HAL
open science

Electrodes négatives de batteries lithium-ion : les intermétalliques de l'étain mécanismes et interfaces

Sébastien Naille

To cite this version:

Sébastien Naille. Electrodes négatives de batteries lithium-ion : les intermétalliques de l'étain mécanismes et interfaces. Chimie. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2008. Français. NNT : . tel-00355884

HAL Id: tel-00355884

https://theses.hal.science/tel-00355884v1

Submitted on 26 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

Ecole Doctorale : SCIENCES CHIMIQUES

présentée et soutenue publiquement

par

Sébastien NAILLE

le 30 mai 2008

Titre :

ÉLECTRODES NÉGATIVES DE BATTERIES LITHIUM-ION : LES INTERMÉTALLIQUES DE L'ÉTAIN MÉCANISMES ET INTERFACES

JURY

M. Christian GUÉRIN	Professeur, Université Montpellier II	Président
M. José Luis TIRADO COELLO	Professeur, Université de Cordoue (Espagne)	Rapporteur
M. Dominique LARCHER	Maître de conférences, Université de Picardie Jules - Verne	Rapporteur
Mme Stefania PANERO	Maître de conférences, Université de Rome "La Sapienza" (Italie)	Examinateur
M. Rémi DEDRYVÈRE	Maître de conférences, Université de Pau et des Pays de l'Adour	Examinateur
Mme Josette OLIVIER-FOURCADE	Directeur de recherche, Université Montpellier II	Examinateur
M. Jean-Claude JUMAS	Directeur de recherche, Université Montpellier II	Examinateur
M. Pierre-Emmanuel LIPPENS	Directeur de recherche, Université Montpellier II	Directeur de thèse

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

Ecole Doctorale : SCIENCES CHIMIQUES

présentée et soutenue publiquement

par

Sébastien NAILLE

le 30 mai 2008

Titre :

ÉLECTRODES NÉGATIVES DE BATTERIES LITHIUM-ION : LES INTERMÉTALLIQUES DE L'ÉTAIN MÉCANISMES ET INTERFACES

JURY

M. Christian GUÉRIN	Professeur, Université Montpellier II	Président
M. José Luis TIRADO COELLO	Professeur, Université de Cordoue (Espagne)	Rapporteur
M. Dominique LARCHER	Maître de conférences, Université de Picardie Jules - Verne	Rapporteur
Mme Stefania PANERO	Maître de conférences, Université de Rome "La Sapienza" (Italie)	Examinateur
M. Rémi DEDRYVÈRE	Maître de conférences, Université de Pau et des Pays de l'Adour	Examinateur
Mme Josette OLIVIER-FOURCADE	Directeur de recherche, Université Montpellier II	Examinateur
M. Jean-Claude JUMAS	Directeur de recherche, Université Montpellier II	Examinateur
M. Pierre-Emmanuel LIPPENS	Directeur de recherche, Université Montpellier II	Directeur de thèse

Remerciements

Ce travail a été effectué au laboratoire AIME Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie (ICG – UMR 5253 CNRS) de l'Université Montpellier II, dirigé par Monsieur le Professeur Jacques Rozière. Je le remercie de m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je remercie vivement Monsieur le Professeur José Luis Tirado Coello, de l'Université de Cordoue (Espagne) et Monsieur Dominique Larcher, Maître de Conférences de l'Université de Picardie - Jules Verne, qui ont accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

Je suis également très reconnaissant envers Madame Stefania Panero, Maître de Conférences de l'Université de Rome "La Sapienza" (Italie), et Monsieur le Professeur Christian Guérin, de l'Université Montpellier II, pour leur participation au jury.

Cette thèse a été dirigée par Monsieur Pierre-Emmanuel Lippens, Directeur de Recherche au CNRS à Montpellier. Je tiens à le remercier pour sa direction avisée et exigeante de ce travail et pour l'avoir suivie avec beaucoup d'enthousiasme et d'efficacité. Je lui suis également très reconnaissant pour sa disponibilité et le remercie pour les nombreuses heures passées à la correction de ce mémoire.

J'adresse également mes sincères remerciements à Madame Josette Olivier-Fourcade et Monsieur Jean-Claude Jumas, tous deux Directeurs de Recherche au CNRS à Montpellier, pour m'avoir accueilli dans leur équipe et pour m'avoir fait profiter de leurs compétences et de leurs conseils. Je les remercie d'avoir toujours été à mon écoute, de m'avoir donné l'occasion de participer à des congrès, nationaux et internationaux, et de m'avoir donné l'exemple d'une bonne gestion d'une équipe de recherche.

J'exprime toute ma gratitude à Madame Laure Monconduit pour son aide en électrochimie, Messieurs Bernard Ducourant et Bernard Fraisse pour leur contribution au bon déroulement des mesures de diffraction des rayons X, à Monsieur Manfred Womes pour sa polyvalence mais surtout pour m'avoir initié à la spectrométrie Mössbauer, à Monsieur

Laurent Aldon pour son aide dans le traitement des données informatiques et à Madame Françoise Morato, ma tutrice pendant mes trois années de monitorat.

Je remercie également toutes les personnes qui ont contribué directement à ces résultats, en particulier :

- ✓ *Monsieur Rémi Dedryvère, Maître de Conférences de l'université de Pau et des Pays de l'Adour pour les expériences de spectrométrie photoélectronique à rayonnement X. Je lui sais gré, de plus, d'avoir accepté de participer au jury ;*
- ✓ *Monsieur Ugo Lafont, Post-Doctorant de l'Université de Technologie de Delft (Pays-Bas) pour les clichés de microscopie électronique à haute résolution ;*
- ✓ *Monsieur David Zitoun, Maître de Conférences de l'Université Montpellier II, pour les mesures magnétiques sur magnétomètre SQUID.*

Je tiens aussi à remercier tous mes collègues, permanents et étudiants, que j'ai côtoyés durant ces années : Laurent, Jean-François, Anne-Marie, Bernard, Yannig, Annie, Isabelle, Catherine, Aurélie, Abdelmaula, Mohamed, Siméon, Michèle, Florent, Costana, Pierre, Claire, Mohamad, Mohammed, Donato, Nicolas, Véronique, Guillaume, …

Mes remerciements vont également à Monsieur et Madame Jean-Paul et Martine Flochon, mes premiers instituteurs, pour la relecture de ce manuscrit.

Je réserve une pensée toute particulière à Sana qui a toujours été à mes côtés pour m'encourager et me soutenir.

Pour terminer, j'adresse mes remerciements les plus affectueux à mes parents qui m'ont toujours soutenu dans mes études et sans lesquels je n'aurais pu présenter cette thèse.

Table des matières

Introduction générale **11**

Chapitre I : Electrodes négatives et phases intermétalliques à base d'étain **19**

I- Principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion **21**

II- L'étain : une espèce active vis-à-vis du lithium **25**

II-1- Les phases du système binaire Li-Sn 25

II-2- La réaction du lithium avec l'étain 26

II-3- Caractérisation des phases Li_xSn par diffraction des rayons X 27

II-4- Caractérisation des phases Li_xSn par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn 29

II-5- Limitations des électrodes à base de β-Sn 31

III- Les phases intermétalliques à base d'étain **31**

III-1- Etude des mécanismes 32

III-1-1- Généralités 32

III-1-2- Les phases MSn_2 33

III-1-3- La phase Ni_3Sn_4 36

III-1-4- Les phases Cu_6Sn_5 36

III-1-5- Conclusion 38

III-2- Performances électrochimiques 39

III-2-1- Les phases des systèmes binaires Fe-Sn et Mn-Sn 39

III-2-2- Les phases du système binaire Co-Sn 40

III-2-3- Les phases du système binaire Ni-Sn 41

III-2-4- Les phases d'autres systèmes binaires M-Sn 43

III-2-5- Les phases Cu_6Sn_5 44

III-2-6- Conclusion 46

III-3- Phases intermétalliques à deux éléments actifs 47

IV- Conclusion **48**

Chapitre II : Synthèses et caractérisations des phases étudiées **51**

1ère partie : Caractéristiques chimiques et structurales **55**

I- Le système Cu-Sn **57**

I-1- Etude du diagramme d'équilibre de phases 57

I-2- Analyse structurale de η-Cu_6Sn_5 et η'-Cu_6Sn_5 58

II- Le système Co-Sn **62**

II-1- Etude du diagramme d'équilibre de phases 62

II-2- Analyse structurale de $CoSn_2$ 64

III- Le système Nb-Sn **65**

III-1- Etude du diagramme d'équilibre de phases 65

III-2- Analyse structurale de $NbSn_2$ 67

IV- Le système Ni-Sn **68**

IV-1- Etude du diagramme d'équilibre de phases 68

IV-2- Analyse structurale des phases Ni_xSn_y 70

IV-2-1- Ni_3Sn BT 71
IV-2-2- Ni_3Sn HT 72
IV-2-3- Ni_3Sn_2 BT 73
IV-2-4- Ni_3Sn_2 HT 74
IV-2-5- Ni_3Sn_4 75

2nde partie : Synthèses et caractérisations physico-chimique 79

I- Méthodes de synthèse 81
I-1- Synthèse en tube scellé sous vide 81
I-2- Synthèse en nacelle sous atmosphère contrôlée 82
I-3- Mécanosynthèse 83
II- Caractérisations physico-chimique 84
II-1- Synthèse et caractérisation de η-Cu_6Sn_5 et η'-Cu_6Sn_5 84
II-1-1- Synthèse des phases 84
II-1-2- Caractérisation des phases Cu_6Sn_5 86
II-1-2-1- Caractérisation structurale par DRX 86
II-1-2-2- Caractérisation texturale par MEB 88
II-1-2-3- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn 89
II-1-2-4- Caractérisation par XPS 92
II-2- Synthèse et caractérisation de $CoSn_2$ 95
II-2-1- Synthèse du composé 95
II-2-2- Caractérisation de $CoSn_2$ 96
II-2-2-1- Caractérisation structurale par DRX 96
II-2-2-2- Caractérisation texturale par microscopie électronique 97
II-2-2-3- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn 98
II-2-2-4- Etude des propriétés magnétiques 100
II-3- Synthèse et caractérisation de $NbSn_2$ 102
II-3-1- Synthèse de la phase 102
II-3-2- Caractérisation de $NbSn_2$ 102
II-3-2-1- Caractérisation structurale par DRX 102
II-3-2-2- Caractérisation texturale par MEB 104
II-3-2-3- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn 104
II-4- Synthèse et caractérisation des phases du système Ni-Sn 106
II-4-1- Synthèse des phases 106
II-4-2- Caractérisation des phases 107
II-4-2-1- Caractérisation structurale par DRX 107
- Ni_3Sn 107
- Ni_3Sn_2 109
- Ni_3Sn_4 110

II-4-2-2- Caractérisation texturale par microscopie électronique 113
II-4-2-3- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn 115
- Caractérisation des phases obtenues par voie céramique 115
- Caractérisation des phases obtenues par mécanosynthèse 117
- Caractérisation par CEMS de Ni_3Sn_4 122

II-4-2-4- Caractérisation par XPS de Ni_3Sn_4 123
II-4-2-5- Etude des propriétés magnétiques de Ni_3Sn_4 125
III- Conclusion 127

Chapitre III : Mécanismes réactionnels du lithium avec les phases intermétalliques et performances électrochimiques 129

I- Mécanisme de réaction électrochimique du lithium avec les phases du système binaire Ni-Sn 132

I-1- Ni_3Sn_4 133

I-1-1- Analyse des premiers cycles électrochimiques 133

I-1-1-1- Courbes électrochimiques en mode galvanostatique 133

I-1-1-2- Courbes électrochimiques en mode potentiodynamique 135

I-1-2- Caractérisation par diffraction des rayons X 136

I-1-3- Caractérisation par XPS 141

I-1-4- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn 145

I-1-5- Etude des propriétés magnétiques 154

I-1-6- Proposition de mécanisme 159

I-2- Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT 160

II- Mécanisme de réaction électrochimique du lithium avec $CoSn_2$ 163

II-1- Analyse des premiers cycles électrochimiques 164

II-1-1- Courbes électrochimiques en mode galvanostatique 164

II-1-2- Courbes électrochimiques en mode potentiodynamique 166

II-2- Caractérisation par diffraction des rayons X 168

II-3- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn 171

II-4- Etude des propriétés magnétiques 176

II-5- Proposition de mécanisme 182

III- Mécanisme de réaction électrochimique du lithium avec $NbSn_2$ 183

III-1- Analyse des premiers cycles électrochimiques 183

III-1-1- Courbes électrochimiques en mode galvanostatique 183

III-1-2- Courbes électrochimiques en mode potentiodynamique 185

III-2- Caractérisation par diffraction des rayons X 187

III-3- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn 189

III-4- Proposition de mécanisme 193

IV- Mécanisme de réaction électrochimique du lithium avec η-Cu_6Sn_5 et η'-Cu_6Sn_5 194

IV-1- Analyse des premiers cycles électrochimiques 194

IV-1-1- Courbes électrochimiques en mode galvanostatique 194

IV-1-2- Courbes électrochimiques en mode potentiodynamique 197

IV-2- Caractérisation par diffraction des rayons X 198

IV-3- Caractérisation par XPS 200

IV-4- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn 203

IV-5- Proposition de mécanisme 206

V- Etude des performances électrochimiques 208

V-1- Performances électrochimiques des phases du système Ni-Sn 208

V-1-1- Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT 208

V-1-2- Ni_3Sn_4 209

V-2- Performances électrochimiques de $CoSn_2$ 211

V-3- Performances électrochimiques de $NbSn_2$ 212

V-4- Performances électrochimiques de η-Cu_6Sn_5 et η'-Cu_6Sn_5 213

VI- Conclusion 215

Chapitre IV : L'interface électrode/électrolyte 219

I- Réactivité chimique des électrodes vis-à-vis de l'électrolyte.....221
I-1- Analyse par XPS de l'électrode Ni_3Sn_4 222
I-2- Analyse par XPS de l'électrode η-Cu_6Sn_5.....224
II- Etude de l'interface électrode/électrolyte au cours du premier cycle électrochimique 226
II-1- Etude par XPS 226
II-1-1- Ni_3Sn_4 226
II-1-1-1- Formation d'une couche de passivation 228
II-1-1-2- Analyse de la couche de passivation..... 231
II-1-2- η-Cu_6Sn_5 236
II-1-3- Conclusion 239
II-2- Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique 240
II-2-1- Ni_3Sn_4 241
II-2-1-1- La région R1 242
II-2-1-2- La région R2 244
II-2-2- Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT 244
II-2-2-1- Ni_3Sn BT 244
II-2-2-2- Ni_3Sn_2 BT..... 246
II-2-3- η-Cu_6Sn_5 247
II-2-3-1- La région R1 249
II-2-3-2- La région R2 250
II-2-3-4- La région R3 251
II-3- Conclusion 251
III- Influence de la taille des particules.....252
III-1- Phases nanostructurées du système Ni-Sn 252
III-1-1- Ni_3Sn et Ni_3Sn_2 252
III-1-2- $Ni_{3,5}Sn_4$ 256
III-2- Composé nanostructuré $CoSn_2$ 258
IV- Conclusion.....261

Conclusion générale 263

Annexes : Les différentes techniques expérimentales 269

A-1- Les mesures électrochimiques.....271
A-1-1- Dispositifs expérimentaux 271
A-1-2- Nature des tests électrochimiques 272
A-1-2-1- Le mode galvanostatique 272
A-1-2-2- Le mode potentiodynamique 273
A-1-2-3- La spectroscopie d'impédance électrochimique 278
A-2- La spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn 282
A-2-1- L'effet Mössbauer.....282
A-2-1-1- Le phénomène de recul.....282
A-2-1-2- Les largeurs spectrales 283
A-2-2- Dispositifs expérimentaux 284

A-2-2-1- L'appareillage 284
A-2-2-2- Les isotopes et les sources 286
A-2-3- Structure fine des spectres.....287
A-2-3-1- Le déplacement isomérique 288
A-2-3-2- L'éclatement quadripolaire 289
A-2-3-3- L'interaction magnétique 291
A-3- La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) 292
A-3-1- Principe 292
A-3-2- Dispositif expérimental 293
A-4- Les mesures magnétiques 294
A-4-1- Rappels sur le magnétisme 294
A-4-2- Dispositif expérimental 295
A-4-3- Modélisation des courbes ZFC/FC 295

Références bibliographiques 297

Valorisation de la thèse 309

Introduction Générale

Les demandes pour des dispositifs de stockage d'énergie augmentent jour après jour. Elles proviennent de l'augmentation du niveau de vie social dans les pays industrialisés et en voie de développement. Il est possible de citer l'utilisation toujours croissante des systèmes stationnaires de production, des dispositifs embarqués, véhicules électriques (VE) et hybrides (VEH), applications aérospatiales, de l'électronique portable (ordinateurs et téléphones portables, caméscopes, …), etc. [1-3]. Les conditions d'utilisation des dispositifs de stockage d'énergie peuvent différer selon les applications. Cependant, la protection de l'environnement, le coût de fabrication, la sûreté de ces dispositifs et une autonomie suffisante pour un poids et un encombrement réduits sont des points essentiels pour toutes ces nouvelles technologies notamment dans le domaine des batteries rechargeables.

Les accumulateurs sont des générateurs électrochimiques qui restituent réversiblement sous forme d'énergie électrique, exprimée en Watt-heure (Wh), l'énergie chimique générée par des réactions électrochimiques. Ces réactions sont activées au sein d'une cellule élémentaire entre deux électrodes baignant dans un électrolyte lorsqu'un dipôle (un moteur électrique par exemple) est branché à ses bornes. Le tableau 1 établit une comparaison entre différents types d'accumulateurs commercialisés par les entreprises Rayovac, Varta, SAFT, Conrad, Panasonic, Voltcraft Gates, Emerich, Samsung, JVC, Canon et Sony.

Technologie	**Densité d'énergie volumique ($Wh.dm^{-3}$)**	**Densité d'énergie massique ($Wh.kg^{-1}$)**	**Cout spécifique ($€.kWh^{-1}$)**	**Tension aux bornes (V)**	**toxicité**
Pb-Acide	59-101	24-39	0,20-1,79	2	+
Ni-Cd	42-156	11-75	1,33-25	1,25	+
Ni-MH	31-327	15-90	1,61-143,23	1,25	-
PLiON™	115-237	103-146	17,3-22,21	3,6	-
Li-ion	20-1210	11-660	2,77-59,99	3,5-3,9	-

Tableau 1. Comparaison des caractéristiques de divers types d'accumulateurs commercialisés [4,5].

Quelle que soit la technologie utilisée, un accumulateur électrochimique est caractérisé par cinq grandeurs :

- ✓ *sa capacité électrique,* exprimée généralement en ampère-heure (Ah) bien que l'unité officielle soit le coulomb (C), qui représente la quantité de charges électriques stockées pour un potentiel électrique donné ;
- ✓ *sa densité d'énergie massique* (ou volumique), exprimée en Watt-heure par kilogramme ($Wh.kg^{-1}$) (ou en Watt-heure par mètre cube, $Wh.m^{-3}$), qui correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de masse (ou de volume) de l'accumulateur ;
- ✓ *sa densité de puissance*, exprimée en Watt par kilogramme ($W.kg^{-1}$), qui représente la quantité d'énergie électrique fournie par unité de temps que peut délivrer l'unité de masse de l'accumulateur ;
- ✓ *sa cyclabilité*, exprimée en nombre de cycles (un cycle correspond à une charge et une décharge), qui caractérise la durée de vie de l'accumulateur, le nombre de fois où il peut restituer le même niveau d'énergie après chaque nouvelle recharge.
- ✓ *efficience (efficacité)*, exprimée en pourcentage, elle correspond à la fraction d'énergie électrique stockée dans une batterie pendant la charge qui est récupérable pendant la décharge. On peut aussi faire référence au pourcentage de charge électrique stockée dans une batterie pendant la charge qui est récupérable pendant la décharge et alors le terme employé est l'*efficience coulombienne* ou *de charge*).

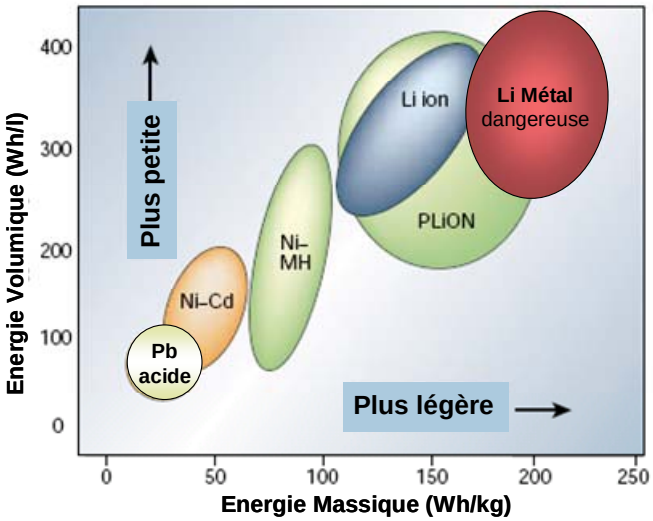


Figure 1. Comparaison de différents types des batteries en termes de densités d'énergie massique et volumique [6].

Parmi les systèmes rechargeables les plus répandus (accumulateurs *plomb-acide*, *nickel-cadmium*, *nickel-hydrure métallique*, *lithium*), les batteries au lithium présentent les énergies massiques et volumiques les plus élevées (figure 1). Elles font l'objet d'une intense activité de recherche depuis plusieurs années.

Les premiers travaux concernant la technologie *lithium* remontent au début des années 1970. L'intérêt suscité par l'utilisation du lithium résulte de plusieurs propriétés intéressantes de ce métal [7] :

- ✓ le lithium est le métal le plus électropositif, ce qui lui confère un potentiel électrochimique standard situé à -3,045 V par rapport à une électrode standard d'hydrogène ;
- ✓ Le lithium est le métal le plus léger (M = 6,941 $g.mol^{-1}$ et ρ = 0,53 $g.cm^{-3}$), ce qui entraine une capacité spécifique très élevée de 3860 $Ah.kg^{-1}$.

Les premiers modèles de batteries au lithium utilisaient une électrode négative à base de lithium métallique (technologie *lithium-métal*) et une cathode constituée d'un composé d'intercalation pouvant accepter des ions Li^+ de façon réversible [8]. Initialement, les électrodes positives étaient constituées de chalcogénures de métaux, tels que TiS_2 [9], $NbSe_3$ [10] ou MoS_3 [11]. Très vite, les études se sont portées sur des oxydes métalliques comme V_6O_{13} générant des tensions de fonctionnement et des capacités plus élevées [12]. Plus tard, Goodenough proposa des familles de composés Li_xMO_2 (M = Co, Ni ou Mn) qui sont les plus utilisées dans les batteries actuelles [13,14]. Ces matériaux permettent d'obtenir des batteries présentant des tensions de fonctionnement élevées (3,5 à 4 V) et des densités d'énergie massique et volumique importantes (170 $Wh.kg^{-1}$ et 300-400 $Wh.dm^{-3}$).

Cependant, l'utilisation du lithium métallique comme électrode négative dans les batteries commerciales a finalement dû être abandonnée pour des raisons de sécurité. Lors de la recharge, le dépôt de lithium sur la surface de l'électrode négative est granulaire et provoque des effets indésirables. Le premier effet est une augmentation de la réactivité de l'interface lithium métallique / électrolyte. Elle s'accompagne d'une dégradation importante de l'électrolyte, provoquant d'une part une baisse de tenue en cyclage et donc de capacité, et d'autre part une augmentation de la température interne de la batterie. Le second effet, le plus dangereux, qui se déclenche après plusieurs dizaines de cycles, est la croissance dendritique [6]. Les dendrites de lithium peuvent perforer le séparateur et atteindre la cathode, conduisant

à un court-circuit interne avec une soudaine augmentation de la température pouvant provoquer une explosion de la batterie.

Pour palier ces problèmes de sécurité, plusieurs approches ont été envisagées, notamment l'utilisation d'un électrolyte solide polymère ou la modification de l'électrode négative.

Dans le premier cas, il s'agit de remplacer l'électrolyte liquide par un électrolyte polymère dans le but d'éviter la croissance de dendrites. Bien que les électrolytes polymères aient été découverts en 1973 [15], leur développement industriel n'apparut qu'au début des années 1980 [16]. Le développement de ces électrolytes polymères s'effectua selon trois directions : (i) les polymères solides, (ii) les gels polymères, et (iii) les polymères composites.

Le premier exemple d'électrolyte polymère solide est le poly(éthylène oxyde) (PEO) qui présente une conductivité à température ambiante de l'ordre de 10^{-8} $S.cm^{-1}$ [15]. Cependant, la faible conductivité ionique de ce matériau limite sa cyclabilité, l'utilisation n'excédant pas 200 à 300 cycles. La seconde catégorie d'électrolytes polymères, les gels polymères, possède à la fois les caractéristiques des solides (propriétés de cohésion) et des liquides (propriétés de diffusion) [17]. Enfin, les polymères composites sont le résultat du greffage de particules inorganiques ayant une grande surface spécifique (ZrO_2, TiO_2, Al_2O_3, etc.) sur les matrices polymères [18,19]. L'avantage de greffer de tels matériaux sur le polymère est double : augmentation de la conductivité ionique à température ambiante et de la stabilité de l'interface avec les électrodes [20,21].

La seconde approche consiste à remplacer le lithium métallique par un matériau d'insertion [22]. Ce concept fut d'abord proposé par l'équipe de Murphy [23] et développé par l'équipe de Scrosati [24]. Ces recherches aboutirent à la technologie *Li-ion* vers la fin des années 1980. Grâce à la présence de lithium sous forme ionique et non sous forme métallique, la technologie *Li-ion* résolvait le problème de croissance dendritique et donc de la sécurité.

Cependant, pour compenser l'augmentation du potentiel de l'électrode négative, les premières recherches se sont portées sur des composés d'intercalation pour électrodes positives à haut potentiel. Les sulfures lamellaires laissèrent donc leur place aux oxydes de métaux de transition [13,14]. En effet, ces matériaux sont plus oxydants que les sulfures car les liaisons 'M-O' ont un caractère ionique plus prononcé que les liaisons 'M-S'. Néanmoins, il fallut attendre presque dix ans pour commercialiser les batteries *Li-ion*. Ce retard s'explique

par le manque de matériaux appropriés pour l'électrode négative et les limitations de l'électrolyte qui n'alliaient pas coûts et performances pour une mise sur le marché. Finalement, grâce à des études antérieures [25,26], la découverte du processus hautement réversible et à faible potentiel d'insertion-désinsertion du lithium dans un matériau carboné [27] conduisit à la commercialisation de la batterie C/$LiCoO_2$ par Sony Corporation en juin 1991 [28]. Ce type de batterie, ayant un potentiel de fonctionnement supérieur à 3,6 V et des densités d'énergies massiques supérieures à 120 $Wh.kg^{-1}$, équipe actuellement la majorité des appareils électroniques portables.

Dès lors, les recherches n'ont cessé de se développer afin d'améliorer les performances des batteries *Li-ion*.

Dans le but de combiner le succès commercial des batteries *Li-ion* à électrolyte liquide avec les avantages de la technologie à électrolyte polymère, Bellcore a créé un système Li-ion avec électrolyte polymère [29]. Ils développèrent la première batterie *Li-ion* hybride appelée la batterie *plastique Li-ion* (*PLiON*™). Cette technologie de batterie, qui offre flexibilité et légèreté, a été commercialisée pour la première fois en 1999 et laisse entrevoir de grandes perspectives pour la miniaturisation de certains équipements électroniques.

La plupart des batteries actuelles utilise des électrodes négatives à base de graphite, carbones tendres ou carbones durs [30]. Mais en 2005, Sony Corporation commercialisait une nouvelle batterie appelée *Nexelion*™ [31]. Cette batterie hybride est composée d'une cathode comprenant un mélange de $Li(Ni,Co,Mn)O_2$ et de $LiCoO_2$, d'un nouveau type d'électrolyte hybride et d'une électrode négative à base d'étain [32]. La nouveauté réside dans l'utilisation d'un matériau composite amorphe où des éléments, en plus de l'étain, tels que le cobalt ou encore le carbone, ont été incorporés à l'échelle nanométrique. Ce type de matériau accroît de 50 % par rapport à une électrode négative en graphite la densité des ions lithium par unité de volume, ce qui permet d'augmenter la capacité totale de la batterie de près de 30 %. Pour la première batterie utilisant la technologie *Nexelion*™, Sony annonçait une capacité de 900 mAh, soit 200 mAh de plus qu'une batterie conventionnelle de même taille. Mais contrairement aux batteries actuelles qui se déchargent de 4,2 à 3 V, *Nexelion*™, elle, se décharge de 4,2 à 2,5 V.

Ce travail s'insère dans la recherche de nouveaux matériaux d'électrode négative pour batteries *Li-ion* pouvant remplacer le carbone. Nous nous sommes intéressés aux phases intermétalliques associant l'étain à un métal de transition en raison de leurs importantes

capacités massique et volumique. Il s'agit essentiellement d'une étude fondamentale des mécanismes électrochimiques qui inclut la synthèse des matériaux par différentes méthodes, les caractérisations physico-chimiques et électrochimiques par de nombreuses techniques et l'analyse de l'ensemble des résultats. Une attention particulière est portée sur l'interface électrode/électrolyte qui revêt une importance considérable dans l'utilisation de nanomatériaux possédant une surface spécifique importante donc favorable aux réactions électrochimiques.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré aux principes généraux des batteries *Li-ion*, au contexte bibliographique de cette étude et à un état de l'art critique des travaux réalisés sur les composés intermétalliques à base d'étain.

Le deuxième chapitre concerne les synthèses et caractérisations des composés intermétalliques de type M_xSn_y (où M est un métal de transition : Ni, Co, Cu et Nb). Après une première partie consacrée à l'étude bibliographique des systèmes binaires Ni-Sn, Co-Sn, Cu-Sn et Nb-Sn et à l'analyse structurale des principales phases considérées dans ce travail, seront détaillés dans une seconde partie les conditions de synthèse employées pour obtenir ces matériaux et leur caractérisation par diverses techniques expérimentales.

L'étude fondamentale des mécanismes électrochimiques est détaillée dans le troisième chapitre, ainsi que l'analyse des performances obtenues pour différentes phases intermétalliques.

Finalement, le quatrième chapitre s'intéresse à la caractérisation de l'interface électrode/électrolyte dont les propriétés sont essentielles pour la compréhension des mécanismes réactionnels et l'amélioration des performances électrochimiques des phases intermétalliques de l'étain. En particulier, les propriétés des matériaux nanostructurés est brièvement abordée.

Chapitre I

ÉLECTRODES NÉGATIVES ET PHASES INTERMÉTALLIQUES A BASE D'ÉTAIN

I- Principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion 21

II- L'étain : une espèce active vis-à-vis du lithium 25

II-1- Les phases du système binaire Li-Sn 25

II-2- La réaction du lithium avec l'étain 26

II-3- Caractérisation des phases Li_xSn par diffraction des rayons X 27

II-4- Caractérisation des phases Li_xSn par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn 29

II-5- Limitations des électrodes à base de β-Sn 31

III- Les phases intermétalliques à base d'étain 31

III-1- Etude des mécanismes 32

III-1-1- Généralités 32

III-1-2- Les phases MSn_2 33

III-1-3- La phase Ni_3Sn_4 36

III-1-4- Les phases Cu_6Sn_5 36

III-1-5- Conclusion 38

III-2- Performances électrochimiques 39

III-2-1- Les phases des systèmes binaires Fe-Sn et Mn-Sn 39

III-2-2- Les phases du système binaire Co-Sn 40

III-2-3- Les phases du système binaire Ni-Sn 41

III-2-4- Les phases d'autres systèmes binaires M-Sn 43

III-2-5- Les phases Cu_6Sn_5 44

III-2-6- Conclusion 46

III-3- Phases intermétalliques à deux éléments actifs 47

IV- Conclusion 48

Ce premier chapitre est consacré à une revue bibliographique sur les composés intermétalliques à base d'étain étudiés pour leur aptitude à remplacer le carbone en tant qu'électrode négative dans les batteries *Li-ion*. Après un bref rappel du principe de fonctionnement d'une batterie *Li-ion*, les problèmes posés par l'utilisation d'un métal pur, comme l'étain, en tant que matériau anodique seront présentés. Puis, la principale partie de ce chapitre sera consacrée aux mécanismes réactionnels entre le lithium et les composés intermétalliques associant l'étain et un métal de transition et sur leurs performances électrochimiques. Les études menées sur les composés intermétalliques associant deux métaux actifs vis-à-vis du lithium seront brièvement discutées à la fin de ce chapitre.

I- Principe de fonctionnement d'un accumulateur Li-ion

Le principe de fonctionnement d'un accumulateur électrochimique est basé sur la conversion d'une énergie chimique en une énergie électrique par le biais de deux réactions électrochimiques apparaissant simultanément aux deux électrodes. Dans le cas d'une batterie *Li-ion*, les ions Li^+ circulent d'une électrode à l'autre lors du cyclage électrochimique (figure I.1.). On définit ainsi un système "rocking-chair" [24].

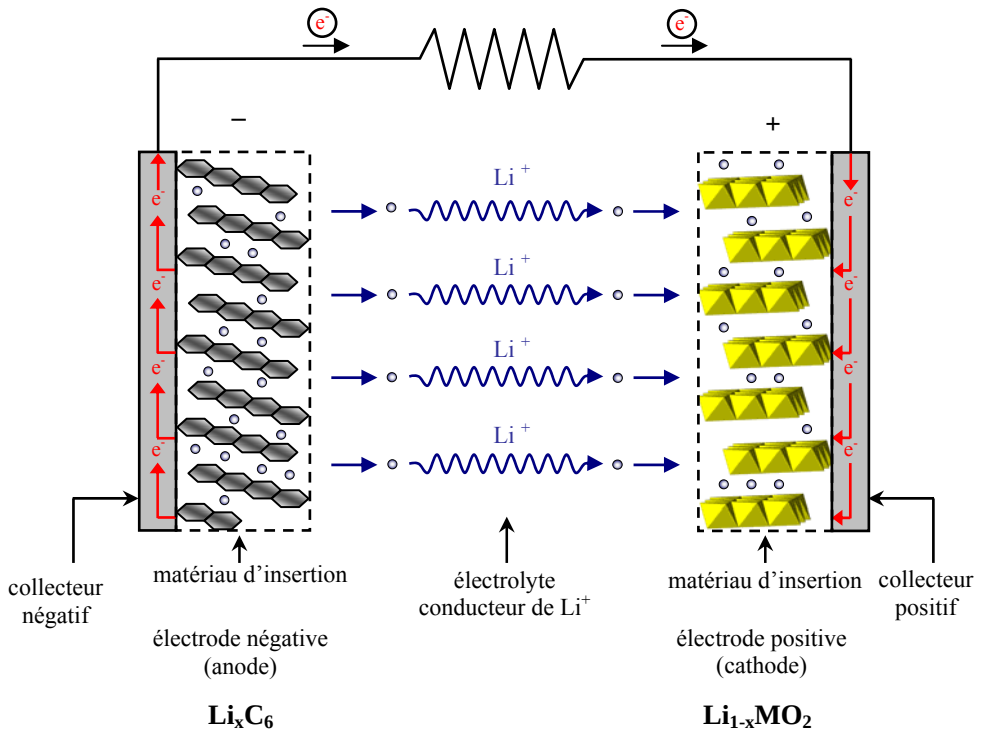


Figure I.1. Schéma du principe de fonctionnement d'une batterie *Li-ion*.
Cas d'une décharge.

En cours d'utilisation (lors de la décharge), l'électrode négative libère des ions lithium qui migrent à travers l'électrolyte conducteur ionique, et viennent s'insérer dans le réseau cristallin du matériau actif de l'électrode positive. Le passage de chaque ion lithium dans le circuit interne de la batterie est exactement compensé par le passage d'un électron dans le circuit externe de manière à conserver la neutralité électrique dans chacune des électrodes, générant ainsi un courant électrique. Une réaction d'oxydation se produit ainsi à l'anode et une réaction de réduction se produit à la cathode. La différence de potentiel d'une batterie est donc essentiellement déterminée par la différence de potentiel des réactions d'oxydoréduction se produisant simultanément aux électrodes bien que des phénomènes parasites puissent en modifier la valeur.

Dans la plupart des cas, les batteries *Li-ion* sont vendues dans leur état déchargé. L'électrode positive représente la source de lithium ($LiMO_2$ avec M = Co, Ni ou Mn) tandis que l'électrode négative (carbone) ne contient pas de lithium [33]. L'insertion électrochimique dans le carbone survient lors de la charge de la batterie :

Electrode positive : $LiMO_2 \rightarrow Li_{1-x}MO_2 + xLi^+ + xe^-$

Electrode négative : $6C + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xC_6$

Bilan : $LiMO_2 + 6C \rightarrow Li_{1-x}MO_2 + Li_xC_6$

Ces réactions d'oxydoréduction étant réversibles, les réactions inverses se produisent lors de la décharge. L'électrode négative devient alors la source de lithium pendant l'utilisation de la batterie.

La capacité spécifique théorique d'une électrode négative de graphite est de 372 $mAh.g^{-1}$ (833 $mAh.cm^{-3}$). Cependant, la capacité expérimentale reste limitée à environ 330 $mAh.g^{-1}$ lors du cyclage. Cette perte de capacité apparait lors de la première lithiation du carbone où des réactions parasites, associées à la réduction d'espèces électrolytiques (sels, solvants), se produisent vers 0,8 V. En effet, des produits insolubles forment à la surface du graphite un film de passivation appelé "SEI" (Solid Electrolyte Interphase) [34]. Néanmoins, pour le graphite, cette couche superficielle de passivation est stable et empêche la dégradation de l'électrolyte au cours des cycles suivants, ce qui favorise le transport des ions lithium et donc une bonne tenue en cyclage.

Bien que de nombreuses recherches se soient portées sur d'autres types de carbones [35-37] et sur leur modification [38-40], différentes familles de matériaux ont été proposées pour remplacer le carbone. Ces nouveaux matériaux doivent répondre à plusieurs critères, notamment l'augmentation de leurs capacités, massique et volumique, pour prétendre remplacer le carbone en tant que matériau anodique pour les nouvelles applications (VE, VEH, aérospatial, etc.). Un des axes de recherche rencontré ces dernières années a été l'étude d'éléments purs formant des alliages avec le lithium. Ces éléments peuvent avoir un caractère métallique (Sn, Al, Cd, Sb, etc.) ou non (N, P, etc.).

En effet, en 1971, Dey démontra la possibilité de former électrochimiquement des composés lithiés avec certains métaux dans un électrolyte organique [41], selon le processus réversible :

$$M + xLi^+ + xe^- \underset{décharge}{\overset{charge}{\rightleftarrows}} Li_xM \qquad \textbf{(réaction I.1)}$$

Les alliages lithiés peuvent se former à température ambiante, même lorsque le système binaire Li-M est complexe. La réaction électrochimique entre le lithium et le métal se produit en plusieurs étapes, avec la formation successive des composés définis ou phases intermédiaires du système binaire associé. Il y a alors apparition de plusieurs plateaux de potentiel sur la courbe électrochimique séparés par des régions monophasiques (figure I.2).

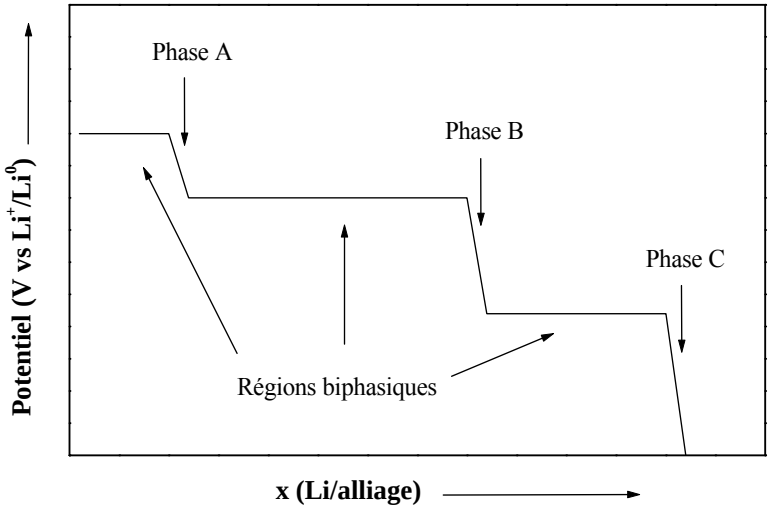


Figure I.2. Représentation schématique d'une courbe de titration d'un métal électrochimiquement actif avec trois phases intermédiaires lorsque l'équilibre est atteint [42].

Les réactions d'équilibre de formation d'alliages ont été étudiées expérimentalement pour différents systèmes binaires : Li-Sb, Li-Bi, Li-Cd, Li-Sn et Li-Pb. Les potentiels et les gammes de composition des plateaux sont indiqués dans le tableau I.1 pour des réactions à température ambiante.

Potentiel (V vs. Li^+/Li^0)	**Système**	**Gamme de composition (x)**
0,956	Li_xSb	1-2
0,948	Li_xSb	2-3
0,828	Li_xBi	0-1
0,810	Li_xBi	1-3
0,680	Li_xCd	0-0,3
0,660	Li_xSn	0,4-0,7
0,601	Li_xPb	0-1
0,530	Li_xSn	0,7-2,33
0,485	Li_xSn	2,33-2,63
0,449	Li_xPb	1-3
0,420	Li_xSn	2,6-3,5
0,380	Li_xSn	3,5-4,4
0,374	Li_xPb	3-3,2
0,352	Li_xCd	0,3-0,6
0,292	Li_xPb	3,2-4,5
0,256	Li_xZn	0,4-0,5
0,219	Li_xZn	0,5-0,67
0,157	Li_xZn	0,67-1
0,055	Li_xCd	1,5-2,9
0,005	Li_xZn	1-1,5

Tableau I.1. Potentiels et gammes de composition de certains alliages Li_xM à température ambiante [43,44].

La formation des phases lithium-métal s'accompagne de variations volumiques très importantes par rapport au métal pur (figure. I.3), ce qui entraine de fortes contraintes mécaniques pour le matériau pouvant conduire à la perte de contacts électriques et à la destruction de l'électrode. Cette forte expansion volumique est la principale cause de la mauvaise tenue en cyclage des électrodes à base de métaux purs [45].

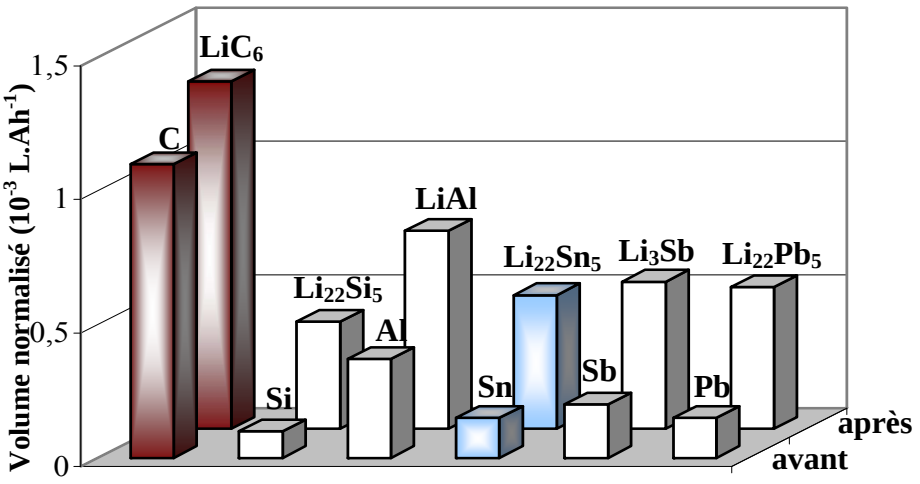


Figure I.3. Volumes (normalisés pour une capacité de stockage de 1 mole de Li par mole d'élément) de quelques électrodes avant et après lithiation [46].

II- L'étain : une espèce active vis-à-vis du lithium

II-1- Les phases du système binaire Li-Sn

L'étain se présente comme un élément particulièrement attractif car il peut former jusqu'à sept phases de compositions différentes : Li_2Sn_5, LiSn, Li_7Sn_3, Li_5Sn_2, $Li_{13}Sn_5$, Li_7Sn_2 et $Li_{22}Sn_5$ [47,48]. Gasior *et al.* ont mis en évidence une huitième phase par titration coulométrique du lithium : Li_8Sn_3 [49]. Celle-ci apparaît au-dessus de 392 °C et la composition est très proche de celle de $Li_{13}Sn_5$ (2,66 Li/Sn pour Li_8Sn_3 et 2,6 Li/Sn pour $Li_{13}Sn_5$). Comme cette nouvelle phase n'apparaît qu'à haute température et qu'aucune donnée cristallographique n'existe dans la littérature, nous ne la considérerons pas dans notre étude. Plus récemment, des études se sont portées sur le composé le plus riche en lithium $Li_{22}Sn_5$ [50-52]. Selon ces auteurs, cette phase aurait une stœchiométrie réelle $Li_{17}Sn_4$ et qu'elle cristalliserait dans le système $F\bar{4}3m$ avec a = 16,6907 Å. Les deux compositions sont très proches (4,25 Li/Sn pour $Li_{17}Sn_4$ et 4,4 Li/Sn pour $Li_{22}Sn_5$) et les environnements des atomes d'étain sont similaires. Par conséquent, il sera très difficile de différencier ces deux phases par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn et nous considérerons la phase $Li_{22}Sn_5$ dans cette étude comme étant la phase la plus riche en lithium.

II-2- La réaction du lithium avec l'étain

Théoriquement, le lithium peut former avec l'étain des phases jusqu'à une composition maximale $Li_{22}Sn_5$ ($Li_{4,4}Sn$), ce qui correspond à des capacités spécifiques massique et volumique respectivement de 993 $mAh.g^{-1}$ et 7229 $mAh.cm^{-3}$, nettement supérieures à celles atteintes pour le carbone [53].

Toutefois, il a été montré que cette composition était difficile à atteindre [54,55]. La figure I.4 reporte le comportement électrochimique de β-Sn en poudre ainsi que la courbe théorique relative à β-Sn, calculée par la méthode DFT-pseudopotentiels (code Castep) par Lippens *et al.* [56] dont les caractéristiques sont regroupées dans le tableau I.2.

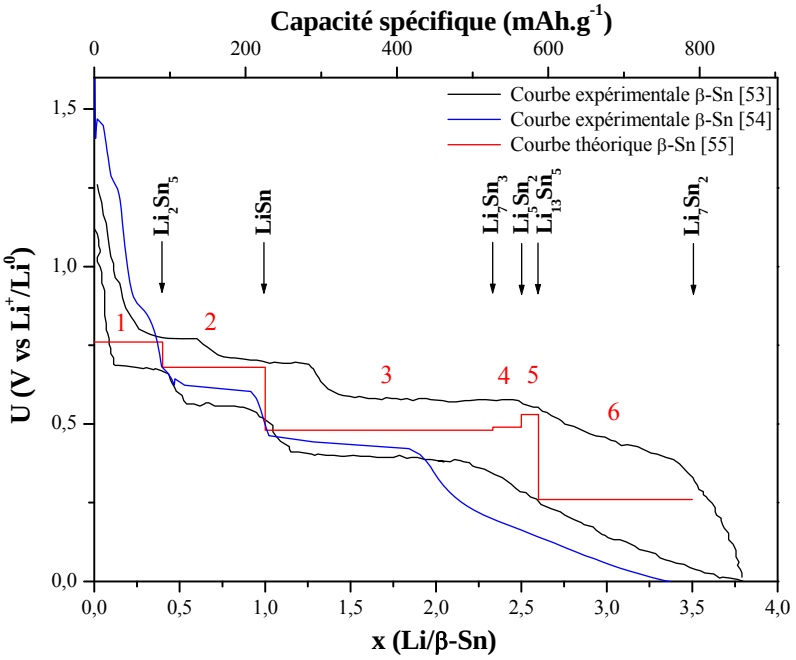


Figure I.4. Comparaison entre les courbes galvanostatiques expérimentales et théorique de β-Sn. Les différentes compositions des phases stables du binaire Li-Sn sont ajoutées en gras.

La figure I.4 montre que, pour des teneurs en Li inférieures à 2,5, les courbes expérimentales présentent une succession de plateaux qui peuvent être associés aux différentes réactions pouvant s'opérer entre le lithium et β-Sn. Les valeurs expérimentales des potentiels sont très proches de celles calculées, ce qui confirme la formation successive des différentes phases Li_xSn. Ensuite, pour des valeurs élevées de x, on peut voir une diminution continue du potentiel et non l'apparition d'un nouveau plateau. Cette région ne correspond donc pas à la formation d'une phase stable du système binaire Li-Sn, en l'occurrence Li_7Sn_2,

bien que le potentiel moyen dans cette région soit proche du potentiel correspondant à la réaction électrochimique permettant d'obtenir cette phase. Dans cette région se forme un composé Li_xSn riche en lithium qui ne présente pas de structure ordonnée à longue distance [54]. Le fait de ne pas former de phase stable provient du fait que les expériences ne sont pas effectuées dans les conditions d'équilibre thermodynamique [54] et que la mobilité des ions lithium est très faible à température ambiante [46].

zones	réactions	U (V vs. Li^+/Li^0)	Δx théorique	Nombre de Li
1	β-Sn + 2/5Li ↔ $Li_{2/5}Sn$	0,76	0,4	0,4
2	$Li_{2/5}Sn$ + 3/5Li ↔ LiSn	0,68	0,6	1
3	LiSn + 4/3Li ↔ $Li_{7/3}Sn$	0,48	1,33	2,33
4	$Li_{7/3}Sn$ + 1/6Li ↔ $Li_{5/2}Sn$	0,49	0,16	2,5
5	$Li_{5/2}Sn$ + 1/10Li ↔ $Li_{13/5}Sn$	0,53	0,1	2,6
6	$Li_{13/5}Sn$ + 9/10Li ↔ $Li_{7/2}Sn$	0,26	0,9	3,5

Tableau I.2. Réactions électrochimiques théoriques entre le lithium et β-Sn. Valeurs des potentiels de chaque plateau biphasique, nombre de lithium nécessaire pour chaque réaction (Δx) et nombre cumulé de lithium mis en jeu.

II-3- Caractérisation des phases Li_xSn par diffraction des rayons X

A partir des structures cristallographiques, les diffractogrammes de rayons X (DRX) des différents composés Li_xSn ont été simulés par J. Chouvin [57] grâce à la méthode Rietveld à l'aide du programme DBWS-9411, développé par R.A. Young [58] (figure I.5).

La comparaison des diagrammes de diffraction X montre qu'il est facile de distinguer les phases riches en lithium : Li_2Sn_5, LiSn des phases pauvres en lithium : Li_5Sn_2, etc. Cependant, il est difficile de distinguer les différentes phases à l'intérieur de chacune de ces deux familles lorsque les diagrammes sont mal résolus, ce qui est souvent le cas des électrodes lithiées dans lesquelles les particules sont de tailles nanométriques ou mal cristallisées. Ces diagrammes seront surtout utilisés pour détecter la présence des phases Li-Sn et non pour les distinguer.

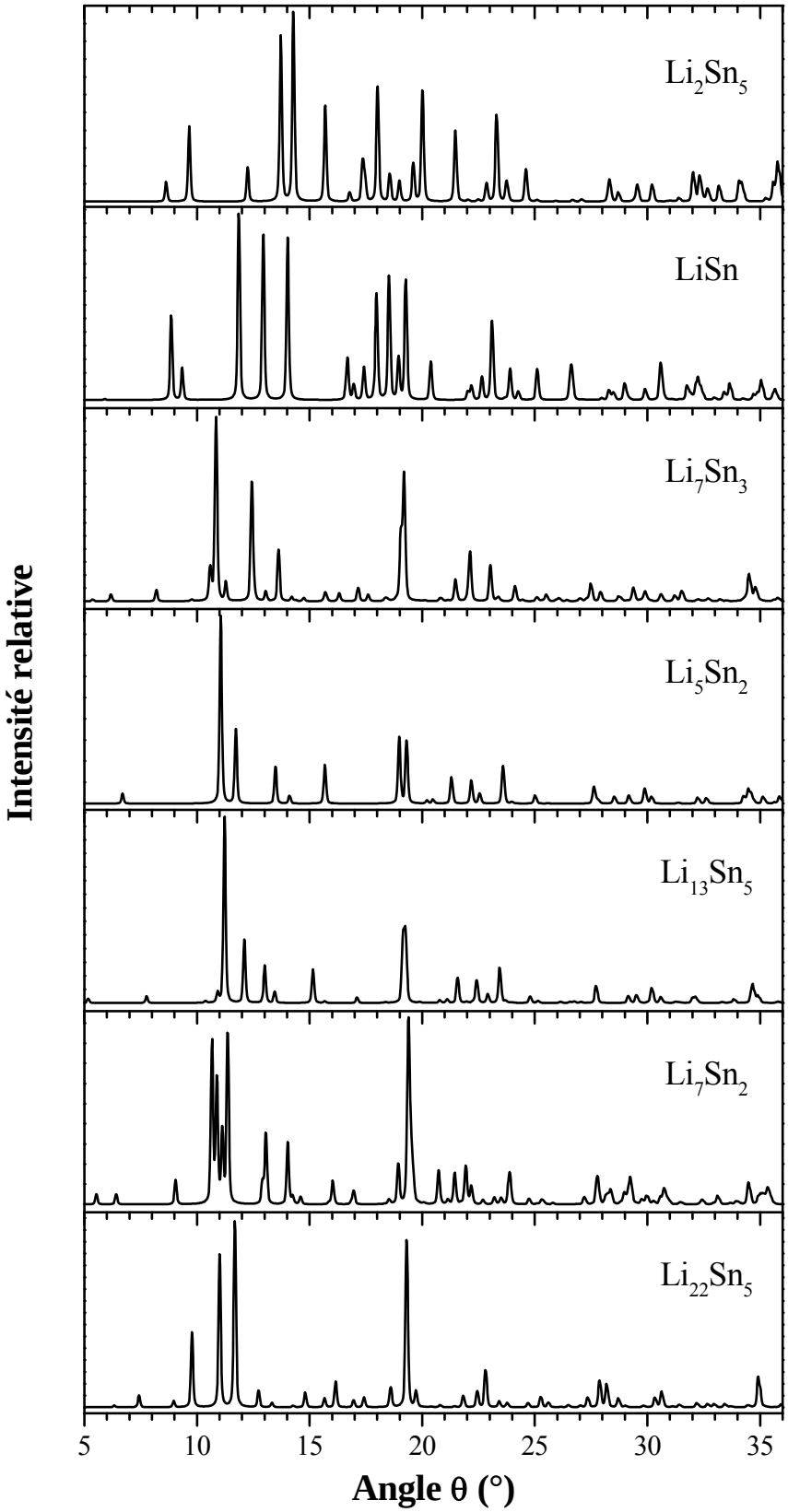


Figure I.5. Diagrammes de diffraction des rayons X simulés par la méthode Rietveld, des différents composés Li-Sn ($\lambda_{CuK\alpha}$=1,5418 Å) [57].

II-4- Caractérisation des phases Li_xSn par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn

Les sept phases Li_xSn ont été synthétisées par mécanosynthèse par Robert *et al.* [48]. Après recuit des poudres pour améliorer la cristallinité, une caractérisation par spectrométrie Mössbauer a été effectuée afin d'établir une base de données précise de ces différentes phases (figure I.6).

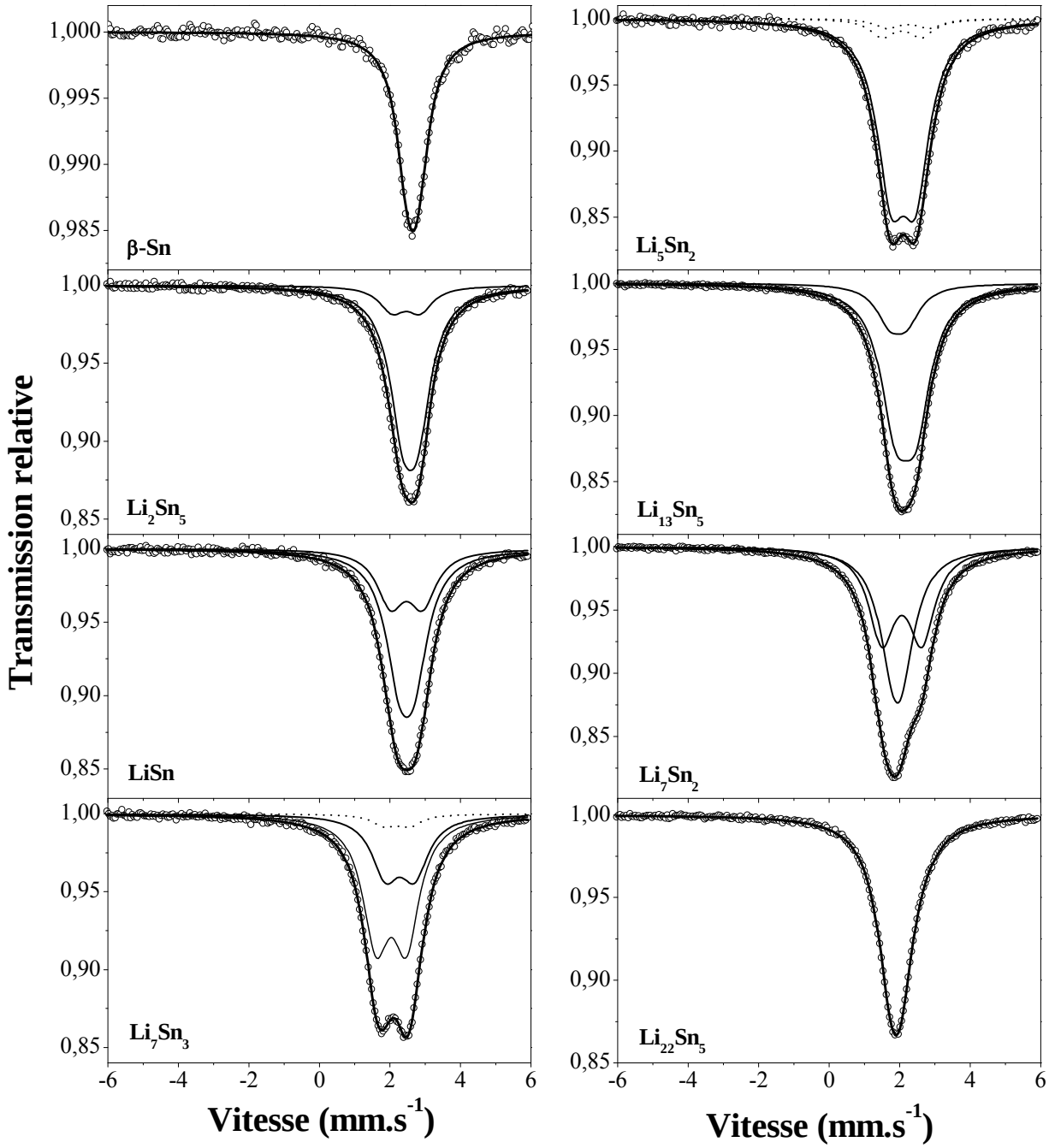


Figure I.6. Spectres Mössbauer de ^{119}Sn, enregistrés à température ambiante, des phases Li_xSn obtenues par mécanosynthèse et recuit [48].

Les paramètres hyperfins obtenus par affinement des spectres sont rassemblés dans le tableau I.3.

Composé	Site	δ (mm.s^{-1})	Δ (mm.s^{-1})	2Γ (mm.s^{-1})	C.R. (%)
β-Sn	4a	2,56 (3)	0,29 (3)	0,91 (3)	100
Li_2Sn_5	8i	2,49 (3)	0,42 (3)	0,93 (3)	80
	2d	2,36 (3)	0,78 (3)	0,92 (3)	20
LiSn	2m	2,38 (3)	0,43 (3)	0,93 (3)	67
	1a	2,38 (3)	0,91 (3)	0,95 (3)	33
Li_7Sn_3	2e	2,19 (3)	0,82 (3)	0,95 (3)	31
	2e/2e	1,94 (3)	0,86 (3)	0,90 (3)	64
	Li_5Sn_2	2,07 (3)	0,72 (3)	0,88 (3)	5
Li_5Sn_2	6c	2,01 (3)	0,69 (3)	0,94 (3)	87
	Li_7Sn_3 2e	2,14 (3)	1,20 (3)	0,86 (3)	5
	Li_7Sn_3 2e/2e	1,96 (3)	1,12 (3)	0,87(3)	8
$Li_{13}Sn_5$	1a	1,86 (3)	0,48 (3)	0,93 (3)	20
	2d/2d	2,07 (3)	0,58 (3)	0,96 (3)	80
Li_7Sn_2	4i	1,84 (3)	0,28 (3)	0,96 (3)	50
	4h	1,96 (3)	1,13 (3)	0,89 (3)	50
$Li_{22}Sn_5$	16e/16e/24f/24g	1,83 (3)	0,31 (3)	0,97 (3)	100

Tableau I.3. Paramètres hyperfins correspondant aux spectres Mössbauer de ^{119}Sn enregistrés à température ambiante des phases Li_xSn obtenues par broyage mécanique et recuit : déplacement isomérique relatif à $BaSnO_3$ (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur de raie à mi-hauteur (2Γ) et contribution relative (C.R.) [48].

Les différences observées entre les spectres Mössbauer de ^{119}Sn des différentes phases Li_xSn, ainsi qu'entre les paramètres hyperfins associés, montrent qu'il sera plus facile de distinguer les produits lithiés obtenus lors des réactions électrochimiques du lithium avec les composés intermétalliques à partir de cette technique qu'avec la diffraction des rayons X. En particulier, on utilisera cette technique pour différencier les différentes phases riches en lithium apparaissant lors des réactions électrochimiques impliquant les matériaux d'électrodes.

II-5- Limitations des électrodes à base de β-Sn

La formation de l'alliage $Li_{22}Sn_5$ entraîne une expansion volumique de 257 %. Cette forte expansion volumique est une des raisons de la mauvaise tenue en cyclage des batteries utilisant comme électrode négative β-Sn [46,59]. Il faut aussi savoir que la morphologie des poudres et/ou la mise en œuvre des électrodes sont des paramètres importants pour obtenir des performances électrochimiques intéressantes. Ainsi, plusieurs stratégies ont été envisagées afin de minimiser les contraintes et améliorer les performances électrochimiques :

- ✓ la diminution de la taille des particules d'étain [53,60-62] ;
- ✓ l'utilisation d'oxydes d'étain, avec ou sans dispersion dans une matrice, permettant la formation *in situ* de Sn^0 dans une matrice oxyde pour éviter la coalescence des particules [63-66] ;
- ✓ l'enrobage de l'étain dans une matrice conductrice pour éviter la coalescence des particules [67-70] ;
- ✓ la dispersion de l'étain dans une matrice jouant le rôle de "tampon élastique" [71-74].

Une solution alternative, basée sur l'utilisation de phases ou de composés intermétalliques[1] de l'étain, a été proposée par différents groupes [59,75,76]. En particulier, une phase à base de cobalt a été dispersée dans une matrice carbonée amorphe constituant l'électrode négative composite de la batterie *Nexelion*™, commercialisée en 2005 par Sony Corporation [77]. Cette technologie offre à la fois des propriétés de rigidité et de flexibilité à l'électrode, ce qui explique les bonnes performances de cette batterie nouvelle génération (cf. introduction générale).

III- Les phases intermétalliques à base d'étain

L'utilisation des phases intermétalliques de l'étain plutôt que l'étain pur est basée sur le fait qu'à un certain stade de la charge ou de la décharge (c'est-à-dire pour un nombre donné de Li) l'étain est capable de réagir avec le lithium pour former des phases Li_xSn. L'autre élément de la phase intermétallique inactif vis-à-vis du lithium joue le rôle de "matrice"

[1] Dans ce mémoire, on définira une **phase intermétallique** comme un alliage métallique ordonné présentant un domaine de solution solide de part et d'autre de sa composition idéale (**phase intermédiaire**) et un **composé intermétallique** comme un alliage métallique ordonné respectant une stœchiométrie précise (**composé défini**).

amortissant l'expansion volumique lors de la formation de la phase lithiée [46,60]. Certaines conditions doivent être prises en compte pour que ce concept puisse être intéressant :

- ✓ la phase intermétallique doit être un bon conducteur ionique et électronique ;
- ✓ la taille des particules doit être contrôlée ;
- ✓ l'expansion volumique doit être minimisée en utilisant des phases ayant un volume par atome proche de celui des phases lithiées susceptibles de se former.

De nombreux travaux de recherche ont été réalisés sur les phases intermétalliques de l'étain afin de comprendre les mécanismes mis en jeu lors des réactions avec le lithium et de déterminer leurs performances électrochimiques.

III-1- Etude des mécanismes

III-1-1- Généralités

Les mécanismes rencontrés lors de la réaction du lithium avec des phases intermétalliques sont basés sur des réactions de *conversion*. Ce sont des réactions d'équilibre associées à de fortes capacités électrochimiques, avec des pertes souvent importantes au 1er cycle et des vitesses de cyclage relativement lentes. Trois types de réactions de conversion entre le lithium et les phases intermétalliques ont été proposés [76] :

- ✓ ***la réaction d'addition*** qui se caractérise par l'insertion du lithium dans le réseau hôte avec formation d'une phase ternaire ayant une structure cristalline totalement différente :

$$AB_y + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xAB_y \qquad \textbf{(réaction I.2)}$$

- ✓ ***la réaction de déplacement*** qui désigne une réaction où l'un des composants du réseau hôte est extrudé lors de l'introduction du lithium. Le réseau substitué et l'élément extrudé constituent un matériau composite, siège de la réaction électrochimique :

$$AB_y + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xB_y + A \qquad \textbf{(réaction I.3)}$$

- ✓ ***la réaction mixte*** qui associe les deux réactions précédentes, c'est-à-dire qu'une fraction de l'élément A est extrudé et une phase ternaire est formée :

$$AB_y + xLi^+ + xe^- \rightarrow Li_xA_{1-z}B_y + A_z \qquad \textbf{(réaction I.4)}$$

Dans ces trois réactions, A est l'élément non actif vis-à-vis du lithium et B est l'étain. Ces trois équations électrochimiques représentent les réactions de base entre le lithium et une phase intermétallique. Expérimentalement, plusieurs réactions peuvent se produire. Par exemple, une réaction d'addition ou une réaction mixte peut très bien être suivie par une réaction de déplacement, comme dans le cas de Cu_6Sn_5 [78].

L'utilisation en tant qu'électrode négative d'une phase intermétallique comprenant l'étain et un métal de transition a été proposée par Mao *et al.* en 1998 [75]. Le métal de transition, inactif électrochimiquement, joue le rôle de "tampon" lors de son extrusion du réseau hôte ; c'est-à-dire qu'il atténue mécaniquement l'expansion volumique lors de la réaction du lithium avec l'étain. Cette approche est très intéressante car, dans le cas des systèmes binaires M-Sn (M = métal de transition de la quatrième période), environ 50 phases intermétalliques M_xSn_y peuvent se former [79]. L'étude des mécanismes réactionnels avec le lithium n'a pas été effectuée sur toutes les phases susceptibles d'exister mais le plus souvent sur les phases les plus riches en étain. Dans ce cas, la stœchiométrie la plus souvent rencontrée est MSn_2 (M = Fe, Mn, Co, V et Cr).

III-1-2- Les phases MSn_2

Mao *et al.* ont étudié dès 1998 la réaction du lithium avec $FeSn_2$. Ces études ont été effectuées *in situ* par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe [75], de ^{119}Sn [80] et par DRX [81]. Les auteurs concluent que la réaction du lithium avec $FeSn_2$ lors de la première décharge est caractéristique d'une réaction de déplacement (réaction I.3) :

$$FeSn_2 + 8{,}8Li \rightarrow 2Li_{4,4}Sn + Fe \; ; \qquad \textbf{(réaction I.5)}$$

où le fer extrudé serait localisé aux joints de grains de la phase $Li_{22}Sn_5$, minimisant ainsi la croissance des grains de la phase formée électrochimiquement et leur coalescence. C'est cet effet qui améliorerait la tenue mécanique de l'électrode. La réaction I.5 indique que la phase Li_xSn la plus riche en lithium se forme directement, contrairement aux électrodes à base d'étain où les différentes phases Li_xSn du système binaire Li-Sn apparaissent successivement comme le montre l'existence des différents plateaux de potentiel (figure I.4).

La réaction de délithiation commence vers 0,63 V, potentiel équivalent au plateau biphasique où les phases Li_2Sn_5 et Sn sont présentes. Les auteurs ont donc proposé une réaction de type :

$$2Li_2Sn_5 + 5Fe \rightarrow 2xSn + (5\text{-}x)FeSn_2 + xFe + 4Li \; ; \qquad \textbf{(réaction I.6)}$$

où la phase $FeSn_2$ n'est pas totalement reformée car le spectre Mössbauer ne correspond pas exactement au spectre de la phase de départ.

Bien que la mise en évidence des nanoparticules de fer par spectrométrie Mössbauer du ^{57}Fe ne puisse être remise en cause, la formation de la phase $Li_{22}Sn_5$ lors de la première décharge peut soulever quelques questions. En effet, la spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn montre bien l'apparition d'une nouvelle phase de type Li_xSn (diminution de la valeur du déplacement isomérique) mais aucune base de données sur ces phases n'existait lors de la publication de cette étude pouvant permettre la détermination exacte de la stœchiométrie de la phase Li_xSn obtenue.

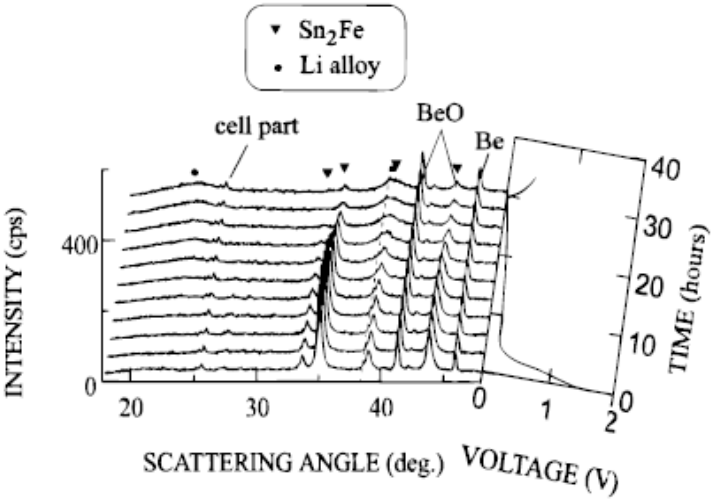


Figure I.7. Evolution des diffractogrammes des rayons X enregistrés *in situ* de l'électrode $FeSn_2$ lors de la première décharge ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,5418 Å). La courbe électrochimique correspondante est représentée sur la partie droite [81].

De plus, alors que les pics de diffraction des rayons X caractéristiques de $FeSn_2$ disparaissent tout au long de la première décharge, deux nouveaux pics très larges et de faible intensité apparaissent à environ 23,5 et 39° (2θ) (figure I.7). L'attribution de ces nouveaux pics de diffraction à la seule phase $Li_{22}Sn_5$ par les auteurs semble surprenante sachant que la plupart des phases Li_xSn (notamment $Li_{13}Sn_5$, Li_7Sn_2 et $Li_{22}Sn_5$) présente des pics de diffraction intenses pour ces valeurs d'angles 2θ (figure I.5). S'il reste des ambiguïtés sur la

phase lithiée obtenue lors de la première décharge, les auteurs ont néanmoins montré que le lithium réagissait directement avec $FeSn_2$ par une réaction de déplacement (réaction I.3).

Plusieurs phases intermétalliques de type MSn_2 ont par la suite été étudiées : $MnSn_2$, $CoSn_2$ et $CrSn_2$. Le même mécanisme réactionnel est observé et la réaction de déplacement (réaction I.3) est de type :

$$MSn_2 + 2xLi^+ + 2xe^- \rightarrow 2Li_xSn + M \qquad \textbf{(réaction I.7)}$$

Dans le cas de $MnSn_2$ [82], la phase lithiée obtenue en fin de décharge serait $Li_{22}Sn_5$. Lors de la charge, la réaction semble différente de celle impliquant $FeSn_2$ où le processus de reformation de la phase de départ s'opère avec la coexistence des phases LiSn et β-Sn. Néanmoins, comme dans le cas de $FeSn_2$, la caractérisation a été effectuée par diffraction des rayons X *in situ* et la composition exacte des phases Li_xSn reste incertaine.

En ce qui concerne $CoSn_2$, Zhang *et al.* ont proposé à partir d'une caractérisation DRX *ex situ* que le produit obtenu en fin de décharge soit $Li_{22}Sn_5$ [83]. Toutefois, d'autres études, notamment effectuées par Xue *et al.* [84] et Ionica-Bousquet *et al.* [85] bien que montrant aussi la formation directe d'une phase Li_xSn par réaction de déplacement (réaction I.3), contestent la formation de $Li_{22}Sn_5$ comme produit final. En effet, l'étude de la courbe électrochimique indique que x est égal à 3,6 dans la réaction I.7 [84]. De plus, la spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn *in situ* a permis de montrer sans ambigüité la formation de la phase Li_7Sn_2 [85].

Lors de la charge, les études menées par DRX *ex situ* n'ont pas permis de caractériser le mécanisme réactionnel car aucun pic de diffraction n'apparaît. Ceci pourrait résulter du fait que Co et Sn coexistent dans des états amorphes ou que la phase reformée ($CoSn_2$) est amorphe [83,85]. La spectrométrie Mössbauer met en évidence un spectre de type "$CoSn_2$" très élargi. Les auteurs suggèrent que la réaction n'est pas complètement réversible et que la phase obtenue en fin de charge est toujours faiblement lithiée, et de type $Li_xCo_{1-y}Sn_2$ [85].

Le dernier cas d'étude du mécanisme entre le lithium et une phase MSn_2 concerne $CrSn_2$. Bien que $CrSn_2$ ne soit pas isostructural de $FeSn_2$, $MnSn_2$ et $CoSn_2$, les auteurs ont pu établir que la réaction se produisant lors de la première décharge était aussi une réaction de déplacement (réaction I.7) [84]. En fin de première décharge le diffractogramme DRX est caractéristique d'un matériau amorphe et il est impossible de déterminer la stœchiométrie de

la phase Li_xSn. Néanmoins, les auteurs ont évalué x à partir du nombre maximum de lithium ayant réagi et obtenu une valeur d'environ 2,9.

III-1-3- La phase Ni_3Sn_4

Ni_3Sn_4 est la phase la plus riche en étain du système binaire Ni-Sn [86]. La première étude du mécanisme de réaction du lithium avec cette phase remonte à 2001 [87]. A partir des diffractogrammes de diffraction des rayons X constitués de pics larges et peu intenses, Ahn *et al* indiquent que le produit formé en fin de décharge est la phase $Li_{22}Sn_5$. Par contre, d'autres auteurs n'ont pu déterminer la stœchiométrie de cette phase par DRX et attribuent ces pics à une phase riche en lithium Li_xSn [88]. Le mécanisme de réaction du lithium avec cette phase n'a pas été complètement élucidé. Toutefois, une réaction de déplacement (réaction I.3) a été proposée, s'appuyant sur les études antérieures faites sur d'autres phases intermétalliques [89,90] :

$$Ni_3Sn_4 + 17{,}6Li^+ + 17{,}6e^- \rightarrow 4Li_{4,4}Sn + 3Ni \qquad \textbf{(réaction I.8)}$$

Cette étape a été nommée étape d'activation puisque pour les cycles suivants, le nickel ne réagirait plus avec l'étain et la réaction réversible serait :

$$Li_{4,4}Sn \leftrightarrow Sn + 4{,}4Li^+ + 4{,}4e^- \qquad \textbf{(réaction I.9)}$$

III-1-4- Les phases Cu_6Sn_5

Le groupe de Thackeray a étudié des systèmes intermétalliques présentant une forte relation structurale entre les phases de départ et les produits lithiés [91-93]. Dans ce cas, les mécanismes de réaction avec le lithium sont plus complexes. Par exemple, pour η-Cu_6Sn_5, la première décharge s'effectuerait en trois étapes :

$$Cu_6Sn_5 + xLi \rightarrow Li_xCu_6Sn_5 \ (x \leq 4) \qquad \textbf{(réaction I.10)}$$

$$Li_xCu_6Sn_5 + (10\text{-}x)Li \rightarrow 5Li_2CuSn + Cu \qquad \textbf{(réaction I.11)}$$

$$Li_2CuSn + yLi \rightarrow Li_{2+y}Cu_{1-z}Sn + zCu \ (0 \leq y \leq 2{,}4 \ ; \ 0 \leq z \leq 1) \qquad \textbf{(réaction I.12)}$$

La première réaction correspond à la formation d'une solution solide de Li dans Cu_6Sn_5. La seconde réaction du mécanisme est caractéristique d'une réaction mixte (cf. réaction I.4), elle s'opère aux alentours de 0,4 V et s'accompagne d'un changement de

structure (figure I.8). L'addition du lithium dans la structure hôte η-Cu_6Sn_5 (structure de type NiAs) provoque le déplacement de certains atomes d'étain et l'extrusion d'atomes de cuivre pour former la phase intermédiaire Li_2CuSn (structure de type zinc-blende). L'expansion volumique apparaissant lors de ce changement structural est de 64% [76].

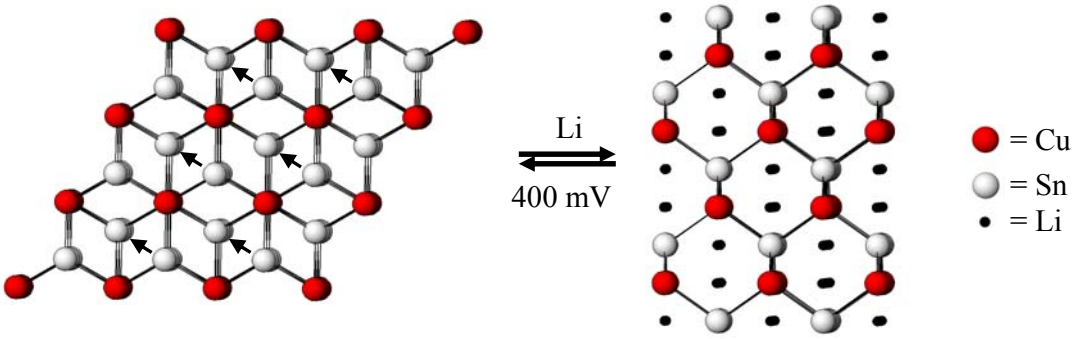


Figure I.8. Réaction mixte montrant le changement structural de η-Cu_6Sn_5 (projection suivant [001]) en Li_2CuSn (projection suivant [110]) [94].

La dernière réaction du mécanisme est une réaction de déplacement (réaction I.3) avec extrusion des atomes de cuivre de la structure pour former la phase la plus riche en lithium : $Li_{22}Sn_5$. L'expansion volumique totale lors de l'insertion du lithium dans η-Cu_6Sn_5 est de l'ordre de 184% [76], inférieure à celle s'effectuant dans le cas de l'étain métallique (257%). L'étude de la phase basse température (η'-Cu_6Sn_5) a mis en évidence un mécanisme réactionnel similaire [95].

Les réactions s'opérant lors de la charge semblent être partiellement réversibles [95]. En effet, la première partie de la charge correspond à la transformation de $Li_{4,4}Sn$ en Li_2CuSn suivant les réactions :

$$Li_{4,4}Sn \rightarrow Li_{4,4-x}Sn + xLi \; ; \qquad \textbf{(réaction I.13)}$$

et

$$Li_{4,4-x}Sn + Cu \rightarrow Li_2CuSn + (2,4-x)Li \qquad \textbf{(réaction I.14)}$$

La deuxième partie de la charge correspond à la reformation de la phase de départ par les réactions :

$$Li_2CuSn \rightarrow Li_{2-x}CuSn + xLi \; (0 \leq x \leq 1) \; ; \qquad \textbf{(réaction I.15)}$$

suivie par

$$5Li_{2-x}CuSn + Cu \rightarrow Cu_6Sn_5 + (10-5x)Li \qquad \textbf{(réaction I.16)}$$

Ce mécanisme a été mis en évidence par DRX *in situ*. Au cours de la recharge, les pics de diffraction des phases $Li_{4,4}Sn$ et Li_2CuSn se décalent progressivement, indiquant que ces phases existent avec un domaine de composition en Li.

Néanmoins, une étude plus récente par microscopie électronique à transmission (MET) indique que le produit lithié en fin de décharge est la phase Li_7Sn_2 et non $Li_{22}Sn_5$ [78].

Il semble que les deux phases allotropiques Cu_6Sn_5 soient les seules phases intermétalliques à base d'étain associé à un métal de transition qui présentent un tel mécanisme, c'est-à-dire avec la formation d'un composé ternaire avant la formation d'un alliage Li_xSn.

III-1-5- Conclusion

Mises à part les deux variétés allotropiques de la phase Cu_6Sn_5, l'ensemble des résultats publiés indique que les phases intermétalliques réagissent directement avec le lithium par une réaction de déplacement (réaction I.3). Avec cette réaction, le métal de transition est extrudé du réseau hôte et le lithium réagit avec l'étain pour former une phase Li_xSn riche en lithium. On a pu voir qu'une caractérisation précise de cette phase est assez difficile car elle est le plus souvent effectuée par DRX. La taille nanométrique et/ou amorphe des particules constituant l'électrode ne permet pas d'évaluer rigoureusement la stœchiométrie de Li_xSn. Cependant, les auteurs utilisant des techniques spectroscopiques ou microscopiques sensibles à l'environnement local des atomes ont montré que dans la plupart des cas il n'y avait pas formation de $Li_{22}Sn_5$.

De nombreuses autres phases intermétalliques à base d'étain ont été proposées en tant que possibles électrodes négatives, mais les études sur le mécanisme de réaction du lithium n'ont pas été effectuées [96-99]. Les auteurs s'appuient le plus souvent sur les études antérieures et admettent que le lithium réagit électrochimiquement avec les phases intermétalliques par des réactions de déplacement (réaction I.3) pour former une phase Li_xSn riche en lithium.

III-2- Performances électrochimiques

En ce qui concerne l'étude des performances électrochimiques des phases intermétalliques associant l'étain à un métal de transition de la quatrième période, la plupart des combinaisons M_xSn_y possibles ont été étudiées.

III-2-1- Les phases des systèmes binaires Fe-Sn et Mn-Sn

Dans le cas du système Fe-Sn, différentes compositions ont été étudiées [75,81,100]. Une capacité réversible de 550 $mAh.g^{-1}$ a été reportée pour le composé $FeSn_2$ synthétisé par voie céramique mais une efficacité de seulement 27% après 10 cycles a été obtenue. L'augmentation du taux de fer dans les composés entraîne une diminution importante des capacités massique et volumique. Ainsi, les capacités réversibles de FeSn, Fe_3Sn_2 et Fe_5Sn_3 sont inférieures à 60 $mAh.g^{-1}$. Il semble qu'il n'y ait pas de réaction du lithium avec les composés intermétalliques mais avec des particules d'étain. Les faibles valeurs de capacité pourraient être dues à la formation d'une "couche" impénétrable d'atomes de fer à la surface des grains, empêchant le lithium de réagir avec l'étain situé au cœur de ces grains. Toutefois, une bonne tenue en cyclage est obtenue, contrairement à $FeSn_2$, qui pourrait s'expliquer par la quantité plus importante d'atomes de Fe jouant le rôle de "tampon élastique".

En diminuant la taille des particules et des grains, l'effet de cette "couche" impénétrable est atténué car les joints de grains sont plus nombreux. Différents types de méthodes de synthèse ont été proposés afin de diminuer la taille des particules primaires. La plus couramment utilisée est la mécanosynthèse. Dans le cas des composés du système binaire Fe-Sn, les composés $FeSn_2$, FeSn, Fe_3Sn_2 et Fe_5Sn_3 présentent des capacités réversibles respectivement de 650, 320, 200 et 150 $mAh.g^{-1}$, nettement supérieures à celles obtenues pour les composés obtenus par voie céramique [100]. Mais les capacités des composés pauvres en étain restent faibles et seul $FeSn_2$ pourrait rivaliser avec le carbone.

Beaulieu *et al.* ont démontré que les capacités spécifiques des phases du système Mn-Sn ($MnSn_2$, $Mn_{1,77}Sn$ et Mn_3Sn) diminuent, comme dans le cas du système Fe-Sn, quand le taux de Sn diminue mais qu'une bonne tenue en cyclage est observée [82]. En effet, une capacité réversible au premier cycle de 630 $mAh.g^{-1}$ a été reportée pour $MnSn_2$, avec une efficacité de cyclage de seulement 8 % après 25 cycles, alors que la capacité réversible de

Mn_3Sn au premier cycle est de 18 mAh.g^{-1} et atteint 70 mAh.g^{-1} au 50ème cycle. Toutefois les capacités obtenues sont très faibles et les phases $Mn_{1,77}Sn$ et Mn_3Sn sont considérées comme électrochimiquement inactives par les auteurs.

En plus de la diminution de la taille des particules pour augmenter les performances électrochimiques, les mêmes auteurs proposent d'utiliser des composites, tels que Fe_3SnC [101] ou Mn_3SnC [102] (C : microbilles de graphite MCMB). Ces deux composites ne présentent pas des capacités suffisantes pour les applications industrielles (respectivement 110 et 115 mAh.g^{-1}). Comme dans le cas des phases riches en métal de transition, Fe_3SnC et Mn_3SnC sont considérés comme électrochimiquement inactifs car le lithium ne réagit réversiblement qu'avec l'étain situé aux joints de grains. Cependant, lorsque des mélanges sont effectués avec des phases présentant de fortes capacités mais de faibles tenues en cyclage, la durée de vie de l'électrode peut être améliorée car l'ajout d'une phase inactive permet de mieux contrôler l'expansion volumique. Par exemple, dans le cas d'un mélange en poids de 25% en $FeSn_2$ et 75% en Fe_3SnC, la capacité réversible au premier cycle est de 220 mAh.g^{-1} avec une efficacité de 82% après 45 cycles [101].

III-2-2- Les phases du système binaire Co-Sn

Plusieurs études se sont portées sur le système Co-Sn. Le tableau I.4 regroupe les performances électrochimiques des phases du système Co-Sn mesurées par différents auteurs.

Comme dans le cas des systèmes Fe-Sn et Mn-Sn les phases pauvres en étain peuvent être considérées comme électrochimiquement inactives. Alors que les phases riches en étain, obtenues par broyage mécanique, présentent des capacités intéressantes, les phases pauvres en étain ont de très faibles capacités mais une bonne tenue en cyclage [83]. La morphologie des phases est une caractéristique importante pour l'amélioration des performances électrochimiques. Lorsque $CoSn_2$ est obtenu sous forme de film, les performances électrochimiques sont nettement supérieures à celles du carbone [84,103]. Le film déposé sur un substrat de cuivre dans le cas de la synthèse par électrodéposition est amorphe et montre une très bonne stabilité à l'insertion/extraction du lithium et peu de perte de capacité après 20 cycles [103]. Les phases obtenues par voie solvothermale et par réduction chimique ont les meilleures capacités au premier cycle mais leur tenue en cyclage est assez médiocre [99,104].

Dans le cas de Co_3Sn_2, les auteurs expliquent cette perte de capacité par la cristallisation de la phase, initialement amorphe, pendant les tests de cyclage Ainsi, les contraintes observées pour les phases pauvres en étain des systèmes Fe-Sn et Mn-Sn réapparaissent. Dans le cas de $Co_{13}Sn_{87}$, la quantité de cobalt étant très faible, l'expansion volumique est importante et ne peut être suffisamment contrôlée. Cette expansion volumique observée pour les phases riches en étain peut néanmoins être atténuée par dispersion des espèces intermétalliques dans une matrice carbonée améliorant ainsi les performances électrochimiques, comme dans le cas de Co_8Sn_{92}/C [105].

Système, synthèse	**Morphologie, taille de particules**	**C_1 (mAh.g^{-1})**	**C_2 (mAh.g^{-1})**	**C_1^{rev} (mAh.g^{-1})**	**Nombre de cycles**	**Efficacité de cyclage (%)**	**Ref.**
Co_3Sn_2, broyage mécanique	poudre, ~1 µm	430	320	280	50	35	[83]
CoSn, broyage mécanique	poudre, ~1 µm	650	550	525	50	15	[83]
$CoSn_2$, broyage mécanique	poudre, ~1 µm	840	700	650	50	12	[83]
$CoSn_2$, déposition laser	film, <1 µm	871	350	465	20	91	[84]
$CoSn_2$, électrodéposition	film	680	580	601	20	98	[103]
Co_3Sn_2, solvothermale	poudre, <0,06 µm	790	420	363	30	65	[99]
$Co_{13}Sn_{87}$, réduction chimique	poudre, <0,2 µm	850	-	658	29	32	[104]
Co_8Sn_{92}/C, réduction chimique	poudre, 0,01 µm	905	-	662	29	65	[105]

Tableau I.4. Exemples de performances électrochimiques du système Co-Sn pendant quelques cycles décharge/charge. C_1 et C_2 représentent les capacités massiques des deux premières décharges et C_1^{rev} la capacité massique réversible au premier cycle.

III-2-3- Les phases du système binaire Ni-Sn

Peu d'études se sont portées sur les phases riches en nickel du système Ni-Sn. Dans le cas de Ni_3Sn_2, Ehrlich *et al.* ont montré que cette phase pouvait être considérée comme

électrochimiquement inactive [106]. En obtenant Ni_3Sn_2 par broyage mécanique sous atmosphère contrôlée, la capacité en première décharge n'est que de 13 mAh.g^{-1}. La même synthèse sous air permet d'obtenir une capacité de première décharge de 538 mAh.g^{-1} mais le produit obtenu est constitué de plusieurs phases et il est très difficile d'attribuer les performances à la seule phase Ni_3Sn_2. La synthèse par électrodéposition permet d'améliorer les performances du matériau : une capacité réversible d'environ 800 mAh.cm^{-3} a pu être maintenue sur plus de 500 cycles [107]. En tenant compte de la densité de Ni_3Sn_2, cette capacité réversible est de l'ordre de 85 mAh.g^{-1}. Elle est encore plus faible pour les phases obtenues par broyage mécanique suivi d'un recuit (30 mAh.g^{-1} pour Ni_3Sn_2 recuit à 350°C et 20 mAh.g^{-1} pour Ni_3Sn_2 recuit à 500°C). Enfin, une étude récente de Dong *et al* reporte des performances électrochimiques très prometteuses pour Ni_3Sn_2 mais quelque peu incohérentes [108]. En effet, les auteurs indiquent qu'une capacité de première décharge de plus de 1400 mAh.g^{-1} peut être obtenue à partir de Ni_3Sn_2 synthétisé par réduction de sels grâce à KBH_4. Aucune explication n'est apportée sur cette impressionnante capacité, sachant que la capacité théorique de ce matériau est de 570 mAh.g^{-1}. De plus, en réduisant les mêmes sels par H_2 à haute température, la taille des particules est de l'ordre de 4-5 µm et la capacité réversible est de l'ordre de 300 mAh.g^{-1} sur plus de 40 cycles. Ces résultats sont en total désaccord avec ceux cités précédemment.

synthèse	**Morphologie, taille de particules**	**C_1 (mAh.g^{-1})**	**C_2 (mAh.g^{-1})**	**C_1^{rev} (mAh.g^{-1})**	**Nombre de cycles**	**Efficacité de cyclage (%)**	**Ref.**
broyage mécanique	poudre, <0,1 µm	1515	850	725	40	5	[87]
broyage mécanique	poudre	390	290	275	100	15	[88]
broyage mécanique	poudre, <2 µm	370	250	250	50	10	[109]
broyage mécanique	poudre, 0,2 µm	470	300	300	100	66	[89]
électrodéposition	pilier, <5 µm	820	550	-	50	55	[90]

Tableau I.5. Exemples de performances électrochimiques du composé Ni_3Sn_4 pendant quelques cycles décharge/charge. C_1 et C_2 représentent les capacités massiques des deux premières décharges et C_1^{rev} la capacité massique réversible au premier cycle.

La phase présentant les meilleures performances électrochimiques du système Ni-Sn est Ni_3Sn_4 (tableau I.5). La première étude publiée concerne un matériau obtenu par mécanosynthèse dont la capacité en première décharge est de 1515 $mAh.g^{-1}$, nettement supérieure à la capacité théorique de 724 $mAh.g^{-1}$ [87]. Cependant, le matériau de départ est un mélange d'une phase métastable NiSn, de β-Sn n'ayant pas réagi et de SnO_2. Les auteurs interprètent cette importante capacité par l'existence de différentes réactions pouvant se produire avec toutes les phases présentes dans le matériau d'électrode, ceci expliquant aussi la mauvaise tenue en cyclage. Une amélioration de la tenue en cyclage, avec une capacité d'environ 200 $mAh.g^{-1}$ après 40 cycles, est obtenue en effectuant un recuit du matériau. Dans ce cas la phase Ni_3Sn_4 est cristallisée. Lee *et al.* ont eux aussi synthétisé Ni_3Sn_4 par broyage mécanique suivi d'un recuit [88]. La capacité massique obtenue est de 125 $mAh.g^{-1}$, maintenue après plus de 70 cycles. Pour interpréter leurs résultats, les auteurs de ces deux études proposent que le lithium ne réagisse avec Ni_3Sn_4 qu'aux joints de grain. Cette analyse est en contradiction avec les études menées dans l'équipe de Scrosati qui indiquent que Ni_3Sn_4 réagit avec le lithium par une réaction de déplacement (réaction I.8) [89,90]. Les bonnes performances électrochimiques de Ni_3Sn_4 ne peuvent être attribuées qu'à la réaction du lithium aux joints de grains mais impliquent une réaction de la phase de départ avec le lithium. Ni_3Sn_4 apparaît donc comme un candidat intéressant en tant que matériau anodique dans les batteries *Li-ion*.

Mukaibo *et al.* ont étudié des films minces Ni-Sn préparés par électrodéposition [110]. Ces films ont des compositions moyennes $Sn_{0,92}Ni_{0,08}$, $Sn_{0,84}Ni_{0,16}$, $Sn_{0,62}Ni_{0,38}$ et $Sn_{0,54}Ni_{0,46}$ et présentent des capacités réversibles respectivement de 300, 300, 650 et 250 $mAh.g^{-1}$. Cependant, aucune explication n'est donnée sur le fait que la composition la plus riche en étain n'ait pas la capacité spécifique la plus importante.

III-2-4- Les phases d'autres systèmes binaires M-Sn

Quelques études ont été menées sur les systèmes V-Sn et Cr-Sn. Pour le système V-Sn, Yoshiniga *et al.* ont synthétisé un matériau majoritairement constitué de V_2Sn_3 par réduction de l'oxyde V_2O_5 à haute température [111]. En première décharge, V_2Sn_3 montre une capacité de l'ordre de 600 $mAh.g^{-1}$ et une capacité réversible de 500 $mAh.g^{-1}$. Après 50 cycles, la capacité réversible est de 400 $mAh.g^{-1}$. Ce groupe a aussi effectué des synthèses par

pulvérisation, réduisant considérablement la taille des particules [112]. Le film mince obtenu est de composition V_2Sn_3 comprenant une phase V-Sn amorphe et une impureté de type β-Sn. La capacité réversible au premier cycle atteint presque 700 $mAh.g^{-1}$ et après 300 cycles, la capacité réversible est de 558 $mAh.g^{-1}$. Ces études ont montré que le matériau amorphe (petites particules) possède de meilleures performances électrochimiques que le composé cristallisé.

Dans le cas du système Cr-Sn ; une seule étude a été menée et concerne la phase $CrSn_2$ [84]. La phase $CrSn_2$, synthétisée par déposition laser pulsé, présente une capacité de première décharge de 652 $mAh.g^{-1}$ et une capacité réversible de 400 $mAh.g^{-1}$. La capacité de seconde décharge est de 467 $mAh.g^{-1}$ et tombe à 358 $mAh.g^{-1}$ après 20 cycles.

III-2-5- Les phases Cu_6Sn_5

Les phases les plus étudiées sont les deux variétés allotropiques de Cu_6Sn_5 (η et η'). La réaction du lithium avec ces deux formes conduit à la formation de la phase ternaire Li_2CuSn puis d'une phase Li_xSn. Des performances électrochimiques similaires sont obtenues dans les deux cas (tableau I.6). Kepler *et al.* ont étudié plusieurs compositions proches de Cu_6Sn_5 ($Cu_6Sn_{5+\delta}$ avec δ variant entre -1 et +1) pour montrer l'effet du métal inactif électrochimiquement [113]. La composition la plus performante est Cu_6Sn_4, formée d'un mélange de Cu et Cu_6Sn_5. Cette composition donne la meilleure capacité en première décharge et la meilleure tenue en cyclage. Cette étude a ainsi montré que le cuivre joue le rôle de "matrice" amortissant l'expansion volumique lors des différents cycles. Cette démarche a été complétée par Zhang *et al.* qui ont partiellement substitué le cuivre par du nickel et du cobalt [114,115]. Les séries $Ni_xCu_{6-x}Sn_5$ (x = 0, 0,5, 1, 2, 4) et $Co_xCu_{6-x}Sn_5$ (x = 0,5, 1, 2) ont des structures similaires mais des performances électrochimiques différentes. Les plus fortes capacités sont observées pour les phases dont le taux de substitution est le plus faible alors que la meilleure tenue en cyclage est obtenue pour les phases avec les plus fortes teneurs en nickel et cobalt. On retrouve ici les résultats obtenus pour les phases binaires : les phases riches en étain ont les meilleures capacités, alors que les phases riches en métal (lorsque la teneur en nickel ou en cobalt augmente, on se rapproche des compositions Ni_3Sn_2 et Co_3Sn_2), ont de bonnes tenues en cyclage.

Système, synthèse	**Morphologie, taille de particules**	**C_1 (mAh.g^{-1})**	**C_2 (mAh.g^{-1})**	**C_1^{rev} (mAh.g^{-1})**	**Nombre de cycles**	**Efficacité de cyclage (%)**	**Ref.**
η'-Cu_6Sn_5, voie céramique	poudre	630	-	510	90	4	[95]
η'-Cu_6Sn_5, broyage mécanique	poudre	605	550	420	25	4	[116]
η'-Cu_6Sn_5, réduction chimique	poudre, <0,04 µm	574	350	360	80	55	[117]
η-Cu_6Sn_5, broyage mécanique	poudre, <0,01 µm	688	400	412	20	50	[118]
η-Cu_6Sn_5, réduction chimique	poudre, <0,1 µm	700	390	370	100	45	[119]
η-Cu_6Sn_5, réduction chimique	poudre, <0,045 µm	1150	420	-	30	50	[120]
η-Cu_6Sn_5, réduction chimique	dendrites, <0,2 µm	230	205	185	30	97	[121]
η-Cu_6Sn_5, pulvérisation RF	film, ~0,1 µm	550	260	250	40	70	[122]
η-Cu_6Sn_5/C, réduction d'oxydes	poudre, <10 µm	510	372	350	30	87	[123]
η-Cu_6Sn_5/C, broyage mécanique	poudre, <9 µm	303	200	200	20	95	[124]

Tableau I.6. Exemples de performances électrochimiques de systèmes Cu_6Sn_5 pendant quelques cycles décharge/charge. C_1 et C_2 représentent les capacités massiques des deux premières décharges et C_1^{rev} la capacité massique réversible au premier cycle.

L'inspection du tableau I.6 indique que les performances électrochimiques de η'-Cu_6Sn_5 obtenu par voie céramique sont médiocres. En effet, l'efficacité de cyclage n'est que de 4% après 90 cycles. Plusieurs voies ont donc été proposées afin d'améliorer les performances électrochimiques des phases intermétalliques car la formation de la phase Li_xSn entraîne une expansion volumique assez importante de l'électrode malgré l'effet amortisseur des particules métalliques. Ainsi, dans le cas de la phase η'-Cu_6Sn_5, la tenue en cyclage est améliorée lorsque la fenêtre de potentiel lors des tests de cyclage est réduite [95,116]. Des coupures effectuées à 0,2 V permettent de cycler entre η'-Cu_6Sn_5 et Li_2CuSn, diminuant la

capacité spécifique de la batterie mais améliorant sa durée de vie en évitant de former la phase Li_xSn.

Les derniers exemples cités dans le tableau I.6 montrent qu'une diminution de la taille et/ou un changement de morphologie des particules par différentes méthodes de synthèse avec ou sans enrobage du matériau actif par du carbone permet d'obtenir de bonnes performances électrochimiques.

III-2-6- Conclusion

L'utilisation d'une phase intermétallique associant l'étain et un métal de transition en tant que matériau d'électrode négative pour batteries *Li-ion* permet d'obtenir des performances électrochimiques nettement supérieures à du carbone. De plus, ces matériaux présentent des densités beaucoup plus importantes que le carbone, ce qui se traduit par une forte augmentation de la capacité volumique (au moins quatre à cinq fois supérieure).

De plus, l'utilisation d'un métal de transition permet de contrôler l'expansion volumique qui apparaît lors de la réaction du lithium avec l'étain et donc d'obtenir de bonnes tenues en cyclage. Ainsi, même si l'incorporation d'un métal de transition, inactif vis-à-vis du lithium diminue quelque peu les capacités théoriques par rapport à celles qui pourraient être obtenues avec l'utilisation de l'étain seul, la durée de vie des électrodes est sensiblement améliorée. Beaucoup d'études se sont portées sur l'amélioration des performances électrochimiques de ces matériaux. Comme on a pu le voir, il semble que la diminution de la taille des particules et un contrôle de la texture des matériaux, par l'utilisation de méthodes de synthèse adéquates, permettent d'obtenir de bons résultats.

Cependant, comme on a pu le voir dans tous les exemples cités dans les paragraphes précédents, ces phases intermétalliques présentent de fortes capacités irréversibles, constamment supérieures à 20 % au premier cycle. Cette valeur est trop importante pour les applications industrielles. L'origine de cette capacité irréversible n'a pas été identifiée, la plupart des auteurs ont proposé l'expansion volumique apparaissant lors de la première décharge, bien qu'atténuée par les particules métalliques, comme cause possible.

III-3- Phases intermétalliques à deux éléments actifs

En marge des phases intermétalliques présentées dans les paragraphes précédents, on peut aussi citer les phases intermétalliques à deux éléments actifs tels que SnSb, Ag_3Sn ou encore Mg_2Sn. Dans le cas de SnSb, la comparaison des valeurs de potentiel avec celles des réactions d'équilibre de formation des alliages (tableau I.1) montre que la première décharge peut être interprétée par une réaction de déplacement (réaction I.3) conduisant à la formation de Li_3Sb suivie par une série de réactions associées à la formation des différentes phases Li_xSn [59,125,126]. Pour Ag_3Sn le mécanisme est plus complexe puisqu'il se décompose en cinq étapes, avec formation de phases intermédiaires ($LiAg_2Sn$ et Li_2AgSn) puis des différentes phases Li_xSn et Li_yAg [127-129]. Enfin pour Mg_2Sn, la nature des phases intermédiaires a été discutée dans la littérature. Si la première étape de la réaction du lithium avec Mg_2Sn proposée par Sakaguchi *et al.* [130] et Larcher *et al.* [131] est identique et caractéristique d'une réaction mixte, l'espèce extrudée diffère selon l'intermédiaire proposé ($Li_xMg_2Sn_{1-x}$ ou Li_2MgSn) et conduit dans une deuxième étape à la formation d'alliages de type Li_xSn ou Li_xMg. Une étude *in situ* par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn a permis de mettre en évidence que le mécanisme de réaction du lithium s'effectuait par le second mécanisme [132].

Les phases intermétalliques à deux éléments actifs devraient, en principe, posséder des capacités plus importantes qu'avec un seul élément actif. Cependant, avec des décharges profondes, les deux éléments réagissent avec le lithium. Par exemple, une capacité réversible de 360 $mAh.g^{-1}$ peut-être atteinte après plus de 200 cycles avec une électrode Sn/SnSb si une coupure est effectuée avant le potentiel de formation des alliages Li_xSn [133]. Si le potentiel n'est pas limité, la capacité de cyclage décroît rapidement et la tenue en cyclage est médiocre en raison d'une forte expansion volumique provoquant la destruction de l'électrode.

De plus, la morphologie de l'électrode est un élément important et les conditions de synthèse jouent un rôle important dans les performances électrochimiques. Par exemple, une capacité de 360 $mAh.g^{-1}$ peut-être maintenue après 200 cycles dans le cas d'une électrode Sn/SnSb obtenue par réduction chimique (poudre, taille des particules < 300nm) alors que la tenue en cyclage diminue à partir de 150 cycles pour une électrode contenant Sn/SnSb obtenu par électrodéposition (film, taille des particules < 400nm) [59].

Plusieurs voies ont donc été développées afin d'atténuer les variations volumiques et l'irréversibilité initiale. Comme on l'a vu pour les phases intermétalliques utilisant un métal de transition, la diminution de la taille des particules à l'échelle nanométrique semble être indispensable pour améliorer les performances électrochimiques. De plus, l'électrode en fin de décharge se compose d'éléments actifs nanométriques. Le problème associé à ces matériaux est l'agrégation des nanoparticules de matériaux actifs pendant les cycles de décharge/charge, provoquant la dégradation de l'électrode et donc une perte en cyclage. Ces problèmes peuvent être résolus par la dispersion de la phase intermétallique dans des matrices carbonées, soit par l'accrochage de cette phase sur la surface de matériaux carbonés tels que les microbilles de graphite (MCMB) [134], les microbilles de mésocarbone (CMS) [135], les microbilles de carbone dur (HCS) [136] ou encore les nanotubes de carbone (CNT) [137,138]. Ainsi, l'interaction entre les particules de l'alliage et la matrice carbonée conduit à la stabilisation de la phase et à une bonne tenue en cyclage. Dans le cas des synthèses par réduction chimique, à partir de solutions aqueuses des sels de métaux, des alliages nanométriques peuvent être obtenus. Mais une certaine quantité d'ions chloriques et/ou de groupements hydroxydes s'adsorbent à la surface des particules et sont très difficiles à éliminer affectant alors les performances électrochimiques [139,140]. Récemment, une méthode de synthèse par réduction des oxydes de métaux par le carbone à haute température a montré des résultats intéressants bien que la taille des particules soit de quelques μm [141].

IV- Conclusion

La stratégie visant à employer des phases intermétalliques à base d'étain dans le but de remplacer le carbone en tant que matériaux d'électrode négative dans les prochaines générations de batteries *Li-ion* a fait l'objet de nombreuses études depuis la fin des années 1990. Ces études ont porté aussi bien sur la compréhension des mécanismes réactionnels que sur la détermination des performances électrochimiques.

Dans ce chapitre, on a pu voir que les phases les plus riches en étain de chaque système binaire étudié présentaient les meilleures performances ($FeSn_2$, $CoSn_2$, Ni_3Sn_4, Cu_6Sn_5, etc.). Mis à part Cu_6Sn_5, ils réagissent tous directement avec le lithium par des réactions de déplacement pour former une phase riche en lithium Li_xSn. Cependant, la caractérisation précise de cette phase semble impossible avec des techniques structurales, telle

que la diffraction des rayons X. En effet, la taille nanométrique et/ou la structure amorphe des particules de l'électrode à la fin de la réaction électrochimique rendent difficiles la détermination de la stœchiométrie des phases Li_xSn. Même si les capacités obtenues pour ces matériaux sont supérieures à celles des matériaux carbonés, le problème de l'irréversibilité du premier cycle n'est pour l'instant pas résolu. Néanmoins, la durée de vie de ces électrodes est nettement améliorée par le métal de transition inactif vis-à-vis du lithium qui permet de contrôler les variations volumiques apparaissant lors des réactions du lithium avec l'étain.

Ainsi, la compréhension des mécanismes réactionnels, du rôle du métal de transition, et de la perte en cyclage est essentielle pour progresser dans ce domaine. C'est dans ce contexte que nous nous sommes intéressés à différentes phases intermétalliques. Le choix s'est porté sur les phases du système binaire Ni-Sn (Ni_3Sn, Ni_3Sn_2 et Ni_3Sn_4), $CoSn_2$, les deux phases allotropiques Cu_6Sn_5 et $NbSn_2$, obtenues par différentes méthodes de synthèse. Les phases du système binaire Ni-Sn, et en particulier Ni_3Sn_4 qui est un composé prometteur comme on a pu le voir mais pour lequel des incertitudes sont toujours présentes, feront l'objet d'une étude très détaillée en termes de mécanismes réactionnels, performances électrochimiques et phénomènes d'interfaces. Les résultats obtenus sur ces matériaux permettront d'analyser les études antérieures menées sur les phases telles que $CoSn_2$ et Cu_6Sn_5 tout en nous appuyant sur de nouvelles expériences menées lors de cette thèse. De plus, des investigations sur $NbSn_2$, une phase intermétallique associant l'étain et un métal de transition de la cinquième période, nous permettront d'approfondir l'influence du métal de transition dans ces phases.

