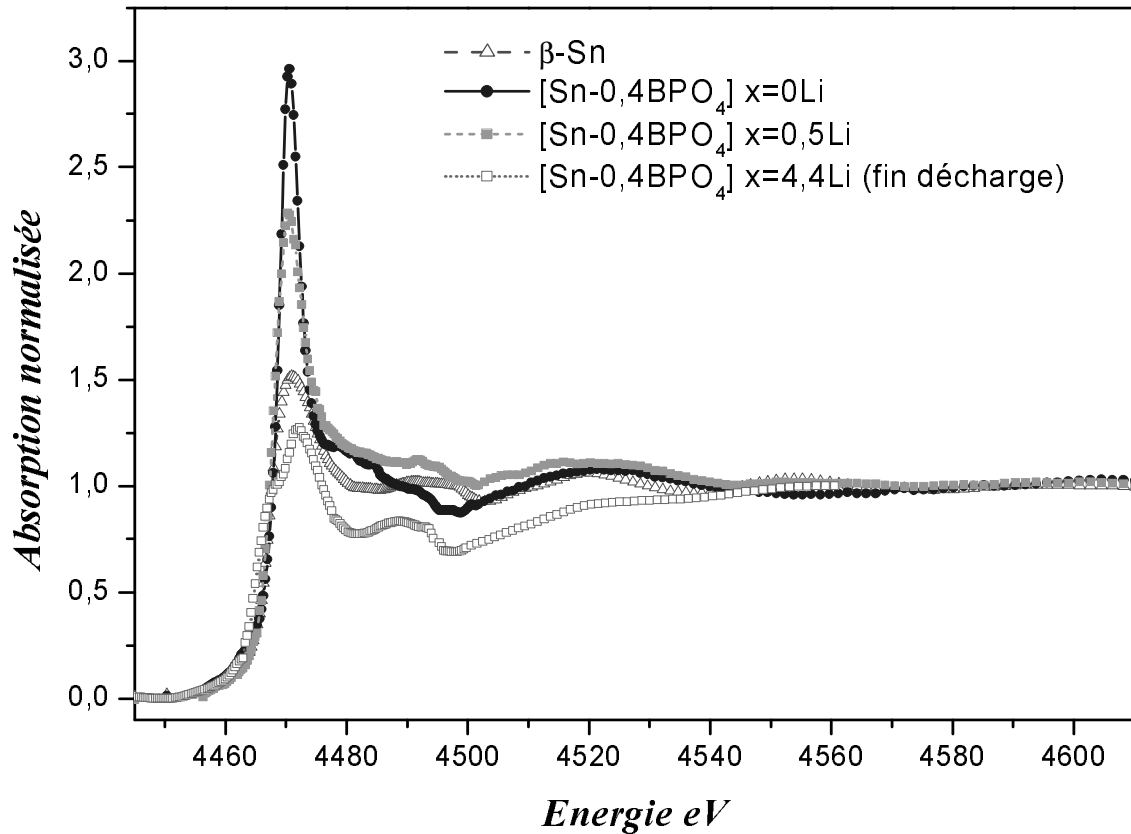


FIGURE 3.30 Spectres d'absorption X au seuil L_1 de Sn du composite de départ et son évolution au cours de la décharge électrochimique comparé à celui de β -Sn

Le spectre enregistré à $x=0,5\text{Li}$ montre une évolution du composite vers l'étain β , caractérisée par une diminution de l'intensité de la raie blanche et une ressemblance dans la deuxième contribution vers 4490 eV due aux transitions dominées majoritairement par les états d . L'insertion électrochimique de lithium correspond au remplissage des états $\text{Sn } 5p$ en bas de la bande de conduction entraînant une diminution de l'intensité de la raie blanche. En fin de la décharge ($x=4,4\text{Li}$), le spectre devient moins intense que celui de β -Sn, et un épaulement apparaît en préseuil.

La figure 3.31 représente la comparaison entre des spectres d'absorption du matériau de départ, le matériau en fin de la décharge et différents points en recharge.

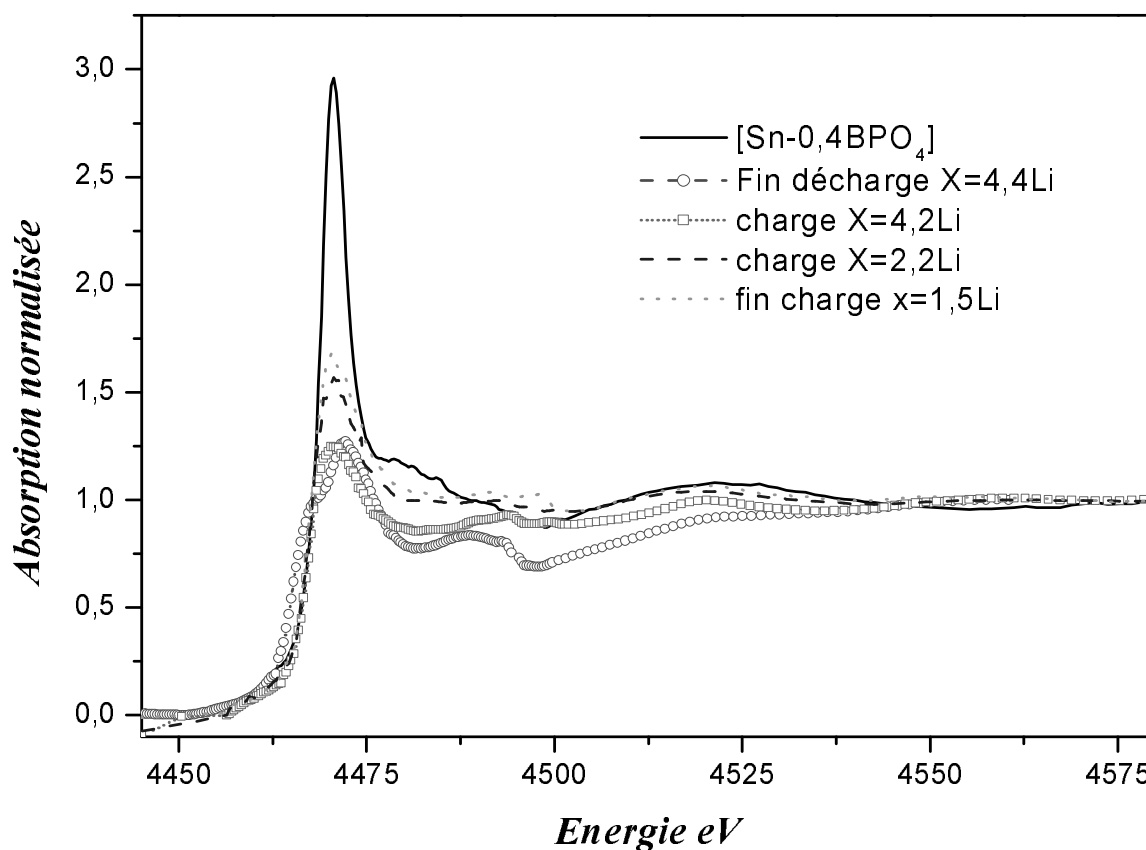


FIGURE 3.31 Spectres d'absorption X au seuil L_1 de Sn du composite de départ et son évolution au cours de la charge électrochimique ainsi que la fin de la décharge

L'analyse des spectres montre une augmentation progressive de l'intensité du pic qui caractérise les transitions des niveaux $2s$ vers les premiers états vides $5p$ accessibles. Ceci rend compte de la diminution du nombre de lithium en interaction avec l'étain qui fait augmenter la densité d'états $Sn\ 5p$ dans la bande de conduction. Le spectre au début de la charge ($x=4,2Li$) montre une disparition de l'épaule observé pour le matériau en fin de la décharge et un déplacement vers les hautes énergies.

3.5 Analyse corrélée des données

Le couplage de toutes ces techniques et l'apport particulier de la spectroscopie Mössbauer nous ont permis de mieux comprendre l'organisation du matériau composite et par la suite de comprendre le mécanisme mis en jeu lors du processus électrochimique.

L'interface amorphe créée entre l'élément électroactif (Sn) et la matrice borophosphate, permet d'avoir de bonnes performances électrochimiques aux premiers cycles avec une capacité massique réversible de 500 mAh/g. Cependant elle est également responsable de la partie

irréversible observée à la première charge, qui s'ajoute à la perte due à la formation de la couche de passivation avec à la dégradation de l'électrolyte.

L'étude *in situ* par spectroscopie Mössbauer sur une batterie plastique ou par différentes techniques (DX, Mössbauer, XANES) sur des cellules Swagelok a permis de comprendre le mécanisme de réaction du lithium avec le matériau d'électrode et de mettre en évidence les intermédiaires réactionnels responsables de la réversibilité du système.

Les études antérieures effectuées au laboratoire sur les alliages lithium-étain, ont permis grâce à la spectroscopie Mössbauer d'établir un système de référence pour suivre l'évolution du matériau au cours du processus redox.

A la décharge, la courbe électrochimique est composée de deux étapes importantes qui conditionnent la réversibilité du système et l'importance de la perte irréversible au premier cycle. La première étape à potentiel élevé (1,51 V/Li) consiste à la réduction de l'espèce étain (II) présente dans l'interface formée entre les particules de la matrice et celles de d'étain β . Cette interface permet un bon accrochage de l'élément électroactif. Cette espèce d'étain II, mise en évidence quantitativement par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn et qualitativement par la spectroscopie d'absorption X au seuil L_I et L_{III} de l'étain, reste présente jusqu'à 1,2 Li insérés pour l'étude *ex situ* dans les cellules Swagelok et disparaît complètement au bout de 0,4 Li pour l'étude *in situ* dans les batteries plastiques. Cette observation illustre l'influence de la technologie de mise en électrode du matériau sur les performances électrochimiques.

La deuxième étape qui commence vers un potentiel de 0,55 V/Li correspond à la formation réversible d'alliages avec l'étain. On a pu constater tout d'abord la formation de l'alliage Li_2Sn_5 pour ensuite passer directement dans la zone d'alliages riches en étain avec formation de $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ sur le large plateau à 0,42 V qui sera à son tour convertit en Li_7Sn_2 en fin de décharge. Dans les conditions imposées la réaction n'est pas totale, une partie de l'étain reste inactive et ne participe pas à la formation d'alliages avec le lithium.

A la recharge, on reforme l'alliage $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ à un potentiel plus élevé que celui de la décharge (0,56 V) qui sera transformé en LiSn vers 0,69 V. En fin de charge on reforme l'élément actif Sn^0 est formé. Les données Mössbauer ont montré que cette espèce Sn^0 est différente de $\beta\text{-Sn}$ de départ à cause d'une restructuration du matériau composite et l'existence de lithium dans l'environnement de l'étain en liaison soit avec la matrice borophosphate, (pour remplacer l'étain dans l'interface amorphe) ou inactif dans la couche de passivation. Cet étain formé en recharge va réagir réversiblement avec le lithium aux cycles suivants pour former les alliages Li_xSn .

4. Proposition de mécanisme

Cette étude nous permet de proposer un mécanisme schématisé dans la figure 3.32.

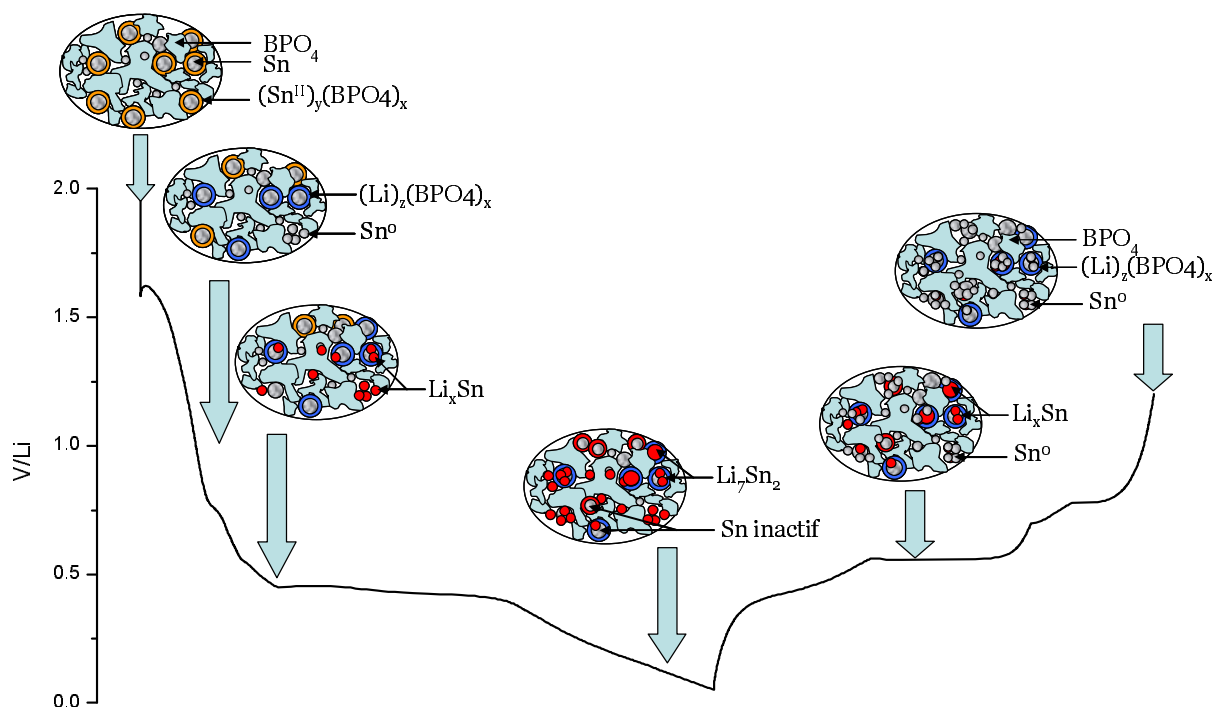


FIGURE 3.32 Schéma du mécanisme de fonctionnement du matériau composite Sn-BPO₄

Le mécanisme montre une consommation totale de l'interface amorphe $(\text{Sn}^{\text{II}})_y(\text{BPO}_4)_x$ au cours du premier cycle avec une réorganisation du réseau après insertion du lithium. Cette nouvelle interface créée avec le lithium assure également une bonne stabilité au matériau d'électrode aux cycles suivants, tout en permettant une bonne mobilité des ions lithium insérés et desinsérés du matériau d'électrode.

OPTIMISATION DU DISPOSITIF: VERS LA VALORISATION

1. Mise en forme des matériaux.....	117
1.1 Effet de taille des particules de la matrice.....	117
1.1.1 Synthèse de la matrice de dispersion.....	117
1.1.2 Caractérisations.....	119
1.2 Effet de taille des particules d'étain.....	123
1.2.1 Dispersion de l'étain micrométrique.....	123
1.2.2 Dispersion de l'étain nanométrique.....	127
1.3 Effet de la cellulose: porosité ou <i>coating</i> ?.....	131
1.3.1 Synthèse de la matrice de dispersion.....	131
1.3.2 Dispersion de l'étain micrométrique.....	134
1.4 Conclusions.....	138
2. Mise en forme du composite.....	139
2.1 Dispersion par broyage mécanique.....	139
2.1.1 Mise en forme.....	139
2.1.2 Caractérisations structurales.....	140
2.1.3 Performances électrochimiques.....	143
2.2 Réduction d'un précurseur de l'étain en solution.....	145
2.2.1 Synthèse.....	145
2.2.2 Caractérisations structurales.....	145
2.2.3 Performances électrochimiques.....	148
2.3 Réduction carbothermale de SnO ₂	149
2.3.1 Synthèse, ATG-ATD.....	149
2.3.2 Caractérisations structurales et texturales.....	150
2.3.3 Performances électrochimiques.....	155
2.4 Réduction carbothermale de SnO ₂ /BPO ₄	156
2.4.1 Synthèse, ATG-ATD.....	156
2.4.2 Caractérisations structurales.....	158
2.4.3 Performances électrochimiques.....	160
2.5 Conclusions.....	161
3. Technologie de mise en électrode.....	162
3.1 Les électrodes.....	162
3.1.1 Elaboration.....	162
3.1.2 Caractérisations structurales.....	163
3.2 Les cellules électrochimiques et conditions d'enregistrement.....	165
3.3 Performances électrochimiques et conclusions.....	165
4. Conclusions.....	166

1. MISE EN FORME DES MATÉRIAUX

La morphologie et la taille des particules de la matrice de dispersion jouent un rôle déterminant dans la réponse électrochimique du matériau d'électrode. Cette partie est consacrée à l'étude de l'effet des tailles respectives de l'élément actif (étain) et de l'élément inactif (borophosphate) sur les performances électrochimiques. La texture de la matrice joue un rôle sur la manière dont l'interface se forme et donc sur l'accrochage de l'élément actif. Nous analyserons l'effet de la cellulose sur la mise en forme des matériaux et sur le cyclage.

1.1 Effet de taille des particules de la matrice

Afin d'étudier ce paramètre, nous allons synthétiser la matrice borophosphate par différentes méthodes permettant d'avoir des tailles de particules allant du domaine nanométrique (sol-gel et précipitation) jusqu'au domaine micrométrique (céramique et hydrothermale). Ces matériaux de textures différentes, forme et taille de particules, seront ensuite utilisés pour la dispersion de deux types d'étain: l'étain nanométrique ($\phi < 100$ nm) et l'étain micrométrique ($< 10 \mu\text{m}$, Aldrich).

1.1.1 Synthèse de la matrice de dispersion

► Synthèse par voie céramique

La méthode de synthèse par voie céramique est décrite dans la première partie du chapitre 2.

► Synthèse hydrothermale

L'avantage de cette technique est de produire des poudres monodisperses et d'accroître leur homogénéité tout en abaissant la température de synthèse. Le principe de la synthèse hydrothermale (ou solvothermale) consiste à chauffer les réactifs en présence d'eau dans un récipient clos qu'on appelle "autoclave" (figure 4.1). Le récipient en téflon est rempli aux 2/3 avec les précurseurs (H_3BO_3 et P_2O_5) préalablement broyés dans le mortier et dissous complètement dans l'eau distillée. L'autoclave est ensuite placé dans un four à 180°C . Ce dispositif permet d'augmenter modérément la pression et d'abaisser la température de synthèse à un niveau inférieur à celle des voies céramique et sol-gel.

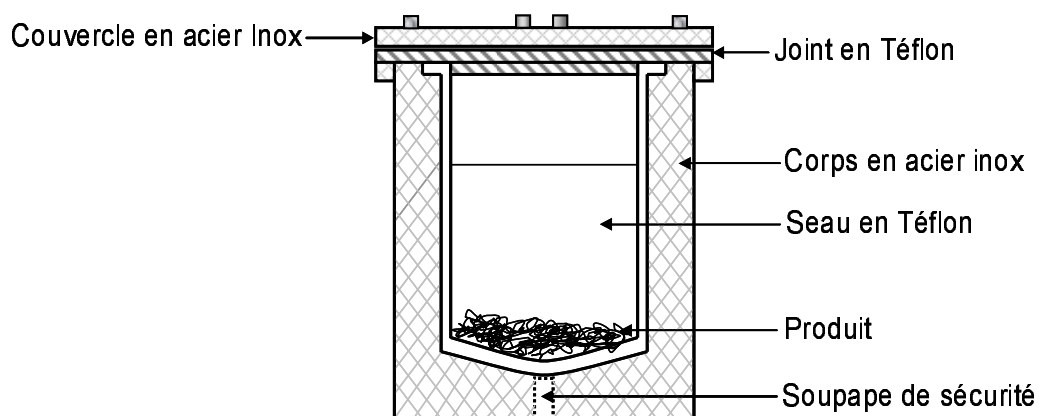


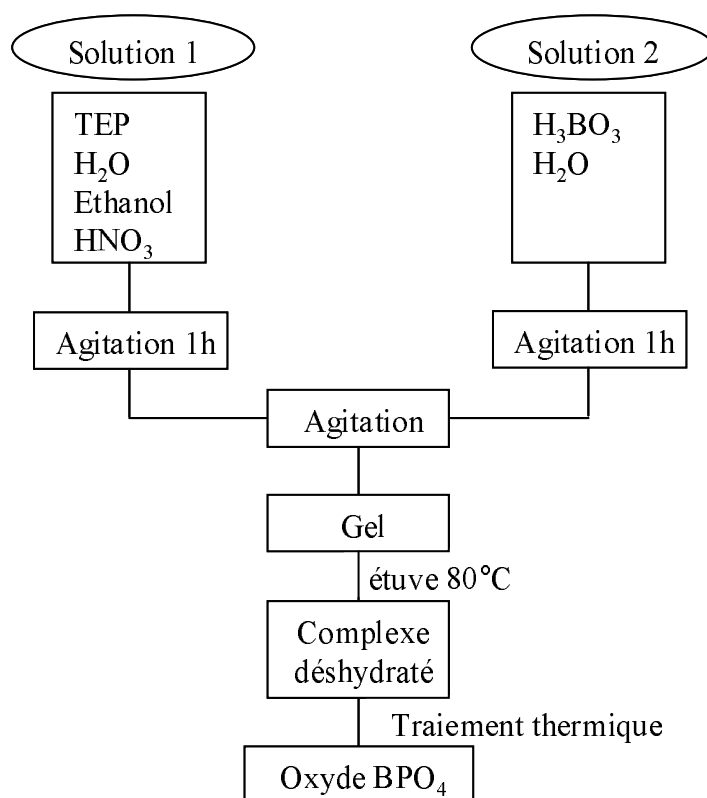
FIGURE 4.1 Schéma d'un autoclave utilisé pour la synthèse hydrothermale

Après 48h de traitement thermique, la cellule est sortie du four et refroidie rapidement dans un bain d'eau froide. Le produit récupéré est filtré, lavé à l'eau distillée et séché dans l'étuve à 80°C.

► Synthèse Sol-gel

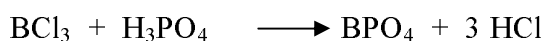
Cette technique repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. La formation du réseau d'oxydes a lieu en solution à une température proche de l'ambiante.

Dans le cas du borophosphate, on utilise comme précurseur phosphorique le tétraéthyl phosphate TEP (pureté 99%, $d=1,07$) comme alcoxyde, et comme précurseur borique l'acide borique H_3BO_3 selon le protocole résumé sur la figure 4.2. L'acide nitrique HNO_3 est utilisé comme catalyseur de réaction.


 FIGURE 4.2 Schéma du mode opératoire pour la synthèse de BPO₄ par sol-gel

► Synthèse par précipitation

Cette synthèse est effectuée à partir des réactifs trichlorure de bore BCl₃ et acide phosphorique H₃PO₄ en milieu aqueux suivant la réaction:



Elle a été optimisée, après plusieurs essais sur différents précurseurs phosphoriques, en modifiant le pH par ajout d'une solution d'ammoniaque diluée (30% en volume) au cours de la réaction.

Dans tous les cas, les températures de recuit sont adaptées en fonction de la méthode de synthèse pour assurer une bonne pureté des matériaux tout en influençant au minimum la taille des particules de départ.

1.1.2 Caractérisations

► Diffraction des rayons X

Avant le traitement thermique, les produits obtenus directement à partir des voies sol-gel ou précipitation, présentent en diffraction X un "halo" de diffusion centré principalement vers 12° et présentent quelques pics de solvant ou bien des précurseurs de départ. Après traitement thermique à 700°C sous air on obtient le borophosphate pur.

La figure 4.3 présente les diagrammes de diffraction X des poudres de borophosphate synthétisées selon ces différentes techniques.

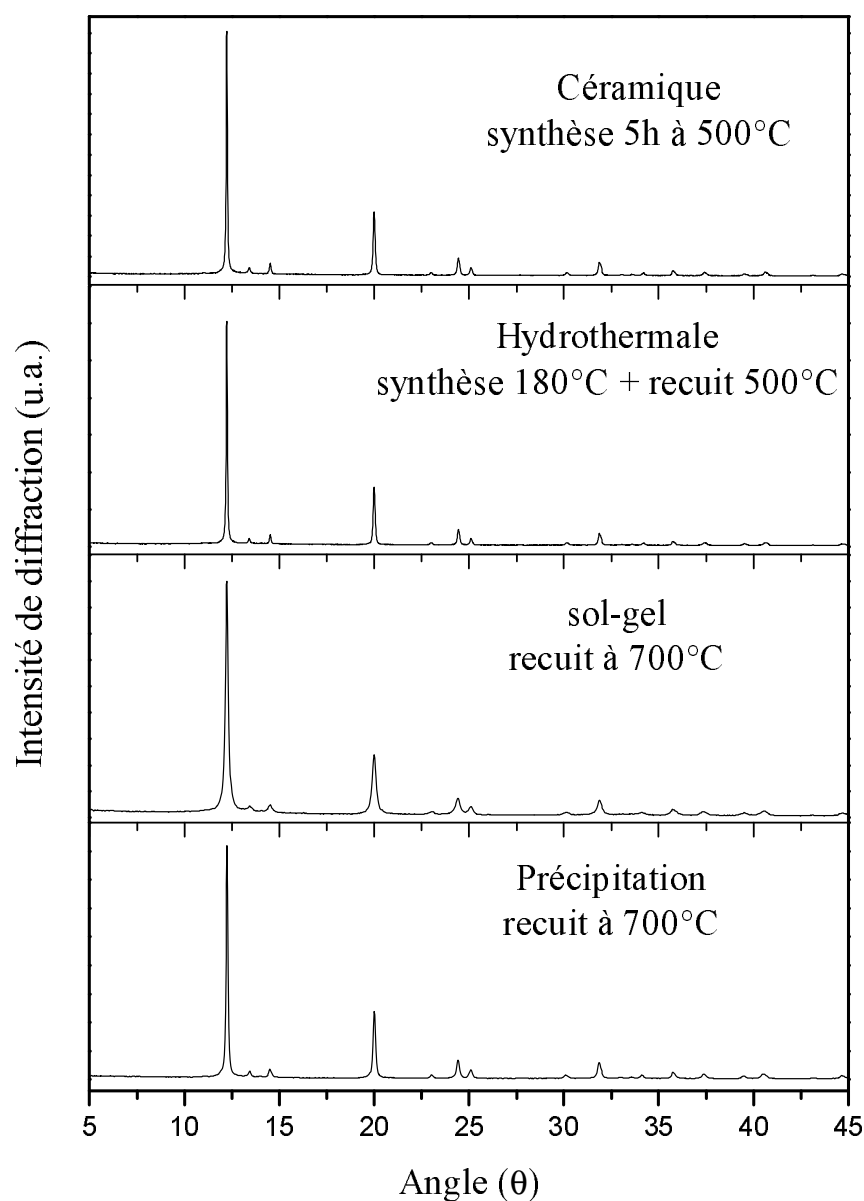
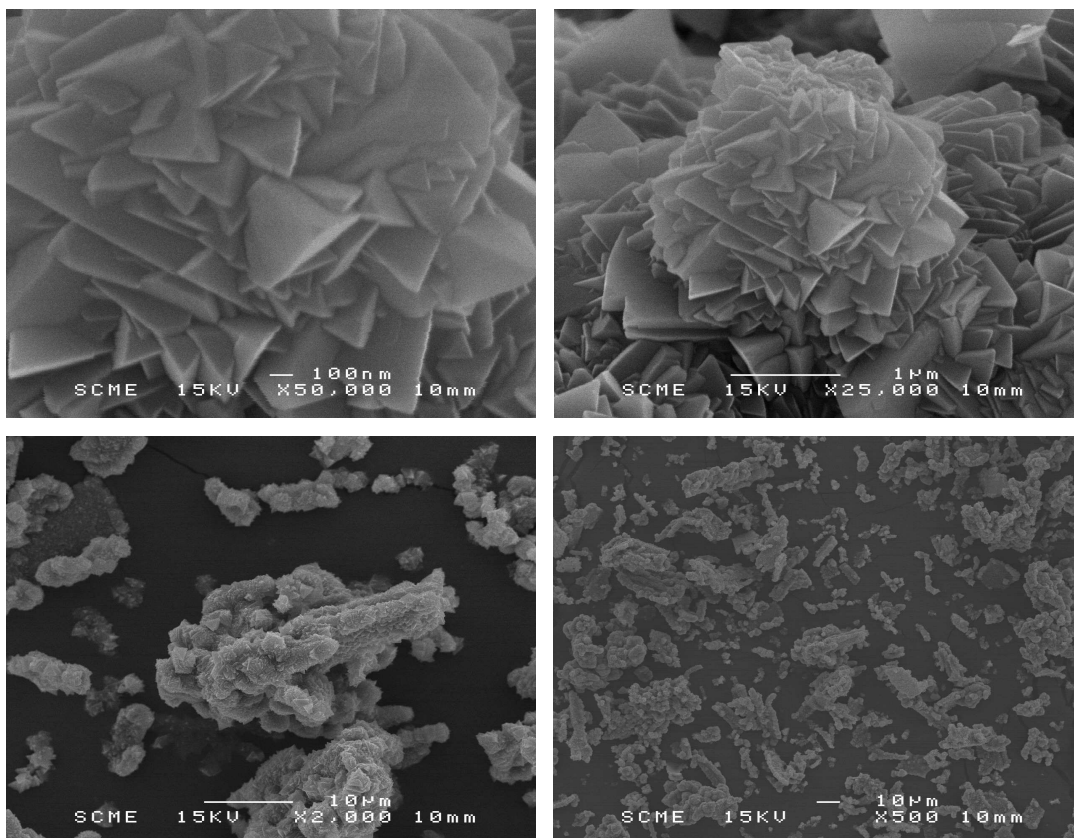


FIGURE 4.3 Diagrammes de diffraction X ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) des échantillons synthétisés par a) voie céramique, b) voie hydrothermale, c) voie sol-gel et d) voie précipitation

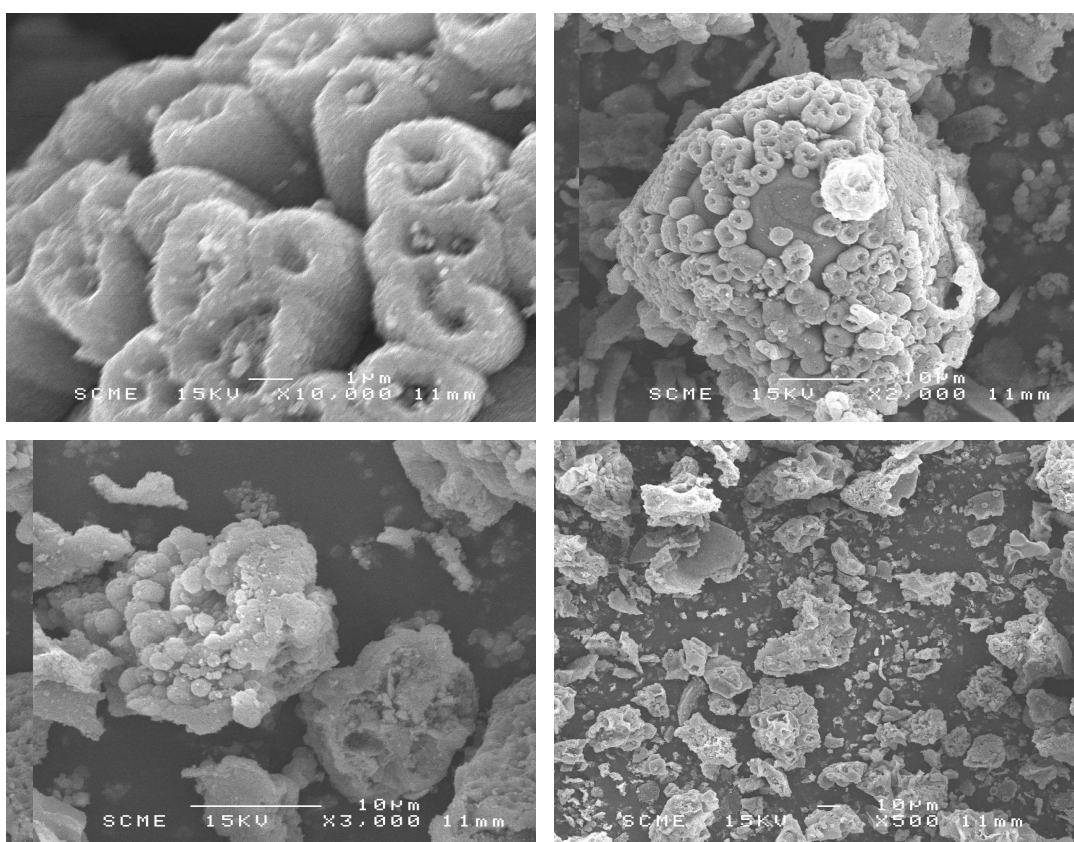
D'après les données de diffraction X, toutes les méthodes ont permis d'obtenir un produit pur, bien cristallisé et dont les paramètres affinés correspondent bien à ceux de BPO₄.

► Microscopie électronique à balayage

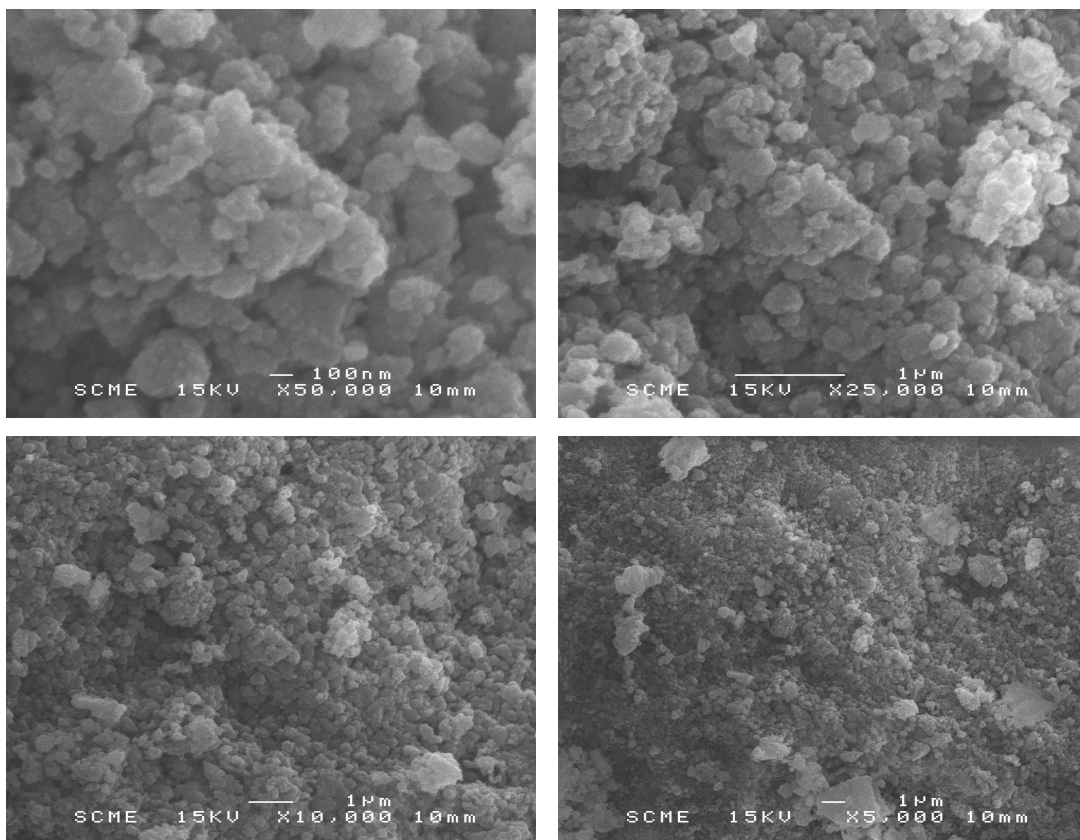
Sur la figure 4.4 nous avons représenté les différents clichés obtenus en microscopie électronique à balayage, sous quatre grossissements différents, des échantillons synthétisés selon les diverses techniques.



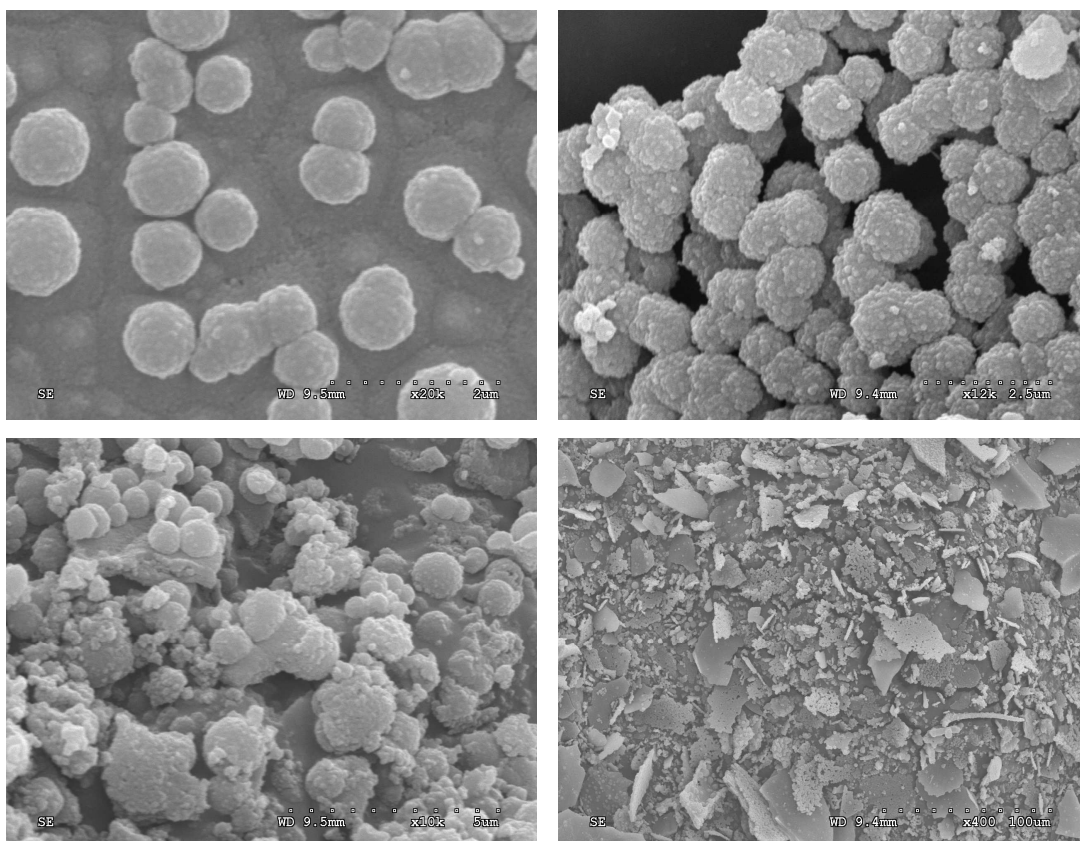
Synthèse hydrothermale



Synthèse précipitation



Synthèse sol-gel



Synthèse céramique

FIGURE 4.4 *Matrice borophosphate synthétisée selon différentes méthodes*

La figure 4.4 montre que la méthode de synthèse influence énormément la texture, taille et morphologie des grains. La synthèse hydrothermale conduit à la formation de cristaux de forme tétraédrique et de taille inférieure à 1µm (**sub-micromètre**) plus au moins agglomérés dans des amas de 1µm à 20µm environ.

Les poudres issues de la synthèse par précipitation présentent une morphologie très irrégulière; on observe des particules élémentaires ayant la forme de cylindres creux ou de billes de quelques **micromètres**. Elles sont soit individualisées, soit agrégées en agglomérats d'une dizaine de micromètres.

La synthèse par la voie sol-gel donne des billes de taille nanométrique et très homogènes. Les particules élémentaires (quelques dizaines de **nanomètres**) peuvent former des amas agglomérés moins compacts de quelques centaines de nanomètres.

La synthèse par voie céramique forme des petites particules de forme bien définie et de taille de l'ordre du **micromètre**. Ces particules micrométriques, de surface rugueuse, peuvent s'agglomérer en feuillets de 10 à 50 µm environ.

Dans le tableau suivant nous récapitulons les matrices synthétisées par les différentes techniques.

Code matériau	Méthode de synthèse	Taille	morphologie
VC	Céramique	micrométrique	homogène $10 < \phi < 50 \mu\text{m}$
VH	Hydrothermale	Sub-micrométrique	$\phi < 1 \mu\text{m}$, agglomérats de quelques µm
VP	Précipitation	micrométrique	Hétérogène, agglomérats dizaines de µm
VS	Sol-gel	nanométrique	Homogène, dizaines de nanomètres

TABEAU 4.1 *Caractéristiques morphologiques des différentes matrices synthétisées*

1.2 Effet de taille des particules d'étain

1.2.1 Dispersion de l'étain micrométrique

► *Conditions de dispersion*

Dans le but d'étudier les effets texturaux de la matrice de dispersion sur la réponse électrochimique, nous avons dispersé l'étain micrométrique, dans les mêmes conditions de temps et de température (7h-500°C), dans les matériaux issus des synthèses précédentes.

Le tableau 4.2 résume les dispersions réalisées.

Code matériau	Sn	Rapport ($\times BPO_4$)	Matrice	Température
SnVC	micro	0,4	VC	500°C
SnVH	micro	0,4	VH	500°C
SnVP	micro	0,4	VP	500°C
SnVS	micro	0,4	VS	500°C

TABLEAU 4.2 Conditions de dispersion de l'étain dans les matrices

► **Caractérisation structurale**

Après dispersion les matériaux sont caractérisés par diffraction X pour contrôler la pureté et la cristallinité des échantillons. Les diffractogrammes sont représentés dans la figure 4.5.

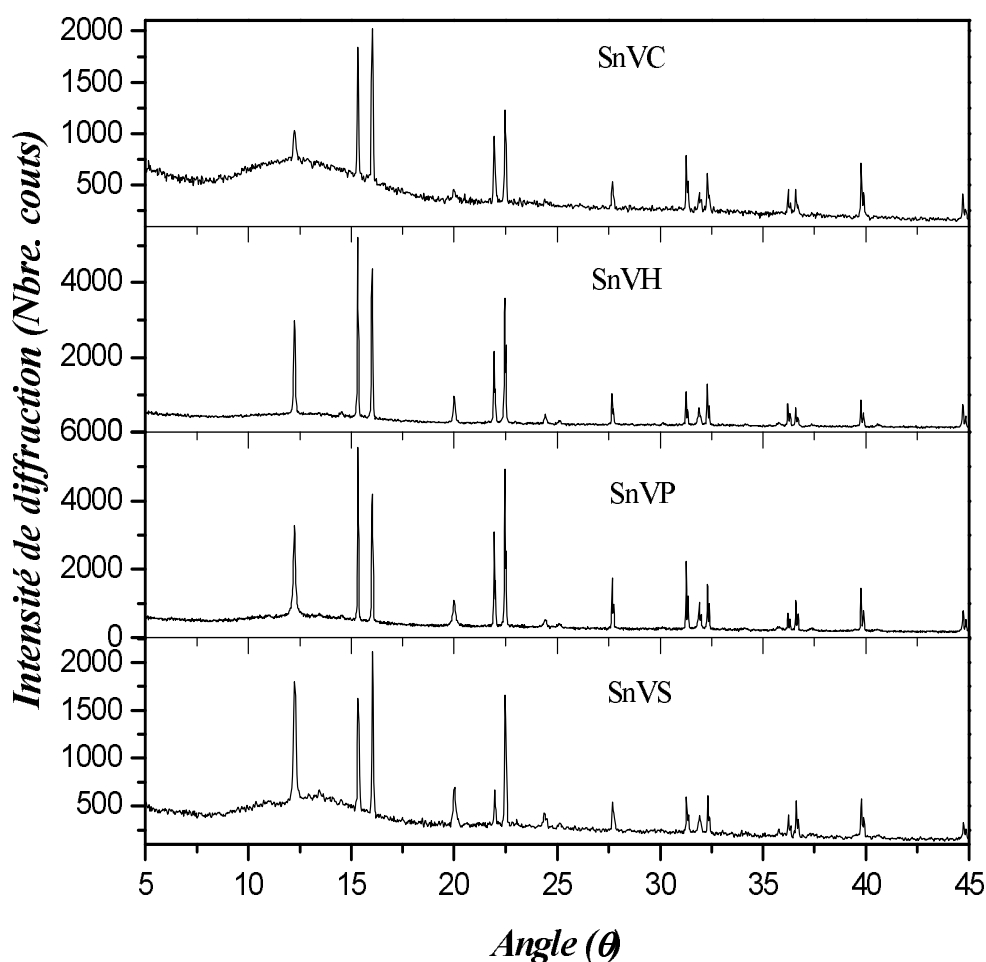


FIGURE 4.5 Diagrammes de diffraction X ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) après dispersion de Sn

Les matériaux présentent les pics caractéristiques du borophosphate et de l'étain. Ils sont plus intenses pour les échantillons SnVH et SnVP. Pour les matériaux SnVC et SnVS, la partie amorphe est plus importante et l'intensité des pics de $\beta\text{-BPO}_4$ est plus faible.

► Performances électrochimiques

Les matériaux synthétisés sont testés comme électrode positive dans des cellules Swagelok en régime C/5. Les électrodes sont composées de 80% du matériau étudié, 10% de noir de carbone et 10% de liant PTFE.

La figure 4.6 représente le comportement électrochimique de ces matériaux composites.

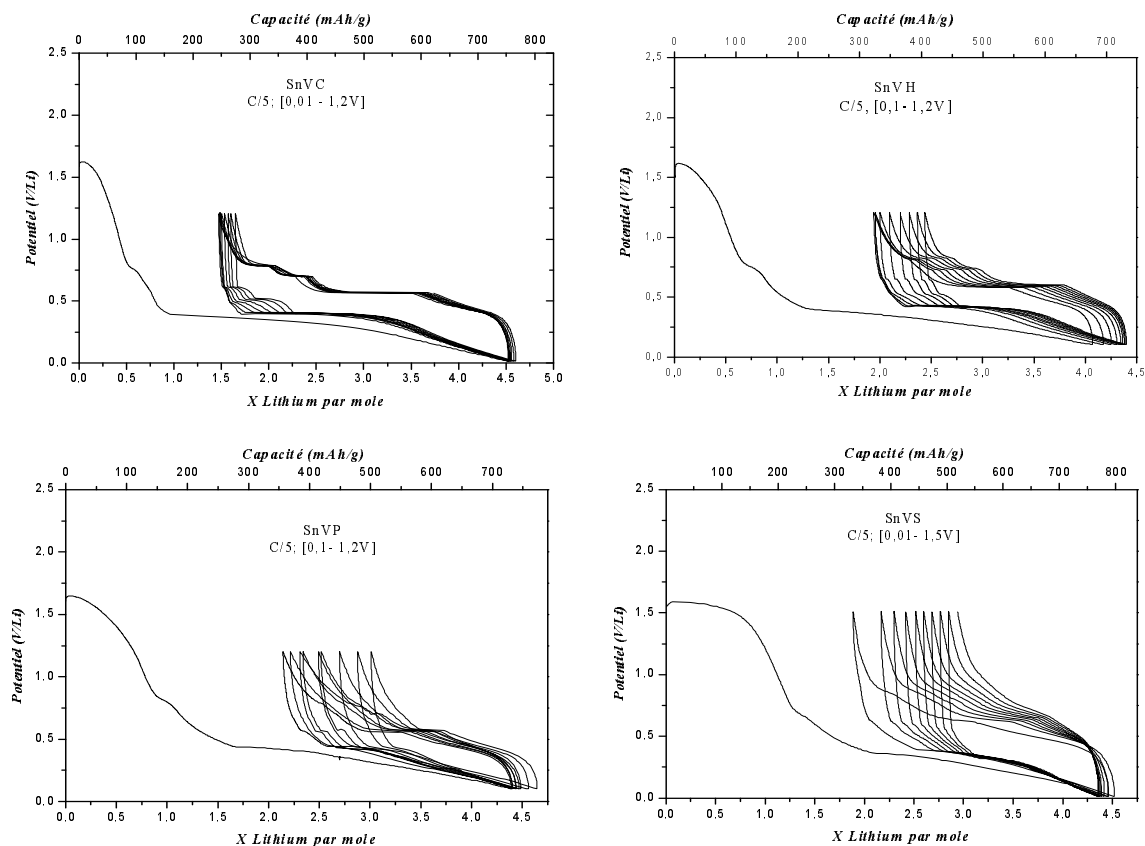


FIGURE 4.6 Courbes de charge/décharge en régime C/5 des matériaux composites

Les courbes de cyclage montrent des comportements électrochimiques différents en fonction de la nature de la matrice de dispersion. Le matériau SnVC (matrice micrométrique) montre une courbe de première décharge constituée de trois plateaux principaux; le premier vers 1,6 V correspond à la réduction de Sn^{II} , et le deuxième à 0,75 V associé précédemment à la formation de l'alliage Li_2Sn_5 et à la dégradation de l'électrolyte (SEI), le dernier plateau très large à potentiel plus bas (0,39V) est attribué à la formation d'alliages Li_xSn ($0 < x < 4,4$) riches en lithium. La courbe montre une bonne réversibilité du processus électrochimique, avec néanmoins l'existence de différents plateaux aux cycles suivants qui correspondent à la formation d'alliages intermédiaires stables Li_xSn . La perte irréversible au premier cycle est de 248 mAh/g.

L'échantillon SnVH (matrice sub-micrométrique) présente une décharge comparable à celle du composé SnVC; cependant le plateau qui correspond à la réduction de Sn^{II} est plus important

et le plateau à 0,39 V est plus court. L'irréversibilité au premier cycle est donc plus élevée (325 mAh/g) alors que la capacité réversible se décale au cours des cycles.

La courbe charge-décharge du matériau SnVP (micrométrique) présente la même allure que celle du composé SnVH, mais la capacité irréversible est plus importante et la capacité réversible chute très rapidement après le premier cycle.

La courbe électrochimique de l'échantillon SnVS (matrice nanométrique) montre un premier plateau à 1,6 V très important, une grande partie irréversible (314 mAh/g) et une capacité réversible qui diminue progressivement au cours des cycles. On remarque une disparition partielle des plateaux correspondants à la formation des alliages stables et une polarisation plus importante que celle observée pour le composite SnVC.

Les performances électrochimiques de ces matériaux; la capacité au premier et au huitième cycle (Q_1 et Q_8 respectivement), la capacité irréversible au premier cycle (Q_{irr}), la polarisation calculée par la différence de potentiel entre les courbes de décharge et de charge à $x=3$ Lithium, et la rétention de la capacité après 8 cycles, calculée par la formule: $(Q_8/Q_1) \cdot 100$ (%) sont résumées dans le tableau 4.3.

Matériau	Q_1 (mAh/g)	Q_{irr} (mAh/g)	Polarisation (V)	Q_8 (mAh/g)	Rétention (%)
SnVC	506	248	0,210	490	97
SnVH	379	325	0,171	381	100
SnVP	389	357	0,150	280	72
SnVS	437	314	0,268	279	64

TABLEAU 4.3 Performances électrochimiques des différents matériaux

Le tableau 4.3 montre que le composite SnVC présente une bonne tenue en cyclage après 8 cycles (97%) et une faible perte irréversible au premier cycle. Ceci montre l'intérêt de la synthèse par voie céramique pour ce type de matériaux composites. Par contre, la polarisation est plus élevée que celle observée pour les composés SnVH et SnVP qui présentent une capacité plus faible.

Malgré sa faible capacité, l'échantillon SnVH présente une tenue en cyclage aussi importante que celle de l'échantillon SnVC et une polarisation plus faible qui traduit peut-être la bonne distribution des particules d'étain dans la matrice homogène synthétisée par voie hydrothermale. L'optimisation et le développement de cette méthode de synthèse pourraient être intéressants.

Les échantillons SnVP et SnVS montrent une tenue en cyclage très faible et une perte irréversible très importante au premier cycle. La réduction de la taille des particules de la matrice

(Sol-gel) provoque une réactivité plus importante avec l'espèce dispersée qui entraîne la formation d'une quantité importante d'interface amorphe. Les performances électrochimiques se dégradent par coalescence des particules Sn^0 formées *in situ*.

La figure 4.7 compare la tenue en cyclage de ces différents composites.

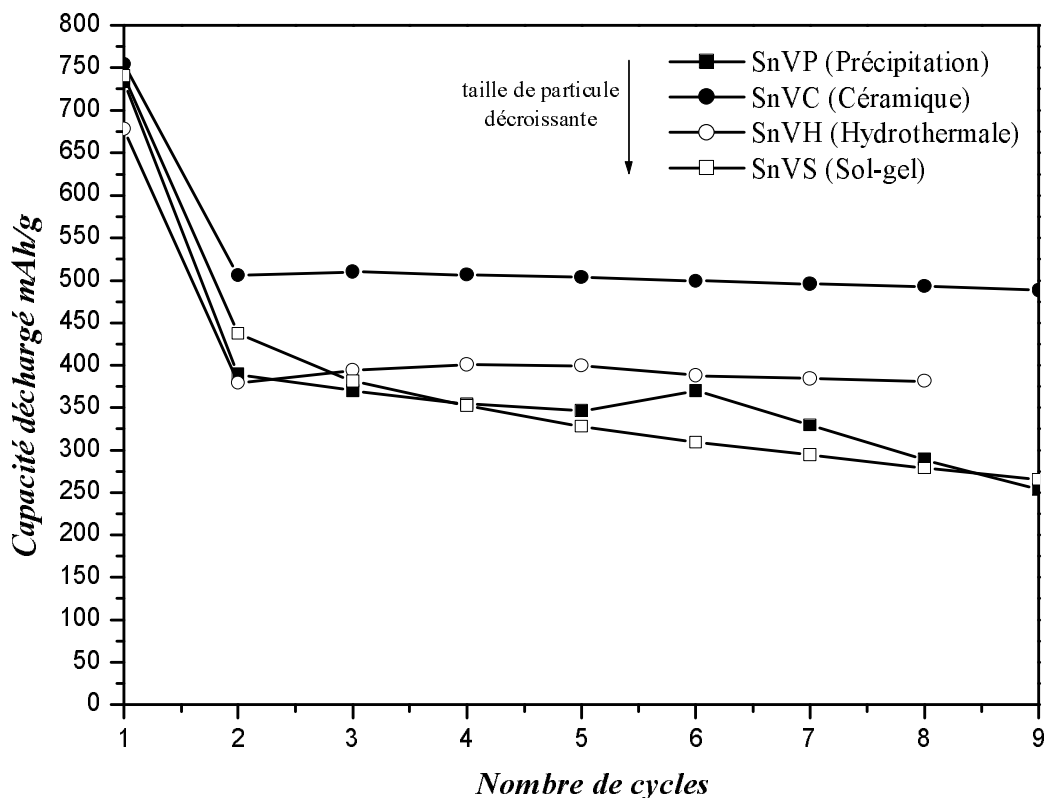


FIGURE 4.7 Tenue en cyclage des matériaux composites

Elle montre que le composé SnVC présente une bonne tenue en cyclage en régime C/5, avec une bonne rétention de capacité après 9 cycles.

Le composé SnVH présente une capacité relativement faible due à la grande perte au premier cycle, mais la cyclabilité est très intéressante après 8 cycles.

Enfin les performances sont médiocres pour les deux composites SnVS et SnVP dont la capacité chute très rapidement après le premier cycle.

1.2.2 Dispersion de l'étain nanométrique

► Caractérisation structurale

Afin d'étudier l'effet de taille de l'étain, nous avons dispersé l'étain nanométrique, dans les mêmes conditions que précédemment, dans les différentes matrices.

Les matériaux obtenus ont été caractérisés par diffraction X (Figure 4.8) et spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn (Figure 4.9).

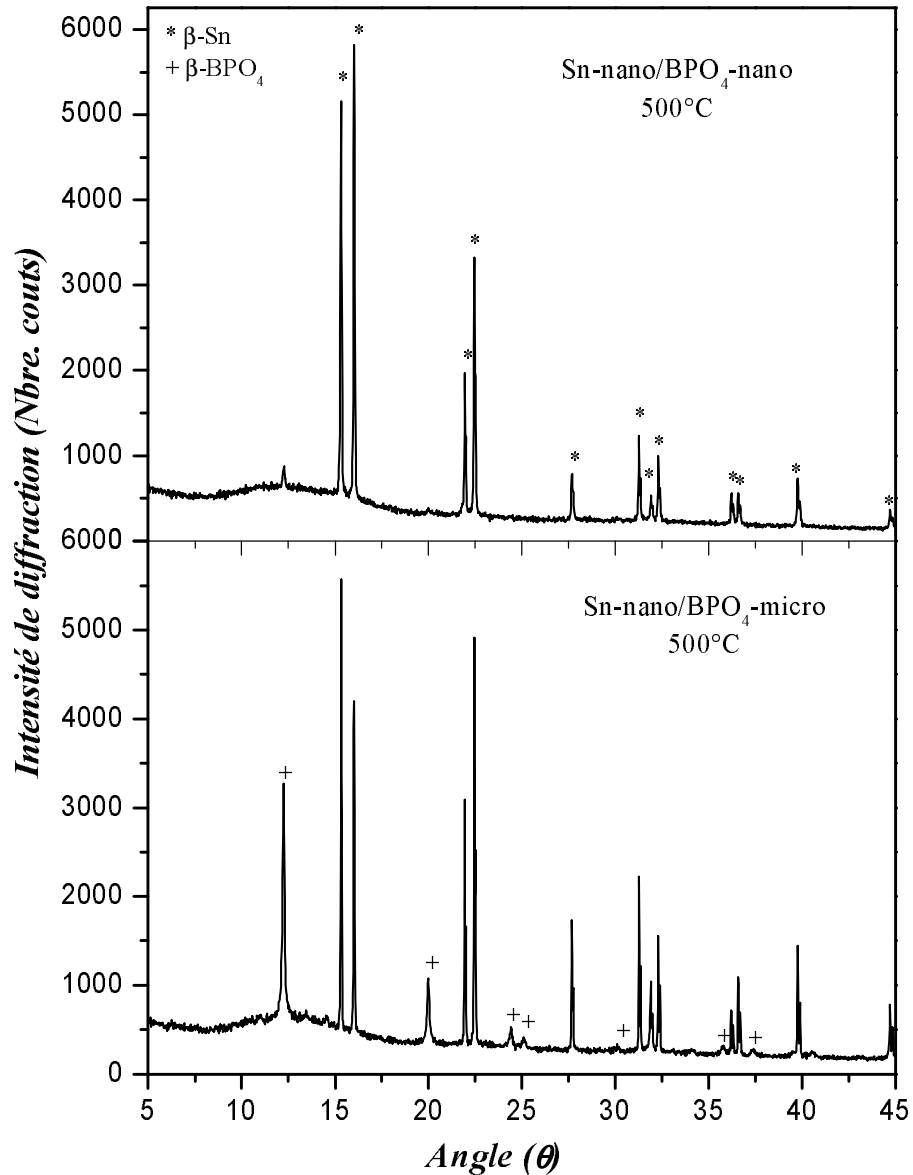
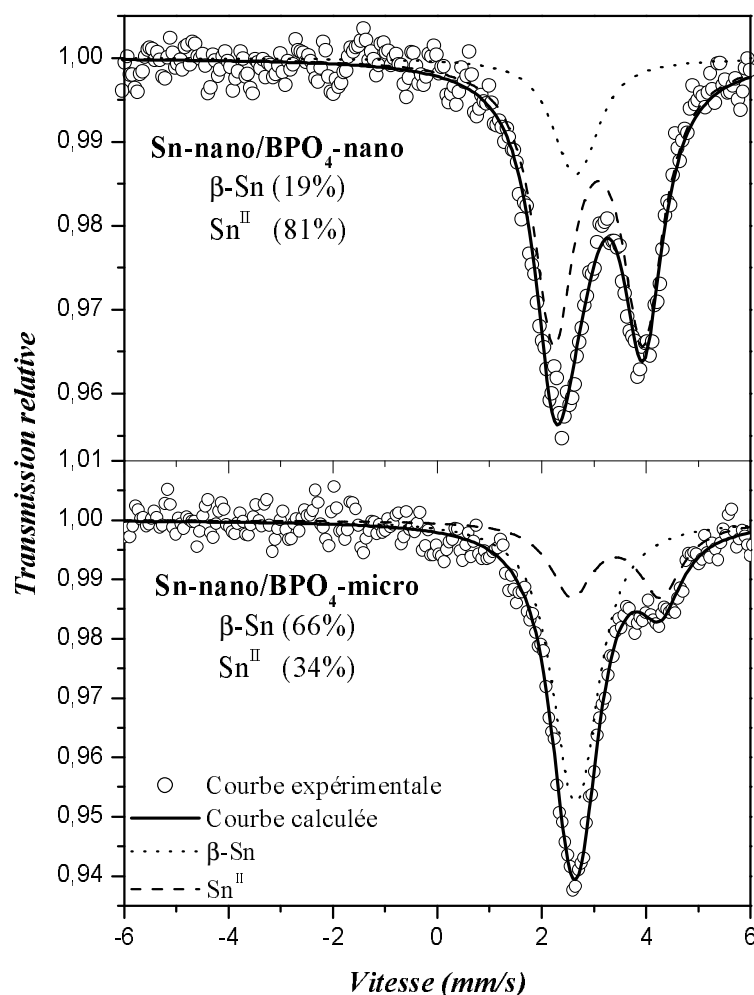


FIGURE 4.8 Diagrammes de diffraction X ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) après dispersion de Sn-nano

Les deux matériaux montrent des pics très fins et intenses caractéristiques de β -Sn. Le composite [Sn-nano/BPO₄-micro] présente les pics principaux de β -BPO₄ très intenses, 12,26° θ , 20,02° θ et 24,49° θ , alors que l'intensité de ces pics est très faible pour le composite [Sn-nano/BPO₄-nano].

La figure 4.9 représente les spectres Mössbauer de ¹¹⁹Sn des deux composites. Les paramètres hyperfins sont rassemblés dans le tableau 4.4.

Les spectres sont décomposés en deux sous-spectres, un doublet non résolu attribué à l'étain β et un doublet à fort éclatement quadripolaire correspondant à l'étain II constituant de l'interface amorphe.


 FIGURE 4.9 Spectres Mössbauer de ^{119}Sn enregistrés à température ambiante

Matériau	espèce	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	C.R %	P.R %	χ^2
Sn-nano /BPO ₄ -nano	Sn ⁰	2,56 (*)	0,29 (*)	0,91 (*)	19 (4)	70	0,50
	Sn ^{II}	3,00 (1)	1,71 (2)	0,93 (2)	81 (3)	30	
Sn-nano /BPO ₄ -micro	Sn ⁰	2,56 (*)	0,29 (*)	0,91 (*)	66 (2)	95	0,55
	Sn ^{II}	3,33 (3)	1,70 (4)	0,99 (6)	34 (6)	5	

 TABLEAU. 4.4 Données Mössbauer de ^{119}Sn des différents composites: déplacement isomérique par rapport à BaSnO_3 (δ), éclatement quadripolaire (Δ), Largeur de raie à mi-hauteur (Γ) contribution relative (C.R) et proportions réelles (P.R) de chaque espèce, (*) Valeurs imposées

Le spectre du composite [Sn-nano/BPO₄-nano] présente une quantité importante d'étain II (30%) dont la valeur du déplacement isomérique ($\delta=3,00$ mm/s) est proche de celle observée pour l'étain formateur de réseau dans le verre borophosphate d'étain II [95]; l'étain a donc une grande réactivité avec la matrice nanométrique.

Le deuxième spectre montre que le composite [Sn-nano/BPO₄-micro] est formé en grande majorité par l'étain β (95%), et d'une faible contribution de l'étain II (5%) dont les paramètres hyperfins $\delta=3,33$ mm/s et $\Delta=1,70$ mm/s sont proches de ceux de l'étain modificateur de réseau dans le verre borophosphate d'étain.

► *Caractérisation électrochimique*

Les courbes électrochimiques des deux composites sont représentées dans la figure 4.10.

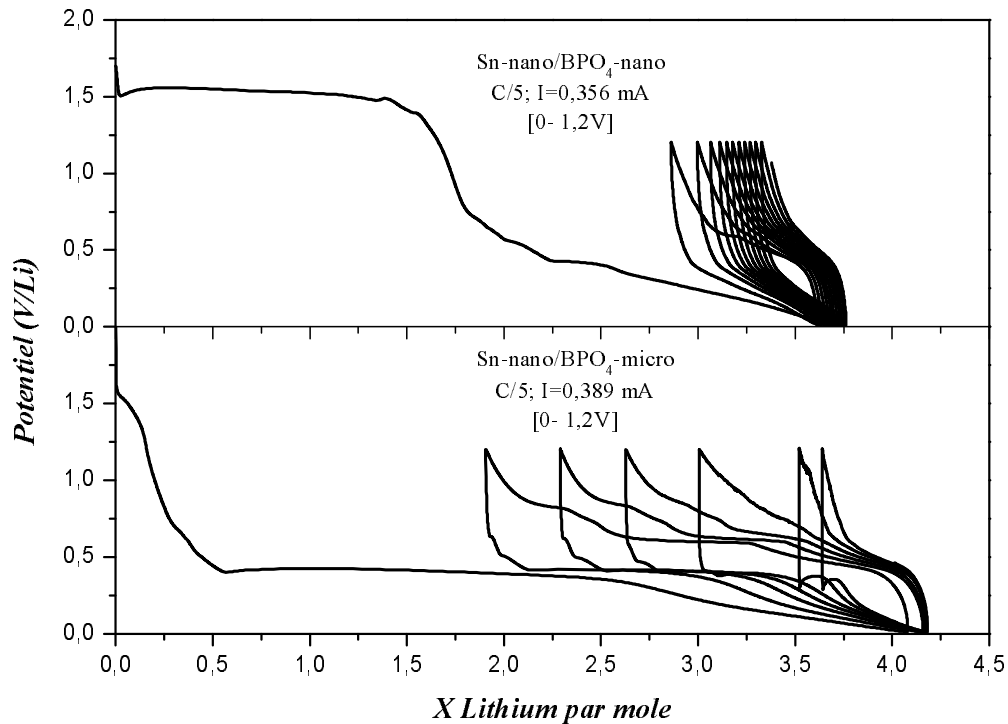


FIGURE 4.10 *Courbes de charge/décharge en régime C/5 des matériaux composites*

Le matériau [Sn-nano/BPO₄-nano] présente une courbe électrochimique quasi-identique à celle obtenue pour le verre borophosphate. On observe un grand palier vers 1,5V associé à la réduction de l'étain II de l'interface. L'absence de palier dans la partie réversible rend compte de la nature nanométrique de l'étain dont la coalescence provoque une perte progressive de capacité (<150mAh/g).

La dispersion de l'étain nano dans une matrice micrométrique présente une allure semblable à celle du composite standard. On note une nette diminution du palier Sn²⁺ → Sn⁰. La grande capacité irréversible au premier cycle et la perte rapide de capacité en cyclage peuvent s'expliquer par la faible surface d'accrochage.

L'utilisation de différentes méthodes de synthèse a permis d'obtenir différentes tailles de particules de la matrice borophosphate, micrométrique, sub-micrométrique et nanométrique. La dispersion de deux tailles de particules d'étain (micrométrique et nanométrique) permet d'identifier certaines caractéristiques liées aux rapports "taille élément actif/taille matrice".

Les tailles nanométriques de l'étain et de la matrice provoquent une grande réactivité entre les deux composants due aux surfaces spécifiques importantes. Ceci conduit à la formation d'une grande proportion d'interface qui pénalise par la suite les capacités réversibles et la tenue en

cyclage. Quand il est dispersé dans une matrice micrométrique (quelques micromètres), les performances électrochimiques se dégradent progressivement à cause probablement d'une trop faible interaction Sn(nano)-BPO₄(micro).

L'étain micrométrique dispersé dans une matrice à faible taille de particules montre la formation d'une grande proportion d'interface Sn(micro)-BPO₄ et la disparition partielle des plateaux au cours des cycles charge-décharge, mais la capacité se dégrade progressivement à cause de la division des particules d'étain enrobées par la matrice nanométrique.

Le meilleur domaine correspond à des tailles de particules de la matrice micrométriques (quelques μm), obtenues par une synthèse céramique avec la dispersion d'étain micrométrique.

1.3 Effet de la cellulose: porosité ou "coating"?

Un agent carboné peut jouer plusieurs rôles dans la synthèse et la mise en forme de la matrice borophosphate; c'est un agent texturant et structurant qui améliore les conditions de synthèse (plus rapide, donc particules plus petites). Si la synthèse est effectuée sous atmosphère contrôlée réductrice, le carbone formé *in situ* dans la matrice est conservé, permettant d'éviter l'agglomération des particules et contribuant ainsi à la conductivité électronique du matériau et à l'amélioration du contact entre les particules (joints de grains). Si la synthèse est réalisée sous oxygène, l'agent carboné est éliminé et peut créer une certaine porosité. Toutes les synthèses ont été effectuées par voie céramique et ont été ajustées afin d'optimiser les matériaux.

1.3.1 Synthèse de la matrice de dispersion

Les synthèses ont été effectuées soit à partir d'une matrice borophosphate déjà synthétisée, soit par la méthode "one pot" qui consiste à mélanger les précurseurs boriques et phosphoriques avec la cellulose et porter le mélange à une température de 550°C ou 600°C.

Le tableau 4.5 récapitule l'ensemble des échantillons élaborés et les conditions de synthèse.

Code	Précurseurs	Atmosphère	Température
C01	BPO ₄ + 20% cellulose	Air	550°C
C02	BPO ₄ + 30% cellulose	Argon	600°C
C03	H ₃ BO ₃ +NH ₄ H ₂ PO ₄ +10% cellulose+BM	Air	550°C
C04	H ₃ BO ₃ +NH ₄ H ₂ PO ₄ +10% cellulose+BM	Argon	600°C

TABLEAU 4.5 Conditions de synthèse des différents échantillons avec la cellulose

BM= broyage mécanique pendant 15min

Notons que pour les échantillons C03 et C04, le mélange de précurseurs est broyé dans un broyeur planétaire pendant 15min avant de subir le traitement thermique. Dans le cas des échantillons C01 et C02 le broyage est manuel dans un mortier en agate avant le traitement thermique.

L'ensemble de ces échantillons est caractérisé par diffraction X pour contrôler la pureté et la cristallinité des matériaux et par microscopie électronique à balayage pour analyser la morphologie des poudres.

La figure 4.11 représente les diagrammes de diffraction X sur poudres des différents échantillons.