Chapitre II

SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS DES PHASES ÉTUDIÉES

1ère partie : Caractéristiques chimiques et structurales **55**

I- Le système Cu-Sn **57**

II- Le système Co-Sn **62**

III- Le système Nb-Sn **65**

IV- Le système Ni-Sn **68**

2nde partie : Synthèses et caractérisations physico-chimiques **79**

I- Méthodes de synthèse **81**

II- Caractérisations des phases **84**

III- Conclusion **127**

Le deuxième chapitre présente la description et la caractérisation des phases intermétalliques de type M_xSn_y où M est un métal de transition inactif électrochimiquement (M = Ni, Co, Cu et Nb) étudiées en tant que matériaux d'électrode négative pour batteries *Li-ion*.

La première partie de ce chapitre est consacrée à l'étude bibliographique des différents diagrammes d'équilibre de phases et des structures cristallines des différentes phases intermétalliques étudiées. Le principal objectif est d'établir une base de données homogène nécessaire pour la synthèse et la caractérisation des phases étudiées dans ce travail.

Dans la seconde partie sont détaillées les méthodes de synthèse utilisées pour la préparation des phases intermétalliques ainsi que leur caractérisation par différentes techniques expérimentales. Une caractérisation précise est essentielle pour l'interprétation des phénomènes électrochimiques se produisant avec le lithium.

Chapitre II : 1ère partie

CARACTÉRISTIQUES CHIMIQUES ET STRUCTURALES

I- Le système Cu-Sn 57
I-1- Etude du diagramme d'équilibre de phases 57
I-2- Analyse structurale de η-Cu_6Sn_5 et η'-Cu_6Sn_5 58
II- Le système Co-Sn 62
II-1- Etude du diagramme d'équilibre de phases 62
II-2- Analyse structurale de $CoSn_2$ 64
III- Le système Nb-Sn 65
III-1- Etude du diagramme d'équilibre de phases 65
III-2- Analyse structurale de $NbSn_2$ 67
IV- Le système Ni-Sn 68
IV-1- Etude du diagramme d'équilibre de phases 68
IV-2- Analyse structurale des phases Ni_xSn_y 70
IV-2-1- Ni_3Sn BT 71
IV-2-2- Ni_3Sn HT 72
IV-2-3- Ni_3Sn_2 BT 73
IV-2-4- Ni_3Sn_2 HT 74
IV-2-5- Ni_3Sn_4 75

I- Le système Cu-Sn

I-1- Etude du diagramme d'équilibre de phases

Le système Cu-Sn (figure II.1) a d'abord été étudié en 1904 par Heycock et Neville [142]. Il fut ensuite amplement retravaillé [143-146], ce qui a permis de révéler la présence de sept phases intermédiaires à fusion non congruente de compositions idéales : $Cu_{17}Sn_3$ (β), $Cu_{41}Sn_{11}$ (δ), $Cu_{10}Sn_3$ (ζ), Cu_3Sn (γ et ε) et Cu_6Sn_5 (η et η'). Le tableau II.1 rend compte des réactions invariantes se produisant dans le diagramme d'équilibre du système Cu-Sn.

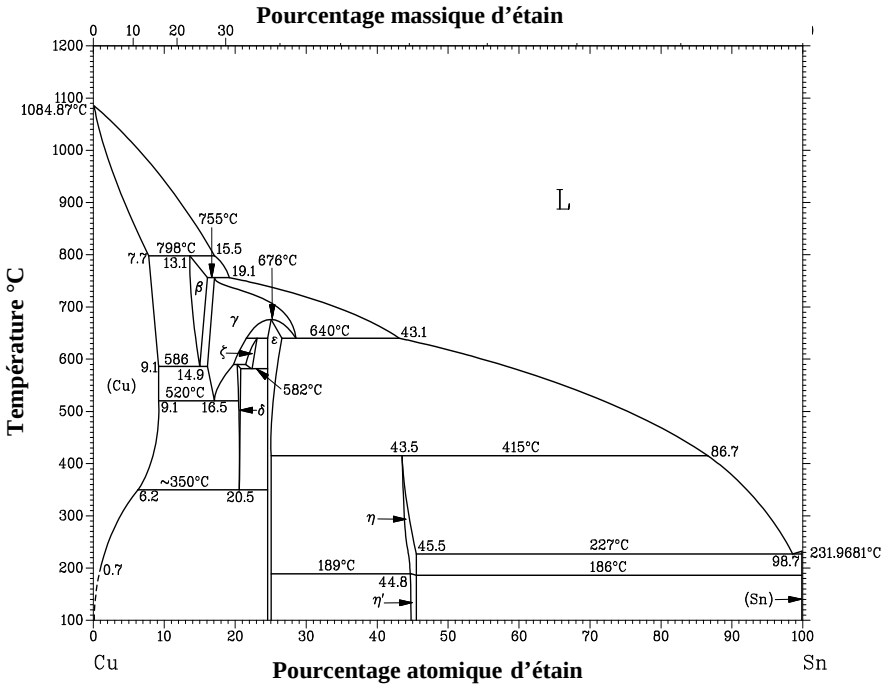


Figure II.1. Diagramme d'équilibre du système cuivre-étain [146].

Le diagramme d'équilibre montre que l'étain est miscible dans le cuivre au maximum jusqu'à 9,1 % en étain, ce pourcentage étant atteint à la température d'apparition des phases β□ et γ par des réactions de type eutectoïde (respectivement 586 °C à 14,9 % en étain et 520 °C à 16,5 % en étain). Ces deux phases se décomposent lors de réactions de type péritectique respectivement à 798 °C (13,1 % en étain) et 755 °C. De plus la phase γ possède un grand domaine de composition, il apparaît aussi aux alentours de 29 % en étain par une réaction de type métatectique à 640 °C. A 25 % en étain, la phase γ peut être également formée par décomposition congruente de la phase ε (676 °C). Le cuivre est quant à lui très peu miscible dans l'étain.

Réaction	Composition (at. % Sn)			T (°C)	Type de réaction
L ⇔ Cu		0		1084,87	fusion
L + (Cu) ⇔ β	15,5	7,7	13,1	798	péritectique
β ⇔ (Cu) + γ	14,9	9,1	~15,2	586	eutectoïde
L + β ⇔ γ	19,1	~15,2	~15,5	755	péritectique
γ ⇔ (Cu) + δ	16,5	9,1	~20,5	520	eutectoïde
γ + ζ ⇔ δ	~20	~22	20,5	~586	peritectoïde
δ ⇔ (Cu) + ε	20,5	6,2	24,5	350	eutectoïde
ζ ⇔ δ + ε	~22,5	~20,7	24,5	582	eutectoïde
γ + ε ⇔ ζ	~22	24,5	~23,2	640	péritectoïde
γ ⇔ ε		25		676	transformation de phase
γ ⇔ ε + L	~29	~26,5	43,1	640	métatectique
ε + L ⇔ η	25	86,7	43,5	415	péritectique
ε + η ⇔ η’	25	~44,9	44,8	189	péritectoïde
η ⇔ η’+(Sn)	45,5	~45,4	~100	186	eutectoïde
L ⇔ η + (Sn)	98,7	45,5	100	227	eutectique
L ⇔ β-Sn		100		231,9681	fusion

Tableau II.1. Réactions invariantes se produisant dans le système Cu-Sn.

Les phases δ et ζ apparaissent respectivement à 350 °C (20,5 % en étain) et 582 °C par des réactions de type eutectoïde. Les décompositions correspondent aux équilibres péritectoïdes se produisant respectivement à environ 586 °C et 640 °C. La phase Cu_6Sn_5 subit une transformation allotropique (η’ en η) provoquant la création d’un péritectoïde à 44,8 % en composition (189 °C) et d’un eutectoïde à 45,5 % en composition (186 °C). η disparaît à la composition de 43,5 % en étain par un péritectique à 415 °C. Il existe un eutectique à 227 °C pour une composition de 98,7 % en étain. Les compositions des liquides Lθ se situent à 15,5 %, 19,1 %, 43,1 % et 86,7 % en étain suivant les divers péritectiques.

I-2- Analyse structurale de η-Cu_6Sn_5 et η’-Cu_6Sn_5

Lors de ce travail, nous nous sommes uniquement intéressés aux phases η et η’-Cu_6Sn_5. Néanmoins, les données cristallographiques relatives aux différentes phases intermétalliques du système Cu-Sn sont reportées dans le tableau I.2 comme références.

Phase	Système cristallin	Groupe d'espace	Positions atomiques	Paramètres de maille (Å)
β-$Cu_{17}Sn_3$ [147]	Cubique W	*Im-3m*	**M : 2a** (0 ; 0 ; 0)	a = 3,0261
δ-$Cu_{41}Sn_{11}$ [148]	Cubique $Cu_{41}Sn_{11}$	*F-43m*	**Cu(1), Cu(2), Cu(3), Cu(4), Cu(5), Cu(6), Cu(7), Sn(1) : 16e** (x ; x ; x) (x = 0,0573 ; 0,3005 ; 0,5504 ; 0,8062 ; 0,1657 ; 0,4166 ; 0,6664 ; 0,9113) **Cu(8), Cu(9) : 24f** (x ; 0 ; 0) (x = 0,1763 ; 0,6765) **Cu(10), Sn(2) : 24g** (x ; 1/4 ; 1/4) (x = 0,4241 ; 0,9309) **Cu(11), Cu(12), Cu(13), Sn(3) : 48h** (x ; x ; z) (x = 0,6592 ; 0,3945 ; 0,9062 ; 0,1580) (z = 0,5121 ; 0,2779 ; 0,7706 ; 0,0186)	a = 17,98 (7) ; Z = 8
ζ-$Cu_{10}Sn_3$ [149]	Hexagonal $Cu_{10}Sn_3$	$P6_3$	**Cu(1) : 2a** (0 ; 0 ; 0,9777) **Cu(2), Cu(3), Cu(4) : 2b** (1/3 ; 2/3 ; z) (z =0,4100 ; 0,0737 ; 0,7450) **Cu(5) : 6c** (0,6472 ; 0,9821 ; 0,9155) **Cu(6) : 6c** (0,3574 ; 0,0350 ; 0,0831) **; Sn : 6c** (0,6800 0,9800 ; 0,2500)	a = 7,330 (4) ; c = 7,864 (5) ; γ = 120° ; Z = 2
γ-Cu_3Sn [150]	Cubique BiF_3	*Fm-3m*	**Sn : 4a** (0 ; 0 ; 0) ; **Cu(1) : 4b** (1/2 ; 1/2 ; 1/2) ; **Cu(2) : 8c** (1/4 ; 1/4 ; 1/4)	a = 6,116 (6) ; Z = 4
ε-Cu_3Sn [151]	Orthorhombique Cu_3Ti	*Cmcm*	**Cu(1) : 4c** (0 ; y ; 1/4) (y = 0,06821 ; 0,16903 ; 0,269 ; 0,3693 ; 0,46879) **Cu(2) : 8g** (x ; y ; 1/4) (x = 0,2607 ; 0,2514 ; 0,2508 ; 0,2525 ; 0,2528) (y = 0,01577 ; 0,11574 ; 0,21594 ; 0,31594 ; 0,41585) **Sn : 4c** (0 ; y ; 1/4) (y = 0,96627 ; 0,86612 ; 0,76617 ; 0,6663 ; 0,5666)	a = 5,529 (8) ; b = 47,75 (6) ; c = 4,323 (5) ; Z = 20
η'-Cu_6Sn_5 [152]	Monoclinique Ni_2In-NiAs	*C2/c*	**Cu(1) : 8f** (0,10096 ; 0,47297 ; 0,20236) **Cu(2) : 8f** (0,30620 ; 0,50404 ; 0,60972) ; **Cu(3) : 4a** (0 ; 0 ; 0) **Cu(A) : 4e** (0 ; 0,16020 ; 0,25) **; Sn(1) : 8f** (0,39106 ; 0,16250 ; 0,52867) **Sn(2) : 8f** (0,28518 ; 0,65499 ; 0,35792) ; **Sn(3): 4c** (0; 0,79892, 1/4)	a = 11,022 (5) ; b = 7,282 (4) ; c = 9,827 (2) ; β = 98,84 (4)° ; Z = 4
η-Cu_6Sn_5 [153]	Hexagonal NiAs	$P6_3/mmc$	**Cu : 2a** (0 ; 0 ; 0) **Sn : 2c** (1/3 ; 2/3 ; 1/4)	a = 4,192 (2) ; c = 5,037 (2) ; γ = 120° ; Z = 1

Tableau II.2. Données cristallographiques relatives aux différentes phases intermétalliques du système Cu-Sn.

η-Cu_6Sn_5 cristallise dans le système hexagonal avec le groupe d'espace $P6_3/mmc$ et présente une structure de type NiAs (figure II.2.a). Les atomes de cuivre occupent les sites 2a (0 ; 0 ; 0) et les atomes d'étain les sites 2c (1/3 ; 2/3 ; 1/4). Pour satisfaire à la stœchiométrie, l'occupation du site de l'étain est de 0,833, générant ainsi des lacunes sur le site 2c. La figure II.2.b représente la coordination prismatique trigonale de l'atome Sn par les atomes Cu ainsi que la seconde sphère de coordination sans tenir compte des lacunes. Les distances interatomiques dans η-Cu_6Sn_5 sont données dans le tableau II.3.

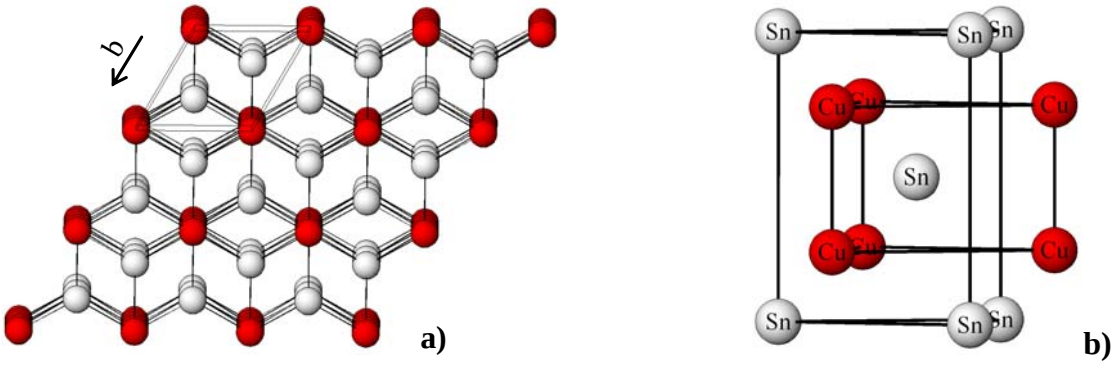


Figure II.2. Structure de η-Cu_6Sn_5 :
a) réseau d'unités hexagonales d'atomes Sn (sphères blanches), avec les atomes Cu (sphères rouges) dans les sites octaédriques (projection suivant [001]) ;
b) environnement des atomes Sn.

Atome central	Atomes voisins	Distance (Å)	Atome central	Atomes voisins	Distance (Å)
Sn	6 Cu	2,728	Cu	2 Cu	2,518
	6 Sn	3,493		6 Sn	2,782

Tableau II.3. Distances interatomiques dans η-Cu_6Sn_5.

η'-Cu_6Sn_5 cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace $C2/c$ et présente une surstructure de type NiAs-Ni_2In. En effet, la transformation allotropique s'opérant pour la phase Cu_6Sn_5 (η en η') se caractérise par une réorganisation de la maille. Cette surstructure est due à la migration d'atomes de cuivre (Cu(A)), dans 1/5 des sites bipyramidaux trigonaux de la structure de base NiAs, qui forment des polyèdres de

Edshammar$_{11}$ réguliers[2] où tous les atomes de la structure occupent les sommets [152]. Ces polyèdres forment des chaînes en zigzag, reliés par leurs sommets grâce aux atomes Cu(3) (figure II.3.a). Chaque atome Cu(3) a une coordinance 10, occupant le centre d'un octaèdre formé par des atomes d'étain et tétracapé par des atomes de cuivre. Les atomes Cu(1) et Cu(2) ont une coordinance 9, occupant le centre d'octaèdres tricapés. Tous les atomes d'étain ont une coordinance 7, entourés par des atomes de cuivre. Les atomes de cuivre forment des prismes trigonaux monocapés par les atomes Cu(A). Dans le cas de Sn(2), c'est une face triangulaire qui est capée, alors que dans le cas de Sn(1) et Sn(3), ce sont les faces carrées. Les environnements des atomes d'étain dans η'-Cu_6Sn_5 sont représentés aux figures II.3.b, II.3.c et II.3.d. Les distances interatomiques dans η'-Cu_6Sn_5 sont données dans le tableau II.4.

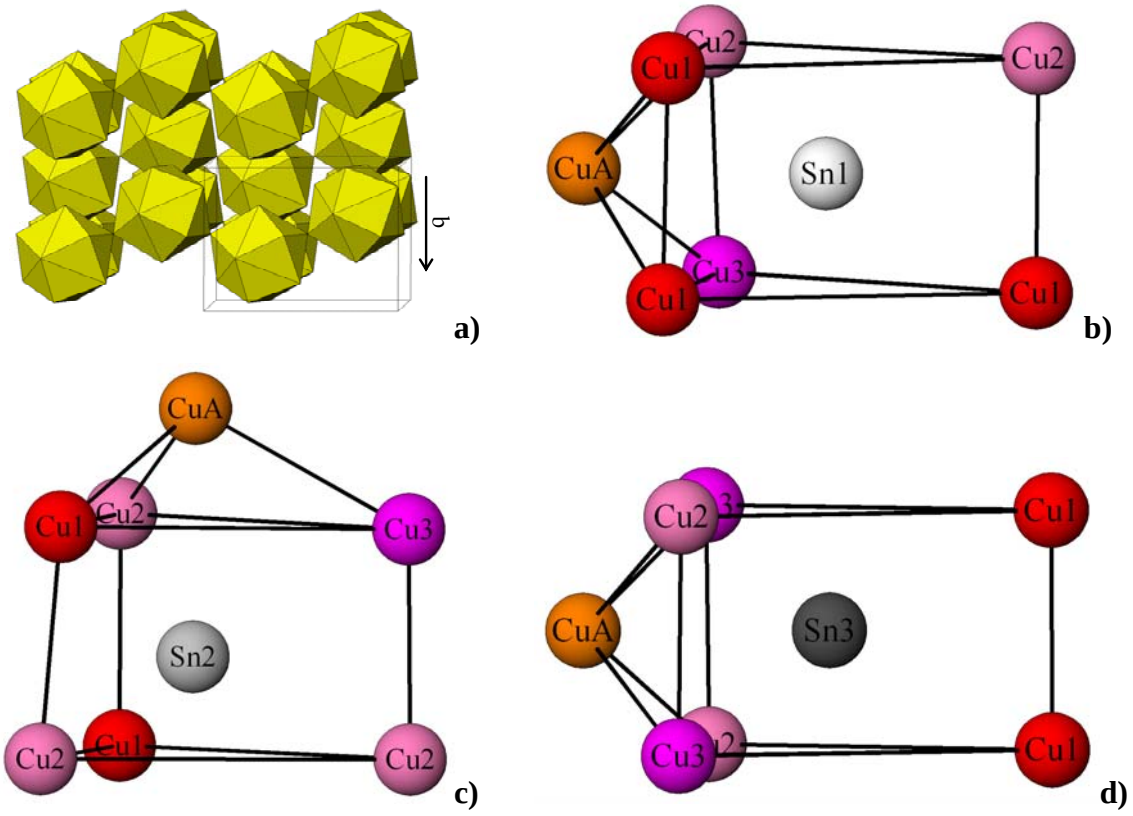


Figure II.3. Structure de η'-Cu_6Sn_5 :
a) arrangement des polyèdres de Edshammar$_{11}$ (projection suivant [100]) ;
b) environnement des atomes Sn(1) ;
c) environnement des atomes Sn(2) ;
d) environnement des atomes Sn(3).

[2] Un polyèdre de **Edshammar$_{11}$** se compose d'un **prisme trigonal** et d'une **bipyramide à base trigonale** combinés ensemble pour former un polyèdre à 11 sommets.

Atome central	Atomes voisins	Distance (Å)	Atome central	Atomes voisins	Distance (Å)	Atome central	Atomes voisins	Distance (Å)
Sn(1)	1 Cu(A)	2,653	Sn(2)	1 Cu(2)	2,685	Sn(3)	1 Cu(A)	2,631
	1 Cu(1)	2,670		1 Cu(1)	2,695		2 Cu(1)	2,693
	1 Cu(2)	2,672		1 Cu(2)	2,716		2 Cu(2)	2,760
	1 Cu(3)	2,769		1 Cu(A)	2,739		2 Cu(3)	2,860
	1 Cu(1)	2,801		1 Cu(1)	2,741	Cu(3)	2 Cu(2)	2,536
	1 Cu(2)	2,815		1 Cu(2)	2,742		2 Cu(A)	2,720
	1 Cu(1)	2,833		1 Cu(3)	2,795		2 Sn(1)	2,769
Cu(1)	1 Cu(1)	2,544	Cu(2)	1 Cu(3)	2,536		2 Sn(2)	2,795
	1 Cu(2)	2,570		1 Cu(1)	2,570		2 Sn(3)	2,860
	1 Cu(A)	2,609		1 Cu(A)	2,644	Cu(A)	2 Cu(1)	2,609
	1 Sn(1)	2,670		1 Sn(1)	2,672		1 Sn(3)	2,631
	1 Sn(3)	2,693		1 Sn(2)	2,685		2 Cu(2)	2,644
	1 Sn(2)	2,695		1 Sn(2)	2,716		2 Sn(1)	2,653
	1 Sn(2)	2,741		1 Sn(2)	2,742		2 Cu(3)	2,720
	1 Sn(1)	2,801		1 Sn(3)	2,760		2 Sn(2)	2,739
	1 Sn(1)	2,833		1 Sn(1)	2,815			

Tableau II.4. Distances interatomiques dans η'-Cu_6Sn_5.

II- Le système Co-Sn

II-1- Etude du diagramme d'équilibre de phases

Le système Co-Sn (figure II.4) a été établi à partir des travaux de plusieurs groupes [154-158]. La dernière actualisation remonte à 1993 [159]. Ces travaux ont permis de mettre en évidence l'existence de deux phases intermédiaires, α et β-Co_3Sn_2, et de deux composés définis, CoSn et $CoSn_2$. Le tableau II.5 rend compte des réactions invariantes se produisant dans le diagramme d'équilibre du système Co-Sn.

Le diagramme met en évidence la faible solubilité de l'étain dans (ε-Co) de configuration cristallographique *hcp* (hexagonal compact) : jusqu'à 0,2 % en étain à environ 420 °C, température d'un eutectoïde.

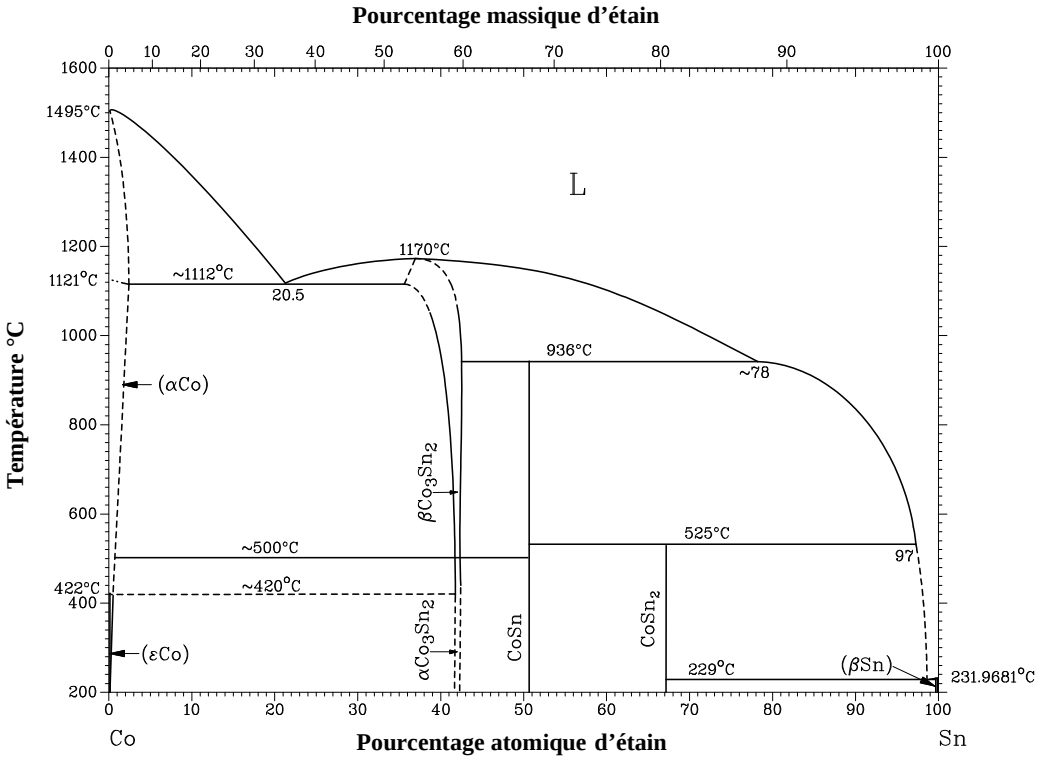


Figure II.4. Diagramme d'équilibre du système cobalt-étain [159].

Réaction	Composition (at. % Sn)			T (°C)	Type de réaction
L ⇔ α-Co		0		1495	fusion
α-Co ⇔ ε-Co		0		422	transformation de phase
(α-Co) ⇔ (ε-Co) + α-Co_3Sn_2	0,2	>0,2	40	421	eutectoïde
L ⇔ (α-Co) + β-Co_3Sn_2	20,5	2	37	1125	eutectique
L ⇔ β-Co_3Sn_2		40		1200	fusion
β-Co_3Sn_2 ⇔ α-Co_3Sn_2		~41		567	transformation de phase
β-Co_3Sn_2 + L ⇔ CoSn	42	~78	50	936	péritectique
CoSn + L ⇔ $CoSn_2$	50	97	66,67	525	péritectique
L ⇔ $CoSn_2$+ (β-Sn)	99	66,67	100	229	eutectique
L ⇔ β-Sn		100		231,9681	fusion

Tableau II.5. Réactions invariantes se produisant dans le système Co-Sn.

La solubilité de l'étain dans α-Co, de configuration cristallographique *cfc* (cubique faces centrées), s'étend jusqu'à 2% à environ 1112 °C, température d'un eutectique à 20,5 % en étain et température du plus large domaine d'existence de la phase β-Co_3Sn_2 (entre 36 et

41 % en étain). Cette phase, qui apparaît par transformation de la phase α-Co_3Sn_2 à environ 500 °C, fond à 1170 °C aux alentours de 37 % en étain. Les composés définis CoSn et $CoSn_2$ se décomposent par des réactions de type péritectique respectivement à 936 °C et 525 °C. Ces réactions provoquent l'apparition de liquides Lθ à environ 78 % et 97 % en étain. Le cobalt est peu miscible dans l'étain et ceci génère un eutectique à 229°C à 99 % en étain.

II-2- Analyse structurale de $CoSn_2$

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés au composé le plus riche en étain : $CoSn_2$. Cependant, les données cristallographiques relatives aux différentes phases intermétalliques du système Co-Sn sont regroupées dans le tableau II.6.

Phase	Système cristallin	Groupe d'espace	Positions atomiques	Paramètres de maille (Å)
α-Co_3Sn_2 [160]	Orthorhombique Ni_3Sn_2	*Pnma*	**Co(1) : 4c** (0,928 ; 1/4 ; 0,135) **Co(2) : 8d** (0,231 ; 0,018 ; 0,120) **Sn(1) : 4c** (0,599 ; 1/4 ; 0,653) **Sn(2) : 4c** (0,560 ; 1/4 ; 0,104)	a = 7,085 (1) b = 5,216 (1) c = 8,194 (1) Z = 4
β-Co_3Sn_2 [160]	Hexagonal Ni_2In	$P6_3/mmc$	**Co(1) : 2c** (0 ; 0 ; 0) **Co(2) : 2d** (1/3 ; 2/3 ; 3/4) **Sn : 2c** (1/3 ; 2/3 ; 1/4)	a = 4,162 c = 5,233 γ = 120° ; Z = 1
CoSn [161]	Hexagonal CoSn	*P6/mmm*	**Sn(1) : 1a** (0 ; 0 ; 0) **Sn(2) : 2d** (1/3 ; 2/3 ; 1/2) **Co : 3f** (1/2 ; 0 ; 0)	a = 5,278 c = 4,258 γ = 120° ; Z = 3
$CoSn_2$ [162]	Quadratique Al_2Cu	*I4/mcm*	**Co : 4a** (0 ; 0 ; 1/4) **Sn : 8h** (0,1662 ; 0,6662 ; 0)	a = 6,363 (3) c = 5,456 (3) Z = 4

Tableau II.6. Données cristallographiques relatives aux différentes phases intermétalliques du système Co-Sn.

$CoSn_2$ cristallise dans le système quadratique, groupe d'espace *I4/mcm* et présente une structure de type Al_2Cu [162]. Les atomes de cobalt occupent les sites 4a (0 ; 0 ; 1/4) alors que les atomes d'étain occupent les sites 8h (0,1662 ; 0,6662 ; 0). Les atomes de cobalt forment des chaînes linéaires suivant l'axe c (figure II.5.a). Chaque atome de cobalt se trouve au centre d'un anti-prisme carré formé par les atomes d'étain ; ces anti-prismes carrés suivent

les chaînes linéaires de cobalt et sont reliés par leurs arêtes entre chaque chaîne. Chaque atome d'étain a un environnement asymétrique formé de quatre voisins Co appartenant aux deux chaînes linéaires voisines et un proche atome Sn (figure II.5.b). Les distances interatomiques dans $CoSn_2$ sont données dans le tableau II.7.

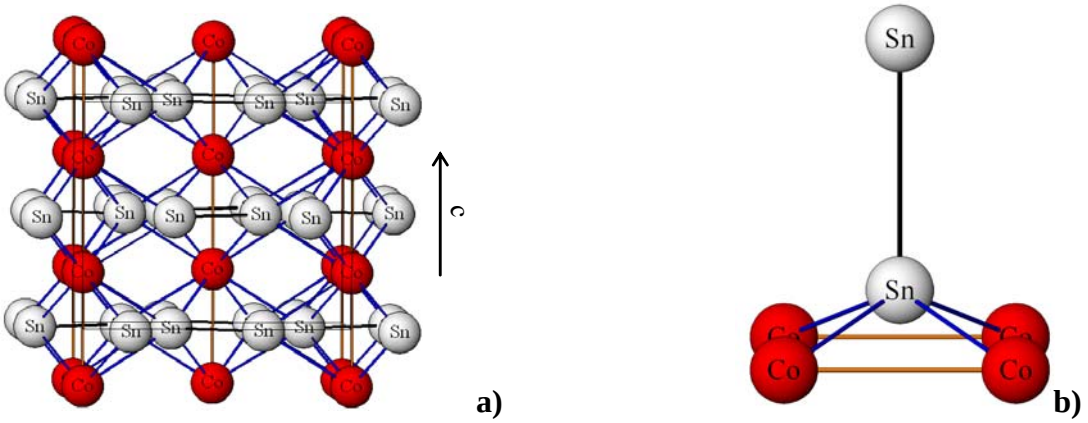


Figure II.5. Structure de $CoSn_2$:
a) maille étendue de $CoSn_2$ (projection suivant [100]) ;
b) environnement des atomes Sn.

Atome central	Atomes voisins	Distance (Å)	Atome central	Atomes voisins	Distance (Å)
Sn	4 Co	2,737	Co	2 Co	2,728
	1 Sn	2,991		8 Sn	2,737

Tableau II.7. Distances interatomiques dans $CoSn_2$.

III- Le système Nb-Sn

III-1- Etude du diagramme d'équilibre de phases

Le système Nb-Sn (figure II.6) a été étudié à partir de 1964 [163-167]. Ces études ont permis de mettre en évidence l'existence de trois phases intermédiaires : Nb_3Sn, Nb_6Sn_5 et $NbSn_2$. Le tableau II.8 rend compte des réactions invariantes se produisant dans le diagramme d'équilibre du système Nb-Sn.

Le diagramme d'équilibre montre que l'étain est miscible dans le niobium au maximum jusqu'à 11 % en étain, ce pourcentage étant atteint à la température de

décomposition de la phase Nb_3Sn par une réaction de type péritectique à 2130 °C à 18 % en étain. Cette phase apparaît à la même composition à environ 775 °C par une réaction de type péritectoïde.

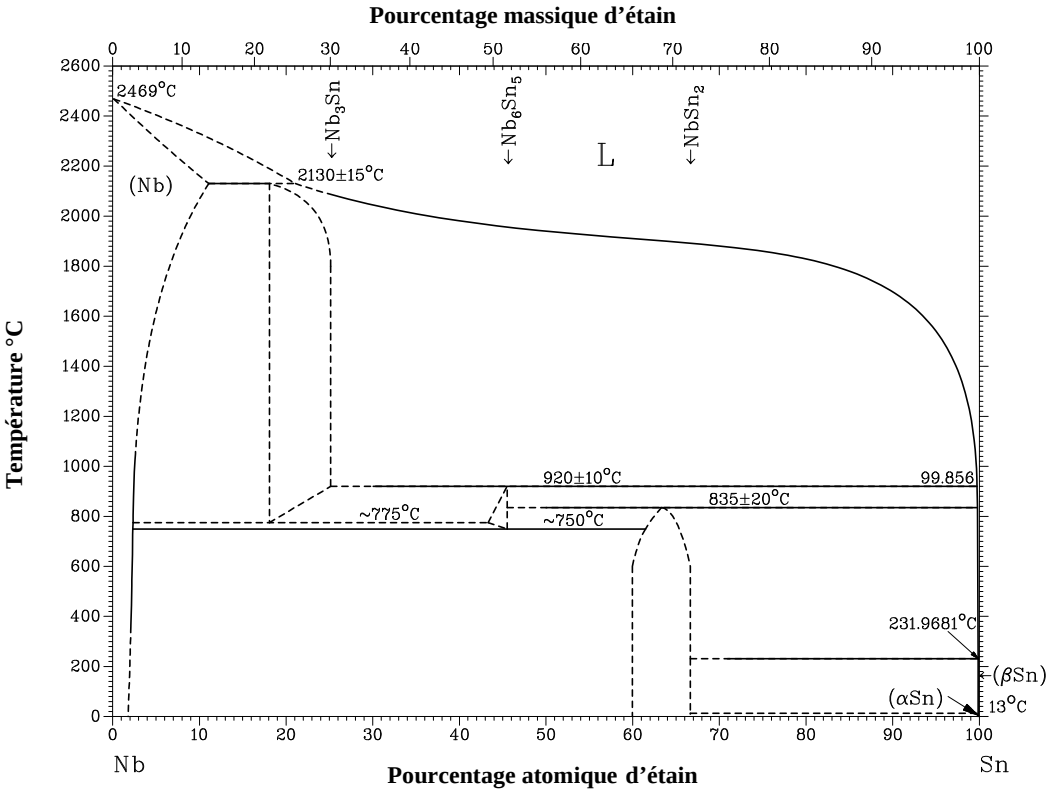


Figure II.6. Diagramme d'équilibre du système niobium-étain [167].

Réaction	Composition (at. % Sn)			T (°C)	Type de réaction
L ⇔ Nb		0		2469	fusion
(Nb) + L ⇔ Nb_3Sn	11	~22	18	2130	péritectique
Nb_3Sn ⇔ (Nb) + Nb_6Sn_5	11	~3	~43	~775	péritectoïde
Nb_3Sn + L ⇔ Nb_6Sn_5	25	99,856	45,5	920	péritectique
Nb_6Sn_5 ⇔ (Nb) + $NbSn_2$	45,5	~3	~62	750	péritectoïde
Nb_6Sn_5 + L ⇔ $NbSn_2$	45,5	>99,856	~64	835	péritectique
L ⇔ β-Sn		100		231,9681	fusion
β-Sn ⇔ α-Sn		100		13	transformation de phase

Tableau II.8. Réactions invariantes se produisant dans le système Nb-Sn.

La phase Nb_6Sn_5 apparaît par une réaction de type péritectoïde à environ 750 °C à 45,5 % et disparaît à la même composition par une réaction de type péritectique à 920 °C. La phase

$NbSn_2$ disparaît par le même type de réaction à 830 °C à environ 64 % en étain. Les trois réactions péritectiques provoquent l'apparition de liquides Lθ à environ 22 %, à 99,856 % et à une valeur supérieure de 99,856 % en étain respectivement. Le niobium est quant à lui non miscible dans l'étain.

III-2- Analyse structurale de $NbSn_2$

Bien que seul le composé $NbSn_2$ soit étudié dans ce travail, les données cristallographiques relatives aux différentes phases intermétalliques du système Nb-Sn sont regroupées dans le tableau II.9.

Phase	Système cristallin	Groupe d'espace	Positions atomiques	Paramètres de maille (Å)
Nb_3Sn [168]	Cubique Cr_3Si	$Pm\bar{3}n$	**Sn : 2a** (0 ; 0 ; 0) **Nb : 6c** (1/4 ; 0 ; 1/2)	a = 5,289 Z = 2
Nb_6Sn_5 [169]	Orthorhombique Ti_6Sn_5	*Immm*	**Nb(1) : 4e** (0,3469 ; 0 ; 0) **Nb(2) : 4i** (0 ; 0 ; 0,764) **Nb(3) : 8k** (1/4 ; 1/4 ; 1/4) **Nb(4) : 8n** (0,0853 ; 0,273 ; 0) **Sn(1): 4e** (0,1682; 0; 0) **Sn(2): 4f** (0,2061; 1/2; 0) **Sn(3): 4j** (1/2; 0; 0,244) **Sn(4): 8n** (0,3957; 0,3073; 0)	a = 16,843 (4) b = 9,199 (3) c = 5,656 (2) Z = 4
$NbSn_2$ [170]	Orthorhombique $CuMg_2$	*Fddd*	**Sn(1) : 16e** (0,1687 ; 0 ; 0) **Sn(2) : 16g** (0 ; 0 ; 0,4174) **Nb : 16g** (0 ; 0 ; 0,1268)	a = 9,8600 (1) b = 5,6477 (1) c = 19,1270 (1) Z = 16

Tableau II.9. Données cristallographiques relatives aux différentes phases intermétalliques du système Nb-Sn.

$NbSn_2$ cristallise dans le système orthorhombique, de groupe d'espace *Fddd* [170]. Les atomes de niobium forment des chaînes linéaires et se trouvent aux centres d'anti-prismes carrés $NbSn_8$. Les atomes Sn(1) sont entourés par 4 atomes de niobium formant des tétraèdres distordus, alors que les atomes Sn(2) sont aux sommets de pyramides à base carrée dont la base distordue est formée par les atomes de niobium. De plus, les atomes d'étain forment

différents réseaux. Les atomes Sn(1) forment des plans parallèles à (001) et s'arrangent en des hexagones $Sn(1)_6$ allongés. Les atomes Sn(2) forment des spirales hexagonales perpendiculaires à ces plans d'hexagones, dont les sens de rotation changent pour chaque spirale voisine. Les environnements des atomes d'étain sont représentés à la figure II.7 et les distances interatomiques dans $NbSn_2$ sont rassemblées dans le tableau II.10.

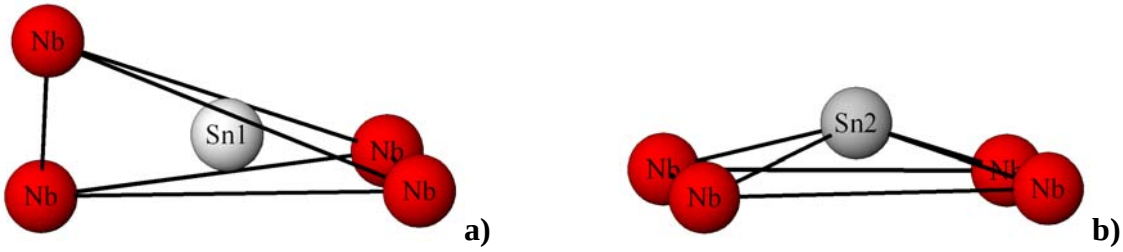


Figure II.7. Environnement des atomes **a)** Sn(1) et **b)** Sn(2) dans $NbSn_2$.

Atome central	Atomes voisins	Distance (Å)	Atome central	Atomes voisins	Distance (Å)
Sn(1)	2 Nb	2,862	Nb	2 Nb	2,842
	2 Nb	2,941		2 Sn(1)	2,862
Sn(2)	2 Nb	2,945		2 Sn(1)	2,941
	2 Nb	2,948		2 Sn(2)	2,945
				2 Sn(2)	2,948

Tableau II.10. Distances interatomiques dans $NbSn_2$.

IV- Le système Ni-Sn

IV-1- Etude du diagramme d'équilibre de phases

Bien que le système Ni-Sn (figure II.8) ait été étudié par de nombreux groupes [171-176], ce n'est que récemment qu'il a été rigoureusement établi [177-179]. La dernière actualisation remonte à 2007 [86] et met en évidence la présence de cinq phases intermédiaires : Ni_3Sn BT[3], Ni_3Sn HT, Ni_3Sn_2 BT, Ni_3Sn_2 HT et Ni_3Sn_4, ainsi que deux autres phases intermédiaires incommensurables : Ni_3Sn_2 BT' et Ni_3Sn_2 BT". Le tableau II.11 rend

[3] **BT** rend compte d'un intermétallique de variété allotropique basse température (**LT** en anglais) et **HT** de variété allotropique haute température.

compte des réactions invariantes se produisant dans le diagramme d'équilibre du système Ni-Sn.

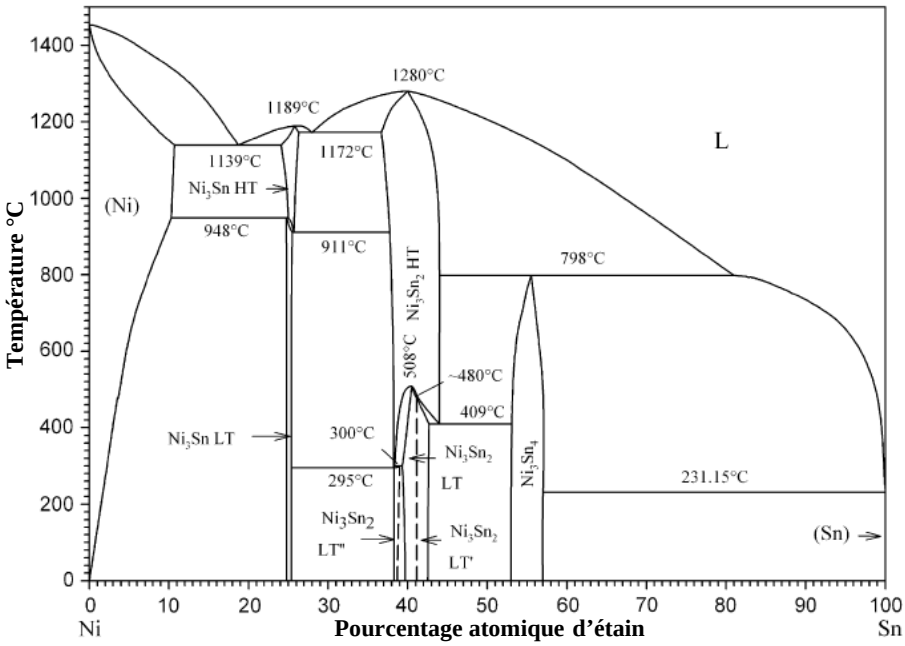


Figure II.8. Diagramme d'équilibre du système nickel-étain [86].

L'étain est miscible au maximum dans le nickel jusqu'à 10,7 % en composition à 1139°C, température d'un eutectique (18,7 % en étain) et du plus large domaine d'existence de la phase Ni_3Sn HT (entre 24 et 26 % en étain). Cette phase, qui fond à 1189 °C à 25,8 % en étain, est la forme haute température de Ni_3Sn BT dont le domaine d'existence ne dépasse pas 1% autour de 25 % en étain. La transformation allotropique entre la phase basse température et la phase haute température s'effectue par le biais de réactions péritectoïde et eutectoïde, respectivement à 948 °C à 24,8 % en étain et à 911 °C à 25,7% en étain.

Ni_3Sn_2 HT, dont le domaine d'existence augmente avec la température, fond à 1280 °C à 40 % en étain. Cette phase apparaît par différentes réactions suivant la forme basse température de Ni_3Sn_2. A partir de la phase Ni_3Sn_2 BT", Ni_3Sn_2 HT apparaît grâce à des réactions eutectoïde et péritectoïde à respectivement 295 °C à 38,25 % en étain et à environ 39 % à 300 °C. Le passage de la phase Ni_3Sn_2 BT à la phase Ni_3Sn_2 HT se fait par transformation de phase à 40,5 % en étain à 508 °C. Deux autres réactions apparaissent lors de la transformation allotropique de Ni_3Sn_2 BT' en Ni_3Sn_2 HT : un péritectoïde à environ 480 °C à 41,15 % en étain et un eutectoïde à 409 °C à 44 % en étain.

Réaction	Composition (at. % Sn)			T (°C)	Type de réaction
L ⇔ Ni		0		1453	fusion
L ⇔ (Ni) + Ni_3Sn HT	18,7	10,7	14,1	1139	eutectique
(Ni) + Ni_3Sn HT ⇔ Ni_3Sn BT	10,3	25	24,8	948	péritectoïde
L ⇔ Ni_3Sn HT		25,8		1189	fusion
Ni_3Sn HT ⇔ Ni_3Sn BT + Ni_3Sn_2 HT	25,7	25,5	37,8	911	eutectoïde
L ⇔ Ni_3Sn HT + Ni_3Sn_2 HT	28	26,3	36,7	1172	eutectique
Ni_3Sn_2 HT ⇔ Ni_3Sn BT + Ni_3Sn_2 BT"	38,25	25,5	38,3	295	eutectoïde
Ni_3Sn_2 HT + Ni_3Sn_2 BT ⇔ Ni_3Sn_2 BT"	38,4	39,3	~39	300	péritectoïde
L ⇔ Ni_3Sn_2 HT		40		1280	fusion
Ni_3Sn_2 HT ⇔ Ni_3Sn_2 BT		40,5		508	transformation de phase
Ni_3Sn_2 HT + Ni_3Sn_2 BT ⇔ Ni_3Sn_2 BT'	41,1	41,3	41,15	~480	péritectoïde
Ni_3Sn_2 HT ⇔ Ni_3Sn_2 BT' + Ni_3Sn_4	44	42,7	53	409	eutectoïde
Ni_3Sn_2 HT + L ⇔ Ni_3Sn_4	44	81	55,5	798	péritectique
L ⇔ Ni_3Sn_4 + (Sn)	99,67	57	100	231,15	eutectique
L ⇔ β-Sn		100		231,9681	fusion

Tableau II.11. Réactions invariantes se produisant dans le système Ni-Sn.

Ni_3Sn_4, dont le domaine d'existence s'étend de 53,2 à 57 % en étain à 500 °C, se décompose par une réaction de type péritectique à 798 °C et provoque l'apparition d'un liquide Lθ à 81 % en étain. Il existe deux autres eutectiques, le premier se situant à 1172 °C à 28 % en étain et le deuxième à 231,15 °C à 99,67 % en étain. Ce dernier montre que le nickel est très peu miscible dans l'étain.

IV-2- Analyse structurale des phases Ni_xSn_y

Les données cristallographiques relatives aux différentes phases intermétalliques du système Ni-Sn sont regroupées dans le tableau II.12.

Phase	Système cristallin	Groupe d'espace	Positions atomiques	Paramètres de maille (Å)
Ni_3Sn BT [180]	Hexagonal Ni_3Sn	$P6_3/mmc$	**Sn : 2c** (1/3 ; 2/3 ; 1/4) **Ni : 6h** (0,8392 ; 0,6784 ; 1/4)	a = 5,2950 (7) c = 4,247 (1) γ = 120° ; Z = 2
Ni_3Sn HT [181]	Cubique BiF_3	$Fm\bar{3}m$	**Sn : 4a** (0 ; 0 ; 0) **Ni(1) : 4b** (1/2 ; 1/2 ; 1/2) **Ni(2) : 8c** (1/4 ; 1/4 ; 1/4)	a = 5,98 Z = 4
Ni_3Sn_2 BT [160]	Orthorhombique Ni_3Sn_2	*Pnma*	**Sn(1) : 4c** (0,6022 ; 1/4 ; 0,6417) **Sn(2) : 4c** (0,5657 ; 1/4 ; 0,0942) **Ni(1) : 4c** (0,9077 ; 1/4 ; 0,1284) **Ni(2) : 8d** (0,2353 ; 0,004 ; 0,1176)	a = 7,1240 (9) b = 5,1970 (4) c = 8,1562 (7) Z = 4
Ni_3Sn_2 HT [160]	Hexagonal Ni_2In	$P6_3/mmc$	**Ni(1) : 2a** (0 ; 0 ; 0) **Sn : 2c** (1/3 ; 2/3 ; 1/4) **Ni(2) : 2d** (1/3 ; 2/3 ; 3/4)	a = 4,146 c = 5,253 γ = 120° ; Z = 2
Ni_3Sn_4 [182]	Monoclinique Ni_3Sn_4	*C2/m*	**Ni(1) : 2a** (0 ; 0 ; 0) **Ni(2): 4i** (0,2147 ; 0 ; 0,3369) **Sn(1) : 4i** (0,4286 ; 0 ; 0,6864) **Sn(2) : 4i** (0,1718 ; 0 ; 0,8123)	a = 12,214 (6) b = 4,060 (2) c = 5,219 (3) β = 105,0 (1)° ; Z = 4

Tableau II.12. Données cristallographiques relatives aux différentes phases intermétalliques du système Ni-Sn.

IV-2-1- Ni_3Sn BT

Ni_3Sn BT cristallise dans le système hexagonal, groupe d'espace $P6_3/mmc$ [180]. Les atomes d'étain occupent les sites 2c (1/3 ; 2/3 ; 1/4) alors que les atomes de nickel occupent les sites 6h (0,8392 ; 0,6784 ; 1/4) (tableau II.12). De ce fait, la structure cristalline de Ni_3Sn BT peut être considérée comme un empilement hexagonal compact des atomes Ni et Sn. La figure II.9.a montre que l'on peut observer des chaînes d'octaèdres Ni_6, reliés par les faces opposées, parallèles à l'axe c. Les atomes d'étain présentent une coordination élevée (12), typique d'un réseau hexagonal compact A-B-A-B…, et sont aux centres d'anti-cuboctaèdres reliés par leurs faces carrées (figure II.9.b). Les distances interatomiques dans Ni_3Sn BT sont données dans le tableau II.13.

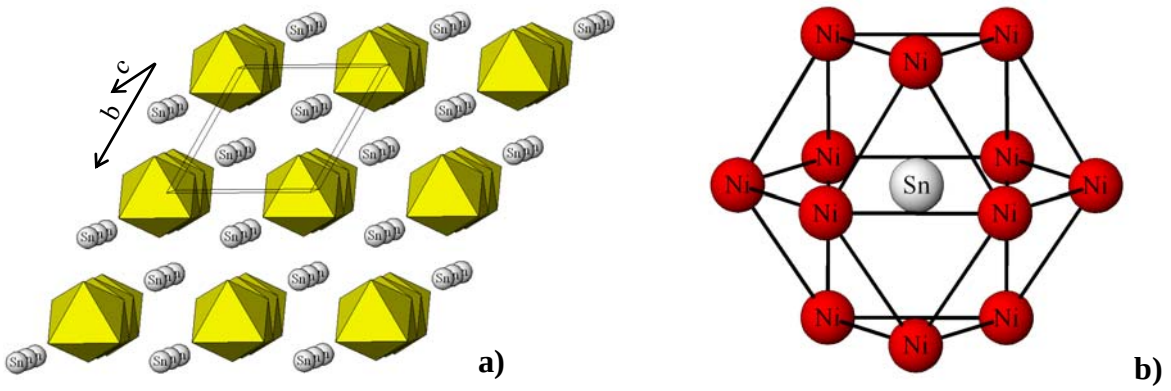


Figure II.9. Structure de Ni_3Sn BT :
a) chaînes des octaèdres Ni_6 suivant l'axe c ;
b) environnement des atomes Sn.

Atome central	Atomes voisins	Distance (Å)	Atome central	Atomes voisins	Distance (Å)
Sn	12 Ni	2,648	Ni	2 Ni	2,554
				4 Ni	2,585
				4 Sn	2,648
				2 Ni	2,741

Tableau II.13. Distances interatomiques dans Ni_3Sn BT.

IV-2-2- Ni_3Sn HT

La forme haute température de Ni_3Sn cristallise dans le système cubique, groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ [181]. Les atomes d'étain occupent les sites 4a et les atomes de nickel les sites 4b et 8c. La structure est isostructurale de BiF_3 et peut être vue comme une structure de type NaCl où tous les sites interstitiels tétraédriques sont occupés par les atomes Ni(2) (figure II.10.a). Ceci montre que le réseau est très compact, ce qui se traduit par un nombre de coordination très grand pour l'étain (14). En effet, l'étain est au centre d'un octaèdre régulier formé par les atomes Ni(1) et d'un cube formé par les atomes Ni(2) (figure II.10.b). Les distances interatomiques dans Ni_3Sn HT sont données dans le tableau II.14.

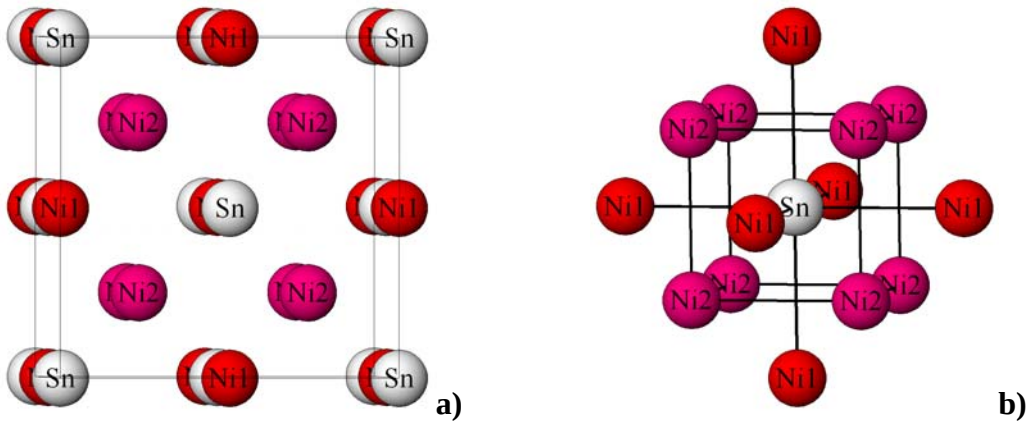


Figure II.10. a) Maille cubique de Ni_3Sn HT (projection suivant [001]) ;
b) environnement des atomes Sn.

Atome central	Atomes voisins	Distance (Å)	Atome central	Atomes voisins	Distance (Å)	Atome central	Atomes voisins	Distance (Å)
Sn	8 Ni(2)	2,589	Ni(1)	8 Ni(2)	2,589	Ni(2)	4 Sn	2,589
	6 Ni(1)	2,990		6 Sn	2,990		4 Ni(1)	2,589
							6 Ni(2)	2,990

Tableau II.14. Distances interatomiques dans Ni_3Sn HT.

IV-2-3- Ni_3Sn_2 BT

En 2004, Liu *et al.*, dans une détermination du système binaire Ni-Sn par des calculs thermodynamiques, ne montrent qu'une seule phase basse température pour Ni_3Sn_2 [179]. Cependant, la même année, Leineweber *et al.* ont mis en évidence deux phases supplémentaires : Ni_3Sn_2 BT' et Ni_3Sn_2 BT" [183,184]. Néanmoins, bien que repris par Schmetterer *et al.* [86], ces résultats semblent assez discutables du fait que les deux phases supplémentaires présentent des structures orthorhombiques incommensurables et n'ont jamais pu être isolées de la phase Ni_3Sn_2 BT lors des caractérisations. C'est pourquoi, dans ce travail, ne sera considérée que la phase Ni_3Sn_2 BT. Cette phase cristallise dans le système orthorhombique de groupe d'espace *Pnma* [160]. Il existe deux sites cristallographiques distincts pour les atomes de nickel (4c et 8d) et deux autres sites distincts pour les atomes d'étain (4c et 4c) (tableau II.12). Les atomes de nickel ont une coordinance 11. Les atomes Ni(1) sont au centre de polyèdres de $Edshammar_{11}$ distordus, les atomes d'étain étant aux sommets de la bipyramide trigonale et les atomes de nickel aux sommets du prisme trigonal.

La présence d'un tel environnement n'est pas étonnante du fait que *Pnma* est un sous-groupe de $P6_3/mmc$. Les atomes Ni(2) sont aux centres d'octaèdres distordus formés par les atomes d'étain et pentacapés par des atomes de nickel. Sn(1) et Sn(2) sont aux centres de prismes trigonaux formés par les atomes Ni(2), respectivement tricapés et bicapés par des atomes Ni(1) (figure II.11). Les distances interatomiques dans Ni_3Sn_2 BT sont données dans le tableau II.15.

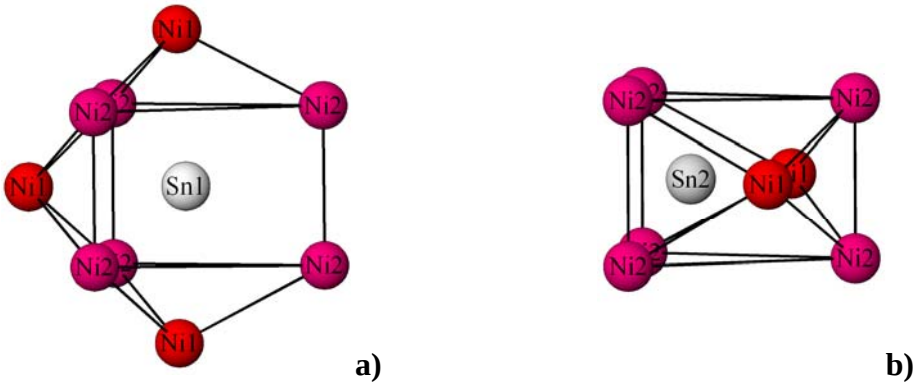


Figure II.11. Environnement des atomes **a)** Sn(1) et **b)** Sn(2) dans Ni_3Sn_2 BT.

Atome central	Atomes voisins	Distance (Å)	Atome central	Atomes voisins	Distance (Å)	Atome central	Atomes voisins	Distance (Å)
Sn(1)	3 Ni(1)	2,602	Ni(1)	1 Sn(2)	2,452	Ni(2)	1 Ni(2)	2,557
	2 Ni(2)	2,634		1 Sn(2)	2,527		1 Sn(2)	2,595
	2 Ni(2)	2,647		3 Sn(1)	2,602		1 Ni(1)	2,609
	2 Ni(2)	2,750		2 Ni(2)	2,609		1 Sn(1)	2,634
Sn(2)	1 Ni(1)	2,452		2 Ni(2)	2,663		1 Ni(2)	2,640
	1 Ni(1)	2,527		2 Ni(2)	2,727		1 Sn(1)	2,647
	2 Ni(2)	2,595					1 Ni(1)	2,663
	2 Ni(2)	2,685					1 Sn(2)	2,685
	2 Ni(2)	2,936					1 Ni(1)	2,727
							1 Sn(1)	2,750
							1 Sn(2)	2,936

Tableau II.15. Distances interatomiques dans Ni_3Sn_2 BT.

IV-2-4- Ni_3Sn_2 HT

Ni_3Sn_2 HT cristallise dans le système hexagonal avec le groupe d'espace $P6_3/mmc$ et présente une structure lacunaire de type Ni_2In [160]. Les atomes de nickel occupent les sites

2a et 2d alors que les atomes d'étain occupent les sites 2c (tableau II.12). Pour satisfaire à la stœchiométrie, le taux d'occupation du site 2d est de 0,5. Les atomes Ni(1) forment des chaînes le long de l'axe c alors que les atomes Ni(2) et Sn sont aux centres de polyèdres de Eshammar$_{11}$ formés respectivement par des atomes Ni(1) et Sn et par des atomes Ni(1) et Ni(2). L'occupation lacunaire des sites 2d, non montrée sur la figure II.12, crée un environnement cristallographique non symétrique autour de l'étain. Les distances interatomiques dans Ni_3Sn_2 HT sont données dans le tableau II.16.

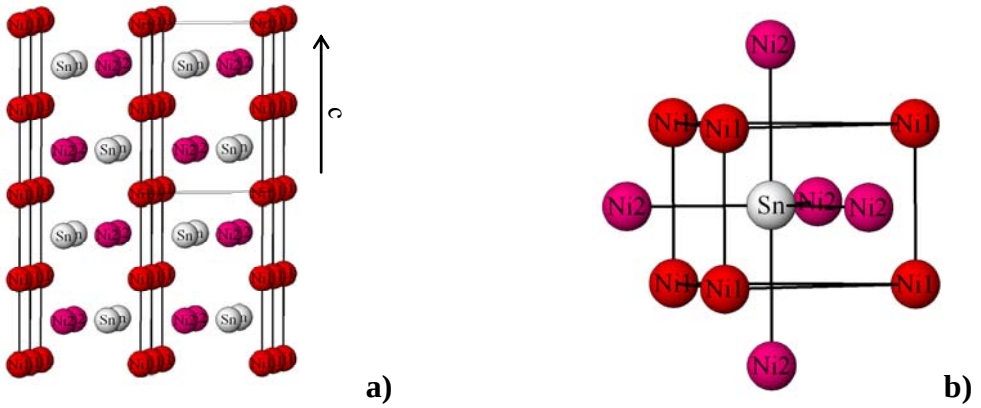


Figure II.12. Structure hexagonale de Ni_3Sn_2 HT :
a) chaînes de Ni(1) suivant l'axe c (projection suivant [100]) ;
b) environnement des atomes d'étain.

Atome central	Atomes voisins	Distance (Å)	Atome central	Atomes voisins	Distance (Å)	Atome central	Atomes voisins	Distance (Å)
	3 Ni(2)	2,394		2 Ni(1)	2,627		3 Sn	2,394
Sn	2 Ni(2)	2,627	Ni(1)	6 Sn	2,730	Ni(2)	2 Sn	2,627
	6 Ni(1)	2,730		6 Ni(2)	2,730		6 Ni(1)	2,730

Tableau II.16. Distances interatomiques dans Ni_3Sn_2 HT.

IV-2-5- Ni_3Sn_4

Ni_3Sn_4 cristallise dans le système monoclinique avec le groupe d'espace *C*2/*m* [182]. Il existe deux sites cristallographiques distincts pour les atomes de nickel (2a et 4i) et deux autres sites distincts pour les atomes d'étain (4i et 4i) (tableau II.12). Les atomes Ni(1) sont aux centres d'octaèdres bicapés où six atomes d'étain constituent l'octaèdre (légèrement distordu) capé par deux atomes Ni(2). Ces octaèdres forment des chaînes suivant l'axe b et sont reliés par leurs arêtes (figure II.13.a). Le polyèdre centré sur Ni(2) peut être décrit

comme un octaèdre très distordu dont les sommets sont des atomes d'étain et capé par un atome Sn(1), un atome Ni(1) et deux atomes Ni(2). Ces octaèdres sont reliés par leurs arêtes et forment des plans parallèles à (001). Les atomes Sn(1) sont au centre de pyramides à base carrée très distordues reliées par leurs arêtes et formant des plans parallèles à (102). Les atomes aux sommets de ces pyramides sont des atomes de nickel, il existe aussi une courte liaison Sn(1)-Sn(1) (figure II.13.b). Les atomes Sn(2) ont une coordinance 5, occupant les centres de bipyramides trigonales distordues formées par des atomes de nickel (figure II.13.c). Ces bipyramides, reliées par leurs sommets, forment des chaînes suivant l'axe c. Ces chaînes forment des plans parallèles à (100) lorsque les bipyramides sont reliées par leurs arêtes et les plans sont reliés entre eux par les atomes Ni(1) (figure II.13.d). Les distances interatomiques sont regroupées dans le tableau II.17.

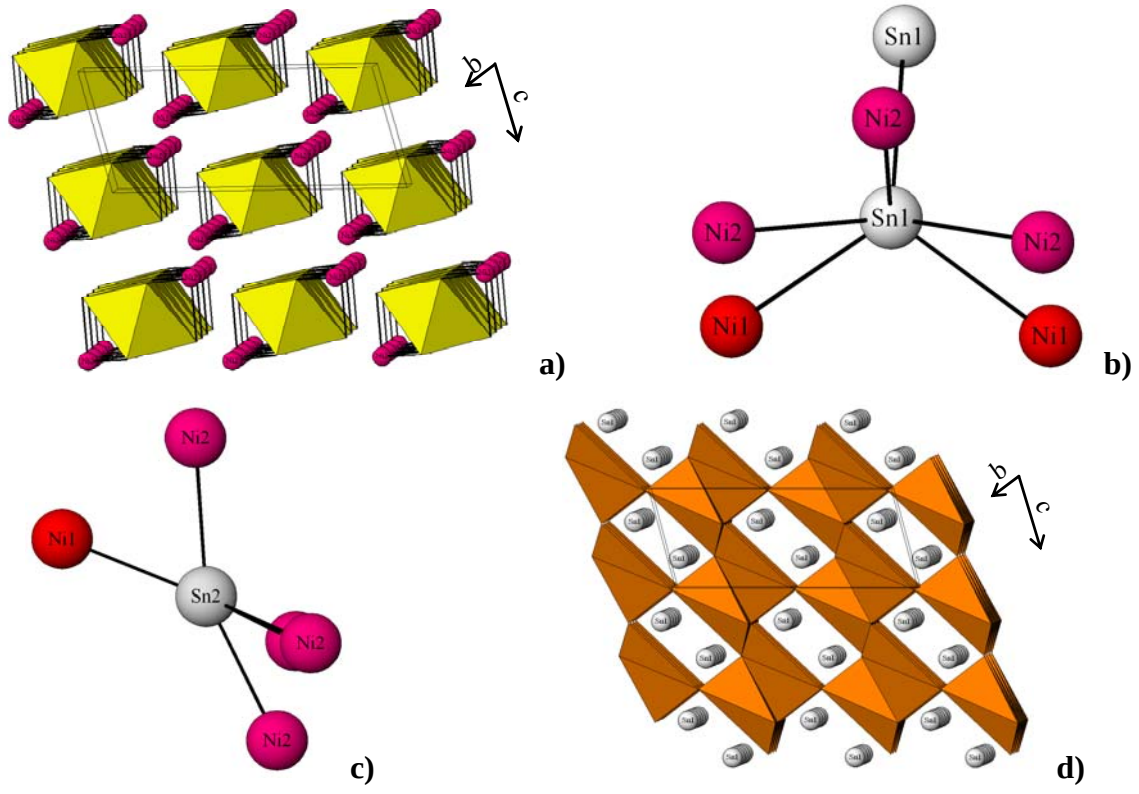


Figure II.13. Structure de Ni_3Sn_4 :
a) chaînes d'octaèdres bicapés centrés sur Ni(1) suivant l'axe b (projection suivant [010] ;
b) environnement des atomes Sn(1) ;
c) environnement des atomes Sn(2) ;
d) arrangement des bipyramides trigonales centrées sur Sn(2) (projection suivant [010]).

Atome central	Type de voisin	Distance (Å)	Atome central	Type de voisin	Distance (Å)
Sn(1)	2 Ni(1)	2,612	Ni(1)	2 Sn(2)	2,535
	2 Ni(2)	2,663		4 Sn(1)	2,612
	1 Ni(2)	2,772		2 Ni(2)	2,753
	1 Sn(1)	2,930	Ni(2)	2 Ni(2)	2,646
Sn(2)	1 Ni(1)	2,535		1 Sn(2)	2,651
	1 Ni(2)	2,651		2 Sn(1)	2,663
	1 Ni(2)	2,665		1 Sn(2)	2,665
	2 Ni(2)	2,685		2 Sn(2)	2,685
				1 Ni(1)	2,753
				1 Sn(1)	2,772

Tableau II.17. Distances interatomiques dans Ni_3Sn_4.

Chapitre II : 2nde partie

SYNTHÈSES ET CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

I- Méthodes de synthèse 81
I-1- Synthèse en tube scellé sous vide 81
I-2- Synthèse en nacelle sous atmosphère contrôlée 82
I-3- Mécanosynthèse 83
II- Caractérisations physico-chimiques 84
II-1- Synthèse et caractérisation de η-Cu_6Sn_5 et η'-Cu_6Sn_5 84
II-1-1- Synthèse des phases 84
II-1-2- Caractérisation des phases Cu_6Sn_5 86
II-1-2-1- Caractérisation structurale par DRX 86
II-1-2-2- Caractérisation texturale par MEB 88
II-1-2-3- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn 89
II-1-2-4- Caractérisation par XPS 92
II-2- Synthèse et caractérisation de $CoSn_2$ 95
II-2-1- Synthèse du composé 95
II-2-2- Caractérisation de $CoSn_2$ 96
II-2-2-1- Caractérisation structurale par DRX 96
II-2-2-2- Caractérisation texturale par microscopie électronique 97
II-2-2-3- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn 98
II-2-2-4- Etude des propriétés magnétiques 100
II-3- Synthèse et caractérisation de $NbSn_2$ 102
II-3-1- Synthèse de la phase 102
II-3-2- Caractérisation de $NbSn_2$ 102
II-3-2-1- Caractérisation structurale par DRX 102
II-3-2-2- Caractérisation texturale par MEB 104
II-3-2-3- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn 104
II-4- Synthèse et caractérisation des phases du système Ni-Sn 106
II-4-1- Synthèse des phases 106
II-4-2- Caractérisation des phases 107
II-4-2-1- Caractérisation structurale par DRX 107
- Ni_3Sn 107
- Ni_3Sn_2 109
- Ni_3Sn_4 110

II-4-2-2- Caractérisation texturale par microscopie électronique 113
II-4-2-3- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn 115
- Caractérisation des phases obtenues par voie céramique 115
- Caractérisation des phases obtenues par mécanosynthèse 117
- Caractérisation par CEMS de Ni_3Sn_4 122

II-4-2-4- Caractérisation par XPS de Ni_3Sn_4 123
II-4-2-5- Etude des propriétés magnétiques de Ni_3Sn_4 125
III- Conclusion 127

I- Méthodes de synthèse

Lors de cette étude, trois méthodes de synthèse relevant de la métallurgie des poudres ont été utilisées :

- ✓ **synthèse en tube scellé sous vide :** cette méthode est employée depuis longtemps au laboratoire et sa mise en œuvre ne pose pas de problème particulier ;
- ✓ **synthèse sous atmosphère contrôlée :** cette méthode est très récente dans le cas des phases intermétalliques et a été utilisée pour la première fois au laboratoire lors de mon stage de DEA [185] et de la thèse de C.M. Ionica-Bousquet [186]. Cette technique a demandé un travail d'approche important afin d'optimiser au mieux les différentes étapes des synthèses ;
- ✓ **mécanosynthèse :** cette technique permet d'obtenir des alliages par un mélange d'éléments chimiques, à haute énergie. Dans ce travail, elle a pour objectif la nanostructuration des composés afin d'étudier l'influence de la taille des particules sur les performances électrochimiques.

Dans tous les cas, les précurseurs sont des poudres métalliques : étain (Sigma-Aldrich, 99 %, < 10 μm), cuivre (Merck, ≥ 99,7 %, < 63 μm), cobalt (Merck, ≥ 99 %, ~3 μm), nickel (Merck, ≥ 99,5 %, ~10 μm) et niobium (Alfa Aesar, 99,8 %, ≤ 44 μm).

I-1- Synthèse en tube scellé sous vide

La synthèse des matériaux s'effectue à l'état solide, à partir des corps purs mélangés sous forme de poudre et par traitement thermique adapté. La figure II.14 résume les étapes successives de cette méthode de synthèse.

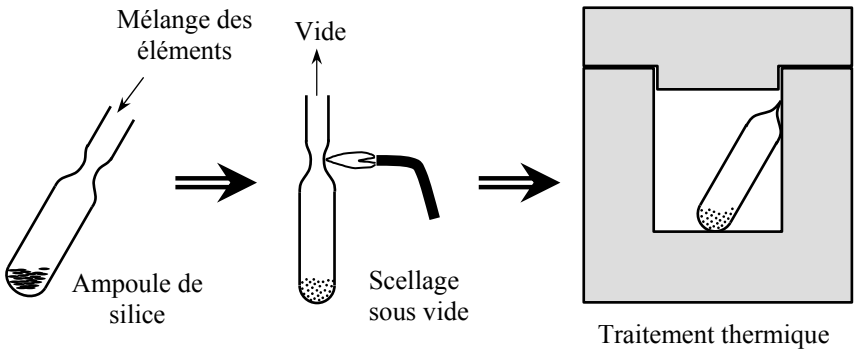


Figure II.14. Schéma représentant les étapes successives de la synthèse en tube scellé.

Les corps purs, finement broyés dans un mortier d'agate dans le but d'augmenter la surface de contact entre solides et ainsi d'accroître la cinétique de la réaction, sont introduits dans une ampoule de silice préalablement nettoyée avec un mélange $H_2O/HNO_3/HF$ (v/v/v 5:3:2) et dégazée à chaud sous vide, ceci afin d'éliminer les molécules adsorbées à la surface. Les produits sont pesés avec une précision au dixième de milligramme et, après mélange et introduction de ceux-ci dans l'ampoule, on opère un vide de l'ordre de 10^{-3} Pa. Enfin, l'ampoule est scellée à l'aide d'une flamme butane/oxygène.

Un traitement thermique adapté à chaque phase est ensuite effectué dans un four à régulation préalablement étalonné. Il est nécessaire de respecter une montée lente et progressive de la température, afin de laisser le temps à la réaction de s'amorcer et diminuer les risques d'explosion.

Les phases récupérées sous forme de lingots sont ensuite broyées dans un mortier en agate quelques minutes pour les rendre pulvérulentes.

I-2- Synthèse en nacelle sous atmosphère contrôlée

La synthèse des matériaux s'effectue à l'état solide dans une nacelle en alumine, à partir des métaux mélangés sous forme de poudre et traités thermiquement sous atmosphère contrôlée (Ar/H_2 (5 %)). La figure II.15 résume les étapes successives de cette synthèse.

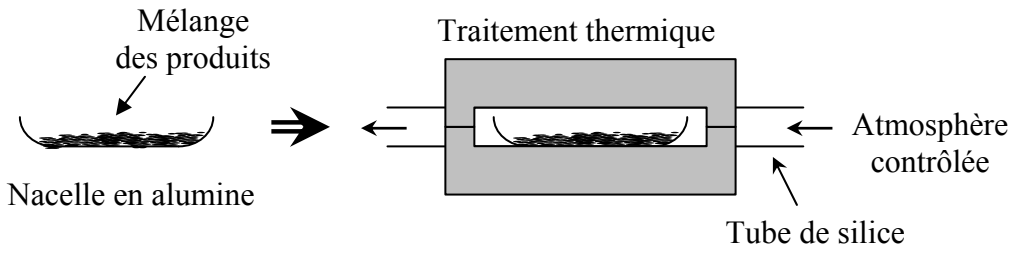


Figure II.15. Schéma représentant les étapes successives de la synthèse en nacelle sous atmosphère contrôlée.

Dans un premier temps, les produits sont pesés avec une précision au dixième de milligramme et introduits dans des jarres en agate dans le but de les broyer mécaniquement. Le broyage mécanique est effectué à l'aide d'un broyeur planétaire sous atmosphère d'argon pour éviter tout risque d'oxydation, pendant 10 minutes pour finement broyer les éléments afin d'augmenter la surface de contact entre solides. Le mélange de produits est alors déposé dans une nacelle en alumine et introduit dans un four tubulaire horizontal (79300 Thermolyne

Tube Furnace) au centre duquel s'insère un tube en silice. Celui-ci est relié à l'une de ses extrémités par un tuyau à la bouteille de gaz et l'autre extrémité est munie d'une soupape chargée d'évacuer le gaz de manière à ce que la circulation du gaz soit continue. On envoie ensuite le gaz inerte à travers le four pour évacuer l'air se trouvant à l'intérieur. Lors de la synthèse, l'atmosphère doit être inerte pour éviter tout risque d'oxydation.

Un traitement thermique adapté à chaque phase est ensuite effectué dans le four. Pour les mêmes raisons que précédemment (paragraphe I-1), il est nécessaire de respecter une montée lente et progressive de la température. Une fois le traitement thermique terminé, la phase est laissée dans le four pendant le refroidissement, toujours sous atmosphère contrôlée.

Les produits récupérés sous forme de lingots sont ensuite broyés dans un mortier en agate quelques minutes pour les rendre pulvérulents.

I-3- Mécanosynthèse

La mécanosynthèse s'effectue à partir des corps purs dans des jarres en agate avec des billes d'agate grâce à un microbroyeur planétaire (Fritsch, ®pulvérisette 7). La figure II.16 montre le schéma d'une jarre et des billes utilisées lors de la synthèse.

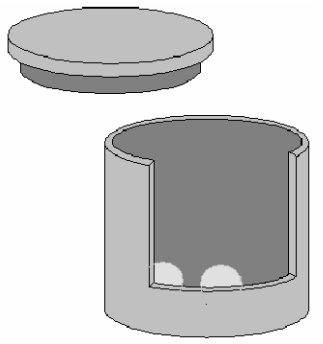


Figure II.16. Schéma représentant une jarre et des billes en agate utilisées lors de la mécanosynthèse.

Dans un premier temps, les produits sont pesés avec une précision au dixième de milligramme et introduits dans des jarres dans le but de les broyer mécaniquement. La manipulation s'effectue en boîte à gants pour éviter toute oxydation lors du broyage. Il est à noter que plusieurs paramètres ont une influence sur la microstructure des poudres [187]. Une étude systématique de la pureté des phases par diffraction des rayons X nous a permis d'optimiser les conditions de synthèse :

- ✓ la durée du broyage : elle dépend du matériau. Cependant, dans tous les cas, des pauses de 15 min sont effectuées toutes les 15 min afin de limiter la hausse de température due aux chocs très énergétiques ;
- ✓ le taux de charge ($m_{échantillon}$ / m_{billes}) : il a été fixé à 1/10, des essais avec un taux de charge supérieur n'ont pas été concluants ;
- ✓ la vitesse de rotation : elle a été fixée à 580 min^{-1} afin d'obtenir un broyage très énergétique ;
- ✓ la taille des billes et le volume des jarres : les conditions mentionnées ci-dessus s'accordent avec des billes de 10 mm de diamètre et des jarres de 25 cm^3 de volume.

II- Caractérisations physico-chimiques

La caractérisation des phases a été réalisée par diverses techniques expérimentales. Les caractéristiques structurales, texturales, électroniques et magnétiques ont été déterminées par diffraction des rayons X (DRX), microscopie électronique à balayage (MEB) et en transmission à haute résolution (HRMET), spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn, spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) et mesures magnétiques sur magnétomètre SQUID (Super QUatum Interference Device). Certaines de ces techniques sont détaillées en annexes.

La diffraction des rayons X sur poudre a permis de contrôler de façon systématique pour chaque composé la nature des phases en présence et de déterminer les paramètres structuraux. La microscopie électronique a permis de visualiser la morphologie des poudres synthétisées. L'étude des niveaux profonds en XPS et l'étude en spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn ont fourni des informations sur la structure électronique (état d'oxydation, charge, coordination, etc.). Enfin, les mesures sur SQUID ont permis de déterminer les états magnétiques des phases $CoSn_2$ et Ni_3Sn_4.

II-1- Synthèse et caractérisation de η-Cu_6Sn_5 et η'-Cu_6Sn_5

II-1-1- Synthèse des phases

La phase η-Cu_6Sn_5 a été synthétisée en tube scellé sous vide. Le diagramme binaire (figure II.1) montre que cette phase se décompose à 415 °C à 43,5 % en étain. Par conséquent,

le programme de température n'a pas dépassé 400 °C et la composition n'est pas stœchiométrique. Au préalable, un palier de 6h à 240 °C a été imposé afin de permettre à l'étain de fondre totalement et ainsi d'amorcer la réaction avec le cuivre (figure II.17). Les montées en température ont été effectuées très lentement pour satisfaire aux conditions mentionnées précédemment. Enfin, une trempe dans l'eau glacée a été effectuée dans le but de figer la structure du matériau et ainsi éviter la transformation allotropique de Cu_6Sn_5.

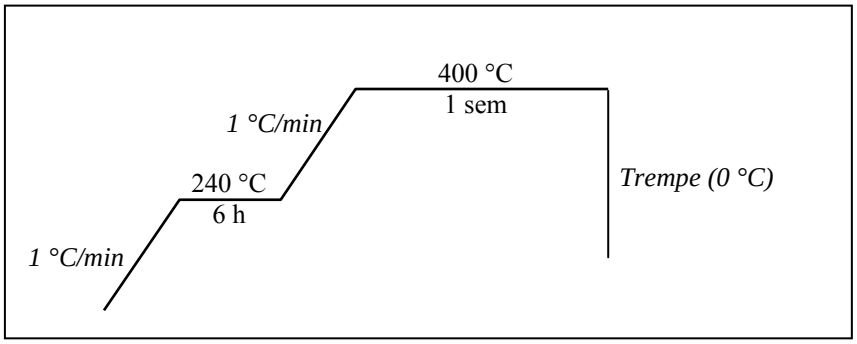


Figure II.17. Profil de température utilisé pour la synthèse de η-Cu_6Sn_5.

La phase η'-Cu_6Sn_5 a été synthétisée en nacelle sous atmosphère contrôlée. Le four tubulaire utilisé pour la synthèse des matériaux ne permet pas de contrôler la vitesse de montée et de descente de la température. Ainsi, plusieurs paliers ont été imposés manuellement afin de pouvoir respecter une montée lente de la température (figure II.18).

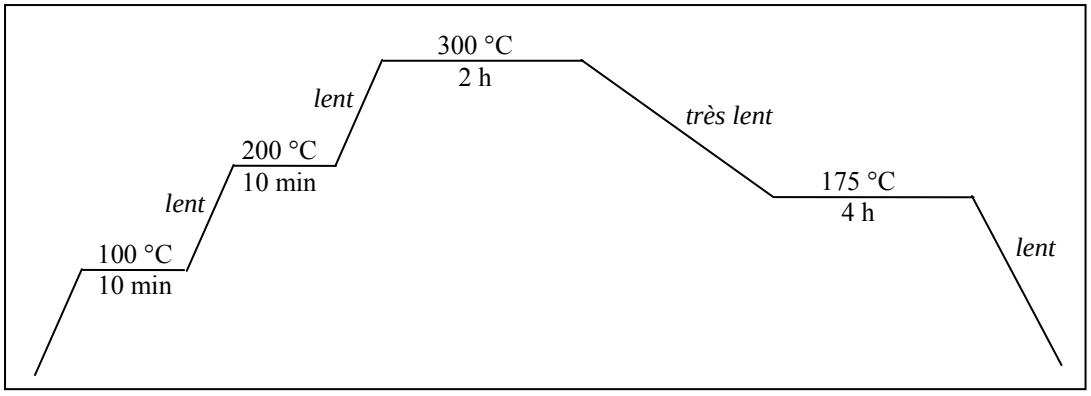


Figure II.18. Profil de température utilisé pour la synthèse de η'-Cu_6Sn_5.

Après un palier de 2 heures à 300 °C, un nouveau palier en dessous de la température de la transformation allotropique de Cu_6Sn_5 a été imposé pendant 4 heures afin d'obtenir la phase

η'-Cu_6Sn_5. Cette descente a été très lente car elle a été effectuée en laissant le four se stabiliser à 175 °C. Le refroidissement est effectué dans le four éteint, toujours sous atmosphère contrôlée. On peut remarquer que cette méthode permet de diminuer considérablement le temps de synthèse.

II-1-2- Caractérisation des phases Cu_6Sn_5

II-1-2-1- Caractérisation structurale par DRX

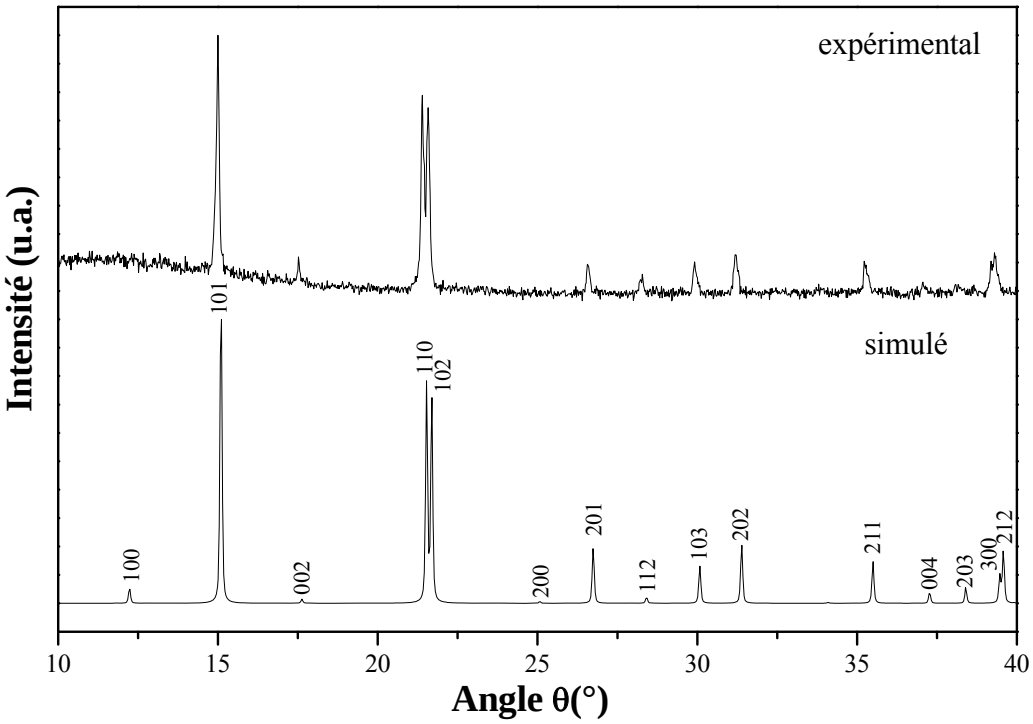


Figure II.19. Comparaison entre les diffractogrammes expérimental et simulé de la phase η-Cu_6Sn_5 ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,5418 Å).

Le diffractogramme de la phase η-Cu_6Sn_5 est représenté sur la figure II.19. La comparaison entre les diagrammes expérimental et simulé[4], montre que toutes les raies de diffraction, indexées dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$, sont représentatives de la forme haute température, de type NiAs et de maille hexagonale. Aucune autre phase n'est détectée, le produit semble monophasé. Les valeurs des paramètres de maille obtenues grâce au programme Powder [189] montrent une faible variation du paramètre c (tableau II.18). Cette

[4] Les diffractogrammes de référence sont simulés à l'aide du programme Poudrix V2 [188], à partir des données cristallographiques des phases analysées dans la première partie du chapitre.

différence pourrait être liée à la composition de la phase synthétisée qui est plus pauvre en étain (43,5 % en étain) que la phase reportée dans la littérature (45,45 % en étain).

La figure II.20 représente les diffractogrammes expérimental et simulé de la phase η'-Cu_6Sn_5. Toutes les raies de diffraction peuvent être indexées dans le système monoclinique, cela montre que seule la phase basse température est présente. Les paramètres de maille sont identiques à ceux de la littérature (tableau II.18).On remarque que la différence essentielle entre les deux diffractogrammes des phases η-Cu_6Sn_5 et η'-Cu_6Sn_5 provient de l'apparition de petites raies supplémentaires dans les zones en pointillés dues à la réorganisation du réseau en surstructure lors de la transformation allotropique de la phase Cu_6Sn_5 (figure II.19).

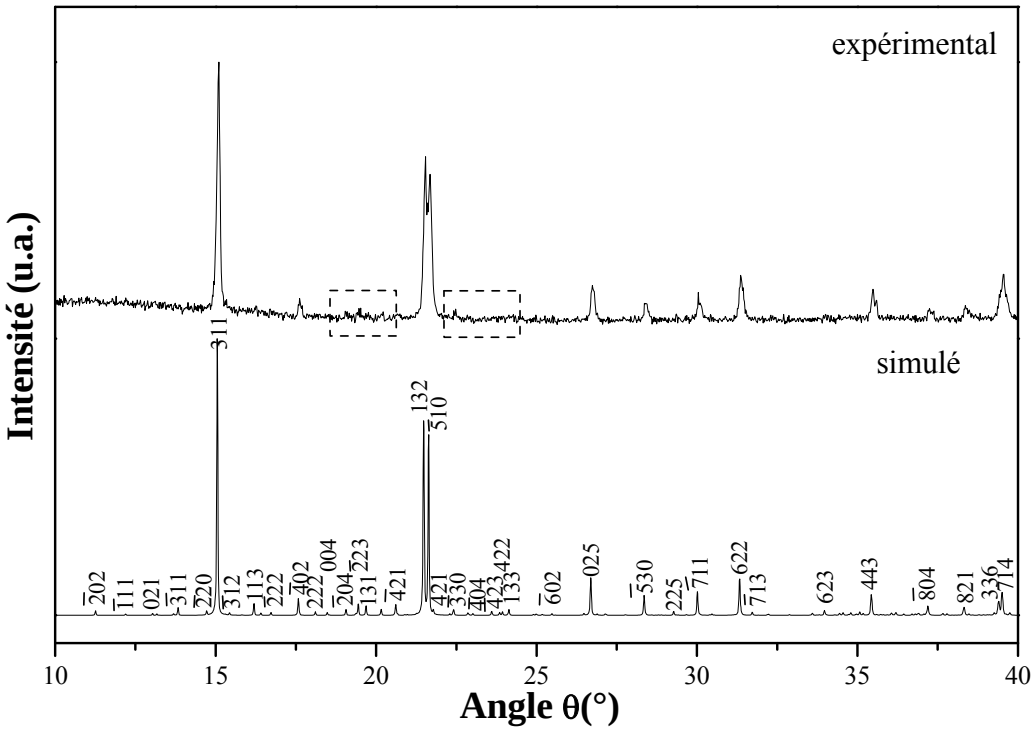


Figure II.20. Comparaison entre les diffractogrammes expérimental et simulé de la phase η'-Cu_6Sn_5 ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,5418 Å).

La cristallinité des deux phases Cu_6Sn_5 a été caractérisée à partir du calcul des domaines cohérents grâce au programme d'affinement de profil de raies de diffraction X-fit [190]. Dans cette approche, les profils de raies expérimentaux sont ajustés avec des fonctions lorentziennes déconvoluées des raies $K_{\alpha 1}$ et $K_{\alpha 2}$ du cuivre. Pour chaque raie, on obtient un jeu de paramètres : position (θ), aire (A) et largeur de raie à mi-hauteur (Δθ) qui servent à la

détermination de la taille des domaines cohérents de diffraction (β). La taille des domaines cohérents est donnée par la relation de Scherrer :

$$\beta = \frac{180.\lambda_{CuK\alpha}}{\pi.\Delta\theta.\cos\theta}$$

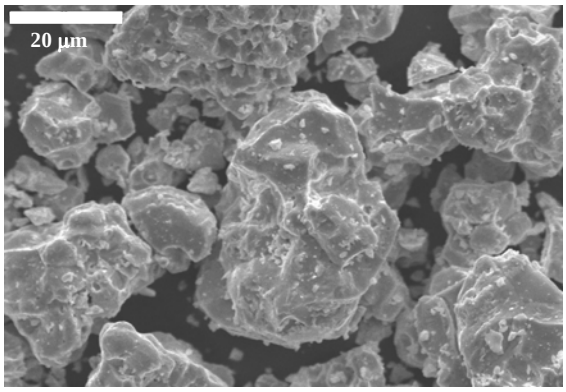
On peut s'apercevoir que les dimensions des domaines cohérents sont similaires pour les deux phases bien que les méthodes de synthèse aient été différentes (tableau II.18).

Phase	Groupe d'espace	Paramètres de maille				Domaines cohérents (Å)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	
η-Cu_6Sn_5	*P*6$_3$/*mmc*	4,206 (12)	4,206	5,101 (10)	90	686 (16)
[153]		4,192 (2)	4,192	5,037 (2)	90	-
η'-Cu_6Sn_5	*C*2/*c*	11,014 (6)	7,275 (5)	9,829 (9)	98,81 (6)	641 (12)
[152]		11,022 (5)	7,282 (4)	9,827 (2)	98,84 (4)	-

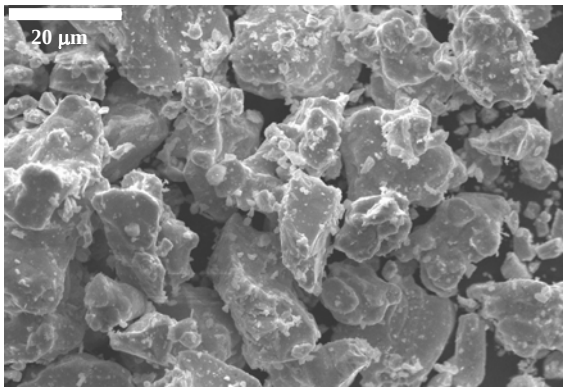
Tableau II.18. Données cristallographiques des différentes phases Cu_6Sn_5 synthétisées.

II-1-2-2- Caractérisation texturale par MEB

Les photographies MEB des deux phases Cu_6Sn_5 synthétisées sont rassemblées sur la figure II.21. Ces deux clichés rendent compte de la polydispersité des phases et montrent que la taille moyenne est de l'ordre d'une dizaine de micromètres. La phase η-Cu_6Sn_5 présente des particules deux à trois fois plus grosses que celle de la phase η'-Cu_6Sn_5. Cette différence provient sûrement des conditions de synthèse. En effet, la température et le temps de synthèse ont été plus importants dans le cas de η-Cu_6Sn_5, se traduisant par un effet de croissance cristalline et/ou une agglomération des particules.



a)



b)

Figure II.21. Photographies MEB de **a)** η-Cu_6Sn_5, **b)** η'-Cu_6Sn_5.

II-1-2-3- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn

La figure II.22 regroupe les spectres expérimentaux des deux phases allotropiques de Cu_6Sn_5. Les paramètres hyperfins (déplacement isomérique, éclatement quadripolaire et largeur de raie) obtenus à partir de ces spectres sont rassemblés dans le tableau II.19.

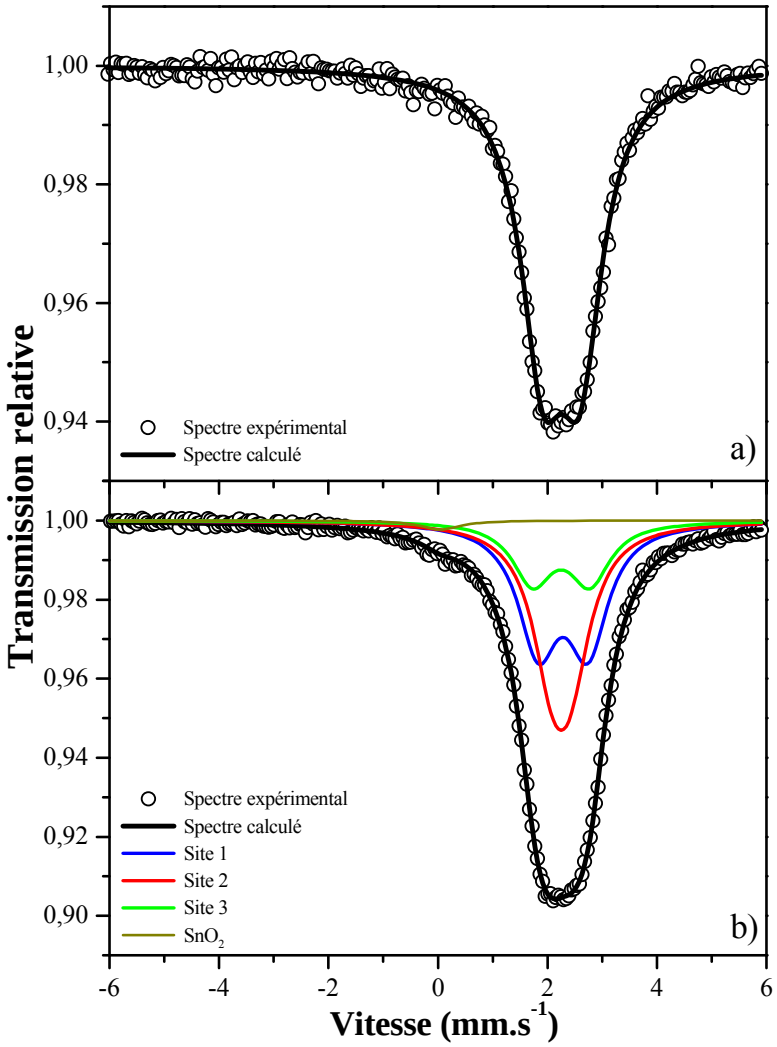


Figure II.22. Spectres Mössbauer de **a)** η-Cu_6Sn_5 et **b)** η'-Cu_6Sn_5 enregistrés à température ambiante.

Dans le cas de η-Cu_6Sn_5, le spectre est formé d'un seul pic. L'ajustement de ce spectre avec une seule fonction lorentzienne est en bon accord avec les résultats de Silver *et al.* [191]. Le déplacement isomérique est caractéristique de Sn^0 et la largeur est supérieure à celle attendue pour un seul site cristallographique symétrique (tableau II.19). Cette largeur anormale reflète la distribution des lacunes sur les sites d'étain, qui sont seconds voisins de l'élément Mössbauer (figure II.2.b). L'ajustement avec un doublet rend compte de cet

élargissement mais un traitement plus précis nécessiterait une analyse incluant les différentes configurations lacunaires. Une telle analyse n'a pas été finalisée dans le cadre de ce travail en raison de sa complexité. Bien qu'elle puisse apporter des informations structurales intéressantes sur la phase étudiée, elle ne sera pas nécessaire pour l'interprétation des mécanismes électrochimiques.

Le spectre de η'-Cu_6Sn_5 enregistré à température ambiante est similaire à celui de η-Cu_6Sn_5 avec toutefois un épaulement autour de 0 $mm.s^{-1}$. L'épaulement peut être attribué à SnO_2, cette phase étant sûrement apparue avant l'introduction de la nacelle dans le four. Cette composante très faible ne pouvait donc pas apparaître sur le diffractogramme de rayons X (figure II.20). En accord avec l'étude cristallographique qui montre trois environnements asymétriques pour l'étain (figure II.3), le pic principal a été ajusté à partir de trois doublets. Seules les largeurs de raies à mi-hauteur ont été contraintes à avoir la même valeur. On peut remarquer le très bon accord entre les contributions obtenues pour les trois sites de l'étain (39,5%, 39,5 % et 19,5 %) et les multiplicités des sites cristallographiques (2:2:1). Les valeurs des paramètres hyperfins obtenues pour cette phase sont en bon accord avec celles de la littérature (tableau II.19).

Phase	Site	δ ($mm.s^{-1}$)	Δ ($mm.s^{-1}$)	2Γ ($mm.s^{-1}$)	C.R. (%)	χ^2
η-Cu_6Sn_5	Sn : 2c	2,17 (3)	0,69 (4)	0,97 (4)	100	1,25
[191]	Sn : 2c	2,22 (3)	-	1,74 (5)	100	-
η'-Cu_6Sn_5	Sn(1) : 8f	2.19 (3)	0,91 (7)	0,88 (4)	39,5	1,00
	Sn(2) : 8f	2,16 (6)	0,34 (5)	0,88 (4)	39,5	
	Sn(3) : 4c	2,16 (4)	1,05 (11)	0,88 (4)	19,5	
	SnO_2	0,01 (8)	/	0,85 (3)	1,5	
[192]	Sn(1) : 8f	2,21 (1)	0,86 (3)	-	40	-
	Sn(2) : 8f	2,20 (1)	0,31 (3)	-	40	
	Sn(3) : 4c	2,18 (1)	1,15 (3)	-	20	

Tableau II.19. Paramètres Mössbauer de ^{119}Sn des spectres enregistrés à température ambiante pour les deux phases Cu_6Sn_5 : déplacement isomérique relatif à $BaSnO_3$ (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur de raie à mi-hauteur (2Γ), contribution relative (C.R.) et contrôle de la qualité des ajustements (χ^2).

La figure II.23 montre le spectre Mössbauer de la phase η-Cu_6Sn_5 enregistré en mode émission. Avec la technique CEMS, seule une épaisseur de quelques centaines de nanomètres

située près de la surface de l'échantillon est sondée, contrairement à la spectrométrie Mössbauer en mode transmission qui sonde le matériau massif. On peut remarquer l'existence d'oxyde d'étain (SnO_2) qui n'avait pu être mise en évidence précédemment. Ces résultats montrent que l'épaisseur sondée est essentiellement formée de la phase synthétisée mais qu'une faible proportion d'étain s'est oxydée (tableau II.20). Cette oxydation peut être due à un dégazage insuffisant de l'ampoule de silice ou à une réaction de l'étain avec l'ampoule lors de la synthèse, ce qui n'est pas surprenant connaissant la forte affinité de l'étain pour l'oxygène [193]. Le pic principal du spectre est attribué à l'étain au degré d'oxydation 0 de η-Cu_6Sn_5, les valeurs des paramètres hyperfins (tableau II.20) étant similaires à celles obtenues en mode transmission (tableau II.19).

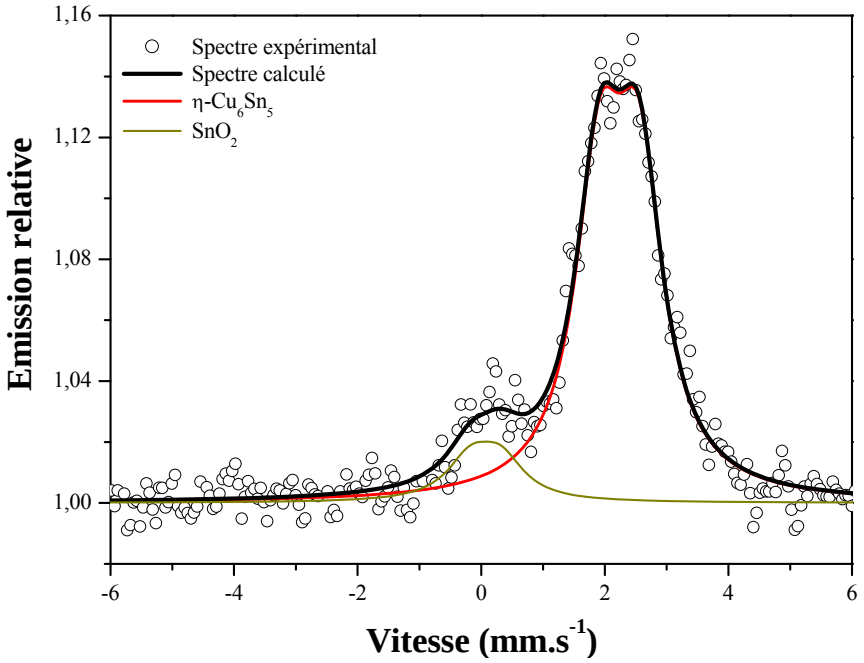


Figure II.23. Spectre Mössbauer de η-Cu_6Sn_5 enregistré à température ambiante en mode émission.

Phase	Site	δ (mm.s^{-1})	Δ (mm.s^{-1})	2Γ (mm.s^{-1})	C.R. (%)	χ^2
η-Cu_6Sn_5	Sn : 2c	2,13 (4)	0,64 (5)	0,94 (6)	89	0,52
	SnO_2	-0,03 (9)	0,49 (3)	0,93 (3)	11	

Tableau II.20. Paramètres Mössbauer de ^{119}Sn du spectre enregistré à température ambiante en mode émission de η-Cu_6Sn_5 : déplacement isomérique relatif à $BaSnO_3$ (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur de raie à mi-hauteur (2Γ), contribution relative (C.R.) et contrôle de la qualité de l'ajustement (χ^2).

Les contributions relatives des deux composantes obtenues par ajustement du spectre ne rendent pas directement compte des quantités relatives de chaque espèce dans l'épaisseur sondée. Afin de déterminer ces quantités, il faut tenir compte des facteurs Lamb Mössbauer de SnO_2 (f_{295K} = 0,47 ± 0,01 [194]) et de η-Cu_6Sn_5 (f_{295K} = 0,19 ± 0,02 [195]).

Soient A_1 et A_2 les aires des pics de résonance des deux phases présentes (1 : η-Cu_6Sn_5 et 2 : SnO_2), f_1 et f_2 leurs facteurs Lamb-Mössbauer et n_1 et n_2 les nombres d'atomes d'étain par unité de surface dans ces deux phases, on a :

$$A_1 = n_1.f_1 \text{ et } A_2 = n_2.f_2$$

On en déduit les quantités relatives d'étain dans chaque phase :

$$\frac{n_1}{n} = \left(1 + \frac{A_2 f_1}{A_1 f_2}\right)^{-1} \text{ et } \frac{n_2}{n} = \left(1 + \frac{A_1 f_2}{A_2 f_1}\right)^{-1}$$

avec $n = n_1 + n_2$. En considérant les valeurs expérimentales des contributions relatives $\frac{A_1}{A}$ et $\frac{A_2}{A}$ (tableau II.20) avec $A = A_1 + A_2$, on obtient $\frac{n_1}{n} \approx 95\ \%$ et $\frac{n_2}{n} \approx 5\ \%$.

Sachant que l'épaisseur totale sondée est de quelques centaines de nanomètres, on peut évaluer approximativement l'épaisseur de la couche de SnO_2 à une dizaine de nanomètres.

II-1-2-4- Caractérisation par XPS

La caractérisation par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X a été réalisée sur la phase η-Cu_6Sn_5. Les pics de cœur C 1s, Cu 2p et Sn $3d_{5/2}$, ainsi que la bande de valence du matériau synthétisé sont présentés sur la figure II.24. Les résultats quantitatifs obtenus à partir de ces analyses XPS sont reportés dans le tableau II.21.

- Pic de cœur C 1s

Le pic de cœur C 1s présente une composante unique à 285 eV attribuée à la contamination hydrocarbonée, toujours observée à la surface d'un échantillon en XPS. Cette

raie C 1s de la contamination hydrocarbonée (285,0 eV) permet de calibrer l'échelle des énergies de liaison.

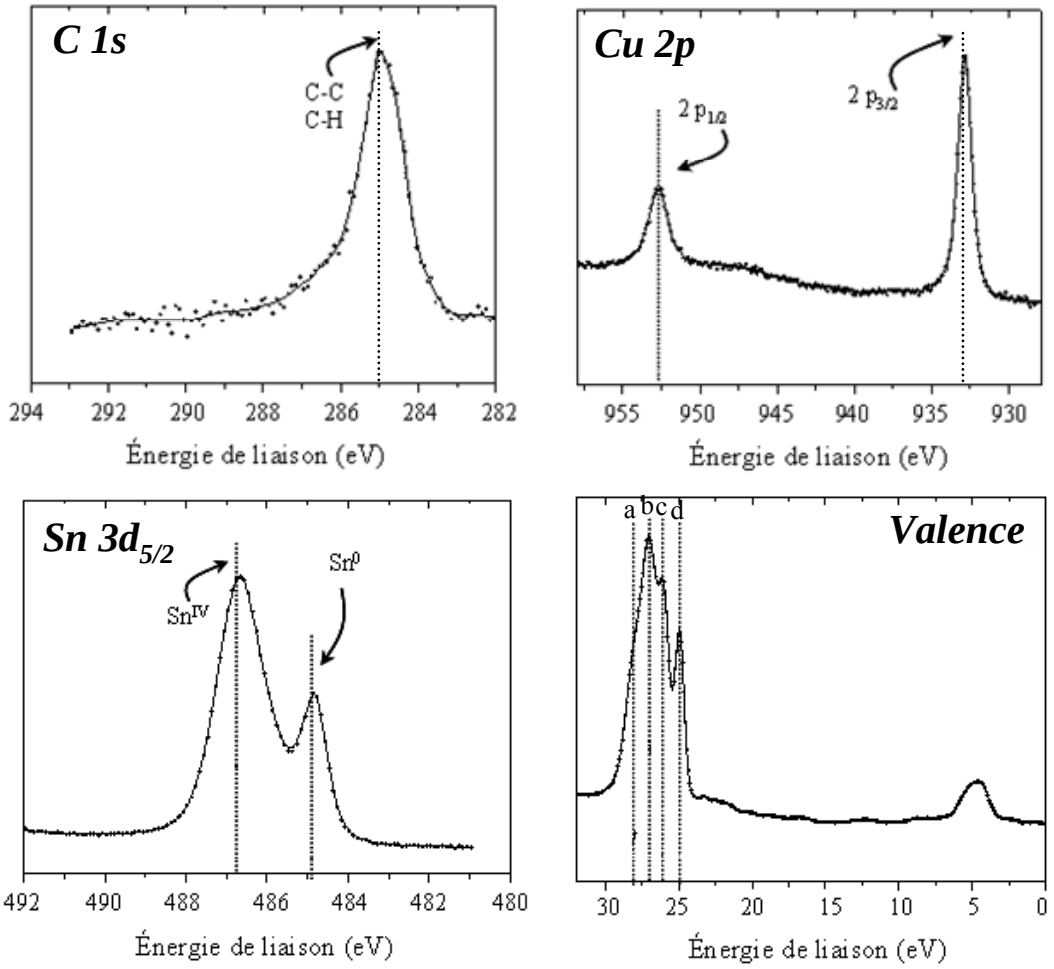


Figure II.24. Pics de cœur Cu 2p, Sn $3d_{5/2}$ et C 1s et bande de valence de la phase η-Cu_6Sn_5 obtenus par XPS.