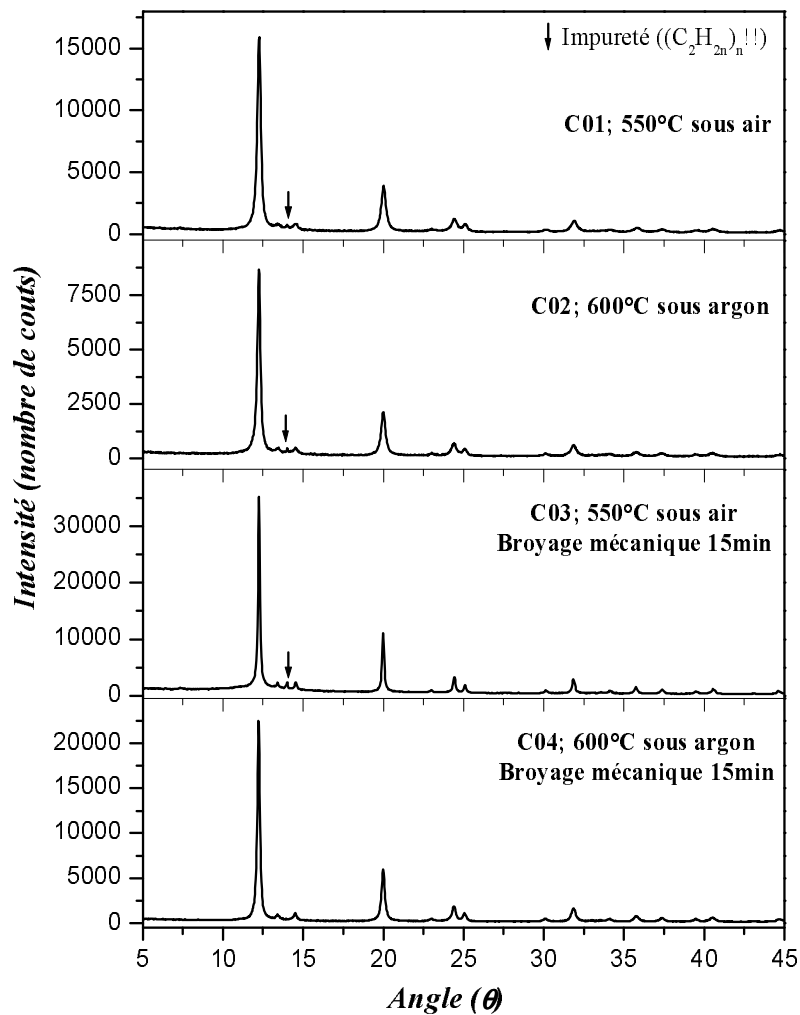


FIGURE 4.11 Diagrammes de diffraction X ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) des matrices synthétisées dans la cellulose

L'ensemble des diffractogrammes présente les pics caractéristiques du borophosphate β -BPO₄ bien cristallisé. Les synthèses effectuées sous air à 550°C (C01 et C03) montrent l'apparition d'un petit pic à 14 °θ identifié comme caractéristiques d'hydrocarbures $-(C_nH_{2n})-$,

provenant probablement d'une dégradation incomplète de la cellulose. Le même pic est observé pour l'échantillon C02 synthétisé sous argon.

Pour les matériaux C04 et C02 synthétisés sous argon à 600°C et 550°C respectivement, on n'observe pas de pic caractéristique du carbone conservé en faible proportion, et probablement amorphe (désordonné ou de taille nanométrique).

La texture et la morphologie de ces différentes poudres sont présentées sur la figure 4.12.

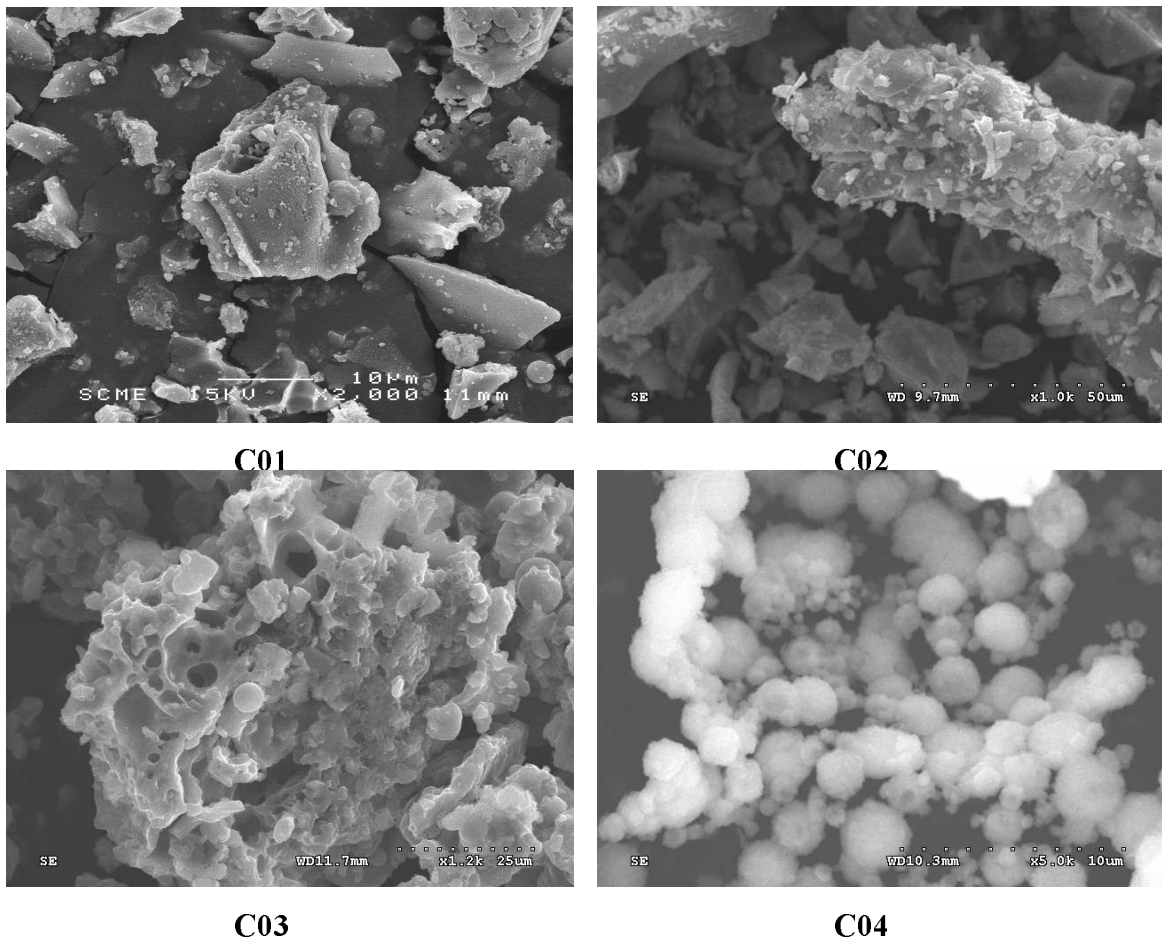


FIGURE 4.12 Photos MEB des échantillons présents dans le tableau 4.5

Les photos MEB correspondant aux échantillons C01 et C02, élaborés à 550°C sous air et sous argon respectivement, présentent une distribution très hétérogène en forme et en taille de particules d'une dizaine de micromètres. On observe à la surface de ces particules de petites particules de forme irrégulière et de taille inférieure à un μm .

Les deux échantillons C03 et C04 synthétisés par la méthode "one pot" dans la cellulose sous air ou atmosphère inerte présentent une morphologie différente.

L'échantillon C03 synthétisé avec 10% de cellulose sous air montre des tailles de particules élémentaires plus fines (moins de $2\mu\text{m}$) agglomérées dans des amas moins compacts et très poreux. Le traitement du même mélange sous atmosphère d'argon donne des particules

sphériques individualisées de taille micrométrique et submicrométrique avec une surface rugueuse.

Pour conclure, le traitement de la matrice β -BPO₄ déjà formée, par la cellulose sous air permet la mise en forme de particules plus grosses et écaillées, alors que le traitement sous atmosphère contrôlée permet la dispersion de carbone à la surface des particules. Les particules sont généralement grosses de l'ordre de quelques dizaines de micromètres.

La synthèse "one pot" permet un certain contrôle de la morphologie par effet *template*. Dans le cas de la synthèse sous air, cette mise en forme est accompagnée de la création d'une porosité plus au moins importante en fonction du taux de cellulose, alors que sous atmosphère inerte, le matériau est sous forme de particules sphériques de faible taille, relativement homogènes (< μm).

1.3.2 Dispersion de l'étain micrométrique

► Conditions de dispersion

L'étain micrométrique a été utilisé pour la dispersion dans les différentes matrices synthétisées et caractérisées précédemment. Ces composites ont été étudiés structurellement par diffraction des rayons X et spectroscopie Mössbauer et électrochimiquement dans des cellules de type Swagelok.

Le tableau 4.6 résume les différentes dispersions étudiées.

Code matériau	Sn	xBPO ₄	matrice	température
Sn01	micro	0,4	C01	500°C
Sn02	micro	0,4	C02	500°C
Sn03	micro	0,4	C03	500°C
Sn04	micro	0,4	C04	500°C

TABLEAU 4.6 Conditions de dispersion de l'étain dans les matrices composites BPO₄/C

► Caractérisations structurales

La figure 4.13 représente les diffractogrammes des composites synthétisés.

Ils montrent que tous les matériaux présentent des pics fins et intenses caractéristiques de l'étain β et des pics moins intenses et plus ou moins larges, correspondants à la matrice borophosphate. Pour le matériau Sn04, le borophosphate présente une meilleure cristallinité.

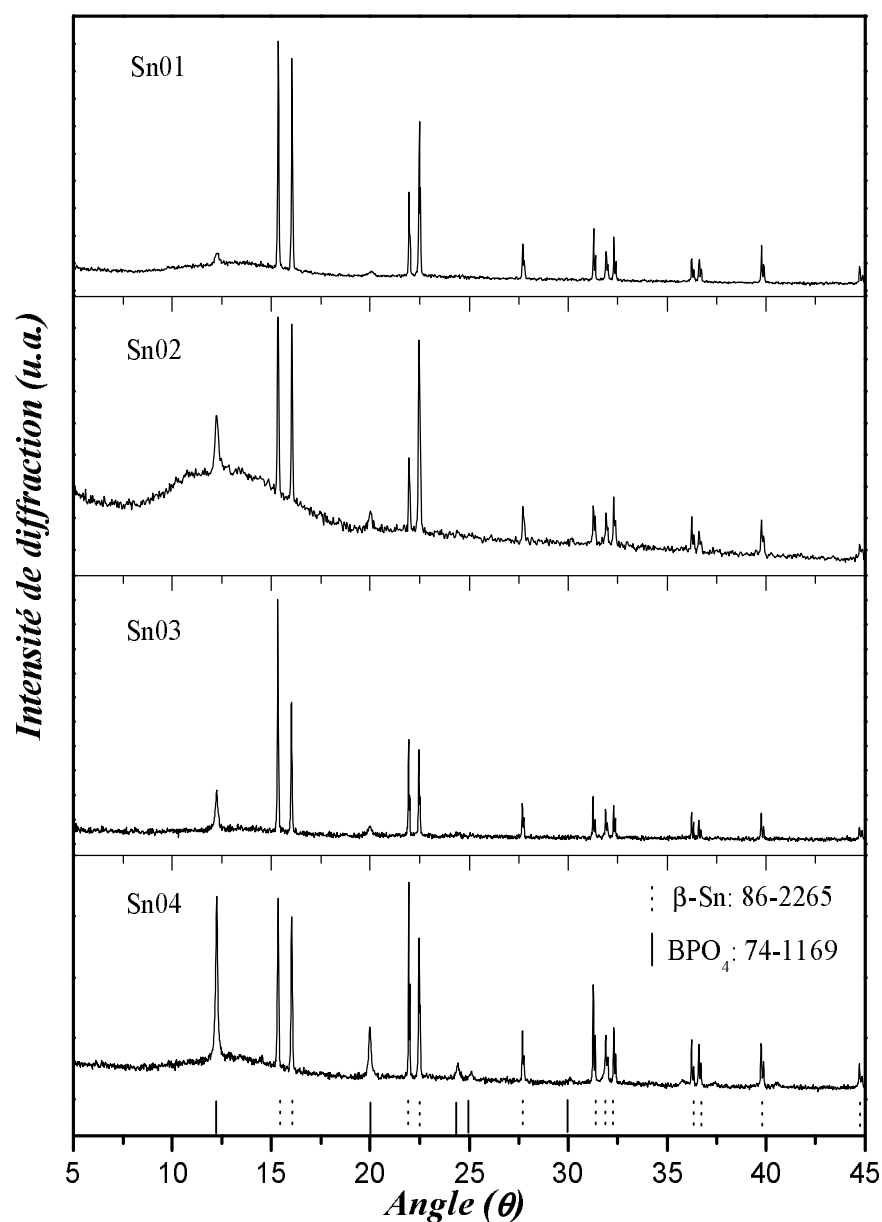


FIGURE 4.13 Diagrammes de diffraction X ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) après dispersion de Sn

Le composite Sn02 synthétisé à partir de la matrice carbonée C02 montre un large domaine de diffusion caractéristique de la partie amorphe créée à l'interface matériau actif/matériau inactif.

Ces matériaux sont étudiés par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn , pour caractériser la partie amorphe et évaluer la proportion de chaque espèce d'étain. Les différents spectres Mössbauer enregistrés à température ambiante sont représentés dans la figure 4.14, et les valeurs des paramètres hyperfins ainsi que les proportions pour chaque espèce sont rapportées dans le tableau 4.7.

Tous les spectres sont affinés en fixant les paramètres de l'étain β ($\delta=2,56 \text{ mm/s}$, $\Delta=0,29 \text{ mm/s}$) identifié par diffraction des rayons X.

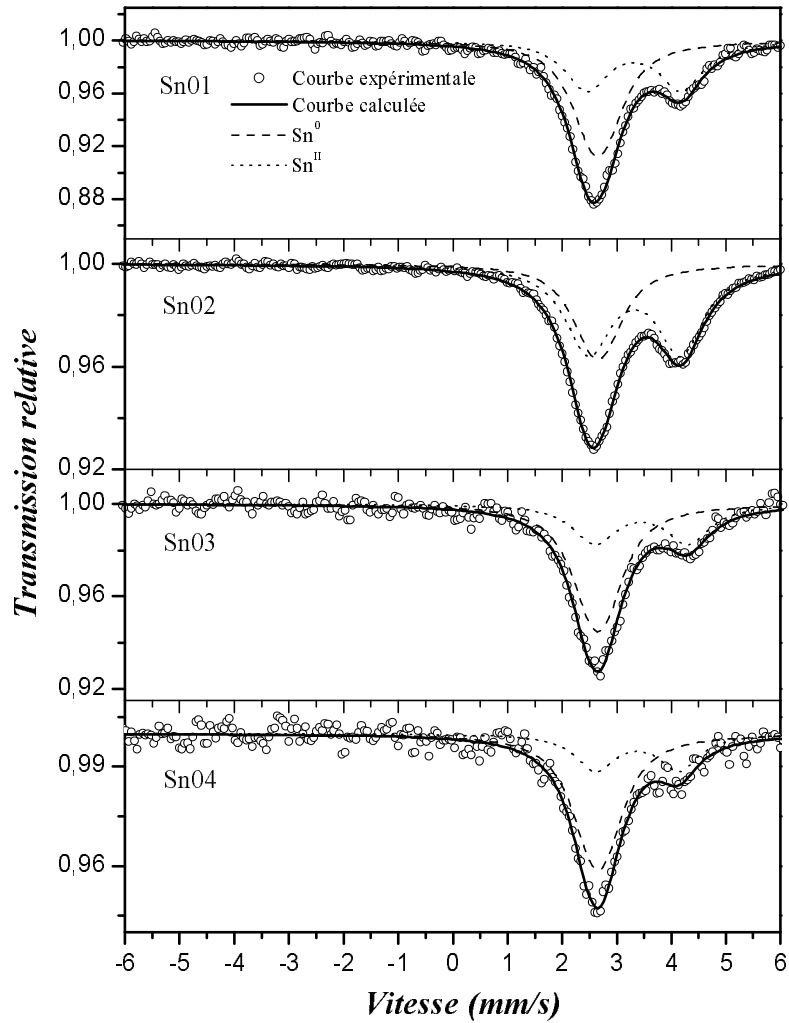


FIGURE 4.14 Spectres Mössbauer de ^{119}Sn à température ambiante des composites

code	Site	$\bar{\delta}$ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	C.R %	P.R %	χ^2
Sn01	Sn^0	2,56 (*)	0,29 (*)	0,91 (*)	56 (1)	93	0,51
	Sn^{II}	3,23 (1)	1,73 (2)	0,95 (6)	44 (2)	7	
Sn02	Sn^0	2,56 (*)	0,29 (*)	0,91 (*)	35 (1)	84	0,52
	Sn^{II}	3,24 (1)	1,69 (1)	1,02 (1)	65 (1)	16	
Sn03	Sn^0	2,56 (*)	0,29 (*)	0,91 (*)	64 (2)	95	0,58
	Sn^{II}	3,36 (3)	1,71 (4)	0,97 (6)	36 (5)	5	
Sn04	Sn^0	2,56 (*)	0,29 (*)	0,91 (*)	69 (4)	96	0,50
	Sn^{II}	3,28 (4)	1,52 (5)	0,88 (6)	31 (9)	4	

TABEAU 4.7 Données Mössbauer de ^{119}Sn des différents composites: déplacement isomérique par rapport à BaSnO_3 ($\bar{\delta}$), éclatement quadripolaire (Δ), Largeur de raie à mi-hauteur (Γ), contribution relatives (C.R) et proportions réelles (P.R) de chaque espèce

Tous les composites présentent un doublet quadripolaire qu'on peut attribuer à l'étain II de l'interface. Pour Sn01 Sn02 et Sn03 les valeurs de déplacement isomérique et d'éclatement

quadripolaire sont très proches ($\delta=3,23-3,36$ mm/s; $\Delta=1,69-1,73$ mm/s). Pour le composé Sn04 la valeur de l'éclatement quadripolaire est relativement plus faible.

La plus grande proportion d'étain (II) est observée pour l'échantillon Sn02 à plus forte proportion de carbone conservé.

Pour les échantillons correspondant aux synthèses one pot et plus particulièrement pour Sn04, la proportion de Sn^{II} interfacial est faible. Dans ce cas, la faible surface de contact avec la matrice peut être la conséquence d'une plus grande division des particules de la matrice.

Le carbone conservé dans la matrice C04 ne semble pas avoir le même rôle que dans le cas des traitements de surface (C02).

Les matériaux ont été testés dans des cellules Swagelok, avec un régime C/5 dans une fenêtre de potentiel comprise entre 0,05 et 1,2 V. La figure 4.15 représente l'évolution de la capacité déchargée en fonction du nombre de cycles pour tous les matériaux.

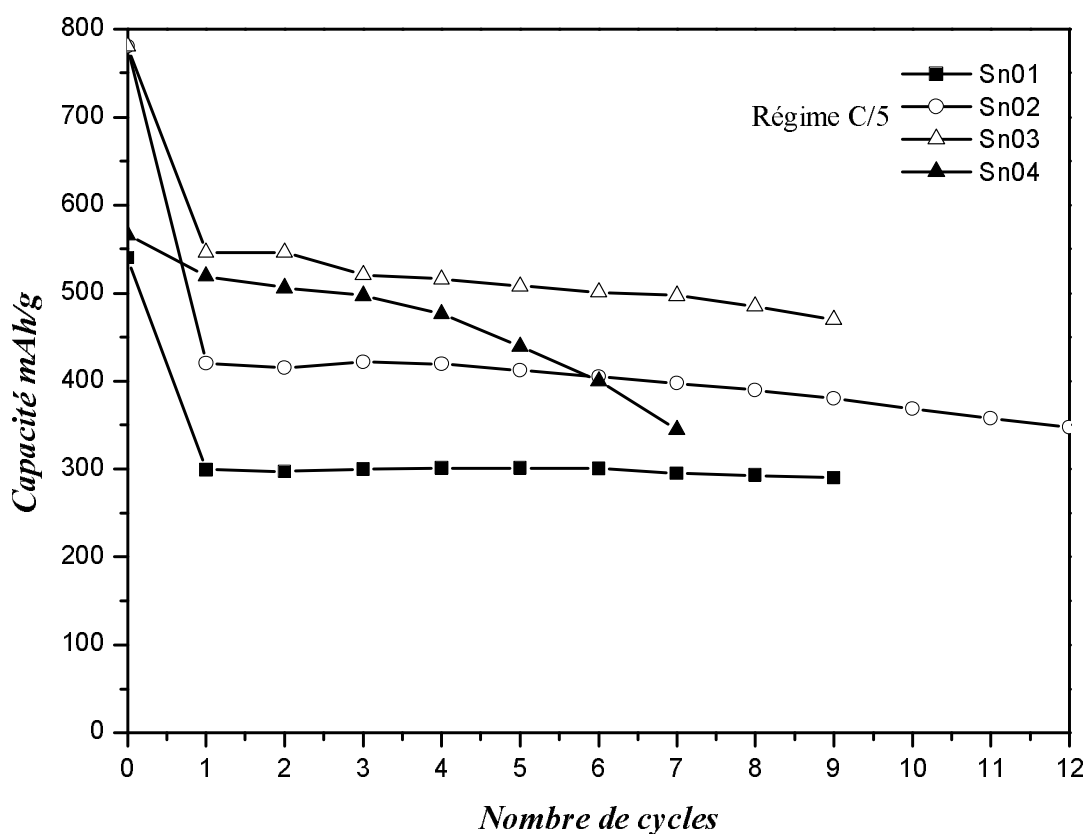


FIGURE 4.15 Tenue en cyclage des matériaux composites

On constate que Sn01, étain micro dispersé dans les matrices micro avec des tailles de particules élevées (quelques dizaines de microns), présente des capacités plus faibles, mais une bonne tenue en cyclage.

L'échantillon SnO2 montre également une bonne tenue en cyclage avec une capacité réversible plus élevée (≈ 400 mAh/g) que celle de SnO2. Le carbone conservé en surface de la matrice contribue donc à l'amélioration de la capacité.

L'étain micro dispersé dans des matrices à particules de taille plus faible (synthèse one pot) et plus homogène, conduit à des capacités plus importantes.

Les performances du composite SnO3 sont les meilleures, avec une grande capacité réversible au premier cycle (550 mAh/g) et une faible perte au cours du cyclage (15% au 9^{ème} cycle). La porosité joue un rôle important sur les performances. La capacité plus grande doit être liée à une meilleure accessibilité de l'étain et la stabilité en cyclage rend compte d'une plus grande absorption des changements volumiques.

L'étain dispersé dans la matrice C04, issue de la synthèse one pot sous argon, montre une grande capacité restituée au premier cycle (500 mAh/g) mais une perte rapide de capacité aux cycles suivants. Ce manque de tenue en cyclage est à rapprocher des divers paramètres structuraux observés, particules très divisées, forte cristallinité de la matrice borophosphate après dispersion et faible interface. On doit constater ici l'effet négatif du carbone formé in situ qui semble empêcher la formation de l'interface et diminue la qualité de l'accrochage des espèces actives.

1.4 Conclusions

Cette étude nous a permis de montrer l'influence de la morphologie des composants sur la réponse électrochimique du matériau composite et de comprendre l'effet de l'agent structurant et texturant (cellulose) sur les propriétés de la matrice.

L'étain nanométrique dispersé dans une matrice très divisée provoque une grande réactivité entre l'étain et la matrice de part leur surface de contact élevée et conduit donc à la formation d'une interface d'étain II importante, responsable de la grande perte irréversible au premier cycle et de la perte progressive de capacité en cyclage. La dispersion dans une matrice micrométrique conduit à des performances électrochimiques qui se dégradent progressivement à cause d'une faible interaction (faible accrochage) de Sn(nano)-BPO₄(micro).

L'étain micrométrique dispersé dans une matrice divisée provoque un enrobage de l'étain par les particules de BPO₄ et une dégradation progressive de la capacité en cyclage à cause de la division des particules d'étain.

Les meilleures performances sont obtenues pour des particules micrométriques de β -Sn (quelques μm), dispersées dans une matrice de même domaine de taille de particules. Dans ce cas

la perte au premier cycle est réduite et la réversibilité est meilleure grâce à un bon accrochage de l'étain.

En ce qui concerne l'effet de la cellulose, on constate que la mise en forme de la matrice dans la cellulose sous air permet une bonne tenue en cyclage avec une faible capacité. La synthèse sous argon permet de conserver le carbone et d'améliorer la capacité.

L'effet *template* joué par la cellulose au cours des synthèses one pot sous air permet de créer dans la matrice une porosité essentielle pour freiner l'expansion volumique. La capacité est nettement améliorée (à régime plus rapide C/5) et la tenue en cyclage relativement conservée. Ceci n'est pas observé dans le cas de la synthèse one pot sous argon dans laquelle le carbone semble nuire à la formation de l'interface. Des études doivent donc être poursuivies dans ce sens pour contrôler les caractéristiques des pores formés (taille, forme...) et optimiser les conditions de dispersion de l'étain dans la matrice poreuse.

2. Mise en forme du composite

Dans cette partie on va s'intéresser plus particulièrement à l'effet de la mise en forme de l'ensemble du composite (étain+matrice) sur les propriétés électrochimiques. On étudiera l'effet de différentes techniques de dispersion sur la taille des particules d'étain, broyage mécanique, réduction en solution ou réduction carbothermale de l'étain *in situ* à partir de l'oxyde d'étain.

2.1 Dispersion par broyage mécanique

2.1.1 Mise en forme

Afin d'étudier l'effet du broyage mécanique sur les propriétés du matériau, un mélange d'étain micrométrique (Aldrich, $<10\mu\text{m}$) et de borophosphate synthétisé par voie céramique est broyé en pulvérisette avant de subir un traitement thermique à une température de 400°C . Deux compositions, correspondant aux valeurs $x=0,3$ et $x=0,5$ qui encadrent le rapport optimisé antérieurement, et différentes durées de broyage (5mn, 45mn et 2h) ont été choisies pour cette étude.

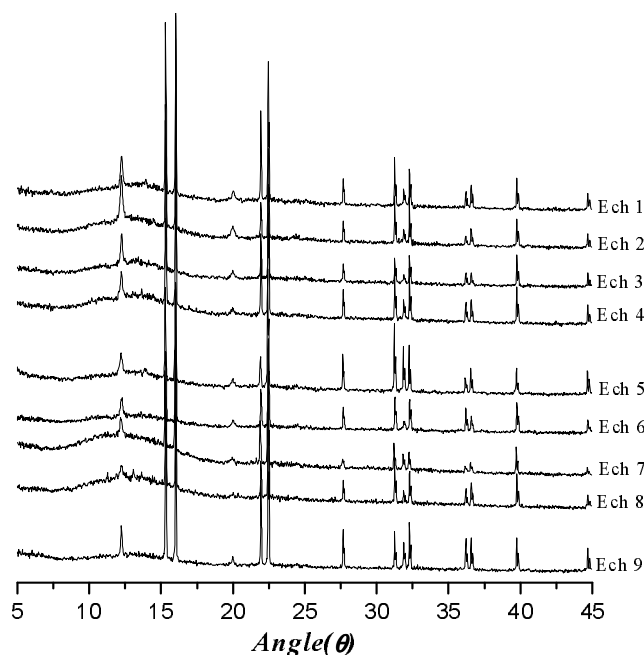
Dans le tableau 4.8 nous récapitulons toutes les synthèses effectuées. L'échantillon 9 est l'échantillon de référence optimisé précédemment.

Echantillon	Composition	Temps broyage
1	Sn-0,5BPO ₄	Sans broyage
2	Sn-0,5BPO ₄	5 mn
3	Sn-0,5BPO ₄	45mn
4	Sn-0,5BPO ₄	2h
5	Sn-0,3BPO ₄	Sans broyage
6	Sn-0,3BPO ₄	5 mn
7	Sn-0,3BPO ₄	45mn
8	Sn-0,3BPO ₄	2h
9	Sn-0,4BPO ₄	Sans broyage

TABLEAU 4.8 Conditions de synthèses des différents composites Sn-BPO₄

2.1.2 Caractérisations structurales

La figure 4.16 représente les diagrammes de diffraction X de cette série d'échantillons entre 5 et 45° θ , et sur le tableau 4.9 sont rapportées les valeurs des paramètres de maille affinés pour les deux phases cristallines présentes.

FIG. 4.16 Diagrammes de diffraction X ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) des échantillons synthétisés

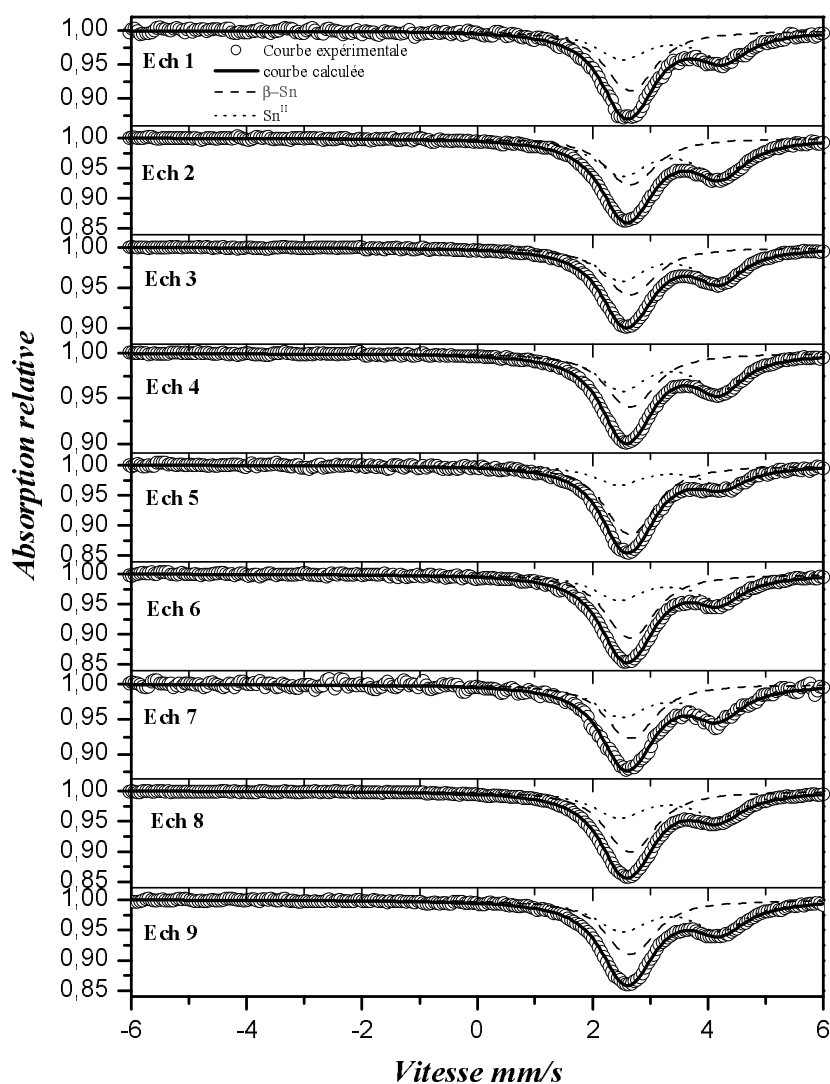
Tous les diffractogrammes montrent des pics caractéristiques de l'étain β et du borophosphate plus ou moins cristallisé. Les échantillons 7 et 8 broyés pendant 45 min et 2h respectivement présentent un large domaine de diffusion ("halo") et une diminution de l'intensité du pic (101) du borophosphate.

L'affinement des paramètres de maille ne montre pas d'évolutions notables.

x	Ech.	B.M	BPO ₄			Sn		
			a=b (Å)	c (Å)	Vol (Å ³)	a=b (Å)	c (Å)	Vol (Å ³)
0,5	1	0	4,342 (6)	6,637 (5)	125,14 (3)	5,838 (5)	3,183 (3)	108,5 (1)
	2	5 mn	4,335 (2)	6,637 (4)	124,72 (1)	5,835 (3)	3,182 (1)	108,3 (1)
	3	45 mn	4,338 (5)	6,634 (4)	124,88 (2)	5,841 (5)	3,194 (4)	108,9 (1)
	4	2h	4,337 (9)	6,643 (9)	124,97 (11)	5,833 (6)	3,182 (3)	108,2 (2)
0,3	5	0	4,341 (3)	6,637 (3)	125,10 (1)	5,833 (2)	3,182 (1)	108,3 (1)
	6	5 mn	4,330 (5)	6,634 (7)	124,38 (7)	5,837 (5)	3,184 (4)	108,4 (1)
	7	45 mn	4,376 (5)	6,610 (7)	125,57 (3)	5,839 (3)	3,195 (2)	108,9 (1)
	8	2h	4,385 (6)	6,595 (9)	126,82 (9)	5,830 (5)	3,182 (3)	108,2 (1)
0,4	9	0	4,340 (1)	6,641 (6)	125,12 (4)	5,830 (6)	3,181 (3)	108,1 (1)

TABLEAU 4.9 Paramètres de maille affinés à partir des données de diffraction sur poudres

La figure 4.17 présente les spectres Mössbauer enregistrés à température ambiante alors que le tableau 4.10 rassemble les différentes valeurs des paramètres hyperfins ainsi que la proportion réelle pour chaque espèce présente.


 FIGURE 4.17 Spectres Mössbauer de ¹¹⁹Sn enregistrés à TA

Echantillon	Site	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	C.R (%)	P.R (%)
1	Sn(0)	2,56 *	0,29 *	0,91 *	50	91
	Sn(II)	3,29 (1)	1,75 (2)	1,06 (2)	50	9
2	Sn(0)	2,56 *	0,29 *	0,91 *	38	86
	Sn(II)	3,27 (1)	1,70 (1)	1,10 (1)	62	14
3	Sn(0)	2,56 *	0,29 *	0,91 *	34	83
	Sn(II)	3,26 (1)	1,68 (1)	1,07 (1)	66	17
4	Sn(0)	2,56 *	0,29 *	0,91 *	43	88
	Sn(II)	3,26 (1)	1,69 (1)	1,01 (1)	57	12
5	Sn(0)	2,56 *	0,29 *	0,91 *	68	95
	Sn(II)	3,25 (1)	1,80 (2)	1,02 (2)	32	5
6	Sn(0)	2,56 *	0,29 *	0,91 *	54	92
	Sn(II)	3,22 (1)	1,74 (1)	1,05 (2)	46	8
7	Sn(0)	2,56 *	0,29 *	0,91 *	45	89
	Sn(II)	3,13 (1)	1,67 (2)	1,08 (3)	55	11
8	Sn(0)	2,56 *	0,29 *	0,91 *	54	92
	Sn(II)	3,22 (1)	1,72 (1)	1,08 (1)	46	8
9	Sn(0)	2,56 *	0,29 *	0,91 *	45	89
	Sn(II)	3,26 (1)	1,70 (1)	1,09 (1)	55	11

TABLEAU 4.10 Données Mössbauer de ^{119}Sn des différents composites: déplacement isomérique par rapport à BaSnO_3 (δ), éclatement quadripolaire (Δ), Largeur de raie à mi-hauteur (Γ), Contribution relative (C.R) et proportions réelles (P.R) de chaque espèce, (*) Valeurs imposées

Les différents spectres enregistrés à TA sont analysés par une décomposition en deux sous spectres attribués aux deux espèces d'étain présentes dans le matériau composite; l'étain β dont les valeurs de paramètres hyperfins sont fixées ($\delta=2,56$ mm/s et $\Delta=0,29$ mm/s) en accord avec les données de diffraction des rayons X, et la deuxième espèce Sn^{II} minoritaire, caractéristique de l'interface amorphe entre l'étain et le borophosphate. Cette dernière est caractérisée par ses paramètres hyperfins déjà discutés précédemment ($\delta\sim 3,13\text{-}3,29$ mm/s et $\Delta\sim 1,67\text{-}1,80$ mm/s).

Sur la figure 4.18, nous représentons l'évolution du pourcentage de Sn^{II} en fonction du temps de broyage pour tous les échantillons.