- Pic de cœur Cu 2p

Le pic de cœur Cu 2p présente deux composantes observées à 952,7 et 932,9 eV, correspondant à l'éclatement spin-orbite Cu $2p_{1/2}$ et Cu $2p_{3/2}$.

Il est difficile de distinguer à l'aide du seul pic de cœur Cu 2p les états d'oxydation Cu^{+I} et Cu^0 (contrairement à Cu^{+II} qui est bien différencié). En effet, pour certains éléments comme le cuivre, les pics Auger sont plus sensibles à l'état d'oxydation que les pics de cœur. Ainsi, pour lever l'indétermination, il faut mesurer la valeur du paramètre Auger (P.A.), qui est égale à la somme de l'énergie de liaison du photoélectron Cu $2p_{3/2}$ et de l'énergie cinétique du photoélectron Auger $L_3M_{45}M_{45}$ issu du même processus de photoémission. Le paramètre

Auger présente l'avantage d'être indépendant de la calibration de l'échelle d'énergie et peut être mesuré avec une grande précision. De faibles écarts peuvent donc être observés et interprétés.

Pour la phase Cu_6Sn_5, on relève un paramètre Auger égal à 1851,2 eV (932,9 eV + 918,3 eV), ce qui est la valeur attendue pour Cu^0 (des valeurs plus faibles ayant été obtenues pour des ions Cu^{+I} avec différents environnements, comprises entre 1849,4 et 1850 eV) [196]. Le cuivre est donc bien sous forme Cu^0.

	η-Cu_6Sn_5		**attribution**
	E_L (eV)	%	
Cu $2p_{3/2}$	932,9	11	η-Cu_6Sn_5
Sn $3d_{5/2}$	484,9	9	η-Cu_6Sn_5
	486,7	25	SnO_2
O 1s	530,6	28	SnO_2
	532,4	5	Contamination Hydrocarbonée (C.H.)
C 1s	285,0	22	C.H.

Tableau II.21. Energies de liaison (E_L) et pourcentages atomiques des éléments Cu, Sn, O et C obtenus à partir des spectres XPS de la phase η-Cu_6Sn_5.

- Pic de cœur Sn $3d_{5/2}$

Le pic de cœur Sn $3d_{5/2}$ présente deux composantes distinctes à 484,9 et 486,7 eV. Le pic observé à 484,9 eV correspond à l'étain Sn^0, représentatif du matériau synthétisé. La seconde composante observée à 486,7 eV traduit la présence d'un oxyde d'étain IV, de type SnO_2.

Les contributions relatives de Sn^0 (27%) et Sn^{IV} (73%) à la structure Sn $3d_{5/2}$ montrent que SnO_2 est majoritaire dans l'épaisseur sondée. Si on considère une épaisseur sondée d'environ 5 nm, on en déduit que la couche d'oxyde a une épaisseur d'environ 4 nm, épaisseur du même ordre de grandeur que celle déduite des mesures CEMS.

Enfin, on peut noter que les quantités mesurées d'étain (0) et de cuivre (0) respectent la stoechiométrie de la phase η-Cu_6Sn_5. Il y a donc un phénomène de ségrégation de l'étain en ce qui concerne la partie oxydée du matériau en surface, car il n'y a pas de cuivre oxydé. La

couche superficielle analysée par XPS apparaît donc comme un mélange de SnO_2 (majoritaire) et de η-Cu_6Sn_5.

♦ Spectre de valence

La bande de valence de la phase η-Cu_6Sn_5 présente un massif structuré entre 29 eV et 24 eV, et un pic de plus faible intensité entre 7 et 3 eV. Etant donné la proportion importante d'oxyde d'étain dans la couche superficielle du matériau, le spectre est en grande partie représentatif de SnO_2 plutôt que de η-Cu_6Sn_5[5]. Les pics d (25 eV) et c (26,5 eV) peuvent être attribués aux niveaux Sn $4d_{5/2}$ et Sn $4d_{3/2}$ de η-Cu_6Sn_5, alors que le pic b (27 eV) et l'épaulement a (28 eV) correspondent aux pics Sn $4d_{5/2}$ et Sn $4d_{3/2}$ de SnO_2.

Les calculs montrent que le pic entre 7 et 3 eV résulte essentiellement des interactions Sn(5s)-O(2p) et Sn(5p)-O(2p) dans SnO_2 et des interactions Sn(5s)-Cu(3d) et Sn(5p)-Cu(3d) dans η-Cu_6Sn_5. Toutefois, la forme du pic est principalement due aux états Cu 3d qui dominent la densité d'états totale et qui ont la section efficace de photoionisation la plus importante.

II-2- Synthèse et caractérisation de $CoSn_2$

II-2-1- Synthèse du composé

$CoSn_2$ a été synthétisé suivant deux méthodes différentes : en nacelle sous atmosphère contrôlée et par mécanosynthèse.

Le profil du traitement thermique utilisé lors de la synthèse de $CoSn_2$ en nacelle sous atmosphère contrôlée est présenté sur la figure II.25. Une montée lente en température a été effectuée par paliers de 20 °C jusqu'à 400 °C pour ne pas dépasser la température du péritectique (T = 525 °C) et donc éviter toute décomposition du matériau (figure II.4). Un palier plus long a été imposé à 240 °C (10 min) pour permettre à l'étain de fondre et ainsi

[5] bien que la profondeur d'analyse soit plus importante pour les faibles énergies de liaison, car l'énergie cinétique des photoélectrons est plus élevée.

d'amorcer la réaction. Après 5 heures à 400 °C, le refroidissement est effectué dans le four éteint, toujours sous atmosphère contrôlée.

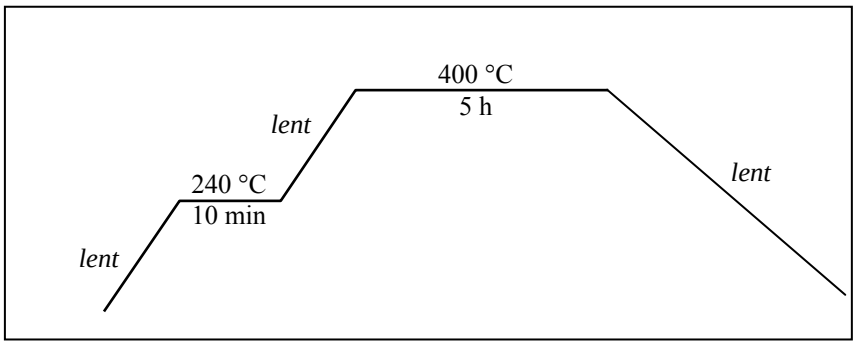


Figure II.25. Profil de température utilisé pour la synthèse de $CoSn_2$ en nacelle sous atmosphère contrôlée.

Dans le cas de la mécanosynthèse, le temps de broyage effectif a été de 35 heures.

II-2-2- Caractérisation de $CoSn_2$

II-2-2-1- Caractérisation structurale par DRX

Les différents diffractogrammes expérimentaux et simulé de $CoSn_2$ sont représentés figure II.26 et montrent que toutes les raies de diffraction peuvent être indexées dans le groupe d'espace *I*4/*mcm* et par conséquent qu'aucune impureté n'est détectée par DRX. De plus les valeurs expérimentales des paramètres de maille sont en bon accord avec celles de la littérature (tableau II.22).

On peut remarquer que les raies de diffraction du composé obtenu par mécanosynthèse sont très élargies comparées à celles du composé obtenu en nacelle sous atmosphère contrôlée. Cet élargissement est directement lié à la petite taille des particules qui se traduit par une dimension moyenne des domaines cohérents d'environ 150 Å. De plus, la forme de la ligne de base du diffractogramme montre qu'une partie du composé est amorphe. A contrario, le composé obtenu par voie céramique est très bien cristallisé.

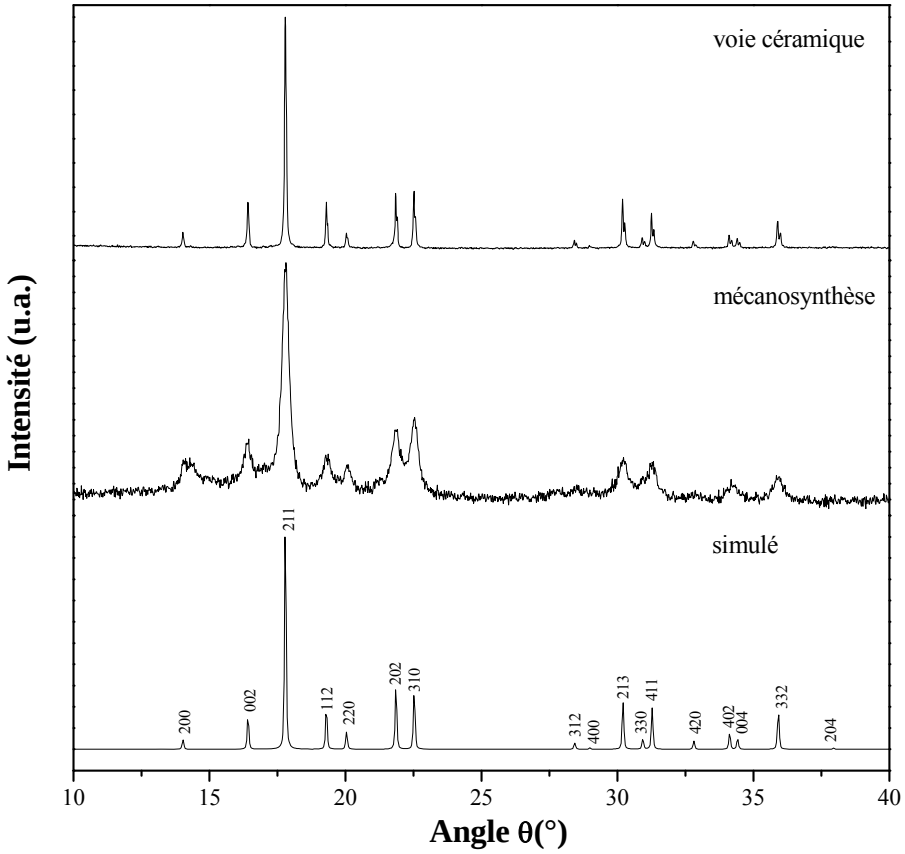


Figure II.26. Comparaison entre les diffractogrammes expérimentaux et simulé du composé $CoSn_2$ ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,5418 Å).

Synthèse	Groupe d'espace	Paramètres de maille		Domaines cohérents (Å)
		a (Å)	c (Å)	
voie céramique		6,368 (1)	5,458 (1)	1222 (10)
mécanosynthèse	*I*4/*mcm*	6,357 (3)	5,456 (5)	151 (2)
[162]		6,363 (3)	5,456 (3)	-

Tableau II.22. Données cristallographiques de $CoSn_2$ obtenues suivant les différentes méthodes de synthèse.

II-2-2-2- Caractérisation texturale par microscopie électronique

Le composé obtenu par voie céramique, en nacelle sous atmosphère contrôlée, montre des particules dont la taille moyenne est de quelques micromètres (figure II.27.a). Le matériau préparé par mécanosynthèse se présente sous forme d'agglomérats (particules secondaires) de nanoparticules cristallisées et amorphes (particules primaires). La taille des agglomérats peut être estimée à moins de 1 µm (figure II.27.b) alors que la taille des particules primaires est

d'environ 200 nm (figure II.27.c et II.27.d). Les photographies HRMET mettent en évidence plusieurs zones différentes. Les zones les plus sombres sont caractéristiques d'un matériau cristallisé alors que les zones les plus claires correspondent au matériau amorphe.

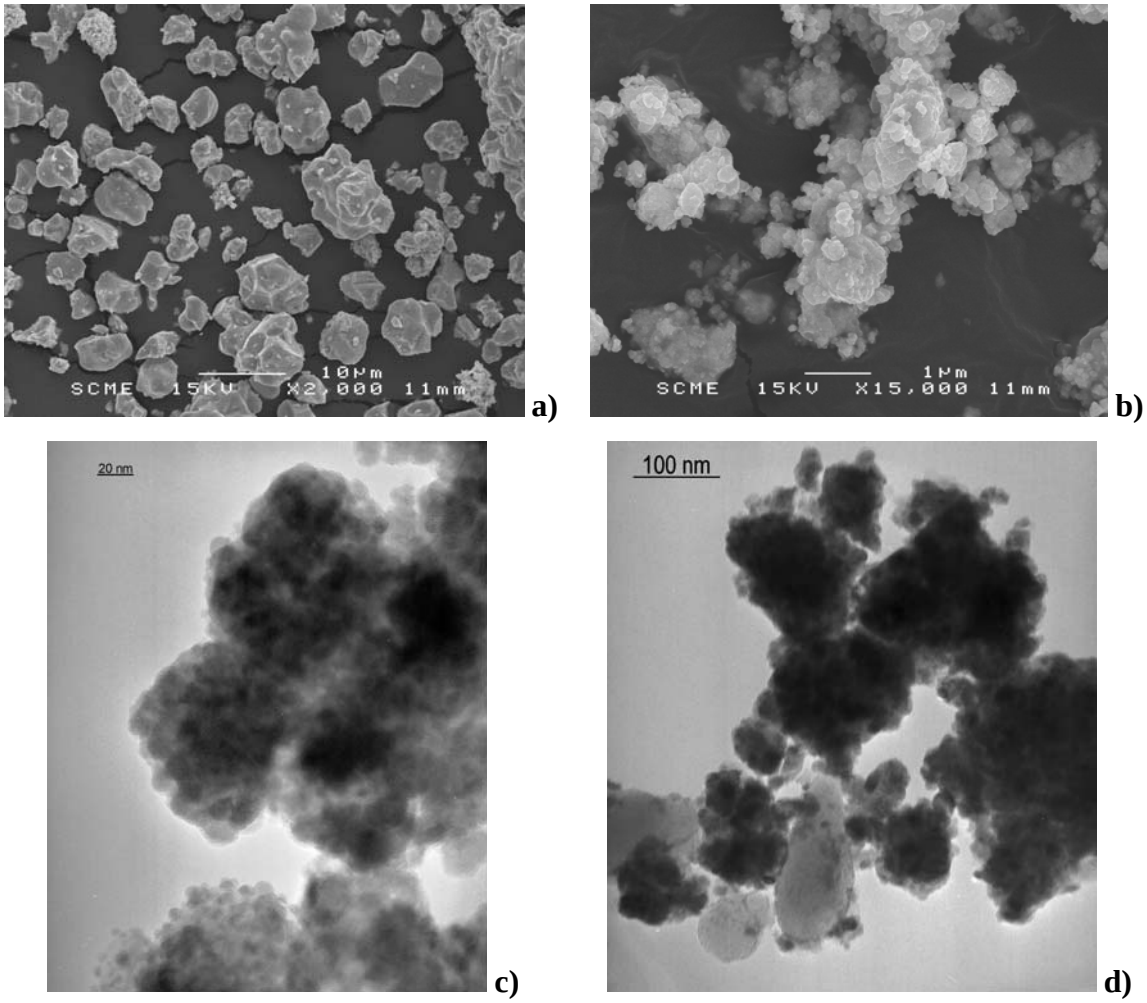


Figure II.27. Photographies MEB de **a)** $CoSn_2$ obtenu par voie céramique, **b)** $CoSn_2$ obtenu par mécanosynthèse et **c)** et **d)** photographie HRMET de $CoSn_2$ obtenu par mécanosynthèse.

Ces résultats sont cohérents avec la diffraction des rayons X et mettent en évidence que les différentes conditions de synthèses, qui interviennent sur la croissance cristalline, ont une forte influence sur la texture des matériaux.

II-2-2-3- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn

La figure II.28 regroupe les spectres enregistrés à température ambiante des deux échantillons de $CoSn_2$ synthétisés en nacelle sous atmosphère contrôlée et par mécanosynthèse. Les valeurs des paramètres hyperfins (déplacement isomérique, éclatement

quadripolaire et largeur de raie) obtenus à partir de ces spectres sont rassemblées dans le tableau II.23.

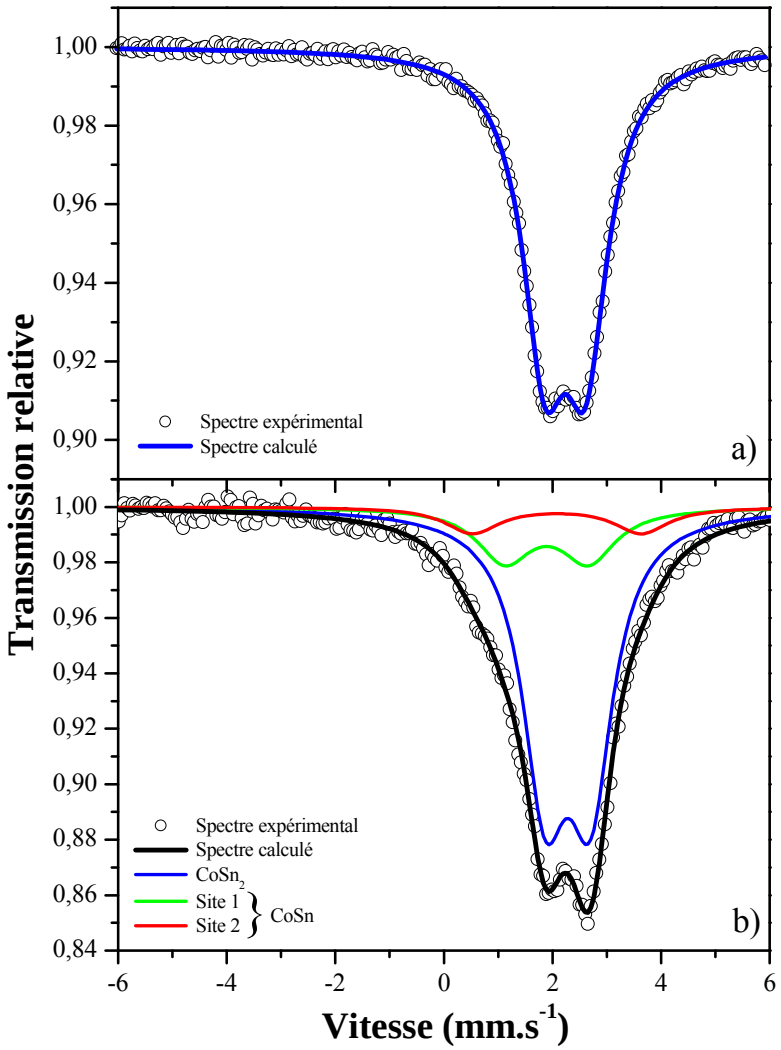


Figure II.28. Spectres Mössbauer enregistrés à température ambiante de $CoSn_2$ synthétisé **a)** en nacelle sous atmosphère contrôlée et **b)** par mécanosynthèse.

Un seul doublet a été considéré pour $CoSn_2$ qui ne contient qu'un seul site cristallographique (tableau II.6). Les valeurs des paramètres Mössbauer sont en bon accord avec celles obtenues par Jaén *et al.* [197]. La valeur du déplacement isomérique est caractéristique de Sn^0 et celle de l'éclatement quadripolaire est liée à la dissymétrie du site d'étain (figure II.5).

Le spectre Mössbauer de $CoSn_2$ obtenu par mécanosynthèse est asymétrique et ne peut être traité avec un seul doublet. Nous avons effectué une analyse en considérant deux doublets supplémentaires qui doivent être attribués à une ou plusieurs phases amorphes puisqu'aucun

pic caractéristique n'apparaît sur le diffractogramme de la figure II.26. Les valeurs des paramètres hyperfins et les contributions relatives obtenues sont proches des valeurs obtenues pour les deux sites cristallographiques de CoSn [198]. De plus, les largeurs de raies sont importantes et confirment que le composé CoSn est amorphe. Les valeurs de l'éclatement quadripolaire et de la largeur de raie de $CoSn_2$ sont légèrement supérieures à celles du composé obtenu par voie céramique. Ceci pourrait rendre compte de la nanostructuration du composé et/ou d'une légère amorphisation.

Synthèse	Phase	Site	δ (mm.s^{-1})	Δ (mm.s^{-1})	2Γ (mm.s^{-1})	C.R. (%)	χ^2
voie céramique	$CoSn_2$	Sn : 8h	2,14 (3)	0,76 (3)	0,98 (4)	100	1,01
mécanosynthèse	$CoSn_2$	Sn : 8h	2,18 (4)	0,84 (4)	1,05 (5)	73	1,10
	CoSn	Sn(1): 1a	1,79 (3)	1,54 (3)	1,21 (10)	18	
		Sn(2): 2d	1,98 (3)	3,11 (4)		9	
[197]	$CoSn_2$	Sn : 8h	2,14 (1)	0,78 (1)	-	100	-

Tableau II.23. Paramètres Mössbauer de ^{119}Sn des spectres enregistrés à température ambiante pour $CoSn_2$: déplacement isomérique relatif à $BaSnO_3$ (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur de raie à mi-hauteur (2Γ), contribution relative (C.R.) et contrôle de la qualité des ajustements (χ^2).

II-2-2-4- Etude des propriétés magnétiques

$CoSn_2$ est décrit dans la littérature comme un composé paramagnétique [199]. L'étude des propriétés magnétiques du composé obtenu par voie céramique doit nous permettre de vérifier la pureté du matériau.

Le cycle d'hystérésis (figure II.29.a) présente un champ coercitif négligeable et suit une courbe de Langevin, ce qui est typique d'un comportement paramagnétique. Cependant, on peut s'apercevoir sur la courbe FC (Field Cooling) de la figure II.29.b qu'il existe une légère composante ferromagnétique qui se traduit par des valeurs non nulles de l'aimantation à température ambiante. Pour calculer cette composante ferromagnétique, on a utilisé une fonction de Langevin pour décrire la courbe de première aimantation. Cette méthode nous a donné une valeur du signal magnétique M_{2K} = 4,7 (1).10^{-2} A.m^2/kg$_{Co}$. Cette valeur est trop faible pour être intrinsèque au matériau et on peut supposer qu'elle est due à un résidu d'un des éléments de départ qui n'a pas réagi lors de la synthèse. Sachant que β-Sn est

diamagnétique [200], il ne peut s'agir que du cobalt. Connaissant l'aimantation du cobalt pur massif à 300 K, M_{Co} = 162 A.m^2/kg [201] qui dépend peu de la température lorsque T<300 K en raison de la valeur élevée de la température de Curie (T_C = 1388 K), on en déduit que la valeur mesurée pour $CoSn_2$ correspond à la présence de 0,03 % de cobalt ségrégé dans le matériau. Cette très faible quantité de cobalt n'a donc pas pu être détectée en diffraction des rayons X.

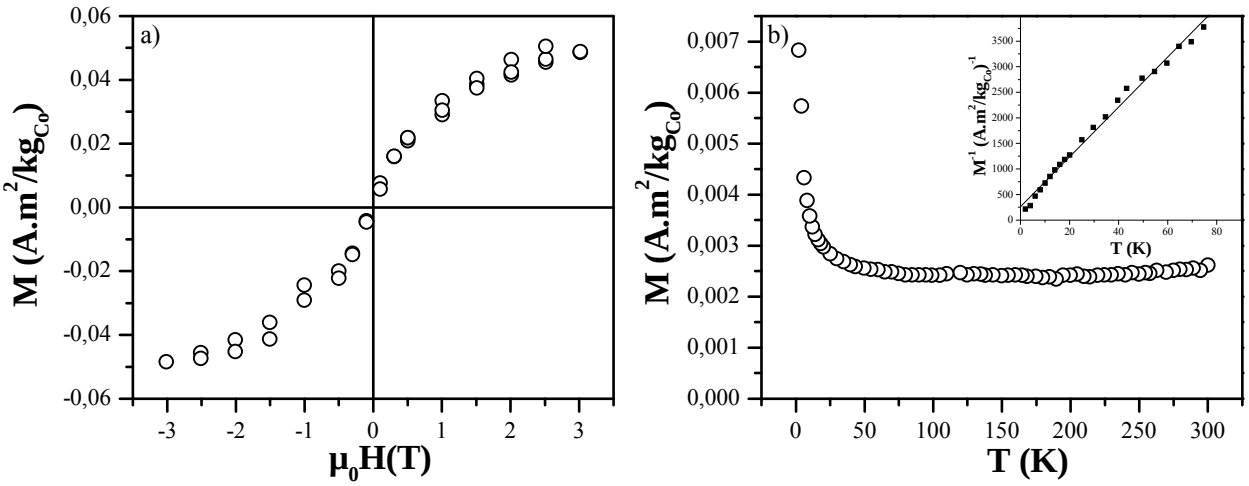


Figure II.29. a) Cycle d'hystérésis mesuré à T = 2 K et **b)** courbe FC sous μ_0H = 0,1 T de $CoSn_2$ obtenu par voie céramique. En insert, l'inverse de l'aimantation et l'écart par rapport à la loi de Curie-Weiss.

L'insert de la figure II.29.b montre une variation linéaire de M^{-1} à basse température, après soustraction de la composante ferromagnétique, qui suit une loi de Curie-Weiss de type $M^{-1} = \frac{T}{C} + \frac{\theta}{C}$ où C représente la constante de Curie et θ la température de Weiss. La température de Weiss (θ = -5,3 K) ainsi obtenue par régression linéaire indique une faible interaction antiferromagnétique.

On a pu ainsi montrer, grâce à l'étude des propriétés magnétiques de $CoSn_2$ synthétisé par voie céramique, que le composé obtenu présente une très faible composante ferromagnétique associée à du cobalt métallique n'ayant pas réagi et que la composante paramagnétique, majoritaire, est intrinsèque au composé $CoSn_2$.

II-3- Synthèse et caractérisation de $NbSn_2$

II-3-1- Synthèse de la phase

La synthèse de la phase $NbSn_2$ est effectuée à l'état solide, en tube scellé sous vide, et par traitement thermique adapté, comme le montre la figure II.30, en respectant la température de décomposition de la phase (835 °C). Les précautions nécessaires (montée lente de la température et palier à 240 °C) ont été respectées. Le refroidissement a été effectué à l'intérieur du four éteint.

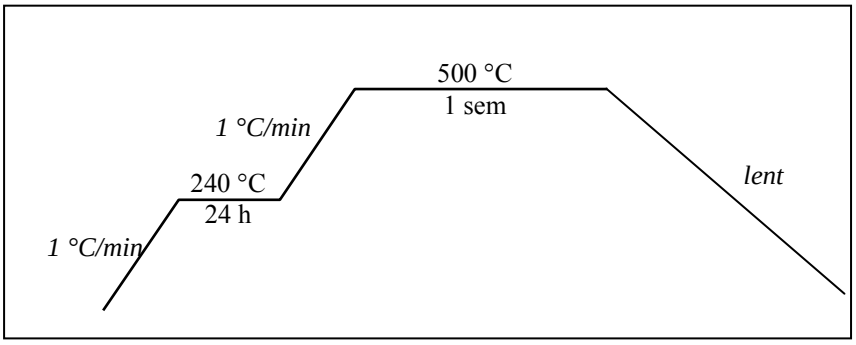


Figure II.30. Profil de température utilisé pour la synthèse de $NbSn_2$.

II-3-2- Caractérisation de $NbSn_2$

II-3-2-1- Caractérisation structurale par DRX

Après un broyage dans un mortier en agate, la phase a été caractérisée par DRX. L'existence de traces d'étain a été mise en évidence ainsi qu'une impureté qui n'a pu être caractérisée avec la base de données JCPDS (figure II.31).

L'étain a été éliminé par un traitement dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique à 5 M pendant une durée de 24h. Après le traitement par HCl, les cristaux ont été lavés dans un Büchner à trois reprises, d'abord avec de l'eau distillée (50 mL), ensuite par un volume équivalent d'éthanol à 99%. La poudre ainsi récupérée a été séchée dans un Büchi à 120°C pendant 2h sous vide. L'étain en excès a été éliminé selon l'équation suivante :

$$Sn_{(s)} + 2HCl_{(aq)} \rightarrow SnCl_{2(aq)} + H_{2(g)}$$

L'élimination de l'excès d'étain a ensuite été vérifiée par DRX (figure II.31). Après traitement, les pics relatifs à l'étain ont disparu mais ceux de l'impureté sont toujours présents. Ce traitement montre que $NbSn_2$ est un composé stable en milieu aqueux. Ce dernier ne s'est ni décomposé ni oxydé et les paramètres de maille sont en bon accord avec ceux de la littérature (tableau II.24). On peut cependant remarquer que la taille des domaines cohérents des particules augmente légèrement après le traitement par HCl. Ceci peut être dû au séchage en Büchi à 120 °C.

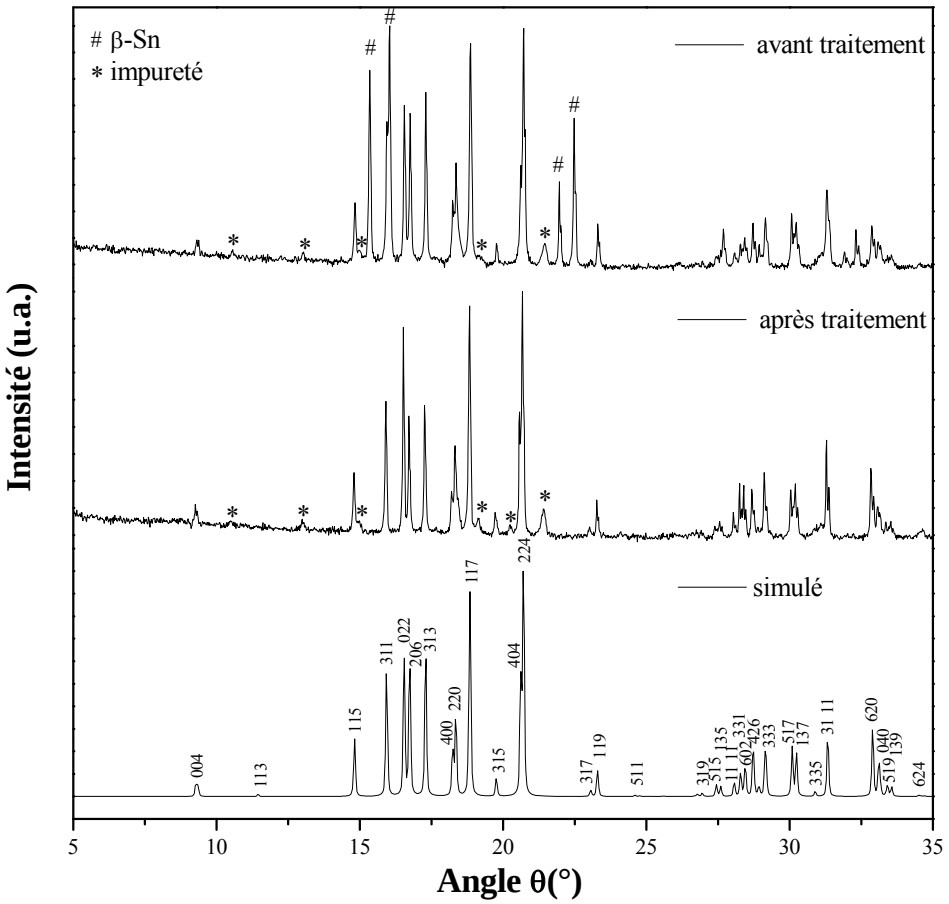


Figure II.31. Comparaison entre les diffractogrammes expérimentaux, avant et après traitement par HCl, et simulé de la phase $NbSn_2$ ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,5418 Å).

$NbSn_2$	Groupe d'espace	Paramètres de maille			Domaines cohérents (Å)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	
avant traitement		9,857 (9)	5,646 (6)	19,124 (15)	1047 (17)
après traitement	*Fddd*	9,869 (3)	5,653 (2)	19,144 (6)	1122 (19)
[170]		9,8600 (1)	5,6477 (1)	19,1270 (1)	-

Tableau II.24. Données cristallographiques de $NbSn_2$ avant et après traitement par HCl.

II-3-2-2- Caractérisation texturale par MEB

Les photographies MEB de $NbSn_2$ avant et après traitement par HCl sont rassemblées sur la figure II.32. Les deux clichés MEB rendent compte d'une grande polydispersité de la phase. Les particules obtenues après traitement par HCl sont légèrement plus grosses (≈ 20 µm) qu'avant traitement (≈ 15 µm), ceci étant sûrement dû à un effet de croissance cristalline et/ou à une agglomération des particules lors du séchage en Büchi à 120 °C.

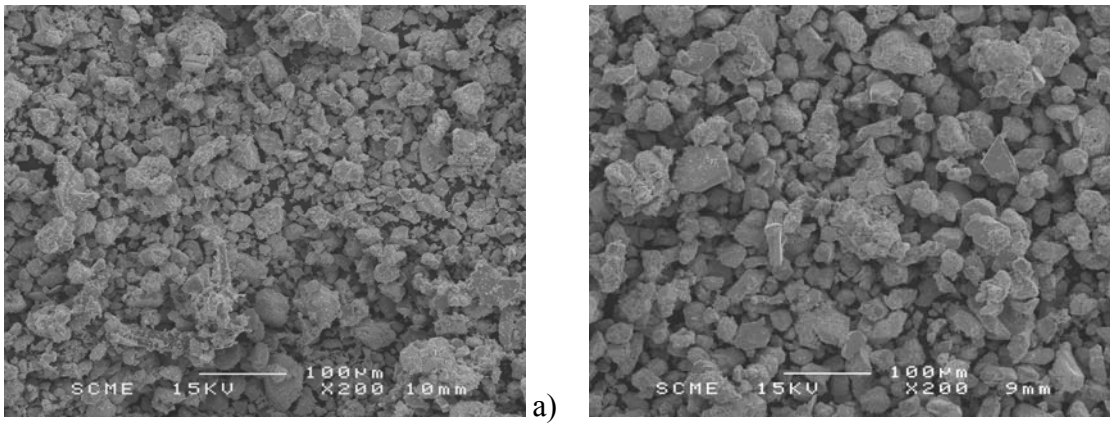


Figure II.32. Photographies MEB de $NbSn_2$ **a)** avant et **b)** après traitement par HCl.

II-3-2-3- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn

Le spectre de $NbSn_2$ enregistré à température ambiante est constitué de deux pics d'amplitudes différentes (figure II.33). Ces deux pics traduisent l'existence d'éclatements quadripolaires importants alors que l'asymétrie suggère une contribution supplémentaire à environ 3 $mm.s^{-1}$.

En accord avec les données cristallographiques (tableau II.9), nous avons considéré deux doublets pour les deux sites d'étain dans $NbSn_2$ et un doublet supplémentaire pour la contribution à environ 3 $mm.s^{-1}$. Les composantes les plus intenses correspondent aux deux sites cristallographiques d'étain dans $NbSn_2$. L'ajustement des données expérimentales a été effectué en contraignant les largeurs de raies à mi-hauteur et les contributions relatives de ces deux composantes à être égales. Les valeurs des déplacements isomériques sont caractéristiques de Sn^0 (tableau II.25). Les valeurs des éclatements quadripolaires traduisent une forte distorsion de la densité électronique autour des sites d'étain due à l'asymétrie des environnements structuraux (figure II.7). Cette approche nous permet de caractériser les deux

types d'étain présents dans $NbSn_2$, contrairement à l'approche de Sitek *et al.* qui n'ont considéré qu'un seul site moyen [202].

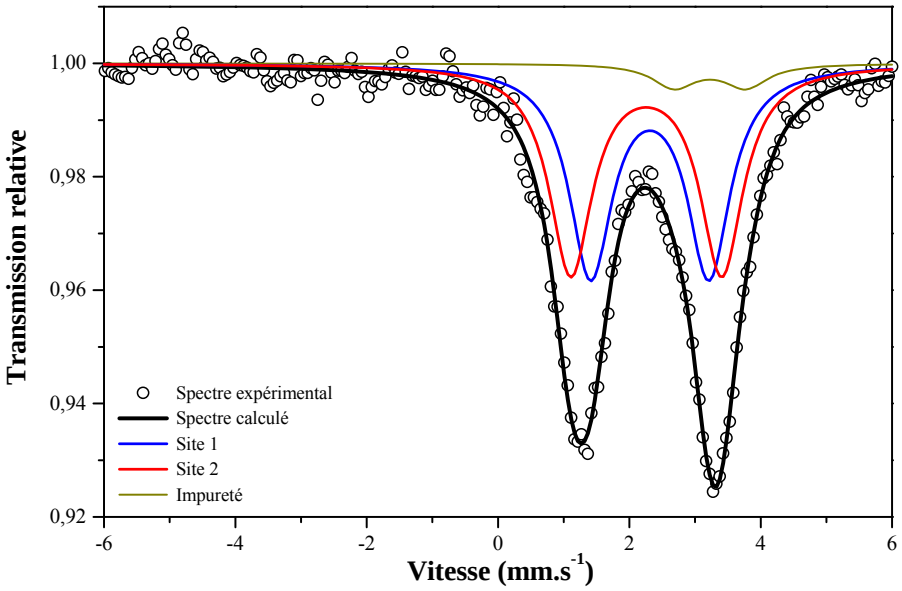


Figure II.33. Spectre Mössbauer enregistré à température ambiante de $NbSn_2$.

Le déplacement isomérique de la troisième composante est caractéristique de l'étain au degré d'oxydation +2 qui devrait appartenir à la phase non identifiée par DRX. Cette impureté peut provenir de la formation d'un oxyde mixte lors de la synthèse dans le tube en silice.

Phase	Site	δ (mm.s^{-1})	Δ (mm.s^{-1})	2Γ (mm.s^{-1})	C.R. (%)	χ^2
	Sn1 : 16e	2,21 (5)	1,80 (6)	0,79 (6)	47,5	
$NbSn_2$	Sn2 : 16g	2,16 (5)	2,30 (6)	0,79 (6)	47,5	0,48
	Impureté	3,13 (13)	1,10 (9)	0,80 (3)	5	
[202]	Sn : 16e/16g	2,18	1,97	0,86	100	-

Tableau II.25. Paramètres Mössbauer de ^{119}Sn du spectre de $NbSn_2$ enregistré à température ambiante : déplacement isomérique relatif à $BaSnO_3$ (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur de raie à mi-hauteur (2Γ), contribution relative (C.R.) et contrôle de la qualité de l'ajustement (χ^2).

II-4- Synthèse et caractérisation des phases du système Ni-Sn

II-4-1- Synthèse des phases

Les phases Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT ont été obtenues par synthèse directe en tube scellé sous vide et Ni_3Sn_4 en nacelle sous atmosphère contrôlée. L'étude du diagramme d'équilibre des phases (figure II.8) nous a permis d'établir les programmes de température adéquats afin d'éviter une transformation allotropique dans les cas de Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT, ou une décomposition dans le cas de Ni_3Sn_4 (figure II.34).

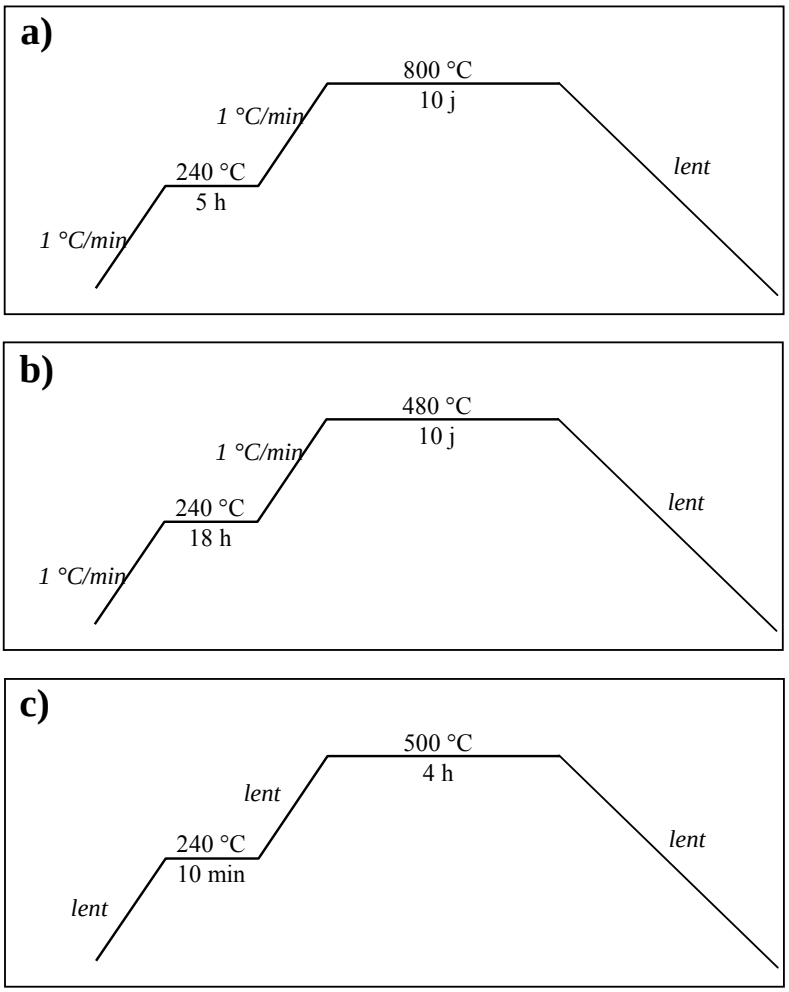


Figure II.34. Profils de température utilisés pour la synthèse de **a)** Ni_3Sn BT en tube scellé, **b)** Ni_3Sn_2 BT en tube scellé et **c)** Ni_3Sn_4 en nacelle sous atmosphère contrôlée.

Des montées en température lentes ont encore une fois été imposées ainsi qu'un palier à 240 °C. Le refroidissement est, dans tous les cas, effectué en éteignant le four contenant le

produit synthétisé. On peut remarquer que l'utilisation d'une nacelle sous atmosphère contrôlée permet de réduire considérablement le temps de synthèse. Des tests en tubes scellés ont été effectués dans le cas de Ni_3Sn_4 conduisant à la formation d'une quantité non négligeable de SnO_2 visible par DRX. Ceci est sans doute dû à la réaction de l'étain (en quantité importante) avec les tubes de silice.

Ces différents matériaux ont aussi été synthétisés par broyage mécanique. Le temps de broyage effectif pour les composés Ni_3Sn et Ni_3Sn_2 a été de 35 heures. Pour Ni_3Sn_4, il a été de 40 heures.

II-4-2- Caractérisation des phases

II-4-2-1- Caractérisation structurale par DRX

- Ni_3Sn

Les diffractogrammes des phases Ni_3Sn sont représentés sur la figure II.35. La comparaison du diagramme expérimental de la synthèse en tube scellé sous vide et du diagramme simulé montre que toutes les raies de diffraction, indexées dans le groupe d'espace $P6_3/mmc$, sont représentatives de la forme basse température du composé Ni_3Sn, de maille hexagonale. Aucune autre phase n'a été détectée, le produit est homogène et monophasé.

Dans le cas de la mécanosynthèse, il est possible d'indexer le diffractogramme avec les deux phases allotropiques de Ni_3Sn. Le fait d'obtenir un mélange de deux phases allotropiques par mécanosynthèse a déjà été observé pour Mg_2Sn où les phases cubique et orthorhombique ont été mises en évidence par DRX [203,204]. La phase orthorhombique est une phase haute pression qui est complètement formée après un temps de broyage assez important [130,205]. Cette phase orthorhombique n'apparaît qu'après formation de la phase cubique, car la mécanosynthèse est une technique très énergétique. Cela montre que le temps de broyage utilisé ici a été trop long pour synthétiser la seule phase Ni_3Sn BT.

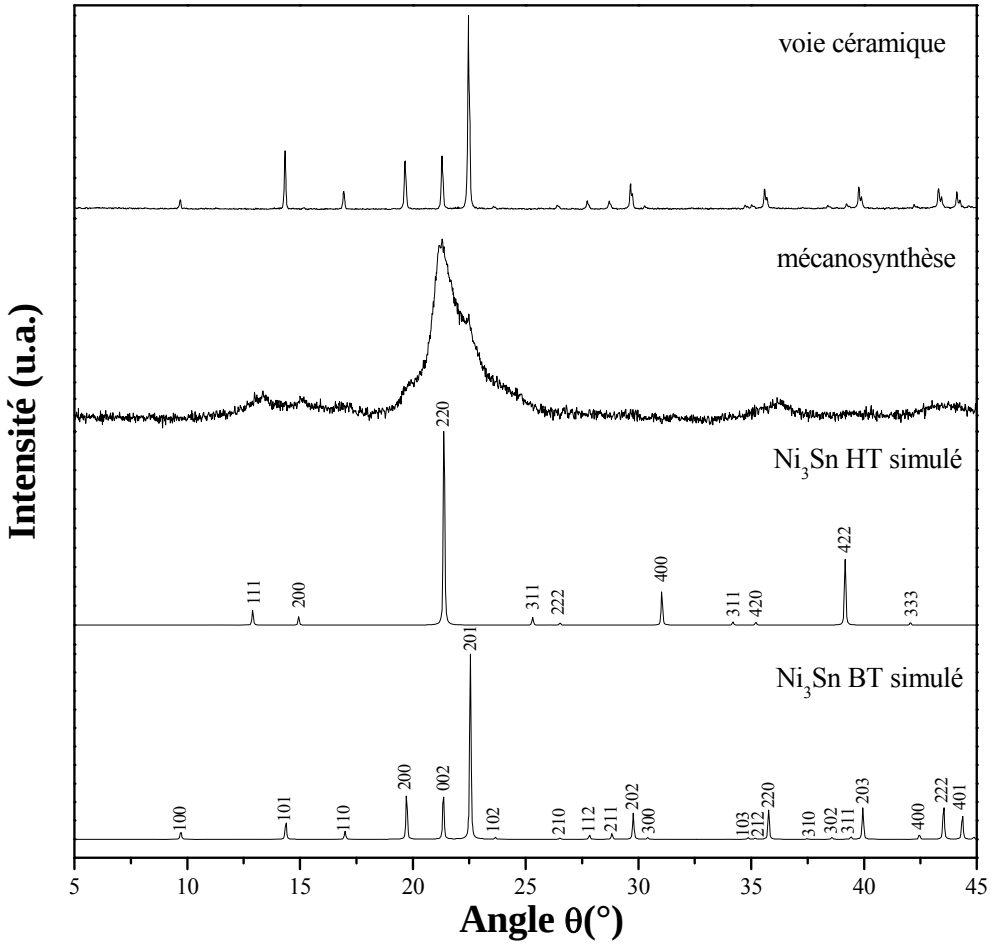


Figure II.35. Comparaison entre les diffractogrammes expérimentaux et simulés des phases Ni_3Sn ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,5418 Å).

Les valeurs des paramètres de maille de Ni_3Sn obtenu par voie céramique sont identiques aux valeurs reportées dans la littérature (tableau II.26). De même, pour les phases obtenues par mécanosynthèse ces valeurs sont proches de celles de la littérature (tableau II.26), les faibles différences observées pour Ni_3Sn BT pourraient s'expliquer par l'existence d'un domaine de composition variant d'environ 1% en étain (écart à la stœchiométrie).

Les largeurs de raies des deux diagrammes expérimentaux permettent d'évaluer la taille moyenne des domaines cohérents. Le produit synthétisé par voie céramique est bien cristallisé avec des tailles moyennes de cristallites de 1183 (10) Å. Les phases obtenues par mécanosynthèse semblent être nanostructurées et/ou amorphes à la vue des pics principaux très élargis et de la forme de la ligne de base avec des tailles moyennes de 21 (1) et 52 (2) Å respectivement pour Ni_3Sn BT et HT.

Synthèse	Phase	Groupe d'espace	Paramètres de maille a (Å)	c (Å)	Domaines cohérents (Å)
voie céramique	Ni_3Sn BT	$P6_3/mmc$	5,295 (2)	4,246 (1)	1183 (10)
mécanosynthèse	Ni_3Sn BT	$P6_3/mmc$	5,269 (10)	4,234 (10)	21 (1)
	Ni_3Sn HT	$Fm\bar{3}m$	5,979 (8)	5,979	52 (2)
[180]	Ni_3Sn BT	$P6_3/mmc$	5,295 (7)	4,247 (1)	-
[181]	Ni_3Sn HT	$Fm\bar{3}m$	5,98	5,98	-

Tableau II.26. Données cristallographiques des différentes phases Ni_3Sn synthétisées.

- Ni_3Sn_2

La figure II.36 regroupe les spectres expérimentaux et simulés des phases Ni_3Sn_2 BT et HT. Pour la phase synthétisée par voie céramique, on peut indexer toutes les raies de diffraction dans le groupe d'espace *Pnma*. Ceci montre que la phase obtenue est Ni_3Sn_2 BT avec des paramètres de maille proches de ceux de la littérature (tableau II.27). La faible largeur à mi-hauteur des raies de diffraction donne une assez grande taille des domaines cohérents, ce qui indique une bonne cristallinité de la phase.

Le diffractogramme de la phase obtenue par mécanosynthèse est caractéristique de la phase Ni_3Sn_2 HT. En effet, même s'il semble difficile de pouvoir différencier les deux phases allotropiques de Ni_3Sn_2 à l'aide des pics de diffraction les plus intenses, on peut toutefois noter l'absence des autres pics de diffraction de Ni_3Sn_2 BT, de faibles intensités, et résultant de l'abaissement de symétrie lors de la transformation allotropique (passage du groupe d'espace $P6_3/mmc$ à *Pnma*). Donc, comme dans le cas de Ni_3Sn, la phase haute température apparaît mais cette fois-ci le matériau est monophasé. Ceci montre que le temps de broyage a été assez long pour obtenir une seule phase comme dans le cas de Mg_2Sn [130,205]. Les paramètres de maille sont légèrement inférieurs à ceux de la littérature (tableau II.27). Comme le domaine d'existence de la phase Ni_3Sn_2 HT est de 7,5 % en étain à 500 °C [86], on peut penser que la phase obtenue est légèrement hors stœchiométrie. De plus, la phase est nanostructurée avec une taille moyenne des domaines cohérents de 104 (2) Å.

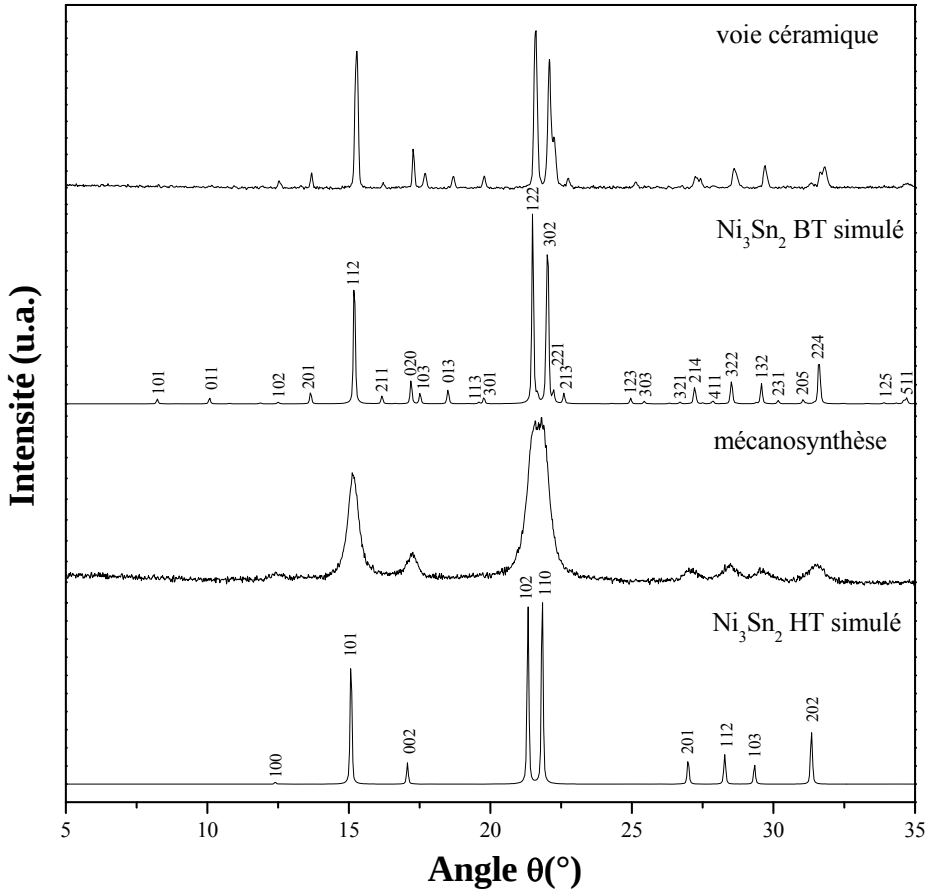


Figure II.36. Comparaison entre les diffractogrammes expérimentaux et simulés des phases Ni_3Sn_2 ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,5418 Å).

Synthèse	Phase	Groupe d'espace	Paramètres de maille			Domaines cohérents (Å)
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	
voie céramique	Ni_3Sn_2 BT	*Pnma*	7,114 (3)	5,200 (3)	8,156 (7)	717 (12)
[160]	Ni_3Sn_2 BT	*Pnma*	7,1240 (9)	5,1970 (4)	8,1562 (7)	
mécanosynthèse	Ni_3Sn_2 HT	$P6_3/mmc$	4,135 (7)	4,135	5,206 (7)	104 (2)
[160]	Ni_3Sn_2 HT	$P6_3/mmc$	4,146	4,146	5,253	

Tableau II.27. Données cristallographiques des différentes phases Ni_3Sn_2 synthétisées.

- Ni_3Sn_4

Les différents diffractogrammes expérimentaux et simulé de Ni_3Sn_4 sont représentés à la figure II.37 et montrent que toutes les raies de diffraction peuvent être indexées dans le groupe d'espace *C2/m* et par conséquent que les matériaux obtenus sont monophasés.

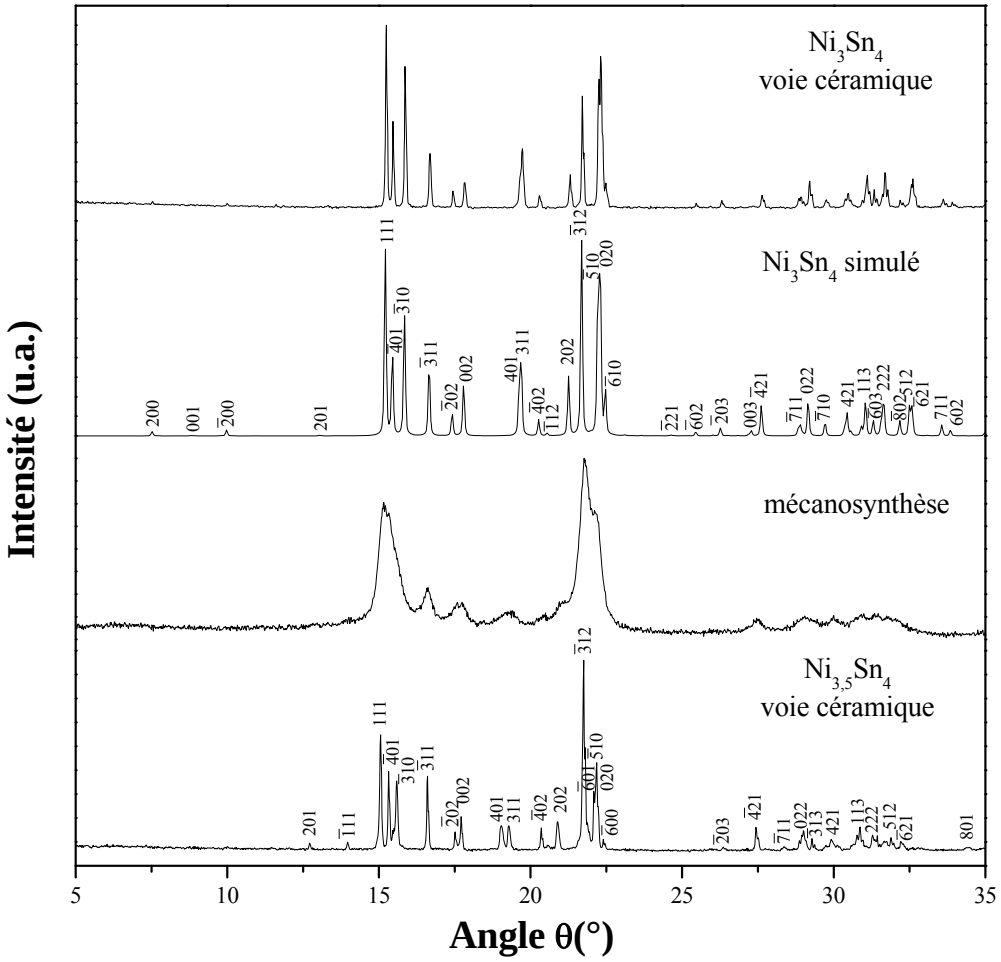


Figure II.37. Comparaison entre les diffractogrammes expérimentaux et simulé de la phase Ni_3Sn_4 ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,5418 Å).

Comme précédemment, on obtient une phase très bien cristallisée par voie céramique avec une taille moyenne des domaines cohérents de 1444 (21) Å, alors que la phase obtenue par mécanosynthèse est nanostructurée et légèrement amorphe avec une taille moyenne des domaines cohérents de 113 (2) Å. Les paramètres de maille de la phase obtenue par voie céramique sont en bon accord avec la littérature alors que ceux de la phase obtenue par mécanosynthèse sont différents (tableau II.28). En effet, on peut remarquer que les valeurs de a et b sont supérieures à celles de ces paramètres pour Ni_3Sn_4 alors que la valeur de β est inférieure à celle obtenue pour Ni_3Sn_4.

Les variations des paramètres de maille de $Ni_{3+x}Sn_4$ en fonction de x ($0 < x \leq 0,7$) ont été étudiées par Furuseth et Fjellvåg [206]. Ces auteurs ont montré que les paramètres a, b et β varient significativement en fonction de x alors que c reste constant (figure II.38). En

reportant les valeurs des paramètres de maille de la phase obtenue par mécanosynthèse sur la figure II.38, on obtient la composition $Ni_{3,48}Sn_4$.

Synthèse	Phase	Groupe d'espace	Paramètres de maille				Domaines cohérents (Å)
			a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	
voie céramique	Ni_3Sn_4	*C2/m*	12,193 (11)	4,063 (2)	5,221 (3)	105,24 (4)	1444 (21)
[182]	Ni_3Sn_4	*C2/m*	12,214 (6)	4,060 (2)	5,219 (3)	105,0 (1)	-
mécanosynthèse	$Ni_{3,48}Sn_4$	*C2/m*	12,408 (14)	4,087 (12)	5,222 (27)	103,84 (19)	113 (2)
voie céramique	$Ni_{3,5}Sn_4$	*C2/m*	12,412 (6)	4,083 (1)	5,214 (1)	103,62 (16)	1091 (15)

Tableau II.28. Données cristallographiques des différentes phases Ni_3Sn_4 synthétisées.

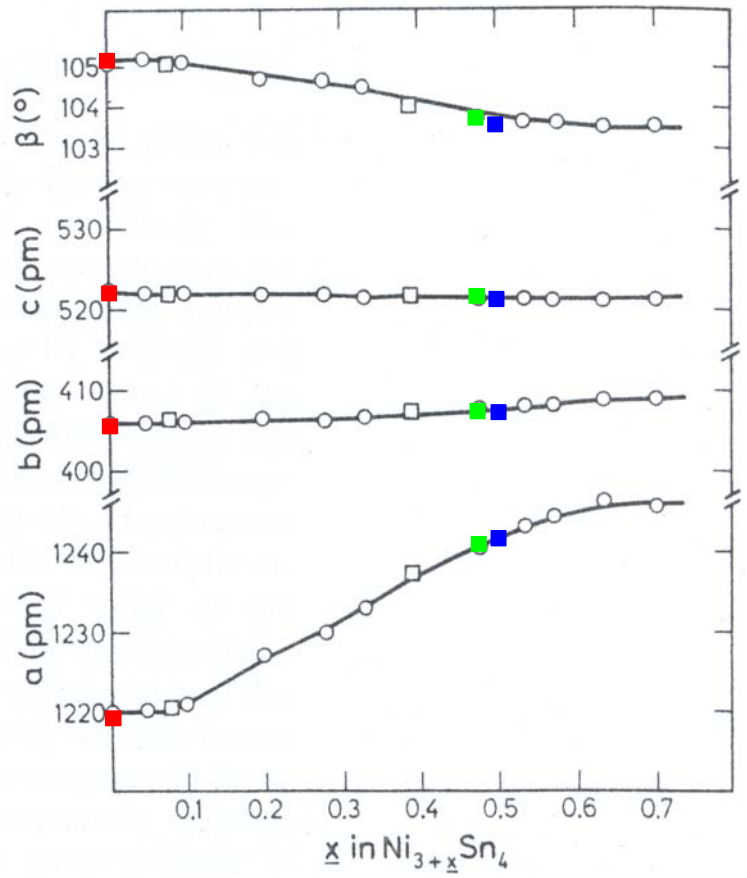


Figure II.38. Variations des paramètres de maille de $Ni_{3+x}Sn_4$ en fonction de x [206]. Paramètres de maille de Ni_3Sn_4 obtenu par voie céramique (rouge), par mécanosynthèse (vert) et de $Ni_{3,5}Sn_4$ obtenu par voie céramique (bleu).

Pour confirmer ce résultat, une synthèse en nacelle sous atmosphère contrôlée de la phase ayant comme stœchiométrie $Ni_{3,5}Sn_4$ a été effectuée. La variation de la composition

s'explique par le remplissage partiel des sites 2c par des atomes de nickel, vides lorsque la stœchiométrie Ni_3Sn_4 est respectée (figure II.39). $Ni_{3+x}Sn_4$ peut être décrit comme une phase ayant une structure proche de CoGe dont les sites 2c sont totalement remplis [176]. Le remplissage de ces sites a pour conséquence de modifier le diffractogramme expérimental (figure II.37) où l'on voit par exemple que les raies (401) et (311) se séparent nettement. Les paramètres de maille de $Ni_{3,5}Sn_4$ sont identiques à ceux obtenus par Furuseth et Fjellvåg [206] (figure II.38) et sont proches des paramètres de la phase obtenue par mécanosynthèse (tableau II.28) qui présente donc bien une stœchiométrie proche de $Ni_{3,48}Sn_4$.

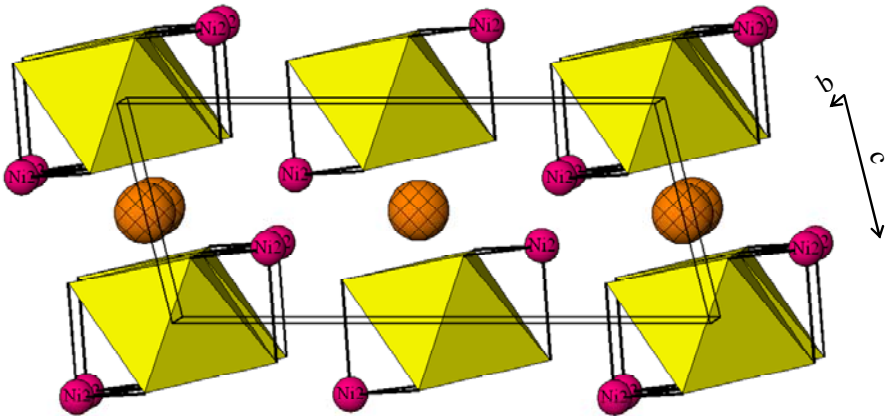


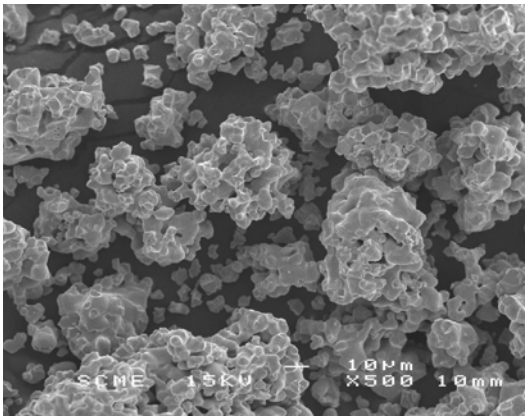
Figure II.39. Structure de $Ni_{3+x}Sn_4$ (projection suivant [010]). Les sphères orange représentent les positions des sites lacunaires 2c.

II-4-2-2- Caractérisation texturale par microscopie électronique

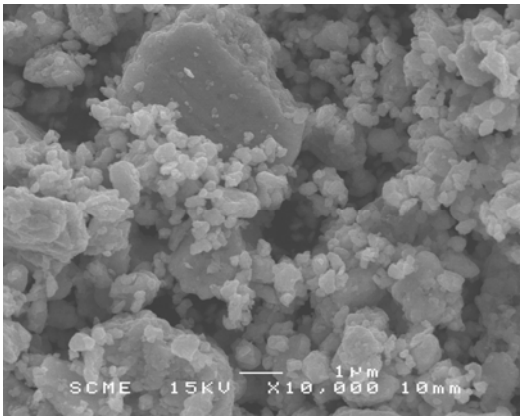
Les photographies MEB des phases Ni_3Sn, Ni_3Sn_2 et Ni_3Sn_4 obtenues par voie céramique et par mécanosynthèse sont rassemblées sur les figures II.40, II.41 et II.42. Les figures II.42.c et II.42.d représentent des clichés HRMET de la phase $Ni_{3,48}Sn_4$ obtenue par mécanosynthèse.

Dans un premier temps, on peut s'apercevoir que les particules obtenues lors des synthèses par voie céramique se présentent sous forme d'agglomérats de particules primaires (figures II.40.a, II.41.a et II.42.a). De plus, la taille des agglomérats obtenus par synthèse en nacelle sous atmosphère contrôlée (figure II.42.a) est d'environ 15 µm, alors que celle des agglomérats obtenus en tube scellé sous vide (figure II.40.a et II.41.a) est d'environ 30 µm. Ces observations montrent que la diminution du temps de synthèse avec la technique sous

atmosphère contrôlée permet de réduire la croissance cristalline et/ou l'agglomération des particules.

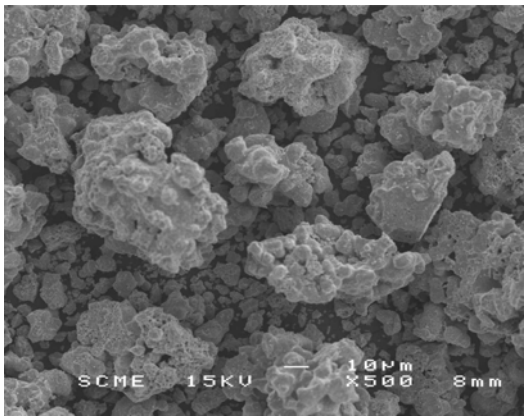


a)

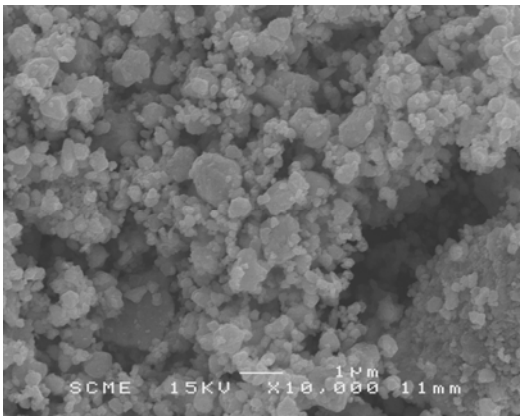


b)

Figure II.40. Photographies MEB de **a)** Ni_3Sn BT obtenu par voie céramique et **b)** Ni_3Sn obtenu par mécanosynthèse.



a)



b)

Figure II.41. Photographies MEB de **a)** Ni_3Sn_2 BT obtenu par voie céramique et **b)** Ni_3Sn_2 HT obtenu par mécanosynthèse.

Les matériaux obtenus par mécanosynthèse sont constitués d'agglomérats de particules dont la taille est plus petite que pour les synthèses par voie céramique (figure II.40.b, II.41.b et II.42.b). La taille de ces agglomérats, pour les trois phases, est de l'ordre du micromètre. Les clichés HRMET (figure II.42.c et II.42.d) montrent que ces agglomérats sont composés de particules primaires, dont la taille ne dépasse pas 300 nm, plus ou moins bien cristallisées.

Toutes ces remarques sont en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X. En effet, les conditions de synthèse influent sur la texture et la taille des particules.

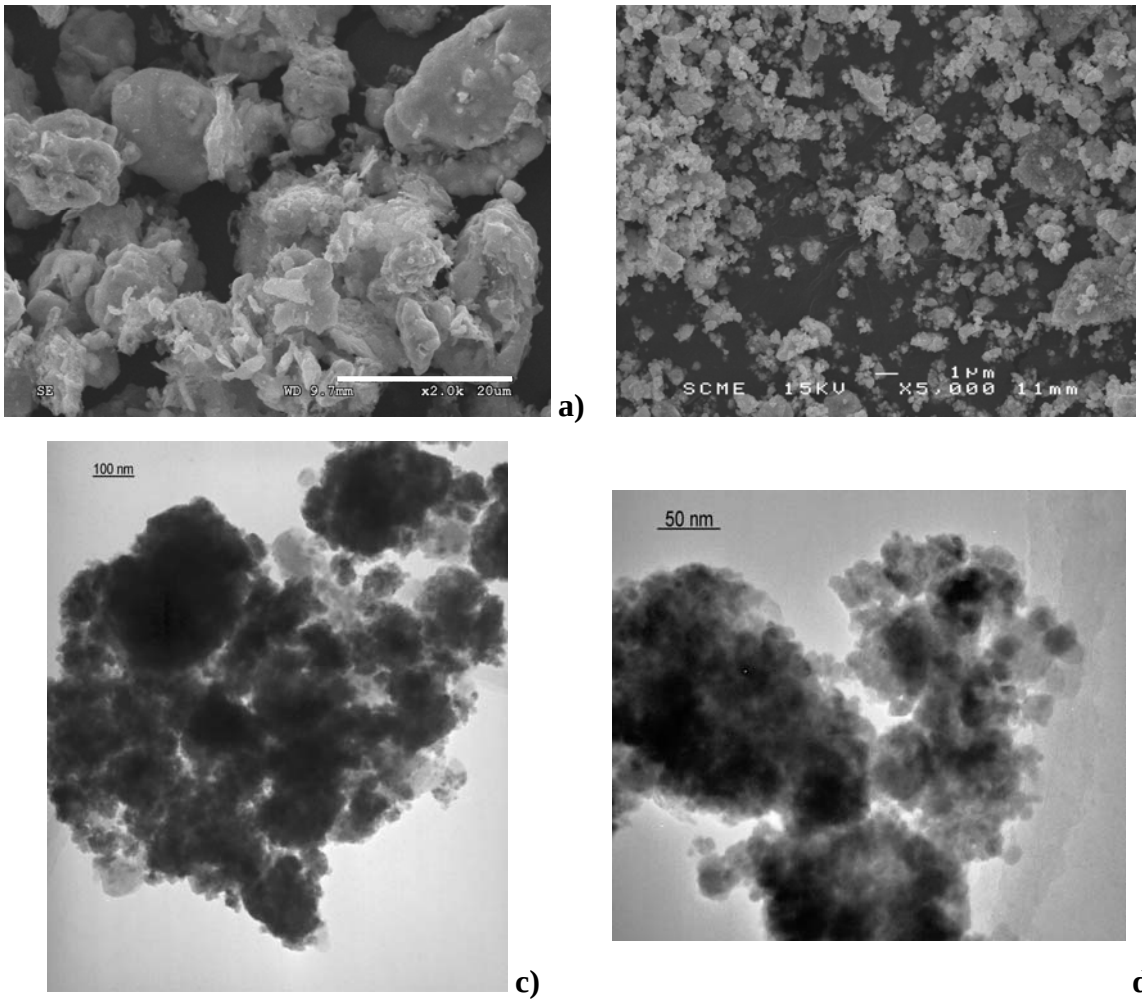


Figure II.42. Photographies MEB de **a)** Ni_3Sn_4 obtenu par voie céramique, **b)** $Ni_{3,48}Sn_4$ obtenu par mécanosynthèse et **c)** et **d)** photographies HRMET de $Ni_{3,48}Sn_4$ obtenu par mécanosynthèse.

II-4-2-3- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn

♦ Caractérisation des phases obtenues par voie céramique

La figure II.43 regroupe les spectres Mössbauer des phases synthétisées par voie céramique. Les paramètres hyperfins (déplacement isomérique, éclatement quadripolaire et largeur de raie) obtenus par ajustements de fonctions lorentziennes sur les spectres expérimentaux sont rassemblés dans le tableau II.29.

Le spectre Mössbauer de ^{119}Sn de Ni_3Sn BT obtenu par voie céramique présente un seul pic qui a été traité à partir d'un singulet, en accord avec la symétrie de l'unique site cristallographique de l'étain (figure II.9.b). La phase obtenue est donc pure et la valeur du

déplacement isomérique rend compte de l'étain au degré d'oxydation 0 dans Ni_3Sn BT (tableau II.29). Il est à noter qu'aucune valeur de paramètres hyperfins n'a pu être trouvée dans la littérature en ce qui concerne cette phase basse température.

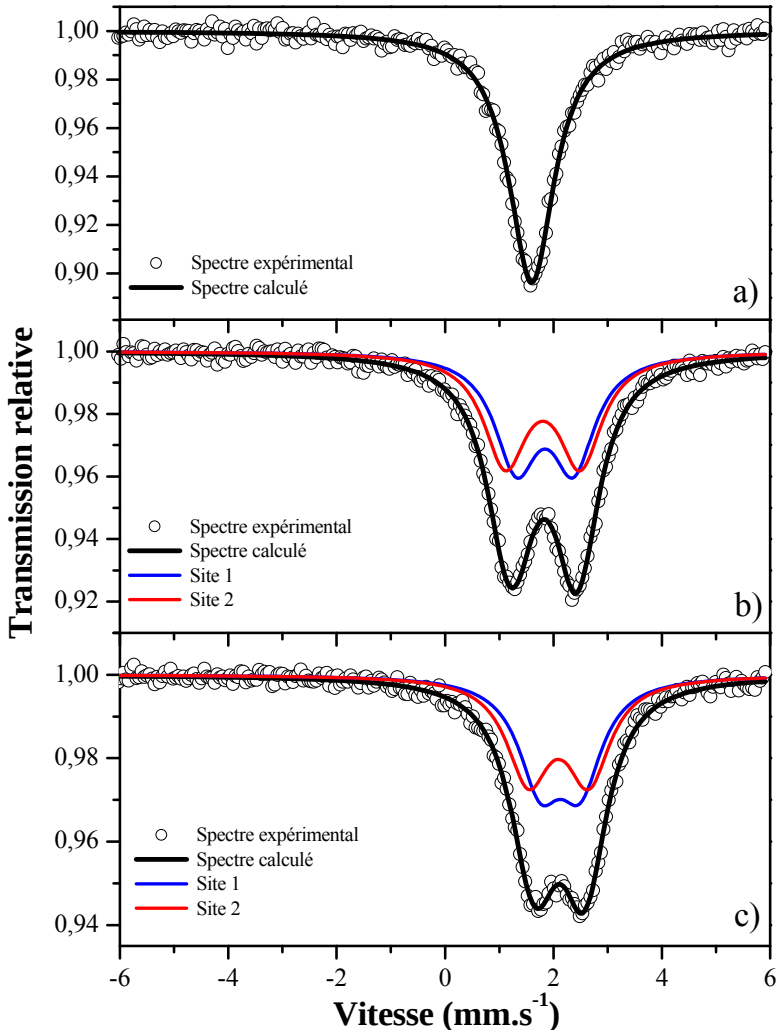


Figure II.43. Spectres Mössbauer enregistrés à température ambiante de **a)** Ni_3Sn BT, **b)** Ni_3Sn_2 BT et **c)** Ni_3Sn_4 synthétisés par voie céramique.

Pour Ni_3Sn_2 BT, le spectre Mössbauer de ^{119}Sn est formé d'un doublet légèrement asymétrique. En accord avec l'existence de deux sites cristallographiques d'étain (tableau II.12), deux sous-spectres ont été ajustés sur les données expérimentales en imposant des largeurs de raies et des contributions relatives égales (Sn(1) : 4c et Sn(2) : 4c), ont été ajustés sur les données expérimentales. Aucune impureté n'a été décelée. Les valeurs des déplacements isomériques sont caractéristiques de Sn^0 et les valeurs des éclatements quadripolaires indiquent une distorsion importante de la densité électronique autour des deux sites d'étain. La différence significative entre les deux valeurs d'éclatement quadripolaire

permet de distinguer les deux types d'environnement autour de l'étain (figure II.11). Enfin, les valeurs expérimentales moyennes sont proches de celles obtenues par Mildenberger *et al.* qui n'ont considéré qu'un site moyen [207].

Phase	Site	δ (mm.s^{-1})	Δ (mm.s^{-1})	2Γ (mm.s^{-1})	C.R. (%)	χ^2
Ni_3Sn BT	Sn : 2c	1,51 (3)	/	1,02 (4)	100	0,99
Ni_3Sn_2 BT	Sn(1) : 4c	1,75 (4)	1,06 (8)	0,96 (5)	50	1,00
	Sn(2) : 4c	1,71 (4)	1,38 (8)		50	
[207]	Sn : 4c/4c	1,73	1,11		100	-
Ni_3Sn_4	Sn(1) : 4i	2,04 (4)	0,74 (7)	0,96 (5)	50	1,13
	Sn(2) : 4i	2,00 (4)	1,12 (8)		50	
[195]	Sn(1) : 4i	2,09 (5)	0,73 (2)	0,98 (3)	52	-
	Sn(2) : 4i	2,09 (3)	1,30 (2)	0,91 (3)	48	

Tableau II.29. Paramètres Mössbauer de ^{119}Sn des spectres enregistrés à température ambiante pour les phases Ni_3Sn BT, Ni_3Sn_2 BT et Ni_3Sn_4 synthétisées par voie céramique : déplacement isomérique relatif à $BaSnO_3$ (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur de raie à mi-hauteur (2Γ), contribution relative (C.R.) et contrôle de la qualité des ajustements (χ^2).

Comme pour Ni_3Sn_2 BT, le spectre Mössbauer de ^{119}Sn de Ni_3Sn_4 enregistré à température ambiante est formé d'un doublet asymétrique et a été analysé en tenant compte des deux sites cristallographiques de l'étain dans Ni_3Sn_4 (figure II.13). La phase ne présente aucune trace d'impureté et les paramètres hyperfins ont été évalués en imposant aux largeurs de raies et aux contributions relatives des deux sous-spectres à être égales. Les valeurs des déplacements isomériques sont caractéristiques de Sn^0 et les valeurs des éclatements quadripolaires traduisent la différence d'asymétrie entre les deux sites cristallographiques de l'étain (tableau II.29). Les valeurs des paramètres hyperfins sont en bon accord avec les valeurs obtenues par Reno *et al.* [195].

♦ Caractérisation des phases obtenues par mécanosynthèse

La figure II.44 regroupe les spectres Mössbauer de ^{119}Sn enregistrés à température ambiante des phases obtenues par mécanosynthèse. Les valeurs des paramètres hyperfins (déplacement isomérique, éclatement quadripolaire et largeur de raie) obtenus à partir de ces spectres sont rassemblées dans le tableau II.30.

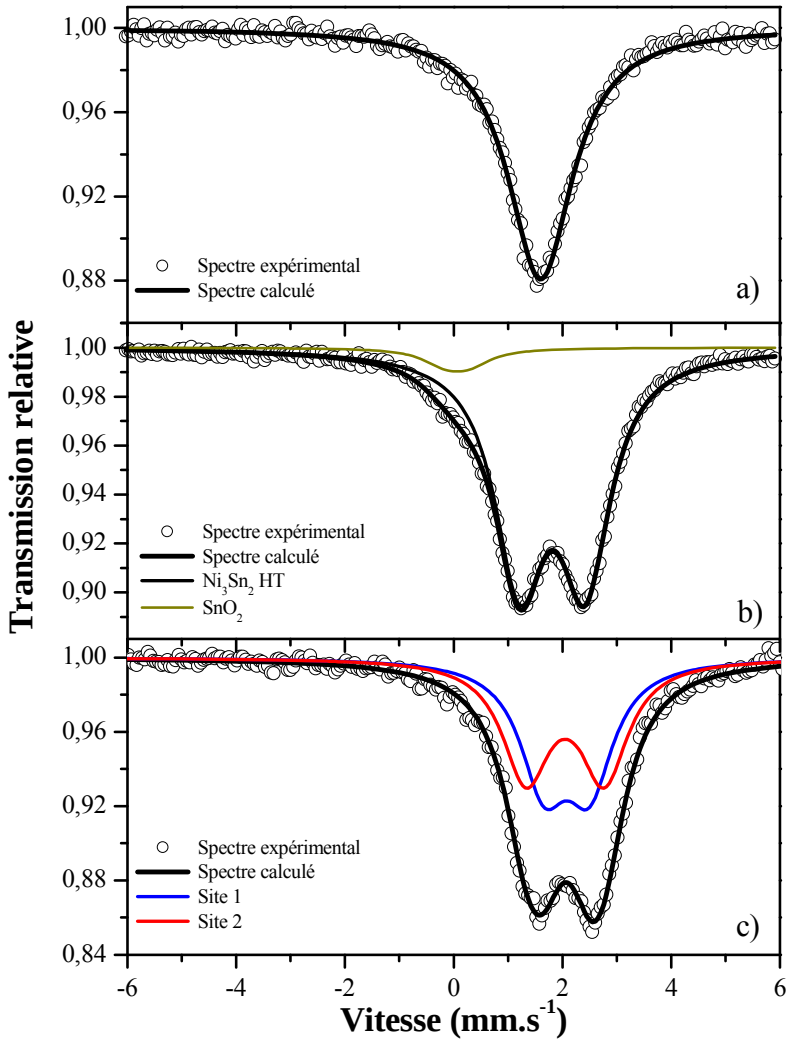


Figure II.44. Spectres Mössbauer enregistrés à température ambiante de **a)** Ni_3Sn, **b)** Ni_3Sn_2 HT et **c)** $Ni_{3,48}Sn_4$ obtenus par mécanosynthèse.

Le spectre Mössbauer de ^{119}Sn de Ni_3Sn obtenu par mécanosynthèse est formé, comme dans le cas de Ni_3Sn BT, par un seul pic qui a été ajusté à l'aide d'un singulet. Cependant, on a vu lors de la caractérisation par DRX que le composé était formé des deux phases allotropiques de Ni_3Sn (figure II.35). Les structures de ces deux phases montrent des environnements différents pour l'étain mais très symétriques (figures II.9.b et II.10.b). De plus, la valeur du déplacement isomérique obtenue pour la phase Ni_3Sn BT obtenue par voie céramique (tableau II.29) est identique à celle obtenue par Silver *et al.* [191] pour la phase Ni_3Sn HT. Il est donc impossible de distinguer les contributions des deux phases. La valeur du déplacement isomérique est ainsi caractéristique de Sn^0 dans Ni_3Sn BT et Ni_3Sn HT (tableau II.30). Toutefois, on peut s'apercevoir que la valeur de la largeur de raie à mi-hauteur est très importante ce qui confirme que le composé obtenu est nanostructuré et/ou amorphe.

Phase	Site	δ (mm.s^{-1})	Δ (mm.s^{-1})	2Γ (mm.s^{-1})	C.R. (%)	χ^2
Ni_3Sn	Sn : 2c/4a	1,51 (3)	/	1,44 (5)	100	1,13
[191]	Sn : 4a	1,52 (3)	/	1,11 (5)	100	-
Ni_3Sn_2 HT	Sn : 2c	1,73 (3)	1,21 (3)	1,12 (4)	94,5	1,22
	SnO_2	-0,03 (6)	0,45 (10)	0,98 (3)	5,5	
[191]	Sn : 2c	1,76 (3)	1,26 (3)	-	100	-
[208]	Sn : 2c	1,80 (4)	1,20 (8)	-	100	-
$Ni_{3,48}Sn_4$	Sn(1) : 4i	1,98 (5)	0,84 (6)	1,06 (5)	50	1,18
	Sn(2) : 4i	1,95 (5)	1,44 (7)		50	
$Ni_{3,5}Sn_4$	Sn(1) : 4i	1,96 (4)	0,76 (5)	0,93 (6)	50	1,07
	Sn(2) : 4i	1,94 (4)	1,46 (5)		50	

Tableau II.30. Paramètres Mössbauer de ^{119}Sn des spectres enregistrés à température ambiante pour les phases Ni_3Sn, Ni_3Sn_2 HT et $Ni_{3,48}Sn_4$ obtenues par mécanosynthèse et pour la phase $Ni_{3,5}Sn_4$ obtenu par voie céramique: déplacement isomérique par rapport à $BaSnO_3$ (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur de raie à mi-hauteur (2Γ), contribution relative (C.R.) et contrôle de la qualité des ajustements (χ^2).

Le spectre Mössbauer de ^{119}Sn enregistré à température ambiante pour Ni_3Sn_2 HT obtenu par mécanosynthèse est formé d'un doublet et d'un épaulement autour de 0 mm.s^{-1}. Cet épaulement est caractéristique de l'oxyde d'étain SnO_2. Le doublet a été ajusté avec une seule composante en accord avec l'existence d'un seul site cristallographique d'étain pour Ni_3Sn_2 HT (tableau II.12). La valeur de l'éclatement quadripolaire est importante (tableau II.30), ce qui est dû à la symétrie non cubique autour de l'étain (figure II.12.b) et à l'occupation partielle des sites 2d, occupés à 50 % par les atomes Ni(2) afin de satisfaire à la stœchiométrie. La valeur du déplacement isomérique, qui est caractéristique de Sn^0 dans Ni_3Sn_2 HT, est légèrement plus faible que celles reportées dans la littérature (tableau II.30). Cette différence pourrait s'expliquer par un écart à la stœchiométrie, comme on a pu le voir par DRX, qui conduit à la modification de la population électronique de l'étain en raison des variations du rapport Ni/Sn.

Dans le cas de $Ni_{3,48}Sn_4$, le spectre Mössbauer de ^{119}Sn enregistré à température ambiante est similaire à celui obtenu pour Ni_3Sn_4 synthétisé par voie céramique et peut être traité avec deux doublets. Ceci confirme la pureté du matériau. Toutefois, la comparaison des tableaux II.29 et II.30 montre que les paramètres hyperfins sont différents. Pour comprendre

ces différences, nous avons enregistré le spectre de $Ni_{3,5}Sn_4$ synthétisé par voie céramique à température ambiante (figure II.45). Les valeurs des paramètres hyperfins sont très proches de celles de la phase obtenue par mécanosynthèse, ce qui montre que l'origine des différences observées est due à la stœchiométrie des phases.

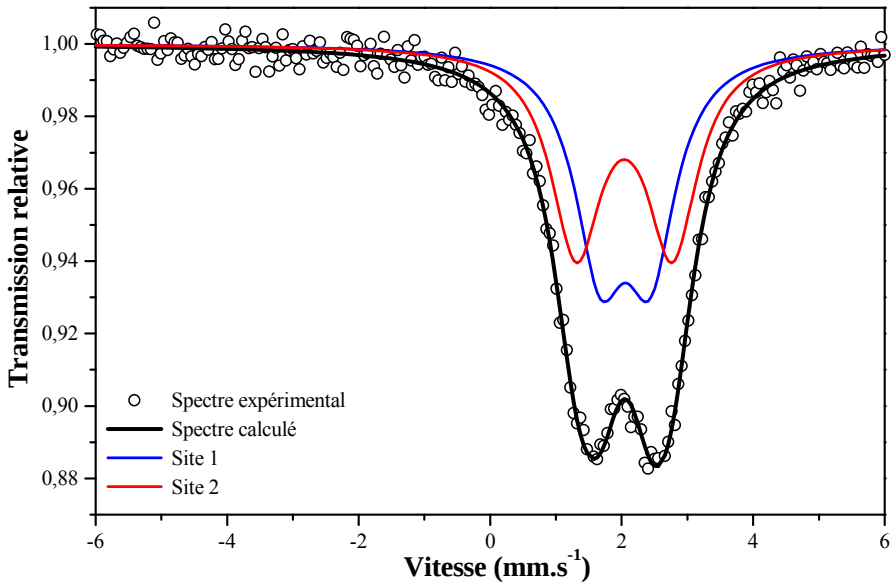


Figure II.45. Spectre Mössbauer enregistré à température ambiante de $Ni_{3,5}Sn_4$ obtenu par voie céramique.

Un calcul *ab initio* des paramètres hyperfins pour différentes compositions $Ni_{3+x}Sn_4$ montre que le déplacement isomérique diminue quand x augmente. On peut interpréter les variations du déplacement isomérique de ^{119}Sn en fonction des populations électroniques 5s, N5s(Sn), et 5p, N5p(Sn), de l'étain à partir de l'expression simplifiée [209] :

$$\delta = N5s(Sn) - 0,1N5p(Sn)$$

Pour $Ni_{3+x}Sn_4$ on observe essentiellement une augmentation de N5p(Sn) en fonction de x qui est donc à l'origine de la diminution du déplacement isomérique. Cette augmentation est due à l'augmentation du transfert électronique entre le nickel et l'étain qui est liée à l'augmentation du nombre de liaisons 3d(Ni)-5p(Sn). L'augmentation des valeurs des éclatements quadripolaires est due à la modification de la densité d'électrons autour des atomes d'étain associée au remplissage partiel des sites lacunaires 2c par les atomes de nickel (figure II.39).

Les valeurs moyennes des déplacements isomériques (la moyenne est effectuée sur les différents sites cristallographiques de l'étain) des phases Ni_xSn_y ont été reportées en fonction

des pourcentages atomiques en étain et en nickel (figure II.46). On peut remarquer que le déplacement isomérique moyen augmente linéairement avec le pourcentage d'étain. Cette augmentation est directement liée à la diminution de N5p(Sn) et dans une moindre mesure à l'augmentation de N5s(Sn). C'est évidemment la diminution du nombre de liaisons 3d(Ni)-5p(Sn) au profit des liaisons 5p(Sn)-5p(Sn) qui est à l'origine de cette augmentation.

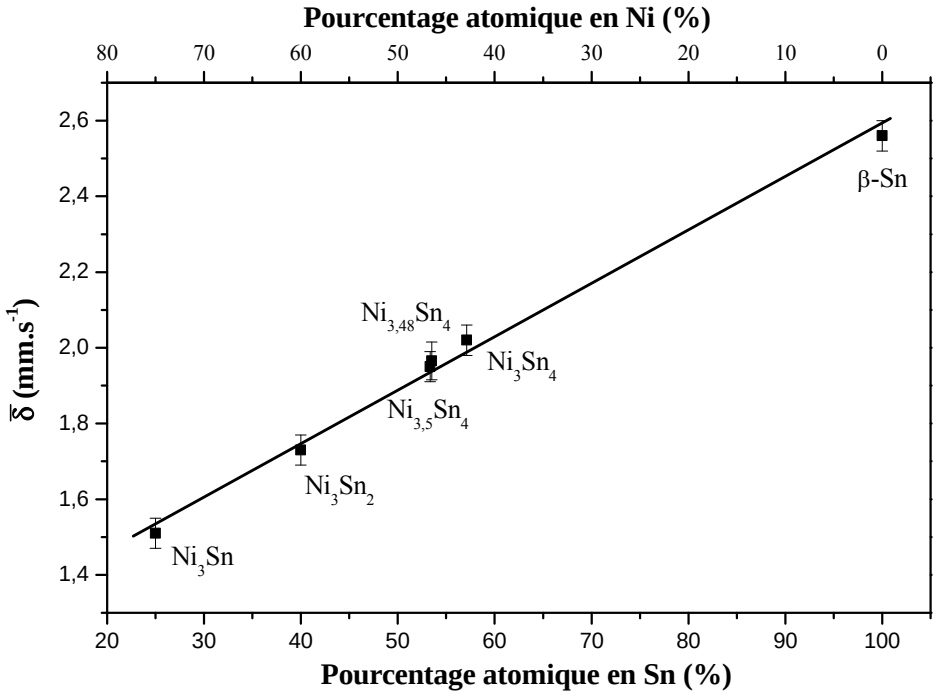


Figure II.46. Variation du déplacement isomérique moyen ($\bar{\delta}$) en fonction des pourcentages atomiques en étain et en nickel pour les phases intermétalliques Ni_xSn_y et pour β-Sn.

La droite de corrélation permet d'évaluer la composition des phases $Ni_{3+x}Sn_4$ en fonction de la valeur moyenne du déplacement isomérique de ^{119}Sn. En particulier, on retrouve la composition $Ni_{3,5}Sn_4$ pour la phase obtenue par mécanosynthèse. Ces variations de la valeur du déplacement isomérique en fonction de la composition pourraient expliquer la disparité des valeurs publiées (entre 1,91 et 1,97 $mm.s^{-1}$ [191,207,210]) et la différence avec la valeur obtenue pour la phase synthétisée par voie céramique ($\bar{\delta}$ = 2,02 $mm.s^{-1}$). Les valeurs publiées sont plus faibles et se rapprochent de celle de $Ni_{3,5}Sn_4$ indiquant que les phases reportées dans ces travaux sont hors stœchiométrie. Ces variations de stoechiométrie sont directement liées aux méthodes de synthèse employées par les auteurs pour obtenir Ni_3Sn_4, telle que l'électrodéposition.

♦ Caractérisation par CEMS de Ni_3Sn_4

L'étude par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn en mode émission (CEMS) de la phase Ni_3Sn_4 obtenu par voie céramique montre, comme dans le cas de η-Cu_6Sn_5, que la surface contient une faible proportion d'oxyde d'étain SnO_2 (figure II.47).

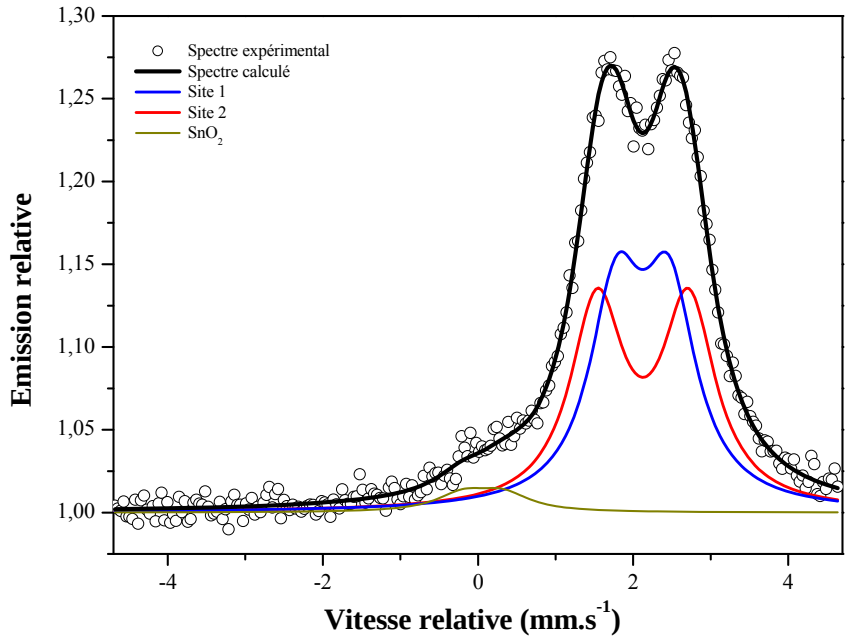


Figure II.47. Spectre Mössbauer de Ni_3Sn_4 enregistré à température ambiante en mode émission.

Les valeurs des paramètres hyperfins obtenues à partir de ce spectre (tableau II.31) sont identiques à celles obtenues pour le matériau massif (tableau II.29). Les contributions relatives des sous-spectres montrent que l'épaisseur sondée est majoritairement composée de la phase Ni_3Sn_4. Parmi les hypothèses pouvant expliquer la présence de SnO_2, la plus probable est sans doute une légère oxydation de l'étain juste avant l'introduction de la nacelle dans le four.

Phase	Site	δ (mm.s^{-1})	Δ (mm.s^{-1})	2Γ (mm.s^{-1})	C.R. (%)	χ^2
	Sn(1) : 4i	2,03 (4)	0,68 (5)	0,84 (5)	48	
Ni_3Sn_4	Sn(2) : 4i	2.03 (4)	1,18 (6)	0,84 (5)	48	0,51
	SnO_2	-0,03 (9)	0,52 (3)	0,83 (3)	4	

Tableau II.31. Paramètres Mössbauer de ^{119}Sn du spectre enregistré à température ambiante en mode émission de Ni_3Sn_4 : déplacement isomérique relatif à $BaSnO_3$ (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur de raie à mi-hauteur (2Γ), contribution relative (C.R.) et contrôle de la qualité de l'ajustement (χ^2).

Connaissant le facteur *f* de Ni_3Sn_4 (f_{295K} = 0,28 ± 0,02 [195]), on peut, comme dans le cas de η-Cu_6Sn_5 (cf. paragraphe II.1.2.2), évaluer les quantités relatives d'étain dans les deux phases :

$$\frac{n_1}{n} = \left(1 + \frac{A_2 f_1}{A_1 f_2}\right)^{-1} \approx 98\ \% \text{ et } \frac{n_2}{n} = \left(1 + \frac{A_1 f_2}{A_2 f_1}\right)^{-1} \approx 2\ \%$$

Les proportions ainsi corrigées permettent de montrer que l'épaisseur sondée en CEMS ne contient que 2 % d'étain appartenant à SnO_2. Sachant que l'épaisseur totale sondée est de quelques centaines de nanomètres, l'épaisseur de la couche de SnO_2 ne dépasse donc pas une dizaine de nanomètres.

II-4-2-4- Caractérisation par XPS de Ni_3Sn_4

L'analyse XPS a été réalisée sur le matériau obtenu par voie céramique. Les pics de cœur C 1s, Ni $2p_{3/2}$ et Sn $3d_{5/2}$ ainsi que la bande de valence de Ni_3Sn_4 sont représentés sur la figure II.48. Les résultats de l'analyse quantitative sont reportés dans le tableau II.32.

- Pic de cœur Ni $2p_{3/2}$

Le spectre Ni $2p_{3/2}$ présente trois composantes. Le pic observé à 852,5 eV est attribué au nickel métallique. Les deux autres structures à 855,3 et 860,5 eV correspondent respectivement au pic principal et au pic satellite de l'oxyde de nickel NiO. La présence de ce pic satellite "shake up" correspond à une transition multiélectronique lors de la photoémission, avec transfert d'électron d'un niveau du ligand vers les niveaux 3d du métal (transfert de charge). L'analyse quantitative révèle que 14 % du nickel se trouvent sous forme oxydée dans la couche de 5 nm analysée par XPS.

- Pic de cœur Sn $3d_{5/2}$

Le pic de cœur Sn $3d_{5/2}$ présente deux composantes distinctes. Le pic observé à 484,9 eV correspond à l'étain métallique Sn^0, représentatif du matériau Ni_3Sn_4 synthétisé. La seconde composante observée à 486,8 eV traduit la présence d'un oxyde d'étain IV. On peut déduire de l'analyse quantitative que 53 % de l'étain se trouvent sous forme d'oxyde dans la

couche de 5 nm analysée par XPS. Cette valeur montre que SnO_2 se situe à l'extrême surface du matériau (≈ 2,5 nm) en accord avec la mesure CEMS et que la couche d'oxyde est moins importante dans le cas de Ni_3Sn_4 que dans le cas de η-Cu_6Sn_5. Le pourcentage d'étain oxydé montre donc que celui-ci a une affinité plus grande pour l'oxygène que le nickel. C'est probablement pour cette raison qu'on observe un phénomène de ségrégation de l'étain vers la surface. En ce qui concerne la partie purement métallique, le rapport Sn/Ni obtenu par XPS est de 2,6 au lieu de 1,33 pour Ni_3Sn_4.

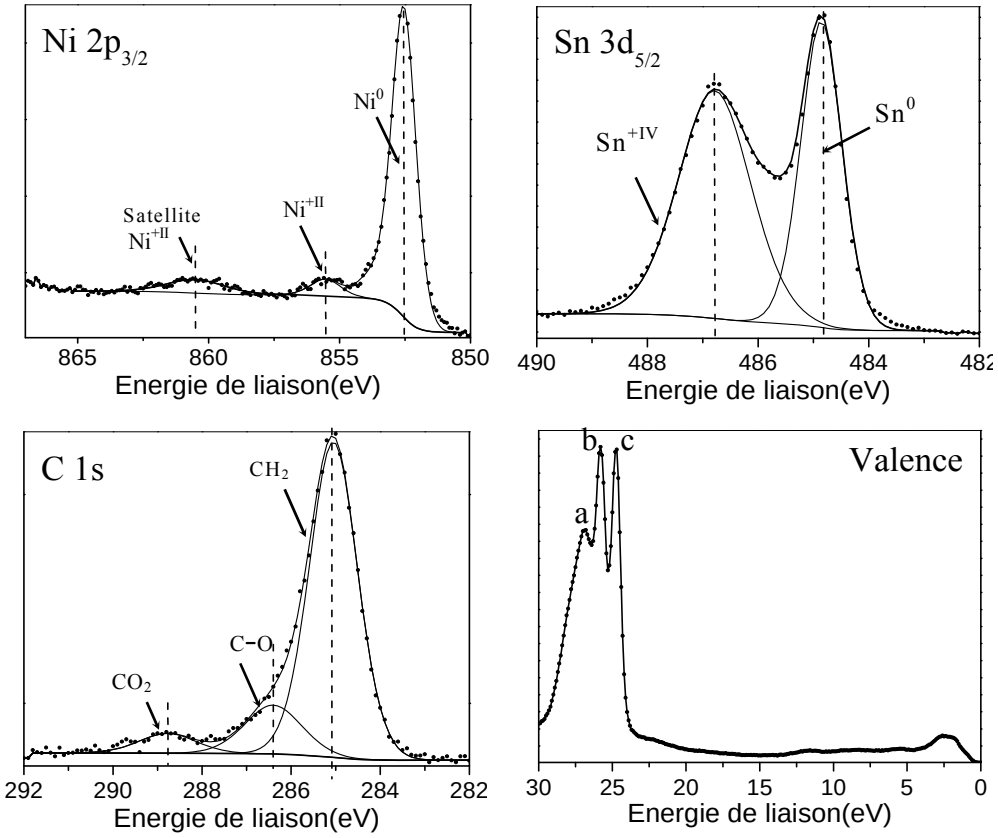


Figure II.48. Pics de cœur Ni $2p_{3/2}$, Sn $3d_{5/2}$ et C 1s et bande de valence de la phase Ni_3Sn_4 obtenus par XPS.

♦ Pic de cœur C 1s

Le spectre C 1s du matériau Ni_3Sn_4 présente une composante principale à 285 eV, attribuée à la contamination hydrocarbonée toujours observée à la surface d'un échantillon en XPS. Le pic à 286,4 eV est attribué à un atome de carbone lié à un seul atome d'oxygène, tandis que celui situé à 288,8 eV correspond à un atome de carbone lié à deux atomes d'oxygène. Ces composantes correspondent à des espèces de contamination faiblement adsorbées à la surface.

	Ni_3Sn_4		attribution
	E_L (eV)	%	
Ni $2p_{3/2}$	852,5	5,1	Ni_3Sn_4
	855,3 + sat.	0,8	NiO
Sn $3d_{5/2}$	484,9	13,5	Ni_3Sn_4
	486,8	15,2	SnO_2
O 1s	530,7	21,4	SnO_2
	532,2	13,2	C.H.
C 1s	285,0	24,5	C.H.
	286,4	4,5	C.H.
	288,8	1,8	C.H.

Tableau II.32. Energies de liaison (E_L) et pourcentages atomiques des éléments Ni, Sn, O et C obtenus à partir des spectres XPS de la phase Ni_3Sn_4.

- Spectre de valence

La bande de valence du matériau Ni_3Sn_4 présente un massif intense entre 23 et 28 eV et un massif de faible intensité entre 0 et 12 eV. Les deux pics fins et intenses b et c, situés respectivement à 24,9 et 23,9 eV, sont les contributions Sn $4d_{3/2}$ et Sn $4d_{5/2}$ de l'étain métallique (pic de semi–cœur). Le pic large et asymétrique a, situé environ à 26 eV, correspond aux composantes Sn $4d_{5/2}$ et Sn $4d_{3/2}$ de l'oxyde d'étain SnO_2.

II-4-2-5- Etude des propriétés magnétiques de Ni_3Sn_4

Très peu d'études se sont portées sur les propriétés magnétiques des phases intermétalliques du système Ni-Sn. Cependant, une étude sur des systèmes colloïdaux Ni-Sn, avec la présence de phases intermétalliques telle que Ni_3Sn_4, a montré pour tous les systèmes un comportement paramagnétique [211]. Ainsi, comme dans le cas de $CoSn_2$, l'étude des propriétés magnétiques va nous permettre de vérifier le comportement magnétique de Ni_3Sn_4 obtenu par voie céramique.

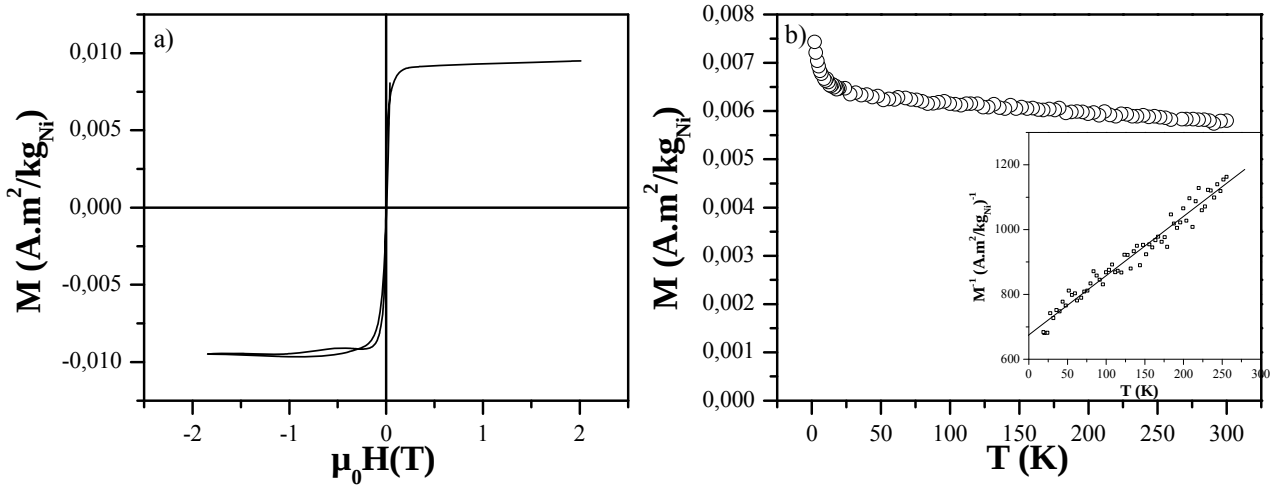


Figure II.49. a) Cycle d'hystérésis mesuré à T = 300 K et **b)** courbe FC sous μ_0H = 0,05 T de Ni_3Sn_4 obtenu par voie céramique. En insert, l'inverse de l'aimantation et l'écart par rapport à la loi de Curie-Weiss.

Le cycle d'hystérésis présenté sur la figure II.49.a ne présente pas de champ coercitif mais a une forme carrée qui est caractéristique d'une composante ferromagnétique. En effet, on peut observer sur la courbe FC (figure II.49.b) qu'il existe une légère composante ferromagnétique qui se traduit par des valeurs non nulles de l'aimantation à température ambiante. Afin de calculer la composante ferromagnétique, on a utilisé, comme dans le cas de $CoSn_2$, une fonction de Langevin pour décrire la courbe de première aimantation. On obtient ainsi une valeur du signal magnétique M_{300K} = 9,6 (1).10^{-3} A.m^2/kg$_{Ni}$. Cette valeur est trop faible pour être intrinsèque à Ni_3Sn_4 et on peut supposer qu'elle est due à un résidu d'un des éléments de départ qui n'a pas réagi lors de la synthèse. On a déjà vu que β-Sn est diamagnétique [200], donc il ne peut s'agir que de nickel de structure *fcc*. La valeur de l'aimantation du nickel pur massif à 300 K, M_{Ni} = 54,4 A.m^2/kg [212], nous permet d'estimer à 0,017% la quantité de nickel dans le matériau n'ayant pas réagi lors de la synthèse.

En utilisant une loi de Curie-Weiss (cf. détails au paragraphe II-2-2-4), on obtient une température de Weiss (θ = -368 K) qui indique une forte interaction antiferromagnétique. Cette interaction pourrait avoir comme origine NiO qui a été décelé par XPS (figure II.48).

Malgré la très faible quantité de nickel n'ayant pas réagi lors de la synthèse présentant un comportement ferromagnétique, on peut affirmer que le comportement paramagnétique observé est intrinsèque à Ni_3Sn_4.