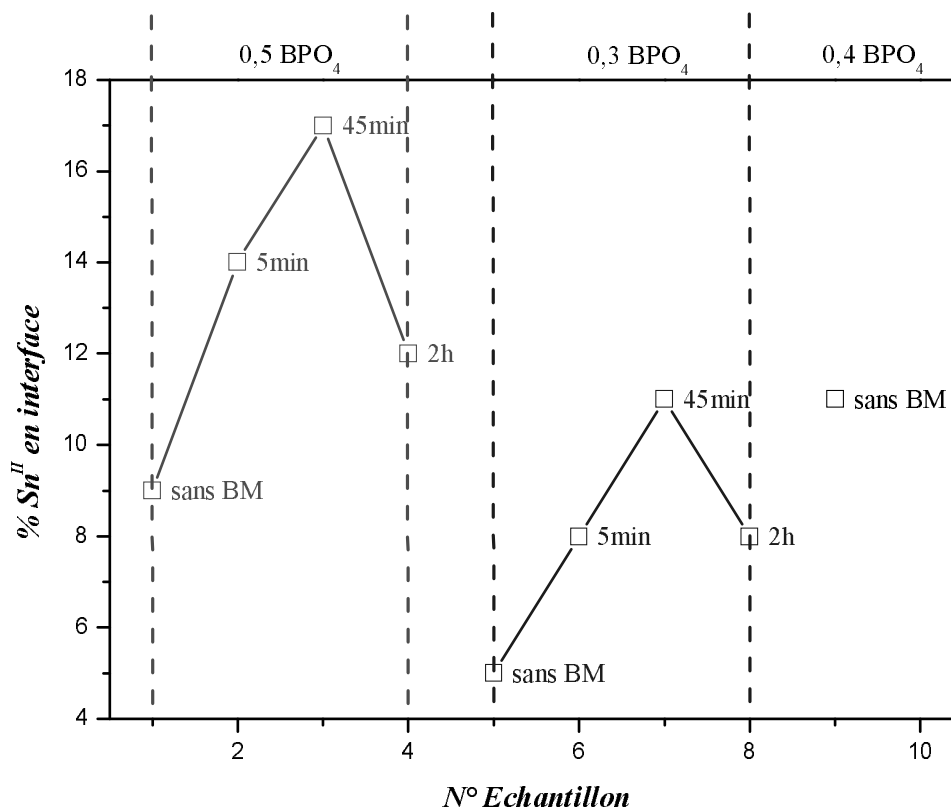


FIGURE 4.18 Evolution des proportions de Sn^{II} en fonction des durées de broyage des différents échantillons

On remarque que la proportion de l'interface augmente linéairement entre le matériau sans broyage et le matériau après 45 min de broyage, alors qu'elle diminue après un long broyage de 2h. Cette remarque est observée pour les deux rapports Sn/BPO₄ (0,5 et 0,3). L'augmentation du pourcentage de Sn^{II} interfacial due à l'augmentation de la surface de contact entre les particules d'étain et de la matrice après une faible durée de broyage mécanique est annulée quand la durée de broyage plus élevée entraîne une réagglomération des particules qui ne facilite pas la formation de l'interface. Des mesures de surface spécifique par la méthode BET montrent que la surface spécifique des échantillons passe de 1,7 m²/g pour l'échantillon 1 à une valeur de 3,4 pour l'échantillon 3, puis diminue pour l'échantillon 4 (2 m²/g).

2.1.3 Performances électrochimiques

La caractérisation électrochimique est effectuée dans des cellules de type Swagelok, en utilisant ces matériaux comme électrode positive. La figure 4.19 représente les courbes décharge-charge des composites synthétisés sans broyage mécanique ou après différentes durées de broyage.

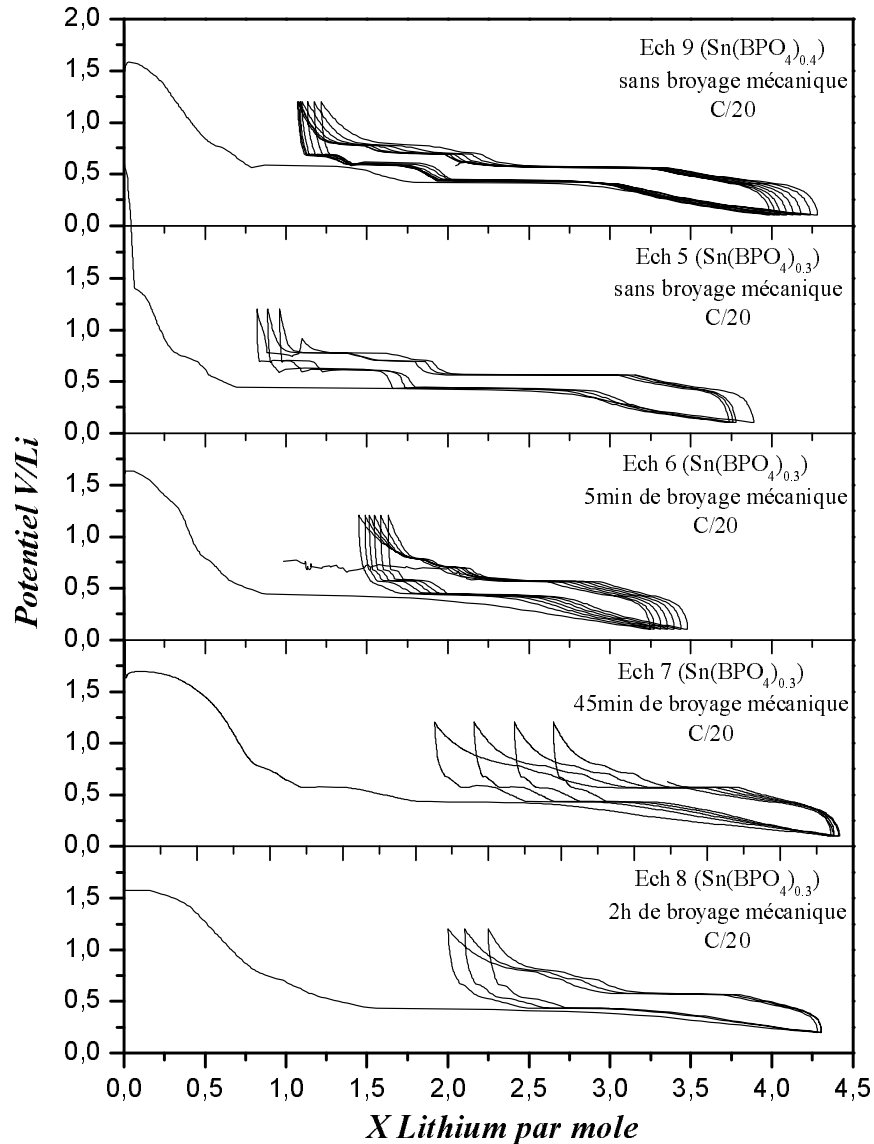


FIGURE 4.19 Courbes décharge-charge des matériaux composites à un régime de C/20

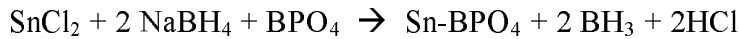
Les échantillons 5, 6 et 9 présentent un bon comportement électrochimique en termes de capacité réversible et de tenue en cyclage aux premiers cycles. La dispersion de Sn dans la matrice borophosphate sans broyage mécanique ou un faible broyage des composants (5min) conduit aux meilleures propriétés texturales pour le matériau composite. Pour les échantillons 7 et 8 broyés 45min et 2h respectivement, on observe une grande perte irréversible au premier cycle et un "fading" de la capacité, probablement dûs à une surface spécifique élevée et une grande proportion d'interface (mise en évidence par le premier palier en décharge). Ceci est particulièrement marqué pour le composé broyé 45min.

2.2 Réduction d'un précurseur de l'étain en solution

2.2.1 Synthèse

La synthèse par précipitation de l'étain a pour objectif de former des particules nanométriques d'étain dispersées dans la matrice borophosphate.

Plusieurs synthèses ont été réalisées sous différentes conditions à partir du chlorure d'étain II (SnCl_2) réduit par une solution de NaBH_4 suivant la réaction:



2.2.2 Caractérisations structurales

La figure 4.20 présente le diagramme de diffraction des rayons X du composé synthétisé par réduction du chlorure dans une solution contenant la poudre de borophosphate ou du carbone noir en suspension.

Le borophosphate utilisé dans la dispersion est synthétisé à 500°C et présente une bonne cristallinité.

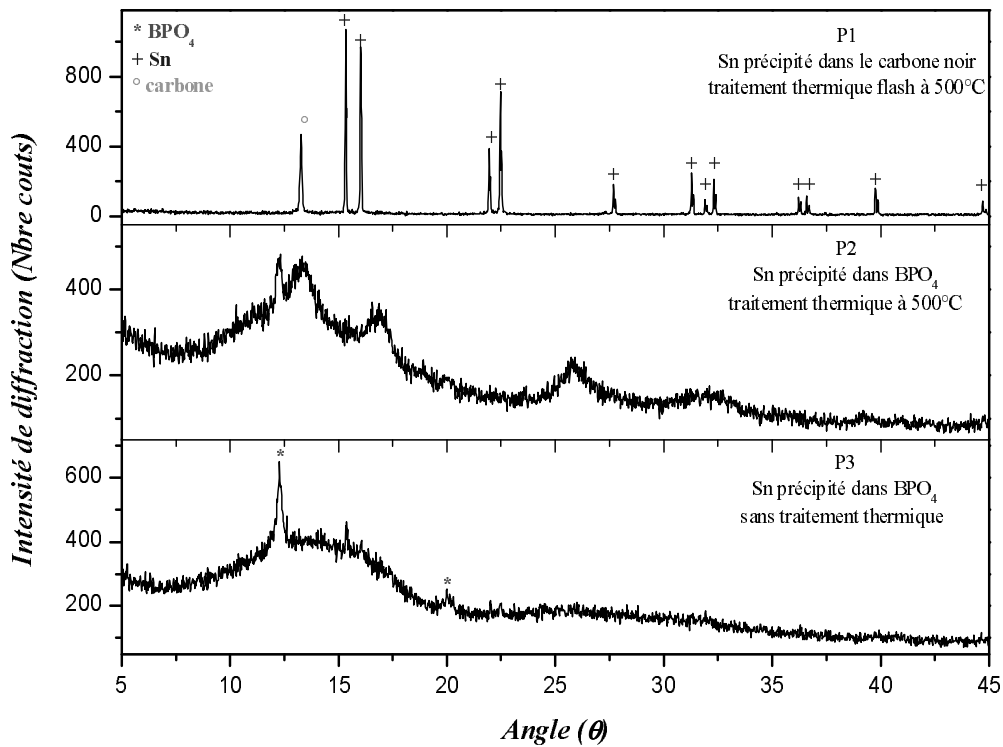


FIGURE 4.20 Diagramme de diffraction X ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) des composites synthétisés par précipitation dans le carbone (P1) ou dans borophosphate (P2 et P3)

Après le traitement thermique des composés synthétisés par précipitation directe de l'étain dans les solutions contenant le carbone (P1) ou le borophosphate (P2), on observe des pics caractéristiques de l'étain β . Dans le cas du carbone, β -Sn est bien cristallisé, alors que dans le cas du borophosphate, on observe des raies très larges pouvant être attribuées à SnO_2 . La largeur de raie indique la formation d'un oxyde d'étain nanométrique ou amorphe.

Avant le traitement thermique (échantillon P3), on remarque deux pics de faible intensité que l'on peut attribuer au borophosphate.

L'analyse par spectroscopie Mössbauer permet d'étudier plus finement ces matériaux amorphes X (figure 4.21). Les valeurs des paramètres hyperfins sont rassemblées dans le tableau 4.11.

Le spectre du matériau synthétisé dans le carbone (P1) met en évidence une nouvelle espèce d'étain caractérisée par un déplacement isomérique de l'ordre de 2,04 mm/s, situé dans le domaine des intermétalliques et le l'étain α .

On observe par ailleurs une forte proportion d'étain IV et les deux composants habituels, β -Sn et Sn^{II} interfacial.

Le matériau P2 synthétisé en présence de BPO_4 et recuit montre l'existence d'une grande proportion de Sn^{II} interfacial (87%). Le doublet à 0,01 mm/s est proche de la valeur théorique de SnO_2 cristallisé avec un éclatement quadripolaire différent ($\Delta=0,32$ mm/s) du fait de la nature nanométrique de l'oxyde formé. On n'observe pas la présence de β -Sn.

Le spectre du composite P3 montre que la partie amorphe observée en diffraction des rayons X est due aux oxydes d'étain II et IV dont les proportions sont 22% et 78% respectivement. Dans ce cas l'étain IV est majoritaire et on n'observe pas β -Sn.

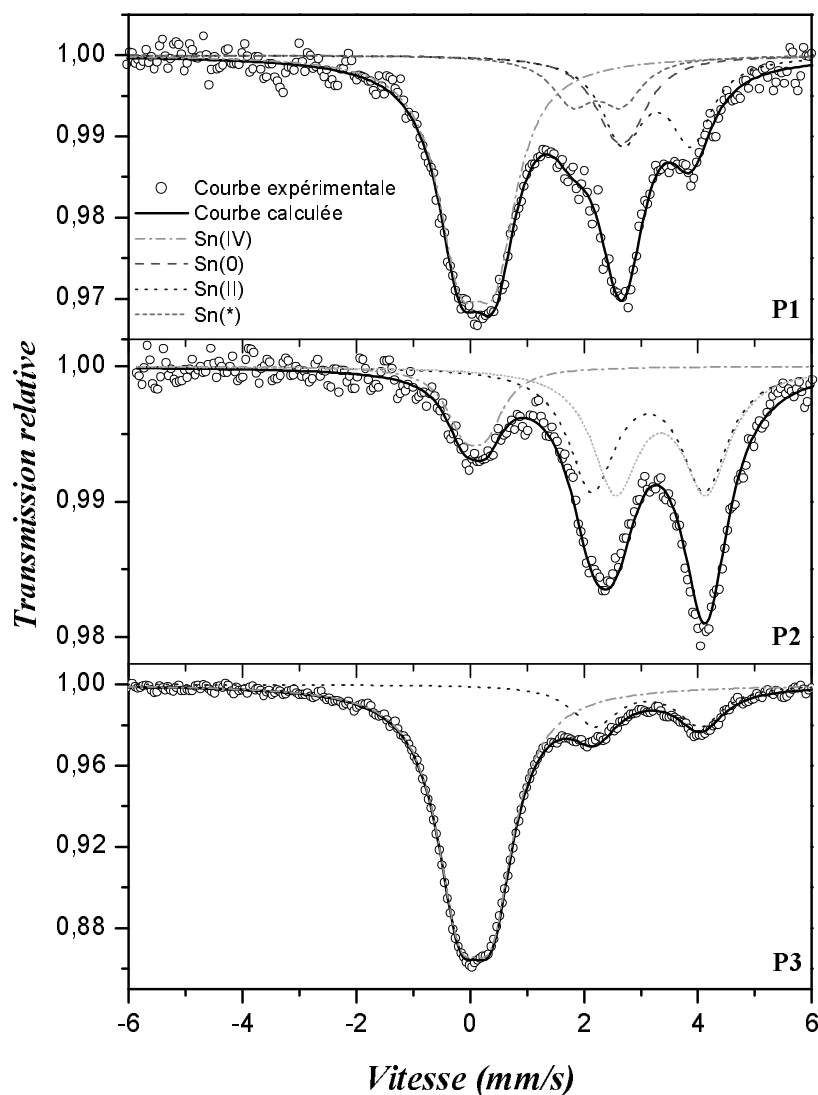


FIGURE 4.21 Spectres Mössbauer enregistrés à TA des composites synthétisés par précipitation

Ech	Site	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	C.R (%)
P1	β -Sn	2,56 *	0,29 *	0,91 *	14 (5)
	Sn(*)	2,04 (5)	0,86 (1)	0,89 (1)	12 (6)
	Sn(II)	3,10 (2)	1,21 (3)	0,88 (5)	23 (4)
	Sn(IV)	-0,06 (1)	0,61 (2)	0,94 (3)	51 (2)
P2	Sn(II)	3,10 (3)	1,97 (5)	0,91 (9)	56 (12)
	Sn(II)	3,29 (5)	1,32 (6)	0,91 (1)	28 (18)
	Sn(IV)	0,01 (1)	0,32 (8)	0,91 (4)	16 (3)
P3	Sn(II)	2,96 (1)	1,86 (2)	0,97 (3)	18 (1)
	Sn(IV)	-0,09 (1)	0,43 (1)	0,95 (1)	82 (1)

TABLEAU 4.11 Données Mössbauer de ^{119}Sn des différents composites: déplacement isomérique par rapport à BaSnO_3 (δ), éclatement quadripolaire (Δ), Largeur de raie à mi-hauteur (Γ), et contribution relative (C.R) de chaque espèce

2.2.3 Performances électrochimiques

L'ensemble des matériaux synthétisés est ensuite testé en électrochimie pour analyser leur comportement. La figure 4.22 représente les premiers cycles décharge-charge de ces matériaux en régime C/10.

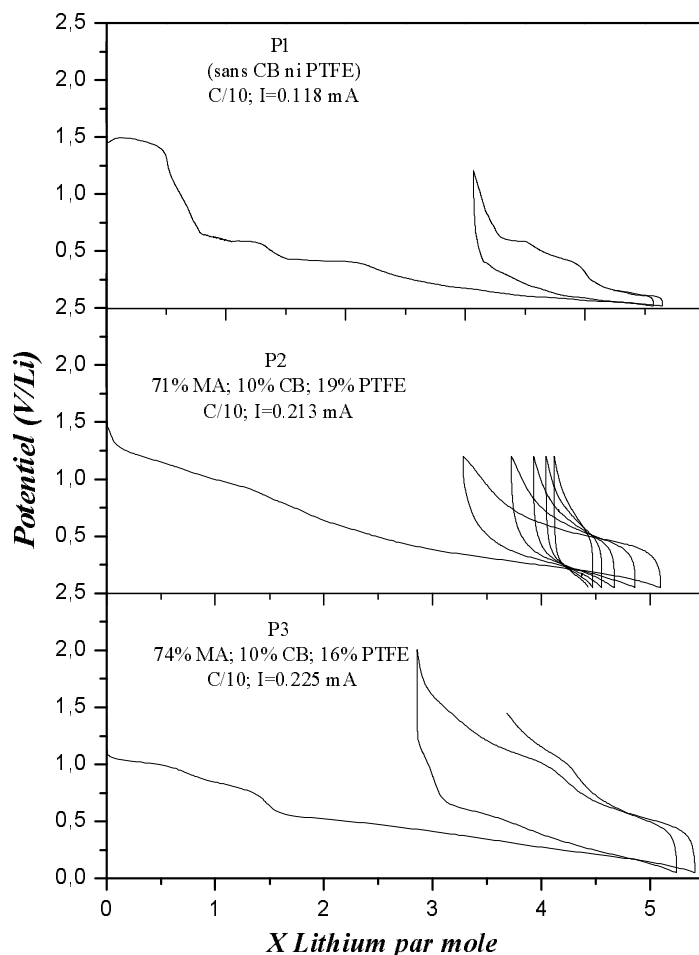


FIGURE 4.22 Courbes décharge-charge des premiers cycles électrochimiques pour les composites P1, P2 et P3 entre 1,2 V et 0,05 V

En accord avec les observations faites en spectroscopie Mössbauer, les performances sont très mauvaises. Le composite P1 montre le palier de réduction de Sn^{II} vers 1,5 V puis celui de Sn^{IV} (petit épaulement vers 1 V) pour former Li_2O et l'étain $\beta\text{-Sn}$. Ce dernier va réagir avec le lithium pour former des alliages Li_xSn au dessous de 0,6 V. Il est difficile de connaître le rôle de l'espèce Sn^0 identifiée. En recharge, le nombre de lithium restitué est très faible et la capacité en cyclage réduite.

Pour le matériau P2, on n'observe pas le palier "classique" dû à Sn^{II} de l'interface mais une décroissance du potentiel en forme de "S" qui commence à un potentiel de 1,5 V et qui s'étale jusqu'à 5 lithium. Il semble qu'on insère progressivement le lithium dans un borophosphate

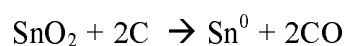
d'étain II et IV. Une observation importante concerne la disparition des paliers intermédiaires liée certainement à la taille des particules d'étain formé *in situ*. La tenue en cyclage et la capacité réversible sont médiocres (250 mAh/g au deuxième cycle).

Le même mécanisme est observé pour le composé P3, la réduction des oxydes d'étain II et IV jusqu'à 1,5 Li, puis la formation d'alliages entre l'étain formé *in situ* et le lithium. On note la disparition des plateaux associés aux alliages stables et la grande polarisation due à la perte de contact électrique entre les nanoparticules des intermédiaires réactionnels formés et par conséquent la perte en cyclage au cycle suivant.

2.3 Réduction carbothermale de SnO₂

2.3.1 Synthèse-ATD/ATG

La réduction carbothermale consiste à réduire un oxyde métallique par le carbone pour former l'élément métallique et dégager le monoxyde de carbone CO. Dans le cas de SnO₂ on peut écrire la réaction de la réduction carbothermale de la manière suivante;



La calorimétrie différentielle à balayage "DSC" permet d'observer et de quantifier les phénomènes endothermiques ou exothermiques qui accompagnent tout changement d'état physique du matériau, évolution structurale ou réaction chimique.

La figure 4.23 présente les courbes d'analyse thermique différentielle et gravimétrique du mélange SnO₂+2C entre 25 et 1000°C avec une montée en température de 5°C/min sous atmosphère inerte.

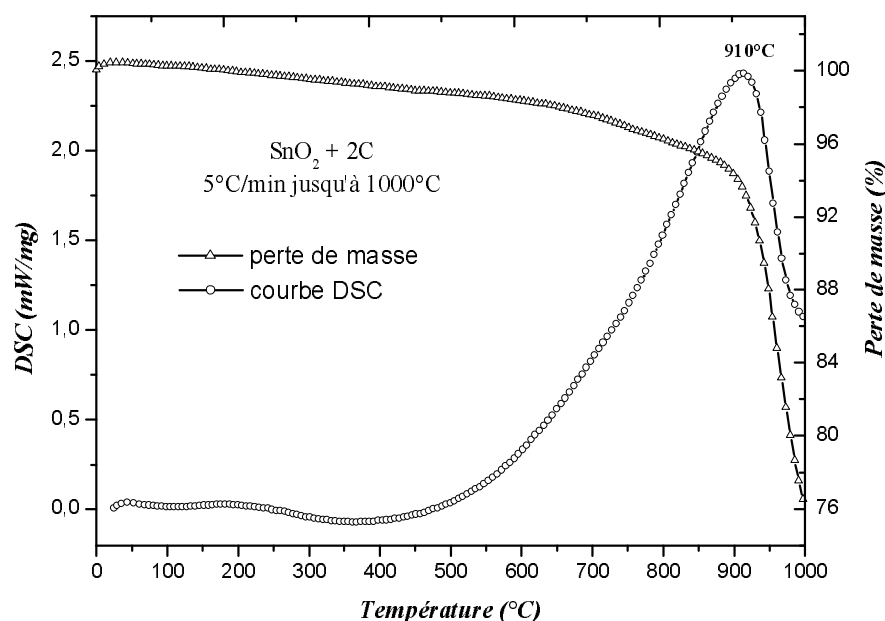


FIGURE 4.23 Courbes ATG-DSC du mélange SnO₂+2C entre 25 et 1000°C

L'analyse thermique montre un pic exothermique dont le maximum est situé à une température de 910°C dû à la réaction du carbone avec SnO₂. Le dégagement de monoxyde de carbone CO se manifeste par une perte de masse dans ce domaine de température. La réaction de réduction totale de SnO₂ correspond à une perte de masse théorique de 32%. Cette analyse va donc nous permettre de choisir la température de formation de l'étain par réduction carbothermale à partir de SnO₂ dispersé dans le précurseur hydrocarboné ou directement dans le carbone.

2.3.2 Caractérisations structurales et texturales

► Diffraction des rayons X

La figure 4.24 représente les spectres de diffraction X de plusieurs échantillons synthétisés par réduction carbothermale sous azote.

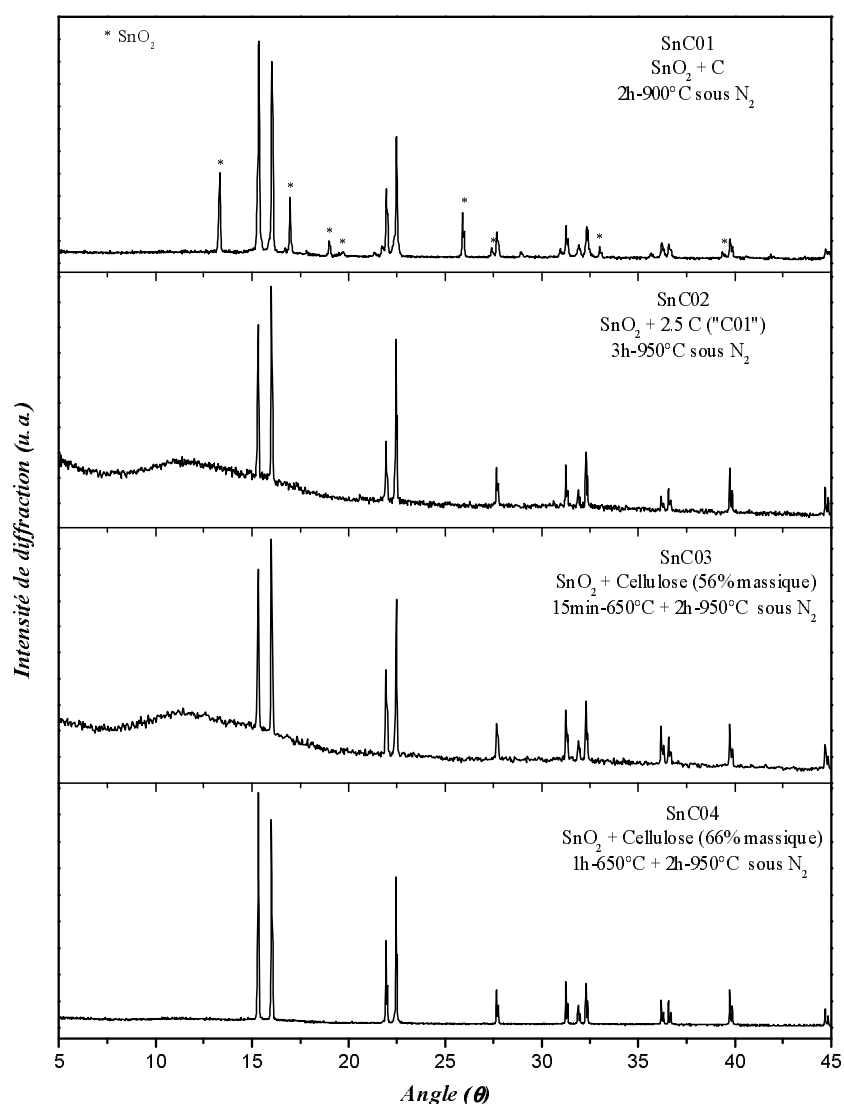


FIGURE 4.24 Diagrammes de diffraction X ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) des composites Sn/C synthétisés par réduction carbothermale

Le premier échantillon "SnC01" est synthétisé à partir de quantités équimolaires de SnO₂ et de carbone. Le carbone utilisé est "Y50A" qui est constitué de particules de 45 nm de taille moyenne et de surface BET de 70 m²/g. La quantité de carbone est donc insuffisante pour réduire la totalité de l'oxyde. Le taux de carbone trop faible et la température légèrement inférieure à celle du sommet du pic de réaction expliquent la présence de SnO₂ non réduit.

Le composite SnC02 est synthétisé avec un excès de carbone de 0,5 mole par rapport à la quantité théorique à une température de 950°C pendant 3h. Le carbone utilisé pour ce composite est synthétisé au préalable par pyrolyse de la cellulose à une température de 650°C sous argon. Ce composite montre l'apparition de pics caractéristiques de β-Sn et un "halo" de diffusion dû probablement au carbone amorphe ou aux particules nanométriques d'étain qui peuvent se former par réduction de Sn^{VI} → Sn⁰. On note la disparition des raies caractéristiques de SnO₂.

La synthèse directe dans la cellulose (56% en masse) en deux étapes, 650°C (15min) puis 950°C (SnC03) donne un diffractogramme similaire à celui du composé SnC02.

Le composé SnC04 synthétisé également dans la cellulose (66% en masse), avec un palier à 650°C plus long (1h) et un traitement identique à 950°C montre des pics de β-Sn plus fins et la disparition de la partie amorphe aux plus bas angles.

► *Spectroscopie Mössbauer de ¹¹⁹Sn*

La figure 4.25 représente les spectres Mössbauer obtenus à température ambiante pour ces différents échantillons et le tableau 4.12 rassemble les valeurs des paramètres hyperfins calculés ainsi que les proportions de chaque espèce.

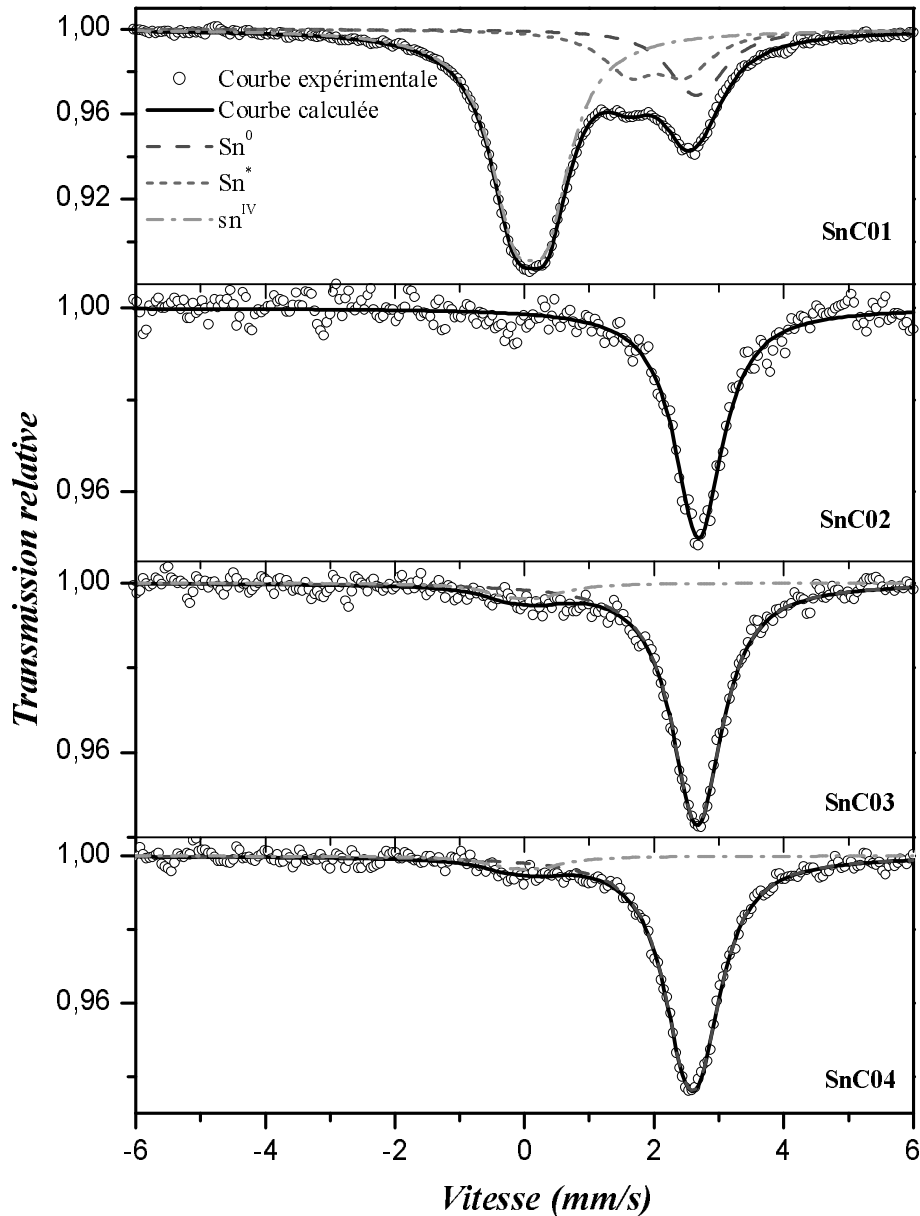


FIGURE 4.25 Spectres Mössbauer enregistrés à TA des composites Sn-C

Le spectre correspondant au composé SnC01 est analysé en considérant trois sous spectres. Un doublet non résolu à forte contribution caractéristique de SnO_2 en accord avec la diffraction X. Il est caractérisé par un déplacement isomérique proche de 0 et un éclatement quadripolaire de l'ordre de 0,52 mm/s.

En accord avec les données DRX, les paramètres de l'étain β sont fixés et se présentent sous la forme d'un doublet quadripolaire non résolu (courbe pointillés) caractérisé par un déplacement isomérique de 2,56 mm/s et un éclatement quadripolaire de 0,29 mm/s. La contribution relative de β -Sn est sous-estimée du fait de son facteur f très faible. Le spectre Mössbauer montre un troisième sous spectre non attribué et dont le déplacement isomérique est intermédiaire entre

celui de SnO₂ et celui de β-Sn. Cette espèce est assez comparable à celle observée dans le cas d'étain précipité dans le carbone. N'étant pas parfaitement identifiée, il ne nous est pas possible de calculer les proportions réelles de chaque espèce.

Le spectre du composé SnC02 correspond à Sn⁰ avec un déplacement isomérique proche de celui de β-Sn mais un éclatement quadripolaire très faible. Ceci peut se justifier par un étain modifié par des interactions avec le carbone environnant.

Ech	Site	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	C.R (%)
SnC01	β-Sn	2,56 *	0,29 *	0,91 *	16 (1)
	Sn(0)	1,94 (2)	0,86 (2)	0,99 (3)	18 (1)
	Sn(IV)	0,01	0,52 (1)	0,90 (1)	66
SnC02	Sn(0)	2,60	0,10	0,88 (6)	100
SnC03	Sn(0)	2,58 (3)	0,15 (7)	0,90 (3)	91 (3)
	Sn(IV)	-0,07	0,51	1,01	9 (6)
SnC04	Sn(0)	2,50 (1)	0,27 (3)	0,87 (2)	93 (2)
	Sn(IV)	-0,07	0,51	1,01	7 (4)

TABLEAU 4.1 2 Données Mössbauer de ¹¹⁹Sn des différents composites: déplacement isomérique par rapport à BaSnO₃ (δ), éclatement quadripolaire (Δ), Largeur de raie à mi-hauteur (Γ), Contribution relative (C.R) et proportions réelles (P.R) de chaque espèce, (*) Valeur imposée

Les spectres correspondants aux composites synthétisés dans la cellulose présentent une faible quantité d'oxyde (< 10%) et des paramètres hyperfins de Sn⁰ légèrement différents de ceux de β-Sn massif (diminution du déplacement isomérique pour SnC04 et de l'éclatement quadripolaire pour SnC03).

La présence d'étain II interfacial n'est jamais observée.

► Microscopie électronique à balayage

La morphologie de ces composites a été étudiée par microscopie électronique à balayage en mode électrons secondaires et électrons rétrodiffusés.

La figure 4.26 représente des clichés MEB des différents échantillons.