III- Conclusion

Dans la première partie, nous avons identifié les phases intermétalliques existant dans les diagrammes d'équilibre de phases des systèmes binaires Cu-Sn, Co-Sn, Nb-Sn et Ni-Sn. Cette étude nous a permis d'établir les protocoles expérimentaux afin de synthétiser les phases choisies (domaines d'existence des phases et températures de décomposition).

La seconde partie détaille la synthèse et la caractérisation des phases intermétalliques les plus riches en étain des systèmes Cu-Sn (η-Cu_6Sn_5 et η'-Cu_6Sn_5), Co-Sn ($CoSn_2$) et Nb-Sn ($NbSn_2$) et des différentes phases du système Ni-Sn (Ni_3Sn, Ni_3Sn_2 et Ni_3Sn_4) ont été détaillées dans la seconde partie.

Plusieurs voies de synthèse ont été employées, toujours en utilisant les métaux purs comme précurseurs :

- ✓ **les voies céramiques**, synthèses sous vide en tubes scellés et en nacelles d'alumine sous atmosphère contrôlée (Ar/H_2 (5 %)), qui permettent d'obtenir des phases bien cristallisées. Nous avons pu montrer que la méthode en nacelle permet de réduire considérablement le temps de synthèse, ce qui a pour avantages de limiter la taille des particules et de baisser le coût de production. Cette "méthode de laboratoire" pourrait donc être très intéressante dans le cadre d'un passage à l'échelle industrielle ;
- ✓ **la mécanosynthèse** qui permet d'obtenir des particules de plus petite taille que celles obtenues par voies céramiques grâce à un broyage très énergétique comme l'ont montré les caractérisations par microscopie électronique (MEB et HRTEM). On a aussi pu remarquer que le temps de broyage influe sur la structure des composés lorsque deux phases allotropiques existent dans le système binaire.

Les études effectuées par différentes techniques complémentaires ont permis de déterminer de façon précise la structure et les propriétés des phases synthétisées.

La DRX a été utilisée de façon systématique pour identifier la pureté et la texture des phases synthétisées et leur type structural. Dans tous les cas (excepté $NbSn_2$), les phases synthétisées par voie céramique ont été identifiées comme pures et bien cristallisées. Dans le cas de la mécanosynthèse, les phases présentant plusieurs phases allotropiques dans leur diagramme d'équilibre se présentent comme un mélange de phases.

La structure électronique des matériaux a été étudiée dans tous les cas par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn et par XPS pour η-Cu_6Sn_5 et Ni_3Sn_4. Les résultats montrent que tous les éléments ont un degré d'oxydation 0, ce qui confirme le caractère métallique des éléments dans les phases synthétisées. Pour la série Ni_xSn_y, on a pu évaluer l'influence de la composition sur les paramètres hyperfins, en particulier le déplacement isomérique (δ). On observe une augmentation du déplacement isomérique lorsque le nombre de voisins Ni autour de Sn diminue. Il est alors possible de déterminer la stœchiométrie exacte des phases synthétisées. Des techniques de surfaces (CEMS et XPS) montrent l'affinité de l'étain pour l'oxygène. En effet, une couche de SnO_2 peut être décelée à l'extrême surface des phases intermétalliques.

En nous intéressant aux propriétés magnétiques de $CoSn_2$ et Ni_3Sn_4, il a été possible de montrer que ces phases présentent un comportement paramagnétique.

L'ensemble des techniques utilisées a permis de caractériser finement les propriétés structurales, texturales, électroniques et magnétiques des phases intermétalliques synthétisées. Ces propriétés sont essentielles pour la compréhension des comportements électrochimiques de ces matériaux qui sera développé au chapitre suivant.

Chapitre III

MÉCANISMES RÉACTIONNELS DU LITHIUM AVEC LES PHASES INTERMÉTALLIQUES ET PERFORMANCES ÉLECTROCHIMIQUES

I- Mécanisme de réaction électrochimique du lithium avec les phases du système binaire Ni-Sn 132
I-1- Ni_3Sn_4 133
I-1-1- Analyse des premiers cycles électrochimiques 133
I-1-1-1- Courbes électrochimiques en mode galvanostatique 133
I-1-1-2- Courbes électrochimiques en mode potentiodynamique 135
I-1-2- Caractérisation par diffraction des rayons X 136
I-1-3- Caractérisation par XPS 141
I-1-4- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn 145
I-1-5- Etude des propriétés magnétiques 154
I-1-6- Proposition de mécanisme 159
I-2- Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT 160
II- Mécanisme de réaction électrochimique du lithium avec $CoSn_2$ 163
II-1- Analyse des premiers cycles électrochimiques 164
II-1-1- Courbes électrochimiques en mode galvanostatique 164
II-1-2- Courbes électrochimiques en mode potentiodynamique 166
II-2- Caractérisation par diffraction des rayons X 168
II-3- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn 171
II-4- Etude des propriétés magnétiques 176
II-5- Proposition de mécanisme 182
III- Mécanisme de réaction électrochimique du lithium avec $NbSn_2$ 183
III-1- Analyse des premiers cycles électrochimiques 183
III-1-1- Courbes électrochimiques en mode galvanostatique 183
III-1-2- Courbes électrochimiques en mode potentiodynamique 185
III-2- Caractérisation par diffraction des rayons X 187
III-3- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn 189
III-4- Proposition de mécanisme 193
IV- Mécanisme de réaction électrochimique du lithium avec η-Cu_6Sn_5 et η'-Cu_6Sn_5 194
IV-1- Analyse des premiers cycles électrochimiques 194
IV-1-1- Courbes électrochimiques en mode galvanostatique 194
IV-1-2- Courbes électrochimiques en mode potentiodynamique 197
IV-2- Caractérisation par diffraction des rayons X 198
IV-3- Caractérisation par XPS 200
IV-4- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn 203
IV-5- Proposition de mécanisme 206
V- Etude des performances électrochimiques 208
V-1- Performances électrochimiques des phases du système Ni-Sn 208
V-1-1- Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT 208
V-1-2- Ni_3Sn_4 209
V-2- Performances électrochimiques de $CoSn_2$ 211
V-3- Performances électrochimiques de $NbSn_2$ 212
V-4- Performances électrochimiques de η-Cu_6Sn_5 et η'-Cu_6Sn_5 213
VI- Conclusion 215

Ce chapitre est consacré à l'étude des mécanismes de réactions électrochimiques qui ont lieu lors des processus de décharge/charge et à l'identification des espèces chimiques formées au cours du cyclage. Cette étude a été menée en couplant les tests électrochimiques avec des techniques de caractérisations structurales, texturales, électroniques et magnétiques, le but étant de caractériser les différentes étapes de la réaction du lithium avec les phases intermétalliques étudiées lors du chapitre précédent.

La compréhension de ces mécanismes pourra, dans la dernière partie de ce chapitre, nous permettre d'interpréter les performances électrochimiques associées aux phases intermétalliques synthétisées par voie céramique.

Les tests électrochimiques ont été effectués en configuration lithium métallique dans des cellules de type Swagelok™ suivant deux modes d'enregistrement : le mode galvanostatique et le mode potentiodynamique (cf. annexes), ce qui nous permet de connaître directement le potentiel du matériau (le couple redox Li^+/Li^0 servant de référence). L'électrode négative est constituée d'un disque de lithium (Aldrich, 99%) de 6 mm de diamètre et 0,38 mm d'épaisseur, le séparateur est constitué de trois couches de papier en fibre de verre (Whatman®), de 7 mm de diamètre, imbibé d'électrolyte : $LiPF_6$ à 1 $mol.l^{-1}$ dans un mélange de solvants PC/EC/3DMC (carbonate de propylène, carbonate d'éthylène et carbonate de diméthyle). Des études antérieures effectuées en collaboration avec la société SAFT de Bordeaux ont montré que cette composition d'électrolyte est la mieux adaptée pour les phases intermétalliques [186,213].

Dans ce dispositif, l'électrode positive est constituée d'un mélange obtenu par broyage de 80 % en masse du matériau actif (phases intermétalliques étudiées), de 10 % de noir de carbone Y50A (additif nécessaire pour assurer une bonne conductivité électronique) et de 10 % de liant polytétrafluoroéthylène (PTFE). Contrairement au PTFE, l'additif carboné est actif électrochimiquement (figure III.1). Pour un régime C/20, on peut s'apercevoir que la courbe de potentiel[6], U(x), enregistrée en mode galvanostatique, est majoritairement composée d'un plateau situé à environ 0,75 V. Ce phénomène correspond à la décomposition de l'électrolyte qui forme une couche de passivation à la surface des particules de carbone [214]. Ensuite, il y a une diminution continue du potentiel jusqu'à 0 V. En considérant la

[6] Le potentiel est mesuré par rapport à l'électrode de Li métal et rend donc compte de la différence de potentiel entre les deux électrodes de la cellule.

réaction d'une mole de lithium pour 6 moles de carbone, la première décharge correspond à une capacité spécifique de 145 mAh.g^{-1}. Cette capacité est irréversible, comme on peut le voir sur la figure III.1, où une infime quantité de lithium est restituée. Pour les phases intermétalliques, cette perte irréversible de capacité apparaît en début de première décharge. Comme le noir de carbone représente 10 % en masse du matériau actif, cette perte de capacité ne dépasse pas 30 mAh.g^{-1}, ce qui représente moins de 10% de la capacité spécifique en première décharge des électrodes étudiées.

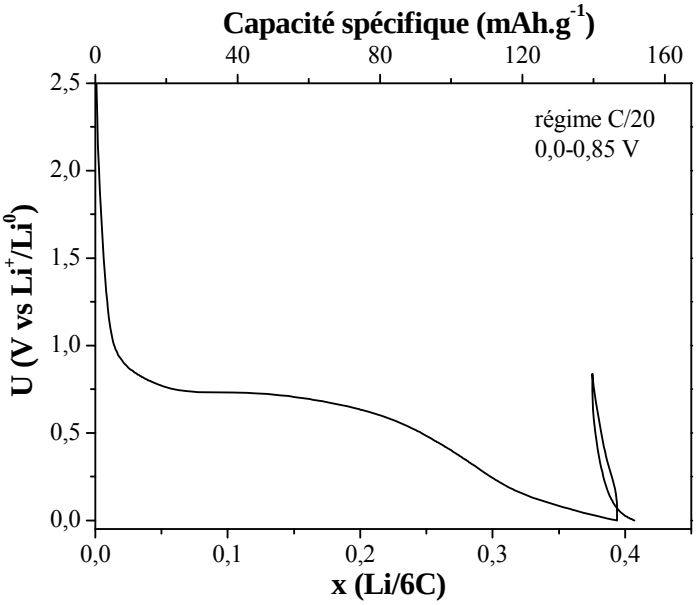


Figure III.1. Courbe de potentiel U(x) (décharge/charge) en mode galvanostatique d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive l'additif carboné.

I- Mécanisme de réaction électrochimique du lithium avec les phases du système binaire Ni-Sn

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés aux phases du système binaire Ni-Sn. Une étude des mécanismes réactionnels du lithium avec Ni_3Sn_4, la phase la plus riche en étain du système binaire Ni-Sn, est présentée. Cette phase a été choisie comme référence car, comme on a pu le voir dans le chapitre I, peu d'études se sont portées sur ce matériau d'électrode [87,88]. D'autres auteurs s'appuient sur les résultats d'études antérieures faites sur d'autres phases intermétalliques et proposent la formation de $Li_{22}Sn_5$ en fin de décharge par une réaction de déplacement (réaction I.8) [89,90]. Ensuite, lors de la charge, le nickel ne réagirait pas avec l'étain et les cycles suivants s'effectueraient suivant une réaction réversible (réaction I.9) entre β-Sn et $Li_{22}Sn_5$. Ainsi, l'analyse des courbes électrochimiques en mode

galvanostatique et potentiodynamique, combinée à des techniques de caractérisations complémentaires (DRX, XPS, spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn et mesures magnétiques), va nous permettre de sonder les différents éléments constitutifs du matériau actif de l'électrode et d'identifier les espèces chimiques qui se forment lors de la réaction électrochimique avec le lithium. Une proposition de mécanisme pourra donc être effectuée grâce à l'interprétation de ces résultats. La dernière partie de ce paragraphe sera consacrée à l'étude des mécanismes de réaction du lithium avec les phases les moins riches en étain du système binaire Ni-Sn (Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT).

I-1- Ni_3Sn_4

I-1-1- Analyse des premiers cycles électrochimiques

I-1-1-1- Courbes électrochimiques en mode galvanostatique

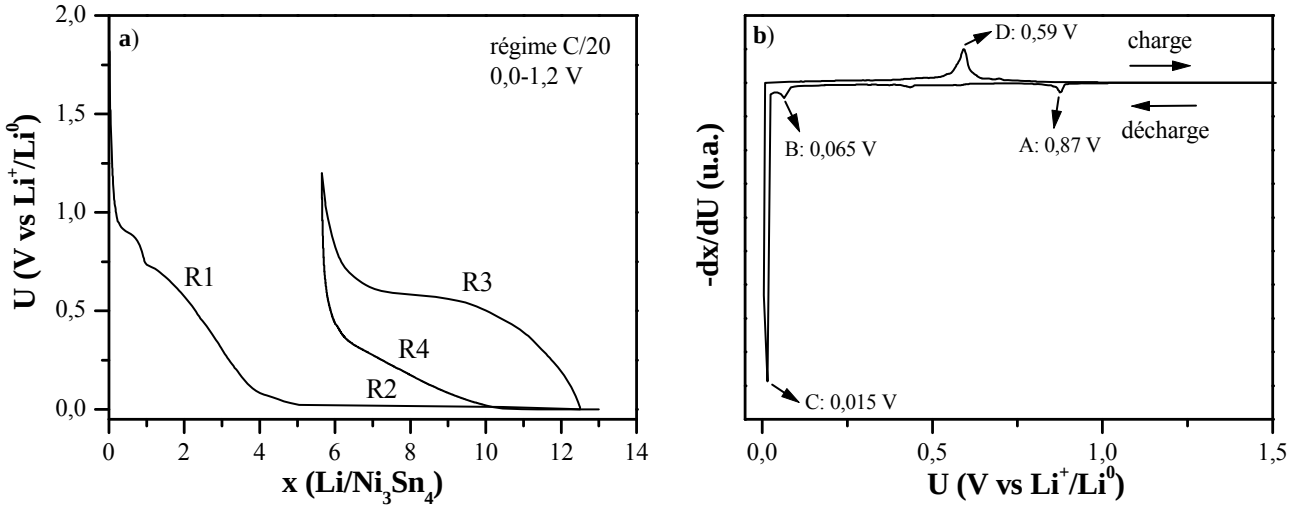


Figure III.2. a) Courbe de potentiel U(x) (décharge/charge) en mode galvanostatique d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase Ni_3Sn_4 obtenue par voie céramique et **b)** courbe de dérivée -dx/dU pour le premier cycle.

La courbe de potentiel, U(x), en mode galvanostatique d'une cellule de type Swagelok™, utilisant comme électrode positive la phase Ni_3Sn_4 obtenue par voie céramique, est représentée sur la figure III.2.a. Les valeurs des potentiels des plateaux sont obtenues à partir de la courbe de dérivée du nombre de lithium ayant réagi par rapport au potentiel, -dx/dU (figure III.2.b). La vitesse de réaction, constante pour les processus de décharge et

charge, est de 1 Li en 20 heures (C/20). On peut distinguer différentes régions sur la courbe de potentiel (figure III.2.a) :

- ✓ **la région R1** qui présente tout d'abord une chute rapide du potentiel jusqu'à 0,87 V. A cette valeur, il y a apparition d'un plateau, correspondant au pic A, où 1 Li est consommé. Ce phénomène, décrit dans la littérature, correspond à la décomposition de l'électrolyte qui forme une couche de passivation autour des particules de carbone contenues dans l'électrode [214]. Ensuite, il y a une diminution continue du potentiel, associée à la réaction d'environ 3 Li, jusqu'à une valeur de potentiel de 0,065 V ;
- ✓ **la région R2** avec une diminution du potentiel sur 1 Li entre 0,065 V, correspondant au pic B de réduction sur la courbe de dérivée de très faible intensité, et 0,015 V. Puis il y a un plateau à 0,015 V entre x = 5 et 12,5 Li associé à un pic fin et intense caractéristique d'un processus biphasé (pic C) ;
- ✓ **la région R3** qui correspond à la première charge. On a une augmentation du potentiel avec un plateau plus ou moins bien défini. On observe à 0,59 V un pic large et de faible intensité (pic D).
- ✓ **la région R4** qui correspond à la deuxième décharge. Le potentiel diminue jusqu'à l'apparition d'un plateau à partir de 10 Li dont la valeur est égale à celle du potentiel pour le plateau observé lors de la première décharge entre 5 et 12,5 Li (0,015 V).

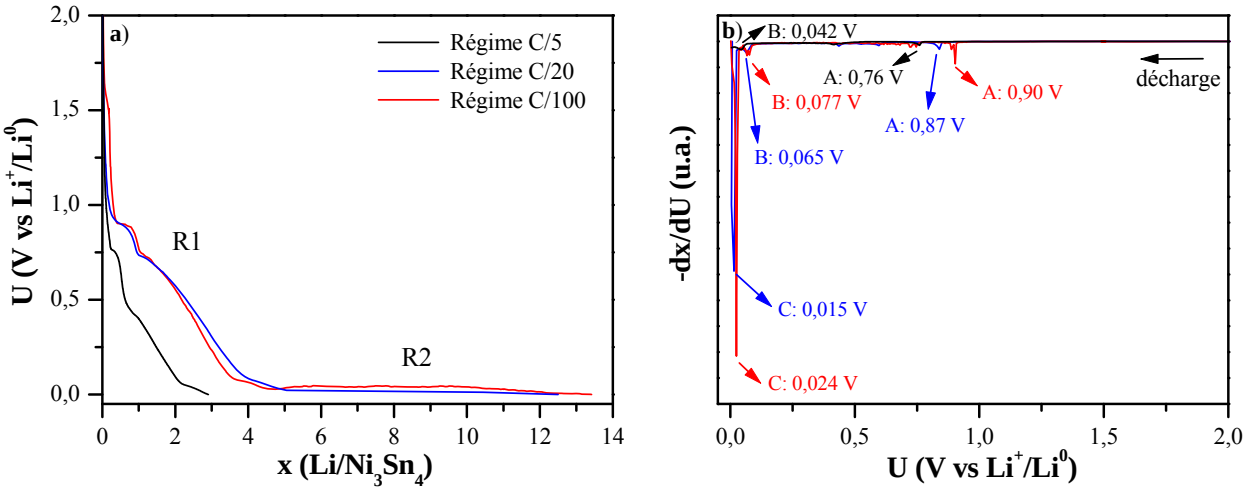


Figure III.3. a) Courbes de potentiel U(x) pour les premières décharges d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase Ni_3Sn_4 obtenue par voie céramique à différents régimes et **b)** courbe de dérivée -dx/dU correspondantes.

Pour évaluer l'influence de la cinétique de réaction sur le potentiel, différents régimes galvanostatiques ont été considérés (figure III.3). On peut s'apercevoir que les courbes de

potentiel sont similaires à C/20 et à C/100, mais avec un nombre de lithium ayant réagi plus important dans la région R2 pour le régime le plus lent. Le nombre de lithium ayant réagi dans la zone R1 à régime C/5 est beaucoup moins important que pour les régimes plus lents. L'augmentation de la vitesse de réaction (augmentation de la densité de courant) entraîne une diminution des valeurs des potentiels des pics de réduction A, B et C. De plus, pour le régime C/5, la région R2 n'existe pas (aucun pic C) en raison de la vitesse de réaction trop rapide.

Les valeurs des potentiels des pics de réduction A, B et C à C/20 et à C/100 sont très proches (surtout pour le pic C qui rend compte du phénomène le plus intense lors de la première décharge), indiquant que ces expériences sont effectuées à des régimes proches de l'équilibre thermodynamique.

I-1-1-2- Courbes électrochimiques en mode potentiodynamique

La figure III.4 représente la courbe de charge différentielle-potentiel en mode potentiodynamique et la courbe de chronoampérométrie associée d'une cellule de type Swagelok™, utilisant comme électrode positive la phase Ni_3Sn_4 obtenue par voie céramique, à un régime de 1,25 mV/12 h avec un courant limite de 0,02 mA.

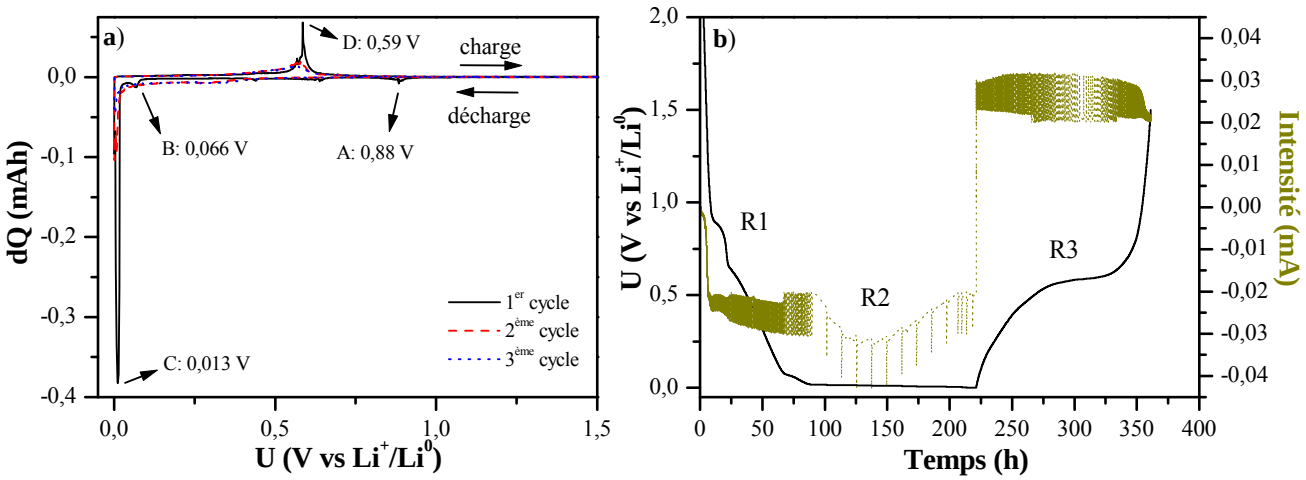


Figure III.4. a) Courbe de charge différentielle-potentiel en mode potentiodynamique et **b)** courbe de courant-temps (chronoampérométrie) d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase Ni_3Sn_4 obtenue par voie céramique.

La courbe de charge différentielle-potentiel en mode potentiodynamique du premier cycle (figure III.4.a) a la même allure que la courbe de dérivée -dx/dU du premier cycle en mode galvanostatique à régime C/20 (figure III.2.b). En effet, les phénomènes mis en jeu lors de la réaction électrochimique du lithium avec Ni_3Sn_4 se produisent pour des valeurs voisines

de potentiels, ce qui confirme que le système est proche de l'équilibre thermodynamique en mode galvanostatique à un régime C/20. C'est ce régime qui a été utilisé dans ce travail pour l'étude des mécanismes de réaction électrochimique.

Dans la région R1, l'allure du chronoampérogramme (figure III.4.b) ne rend compte ni d'un processus d'insertion monophasique ni d'un système biphasé (cf. annexes), bien que plusieurs phénomènes semblent être présents dont la dégradation de l'électrolyte autour des particules de l'additif carboné, qui apparaît à 0,88 V (pic A).

L'analyse du plateau à 0,013 V (pic C) de la région R2 par chronoampérométrie (figure III.4.b) montre une augmentation de l'intensité en valeur absolue au début du processus. Ceci implique que la cinétique de la réduction augmente, ce qui peut être dû à une augmentation de la surface réactionnelle du matériau (cf. annexes). On est donc en présence d'un mécanisme biphasé (en accord avec l'allure de la courbe et la présence d'un plateau) avec un phénomène de nucléation-croissance de la nouvelle phase.

En ce qui concerne la charge (région R3), les phénomènes mis en jeu sont plus délicats à interpréter, ce qui est certainement dû à la formation de particules nanométriques après la première décharge. Néanmoins, on peut voir que vers 0,59 V (pic D) la forme du chronoampérogramme peut être attribuée à une réaction biphasée.

Enfin, l'étude des trois premiers cycles en mode potentiodynamique (figure.III.4.a) montre que les phénomènes observés à 0,88 et 0,066 V (pics A et B) n'apparaissent plus lors du deuxième cycle. Ces phénomènes sont donc irréversibles. Le pic D observé en oxydation à 0,59 V montre une réversibilité partielle du phénomène observé sur le plateau à bas potentiel.

I-1-2- Caractérisation par diffraction des rayons X

La caractérisation structurale des électrodes Ni_3Sn_4 à différents stades du premier cycle a été réalisée par diffraction des rayons X *ex situ*. Pour chaque échantillon, la réaction électrochimique a été stoppée à un potentiel donné (potentiel d'arrêt) choisi en fonction de la courbe de potentiel U(x) en mode galvanostatique afin de caractériser et d'identifier les changements structuraux apparaissant lors des différentes étapes du mécanisme. Cependant,

lors de cette étude, nous avons remarqué que les courbes de potentiel présentaient des différences importantes dans la région R1. En particulier, le nombre de lithium caractéristique de cette région, $\Delta x(R1)$, variait d'un échantillon à l'autre. Nous avons donc considéré pour chaque échantillon étudié le nombre de lithium total ayant réagi avec l'électrode, x_{tot}, et les nombres de lithium impliqués dans les réactions associées à chaque région. Ce sont ces dernières quantités qui seront utilisées pour l'analyse des résultats expérimentaux. Un exemple de deux courbes de potentiel obtenues à régime C/20 pour des échantillons lithiés avec x_{tot} = 6 Li et x_{tot} = 8 Li est donné sur la figure III.5.

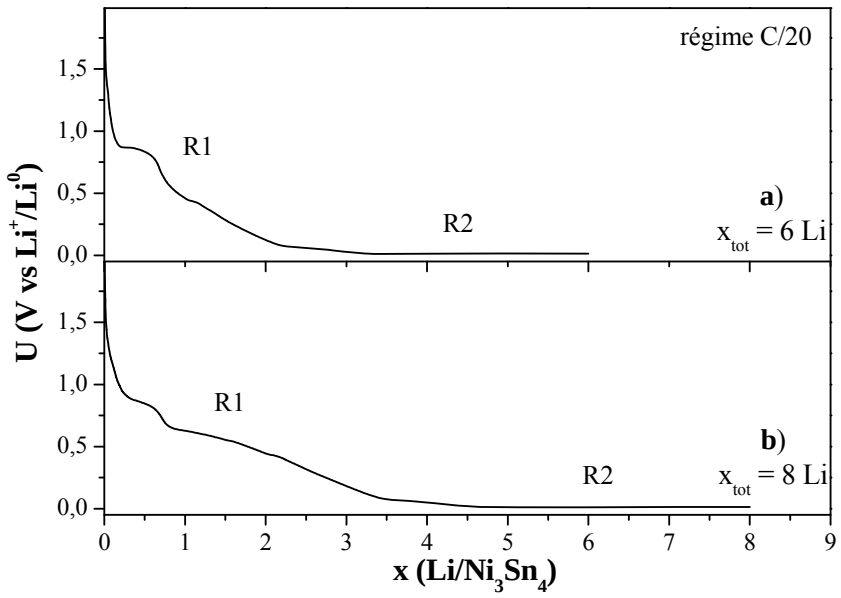


Figure III.5. Courbes de potentiel de deux échantillons étudiées par diffraction des rayons X **: a)** x_{tot} = 6 Li et **b)** x_{tot} = 8 Li.

On peut observer que la région R1 correspond à 2,4 Li dans le cas de l'électrode contenant x_{tot} = 6 Li alors que 3,5 Li sont consommés dans cette région pour l'électrode contenant x_{tot} = 8 Li. Le tableau III.1 récapitule les nombres de lithium correspondant à chaque région pour tous les échantillons caractérisés par DRX.

Echantillon	x_{tot}	Région	U (V vs. Li^+/Li^0)	Δx(R1)	Δx(R2)	Δx(R3)
a)	0	R1	-	-	-	-
b)	2	R1	0,574	2	-	-
c)	4	R1	0,070	4	-	-
d)	6	R2	0,018	2,4	3,6	-
e)	8	R2	0,015	3,5	4,5	-
f)	10	R2	0,009	3,5	6,5	-
g)	12,1	R2	0,000	2,5	9,6	-
h)	5,7	R3	1,200	4	8,5	6,8

Tableau III.1. Echantillons caractérisés par DRX : nombre total de lithium dans l'électrode (x_{tot}), région étudiée, potentiel de coupure et nombres de lithium associés à chaque région pour la première décharge: Δx(R1), Δx(R2) et la première charge: Δx(R3).

Les différents diffractogrammes des rayons X enregistrés pour l'électrode Ni_3Sn_4 à différents stades de la réaction électrochimique sont regroupés sur la figure III.6 et les paramètres de maille sont rassemblés dans le tableau III.2.

En premier lieu, le diffractogramme de l'électrode trempée dans l'électrolyte a été enregistré (figure III.6.a) pour vérifier si les additifs, l'électrolyte ou le film protecteur en polyéthylène (utilisé pour éviter le contact de l'électrode avec l'air) entraînent des modifications sur le composé synthétisé. La comparaison avec Ni_3Sn_4 (figure II.37) montre qu'aucun pic de diffraction supplémentaire n'apparaît et que les paramètres de maille sont identiques (tableau III.2), alors que les incertitudes sont plus importantes et la taille moyenne des domaines cohérents est inférieure. Ces deux derniers effets ne sont pas dus à une transformation du matériau mais à un phénomène de diffusion provoqué par le film plastique qui protège l'échantillon de l'air. En raison de l'évaluation erronée (sous évaluation) de la taille des domaines cohérents on n'analysera par la suite que l'évolution de cette taille par rapport à celle de l'électrode non lithiée afin de mettre en évidence des tendances et non des lois quantitatives.

Les diffractogrammes des rayons X enregistrés après la réaction de 2 et 4 Li (figures III.6.b et III.6.c) ne sont pas différents du diffractogramme de l'électrode de départ. En effet, les positions et les intensités des pics de diffraction sont identiques et il n'y a pas apparition de nouveaux pics. On a donc toujours Ni_3Sn_4 et la taille moyenne des domaines cohérents ne

varie pas significativement (tableau III.2). On peut en conclure qu'il n'y a pas de changements structural et textural de la phase Ni_3Sn_4 dans l'électrode avant la réaction de 4 Li.

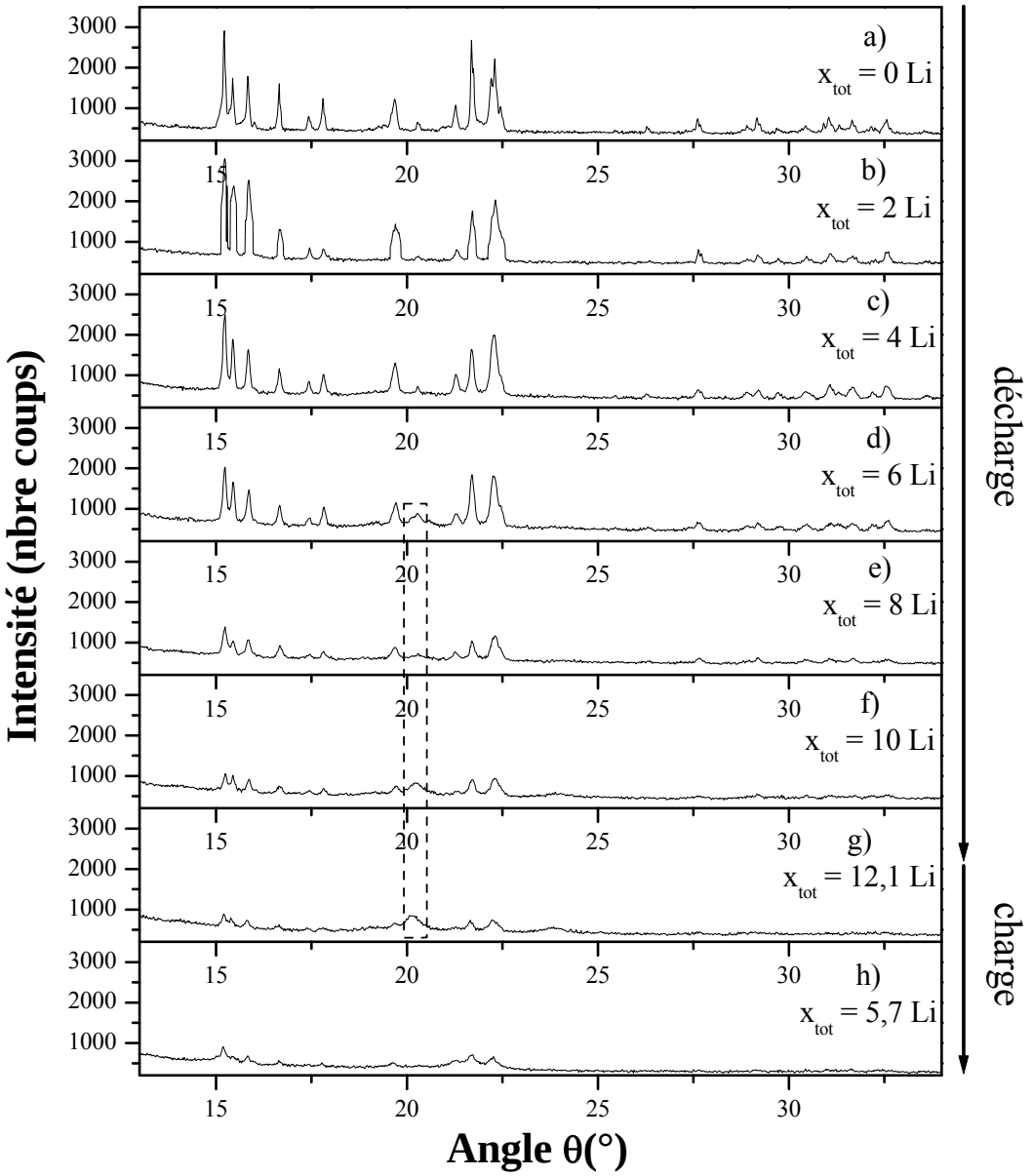


Figure III.6. Evolution des diffractogrammes des rayons X enregistrés *ex situ* pour les électrodes Ni_3Sn_4 à différents stades de la première décharge et à la fin de la première charge ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,5418 Å).

En ce qui concerne les diffractogrammes de rayons X des échantillons d), e), f), et g) de la région R2, on observe une diminution progressive de l'intensité des pics de diffraction de Ni_3Sn_4 et l'apparition d'un pic large à environ 20°. La comparaison des paramètres de maille de Ni_3Sn_4 montre que la structure cristalline n'est pas modifiée (tableau III.2) et la

diminution d'intensité est due à la diminution de la quantité de Ni_3Sn_4 dans l'électrode. De plus, on observe aussi une diminution de la taille moyenne des domaines cohérents qui suggère que la taille des particules de Ni_3Sn_4 diminue (tableau III.2). Ces résultats sont en accord avec les observations faites sur les courbes électrochimiques qui montrent que la région R2 est caractéristique d'une réaction biphasée entre Ni_3Sn_4 et le lithium s'accompagnant donc d'une consommation du matériau actif Ni_3Sn_4. Cependant il faut noter que, bien que de faible intensité, les pics de Ni_3Sn_4 sont toujours présents en fin de première décharge, indiquant que la réaction avec le lithium n'est pas complète. Enfin, l'apparition d'un pic large, situé à environ 20°, dont l'intensité augmente tout au long du plateau correspond à la formation d'une nouvelle phase. Ce pic large ne correspond pas au nickel [215] mais sa position semble proche de celle des pics les plus intenses des phases Li_xSn riches en lithium (figure I.5). Il est toutefois impossible de déterminer précisément la composition de cette phase Li_xSn.

Echantillon	**Groupe d'espace**	**Paramètres de maille**				**Domaine cohérent (Å)**
		a (Å)	**b (Å)**	**c (Å)**	**β (°)**	
a) (x_{tot} = 0 Li)	*C*2/*m*	12,198 (22)	4,064 (11)	5,223 (19)	105,19 (10)	661 (12)
b) (x_{tot} = 2 Li)	*C*2/*m*	12,174 (47)	4,056 (8)	5,217 (12)	105,24 (10)	656 (15)
c) (x_{tot} = 4 Li)	*C*2/*m*	12,213 (23)	4,065 (4)	5,225 (6)	105,20 (5)	631 (10)
d) (x_{tot} = 6 Li)	*C*2/*m*	12,209 (54)	4,074 (10)	5,228 (13)	105,23 (16)	510 (8)
e) (x_{tot} = 8 Li)	*C*2/*m*	12,189 (40)	4,054 (10)	5,216 (10)	105,12 (8)	429 (9)
f) (x_{tot} = 10 Li)	*C*2/*m*	12,217 (58)	4,067 (10)	5,219 (15)	105,17 (14)	358 (10)
g) (x_{tot} = 12,1 Li)	*C*2/*m*	12,213 (68)	4,079 (25)	5,226 (26)	105,24 (27)	284 (12)
h) (x_{tot} = 5,7 Li)	*C*2/*m*	12,132 (64)	4,061 (21)	5,211 (29)	105,07 (28)	152 (5)

Tableau III.2. Paramètres de maille des différentes électrodes Ni_3Sn_4 à différents stades de la première décharge (échantillons a) à g)) et à la fin de la première charge (échantillon h)).

En fin de première charge (figure III.6.h), le pic à environ 20° a disparu mais l'intensité des pics de Ni_3Sn_4 n'augmente pas. On peut donc en déduire que la phase Li_xSn formée au cours de la décharge disparaît et que les particules de Ni_3Sn_4 qui n'avaient pas réagi sont toujours présentes. Cependant, le diffractogramme n'apporte aucune information sur les produits de la délithiation de Li_xSn. Ainsi, aucune conclusion ne peut être effectuée quant à la composition de l'électrode en fin de première charge (par exemple reformation de Ni_3Sn_4 ou obtention de β-Sn).

L'analyse par diffraction des rayons X ne permet donc pas d'identifier avec certitude les réactions électrochimiques qui se sont produites. A ce stade, on peut toutefois affirmer que la phase de départ a réagi avec le lithium par une réaction de conversion après environ 4 Li pour former une nouvelle ou plusieurs phases de type Li_xSn qui disparaissent lors de la première charge au profit de phases de compositions inconnues. Pour caractériser ces différentes phases qui sont probablement sous forme de nanoparticules plus ou moins bien cristallisées d'autres techniques ont été utilisées.

I-1-3- Caractérisation par XPS

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X est essentiellement une technique d'analyse des surfaces (profondeur sondée < 5 nm), mais qui peut aussi fournir des informations sur les propriétés du matériau massif. Il nous a semblé intéressant dans notre cas de l'utiliser en tant qu'outil permettant de comprendre les mécanismes de réaction électrochimique entre le lithium et Ni_3Sn_4.

Echantillon	x_{tot}	**Région**	**U (V vs. Li^+/Li^0)**	**Δx(R1)**	**Δx(R2)**	**Δx(R3)**
a)	0	R1	-	-	-	-
b)	2	R1	0,582	-	-	-
c)	4	R1	0,071	-	-	-
d)	7	R2	0,012	3,7	3,3	-
e)	12,3	R2	0,000	3,8	8,5	-
f)	8,6	R3	0,575	3,7	8,2	3,3
g)	5,9	R3	1,200	4	7,9	6

Tableau III.3. Echantillons étudiés par XPS : nombre total de lithium dans l'électrode (x_{tot}), région étudiée, potentiel de coupure et nombres de lithium associés à chaque région pour la première décharge: Δx(R1), Δx(R2) et la première charge: Δx(R3).

En effet, les résultats précédents (courbe de potentiel et DRX) suggèrent que le lithium ne s'insère pas dans Ni_3Sn_4 mais réagit avec cette phase après 4 Li (dans la région R2). Avec cette hypothèse, le lithium devrait réagir en premier lieu avec la surface des particules de Ni_3Sn_4 et ainsi modifier les niveaux cœur du nickel et de l'étain. Malheureusement, les spectres du pic de cœur Ni $2p_{3/2}$ sont perturbés par la présence d'un pic Auger du fluor qui masque totalement ce pic lors de la réaction électrochimique. De plus, le pic de cœur Ni 3p

aurait pu être utilisé mais dans la majorité des échantillons étudiés, la teneur en nickel est très faible (en dessous de la limite de détection). Nous n'avons donc pas considéré ces pics pour la caractérisation des différentes régions. Seule l'interprétation du pic de cœur Sn $3d_{5/2}$ est donc présentée dans cette partie. Le tableau III.3 résume les quantités de lithium dans chaque région pour les échantillons étudiés en XPS.

La figure III.7 représente l'évolution du pic de cœur Sn $3d_{5/2}$ enregistré à différents stades du premier cycle électrochimique en mode galvanostatique pour une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase Ni_3Sn_4. Les résultats des analyses quantitatives sont donnés dans le tableau III.4.

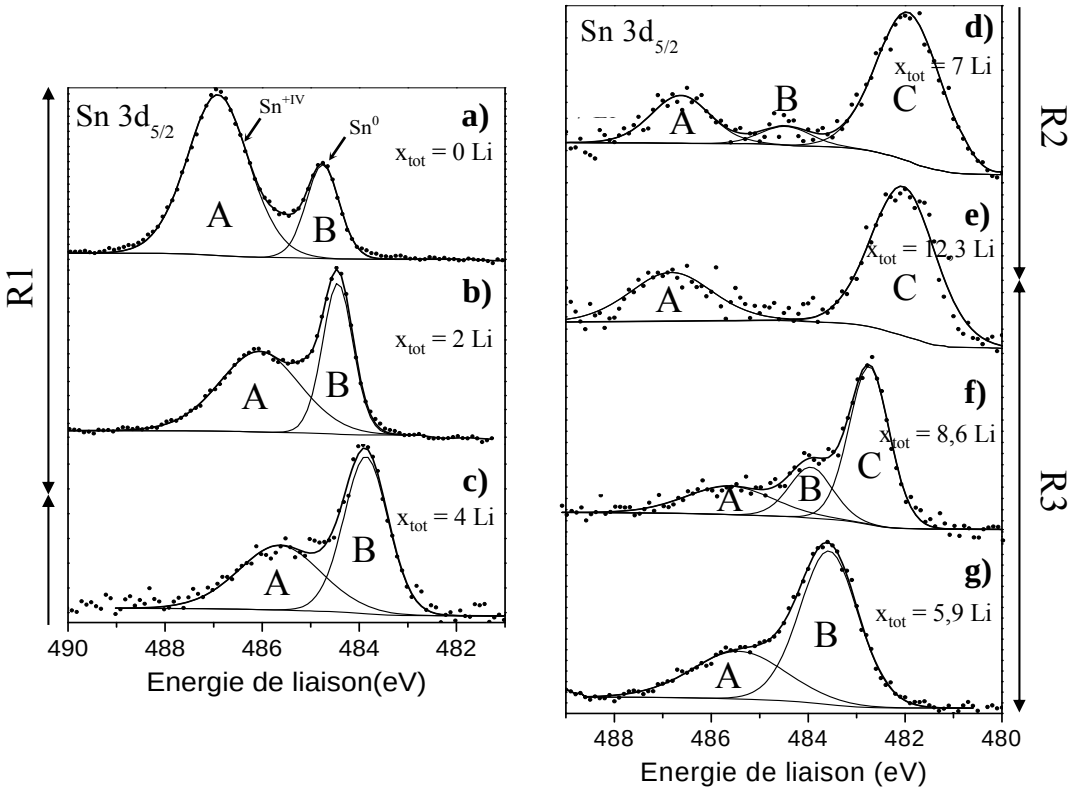


Figure III.7. Evolution du pic de cœur Sn $3d_{5/2}$ au cours du premier cycle électrochimique.

Le spectre du pic de cœur $Sn3d_{5/2}$ représenté sur la figure III.7.a correspond au matériau d'électrode trempé dans l'électrolyte. Les effets de l'électrolyte sur le matériau d'électrode (interface) seront discutés dans le chapitre IV.

Dans la région R1, le spectre Sn $3d_{5/2}$ se compose de deux pics A et B. Le pic A, observé aux environs de 486-487 eV, est caractéristique de Sn^{+IV} dans SnO_2 présent à l'extrême surface du matériau d'électrode (quelques Å), le second pic B correspond à l'étain métallique Sn^0 représentatif de Ni_3Sn_4 (cf. chapitre II, 2ème partie, paragraphe II-4-2-4).

Tout d'abord on observe une diminution globale de la contribution des atomes d'étain (tableau III.4) qui peut s'expliquer par la croissance à la surface des particules Ni_3Sn_4 d'une couche de passivation (qui sera étudiée au chapitre IV). Cette diminution est liée à l'augmentation de la distance que doivent parcourir les électrons provenant de SnO_2 et Ni_3Sn_4 avant leur émission dans le vide. Ainsi les valeurs reportées dans le tableau III.4 ne reflètent pas une diminution réelle de la quantité d'étain.

Pics	**a) (x_{tot} = 0 Li)**		**b) (x_{tot} = 2 Li)**		**c) (x_{tot} = 4 Li)**		**d) (x_{tot} = 7 Li)**		**e) (x_{tot} = 12,3 Li)**		**f) (x_{tot} = 8,6 Li)**		**g) (x_{tot} = 5,9 Li)**	
	E_L (eV)	%	E_L (eV)	%	E_L (eV)	%	E_L (eV)	%	E_L (eV)	%	E_L (eV)	%	E_L (eV)	%
A (Sn^{+IV})	486,9	2,8	486,1	1,0	485,6	0,06	486,6	0,01	486,8	0,01	485,6	0,03	485,4	0,1
B (Sn^0)	484,8	1,0	484,4	0,7	483,9	0,08	484,5	0,003	---[a]	----[a]	483,9	0,03	483,6	0,2
C	---	---	---	---	---	---	481,9	0,02	482,0	0,02	482,7	0,1	---	---

---[a] en dessous de la limite de détection

Tableau III.4. Energies de liaison (E_L) et pourcentages atomiques de Sn obtenus à partir des spectres XPS de l'électrode à base de Ni_3Sn_4 au cours du premier cycle électrochimique.

On peut aussi remarquer que la proportion Sn^{+IV}/Sn^0 diminue tout au long de la première décharge : SnO_2 majoritaire en début de décharge devient minoritaire en fin de décharge (tableau III.4). Cet effet est principalement observé entre 0 et 4 Li dans la région R1 (figures III.7.a à III.7.c), puis la proportion relative d'oxyde ne varie pratiquement plus dans la région R2, ou dans une très faible mesure (figures III.7.d et III.7.e). En accord avec différentes études antérieures [76,216], ces résultats indiquent que la réduction de l'oxyde d'étain en surface se produit principalement en début de décharge. La réduction de SnO_2 est illustrée par le mécanisme suivant :

$$SnO_2 + 4Li^+ + 4e^- \rightarrow Sn + 2Li_2O \qquad \textbf{(réaction III.1)}$$

Cette réaction étant irréversible [217,218], la proportion de SnO_2 reste minoritaire au cours de la charge (figures III.7.f et III.7.g).

Enfin, on peut observer des variations de l'énergie de liaison pour les différents pics de l'étain au cours du premier cycle électrochimique vers les basses énergies de liaison. Ces variations sont dues à un phénomène de charge différentielle entre Ni_3Sn_4, conducteur, et la couche de passivation se formant en surface, isolante (la couche de passivation sera étudiée au chapitre IV). Pour corriger l'influence de cet effet de charge, on a considéré la différence d'énergie de liaison entre la composante Sn^{+IV} et les composantes Sn^0. Il est ainsi possible d'étudier l'évolution de la position relative de cette dernière composante (figure III.8).

L'inspection de la figure III.8 indique que jusqu'à x = 4Li (région R1), l'énergie du pic Sn^0 ne subit pas de variations significatives. Ce résultat peut être relié aux données de diffraction des rayons X qui montrent l'absence de modifications structurales pour Ni_3Sn_4 dans l'électrode, confirmant ainsi que le lithium ne réagit pas avec la phase au début de la décharge (région R1). Ensuite, entre 4 et 12,5 Li (région R2), une troisième composante (pic C) apparaît aux basses énergies (tableau III.4) alors que le pic B disparaît presque totalement. L'apparition de cette troisième composante et la diminution de l'intensité du pic B confirment la transformation du matériau actif Ni_3Sn_4 en une autre phase à base d'étain. La valeur de l'énergie de liaison pour cette phase est plus basse que celle de Ni_3Sn_4 (tableau III.4). La charge de l'étain est donc plus négative, indiquant une augmentation de la population électronique Sn(5p).

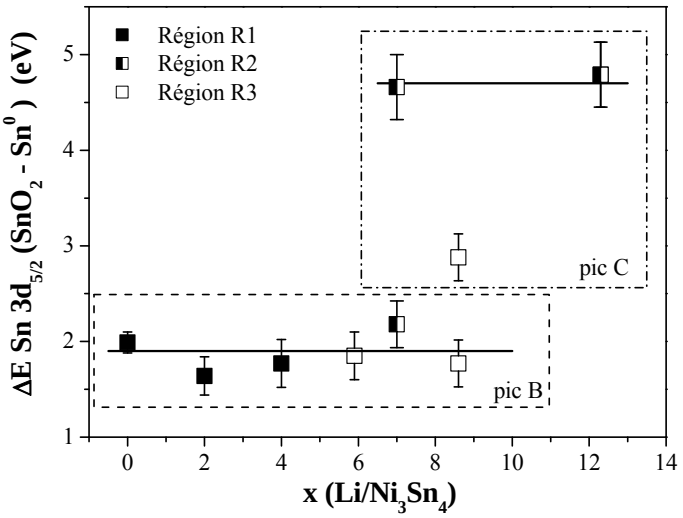


Figure III.8. Variations des énergies de liaison des composantes Sn^0 par rapport à la composante Sn^{+IV} au cours du premier cycle électrochimique.

Au cours de la charge, le pic B réapparaît à la même énergie que celle du pic Sn $3d_{5/2}$ de Ni_3Sn_4 (figure III.7.g). Ceci montre qu'en fin de première charge, la phase Ni_3Sn_4 est

reformée. En milieu de charge (figure III.7.f), le spectre Sn $3d_{5/2}$ présente trois composantes : le pic A (SnO_2) à 485,6 eV, le pic B (Ni_3Sn_4) à 483,9 eV et un pic C 482,7 eV. L'origine de ce dernier pic n'est pas clairement identifiée mais il pourrait correspondre à une ou plusieurs phases Li_xSn. L'énergie de liaison est plus élevée que pour la phase obtenue lors de la décharge, indiquant que la charge moyenne de l'étain est plus faible pour cette phase. Il s'agit donc de phases Li_xSn plus riches en étain.

Cette étude XPS a permis de compléter les résultats obtenus par DRX. On a ainsi pu confirmer que le lithium ne réagissait pas avec le matériau actif Ni_3Sn_4 de l'électrode dans la région R1 et que la région R2 était bien le siège d'une réaction de conversion avec formation d'une ou plusieurs phases Li_xSn riches en lithium. De plus, la reformation de Ni_3Sn_4 lors de la charge a pu être établie avec la mise en évidence durant le processus d'une phase Li_xSn plus pauvre en lithium. Cependant, il n'a pas été possible de déterminer la composition des phases Li_xSn ni les caractéristiques structurales de Ni_3Sn_4 reformé en fin de charge. De plus, les résultats concernent surtout la couche superficielle des particules et doivent être confirmés par une technique permettant de sonder le matériau massif. L'étude du mécanisme électrochimique a donc été poursuivie par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn.

I-1-4- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn

La caractérisation des électrodes par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn permet aussi d'étudier les changements de l'environnement local de l'étain au cours du cyclage. Alors que la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X fournit principalement des informations sur les éléments de surface et par conséquent sur les réactions se produisant à la surface de l'électrode, la spectrométrie Mössbauer en mode transmission permet de sonder l'ensemble des atomes d'étain de l'électrode, facilitant ainsi la spéciation des espèces apparaissant lors des cycles de décharge/charge.

Les quantités de lithium dans chaque région pour les échantillons étudiés par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn sont données dans le tableau III.5.

Echantillon	x_{tot}	Région	U (V vs. Li^+/Li^0)	Δx(R1)	Δx(R2)	Δx(R3)	Δx(R4)
a)	0	R1	-	-	-	-	-
b)	2	R1	0,574	2	-	-	-
c)	4	R1	0,070	4	-	-	-
d)	6	R2	0,018	2,4	3,6	-	-
e)	8	R2	0,015	3,5	4,5	-	-
f)	10	R2	0,009	3,5	6,5	-	-
g)	12,1	R2	0,000	2,5	9,6	-	-
h)	9,8	R3	0,422	3,6	8,2	2	-
i)	7	R3	0,591	3,9	8,1	5	-
j)	5,7	R3	1,200	4	8,5	6,8	-
k)	7	R4	0,275	3,3	8,7	6,4	1,4
l)	8,6	R4	0,061	3,5	7,1	6,1	4,1
m)	12,3	R4	0,000	3,5	9,3	6,3	5,8

Tableau III.5. Echantillons caractérisés par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn : nombre total de lithium dans l'électrode (x_{tot}), région étudiée, potentiel de coupure et nombres de lithium associés à chaque région pour la première décharge: Δx(R1), Δx(R2), la première charge: Δx(R3) et la seconde décharge Δx(R4).

Pour cette étude par spectrométrie Mössbauer *ex situ*, les matériaux d'électrode, sensibles à l'air, ont été récupérés de la cellule électrochimique en boîte à gants et mélangés à de la cellulose (inerte au rayonnement γ) puis introduits dans un porte-échantillon en plomb de 18 mm de diamètre extérieur et de 8 mm de diamètre intérieur. Cette pastille a ensuite été scellée par deux fenêtres en plastique (inerte au rayonnement γ) pour éviter toute réaction avec l'air lors de la mesure et ainsi prévenir de toute oxydation des espèces chimiques.

Les spectres Mössbauer des échantillons du début de la première décharge (région R1) sont représentés sur la figure III.9, les spectres Mössbauer des échantillons obtenus sur le plateau (région R2) sur la figure III.10 et les spectres Mössbauer des échantillons correspondant à la première charge (région R3) et à la deuxième décharge (région R4) sur figure III.12. Les paramètres hyperfins sont donnés dans le tableau III.6.

Les spectres Mössbauer obtenus lors de la première partie de la décharge (région R1) sont tous similaires. Les spectres obtenus pour x_{tot} = 2 et x_{tot} = 4 Li (figures III.9.b et III.9.c) ont été traités avec deux doublets, de la même manière que la phase de départ (figure III.9.a). Les paramètres hyperfins sont identiques compte tenu des incertitudes de mesure (tableau III.6). Ces résultats montrent qu'il n'y a pas de modification des environnements d'étain de Ni_3Sn_4 dans la région R1, confirmant l'absence de transformation de Ni_3Sn_4, en accord avec les études DRX et XPS.

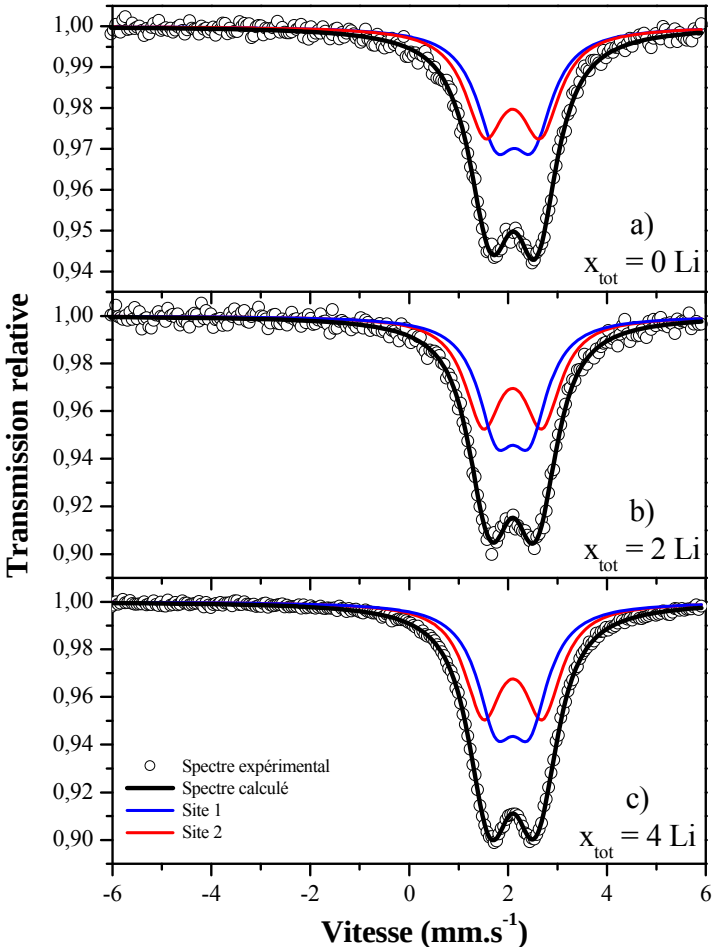


Figure III.9. Spectres Mössbauer de ^{119}Sn enregistrés *ex situ* à température ambiante pour les électrodes Ni_3Sn_4 dans la région R1.

Dans la région R2, les spectres Mössbauer évoluent vers un pic asymétrique. Les résultats précédents (DRX, XPS) montrent que Ni_3Sn_4 est toujours présent dans ce domaine. Les deux doublets caractéristiques de cette phase (figure II.42.c) ont donc été considérés pour l'ajustement de ces spectres à partir de fonctions lorentziennes. Deux autres doublets ont été nécessaires pour l'ajustement de l'ensemble des spectres (figure III.10). Les paramètres hyperfins de ces deux derniers doublets ne varient pas significativement lors de la

lithiation/délithiation de l'électrode et un ajustement correct est obtenu en contraignant leurs contributions relatives à être égales (tableau III.6). La comparaison de ces paramètres avec ceux des différentes phases de référence (tableau I.3) permet de déterminer sans ambiguïté la stœchiométrie de cette phase : il s'agit de Li_7Sn_2.Ce résultat est assez surprenant puisqu'il contredit la majorité des publications dans lesquelles les auteurs indiquent la formation de $Li_{22}Sn_5$ en fin de première décharge [89,90]. Ces résultats montrent que la réaction entre le lithium et Ni_3Sn_4 ne démarre que dans la région R2 et que la réaction correspondante est une réaction de conversion conduisant à la formation directe de Li_7Sn_2. On a donc une réaction de type :

$$Ni_3Sn_4 + 14Li^+ + 14e^- \rightarrow 3Ni + 2Li_7Sn_2 \qquad \textbf{(réaction III.2)}$$

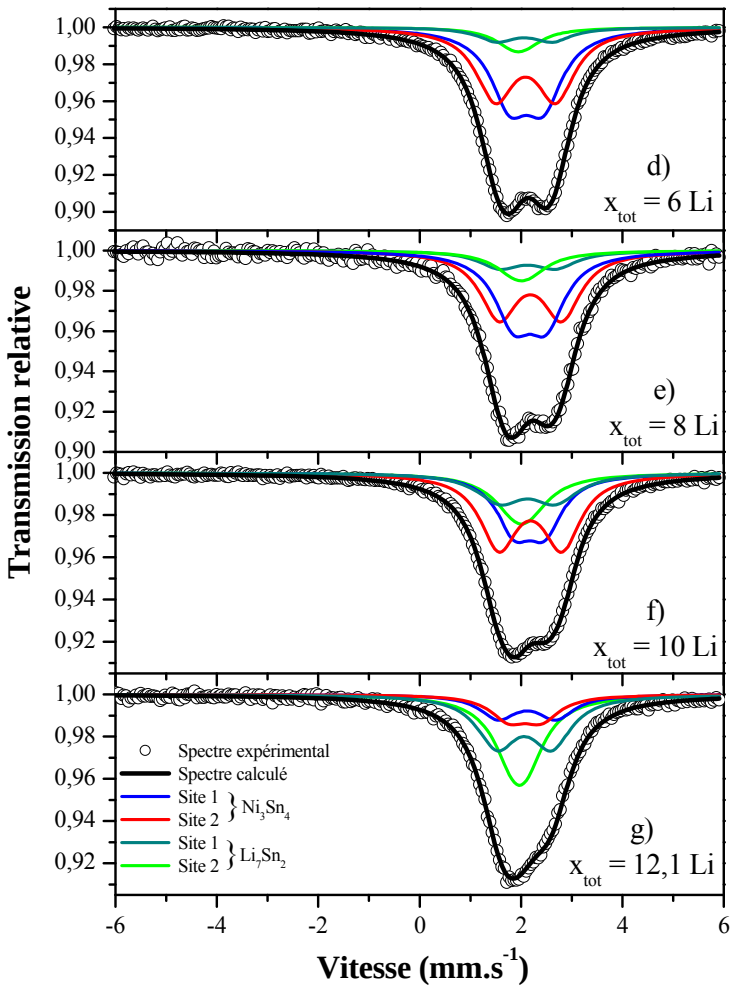


Figure III.10. Spectres Mössbauer de ^{119}Sn enregistrés *ex situ* à température ambiante pour les électrodes Ni_3Sn_4 dans la région R2.

Pour confirmer cette réaction, nous avons évalué les quantités relatives d'étain dans Ni_3Sn_4 ($\frac{n_1}{n_t}$) et Li_7Sn_2 ($\frac{n_2}{n_t}$) pour la région R2 à partir des aires A_1 et A_2 des sous spectres Mössbauer de Ni_3Sn_4 et Li_7Sn_2 en considérant les relations :

$$\frac{n_1}{n_t} = \left(\frac{A_1 f_1}{A_1 f_1} + \frac{A_2 f_1}{A_1 f_2}\right)^{-1} = \left(1 + \frac{A_2 f_1}{A_1 f_2}\right)^{-1} \quad \textbf{(équation III.1)}$$

$$\frac{n_2}{n_t} = 1 - \frac{n_1}{n_t} \quad \textbf{(équation III.2)}$$

où $n_t = n_1 + n_2$ et $\frac{f_1}{f_2} = \frac{f_{295K}(Ni_3Sn_4)}{f_{295K}(Li_7Sn_2)}$. Le facteur Lamb-Mössbauer de Ni_3Sn_4 a été évalué antérieurement (f_{295K} = 0,28 ± 0,02 [195]) mais celui de Li_7Sn_2 n'est pas connu avec précision et serait compris entre 0,1 et 0,3 [219,220]. On aurait donc : $1 < \frac{f_1}{f_2} < 3$. De plus, un travail précédent sur l'étude par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn *in situ* d'une électrode à base de $CoSn_2$, dont le facteur Lamb-Mössbauer est proche de celui de Ni_3Sn_4, a montré que ce rapport était d'environ 1,5 [85]. Nous avons donc évalué n_1 et n_2 avec cette dernière valeur et une incertitude de 0,5 qui prenne en compte les différences entre $CoSn_2$ et Ni_3Sn_4 : $\frac{f_1}{f_2} = 1{,}5 \pm 0{,}5$.

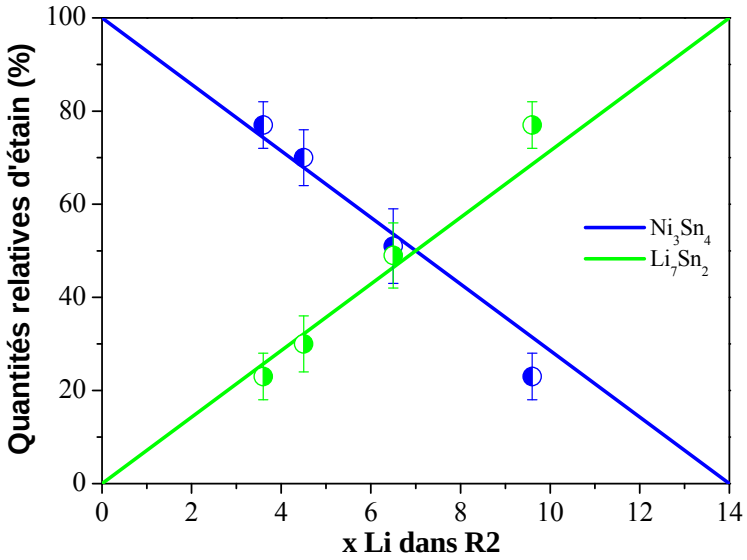


Figure III.11. Evolution des quantités relatives d'étain dans Ni_3Sn_4 et Li_7Sn_2 en fonction de la quantité de lithium pour la région R2. Les droites représentent les quantités attendues d'étain dans la région R2 et les ronds les quantités expérimentales d'étain. Les barres d'erreur rendent compte des incertitudes sur l'évaluation des facteurs Lamb-Mössbauer et des incertitudes expérimentales.

Les variations des quantités relatives d'étain dans les deux phases en fonction du nombre de lithium sont représentées à la figure III.11. La répartition quasi-linéaire des points expérimentaux est proche de celle attendue par la réaction III.2 qui est donc la réaction prépondérante dans la région R2. Il est ainsi possible de suivre quantitativement l'avancement de la réaction par spectrométrie Mössbauer. On notera que la réaction n'est pas totale et qu'une quantité d'étain non négligeable dans Ni_3Sn_4 est toujours présente en fin de première décharge (≈ 20 %). La présence d'une telle quantité de Ni_3Sn_4 n'ayant pas réagi avec le lithium diminue la capacité spécifique de l'électrode par rapport à la capacité théorique pouvant être atteinte dans le cas d'une réaction totale.

La région R2 correspond donc à la transformation directe de Ni_3Sn_4 en Li_7Sn_2 sans intermédiaires Li_xSn, avec $x < 3,5$. Ce résultat nous permet d'affirmer que le pic Sn $3d_{5/2}$ observé par XPS à environ 4,5 eV/SnO_2 (énergie de liaison constante dans la région R2) peut être attribué à l'unique phase Li_7Sn_2. Les résultats obtenus pas XPS et spectrométrie Mössbauer pour la région R2 sont cohérents avec la réaction III.2.

Lors de la première charge (région R3), on peut remarquer que la contribution relative de Li_7Sn_2 diminue jusqu'à disparaître en fin de charge (figures III.12.g à III.12.j). Aucune autre contribution n'est nécessaire pour traiter les spectres expérimentaux. En fin de première charge, on retrouve un spectre Mössbauer composé d'un doublet légèrement asymétrique (figure III.12.j). L'ajustement de ce spectre avec deux doublets, dont les largeurs de raies à mi-hauteur et les contributions relatives de ces deux composantes sont contraintes à être égales, donne des valeurs de paramètres hyperfins très proches des valeurs obtenues pour Ni_3Sn_4 (tableau III.6).

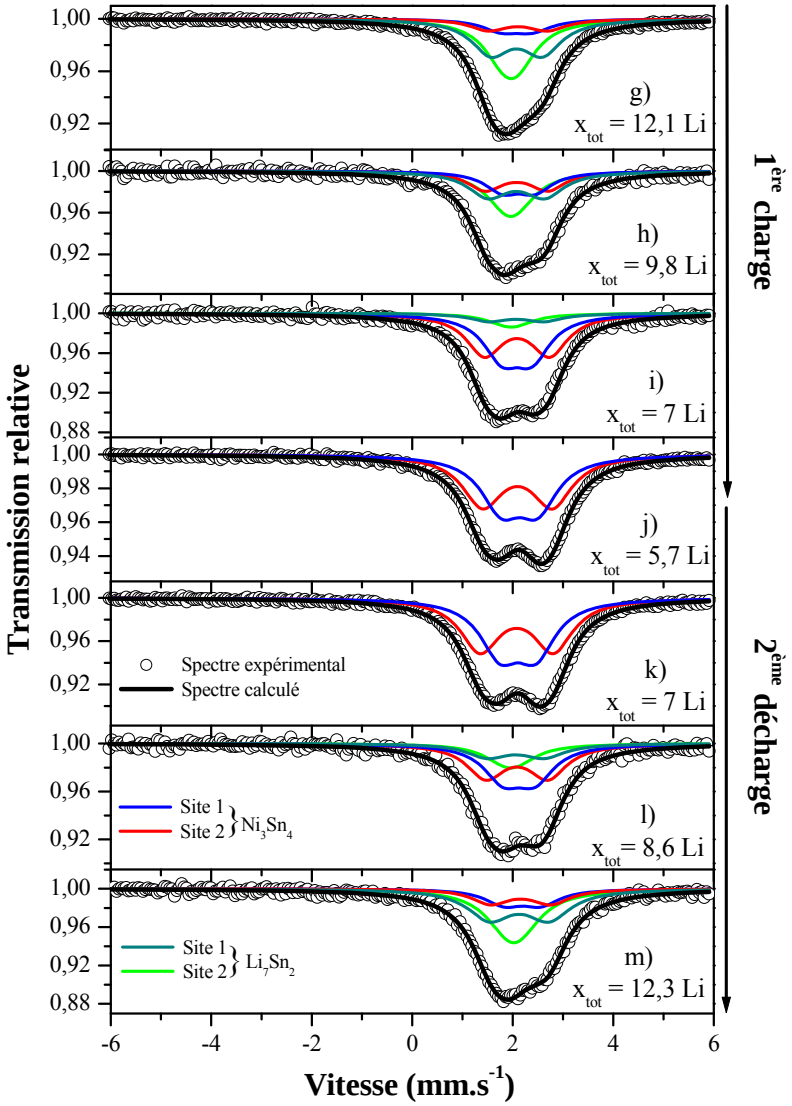


Figure III.12. Spectres Mössbauer de ^{119}Sn enregistrés *ex situ* à température ambiante pour les électrodes Ni_3Sn_4 dans les régions R3 et R4.

La figure III.13 montre que les spectres Mössbauer de la phase de départ Ni_3Sn_4 et de l'électrode en fin de première charge sont quasiment superposables. Les différences observées, légère asymétrie et faible augmentation des largeurs de raies du spectre de l'électrode en fin de première charge, pourraient indiquer que l'environnement local de l'étain dans la phase reformée est légèrement distordu. On aurait donc des particules de Ni_3Sn_4 de taille nanométrique et/ou mal cristallisées, en accord avec l'absence de nouveaux pics de diffraction lors de la charge. La spectrométrie Mössbauer ne met donc pas en évidence de phases Li_xSn autre que Li_7Sn_2 durant la charge. Ce résultat semble contradictoire avec la XPS qui ne met pas en évidence Li_7Sn_2 mais une Li_xSn pauvre en lithium ($x < 3,5$). Cette contradiction peut toutefois s'expliquer en considérant les profondeurs d'analyse des deux techniques. La spectrométrie Mössbauer, sensible à l'ensemble des atomes d'étain, montre

que les particules Li_7Sn_2 obtenues en fin de décharge sont directement transformées en Ni_3Sn_4 sans formation de particules intermédiaires Li_xSn appauvries en lithium. La composition moyenne Li_xSn observée par XPS suggère que la surface des particules Li_7Sn_2 est appauvrie en lithium durant la charge favorisant ainsi la réaction avec les particules de nickel pour former Ni_3Sn_4. La combinaison de ces deux techniques montre que le phénomène de délithiation est plus compliqué que le phénomène de lithiation.

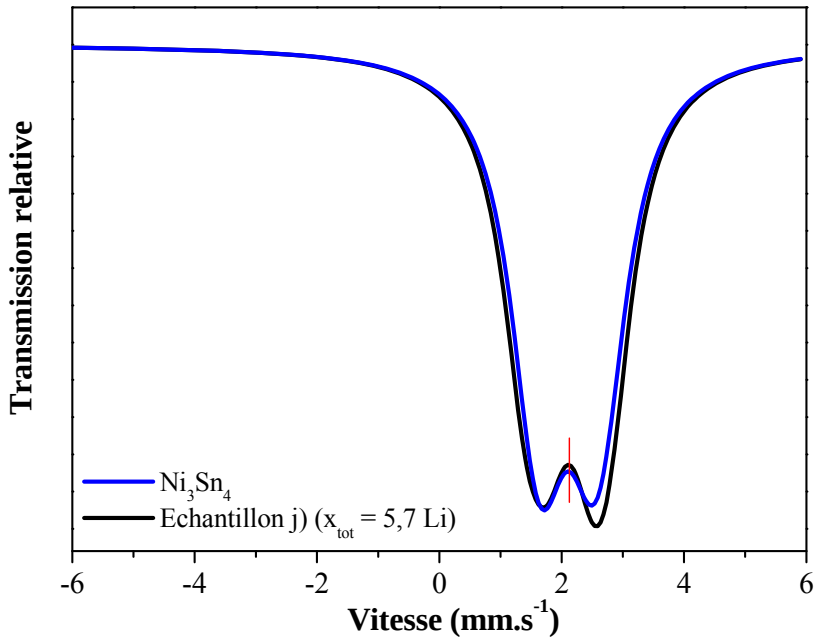


Figure III.13. Comparaison des spectres Mössbauer lissés de Ni_3Sn_4 et de l'électrode en fin de première charge.

Les spectres Mössbauer enregistrés dans la région R4 évoluent de manière similaire à ceux de la région R2 (figures III.12.j à III.12.m). En effet, on observe que la forme des spectres tend vers un pic asymétrique en fin de deuxième décharge. Comme pour la région R2, les spectres expérimentaux on aussi été traités avec quatre doublets. Les paramètres hyperfins obtenus sont caractéristiques d'un mélange de phases Ni_3Sn_4 et Li_7Sn_2. En conséquence, la deuxième décharge est aussi une réaction de conversion avec formation directe de Li_7Sn_2. Cette réaction n'est toujours pas totale, et la quantité de Ni_3Sn_4 n'ayant pas réagi à la fin de cette deuxième décharge est équivalente à celle de la première décharge (tableau III.6).

Echantillon	Ni_3Sn_4					Li_7Sn_2					
	Site	**C.R. (%)**	**δ (mm.s^{-1})**	**Δ (mm.s^{-1})**	**2Γ (mm.s^{-1})**	**Site**	**C.R. (%)**	**δ (mm.s^{-1})**	**Δ (mm.s^{-1})**	**2Γ (mm.s^{-1})**	**χ^2**
a) (x_{tot} = 0 Li)	4i	50	2,04 (4)	0,74 (7)	0,96 (5)						1,12
	4i	50	2,00 (4)	1,12 (8)							
b) (x_{tot} = 2 Li)	4i	50	2,01 (4)	0,69 (6)	0,89 (6)						1,04
	4i	50	2,00 (4)	1,19 (7)							
c) (x_{tot} = 4 Li)	4i	50	2,01 (3)	0,68 (4)	0,91 (4)						0,86
	4i	50	2,01 (3)	1,19 (5)							
d) (x_{tot} = 6 Li)	4i	42	2,01 (3)	0,67 (5)	0,91 (5)	4h	8	1,98 (3)	1,10 (3)	0,90 (5)	0,98
	4i	42	2,01 (3)	1,21 (4)		4i	8	1,86 (3)	0,24 (3)		
e) (x_{tot} = 8 Li)	4i	39	2,01 (4)	0,65 (4)	0,90 (4)	4h	11	1,97 (3)	1,10 (4)	1,01 (12)	0,90
	4i	39	2,03 (4)	1,24 (6)		4i	11	1,85 (3)	0,24 (4)		
f) (x_{tot} = 10 Li)	4i	30	2,01 (4)	0,60 (9)	0,84 (5)	4h	20	1,97 (4)	1,10 (3)	1,07 (7)	1,13
	4i	30	2,00 (3)	1,28 (4)		4i	20	1,85 (4)	0,24 (4)		
g) (x_{tot} = 12,1 Li)	4i	15	1,99 (4)	0,65 (3)	0,86 (4)	4h	35	1,98 (5)	1,08 (4)	0,94 (5)	1,10
	4i	15	2,03 (4)	1,14 (5)		4i	35	1,88 (4)	0,25 (3)		
h) (x_{tot} = 9,8 Li)	4i	20	2,03 (5)	0,65 (4)	0,85 (7)	4h	30	1,98 (3)	1,12 (7)	0,95 (8)	1,12
	4i	20	1,99 (5)	1,25 (6)		4i	30	1,87 (4)	0,25 (4)		
i) (x_{tot} = 7 Li)	4i	42	2,00 (5)	0,60 (5)	0,88 (6)	4h	8	1,98 (5)	1,10 (3)	0,90 (6)	1,13
	4i	42	2,00 (4)	1,29 (6)		4i	8	1,88 (4)	0,25 (4)		
j) (x_{tot} = 5,7 Li)	4i	50	2,04 (3)	0,72 (4)	0,97 (4)						1,18
	4i	50	2,00 (3)	1,38 (4)							
k) (x_{tot} = 7 Li)	4i	50	2,01 (3)	0,72 (4)	0,95 (4)						1,17
	4i	50	1,99 (3)	1,40 (4)							
l) (x_{tot} = 8,6 Li)	4i	35	2,03 (5)	0,64 (9)	0,92 (10)	4h	15	1,97 (4)	1,13 (5)	0,99 (10)	1,13
	4i	35	1,99 (5)	1,23 (8)		4i	15	1,87 (3)	0,26 (4)		
m) (x_{tot} = 12,3 Li)	4i	15	2,03 (5)	0,79 (9)	0,90 (5)	4h	35	1,97 (4)	1,18 (8)	1,05 (7)	1,03
	4i	15	2,00 (6)	1,20 (7)		4i	35	1,86 (5)	0,26 (4)		

Tableau III.6. Paramètres Mössbauer de ^{119}Sn des spectres enregistrés à température ambiante pour les électrodes Ni_3Sn_4 à différents stades du premier cycle et de la deuxième décharge : déplacement isomérique par rapport à $BaSnO_3$ (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur de raie à mi-hauteur (2Γ), contribution relative (C.R.) et contrôle de la qualité des ajustements (χ^2).

Cette étude par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn effectuée *ex situ* à différents points des deux premières décharges et de la première charge a permis de caractériser certains phénomènes mis en jeu lors de la réaction du lithium avec Ni_3Sn_4. On a ainsi pu montrer que, lors de la première décharge, Ni_3Sn_4 ne réagit avec le lithium qu'à partir de la région R2 pour former directement Li_7Sn_2 grâce à une réaction de conversion qui n'est toutefois pas totale. Les cycles suivants s'effectuent par transformations réversibles $Ni_3Sn_4 \leftrightarrow Li_7Sn_2$ à un

potentiel moyen plus élevé. Bien que proche de la phase de départ, les particules Ni_3Sn_4 formées lors de ces transformations seraient de taille nanométrique et/ou mal cristallisées. La formation de la phase Li_7Sn_2 indique que les atomes de nickel sont extrudés de Ni_3Sn_4. Il nous reste donc à caractériser les particules de nickel. Dans ce but nous avons étudié les propriétés magnétiques de l'électrode à certains points du premier cycle.

I-1-5- Etude des propriétés magnétiques

Sachant que Ni_3Sn_4 est paramagnétique (chapitre II, 2ème partie, paragraphe II-4-2-5), l'étude des propriétés magnétiques des électrodes a essentiellement pour but de détecter l'apparition du nickel métallique, de comportement ferromagnétique, lors de la première décharge, comme le suggère la réaction de conversion III.2 et si cette réaction est effectivement réversible. Le tableau III.7 résume les quantités de lithium dans chaque région pour les échantillons étudiés à l'aide d'un magnétomètre SQUID.

Echantillon	**x_{tot}**	**Région**	**U (V vs. Li^+/Li^0)**	**Δx(R1)**	**Δx(R2)**	**Δx(R3)**
a)	0	R1	-	-	-	-
b)	2	R1	0,568	2	-	-
c)	4	R1	0,064	4	-	-
d)	8,2	R2	0,011	3,4	4,8	-
e)	12,5	R2	0,000	3,7	8,8	-
f)	9	R3	0,554	3,1	8,8	2,9
g)	4,7	R3	1,200	2,9	8,1	6,3

Tableau III.7. Caractéristiques des échantillons analysés par magnétomètre SQUID : nombre total de lithium dans l'électrode (x_{tot}), région étudiée, potentiel de coupure et nombres de lithium associés à chaque région pour la première décharge: Δx(R1), Δx(R2) et la première charge: Δx(R3).

La figure III.14 regroupe les courbes d'aimantation des différentes électrodes caractérisées lors de cette étude. Les moments magnétiques sont mesurés à T = 2 K pour des champs allant jusqu'à plus de 3 T.

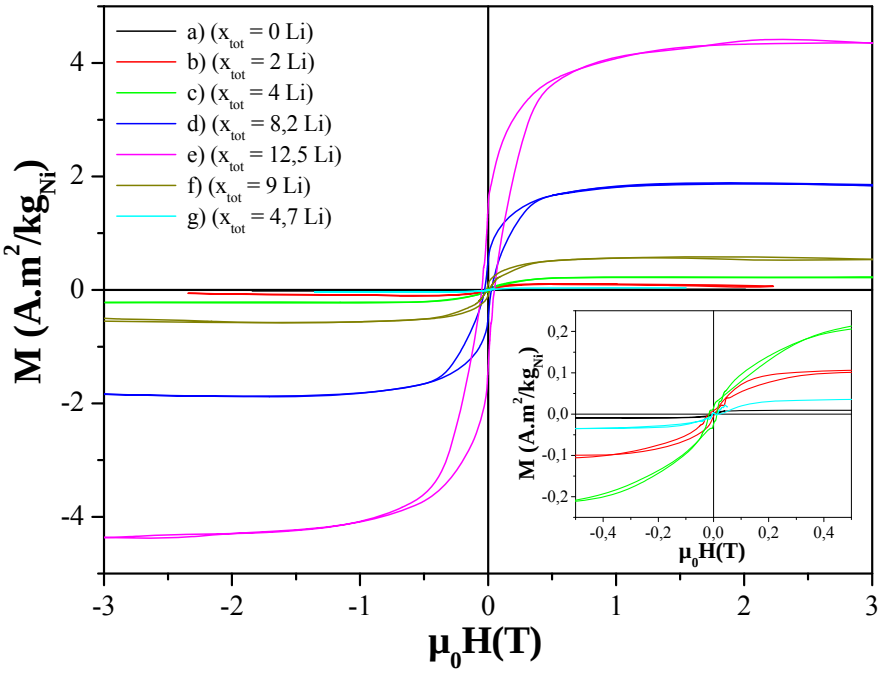


Figure III.14. Cycles d'hystérésis mesurés à T = 2 K pour les électrodes Ni_3Sn_4 stoppées à différents stades du premier cycle.

Tous les échantillons présentent des comportements ferromagnétiques à basse température. Cependant, comme on a déjà pu le voir pour Ni_3Sn_4 (figure II.48.a et échantillon a)), ce phénomène est très faible pour les échantillons de la région R1 : b), c) et en fin de charge : g). Pour les échantillons se situant dans la région R2 (échantillons d) et e)) et en milieu de charge (échantillon f)), les cycles d'aimantation sont carrés et présentent des hystérésis avec des champs coercitifs allant jusqu'à $\mu_0 H_C$ = 0,049 T en fin de première décharge. On peut aussi observer que la saturation est rapidement atteinte dans tous les cas.

A l'aide de fonctions de Langevin, on a pu décrire les courbes de première aimantation pour chaque électrode afin de calculer l'aimantation des composantes ferromagnétiques et ainsi suivre son évolution au cours du premier cycle électrochimique (figure III.15). Tout d'abord, l'aimantation n'évolue pas avant x = 4 Li, ce qui indique qu'il n'y a pas ou peu de formation de nickel métallique au début de la première décharge. Ces observations sont en bon accord avec les résultats obtenus par les autres techniques qui montrent que le lithium ne réagit pas avec Ni_3Sn_4 dans la région R1. Ensuite, l'aimantation augmente linéairement dans la région R2 montrant que la composante ferromagnétique est de plus en plus importante. Cette composante ferromagnétique ne peut être attribuée qu'aux particules de nickel extrudées de Ni_3Sn_4 lors de la formation de Li_7Sn_2. Cependant, la valeur de l'aimantation de la

composante ferromagnétique M_{ferro} = 4,32 $A.m^2/kg_{Ni}$ en fin de première décharge est très inférieure à la valeur de l'aimantation du nickel pur massif M_{Ni} = 54,4 $A.m^2/kg$ [212].

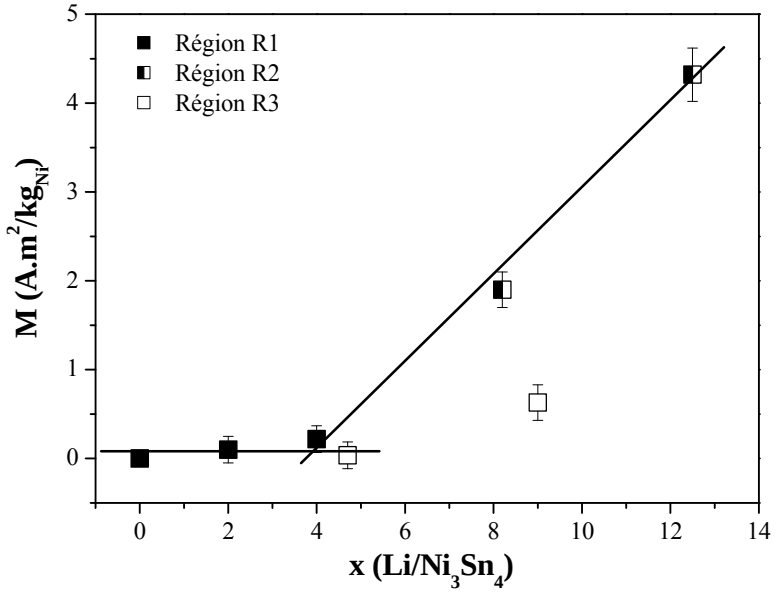


Figure III.15. Evolution de l'aimantation de la composante ferromagnétique au cours du premier cycle électrochimique.

Deux phénomènes peuvent expliquer les faibles valeurs de l'aimantation mesurées pour les échantillons supposés contenir une quantité non négligeable de particules de nickel :

- ✓ premièrement, des études sur des nanoparticules de cobalt dispersées dans une matrice de SiO_2 [221] et sur des nanoparticules de nickel dispersées dans une matrice de TiO_2 [222] ont montré que l'aimantation des particules était plus faible que pour le matériau pur massif en raison d'un phénomène de passivation ;
- ✓ secondement, il est possible que les nanoparticules de nickel n'ont pas toute une structure de type *cfc*, qui est à l'origine de leur comportement ferromagnétique. En effet, le processus électrochimique peut conduire à la formation de nanoparticules de nickel de configuration cristallographique *hcp*. Ces nanoparticules ont un comportement paramagnétique [223].

Ces phénomènes rendent difficile l'évaluation de la quantité de nickel extrudé en fonction du nombre de lithium mais cette étude nous confirme néanmoins que la réaction III.2 à bien lieu dans la région R2.

Lors de la délithiation (région R3), on peut remarquer que l'aimantation de la composante ferromagnétique diminue jusqu'à la valeur de la phase de départ à la fin de la

première charge (figure III.15). Ces résultats montrent qu'il n'y a plus de particules de nickel dans l'échantillon en fin de charge et confirment la réaction totale entre les particules de nickel et l'étain obtenu de la délithiation de Li_7Sn_2.

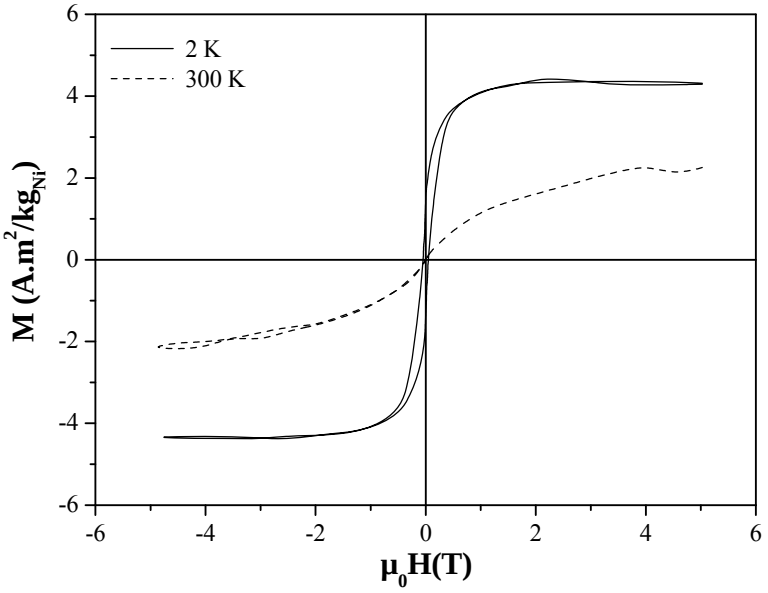


Figure III.16. Cycles d'hystérésis mesurés à T = 2 K et T = 300K pour l'électrode Ni_3Sn_4 à la fin de la première décharge.

Le comportement magnétique de l'électrode à température ambiante a aussi été étudié. La comparaison des courbes d'aimantation pour l'échantillon e) (fin de décharge) à T = 2K et T = 300 K (figure III.16) indique que les nanoparticules de nickel ont un comportement superparamagnétique à température ambiante. En effet, la courbe d'aimantation à température ambiante (mesure effectuée en dessous de la température de Curie du nickel, T_C = 631 K [224]) n'atteint plus la saturation et le champ coercitif a disparu. Ces résultats justifient l'étude à basse température.

Enfin, nous avons utilisé le protocole ZFC/FC (ZFC : Zero Field Cooling et FC : Field Cooling) pour l'électrode Ni_3Sn_4 au cours du premier cycle électrochimique afin d'obtenir des informations sur la morphologie des particules de nickel (figure III.17.a). Avec ce protocole, l'échantillon est d'abord refroidi sous champ nul puis l'aimantation est mesurée à bas champ (μ_0H = 0,05 T) de 2 K à 300K (ZFC), et enfin de 300 K à 2K (FC). On peut ainsi déterminer la température de blocage du système (T_B, maximum de la courbe ZFC en première approximation) et la température de déviation entre les courbes ZFC et FC (T_D). Les données expérimentales ont été analysées par un modèle de nanoparticules de Stoner-Wolfarth (cf.

annexes) afin d'évaluer la taille moyenne des particules de nickel (figure III.17.b). En raison de la faible réponse magnétique du nickel détecté, seuls les échantillons d) et e) ont été considérés. Les paramètres obtenus par ce modèle sont donnés dans le tableau III.8.

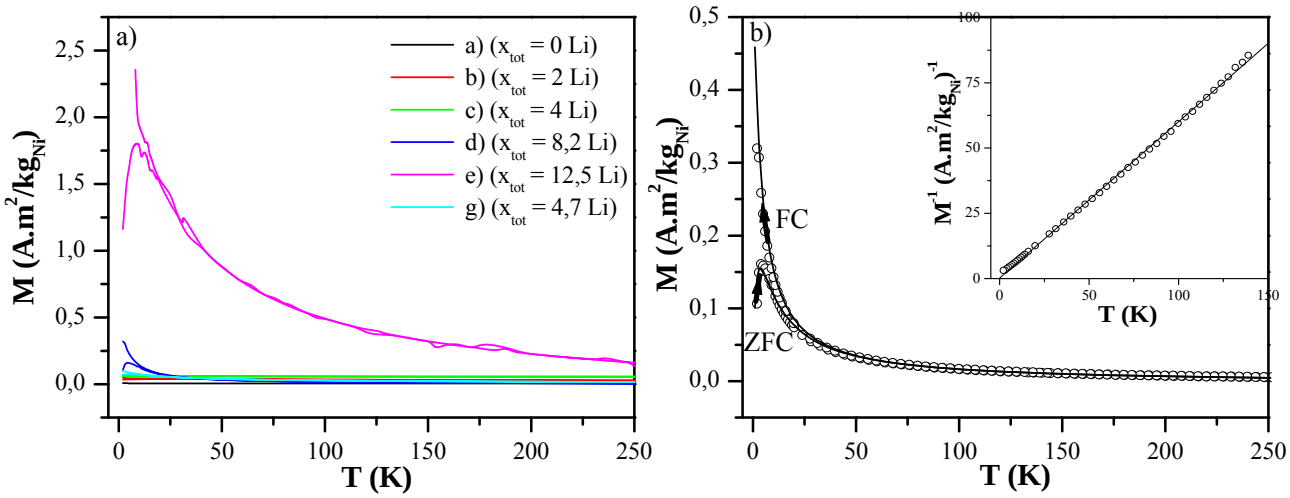


Figure III.17. **a)** Evolution des courbes ZFC/FC sous μ_0H = 0,05 T au cours du premier cycle électrochimique pour les différents échantillons et **b)** ajustement de la courbe ZFC/FC obtenue pour l'échantillon d) (x_{tot} = 8,2 Li). En insert : inverse de l'aimantation (FC) et écart par rapport à la loi de Curie-Weiss (droite).

Echantillon	θ (K)	K_{eff} (10^5 J.m^{-3})	$M_S(T)$ (μ_B)	$R_0 \pm \sigma_0$ (nm)
d) (x_{tot} = 8,2 Li)	0,32	1,2	0,04	3,40 ± 0,38
e) (x_{tot} = 12,5 Li)	4,5	1,5	0,05	3,40 ± 0,46

Tableau III.8. Données déduites de l'ajustement des courbes ZFC/FC : température de Weiss (θ), anisotropie effective (K_{eff}), aimantation spontanée (M_s), rayon moyen des particules (R_0) et largeur de distribution (σ_0).

Le diamètre moyen des nanoparticules de nickel est d'environ 7 nm pour les deux échantillons. On a donc bien des particules de taille nanométrique et cette taille ne semble pas augmenter durant la lithiation. La réaction III.2 ne conduirait donc pas à la croissance des particules de nickel mais à la formation d'une multitude de nanoparticules dispersées dans le matériau d'électrode et pouvant ainsi servir de tampon lors de l'expansion volumique associée à la formation de Li_7Sn_2. L'existence de ces nanoparticules a été observée par HRTEM. Par exemple on peut apercevoir sur la figure III.18 une nanoparticule métallique dont le diamètre est d'environ 10 nm.

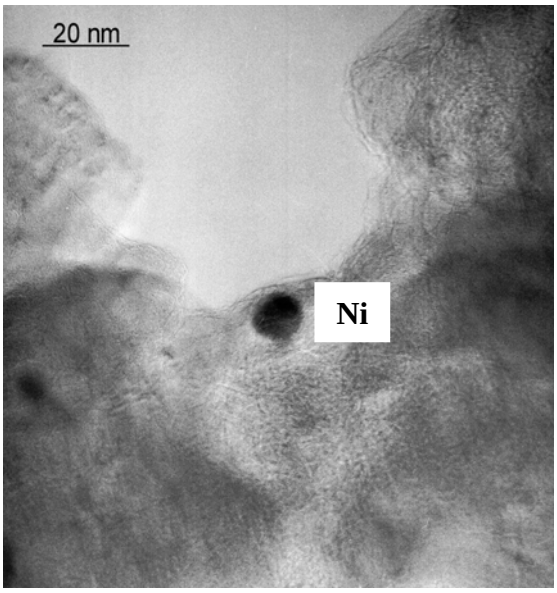


Figure III.18. Photographie HRMET de l'électrode Ni_3Sn_4 en fin de première décharge.

I-1-6- Proposition de mécanisme

La combinaison des différentes techniques nous permet de proposer un mécanisme pour la réaction électrochimique du lithium avec une électrode à base de Ni_3Sn_4.

La première décharge de l'électrode comporte deux régions bien distinctes :

- ✓ **la région R1** associée à une diminution du potentiel jusqu'à 0,065 V. Les différentes techniques expérimentales montrent que Ni_3Sn_4 ne subit aucun changement structural et textural dans ce domaine. Il n'y a donc pas de réaction entre le lithium et Ni_3Sn_4. Le première partie de cette région, caractérisée par un plateau à 0,8 V et s'étalant sur environ 1 Li, est caractéristique d'une décomposition de l'électrolyte formant une couche passivante autour des particules de l'additif carboné mais aucune interprétation donnée ici sur la dernière partie de cette région qui sera analysée en détail au chapitre IV ;
- ✓ **la région R2** où la courbe de potentiel est constituée d'un plateau à 0,015 V. La réaction associée à ce plateau est une réaction de conversion où le lithium réagit avec l'étain pour former Li_7Sn_2 avec extrusion de nanoparticules de nickel. Une telle réaction est nommée réaction de déplacement (réaction I.3) et peut être représentée par la réaction globale :

$$Ni_3Sn_4 + 14Li^+ + 14e^- \rightarrow 3Ni + 2Li_7Sn_2 \qquad \textbf{(réaction III.2)}$$

On a pu, grâce à la complémentarité des techniques, caractériser sans ambiguïté les produits se formant dans cette région. La diffraction des rayons X et la spectroscopie photoélectronique à rayonnement X ont montré que Ni_3Sn_4 disparaît sur ce plateau et qu'une nouvelle et unique phase apparaît. Avec la spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn, la nature de la nouvelle phase a pu être mise en évidence. Il s'agit de Li_7Sn_2 qui n'est pas la phase la plus riche en lithium du système binaire Li-Sn. Ainsi, la stœchiométrie $Li_{22}Sn_5$ n'est pas atteinte avec Ni_3Sn_4 contrairement à ce qui est le plus souvent admis dans la littérature (cf. chapitre I). De plus, grâce à des mesures sur magnétomètre SQUID, on a pu démontrer que le nickel extrudé se trouve sous forme de nanoparticules dont la taille moyenne ne varie pas durant la lithiation. Cette première décharge peut être assimilée à une étape de restructuration du matériau de départ qui conduit à la formation d'un matériau d'électrode composite nanostructuré (Ni/Li_7Sn_2).

Lors de la charge, la proportion de Li_7Sn_2 diminue et Ni_3Sn_4 se reforme. Seule la phase Ni_3Sn_4 est détectée à la fin de la première charge. Toutefois, la texture et la structure de cette phase sont différentes de celles de la phase de départ et l'électrode contient toujours une quantité importante de lithium indiquant que la délithiation n'est que partielle. Le processus de reformation de Ni_3Sn_4 semble être lié à l'appauvrissement en lithium de la surface des particules Li_7Sn_2 qui favorisent la réaction de l'étain avec le nickel. On ne peut donc exclure la présence de lithium au sein des particules Ni_3Sn_4 qui auraient une composition de type $Li_xNi_3Sn_4$. L'étude par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn de la deuxième décharge montre que les cycles suivants s'effectuent principalement entre ce "Ni_3Sn_4" et le matériau composite Ni/Li_7Sn_2.

I-2- Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT

Les courbes de potentiel U(x) (décharge/charge) en mode galvanostatique des cellules de type Swagelok™, utilisant comme électrodes positives les phases Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT obtenues par voie céramique, ainsi que les courbes de dérivée -dx/dU sont représentées respectivement sur les figures III.19 et III.20. La vitesse de réaction, constante pour les processus de décharge et charge, est de 1 Li en 20 heures (C/20).

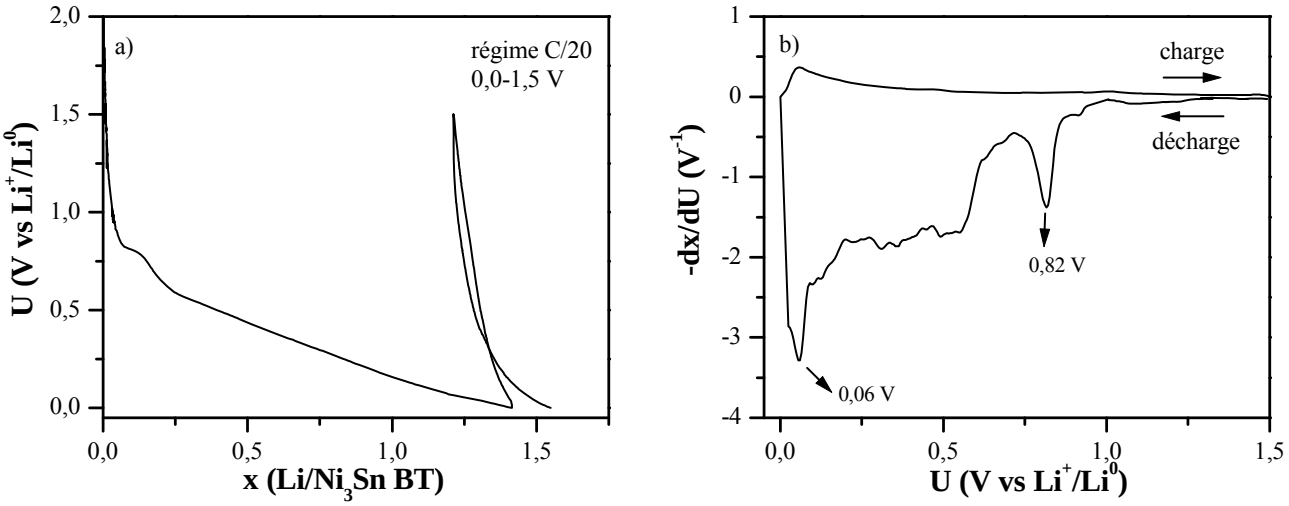


Figure III.19. a) Courbe de potentiel U(x) (décharge/charge) en mode galvanostatique d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase Ni_3Sn BT obtenue par voie céramique et **b)** courbe de dérivée -dx/dU pour le premier cycle.

L'allure de la première décharge des cellules de type Swagelok™ utilisant comme électrodes positives les phases Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT obtenues par voie céramique sont semblables même si le nombre de lithium ayant réagi est supérieur dans le cas de Ni_3Sn_2 BT.

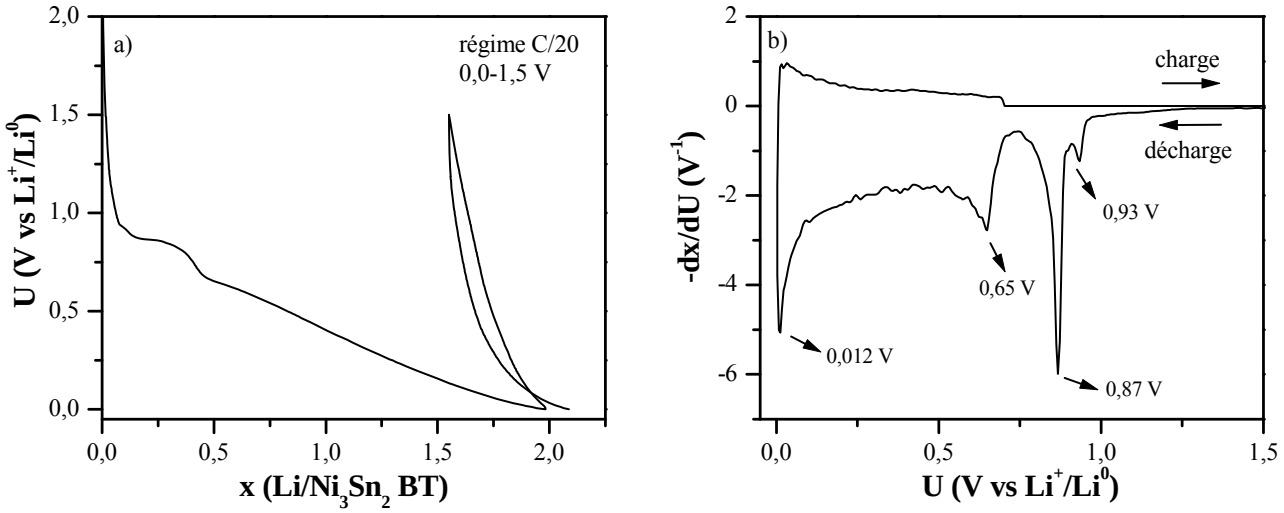


Figure III.20. a) Courbe de potentiel U(x) (décharge/charge) en mode galvanostatique d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase Ni_3Sn_2 BT obtenue par voie céramique et **b)** courbe de dérivée -dx/dU pour le premier cycle.

Contrairement à Ni_3Sn_4, il n'y a pas de plateau biphasique pouvant être assimilé à une réaction de déplacement avec formation d'une phase Li_xSn. Les courbes de dérivée montrent bien qu'il existe des réactions électrochimiques lors de la première décharge, mais les pics caractéristiques de ces réactions sont de faibles intensités. Les pics à 0,82 V et 0,87 V,

respectivement pour Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT, peuvent être assimilés, comme dans le cas de Ni_3Sn_4, à la formation d'une couche de passivation (SEI) autour des particules de carbone contenues dans le mélange des électrodes.

La figure III.21 représente les spectres Mössbauer des phases Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT et des électrodes en fin de première décharge. Les valeurs des paramètres hyperfins sont rassemblées dans le tableau III.9.

Les spectres Mössbauer des électrodes en fin de première décharge pour les phases Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT sont identiques aux spectres obtenus pour les phases de départ. Le tableau III.9 montre que les valeurs des paramètres hyperfins obtenus en traitant les spectres de la même façon pour les phases lithiées et les phases de départ n'évoluent pas : il n'y a donc pas de transformation significative au cours de la première décharge. Ces résultats sont semblables à ceux de la région R1 de la première décharge de la phase Ni_3Sn_4, où la phase ne réagit pas avec le lithium. Ils suggèrent le même type de mécanisme qui sera discuté dans le chapitre suivant.

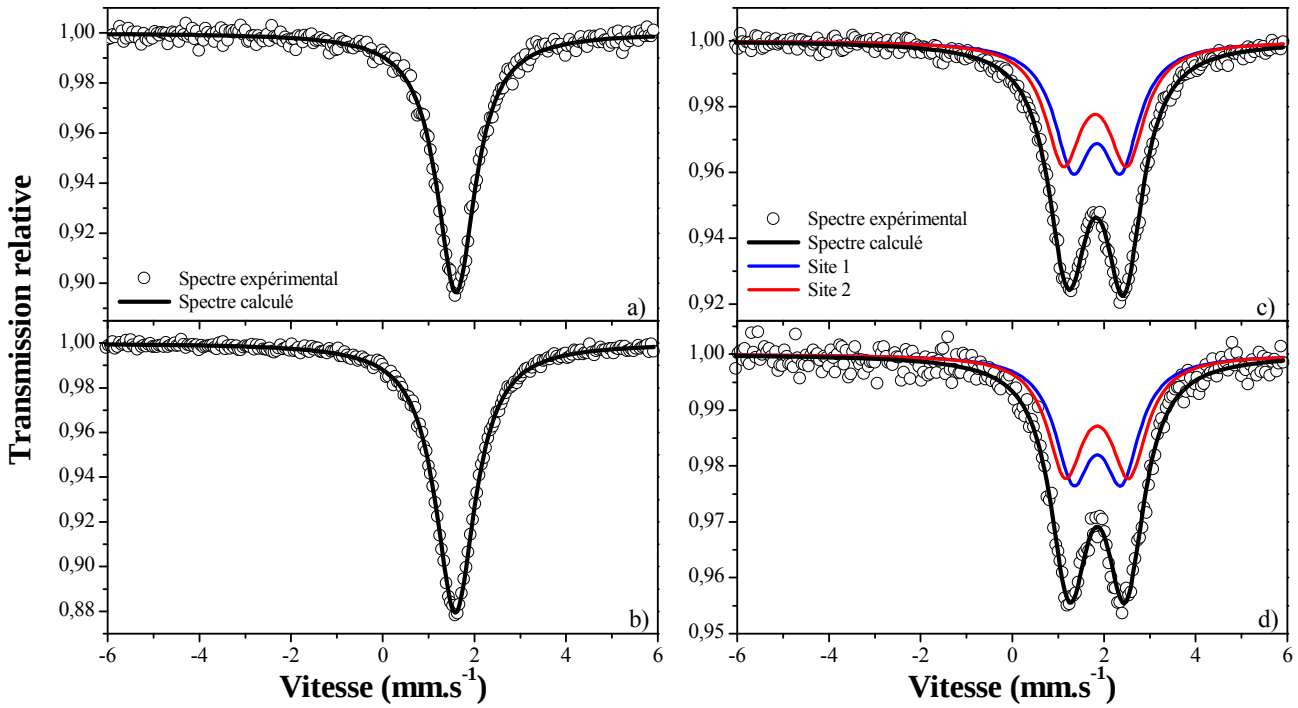


Figure III.21. Spectres Mössbauer de ^{119}Sn enregistrés à température ambiante de **a)** Ni_3Sn BT obtenu par voie céramique, **b)** l'électrode Ni_3Sn BT en fin de première décharge, **c)** Ni_3Sn_2 BT obtenu par voie céramique et **d)** l'électrode Ni_3Sn_2 BT en fin de première décharge.