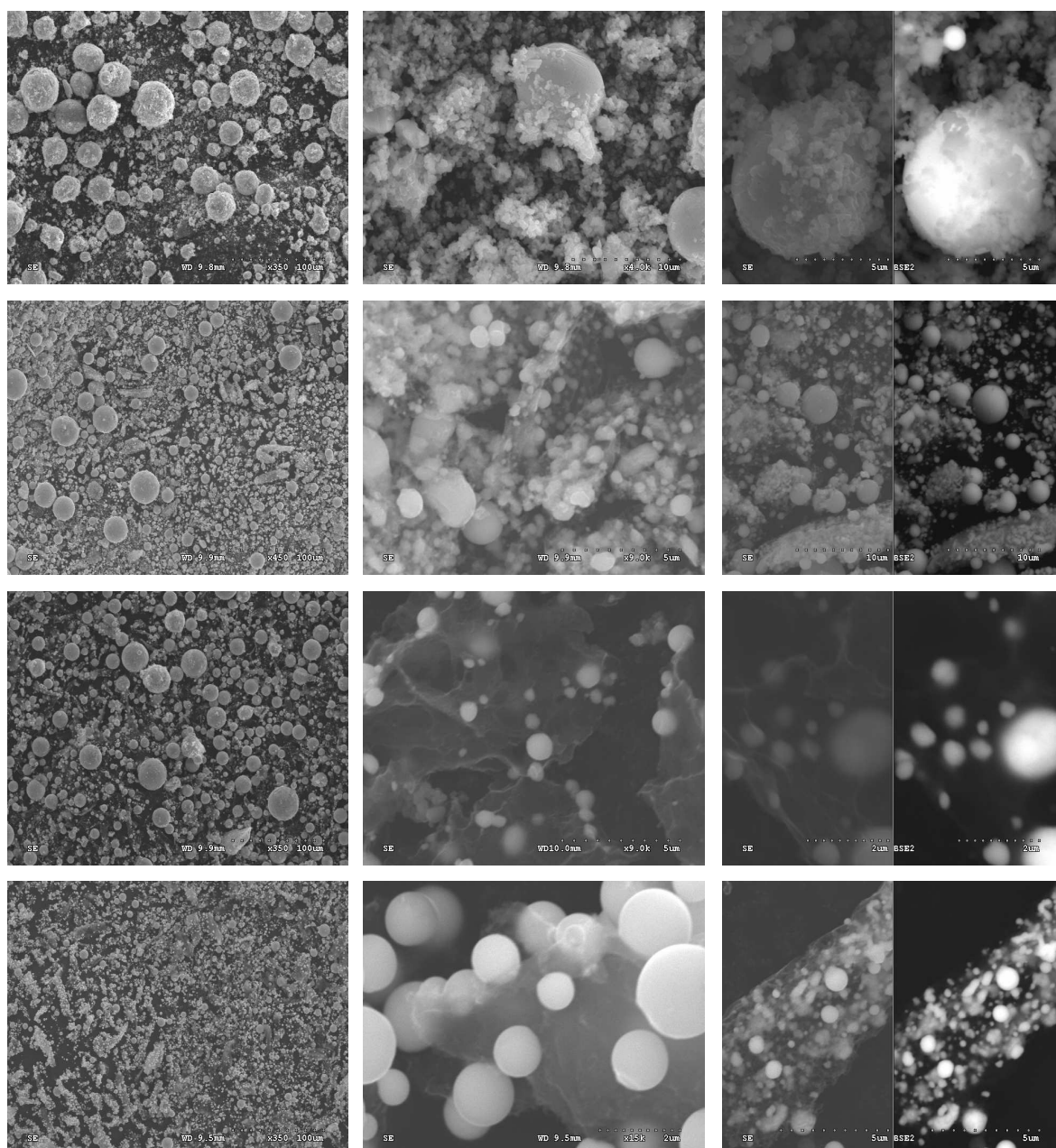


FIGURE 4.26 Clichés MEB des poudres correspondant aux composites SnC01 (première ligne), SnC02 (2^{ème} ligne), SnC03 (3^{ème} ligne) et SnC04 (4^{ème} ligne). Les dernières images à droite sont prises en mode rétrodiffusion

Les photos de microscopie électronique à balayage montrent une distribution assez homogène des particules de forme sphérique et de taille inférieure en général à 1 µm. Seul le composite SnC01 présente des particules hétérogènes qui peuvent être celles de l'oxyde de départ SnO₂.

On note également une bonne distribution des particules sphériques de l'étain dans une matrice de carbone qui joue le rôle d'un réseau (ou matrice) de dispersion (SnC03 et SnC04).

2.3.3 Performances électrochimiques

Les matériaux élaborés par réduction carbothermale sont testés dans des cellules Swagelok pour étudier la réponse électrochimique. Les matériaux Sn03 et Sn04 sont testés dans un mélange d'électrode contenant 12% de graphite.

La figure 4.27 représente les courbes galvanostatiques des électrodes testées à différents régimes dans une fenêtre de potentiel comprise entre 0,05 et 1,2V.

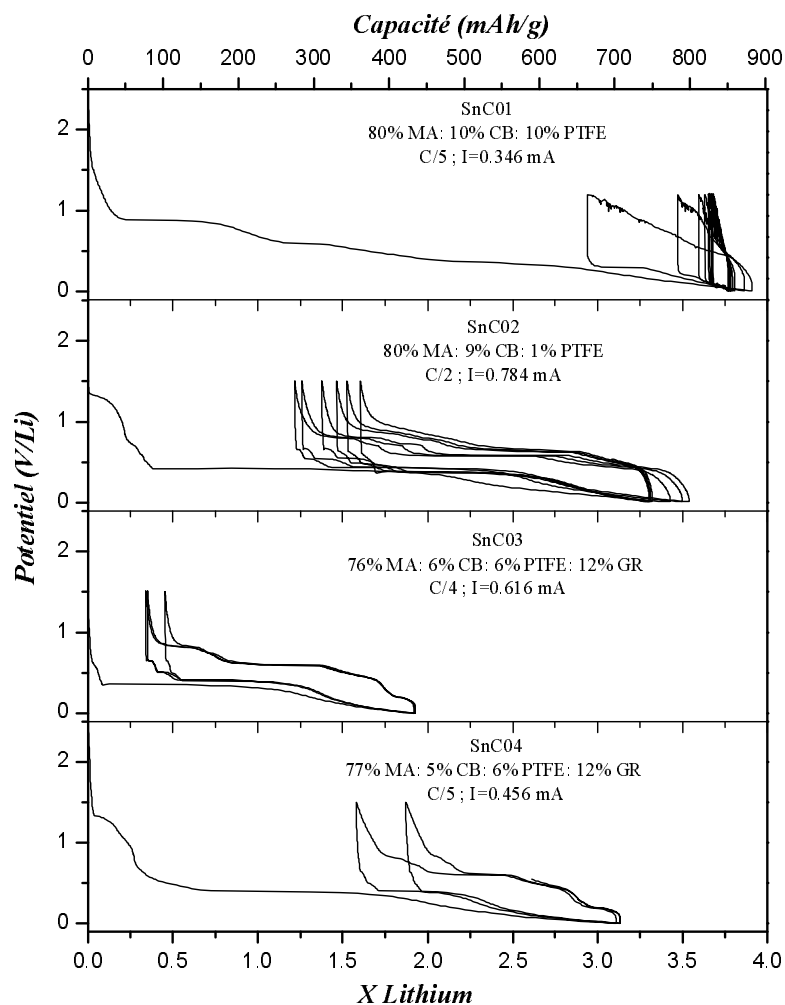


FIGURE 4.27 Courbes décharge-charge des premiers cycles électrochimiques pour les composites Sn/C entre 1,2 V et 0,05 V

Le composite SnC01 présente un large plateau vers 0,89 V dû à la réduction de Sn(IV) en Sn(0). On observe également une forte polarisation en premier cycle, une large irréversibilité et une perte rapide de capacité aux cycles suivants.

La capacité réversible est relativement meilleure pour le composite SnC02 (~450 mAh/g). SnC02 et SnC04 présentent un plateau vers 1,32 V non identifié pour l'instant.

Le composite SnC03 montre une très faible perte en premier cycle (75 mAh/g) et une bonne réversibilité aux deux premiers cycles, mais la capacité restituée est faible et la tenue en cyclage se dégrade à partir du troisième cycle.

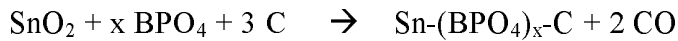
Le composite SnC04 présente de mauvaises performances avec une perte au premier cycle supérieure à 300mAh/g et une baisse de capacité au cycle suivant.

2.4 Réduction carbothermale de SnO₂/BPO₄

2.4.1 Synthèse-ATD/ATG

L'étude thermogravimétrique du mélange des composants SnO₂-BPO₄-C a été réalisée pour suivre la réaction du carbone (carbone noir) avec les deux oxydes afin de déterminer la température de synthèse du composite.

On peut écrire la réaction de synthèse de ce composite avec un excès de carbone comme suit;



Les figures 4.28 et 4.29 représentent les courbes DSC-ATG du mélange [SnO₂ + 0,2BPO₄ + 3C] en fonction de la température et du temps respectivement.

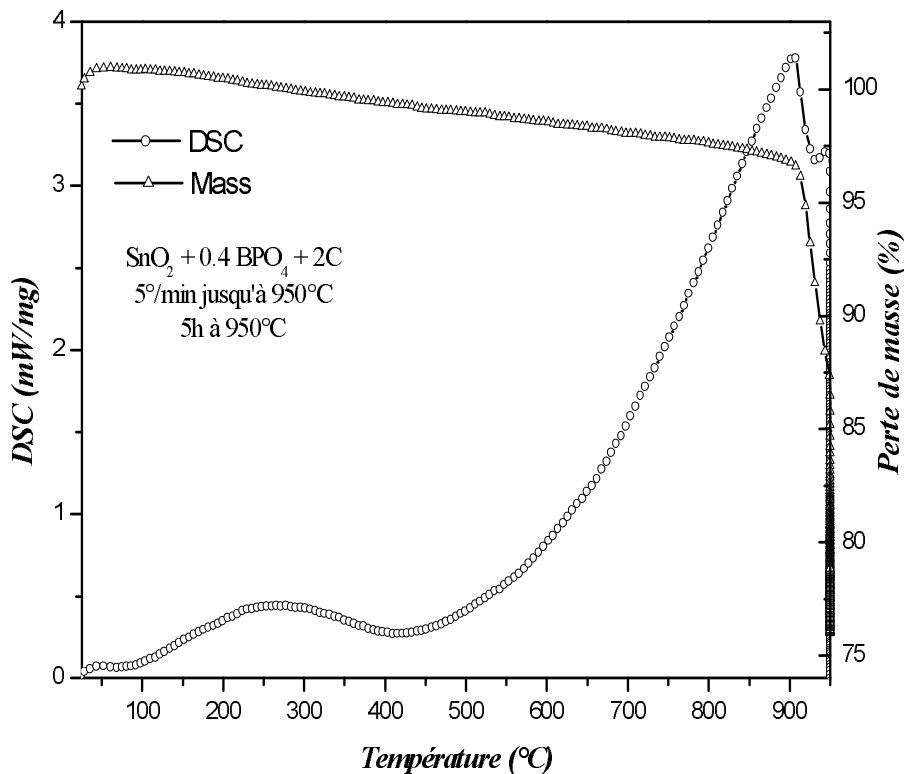


FIGURE 4.28 Courbes ATG-DSC en fonction de la température entre 25°C et 950°C sous courant d'azote

Comme dans le cas précédent, la courbe d'analyse calorimétrique différentielle (figure 4.27) met en évidence le pic exothermique correspondant à la réduction de Sn^{IV} vers une température de 910°C .

Théoriquement la réaction de réduction totale de SnO_2 conduit à une perte de masse de 22 %. La courbe en fonction du temps (figure 4.29) montre que cette valeur est atteinte pour une durée de 3h à une température de 950°C . L'accident exothermique situé à 270°C pourrait correspondre à la formation de l'interface. L'analyse structurale par diffraction des rayons X et spectroscopie Mössbauer permet de mieux comprendre la structure de ces composites.

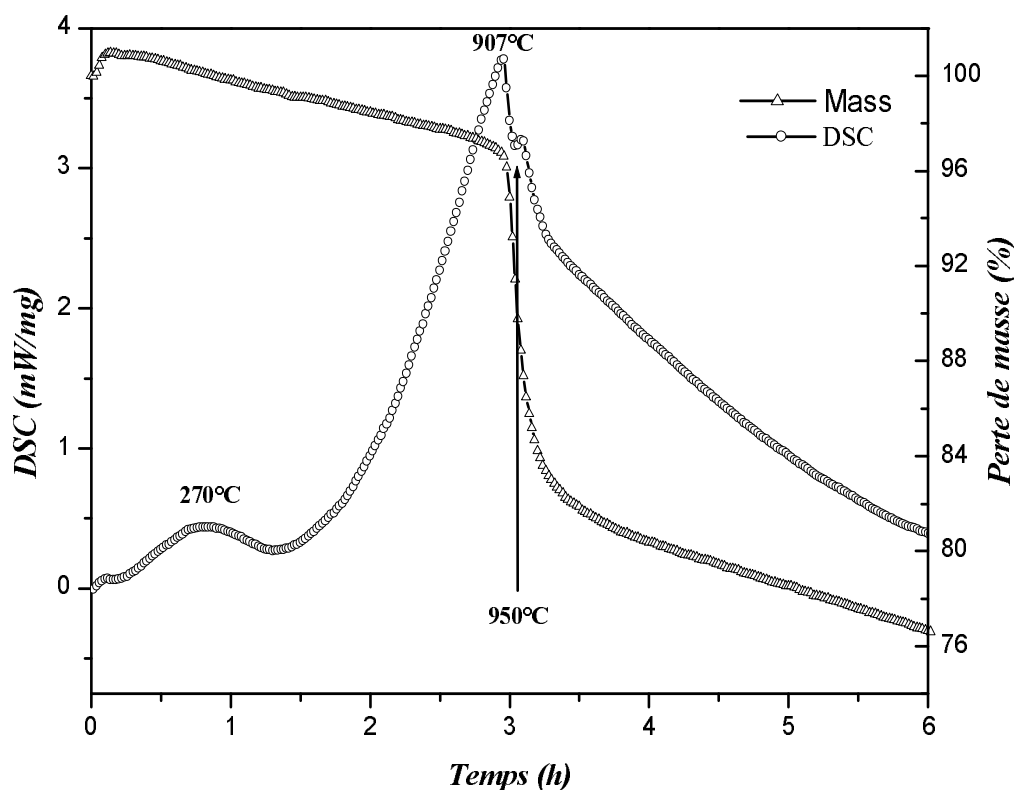


FIGURE 4.29 Courbes ATG-DSC en fonction du temps entre 25°C et 950°C sous courant d'azote

Le tableau 4.13 récapitule l'ensemble des échantillons synthétisés par réduction carbothermale dans différentes conditions.

Ech	SnO_2 (Moles)	BPO_4	C	Formule théorique	Conditions synthèse
SnB01	1	0,2	3	$\text{Sn-0,2BPO}_4\text{-C}$	4h- 550°C + 2h- 900°C
SnB02	1	0,2	2	$\text{Sn-0,2BPO}_4\text{-C}$	3h- 950°C
SnB03	1	0,2	2	Sn-0,2BPO_4	Montée rapide à 900°C , 3h- 900°C
SnB04	1	0,2	2,5	$\text{Sn-0,2BPO}_4\text{-0,5C}$	1h- 950°C
SnB05	1	0,3	2	Sn-0,3BPO_4	30min- 950°C

TABEAU 4.13 Tableau récapitulatif des composites et de leurs conditions de synthèse

2.4.2 Caractérisation structurale

► Diffraction des rayons X

La figure 4.30 montre les diagrammes de diffraction des rayons X de cette série d'échantillons synthétisés par réduction carbothermale sous différentes conditions.

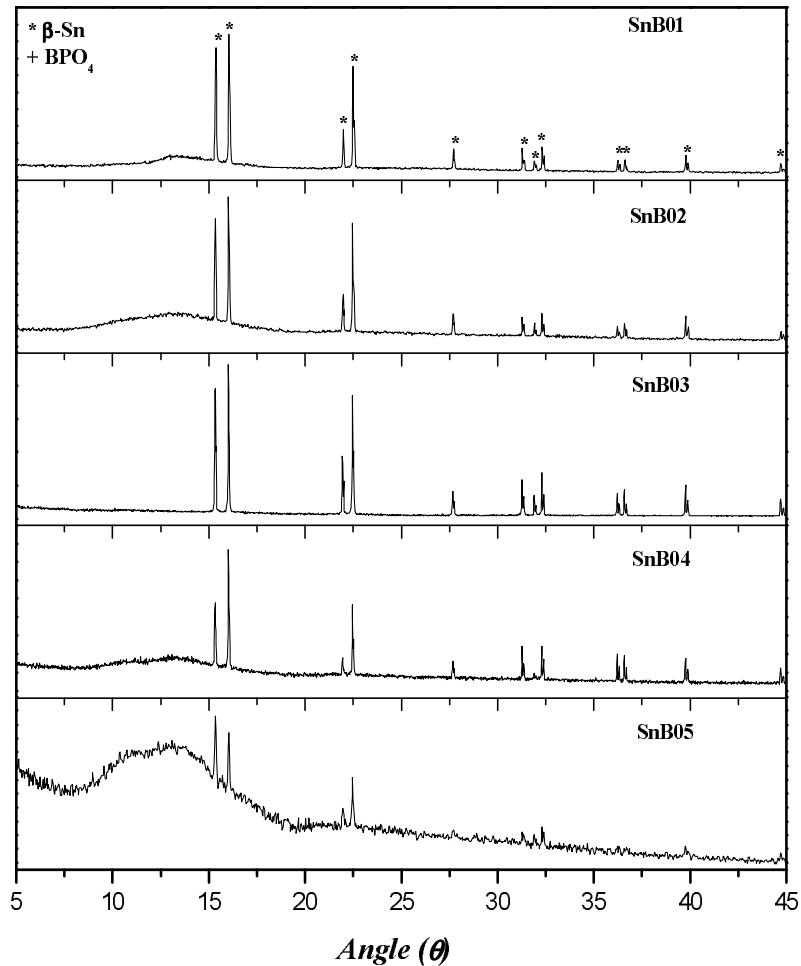


FIGURE 4.30 Diagrammes de diffraction des rayons X ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) des composites Sn-BPO₄-C synthétisés par réduction carbothermale

Pour tous les échantillons on observe l'apparition des pics caractéristiques de l'étain métallique β -Sn plus au moins intenses en fonction des composés et des conditions de synthèse. Mis à part l'échantillon SnB03, ils présentent également une partie amorphe dans le domaine de diffraction compris entre 7 et 17° θ . Cette partie amorphe est liée soit au carbone soit à l'interface amorphe formée entre Sn, matrice borophosphate et peut être carbone.

La figure 4.31 présente les spectres Mössbauer de ^{119}Sn à température ambiante pour cette série de matériaux composites synthétisés par réaction carbothermale. Les valeurs des paramètres hyperfins ainsi que les contributions relatives et les proportions réelles des différents sites sont rapportés dans le tableau 4.14.

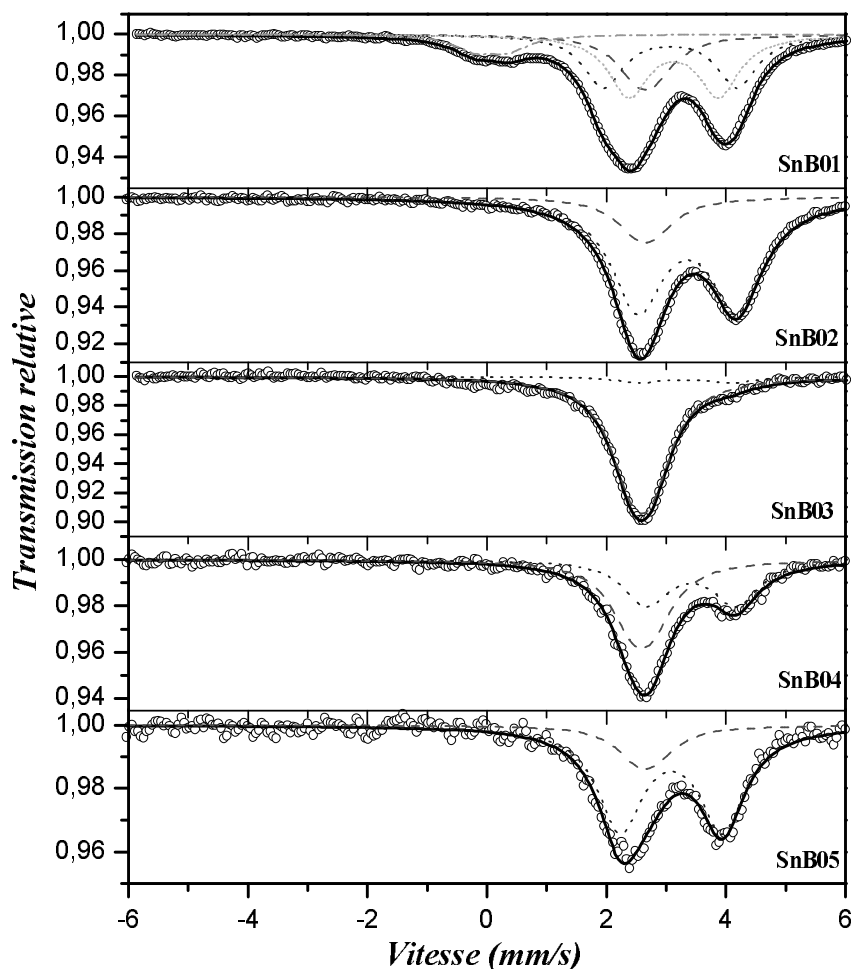


FIGURE 4.31 Spectres Mössbauer enregistrés à TA des composites Sn-BPO₄-C

Excepté le spectre du composite SnB01, tous les autres spectres sont traités avec deux composantes; un doublet à grand éclatement quadripolaire correspondant à l'étain II de l'interface et un doublet à faible éclatement quadripolaire proche de β -Sn. Le composite SnB01 est traité avec deux doublets quadripolaires pour le site de Sn^{II} car le traitement avec une seule contribution ne permet pas d'avoir un bon affinement (χ très élevé) à cause de la grande largeur du premier signal. Ce composite présente également 2% d'oxyde dont les valeurs des paramètres hyperfins correspondent à celles de SnO₂.

Pour les autres échantillons, le spectre est composé de l'étain (II) et de l'étain (0) dont les proportions et les paramètres hyperfins diffèrent en fonction du rapport des composants et des conditions de synthèse.

On constate la quantité importante de Sn^{II} interfacial de l'ordre de 30% pour les deux composites SnB02 et SnB05, et très faible pour SnB03 et SnB04. Les proportions d'interface pour SnB01 sont difficiles à évaluer car il y a les deux types d'étain II, Sn^{II} formateur et Sn^{II} modificateur de facteur f différents, globalement la proportion est de 25%.

Ech	Site	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	C.R (%)	P.R (%)
SnB01	Sn(0)	2,56 *	0,29 *	0,91 *	21 (1)	73
	Sn(II) ₁	2,98 (1)	2,24 (1)	0,82 (1)	33 (2)	25
	Sn(II) ₂	3,04 (6)	1,50 (1)	0,82 (2)	37 (3)	
	Sn(IV)	-0,02 (1)	0,57 (2)	0,85 (4)	9 (1)	2
SnB02	Sn(0)	2,56 (1)	0,29 (1)	0,90 (6)	17 (1)	67
	Sn(II)	3,24 (1)	1,65 (1)	0,98 (9)	83 (1)	33
SnB03	Sn(0)	2,50 (1)	0,33 (1)	0,90 (1)	93 (1)	99
	Sn(II)	3,22 (7)	1,51	0,90 (1)	7 (4)	1
SnB04	Sn(0)	2,50 (1)	0,34 (5)	0,92 (2)	54 (2)	92
	Sn(II)	3,33 (3)	1,50 (6)	0,92 (12)	46 (15)	8
SnB05	Sn(0)	2,56 *	0,29 *	0,91 *	19 (5)	70
	Sn(II)	3,00 (1)	1,71 (2)	0,93 (2)	81 (4)	30

TABLEAU 4.1 4 Données Mössbauer de ^{119}Sn des différents composites: déplacement isomérique par rapport à BaSnO_3 (δ), éclatement quadripolaire (Δ), Largeur de raie à mi-hauteur (Γ), Contribution relative (C.R) et proportions réelles (P.R) de chaque espèce
* Valeur imposée

2.4.3 Performances électrochimiques

Sur la figure 4.32 nous présentons la réponse électrochimique de cette série d'échantillons à un régime de C/5 ou C/4 dans une fenêtre de potentiel comprise entre 1,2 et 0,05 V.

Pour les composites SnB03 et SnB04 l'électrode contient 14%, 16% et 8% de carbone graphitique respectivement.

Les matériaux SnB01 et SnB02 et SnB05 montrent un comportement quasi similaire. La première décharge est caractérisée par un large plateau vers 1,6 V associé à la réduction de Sn^{II} interfacial en $\beta\text{-Sn}$ qui va à son tour réagir avec le lithium pour former réversiblement les alliages Li_xSn . Pour ces composés on observe également la disparition des plateaux liés à la formation d'alliages stables, due à la nano-structuration du matériau. Une étude par microscopie électronique en transmission en fin de décharge devrait confirmer cette observation. Ces composites présentent l'inconvénient d'avoir une large capacité irréversible en premier cycle due à l'étape de réduction de Sn^{II} ($\approx 30\%$) et montrent également une perte successive de capacité au cours du cyclage.

Le composite SnB03 synthétisé dans les conditions stoechiométriques à 900°C après une montée rapide en température, n'a pratiquement pas d'étain II interfacial. Il présente donc en électrochimie une très faible perte irréversible au premier cycle ($x=0,5\text{Li}$), et une bonne réversibilité aux premiers cycles qui va se dégrader avec le temps.

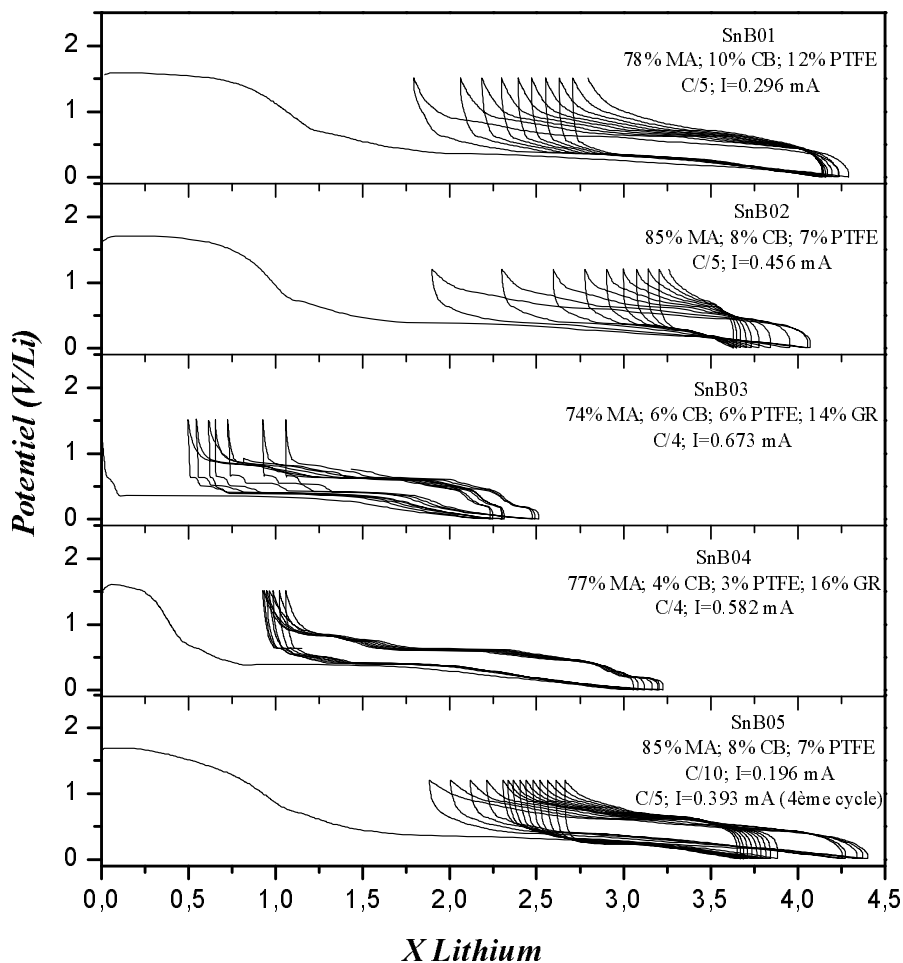


FIGURE 4.32 Courbes décharge-charge des premiers cycles électrochimiques pour les composites Sn-BPO₄-C entre 1,2 V et 0,05 V

Le composite SnB04 synthétisé rapidement à 950°C avec un excès de carbone de 0,5 montre de bonnes performances électrochimiques. Malgré une plus faible quantité de lithium ayant réagi en première décharge, on restitue réversiblement environ 2,3 Li⁺ ce qui correspond à une capacité de 520 mAh/g calculée par rapport à Sn. La proportion de Sn^{II} interfacial était de l'ordre de 10%.

2.5 Conclusions

Dans cette partie dite "mise en forme", nous avons testé plusieurs méthodes de dispersion de l'étain dans des matrices carbone, BPO₄ et C/BPO₄. La méthode de dispersion par broyage du mélange des composants et traitement thermique est en fait de même nature que la voie céramique utilisée pour la synthèse du composite de référence. Le broyage améliore la surface de contact des composants solides favorisant la formation de l'interface. Cependant, un broyage

prolongé au-delà de 45 min conduit à une réagglomération des particules et à l'effondrement des performances. La méthode qui consiste à précipiter de fines particules d'étain par réduction de chlorures en solution est difficile à mettre en œuvre car la grande réactivité de Sn conduit à la formation d'une forte proportion de SnO₂ qui participe à la perte importante au premier cycle.

La réduction carbothermale de SnO₂ est intéressante. Elle permet la formation de particules d'étain de taille intermédiaire (autours de 1 micromètre) et de morphologie homogène; le carbone en léger excès assure la réduction complète de SnO₂ et maintient une certaine dispersion de l'étain. Cependant celle-ci n'est pas suffisante et une trop grande proportion de carbone provoque une perte importante au premier cycle (300 mAh/g). Il est intéressant de pratiquer la réduction carbothermale de SnO₂ en présence de la matrice BPO₄ dans les conditions définies précédemment (légers excès de C). Cette technique permet de réduire la proportion de matrice et donc d'interface (<10%) tout en conservant des performances optimisées. La tenue en cyclage et la faible polarisation rendent compte de la qualité de l'accrochage et de la mobilité accrue du Li⁺.

3. Technologie de mise en électrode

La texture des matériaux et la mise en forme du composite sont des facteurs importants. Qu'en est-il de la technique d'élaboration de l'électrode?

Des tests ont été réalisés sur le matériau optimisé, à l'échelle industrielle au sein de la société SAFT-Bordeaux. L'objectif est d'étudier l'influence de la technologie d'électrode sur composites et donc sur des performances électrochimiques. Les électrodes sont fabriquées selon deux technologies différentes: *PVDF* ou *PTFE (Latex)* et les performances sont ensuite comparées avec celles obtenues par des tests standards dans des cellules Swagelok au laboratoire.

3.1 Les électrodes

3.1.1 Elaboration

Deux types de technologies ont été utilisées pour l'élaboration des électrodes industrielles: Elles consistent à préparer les électrodes sous forme de film en mélangeant dans des proportions massiques bien définies la matière active, le carbone et le liant organique.

❖ **Dans le cas de la méthode PVDF**, le liant plastique est une matrice polymère PVDF (*Polyvinylidene difluoride*), de formule $(-\text{CH}_2-\text{CF}_2-)_n$, présentant une bonne tenue

mécanique associée à une température de transition vitreuse relativement basse, de l'ordre de -62°C.

❖ *Dans le cas de la méthode PTFE ou LATEX* le liant plastique se présente sous la forme d'une émulsion constituée de polymère PTFE (polytétrafluoroéthylène), d'éthanol et d'eau.

Les électrodes PVDF et PTFE ont été dégazées à 120°C sous vide pendant une nuit pour éliminer les traces d'humidité avant d'être introduites dans la boîte à gants.

Le film polymère obtenu a été ensuite découpé en rondelles de 18mm de diamètre et les électrodes ont été pressées sur une grille en cuivre de même diamètre.

3.1.2 Caractérisations structurales

► Diffraction des rayons X des électrodes

Une comparaison entre les diffractogrammes du composite de départ en poudre et ceux du composite dans les électrodes PVDF et PTFE est présentée sur la figure 4.33. Le diffractogramme du composite de départ est constitué des pics caractéristiques de BPO_4 et de β -Sn cristallisés et du halo de diffusion entre 10 et 17° lié à la présence de l'interface amorphe.

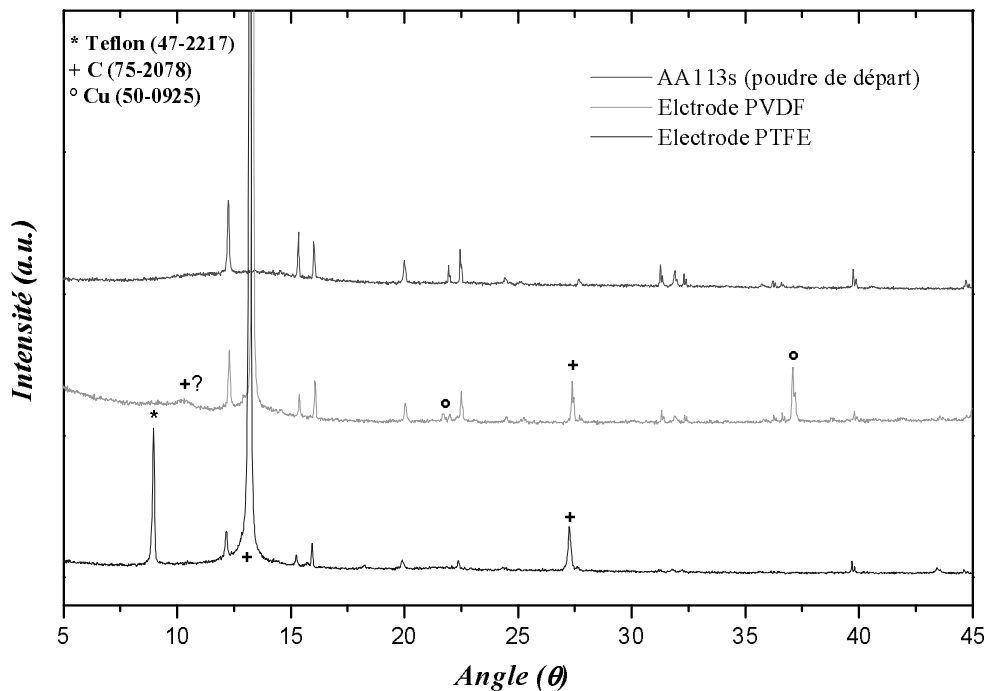


FIGURE 4.33 Diagrammes de diffraction X ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) du composite Sn-0,4BPO₄ poudre, électrodes PVDF et PTFE

On retrouve les pics caractéristiques du composite dans les deux électrodes, mais leur intensité est écrasée à cause de la grande intensité du pic attribué au carbone. Des pics

correspondants au cuivre (collecteur de courant) dans le cas de PVDF et de Téflon dans le cas de PTFE sont observés.