Echantillon	Site	δ (mm.s^{-1})	Δ (mm.s^{-1})	2Γ (mm.s^{-1})	C.R. (%)	χ^2
a) (x_{tot} = 0 Li)	Sn : 2c	1,51 (3)	/	1,02 (4)	100	0,99
b) (x_{tot} = 1,4 Li)	Sn : 2c	1,49 (3)	/	1,05 (4)	100	0,96
c) (x_{tot} = 0 Li)	Sn(1) : 4c Sn(2) : 4c	1,75 (4) 1,71 (4)	1,06 (8) 1,38 (8)	0,96 (5)	50 50	1,00
d) (x_{tot} = 2 Li)	Sn(1) : 4c Sn(2) : 4c	1,76 (5) 1,76 (5)	1,06 (7) 1,39 (7)	0,95 (4)	50 50	1,08

Tableau III.9. Paramètres hyperfins obtenus à partir des spectres Mössbauer de ^{119}Sn enregistrés à température ambiante pour **a)** Ni_3Sn BT obtenu par voie céramique, **b)** l'électrode Ni_3Sn BT en fin de première décharge, **c)** Ni_3Sn_2 BT obtenu par voie céramique et **d)** l'électrode Ni_3Sn_2 BT en fin de première décharge : déplacement isomérique par rapport à $BaSnO_3$ (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur de raie à mi-hauteur (2Γ), contribution relative (C.R.) et contrôle de la qualité des ajustements (χ^2).

On peut aussi observer que les processus sont très peu réversibles sur les figures III.17 et III.18 confirmant que le lithium ne réagit pas ou peu avec les phases de départ. Ce phénomène a déjà été décrit dans la littérature puisqu'il a été montré que les phases intermétalliques à base d'étain riches en métal de transition ne sont pas éléctrochimiquement actives, par exemple Co_3Sn_2 et CoSn [186], ou encore Fe_5Sn_3, Fe_3Sn_2 et FeSn [100] (cf. chapitre I).

II- Mécanisme de réaction électrochimique du lithium avec $CoSn_2$

La suite de cette étude concerne le composé le plus riche en étain du système binaire Co-Sn: $CoSn_2$, (figure II.4). $CoSn_2$ diffère de Ni_3Sn_4 par la nature du métal de transition, la composition et la structure cristalline (cf. chapitre II). Il est donc intéressant de comparer les espèces formées lors de la réaction électrochimique avec le lithium et les mécanismes réactionnels. Comme dans le cas de Ni_3Sn_4, l'analyse combinée des courbes électrochimiques et des données expérimentales obtenues par différentes techniques de caractérisation (DRX, spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn et mesures magnétiques) vont nous permettre de proposer un mécanisme de réaction du lithium avec $CoSn_2$.

II-1- Analyse des premiers cycles électrochimiques

II-1-1- Courbes électrochimiques en mode galvanostatique

La courbe de potentiel U(x), où x représente le nombre de lithium par unité moléculaire $CoSn_2$, obtenu en mode galvanostatique pour une cellule de type Swagelok™, utilisant comme électrode positive le composé $CoSn_2$ synthétisé par voie céramique, ainsi que la courbe de dérivée de potentiel -dx/dU sont représentées sur la figure III.22. La vitesse de réaction, constante pour les processus de décharge et charge, est de 1 Li en 10 heures (C/10).

Comme dans le cas de Ni_3Sn_4, la courbe électrochimique peut se décomposer en plusieurs régions :

- ✓ **la région R1** qui présente une chute rapide du potentiel jusqu'à 0,81 V (associé au pic A). Pour cette valeur de potentiel, il y a apparition d'un plateau sur 0,2 Li. Il s'agit de la formation d'une couche de passivation (SEI) autour des particules de carbone contenues dans le mélange de l'électrode. Puis, il y a une diminution continue du potentiel jusqu'à 0,16 V, correspondant à la réaction d'environ 1,2 Li ;
- ✓ **la région R2** entre x = 1,4 et 8,3 Li où le potentiel décroit lentement entre 0,16 V et la tension de coupure 0,00 V. Dans cette région la courbe de -dx/dU présente un pic de réduction de forte intensité à 0,12 V (pic C). Ce potentiel supérieur à celui du pic équivalent observé pour Ni_3Sn_4 (≈ 0,02 V). De plus, la différence de largeur entre ces pics (figure III.2.b) reflète des variations différentes pour U(x) : un plateau horizontal pour Ni_3Sn_4 et un pseudo-plateau présentant une faible pente pour $CoSn_2$. On peut considérer en première approximation que ce pseudo-plateau est caractéristique d'un processus biphasé ;
- ✓ **la région R3** entre 8,3 et 3,1 Li qui correspond à la première charge. Un seul pic d'oxydation intense est observé sur la courbe de dérivée -dx/dU avec un potentiel de 0,56 V (pic E), proche de celui de Ni_3Sn_4 (0,59 V). Toutefois la polarisation est plus faible et le potentiel moyen (R3/R4) de $CoSn_2$ (0,39 V) est plus élevé que celui de Ni_3Sn_4 (0,30 V) ;
- ✓ **la région R4** entre 3,1 et 9,2 Li qui correspond à la deuxième décharge. Le potentiel décroit quasi linéairement entre 0,42 V et le potentiel de coupure 0,0 V avec toutefois un changement de pente à environ 5 Li. Contrairement à Ni_3Sn_4 (figure III.2.a) il n'y a pas de plateau de potentiel en fin de seconde décharge (figure III.22.a).

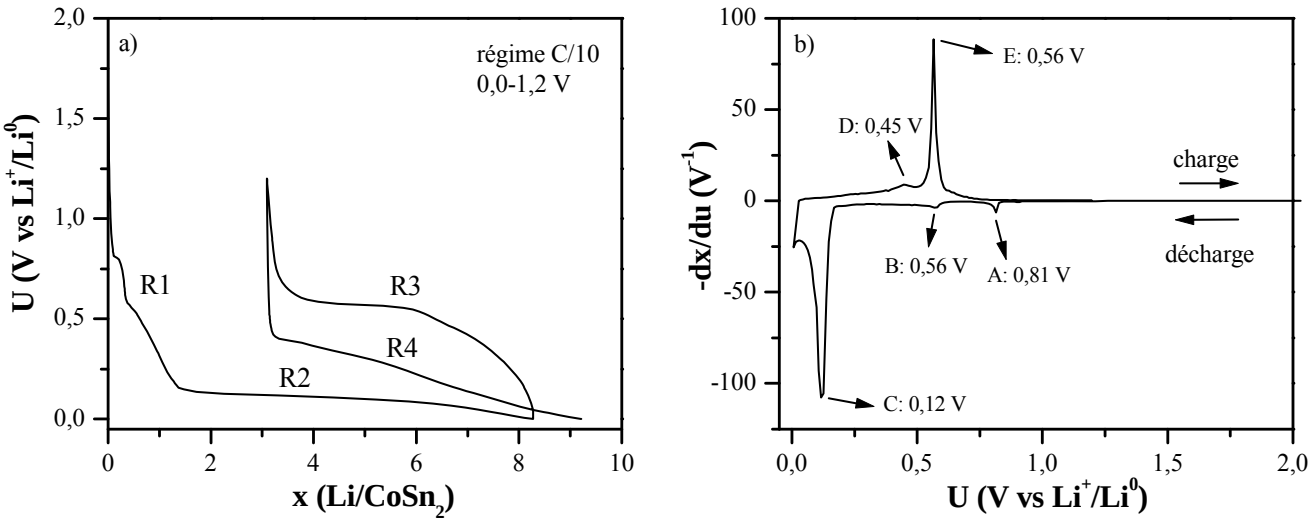


Figure III.22. a) Courbe de potentiel U(x) (décharge/charge) en mode galvanostatique d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive le composé $CoSn_2$ obtenu par voie céramique et **b)** courbe de dérivée -dx/dU pour le premier cycle.

La figure III.23 montre l'influence de la cinétique de réaction sur l'allure du potentiel U(x) lors de la première décharge. Lorsque la vitesse de réaction diminue, les potentiels des pics de réduction A (formation de la SEI du carbone) et C (pseudo-plateau de la région R2) augmentent. Dans la région R2 les courbes de potentiel n'évoluent plus pour les régimes C/10 et C/20 et sont quasiment confondues avec un potentiel moyen d'environ 0,13 V. On considérera que ces régimes sont proches de l'équilibre thermodynamique.

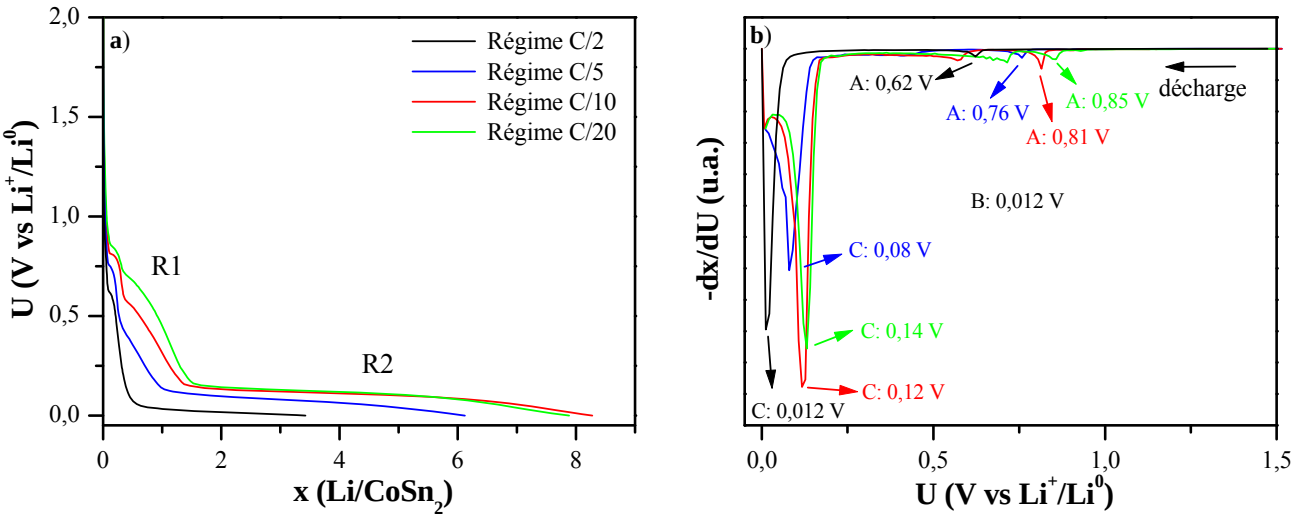


Figure III.23. a) Courbe de potentiel U(x) pour les premières décharges d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive le composé $CoSn_2$ obtenu par voie céramique à différents régimes et **b)** courbe de dérivée -dx/dU correspondantes.

Cependant, même pour des régimes plus rapides (C/2 et C/5), le pic C à bas potentiel apparaît, ce qui n'est pas le cas pour Ni_3Sn_4 (figure III.3). Ce résultat est à relier à la valeur du potentiel moyen du plateau R2 qui, pour des régimes proches de l'équilibre, est supérieure dans le cas de $CoSn_2$ (≈ 0,13 V) à celui de Ni_3Sn_4 (≈ 0,02 V). L'augmentation de la vitesse de réaction s'accompagnant d'une diminution de ce potentiel, on a une amplitude de variation plus importante pour $CoSn_2$ que pour Ni_3Sn_4.

Enfin il est important de remarquer que pour toutes les courbes de potentiel obtenues avec $CoSn_2$, la région R1 concerne moins de lithium (< 1,5) que pour Ni_3Sn_4 et cette quantité est à peu près constante pour un régime fixé. Ainsi pour les régimes C/10 et C/20 la limite de la région R1 est égale à 1,4 ± 0,1 Li pour l'ensemble des tests électrochimiques. Deux exemples sont présentés à la figure III.24. Ainsi, et contrairement à l'étude réalisée sur Ni_3Sn_4, les courbes de potentiel de $CoSn_2$ ne présentent pas de grandes différences dans la région R1, on considèrera que Δx(R1) = 1,4 Li et il ne sera pas nécessaire de reporter les caractéristiques de chaque échantillon.

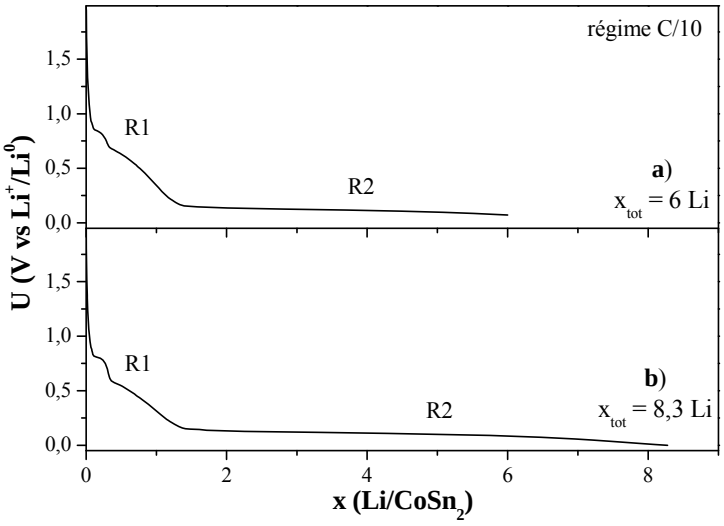


Figure III.24. Courbes de potentiel de deux échantillons étudiées par diffraction des rayons X **: a)** x_{tot} = 6 Li et **b)** x_{tot} = 8,3 Li.

II-1-2- Courbes électrochimiques en mode potentiodynamique

La figure III.25 montre la courbe de charge différentielle-potentiel en mode potentiodynamique et la courbe de chronoampérométrie associée d'une cellule de type

Swagelok™, utilisant comme électrode positive le composé $CoSn_2$ obtenu par voie céramique, à un régime de 5 mV/2 h avec un courant limite de 0,11 mA.

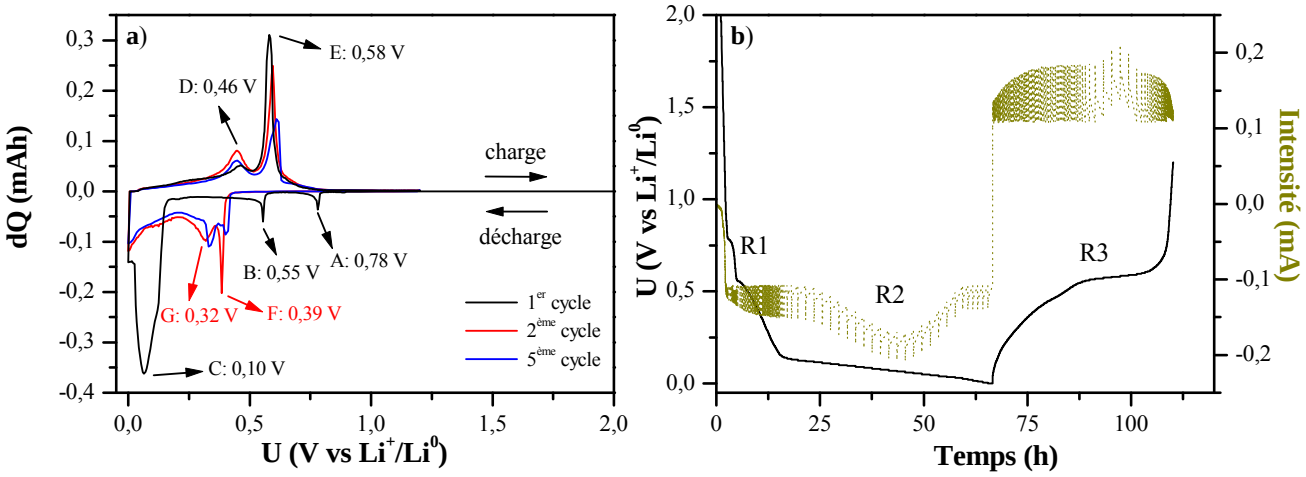


Figure III.25. a) Courbe de charge différentielle-potentiel en mode potentiodynamique et **b)** courbe de courant-temps (chronoampérométrie) d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive le composé $CoSn_2$ obtenu par voie céramique.

L'allure de la première décharge obtenue en mode potentiodynamique diffère des décharges suivantes (figure III.25.a). En effet, les pics de réduction A, B et C ne réapparaissent pas lors des cycles suivants. Par contre, deux nouveaux pics E et F apparaissent dès la deuxième décharge à 0,39 et 0,32 V. L'analyse du pseudo-plateau de la région R2 à 0,10 V par chronoampérométrie (figure III.25.b) montre que l'on est bien en présence d'un processus biphasique avec une augmentation de l'intensité en valeur absolue au début du processus. Comme dans le cas de Ni_3Sn_4, on est en présence d'un mécanisme biphasé avec un phénomène de nucléation-croissance de la nouvelle phase. Par contre, comme pour Ni_3Sn_4, il est difficile d'interpréter les phénomènes ayant lieu dans la région R1, sauf pour le pic A qui est caractéristique de la passivation des particules de l'additif carboné.

En mode potentiodynamique, on retrouve bien deux phénomènes (pics D et E) lors de la charge (région R3), à 0,46 et 0,58 V, et qui réapparaissent dans les cycles suivants. Le pic E, plus intense, est caractéristique d'une réaction biphasée comme le montre le chronoampérogramme de la figure III.22.b. L'étude du 5ème cycle nous montre la bonne réversibilité des phénomènes mis en jeu après la première décharge.

Les pics de réduction observés lors de la première décharge, en mode potentiodynamique et en mode galvanostatique à régime C/10, sont à des potentiels très

proches et nous avons considéré ce dernier mode pour l'étude des mécanismes. La caractérisation des processus de décharge/charge et l'identification des espèces chimiques formées au cours du cyclage ont été effectuées *ex situ* par diffraction des rayons X, par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn et par des mesures magnétiques des électrodes arrêtés à différents stades de la réaction électrochimique.

II-2- Caractérisation par diffraction des rayons X

La figure III.26 montre une courbe de potentiel standard pour le composé $CoSn_2$ utilisé en tant qu'électrode positive dans une cellule de type Swagelok™ et les compositions étudiée par DRX pour caractériser et identifier les changements structuraux s'opérant lors des différentes étapes du mécanisme.

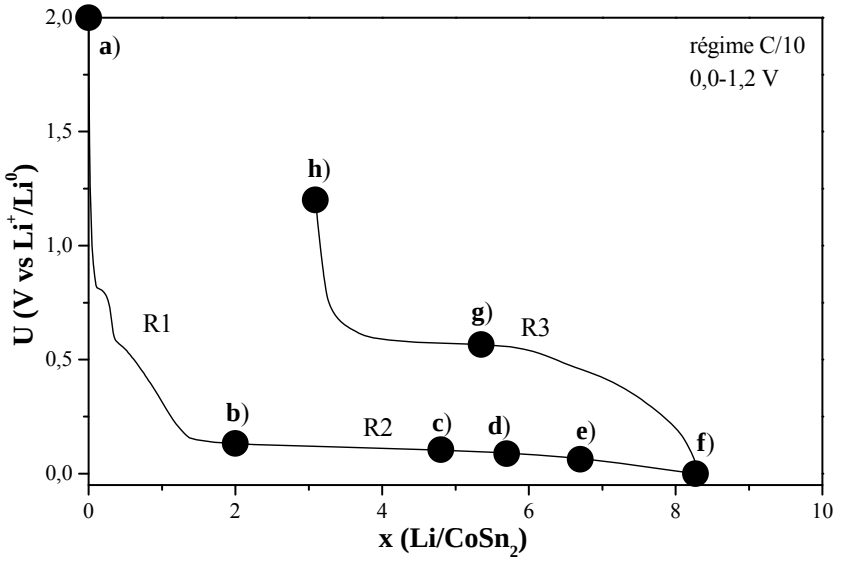


Figure III.26. Courbe de potentiel U(x) d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive le composé $CoSn_2$ obtenu par voie céramique. Les compositions étudiées par diffraction des rayons X sont indiquées par des cercles pleins.

Les différents diffractogrammes des rayons X enregistrés pour l'électrode $CoSn_2$ à différents stades de la réaction électrochimique sont regroupés sur la figure III.27 et valeurs expérimentales des paramètres de maille sont rassemblées dans le tableau III.10.

Comme dans le cas de Ni_3Sn_4, un diffractogramme de l'électrode de départ a été enregistré dans les conditions décrites dans le paragraphe I-1-2 (figure III.27.a). Aucun pic de diffraction supplémentaire n'apparaît dans ce cas et les paramètres de maille sont identiques à

ceux du composé $CoSn_2$. Cependant, les incertitudes sont plus importantes et la taille moyenne des domaines cohérents est inférieure en raison de la diffusion par le film utilisé pour éviter l'oxydation de l'électrode qui provoque l'élargissement des pics de diffraction.

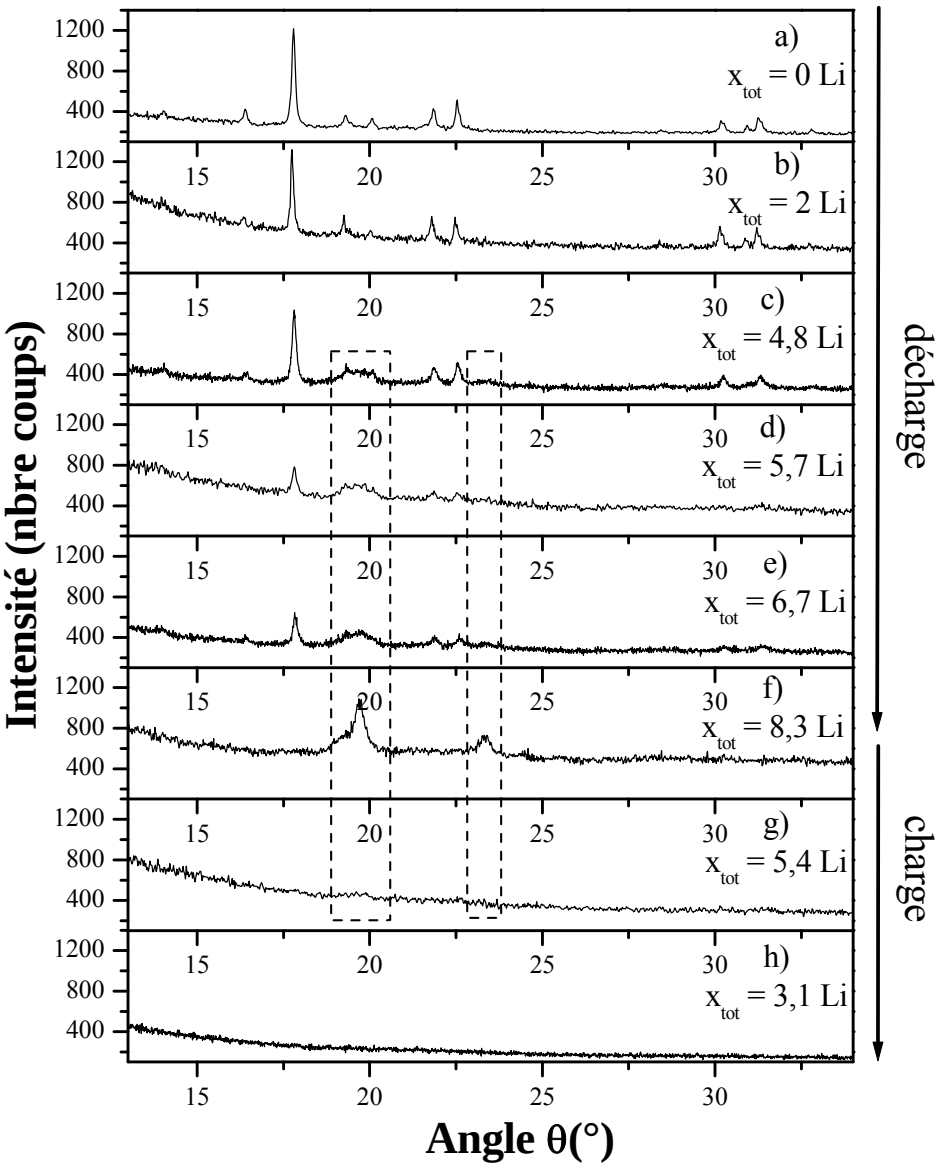


Figure III.27. Evolution des diffractogrammes des rayons X enregistrés *ex situ* pour les électrodes $CoSn_2$ à différents stades de la première décharge et de la première charge ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,5418 Å).

Le diffractogramme des rayons X enregistré après la réaction de 2 Li (figure III.27.b) est proche du diffractogramme de l'électrode de départ (position, intensité et largeur des pics de diffraction). Il s'ensuit que les paramètres de maille et la taille des domaines cohérents ne varient pas entre 0 et 2 Li. Comme pour Ni_3Sn_4, la diffraction des rayons X ne détecte pas de changements structuraux dans la région R1.

Les diffractogrammes des rayons X des échantillons de la région R2 (figures III.27.c à III.27.e) montrent que l'intensité des pics de diffraction de la phase $CoSn_2$ diminue progressivement en fonction du nombre de lithium ayant réagi avec l'électrode, jusqu'à totale disparition en fin de première décharge (figure III.27.f). Bien que les paramètres de maille n'évoluent pas tout au long de la décharge, on observe que la taille des domaines cohérents diminue (tableau III.10). En plus, de nouveaux pics apparaissent à environ 20° et 23° (figures III.27.d à III.27.f), mais comme dans le cas de Ni_3Sn_4, il est difficile de caractériser précisément la ou les nouvelles phases car les pics de diffraction, des différentes phases Li_xSn riches en lithium susceptibles d'être formées lors de la décharge, sont tous dans cet intervalle (figure I.5). Toutefois, ces résultats confirment que la région R2 est le siège d'une réaction électrochimique avec disparition du composé $CoSn_2$ et formation d'une nouvelle phase de type Li_xSn. Il faut aussi noter que ces pics ne correspondent pas au cobalt pur qui devrait être extrudé lors de la réaction de déplacement du lithium avec $CoSn_2$ [215]. Enfin, les pics de diffraction du composé $CoSn_2$ n'apparaissent plus en fin de première décharge indiquant que la réaction est totale, ce qui n'était pas le cas avec Ni_3Sn_4.

Lors de la première charge (région R3), les pics de diffraction attribués à Li_xSn disparaissent (figure III.27.g) et aucun nouveau pic n'apparaît. En fin de charge, le diffractogramme obtenu ne présente aucun pic de diffraction. On en conclut que la phase Li_xSn formée dans la région R2 disparaît au profit de phases amorphes ou nanostructurées qui ne peuvent être caractérisées par DRX (figure III.27.h).

Echantillon	**Groupe d'espace**	**Paramètres de maille**		**Domaine cohérent (Å)**
		a (Å)	**c (Å)**	
a) (x_{tot} = 0 Li)	*I*4/*mcm*	6,370 (8)	5,467 (9)	526 (23)
b) (x_{tot} = 2 Li)	*I*4/*mcm*	6,369 (5)	5,462 (8)	516 (10)
c) (x_{tot} = 4,8 Li)	*I*4/*mcm*	6,363 (12)	5,459 (7)	387 (9)
d) (x_{tot} = 5,7 Li)	*I*4/*mcm*	6,375 (8)	5,461 (6)	300 (26)
e) (x_{tot} = 6,7 Li)	*I*4/*mcm*	6,369 (6)	5,464 (9)	288 (12)

Tableau III.10. Paramètres de maille des différentes électrodes $CoSn_2$ à différents stades de la première décharge (échantillons a) à f)) et de la première charge (échantillons g) et h)).

Les études menées par diffraction des rayons X montrent que le composé $CoSn_2$ est transformé en une phase de type Li_xSn dans la région R2 de la première décharge qui par la suite disparaît lors la première charge (R3). Toutes les phases formées sont probablement sous forme de nanoparticules mal cristallisées et dispersées qui ne sont pas détectables par DRX. Nous avons donc utilisé une technique sensible à l'environnement local des atomes : la spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn.

II-3- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn

Les échantillons étudiés sont sensibles à l'air et ont donc été préparés de la même manière que pour l'étude du mécanisme de Ni_3Sn_4 (paragraphe I-1-4). La figure III.28 montre les compositions des électrodes caractérisées par spectrométrie Mössbauer.

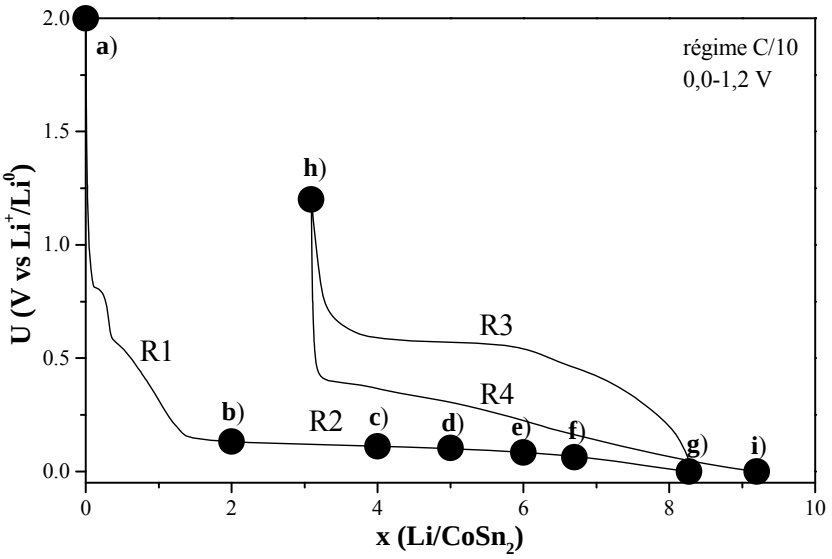


Figure III.28. Courbe de potentiel U(x) d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive le composé $CoSn_2$ obtenu par voie céramique. Les compositions étudiées par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn sont indiquées par des cercles pleins.

Les spectres Mössbauer des échantillons de la première décharge (régions R1 et R2), de la fin de la première charge (région R3) et de la fin de la deuxième décharge (région R4) sont donnés sur la figure III.28. Les paramètres hyperfins correspondants sont donnés dans le tableau III.11.

Le spectre obtenu pour x_{tot} = 2Li (figure III.28.b) étant similaire à celui du composé de départ (figure III.28.a), il a aussi été ajusté avec un seul doublet. Les paramètres hyperfins

obtenus pour ces deux spectres ont les mêmes valeurs (tableau III.11) confirmant les résultats obtenus par DRX qui montrent que $CoSn_2$ ne subit pas de modification structurale majeure au début de la décharge (région R1). Ce résultat est donc similaire à celui de Ni_3Sn_4.

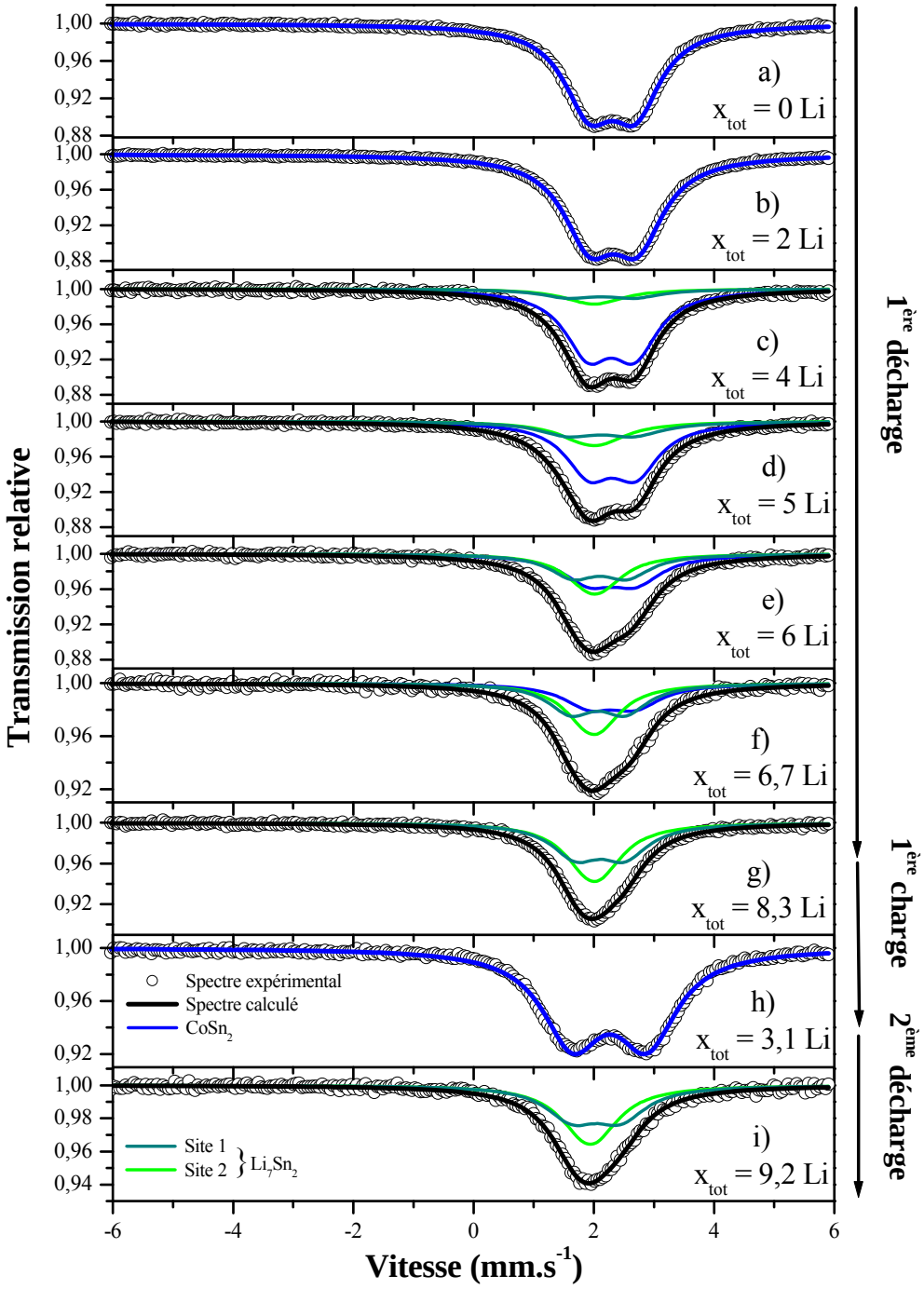


Figure III.28. Spectres Mössbauer de ^{119}Sn enregistrés *ex situ* à température ambiante pour les électrodes $CoSn_2$ à différents stades de la première décharge (régions R1 :a), b) et R2 : c), d), e), f), g)), à la fin de la première charge (région R3 : h)) et à la fin de la deuxième décharge (région R4 : i)).

Dans la région R2, les spectres Mössbauer évoluent vers un pic asymétrique et deux nouvelles contributions sont nécessaires pour ajuster l'ensemble de ces spectres (figures III.28.c à III.28.g). La contribution globale de ces deux composantes augmente tout au long de la première décharge alors que la contribution du composé $CoSn_2$ diminue jusqu'à totale disparition en fin de décharge (tableau III.11), en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X. Les valeurs des paramètres hyperfins obtenues à partir des spectres ne varient pas significativement lors de la décharge, excepté l'éclatement quadripolaire d'un des doublets qui diminue (tableau III.11).

Echantillon	$CoSn_2$					Li_7Sn_2					
	Site	C.R. (%)	δ ($mm.s^{-1}$)	Δ ($mm.s^{-1}$)	2Γ ($mm.s^{-1}$)	Site	C.R. (%)	δ ($mm.s^{-1}$)	Δ ($mm.s^{-1}$)	2Γ ($mm.s^{-1}$)	χ^2
a) (x_{tot} = 0 Li)	8h	100	2,14 (3)	0,76 (3)	0,98 (4)						1,02
b) (x_{tot} = 2 Li)	8h	100	2,14 (3)	0,80 (3)	1,04 (4)						1,09
c) (x_{tot} = 4 Li)	8h	76	2,14 (3)	0,78 (3)	0,93 (4)	4h 4i	12 12	1,96 (3) 1,84 (3)	1,10 (3) 0,24 (3)	1,01 (11)	1,09
d) (x_{tot} = 5 Li)	8h	60	2,14 (3)	0,78 (4)	1,05 (5)	4h 4i	20 20	1,96 (3) 1,84 (3)	1,10 (3) 0,24 (4)	0,93 (6)	1,08
e) (x_{tot} = 6 Li)	8h	40	2,14 (3)	0,78 (4)	1,04 (9)	4h 4i	30 30	1,98 (4) 1,87 (3)	0,92 (7) 0,24 (4)	0,95 (5)	1,07
f) (x_{tot} = 6,7 Li)	8h	30	2,14 (3)	0,78 (5)	1,02 (3)	4h 4i	35 35	1,97 (4) 1,86 (4)	0,94 (6) 0,24 (4)	0,94 (6)	1,09
g) (x_{tot} = 8,3 Li)						4h 4i	50 50	1,95 (5) 1,85 (4)	0,81 (6) 0,23 (4)	0,97 (5)	1,00
h) (x_{tot} = 3,1 Li)	8h	100	2,18 (4)	1,24 (4)	1,22 (4)						2,50
i) (x_{tot} = 9,2 Li)						4h 4i	50 50	1,95 (5) 1,85 (4)	0,81 (6) 0,21 (4)	1,04 (6)	0,95

Tableau III.11. Paramètres Mössbauer de ^{119}Sn des spectres enregistrés à température ambiante pour des électrodes $CoSn_2$ à différents stades du premier cycle et de la deuxième décharge : déplacement isomérique par rapport à $BaSnO_3$ (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur de raie à mi-hauteur (2Γ), contribution relative (C.R.) et contrôle de la qualité des ajustements (χ^2).

La comparaison de ces paramètres avec ceux des différentes phases Li_xSn (tableau I.3) permet de définir sans ambiguïté la stœchiométrie de l'alliage Li_xSn formé. Il s'agit de Li_7Sn_2 qui se forme durant la décharge et non $Li_{22}Sn_5$. Les valeurs des éclatements quadripolaires

sont également caractéristiques de l'environnement des atomes d'étain pour cette phase. Toutefois l'évolution de l'éclatement, pour le site 4h, montre que cette interprétation est approximative. La diminution de l'éclatement quadripolaire pourrait évidemment s'expliquer par une augmentation de la symétrie moyenne autour, de ce site, qui serait associée à des modifications de structure locale: longueurs et angles des liaisons avec les atomes voisins (cristallinité), lacunes ou substitutions d'atomes (en particulier par le cobalt). Cependant, il semble plus probable que cette variation pour un seul site soit liée au choix de traitements des données expérimentales (3 doublets avec contraintes). Un traitement plus sophistiqué, incluant par exemple une distribution de sites, serait nécessaire pour une analyse plus précise mais le manque d'informations complémentaires ne nous a pas permis d'effectuer ce type d'analyse. On peut toutefois envisager que les différents sites cristallographiques de l'étain soient perturbés par le caractère amorphe des particules ou la présence de défauts. On pourrait par exemple avoir une composition $Li_{7-x}Co_xSn_2$ avec x faible. Il est intéressant de noter que cet effet n'a pas été observé pour la phase Li_7Sn_2 obtenue à partir de Ni_3Sn_4. Cette différence pourrait être reliée à la différence de pente observée pour les plateaux de potentiel de la région R2 entre $CoSn_2$ et Ni_3Sn_4. Toutefois, on peut considérer en première approximation que la région R2 est le siège d'une réaction de conversion où $CoSn_2$ réagit avec le lithium pour former directement la phase Li_7Sn_2 :

$$CoSn_2 + 7Li^+ + 7e^- \rightarrow Co + Li_7Sn_2 \qquad \textbf{(réaction III.3)}$$

Les quantités relatives d'étain dans $CoSn_2$ ($\frac{n_1}{n_t}$) et Li_7Sn_2 ($\frac{n_2}{n_t}$) pour la région R2 (commençant à x = 1,4 Li) peuvent être évaluées à partir des aires A_1 et A_2 des sous spectres Mössbauer de Ni_3Sn_4 et Li_7Sn_2 en considérant les équations III.1 et III.2. Ionica-Bousquet *et al.* ont montré que le rapport $\frac{f_1}{f_2} = \frac{f_{295K}(CoSn_2)}{f_{295K}(Li_7Sn_2)}$ est proche de 1,5 [85]. Nous avons donc évalué les quantités d'étain dans chaque espèce avec ce rapport égal à 1,5 ± 0,5. On obtient une répartition quasi-linéaire des points expérimentaux, proche des variations attendues pour la réaction III.3 (figure III.29). Ces résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer *ex situ* sont comparables aux résultats obtenus par une expérience *in situ* sur une cellule plastique [85]. Ils confirment que la réaction III.3 est prépondérante pour la région R2.

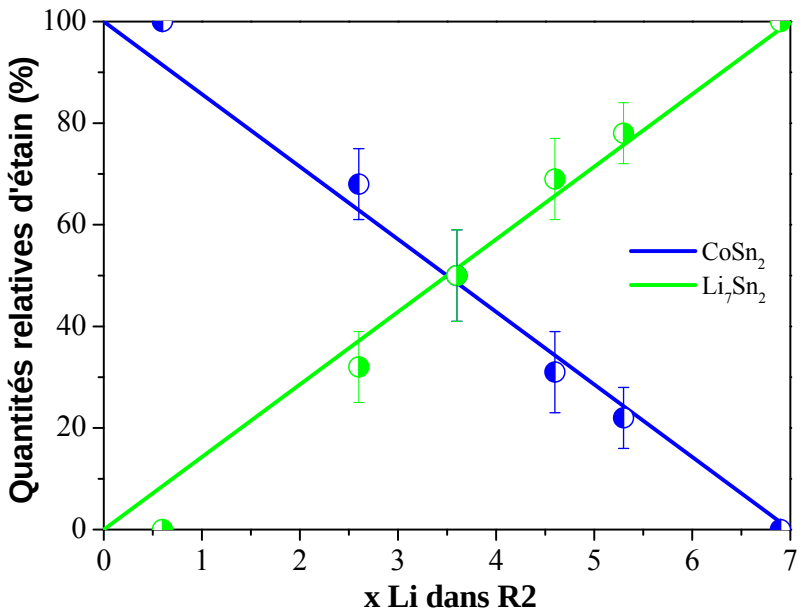


Figure III.29. Evolution des quantités relatives d'étain dans $CoSn_2$ et Li_7Sn_2 en fonction de la quantité de lithium pour la région R2. Les droites représentent les quantités d'étain théoriques dans la région R2 et les ronds les quantités d'étain expérimentales. Les barres d'erreur rendent compte des incertitudes sur l'évaluation des facteurs Lamb-Mössbauer et des incertitudes expérimentales.

En fin de première charge, le spectre Mössbauer de l'électrode se compose de deux pics de même amplitude (figure III.28.h). Un seul doublet a été considéré pour ajuster ce spectre comme dans le cas du composé $CoSn_2$. La valeur du déplacement isomérique, donnée dans le tableau III.11, montre que la phase en fin de charge est de stœchiométrie proche de $CoSn_2$. Cependant, les valeurs de l'éclatement quadripolaire et de la largeur de raie à mi-hauteur (tableau III.11) sont très élevées par rapport à celles du matériau de départ.

La comparaison des spectres obtenus pour ces deux phases met immédiatement en évidence cette différence (figure III.30). Ces résultats suggèrent l'existence d'une distribution d'environnements pour les atomes d'étain dans la phase $CoSn_2$ reformée. Ces environnements seraient plus distordus que dans la phase de départ avec de possibles défauts, tels que la présence d'atomes de lithium. Le spectre Mössbauer traduit donc l'existence d'une phase "$CoSn_2$" de stœchiométrie proche de $CoSn_2$, mal cristallisée (en accord les résultats obtenus par diffraction des rayons X) et pouvant contenir une faible proportion d'atomes de lithium.

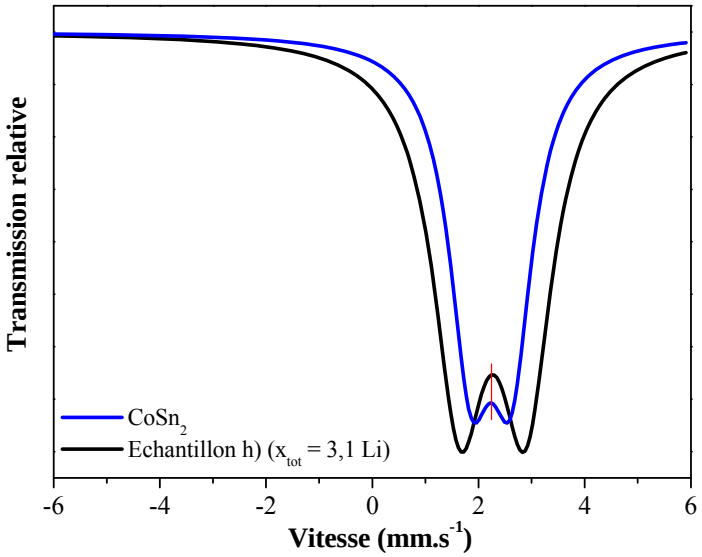


Figure III.30. Comparaison des spectres Mössbauer lissés de $CoSn_2$ et de l'électrode en fin de première charge.

En fin de deuxième décharge (figure III.28.i), le spectre Mössbauer ressemble au spectre obtenu à la fin de la première décharge. En effet, seules les composantes de Li_7Sn_2 apparaissent avec les mêmes valeurs de paramètres hyperfins (tableau III.11). Ceci suggère que la région R4 est caractéristique d'une réaction de conversion et que les cycles suivants sont réversibles, comme on a pu le voir avec l'analyse des courbes électrochimiques, et s'effectuent par transformations successives et réversibles "$CoSn_2$" ↔ Li_7Sn_2.

La spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn nous a donc permis de caractériser les espèces formées lors de la réaction électrochimique du lithium avec $CoSn_2$. Comme pour Ni_3Sn_4, la première décharge permet de transformer $CoSn_2$ en Li_7Sn_2. Mais contrairement aux observations effectuées pour Ni_3Sn_4, la phase Li_7Sn_2 ne possède pas les caractéristiques structurales du composé massif Li_7Sn_2. Il en est de même de la phase reformée en fin de première charge qui a une composition proche de $CoSn_2$ mais serait amorphe. Dans les deux cas la présence de défauts de substitution Li/Co n'est pas à négliger. Il reste maintenant à analyser le comportement du cobalt. Dans ce but, une étude des propriétés magnétiques des électrodes a été effectuée pour le premier cycle électrochimique.

II-4- Etude des propriétés magnétiques

On a vu qu'il était possible de caractériser les nanoparticules de nickel extrudées lors de la réaction électrochimique réversible entre le lithium et une électrode à base de Ni_3Sn_4

grâce aux mesures des propriétés magnétiques (paragraphe I-1-5). La même étude a été effectuée pour des électrodes à base de $CoSn_2$ en différents points de la courbe de décharge/charge (figure III.31). La figure III.32 regroupe les courbes d'aimantation des différentes électrodes caractérisées. Les moments magnétiques sont mesurés à T = 2 K pour des champs allant jusqu'à plus de 3 T.

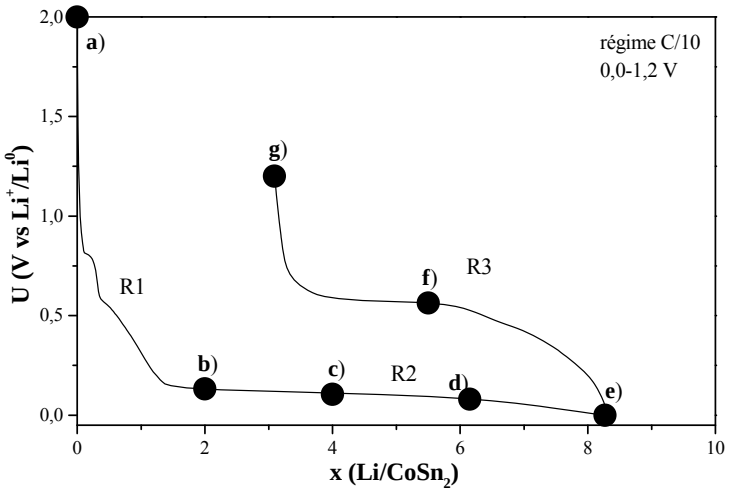


Figure III.31. Courbe de décharge/charge d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive le composé $CoSn_2$ obtenu par voie céramique. Les compositions étudiées à l'aide d'un magnétomètre SQUID sont indiquées par des cercles pleins.

On peut remarquer que, mis à part le composé de départ $CoSn_2$ qui présente une courbe d'aimantation de faible intensité (figure II.28.a) avec une forte composante paramagnétique, tous les échantillons présentent des comportements ferromagnétiques à basse température (figure III.32). En effet, les cycles d'aimantation sont carrés et présentent des hystérésis avec des champs coercitifs allant jusqu'à $\mu_0 H_C$ = 0,054 T en fin de première décharge (échantillon e)). On peut aussi observer que la saturation est rapidement atteinte dans tous les cas.

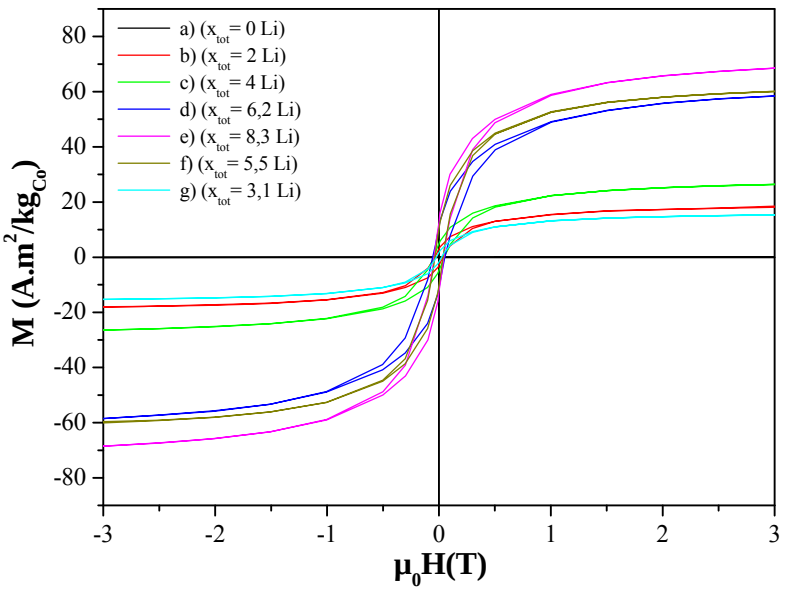


Figure III.32. Cycles d'hystérésis mesurés à T = 2 K pour les électrodes $CoSn_2$ stoppées à différents stades du premier cycle.

Afin de suivre l'évolution de l'aimantation lors du premier cycle électrochimique, on a modélisé les courbes de première aimantation pour chaque électrode à l'aide de fonctions de Langevin (figure III.33).

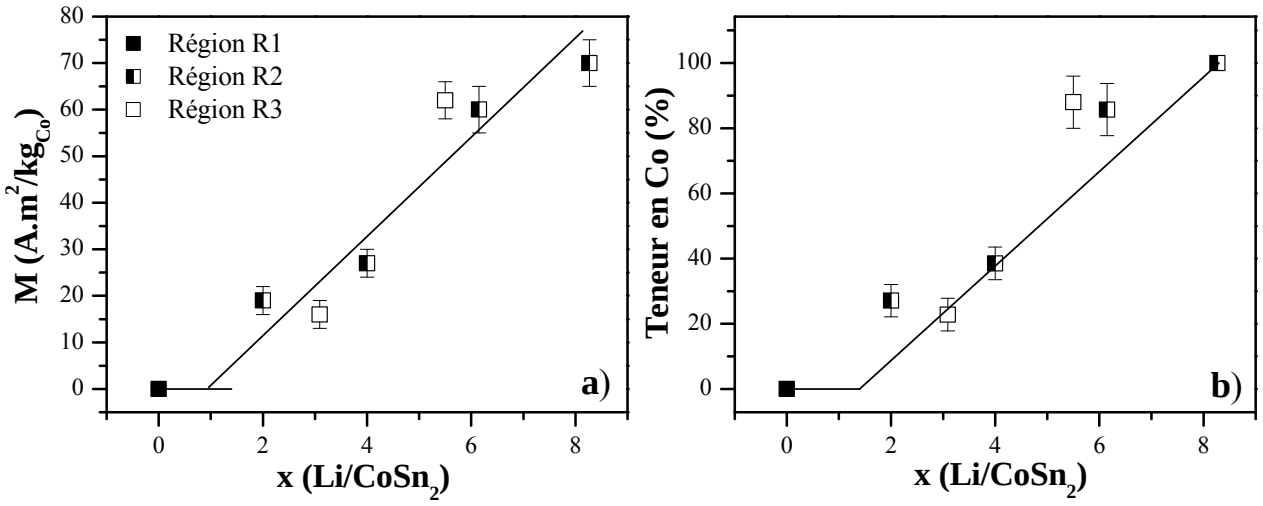


Figure III.33. **a)** Variations de l'aimantation de la composante ferromagnétique (points expérimentaux et droite de corrélation) et **b)** variations de la quantité relative de Co dans l'électrode au cours du premier cycle électrochimique, la droite représente le pourcentage attendu par la réaction III.3.

La figure III.33.a montre une augmentation quasi linéaire de l'aimantation de la composante ferromagnétique en fonction du nombre de lithium. Nous négligeons, dans la présente discussion, la dispersion des points expérimentaux par rapport aux tendances

observées. Les études XPS et Mössbauer ont montré que $CoSn_2$ n'était pas modifié dans la région R1 et que le lithium réagissait avec $CoSn_2$ dans la région R2. Ces résultats suggèrent que l'aimantation est constante et égale à celle de $CoSn_2$ dans la région R1 puis qu'elle varie dans la région R2. On a donc effectué une régression linéaire sur les points b-e (région R2) et considéré une droite horizontale issue du point a (région R1). L'intersection de ces deux droites est obtenue pour la valeur x ≈ 1 Li, comparable à la limite entre R1 et R2 déduite de la courbe de potentiel (x = 1,4 Li).

La valeur maximale de l'aimantation est obtenue pour l'électrode en fin de décharge : M_{ferro} = 70,4 $A.m^2/kg_{Co}$. Cette valeur est égale à environ la moitié de celle du cobalt pur massif quelque soit sa structure : $M_{\varepsilon\text{-}Co}$ = 162 $A.m^2/kg$ [201] pour la structure hexagonale *hcp* et : $M_{\alpha\text{-}Co}$ = 165 $A.m^2/kg$ [225] pour la structure cubique *cfc*. En supposant que l'aimantation provienne des particules de cobalt formées lors de la réaction III.3, ces résultats suggèrent que moins de 50% de particules de cobalt sont obtenues en fin de décharge ou que les particules formées aient des propriétés magnétiques différentes de celles du matériau massif. La première hypothèse contredit les résultats obtenus par les autres techniques qui indiquent que la réaction III.3 est totale dans la région R2. De plus, des valeurs d'aimantation ne dépassant pas 80 $A.m^2/kg_{Co}$ ont été reportées pour des particules de cobalt monodisperses de taille nanométrique subissant un phénomène de passivation [221]. Nous pouvons donc considérer que la réaction R2 produit des nanoparticules de cobalt.

L'augmentation de l'aimantation de l'électrode traduit l'augmentation de la contribution de la composante ferromagnétique des nanoparticules de cobalt par rapport à la contribution paramagnétique du $CoSn_2$. L'évolution quasi-linéaire de cette aimantation suggère que les quantités relatives de Co et $CoSn_2$ varient linéairement. En considérant que la réaction III.3 est totale en fin de décharge, on peut évaluer l'aimantation des nanoparticules de cobalt dans l'électrode à M_{ferro} = 70 $A.m^2/kg_{Co}$ et on peut tracer les variations de la quantité relative de Co dans l'électrode en fonction du nombre de lithium (figure III.33.b). La comparaison de ces valeurs expérimentales avec les variations attendues pour la réaction III.3 montre un bon accord et confirme le mécanisme déduit des résultats Mössbauer, mais vu, cette fois ci, du cobalt.

Lors de la charge (région R3, échantillons e-g), on peut remarquer que l'aimantation de la composante ferromagnétique diminue (figure III.33). Il y a donc diminution du nombre

de nanoparticules de cobalt au profit d'une ou plusieurs non magnétiques ou paramagnétiques. Les résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer montrent qu'il s'agit de $CoSn_2$ contenant éventuellement une faible quantité de lithium. En fin de charge, la réaction n'est pas totale puisque 5,5 Li ont été extraits de l'électrode au lieu de 7 Li. La valeur de l'aimantation de l'électrode indique qu'il y a encore des particules de cobalt (échantillon g). Ce résultat suggère qu'une partie du Li_7Sn_2 n'aurait pas été délithiée durant la charge mais cette phase n'a pu être mise en évidence par spectrométrie Mössbauer. Il indique que la composition globale de l'électrode est $Li_xCo_ySn_2$ avec $x \approx 1,5$ et $y \approx 0,9$. Bien que l'identification du produit obtenu en fin de charge reste encore imprécise, il n'y a pas de reformation du matériau de départ même sous forme de nanocristaux. Le mécanisme dans la région R3 est donc différent du mécanisme mis en évidence pour Ni_3Sn_4.

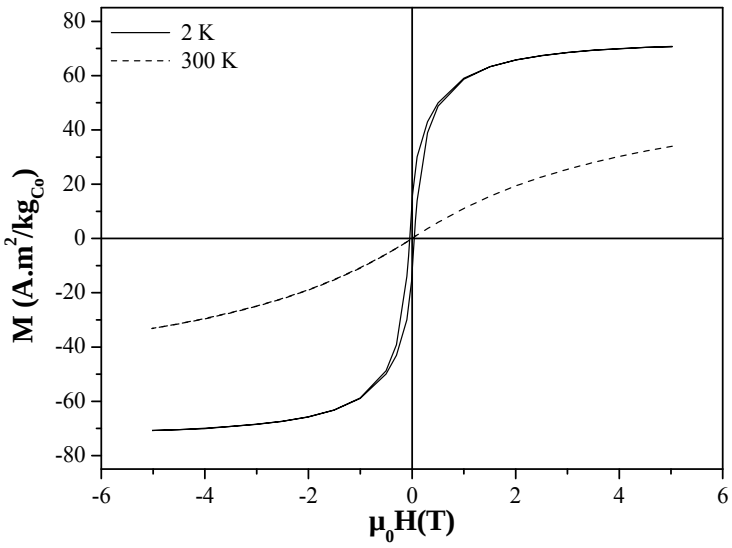


Figure III.34. Cycles d'hystérésis mesurés à T = 2 K et T = 300K pour l'électrode $CoSn_2$ à la fin de la première décharge.

Comme dans le cas de Ni_3Sn_4, les nanoparticules métalliques formées lors de la réaction de déplacement ont un comportement superparamagnétique à température ambiante. En effet, la comparaison des courbes d'aimantation de l'échantillon e) à T = 2K et T = 300 K (figure III.34) montre que la courbe d'aimantation obtenue à T = 300 K n'atteint plus la saturation et que le champ coercitif a disparu. Ces deux mesures sont effectuées en dessous de la température de Curie du cobalt (T_C = 1388 K) [224].

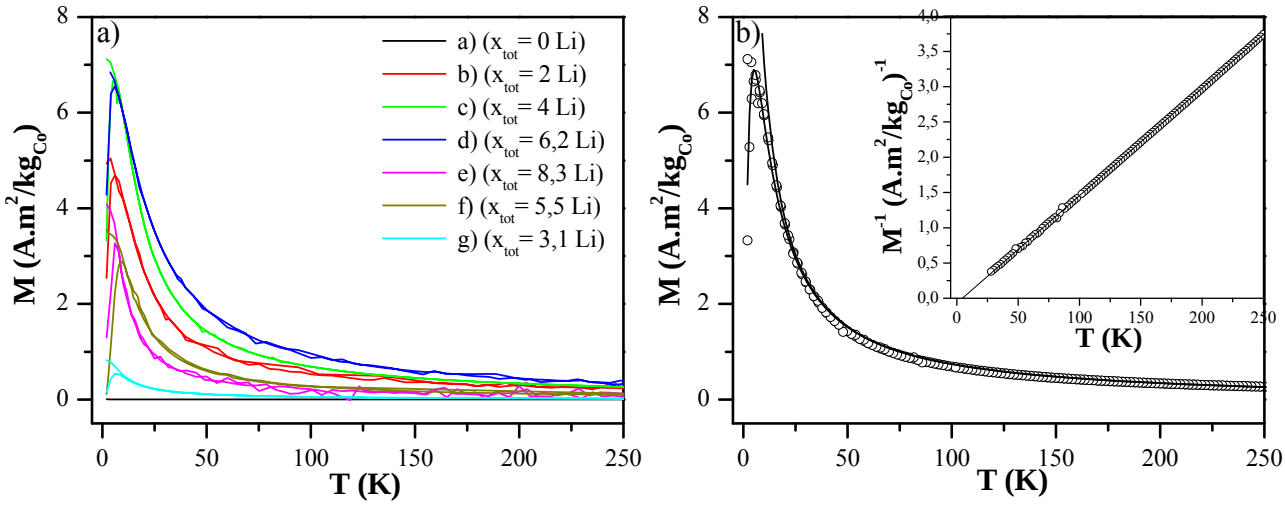


Figure III.35. **a)** Evolution des courbes ZFC/FC sous μ_0H = 0,05 T au cours du premier cycle électrochimique et **b)** modélisation de la courbe ZFC/FC obtenue pour l'échantillon c) (x_{tot}= 6,2 Li). En insert : inverse de la courbe FC et écart par rapport à la loi de Curie-Weiss.

La figure III.35.a représente l'évolution des courbes ZFC/FC pour l'électrode $CoSn_2$ au cours du premier cycle électrochimique. Comme on l'a vu pour Ni_3Sn_4, il est possible de déterminer le rayon des nanoparticules superparamagnétiques qui se forment lors de la réaction électrochimique par un modèle de Stoner-Wolfarth décrit en annexes. Un exemple d'ajustement des courbes ZFC/FC est donné sur la figure III.35.b. Les paramètres obtenus par ce modèle sont donnés dans le tableau III.12.

Echantillon	θ (K)	K_{eff} (10^6 J.m^{-3})	$M_S(T)$ (μ_B)	$R_0 \pm \sigma_0$ (nm)
b)	-0,7	3,3	0,33	1,7 ± 0,3
c)	-4,6	3,3	0,4	1,6 ± 0,3
d)	-0,7	3,4	0,5	1,7 ± 0,3
e)	-3,7	3,3	0,8	1,6 ± 0,3
f)	-22	3,3	0,72	2,2 ± 0,2
g)	-3,2	3,3	0,32	1,9 ± 0,2

Tableau III.12. Paramètres déduits de l'ajustement des courbes ZFC/FC : température de Weiss (θ), anisotropie effective (K_{eff}), aimantation spontanée (M_s), rayon moyen des particules (R_0) et largeur de distribution (σ_0).

On peut tout d'abord remarquer que, lors de la décharge (région R2, échantillons b-e), le diamètre moyen des nanoparticules de cobalt formées lors de la réaction électrochimique entre le lithium et $CoSn_2$ (tableau III.12), est constant (environ 3,2 nm) et inférieur à celui des

nanoparticules de nickel formées lors de la réaction électrochimique entre le lithium et Ni_3Sn_4 (tableau III.4). Il n'y a donc ni croissance continue, ni coalescence des particules de cobalt durant la décharge. Ainsi, les particules de cobalt sont dispersées et peuvent jouer un rôle de tampon pour atténuer l'expansion volumique relative à la formation de Li_7Sn_2.

Lors de la charge (région R3), on a vu que la réaction n'était pas totalement réversible (figure III.34). Il reste des nanoparticules de cobalt qui, d'après le modèle utilisé ici, possèdent un rayon moyen légèrement plus important que lors de la décharge. Cette augmentation, bien que peu significative, pourrait indiquer que les particules les plus petites réagissent avant celles présentant un rayon plus important.

II-5- Proposition de mécanisme

Cette étude, par la combinaison de différentes techniques, nous a permis de montrer que les mécanismes de réaction électrochimique du lithium avec $CoSn_2$ présentaient de grandes similitudes avec les mécanismes mis en évidence pour Ni_3Sn_4. En effet, il est possible de décomposer la courbe de potentiel pour la première décharge en deux régions :

- ✓ **la région R1** entre 0 et 1,4 Li qui comprend un plateau à 0,81 V pour les premiers 0,2 Li (correspondant à la formation d'une couche de passivation autour des particules de l'additif carboné due à la décomposition de l'électrolyte) puis une diminution de potentiel jusqu'à 0,16 V. Dans cette région, moins importante que pour Ni_3Sn_4, $CoSn_2$ ne réagit pas avec le lithium ;
- ✓ **la région R2** entre 1,4 et 8,3 Li qui comprend essentiellement un pseudo-plateau dont le potentiel moyen est d'environ 0,12 V. $CoSn_2$ réagit directement avec le lithium pour former Li_7Sn_2 avec extrusion de nanoparticules de cobalt. Cette réaction de déplacement (réaction I.3) peut être représentée par la réaction globale :

  $$CoSn_2 + 7Li^+ + 7e^- \rightarrow Co + Li_7Sn_2 \qquad \textbf{(réaction III.3)}$$

  Comme dans le cas de Ni_3Sn_4, la phase lithiée obtenue lors de la réaction électrochimique est Li_7Sn_2 et non $Li_{22}Sn_5$. Comme la région R2 s'étend sur $\Delta x = 6,9$ Li, la réaction est ici totale, contrairement à Ni_3Sn_4. Cette réaction entraîne l'extrusion du cobalt sous forme de nanoparticules superparamagnétiques (à température ambiante) de taille constante.

En fin de première décharge, l'électrode est donc un matériau composite formé, en plus des additifs, de nanoparticules de Co et Li_7Sn_2.

Durant la première charge (région R3), il n'y a pas reformation du composé de départ, même sous forme nanocristalline comme pour Ni_3Sn_4. La réaction n'est pas totale puisqu'il reste des nanoparticules de cobalt en fin de charge et le produit formé a une composition globale $Li_{1,5}Co_{0,9}Sn_2$. Il pourrait s'agir de nanoparticules amorphes de $CoSn_2$ et/ou d'une solution solide avec le lithium. Les cycles suivants s'effectuent entre les matériaux obtenus en fin de première décharge et en fin de première charge.

III- Mécanisme de réaction électrochimique du lithium avec $NbSn_2$

L'étude de Ni_3Sn_4 et $CoSn_2$ a montré qu'il n'était pas possible d'atteindre la composition maximale $Li_{22}Sn_5$ lors des réactions électrochimiques avec le lithium. Pour continuer cette étude, nous nous sommes intéressés à $NbSn_2$, car aucune étude n'a été effectuée sur la réaction du lithium avec une phase intermétallique associant l'étain et un métal de transition de la cinquième période. L'analyse des courbes électrochimiques, la caractérisation par DRX et spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn des espèces chimiques formées lors de la réaction du lithium avec $NbSn_2$, vont nous permettre d'analyser l'effet d'un métal de transition plus lourd que Co ou Ni sur les mécanismes réactionnels.

III-1- Analyse des premiers cycles électrochimiques

III-1-1- Courbes électrochimiques en mode galvanostatique

La courbe de potentiel U(x) en mode galvanostatique d'une cellule de type Swagelok™, utilisant comme électrode positive la phase $NbSn_2$, ainsi que la courbe de dérivée -dx/dU sont représentées sur la figure III.36. La vitesse de réaction, constante pour les processus de décharge et charge, est de 1 Li en 10 heures (C/10). L'allure de la courbe de potentiel étant similaire à celles de Ni_3Sn_4 (figure III.2.a) et $CoSn_2$ (figure III.22.a), nous avons aussi distingué 4 régions pour étudier les mécanismes électrochimiques.

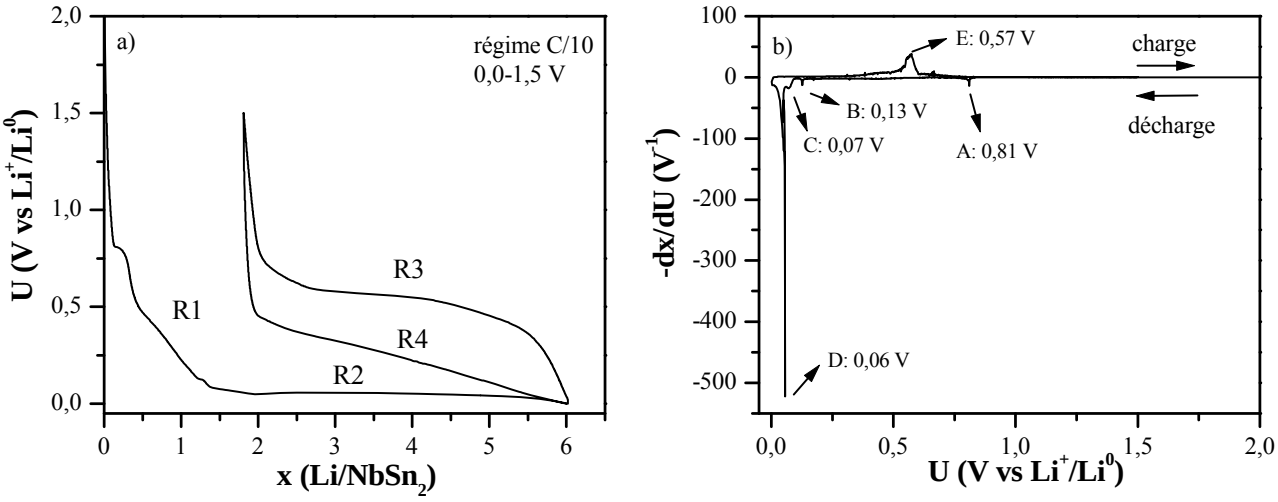


Figure III.36. a) Courbe de potentiel U(x) (décharge/charge) en mode galvanostatique d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase $NbSn_2$ et **b)** courbe de dérivée -dx/dU pour le premier cycle.

La première décharge peut se décomposer en deux régions distinctes R1 : x = 0-1,3 Li et R2 : x= 1,3–6 Li. Dans la région R1, on retrouve le plateau de formation de la couche de passivation (SEI) autour des particules de carbone contenues dans le mélange de l'électrode à 0,81 V (pic A) pour x= 0 - 0,4 Li puis une diminution du potentiel jusqu'à 0,07 V. Sur la figure III.36.b on peut remarquer l'existence de deux pics de réduction B et C de faible intensité à 0,13 et 0,07 V correspondant à des plateaux de potentiel peu marqués à environ x = 1,2-1,5 Li. La région R2 correspond au plateau de potentiel à 0,06 V (pic D) quasiment horizontal comme pour Ni_3Sn_4 et non $CoSn_2$. Un mécanisme de réaction biphasée est donc attendu dans cette région. La fin de décharge est obtenue pour x = 6 Li soit environ 4,7 Li pour la région R2.

Lors de la première charge (région R3), le potentiel augmente jusqu'à 0,57 V et présente un plateau (pic d'oxydation E) suggérant que la réaction d'oxydation se produit en une seule étape. La fin de charge est obtenue pour x = 2 Li soit une délithiation de 4 Li dans la région R3. Enfin, la deuxième décharge, similaire à celle de $CoSn_2$, présente une diminution quasi-linéaire du potentiel entre 0,45 V pour x = 2 Li et 0 V pour x= 6 Li.

La figure III.37 montre l'effet de la cinétique de réaction sur le potentiel lors de la première décharge. Les courbes U(x) sont similaires pour les régimes C/10 et C/20 suggérant une situation proche de l'équilibre thermodynamique. A C/5 la région R1 est pratiquement réduite à la formation de la SEI sur les particules de l'additif carboné et la région R2

commence à environ 0,5 Li (1,3 Li pour C/10) pour finir à 5,5 Li (6 Li à C/10). L'augmentation de la cinétique de réaction provoque aussi une diminution globale des potentiels comme le montre le décalage des pics de réduction sur la figure III.37.b.

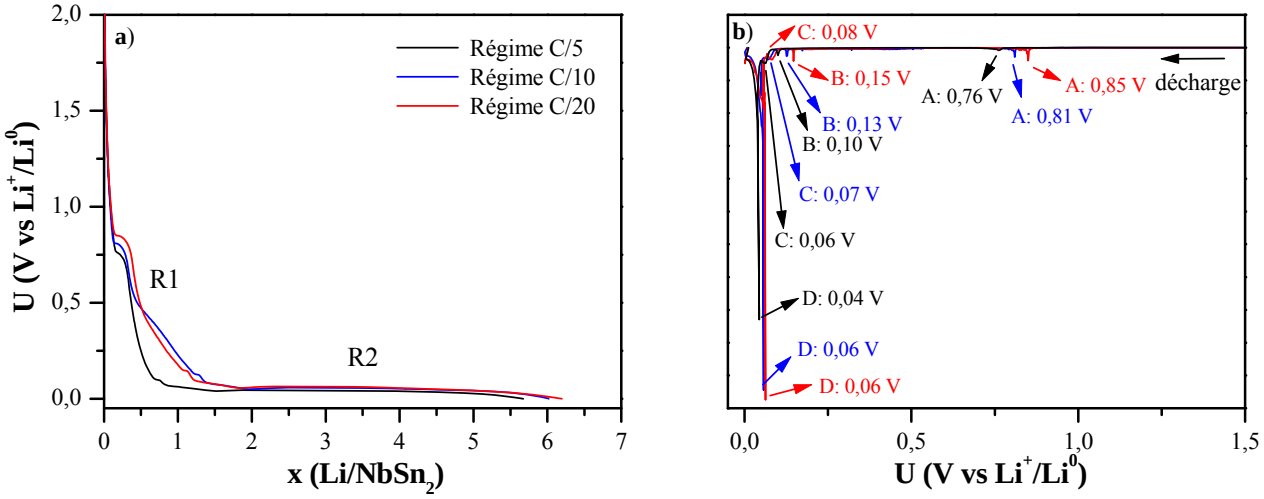


Figure III.37. a) Courbe de potentiel U(x) pour les premières décharges d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase $NbSn_2$ obtenu par voie céramique à différents régimes et **b)** courbe de dérivée -dx/dU correspondantes.

III-1-2- Courbes électrochimiques en mode potentiodynamique

La figure III.38 présente la courbe de charge différentielle-potentiel en mode potentiodynamique et la courbe de chronoampérométrie associée d'une cellule de type Swagelok™, utilisant comme électrode positive la phase $NbSn_2$ obtenue par voie céramique, à un régime de 5 mV/3 h avec un courant limite de 0,085 mA.

Comme dans le cas de Ni_3Sn_4 et $CoSn_2$, l'allure de la courbe de charge différentielle-potentiel en mode potentiodynamique du premier cycle (figure III.38.a) est comparable à la courbe de dérivée de potentiel du premier cycle à régime C/10 (figure III.36.b). En effet, les phénomènes mis en jeu lors de la réaction électrochimique du lithium avec $NbSn_2$ se produisent aux mêmes valeurs de potentiel pour les deux modes, compte tenu des incertitudes expérimentales, et pour les mêmes nombres de lithium. On utilisera donc ce régime pour l'étude des mécanismes réactionnels du lithium avec $NbSn_2$.

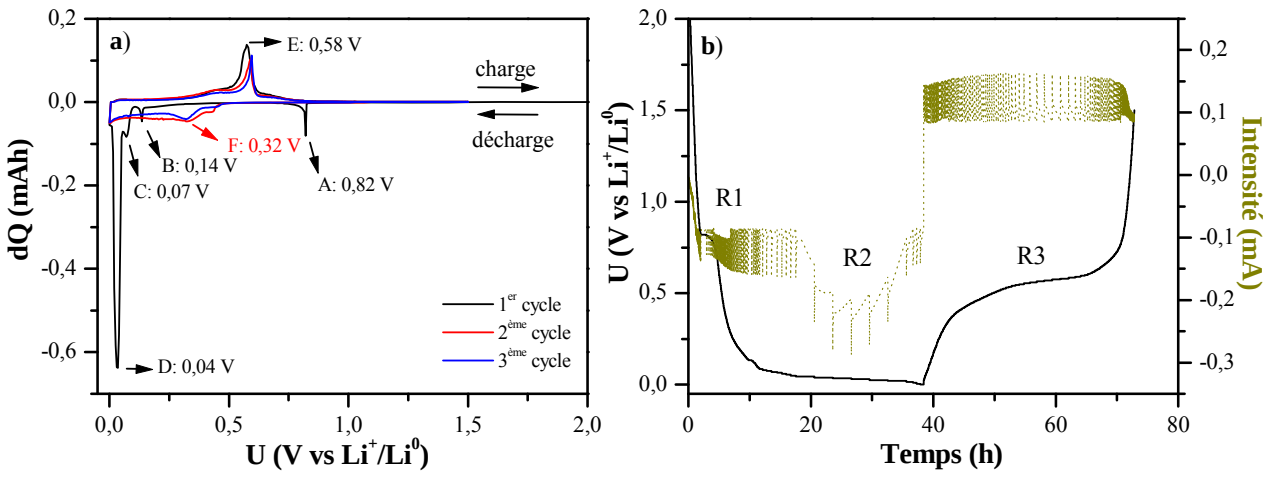


Figure III.38. a) Courbe de charge différentielle-potentiel en mode potentiodynamique et **b)** courbe de courant-temps (chronoampérométrie) d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase $NbSn_2$.

Dans la région R1, il est difficile d'analyser le chronoampérogramme, bien que plusieurs phénomènes semblent présents (figure III.38.b), notamment à 0,82 V (pic A) où il y a dégradation de l'électrolyte et à 0,14 V (pic B).

L'analyse du plateau à 0,04 V (pic D) de la région R2 par chronoampérométrie (figure III.38.b) montre qu'il s'agit bien d'un processus biphasique avec une augmentation de l'intensité en valeur absolue au début du processus. Comme dans le cas de Ni_3Sn_4 et $CoSn_2$, on est en présence d'un mécanisme biphasé avec un phénomène de nucléation-croissance d'une nouvelle phase.

Les variations du potentiel pour les cycles suivants, caractérisées par les pics à 0,58 V (pic E) et 0,32 V (pic F) sont similaires aux variations observées lors de la première charge et de la deuxième décharge (figures III.38.a). La réversibilité des mécanismes associés aux variations de potentiel en fonction du nombre de lithium est donc observée à partir de la première charge.

Comme pour Ni_3Sn_4 et $CoSn_2$, les variations de potentiel de l'électrode à base de $NbSn_2$ en fonction du nombre de lithium font apparaître 4 régions caractéristiques. Pour identifier les espèces chimiques formées au cours du cyclage, la diffraction des rayons X a tout d'abord été utilisée.

III-2- Caractérisation par diffraction des rayons X

La caractérisation structurale des électrodes $NbSn_2$ à différents stades de la première décharge a été réalisée par diffraction des rayons X *ex situ*. Pour chaque expérience, le potentiel de coupure a été choisi en fonction de la courbe électrochimique afin de caractériser et d'identifier les changements structuraux apparaissant lors des différentes étapes du mécanisme. Comme dans le cas de $CoSn_2$, les variations du potentiel dans la région R1 sont comparables pour les différents échantillons avec une transition vers R2 pour x = 1,3 ± 0,2 Li. Une courbe type, où sont représentées les compositions des différents échantillons étudiés par diffraction des rayons X, est représentée à la figure III.39.

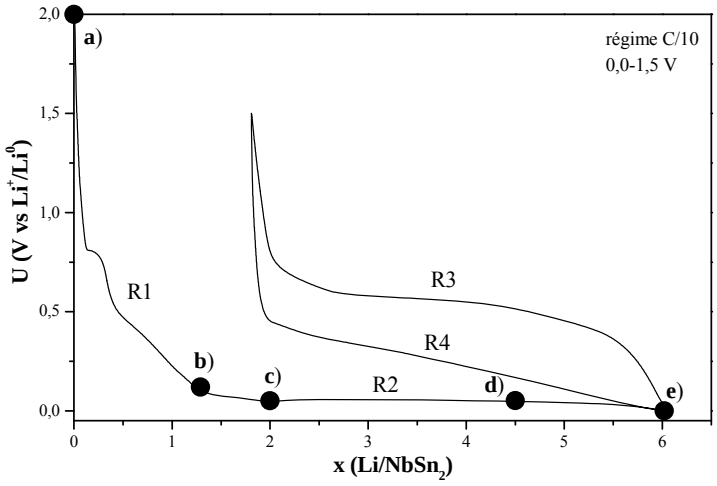


Figure III.39. Courbe de potentiel U(x) d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase $NbSn_2$. Les compositions étudiées par diffraction des rayons X sont indiquées par des cercles pleins.

Les différents diffractogrammes des rayons X enregistrés pour l'électrode $NbSn_2$ à différents stades de la première décharge sont regroupés sur la figure III.40 et les paramètres de maille affinés sont rassemblés dans le tableau III.13.

Dans un premier temps, comme dans les cas de Ni_3Sn_4 et $CoSn_2$, un diffractogramme de l'électrode imbibée d'électrolyte a été enregistré pour vérifier si les additifs, l'électrolyte ou le film protecteur entraînent des modifications de la phase synthétisée. On observe le même phénomène de diffusion par le film protecteur qui élargit les pics de diffraction et conduit à la sous estimation de la taille moyenne des domaines cohérents.

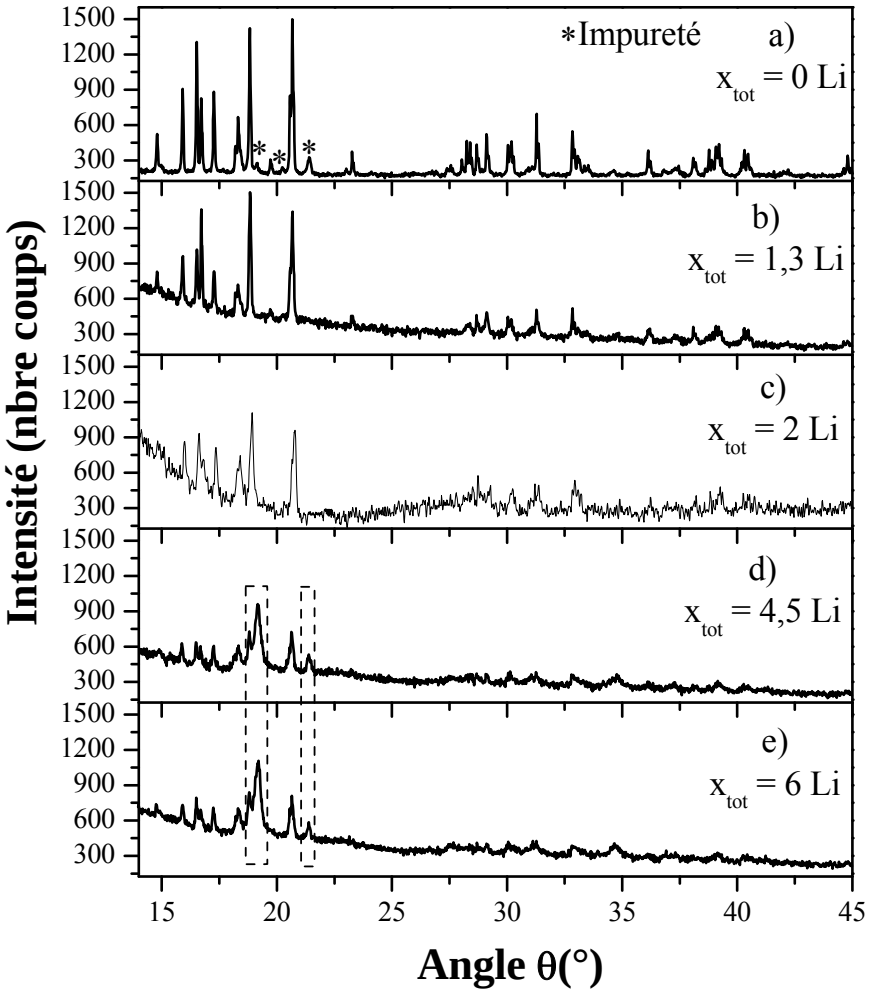


Figure III.40. Evolution des diffractogrammes des rayons X enregistrés *ex situ* pour les électrodes $NbSn_2$ à différents stades de la première décharge ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,5418 Å).

Les diffractogrammes obtenus pour l'électrode non lithiée et l'électrode contenant 1,3 Li sont peu différents (figures III.40.a et III.40.b). Ils montrent que $NbSn_2$ n'est pas modifié dans la région R1. Toutefois les pics de l'impureté visibles à la figure III.40.a ont disparu indiquant la transformation de cette impureté par réaction avec le lithium. Le potentiel de l'électrode à x_{tot} = 1,3 Li est de 0,12 V, ce qui suggère que cette transformation s'est effectuée à un potentiel supérieur à cette valeur.

Sur toute la décharge (R1 et R2) les diffractogrammes montrent la présence de $NbSn_2$ dont les paramètres de maille ne varient pas significativement (tableau III.13). A partir de x = 2 Li, l'intensité des pics de diffraction de cette phase diminue (figures III.40.c à III.40.e). On a donc une transformation de $NbSn_2$ dans la région R2 (plateau de potentiel) qui correspond à une réaction de conversion avec formation d'une nouvelle phase. On peut corréler ces

observations avec la diminution de la taille des domaines cohérents tout au long de la décharge (tableau III.13). Deux nouveaux pics apparaissent sur le diffractogramme de l'échantillon d (x_{tot} = 4,5 Li) à environ 19° et 21°. Ces pics ne correspondent pas au niobium qui aurait été extrudé lors de la réaction de déplacement [226] mais sont caractéristiques des phases Li_xSn. Cependant, comme dans le cas de Ni_3Sn_4 et $CoSn_2$, la composition de cette phase ne peut être déterminée à partir de ces seuls pics. Enfin, on peut noter que la réaction de conversion n'est pas totale car des pics de diffraction de $NbSn_2$ sont toujours présents en fin de première décharge.

Echantillon	Groupe d'espace	Paramètres de maille			Domaine cohérent (Å)
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	
a) (x_{tot} = 0 Li)	*Fddd*	9,869 (7)	5,655 (4)	19,146 (12)	889 (24)
b) (x_{tot} = 1,3 Li)	*Fddd*	9,870 (14)	5,654 (6)	19,148 (23)	862 (22)
c) (x_{tot} = 2 Li)	*Fddd*	9,868 (21)	5,643 (17)	19,148 (24)	714 (21)
d) (x_{tot} = 4,5 Li)	*Fddd*	9,858 (14)	5,640 (12)	19,145 (34)	343 (16)
e) (x_{tot} = 6 Li)	*Fddd*	9,867 (16)	5,650 (21)	19,146 (35)	299 (13)

Tableau III.13. Paramètres de maille des différentes électrodes $NbSn_2$ à différents stades de la première décharge (régions R1 et R2).

Comme dans les cas précédents, les études menées par diffraction des rayons X ne permettent pas d'identifier les réactions électrochimiques qui se sont produites. Il est toutefois bien établi que la phase $NbSn_2$ n'est pas modifiée dans la région R1 puis elle est transformée dans la région R2 (réaction de conversion). S'ils existent, les phases Li_xSn sont probablement sous forme de nanoparticules mal cristallisées et/ou dispersées et la spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn nous permettra de les identifier.

III-3- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn

Pour l'étude du mécanisme réactionnel du lithium avec $NbSn_2$ par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn, les mêmes dispositions expérimentales ont été prises que pour les phases précédemment étudiées. La figure III.41 montre les compositions des électrodes caractérisées par spectrométrie Mössbauer.

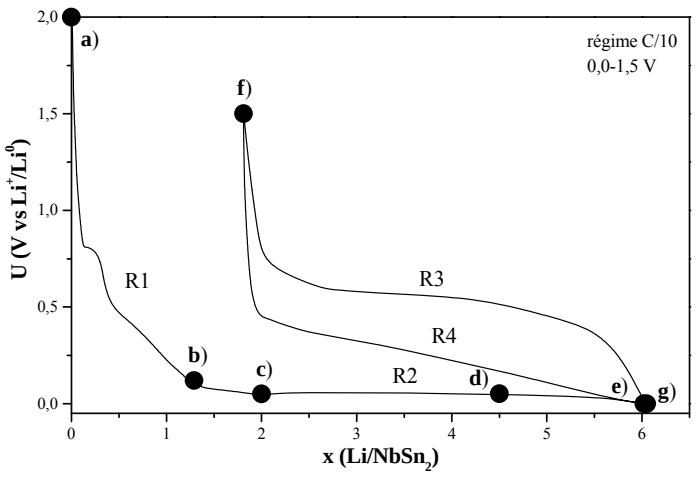


Figure III.41. Courbe de potentiel U(x) d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase $NbSn_2$. Les compositions étudiées par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn sont indiquées par des cercles pleins.

Les spectres Mössbauer des échantillons de la première décharge (régions R1 et R2), de la fin de la première charge (région R3) et de la fin de la deuxième décharge (région R4) sont représentés sur la figure III.42. Les paramètres hyperfins correspondants sont donnés dans le tableau III.14.

Lors de la première décharge le doublet asymétrique de l'électrode non lithiée évolue vers un pic asymétrique.

Le spectre Mössbauer de l'électrode contenant 1,3 Li (région R1) présente une asymétrie moins prononcée que le spectre de l'électrode non lithiée (figures III.42.a et III.42.b). Il a pu être modélisé à partir des deux doublets caractéristiques de $NbSn_2$ pur, comme le montre la comparaison entre les paramètres hyperfins de l'étain dans l'électrode et dans $NbSn_2$ (tableau III.14). Ces résultats confirment les résultats de la DRX : disparition de l'impureté (contenant Sn^{+II}) décelée dans la phase de départ et absence de réaction du lithium avec $NbSn_2$ dans la région R1.

Au début de la région R2 (x_{tot} = 2 Li) le spectre est caractéristique de $NbSn_2$. Puis il est nécessaire de considérer 2 doublets supplémentaires pour modéliser les spectres à x_{tot} = 4,5 Li et en fin de première décharge (figures III.42.d et III.42.e). Les valeurs des paramètres hyperfins de ces doublets (tableau III.14) sont caractéristiques de la phase Li_7Sn_2 (tableau I.4) dont la contribution augmente en fonction du nombre de lithium. Comme pour Ni_3Sn_4 et $CoSn_2$, la région R2 est donc le siège d'une réaction de déplacement (réaction de type I.3) :

$$NbSn_2 + 7Li^+ + 7e^- \rightarrow Nb + Li_7Sn_2 \qquad \textbf{(réaction III.4)}$$

Cette réaction n'est pas totale car la phase $NbSn_2$ est toujours observée par spectrométrie Mössbauer en fin de première décharge même si sa contribution relative est faible (tableau III.14). La présence de $NbSn_2$ en fin de décharge, déjà mise en évidence par DRX, est cohérente avec le nombre de lithium associé à la région R2 (4,5-5 Li) qui est inférieur aux 7 lithiums nécessaires pour que la réaction III.4 soit totale.

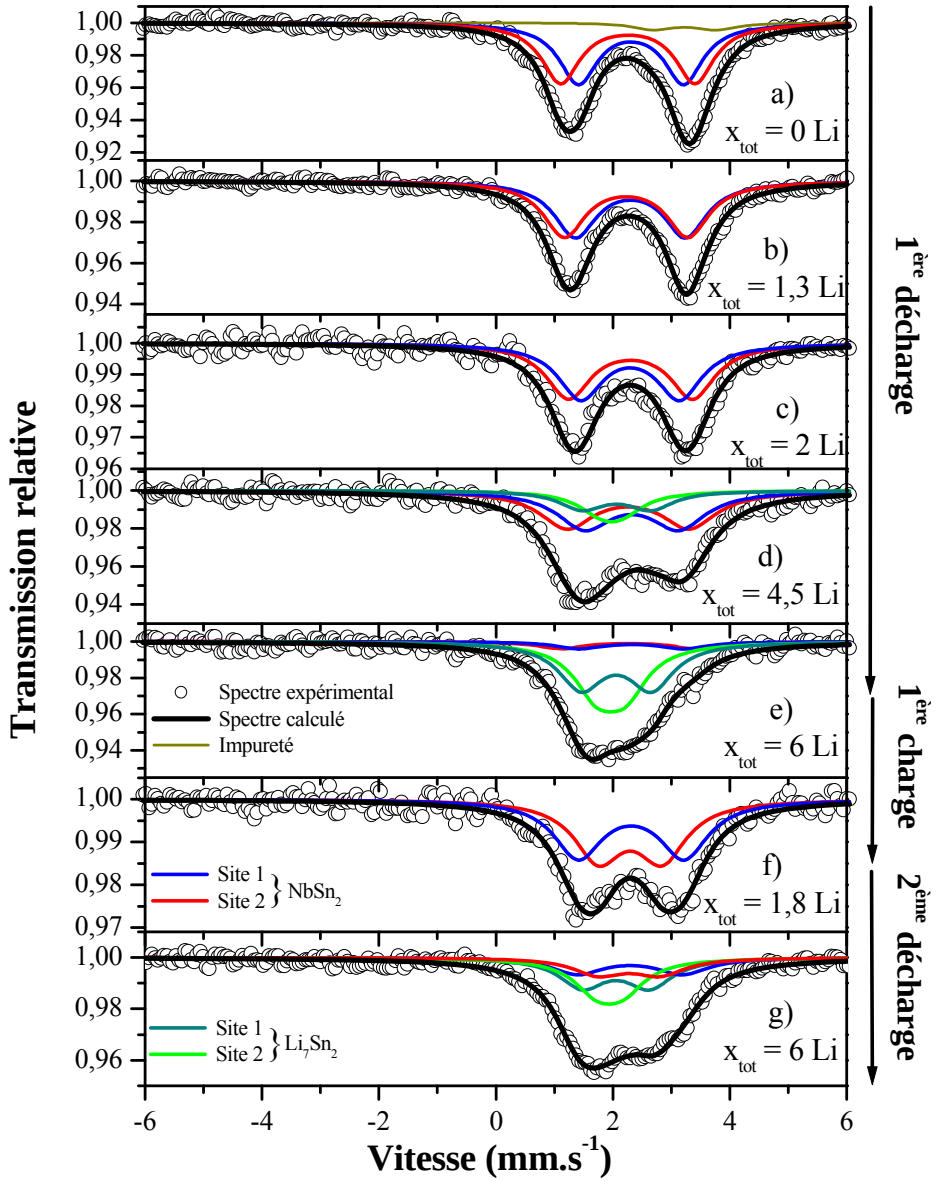


Figure III.42. Spectres Mössbauer de ^{119}Sn enregistrés *ex situ* à température ambiante pour les électrodes $NbSn_2$ à différents stades de la première décharge (régions R1 : a), b) et R2 :c), d), e)), à la fin de la première charge (région R3 : f)) et à la fin de la deuxième décharge (région R4 : g)).

Le spectre Mössbauer obtenu en fin de première charge (région R3) peut être traité à partir de 2 doublets ayant les mêmes paramètres hyperfins que $NbSn_2$, excepté pour le site

16g où l'éclatement quadripolaire est divisé par 2 (tableau III.14). De plus, la largeur de raie est plus importante que pour la phase de départ. Ces résultats montrent que la phase obtenue en fin de charge a une composition proche de $NbSn_2$ (mêmes valeurs des déplacements isomériques). Les différences observées pour l'éclatement quadripolaire et les largeurs de raie traduisent un élargissement des 2 pics formant le doublet de $NbSn_2$ qui peut s'expliquer par l'existence d'une distribution d'environnements de l'étain sur la base de la structure de $NbSn_2$. Ces résultats sont analogues à $CoSn_2$ et montrent que la phase reformée est nanostructurée et sans doute plus désordonnée que la phase $NbSn_2$ de départ.

Echantillon	$NbSn_2$					Li_7Sn_2					
	Site	C.R. (%)	δ ($mm.s^{-1}$)	Δ ($mm.s^{-1}$)	2Γ ($mm.s^{-1}$)	Site	C.R. (%)	δ ($mm.s^{-1}$)	Δ ($mm.s^{-1}$)	2Γ ($mm.s^{-1}$)	χ^2
a) (x_{tot} = 0 Li)	16e	47,5	2,21 (5)	1,80 (6)	0,79 (6)						0,48
	16g	47,5	2,16 (5)	2,30 (6)	0,79 (6)						
	Sn^{II}	5	3,13 (13)	1,10 (9)	0,80 (3)						
b) (x_{tot} = 1,3 Li)	16e	50	2,20 (13)	1,89 (14)	0,87 (6)						0,51
	16g	50	2,13 (11)	2,11 (14)							
c) (x_{tot} = 2 Li)	16e	50	2,19 (4)	1,69 (13)	0,92 (4)						0,49
	16g	50	2,20 (4)	2,12 (13)							
d) (x_{tot} = 4,5 Li)	16e	35,5	2,22 (6)	1,60 (3)	1,13 (3)	4h	14,5	1,97 (3)	1,17 (3)	0,92 (3)	0,52
	16g	35,5	2,16 (6)	2,08 (4)		4i	14,5	1,87 (3)	0,36 (4)		
e) (x_{tot} = 6 Li)	16e	6,7	2,22 (3)	1,81 (3)	0,92 (3)	4h	43,3	1,96 (5)	1,20 (3)	0,92 (4)	0,47
	16g	6,7	2,16 (3)	2,29 (4)		4i	43,3	1,86 (5)	0,49 (4)		
f) (x_{tot} = 1,8 Li)	16e	50	2,21 (3)	1,81 (8)	1,00 (9)						0,49
	16g	50	2,19 (3)	1,09 (8)							
g) (x_{tot} = 6 Li)	16e	19,3	2,21 (3)	1,80 (6)	1,05 (8)	4h	30,7	1,96 (43)	1,15 (4)	0,98 (3)	0,50
	16g	19,3	2,19 (3)	1,05 (5)		4i	30,7	1,85 (3)	0,45 (4)		

Tableau III.14. Paramètres Mössbauer de ^{119}Sn des spectres enregistrés à température ambiante pour les électrodes $NbSn_2$ à différents stades du premier cycle et de la deuxième décharge : déplacement isomérique par rapport à $BaSnO_3$ (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur de raie à mi-hauteur (2Γ), contribution relative (C.R.) et contrôle de la qualité des ajustements (χ^2).

En fin de deuxième décharge (figure III.42.g), le spectre Mössbauer est similaire à celui obtenu en fin de première décharge (figure III.42.e). On retrouve les doublets des deux sites d'étain de la phase Li_7Sn_2 et ceux de la phase "$NbSn_2$" obtenue en fin de première charge (et non ceux de la phase $NbSn_2$ de départ). Toutefois, la contribution relative de Li_7Sn_2 est inférieure à celle obtenue en fin de première décharge (tableau III.14), ce qui pourrait

s'expliquer par les différences entre les deux types de $NbSn_2$. Les cycles suivants sont réversibles, comme on a pu le voir avec l'analyse des courbes électrochimiques. Ainsi, le premier cycle est l'étape de restructuration de l'électrode qui forme les espèces actives pour les cycles suivants.

III-4- Proposition de mécanisme

Cette étude de $NbSn_2$, phase intermétallique associant l'étain et un métal de transition de la cinquième période, a permis de montrer que les phénomènes se produisant lors de la réaction avec le lithium étaient similaires aux phénomènes observés pour une phase intermétallique à base d'un métal de transition de la quatrième période (Ni_3Sn_4 et $CoSn_2$).

En effet, deux régions bien distinctes peuvent être distinguées pour la première décharge :

- ✓ **la région R1**, qui, comme dans le cas des phases précédemment étudiées, est principalement associée à une diminution de potentiel. Dans cette région, les différentes techniques expérimentales ont montré que $NbSn_2$ ne subit aucun changement structural et textural. Deux phénomènes ont pu être mis en évidence dans cette région : la formation d'une couche passivante autour des particules de l'additif carboné (0,81 V) et la transformation de l'impureté issue de la synthèse de la phase de départ (0,13 V) ;
- ✓ **la région R2** concernant le plateau à bas potentiel (0,06 V). Dans cette région, $NbSn_2$ réagit directement avec le lithium pour former Li_7Sn_2. Comme on a pu le voir avec Ni_3Sn_4 et $CoSn_2$, une telle réaction entraîne l'extrusion du métal de transition et la formation de nanoparticules. C'est une réaction de déplacement (réaction I.3) qui peut être représentée par la réaction globale :

$$NbSn_2 + 7Li^+ + 7e^- \rightarrow Nb + Li_7Sn_2 \qquad \textbf{(réaction III.4)}$$

La première décharge transforme les particules $NbSn_2$ de taille micrométrique en un composite constitué de nanoparticules Nb et Li_7Sn_2. C'est un processus de nanostructuration irréversible qui prépare la phase active de l'électrode pour le cyclage.

En fin de première charge (région R3), un matériau amorphe et nanostructuré de composition proche de $NbSn_2$ est formé. Comme pour Ni_3Sn_4 et $CoSn_2$ il y a donc réaction

entre les particules métalliques et l'étain durant la charge, résultant de l'appauvrissement en lithium des particules Li_7Sn_2. Puis les cycles suivants s'effectuent à partir de la réaction réversible entre les nanoparticules $NbSn_2$ et Nb/Li_7Sn_2.

IV- Mécanisme de réaction électrochimique du lithium avec η-Cu_6Sn_5 et η'-Cu_6Sn_5

Les mécanismes de réactions électrochimiques entre le lithium et Cu_6Sn_5 ont été largement étudiés depuis 1999. Cependant, mis à part Choi *et al.* [78], tous les auteurs indiquent que la phase obtenue en fin de première décharge est $Li_{22}Sn_5$ [76,91-95]. Comme on a pu le voir pour Ni_3Sn_4, $CoSn_2$ et $NbSn_2$, la spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn permet d'identifier précisément les espèces chimiques formées lors de la réaction électrochimique du lithium avec les phases intermétalliques à base d'étain. On a pu ainsi montrer que la phase obtenue en fin de réaction est Li_7Sn_2 et non la phase la plus riche en lithium $Li_{22}Sn_5$. L'objectif de cette étude est de comparer les mécanismes réactionnels des deux phases allotropiques de Cu_6Sn_5 et d'identifier la phase Li_xSn formée en fin de première décharge.

IV-1- Analyse des premiers cycles électrochimiques

IV-1-1- Courbes électrochimiques en mode galvanostatique

Les courbes de potentiel U(x) en mode galvanostatique des cellules de type Swagelok™ utilisant comme électrodes positives les phases η-Cu_6Sn_5 et η'-Cu_6Sn_5, ainsi que les courbes de dérivée -dx/dU sont représentées sur la figure III.43. La vitesse de réaction, constante pour les processus de décharge et charge, est de 1 Li en 20 heures (C/20).

Les courbes de potentiel des deux phases allotropiques ont la même allure et 5 régions ont été distinguées : 3 régions R1-R3 pour la première décharge, la région R4 pour la première charge et la région R5 pour la deuxième décharge. Pour les cycles suivants, la courbe de potentiel a l'allure de R4-R5 avec cependant une diminution de capacité. La principale différence avec Ni_3Sn_4, $CoSn_2$ et $NbSn_2$ est l'existence du plateau de potentiel dans la région intermédiaire R2 que l'on retrouve aussi à environ 10-12 Li dans R4 et R5.

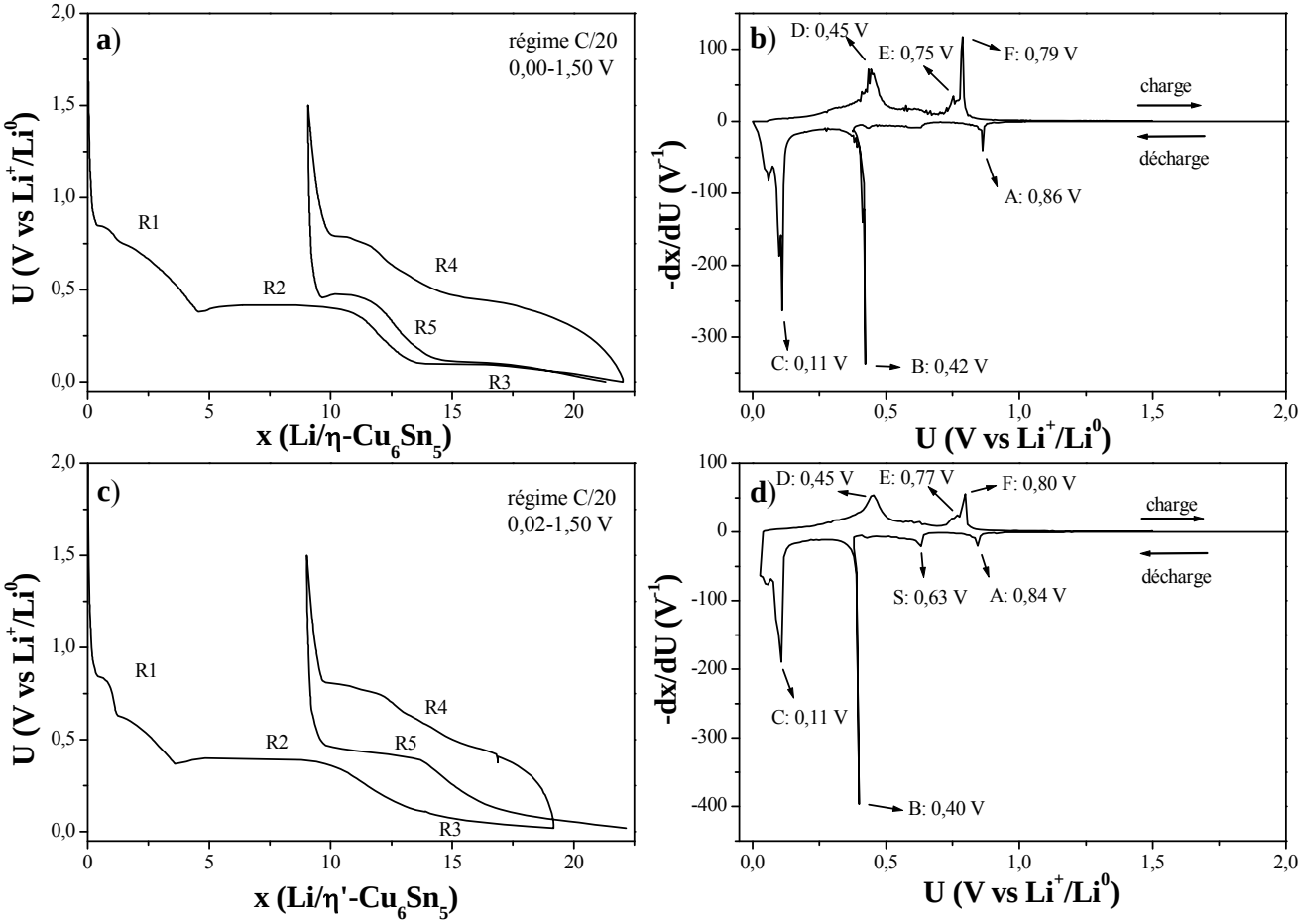


Figure III.43. a) Courbe de potentiel U(x) (décharge/charge) en mode galvanostatique d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase η-Cu_6Sn_5, **b)** courbe de dérivée -dx/dU du premier cycle, **c)** courbe de potentiel U(x) (décharge/charge) en mode galvanostatique d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase η'-Cu_6Sn_5 et **d)** courbe de dérivée -dx/dU du premier cycle.

Pour les deux phases allotropiques, on peut distinguer lors de la première décharge :

- ✓ **la région R1** (0-4 Li) qui présente un plateau à ~ 0,85 V (pic A) entre 0 et 1 Li dû à la formation d'une couche de passivation (SEI) autour des particules de carbone contenues dans le mélange de l'électrode. On observe ensuite une diminution continue du potentiel jusqu'à une valeur de 0,38 V entre 1 et 4,5 Li pour η-Cu_6Sn_5 et entre 1 et 3,5 Li pour η'-Cu_6Sn_5. On peut remarquer l'existence d'un pic S de réduction pour η'-Cu_6Sn_5 à 0,63 V qui correspond à un plateau de potentiel à environ 1 Li nettement moins marqué pour l'autre phase. Ce phénomène pourrait être attribué à la réduction de l'impureté SnO_2 qui a été décelée par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn (figure II.21.b). Bien que cette réduction s'effectue généralement vers 0,9 V [217], des études

ont rapporté que pour des particules très petites de SnO_2 les valeurs de potentiel étaient plus faibles [227,228] ;

- ✓ **la région R2** (4-12 Li) formée d'un plateau à 0,42 et 0,40 V respectivement pour η-Cu_6Sn_5 et η'-Cu_6Sn_5 (pic B). Ces plateaux sont caractéristiques de la formation de la phase Li_2CuSn par une réaction mixte (réaction I.4) [95]. On peut observer que la longueur des plateaux est la même pour les deux phases (~ 6 Li) ;
- ✓ **la région R3** (12-19/22 Li) avec diminution continue du potentiel jusqu'à un plateau de potentiel à 0,11V (pic C) pour les deux phases. Ce phénomène est attribué, dans la littérature [78,95], à la formation d'un alliage Li_xSn riche en lithium dont la composition sera déterminée dans ce travail par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn. Les différences observées en fin de première décharge pour les deux phases ; diminution progressive du potentiel pour η-Cu_6Sn_5 jusqu'à 22 Li et plateau jusqu'à 19 Li pour η'-Cu_6Sn_5, sont dues aux choix des potentiels de coupure qui sont respectivement de 0,00 et 0,02 V.

Les courbes de potentiel obtenues lors de la première charge (région R4) sont similaires pour les deux phases :

- ✓ on observe un plateau à 0,45V (pic D) qui correspond à la reformation de Li_2CuSn [95] ;
- ✓ ensuite on a deux plateaux à des potentiels très proches : 0,75 et 0,79 V pour η-Cu_6Sn_5, 0,77 et 0,80 V pour η'-Cu_6Sn_5 (pics E et F) qui correspondent à la reformation de la phase de départ par les deux réactions successives décrites dans le chapitre I ;
- ✓ enfin la charge se termine pour x = 9 Li, ainsi 10-13 Li ont été extraits des électrodes soit environ la moitié du nombre de lithium impliqués lors de la première décharge. C'est le dernier mécanisme de formation de la phase de départ à partir de Li_2CuSn qui semble partiel.

Pour η-Cu_6Sn_5 l'allure de la deuxième décharge (région R5) est similaire à celle de la première décharge à partir de x = 10 Li (régions R2 et R3) alors qu'un décalage d'environ 4Li est observé pour η'-Cu_6Sn_5. Dans les deux cas, la courbe de potentiel est caractéristique des mécanismes décrits précédemment pour R2 (partiellement) et R3. On peut aussi remarquer que cette deuxième décharge ressemble à la première charge mais pour des valeurs différentes

du potentiel (effet de polarisation). Ces résultats suggèrent que les phénomènes de charge/décharge sont (partiellement) réversibles.

Cette analyse des premiers cycles électrochimiques des phases η-Cu_6Sn_5 et η'-Cu_6Sn_5 a montré que les mécanismes réactionnels du lithium avec les deux phases allotropiques de Cu_6Sn_5 sont similaires. Les seules différences apparaissent sur les nombres de lithium impliqués dans certaines phases du mécanisme qui peuvent être attribuées aux conditions expérimentales et non à la forme allotropique de la phase de départ. De ce fait, l'étude du mécanisme sera effectuée sur une seule phase : η-Cu_6Sn_5.

IV-1-2- Courbes électrochimiques en mode potentiodynamique

La figure III.44 montre la courbe de charge différentielle-potentiel d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase η-Cu_6Sn_5 en mode potenstiostatique et la courbe de chronoampérométrie associée pour le premier cycle. Un régime par palier de 5 mV/2 h, un courant limite de 0,012 mA et la même fenêtre de potentiel qu'en mode galvanostatique ont été utilisés.

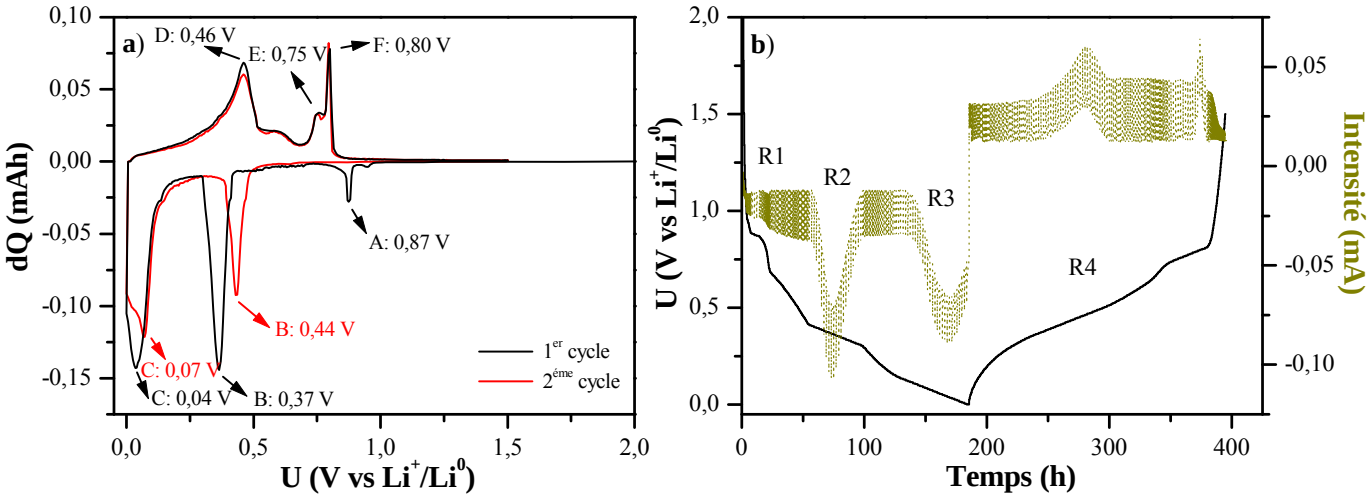


Figure III.44. a) Courbe de charge différentielle-potentiel en mode potentiodynamique et **b)** courbe de courant-temps (chronoampérométrie) d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase η-Cu_6Sn_5.

L'allure de la courbe charge différentielle-potentiel en mode potentiodynamique du premier cycle (figure III.44.a) est comparable à la courbe de dérivée de potentiel du premier cycle à régime C/20 (figure III.43.b). Les différences quantitatives (valeurs des potentiels)

sont plus faibles qu'en mode galvanostatique et indique que l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint en mode potentiodynamique. Toutefois, l'analyse des plateaux à 0,37 V et 0,04 V par chronoampérométrie (figure III.44.b) montre que l'on est bien en présence d'un processus biphasique avec une augmentation de l'intensité en valeur absolue au début du processus. Comme dans les cas précédemment étudiés, on a des mécanismes biphasés avec des phénomènes de nucléation-croissance des nouvelles phases. On peut aussi remarquer que ce type de mécanisme est réversible lors de la charge.

L'analyse du deuxième cycle montre que, à part le phénomène de formation d'une couche de passivation (SEI) autour des particules de carbone contenues dans le mélange de l'électrode, tous les phénomènes associés à des pics de réduction et d'oxydation réapparaissent (figure III.44.a) avec toutefois un faible décalage des potentiels de réduction.

Afin de confirmer ou d'infirmer les mécanismes de réaction du lithium avec η-Cu_6Sn_5 reportés dans la littérature (cf. chapitre I) une étude de quelques échantillons lithiés, choisis d'après l'analyse précédente des courbes électrochimiques, a été effectuée *ex situ* par différentes techniques en commençant par la diffraction des rayons X.

IV-2- Caractérisation par diffraction des rayons X

La caractérisation structurale des électrodes η-Cu_6Sn_5 à différents stades du premier cycle a été réalisée par diffraction des rayons X *ex situ*. Pour chaque expérience, le potentiel de coupure a été choisi en fonction de la courbe électrochimique afin de caractériser et d'identifier les changements structuraux apparaissant lors des différentes étapes du mécanisme (figure III.45).

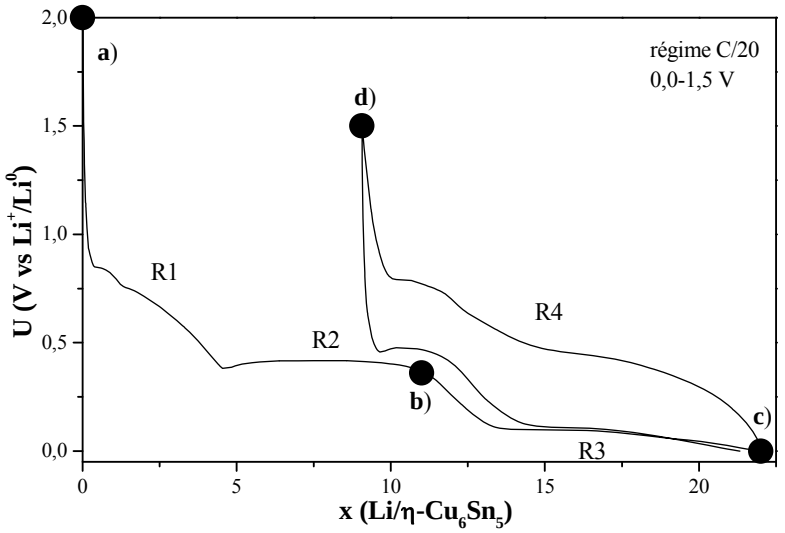


Figure III.45. Courbe de potentiel U(x) d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase η-Cu_6Sn_5. Les compositions étudiées par diffraction des rayons X sont indiquées par des cercles pleins.

Les différents diffractogrammes des rayons X enregistrés pour l'électrode η-Cu_6Sn_5 à différents stades de la réaction électrochimique sont regroupés sur la figure III.46. Lors de cette étude, le film protecteur utilisé pour protéger les électrodes d'une éventuelle oxydation était une feuille de polyéthylène. Contrairement au film alimentaire, le polyéthylène présente un pic de diffraction dans le domaine angulaire étudié, situé à environ 18°. La position de ce pic est indiquée par un trait en pointillé sur la figure III.46 par souci de clarté.

A la fin de la région R2, pour x_{tot} = 11 Li (figure III.46.b), on remarque une diminution d'intensité et un élargissement des pics de diffraction de la phase de départ qui n'a donc pas réagi totalement. L'apparition d'une bosse à environ 20°, correspondant à la position caractéristique de la raie la plus intense (002) de Li_2CuSn, confirme la formation de cette phase qui serait toutefois amorphe [95].

A la fin de la première décharge pour x_{tot} = 22 Li (région R3), le diffractogramme ne présente plus de pics significatifs, indiquant que la phase lithiée est amorphe et/ou nanodispersée (figure III.46.c). En particulier, les phases Li_xSn ne sont pas mises en évidence.

En fin de première charge (région R4), on observe la réapparition des raies de diffraction de la phase η-Cu_6Sn_5 (figure III.46.d), confirmant la reformation de cette phase sous forme nanostructurée ou mal cristallisée. Aucune autre phase n'est mise en évidence.

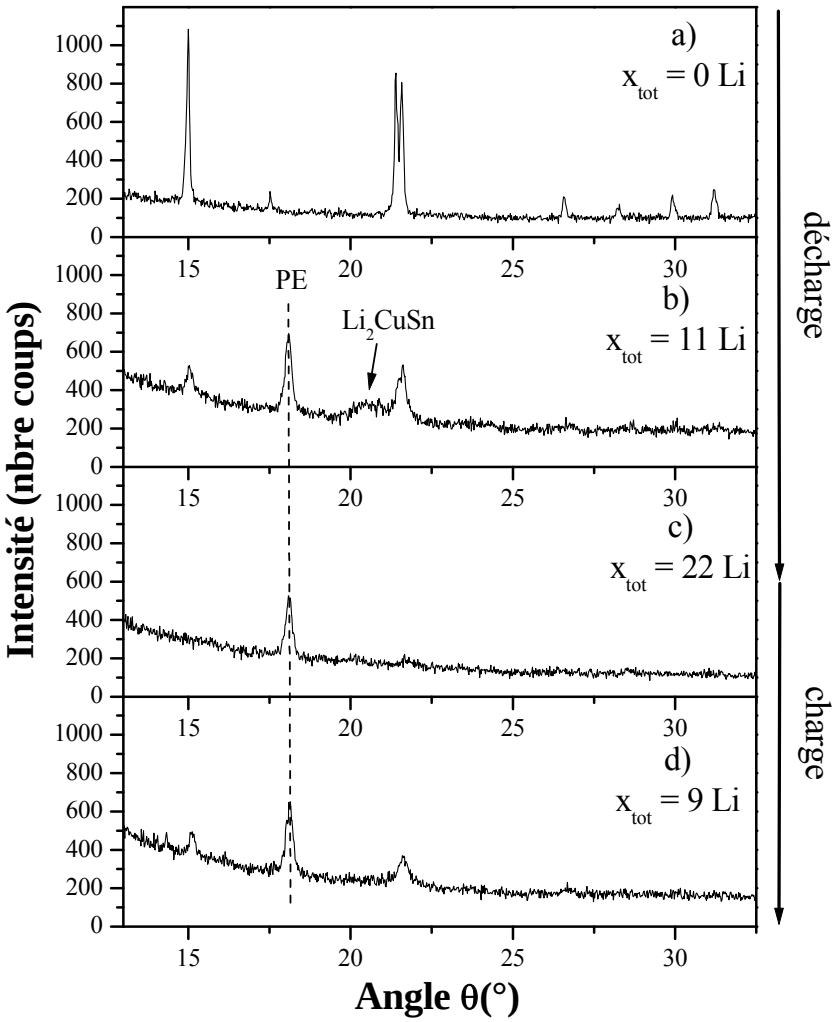


Figure III.46. Evolution des diffractogrammes des rayons X enregistrés *ex situ* pour les électrodes η-Cu_6Sn_5 à différents stades de la première décharge ($\lambda_{CuK\alpha}$ = 1,5418 Å, PE : polyéthylène).

La diffraction des rayons X a montré la formation de Li_2CuSn en milieu de décharge et la reformation de Cu_6Sn_5 pendant la charge. Ces résultats semblent confirmer les mécanismes publiés mais restent imprécis en raison de la morphologie des produits qui seraient mal cristallisés, amorphes ou de taille nanométrique. Des techniques sensibles à l'environnement local des atomes ont donc été utilisées comme la spectrométrie de photoélectrons X.

IV-3- Caractérisation par XPS

Comme dans le cas de Ni_3Sn_4, le lithium réagit électrochimiquement avec η-Cu_6Sn_5 par le biais de réactions de conversion. Le pic Sn $3d_{5/2}$ apporte donc des informations

intéressantes car il permet de sonder le matériau actif et ses transformations lors des réactions avec le lithium. La figure III.47 montre les compositions des électrodes caractérisées par XPS. L'étude détaillée a été reportée dans un travail précédent [229] et nous résumons ici les principaux résultats.

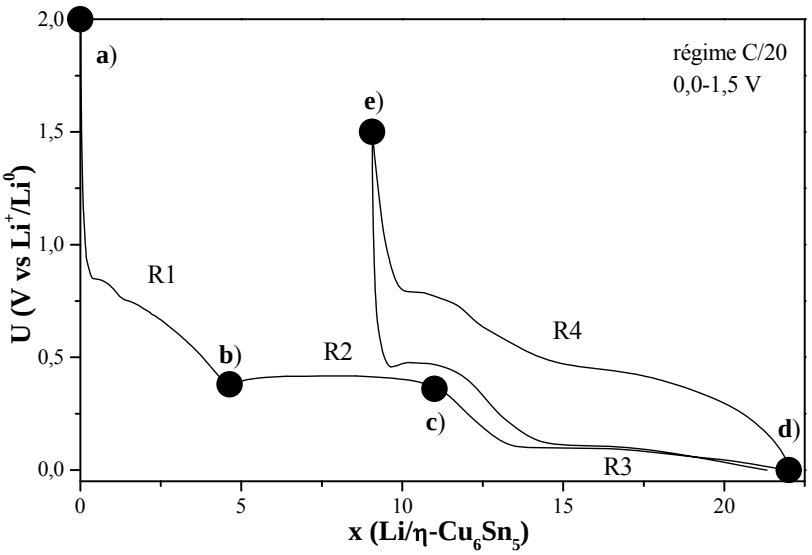


Figure III.47. Courbe de potentiel U(x) d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase η-Cu_6Sn_5. Les compositions étudiées par XPS sont indiquées par des cercles pleins.

La figure III.48 représente l'évolution du pic de cœur Sn $3d_{5/2}$ enregistrée à différents stades du premier cycle électrochimique en mode galvanostatique d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase η-Cu_6Sn_5. Le spectre du pic de cœur $Sn3d_{5/2}$ représenté sur la figure III.48.a correspond au matériau d'électrode trempé dans l'électrolyte. Les effets de l'électrolyte sur le matériau d'électrode seront discutés dans le chapitre IV.

Les spectres Sn $3d_{5/2}$ obtenus pour les échantillons a) et b) sont similaires et présentent un pic principal à 487 eV caractéristique de SnO_2 en surface (cf. chapitre II, 2ème partie, paragraphe II-1-2-4). Il n'y a pas de modification détectable de η-Cu_6Sn_5 dans la région R1. Puis les spectres sont formés de deux pics A et B distincts, situés respectivement à 487 et 484-485 eV. Le pic situé à 484-485 eV a été attribué à l'étain Sn^0 (cf. chapitre II, 2ème partie, paragraphe II-1-2-4), représentatif de η-Cu_6Sn_5 et de Li_2CuSn. La proportion relative de Sn^0 par rapport à Sn^{+IV} est extrêmement faible au début de la décharge, puis augmente en fonction du nombre de lithium dans la région R2. Cette augmentation pourrait être reliée à la réduction

de SnO_2 en Sn^0 suivant la réaction irréversible III.1 [76,216-218]. Il pourrait aussi s'agir de l'augmentation de la contribution de Sn^0 en surface due à la réorganisation et à la transformation des particules dans l'électrode.

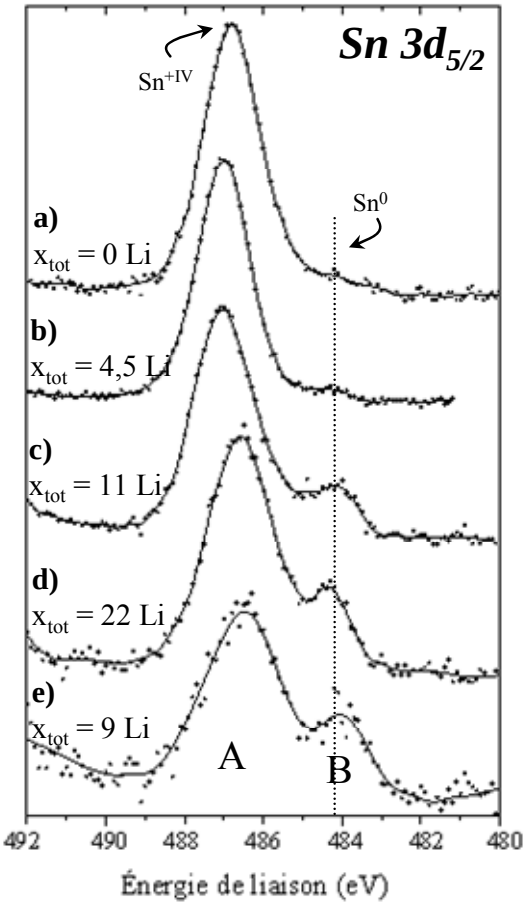


Figure III.48. Evolution du pic de cœur Sn $3d_{5/2}$ au cours du premier cycle de décharge/charge.

L'existence du pic Sn^0, tout au long de la décharge, est compatible avec la présence des phases η-Cu_6Sn_5, $Li_xCu_6Sn_5$ (cette dernière phase serait formée dans la région R1 selon Thackeray *et al.* [91-93] et Li_2CuSn. Toutefois, la présence d'un pic associé à une phase Li_xSn riche en lithium n'a pu être mise en évidence aussi clairement que pour Ni_3Sn_4.

Cette étude XPS montre l'existence d'une couche superficielle d'oxyde d'étain plus importante que pour Ni_3Sn_4. Cette oxydation résulte certainement de la méthode de synthèse des phases (cf. chapitre II). L'existence d'un pic Sn $3d_{5/2}$ attribué à Sn^0 est en accord avec les mécanismes publiés mais les faibles variations de l'énergie de liaison ne permettent pas de

distinguer les différentes phases. Nous avons donc utilisé la spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn aux différents points importants de la courbe électrochimique pour cette spéciation.

IV-4- Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn

Pour l'étude du mécanisme réactionnel du lithium avec η-Cu_6Sn_5 par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn, les mêmes dispositions expérimentales ont été prises que pour les phases précédemment étudiées. La figure III.49 montre les compositions des électrodes caractérisées par spectrométrie Mössbauer.

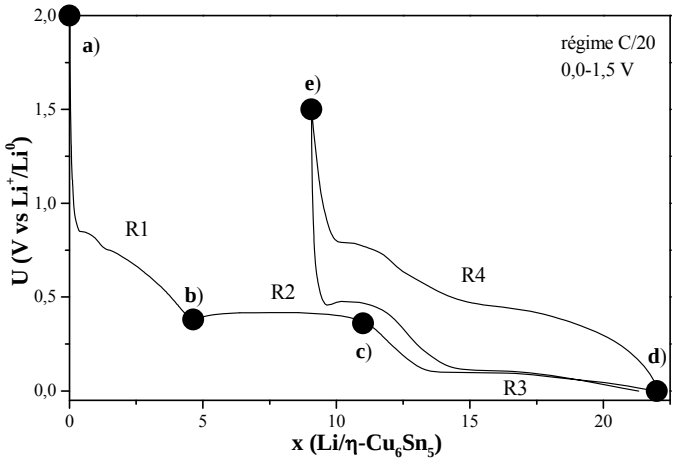


Figure III.49. Courbe de potentiel U(x) d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase η-Cu_6Sn_5. Les compositions étudiées par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn sont indiquées par des cercles pleins.

Les spectres Mössbauer des échantillons de la première décharge (régions R1, R2 et R3) et de la fin de la première charge (région R4) sont donnés sur la figure III.50. Les paramètres hyperfins correspondants sont donnés dans le tableau III.14.

Les spectres obtenus pour les échantillons a), b) et e) sont similaires et formés d'un pic large symétrique alors que pour les échantillons c) et d) on observe des changements significatifs.

Compte tenu des incertitudes expérimentales, les paramètres hyperfins obtenus pour les échantillons a) et b) sont identiques. Il n'y aurait donc pas de modification de η-Cu_6Sn_5 dans la région R1. Cependant, on peut observer un faible élargissement du pic pour l'échantillon b) par rapport à l'échantillon a) qui peut être attribué à une modification de la

symétrie locale autour des atomes d'étain. Cette modification pourrait résulter de l'insertion du lithium dans η-Cu_6Sn_5 entraînant la formation de $Li_xCu_6Sn_5$ comme l'ont suggéré Thackeray *et al.* [91-93]. Toutefois, l'absence de variations significatives du déplacement isomérique montre que si une telle phase se forme, sa teneur en lithium doit être faible (< 1). On doit donc exclure la formation d'une phase $Li_xCu_6Sn_5$ riche en lithium (x ≈ 4-5) dans la région R1. Comme pour Ni_3Sn_4, $CoSn_2$, $NbSn_2$, le lithium ne réagit pas significativement avec η-Cu_6Sn_5 dans la région R1.

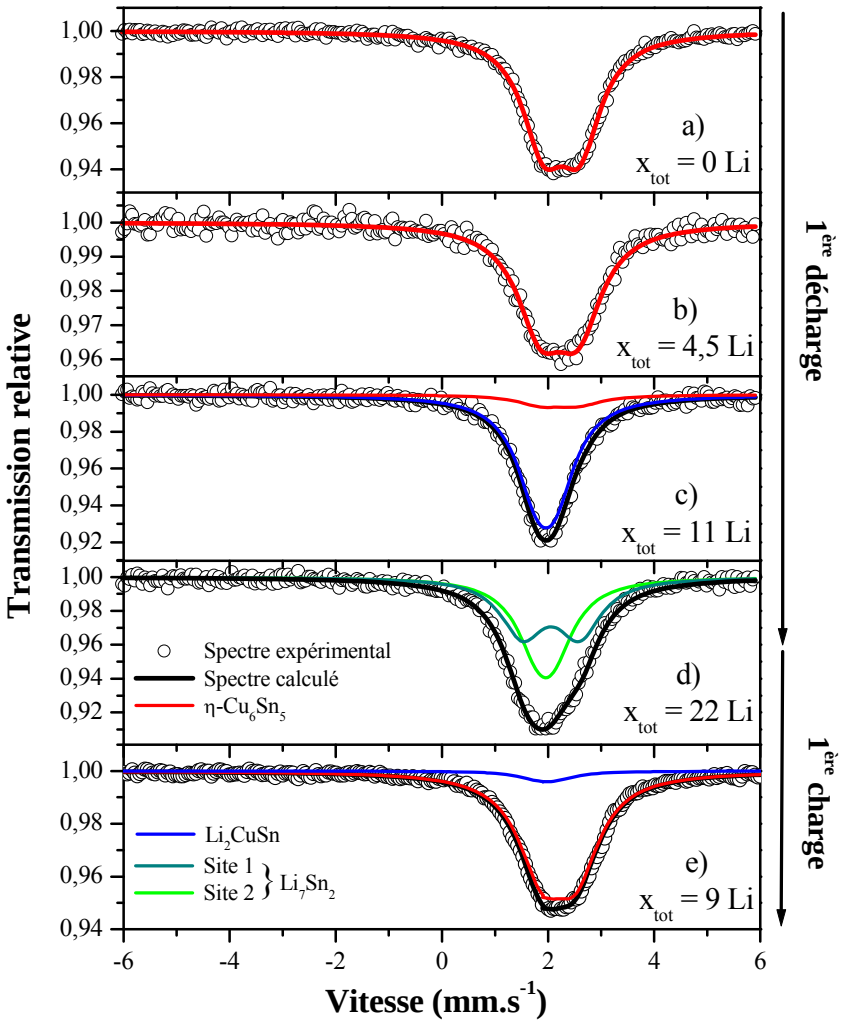


Figure III.50. Evolution des spectres Mössbauer de ^{119}Sn enregistrés *ex situ* à température ambiante pour les électrodes η-Cu_6Sn_5 stoppées au cours de la première décharge et à la fin de la première charge.

Le spectre Mössbauer de l'échantillon c), à la fin de plateau à 0,42 V de la région R2 (figure III.50.c), est très différent des deux spectres de la région R1 (figures III.50.a et III.50.b). Il se compose d'un seul pic, mais deux doublets sont nécessaires pour une

modélisation correcte des données expérimentales. La principale contribution (90%) est caractéristique de la phase ternaire Li_2CuSn. En effet, les paramètres hyperfins obtenus pour ce sous-spectre (tableau III.15) sont identiques aux valeurs publiées par Nordström *et al.*: δ = 1,86 (1) mm.s^{-1} et Δ = 0,31 (3) mm.s^{-1} [192]. Les paramètres hyperfins de la seconde contribution (10%) sont identiques à ceux de l'échantillon b). Cette contribution peut donc être attribuée à $Li_xCu_6Sn_5$ avec x < 1. La région R2 est donc le siège de la réaction mixte :

$$Li_xCu_6Sn_5 + (10\text{-}x)Li \rightarrow Li_2CuSn + Cu \qquad \textbf{(réaction III.5)}$$

Comme x est faible il faudrait un grand nombre de lithium (> 9Li/Cu_6Sn_5) pour que la transformation en Li_2CuSn soit totale. Or la région R2 concerne ici 6-7 Li, ce qui explique que la réaction n'est pas totale et qu'il reste du $Li_xCu_6Sn_5$ dans l'échantillon c). La quantité relative d'étain dans cette phase mesurée par spectrométrie Mössbauer est de 10%. L'évaluation de la quantité de $Li_xCu_6Sn_5$ n'a pas été effectuée car les facteurs Lamb-Mössbauer ne sont pas connus mais cette espèce devrait être minoritaire. L'absence de réaction totale est probablement due à la vitesse de réaction trop rapide pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Il se pourrait aussi que la phase formée n'ait pas exactement la stœchiométrie Li_2CuSn et soit légèrement déficitaire en lithium. Ce mécanisme associé à la région R2 confirme les résultats publiés exceptés pour la composition des différentes phases.

Le spectre Mössbauer de l'échantillon en fin de première décharge (figure III.50.d) est constitué d'un seul pic légèrement asymétrique et a été traité avec deux doublets. Les valeurs des paramètres hyperfins obtenus pour ce spectre, données dans le tableau III.14, sont caractéristiques de la phase Li_7Sn_2 (tableau I.3). Cette étude par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn a donc permis de déterminer la composition du produit lithié obtenu en fin de première décharge à partir de η-Cu_6Sn_5 et de montrer qu'il ne s'agit pas de la phase la plus riche en lithium, $Li_{22}Sn_5$ [76,91-95]. On a donc une réaction de déplacement (réaction I.3) avec extrusion du métal de transition de la structure hôte et formation d'une phase Li_7Sn_2 riche en lithium :

$$2Li_2CuSn + 3Li^+ + 3e^- \rightarrow Li_7Sn_2 + 2Cu \qquad \textbf{(réaction III.6)}$$

Les autres phases (η-Cu_6Sn_5, $Li_xCu_6Sn_5$ et Li_2CuSn) n'ont pas été mises en évidence par spectrométrie Mössbauer et leur contribution en fin de décharge peut être négligée. Cependant le nombre de lithium impliqué dans la réaction III.6 (1,5Li/Sn) est inférieur au nombre de lithium de la région R3 (2,2Li/Sn). Bien que la réaction III.6 constitue l'essentiel du mécanisme dans R3, cette comparaison suggère l'existence d'autres réactions telle que la

transformation du $Li_xCu_6Sn_5$ toujours présent en début de la région R3 ou des écarts à la stœchiométrie pour les phases lithiées et en particulier Li_2CuSn.

Echantillon	Phase	Site	C.R. (%)	δ (mm.s^{-1})	Δ (mm.s^{-1})	2Γ (mm.s^{-1})	χ^2
a) (x_{tot} = 0 Li)	η-Cu_6Sn_5	2c	100	2,17 (3)	0,69 (4)	0,97 (4)	1,25
b) (x_{tot} = 4,5 Li)	$Li_xCu_6Sn_5$	2c	100	2,13 (4)	0,71 (5)	1,07 (6)	1,13
c) (x_{tot} = 11 Li)	$Li_xCu_6Sn_5$	2c	10	2,12 (3)	0,71 (4)	1,04 (8)	1,00
	Li_2CuSn	4a	90	1,88 (4)	0,36 (4)	0,94 (7)	
d) (x_{tot} = 22 Li)	Li_7Sn_2	4h	50	1,96 (3)	1,06 (5)	1,00 (6)	1,16
		4i	50	1,85 (4)	0,29 (3)		
e) (x_{tot} = 9 Li)	$Li_xCu_6Sn_5$	2c	94	2,12 (3)	0,65 (4)	1,02 (5)	1,14
	Li_2CuSn	4a	6	1,89 (4)	0.38 (5)	0,95 (6)	

Tableau III.14. Paramètres Mössbauer de ^{119}Sn des spectres enregistrés à température ambiante des électrodes η-Cu_6Sn_5 à différents stades du premier cycle : déplacement isomérique par rapport à $BaSnO_3$ (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur de raie à mi-hauteur (2Γ), contribution relative (C.R.) et contrôle de la qualité des ajustements (χ^2).

Le spectre Mössbauer obtenu pour l'électrode en fin de première charge (région R4), donné sur la figure III.50.e, est légèrement différent au spectre de l'échantillon b) correspondant au début de la région R2 (figure III.50.b). Ce spectre est légèrement asymétrique et il a été nécessaire de le traiter avec deux doublets, l'un majoritaire et rendant compte du produit obtenu en fin de première charge (solution solide très légèrement lithiée de type $Li_xCu_6Sn_5$ ou η-Cu_6Sn_5) et l'autre minoritaire attribué à un résidu de Li_2CuSn n'ayant pas réagi. Ceci montre que la réaction n'est pas totale lors de la charge.

IV-5- Proposition de mécanisme

L'association de différentes techniques (analyses des courbes électrochimiques, DRX, XPS et spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn) permet de proposer un mécanisme de réaction électrochimique du lithium avec Cu_6Sn_5.

La première décharge est constituée de trois régions bien distinctes :

- ✓ **la région R1** associée à une diminution de potentiel jusqu'à 0,42 V. La première partie de cette région (0-1 Li), caractérisée par un plateau à 0,86 V, résulte de la décomposition de l'électrolyte formant une couche de passivation autour des

particules de l'additif carboné [214]. Pour la seconde partie (1-5 Li), la spectrométrie Mössbauer ne confirme pas la formation d'une solution solide $Li_xCu_6Sn_5$ riche en lithium comme l'ont proposé Thackeray et al (x < 4 Li). Les résultats montrent que la phase de départ η-Cu_6Sn_5 est inchangée ou contient une quantité de lithium suffisamment faible pour ne pas modifier notablement les paramètres hyperfins ;

- ✓ **la région R2** (5-11 Li) où la courbe de potentiel est constituée d'un plateau à 0,42 V. Dans cette région le mécanisme publié est la réaction mixte (réaction I.4) de $Li_xCu_6Sn_5$ avec le lithium pour former la phase ternaire Li_2CuSn :

$$Li_xCu_6Sn_5 + (10\text{-}x)Li \rightarrow Li_2CuSn + Cu \qquad \textbf{(réaction III.5)}$$

Nos résultats confirment ce type de réaction mais pour une valeur faible de x. Cette réaction n'est toutefois pas complète et le réactif $Li_xCu_6Sn_5$ est toujours présent en fin de région R2. Il se peut aussi que la phase Li_2CuSn soit déficitaire en lithium ;

- ✓ **la région R3** (11-22 Li) où le mécanisme généralement proposé est la réaction de déplacement :

$$Li_2CuSn + yLi \rightarrow Li_{2+y}Cu_{1-z}Sn + zCu \ (0 \leq y \leq 2{,}4 \ ; \ 0 \leq z \leq 1) \qquad \textbf{(réaction I.12)}$$

Les résultats obtenus par spectrométrie Mössbauer montrent qu'il n'y a pas formation de $Li_{22}Sn_5$ mais Li_7Sn_2 et on peut proposer la réaction suivante:

$$2Li_2CuSn + 3Li^+ + 3e^- \rightarrow Li_7Sn_2 + 2Cu \qquad \textbf{(réaction III.6)}$$

Ce résultat confirme la suggestion de Choi *et al.*, basée sur une étude MET [78]. La réaction est totale et constitue le mécanisme prépondérant dans cette région. Ainsi, l'électrode en fin de première décharge peut être considérée comme un composite nanostructuré Cu/Li_7Sn_2.

La charge (région R4) n'est pas totalement réversible car, grâce aux mesures XPS et Mössbauer en fin de première charge, la phase présente dans l'électrode a les mêmes caractéristiques que la solution solide faiblement lithiée $Li_xCu_6Sn_5$ et la contribution de Li_2CuSn, bien que minoritaire, est toujours présente. L'analyse des courbes électrochimiques confirment que le mécanisme de délithiation s'opère suivant plusieurs réactions, avec notamment reformation de la phase ternaire Li_2CuSn. De plus, Les cycles suivant sont réversibles et s'effectuent entre $Li_xCu_6Sn_5$ et Cu/Li_7Sn_2, toujours après un passage par la phase ternaire.

V- Etude des performances électrochimiques

L'étude des mécanismes réactionnels entre le lithium et les phases intermétalliques choisis va nous permettre de commenter les performances électrochimiques de ces matériaux ainsi que d'analyser les irréversibilités et les tenues en cyclage.

V-1- Performances électrochimiques des phases du système Ni-Sn

V-1-1- Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT

L'étude des mécanismes réactionnels du lithium avec Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT a montré que ces phases ne subissent pas de transformation majeure au cours de la première décharge.

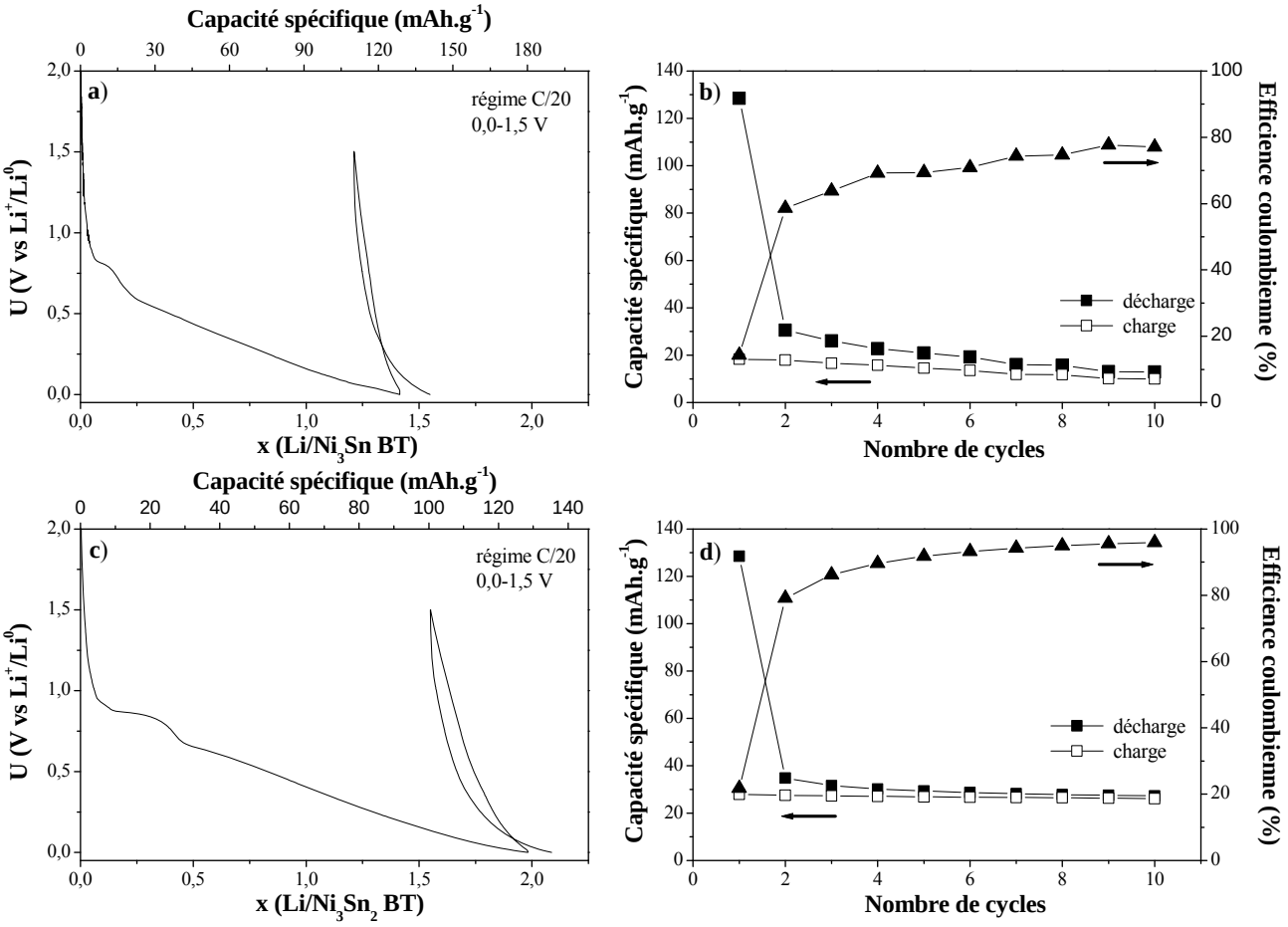


Figure III.51. a) Courbe de potentiel U(x) d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase Ni_3Sn BT, **b)** évolution de la tenue en cyclage et efficience coulombienne en fonction du nombre de cycles, **c)** courbe de potentiel U(x) d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase Ni_3Sn_2 BT et **d)** évolution de la tenue en cyclage et efficience coulombienne en fonction du nombre de cycles.

Ces résultats peuvent expliquer les faibles capacités spécifiques obtenues lors de la première décharge, qui sont de 128 mAh.g^{-1} pour les deux phases, correspondant respectivement à la réaction de 1,4 et 2 Li pour Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT (figure III.51). La faible réversibilité obtenue dans ces matériaux, 18 mAh.g^{-1} pour Ni_3Sn BT et 28 mAh.g^{-1} pour Ni_3Sn_2 BT, montre une fois de plus que le lithium ne réagit pas avec ces phases.

L'absence de réaction du lithium avec ces phases conduit à une très faible capacité spécifique qui exclut leur utilisation en tant que matériaux d'électrode.

V-1-2- Ni_3Sn_4

Lors de la première décharge, environ 12,5 Li ont réagi électrochimiquement avec l'électrode à base de Ni_3Sn_4, ce qui correspond à une capacité spécifique de 515 mAh.g^{-1} (figure III.52.a). En tenant compte de la masse volumique de Ni_3Sn_4 (ρ = 8,42 g.cm^{-3} [230]), la capacité volumique en première décharge atteint 4336 mAh.cm^{-3}, nettement supérieure à celle du carbone (833 mAh.cm^{-3}). La capacité massique théorique de Ni_3Sn_4 est de 724 mAh.g^{-1} si l'on tient compte du fait de la formation de $Li_{22}Sn_5$. Cependant, on a vu lors de l'étude du mécanisme que c'est la phase Li_7Sn_2 qui se forme, correspondant donc à une capacité théorique de 576 mAh.g^{-1}, valeur légèrement supérieure à la valeur expérimentale si on considère la décharge complète. Si on considère la réaction effective du lithium avec Ni_3Sn_4 qui se produit dans la région R2, la capacité expérimentale est de 350 mAh.g^{-1}, valeur inférieure à la capacité théorique car la réaction est incomplète.

Lors de la charge, 6,9 Li sont restitués, ce qui correspond donc à des capacités massique et volumique réversibles de respectivement 284 mAh.g^{-1} et 2392 mAh.cm^{-3}. La capacité irréversible est donc de 231 mAh.g^{-1} lors du premier cycle de décharge/charge et correspond à 5,6 Li non restitués. L'irréversibilité a pour origine la région R1 qui consomme environ 4 Li et qui sera étudiée en détail dans le chapitre suivant, et la région R2 pour moins de 2 Li. La région R2 concerne la formation de Li_7Sn_2 à partir de Ni_3Sn_4 et l'irréversibilité traduit la délithiation partielle de Li_7Sn_2. En effet, Waechter et al. ont proposé un mécanisme qui permettrait d'expliquer la présence résiduelle d'alliages Li_xSn à la fin de la charge par perte de contact électrique de certaines parties de l'électrode en raison des contraintes mécaniques provoquées par l'expansion volumique [231].

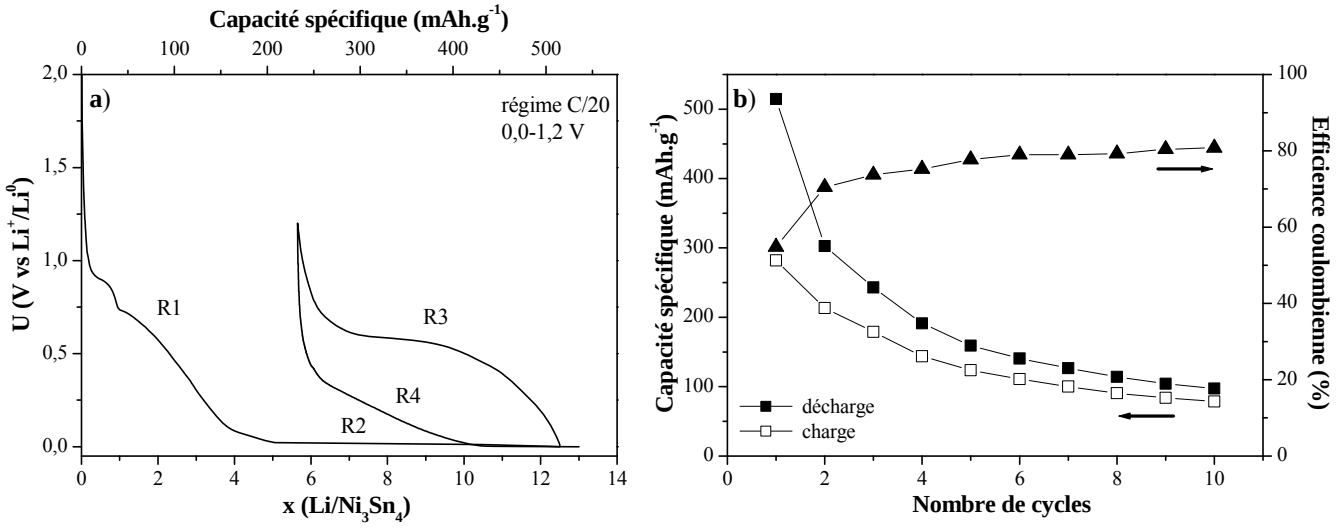


Figure III.52. a) Courbe de potentiel U(x) en mode galvanostatique d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase Ni_3Sn_4 et **b)** évolution de la tenue en cyclage et efficience coulombienne en fonction du nombre de cycles.

L'analyse de la tenue en cyclage d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase Ni_3Sn_4 est représentée sur la figure III.52.b. On peut s'apercevoir que la capacité spécifique diminue tout au long des cycles de décharge/charge pour atteindre 97 $mAh.g^{-1}$ à la 10ème décharge. Cette chute de capacité est mise en évidence par une efficience coulombienne de 81 % au 10ème cycle.

Plusieurs hypothèses peuvent expliquer la mauvaise tenue en cyclage. Tout d'abord la perte de capacité peut être due à la forte expansion volumique produite lors de la réaction du lithium avec la phase de départ lors de la première décharge qui peut s'écrire :

$$Ni_3Sn_4 + 14Li^+ + 14e^- \rightarrow 3Ni + 2Li_7Sn_2 \qquad \textbf{(réaction III.2)}$$

Les variations volumiques de la transformation de Ni_3Sn_4 en Li_7Sn_2 sont théoriquement de 156 % entraînant une perte de connectivité mécanique et électrique entre les particules. Cette perte de capacité peut aussi être liée à un effet de taille des particules non optimisée lors de la synthèse. On a vu dans le chapitre I que de meilleures performances pouvaient être obtenues avec un contrôle de la taille des particules lors de la synthèse, ce qui permet d'améliorer les contacts électriques dans l'électrode qui est un matériau composite. Enfin, nous avons vu que la première décharge permettait de former des particules de taille nanométrique. Ces nanoparticules peuvent s'agglomérer au fur et à mesure des cycles, ce qui conduit à une perte de capacité [75,99].

V-2- Performances électrochimiques de $CoSn_2$

La courbe des premiers cycles de décharge/charge d'une cellule de type Swagelok™, utilisant comme électrode positive le composé $CoSn_2$ obtenu par voie céramique, est représentée sur la figure III.53.a. L'évolution de la tenue en cyclage et l'efficience coulombienne en fonction du nombre de cycles sont données sur la figure III.53.b. La vitesse de réaction, constante pour les processus de décharge et charge, est de 1 Li en 10 heures (C/10).

Lors de la première décharge, 8,3 Li ont électrochimiquement réagi, ce qui correspond à une capacité spécifique de 751 $mAh.g^{-1}$ et donc à une capacité volumique de 6691 $mAh.cm^{-3}$ (car ρ = 8.91 $g.cm^{-3}$ [162]). Cette capacité spécifique est inférieure à la capacité théorique (796 $mAh.g^{-1}$) calculée pour la formation de la phase Li_xSn la plus lithiée : $Li_{22}Sn_5$. Si on considère, comme le montre notre étude du mécanisme, que la phase lithiée obtenue en fin de première décharge est Li_7Sn_2 alors la capacité théorique est de 633 $mAh.g^{-1}$. Cette valeur est inférieure à la capacité expérimentale. Cependant, nous avons montré précédemment que la première décharge faisait apparaître deux régions : R1 et R2, et que la réaction de déplacement III.3 ne concernait que la région R2. Cette région s'étend sur 6,9 Li, ce qui correspond à une capacité de 624 $mAh.g^{-1}$ proche de la capacité théorique car la réaction de conversion est totale.

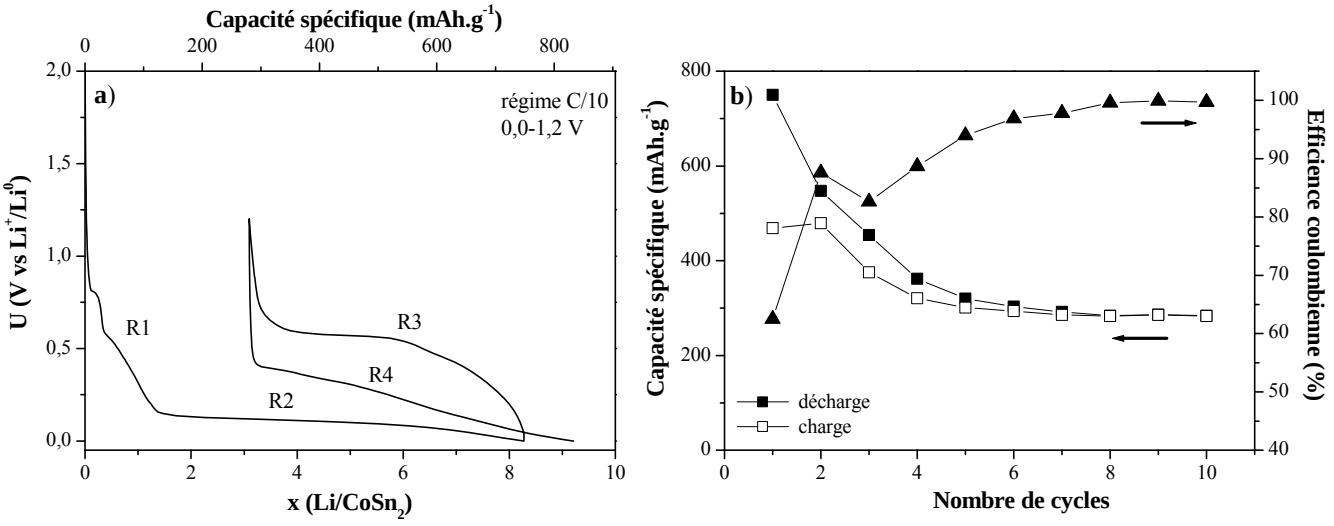


Figure III.53. a) Courbes de potentiel U(x) en mode galvanostatique d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive le composé $CoSn_2$ et **b)** évolution de la tenue en cyclage et efficience coulombienne en fonction du nombre de cycles.

La capacité réversible lors de la première charge atteint 470 mAh.g^{-1} (5,2 Li), ce qui correspond à une capacité volumique de 4190 mAh.cm^{-3}. La capacité irréversible est donc de 281 mAh-g^{-1}, ce qui veut dire que 3,1 Li n'ont pas été restitués lors de la première charge. Parmi ceux-ci, seuls 1,6 Li avaient réagi avec $CoSn_2$ dans la région R2. C'est donc une perte de 144 mAh.g^{-1} qui peut être attribuée à la délithiation incomplète de Li_7Sn_2.

La perte de capacité pour les 5 premiers cycles de décharge/charge est assez importante (figure III.53.b), mais après quelques cycles, le système se stabilise autour de 285 mAh.g^{-1} (2539 mAh.cm^{-3}) et la tenue en cyclage est maintenue constante avec une efficience coulombienne proche de 99 %. Cette perte de capacité peut provenir du fait que la réaction n'est pas totalement réversible. Ainsi, on a vu précédemment que des nanoparticules superparamagnétiques de cobalt étaient encore présentes en fin de première charge. Par contre, il semblerait que ces nanoparticules stabilisent le système après quelques cycles malgré l'expansion volumique. En effet, la réaction de déplacement étant complète, on peut aisément calculer l'accroissement volumique de l'électrode grâce à la réaction :

$$CoSn_2 + 7Li^+ + 7e^- \rightarrow Co + Li_7Sn_2 \qquad \textbf{(réaction III.3)}$$

La valeur ainsi calculée est de 190 %.

V-3- Performances électrochimiques de $NbSn_2$

Lors de la première décharge, 6 Li ont réagi électrochimiquement, ce qui correspond à une capacité spécifique de 487 mAh.g^{-1} (figure IV.54.a). La masse volumique de ce matériau étant de 8,26 g.cm^{-3} [165], la capacité volumique de l'électrode lors de la première décharge de la cellule est de 4021 mAh.cm^{-3}. En tenant compte de la composition maximale du produit lithié (Li_7Sn_2 et non $Li_{22}Sn_5$) et de la réaction partielle de déplacement III.4 ne concernant que la région R2, la capacité obtenue pour $NbSn_2$ atteint 381 mAh.g^{-1}. Cette valeur est plus faible que la capacité théorique (568 mAh.g^{-1}).

Lors de la charge, 4,2 Li ont été restitués et les capacités massique et volumique réversibles atteignent respectivement 341 mAh.g^{-1} et 2821 mAh.cm^{-3}. La capacité irréversible est donc de 146 mAh.g^{-1} lors du premier cycle de décharge/charge, correspondant à 1,8 Li, dont moins de 0,5 Li dans la région R2. La réversibilité de ce matériau est donc meilleure que pour Ni_3Sn_4 et $CoSn_2$.

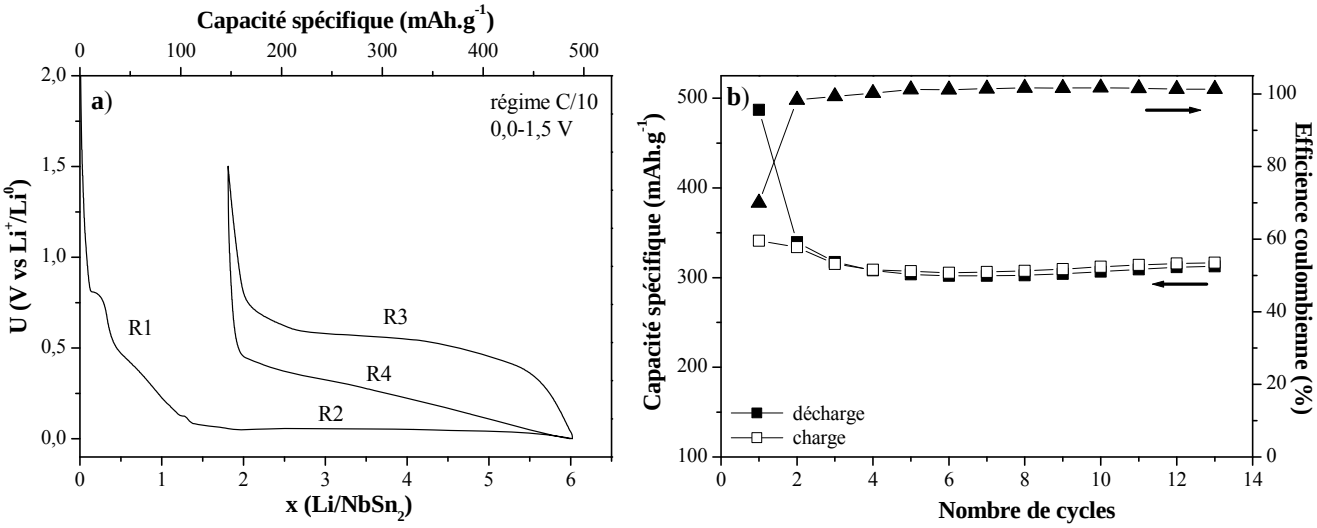


Figure III.54. a) Courbes de décharge/charge en mode galvanostatique d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase $NbSn_2$ et **b)** évolution de la tenue en cyclage et efficience coulombienne en fonction du nombre de cycles.

La capacité spécifique augmente légèrement au cours des cycles suivants jusqu'à atteindre 312 $mAh.g^{-1}$ (2577 $mAh.cm^{-3}$) au 13ème cycle. (figure III.54.b). Cette stabilité se manifeste par une efficience coulombienne atteignant 100 % après 4 cycles.

Bien que la perte de capacité aux premiers cycles puisse être attribuée à l'expansion volumique ou à la taille des particules de $NbSn_2$, le niobium, métal de transition de la cinquième période, a un volume atomique plus important que les métaux de transition de la quatrième période. Ceci lui permet peut-être de mieux absorber les variations volumiques lors de la formation d'une phase Li_xSn riche en lithium. La réaction électrochimique peut s'écrire :

$$NbSn_2 + 7Li^+ + 7e^- \rightarrow Nb + Li_7Sn_2 \qquad \textbf{(réaction III.4)}$$

Pour cette réaction, l'accroissement volumique entre la phase de départ et la phase lithiée est de 141 %. Cette variation volumique est plus faible que pour les phases Ni_3Sn_4 et $CoSn_2$, ce qui peut expliquer la meilleure tenue en cyclage.

V-4- Performances électrochimiques de η-Cu_6Sn_5 et η'-Cu_6Sn_5

La première décharge de η-Cu_6Sn_5 s'étend sur 22 Li, ce qui correspond à une capacité spécifique de 605 $mAh.g^{-1}$ et à une capacité volumique de 5058 $mAh.cm^{-3}$ (ρ = 8,36 $g.cm^{-3}$) [232] (figure II.55.a). La capacité spécifique théorique de la phase pour une transformation $Cu_6Sn_5/Li_{22}Sn_5$ est de 605 $mAh.g^{-1}$ (réaction de 22 Li). Si on considère la transformation η-Cu_6Sn_5/Li_7Sn_2, mise en évidence dans ce travail, alors cette capacité est de 481 $mAh.g^{-1}$. La

différence entre la valeur expérimentale et cette dernière valeur est d'environ 124 mAh.g^{-1}, ce qui correspond à la capacité de la région R1 confirmant ainsi la réaction de conversion totale sur R2 et R3.

Dans le cas de η'-Cu_6Sn_5, le plus faible taux de lithium (19,2) ayant réagi peut être dû à la borne inférieure de la fenêtre de potentiel choisie (figure III.55.c). La capacité spécifique de première décharge est de 528 mAh.g^{-1} et la capacité volumique est de 4366 mAh.cm^{-3} car ρ = 8,27 g. cm^{-3} [152]. Dans les régions R2 et R3, correspondant à la transformation η'-Cu_6Sn_5/Li_7Sn_2, la valeur de la capacité est de 432 mAh.g^{-1}. Dans ce cas, on peut remarquer que la réaction n'est pas totale.

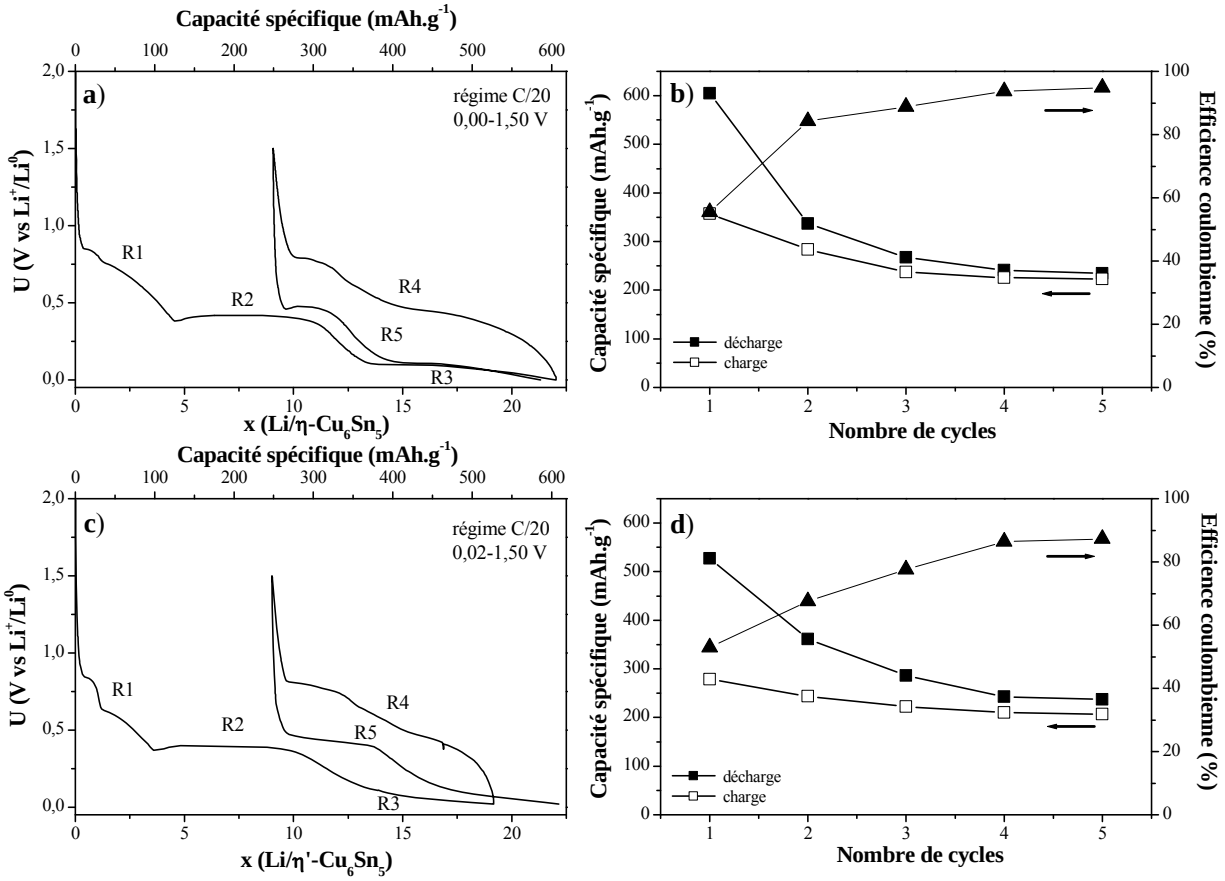


Figure III.55. a) Courbe de potentiel U(x) d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase η-Cu_6Sn_5, **b)** évolution de la tenue en cyclage et efficience coulombienne en fonction du nombre de cycles, **c)** courbe de potentiel U(x) d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase η'-Cu_6Sn_5 et **d)** évolution de la tenue en cyclage et efficience coulombienne en fonction du nombre de cycles.

Les capacités réversibles obtenues lors des premières charges sont respectivement de 357 et 279 mAh.g^{-1} pour η-Cu_6Sn_5 et η'-Cu_6Sn_5. Il est intéressant de noter que les capacités

irréversibles obtenues sont équivalentes pour les deux phases et atteignent 248 $mAh.g^{-1}$. Ces capacités irréversibles sont importantes (9 Li) mais une certaine quantité de lithium n'a pas réagi (région R1) et la réaction de délithiation n'est pas totale.

Les capacités réversibles diminuent de façon continue, lors des quatre premiers cycles de décharge/charge, pour atteindre au 5ème cycle 223 et 207 $mAh.g^{-1}$ respectivement pour η-Cu_6Sn_5 et η'-Cu_6Sn_5 (figures III.55.b et III.55.d). On peut se rendre compte que les capacités spécifiques tendent à se stabiliser après 4 cycles. L'efficience coulombienne atteint 94,8 % pour η-Cu_6Sn_5 et 87,3 % pour η'-Cu_6Sn_5 au 5ème cycle.

Les pertes de capacité observées lors des premiers cycles peuvent être attribuées à un effet de taille des particules non optimisée mais aussi à l'expansion volumique apparaissant lors de la réaction de déplacement qui, on l'a vu lors de l'étude des mécanismes, s'accompagne de la formation de la phase Li_7Sn_2. Dans les deux cas, si l'on ne considère que la formation de la phase Li_7Sn_2 (sans tenir compte de la formation de la phase ternaire Li_2CuSn), la réaction peut s'écrire :

$$2Cu_6Sn_5 + 35Li^+ + 35e^- \rightarrow 5Li_7Sn_2 + 12Cu, \qquad \textbf{(réaction III.8)}$$

et on obtient des expansions volumiques de respectivement 184 et 106 % pour η-Cu_6Sn_5 et η'-Cu_6Sn_5.

VI- Conclusion

Les mécanismes et les performances électrochimiques des phases intermétalliques à base d'étain obtenues par voie céramique ont été analysés par l'utilisation combinée de techniques complémentaires.

L'allure des courbes de potentiel électrochimiques nous a permis de distinguer plusieurs régions où se déroulent différents types de réactions.

Dans les cas de Ni_3Sn_4, $CoSn_2$ et $NbSn_2$, la première décharge se décompose en deux régions en fonction du nombre de lithium insérés dans l'électrode. La première région, R1, est constituée d'un plateau attribué à la décomposition de l'électrolyte à la surface des particules de l'additif carboné et d'une diminution continue de potentiel jusqu'à la seconde région R2. Cette diminution de potentiel domine R1 puisqu'elle implique un grand nombre de lithium

pouvant atteindre 4 Li pour Ni_3Sn_4. La région R2 est formée d'un plateau biphasique qui se termine à la fin de la première décharge. Les deux phases allotropiques de Cu_6Sn_5 ont des comportements électrochimiques analogues. Dans les deux cas, on distingue deux régions R2 et R3, après la région R1, formées respectivement de deux plateaux biphasique à des potentiels différents. Enfin, pour les phases pauvres en étain, telles que Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT, la courbe de potentiel n'est formée que de la région R1.

Les mécanismes réactionnels ont été caractérisés par DRX et spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn, et dans certains cas par des mesures XPS et magnétiques.

La DRX, montre qu'il n'y a pas de réaction entre le lithium et les phases intermétalliques dans la région R1. Par contre, le matériau de départ disparaît dans la région R2 au profit d'une seconde phase de type Li_xSn dont il est difficile de déterminer la composition puisque toutes les phases Li_xSn riches en lithium possèdent des pics de diffraction dans le même domaine. De plus, les produits formés dans R2 sont nanostructurés et mal cristallisés. Dans le cas de Cu_6Sn_5, la région R2 est caractéristique de la formation d'une phase ternaire Li_2CuSn. Enfin, la disparition totale des pics de diffraction de $CoSn_2$ et Cu_6Sn_5 en fin de décharge montre que la réaction électrochimique est totale pour ces deux phases, ce qui n'est pas le cas pour Ni_3Sn_4 et $NbSn_2$.

Comme la caractérisation structurale des électrodes par DRX ne permet pas d'obtenir des informations fiables sur les nouvelles espèces chimiques, des techniques de caractérisation sensible à l'environnement local des éléments ont été employées. Ainsi, la spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn nous a permis de sonder l'étain et de caractériser les phases lithiées obtenues après la région R1. Les mesures magnétiques ont été effectuées sur Ni_3Sn_4 et $CoSn_2$, phases ayant un comportement paramagnétique susceptibles de former des particules ferromagnétiques (Ni et Co). La spectroscopie XPS a été employée pour mettre en évidence les processus redox mis en jeu.

La combinaison de ces techniques a permis de confirmer qu'il n'y a pas de réaction électrochimique significative entre le lithium et les phases intermétalliques dans la région R1. Grâce à la spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn, on a pu montrer que le lithium ne réagit pas avec les phases pauvres en étain comme Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT ce qui leur confèrent de médiocres performances électrochimiques.

Par contre, on a pu mettre en évidence que la région R2 est le siège d'une réaction de déplacement avec formation de la phase Li_7Sn_2 et extrusion du métal de transition de la structure hôte (pour Ni_3Sn_4, $CoSn_2$ et $NbSn_2$). Dans le cas de Cu_6Sn_5, le premier plateau (région R2) correspond à une réaction mixte avec formation de la phase ternaire Li_2CuSn et extrusion de cuivre. C'est la région R3 qui correspond à la formation de la phase Li_7Sn_2.

La formation de Li_7Sn_2 plutôt que $Li_{22}Sn_5$, qui est la phase la plus souvent reportée dans la littérature, est un résultat important. La formation d'une phase moins riche en lithium que $Li_{22}Sn_5$ a pour conséquence de diminuer la capacité théorique maximale de ces matériaux. Ce type de réaction entraîne la formation de nanoparticules métalliques dont la taille moyenne ne varie pas lors de la décharge. Ces particules sont dispersées dans l'électrode et jouent le rôle de tampon pour atténuer les effets de l'accroissement volumique, lors de la formation de Li_7Sn_2. Pour résumer, les réactions suivantes sont représentatives des mécanismes de réaction des phases intermétalliques étudiées avec le lithium dans la région R2 :

$$Ni_3Sn_4 + 14Li^+ + 14e^- \rightarrow 3Ni + 2Li_7Sn_2 \qquad \textbf{(réaction III.2)}$$

$$CoSn_2 + 7Li^+ + 7e^- \rightarrow Co + Li_7Sn_2 \qquad \textbf{(réaction III.3)}$$

$$NbSn_2 + 7Li^+ + 7e^- \rightarrow Nb + Li_7Sn_2 \qquad \textbf{(réaction III.4)}$$

En ce qui concerne η-Cu_6Sn_5, il faut tenir compte de la formation de la phase ternaire:

$$Li_xCu_6Sn_5 + (10\text{-}x)Li^+ + (10\text{-}x)e^- \rightarrow 5Li_2CuSn + Cu \qquad \textbf{(réaction III.5)}$$

$$2Li_2CuSn + 3Li^+ + 3e^- \rightarrow Li_7Sn_2 + 2Cu \qquad \textbf{(réaction III.6)}$$

La spectrométrie Mössbauer et les mesures magnétiques ont aussi permis de quantifier les espèces chimiques présentes dans les électrodes et ainsi de pouvoir suivre l'état de charge d'une batterie de deux points de vue : l'étain et le métal. On a observé en particulier que la quantité de Li_7Sn_2 formée dépendait de la valeur du potentiel du plateau biphasique.

L'interprétation de la charge est plus délicate et il semblerait que le métal de transition ne réagisse avec l'étain qu'après une délithiation partielle de Li_7Sn_2. Mais dans tous les cas, la phase formée en fin de charge, bien que de composition proche, est structuralement différente de la phase de départ. La comparaison des paramètres hyperfins entre ces deux phases indique que le produit obtenu en fin de charge est nanostructuré et/ou amorphe, et peut contenir une faible quantité de lithium. C'est sans doute pour $CoSn_2$ que la différence est la plus marquée, car toutes les nanoparticules de cobalt n'ont pas réagi lors de la charge. Les cycles suivants

s'effectuent de manière quasi-réversible entre les phases obtenues en fin de première décharge et en fin de première charge, avec une phase intermédiaire Li_2CuSn dans le cas de Cu_6Sn_5.

La compréhension des mécanismes réactionnels a permis d'analyser les performances électrochimiques des électrodes. Les capacités massiques importantes obtenues lors de la première décharge (> 500 $mAh.g^{-1}$) sont dues à la quantité importante de lithium nécessaire à la formation de Li_7Sn_2. La densité de ces matériaux leur confère des capacités volumiques plus de cinq fois supérieures à celle du graphite. Les meilleurs matériaux ($CoSn_2$ et $NbSn_2$) présentent des tenues en cyclage intéressantes, de l'ordre de 300 $mAh.g^{-1}$, où le rôle du métal de transition a été mis en évidence.

L'étude des mécanismes et des performances a mis en évidence l'importance de la première décharge électrochimique qui constitue une étape essentielle de restructuration de l'électrode. A la fin de la première décharge l'électrode est devenue un composite formé de nanoparticules de Li_7Sn_2 et de métal. Cependant, l'irréversibilité au premier cycle est très importante, en particulier dans la région R1. Aucune réaction électrochimique entre le lithium et les phases intermétalliques n'ayant été mise en évidence dans cette région, nous nous sommes intéressés aux phénomènes d'interface électrode/électrolyte.

Chapitre IV

L'INTERFACE ÉLECTRODE/ÉLECTROLYTE

I- Réactivité chimique des électrodes vis-à-vis de l'électrolyte 221
I-1- Analyse par XPS de l'électrode Ni_3Sn_4 222
I-2- Analyse par XPS de l'électrode η-Cu_6Sn_5 224
II- Etude de l'interface électrode/électrolyte au cours du premier cycle électrochimique 226
II-1- Etude par XPS 226
II-1-1- Ni_3Sn_4 226
II-1-1-1- Formation d'une couche de passivation 228
II-1-1-2- Analyse de la couche de passivation 231
II-1-2- η-Cu_6Sn_5 236
II-1-3- Conclusion 239
II-2- Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique 240
II-2-1- Ni_3Sn_4 240
II-2-1-1- La région R1 242
II-2-1-2- La région R2 244
II-2-2- Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT 244
II-2-2-1- Ni_3Sn BT 244
II-2-2-2- Ni_3Sn_2 BT 246
II-2-3- η-Cu_6Sn_5 247
II-2-3-1- La région R1 249
II-2-3-2- La région R2 250
II-2-3-4- La région R3 251
II-3- Conclusion 251
III- Influence de la taille des particules 252
III-1- Composés nanostructurés du système Ni-Sn 252
III-1-1- Ni_3Sn et Ni_3Sn_2 252
III-1-2- $Ni_{3,5}Sn_4$ 256
III-2- Composé nanostructuré $CoSn_2$ 258
IV- Conclusion 261

Ce dernier chapitre a pour objectif d'identifier les phénomènes d'interfaces électrode/électrolyte. Deux techniques complémentaires ont été employées afin de comprendre les modifications de la surface des électrodes lors des réactions électrochimiques : la spectroscopie XPS qui permet de caractériser les espèces formées à la surface des particules constituant l'électrode et la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) qui permet de différencier différents phénomènes physiques et physico-chimiques à l'interface électrodes/électrolyte. Cette étude s'est portée principalement sur deux phases obtenues par voie céramique dont les mécanismes réactionnels ont été étudiés dans le chapitre précédent : Ni_3Sn_4 et η-Cu_6Sn_5. Les deux autres phases du système binaire Ni-Sn pauvres en étain (Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT) ont aussi été caractérisées par spectroscopie d'impédance électrochimique afin de comprendre l'origine de leurs performances électrochimiques médiocres.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée aux mécanismes et performances électrochimiques des nanoparticules intermétalliques à base d'étain. Cette étude préliminaire va nous permettre d'analyser l'effet de l'augmentation de l'interface entre les particules et l'électrolyte.

I- Réactivité chimique des électrodes vis-à-vis de l'électrolyte

Dans un premier temps, nous allons étudier l'effet de la trempe des électrodes dans l'électrolyte. Cette étude a pour objectif de différencier l'effet du cyclage électrochimique sur l'interface électrode/électrolyte, de l'effet du simple contact de l'électrode avec l'électrolyte. L'électrode a été plongée dans l'électrolyte pendant 24 heures, puis rincée avec du DMC et séchée. Afin d'éviter tout contact avec l'air, pouvant gêner la caractérisation par XPS qui est une technique de surface, toutes les manipulations ont été effectuées en boîte à gants et les échantillons ont été soigneusement conservés et envoyés dans des tubes stériles et étanches Venoject® au "Laboratoire de Chimie Théorique et Physico-Chimie Moléculaire" de l'université de Pau et des Pays de l'Adour (UMR 5624). Après réception, les tubes sont placés dans une boîte à gants directement reliée à la chambre d'introduction sous vide du spectromètre. Les électrodes Ni_3Sn_4 et η-Cu_6Sn_5 utilisées pour l'étude XPS ont été préparées à partir d'un mélange de 90 % en masse du matériau actif, 5 % de noir de carbone et 5 % de liant PTFE. La diminution de la quantité d'additifs par rapport aux autres expériences a pour

objectif de mieux sonder les matériaux actifs. En effet, l'importante surface spécifique du noir de carbone (70 $m^2.g^{-1}$) et le PTFE qui enrobe les grains (rôle du liant) pourraient considérablement gêner la caractérisation des matériaux actifs.

I-1- Analyse par XPS de l'électrode Ni_3Sn_4

Les pics de cœur C 1s, F 1s, Ni $2p_{3/2}$ et Sn $3d_{5/2}$, ainsi que les bandes de valence des électrodes brute et trempée dans l'électrolyte, sont présentés sur la figure IV.1. Les résultats quantitatifs correspondants sont reportés dans le tableau IV.1.

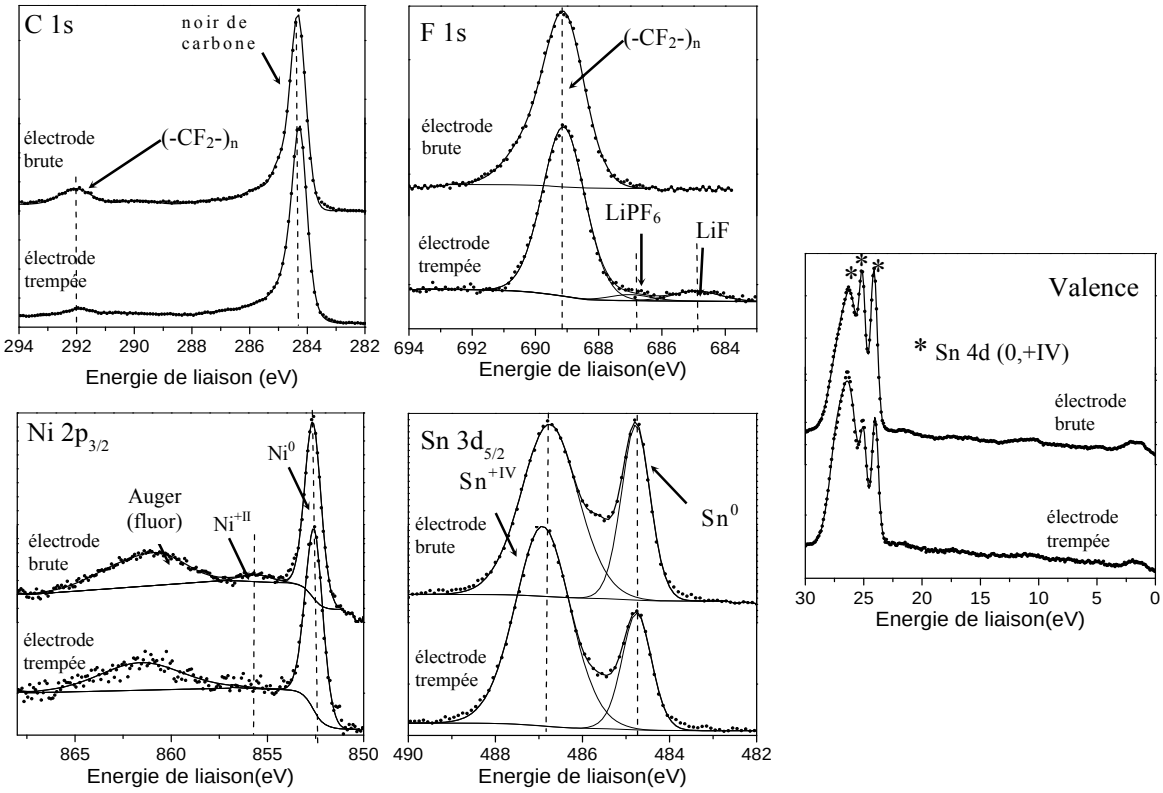


Figure IV.1. Pics de cœur C 1s, F 1s, Ni $2p_{3/2}$ et Sn $3d_{5/2}$ et bandes de valence de l'électrode complète Ni_3Sn_4 avant et après la trempe dans l'électrolyte.

Les niveaux de cœur observés pour les deux électrodes sont caractéristiques du noir de carbone (C 1s), du PTFE[7] (C 1s et F 1s), de Ni_3Sn_4 (Ni $2p_{3/2}$ et Sn $3d_{5/2}$) et de SnO_2 (Sn $3d_{5/2}$). Les niveaux Sn 4d situés en dessous de la bande de valence confirment l'existence des deux types d'étain Sn^0 et Sn^{+IV}, caractéristiques de ces deux dernières phases.

[7] Le polytétrafluoroéthylène (PTFE) est un polymère thermoplastique de formule chimique $(-CF_2-CF_2-)_n$. Il est donc caractérisé par des pics de cœur C 1s et F 1s.

Les contributions relatives du carbone et du fluor représentent environ 90 % de la quantité totale d'éléments analysés. Cette quantité est importante en raison de la surface spécifique du noir de carbone (70 $m^2.g^{-1}$) et de l'enrobage des particules par le PTFE. La comparaison des spectres obtenus pour l'électrode brute et pour l'électrode trempée dans l'électrolyte indique que l'électrolyte ne provoque ni la formation de nouvelles espèces carbonées à la surface de l'électrode (pics de cœur C 1s) ni l'oxydation du nickel[8] (pics de cœur Ni $2p_{3/2}$). Par contre, la proportion d'oxyde d'étain augmente (pics de cœur Sn $3d_{5/2}$ et bandes de valence). De plus, il reste des traces de LiF et $LiPF_6$ (pics de cœur F 1s) malgré le rinçage au DMC.

	électrode brute		**électrode trempée dans l'électrolyte**		**attribution**
	E_L (eV)	%	E_L (eV)	%	
Ni 3p	66,5	0,8	66,6	0,6	Ni_3Sn_4
Sn $3d_{5/2}$	484,8	1,5	484,4	1,0	Ni_3Sn_4
	486,8	2,5	486,9	2,8	SnO_2
F 1s	---	---	684,9	0,5	LiF
	---	---	687,0	0,3	$LiPF_6$
	689,1	19	689,1	8,2	PTFE
O 1s	530,8	3,7	530,9	4,4	SnO_2
	532,0	2,1	532,0	1,7	Contamination Hydrocarbonée (C.H.)
	---	---	533,6	0,4	C.H.
C 1s	284,3	63	284,3	76	noir de carbone (NC)
	292,0	7,4	291,9	4,1	PTFE
Li 1s	---	---	---	---[a]	---

---[a] en dessous de la limite de détection

Tableau IV.1. Energies de liaison et pourcentages atomiques des éléments Ni, Sn, F, O, C et Li obtenus à partir des spectres XPS de l'électrode brute à base de Ni_3Sn_4 puis après trempe dans l'électrolyte.

Il est important de noter que les quantités d'étain et de nickel en surface ne sont pas modifiées par l'électrolyte, qui ne provoque pas de passivation à la surface de l'électrode. En conclusion, l'électrolyte ne modifie pas significativement la surface de l'électrode si ce n'est une faible oxydation de l'étain.

[8] Les pics de cœur Ni $2p_{3/2}$ sont perturbés par la présence d'un pic Auger du fluor, dont l'intensité est encore faible à ce stade de l'étude, mais qui masquera totalement le signal Ni 2p dans la suite de l'étude par XPS. C'est pour cette raison qu'a été considéré le pic de cœur Ni 3p.

I-2- Analyse par XPS de l'électrode η-Cu_6Sn_5

Les pics de cœur C 1s, F 1s, Sn $3d_{5/2}$ et P 2p, ainsi que les bandes de valence des électrodes brute et trempée dans l'électrolyte, sont présentés sur la figure IV.2. Les résultats quantitatifs correspondants sont reportés dans le tableau IV.2. Le pic de cœur Cu $2p_{3/2}$ ne sera pas étudié ici en raison de sa trop faible intensité

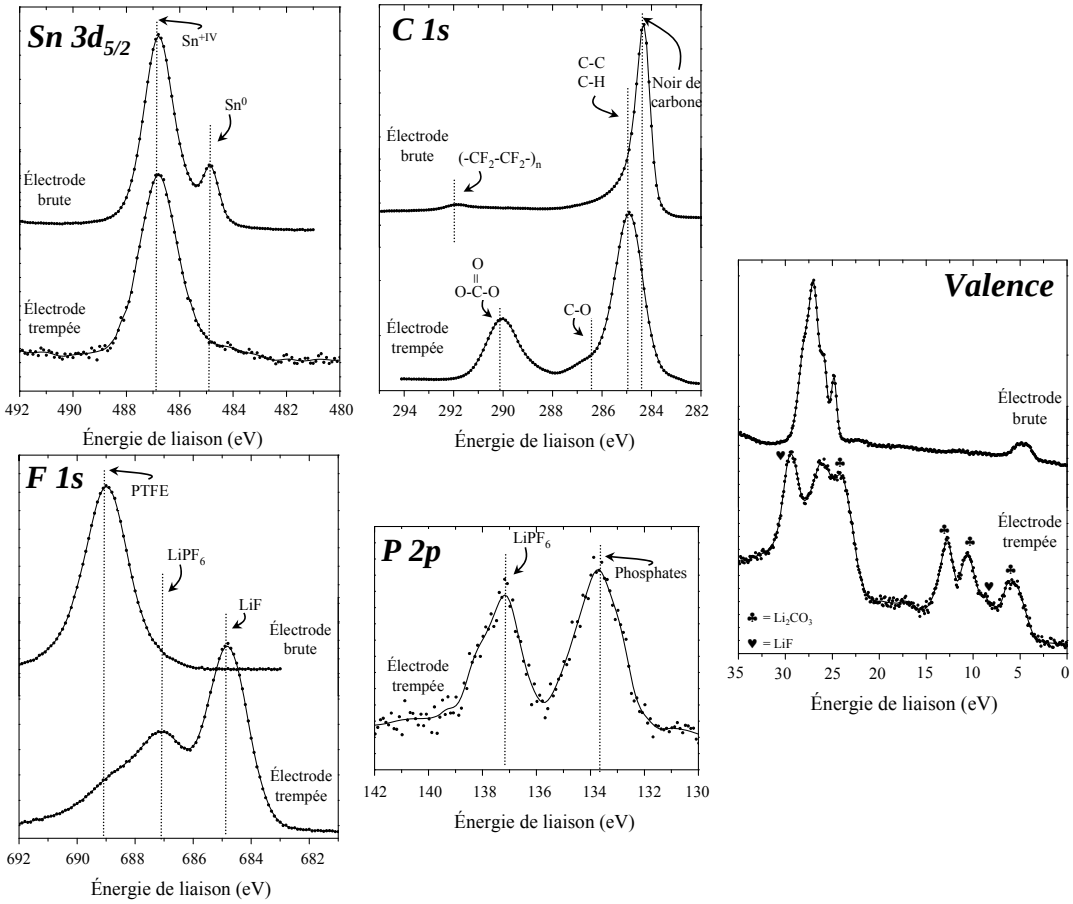


Figure IV.2. Pics de cœur C 1s, F 1s, Sn $3d_{5/2}$ et P 2p et bande de valence de l'électrode complète η-Cu_6Sn_5 avant et après la trempe dans l'électrolyte.

Le pic de cœur Sn $3d_{5/2}$ de l'électrode brute présente deux pics à 484,9 eV et 486,8 eV, correspondant respectivement à Sn^0 dans η-Cu_6Sn_5 et à Sn^{+IV} dans SnO_2 (figure II.24). La quantité de Sn^0 devient négligeable devant la quantité de Sn^{+IV} (SnO_2) lorsque l'électrode est trempée dans l'électrolyte (figure IV.2). D'après le tableau IV.2, la quantité totale d'étain observée en surface chute de 4,1 à 0,1 % sous l'effet de l'électrolyte, et le cuivre n'est plus observable (en dessous de la limite de détection). De plus, on peut observer sur la figure IV.2 que les pics C 1s caractéristiques des additifs de l'électrode (noir de carbone et PTFE) ont disparu. Seul le pic F 1s, avec un épaulement de faible intensité à 689,0 eV, montre encore la

présence d'une faible quantité de PTFE après réaction avec l'électrolyte : 1,5 % contre 12 % pour l'électrode brute (tableau IV.2). La disparition des contributions des niveaux de cœur des éléments du matériau d'électrode après réaction avec l'électrolyte indique que la surface des particules intermétalliques est recouverte par une couche de passivation.

	électrode brute		**électrode trempée dans l'électrolyte**		**attribution**
	E_L (eV)	%	E_L (eV)	%	
Cu $2p_{3/2}$	932,9	0,9	---	---[a]	η-Cu_6Sn_5
Sn $3d_{5/2}$	484,9	0,7	---	---[a]	η-Cu_6Sn_5
	486,8	3,4	486,9	0,1	SnO_2
F 1s	---	---	684,9	3	LiF
	---	---	687,1	1,5	$LiPF_6$
	689,0	8	688,9	1	PTFE
O 1s	530,6	4	---	---	SnO_2
	532,1	5	531,9	32	C.H., Li_2CO_3
	---	---	533,6	3,3	C.H.
C 1s	284,4	74	283,2	0,4	NC
	---	---	285,0	24	C.H.
	---	---	286,8	4	$(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_n$, $ROCO_2Li$, ROLi
	---	---	288,7	1	RCO_2Li, $Li_2C_2O_4$
	---	---	290,1	9	Li_2CO_3
	291,9	4	---	---	PTFE
P 2p	---	---	133,5	0,4	phosphates
	---	---	137,2	0,3	$LiPF_6$
Li 1s	---	---	55,7	20	LiF, $LiPF_6$, Li_2CO_3, etc.

---[a] en dessous de la limite de détection

Tableau IV.2. Energies de liaison et pourcentages atomiques des éléments Cu, Sn, F, O, C, P et Li obtenus à partir des spectres XPS de l'électrode brute à base de η-Cu_6Sn_5 puis après trempe dans l'électrolyte.

L'analyse des pics de cœur C 1s, F 1s et P 2p et de la bande de valence va nous permettre déterminer les espèces résultant de la réaction entre l'électrode et l'électrolyte. Le spectre C 1s de l'électrode trempée dans l'électrolyte est principalement constitué de trois pics à 285,0, 286,8 et 290,1 eV. Le pic à 285,0 eV est caractéristique du carbone de la contamination hydrocarbonée. Le pic à 290,1 eV correspond aux atomes de carbone liés à trois atomes d'oxygène, qui peut être attribué à Li_2CO_3, après confirmation par la bande de valence (figure IV.2), où l'on retrouve les pics caractéristiques de ce composé [233]. La

quantité de Li_2CO_3 est estimée à 54 % en surface (tableau IV.2). Quant au pic à 286,8 eV, il correspond aux atomes de carbone liés à un seul oxygène et peut être attribué aux espèces du type $(-CH_2-CH_2-O)_n$, CH_3OCO_2Li ou ROLi en faible quantité qui ont déjà été identifiées à la surface de plusieurs types d'électrodes [234-236]. Le spectre F 1s montre la présence d'un autre composé, de proportion importante à la surface de l'électrode, avec un pic à 684,9 eV. Il s'agit de LiF, dont la présence est confirmée par l'analyse de la bande de valence (figure IV.2) avec son pic caractéristique vers 30 eV [237]. La quantité de LiF observée par XPS est d'environ 6 % (tableau IV.2).

Des traces de $LiPF_6$ sont encore présentes à la surface de l'électrode trempée dans l'électrolyte malgré le rinçage au DMC avec un pic F 1s à 687,1 eV et un pic P 2p à 137,2 eV [236]. De plus, le spectre P 2p montre un pic à 133,5 eV qui est attribué à des phosphates, résultant de la dégradation de $LiPF_6$ (figure IV.2).

Contrairement à Ni_3Sn_4, l'électrode à base de η-Cu_6Sn_5 réagit avec l'électrolyte et les particules sont alors recouvertes par une couche de passivation constituée majoritairement de 54 % de Li_2CO_3 et de 6 % de LiF. Bien que η-Cu_6Sn_5 et Ni_3Sn_4 soient tous deux des phases intermétalliques, il semblerait néanmoins que η-Cu_6Sn_5 ait une réactivité beaucoup plus importante à l'électrolyte employé dans notre étude ($LiPF_6$ à 1 $mol.l^{-1}$ dans un mélange de solvants PC/EC/3DMC) que Ni_3Sn_4.

II- Etude de l'interface électrode/électrolyte au cours du premier cycle électrochimique

II-1- Etude par XPS

II-1-1- Ni_3Sn_4

Par analyse des pics de cœur Sn $3d_{5/2}$, C 1s, Ni 3p, Li 1s, F 1s et O 1s et des bandes de valence, il est possible de suivre les modifications de la surface des échantillons pendant le premier cycle électrochimique. Comme on a pu le voir dans le chapitre précédent, les quantités de lithium associées à chaque région caractéristique de la réaction du lithium avec Ni_3Sn_4 varient d'un échantillon à l'autre, en particulier dans la région R1. Il faut donc tenir

compte de ces variations pour pouvoir interpréter correctement les résultats. Ainsi, la figure IV.3 rappelle l'allure de la courbe de potentiel U(x) en mode galvanostatique d'une cellule de type Swagelok™, utilisant comme électrode positive la phase Ni_3Sn_4 obtenu par voie céramique et le tableau IV.3 résume les quantités de lithium dans chaque région pour les échantillons étudiés par XPS. Les résultats des analyses quantitatives sont donnés dans le tableau IV.4.

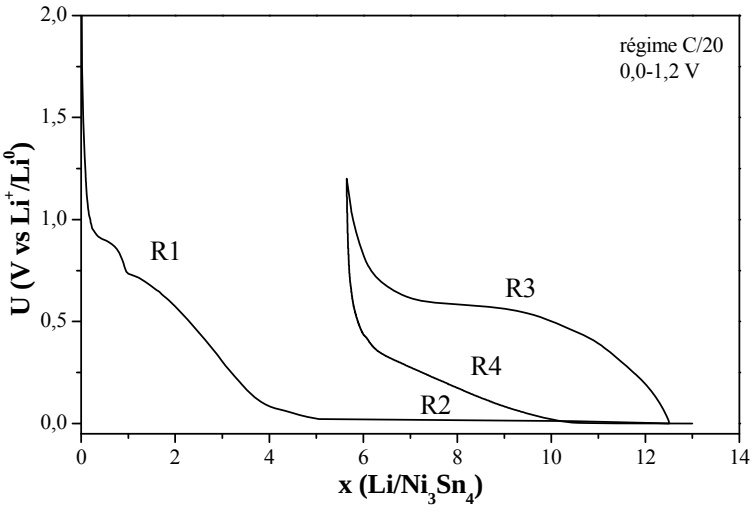


Figure IV.3. Courbe de potentiel U(x) (décharge/charge) en mode galvanostatique d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase Ni_3Sn_4 obtenu par voie céramique.

Echantillon	x_{tot}	Région	U (V vs. Li^+/Li^0)	Δx(R1)	Δx(R2)	Δx(R3)
a)	0	R1	-	-	-	-
b)	2	R1	0,582	-	-	-
c)	4	R1	0,071	-	-	-
d)	7	R2	0,012	3,7	3,3	-
e)	12,3	R2	0,000	3,8	8,5	-
f)	8,6	R3	0,575	3,7	8,2	3,3
g)	5,9	R3	1,200	4	7,9	6

Tableau IV.3. Echantillons étudiés par XPS : nombre total de lithium dans l'électrode (x_{tot}), région étudiée, potentiel de coupure et nombres de lithium associés à chaque région pour la première décharge: Δx(R1), Δx(R2) et la première charge: Δx(R3).

II-1-1-1- Formation d'une couche de passivation

L'observation de la composante caractéristique du pic de cœur C 1s du noir de carbone (284 eV) nous donne des informations sur la surface des particules de l'additif carboné (figure IV.4.a). En effet, on peut remarquer que la quantité de carbone mesurée par XPS diminue fortement dans la région R1, principalement avant x_{tot} = 2 Li (tableau IV.4). Cette chute d'intensité du signal résulte de la formation d'une couche de passivation à la surface des particules de l'additif carboné dont l'épaisseur moyenne augmente et/ou dont le nombre de particules recouvertes augmente. L'existence d'une couche de passivation à la surface de l'additif conducteur carboné n'est pas étonnante en soi. En effet, il s'agit simplement d'un processus de réduction des constituants de l'électrolyte à la surface du matériau carboné, comme c'est le cas à la surface d'une électrode négative classique de carbone [38].

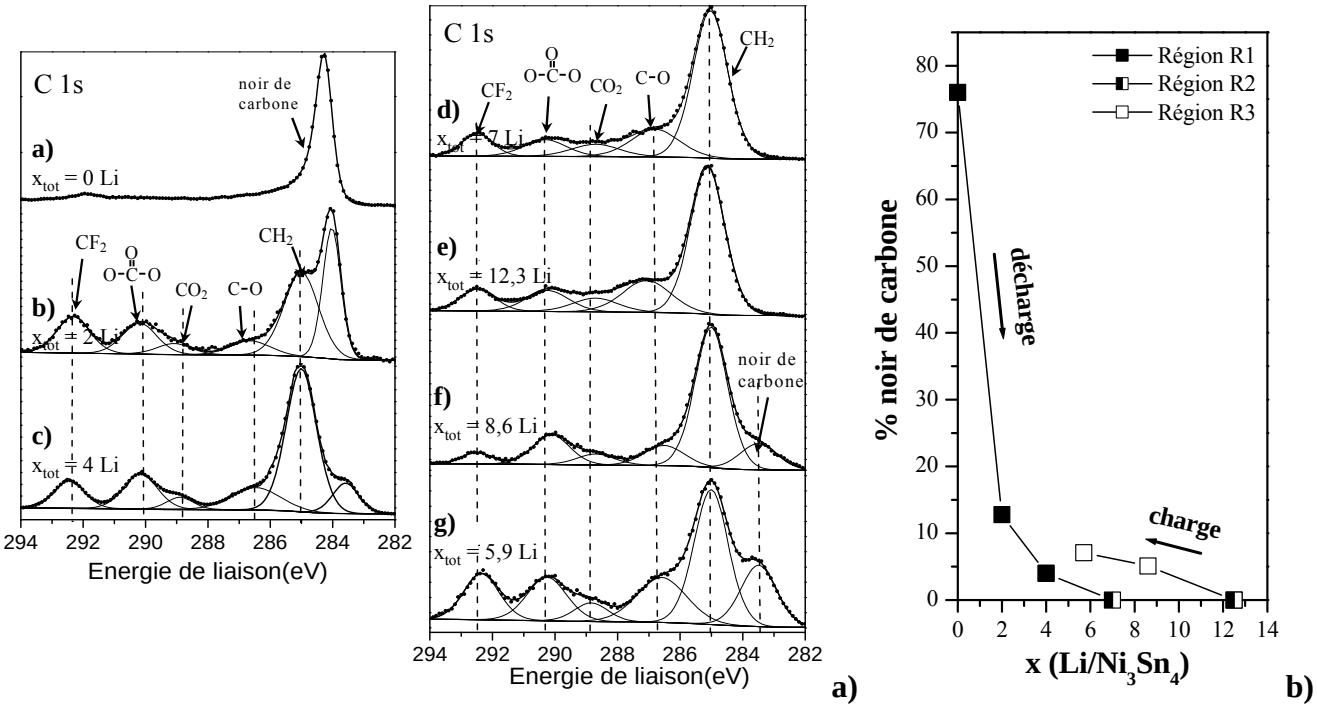


Figure IV.4. **a)** Evolution du pic de cœur C 1s au cours du premier cycle décharge/charge et **b)** quantité relative de noir de carbone mesurée au cours du premier cycle électrochimique.

Dans la région R2, on peut observer que l'intensité du signal diminue puis disparaît pour x ≈ 7 Li. Lors de la charge (région R3), le signal augmente faiblement et la proportion de noir de carbone détectée par XPS reste inférieure à 10%. Ces observations montrent que le processus qui apparaît dans la région R1, avant x_{tot} = 4 Li, est essentiellement irréversible. Il pourrait donc expliquer une partie de la perte de capacité observée lors du chapitre précédent.

En revanche, la surface du pic de cœur C 1s du PTFE (≈ 292 eV) ne varie pas significativement (figure IV.4.a), la quantité mesurée reste à peu près constante tout au long de la décharge (tableau IV.4). Il semble donc que le liant PTFE ne soit pas recouvert par une couche de passivation, ce qui confirme qu'il est inerte électrochimiquement et insoluble dans les solvants de l'électrolyte.

Cette couche de passivation ne concerne pas seulement l'additif carboné. En effet les quantités relatives de nickel et d'étain, obtenues à partir des pics de cœur Ni 3p et Sn $3d_{5/2}$ attribués à Ni_3Sn_4, diminuent fortement dans la région R1 (tableau IV.4). Le signal Ni 3p disparaît à partir de x_{tot} = 4 Li et ne réapparaît qu'en cours de charge (région R3), le nickel restant toutefois à des teneurs très faibles (≈ 0,1 %). On a donc formation d'une couche de passivation à la surface des particules intermétalliques de l'électrode.

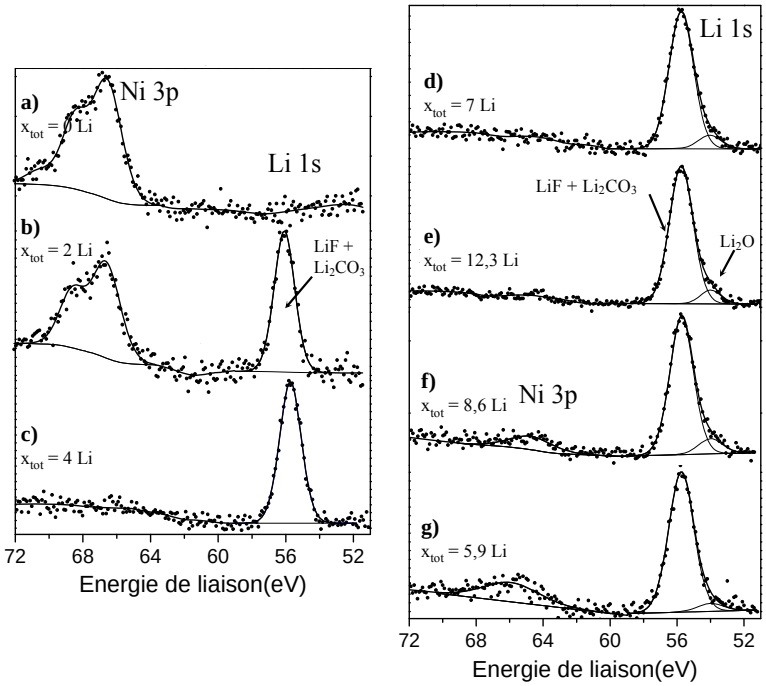


Figure IV.5. Evolution des pics de cœur Ni 3p et Li 1s au cours du premier cycle décharge/charge.

En raison de la valeur élevée de la section efficace du pic de cœur Sn $3d_{5/2}$ (13 fois plus grande que la section efficace du pic C 1s et 200 fois plus grande que celle du pic Li 1s) il est possible de détecter de petites quantités d'étain et de mesurer l'évolution de cette quantité tout au long du cycle électrochimique (figure IV.6.b). On peut observer que la quantité totale d'étain (Ni_3Sn_4 + SnO_2) détectée par XPS diminue fortement dans la région R1 (3,8 à 0,14 %). On peut interpréter ce résultat par la formation d'une couche de

passivation qui empêche les électrons de Ni_3Sn_4 et SnO_2 d'atteindre le détecteur. La diminution de l'intensité du signal est donc caractéristique de la croissance de cette couche et/ou de l'augmentation du nombre de particules de Ni_3Sn_4 recouvertes par cette couche.

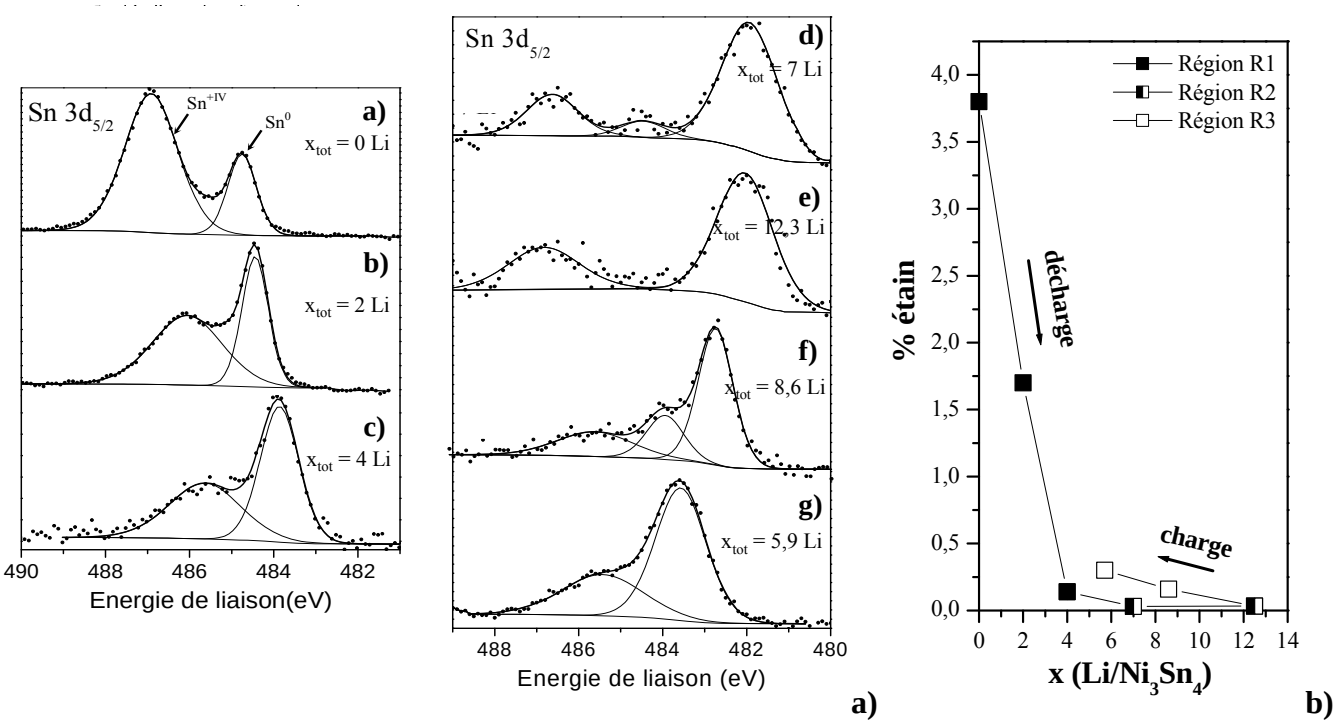


Figure IV.6. **a)** Evolution du pic de cœur Sn $3d_{5/2}$ au cours du premier cycle de décharge/charge et **b)** quantité relative d'étain mesurée au cours du premier cycle électrochimique.

Dans la région R2, la quantité d'étain reste faible jusqu'à la fin de la décharge puis une légère augmentation apparaît pendant la charge (région R3). Ce résultat montre que l'essentiel du processus de passivation du matériau actif se produit dans la région R1, avant x_{tot} = 4 Li, et qu'il est fortement irréversible.

La formation d'une couche de passivation à la surface des particules de noir de carbone et des particules intermétalliques dans la région R1 est à relier aux observations détaillées dans le chapitre précédent. Les données expérimentales montraient que Ni_3Sn_4 n'était pas modifié dans cette région mais que le potentiel U(x) diminuait en fonction du nombre de lithium. L'ensemble des résultats montre que le lithium ne réagit pas avec les particules intermétalliques mais avec l'électrolyte à l'interface électrode/électrolyte. En plus de la réduction de l'oxyde de surface (vue dans le chapitre précédent), et de la possible insertion de lithium dans le noir de carbone [238,239] il y a surtout formation d'une couche

de passivation stable qui consomme une grande partie des 4 moles de lithium (pour une mole de Ni_3Sn_4) et qui est à l'origine de la perte irréversible de capacité en début de première décharge.

L'examen des bandes de valence vient confirmer le recouvrement progressif du matériau par une couche de passivation (figure IV.7). Pour x_{tot} = 0 Li, le massif très intense à 23-28 eV est caractéristique des niveaux 4d de l'étain. La modification de sa forme entre x_{tot} = 0 et 2 Li correspond à la réduction de l'oxyde d'étain situé à l'extrême surface de particules intermétalliques et principalement à la formation de la couche de passivation qui se poursuit jusqu'à x_{tot} = 4 Li. La diminution du rapport signal-bruit indique une baisse d'intensité des niveaux Sn 4d qui possèdent la plus forte section efficace. Le spectre de valence devient alors représentatif de la couche de passivation. A partir de x_{tot} = 4 Li et jusqu'à la fin de la première charge, l'allure du spectre de valence reste globalement inchangé.

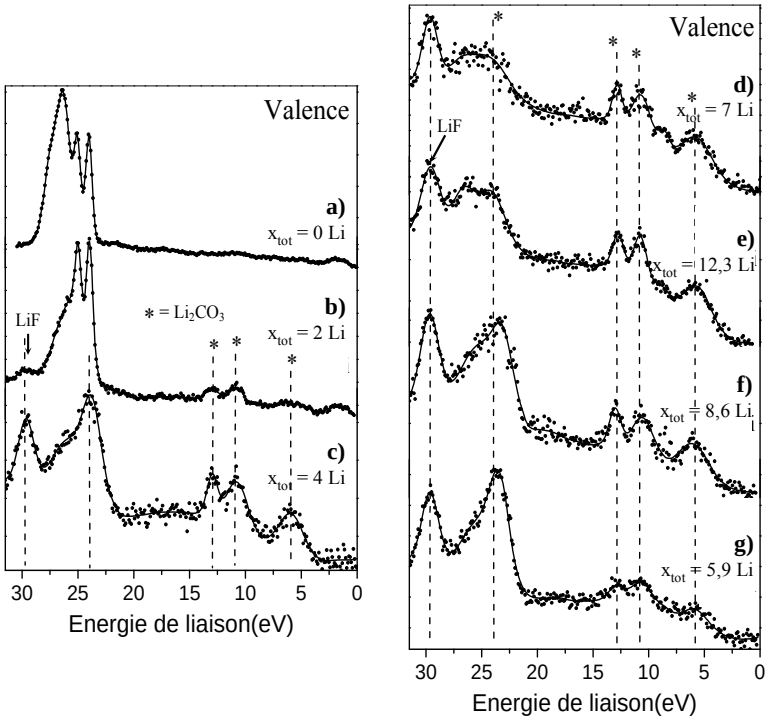


Figure IV.7. Evolution de la bande de valence au cours du premier cycle décharge/charge.

II-1-1-2- Analyse de la couche de passivation

Grâce à l'analyse combinée des différents pics de cœur C 1s (figure IV.4.a), O 1s (figure IV.8) et des bandes de valence (figure IV.7), il est possible de déterminer les principales espèces carbonées qui apparaissent dans la région R1.

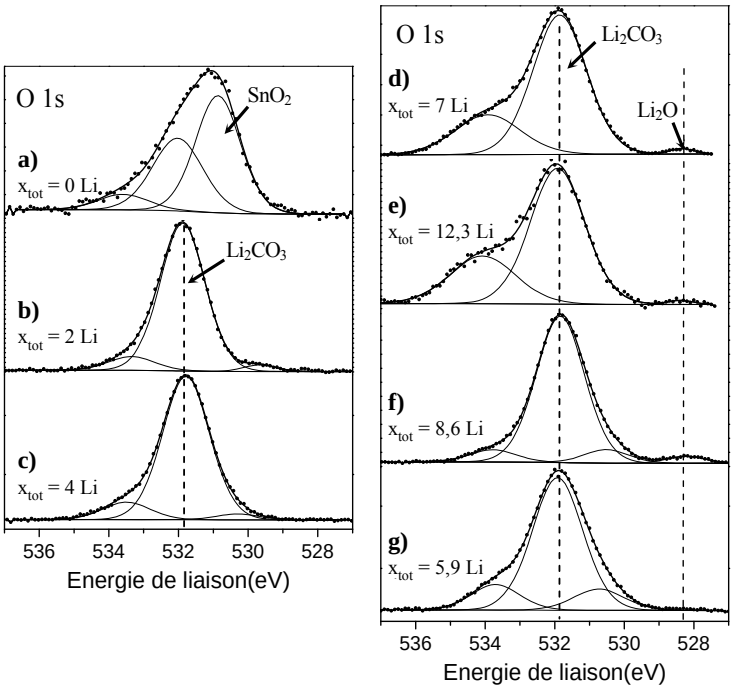


Figure IV.8. Evolution du pic de cœur O 1s au cours du premier cycle décharge/charge.