► **Spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn des électrodes**

Afin de confirmer la nature de l'étain dispersé dans la matrice borophosphate et d'étudier une éventuelle évolution du matériau de départ après la mise en électrode, nous avons enregistré le spectre Mössbauer de ^{119}Sn à température ambiante en mode transmission (figure 4.34). Les données sont rassemblées dans le tableau 4.15.

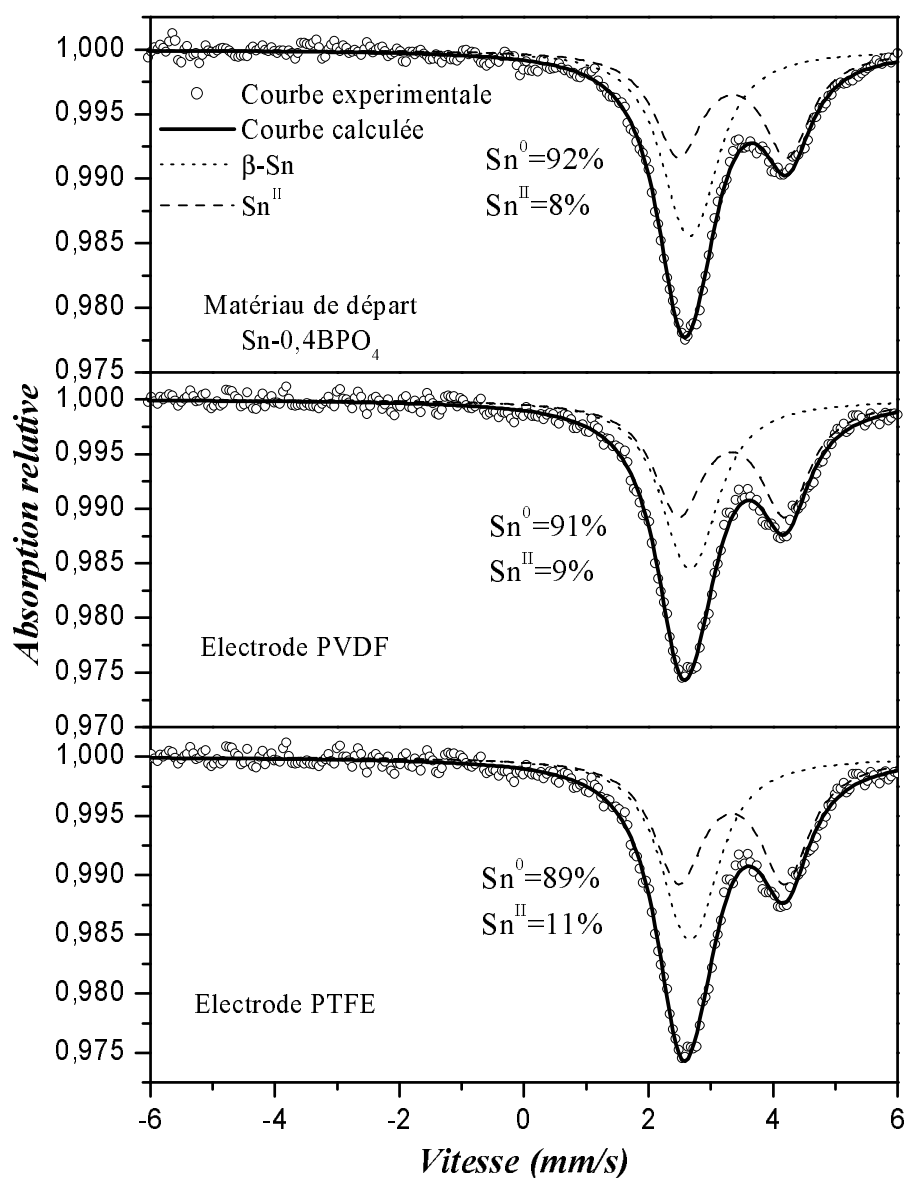


FIGURE 4.34 Spectres Mössbauer de ^{119}Sn à température ambiante du composite de départ Sn-0,4BPO_4 , électrode PVDF et électrode PTFE

On observe de faibles variations des proportions des espèces Sn⁰ et Sn^{II} entre le matériau de départ et les électrodes PVDF et PTFE.

Matériau	Espèce	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	C.R. (%)	P.R. (%)
Matériau départ	β -Sn	2,56 *	0,29 *	0,92 **	52	92
	Sn ^{II}	3,24 (1)	1,73 (1)	0,92 **	48	8
Electrode PVDF	β -Sn	2,56 *	0,29 *	0,93 **	50	91
	Sn ^{II}	3,25 (1)	1,74 (1)	0,93 **	50	9
Electrode PTFE	β -Sn	2,56 *	0,29 *	0,96 **	46	89
	Sn ^{II}	3,23 (1)	1,71 (1)	0,96 **	54	11

TABLEAU 4.15 Paramètres affinés correspondant aux spectres Mössbauer de ¹¹⁹Sn du composé de départ et des électrodes PVDF et PTFE: déplacement isomérique par rapport à BaSnO₃ (δ), éclatement quadripolaire (Δ), Largeur de raie à mi-hauteur (Γ), Contribution relative (C.R) calculée à partir des aires d'absorption ainsi que les proportions réelles calculées en tenant compte des facteurs f (P.R). * valeurs fixées, ** valeurs contraintes à être égales

3.2 Les cellules électrochimiques et conditions d'enregistrement

Les tests électrochimiques des électrodes ont été réalisés dans deux cellules différentes : la cellule SwagelokTM (laboratoire) et les piles bouton (SAFT).

◆ **TESTS laboratoire** en mode galvanostatique, en cellules *Swagelok*: la méthode de préparation de l'électrode est décrite en annexe (D.2). La quantité de matériau introduite dans une électrode est de l'ordre de 10-12 mg. Le mélange de poudres est alors pressé pour avoir une pastille de 7 mm.

◆ **TESTS SAFT** en mode galvanostatique, dans des cellules de laboratoire de type *pile bouton LM2425* (24 mm de diamètre, 2,8 mm d'épaisseur). Le montage de ce type de cellule est décrit en annexe. Dans le cas des cellules à deux électrodes de type pile bouton, les expériences ont été réalisées sur un potentiostat-galvanostat *Arbin Instruments* (Texas, USA) piloté par un ordinateur.

3.3 Performances électrochimiques et conclusions

La figure 4.35 représente la tenue en cyclage de toutes ces électrodes testées en cellule Swagelok (électrode laboratoire) ou en pile bouton (SAFT-PVDF et SAFT-PTFE) en régime C/5.

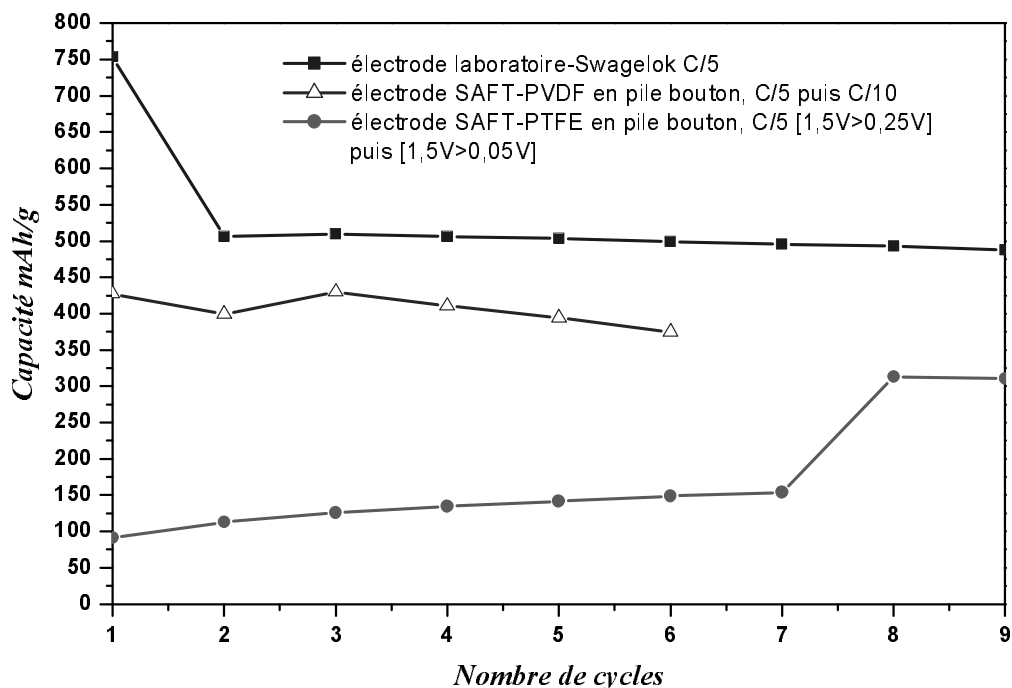


FIGURE 4.35 Tenue en cyclage des électrodes testées dans différentes conditions

L'électrode de laboratoire présente une capacité autour de 500 mAh/g et une très bonne cyclabilité. L'électrode SAFT-PVDF testée en régime C/5 puis C/10 à partir du troisième cycle, donne une capacité inférieure à celle de l'électrode standard (laboratoire) et une cyclabilité moyenne après 6 cycles (une rétention de capacité d'environ 88%).

L'électrode SAFT-PTFE est testée dans deux domaines de potentiels différents afin d'analyser l'effet de la profondeur de décharge sur les performances. La capacité restituée au premier cycle est très faible (inférieure à 100 mAh/g), puis elle augmente progressivement pour atteindre une valeur de 150 mAh/g au septième cycle. Quand on augmente la fenêtre de potentiel ($0,05 < U < 1,5V$), la capacité augmente d'un coefficient 2 pour se stabiliser vers 300 mAh/g.

4. Conclusions

Dans le chapitre 2 nous avons déterminé la composition optimale du matériau composite en reliant la composition de l'interface et du matériau massif avec la réponse électrochimique. A partir de ce matériau modèle nous avons testé différents paramètres susceptibles d'influencer les performances électrochimiques et plus particulièrement la morphologie et la taille de particules respectives de la matrice et de l'élément actif.

En ce qui concerne la matrice, nous avons analysé l'influence d'agents hydrocarbonés utilisés comme agent de broyage, agent texturant et précurseur de carbone. La synthèse "one pot" a permis l'obtention de performances intéressantes, que l'étain dispersé soit nano ou micro. Il

paraît donc souhaitable de développer cette méthode tout en améliorant le contrôle de taille des particules dans ce type de synthèses.

En ce qui concerne la mise en forme du composite nous pouvons retenir quelques points importants. Les mises en forme par réduction de l'étain en solution sont très difficiles à mettre en œuvre car elles favorisent l'oxydation de l'étain en Sn^{IV} . La présence de SnO_2 est néfaste aux performances électrochimiques.

Pour les synthèses à l'état solide, le broyage des composants est un facteur améliorant s'il est inférieur à 45 min. A l'état solide la formation *in situ* du composite par réduction carbothermale de l'étain est une voie intéressante à condition d'introduire la matrice BPO_4 permettant la formation d'interface Sn^{II} . Une combinaison de plusieurs méthodes pourra être envisagée.

Si la distribution et la taille des particules jouent un rôle important, la technologie d'électrode n'est pas sans effet. Bien que la présence de la matrice borophosphate joue un rôle protecteur, les interactions avec les adjuvants (PVDF et PTFE en solution) modifient légèrement sa nature et parfois les proportions d'interface. Ceci joue un rôle sur les performances électrochimiques. En l'état actuel des connaissances, les électrodes PVDF semblent conduire à des performances les plus proches de celles obtenues avec le même matériau en cellule de laboratoire.

CONCLUSION GENERALE

Après avoir rappelé le principe des batteries Li-ion et leur intérêt actuel, nous avons analysé le contexte bibliographique et situé notre étude par rapport aux travaux actuels.

Elle concerne plus particulièrement les matériaux d'électrodes négatives pour des accumulateurs rechargeables de plus grande densité d'énergie. Le mécanisme sélectionné est la formation d'alliages, et l'élément électroactif étudié est l'étain.

Le problème important qui reste à résoudre concerne l'expansion volumique lors de la formation de l'alliage suivie de sa contraction au cours de la réaction inverse. Ces variations successives, cause du vieillissement prématuré de l'électrode, doivent donc être contrôlées ou absorbées. Pour cela, nous avons choisi de disperser les particules d'étain dans une matrice "inactive" borophosphate devant jouer le rôle d'amortisseur.

La première partie du chapitre II (A) est consacrée à l'élaboration du composite de référence et à sa caractérisation.

Nous avons sélectionné les composants de départ, β -Sn commercial de taille de particules inférieure à $10\mu\text{m}$, et le borophosphate synthétisé au laboratoire par voie céramique à partir des précurseurs H_3BO_3 et $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, de taille de particules moyenne d'une dizaine de micromètre.

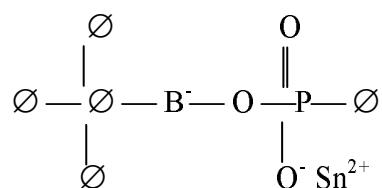
Nous avons alors optimisé la composition en étudiant ses conséquences sur les performances électrochimiques, capacité et tenue en cyclage.

Le matériau composite choisi comme référence correspond à un rapport β -Sn/ β -BPO₄ de 72% conduisant à un composite de formule $[\text{Sn}-0,4\text{BPO}_4]$ de capacité massique de 500 mAh/g avec une perte au premier cycle d'environ 200 mAh/g.

La deuxième partie du chapitre II (B), rassemble les caractérisations structurales du composite de référence. L'identification des composants est réalisée par diffraction des rayons X (cristallinité et paramètres de maille), l'analyse élémentaire par EDS (*Energy dispersive X-ray Spectroscopy*) permet de mettre en évidence la présence de différentes zones de compositions plus ou moins riches en étain et pouvant constituer l'interface. L'analyse ATD permet d'identifier

la température de fusion de l'étain (235,4°C), la transition vitreuse de la zone amorphe à 439,5°C suivie de sa cristallisation à 529,6°C.

Pour étudier l'arrangement local des différents groupements au niveau de l'interface, nous avons réalisé des mesures IR dans le domaine 480-4000 cm⁻¹. Nous avons pu ainsi identifier les vibrations correspondant au composé BPO₄ et celles issues de la dispersion de l'étain. La bande située à 1430 cm⁻¹ est particulièrement intéressante car elle peut être attribuée à l'existence de liaisons terminales ν(P=O) pouvant correspondre à des groupements préalablement identifiés dans les verres borophosphates de type;



Cette bande serait donc la signature de l'interface amorphe.

L'étude de l'ordre local autour de l'étain est réalisée en spectroscopie Mössbauer de ¹¹⁹Sn en mode transmission pour le matériau massif et en mode émission pour l'analyse des espèces situées plus en surface. Cette étude comparative permet de montrer que l'interface contient de l'étain II et qu'elle est située plus en surface que la partie riche en β-Sn. Ces résultats sont en accord avec l'étude en spectroscopie d'absorption X (XANES) de l'étain aux seuils L_I et L_{III}, qui met en évidence l'évolution des densités d'états *s* et *p* liée à la formation de l'étain II.

Les caractéristiques électrochimiques du composite de référence, l'étude du mécanisme de formation des alliages et l'analyse de la réversibilité du processus ont été étudiées dans le chapitre III.

Dans la partie A, les comportements électrochimiques ont été étudiés en mode galvanostatique, proche des conditions de fonctionnement de la batterie (hors équilibre), en mode potentiostatique, qui permet l'analyse des mécanismes dans les conditions d'équilibre et la détermination plus précise des potentiels et enfin par spectroscopie d'impédance complexe qui rend compte du comportement des différents éléments de l'accumulateur. On a ainsi pu montrer que la première décharge constitue essentiellement une étape de réorganisation de l'interface avec réduction de Sn^{II} (1,51 V), formation d'une couche de passivation et d'une couche d'alliage riches en étain (0,79 V) puis formation directe et massive d'un alliage riche en lithium (0,42 V).

A la recharge, le retour à l'élément actif de départ se fait avec formation d'alliages de compositions intermédiaires. L'étude de la tenue en cyclage en fonction du régime imposé montre l'intérêt d'effectuer un cyclage lent au premier cycle pour réaliser une meilleure structuration du composite.

Une étude préliminaire en impédance complexe montre l'évolution des interfaces, SEI et interface espèce active/matrice, au cours du cyclage. La diminution de la surface de l'arc de cercle aux moyennes fréquences, au début de la réaction du lithium avec le matériau d'électrode, rend compte d'une diminution de la résistance au transfert de charge; ceci pourrait être associé à la fois à l'insertion d'ions lithium dans la matrice borophosphate et à la formation de l'étain *in situ* suite à la réduction de Sn^{II} interfacial. L'apparition d'un nouvel arc de cercle vers les hautes fréquences est la signature de la formation d'une couche de passivation et de l'évolution des interfaces par des réactions de formation des alliages Li_xSn. L'allure des diagrammes d'impédance reste invariable en fin du plateau de restructuration, puis la surface des arcs de cercle augmente en fin de décharge ce qui montre que le matériau devient alors plus résistif.

Dans la deuxième partie du chapitre III (B), l'étude détaillée du mécanisme de formation des alliages et la restitution du lithium en cyclage à été réalisée grâce à l'étude Mössbauer *in situ* qui permet de suivre les évolutions de l'étain en temps réel. Elle a été associée à une étude *ex situ* permettant de corrélérer les données Mössbauer aux techniques de diffraction et d'absorption des rayons X. A partir des calculs théoriques des potentiels de formation des alliages Li_xSn et des diagrammes d'identification Mössbauer de ces différents alliages, la corrélation des résultats issus de ces différentes techniques nous a permis de proposer le mécanisme de restructuration du matériau à la première décharge. Cette étape correspond successivement à la réduction de l'étain II interfacial (1,51V), à la formation de couches de passivation type SEI et Li₂Sn₅ de faibles épaisseurs (0,79V) et enfin à la formation de l'alliage riche en lithium Li₇Sn₂.

Le chapitre IV est consacré à la définition des paramètres qui permettront l'optimisation du matériau composite en vue de sa valorisation. Nous avons étudié successivement l'effet des tailles de particules respectives de la matrice et de l'étain, l'influence d'un agent structurant pouvant conduire à la formation d'une certaine porosité ou à l'introduction d'un certain taux de carbone.

Cette étude met en évidence l'importance de la nature et de la proportion de l'interface formée. Trop d'interface entraîne une forte interaction Sn/matrice et conduit à la formation d'un composé borophosphate d'étain. Cela entraîne une très forte perte de capacité au premier cycle. La tenue en cyclage est bonne et on note l'absence de paliers intermédiaires au cyclage, conséquence de la nanostructuration *in situ*, qui minimise les expansions volumiques. Peu d'interface conduit à un faible accrochage de l'étain. Il s'en suit une faible perte de capacité au premier cycle, mais une très mauvaise tenue en cyclage due à la coalescence des particules d'étain accentuée par une faible absorption des variations volumiques. Le taux d'interface doit être intermédiaire (20% d'étain II), permettant un accrochage fort. La perte au premier cycle reste

non négligeable mais on observe une bonne tenue en cyclage due à l'absorption de l'expansion volumique. Par contre cette expansion n'est pas minimisée car pour l'instant la taille des particules reste trop importante pour diminuer le taux de formation des alliages intermédiaires. Les synthèses "one pot" sont intéressantes, elles permettent d'introduire une certaine porosité qui améliore l'accessibilité de l'étain et favorise l'absorption de l'expansion volumique. Si le carbone est conservé, il faut veiller à ne pas provoquer une trop grande dispersion Sn/matrice qui diminue la qualité de l'accrochage.

Un autre aspect est lié au mode de formation du composite, broyage Sn/matrice, réduction d'un précurseur de l'étain en solution, réduction de SnO_2 par réaction carbothermale. Chaque méthode présente des aspects intéressants associés à des aspects négatifs. Les mises en forme par réduction de l'étain en solution favorisent la formation de SnO_2 . A l'état solide, l'étape de broyage doit être inférieure à 45 min et la réduction carbothermale de SnO_2 est une voie intéressante à condition de la pratiquer en présence de la matrice BPO_4 . Elle paraît être un bon compromis et les paramètres à contrôler devront être analysés plus précisément.

La valorisation de cette nouvelle classe de matériaux composites ne pourra se faire qu'en réduisant la perte irréversible observée au premier cycle. Pour cela plusieurs voies peuvent être envisagées et parmi elles:

- le dopage de la matrice de départ aux ions lithium pour modifier la nature de l'interface
- la nanostructuration du matériau de départ en jouant sur les tailles respectives de l'étain dispersé et de la matrice

Enfin la technologie de mise en électrode est importante car elle ne doit pas détruire la structure du composite optimisé. Le liant PVDF semble être un élément favorable pour ce type de matériaux composite. De nouveaux procédés devront être imaginés pour mieux conserver les avantages de la mise en forme du composite.



Annexe

A. Spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn	175
1. Principe	175
1.1 Le phénomène de recul	175
1.2 Les largeurs de raie	176
2. Mise en œuvre expérimentale	177
2.1 Appareillage	177
2.2 Les isotopes et les sources	179
3. Les paramètres hyperfins	179
3.1 Déplacement isomérique	180
3.2 Eclatement quadripolaire	180
B. Absorption des rayons X.....	182
1. Principe et généralités	183
2. Dispositif expérimental.....	185
C. Microscopie électronique à balayage	186
D. Caractérisations électrochimiques	188
1. Cellules électrochimiques utilisées	188
2. Elaboration des électrodes	189
3. Techniques de caractérisation	190
3.1 Cyclage galvanostatique.....	190
3.2 PITT	191
3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique	191
E. Données structurales des phases du système Li-Sn	194

A. SPECTROSCOPIE MÖSSBAUER DE ^{119}Sn

1. Principe

La spectrométrie Mössbauer est une technique d'étude des transitions nucléaires basée sur l'émission et l'absorption sans recul du rayonnement gamma par un noyau (^{119}Sn) du matériau étudié, émis par un noyau du même isotope dans un matériau source. Ces rayons sont produits par des noyaux métastables qui passent d'un état excité à l'état fondamental. Ceux-ci peuvent être absorbés par des noyaux du même isotope se trouvant à un état énergétique plus bas, grâce au phénomène de résonance. Cependant dans le domaine du nucléaire, l'observation de ce phénomène est rendue difficile pour deux raisons principales : le phénomène de recul et la faible largeur d'émission et d'absorption.

1.1 Le phénomène de recul

Les énergies mises en jeu (10 à 150 keV) sont très élevées et induisent un phénomène de recul. En effet, le photon considéré comme un "boulet de canon" provoque un effet de recul sur le noyau qui l'émet et sur celui qui l'absorbe.

Après l'émission, le noyau d'énergie nucléaire E_1 telle que $E_2 - E_1 = E_0$, recule avec une vitesse v et le photon emporte une énergie E (Fig. A.1) [162].

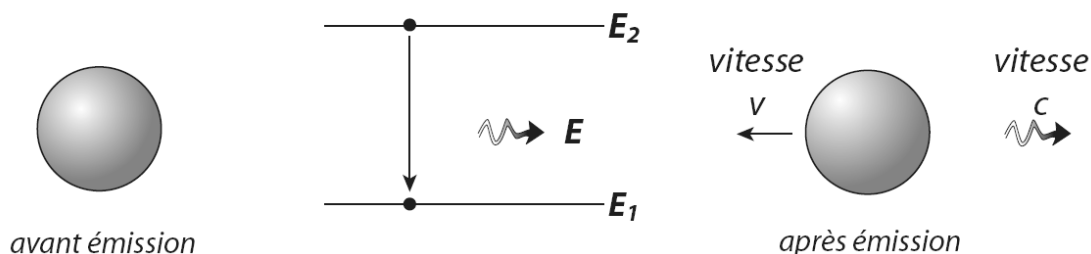


FIGURE A.1 *Effet de recul sur le noyau lors de la transition $E_2 \rightarrow E_1$*

La conservation de la quantité de mouvement s'écrit : $0 = -Mv + \frac{E}{c}$
 d'où $v = \frac{E}{Mc}$

Le noyau possède alors l'énergie cinétique de recul : $E_r = \frac{E^2}{2Mc^2}$
 Et la conservation de l'énergie s'écrit :

$$E_2 = E_1 + E_r + E \quad \text{d'où} \quad E = (E_2 - E_1) - E_r = E_0 - E_r$$

L'énergie du photon se trouve ainsi diminuée de la valeur de l'énergie de recul par rapport à l'énergie de la transition E_0 prévue au départ.

De façon analogue, le problème se pose lors de l'absorption: le noyau absorbeur emporte une énergie cinétique égale à l'énergie de recul E_r , et le photon ne peut être absorbé par le noyau que s'il possède une énergie égale à l'énergie de la transition augmentée de la valeur de l'énergie de recul : $E = E_0 + E_r$ (fig. A.2). En pratique, l'énergie de recul est de l'ordre de 10^{-3} à 10^{-1} eV .

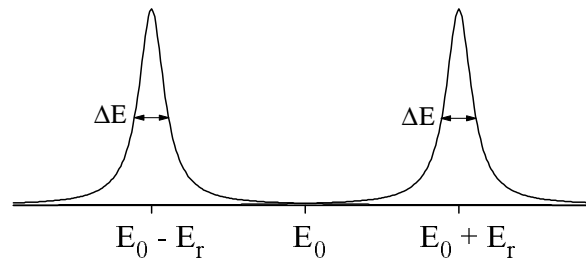


FIGURE A.2 *Energies d'émission et d'absorption comparées à l'énergie de la transition E_0*

1.2 Les largeurs de raies

Selon le principe d'incertitude de Heisenberg : $\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar$. L'émission d'une onde électromagnétique à partir d'un état excité de durée de vie τ est caractérisée par une distribution spectrale de largeur $\Delta E \approx \hbar/\tau$. Les largeurs des raies observées dans le domaine nucléaire sont de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-17} eV, ce qui est très faible comparé aux valeurs de l'énergie de recul (10^{-3} à 10^{-1} eV). La comparaison entre ces valeurs montre que le phénomène de recul peut supprimer toute probabilité de recouvrement des raies d'émission et d'absorption (Fig. A.2) et donc l'observation de l'absorption résonante est impossible.

Plusieurs tentatives de réalisation d'expérience d'absorption résonante dans le domaine nucléaire ont été effectuées. Le but étant de trouver un moyen d'obtenir un recouvrement des raies d'émission et d'absorption qui correspondrait à une résonance [163]. En 1958, R.L. Mössbauer qui étudiait la fluorescence de ^{191}Ir avait refroidit la source du rayonnement à l'absorbeur à la température de l'azote liquide. Ceci devait l'éloigner de la résonance conformément à la diminution des largeurs de raies (diminution de l'agitation thermique des noyaux), mais il observa le contraire et un phénomène de résonance apparut [164,165]. Ce phénomène s'explique par le fait que dans un solide, le noyau émetteur ou absorbeur est lié à ses voisins, ses mouvements ne sont donc pas indépendants de ces derniers et l'énergie de recul va provoquer une vibration de l'ensemble du réseau et conduire à l'excitation des phonons. La quantification des phonons implique qu'il y a une probabilité non nulle qu'un noyau ne subisse pas de recul et effectue une transition correspondant exactement à E_0 . Cette probabilité f , appelée *facteur de Lamb-Mössbauer*, s'exprime par :

$$f_T = \exp(-k^2 \langle X^2 \rangle)$$

Où k est le vecteur d'onde du photon et $\langle X^2 \rangle$ le déplacement quadratique moyen dans la direction de propagation du photon. Comme le déplacement quadratique moyen décroît avec la température, le facteur de Lamb-Mössbauer augmente lorsque la température diminue. Ceci explique l'augmentation de l'absorption résonante observée par R.L. Mössbauer dans son expérience à basse température.

2. Mise en œuvre expérimentale

2.1 Appareillage

La réalisation d'une expérience de spectrométrie Mössbauer nécessite comme éléments principaux une source de rayonnement, placée sur un dispositif de modulation de l'énergie (vibreur), un absorbeur (échantillon à analyser), un dispositif de comptage (détecteur) et un système d'amplification et de stockage de données (Fig. A.3).

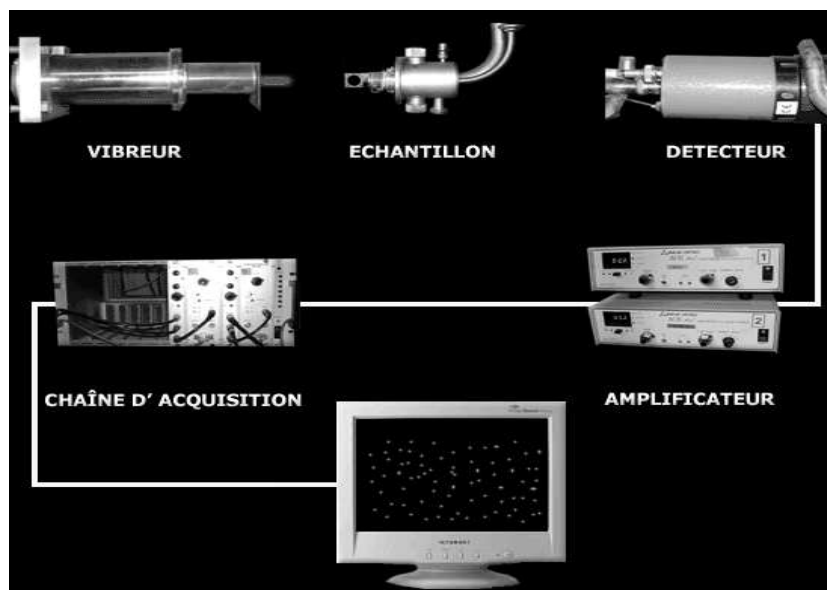


FIGURE A.3 Schéma du dispositif expérimental de spectrométrie Mössbauer en mode transmission

Les sources sont monochromatiques, elles sont caractérisées par des raies d'émission très fines, avec un rapport largeur/énergie de la transition de l'ordre de 10^{-12} pour ^{119}Sn , constituant la grande sélectivité et l'intérêt de la spectrométrie Mössbauer.

Le balayage d'énergie est réalisé par effet Doppler, en rapprochant ou en éloignant la source de l'échantillon absorbeur. L'énergie du rayonnement reçu par l'échantillon est donnée par :

$$E_{re\grave{c}ue} = E_{transition} \left(1 + \frac{v}{c} \right)$$

où v est la vitesse du déplacement relatif source - absorbeur et c la célérité de la lumière dans le vide. L'énergie perçue par l'échantillon est donc directement liée à la vitesse de la source. C'est pourquoi les spectres Mössbauer sont gradués habituellement en vitesse et non en énergie ou en longueur d'onde. Etant donnée l'extrême finesse des raies d'émission, ainsi que des phénomènes observés, un déplacement de quelques millimètres par seconde est suffisant en pratique, ce qui correspond à une variation d'énergie de l'ordre de $7,9 \cdot 10^{-8}$ eV pour ^{119}Sn (pour un déplacement de 1 mm/s).

Le détecteur transforme les photons en impulsions électriques qui sont ensuite amplifiées. Un analyseur multicanaux synchronisé avec les mouvements de la source compte alors les impulsions et les classe selon leur énergie. Chaque canal correspond à un domaine d'énergie.

Le profil de vitesse utilisé est linéaire et la fréquence des oscillations est de l'ordre de 5 à 10 Hz (Fig. A.4).

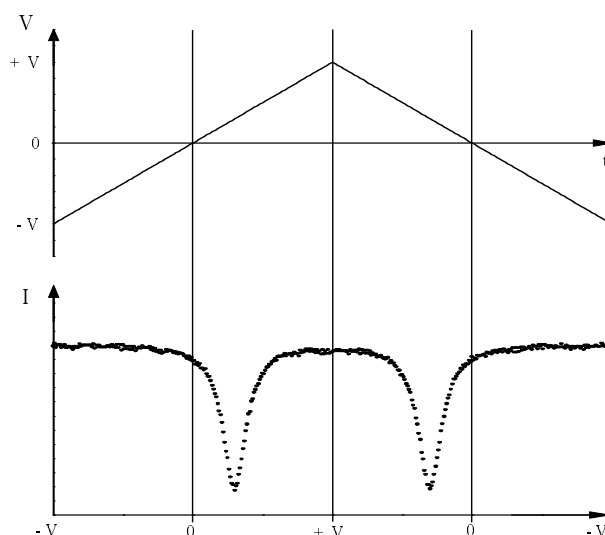


FIGURE A.4 *Profil de vitesse utilisé pour le déplacement de la source et correspondance avec le spectre expérimental enregistré*

Le spectre est enregistré deux fois au cours d'un aller - retour de la source. Lors du traitement, il doit être "plié", ce qui améliore le rapport signal/bruit. Tous les spectres présentés dans ce travail ont été affinés avec une somme de profils lorentziens à l'aide du programme ISO [127] et sa version Windows [166].

2.2 Les isotopes et les sources

De nombreux isotopes peuvent être étudiés mais selon leur abondance naturelle et la durée de vie du parent radioactif, certaines sources sont plus difficiles à obtenir et à conserver. Selon la figure A.5, Fe et Sn sont les isotopes les plus étudiés.

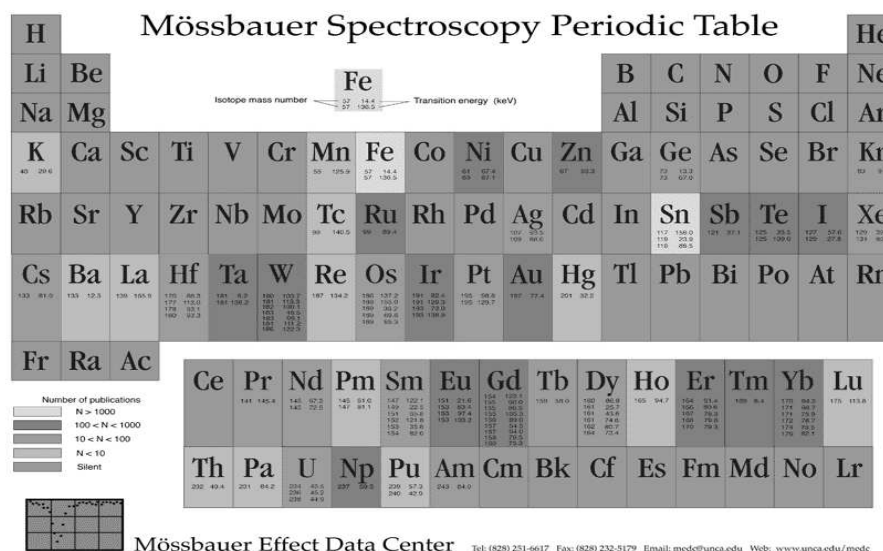


FIGURE A.5 Tableau périodique représentant les principaux éléments étudiés en spectroscopie Mössbauer [167]

Les éléments qui font l'objet de la majorité des publications sont l'étain 119 et le fer 57. Pour l'étude des composés d'étain, l'élément radioactif est un noyau du même isotope dans l'état excité métastable noté ^{119m}Sn ($t_{1/2} = 245\text{j}$). Cet élément est placé dans une matrice rigide ($\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$) pour minimiser l'effet de recul.

3. Les paramètres hyperfins

L'énergie d'interaction entre la charge nucléaire totale $\rho_n(\mathbf{r})$ définie par le rayon vecteur \mathbf{r} et le potentiel électrostatique généré par les charges environnantes $V(\mathbf{r})$ est donnée par:

$$E_{\text{elec}} = \int_{\text{noyau}} \rho_n(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\tau$$

où $\rho_n(\mathbf{r})$ est la densité de charge nucléaire au point et $V(\mathbf{r})$ le potentiel créé par les charges environnantes en ce point.