A partir de x_{tot} = 2 Li, le pic de cœur C 1s présente quatre nouvelles composantes à 285, 286-287, 289 et 290 eV qui correspondent respectivement à des environnements carbonés de type CH_2, C-O, CO_2 et CO_3.

Le pic à 285 eV peut être attribué au carbone de contamination toujours observé à la surface des échantillons, mais aussi à d'autres espèces carbonées formées dans la couche de passivation. Il est difficile d'avoir une spéciation précise mais l'apparition de ces composantes met en évidence la formation d'espèces organiques à la surface de l'électrode résultant de la dégradation de l'électrolyte. Plusieurs études ont été menées afin de proposer des mécanismes de formation de telles espèces.

Le pic à 286-287 eV peut avoir plusieurs origines. Il peut tout d'abord résulter de la présence d'espèces $ROCO_2Li$. Il peut également être associé à d'autres mécanismes, comme celui de la polymérisation par ouverture du cycle du carbonate d'éthylène (EC) [240] :

$$nEC \rightarrow (\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}O\text{-})_n + nCO_{2(g)}, \qquad \textbf{(réaction IV.1)}$$

qui conduit à la dégradation de CO_2 gazeux, phénomène connu dans les batteries *Li-ion*. Certains auteurs citent même la présence d'espèces de types alcoolates de lithium ROLi [241].

Le pic à 289 eV peut également s'expliquer de différentes façons. La présence d'espèces de types carboxylates de lithium (RCO_2Li) a été évoquée [242]. De même, certains

mécanismes conduisant à la formation d'oxalates par réduction de CO_2 dégagé et dissout dans l'électrolyte ont été proposés [243].

Enfin la formation de carbonates à partir de la réduction des solvants a été évoquée selon les mécanismes [244] :

$$2DMC + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow 2CH_3OCO_2Li + C_2H_{6(g)} \qquad \textbf{(réaction IV.2)}$$

$$DMC + 2Li^+ + 2e^- \rightarrow Li_2CO_3 + C_2H_{6(g)} \qquad \textbf{(réaction IV.3)}$$

Ces mécanismes peuvent concerner les trois solvants utilisés dans notre étude (EC, PC et DMC). Ils conduisent à la formation de carbonate de lithium (Li_2CO_3) ou d'alkyl carbonates de lithium ($ROCO_2Li$). Le pic C 1s de ces espèces carbonées apparaît à environ 290 eV.

Le spectre du niveau O 1s est dominé par un pic à 531,9 eV à partir de x_{tot} = 2 Li et jusqu'à la fin du cycle qui peut être attribué à Li_2CO_3 et/ou $ROCO_2Li$ [233]. De plus, un épaulement apparaît vers 533,5 eV et qui peut rendre compte de la présence de $ROCO_2Li$ [233,245]. Cependant, on peut observer que la quantité globale d'oxygène augmente, montrant en fait que le spectre O 1s regroupe d'autres espèces que les carbonates et qu'il est donc difficile de déterminer sans ambiguïté les espèces présentes dans la couche de passivation à l'aide du pic de cœur O 1s.

Par contre, l'étude de la bande de valence nous permet de reconnaître les quatre pics caractéristiques de Li_2CO_3 à 24, 13, 11 et 6 eV [233]. L'essentiel des carbonates est donc constitué principalement de Li_2CO_3 car dans le cas de la présence de $ROCO_2Li$, on devrait observer des pics supplémentaires entre 15 et 20 eV [233], ce qui n'est pas le cas ici.

Ainsi, il apparaît que les espèces formées à l'interface électrode/électrolyte est un mélange complexe et que seules certaines espèces peuvent être identifiées sans ambiguïté par XPS, comme Li_2CO_3.

Le tableau IV.4 montre que la proportion de Li_2CO_3 reste stable à environ 30 ± 5 % après x_{tot} = 4 Li. Il n'y a donc pas de modification importante de ce carbonate à la surface de l'électrode, ce qui constitue une différence importante par rapport à une électrode carbonée [229]. On peut donc conclure que les carbonates formés dans la région R1 sont stables, ce qui explique une fois de plus la perte irréversible de lithium observée sur la courbe électrochimique en début de décharge (figure IV.3).

	a) x_{tot} = 0 Li		b) x_{tot} = 2 Li		c) x_{tot} = 4 Li		d) x_{tot} = 7 Li		e) x_{tot} = 12,3 Li		f) x_{tot} = 8,6 Li		g) x_{tot} = 5,9 Li		**attribution**
	E_L (eV)	%	E_L (eV)	%	E_L (eV)	%	E_L (eV)	%	E_L (eV)	%	E_L (eV)	%	E_L (eV)	%	
Ni 3p	66,6	0,6	66,5	0,5	---	---[a]	---	---[a]	---	---[a]	64,7	0,1	65,9	0,1	Ni_3Sn_4
Sn $3d_{5/2}$	---	---	---	---	---	---	481,9	0,02	482,0	0,02	482,7	0,1	---	---	Li_xSn
	484,8	1,0	484,4	0,7	483,9	0,08	484,5	0,003	---	---	483,9	0,03	483,6	0,2	Ni_3Sn_4
	486,9	2,8	486,1	1,0	485,6	0,06	486,6	0,01	486,8	0,01	485,6	0,03	485,4	0,1	SnO_2
F 1s	684,9	0,5	685,0	1,2	684,9	2,3	684,9	2,4	685,0	1,5	684,9	3,1	483,6	0,2	LiF
	687,0	0,3	---	---	---	---	687,0	0,8	687,1	0,7	---	---	---	---	$LiPF_6$
	689,1	8,2	689,3	17,4	689,4	12,3	689,6	10,3	689,6	10	689,5	6,1	485,4	0,1	PTFE
O 1s	---	---	---	---	---	---	528,3	0,3	528,4	0,3	528,2	0,9	---	---	Li_2O
	530,9	4,4	529,7	0,7	530,3	0,8	---	---	---	---	530,5	2,0	530,7	2,8	SnO_2
	532,0	1,7	531,9	20,6	531,8	22,3	531,9	17,1	531,9	19,8	531,8	23,4	531,9	17,4	C.H., Li_2CO_3
	533,6	0,4	533,4	2,0	533,5	2,8	533,9	6,0	534,1	8,1	533,8	1,9	533,7	3,2	C.H.
C 1s	284,3	76	284,0	12,8	283,6	4,0	---	---	---	---	283,5	5,1	283,5	7,1	NC
	---	---	285,0	15,8	285,0	21,9	285,0	28,5	285,1	24,9	285,0	23,9	285,0	15	C.H.
	---	---	286,6	3,1	286,5	5,5	286,8	7,4	287,1	7,5	286,5	4,2	286,6	7,2	$ROCO_2Li$, etc.
	---	---	289,1	2,0	288,9	1,6	288,7	3,3	288,7	3,0	288,7	2,1	288,9	2,0	RCO_2Li, $Li_2C_2O_4$
	---	---	290,2	5,7	290,2	6,0	290,3	4,0	290,3	4,4	290,1	5,6	290,3	5,6	Li_2CO_3, $ROCO_2Li$
	291,9	4,1	292,3	6,5	292,5	4,3	292,5	3,8	292,5	3,8	292,5	1,8	292,4	5,3	PTFE
Li 1s	---	---	---	---	---	---	54,1	1,4	54,0	1,3	54,0	2,0	54,0	0,8	Li_2O
	---	---	55,9	10,0	55,7	16,1	55,8	14,7	55,8	14,7	55,7	17,7	55,7	14	LiF, Li_2CO_3

---[a] en dessous de la limite de détection

Tableau IV.4. Energies de liaison et pourcentages atomiques des éléments Ni, Sn, F, O, C et Li obtenus à partir des spectres XPS de l'électrode à base de Ni_3Sn_4 au cours du premier cycle électrochimique.

Outre la formation des espèces organiques, on peut noter que SnO_2 disparaît essentiellement dans la première région R1 (figures IV.6.a, IV.7 et IV.8), ce qui traduit la réduction de cet oxyde par le lithium (cf. chapitre III, paragraphe I.1.3) et la croissance de la couche de passivation. Il faut insister sur le fait que la spectroscopie XPS est une technique de surface. La quantité de SnO_2 est infime par rapport à Ni_3Sn_4 dans l'électrode et n'a donc pas d'incidence directe sur la forme de la courbe électrochimique et le nombre de lithium engagés dans la réaction électrochimique.

D'autres espèces peuvent être caractérisées sans ambiguïté grâce au pic de cœur F 1s (figure IV.9)

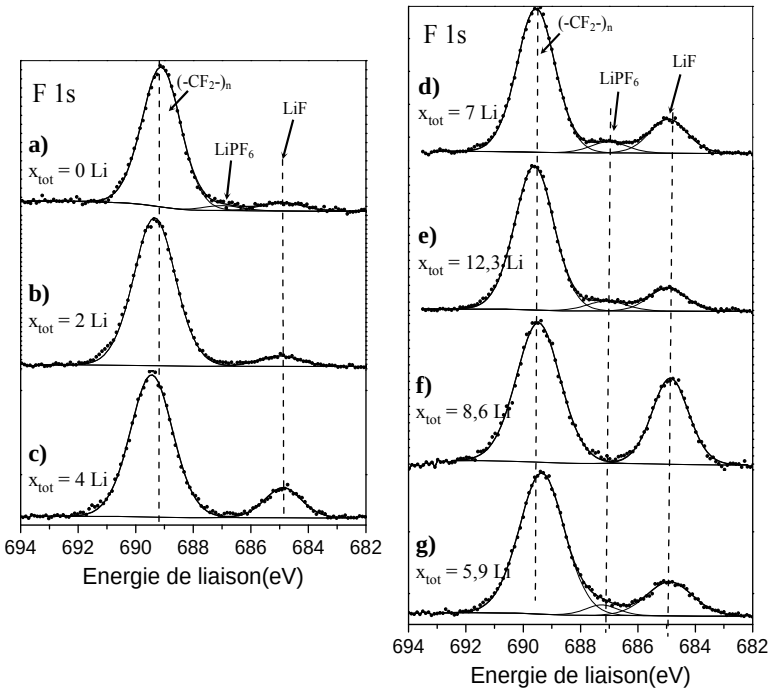


Figure IV.9. Evolution du pic de cœur F 1s au cours du premier cycle décharge/charge.

Les spectres F 1s des électrodes sont composés essentiellement de trois pics à environ 685, 687 et 689 eV correspondant respectivement à LiF, $LiPF_6$ et PTFE. La quantité de $LiPF_6$ (sel de l'électrolyte) est quasiment nulle (tableau IV.4), ce qui montre l'efficacité du rinçage au DMC (solvant de l'électrolyte). La quantité de PTFE déduite du pic F 1s reste assez élevée tout au long du cycle (tableau IV.4). Ceci confirme les observations effectuées pour le pic de cœur C 1s (figure IV.4.a) : il n'y a pas de réaction électrochimique entre le lithium et l'électrolyte à l'interface PTFE/électrolyte. La quantité de LiF, quant à elle, fluctue d'un échantillon à l'autre (tableau IV.4) et il est difficile d'interpréter ces variations. Néanmoins, LiF est une des espèces présentes majoritairement dans la couche de passivation, sa teneur

varie peu après x_{tot} = 4 Li (5 ± 2 %). L'étude de la bande de valence nous confirme la formation de LiF avant x_{tot} = 4 Li et sa stabilité au cours des cycles électrochimiques (figure IV.7). Plusieurs mécanismes ont été proposés [240,246,247] pour expliquer la formation de LiF à la surface des électrodes, notamment par réaction du sel de lithium ($LiPF_6$) avec des traces d'eau initialement présentes dans l'électrolyte, selon l'équation :

$$LiPF_6 + H_2O \rightarrow LiF + POF_3 + 2HF, \qquad \textbf{(réaction IV.4)}$$

ou encore par réaction avec le carbonate de lithium formé :

$$LiPF_6 + Li_2CO_3 \rightarrow 3LiF + POF_3 + CO_2, \qquad \textbf{(réaction IV.5)}$$

ou enfin par réaction avec les alcoolates de lithium formés :

$$LiPF_6 + 4ROLi \rightarrow (RO)_4PF + 5LiF \rightarrow OP(OR)_3 + RF + 5LiF \qquad \textbf{(réaction IV.6)}$$

Ces mécanismes conduisent également à la formation de phosphates et fluorophosphates. Cependant, dans notre cas, aucun pic de phosphore n'a pu être détecté sur les spectres XPS, probablement en raison de l'efficacité du lavage au DMC.

II-1-2- η-Cu_6Sn_5

La figure IV.10 montre les compositions des électrodes à base de η-Cu_6Sn_5 caractérisées par XPS qui vont nous permettre, comme dans le cas de Ni_3Sn_4, de suivre les modifications de la surface des échantillons pendant le premier cycle électrochimique par analyse des pics de cœur Sn $3d_{5/2}$, C 1s, F 1s et P 2p et des bandes de valence (figure IV.11). Les résultats des analyses quantitatives sont donnés dans le tableau IV.5.

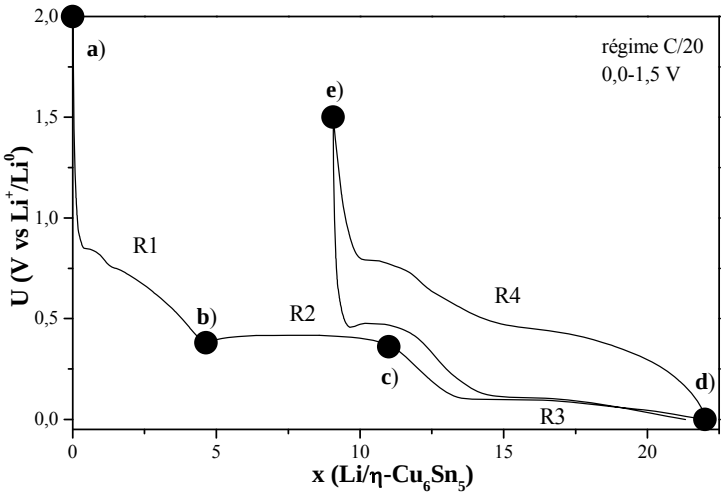


Figure IV.10. Courbe de potentiel U(x) d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase η-Cu_6Sn_5. Les compositions étudiées par XPS sont indiquées par des cercles pleins.

Dans le chapitre précédent, l'analyse du pic de cœur Sn $3d_{5/2}$ nous a donné des informations sur les processus redox liés à la réaction électrochimique entre le lithium et η-Cu_6Sn_5. En analysant les quantités globales d'étain mesurées en surface par XPS au cours du premier cycle électrochimique (tableau IV.5), on peut constater que la couche de passivation s'est essentiellement formée lors de la trempe de l'électrode dans l'électrolyte. En effet, la quantité globale d'étain au cours du premier cycle électrochimique ne fluctue pratiquement pas et reste faible (≈ 0,1 %).

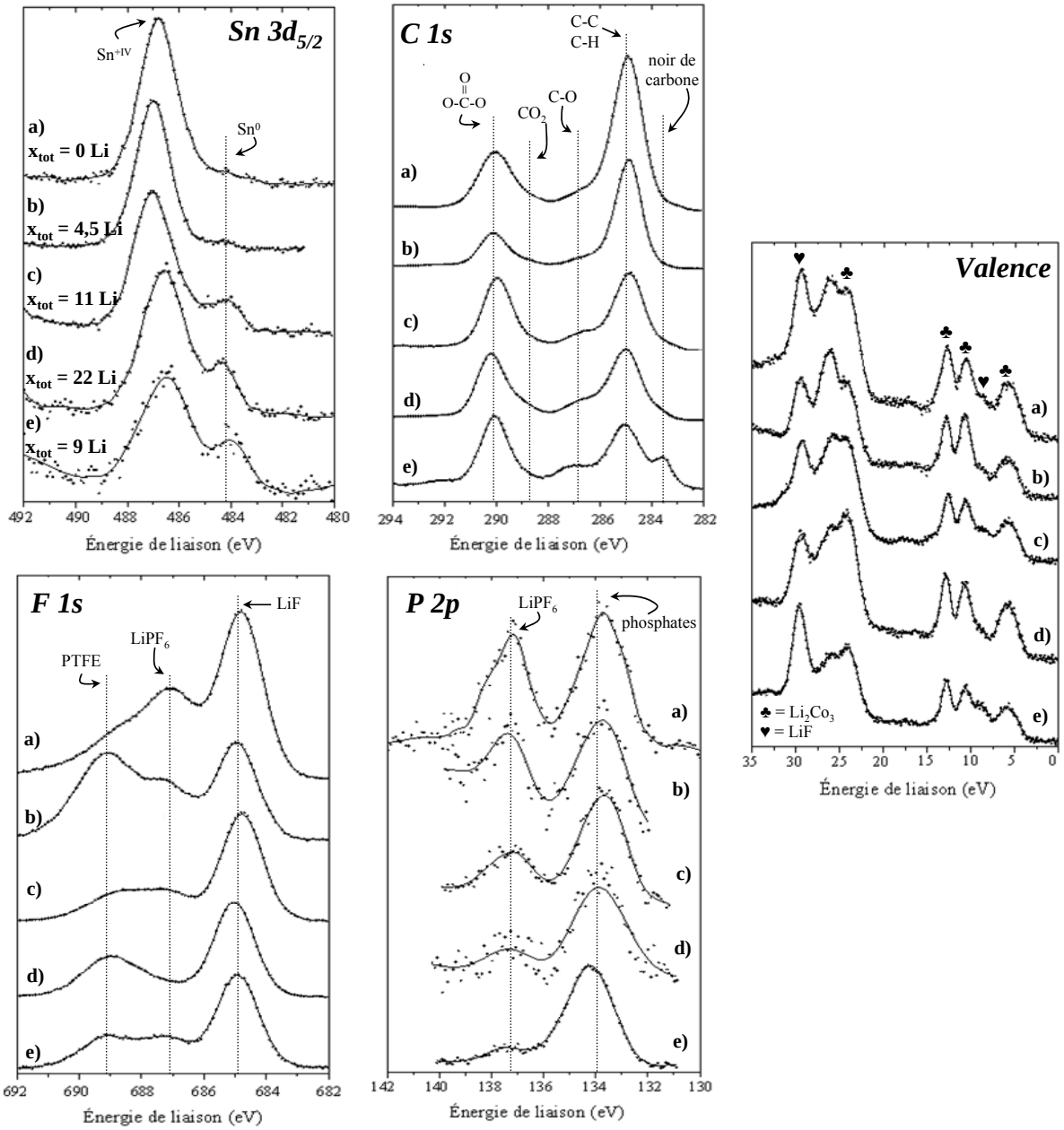


Figure IV.11. Evolution des pics de cœur C 1s, Sn $3d_{5/2}$, F 1s et P 2p et de la bande de valence au cours du premier cycle décharge/charge.

Pour tous les échantillons a)-e), le pic de cœur C 1s présente le même profil que celui de l'électrode trempée dans l'électrolyte. Les deux principaux pics à 285,0 et 290,2 eV, correspondent respectivement au carbone de contamination et aux carbonates. On peut observer un pic à 286,7 eV attribué à l'oxyde de polyéthylène (PEO), due à la polymérisation par ouverture du cycle du carbonate d'éthylène (EC) [240], et/ou d'alkyl carbonate de lithium ($ROCO_2Li$). La faible intensité de ce pic par rapport au pic des carbonates à 290,2 eV indique que Li_2CO_3 est l'espèce dominante à l'interface électrode/électrolyte. D'après le tableau IV.5, la quantité de Li_2CO_3 ne varie pas (9 ± 1 %) tout au long du premier cycle électrochimique. A l'instar de Ni_3Sn_4, mais contrairement aux électrodes carbonées [229], la couche de passivation contenant majoritairement Li_2CO_3 n'est pas modifiée pendant le cyclage. Enfin, l'épaulement à 289,1 eV peut être attribué à la présence d'une faible quantité d'oxalates, obtenue par réduction de CO_2 dégagé et dissout dans l'électrolyte [243].

On peut aussi noter la présence du pic C 1s du noir de carbone à 283,7 eV, à peine détectable lors de la première décharge, mais qui réapparaît à la fin de la première charge (2,6 %) (tableau IV.5). On pourrait penser que cette contribution en fin de charge est le signe d'une diminution de l'épaisseur de la couche de passivation, mais d'après le tableau IV.5, les contributions des autres espèces ne semblent pas augmenter de la même manière. Une autre interprétation peut être proposée. Lors de la charge, qui correspond à un mécanisme d'oxydation du côté de l'électrode étudiée, la surface du noir de carbone est concernée par un mécanisme de dissolution de la couche de passivation, comme cela est le cas pour une électrode carbonée [229]. Cette dissolution ne concerne que le noir de carbone et non les autres espèces constituant l'électrode, c'est-à-dire le matériau actif et le PTFE.

Les spectres F 1s des quatre échantillons étudiés sont composés de trois pics observés à 685, 687,5 et 689 eV, correspondant respectivement aux atomes de fluor des composés LiF, $LiPF_6$ et PTFE (liant) (figure IV.11). Les quantités relatives de $LiPF_6$ et PTFE sont faibles, de l'ordre de 1-2 % (tableau IV.4). Malgré le rinçage au DMC, on retrouve donc des traces de sel après la trempe dans l'électrolyte. On note surtout que la quantité de LiF détectée à la surface de l'électrode reste stable (7 ± 2 %), et qu'elle est identique à la quantité mesurée en fin de charge (tableau IV.5). La couche de passivation ne semble donc pas évoluer au cours de la réaction électrochimique.

L'étude des bandes de valence vient confirmer les observations faites sur les pics de cœur (figure IV.11). En effet, les bandes de valences des échantillons étudiés aux différents stades du premier cycle électrochimique sont semblables, ce qui montre la stabilité de la couche de passivation. Elles sont dominées par la présence de Li_2CO_3 et de LiF, qui constituent les principaux composés de cette couche. Les autres espèces restent minoritaires lors des cycles électrochimiques. D'après le tableau IV.5, on peut estimer la proportion de Li_2CO_3 entre 50-60 % et celle de LiF entre 5-10 %, selon les échantillons.

	a) (x_{tot} = 0 Li)		**b) (x_{tot} = 4,5 Li)**		**c) (x_{tot} = 11 Li)**		**d) (x_{tot} = 22 Li)**		**e) (x_{tot} = 9 Li)**		**attribution**
	E_L (eV)	%	E_L (eV)	%	E_L (eV)	%	E_L (eV)	%	E_L (eV)	%	
Cu $2p_{3/2}$	---	---[a]	---	---[a]	933	0,01	933	0,01	---	---[a]	η-Cu_6Sn_5
Sn $3d_{5/2}$	---	---[a]	484,4	0,01	484,0	0,02	484,3	0,02	484,0	0,01	η-Cu_6Sn_5, Li_2CuSn
	486,9	0,1	486,9	0,2	486,9	0,1	486,6	0,1	486,6	0,04	SnO_2
F 1s	684,9	3	685,0	2,5	684,9	5	685,0	3	685,0	5	LiF
	687,1	1,5	687,4	1,5	687,3	1,4	687,5	0,5	687,3	2	$LiPF_6$
	688,9	1	689,4	2,2	689,0	1,4	689,2	1,5	689,2	2	PTFE
O 1s	531,9	32	532,0	34	532,0	46	531,9	42	531,9	42	C.H., Li_2CO_3
	533,6	3,3	---	---	---	---	---	---	---	---	C.H.
C 1s	283,2	0,4	---	---	283,6	0,4	283,7	0,6	283,6	2,6	NC
	285,0	24	285,0	26	285,0	12	285,0	13	285,1	8,5	C.H.
	286,8	4	286,5	3,6	286,7	3	286,7	3,2	287,0	3,8	$(CH_2\text{-}CH_2\text{-}O)_n$, $ROCO_2Li$, etc.
	288,7	1	289,0	1,5	289,1	1,4	289,1	2,1	289,1	1,4	RCO_2Li, $Li_2C_2O_4$
	290,1	9	290,2	8	290,1	8	290,2	10	290,2	9	Li_2CO_3
	---	---	292,1	1	292,1	0,7	292,1	0,7	292,0	1	PTFE
P 2p	133,5	0,4	133,7	0,3	133,6	0,4	133,6	0,1	134,0	1,4	phosphates
	137,2	0,3	137,3	0,2	137,2	0,2	137,2	0,6	137,1	0,2	$LiPF_6$
Li 1s	55,7	20	55,8	19	55,7	20	55,7	23	55,7	23	LiF, $LiPF_6$, Li_2CO_3, etc.

---[a] en dessous de la limite de détection

Tableau IV.5. Energies de liaison et pourcentages atomiques des éléments Cu, Sn, F, O, C, P et Li obtenus à partir des spectres XPS de l'électrode à base de η-Cu_6Sn_5 au cours du premier cycle électrochimique.

II-1-3- Conclusion

Grâce à l'étude de l'interface électrode/électrolyte par XPS au cours du premier cycle électrochimique, on a pu mettre en évidence la formation d'une couche de passivation sur les

particules de noir de carbone et sur les particules intermétalliques par contact avec l'électrolyte pour η-Cu_6Sn_5 et dans la région R1 pour Ni_3Sn_4. Cette couche est essentiellement formée de Li_2CO_3 et de LiF mais aussi d'autres carbonates et de Li_2O en faible quantité. Contrairement à une électrode carbonée [229], elle reste stable après formation, ce qui explique l'importante perte irréversible de lithium en début de première décharge.

La formation de cette couche de surface, qui est due à la réaction du lithium avec l'électrolyte, s'accompagne d'une diminution de potentiel de l'électrode qui permet ensuite d'amorcer la réaction du lithium avec la phase intermétallique (région R2). Elle résulte donc de l'absence de cette réaction au potentiel attendu (quelques dixièmes de volts) en raison sans doute d'effets de surface.

Afin de compléter cette analyse, nous avons utilisé la spectroscopie d'impédance électrochimique dont les premiers résultats sont présentés dans la suite de ce chapitre.

II-2- Etude par spectroscopie d'impédance électrochimique

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

Cette étude a pour objectif d'analyser qualitativement les phénomènes à l'interface électrode/électrolyte lors de la première décharge électrochimique et de corréler les résultats à l'analyse XPS précédente. Il s'agit des premières mesures d'impédance *in situ* effectuées au sein du laboratoire pour lesquelles nous avons utilisé une cellule de type Swagelok™ en configuration deux électrodes. Il n'a donc pas été possible de séparer rigoureusement les contributions de l'anode et de la cathode sur les spectres d'impédance mais nous présentons ces résultats préliminaires en raison de leur complémentarité avec la XPS.

II-2-1- Ni_3Sn_4

La figure IV.12 montre les diagrammes d'impédance à différents stades de la réaction électrochimique lors de la première décharge d'une cellule de type Swagelok™, utilisant

comme électrode positive la phase Ni_3Sn_4 obtenue par voie céramique. Sur la même figure est représentée la courbe de décharge en mode GCPL (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation) en régime C/20 avec des temps de relaxation (10 mn) imposés toutes les 4 h. Ainsi, la mesure d'un spectre d'impédance se fait tous les 0,2 Li.

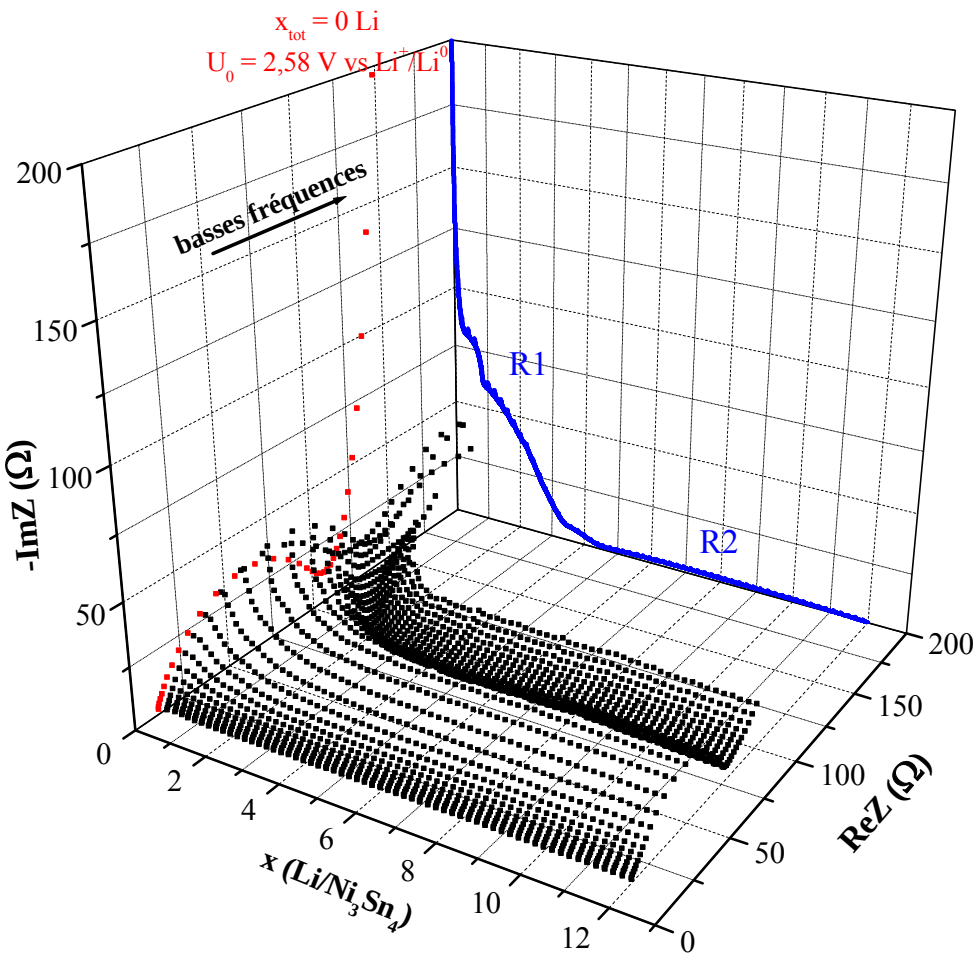


Figure IV.12. Représentation en 3D des diagrammes de Nyquist de l'impédance d'une cellule de type Swagelok™ à différents stades de la première décharge, utilisant comme électrode positive la phase Ni_3Sn_4 obtenue par voie céramique. La courbe de potentiel est représentée en bleu.

Dans un premier temps, on peut remarquer que la valeur de la composante résistive de l'électrolyte[9] ($R_e \approx 6\ \Omega.cm^2$) reste constante tout au long de la première décharge. Ce résultat confirme que la composante résistive de l'électrolyte est pratiquement indépendante de l'état

[9] Cette composante représente le phénomène de migration, qui est par définition le déplacement d'ions sous l'effet d'un champ électrique, et qui se produit au cœur de l'électrolyte. Ce processus, directement proportionnel à la conductivité ionique de l'électrolyte, décale les diagrammes de Nyquist d'une valeur de résistance R_e. Pour une meilleure comparaison, la valeur de cette composante résistive est rapportée à la valeur initiale apparente de la surface de l'électrode (0,4 cm^2) en négligeant la rugosité.

de charge et que le transport des ions ne modifie pas l'électrolyte. Cette composante ne varie notablement qu'avec la composition [248], la concentration [249] et la température [250].

La figure IV.12 montre que l'allure des diagrammes d'impédance varie principalement en début de décharge (région R1) puis n'évolue plus tout au long du plateau de potentiel où se déroule la réaction de déplacement III.2 entre le lithium et Ni_3Sn_4 (région R2). Nous allons donc étudier successivement les diagrammes d'impédance dans ces deux régions afin de séparer les phénomènes qui ont lieu lors de la première décharge.

II-2-1-1- La région R1

La figure IV.13 représente plusieurs diagrammes d'impédance enregistrés dans la région R1 entre x_{tot} = 0 et 4 Li au cours de la première décharge.

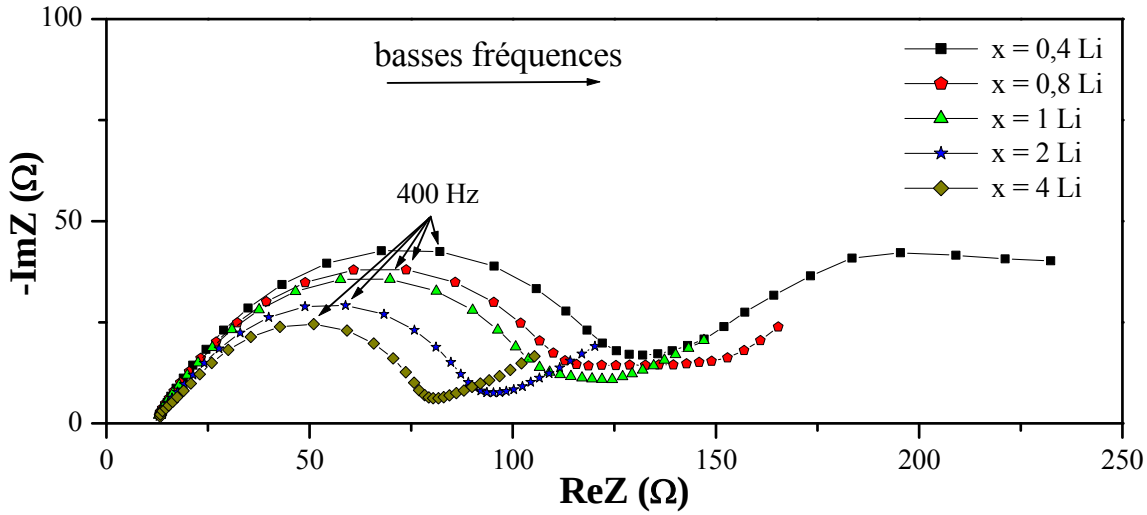


Figure IV.13. Evolution des diagrammes d'impédance enregistrés dans la région R1.

Le spectre d'impédance enregistré à x = 0,4 Li se compose d'un arc de cercle aplati de surface importante s'étalant sur le domaine des hautes (HF) et moyennes fréquences (MF) (100 kHz à quelques Hz) et d'un deuxième arc de cercle aux basses fréquences (BF). La contribution de cette deuxième composante diminue au fur et à mesure de la décharge et disparaît après x = 1 Li. L'apparition d'un arc de cercle aux basses fréquences est caractéristique d'un transfert de charge dans un composé d'insertion [251]. Il peut être attribué à l'additif carboné (noir de carbone), car il n'est présent qu'en tout début de décharge où se produisent les réactions du lithium avec cet additif, comme on a pu le montrer

précédemment. De plus, le noir de carbone est le seul composé présent dans la cellule électrochimique pouvant être considéré comme composé d'insertion [238,239]. Avec la disparition de cet arc de cercle, une droite apparaît dans le domaine BF avec une pente inférieure à 45°, caractéristique d'une diffusion semi-infinie de type pseudo-Warburg.

La forme aplatie de l'autre arc de cercle, qui s'étend du domaine HF au domaine MF, est caractéristique à la fois de la couche de passivation et du transfert de charge. Le fait de ne pas pouvoir séparer ces deux phénomènes indique que les constantes de temps RC ont des valeurs proches ($R_{tc}C_{dc}/R_{SEI}C_{SEI} < 100$) [252]. En 1997, A.H. Whitehead proposa un modèle équivalent électrique simplifié, dans lequel les résistances associées aux deux phénomènes sont remplacées par une unique résistance d'interface (R_i) [253]. Cette résistance d'interface diminue tout au long de la région R1. Cette diminution peut paraître surprenante puisque l'épaisseur moyenne de la couche de passivation augmente. Cependant, Li_2CO_3 est un bon conducteur ionique et sa croissance à l'interface électrode/électrolyte tend à diminuer la résistance d'interface. En effet, plusieurs études ont montré que l'utilisation de Li_2CO_3 comme additif à l'électrolyte ou comme couche initialement déposée sur l'électrode provoquait la diminution de la résistance d'interface et donc une augmentation de la conduction ionique [254-256]. En accord avec les résultats XPS, l'évolution des diagrammes d'impédance dans la région R1 est caractéristique de la croissance de la couche de passivation sur les particules intermétalliques.

Bien que cet arc de cercle diminue entre x = 0 et 4 Li, la fréquence de relaxation définie par la relation :

$$f_r = \frac{1}{2\pi R_i C_i}, \qquad \textbf{(équation IV.1)}$$

et qui correspond au point situé au sommet de l'arc de cercle sur le diagramme de Nyquist, a une valeur constante ($f_r \approx 400$ Hz). Cette fréquence de relaxation caractérise un phénomène physico-chimique indépendant des dimensions du système [252]. Comme elle reste constante tout au long de la région R1 on en déduit que la composition de la SEI reste chimiquement homogène. Ces observations sont en bon accord avec les résultats obtenus par XPS qui montrent que la SEI, qui se forme dans cette région, est principalement constituée de Li_2CO_3 et dans une moindre mesure de LiF, les quantités relatives de ces deux espèces n'évoluant pas.

II-2-1-2- La région R2

La figure IV.14 représente quelques diagrammes d'impédance enregistrés dans la région R2

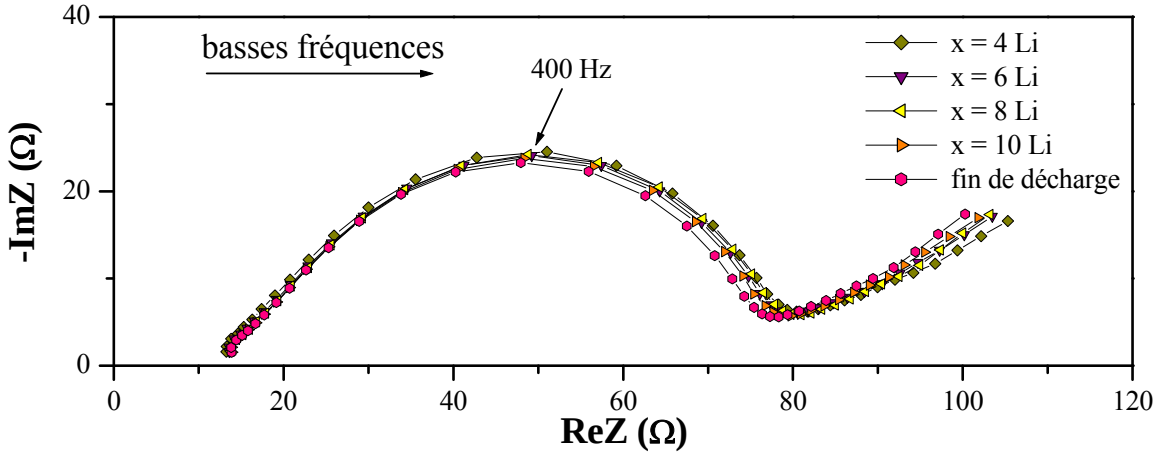


Figure IV.14. Evolution des diagrammes d'impédance enregistrés dans la région R2.

Les diagrammes d'impédance n'évoluent plus après la réaction de 4 Li, ce qui montre que la couche de passivation est stable dans la région R2 : l'épaisseur moyenne et la composition de cette couche ne sont pas modifiées. La résistance d'interface est plus faible dans cette région, ce qui indique une amélioration du transfert de charge vers les particules de l'électrode. Ces résultats viennent confirmer les études du chapitre précédent où on a pu mettre en évidence que la région R2 est le siège d'une réaction de déplacement (réaction III.2) entre Ni_3Sn_4 et le lithium pour former la phase Li_7Sn_2 et des nanoparticules de nickel et qu'il n'y avait pas de changement notable de la couche de passivation.

II-2-2- Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT

II-2-2-1- Ni_3Sn BT

La figure IV.15 montre les diagrammes d'impédance à différents stades de la réaction électrochimique lors de la première décharge d'une cellule de type Swagelok™, utilisant comme électrode positive la phase Ni_3Sn BT obtenue par voie céramique.

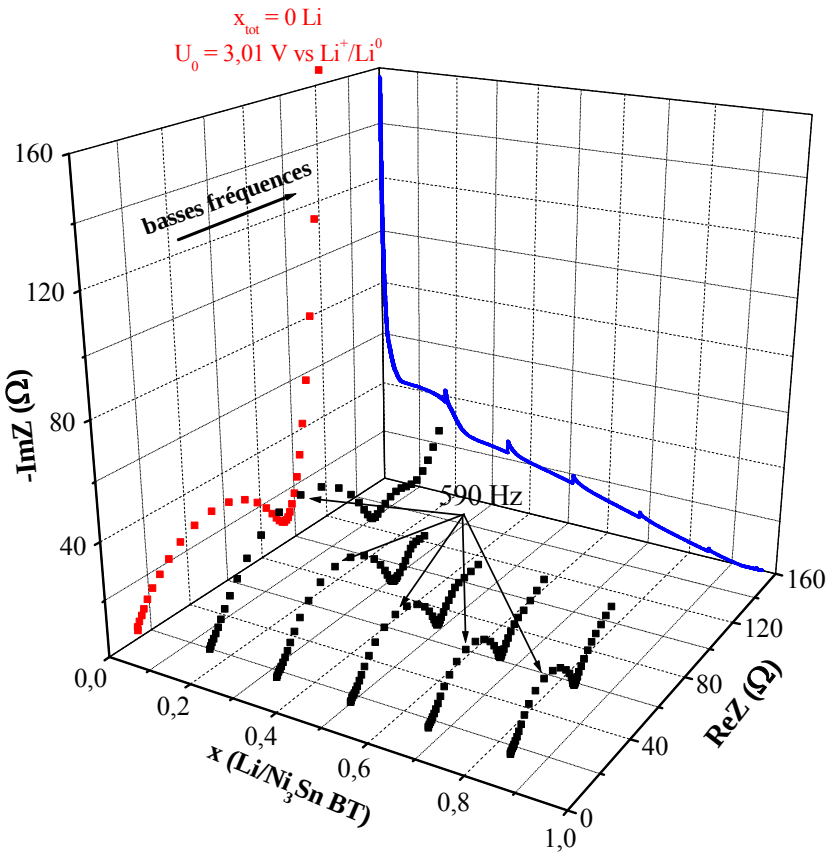


Figure IV.15. Représentation en 3D des diagrammes de Nyquist de l'impédance d'une cellule de type Swagelok™ à différents stades de la première décharge, utilisant comme électrode positive la phase Ni_3Sn BT obtenue par voie céramique. La courbe de potentiel est représentée en bleu.

Sur la même figure est représentée la courbe de décharge en mode GCPL (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation) en régime C/20 avec des temps de relaxation (10 mn) imposés toutes les 3 h 20 pour permettre une mesure d'impédance. Ainsi, la mesure d'un spectre d'impédance se fait tous les 0,17 Li.

La valeur de la composante résistive de l'électrolyte ($R_e \approx 6\ \Omega.cm^2$) est équivalente à celle obtenue dans le cas de Ni_3Sn_4 et ne varie pas lors de la première décharge, montrant ainsi que cette valeur est intrinsèque à l'électrolyte utilisé.

Comme dans le cas de Ni_3Sn_4, le spectre d'impédance enregistré sur le premier plateau (x = 0,17 Li) présente deux arcs de cercle aplatis, l'un s'étalant du domaine HF au domaine MF et l'autre situé dans le domaine BF. Ce dernier disparaît ensuite, il est donc caractéristique de l'additif carboné utilisé dans la confection de l'électrode à base de Ni_3Sn BT.

Tout au long de la décharge, la résistance d'interface correspondant à l'arc de cercle s'étalant du domaine HF au domaine MF diminue avec une fréquence de relaxation constante ($f_r \approx 590$ Hz). On retrouve la même évolution que pour Ni_3Sn_4. On en déduit que cette évolution peut être attribuée à la croissance de la couche de passivation principalement formée de Li_2CO_3 et LiF à l'interface Ni_3Sn/électrolyte. Ces résultats confirment qu'il n'y a pas de réaction entre le lithium et Ni_3Sn BT, ce qui explique la faible capacité de l'électrode et l'irréversibilité du mécanisme électrochimique.

II-2-2-2- Ni_3Sn_2 BT

La figure IV.16 montre les diagrammes d'impédance à différents stades de la réaction électrochimique lors de la première décharge d'une cellule de type Swagelok™, utilisant comme électrode positive la phase Ni_3Sn_2 BT obtenue par voie céramique. Sur la même figure est représentée la courbe de décharge en mode GCPL (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation) en régime C/20 avec des temps de relaxation (10 mn) imposés toutes les 3 h 20 pour permettre une mesure d'impédance. Ainsi, la mesure d'un spectre d'impédance se fait tous les 0,17 Li.

Les mêmes remarques que pour Ni_3Sn BT peuvent être faites concernant Ni_3Sn_2 BT. En effet, on peut remarquer que la valeur de la composante résistive de l'électrolyte est constante lors de la première décharge ($R_e \approx 6\ \Omega.cm^2$) et correspond à la valeur précédemment obtenue. Le diagramme à x = 0,17 Li est formé de deux arcs de cercle aplatis pour des domaines de fréquence différents. L'arc de cercle obtenu en BF disparaît avant x = 0,34 Li, c'est à dire après le premier plateau, correspondant à la passivation de l'additif carboné utilisé dans la confection de l'électrode. Enfin, la résistance d'interface correspondant à l'arc de cercle principal diminue tout au long de la première décharge, avec une fréquence de relaxation de valeur constante ($f_r \approx 876$ Hz). On a donc croissance d'une couche de passivation de composition stable (principalement formée de Li_2CO_3 et LiF) à l'interface des particules Ni_3Sn_2/électrolyte. En accord avec les résultats du chapitre précédent, il n'y a pas de réaction entre le lithium et Ni_3Sn_2 BT, ce qui explique la faible capacité de l'électrode et l'irréversibilité du mécanisme électrochimique.

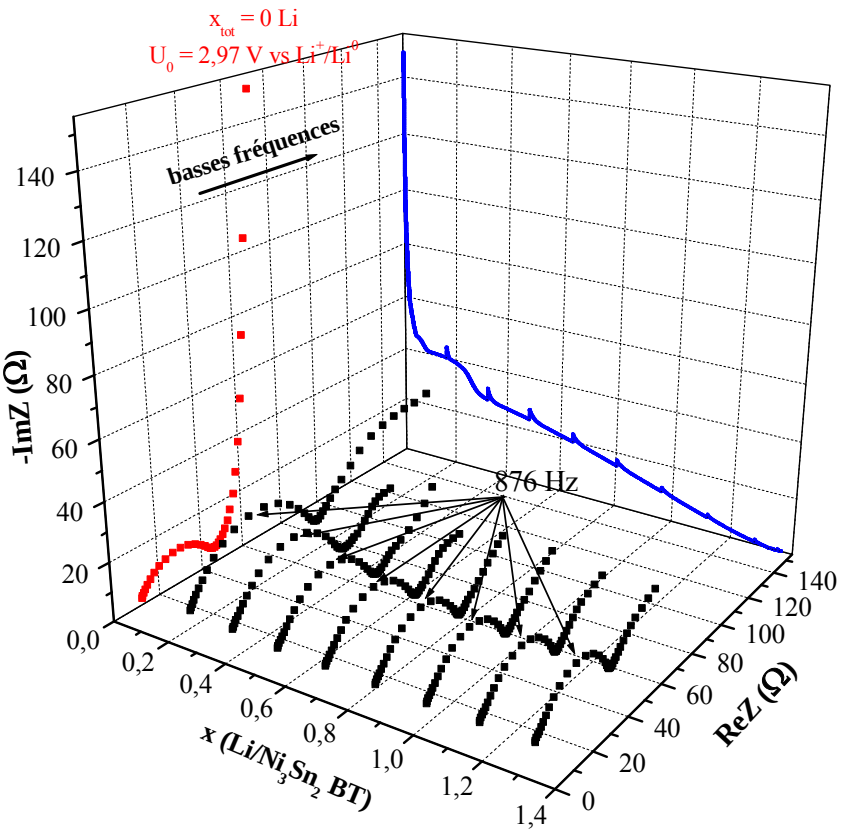


Figure IV.16. Représentation en 3D des diagrammes de Nyquist de l'impédance d'une cellule de type Swagelok™ à différents stades de la première décharge, utilisant comme électrode positive la phase Ni_3Sn_2 BT obtenue par voie céramique. La courbe de potentiel est représentée en bleu.

En conclusion, la spectroscopie d'impédance confirme les résultats présentés dans le chapitre précédent: le lithium ne réagit pas avec Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT lors de la première décharge mais avec l'électrolyte, pour former une couche de passivation à la surface des particules. C'est un phénomène irréversible, impliquant peu de lithium qui est à l'origine de la faible capacité de ces phases. Pour Ni_3Sn_4, cette décomposition de l'électrolyte apparaît seulement en début de décharge parce que la chute de potentiel associée permet d'amorcer la réaction de déplacement conduisant à la formation de Li_7Sn_2. Ce n'est pas le cas avec ces deux phases contenant moins d'étain où la plus forte cohésion nécessite une énergie plus importante pour effectuer ce type de réaction.

II-2-3- η-Cu_6Sn_5

La figure IV.17 montre les diagrammes d'impédance à différents stades de la réaction électrochimique lors de la première décharge d'une cellule de type Swagelok™, utilisant comme électrode positive la phase η-Cu_6Sn_5 obtenue par voie céramique.

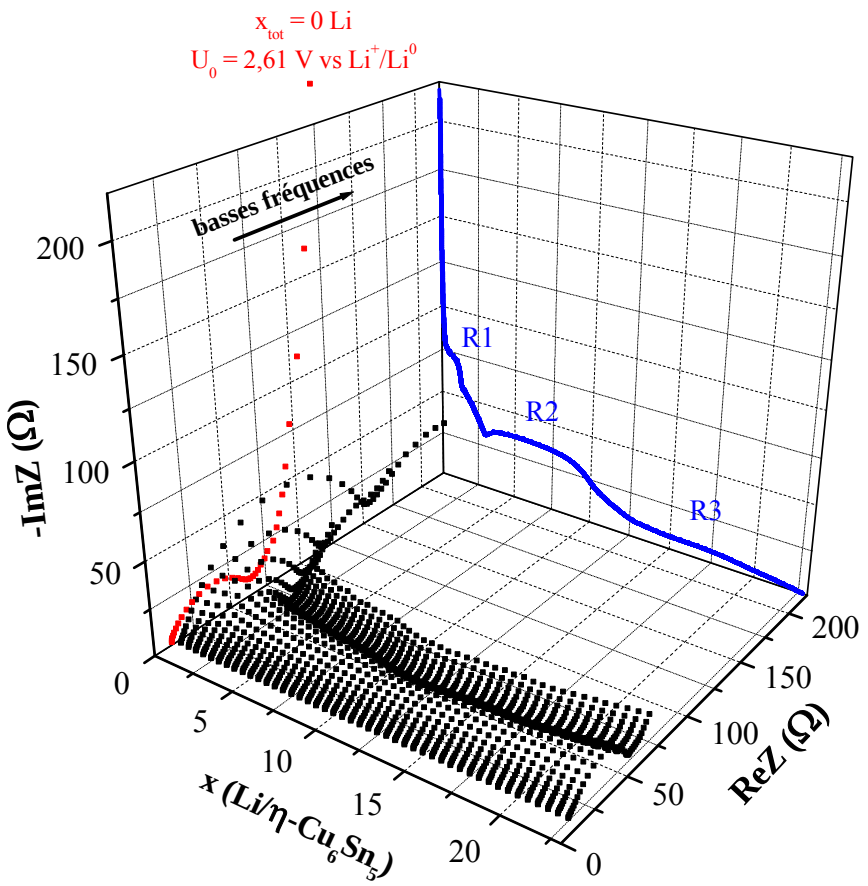


Figure IV.17. Représentation en 3D des diagrammes de Nyquist de l'impédance d'une cellule de type Swagelok™ à différents stades de la première décharge, utilisant comme électrode positive la phase η-Cu_6Sn_5 obtenue par voie céramique. La courbe de potentiel est représentée en bleu.

Sur la même figure est représentée la courbe de décharge en mode GCPL (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation) en régime C/20 avec des temps de relaxation (10 mn) imposés toutes les 10 h pour permettre une mesure d'impédance. Ainsi, la mesure d'un spectre d'impédance se fait tous les 0,5 Li.

Comme dans le cas de Ni_3Sn_4, l'allure des diagrammes d'impédance change essentiellement en début de décharge (région R1) puis se stabilise, que ce soit dans la région R2 (plateau biphasique à 0,42 V) où se forme la phase ternaire Li_2CuSn (réaction III.5) ou dans la région R3 correspondant à la réaction de déplacement avec formation de la phase Li_7Sn_2 (réaction III.6). La valeur de la composante résistive de l'électrolyte ($R_e \approx 6\ \Omega.cm^2$) reste constante tout au long de la décharge. Les phénomènes interfaciaux sont présentés séparément pour les trois différentes régions de la première décharge.

II-2-3-1- La région R1

La figure IV.18 regroupe les diagrammes d'impédance enregistrés dans la région R1.

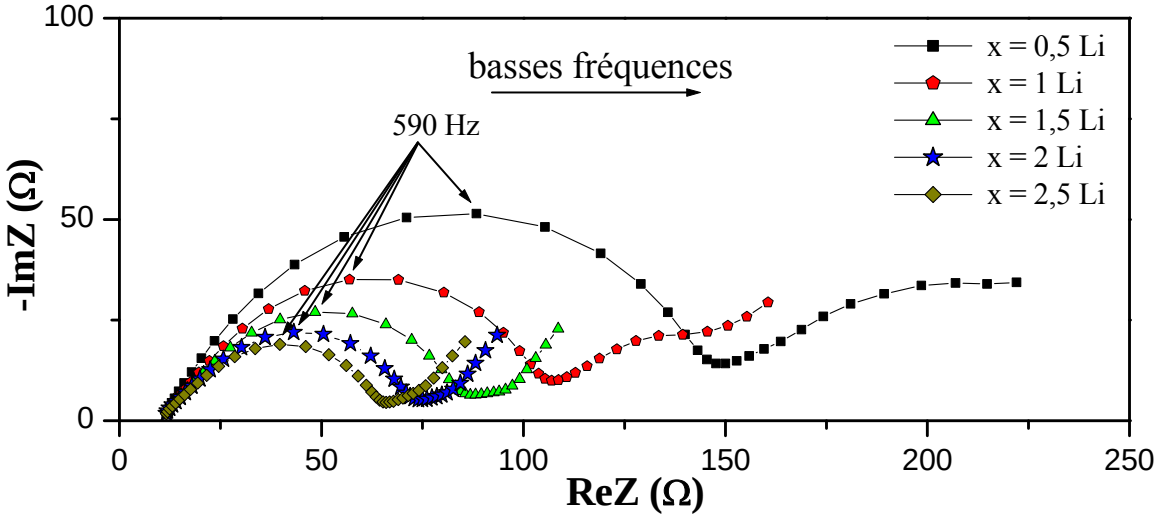


Figure IV.18. Evolution des diagrammes d'impédance enregistrés dans la région R1.

Le spectre d'impédance enregistré pour x = 0,5 Li se compose, comme on a pu le voir pour les phases du système Ni-Sn, de deux arcs de cercle aplatis, l'un s'étalant du domaine HF au domaine MF et l'autre apparaissant dans le domaine BF. Ce deuxième arc de cercle, qui disparaît pour x = 1 Li (après le plateau situé à 0,86 V), est caractéristique de l'additif carboné. Pour les teneurs plus élevées en lithium les données expérimentales se répartissent suivant une droite dans le domaine BF avec une pente égale à 45° caractéristique d'une diffusion semi-infinie de type Warburg.

Le premier arc de cercle est caractéristique des propriétés électriques de la couche de passivation sur les particules intermétalliques, qui est principalement formée de Li_2CO_3 et LiF. La diminution de la résistance d'interface de cet arc de cercle est liée à l'augmentation de la conductivité interfaciale associée à la croissance de la couche de passivation. La fréquence de relaxation reste constante durant la décharge ($f_r \approx 590$ Hz), indiquant que la composition chimique de la couche ne varie pas. On retrouve ici les résultats obtenus pour Ni_3Sn_4 dans la région R1. Donc, même si η-Cu_6Sn_5 est très réactif vis-à-vis de l'électrolyte, comme le suggèrent les résultats obtenus par XPS (formation de la couche de passivation pour

l'électrode trempée dans l'électrolyte), les résultats de la spectroscopie d'impédance suggèrent que la couche de passivation évolue dans la région R1.

L'évolution des diagrammes d'impédance de η-Cu_6Sn_5 en début de décharge (région R1) présente les mêmes tendances que pour les phases du système Ni-Sn. On observe une croissance de la couche de passivation à l'interface Cu_6Sn_5/électrolyte qui existait déjà après contact avec l'électrolyte, comme l'avait montré la spectroscopie XPS. De plus, on a vu qu'il n'y a pas de réaction entre le lithium et η-Cu_6Sn_5 dans cette région en accord avec la diminution de la résistance d'interface.

II-2-3-2- La région R2

Dans la région R2, associée au plateau de potentiel à 0,42 V, a lieu la réaction mixte qui conduit à la formation de la phase ternaire Li_2CuSn, accompagnée de l'extrusion d'une partie des atomes de Cu du réseau hôte (réaction III.5). Les spectres d'impédance enregistrés dans ce domaine sont tous constitués d'un arc de cercle aplati, caractéristique de l'interface électrode/électrolyte, et d'une droite de pente égale à 45° due à la diffusion ionique. L'ensemble des spectres converge en haute fréquence vers la valeur $R_e \approx 6\ \Omega.cm^2$, qui est donc la valeur de la composante résistive de l'électrolyte (figure IV.19).

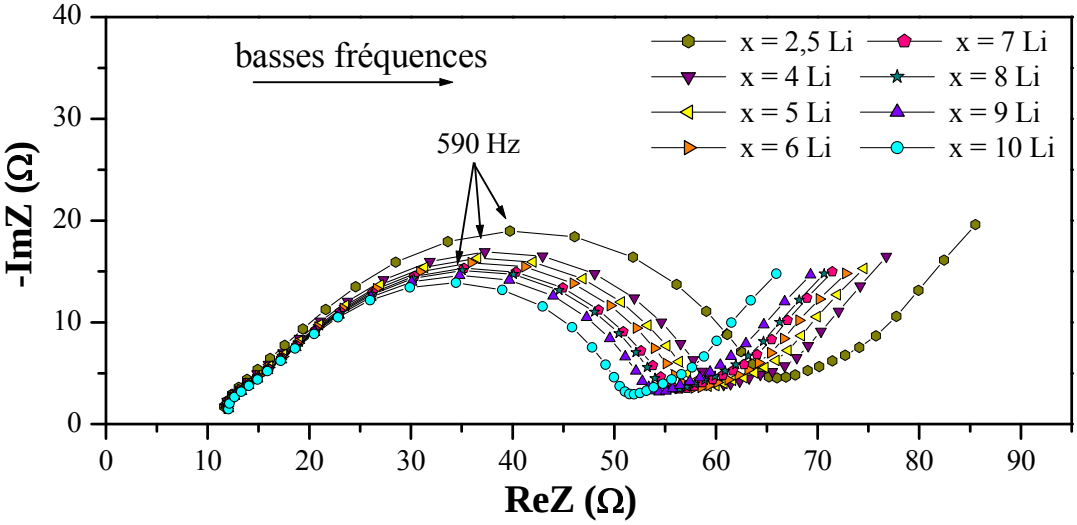


Figure IV.19. Evolution des diagrammes d'impédance enregistrés dans la région R2.

Cependant, on peut observer que la résistance d'interface de l'arc de cercle s'étalant du domaine HF au domaine MF diminue mais que la valeur de la fréquence de relaxation

reste constante ($f_r \approx 590$ Hz). L'analyse XPS a permis de montrer que la couche de passivation est stable, une fois formée. Donc on peut penser que cette diminution de la résistance d'interface est due à la formation de la phase ternaire Li_2CuSn qui permet à l'électrode de devenir moins résistive. La formation de cette phase pourrait donc faciliter la formation de la phase Li_7Sn_2 dans la région R3.

II-2-3-4- La région R3

Les diagrammes d'impédance enregistrés dans la région R3 présentent la même forme que précédemment (figure IV.20).

La région R3 correspond à la formation de Li_7Sn_2 par une réaction de déplacement entre Li_2CuSn et le lithium avec extrusion des atomes de Cu (réaction III.6). La résistance d'interface correspondant à l'arc de cercle s'étalant du domaine HF au domaine BF diminue entre x = 10 Li et x = 12 Li. Le potentiel diminue dans cet intervalle qui peut être considéré comme une région de transition entre les régions 2 et 3 (figure IV.17). A partir de x = 12 Li la surface augmente jusqu'à la fin de la décharge, notamment après x = 18 Li indiquant que la résistance associée au transfert de charge augmente aussi.

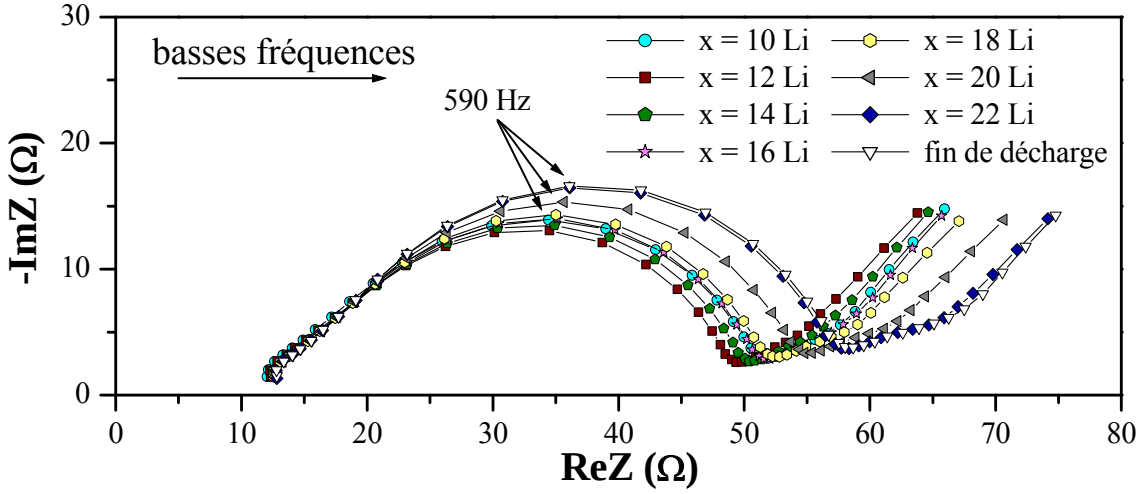


Figure IV.20. Evolution des diagrammes d'impédance enregistrés dans la région R3.

II-3- Conclusion

La combinaison de deux spectroscopies (XPS et EIS) a été essentielle dans la compréhension de l'irréversibilité observée au début de la première décharge avec les phases

intermétalliques à base d'étain obtenues par voie céramique. En effet, cette irréversibilité est due à la formation d'une couche de passivation autour des particules intermétalliques et de l'additif carboné. Cette couche est principalement constituée de Li_2CO_3 et LiF et reste stable lors des cycles électrochimiques. Elle est associée à une diminution du potentiel qui permet d'amorcer la réaction de déplacement pour Ni_3Sn_4, mais pas pour Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT, ce qui explique les médiocres performances électrochimiques de ces deux phases.

La diminution de la taille des particules intermétalliques devrait en principe améliorer les performances électrochimiques, grâce à l'augmentation de la surface spécifique favorisant la réactivité avec le lithium. Toutefois, l'étude de l'interface électrode/électrolyte montre que la décomposition de l'électrolyte en début de décharge pourrait être un problème majeur pour les nanoparticules. C'est cet aspect qui est brièvement abordé dans cette dernière partie.

III- Influence de la taille des particules

Cette étude concerne l'influence de la taille des particules sur les performances électrochimiques, les mécanismes réactionnels et les phénomènes interfaciaux de différentes phases obtenues par mécanosynthèse : Ni_3Sn, Ni_3Sn_2, $Ni_{3,5}Sn_4$ et $CoSn_2$. Les matériaux sont plus ou moins bien cristallisés et se présentent sous forme d'agglomérats de très petites particules, de l'ordre du µm pour les agglomérats (cf. chapitre II).

III-1- Phases nanostructurées du système Ni-Sn

III-1-1- Ni_3Sn et Ni_3Sn_2

Les courbes de potentiel U(x) des cellules de type Swagelok™, utilisant comme électrodes positives les phases Ni_3Sn et Ni_3Sn_2 obtenues par mécanosynthèse, ainsi que les courbes de dérivée -dx/dU sont représentées à la figure IV.21. La vitesse de réaction, constante pour les processus de décharge et de charge, est de 1 Li en 20 heures (C/20). On rappelle que la caractérisation de ces phases a montré que Ni_3Sn se présente comme un mélange des phases Ni_3Sn BT et HT et que Ni_3Sn_2 est composé essentiellement de la phase haute température Ni_3Sn_2 HT mais présente une faible quantité d'impuretés de type SnO_2.

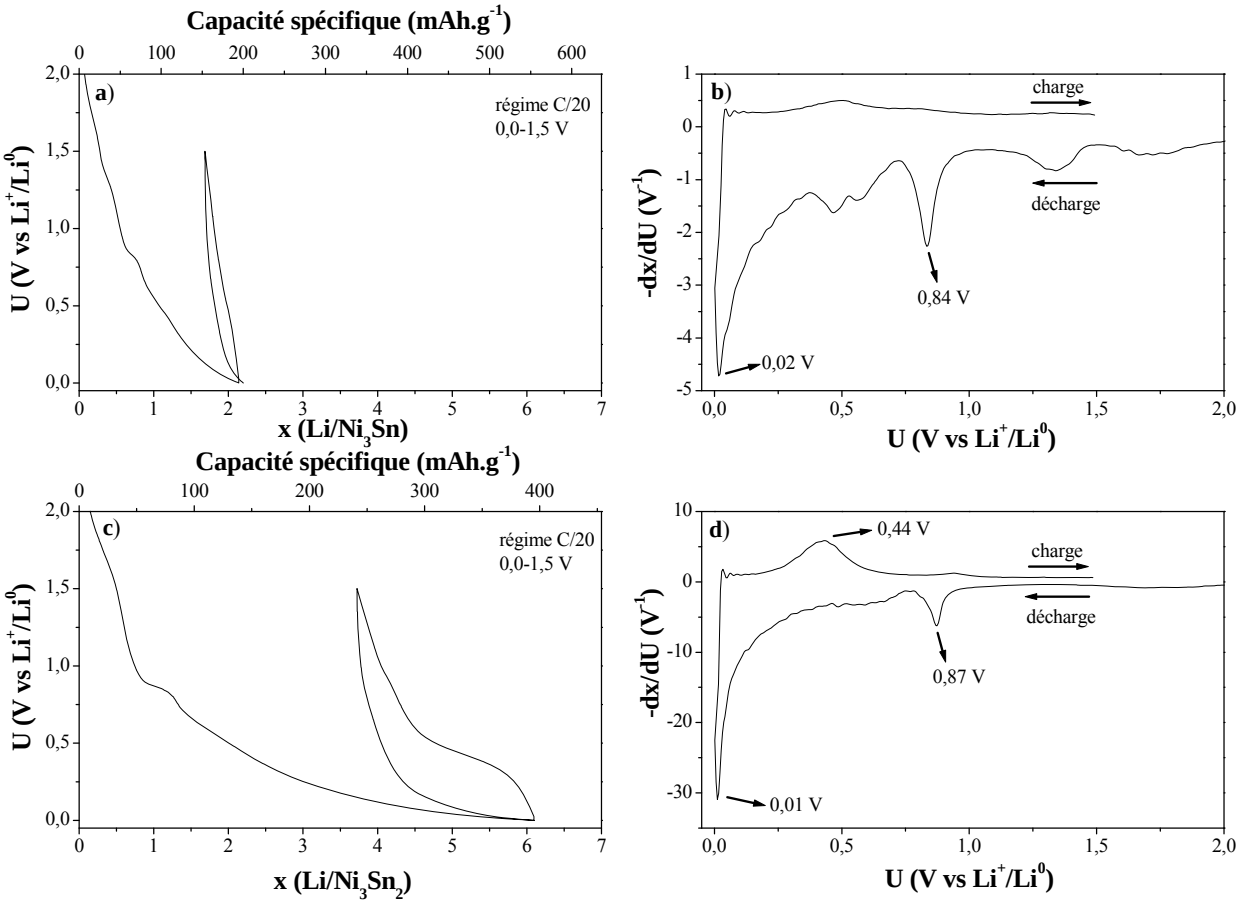


Figure IV.21. **a)** Courbe de potentiel U(x) en mode galvanostatique d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase Ni_3Sn, **b)** courbe de dérivée -dx/dU pour le premier cycle, **c)** courbe de potentiel U(x) en mode galvanostatique d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase Ni_3Sn_2 et **d)** courbe de dérivée -dx/dU pour le premier cycle

La comparaison entre les courbes de potentiel des phases obtenues par mécanosynthèse (figure IV.21.a) et par voie céramique (figure III.19.a) montre peu de différences pour Ni_3Sn, excepté un épaulement à 1,2-1,5 V ($x < 0,5$ Li) qui peut être attribué à la réduction de SnO_2. On retrouve ensuite le plateau à 0,84 V ($x \approx 0,7$ Li) caractéristique de la passivation des particules de l'additif carboné, puis la diminution de potentiel jusqu'à la fin de décharge ($x = 2,1$ Li) qui est associée à la formation de la couche de passivation à la surface des particules intermétalliques. La capacité spécifique de la première décharge est de 191 $mAh.g^{-1}$, valeur légèrement supérieure à celle de la phase obtenue par voie céramique (128 $mAh.g^{-1}$), mais la capacité réversible n'est que de 41 $mAh.g^{-1}$.

Pour Ni_3Sn_2, les courbes de potentiel sont très différentes pour les deux types de synthèse (figures III.20.b et IV.21.c). Tout d'abord, on a aussi un épaulement à environ 1,5 V

(x < 0,7 Li) pour la phase obtenue par mécanosynthèse qui est dû à la réduction de SnO_2. On retrouve ensuite le plateau à 0,87V (x ≈ 1 Li) résultant de la passivation des particules de l'additif carboné et la diminution de potentiel jusqu'à la fin de décharge qui est obtenue pour x = 6,1 Li. Cette valeur est supérieure à celle de la phase obtenue par voie céramique (2 Li) et correspond à une capacité spécifique de 395 $mAh.g^{-1}$. Il en est de même pour la capacité réversible qui est de 155 $mAh.g^{-1}$ au lieu de 28 $mAhg^{-1}$.

Pour les deux phases, la diminution du potentiel électrochimique en début de première décharge est associée à la formation d'une couche de passivation à la surface des particules intermétalliques. Dans le cas des nanoparticules, la surface spécifique est plus importante et la formation de cette couche nécessite plus de lithium que pour les composés obtenus par voie céramique. Ainsi, la taille des particules, ou plus précisément leur surface spécifique, a une importance considérable sur le mécanisme de dégradation de l'électrolyte en début de décharge.

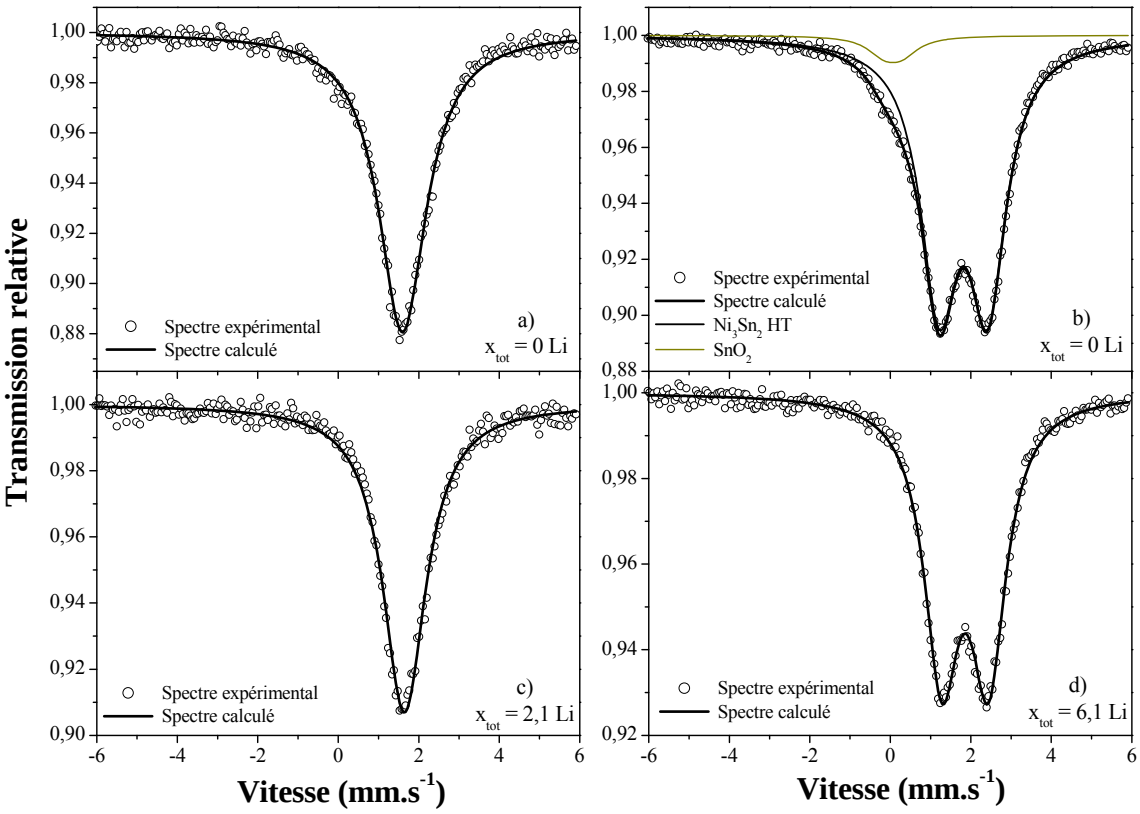


Figure IV.22. Spectres Mössbauer enregistrés à température ambiante de **a)** Ni_3Sn, **b)** Ni_3Sn_2 HT obtenus par mécanosynthèse, **c)** et **d)** des électrodes respectives en fin de première décharge.

Ainsi, comme pour les particules de taille micrométrique, il ne semble pas que le lithium réagisse notablement avec les particules nanométriques des phases pauvres en étain du système Ni-Sn. La spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn a été utilisée pour vérifier cette hypothèse. Pour les deux matériaux, les spectres sont similaires en début et fin de première décharge (figure IV.22) et les valeurs des paramètres hyperfins sont identiques (tableau IV.5). La seule différence observée est la disparition de l'impureté SnO_2 pour l'électrode à base de Ni_3Sn_2 (figure IV.22.d). Il n'y a donc pas de réaction du lithium avec les nanoparticules intermétalliques et apparition d'une nouvelle phase de type Li_xSn.

Echantillon	Phase	Site	δ (mm.s^{-1})	Δ (mm.s^{-1})	2Γ (mm.s^{-1})	C.R. (%)	χ^2
a) (x_{tot} = 0 Li)	Ni_3Sn	Sn : 2c	1,51 (3)	/	1,44 (5)	100	1,13
c) (x_{tot} = 2,1 Li)		Sn : 2c	1,55 (4)	/	1,30 (5)	100	1,20
b) (x_{tot} = 0 Li)	Ni_3Sn_2 HT	Sn : 2c	1,73 (3)	1,21 (3)	1,12 (4)	94,5	1,22
		SnO_2	-0,03 (6)	0,45 (10)	0,98 (3)	5,5	
d) (x_{tot} = 6,1 Li)		Sn : 2c	1,76 (3)	1,16 (4)	1,06 (4)	100	1,07

Tableau IV.6. Paramètres Mössbauer de ^{119}Sn des phases Ni_3Sn et Ni_3Sn_2 HT obtenues par mécanosynthèse et des électrodes en fin de première décharge : déplacement isomérique relatif à $BaSnO_3$ (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur de raie à mi-hauteur (2Γ), contribution relative (C.R.) et contrôle de la qualité des ajustements (χ^2).

Ces résultats confirment que l'irréversibilité des mécanismes électrochimiques pour l'électrode à base de nanoparticules de Ni_3Sn est due à l'absence de réaction du lithium avec ces particules. Le même type d'irréversibilité serait attendu pour Ni_3Sn_2 mais on observe un mécanisme réversible sur plus de 2 Li. Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer ce phénomène :

- ✓ dissolution partielle de la couche de passivation ;
- ✓ insertion interfaciale (joints de grain) ;
- ✓ réaction du lithium avec β-Sn résultant de la réduction de SnO_2 ;
- ✓ formation d'une faible quantité de Li_7Sn_2 ;
- ✓ instabilité de Li_7Sn_2 en fin de décharge conduisant à une reformation de Ni_3Sn_2.

A ce stade de l'étude il n'a pas été possible de conclure.

En conclusion, les électrodes à base de Ni_3Sn et Ni_3Sn_2 nanostructurés possèdent une capacité irréversible importante, associée à la grande surface spécifique des nanoparticules

intermétalliques dont l'origine est la décomposition de l'électrolyte. Toutefois, l'électrode Ni_3Sn_2 montre une capacité réversible, qui n'apparaissait pas pour la phase obtenue par voie céramique.

III-1-2- $Ni_{3,5}Sn_4$

La courbe de potentiel U(x) en mode galvanostatique d'une cellule de type Swagelok™, utilisant comme électrode positive la phase $Ni_{3,5}Sn_4$ obtenue par mécanosynthèse, ainsi que la courbe de dérivée -dx/dU sont représentées sur la figure IV.23. La vitesse de réaction, constante pour les processus de décharge et charge, est de 1 Li en 20 heures (C/20).

La courbe de première décharge est très différente de celle obtenue avec la phase synthétisée par voie céramique (figure III.2.a) puisqu'elle ne présente pas de plateau à bas potentiel même si un pic de réduction peut être observé à 0,01 V (figure IV.23.b). Le potentiel diminue progressivement sur toute la décharge avec des changements de pente qui indiquent l'existence de différents mécanismes. Le seul point commun est le plateau (x ≈ 2Li) qui correspond au pic de réduction à 0,90 V (figure IV.23.b) résultant de la passivation des particules de carbone par dégradation de l'électrolyte.

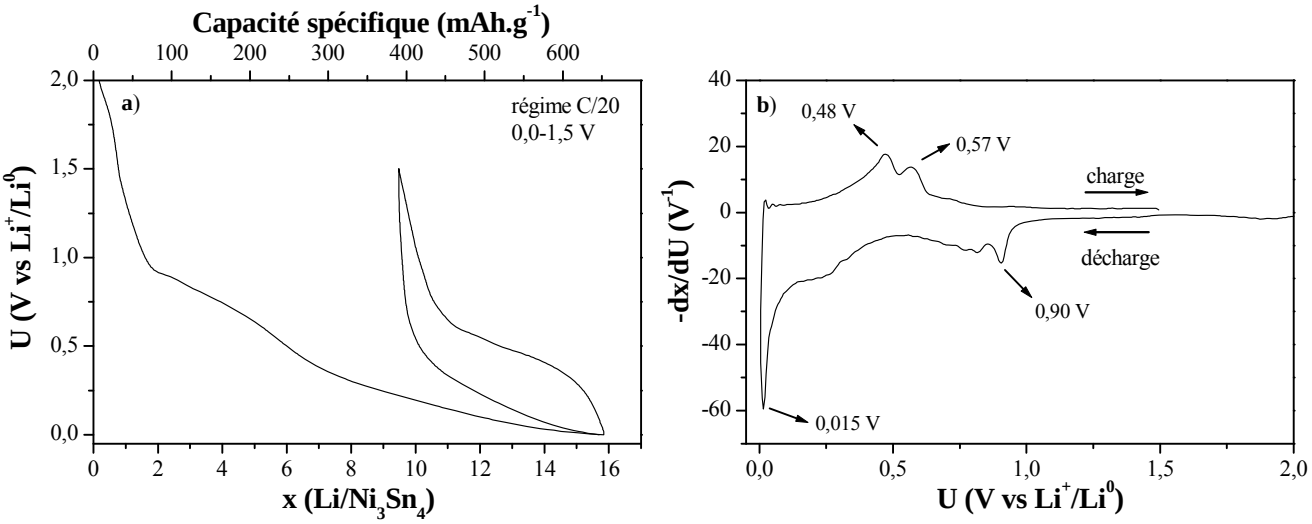


Figure IV.23. a) Courbe de potentiel U(x) en mode galvanostatique d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive la phase $Ni_{3,5}Sn_4$ obtenue par mécanosynthèse et **b)** courbe de dérivée -dx/dU pour le premier cycle.

La fin de première décharge est obtenue pour x = 15,8 Li, ce qui correspond à une capacité spécifique de première décharge de 651 mAh.g^{-1} (5477 mAh.cm^{-3}), plus importante que pour la phase obtenue par voie céramique (515 mAh.g^{-1}). L'électrode en fin de première décharge a été caractérisée par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn. Le spectre est similaire à celui du matériau de départ (figure IV.24.b) et les différences observées pour les paramètres hyperfins sont peu significatives, sauf la largeur de raie qui a diminué durant la lithiation (tableau IV.7). Ces résultats suggèrent l'absence de transformation de $Ni_{3,5}Sn_4$ en Li_7Sn_2.

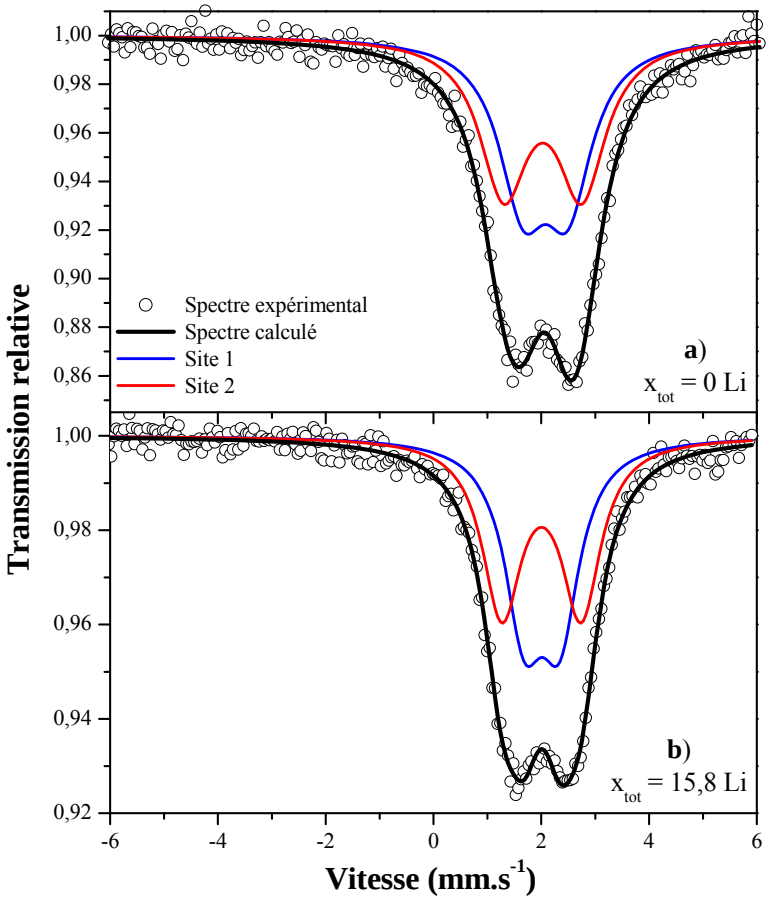


Figure IV.24. Spectres Mössbauer enregistrés à température ambiante de **a)** $Ni_{3,5}Sn_4$ obtenu par mécanosynthèse et **b)** de l'électrode en fin de première décharge.

Le potentiel caractéristique de la première charge est similaire à celui de la phase obtenue par voie céramique et suggère le même type de réaction (Li_7Sn_2/Ni_3Sn_4) bien que Li_7Sn_2 n'ait pas été mis en évidence en fin de décharge. On peut juste remarquer qu'il existe ici deux pics d'oxydation à 0,48 et 0,57 V (figure IV.23.b). La délithiation s'effectue avec extraction de 6,4 Li, ce qui correspond à une capacité réversible de 264 mAh.g^{-1} (2209 mAh.cm^{-3}), similaire à celle de la phase obtenue par voie céramique (284 mAh.g^{-1}). Toutefois

la capacité irréversible est très importante (387 mAh.g^{-1}) : près de 10 Li sont perdus durant la première décharge.

Echantillon	Site	δ (mm.s^{-1})	Δ (mm.s^{-1})	2Γ (mm.s^{-1})	C.R. (%)	χ^2
a) (x_{tot} = 0 Li)	Sn(1) : 4i	1,98 (5)	0,84 (6)	1,06 (5)	50	1,18
	Sn(2) : 4i	1,95 (5)	1,44 (7)		50	
b) (x_{tot} = 15,8 Li)	Sn(1) : 4i	1,92 (4)	0,66 (4)	0,88 (5)	50	1,11
	Sn(2) : 4i	1,91 (4)	1,47 (4)		50	

Tableau IV.7. Paramètres Mössbauer de la phase $Ni_{3,5}Sn_4$ obtenue par mécanosynthèse et de l'électrode en fin de première décharge : déplacement isomérique relatif à $BaSnO_3$ (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur de raie à mi-hauteur (2Γ), contribution relative (C.R.) et contrôle de la qualité des ajustements (χ^2).

Comme pour Ni_3Sn_2 nanostructuré, ces résultats préliminaires semblent indiquer que la première décharge n'est pas le siège d'une réaction de conversion conduisant à la formation d'un alliage Li_xSn, mais aurait une autre origine, telle que la formation d'une couche de passivation à la surface des nanoparticules $Ni_{3,5}Sn_4$. Cependant, une telle hypothèse ne pourrait expliquer la réversibilité partielle du mécanisme et une étude plus approfondie s'avère indispensable.

III-2- Composé nanostructuré $CoSn_2$

La courbe de potentiel U(x) en mode galvanostatique d'une cellule de type Swagelok™, utilisant comme électrode positive le composé $CoSn_2$ obtenu par mécanosynthèse, ainsi que la courbe de dérivée -dx/dU sont représentées sur la figure IV.25. La vitesse de réaction, constante pour les processus de décharge et de charge, est de 1 Li en 10 heures (C/10).

La courbe de potentiel U(x) présente les mêmes caractéristiques que celles du composé obtenu par voie céramique (figure III.22.a), sauf pour la première décharge qui, comme pour les phases précédentes, décroît continûment et ne présente pas de plateau (figure IV.25.a). Cette allure du potentiel de première décharge semble donc caractéristique des nanoparticules intermétalliques. On observe aussi un plateau biphasique à 0,76V

correspondant à la formation d'une couche de passivation à la surface des particules de l'additif carboné.

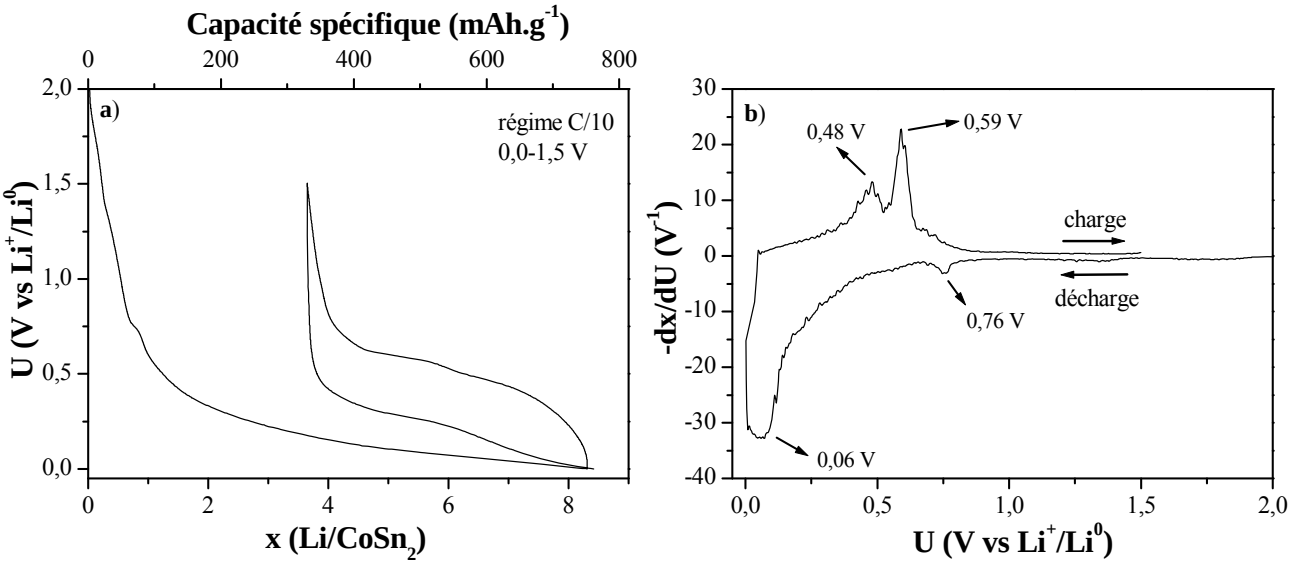


Figure IV.25. a) Courbe de potentiel U(x) en mode galvanostatique d'une cellule de type Swagelok™ utilisant comme électrode positive le composé $CoSn_2$ obtenu par mécanosynthèse et **b)** courbe de dérivée -dx/dU pour le premier cycle.

La fin de décharge est obtenue pour x = 8,3 Li, ce qui correspond à une capacité spécifique de 751 $mAh.g^{-1}$ (6691 $mAh.cm^{-3}$) proche de la valeur obtenue pour le composé synthétisé par voie céramique.

La courbe de première charge est similaire à celle du composé obtenu par voie céramique. En particulier, on retrouve les mêmes valeurs de potentiel pour les deux pics d'oxydation. Ici aussi, la similitude des courbes de potentiel suggère des mécanismes de délithiation identiques (transformation $Li_7Sn_2/CoSn_2$). Cette charge concerne 4,6 Li, ce qui correspond à une capacité spécifique de 421 $mAh.g^{-1}$ (3751 $mAh.cm^{-3}$), inférieure à celle du composé obtenu par voie céramique (470 $mAh.g^{-1}$). La capacité irréversible est donc supérieure (330 $mAh.g^{-1}$/281 $mAh.g^{-1}$), indiquant que le nombre de lithium impliqué dans la formation de la couche de passivation est plus important pour la phase obtenue par mécanosynthèse.

La figure IV.26 représente les spectres Mössbauer de ^{119}Sn du matériau de départ (contenant $CoSn_2$ et une faible quantité de CoSn) et de l'électrode en fin de première décharge. Ce dernier spectre présente deux pics symétriques et a été traité avec un seul doublet. Il a donc été impossible de le traiter en tenant compte de la contribution de CoSn

comme pour le matériau de départ. Ceci peut paraître étonnant car CoSn est un composé électrochimiquement inactif [186], comme la plupart des phases intermétalliques à base d'étain riches en métal de transition [82,100]. Ce résultat suggère que CoSn a été transformé lors de la première décharge.

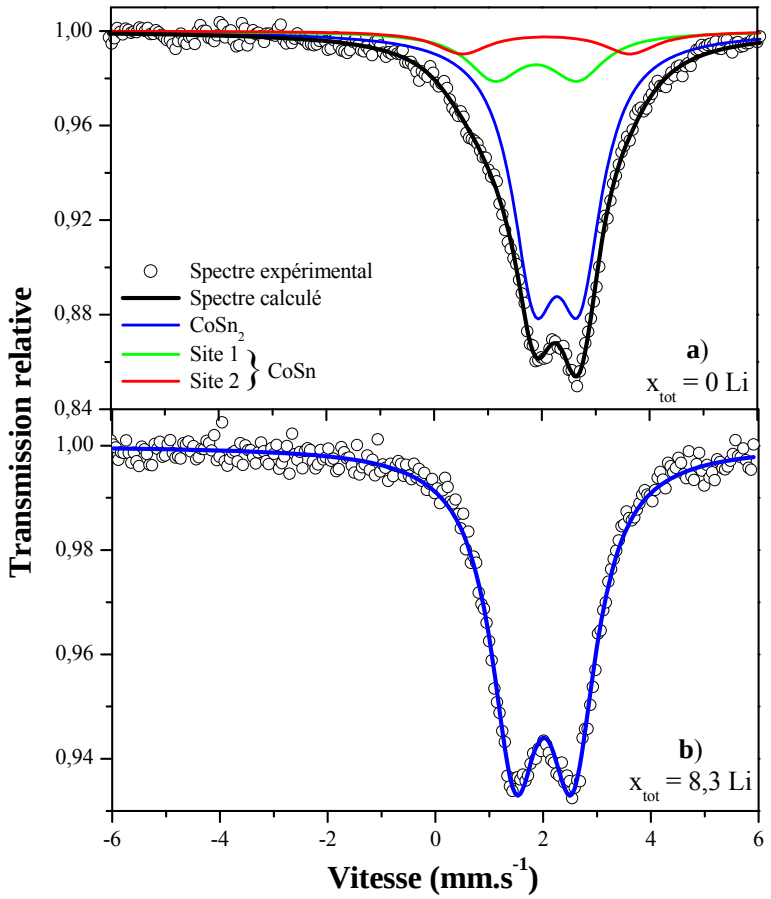


Figure IV.26. Spectres Mössbauer enregistrés à température ambiante de **a)** $CoSn_2$ obtenu par mécanosynthèse et **b)** de l'électrode en fin de première décharge.

De plus, les paramètres hyperfins obtenus pour le spectre de l'électrode en fin de première décharge sont très différents des valeurs de $CoSn_2$ (tableau IV.8). Contrairement aux phases Ni-Sn il y aurait donc transformation du composé de départ. On peut remarquer que le déplacement isomérique est plus faible, ce qui indique une augmentation du nombre d'électrons 5p de l'étain qui pourrait résulter du transfert électronique des atomes de lithium vers les atomes de cobalt et/ou d'étain. Cette valeur est proche de la valeur moyenne obtenue pour Li_7Sn_2 mais l'éclatement quadripolaire est différent (tableau I.3). On doit donc exclure la formation de cette phase qui apparaît lors de la réaction du lithium avec le composé obtenu par voie céramique. Il pourrait s'agir d'une phase métastable du type Li_xCoSn_2.

Echantillon	Phase	Site	δ (mm.s^{-1})	Δ (mm.s^{-1})	2Γ (mm.s^{-1})	C.R. (%)	χ^2
a) (x_{tot} = 0 Li)	$CoSn_2$	Sn : 8h	2,18 (4)	0,84 (4)	1,05 (5)	73	1,10
	CoSn	Sn(1): 1a	1,79 (3)	1,54 (3)	1,21 (10)	18	
		Sn(2): 2d	1,98 (3)	3,11 (4)		9	
b) (x_{tot} = 8,3 Li)	Li_xCoSn_2	Sn : 8h	1,92 (3)	1,07 (3)	1,07 (4)	100	1,25

Tableau IV.8. Paramètres Mössbauer du composé $CoSn_2$ obtenu par mécanosynthèse et de l'électrode en fin de première décharge : déplacement isomérique relatif à $BaSnO_3$ (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur de raie à mi-hauteur (2Γ), contribution relative (C.R.) et contrôle de la qualité des ajustements (χ^2).

Ces résultats préliminaires obtenus sur les nanoparticules intermétalliques de l'étain montrent des résultats surprenants pour la première décharge. Les mécanismes électrochimiques semblent différents de ceux mis en évidence pour les phases obtenues par voie céramique. Des études antérieures concernant des nanoparticules obtenues par mécanosynthèse ont montré que le lithium réagissait réversiblement et préférentiellement aux joints de grain [102,257]. Des expériences supplémentaires sont donc nécessaires pour approfondir la compréhension de ces mécanismes qui impliquent l'interface électrode/électrolyte.

IV- Conclusion

L'étude XPS et EIS des phénomènes d'interface électrode/électrolyte, pour les phases intermétalliques Ni_3Sn_4 et η-Cu_6Sn_5 obtenues par voie céramique, a permis de déterminer l'origine de l'irréversibilité lors du premier cycle électrochimique. Cette irréversibilité provient de la formation, au début de la première décharge (région R1), d'une couche de passivation sur l'additif carboné et les particules intermétalliques. Cette couche croît et recouvre l'ensemble des particules tout au long de la première partie de la décharge où aucune réaction entre le lithium et les phases intermétalliques n'est observée. Ensuite, elle reste stable au cours du processus électrochimique ; en particulier il n'y a pas de dissolution durant la charge. Ainsi, le lithium nécessaire à la formation de cette couche n'est pas restitué et le phénomène est irréversible.

L'analyse des niveaux de cœur et des bandes de valence obtenus par XPS a montré que la couche de passivation est principalement formée de Li_2CO_3 et de LiF. Les mesures *in*

situ EIS indiquent que la composition chimique de cette couche est homogène et qu'elle semble améliorer le transfert de charge entre l'électrolyte et les particules intermétalliques. La diminution de potentiel de l'électrode qui accompagne la décomposition de l'électrolyte permet d'amorcer la réaction de déplacement qui transforme les particules intermétalliques en nanoparticules métalliques et en Li_7Sn_2. Cette réaction se produit à un potentiel très faible, typiquement inférieur à 0,1 V, inférieur au potentiel normalement attendu par ce type de réaction, typiquement supérieur à 0,4 V. Cette différence pourrait s'expliquer par des effets de surface provoquant l'existence d'une barrière de potentiel ou la courbure des bandes d'énergie près de la surface.

Les médiocres performances électrochimiques de Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT obtenus par voie céramique, sont dues à l'absence de réaction de déplacement. La première décharge se réduit à la formation et à la croissance de la couche de passivation, qui est un phénomène irréversible. La diminution de potentiel de l'électrode, associée à cette formation, est limitée à 0 V et ne permet pas d'amorcer la transformation des particules intermétalliques en composite Li_7Sn_2/métal. L'origine d'un tel blocage pourrait être l'augmentation de l'énergie de cohésion des phases intermétalliques riches en métal.

Une étude préliminaire des phases nanostructurées obtenues par mécanosynthèse (Ni_3Sn, Ni_3Sn_2, $Ni_{3,5}Sn_4$ et $CoSn_2$), a montré que le potentiel de l'électrode diminue tout au long de la première décharge et ne présente pas de plateau typique des réactions biphasiques. Bien que la capacité de première décharge soit en général supérieure à celle obtenue pour des particules micrométriques, la perte de capacité irréversible en début de première décharge ne permet pas d'améliorer les performances électrochimiques. Cette irréversibilité provient certainement de la formation d'une couche de passivation sur les nanoparticules intermétalliques dont la surface spécifique est bien supérieure à celle des particules obtenues par voie céramique. L'augmentation de la surface de réactivité des particules intermétalliques avec le lithium, qui devrait améliorer les performances électrochimiques des électrodes conduit aussi à une décomposition plus importante de l'électrolyte qui réduit notablement la capacité réversible. Toutefois, il n'a pas été possible de caractériser précisément les produits obtenus en fin de première décharge et des études complémentaires sont nécessaires pour comprendre les phénomènes associés à l'utilisation de nanoparticules intermétalliques à base d'étain dans les électrodes.

Conclusion Générale

Ce travail s'inscrit dans le cadre d'une recherche de nouveaux matériaux d'électrode négative à bas potentiel pour batteries *Li-ion.*

Dans un premier temps, nous avons analysé les données bibliographiques concernant les matériaux pouvant remplacer le carbone afin d'obtenir de meilleures performances électrochimiques. Notre attention s'est portée sur certaines phases intermétalliques de l'étain qui ont fait l'objet d'études dès la fin des années 1990. Mais c'est surtout la commercialisation de la batterie *Nexelion*™ par Sony Corporation en 2005 qui a montré l'intérêt de tels matériaux face au carbone. On sait que l'étain peut former de nombreuses phases intermétalliques avec les métaux de transition mais l'étude des résultats publiés suggère que seules les phases intermétalliques riches en étain réagissent avec le lithium par le biais de réactions de conversion, conduisant à la formation directe de phases riches en lithium Li_xSn et à la ségrégation du métal de transition. Ce dernier, inactif électrochimiquement, joue le rôle de "matrice tampon" amortissant l'expansion volumique lors de la formation de la phase lithiée, atténuant ainsi la dégradation de l'électrode au cours du cyclage.

Les performances publiées sont assez disparates et les interprétations des mécanismes réactionnels très ambiguës, voir contradictoires. Par exemple, de nombreux auteurs reportent la formation de la phase $Li_{22}Sn_5$ en fin de décharge, ce qui conditionne l'évaluation des performances optimales. Cependant, des études plus récentes ont montré qu'il s'agissait d'une phase plus pauvre en étain et que la capacité théorique s'en trouvait ainsi diminuée. Les difficultés d'analyse sont en fait liées à la nature nanostructurée et/ou amorphe des particules constituant l'électrode ou apparaissant au cours du processus électrochimique.

L'amélioration des performances électrochimiques des phases intermétalliques à base d'étain passe donc par une meilleure compréhension des mécanismes réactionnels. Dans ce but il a été nécessaire de combiner différentes techniques de caractérisation, sensibles à l'environnement local des atomes, et de proposer une analyse des résultats expérimentaux cohérente avec l'ensemble de ces données.

Le choix des phases intermétalliques étudiées dans cette thèse a été réalisé à partir de l'étude bibliographique et des résultats obtenus au laboratoire. Nous avons considéré les phases du système binaire Ni-Sn (Ni_3Sn, Ni_3Sn_2 et Ni_3Sn_4) afin d'évaluer l'influence de la teneur en étain, le composé riche en étain $CoSn_2$ afin d'analyser l'effet du métal de transition

en particulier par rapport à Ni_3Sn_4, les deux phases allotropiques de Cu_6Sn_5 qui présentent un mécanisme original et la phase $NbSn_2$ qui contient un métal de transition de la période 5.

L'analyse détaillée des systèmes binaires et des structures reportés dans la littérature, a été effectuée pour déterminer les conditions de synthèse et les environnements des différents types d'atomes. Ce dernier aspect a été nécessaire pour l'analyse des données expérimentales. Trois voies de synthèse ont été employées, afin d'optimiser la pureté ou la texture des matériaux. La synthèse en nacelle, sous atmosphère contrôlée, s'est avérée plus intéressante que la synthèse en tube de silice, avec la production en un temps réduit de particules intermétalliques pures et bien cristallisées de taille micrométrique. La mécanosynthèse a été utilisée pour obtenir des nanoparticules agglomérées.

La pureté des matériaux et la structure ont été contrôlées par DRX, ainsi que la morphologie (taille, agglomérats, etc.) qui a aussi été analysée par MEB et HRTEM. La structure électronique locale a été étudiée par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn et pour Ni_3Sn_4 et η-Cu_6Sn_5 par XPS. En dehors des propriétés électroniques qui n'ont pas été discutées dans de ce travail, cette caractérisation a été utilisée pour identifier les phases durant les processus électrochimiques. Les signatures magnétiques de $CoSn_2$ et Ni_3Sn_4 ont aussi été déterminées par SQUID. Enfin, des caractérisations de surface (XPS et CEMS) ont montré l'existence d'une faible couche de SnO_2 à l'extrême surface des phases synthétisées.

L'analyse des courbes de potentiel a mis en évidence plusieurs régions, en fonction de la quantité de lithium, où se déroulent différents types de réactions. Lors de la première décharge on peut distinguer deux régions pour Ni_3Sn_4, $CoSn_2$ et $NbSn_2$. Tout d'abord la région R1 qui est caractérisée par un plateau attribué à la passivation des particules de l'additif carboné et par une diminution continue de potentiel associée à un grand nombre de lithium (1-4 Li). Aucune modification des phases intermétalliques n'est observée dans cette région. Puis c'est la région R2 qui est formée d'un plateau biphasique qui se termine à la fin de la première décharge. La DRX a montré que la phase intermétallique s'est transformée en une phase Li_xSn, riche en lithium. La composition de cette phase a été déterminée par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn. Il s'agit de Li_7Sn_2 et non de $Li_{22}Sn_5$, comme reporté dans de nombreuses publications. L'existence de nanoparticules métalliques de taille moyenne constante a été mise en évidence à partir des mesures magnétiques. A la fin de la décharge, l'électrode est donc constituée de nanoparticules métalliques (Ni, Co ou Nb) et de Li_7Sn_2. Il est intéressant de noter que l'utilisation combinée de la spectrométrie Mössbauer et des

mesures magnétiques a permis de quantifier les espèces chimiques présentes dans les électrodes, du point de vue de l'étain et du métal.

Pour les deux phases allotropiques de Cu_6Sn_5, on distingue lors de la première décharge deux régions R2 et R3 après la région R1 correspondant à deux plateaux biphasiques de potentiels différents. Ces plateaux sont caractéristiques de deux réactions impliquant la phase ternaire Li_2CuSn. Enfin, pour les phases pauvres en étain, telles que Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT, la courbe de potentiel décroit jusqu'en fin de décharge, et la première décharge peut être assimilée à une seule région R1 où aucune formation de phase Li_xSn n'est observée.

La première décharge apparaît donc comme une étape essentielle de restructuration de l'électrode, conduisant au matériau réellement impliqué dans les cycles électrochimiques.

L'interprétation de la charge est plus délicate. Pour toutes les phases intermétalliques riches en étain qui se transforment en composite métal/Li_7Sn_2, on observe une réaction du métal avec l'étain lors de la délithiation. La XPS suggère que la délithiation conduit à un appauvrissement en lithium de la surface des particules Li_7Sn_2. C'est avec cette couche superficielle riche en étain que le métal réagit pour reformer des particules intermétalliques dont la composition est proche de celle du matériau de départ. Toutefois, les environnements locaux sont différents et les produits obtenus en fin de charge sont nanostructurés et/ou amorphes, pouvant contenir une faible quantité de lithium.

Les cycles de décharge/charge suivants s'effectuent de manière quasi-réversible entre les phases obtenues en fin de première décharge et en fin de première charge, avec une phase intermédiaire Li_2CuSn dans le cas de Cu_6Sn_5.

La compréhension des mécanismes réactionnels a permis d'analyser les performances électrochimiques des électrodes. Les capacités massiques importantes obtenues lors de la première décharge (> 500 $mAh.g^{-1}$) sont dues à la quantité importante de lithium nécessaire à la formation de Li_7Sn_2. La densité de ces matériaux leur confère des capacités volumiques plus de cinq fois supérieures à celle du graphite. Les meilleurs matériaux ($CoSn_2$ et $NbSn_2$) présentent des tenues en cyclage intéressantes, de l'ordre de 300 $mAh.g^{-1}$. Toutefois, les performances sont limitées par l'irréversibilité de la région R1.

L'étude XPS et EIS des phénomènes d'interface électrode/électrolyte pour les phases intermétalliques Ni_3Sn_4 et η-Cu_6Sn_5 a montré que cette irréversibilité de R1 provient de la formation au début de la première décharge d'une couche de passivation sur l'additif carboné et surtout sur les particules intermétalliques. Cette couche de passivation assez homogène résulte de la décomposition de l'électrolyte ; elle est principalement formée de Li_2CO_3 et de

LiF. Elle croît, et recouvre l'ensemble des particules tout au long de la première partie de la décharge où aucune réaction entre le lithium et les phases intermétalliques n'est observée. Ensuite, elle reste stable au cours du processus électrochimique. Ainsi, le lithium nécessaire à la formation de cette couche n'est pas restitué et le phénomène est irréversible. La diminution de potentiel de l'électrode qui accompagne la décomposition de l'électrolyte permet d'amorcer la réaction de restructuration qui transforme les particules intermétalliques en nanoparticules métalliques et en Li_7Sn_2. Cette réaction se produit à un potentiel plus faible que le potentiel théorique, en raison d'effets de surface. C'est un phénomène commun à de nombreuses phases intermétalliques, dont les phases de l'antimoine.

Les médiocres performances électrochimiques de Ni_3Sn BT et Ni_3Sn_2 BT sont dues à l'absence de restructuration durant la première décharge qui est réduite à la formation irréversible de la couche de passivation. La diminution de potentiel de l'électrode associée à cette formation, ne permet pas d'amorcer la transformation des particules intermétalliques en composite Li_7Sn_2/métal. L'origine d'un tel blocage pourrait être l'augmentation de l'énergie de cohésion des phases intermétalliques riches en métal.