Cette interaction coulombienne apporte une énergie supplémentaire à tous les niveaux nucléaires qui sont donc décalés.

3.1 Déplacement isomérique

Le décalage d'énergie des niveaux nucléaires est proportionnel à la densité électronique au noyau et au carré du rayon du noyau, et s'applique aussi bien au niveau fondamental qu'au niveau excité, pour le noyau émetteur comme pour le noyau absorbeur.

Le déplacement isomérique, qui mesure le décalage d'énergie de la transition entre la source et l'absorbeur, peut donc se mettre sous forme du produit d'un terme nucléaire (ne dépend que du type de noyau étudié) et d'un terme électronique (dépend de l'environnement du noyau):

$$\delta = \frac{1}{6\epsilon_0} Z e^2 \Delta\langle R^2 \rangle (\rho_a(0) - \rho_s(0))$$

Avec ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide

Z : numéro atomique du noyau

e : charge élémentaire

$\Delta\langle R^2 \rangle$: variation du rayon quadratique moyen du noyau entre l'état fondamental et l'état excité

$\rho_a(0), \rho_s(0)$: densités électroniques au noyau absorbeur et au noyau source

Le facteur nucléaire peut être positif ou négatif suivant le signe de la variation du rayon du noyau ($\Delta\langle R^2 \rangle \approx +7.10^{-3}$ pour ^{119}Sn [168,169], et $\Delta\langle R^2 \rangle \approx -3.10^{-2}$ pour ^{57}Fe [170]).

Pour un noyau donné, le déplacement isomérique traduit la différence de densité électronique entre l'absorbeur et la source. Il est exprimé en unité de vitesse (mm.s^{-1}) par rapport à une référence (BaSnO_3 pour ^{119}Sn).

Le déplacement isomérique dépend primordialement de la densité électronique s au niveau du noyau. Il donne donc des informations sur la structure électronique de la couche de valence c'est-à-dire les états d'oxydation, de spin et de liaisons chimiques.

3.2 Eclatement quadripolaire

L'effet quadripolaire résulte de l'existence d'un moment quadripolaire non nul pour les noyaux ayant un spin nucléaire $I > 1/2$, pour lesquels la distribution de charge nucléaire est de symétrie non sphérique.

L'interaction de ce moment quadripolaire avec un gradient de champ électrique créé par les charges environnantes peut s'écrire de la façon suivante:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{4} Q e \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Avec I, m_I : spin nucléaire et nombre quantique magnétique

Q : moment quadripolaire nucléaire

V : potentiel créé par les charges environnantes

η : paramètre d'asymétrie défini par la relation:

$$\eta = \frac{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0 - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)_0}{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0}$$

(Pour un gradient de champ électrique de symétrie axiale, $\eta=0$)

Cette interaction a pour effet de lever partiellement la dégénérescence des niveaux d'énergie nucléaires $|I, m_I\rangle$. Dans le cas d'une transition $1/2 \rightarrow 3/2$ (noyaux ^{57}Fe et ^{119}Sn), le niveau excité éclate en deux sous-niveaux $|3/2, \pm 1/2\rangle$ et $|3/2, \pm 3/2\rangle$, espacés d'une énergie:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{4} Q e \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)$$

Etant données les règles de sélection de la transition nucléaire: $\Delta m_I = 0, \pm 1$, il apparaît deux transitions d'énergies différentes, et il y a dédoublement de la raie observée dans le spectre Mössbauer. Les intensités relatives des deux composantes dépendent de l'orientation du gradient de champ par rapport au rayonnement γ . Pour un échantillon polycristallin, dans lequel les cristaux prennent des orientations aléatoires, les deux composantes de la raie sont d'égale intensité (Fig. A.6).

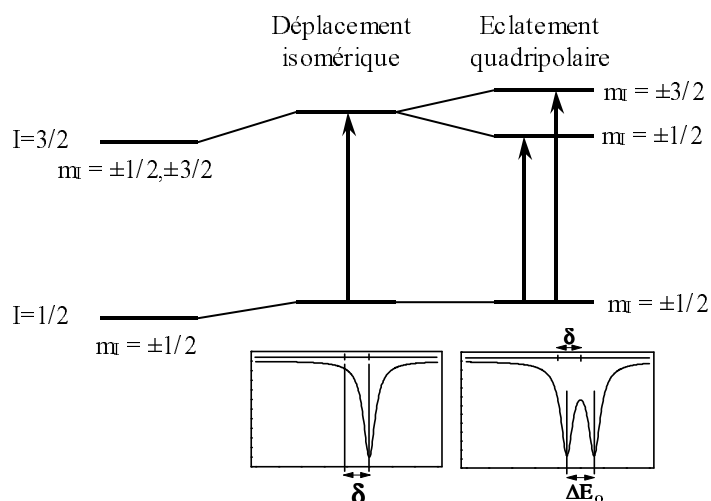


FIGURE A.6 Influence de l'interaction électrique sur les niveaux d'énergie nucléaires dans le cas d'une transition $1/2 \rightarrow 3/2$ (^{57}Fe et ^{119}Sn). Spectres Mössbauer correspondants

L'éclatement quadripolaire a plusieurs origines,

- Répartition anisotrope des ligands dans la sphère de coordination. Si la répartition des ligands autour du noyau n'est pas de symétrie cubique, il en résulte un gradient de champ électrique.

- Répartition anisotrope des électrons dans les orbitales moléculaires autour du noyau. Cet effet peut être dû à une population inégale des niveaux électroniques à cause d'une levée de dégénérescence par le champ cristallin, comme dans Fe^{2+} haut spin: $t_{2g}^4 e_g^2$, ou Fe^{3+} bas spin: t_{2g}^5 . Il peut être dû également à une population inégale des orbitales moléculaires lors de liaisons avec des ligands d'électronégativités différentes.

L'éclatement quadripolaire est donc une source d'informations concernant l'environnement du noyau, les liaisons avec les atomes voisins.

B. ABSORPTION DES RAYONS X

La spectroscopie d'absorption X est un outil d'analyse sélectif parfaitement adapté pour l'étude de la structure locale aussi bien dans les matériaux ordonnés ou désordonnés. Elle s'est largement développée depuis l'apparition des grands accélérateurs destinés à produire le rayonnement synchrotron (lumière émise par des particules chargées –électrons, positrons– accélérées à une vitesse proche de celle de la lumière).

1. Principe et généralités

Les rayons X lorsqu'ils traversent la matière sont absorbés ou diffusés comme tous rayonnement électromagnétique. La relation entre l'intensité incidente I_0 et la l'intensité transmise I est donnée par la relation de *Beer-Lambert*:

$$I = I_0 \exp(-\mu x)$$

Avec I_0 = L'intensité du faisceau incident

μ = Le coefficient d'absorption

x = L'épaisseur de l'échantillon

La spectroscopie d'absorption X est basée sur l'effet photoélectrique et correspond à l'excitation voire l'éjection d'un électron de niveau de coeur d'un atome (d'une couche profonde K(1s), L(2s,2p),... etc.) par absorption d'un photon.

La figure B.1 représente schématiquement l'aspect du spectre d'absorption X d'un matériau.

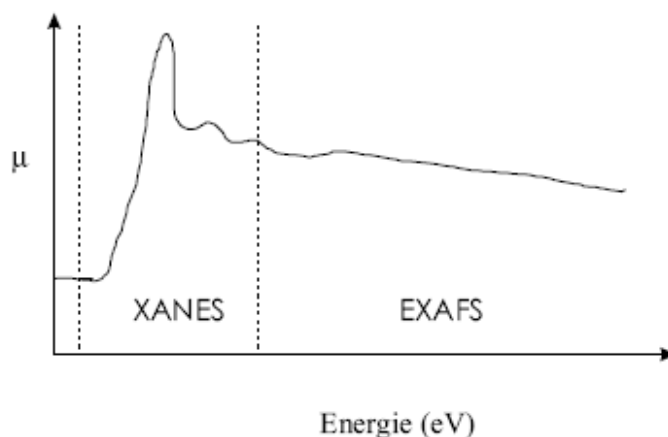


FIGURE B.1 Représentation schématique d'un spectre d'absorption X

Le spectre d'absorption du rayonnement X (Fig. B.1) présente des discontinuités en fonction de l'énergie. La zone du pré-seuil correspond aux transitions des électrons vers les premiers niveaux vacants. Le brusque accroissement de $\mu(E)$ est observé quand le rayonnement X correspond à l'énergie d'un électron depuis le niveau de cœur de l'atome vers le continuum. L'électron est alors éjecté avec une énergie cinétique E_c (Fig. B.2).

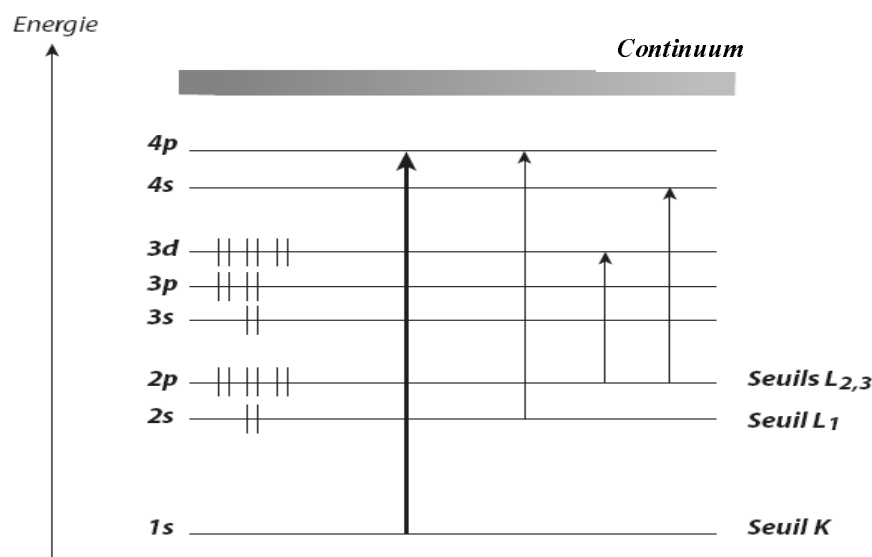


FIGURE B.2 Représentation schématique des transitions autorisées pour différents seuils d'absorption

Suivant l'orbital qu'occupait l'électron, on parle de:

Seuil K: transition $1s \rightarrow np$

Seuil L_I : transition $2s \rightarrow np$

Seuil $L_{II,III}$: transition $2p \rightarrow ns, md$

Selon l'énergie du photon émis, différents processus physiques ont lieu et ils conduisent à différentes structures sur le spectre d'absorption:

** la partie XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structures*), autour du seuil d'absorption, considère le pré-seuil, le seuil et le postseuil. *Les transitions dans le pré-seuil* pourront être interprétées comme des transitions de l'électron de l'orbitale de coeur vers les premiers niveaux vacants. *Dans le post-seuil*, le libre parcours moyen de l'électron libéré est grand et sensible à l'environnement atomique dépassant les premiers voisins. L'absorption des rayons X au voisinage du seuil met en jeu des transitions électroniques depuis des niveaux d'énergie profonds vers des états vides du bas de la bande de conduction. Des informations sur la géométrie du site à moyenne distance de l'atome absorbeur ($\approx 10\text{\AA}$) peuvent donc en être déduites.

** la partie EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structures*) débute à environ une cinquantaine d'électrons volts après le seuil. Dans cette zone, les phénomènes de diffusion simple sont majoritaires et le coefficient d'absorption décroît de manière monotone. L'apparition de structures fines (oscillations EXAFS) est le résultat de la réponse de l'environnement de l'atome sondé, soit essentiellement des phénomènes de simple rétrodiffusion de l'électron éjecté sur les atomes voisins et retournant vers l'atome initialement excité. Le traitement mathématique

des oscillations EXAFS permet de remonter à la coordinence de l'atome absorbeur: nature, nombre et distance des atomes voisins.

2. Dispositif expérimental

Une expérience d'absorption de rayons X en transmission consiste à mesurer l'intensité I du faisceau monochromatique qui traverse un échantillon d'épaisseur x en fonction de l'énergie E des photons incidents. La loi de Beer-Lambert permet de relier l'intensité incidente I_0 et transmise I avant et après traversée de l'échantillon au coefficient d'absorption linéaire $\mu(E)$ du matériau à l'énergie E selon :

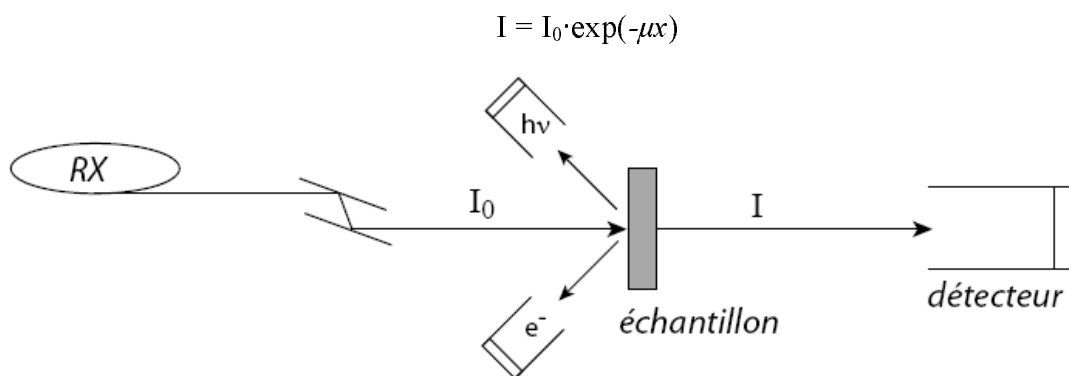


FIGURE B.3 Schéma du dispositif expérimental de spectroscopie des rayons X en mode transmission

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure B.3. Il comporte:

** Une source de rayons polychromatiques intense produits par les anneaux de stockage des centres de rayonnement synchrotron.

** Un monochromateur à double réflexion de Bragg constitué de deux cristaux plans identiques qui sélectionne une énergie $E=h\nu$ et la fait varier linéairement au cours de l'acquisition.

** Deux détecteurs (chambres à ionisation): mesure du signal d'absorption en mode transmission [171], avant (I_0) et après (I) l'échantillon.

Les expériences d'absorption X ont été réalisées au laboratoire CCLRS de Daresbury, à partir du rayonnement synchrotron fourni par *Synchrotron Radiation Department* (Daresbury, Angleterre).

Le monochromateur utilisé dans notre étude est le Si (111). Les mesures ont été effectuées en transmission, par mesure des intensités incidentes et transmises dans les deux chambres d'ionisation remplies de gaz He/Ne (détecteurs de photons).

C. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE

Le microscope électronique à balayage est utilisé essentiellement pour obtenir des images de la surface et de la morphologie de l'échantillon en se basant sur les interactions électrons-matière. Ces images sont formées principalement à l'aide des émissions électroniques de surface (électrons secondaires et électrons rétrodiffusés).

Différents contrastes peuvent être observés, apportant des informations très variées sur l'échantillon, essentiellement sur son relief (contraste topographique), mais aussi sur la répartition des phases en présence (contraste « de numéro atomique » à l'aide des électrons rétrodiffusés).

Un microscope électronique est composé de quatre parties principales: un dispositif électronique qui produit un faisceau focalisé sur l'échantillon, un système port-échantillon, un ensemble de détection de divers signaux qui seront utilisés pour faire l'image et une électronique de visualisation de l'image.

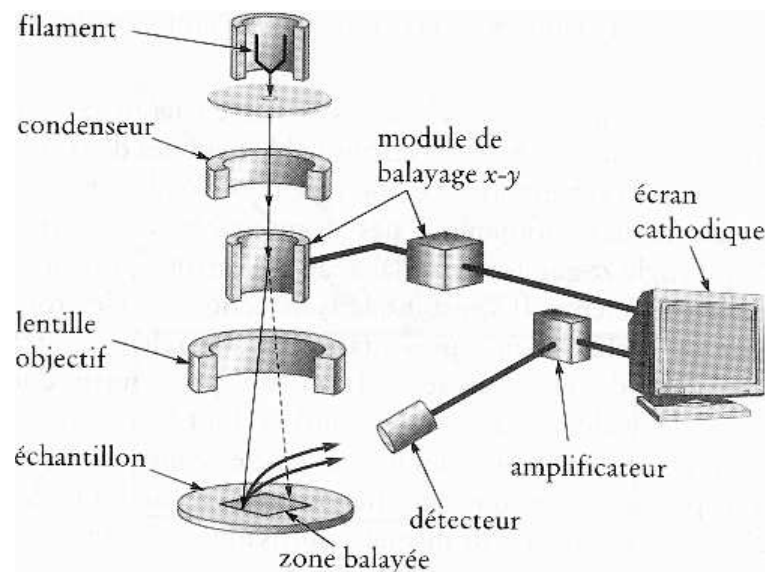


FIGURE C.1 *Représentation schématique du microscope électronique à balayage [172]*

Le faisceau électronique produit par un canon (filament de tungstène par exemple) traverse un groupe de lentilles électromagnétiques (nommées condenseurs). Les électrons passent ensuite à travers le système de balayage qui déplace le faisceau de manière périodique par rapport à son axe vertical à l'aide de bobines électromagnétiques. Un paramètre important de ce dispositif est le rayon r_s de la sonde électronique disponible au niveau de l'objet. Plus r_s est petit, meilleure est la résolution.

Le porte-échantillon permet d'introduire l'échantillon dans une chambre objet qui sera munie d'un dispositif de pompage à fort débit, et d'un sas, limitant les entrées d'air, lors de l'introduction ou de l'extraction de l'objet.

Lors de l'impact des électrons incidents sur l'échantillon, divers rayonnements sont émis: électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X, dans le cas général. Chacun des ses rayonnements peut être utilisé pour réaliser l'image correspondante qui contiendra des informations spécifiques. On dispose donc autour de l'échantillon de détecteurs qui correspondent à ces rayonnements et qui fournissent un signal électrique à partir duquel l'image est réalisée.

- *Des électrons rétrodiffusés* (énergie supérieure ou égale à 50% de l'énergie des électrons primaires); électrons primaires incidents ayant subi suffisamment d'interactions élastiques avec les atomes de l'échantillon pour ressortir de ce dernier.

Le coefficient de rétrodiffusion, qui est le rapport du nombre d'électrons rétrodiffusés émis au nombre d'électrons primaires incidents, croît avec le numéro atomique Z des atomes de l'échantillon. Le signal des électrons rétrodiffusés permet d'obtenir des images en contraste chimique (variation locale de Z), les zones contenant des atomes légers (Z faible) apparaissant plus sombres.

- *Des électrons secondaires* (faible énergie, <50 eV); produits par l'interaction des électrons primaires avec les électrons faiblement liés de la couche de valence ou de conduction des atomes de l'échantillon. Ils permettent d'obtenir une image de l'échantillon représentatif de son relief (contraste topographique).

- *Des rayons X*: créés par l'interaction des électrons primaires avec les électrons des couches électroniques profondes des atomes cibles. Certains de ces rayons X (appelés raies caractéristiques) ont des énergies bien spécifiques, dont la valeur dépend du numéro atomique Z des atomes cibles. Cette technique d'analyse appelée *Analyse Dispersive en Energie*, EDS ou EDX (*Analyse Dispersive X-ray Spectroscopy*) consiste à comparer la surface et la position des raies observées avec celles des composés de référence préalablement enregistrées.

Les images de microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur deux appareils différents: microscope à balayage à effet de champ JEOL 6300F, microscope à balayage analytique S 360 (Oxford instruments) couplé à un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDS).

D. CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES

1. Cellules électrochimiques utilisées

Les tests électrochimiques ont classiquement été réalisés à partir de cellules de laboratoire deux électrodes de type Swagelok™ (Fig. D.1). Pour les tests électrochimiques chez SAFT, des cellules de type "pile bouton" (Fig. D.2) ont été utilisées, en raison de leur étanchéité supérieure. Pour les expériences de spectroscopie Mössbauer *in situ*, nous avons utilisé une batterie plastique adapté pour ce type de mesures.

Cellule Swagelok, dans ce dispositif, l'électrode négative est constituée d'un disque de lithium métallique (*Aldrich*, pureté 99,9 %) de 6 mm de diamètre et 0,38 mm d'épaisseur et le matériau à étudier constitue l'électrode de travail et joue le rôle de l'électrode positive car son potentiel de fonctionnement est plus élevé que celui du lithium. Les deux électrodes sont séparées par un papier en fibre de verre (papier *Whatman GF/D*) de 8 mm de diamètre imbibé d'électrolyte à base de $LiPF_6$ IM dans un mélange de carbonates organiques; *PC:EC:DMC* (1:1:3) (carbonate de propylène, carbonate d'éthylène et carbonate de diméthyl).

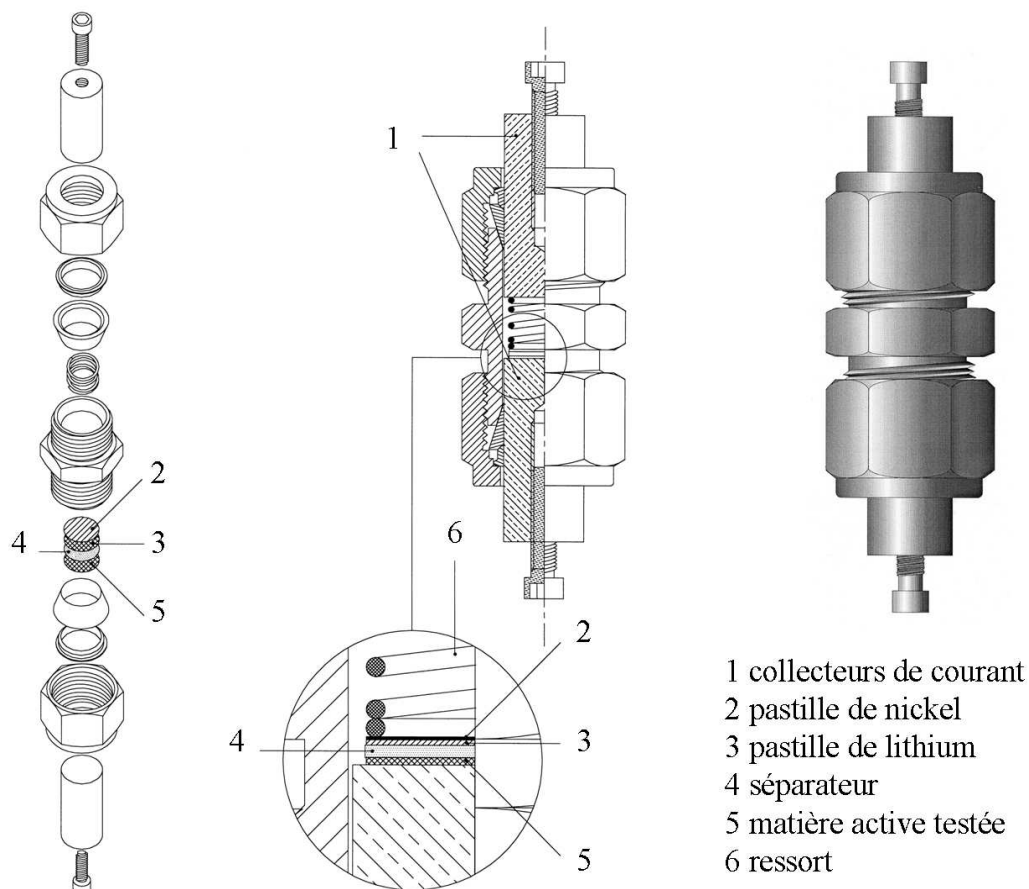


FIGURE D.1 Schéma d'une cellule de test électrochimique expérimentale de type Swagelok [173]

L'ensemble des composantes de la cellule contenant la pastille du matériau étudié sont ensuite rentrées dans la boîte à gants pour être assemblée sous atmosphère contrôlée d'argon.

Pile Bouton, de type *M2425* (24 mm de diamètre, 2,8 mm d'épaisseur), le boîtier et la calle de cette cellule sont en acier inoxydable, matériau stable au contact des électrodes et de l'électrolyte. Son montage est semblable à celui précédemment décrit; la feuille de lithium (18 mm de diamètre) est déposée sur une cale en acier inoxydable (18 mm de diamètre et 0,5 mm d'épaisseur) qui sert de collecteur de courant. Un film de séparateur en polypropylène microporeux (Celgard) imbibé d'électrolyte et une membrane (Vilédon) servant de réservoir à l'électrolyte, les deux de 21 mm de diamètre, séparent l'électrode négative de l'électrode positive (préparée selon la technologie *PLiON™*).

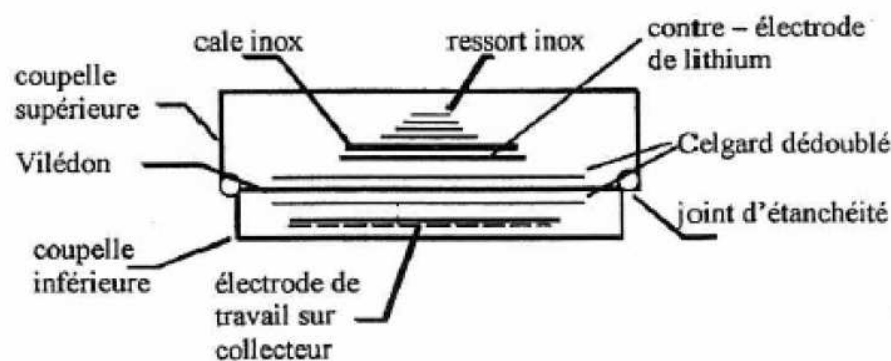


FIGURE D.2 Schéma d'une pile bouton à deux électrodes

2. élaboration des électrodes

L'électrode utilisée pour des tests en cellules Swagelok est constituée d'un mélange de poudres, 80% en masse du matériau actif (matériau composite), 10% de noir de carbone (*Y50A*) et 10% de Polytétrafluoroéthylène (*PTFE*). L'ajout du carbone sert à apporter plus de conductivité électronique à l'électrode et faciliter le transfert de charge entre le matériau actif et le collecteur du courant, alors que le *PTFE* sert de liant pour garder le contact entre les différents constituants de l'électrode et faciliter l'élaboration de pastille. Ce mélange est ensuite pressé pour obtenir une pastille homogène de 7 mm de diamètre et pèse environ 12 à 14 mg.

Pour les piles bouton et les piles plastiques, l'électrode est préparée par la technologie *PLiON™*. Elle consiste à conditionner le matériau dans une matrice polymère stable chimiquement et thermiquement, mécaniquement souple et résistante et capable d'être imbibée d'un électrolyte liquide organique. Selon la nature chimique du liant organique utilisé, on distingue deux technologies:

La méthode PVDF consiste à préparer les électrodes sous forme de film en mélangeant dans des proportions massiques bien définies la matière active, le mélange de carbone et le liant organique polymère PVDF (*Polyvinylidene difluoride* de la société Solvay), présentant une bonne tenue mécanique associée à une température de transition vitreuse relativement basse, de l'ordre de -62°C . De façon « standard », l'électrode positive a été réalisée en milieu organique. Le polymère PVDF est dissous dans un solvant, le NMP (N-méthyle-2-pyrrolidone) (Merck). Le mélange de ces produits est agité mécaniquement pendant 15 minutes, puis enduit sur un substrat en cuivre (0,025 mm d'épaisseur) et séché à l'étuve à 60°C pendant trente minutes. Les électrodes ont été calandrées de façon à obtenir une porosité égale à 40% et découpées en rondelles de 18 mm de diamètre à l'aide d'un emporte-pièce.

Pour *la méthode PTFE ou LATEX* le liant plastique se présente sous la forme d'une émulsion constituée de matrice polymère PTFE (polytétrafluoroéthylène), d'éthanol et d'eau. Après évaporation de l'éthanol rajouté comme milieu organique, le mélange prend l'aspect d'un caoutchouc qui est aplani pendant une heure sur une plaque en verre à l'aide d'un rouleau. Le film polymère obtenu a été ensuite découpé en rondelles de 18mm de diamètre et les électrodes ont été pressées sur une grille en cuivre de même diamètre.

3. Techniques de caractérisation

Potentiel et courant sont généralement les deux grandeurs utilisées pour caractériser les systèmes électrochimiques. Les méthodes d'études sont dites à petit ou grand signal selon les amplitudes de la commande ainsi que de la réponse du système électrochimique. Les techniques utilisées pour l'étude de nos matériaux sont le cyclage galvanostatique (méthode grand signal), PITT et la spectroscopie d'impédance électrochimique (méthode petit signal).

3.1 Cyclage galvanostatique

Cette technique consiste à charger la batterie à un courant constant, et la décharger à courant constant mais de signe opposé, ou bien le processus inverse si on part d'une batterie déjà chargée. Ce cycle pouvant être répété un certain nombre de fois.

Le courant est calculé par rapport à un régime de cyclage C/n , qui correspond au courant nécessaire pour l'échange d'un ion lithium en n heure. C'est-à-dire pour une décharge galvanostatique de l'électrode composite $[\text{Sn}-0,4\text{BPO}_4]$ de masse molaire 161 g/mol, il faut appliquer un courant de $-0,166 \text{ mA/g}$ rapporté par rapport à la masse du matériau.

3.2 PITT (Potentiostatique Intermittent Titration Technique)

Cette technique consiste à appliquer une succession de marches en potentiel, d'amplitude ΔV et de durée Δt , comme signal de commande de l'électrode.

L'étude des mécanismes électrochimiques se fait conventionnellement grâce à cette technique qui permet d'avoir des mesures "proches de l'équilibre thermodynamique".

3.3 Spectroscopie d'impédance électrochimique

3.3.1 Principe

Cette méthode consiste à appliquer autour d'un point de fonctionnement stationnaire du système étudié (E_0, I_0) un signal d'excitation sinusoïdale et de fréquence variable f . La réponse à ce signal ΔE (ou ΔI), va nous permettre de calculer l'impédance Z :

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I}$$

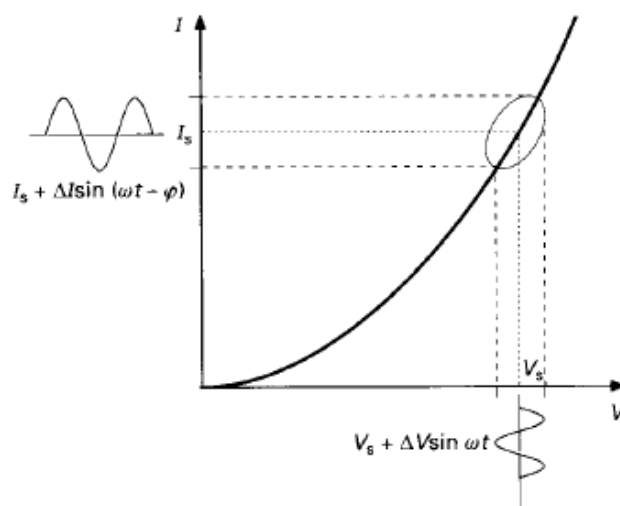


FIGURE D.3 Principe de mesure de l'impédance [174]

L'impédance Z dépend donc de la fréquence du courant et induit un déphasage entre ce dernier et la tension. La perturbation ΔI et la réponse ΔE peuvent être exprimées par les équations:

$$\Delta I = |\Delta I| \sin(\omega t)$$

$$\Delta E = |\Delta E| \sin(\omega t + \varphi)$$

Où $|\Delta I|$ est l'amplitude du signal d'excitation, $|\Delta E|$ est l'amplitude de potentiel en réponse au signal d'excitation, t le temps en s, φ est le déphasage du signal de la réponse par rapport à l'excitation et ω est la pulsation (rad^{-1}).

La pulsation est liée à la fréquence par la relation: $\omega = 2 \cdot \pi \cdot f$

L'impédance est donnée par la relation :

$$Z = Z_0 \left[\frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \right]$$

où Z_0 est l'amplitude de l'impédance.

L'impédance peut se présenter sous la forme d'un complexe, en utilisant la relation d'Euler [174]: $\exp(j\phi) = \cos(\phi) + j\sin(\phi)$

Ce qui donne alors pour ΔE et ΔI :

$$\Delta E = |\Delta E| \exp(j\omega t + j\phi)$$

$$\Delta I = |\Delta I| \exp(j\omega t)$$

L'impédance a alors la forme:

$$Z = \frac{\Delta E}{\Delta I} = Z_0 \exp(j\phi) = Z_0 (\cos(\phi) + j\sin(\phi))$$

Qui peut également s'écrire: $Z = Z_{re} + jZ_{im}$

3.3.1 Représentation des résultats et circuit équivalent

Les courbes d'impédance peuvent être représentées sur des diagrammes de Bode ou dans le plan de Nyquist. Les diagrammes de *Bode* nous donnent sur deux graphes l'évolution de l'amplitude de $Z(t)$ et du déphasage en fonction du logarithme de la pulsation $\text{Log}(\omega)$. La représentation dans le plan de *Nyquist* nous donne la partie réelle Z_{re} en fonction de la partie imaginaire $-Z_{im}$ (Fig. D.4).

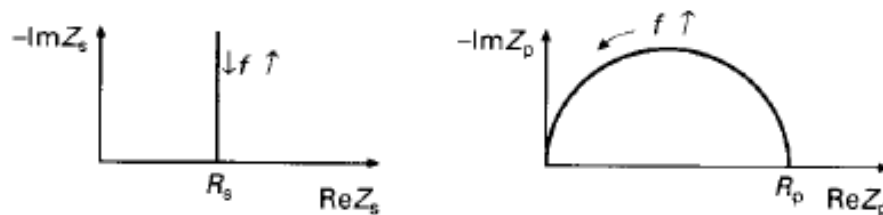


FIGURE D.4 Représentation de l'impédance dans le plan de Nyquist [174]

La figure D.5 montre la représentation d'un circuit équivalent dans le plan de Nyquist. Un demi cercle capacitif apparaît en démarrage aux hautes fréquences par un déphasage $\phi = 90^\circ$. Son intersection avec l'axe des Z_{re} donne la valeur de la résistance R_s . Une retombée sur l'axe des réelles est ensuite observée lorsque la fréquence diminue.

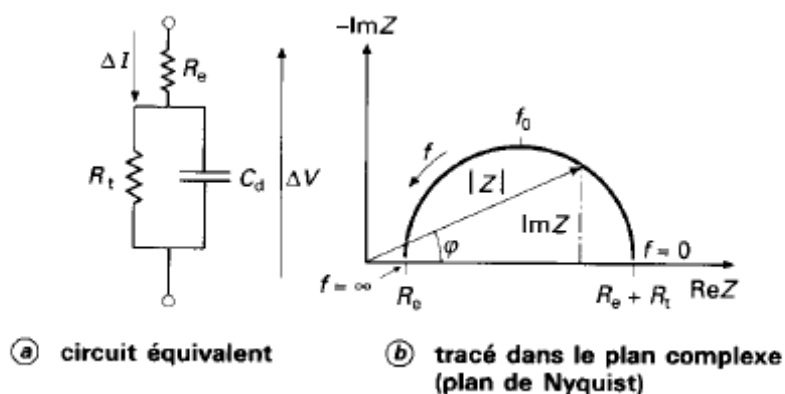


FIGURE D.5 Circuit équivalent et tracé de l'impédance d'une cellule électrochimique [174]

Circuit équivalent de Randles

Le circuit équivalent de *Randles* est très souvent employé pour caractériser une interface électrochimique (Fig. D.6).

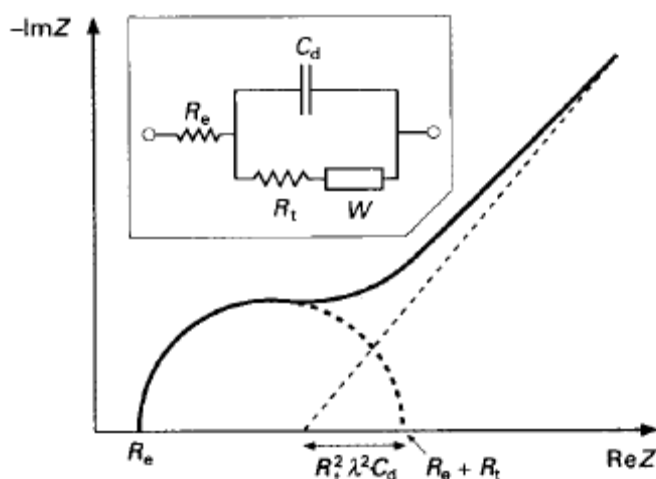


FIGURE D.5 Impédance de circuit équivalent de Randles [174]

Il comporte une capacité de double couche C_d en parallèle à une résistance de transfert de charge R_t en série à une résistance de Warburg W , le tout étant en série avec une résistance de la solution R_e . La représentation dans le plan de Nyquist montre un demi-cercle capacitif aux hautes fréquences caractéristique du processus de transfert de charge et qui est représenté par R_t et C_d . Ensuite la droite aux basses fréquences faisant un angle de 45° avec l'axe des réelles est caractéristique du processus de diffusion d'espèces chargées au sein de l'électrode, ce processus de diffusion est représenté par W .

E. DONNÉES STRUCTURALES DES PHASES DU SYSTÈME LI-Sn

Les données cristallographiques relatives aux différentes phases stables du système Li-Sn sont résumées dans le tableau E.1 et E.2. Les diagrammes de diffraction X simulés par le programme *PowderX* et l'ensemble des structures sont représentés dans les figures E.1 et E.2.

Phase	Groupe d'espace	Système cristallin	Paramètres de maille
β -Sn	I4 ₁ /amd	Quadratique	$a = 5,812 \text{ \AA}$, $c = 3,175 \text{ \AA}$
Li ₂ Sn ₅	P4/mbm	Quadratique	$a = 10,274 \text{ \AA}$, $c = 3,125 \text{ \AA}$
LiSn	P2/m	Monoclinique	$a = 5,17 \text{ \AA}$, $b = 3,18 \text{ \AA}$, $c = 7,74 \text{ \AA}$, $\beta = 104,5^\circ$
Li ₇ Sn ₃	P2 ₁ /m	Monoclinique	$a = 8,56 \text{ \AA}$, $b = 4,72 \text{ \AA}$, $c = 9,45 \text{ \AA}$, $\beta = 105,95^\circ$
Li ₅ Sn ₂	R $\bar{3}$ m	Rhomboédrique	$a = 4,74 \text{ \AA}$, $c = 19,83 \text{ \AA}$
Li ₁₃ Sn ₅	P $\bar{3}$ m1	Quadratique	$a = 4,70 \text{ \AA}$, $c = 17,12 \text{ \AA}$
Li ₇ Sn ₂	Cmmm	Orthorhombique	$a = 9,80 \text{ \AA}$, $b = 13,80 \text{ \AA}$, $c = 4,75 \text{ \AA}$
Li ₂₂ Sn ₅	F23	Cubique	$a = 19,78 \text{ \AA}$

TABLEAU E.1 Paramètres cristallographiques de β -Sn et des différentes phases du binaire Li-Sn

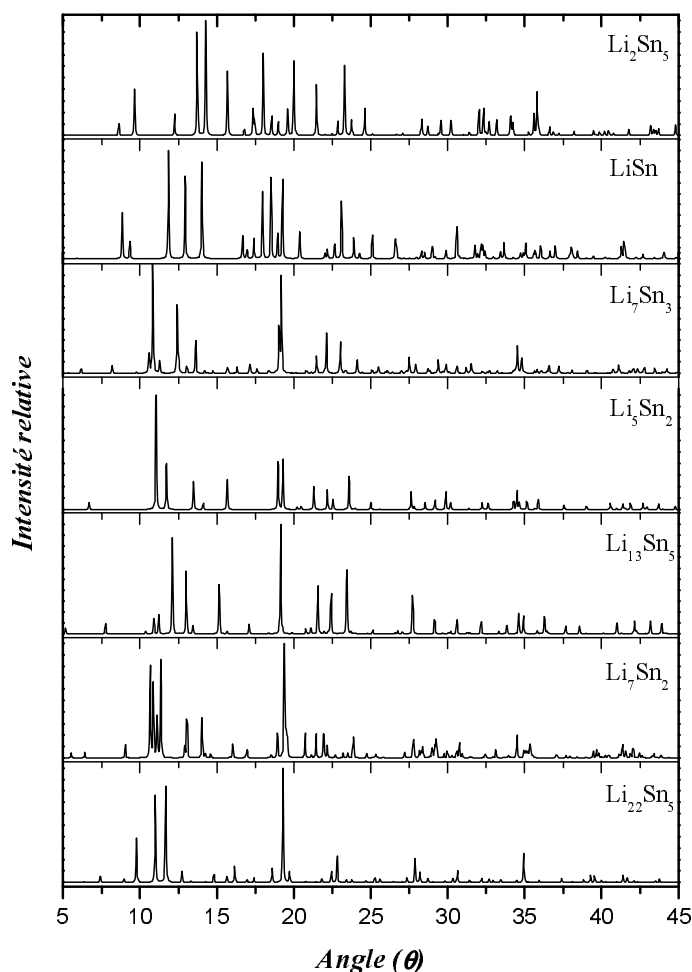
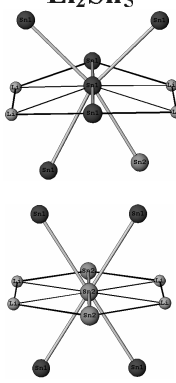
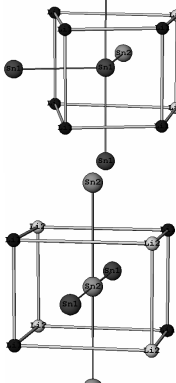
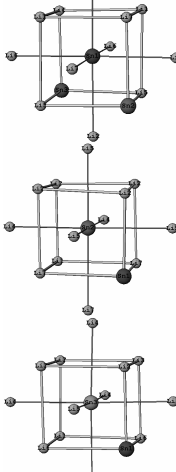
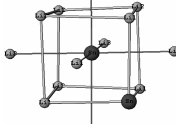


FIGURE E.1 Diagrammes de diffraction X ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) simulés par le programme *PowderX* pour les différentes phases du binaire Li-Sn

Phase	Type d'étain	Proportion relative (%)	Nombre de voisins			Nombre et longueur de liaisons moyens					
			Sn	Li		Sn-Sn		Sn-Li		Li-Li	
				1 ^{er}	2 ^{ème}	N	d (Å)	N	d (Å)	N	d (Å)
 Li ₂ Sn ₅	Sn (1)	80	6	4	6	3,148	4	3,11	2	3,125	
	Sn (2)	20	6	4							
 LiSn	Sn (1)	67	4	8	4	3,14	8	3,04	4	3,15	
	Sn (2)	33	4	8							
 Li ₇ Sn ₃	Sn (1)	33	2	6	1,3	2,942	6,6 7 6	2,88 3,31	5,14 3,43	2,87 3,35	
	Sn (2)	33	1	7							6
	Sn (3)	33	1	7							6
 Li ₅ Sn ₂	Sn	100	1	7	6	1,0	2,883	7 6	2,90 3,30	5,8 3	2,87 3,35

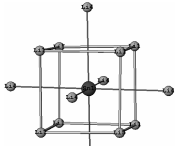
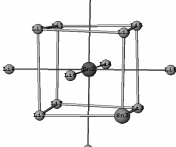
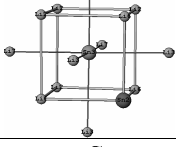
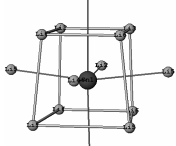
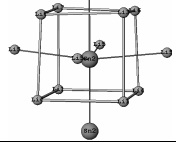
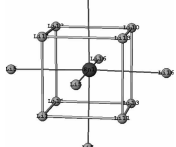
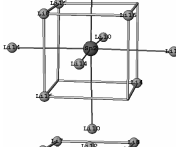
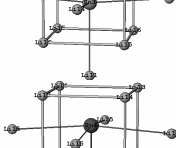
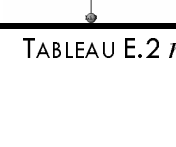
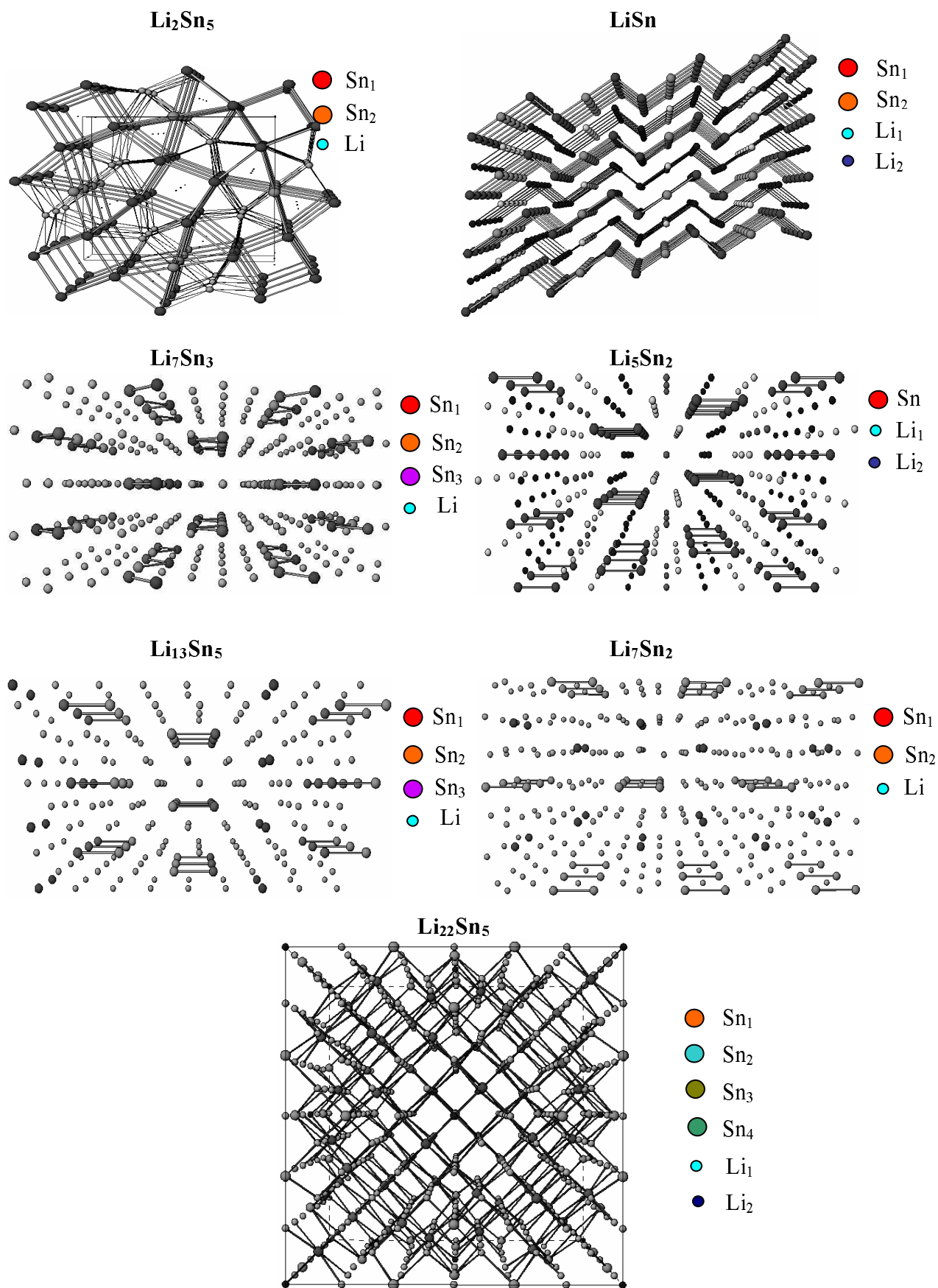
Li₁₃Sn₅   	Sn (1)	20	0	8	6	0,8	2,865	7,2 6	2,88 3,30	5,54 3,23	2,86 3,34
	Sn (2)	40	1	7	6						
	Sn (3)	40	1	7	6						
Li₇Sn₂  	Sn (1)	50	0	10	4	0,5	2,999	8 5,5	2,89 3,24	6,14 4	2,84 3,42
	Sn (2)	50	1	6	7						
Li₂₂Sn₅    	Sn (1)	20	0	8	6	0	/	8,6 5,4	2,87 3,33	6,18 4,64	2,81 3,30
	Sn (2)	20	0	8	6						
	Sn (3)	30	0	9	5						
	Sn (4)	30	0	9	5						

TABLEAU E.2 représentation des différents environnements des atomes d'étain dans les phases Li-Sn, nombre et longueurs moyens des liaisons

FIGURE E.2 *représentation des structures des différentes phases du système Li-Sn* [135].

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Source: l'Agence Internationale de l'Energie, *World Energy Outlook*, 2004
- [2] J.M. Tarascon, M. Armand, *Nature* 414 (2001) 359-367
- [3] M. Armand, "Materials for advanced batteries", D.W. Murphy, J. Broadhead, B.C.H. Steel (Eds.), Plenum Press, New York (1980) 145
- [4] R. Yazami, P. Touzani, *J. Power Sources* 9/3 (1983) 365-371
- [5] R. Yazami, P. Touzani, *Solid State Ionics* 9/10 (1983) 489-194
- [6] J-C. Jumas, F. Robert, P.E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, P. Willmann, Brevet PCT WO j.c. 2006/02/17 14012 (2004).
- [7] CNES (Toulouse) (Contrat n° 04/1756/00) et SAFT Bordeaux (contrat N° 752295/00)
- [8] H. Inoue, International Meeting on Lithium Batteries, Biarritz, (2006) 228
- [9] M.S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.* 12 (1978) 41-99
- [10] M.R. Reidmeyer, D.E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.* 68 (1985) C188-C190
- [11] M. Rajaram, D.E. Day, *J. Am. Ceram. Soc.* 69 (1986) 400-403
- [12] K.H. Joo, P. Vinatier, B. Pecquenard, A. Levasseur, H.-J. Sohn, *Solid State Ionics* 160 (2003) 51-59
- [13] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.* 15 (1980) 783-799
- [14] C. Delmas, *Mater. Sci. Eng. B3* (1989) 97-101
- [15] I. Saadoun, C. Delmas, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 370-375
- [16] I. Saadoun, C. Delmas, *J. Solid State Chem.* 136 (1998) 8-15
- [17] M. Menetrier, A. Rougier, C. Delmas, *Solid State Commun.* 90 (1994) 439-442
- [18] M. Broussely, P. Blanchard, P. Biensan, J. Planchat, K. Nechev, R. Staniewicz, *J. Power Sources* 119-121 (2003) 859-864
- [19] C. Gan, X. Hu, H. Zhan, Y. Zhou, *Solid State Ionics* 176 (2005) 687-692
- [20] J.M. Tarascon, E. Wang, F.K. Shokoohi, W.R. McKinnon, S. Colson, *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2859-2864
- [21] H. Fang, Z. Whang, B. Zhang, X. Li, G. Li, *Electrochem. Commun.* 9 (2007) 1077-1082
- [22] W. Cho, W. Ra, J. Shirakawa, M. Wakayama, M. Wakihara, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 3534-3540
- [23] H.-W. Ha, N. Jiyun, K. Kim, *Electrochem. Acta* 52 (2007) 3236-3241
- [24] J. Tu, X.B. Zhao, J. Xie, G.S. Cao, D.G. Zhuang, T.J. Zhu, J.P. Tu, *J. Alloys Compds.* 432 (2007) 313-317

- [25] Z. Yang, H.-Q. Wu, B. Simard, *Electrochem. Commun.* 4 (7) (2002) 474-578
- [26] R.S. Morris, B.G. Dixon, T. Gennett, R. Raffaele, M.J. Heben, *J. Power Sources* 138 (2004) 277-280
- [27] J. Grins, A. West, *J. Solid State Chem.* 65 (1986) 256-271
- [28] R. Gover, J. Tolchard, H. Tukamoto, T. Murai, J. Irvine, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4348-4353
- [29] P. Kubiak, "*les oxydes de titane: Matériaux d'électrodes négatives pour batteries Li-ion nouvelle génération*", thèse de doctorat, Université de Montpellier II, décembre 2003
- [30] J.-C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, P.E. Lippens, L. Aldon, A. Garcia et P. Kubiak, brevet français, WO 2004100292 (2004)
- [31] F. Garcia-Alvarado, M.A. de Dompablo, E. Moran, M. Gutierrez, A. Kuhn, A. Varez, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 85-89
- [32] M. Van Thournout, A. Garcia-Picard, M. Womes, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, *J. Phys. Chem. Solids* 67 (2006) 1355-1358
- [33] S. Ma, H. Noguchi, *J. Power Sources* 161 (2006) 1297-1301
- [34] S.H. Elder, L.H. Doerrer, F.J. Disalvo, J.B. Parise, D. Guyomard, J.M. Tarascon, *Chem. Mater.* 4 (1992) 928-937
- [35] T. Shodai, S. Okada, S. Tobishima, J. Yamaki, *Solid State Ionics* 86-88 (1996) 785-789
- [36] M. Mishijima, N. Tadokoro, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2966-2971
- [37] S. Suzuki, T. Shodai, *Solid State Ionics* 116 (1999) 1-9
- [38] D. Guyomard, C. Sigala, A. Le Gal La Salle, Y. Piffard, *J. Power Sources* 68 (1997) 692-697.
- [39] S. Denis, E. Baudrin, F. Orsini, G. Ouvard, M. Touboul, J.-M. Tarascon, *J. Power Sources* 81/82 (1999) 79-84.
- [40] S. Denis, E. Beudrin, M. Touboul, J.M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 4099-4109
- [41] A.F. Fuentes, L. Trevino, A. Martinez-de la Cruz, L.M. Torres-Martinez, *J. Power Sources* 81/82 (1999) 264-267.
- [42] T. Ohzuku, A. Ueda, N. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* 142 (1995) 1431-1435
- [43] S. Panero, P. Reale, F. Ronci, V.R. Albertini, B. Scrosati, *Solid State Ionics* 6 (2000) 461-465

- [44] L. Aldon, P. Kubiak, A. Garcia, P.E. Lippens, J. Olivier-Fourcade et J.-C. Jumas, *Hyperfine Interactions*, 156-157 (2004) 497-503
- [45] C. Jiang, M. Ichihara, I. Honma, H. Zhou, *Electrochem. Acta* 52 (2007) 6470-6475
- [46] C. Ionica, A. Garcia-Picard, L. Aldon, P.E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, *Enveloppe SOLEAU n°188983* (2004).
- [47] K. Zaghbi, P. Charest, A. Guerfi, M. Perrier, K. Kinoshita, *Patent WO 2004/008560*, Hydro-Quebec
- [48] R. Dedryvère, S. Denis, P.E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, *J. Power Sources* 97-98 (2001) 204-207
- [49] R. Dedryvère, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, S. Denis, P. Lavela, J.L. Tirado, *Electrochim. Acta* 46 (2000) 127-135
- [50] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon, *Nature* 407 (2000) 496-499
- [51] Y. Wang, Y.-F. Zhang, H.-R. Liu, S.-J. Yu, Q.-Z. Qin, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 4253-4258
- [52] M. Dollé, P. Poizot, L. Dupont, J.M. Tarascon, *Electrochem. Solid State Lett.* 5 (2002) A18-A21
- [53] R. Alcantara, J.L. Tirado, J.-C. Jumas, L. Monconduit, J. Olivier-Fourcade, *J. Power Sources* 109 (2002) 308-312
- [54] D.S.C. Souza, V. Pralong, A.J. Jacobson, L.F. Nazar, *Science* 296 (2002) 2012-2015
- [55] L.Y. Beaulieu, K.W. Eberman, R.L. Turner, L.J. Krause, J.R. Dahn, *Electrochem. Solid State Lett.* 4 (2001) A137-A140
- [56] M.M. Thackeray, J.T. Vaughey, C.S. Johnson, A.J. Kropf, R. Benedek, L.M.L. Fransson, K. Edstrom, *J. Power Sources* 113 (2003) 124-130
- [57] C.M. Ionica, P.E. Lippens, J. Olivier Fourcade, J.-C. Jumas, *J. Power Sources* 146 (2005) 478-481
- [58] W. Choi, J.Y. Lee, H.S. Lim, *Electrochem. Commun.* 6 (2004) 816-820
- [59] S. Naille, R. Dedryvère, H. Martinez, S. Leroy, P.-E. Lippens, J.-C. Jumas, D. Gonbeau, *J. Power Sources* 174 (2007) 1991-1994
- [60] G.X. Wang, L. Sun, D.H. Bradhurst, S.X. Dou, H.K. Liu, *J. Alloys Comp.* 299 (2000) L12-L15
- [61] F. Wang, M. Zhao, X. Song, *J. Alloys Comp.* 439 (2007) 249-253
- [62] D. Larcher, S. Beattie, M. Morcrette, K. Edström, J.-C. Jumas, J.-M. Tarascon, *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 3759-3772

- [63] M.B. Armand, J.M. Chabagno, M.J. Duclos, Ext. Abst. Second International Meeting on Solid Electrolytes, St. Andrew, Scotland, (1978)
- [64] M.B. Armand, J.M. Chabagno, M.J. Duclos, Fast ion transport in solid, North-Holland, New York, (1979) 131-136
- [65] M.H. Meyer, *Advanced materials* 10/6, (1998) 439-448
- [66] G. Feuillard, P. Perche, *J. Appl. Electrochem.* 5 (1975) 63-69
- [67] M. Tatsumisago, *Solid State Ionics*, 175 (2004) 13-18
- [68] A. Hayashi, T. Fukuda, H. Marimoto, T. Minanu, M. Matsumisago, *J. Mater. Science* 39 (2004) 5125-5127
- [69] E.M. Kelder, M.J.G. Jack, F. De Lange, J. Schoonman, *Solid State Ionics* 85 (1996) 285-291
- [70] M.J.G. Jack, E.M. Kelder, J. Schoonman, N.M. Van Der Pers, A. Weisenburger, *J. Electroceramics* 2:2 (1998) 127-134
- [71] M.J.G. Jack, E.M. Kelder, J. Schoonman, *J. Solid State Chem.* 142 (1999) 74-79
- [72] T.J. Kim, H.-S. Moon, S.W. Lee, J.-W. Park, *J. Power Sources* 123 (2003) 65-68
- [73] M. Winter, J.O. Besenhard, *Electrochimica Acta* 45 (1999) 31-50
- [74] R.A. Huggins, *J. Power Sources* 81-82 (1999) 13-19
- [75] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka, *Science* 276 (1997) 1395-1397
- [76] Y. Idota, T. Kubota, T. Miyaki, T. Miyasaka, European patent Appl. 0651450A1, 94116643.1, US Patent 5618641 (1997)
- [77] K.D. Kepler, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, *Electrochem Solid-State Lett.* 2 (7) (1999) 307-309
- [78] O. Mao, R.A. Dunlap, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 405-413
- [79] O. Mao, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 414-422
- [80] O. Mao, J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 423-427
- [81] O. Mao, R.L Turner, I.A. Courtney, B.D. Fredericksen, M.I. Buckett, L.J. Krause, J. R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.* 2 (1999) 3-5
- [82] R.A. Dunlap, O. Mao, J.R. Dahn, *Phys. Rev. B* 59 (1999) 3494-3500
- [83] L.Y. Beaulieu, D. Larcher, R.A. Dunlap, J.R. Dahn, *Electrochem. Soc.* 147 (2000) 3206-3212
- [84] J.-J. Zhang, Y.-M. Zhang, X. Zhang, Y.-Y. Xia, *J. Power Sources* 167 (2007) 171-177

- [85] Q.F. Dong, C.Z. Wu, M.G. Jin, Z.C. Huang, M.S. Zheng, J.K. You, Z.G. Lin, *Solid State Ionics* 167 (2004) 49-54
- [86] J. Hassoun, S. Panero, B. Scrosati, *J. Power Sources* (2006) 1336-1341
- [87] J.R. Dahn, R.E. Mar, A. Abouzeid, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A361-A365
- [88] N. Tamura, M. Fujimoto, M. Kamino, S. Fujitani, *Electrochim. Acta* 49 (2004) 1949-1956
- [89] H. Guo, H. Zhao, X. Jia, X. Li, W. Qiu, *Electrochem. Acta* 52 (2007) 4853-4857
- [90] C.M. Ionica-Bousquet, P.E. Lippens, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, *Chem. Mater.* 18 (2006) 6442-6447
- [91] A.D.W. Todd, R.E. Mar, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.* 153 (2006) A1998-A2005
- [92] Y. Idota, M. Mishima, Y. Miyaki, T. Kubota, J. Miyasaka, US Patent No 5618640 (1997)
- [93] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka, *Science* 276 (1997) 1395-1397
- [94] J.O. Besenhard, J. Yang, M. Winter, *J. Power Sources* 68 (1997) 87-90
- [95] J. Chouvin, C.P. Vicente, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, B. Simon, P. Biensan, *Solid State Sciences* 6 (2004) 39-46
- [96] S. Machill, T. Shodai, Y. Sakurai, J. Yamaki, *J. Power Sources* 73 (1998) 216-223
- [97] S. Machill, T. Shodai, Y. Sakurai, J. Yamaki, *J. Solid-State Electrochem.* 3 (1999) 97-103
- [98] J.Y. Lee, Y. Xiao, Z. Liu, *Solid State Ionics* 133 (2000) 25-35
- [99] P.S. Attidekou, P.A. Cannor, P. Wormald, D.P. Tunstall, S.M. Francis, J.T.S. Irvine, *Solid State Ionics* 175 (2004) 185-190
- [100] M. Behm, J.T.S Irvine, *Electrochem. Acta* 47 (2002) 1727-1738
- [101] N. Sharma, K.M. Shaju, G.K. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, *Electrochem. Commun.* 4 (2002) 947-952
- [102] A. Dailly, L. Balan, J. Ghanboja, P. Willmann, D. Billaud, *Carbon* 43 (2005) 1001-1008
- [103] A. Dailly, L. Balan, J. Ghanboja, P. Willmann, D. Billaud, *Electrochem. Acta* 48 (2005) 2311-2316
- [104] L. Balan, R. Scheneider, J. Ghanboja, P. Willmann, D. Billaud, *Electrochem. Acta* 51 (2006) 3385-3390
- [105] L. Balan, R. Scheneider, P. Willmann, D. Billaud, *J. Power Sources* 161 (2006) 587-593
- [106] M. Noh, Y. Kwon, H. Lee, J. Cho, Y. Kim, M.G. Kim, *Chem. Mater.* 17 (8) (2005) 1926-1929
- [107] H. Li, Q. Wang, L. Shi, L. Chen, X. Huang, *Chem. Mater.* 14 (2002) 103-108
- [108] T.-J. Kim, D. Son, J. Chao, B. Park, H. Yang, *Electrochem. Acta* 49 (2004) 4405-4410

- [109] H.-J. Ahn, K.-W. Park, Y.-E. Sung, *Chem. Mater.* 16 (2004) 1991-1995
- [110] J.-C. Jumas, F. Robert, P.E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, P. Willmann, Brevet N° FR2873855 (2004)
- [111] A. Aboulaich, M. Mouyane, F. Robert, P.E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, P. Willmann, J.-C. Jumas, *J. Power Sources* 174 (2007) 1224-1228
- [112] G.J. Hutchings, I.D. Hudson, D.G. Timms, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 23 (1994) 2717-2718
- [113] D.D. Vasovic, D.R. Stojakovic, S.P. Zec, *Mater. Res. Bull.*, 32 (1997) 779-784
- [114] M. Scagliotti, M. Villa, G. Chioldelli, *J. Non-Cryst. Solids* 93 (1987) 350-360
- [115] P.S. Anantha, K. Hariharan, *Mater. Chem. Phys.*, 89 (2005) 428-437
- [116] A.J. Dodd, E.R.H. Van Eck, *Chem. Phys. Lett.*, 305 (2002) 313-319
- [117] M.J.G. Jack, E.M. Kelder, Z.A. Kaszukur, J. Pielaszek, J. Schoonman, *Solid State Ionics* 119 (1999) 159-164
- [118] S. Kumar, P. Vinatier, A. Levasseur, K.J. Kao, *J. Solid State Chem.* 177 (2004) 1723-1737
- [119] Y.M. Mustafa, K. El-Egili, *J. Non-Crist. Solids* 240 (1998) 144-153
- [120] J. Haines, C. Chateau, J.M. Leger, R. Marchand, *Annales de Chimie, Sc. Mater.* 26 (2001) 209-216
- [121] C. Dong, *J. Appl. Cryst.* 32 (1999) 838
- [122] O.L. Erdmann, *J. Pract. Chem.* 52 (1851) 428-431
- [123] K. Ojima, Y. Tanedo, A. Takasaki, *Phys. Stat. Sol. (a)* 139 (1993) 139-144
- [124] J. Thewlis, A.P. Davey, *Nature, Lond.*, 174 (1954) 1011
- [125] J.A. Lee, G.V. Raynor, *Proc. Phys. Soc. Lond.*, B67 (1954) 737-747
- [126] O. Lindqvist, F. Wengelin, *Ark. Kemi.* 28 (1967) 179-191
- [127] W. Kündig, *Nuclear Inst. Methods* 75 (1969) 336-340
- [128] F. Robert, F. Morato, J. Chouvin, L. Aldon, P.E. Lippens, J. Olivier Fourcade, J.-C. Jumas, B. Simon, P. Biensan, *J. Power Sources* 119-121 (2003) 581-584
- [129] F. Robert, P.E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, M. Morcrette, *J. Power Sources* 146 (2005) 492-495
- [130] J.L. Solis, J. Frantti, V. Lantto, L. Häggström, M. Wikner, *Phys. Rev. B* 57 (1998) 13491-13500
- [131] M.S. Moreno, R.C. Mercader, *Phys. Rev. B* 50 (1994) 9875-9881
- [132] C. Hohenemser, *Phys. Rev.* 139 (1965) A185
- [133] A. Adamczyk, M. Handke, *J. Molecular Structure*, 555 (2000) 159-164

- [134] K. Nakamoto, John Wiley & Sons. New York, London (1963)
- [135] J. Chouvin, *l'étain dans les nouveaux matériaux anodiques pour accumulateurs "Lithium-ion" structures d'accueil et mécanismes*, thèse, Université Montpellier II (décembre 2001)
- [136] R.J. Gillespie, R. Nyholm, Q. Rev. Chem. Soc. 11, (1957) 339
- [137] J. Galy, G. Meunier, S. Anderson, A. Astrom, J. Solid. State Chem. 13 (1995) 142
- [138] R. Fourcade, G. Mascherpa, Rev. Chim. Miner. 15 (1978) 295
- [139] E. Peled, D. Golodnitzky, J. Penciner, in: J.O. Besenhard (Ed.), Handbook of battery materials, Wiley, Weinheim/New York, Germany (1999) 419-458
- [140] P.E. Lippens, L. Aldon, C.M. Ionica, F. Robert, J. Olivier-Fourcade and J.-C. Jumas, Proceedings of the Materials Research Society (2005) 835
- [141] E. Barsoukov, J. Hyun Kim, J. Hun Kim, C. Oh Youn, H. Lee, Solid State Ionics 116 (1999) 249
- [142] E. Barsoukov, M.D. Levi, D. Aurbach, electrochim. Acta 43/16-17 (1998) 2287
- [143] G. Masing, Tammann, Z. anorg. Chem., 67 (1910) 190
- [144] G. Grube, E. Meyer, Z. Elektrochem., 40 (1934) 771
- [145] E.I. Gladyshevski, G.I. Oleksiv, P.I. Kripyakevich, Kristallografiya, 9 (1964) 338 ; Sov. Phys. Cryst., 9 (1964) 269
- [146] D.A. Hansen, L.J. Chang, Acta Cryst., B25 (1969) 2392
- [147] W. Müller, H. Schäfer, Z. Naturforsch., 28b (1973) 246
- [148] U. Frank, W. Müller, H. Schäfer, Z. Naturforsch., 30b (1975) 1
- [149] U. Frank, W. Müller, H. Schäfer, Z. Naturforsch., 30b (1975) 6
- [150] W. Müller, Z. Naturforsch., 29b (1974) 304
- [151] U. Frank, W. Müller, Z. Naturforsch., 30b (1974) 316
- [152] C.J. Wen, R.A. Huggins, J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 1181
- [153] F. Robert, P.E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, F. Gillot, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, J. Solid State Chem. 180 (2007) 339–348
- [154] F. Robert, *"L'étain espèce active des nouveaux matériaux d'électrodes négatives pour batteries lithium ion spectrométrie Mössbauer et mécanismes"*, thèse, université Montpellier 2, (2005)
- [155] I.A. Courtney, W.R. Mc. Kinnon, J.R. Dahn, J. Electrochem. Soc. 144 (1997) 59
- [156] A. Aboulaich, F. Robert, P.E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, P. Willmann, J.-C. Jumas, Hyperfine Interactions, 167 (2006) 733-738
- [157] G.R. Goward, L.F. Nazar, J. Mater. Chem. 10 (2000) 1241-1249

- [158] C.M. Ionica-Bousquet, P.-E. Lippens, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, J-C. Jumas, Chem. Mater. 18 (2006) 6442-6447
- [159] I. Sandu, T. Brousse, D.M. Schleich, M. Danot, J. Solid State Chem. 179 (2006) 476-485
- [160] A.S. Gozdz, C.N. Schmutz, J-M. Tarascon and P.C. Warren, Pat. Coop. treaty Appl. PCT/US 94/08772, (1994).
- [161] J.M. Tarascon, A.S. Gozdz, C. Schmutz, F. Shokoohi, P.C. Warren, Solid State Ionics, 86-88 (1996) 49-54
- [162] C. Janot, "*L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique*", Masson, Paris, (1972)
- [163] M. Womes, "*Spectrométrie Mössbauer – Principes fondamentaux*", Ecole thématique SESTEА, balaruc-les-bains, 2004
- [164] R.L. Mössbauer, Z. Physik 151 (1958) 124
- [165] R.L. Mössbauer, Naturwissensch. 45 (1958) 538
- [166] A. Krämer, E. T. CNRS (1998)
- [167] Mössbauer Effect Data Center, <http://www.mossbauer.org/mtable.html>
- [168] J. Terra et D. Guenzburger, J. Phys.: Condensed Matter, **3** (1991) 6763
- [169] A. Svane, N.E. Christensen, C.O. Rodriguez et M. Methfessel, Phys. Rev. B, **55** (1997) 12572
- [170] G.K. Shenoy et F.E. Wagner, "*Mössbauer Isomer Shifts*", North Holland Publishing Company, Amsterdam (1978)
- [171] F. Villain, "*Techniques expérimentales en absorption X*", Ecole thématique SESTEА, balaruc-les-bains, 2004
- [172] J.-P. Baillon, J.-M. Dorlot, 3^{ème} édition, *DES MATERIAUX*, Presses internationales Polytechnique, (2000) canada.
- [173] Charles Delacours, Thèse de doctorat, spécialité: chimie des matériaux, Université de Picardie Jules Verne (2005).
- [174] C. Gabrielli, Techniques de l'ingénieur, traité analyse et caractérisation, méthodes électrochimiques, mesures d'impédances PE 2 210