Une étude préliminaire des phases nanostructurées, obtenues par mécanosynthèse (Ni_3Sn, Ni_3Sn_2, $Ni_{3,5}Sn_4$ et $CoSn_2$), a montré que le potentiel de l'électrode diminue tout au long de la première décharge et ne présente pas de plateau typique des réactions biphasiques. La perte de capacité irréversible en début de première décharge, due à la décomposition de l'électrolyte, ne permet pas d'améliorer les performances électrochimiques. L'augmentation de la surface de réactivité des particules intermétalliques avec le lithium, qui devrait améliorer les performances électrochimiques des électrodes, conduit aussi à une décomposition plus importante de l'électrolyte qui réduit notablement la capacité réversible.

Toutefois, il n'a pas été possible de caractériser précisément les produits obtenus lors des réactions électrochimiques du lithium avec les nanomatériaux, dans le cadre de ce travail et des études complémentaires sont nécessaires. Plusieurs voies d'investigation pourraient être envisagées :

- ✓ tout d'abord, il est nécessaire d'approfondir l'étude fondamentale des mécanismes réactionnels à l'interface électrode/électrolyte pour les matériaux nanostructurés ;
- ✓ la compréhension de ces mécanismes pourrait conduire à l'amélioration de la texture et de la morphologie des particules, par des méthodes de synthèses appropriées ;
- ✓ enfin, il faudrait développer une nouvelle méthode d'élaboration des électrodes qui minimiserait les phénomènes d'interface, responsables de l'irréversibilité de ces matériaux. L'utilisation d'un autre électrolyte pourrait être aussi envisagée.

Annexes

LES DIFFÉRENTES TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

A-1- Les mesures électrochimiques....271
A-1-1- Dispositifs expérimentaux....271
A-1-2- Nature des tests électrochimiques....272
A-1-2-1- Le mode galvanostatique....272
A-1-2-2- Le mode potentiodynamique....273
A-1-2-3- La spectroscopie d'impédance électrochimique....278
A-2- La spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn....282
A-2-1- L'effet Mössbauer....282
A-2-1-1- Le phénomène de recul....282
A-2-1-2- Les largeurs spectrales....283
A-2-2- Dispositifs expérimentaux....284
A-2-2-1- L'appareillage....284
A-2-2-2- Les isotopes et les sources....286
A-2-3- Structure fine des spectres....287
A-2-3-1- Le déplacement isomérique....288
A-2-3-2- L'éclatement quadripolaire....289
A-2-3-3- L'interaction magnétique....291
A-3- La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS)....292
A-3-1- Principe....292
A-3-2- Dispositif expérimental....293
A-4- Les mesures magnétiques....294
A-4-1- Rappels sur le magnétisme....294
A-4-2- Dispositif expérimental....295
A-4-3- Modélisation des courbes ZFC/FC....295

A-1- Les mesures électrochimiques

A-1-1- Dispositifs expérimentaux

Les tests électrochimiques ont été effectués sur un système d'enregistrement automatique multicanaux de type Mac Pile (Biologic S.A., Claix, France) piloté par un ordinateur Macintosh. Les tests au laboratoire sont effectués en configuration lithium métallique ce qui nous permet de connaître directement le potentiel du matériau (le couple redox Li^+/Li^0 servant de référence). Les mesures d'impédance ont été effectuées sur un système d'enregistrement automatique multicanaux de type VSP (Biologic S.A., Claix, France) piloté par un logiciel EC-lab® qui permet de coupler différentes techniques électrochimiques.

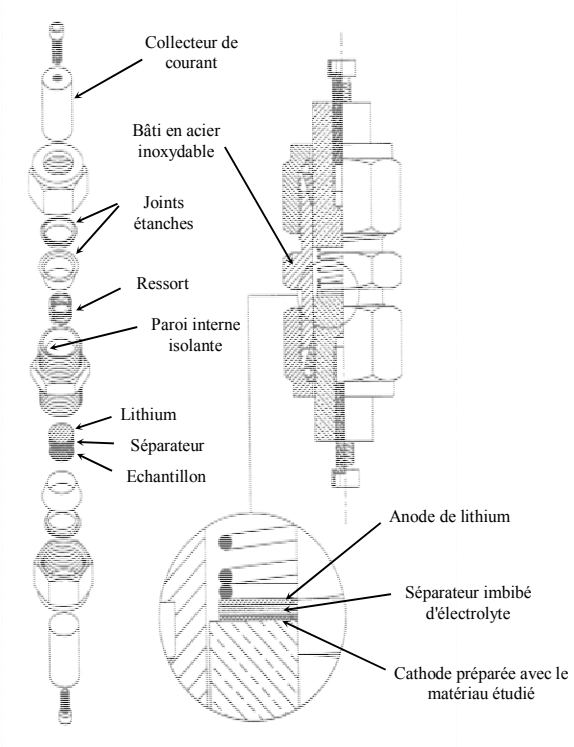


Figure A.1. Schéma d'une cellule électrochimique expérimentale de type Swagelok™ (schéma de B. Gérand).

Les cellules électrochimiques utilisées pour la conception de batterie à électrolyte liquide sont de type Swagelok™ (figure A.1) [258]. L'assemblage de ces cellules est réalisé en boîte à gants sous atmosphère protectrice d'argon. Une fois scellées, ces cellules présentent l'avantage d'être parfaitement étanches et donc utilisables en dehors de la boîte à gants.

L'électrode négative est constituée d'un disque de lithium métallique (Aldrich, 99,9 %) de 6 mm de diamètre et 0,38 mm d'épaisseur. Le séparateur est constitué de trois couches de papier en fibre de verre (Whatman®), de 7 mm de diamètre, imbibé d'électrolyte : $LiPF_6$ à 1 $mol.l^{-1}$ dans un mélange de solvants PC/EC/3DMC (carbonate de propylène, carbonate d'éthylène et carbonate de diméthyle).

Dans ce dispositif, le matériau étudié constitue l'électrode de travail et joue le rôle d'électrode positive puisque son potentiel de fonctionnement est plus élevé que celui du lithium. L'électrode positive est constituée d'un mélange obtenu par broyage de 80 % en masse du matériau actif (phases intermétalliques étudiées), de 10 % de noir de carbone Y50A (additif nécessaire pour assurer une bonne conductivité électronique) et de 10 % de liant polytétrafluoroéthylène (PTFE). La quantité de matériau introduite dans une électrode est de l'ordre de 12-14 mg. Le mélange de poudres est alors pressé à environ 4 $tonnes.cm^{-2}$ pour obtenir une pastille de 7 mm de diamètre.

Le matériau étant utilisé comme électrode positive de la batterie, la réaction du lithium avec ce matériau (la réduction) constitue l'étape de décharge de la batterie et l'extraction du lithium du matériau (l'oxydation) la charge de la batterie.

A-1-2- Nature des tests électrochimiques

A-1-2-1- Le mode galvanostatique

Le mode galvanostatique consiste à imposer un courant constant d'intensité I et à suivre l'évolution du potentiel V aux bornes de la batterie au cours du temps t. La mesure se fait en mode dynamique, c'est-à-dire que l'on ne laisse pas le temps au matériau d'électrode de revenir à l'équilibre thermodynamique.

Un courant de réduction, de valeur négative par convention, est imposé à la batterie jusqu'à ce que la différence de potentiel aux bornes de la batterie atteigne une valeur limite minimale fixée V_{min}. Ensuite, le courant est inversé jusqu'à la valeur limite maximale fixée V_{max} de la différence de potentiel.

Il est intéressant d'associer à un processus électrochimique par la variation de la différence de potentiel (ou potentiel mesuré par rapport à l'électrode de Li métal) en fonction de la quantité de lithium x ayant réagi par mole de matériau actif ou en fonction de la capacité Q. En effet, si une solution solide se forme lors de la réaction du lithium, le système reste monophasé et l'on observe une décroissance continue du potentiel. Au contraire, s'il y a formation de phases intermédiaires ou de composés définis (système biphasé ou multiphasé), le potentiel d'équilibre doit rester constant tout au long du processus, on observe alors un plateau.

D'après la loi de Faraday, la quantité d'électricité Q (Ah) qui traverse l'électrolyte est donnée par la relation :

$$Q = \int_0^t I(t).dt = I.t \text{ en mode galvanostatique}$$

où I est le courant (A) et t le temps de réaction (s).

Dans le cas où le lithium réagit sous forme d'ion, il libère un électron ($Li \rightarrow Li^+ + e^-$). Pour une mole de Li, la charge correspond à un Faraday (1 F = 96487 $C.mol^{-1}$ = 96487 $A.s.mol^{-1}$ = 26,8 $Ah.mol^{-1}$). On peut alors exprimer la quantité de charges par mole de lithium ayant réagi (Q/n) avec la relation :

$$x.F = \frac{Q}{n} = \frac{I.t}{\frac{m}{M}} = \frac{I.t.M}{m} \text{ donc } x = \frac{I.t.M}{26,8.m}$$

où x est le nombre de mole de lithium ayant réagi pour une mole de matériau actif, t le temps (h), M la masse molaire du matériau actif ($g.mol^{-1}$) et m la masse du matériau actif (g).

La capacité spécifique C du matériau étudié ($mAh.g^{-1}$) peut alors s'écrire en fonction du nombre de mole de lithium ayant réagi pour une mole de matériau actif x :

$$C = \frac{Q}{m} = \frac{26,8.x}{M} * 1000$$

A-1-2-2- Le mode potentiodynamique

Le principe de ce mode est de balayer une plage de potentiel (V_{max}-V_{min}) par des sauts successifs de potentiel ΔV et d'enregistrer, en fonction du temps et pour chaque pas, le courant jusqu'à une valeur minimale $|I_{min}|$ prédéfinie [259]. Le potentiel est incrémenté de +

ΔV (ou $-\Delta V$) quand $|I| = |I_{min}|$ et ceci jusqu'à la limite de potentiel V_{max} ou V_{min}. Avant inversion du sens du balayage de potentiel, un temps de relaxation en circuit ouvert peut alors être imposé au système afin de déterminer son potentiel d'équilibre thermodynamique.

Ainsi, à chaque fin de balayage et avant la mise en circuit ouvert, les valeurs du potentiel atteintes et de la charge Q qui s'est propagée dans le système, sont proches de celles qui auraient été obtenues à courant $|I_{min}|$. Si les données sont enregistrées pour des états très proches de l'équilibre thermodynamique (effectivement obtenu pour $|I_{min}| = 0$) le gain de temps généré par cette technique est considérable dans la mesure où pour chaque pas de potentiel le courant est élevé au début puis décroît jusqu'à $|I_{min}|$. De plus, pour les zones de potentiel où aucune activité électrochimique n'est décelable, le balayage est rapide. La vitesse de balayage peut aussi être accélérée en imposant une durée maximale par pas de potentiel. Mais alors, la consigne de courant $|I_{min}|$ n'est pas nécessairement atteinte avant qu'un nouvel incrément de potentiel ne soit imposé au système et le domaine de potentiel n'est pas exploré avec le même degré de proximité de l'équilibre thermodynamique.

Cet aspect cinétique du mode potentiodynamique a été très largement développé et expérimenté par Y. Chabre [260].

Lors d'un processus d'insertion monophasé, la cinétique de l'insertion est contrôlée par la diffusion des ions dans la matrice hôte. Pour des temps courts (diffusion semi-infinie), la dépendance temporelle du courant suivra une loi de Fick en $t^{-1/2}$ [261]. En conséquence, tant que le système est une solution solide en l'absence d'interactions ions-ions et à condition que l'on reparte de l'équilibre thermodynamique à chaque pas de potentiel, les courbes $i = f(t)$ ou chronoampérogrammes, seront uniformes. De plus, l'ampleur des fluctuations étant maximale et symétrique pour $E = E°$, la valeur absolue de la moyenne des courants mesurés sur un pas de potentiel augmentera pour un balayage se rapprochant de E° puis diminuera à l'identique jusqu'à la fin de la réaction. Les chronoampérogrammes seront donc constitués de courbes homothétiques (figure A.2).

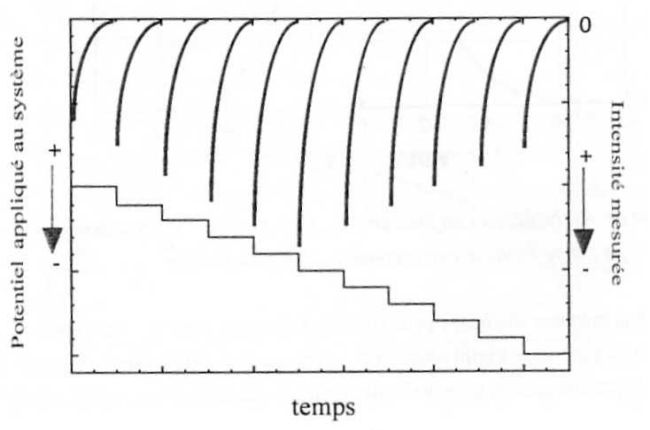


Figure A.2. Chronoampérogrammes obtenus lors d'un processus d'insertion en solution solide.

Pour un système biphasé, la réponse à un pas de potentiel peut être calculée analytiquement pour un échantillon infini mais pas pour un échantillon fini [262]. Le système étudié est schématisé sur la figure A.3 pour une transformation de phase du premier ordre α→β. Dans le circuit équivalent, en supposant que les conductivités électroniques dans les phases α et β n'ont pas d'effet limitant, il faut prendre en compte l'impédance de l'électrolyte Z_e, l'impédance de transfert à l'interface électrolyte-électrode Z_t et les impédances Z_α^D et Z_β^D qui représentent la diffusion des ions dans les phases α et β. La résistance au déplacement de l'interface α/β est représentée par l'impédance $Z_{\alpha\beta}$. Deux cas sont alors envisageables selon que l'étape limitante est la cinétique de la transformation de phase ($Z_{\alpha\beta} >> Z_\alpha^D$, Z_β^D) ou la diffusion des ions dans chacune des deux phases (Z_α^D, $Z_\beta^D >> Z_{\alpha\beta}$).

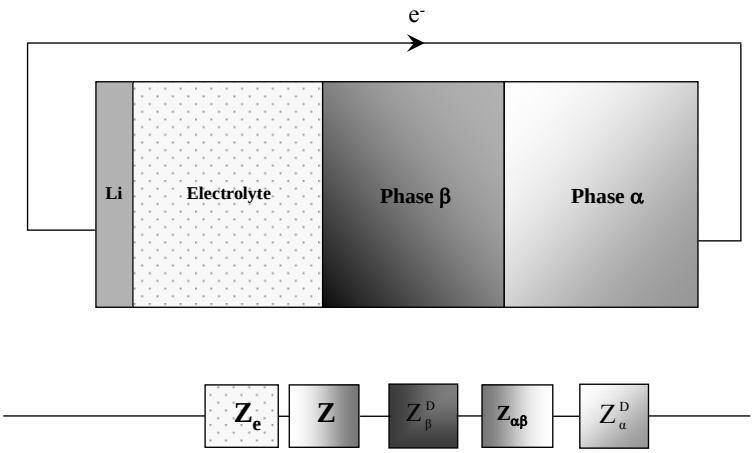


Figure A.3. Schéma du système étudié pour une transformation de phase du premier ordre α→β .

Dans le premier cas, le courant mesuré est tel que :

$$I = \mu_i.S^{\alpha\beta}.(E-E^0)$$

où μ_i est la mobilité des porteurs de charge, $S^{\alpha\beta}$ est l'aire de l'interface α/β tandis que $E–E^0$ négatif (positif) en réduction (oxydation) représente la force motrice de la réaction (E étant le potentiel appliqué au système et E° le potentiel caractéristique de la transition de phase α→β). Après un fort courant initial de nature capacitive, lié à des phénomènes de double couche, le courant mesuré est constant pour une marche de potentiel (E-E°) donnée. Si le potentiel est maintenu pendant toute la durée de la transition de phase, dès que celle-ci s'achèvera le courant diminuera brutalement. L'allure du chronoampérogramme correspondant est représentée (figure A.4a).

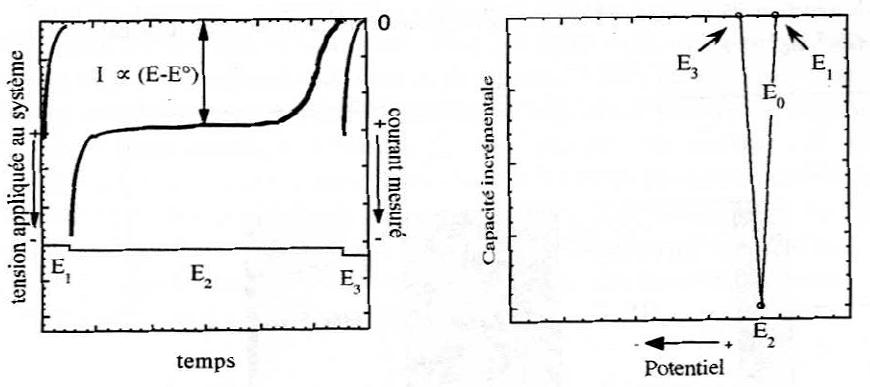


Figure A.4. a) Chronoampérogramme obtenu lors d'un processus d'intercalation biphasé (avec μ_i et $S^{\alpha\beta}$ constants lorsque le potentiel initiant la transformation de phase E_2 est maintenu pendant toute la durée de la réaction) et **b)** pic de capacité incrémentale, $\Delta Q/\Delta E = f(E)$ correspondant à ce balayage de potentiel.

En admettant, pour simplifier, qu'aucune insertion-désinsertion n'intervienne pour les marches de potentiel précédent (E_1) et succédant (E_2) cette transformation (courant nul), le pic de capacité incrémentale $\Delta Q/\Delta E = f(E)$ correspondant est alors formé de trois points successifs (figure A.4b).

Dans le cas où le potentiel est incrémenté avant la fin de la transition de phase, tant que celle-ci s'effectue, le courant mesuré est également constant pour chaque saut de potentiel. Cependant, comme indiqué par l'équation précédente, sa valeur dépendra linéairement de la différence entre le potentiel appliqué (E) et le potentiel d'équilibre des deux phases (E^0). L'allure des chronoampérogrammes correspondants est schématisée figure A.5.

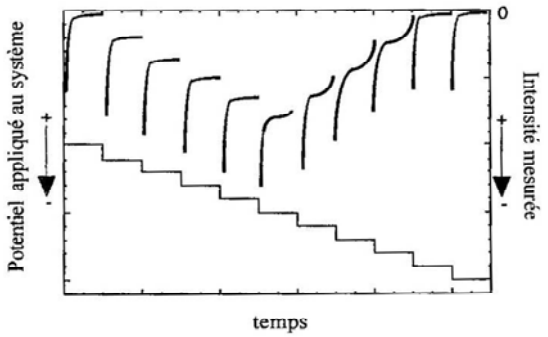


Figure A.5. Chronoampérogramme obtenu lors d'un processus d'intercalation biphasé (avec μ_i et $S^{\alpha\beta}$ constants) lorsque le potentiel est incrémenté avant la fin de la transition de phase).

La forme du pic $\Delta Q/\Delta E = f(E)$ des capacités incrémentales calculées pour chacun des paliers de potentiel est donc asymétrique, et présente une variation initiale linéaire dont l'intersection avec l'axe des potentiels à capacité incrémentale nulle, donne le potentiel caractéristique de la transition de phase (E^0). Pour une vitesse de balayage de plus en plus rapide, la réaction va "s'étaler" sur la plage de potentiel. La pente initiale sera donc de plus en plus faible (figure A.6).

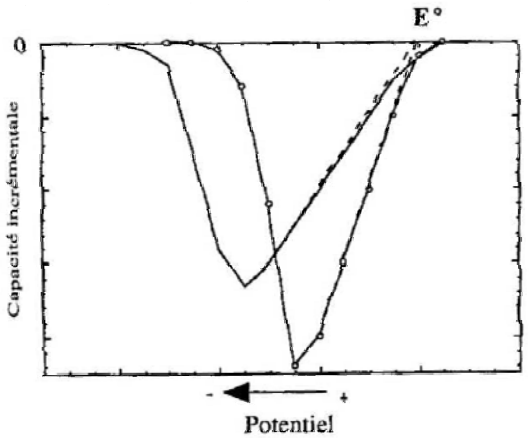


Figure A.6. Pics de capacité incrémentale, $\Delta Q/\Delta E = f(E)$, obtenus lorsque le potentiel est incrémenté avant la fin de la transition de phase (-o-) et pour un balayage de potentiel plus rapide.

Dans le cas où $Z_{\alpha\beta} << Z_{\alpha}^{D}, Z_{\beta}^{D}$, la cinétique est contrôlée par la diffusion des ions soit dans la phase β, soit dans la phase α. L'allure des premiers chronoampérogrammes est donc analogue à celle rencontrée dans le cas d'une réaction en phase unique. Cependant, comme pour les processus biphasés précédemment décris, la décroissance du courant est contrôlée par D_α et D_β selon le sens de traversée de la transformation (figure A.7).

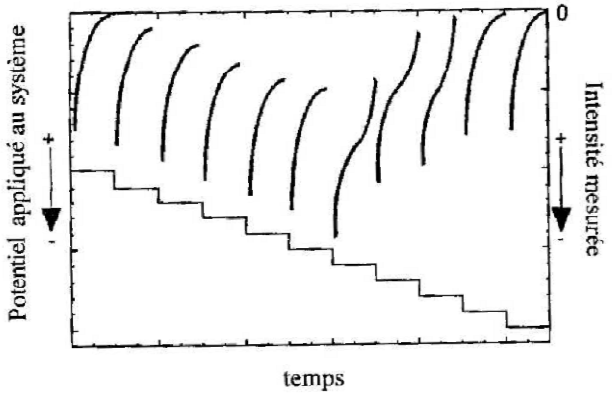


Figure A.7. Chronoampérogrammes obtenus lors d'un processus d'intercalation biphasé (avec μ_i et $S^{\alpha\beta}$ constants) lorsque la cinétique est contrôlée par la diffusion des ions. Le potentiel est incrémenté avant la fin de la transition de phase.

En conclusion, le mode potentiodynamique permet de déterminer avec une grande précision et relativement rapidement, les propriétés thermodynamiques et cinétiques d'un système redox, et cela conjointement, par une seule technique expérimentale.

A-1-2-3- La spectroscopie d'impédance électrochimique

Un dipôle est caractérisé par son impédance complexe Z qui relie l'intensité qui le traverse à la tension à ses bornes :

$$U = ZI$$

où U, Z et I sont des nombres complexes.

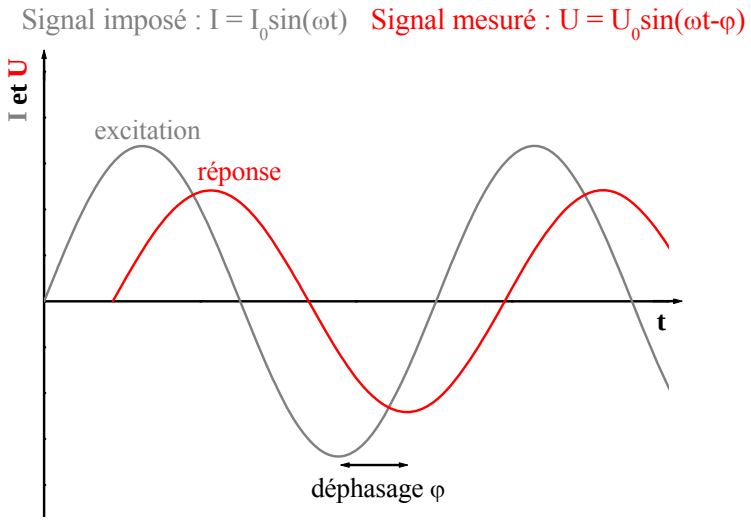


Figure A.8. Principe de mesure de l'impédance en courant alternatif.

La spectroscopie d'impédance consiste à soumettre un dipôle (la cellule électrochimique dans notre cas) à un courant alternatif et à analyser la tension sinusoïdale résultante, c'est-à-dire l'amplitude U_0 et le déphasage φ par rapport au courant imposé (figure A.8) [252]. La pulsation ω est directement reliée à la fréquence f par la relation : $\omega = 2\pi f$.

L'impédance peut s'écrire sous la forme $Z = |Z|e^{i\varphi} = |Z|\cos\varphi + j|Z|\sin\varphi$ où $|Z|$ est le module égal à $\sqrt{Re^2(Z) + Im^2(Z)}$ et φ l'argument égal au déphasage. On en déduit ainsi l'impédance complexe du dipôle :

$$Re(Z) = |Z|\cos\varphi = \frac{U_0}{I_0}\cos\varphi \quad \text{et} \quad Im(Z) = |Z|\sin\varphi = \frac{U_0}{I_0}\sin\varphi$$

Or U_0 et φ dépendent de ω, il est donc nécessaire d'effectuer des mesures sur une large gamme de fréquences, de façon à déterminer entièrement le comportement électrique du dipôle. Ainsi, à chaque fréquence, $Re(Z(\omega))$ et $Im(Z(\omega))$ pourront être calculées. En traçant point par point la courbe $-Im(Z) = f(Re(Z))$, on obtiendra le diagramme de Nyquist.

En électrochimie, cette technique repose sur le fait que les différents processus (transfert de charge aux interfaces, transport de masse dans l'électrolyte, etc.) peuvent être assimilés à des circuits électriques équivalents (résistance, capacité, etc.). Ces circuits ont une impédance qui peut être mesurée expérimentalement et qui dépend de la fréquence de l'excitation sinusoïdale de la cellule. L'interprétation des spectres d'impédance à partir d'un circuit équivalent regroupant les différents processus électrochimiques est une approche assez discutée. En général, l'analyse passe d'abord par le choix d'un circuit équivalent qui ajuste "au mieux" les spectres expérimentaux, en associant ensuite les éléments du circuit à des éléments physiques à l'intérieur de la cellule. Il est souvent possible de définir plusieurs circuits équivalents, rendant cette approche extrêmement délicate et souvent sujet à controverses.

Il est alors plus judicieux d'utiliser un modèle simplifié. Ainsi pour une interface électrochimique, on peut considérer deux types de processus : le transfert de charge aux interfaces et les transports de masse dans l'électrolyte (diffusion et migration) (figure A.9) [263]. La spectroscopie d'impédance permet de caractériser le premier phénomène avec les valeurs R_{tc} et C_{dc}. R_{tc} correspond à la résistance de transfert de charge. A ce phénomène de transfert de charge, on associe la capacité de double couche C_{dc} : elle représente la possible

accumulation de charges de part et d'autre de l'interface. La diffusion, c'est-à-dire le déplacement d'entités chargées au sein de l'électrode sous le seul effet d'un gradient de concentration, est observable aux faibles fréquences. De façon simplifiée et dans certains cas seulement, la diffusion peut être représentée sur le diagramme de Nyquist par une droite inclinée à 45°, appelée droite de Warburg. Cette impédance, notée W, est placée en série du phénomène de transfert de charge. La migration, qui est par définition le déplacement d'ions sous l'effet d'un champ électrique, se produit au cœur de l'électrolyte. Ce processus, directement proportionnel à la conductivité ionique de l'électrolyte, peut être visible sur le diagramme de Nyquist : le demi-cercle $R_{tc}//C_{dc}$ et la droite de diffusion seront alors décalés vers la droite d'une valeur R_e représentant la résistance de l'électrolyte.

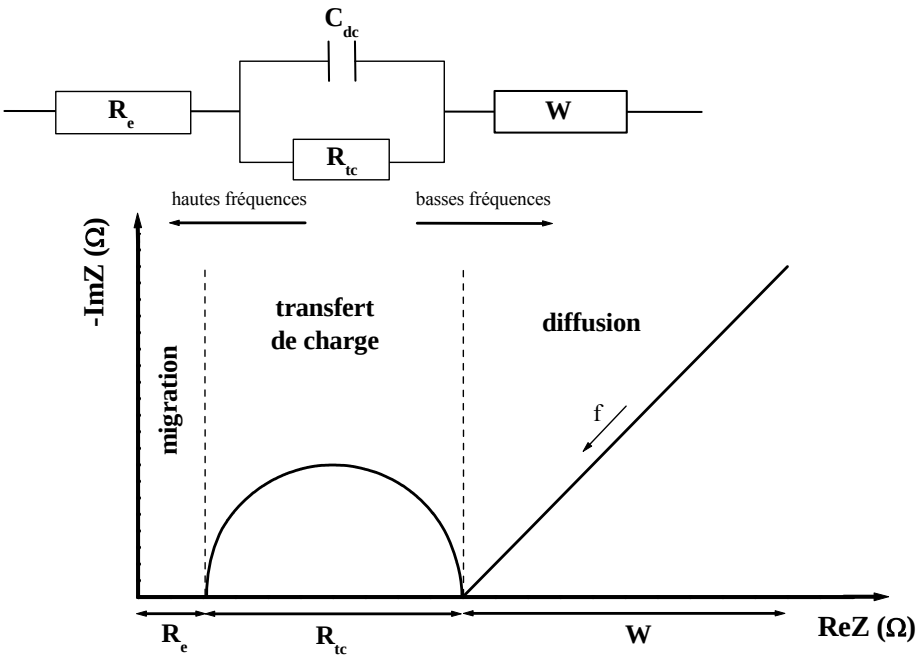


Figure A.9. Diagramme de Nyquist pour un modèle simple d'interface électrochimique.

La figure A.9 représente un cas idéal. Lorsque l'étape de diffusion est limitante, le demi-cercle représentant $R_{tc}//C_{dc}$ peut-être masqué et on ne voit pratiquement que la droite caractéristique de la diffusion.

Ce modèle a vite montré ses limites car un second demi-cercle apparaissait aux plus hautes fréquences. Geronov *et al.* proposèrent alors de tenir compte de la couche de passivation (SEI) à l'interface électrode/électrolyte [264]. Le film de passivation se comporte comme une interface existante entre l'électrode et l'électrolyte. Cette interphase, considérée

comme électroniquement isolante mais ioniquement conductrice, a une certaine géométrie lui conférant une résistance (R_{SEI}) et une capacité (C_{SEI}). Ainsi le diagramme d'impédance théorique montre un demi-cercle supplémentaire (figure A.10).

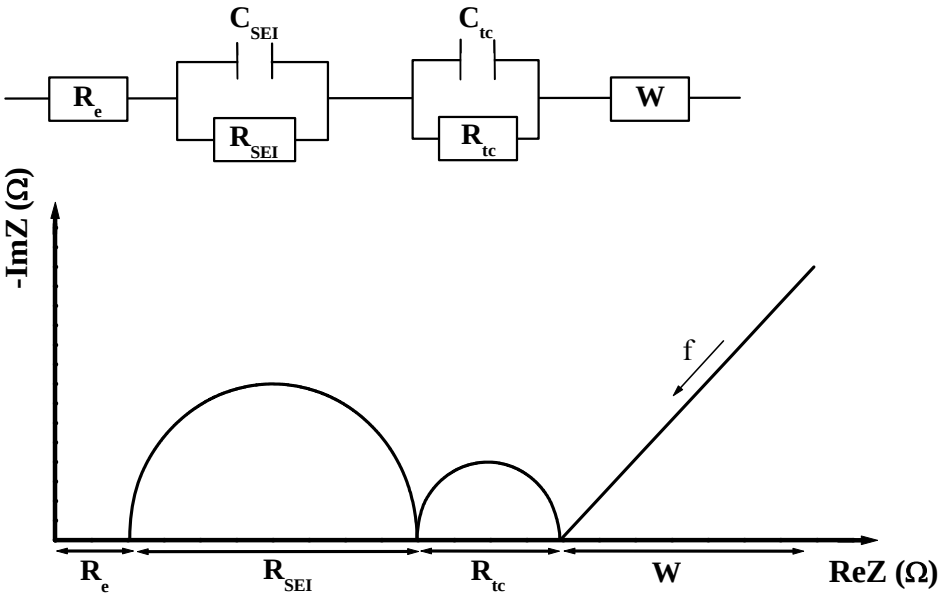


Figure A.10. Diagramme idéalisé de Nyquist lorsque l'électrode est passivée.

Pour notre étude, la technique d'impédance a été couplée avec la technique GCPL (Galvanostatic Cycling with Potential Limitation), qui consiste à appliquer un courant constant pendant un laps de temps suivi d'une période de relaxation. L'enregistrement des spectres d'impédance se fait ainsi en continu lors de la réaction électrochimique après chaque période de relaxation. Chaque diagramme d'impédance est enregistré sur un domaine de fréquences allant de 100 kHz à 100 mHz et comporte six points de mesure par décade.

A-2- La spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn

A-2-1- L'effet Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une technique d'étude nucléaire basée sur l'émission et l'absorption d'un rayonnement gamma par des noyaux sans effet de recul. Les photons γ sont produits par une source radioactive contenant des noyaux métastables qui passent d'un état excité (d'énergie E_2) à l'état fondamental (d'énergie E_1). Ces photons peuvent être absorbés par des noyaux du même isotope se trouvant dans l'état fondamental. Cependant l'observation de ce phénomène est rendue difficile pour deux raisons principales : le phénomène de recul et la faible largeur des raies d'émission et d'absorption.

A-2-1-1- Le phénomène de recul

Les énergies des photons γ (10 à 150keV) sont très élevées et induisent un phénomène de recul des noyaux. Lors d'une transition nucléaire entre un état excité d'énergie E_2 et l'état fondamental d'énergie E_1, un photon γ est émis avec l'énergie :

$$E = E_0 - E_r$$

où $E_0 = E_2 - E_1$ représente l'énergie de la transition (E_0 = 23,9 keV pour ^{119}Sn) et E_r l'énergie de recul du noyau (figure A.11).

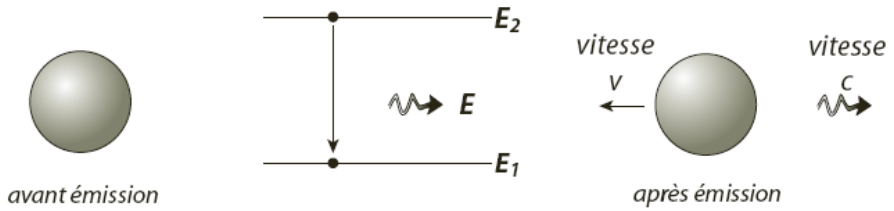


Figure A.11. Effet de recul sur le noyau lors de la transition $E_2 \rightarrow E_1$ [265].

Pour évaluer E_r, on utilise la loi de conservation de la quantité de mouvement :

$$0 = -Mv + \frac{E}{c} \text{ d'où } v = \frac{E}{Mc}$$

M : masse du noyau

v : vitesse de recul

E : énergie du photon

c : célérité de la lumière dans le vide

Le noyau possède alors l'énergie cinétique de recul :

$$E_r = \frac{1}{2} Mv^2 = \frac{E^2}{2Mc^2}$$

Comme $E_0 >> E_r$, $E \approx E_0$ et donc $Er \approx \frac{E_0^{\ 2}}{2Mc^2}$

Pour ^{119}Sn, $E_r \approx 2{,}5.10^{-3}$ eV.

A-2-1-2- Les largeurs spectrales

Selon le principe d'incertitude de Heisenberg : $\Delta E.\Delta t \approx \hbar$, 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 $\Delta E \approx \hbar/\tau$. Plus généralement, les largeurs des raies observées dans le domaine nucléaire sont de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-17}eV (~ 10^{-7} eV pour ^{119}Sn) et sont toujours inférieures à 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 et donc de résonance (figure A.12).

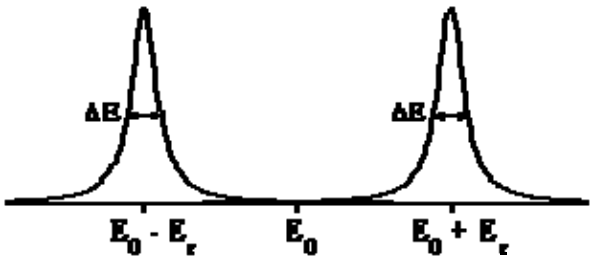


Figure A.12. Raies d'émission et d'absorption nucléaires.

Lors de ses expériences, R.L. Mössbauer observa un phénomène d'absorption résonante pour l'énergie E_0 [266,267]. Ce phénomène s'explique par le fait que dans un solide, chaque 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 qu'un

photon γ soit émis (ou absorbé) à l'énergie E_0. Cette probabilité *f*, appelée **facteur de Lamb-Mössbauer**, peut s'exprimer dans un cas simple par :

$$f = \exp\left(-k^2 \langle X^2 \rangle\right)$$

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.

A-2-2- Dispositifs expérimentaux

A-2-2-1- L'appareillage

La réalisation d'une expérience de spectrométrie Mössbauer en mode transmission nécessite comme éléments principaux une source de rayonnement, un dispositif de modulation de l'énergie, un absorbeur, un dispositif de comptage et un système de stockage de données (figure A.13).

Les sources sont caractérisées par des raies d'émission très fines, avec un rapport largeur/énergie de transition de l'ordre de 10^{-13}, constituant la grande sélectivité et l'intérêt de la spectrométrie Mössbauer.

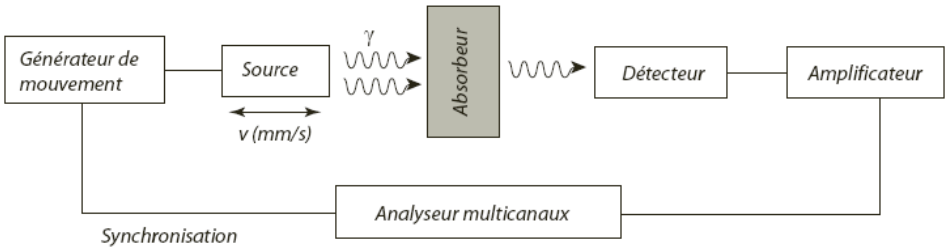


Figure A.13. Schéma du dispositif expérimental de spectrométrie Mössbauer en mode transmission.

Le balayage en énergie est réalisé par effet Doppler, en rapprochant ou en éloignant la source de l'échantillon absorbeur grâce à un système électromécanique. L'énergie du rayonnement reçu par l'échantillon est donnée par :

$$E_{reçue} = E_{transition}\left(1 + \frac{v}{c}\right)$$

où v est la vitesse du déplacement relatif source-absorbeur et c la célérité de la lumière dans le vide. L'énergie reçue est donc directement reliée à la vitesse de la source. C'est pourquoi les spectres Mössbauer sont tracés en fonction de la vitesse et non de l'énergie. 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. Ceci correspond à une variation d'énergie de l'ordre de 10^{-11} eV.

Le détecteur transforme les photons γ en impulsions électriques qui sont ensuite amplifiées. Un analyseur multicanaux synchronisé avec les mouvements de la source compte alors les photons et les classe selon leur énergie.

Le profil de vitesse utilisé est triangulaire et la fréquence des oscillations est de l'ordre de 5 à 10 Hz. Le spectre est enregistré deux fois au cours d'un aller-retour de la source. Lors du traitement, il doit alors être "plié", ce qui améliore le rapport signal/bruit.

On peut aussi mesurer le flux d'électrons émis par absorption des photons γ : c'est la spectrométrie Mössbauer d'électrons de conversion (CEMS). Alors qu'en mode transmission, une information sur le matériau massif est obtenue, le mode réflexion analyse seulement une couche superficielle dont l'épaisseur est déterminée par le libre parcours moyen des électrons dans le solide. On met à profit la désexcitation des niveaux nucléaires de l'isotope Mössbauer dans l'absorbant qui a lieu par émission de photons γ et par conversion interne avec émission d'électrons. La technique CEMS consiste à capter les électrons rétrodiffusés pour réaliser les spectres. La conversion interne concerne les différentes couches électroniques (K, L, M, ...). Les atomes ainsi ionisés se désexcitent ensuite par des transitions électroniques rapides, avec émission de photons X et d'électrons Auger.

Dans le cas de l'étain, un spectre mesuré par détection de l'ensemble des électrons rétrodiffusés est en fait essentiellement dû aux électrons de conversion L et M d'énergies initiales respectivement comprises entre 19,4 et 19,9 keV et entre 23 et 23,4 keV et aux électrons Auger LMM d'énergie initiale d'environ 2,8 keV. En outre, la probabilité d'émergence d'un électron de type donné est corrélée à la profondeur de sa position d'origine dans l'échantillon ; en conséquence, un spectre CEMS représente aussi une pondération non uniforme des informations sur la couche analysée.

La technique CEMS peut être mise en œuvre en utilisant un spectromètre Mössbauer conventionnel. La détection des électrons secondaires exclut toute fenêtre entre l'échantillon et le détecteur, car celle-ci absorberait le flux de ces particules. L'échantillon est alors monté dans l'enceinte même du détecteur d'électrons. Le détecteur utilisé est un compteur à gaz constitué d'une enceinte munie d'une fenêtre transparente aux rayons γ et contenant une électrode périphérique et une électrode centrale. L'enceinte est remplie d'un gaz rare (He) qui doit circuler à une pression légèrement supérieure à la pression atmosphérique et contenir un gaz de coupure (méthane) dont la fraction molaire est de 6 %.

A-2-2-2- 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.14, Fe et Sn sont les isotopes les plus étudiés.

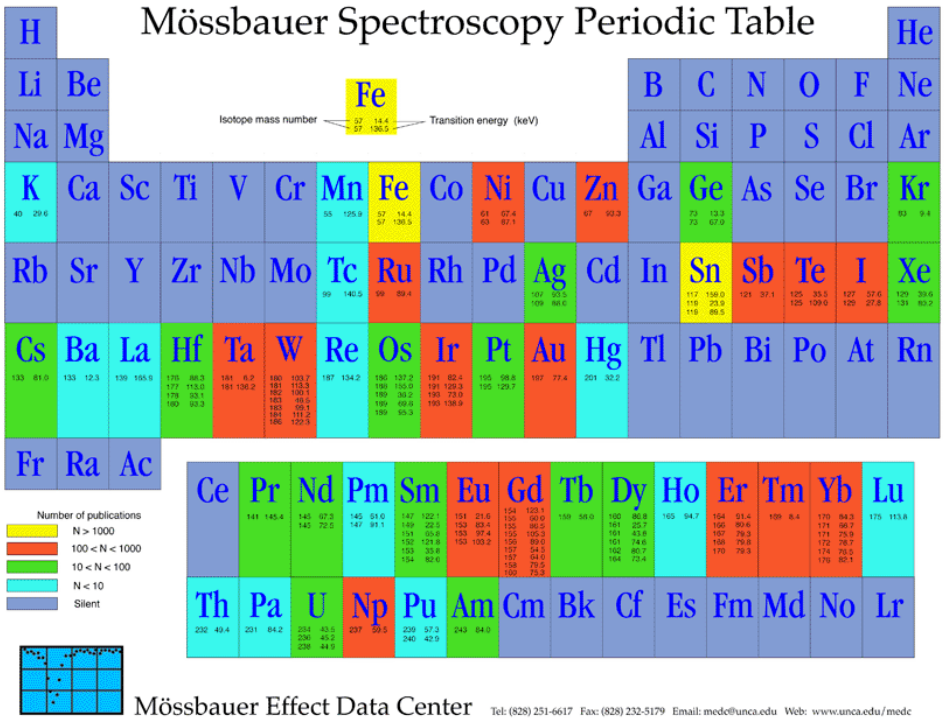


Figure A.14. Tableau périodique représentant en couleur (jaune, rouge et vert) les principaux éléments étudiés en spectrométrie Mössbauer [268].

Dans ce travail, seule la spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn a été utilisée. Le parent radioactif de ^{119}Sn est un noyau du même isotope dans l'état excité métastable I = 11/2, noté

^{119m}Sn ($t_{1/2}$ = 245 jours), qui conduit par relaxation à l'état excité I = 3/2 qui est utilisée en spectrométrie Mössbauer (figure A.15). La matrice utilisée est $BaSnO_3$ où le noyau émetteur est dispersé en raison de son abondance naturelle de 8,58 % [269]. La source de rayonnement γ a une activité nominale de 10 mCi.

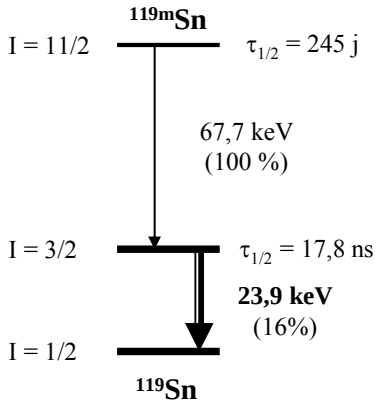


Figure A.15. Source Mössbauer ^{119}Sn et émission à 23,9 keV obtenue par radioactivité γ.

A-2-3- Structure fine des spectres

La complexité d'un spectre Mössbauer est gouvernée par les états de spin impliqués dans la transition nucléaire et par les interactions entre le noyau et son environnement.

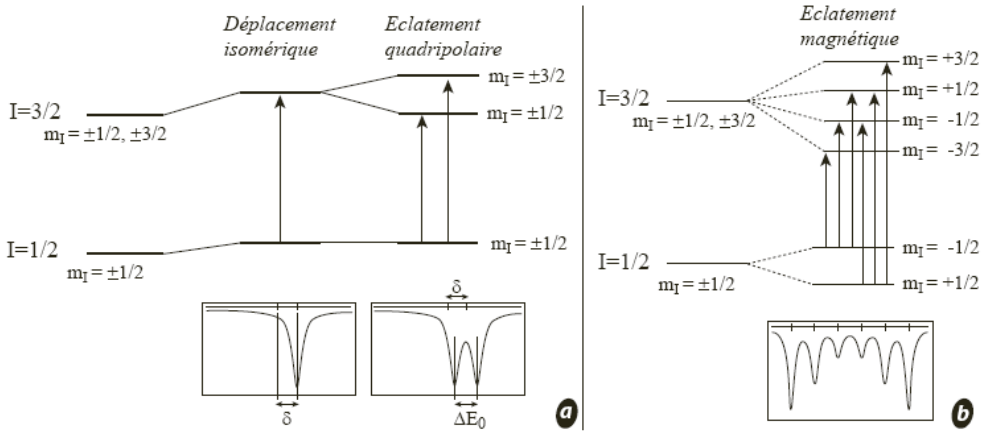


Figure A.16. Influence de l'interaction **a)** électrique et **b)** magnétique sur les niveaux d'énergie nucléaire dans le cas d'une transition 1/2 → 3/2 (cas de ^{119}Sn et ^{57}Fe). Spectres Mössbauer correspondants [270].

Dans la plupart des cas, le spectre Mössbauer obtenu sera le résultat des trois interactions décrites figure A.16 et on pourra déterminer le déplacement isomérique (δ), l'éclatement quadripolaire (Δ) et l'éclatement magnétique (ΔE_m).

A-2-3-1- Le déplacement isomérique

L'interaction électrostatique (ou coulombienne) entre la charge nucléaire, localisée dans un volume fini, et les électrons, fournit une énergie supplémentaire aux états nucléaires par rapport à un hypothétique noyau ponctuel. Cette énergie supplémentaire dépend évidemment de la densité de charge nucléaire, du potentiel coulombien créé par toutes les autres charges à l'intérieur de ce volume et de la valeur de ce volume, donc du rayon nucléaire. Ce dernier diffère entre l'état excité et l'état fondamental, ce qui par conséquent entraîne une différence entre l'énergie supplémentaire associée à l'état fondamental et celle associée à l'état excité. De plus, la densité de charge électronique au noyau n'est, pour un isotope donné, pas la même pour le noyau émetteur que pour le noyau absorbeur. Donc l'énergie de transition nucléaire pour la source ne correspond généralement pas à celle de l'échantillon. La différence entre ces énergies est appelée déplacement isomérique :

$$\delta = \frac{1}{6\varepsilon_0} Ze^2 \Delta\langle R^2 \rangle \; (\rho_a(0) - \rho_s(0))$$

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 ($\approx 7.10^{-3}$ fm^2 pour ^{119}Sn [209] et $\approx -4.10^{-2}$ fm^2 pour ^{57}Fe [271])

$\rho_a(0)$ et $\rho_s(0)$ **:** densités électroniques au noyau absorbeur et au noyau source

Le déplacement isomérique δ est donc le produit d'un terme nucléaire constant pour un isotope donné et d'un terme électronique dépendant de l'environnement du noyau puisqu'il traduit la différence de densité électronique au noyau entre l'absorbeur et la source. Il est exprimé avec les unités d'une vitesse (mm.s^{-1}) par rapport à un matériau de référence ($BaSnO_3$ pour ^{119}Sn dans ce travail).

Le déplacement isomérique est très fortement lié à la structure électronique de la couche de valence, c'est-à-dire aux états d'oxydation, de spin, et aux liaisons chimiques. La densité électronique au noyau est principalement celle des électrons s. Comme les électrons de cœur ont peu d'influence sur les liaisons chimiques, ce sont surtout les électrons de valence (5s pour Sn) qui auront une influence sur $\rho(0)$ en fonction de l'environnement du noyau. Les

autres électrons (p,d) auront un effet indirect sur $\rho(0)$ via les électrons s. Les variations du déplacement isomérique peuvent donc avoir plusieurs origines :

- ✓ **directes :** par le changement de la population des électrons s dans la couche de valence. Dans le cas de l'étain, la variation de déplacement isomérique entre Sn^{4+} ($4d^{10}5s^0$) et Sn^{2+} ($4d^{10}5s^2$) varie dans le même sens que la densité d'électrons s au noyau car $\Delta\langle R^2\rangle > 0$;
- ✓ **indirectes :** via l'effet d'écran que peuvent exercer les électrons de valence de moment angulaire non nul (électrons de type p, d, f) sur les électrons s. Une augmentation (diminution) de la densité de ce type d'électrons entraînera une plus faible (forte) attraction noyau-électrons s. Dans le cas du fer, le passage de Fe^{2+} ($3d^6$ à Fe^{3+} ($3d^5$) entraîne une augmentation de la densité des électrons s au noyau et une diminution du déplacement isomérique car $\Delta\langle R^2\rangle < 0$;
- ✓ **par effet de covalence :** pour un état d'oxydation donné, le déplacement isomérique dépend de la nature et de l'électronégativité des ligands. Une diminution de cette dernière entraîne une diminution du caractère ionique de la liaison et donc une augmentation de la population de la couche de valence. Cet effet peut être direct via les électrons s ou indirect via les électrons p, d, f, etc.

Ces constatations permettent d'expliquer qualitativement l'évolution du déplacement isomérique pour différents composés de l'étain (figure A.17).

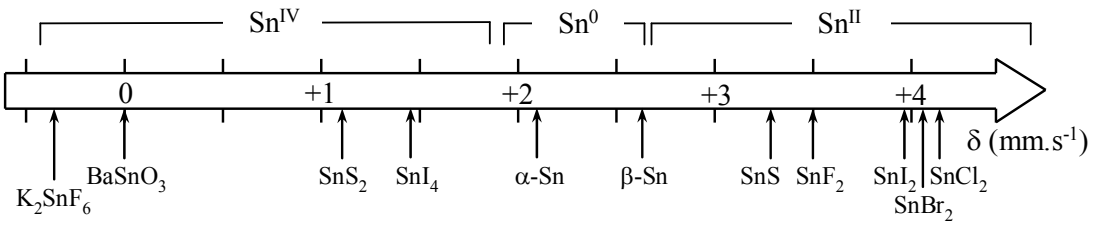


Figure A.17. Echelle des déplacements isomériques observés pour ^{119}Sn par rapport à $BaSnO_3$.

A-2-3-2- L'éclatement quadripolaire

L'effet quadripolaire résulte de l'interaction entre le 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, et les électrons. Ce paramètre est donc une source d'informations concernant l'environnement du noyau et les liaisons avec les atomes.

L'interaction de ce moment quadripolaire avec un gradient de champ électrique créé par les charges environnantes peut s'écrire de la façon suivante pour une transition 1/2 → 3/2:

$$\Delta = \frac{1}{2} QeV_{ZZ}\left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{\frac{1}{2}}$$

e : charge de l'électron

Q : moment quadripolaire nucléaire de l'état excité (I = 3/2)

V_{ZZ} : gradient de champ électrique vérifiant $|V_{XX}| < |V_{YY}| < |V_{ZZ}|$

η : paramètre d'asymétrie défini par la relation :

$\eta = \dfrac{V_{YY} - V_{XX}}{V_{ZZ}}$ (pour une symétrie axiale, $\eta = 0$)

Cette interaction a pour effet de lever partiellement la dégénérescence des niveaux d'énergie nucléaire $|I, m_I\rangle$. Dans le cas d'une transition 1/2 → 3/2, le niveau excité éclate en deux sous-niveaux $|3/2, \pm 1/2\rangle$ et $|3/2, \pm 3/2\rangle$ (figure A.16.a).

Etant donné les règles de sélection de la transition nucléaire : $\Delta m_I = 0, \pm 1$, il apparaît deux transitions d'énergies différentes, à l'origine des deux raies observées dans le spectre Mössbauer.

Plusieurs contributions sont à l'origine du gradient de champ électrique, parmi lesquelles :

- ✓ **la 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 ;
- ✓ **la 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. Il peut être également dû à une population inégale des orbitales moléculaires lors de liaisons avec des ligands d'électronégativités différentes.

A-2-3-3- L'interaction magnétique

L'interaction magnétique, ou effet Zeeman nucléaire, résulte du couplage entre le moment magnétique du noyau $\vec{\mu}$ et un champ magnétique $\vec{B}$ appliqué au noyau, pouvant être externe, ou interne dans le cas de composés ferromagnétiques.

L'énergie d'interaction magnétique s'écrit :

$$\Delta E_m = -\vec{\mu}.\vec{B} \text{ où } \vec{\mu} = g.\mu_n.\vec{I}$$

g : rapport gyromagnétique (dépendant du niveau d'énergie)

μ_n : magnéton de Bohr nucléaire

$\vec{I}$: spin nucléaire

Si l'on choisit $\vec{B}$ selon l'axe z, l'hamiltonien de cette interaction s'écrit :

$$H_m = -\mu_z.B = -g.\mu_n.B.I_z$$

On en déduit l'expression de l'énergie d'interaction :

$$\Delta E_m = -g.\mu_n.B.m_I$$

La dégénérescence des niveaux nucléaires est alors totalement levée en 2I+1 sous-niveaux $|I, m_I\rangle$. Dans le cas d'une transition 1/2 → 3/2, les règles de sélection permettent six transitions dont les intensités relatives dépendent de l'orientation du champ magnétique par rapport au rayonnement γ. Pour un échantillon polycristallin, les intensités relatives sont 3,2,1,1,2,3 (figure A.16.b).

Pour déterminer les paramètres Mössbauer, le spectre est modélisé par une somme de fonctions lorentziennes qui est ajustée sur les données expérimentales par une méthode non linéaire de moindres carrés à partir du programme GM5SIT créé par Ruebenbauer et Birchal [272] et adapté par L. Aldon [273] et du programme ISO [274] pour l'étude de $NbSn_2$ et les spectres CEMS.

A-3- La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS)

A-3-1- Principe

La spectroscopie XPS est une technique d'analyse de surface permettant d'obtenir des informations sur l'environnement chimique d'un atome et sur la structure électronique des solides [275]. Elle consiste à mesurer avec précision l'énergie des niveaux électroniques d'un atome par analyse de l'énergie cinétique des photoélectrons émis suite à un bombardement de rayons X monochromatiques d'énergie E = hν (figure A.18).

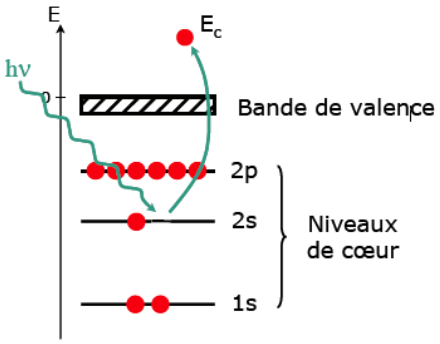


Figure A.18. Schéma de principe de la spectroscopie XPS.

Si l'énergie de liaison (E_l) de l'électron considéré est inférieure à hν, le photon est absorbé et un électron, appelé photoélectron, est éjecté avec une énergie cinétique E_c. La mesure des énergies cinétiques des photoélectrons émis conduit aux valeurs des énergies de liaison par application du principe de conservation de l'énergie :

$$E_l = h\nu - E_c$$

En première approximation, l'éjection de l'électron ne modifie pas la position des niveaux d'énergie (approximation de Koopmans). Cette approximation, basée sur le concept des orbitales "gelées", permet d'avoir accès aux niveaux d'énergie occupés dans l'échantillon. On peut ainsi en déduire que :

$$-E_{orbitale} = E_l$$

Cette technique permet donc de sonder les niveaux d'énergie occupés et d'obtenir deux types d'informations :

- ✓ **les positions des niveaux de cœur** qui nous renseignent sur la composition chimique de la surface, l'environnement des atomes, les transferts électroniques et les degrés d'oxydation. L'intensité des pics de cœur dépend non seulement de la concentration de l'élément considéré mais aussi de la section efficace de photoionisation σ. La section efficace dépend de l'atome étudié, du niveau énergétique émettant le photoélectron et de l'énergie cinétique de ce dernier. Il est donc possible de déterminer la proportion des éléments d'un échantillon ;
- ✓ **la bande de valence totale** qui rend compte de la densité d'états occupés proche du niveau de Fermi (0-30 eV) de chaque élément présent dans le solide et nous renseigne donc sur la structure électronique. L'intensité de la bande de valence doit être modulée par les sections efficaces de photoionisation. Une analyse précise des spectres de valence nécessite fréquemment le support de calculs de structures électroniques, mais on peut également utiliser de façon très utile leur rôle de signature pour l'identification d'espèces chimiques.

Il faut tenir compte du fait qu'il s'agit d'une technique d'analyse de surface (environ 50 Å) car l'épaisseur de composé analysé va dépendre du libre parcours moyen des électrons éjectés et donc de leur énergie cinétique [276].

A-3-2- Dispositif expérimental

Les expériences ont été réalisées au "Laboratoire de Chimie Théorique et Physico-Chimie Moléculaire" de l'université de Pau et des Pays de l'Adour (UMR 5624) en collaboration avec R. Dedryvère (MC). Les expériences ont été réalisées grâce à un appareil Kratos Axis Ultra 165 en utilisant la raie K_α de l'aluminium (E = 1486,6 eV, σ = 0,8 eV)) sous une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-9} mbar. L'échelle des énergies de liaison est calibrée par rapport à la raie C 1s de la contamination hydrocarbonée (285,0 eV) qui est observée sur tous les échantillons dans la chambre d'analyse. Le fait que la profondeur d'analyse de cette technique soit de l'ordre de 50 Å impose des conditions très strictes de préparation, manipulation et conservation des échantillons. Afin de minimiser au maximum la contamination atmosphérique à la surface des échantillons, ceux-ci ont été broyés sous atmosphère inerte et anhydre d'azote, dans une boîte à gants directement reliée à la chambre d'introduction sous vide de l'appareil XPS.

A-4- Les mesures magnétiques

A-4-1- Rappels sur le magnétisme

Le magnétisme est l'ensemble des phénomènes produits à partir d'une substance ou d'un corps soumis à un champ d'induction dû à un courant électrique ou un aimant orientant de manière plus ou moins sensible le mouvement des électrons des atomes. Cette orientation suivant les corps étant de type différent, on observe plusieurs comportements :

- ✓ **le diamagnétisme**, propriété de substances qui, soumises à un champ magnétique, prennent une aimantation proportionnelle au champ, mais de plus faible intensité et dirigée en sens inverse ;
- ✓ **le paramagnétisme**, propriété de corps ou de substances de s'aimanter faiblement dans le sens du champ magnétisant quand ils y sont placés ;
- ✓ **le ferromagnétisme**, propriété qu'ont certains corps de s'aimanter très fortement sous l'effet d'un champ magnétique extérieur, et pour certains (les aimants, matériaux magnétiques durs) de garder une aimantation importante même après la disparition du champ extérieur ;
- ✓ **l'antiferromagnétisme**, propriété de certaines substances magnétiques constituées de deux sous-réseaux où tous les moments magnétiques sont alignés spontanément dans deux directions opposées. Le système s'ordonne sans application de champ externe.
- ✓ **le ferrimagnétisme**, propriété de certaines substances magnétiques constituées de deux sous-réseaux dont les moments magnétiques respectifs sont différents et s'alignent dans des directions opposées. Sous l'effet d'un champ externe, une substance ferrimagnétique présente une aimantation spontanée.

Enfin, L. Néel a analysé un phénomène qu'il a nommé **superparamagnétisme** [277]. Lorsque la température est supérieure à une certaine température de blocage, un ensemble de particules ferromagnétiques monodomaines peuvent acquérir un moment magnétique plusieurs milliers de fois supérieur à celui d'un corps paramagnétique.

A-4-2- Dispositif expérimental

Les mesures magnétiques ont été réalisées au sein de l'institut Charles Gerhardt de Montpellier par David Zitoun (MC) de l'équipe "Agrégats, Interfaces, Matériaux pour l'Énergie" (UMR 5253). Le spectromètre est de type SQUID (SuperQUantum Interference Device) et permet d'obtenir des mesures jusqu'à 10^{-7} emu avec une précision de 10^{-8} emu. La température peut varier de 1,7 K (détente de joule de l'hélium liquide) à 400 K (résistance thermique). Le champ magnétique est imposé par une bobine supraconductrice qui permet d'atteindre un champ de 7 T. A champ faible, l'incertitude est inférieure à 0,01 mT. Le temps caractéristique de mesure est de l'ordre de la seconde, ces mesures sont donc statiques au regard du temps caractéristique de relaxation des nanoparticules.

Les échantillons sous forme de poudre (≈ 10 mg) sont préparés dans des gélules de gélatine insérées dans une paille dans le cas des phases synthétisées. Pour les échantillons sensibles à l'air (électrodes), la préparation a été effectuée en boîte à gants sous atmosphère d'argon. La gélule est scellée par un film adhésif de Kapton® pour éviter toute oxydation.

A-4-3- Modélisation des courbes ZFC/FC [278]

La procédure ZFC/FC consiste en deux étapes. Dans un premier temps, l'échantillon est refroidi sous champ nul, l'aimantation est mesurée à bas champ de 2 K à 300 K (ZFC : Zero Field Cooling), puis à nouveau de 300 K à 2 K (FC : Field Cooling). Cette procédure donne accès à la température de blocage du système (T_B, maximum de la ZFC en première approximation) et à la température de déviation antre la ZFC et la FC (T_D). La taille des nanoparticules des métaux de transition peut s'obtenir grâce à l'ajustement sur ces courbes expérimentales ZFC/FC d'un modèle de nanoparticules de Stoner-Wolfarth de volume v avec de possibles couplages dipolaires [279]. L'anisotropie effective (K_{eff}) est uniaxiale et le retournement synchrone. Le paramètre de relaxation (τ) entre les deux états accessibles s'exprime comme :

$$\tau = \tau_o \exp\left(\frac{K_{eff}\ v}{k_B(T-\theta)}\right)$$

où $\tau_o \approx 10^{-9}$s et θ est la température de Weiss.

La distribution en taille induit une distribution des températures de blocage. L'aimantation à bas champ est alors la somme des moments des nanoparticules dans l'état bloqué et dans l'état superparamagnétique selon :

$$m_{ZFC}(H,T) = \frac{M_S^2(T)H}{3V}\left[\frac{1}{k_B(T-\theta)}\int_0^{v_m(T)} v^2\,\mathrm{f}(v)\mathrm{d}v + \frac{1}{3K_{eff}}\int_{v_m(T)}^{\infty} v\,\mathrm{f}(v)\mathrm{d}v\right]$$

$$m_{FC}(H,T) = \frac{M_S^2(T)H}{3V}\left[\frac{1}{k_B(T-\theta)}\int_0^{v_m(T)} v^2\,\mathrm{f}(v)\mathrm{d}v + \frac{\ln(\tau_m/\tau_0)}{3K_{eff}}\int_{v_m(T)}^{\infty} v\,\mathrm{f}(v)\mathrm{d}v\right]$$

où $V = \int_0^{\infty} v\,\mathrm{f}(v)\,\mathrm{d}v$, f(v) est la détermination en volume des particules, M_S est l'aimantation spontanée, $v_m(T)$ le volume maximal pour lequel la particule est superparamagnétique. Pour un temps de mesure $\tau_m = \tau$, $v_m(T)$ est défini par :

$$v_m(T) = \ln\left(\frac{\tau_m}{\tau_o}\right)\frac{k_B(T-\theta)}{K_{eff}}$$

La température de Weiss est déduite de la courbe $M^{-1}(T)$. Les courbes ZFC/FC expérimentales sont alors modélisées par une distribution volumique lognormale (f(v)). Ce modèle comporte quatre paramètres : K_{eff}, $M_S(T)$, v_0 (diamètre moyen) et σ_0 (largeur de la distribution).

Références Bibliographiques

[1] K.T. Chau, K.C. Wu, C.C. Chan, *Energy Conv. Manag.*, **45** (2004) 1681.

[2] J. Arai, T. Yamaki, S. Yamauchi, T. Yuasa, T. Maeshima, T. Sakai, M. Koseki, T. Horiba, *J. Power Sources*, **146** (2005) 788.

[3] S.F.J. Flipsen, *J. Power Sources*, **162** (2006) 927.

[4] M. van den Berg, R.A. van Limmeren, *"Trends in Energy and Power Supply of Mobile Phones"*, Personal Energy Systems Research Group, **DE 164** (2004).

[5] E. Engelsman, R. Melchior, *"Trends in Batteries for Portable Computers"*, Personal Energy Systems Research Group, **DE 177** (2005).

[6] J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **414** (2001) 359.

[7] L. Fischer, G. Winkler, G. Jander, *Z. Elektrochem.*, **62** (1958) 1.

[8] J. Hajek, *"Electrolyte pour Electrodes de Poids Légers"*, Brevet français 1000044, (1952).

[9] M.S. Whittingham, *"Chalcogenide Battery"*, Brevet US 4009052, (1973).

[10] J.N. Carides, D.W. Murphy, *J. Electrochem. Soc.*, **124** (1977) 1309.

[11] J.J. Auborn, Y.L. Barberio, K.J. Hanson, D.M. Schleich, M.J. Martin, *J. Electrochem. Soc.*, **134** (1987) 580.

[12] D.W. Murphy, P.A. Christian, *Science*, **205** (1979) 651.

[13] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **15** (1980) 783.

[14] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **18** (1983) 461.

[15] D.E. Fenton, J.M. Parker, P.V. Wright, *Polymer*, **14** (1973) 589.

[16] M. Armand, J.M. Chabagno, M.J. Duclot, *"Fast Ion Transport in Solids"*, Eds. P. Vashita, J.M. Mundy, G.K. Senoy, North Holland, Amsterdam, (1979) 131.

[17] S. Panero, B. Scrosati, *J. Power Sources*, **90** (2000) 13.

[18] D. Golodnitsky, G. Ardel, E. Strauss, E. Peled, Y. Lareah, Y. Rosenberg, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 3484.

[19] Y. Dai, Y. Wang, S.G. Greenbaum, S.A. Bajue, D. Golodnitsky, G. Ardel, E. Strauss, E. Peled, *Electrochim. Acta*, **43** (1998) 1557.

[20] M.C. Borghini, M. Mastragostino, S. Passerini, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 2118.

[21] G.X. Jiang, S. Maeda, H.B. Yang, Y. Saito, S. Tanase, T. Sakai, *J. Power Sources*, **141** (2005) 143.

[22] M. Armand, *"Materials for Advanced Batteries"*, Eds. D.W. Murphy, J. Broadhead, B.C.H. Steele, Plenum, New-York, (1980) 145.

[23] D.W. Murphy, F.J. Disalvo, J.N. Carides, J.V. Waszczak, *Mater. Res. Bull.*, **13** (1978) 1395.

[24] M. Lazzari, B. Scrosati, *J. Electrochem. Soc.*, **127** (1980) 773.

[25] D. Guérard, A. Hérold, *C. R. Acad. Sci.*, **C275** (1972) 571.

[26] S. Basu, *"Ambient Temperature Rechargeable Battery"*, Brevet US 4423125, (1983).

[27] M. Mohri, N. Yanagisawa, Y. Tajima, H. Tanaka, T. Mitate, S. Nakajima, M. Yoshida, Y. Yoshimoto, T. Suzuki, H. Wada, *J. Power Sources*, **26** (1989) 545.

[28] T. Nagaura, K. Tozawa, *Prog. Batteries Sol. Cells*, **9** (1990) 209.

[29] A.S. Gozdz, C.N. Schmutz, J.-M. Tarascon, *"Rechargeable Lithium Intercalation Battery with Hybrid Polymeric Electrolyte"*, Brevet US 5296318, (1994).

[30] M. Winter, J.O. Besenhard, M.E. Spahr, P. Novák, *Adv. Mater.*, **10** (1998) 725.

[31] Sony, Internet: http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/200502/05-006E/index.html, (2005).

[32] H. Tanizaki, A. Omaru, *"Anode Materials and Battery Using the Same"*, Brevet US 0053131 A1, (2004).

[33] Y. Nishi, *The Chemical Record*, **1** (2001) 406.

[34] E. Peled, D. Golodnitsky, G. Ardel, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) L208.

[35] K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki, M. Endo, *Science*, **264** (1994) 556.

[36] J.R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J.S. Xue, *Science*, **270** (1995) 590.

[37] R. Alcantara, J.M. Jimenez-Mateos, J.L. Tirado, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) A201.

[38] E. Peled, C. Menachem, D. Bar-Tow, A. Melman, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) L4.

[39] F. Salver-Disma, C. Lenain, B. Beaudoin, L. Aymard, J.-M. Tarascon, *Solid State Ionics*, **98** (1997) 145.

[40] A. Dailly, J. Ghanbaja, P. Willmann, D. Billaud, *Electrochim. Acta*, **48** (2003) 977.

[41] A.N. Dey, *J. Electrochem. Soc.*, **118** (1971) 1547.

[42] R.A. Huggins, *J. Power Sources*, **81-82** (1999) 13.

[43] J.Q. Wang, P. King, R.A. Huggins, *Solid State Ionics*, **20** (1986) 185.

[44] J. Wang, I.D. Raistrick, R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **133** (1986) 457.

[45] J.L. Tirado, *Mater. Sci. Eng. R-Rep.*, **40** (2003) 103.

[46] M. Winter, J.O. Besenhard, *Electrochim. Acta*, **45** (1999) 31.

[47] C.J. Wen, R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981) 1181.

[48] 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.

[49] W. Gasior, Z. Moser, W. Zakulski, *J. Non-Cryst. Solids*, **205-207** (1996) 379.

[50] G.R. Goward, N.J. Taylor, D.C.S. Souza, L.F. Nazar, *J. Alloy. Compd.*, **329** (2001) 82.

[51] C. Lupu, J.-G. Mao, J.W. Rabalais, A.M. Guloy, J.W. Richardson, *Inorg. Chem.*, **42** (2003) 3765.

[52] G.T. Zhou, O. Palchik, I. Nowik, R. Herber, Y. Koltypin, A. Gedanken, *J. Solid State Chem.*, **177** (2004) 3014.

[53] A.H. Whitehead, J.M. Elliott, J.R. Owen, *J. Power Sources*, **81-82** (1999) 33.

[54] I.A. Courtney, J.S. Tse, O. Mao, J. Hafner, J.R. Dahn, *Phys. Rev. B*, **58** (1998) 15583.

[55] J. Chouvin, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, B. Simon, O. Godiveau, *Chem. Phys. Lett.*, **308** (1999) 413.

[56] P.-E. Lippens, L. Aldon, C.M. Ionica, F. Robert, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, *"Solid State Ionics-2004"*, Eds. P. Knauth, C. Masquelier, E.Traversa, E.D. Wachsman, Materials Research Society Symposium Proceedings, Materials Research Society, Warrendale, (2005) 249.

[57] J. Chouvin, *"L'étain dans les nouveaux matériaux anodiques pour accumulateurs lithium-ion, structures d'accueil et mécanismes"*, Thèse de doctorat, Chimie des Matériaux, Université Montpellier II, (2001).

[58] R.A. Young, A. Sakthivel, T. S. Moss, C.O. Paiva-Santos, *J. Appl. Cryst.*, **28** (1995) 366.

[59] J. Yang, M. Winter, J.O. Besenhard, *Solid State Ionics*, **90** (1996) 281.

[60] J.O. Besenhard, J. Yang, M. Winter, *J. Power Sources*, **68** (1997) 87.

[61] Y.S. Fung, D.R. Zhu, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) A319.

[62] N. Pereira, L.C. Klein, G.G. Amatucci, *Solid State Ionics*, **167** (2004) 29.

[63] J. Chouvin, C. Branci, J. Sarradin, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, B. Simon, P. Biensan, *J. Power Sources*, **81-82** (1999) 277.

[64] S. Panero, G. Savo, B. Scrosati, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2** (1999) 365.

[65] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka, *Science*, **276** (1997) 1395.

[66] 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.

[67] B. Veeraraghavan, A. Durairajan, B. Haran, B. Popov, R. Guidotti, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) A675.

[68] G.X. Wang, J. Yao, H.K. Liu, S.X. Dou, J.H. Ahn, *Electrochim. Acta*, **50** (2004) 517.

[69] T. Morishita, T. Hirabayashi, T. Okuni, N. Ota, M. Inagaki, *J. Power Sources*, **160** (2006) 638.

[70] X.M. He, W.H. Pu, L. Wang, J.G. Ren, C.Y. Jiang, C.R. Wan, *Solid State Ionics*, **178** (2007) 833.

[71] B.A. Boukamp, G.C. Lesh, R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981) 725.

[72] L. Balan, J. Ghanbaja, P. Willmann, D. Billaud, *Carbon*, **43** (2005) 2311.

[73] J.-C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, P.-E. Lippens, F. Robert, P. Willmann, *"Matériau Composite d'Electrode Négative, Procédé de Fabrication, Electrode Négative et Accumulateur Li-ion"*, Brevet français 0451742, (2004).

[74] A. Aboulaich, M. Mouyane, F. Robert, P.-E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, P. Willmann, J.-C. Jumas, *J. Power Sources*, **174** (2007) 1224.

[75] O. Mao, R.A. Dunlap, I.A. Courtney, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **145** (1998) 4195.

[76] R. Benedek, M.M. Thackeray, *J. Power Sources*, **110** (2002) 406.

[77] H. Inoue, *"High Capacity Negative-Electrode Materials Next to Carbon: Nexelion"*, Conférence Plénière, International Meeting on Lithium Batteries, Biarritz, France, (2006).

[78] W. Choi, J.Y. Lee, H.S. Lim, *Electrochem. Commun.*, **6** (2004) 816.

[79] P. Villars, L.D. Calvert, *"Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic Phases (2nd Edition)"*, Eds. Materials Park, American Society for Metals, Ohio, (1991).

[80] R.A. Dunlap, O. Mao, J.R. Dahn, *Phys. Rev. B*, **59** (1999) 3494.

[81] O. Mao, R.A. Dunlap, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 405.

[82] L.Y. Beaulieu, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 3237.

[83] J.-J. Zhang, Y.-Y. Xia, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006) A1466.

[84] M.-Z. Xue, Z.-W. Fu, *Solid State Ionics*, **177** (2006) 1501.

[85] C.M. Ionica-Bousquet, P.-E. Lippens, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, *Chem. Mater.*, **18** (2006) 6442.

[86] C. Schmetterer, H. Flandorfer, K.W. Richter, U. Saeed, M. Kauffman, P. Roussel, H. Ipser, *Intermetallics*, **15** (2007) 869.

[87] J.H. Ahn, G.X. Wang, H.K. Liu, S.X. Dou, *Mat. Sci. Forum*, **360-362** (2001) 595.

[88] H.Y. Lee, S.W. Jang, S.M. Lee, S.J. Lee, H.K. Baik, *J. Power Sources*, **112** (2002) 8.

[89] I. Amadei, S. Panero, B. Scrosati, G. Cocco, L. Schiffini, *J. Power Sources*, **143** (2005) 227.

[90] J. Hassoun, S. Panero, B. Scrosati, *J. Power Sources*, **160** (2006) 1336.

[91] K.D. Kepler, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2** (1999) 307.

[92] J.T. Vaughey, K.D. Kepler, R. Benedek, M.M. Thackeray, *Electrochem. Commun.*, **1** (1999) 517.

[93] M.M. Thackeray, J.T. Vaughey, A.J. Kahaian, K.D. Kepler, R. Benedek, *Electrochem. Commun.*, **1** (1999) 111.

[94] M.M. Thackeray, J.T. Vaughey, C.S. Johnson, A.J. Kropf, R. Benedek, L.M.L. Fransson, K. Edström, *J. Power Sources*, **113** (2003) 124.

[95] D. Larcher, L.Y. Beaulieu, D.D. MacNeil, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 1658.

[96] O. Crosnier, T. Brousse, D. Schleich, *Ionics*, **5** (1999) 311.

[97] S.D. Beattie, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) C457.

[98] T. Sonoda, H. Kobayashi, K. Komoto, H. Sakaebe, K. Tatsumi, *Electrochemistry*, **71** (2003) 1096.

[99] J. Xie, X.B. Zhao, G.S. Cao, J.P. Tu, *J. Power Sources*, **164** (2007) 386.

[100] O. Mao, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 414.

[101] O. Mao, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 423.

[102] L.Y. Beaulieu, D. Larcher, R.A. Dunlap, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 3206.

[103] N. Tamura, Y. Kato, A. Mikami, M. Kamino, S. Matsuta, S. Fujitani, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006) A1626.

[104] H. Kim, J. Cho, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 4197.

[105] H. Kim, J. Cho, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) A462.

[106] G.M. Ehrlich, C. Durand, X. Chen, T.A. Hugener, F. Spiess, S.L. Suib, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 886.

[107] Y.-L. Kim, H.-Y. Lee, S.-W. Jang, S.-J. Lee, H.-K. Baik, Y.-S. Yoon, Y.-S. Park, S.-M. Lee, *Solid State Ionics*, **160** (2003) 235.

[108] 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.

[109] X.-Q. Cheng, P.-F. Shi, *J. Alloy. Compd.*, **391** (2005) 241.

[110] H. Mukaibo, T. Sumi, T. Yokoshima, T. Momma, T. Osaka, *Electrochem. Solid State Lett.*, **6** (2003) A218.

[111] H. Yoshinaga, S. Dan, A. Kawabata, T. Sakai, *J. Jpn. Inst. Met.*, **66** (2002) 861.

[112] H. Yoshinaga, J. Asai, M. Wada, K. Yamamoto, T. Sakai, *Electrochemistry*, **73** (2005) 897.

[113] K.D. Kepler, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, *J. Power Sources*, **81-82** (1999) 383.

[114] J.J. Zhang, Y.M. Zhang, X. Zhang, Y.Y. Xia, *J. Power Sources*, **167** (2007) 171.

[115] J.J. Zhang, X. Zhang, Y.Y. Xia, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) A7.

[116] L. Fransson, E. Nordström, K. Edström, L. Häggström, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) A736.

[117] D.G. Kim, H. Kim, H.-J. Sohn, T. Kang, *J. Power Sources*, **104** (2002) 221.

[118] G.X. Wang, L. Sun, D.H. Bradhurst, S.X. Dou, H.K. Liu, *J. Alloy. Compd.*, **299** (2000) L12.

[119] J. Wolfenstine, S. Campos, D. Foster, J. Read, W.K. Behl, *J. Power Sources*, **109** (2002) 230.

[120] M. Mladenov, P. Zlatilova, I. Dragieva, K. Klabunde, *J. Power Sources*, **162** (2006) 803.

[121] I. Sarakonsri, C.S. Johnson, S.A. Hackney, M.M. Thackeray, *J. Power Sources*, **153** (2006) 319.

[122] K.-F. Chiu, K.M. Lin, H.C. Lin, W.Y. Chen, D.T. Shieh, *J. Electrochem. Soc.*, **154** (2007) A433.

[123] K. Wang, X. He, L. Wang, J. Ren, C. Jiang, C. Wan, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006) A1859.

[124] N. Jayaprakash, N. Kalaiselvi, C.H. Doh, *J. Appl. Electrochem.*, **37** (2007) 567.

[125] M. Winter, J.O. Besenhard, J.H. Albering, J. Yang, M. Wachtler, *Prog. Batteries Battery Mater.*, **17** (1998) 208.

[126] F.J. Fernández-Madrigal, P. Lavela, C.P. Vicente, J.L. Tirado, J.-C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 2962.

[127] J. Yin, M. Wada, S. Yoshida, K. Ishihara, S. Tanase, T. Sakai, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A1129.

[128] D.-T. Shieh, J. Yin, K. Yamamoto, M. Wada, S. Tanase, T. Sakai, *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006) A106.

[129] E. Rönnebro, J. Yin, A. Kitano, M. Wada, S. Tanase, T. Sakai, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A1738.

[130] H. Sakaguchi, H. Maeta, M. Kubota, H. Honda, T. Esaka, *Electrochemistry*, **68** (2000) 632.

[131] D. Larcher, A.S. Prakash, J. Saint, M. Morcrette, J.-M. Tarascon, *Chem. Mater.*, **16** (2004) 5502.

[132] L. Aldon, C.M. Ionica, P.-E. Lippens, D. Larcher, J.-M. Tarascon, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, *Hyperfine Interact.*, **167** (2006) 729.

[133] J. Yang, M. Wachtler, M. Winter, J.O. Besenhard, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2** (1999) 161.

[134] L.H. Shi, H. Li, Z.X. Wang, X.J. Huang, L.Q. Chen, *J. Mater. Chem.*, **11** (2001) 1502.

[135] Y. Liu, J.Y. Xie, J. Yang, *J. Power Sources*, **119-121** (2003) 572.

[136] H. Li, Q. Wang, L. Shi, L. Chen, X. Huang, *Chem. Mater.*, **14** (2002) 103.

[137] W.X. Chen, J.Y. Lee, Z.L. Liu, *Carbon*, **41** (2003) 959.

[138] J. Yin, M. Wada, Y. Kitano, S. Tanase, O. Kajita, T. Sakai, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2005) A1341.

[139] I. Rom, M. Wachtler, I. Papst, M. Schmied, J.O. Besenhard, F. Hofer, M. Winter, *Solid State Ionics*, **143** (2001) 329.

[140] H. Mukaibo, T. Osaka, P. Reale, S. Panero, B. Scrosati, M. Wachtler, *J. Power Sources*, **132** (2004) 225.

[141] H.L. Zhao, D.H.L. Ng, Z.Q. Lu, N.G. Ma, *J. Alloy. Compd.*, **395** (2005) 192.

[142] C.T. Heycock, F.H. Neville, *Phil. Trans.*, **202** (1904) 1.

[143] J.D. Bernal, *Nature*, **122** (1928) 54.

[144] A. Westgren, G. Phragmen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **175** (1928) 80.

[145] J.T. Eash, C. Upthegrove, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng. Inc.*, **104** (1933) 221.

[146] J.H. Shim, C.S. Oh, B.J. Lee, D.N. Lee, *Z. Metallk.*, **87** (1996) 205.

[147] N.H. Knödler, *Metall*, **20** (1966) 823.

[148] M.H. Booth, J.K. Brandon, R.Y. Brizard, C. Chieh, W.B. Pearson, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.*, **33** (1977) 30.

[149] J.K. Brandon, W.B. Pearson, D.J.N. Tozer, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.*, **B 31** (1975) 774.

[150] H. Hendus, H. Knödler, *Acta Crystallogr.*, **9** (1956) 1036.

[151] Y. Watanabe, Y. Fujinaga, H. Iwasaki, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.*, **39** (1983) 306.

[152] A.K. Larsson, L. Stenberg, S. Lidin, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.*, **50** (1994) 636.

[153] A. Gangulee, G.C. Das, M.B. Bever, *Metall. Trans.*, **4** (1973) 2063.

[154] U. Haschimoto, *J. Jpn. Inst. Met.*, **2** (1938) 67.

[155] J.B. Darby, D.B. Jugle, *Trans. Met. Soc. AIME*, **245** (1969) 2515.

[156] H. Cömert, J.N. Pratt, *Thermochim. Acta*, **84** (1985) 273.

[157] K. Ishida, T. Nishizawa, *J. Phase Equilib. Diffus.*, **12** (1991) 88.

[158] H. Cömert, J.N. Pratt, *Metall. Trans. A, Phys. Metall. Mater. Sci.*, **23** (1992) 2401.

[159] H. Okamoto, *J. Phase Equilib. Diffus.*, **14** (1993) 396.

[160] H. Fjellvåg, A. Kjekshus, *Acta Chem. Scand., A Phys. Inorg. Chem.*, **40** (1986) 23.

[161] L.A. Panteleimonov, G.F. Portnova, O.P. Nesterova, *Mosc. Univ. Chem. Bull.*, **26** (1971) 79.

[162] E.E. Havinga, H. Damsma, P. Hokkeling, *J. Less-Common Met.*, **27** (1972) 169.

[163] T.G. Ellis, H.A. Wilhelm, *J. Less-Common Met.*, **7** (1964) 67.

[164] H.J. Levinstein, E. Buehler, **230** (1964) 1314.

[165] J.H.N. van Vucht, D.J. van Ooijen, H.A.C. Bruning, *Philips Res. Repts.*, **20** (1965) 136.

[166] G.N. Ronami, V.I. Gryzunov, I.A. Baranov, N.T. Konovalov, N.S. V.I. Sokolov, Vorob'eva, *Inorg. mater.*, **7** (1971) 1322.

[167] F.A. Shunk, *"Constitution of Binary Alloys: Second Supplement"*, Eds. McGraw-Hill, Genium Pub. Corp., New-York, (1969).

[168] P. Müller, *Z. Metallk.*, **68** (1977) 421.

[169] J.R. Ogren, T.G. Ellis, J.F. Smith, *Acta Crystallogr.*, **18** (1965) 968.

[170] A.H. Gomes de Mesquita, C. Langereis, J.I. Leenhouts, *Philips Res. Repts.*, **18** (1963) 377.

[171] C.T. Heycock, F.H. Neville, *J. Chem. Soc.*, **57** (1890) 376.

[172] H. Gautier, *Bull. Soc. Encourag. Ind. Natl.*, **1** (1896) 1313.

[173] M.L. Guillet, *Rev. Metall.*, **4** (1907) 534.

[174] G. Voss, *Z. Anorg. Chem.*, **57** (1908) 34.

[175] W. Mikulas, L. Thomassen, C. Upthegrove, *Trans. Am. Inst. Min. Metall. Pet. Eng. Inc.*, **124** (1937) 111.

[176] M.K. Bhargava, K. Schubert, *J. Less-Common Met.*, **33** (1973) 181.

[177] P. Nash, H. Choo, R.B. Schwarz, *J. Mater. Sci.*, **33** (1998) 4929.

[178] J. Miettinen, *Calphad-Comput. Coupling Ph. Diagrams Thermochem.*, **27** (2003) 309.

[179] H.S. Liu, J. Wang, Z.P. Jin, *Calphad-Comput. Coupling Ph. Diagrams Thermochem.*, **28** (2004) 363.

[180] A.L. Lyubimtsev, A.I. Baranov, A. Fischer, L. Kloo, B.A. Popovkin, *J. Alloy. Compd.*, **340** (2002) 167.

[181] K. Schubert, W. Burkhardt, P. Esslinger, E. Günzel, H.G. Meissner, W. Schütt, J. Wegst, M. Wilkens, *Naturwissenschaften*, **43** (1956) 248.

[182] W. Jeitschko, B. Jaberg, *Acta Crystallogr. Sect. B-Struct. Commun.*, **38** (1982) 598.

[183] A. Leineweber, *J. Solid State Chem.*, **177** (2004) 1197.

[184] A. Leineweber, E.J. Mittemeijer, M. Knapp, C. Baehtz, *Mater. Sci. Forum*, **443-444** (2004) 247.

[185] S. Naille, *"Anodes à bases d'étain pour batteries lithium-ion"*, Stage de DEA, Université Montpellier II, (2004).

[186] C.M. Ionica, *"Anodes intermétalliques pour accumulateurs lithium-ion. Synthèses, caractérisations et mécanismes"*, Thèse de doctorat, Chimie des Matériaux, Université Montpellier II, (2005).

[187] D.R. Maurice, T.H. Courtney, *Metall. Mater. Trans. A-Phys. Metall. Mater. Sci.*, **21** (1990) 289.

[188] U.D. Altermatt, I.D. Brown, *Acta Crystallogr. Sect. A*, **43** (1987) 125.

[189] O. Lindqvis, F. Wengelin, *Ark. Kemi.*, **28** (1968) 179.

[190] R.W. Cheary, A. Coelho, *J. Appl. Crystallogr.*, **25** (1992) 109.

[191] J. Silver, C.A. Mackay, J.D. Donaldson, *J. Mater. Sci.*, **11** (1976) 836.

[192] E. Nordström, S. Sharma, E. Sjöstedt, L. Fransson, L. Häggström, L. Nordström, K. Edström, *Hyperfine Interact.*, **136-137** (2001) 555.

[193] T.S. Sun, S.P. Buchner, N.E. Byer, J.M. Chen, *J. Vac. Sci. Technol.*, **15** (1978) 1292.

[194] M.S. Moreno, R.C. Mercader, *Phys. Rev. B*, **50** (1994) 9875.

[195] R.C. Reno, M.J. Panunto, B.H. Piekarski, *J. Electron. Mater.*, **26** (1997) 11.

[196] C.D. Wagner, *"Practical Surface Analysis (2nd Edition)"*, Eds. D. Briggs, M.P. Seah, J. Wiley and Sons, Australie, (1990).

[197] J. Jaén, M.L. Varsányi, E. Kovács, I. Czakó-Nagy, A. Buzás, A. Vértes, L. Kiss, *Electrochim. Acta*, **29** (1984) 1119.

[198] B. Wodniecka, K. Tomala, P. Wodniecki, M. Marszalek, R. Kmiec, A.Z. Hrynkiewicz, *Hyperfine Interact.*, **110** (1997) 183.

[199] K. Kanematsu, K. Yasukoshi, T. Ohyama, *J. Phys. Soc. Jpn.*, **15** (1960) 2358.

[200] D. Fruchart, R. Fruchart, P. L'Héritier, K. Kanematsu, R. Madar, S. Misawa, Y. Nakamura, P.J. Webster, K.R.A. Ziebeck, *"Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter - Magnetic Properties of Metals - Alloys and Compounds of d-Elements with Main Group Elements. Part 2"*, Eds. H.P.J. Wijn, Springer-Verlag, Heidelberg, (1988).

[201] C.P. Gräf, R. Birringer, A. Michels, *Phys. Rev. B*, **73** (2006) 212401.

[202] J. Sitek, J. Kružliak, M. Tomašich, J. Cirák, M. Prejsa, *Phys. Status Solidi A-Appl. Res.*, **47** (1978) 287.

[203] C.R. Clark, C. Wright, C. Suryanarayana, E.G. Baburaj, F.H. Froes, *Mater. Lett.*, **33** (1997) 71.

[204] H. Kim, Y.J. Kim, D.G. Kim, H.J. Sohn, T. Kang, *Solid State Ionics*, **144** (2001) 41.

[205] G.A. Roberts, E.J. Cairns, J.A. Reimer, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A912.

[206] S. Furuseth, H. Fjellvåg, *Acta Chem. Scand., A Phys. Inorg. Chem.*, **40** (1986) 695.

[207] R. Mildenberger, A. Venskutonis, F. Aubertin, J. Breme, G. Schwitzgebel, *Hyperfine Interact.*, **112** (1998) 151.

[208] H.Z. Dokuzoguz, L.H. Bowen, H.H. Stadelmaier, *J. Phys. Chem. Solids*, **31** (1970) 1565.

[209] P.-E. Lippens, *Phys. Rev. B*, **60** (1999) 4576.

[210] H. Leidheiser, I. Czakó-Nagy, M.L. Varsányi, A. Vértes, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 204.

[211] G. Cárdenas, Y. León, Y. Moreno, O. Peña, *Colloid Polym. Sci.*, **284** (2006) 644.

[212] L.P. Yue, R. Sabiryanov, E.M. Kirkpatrick, D.L. Leslie-Pelecky, *Phys. Rev. B*, **62** (2000) 8969.

[213] F. Robert, *"L'étain espèce active des nouveaux matériaux d'électrodes négatives pour batteries lithium-ion. Spectrométrie Mössbauer et mécanismes"*, Thèse de doctorat, Chimie des Matériaux, Université Montpellier II, (2005).

[214] H. Kim, B. Park, H.-J. Sohn, T. Kang, *J. Power Sources*, **90** (2000) 59.

[215] J. Häglund, A.F. Guillermet, G. Grimvall, M. Körling, *Phys. Rev. B*, **48** (1993) 11685.

[216] A. Trifonova, M. Wachtler, M.R. Wagner, H. Schroettner, C. Mitterbauer, F. Hofer, K.C. Möller, M. Winter, J.O. Besenhard, *Solid State Ionics*, **168** (2004) 51.

[217] I.A. Courtney, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 2943.

[218] W.H. Ho, H.C. Liu, H.C. Chen, S.K. Yen, *Surf. Coat. Technol.*, **201** (2007) 7100.

[219] I.A. Courtney, R.A. Dunlap, J.R. Dahn, *Electrochim. Acta*, **45** (1999) 51.

[220] A. Hightower, P. Delcroix, G. Le Caër, C.-K. Huang, B.V. Ratnakumar, C.C. Ahn, B. Fultz, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 1.

[221] N. Matoussevitch, A. Gorschinski, W. Habicht, J. Bolle, E. Dinjus, H. Bonnemann, S. Behrens, *J. Magn. Magn. Mater.*, **311** (2007) 92.

[222] S. Zhu, L.M. Wang, X.T. Zu, X. Xiang, *Appl. Phys. Lett.*, **88** (2006) 043107.

[223] Y.T. Jeon, J.Y. Moon, G.H. Lee, J. Park, Y.M. Chang, *J. Phys. Chem. B*, **110** (2006) 1187.

[224] K. Adachi, D. Bonnenberg, J.J.M. Franse, R. Gersdorf, K.A. Hempel, K. Kanematsu, S. Misawa, M. Shiga, M.B. Stearns, H.P.J. Wijn, *"Landolt-Börnstein - Group III Condensed Matter - Magnetic Properties of Metals - 3d, 4d and 5d Elements, Alloys and Compounds"*, Eds. H.P.J. Wijn, Springer-Verlag, Heidelberg, (1986).

[225] M. Nishikawa, E. Kita, T. Erata, A. Tasaki, *J. Magn. Magn. Mater.*, **126** (1993) 303.

[226] M.R. Nadler, C.P. Kempter, *Anal. Chem.*, **31** (1959) 1922.

[227] Y.N. Nuli, S.L. Zhao, Q.Z. Qin, *J. Power Sources*, **114** (2003) 113.

[228] L. Yuan, K. Konstantinov, G.X. Wang, H.K. Liu, S.X. Dou, *J. Power Sources*, **146** (2005) 180.

[229] S. Leroy, *"Etude d'interfaces électrode/électrolyte dans les batteries Li-ion. Approche par XPS et AFM."* Thèse de doctorat, Chimie Physique, Université de Pau et des Pays de l'Adour, (2006).

[230] H. Nowotny, K. Schubert, *Z. Metallk.*, **37** (1946) 23.

[231] M. Wachtler, J.O. Besenhard, M. Winter, *J. Power Sources*, **94** (2001) 189.

[232] O. Carlsson, G. Hägg, *Z. Krist.*, **83** (1932) 308.

[233] R. Dedryvère, L. Gireaud, S. Grugeon, S. Laruelle, J.-M. Tarascon, D. Gonbeau, *J. Phys. Chem. B*, **109** (2005) 15868.

[234] Z. Ogumi, A. Sano, M. Inaba, T. Abe, *J. Power Sources*, **97-98** (2001) 156.

[235] S. Laruelle, S. Pilard, P. Guenot, S. Grugeon, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.*, **151** (2004) A1202.

[236] R. Dedryvère, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Gireaud, J.-M. Tarascon, D. Gonbeau, *J. Electrochem. Soc.*, **152** (2005) A689.

[237] J.M. Adams, S. Evans, J.M. Thomas, *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **6** (1973) L382.

[238] K. Takei, N. Terada, K. Kumai, T. Iwahori, T. Uwai, T. Miura, *J. Power Sources*, **55** (1995) 191.

[239] J. Vondrak, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **60** (1995) 1158.

[240] K. Xu, *Chem. Rev.*, **104** (2004) 4303.

[241] Y.X. Wang, S. Nakamura, M. Ue, P.B. Balbuena, *J. Am. Chem. Soc.*, **123** (2001) 11708.

[242] S.S. Zhang, *J. Power Sources*, **162** (2006) 1379.

[243] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 2047.

[244] D. Aurbach, *J. Power Sources*, **89** (2000) 206.

[245] M. Stjerndahl, H. Bryngelsson, T. Gustafsson, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, K. Edström, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 4947.

[246] D. Aurbach, B. Markovsky, I. Weissman, E. Levi, Y. Ein-Eli, *Electrochim. Acta*, **45** (1999) 67.

[247] L. Gireaud, S. Grugeon, S. Pilard, P. Guenot, J.-M. Tarascon, S. Laruelle, *Anal. Chem.*, **78** (2006) 3688.

[248] X.M. He, W.H. Pu, J.L. Han, J. Chen, J.F. Lu, C.Y. Jiang, C.R. Wan, *Chem. Phys.*, **324** (2006) 767.

[249] K. Kondo, M. Sano, A. Hiwara, T. Omi, M. Fujita, A. Kuwae, M. Iida, K. Mogi, H. Yokoyama, *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000) 5040.

[250] M.S. Ding, *J. Chem. Eng. Data*, **48** (2003) 519.

[251] F. Orsini, M. Dolle, J.M. Tarascon, *Solid State Ionics*, **135** (2000) 213.

[252] F. Orsini, *"Etude par spectroscopie d'impédance et par microscopie électronique à balayage in situ des interfaces électrode/électrolyte dans les batteries rechargeables au lithium"*, Thèse de doctorat, Sciences des matériaux, Université de Picardie Jules Verne, (1999).

[253] A.H. Whitehead, *"Carbon-based negative electrodes for Li-ion batteries"*, Thèse de doctorat, Université de Southampton, (1997).

[254] Y.K. Choi, K.I. Chung, W.S. Kim, Y.E. Sung, S.M. Park, *J. Power Sources*, **104** (2002) 132.

[255] J.S. Shin, C.H. Han, U.H. Jung, S.I. Lee, H.J. Kim, K. Kim, *J. Power Sources*, **109** (2002) 47.

[256] K.I. Chung, J.D. Lee, E.J. Kim, W.S. Kim, J.H. Cho, Y.K. Choi, *Microchem J.*, **75** (2003) 71.

[257] L.Y. Beaulieu, D. Larcher, B.O. Fredericksen, J.R. Dahn, *"Grain Boundary Materials as Anodes for Li-ion Cells"*, Brevet WO 01/48840, (2001).

[258] S. Denis, *"Synthèse par chimie douce, structures et propriétés électrochimiques des vanadates RVO_4 et $R_xR'_{1-x}VO_4$ (R, R' = In, Cr, Fe, Al)"*, Thèse de doctorat, Sciences des Matériaux, Université de Picardie Jules Verne, (1998).

[259] A.H. Thompson, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 608.

[260] Y. Chabre, *"Chemical Physics of intercalation II"*, Eds. P. Bernier, J.E. Fischer, S. Roth, S.A. Solin, Plenum Press, New-York, (1993).

[261] J. Crank, *"The mathematics of diffusion"*, Eds. J. Crank, Oxford University Press, Oxford, (1975).

[262] J. Philibert, *"Atoms Movements, Diffusion and Mass Transport in Solids"*, Eds. de Physique, Les Ulis, (1991).

[263] P.R. Sorensen, T. Jacobsen, *Electrochim. Acta*, **27** (1982) 1671.

[264] Y. Geronov, F. Schwager, R.H. Muller, *J. Electrochem. Soc.*, **129** (1982) 1422.

[265] C. Janot, *"L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique"*, Eds. Masson et Cie, Paris, (1972).

[266] R.L. Mössbauer, *Naturwissenschaften*, **45** (1958) 538.

[267] R.L. Mössbauer, *Z. Phys.*, **151** (1958) 124.

[268] Mössbauer Effect Data Center, Internet: http://www.mossbauer.org/information.html

[269] U. Gonser, *"Topic in current physics"*, Eds. U. Gonser, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, (1986).

[270] D.P.E. Dickson, F.J. Berry, *"Mössbauer Spectroscopy"*, Eds. D.P.E. Dickson, F.J. Berry, Cambridge University Press, Cambridge, (1986).

[271] R.A. Uher, R.A. Sorensen, *Nucl. Phys.*, **86** (1966) 1.

[272] K. Ruebenbauer, T. Birchall, *Hyperfine Interact.*, **7** (1979) 125.

[273] L. Aldon, J.-C. Jumas, *Mössbauer Eff. Ref. Data J.*, **28** (2005) 2.

[274] W. Kündig, *Nucl. Instrum. Methods*, **75** (1969) 336.

[275] D. Gombeau, *"Spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) : Principes fondamentaux"*, Ecole thématique CNRS SESTEA, Balaruc-les-Bains, (2004).

[276] D.R. Penn, *Phys. Rev. B*, **35** (1987) 482.

[277] L. Néel, *Ann. Geophys.*, **60** (1949) 661.

[278] D. Zitoun, *"Synthèse et magnétisme de nanoparticules de cobalt/rhodium et cobalt/ruthénium"*, Thèse de doctorat, Chimie et Physico-Chimie des Eléments de Transition, Université Paul Sabatier, (2003).

[279] M. Respaud, *"Propriétés magnétiques de nanoparticules de cobalt stabilisées dans un polymère"*, Thèse de doctorat, Physique de la Matière, Université Paul Sabatier, (1997).

Valorisation de la Thèse

Cette thèse, financée par un contrat allocation de recherche-monitorat, s'est inscrite dans le cadre du réseau européen d'excellence ALISTORE (Advanced LIthium energy STORage systEms). De ce fait, ces travaux ont été présentés au cours des différentes réunions trimestrielles du groupe "Nanoalloys". Par ailleurs, ils ont été valorisés par la publication de plusieurs articles soumis à des revues scientifiques à comité de lecture. De plus, durant ces trois années, les résultats ont été exposés au cours de conférences nationales et internationales, soit par communications orales, soit par affiches.

Publications

- **Ni_3Sn_4 electrodes for Li-ion batteries : Li-Sn alloying process and electrode/electrolyte interface phenomena**
  K.K.D. Ehinon, S. Naille, R. Dedryvère , P.-E. Lippens, J.-C. Jumas, D. Gonbeau, *Chem. Mater.*, (2008) DOI: 10.1021/cm8006099.

- **Lithium insertion-deinsertion mechanism in $NbSn_2$ anode studied by ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy**
  S. Naille, M. Mouyane, M. El Amraoui, P.-E. Lippens, J.-C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, *Hyperfine Interact.*, (2008) accepté.

- **Sn-based intermetallic materials. Performances and mechanisms**
  S. Naille, C.M. Ionica-Bousquet, F. Robert, F. Morato, P.-E. Lippens J. Olivier-Fourcade, *J. Power Sources*, 174 (2007) 1091-1094.

- **XPS study of electrode/electrolyte interfaces of η–Cu_6Sn_5 electrodes in Li-ion batteries**
  S. Naille, R. Dedryvère, H. Martinez, S. Leroy, P.-E. Lippens, J.-C. Jumas, D. Gonbeau, *J. Power Sources*, 174 (2007) 1086-1090.

- **^{119}Sn Mössbauer study of nickel-tin anodes for rechargeable lithium-ion batteries**
  S. Naille, P.-E. Lippens, F. Morato, J. Olivier-Fourcade, *Hyperfine Interact.*, 167 (2006) 785-790.

Communications orales

- **GFSM 2007** (Groupe Francophone de la Spectrométrie Mössbauer), Caen, France, 22-23 mai 2007
  Caractérisation par spectrométrie Mössbauer de Li_7Sn_2 après lithiation d'un intermétallique à base d'étain
  S. Naille, P.-E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas

- **Matériaux 2006**, Dijon, France, 13-17 novembre 2006.
  Intermétalliques à base d'étain : performances électrochimiques et mécanismes
  S. Naille, J.-C. Jumas, C.M. Ionica, P.-E. Lippens, J.-P. Peres

► **GFECI 2006** (Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion), Autrans, France, 28-30 mars 2006.
Etude par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn du binaire Ni-Sn en tant que matériau anodique pour batteries Li-ion
S. Naille, P.-E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas

Communications par affiches

► **IMLB 2008** (International Meeting on Lithium Batteries), Tianjin, Chine, 22-28 juin 2006.
Atomic scale characterization of tin-based intermetallic anodes
S. Naille, R. Dedryvère, D. Zitoun, P.-E. Lippens

► **IMLB 2008** (International Meeting on Lithium Batteries), Tianjin, Chine, 22-28 juin 2006.
^{119}Sn Mössbauer parameters as predictive tool for future Sn-based negative electrode materials
S. Naille, J.-C. Jumas, P.-E. Lippens, J. Olivier-Fourcade

► **ICAME 2007** (International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect), Kanpur, Inde, 14-19 octobre 2007.
Lithium insertion-deinsertion mechanism in $NbSn_2$ anode studied by ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy
S. Naille, M. Mouyane, M. El Amraoui, P.-E. Lippens, J.-C. Jumas, J. Olivier-Fourcade

► **GFSM 2007** (Groupe Francophone de la Spectrométrie Mössbauer), Caen, France, 22-23 mai 2007
Matériaux intermétalliques à base d'étain. Electrodes négatives d'accumulateurs lithium-ion
S. Naille, C.M. Ionica-Bousquet, F. Robert, P.-E. Lippens, J. Olivier-Fourcade

► **IMLB 2006** (International Meeting on Lithium Batteries), Biarritz, France, 18-23 juin 2006.
Sn-based intermetallic materials. Performances and mechanisms
S. Naille, C.M. Ionica-Bousquet, F. Robert, F. Morato, P.-E. Lippens J. Olivier-Fourcade

► **IMLB 2006** (International Meeting on Lithium Batteries), Biarritz, France, 18-23 juin 2006.
XPS study of electrode/electrolyte interfaces of η–Cu_6Sn_5 electrodes in Li-ion batteries
S. Leroy, S. Naille, R. Dedryvère, H. Martinez, P-E. Lippens, J-C. Jumas, D. Gonbeau

► **ICAME 2005** (International Conference on the Applications of the Mössbauer Effect), Montpellier, France, 05-09 septembre 2005.
^{119}Sn Mössbauer study of nickel-tin anodes for rechargeable lithium-ion batteries
S. Naille, P.-E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas

Electrodes négatives de batteries lithium-ion : les intermétalliques de l'étain – Mécanismes et interfaces

Ce mémoire est consacré à la recherche de nouveaux matériaux d'électrode négative pour batteries *Li-ion* et plus particulièrement aux phases intermétalliques à base d'étain. Ces matériaux possèdent des capacités massiques et volumiques supérieures à celles des composés carbonés utilisés dans les dispositifs actuels, mais lorsqu'ils sont sous forme de particules de taille micrométrique, ils présentent une capacité irréversible importante et une faible cyclabilité.

Une analyse détaillée des réactions électrochimiques a été effectuée en associant différentes techniques : diffraction des rayons X, spectroscopie photoélectronique à rayonnement X, spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn et mesures magnétiques. Seules les phases riches en étain présentent des capacités intéressantes. Dans ce cas, la première décharge est une étape de restructuration qui transforme le matériau d'électrode en un composite constitué de nanoparticules de métal pur et de Li_7Sn_2. Le mécanisme principal est une réaction de déplacement partiellement réversible, les nanoparticules métalliques atténuant les variations volumiques de l'électrode.

L'irréversibilité observée durant le premier cycle a été étudiée par spectroscopie photoélectronique à rayonnement X et spectroscopie d'impédance électrochimique. Cette irréversibilité est liée à la formation, en début de première décharge, d'une couche de passivation stable à la surface des particules intermétalliques qui est principalement formée de Li_2CO_3 et LiF. Cette formation est associée à une forte diminution du potentiel de l'électrode qui permet l'amorçage de sa restructuration. L'importance de cette couche est évidemment liée à la surface spécifique des particules, ce qui explique les piètres performances des nanomatériaux pour lesquels aucune réaction de déplacement n'a été mise en évidence.

MOTS-CLES : Batterie lithium-ion, Electrode négative, Phases intermétalliques à base d'étain, Mécanismes réactionnels, Nanomatériaux, Phénomènes d'interfaces électrode/électrolyte, Spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn

Negative electrodes for lithium-ion batteries : tin-based intermetallic compounds – Mechanisms and interfaces

This thesis is devoted to finding new negative electrode materials for *Li-ion* batteries and more particularly to tin-based intermetallic compounds. These materials have gravimetric and volumetric capacities greater than those of carbon compounds used in current devices, but when they are in the form of micron-sized particles, they show a significant irreversible capacity and low cycleability.

A detailed analysis of electrochemical reactions was made by combining different techniques: X-ray diffraction, X-ray photoelectron spectroscopy, ^{119}Sn Mössbauer spectrometry and magnetic measurements. Only tin-rich phases present interesting capacities. In this case, the first discharge is a restructuring step that transforms the electrode material into a composite made of pure metal nanoparticles and Li_7Sn_2. The primary mechanism is a partially reversible displacement reaction, metallic nanoparticles reducing volume variations of the electrode.

The observed irreversibility during the first cycle has been studied by X-ray photoelectron spectroscopy and electrochemical impedance spectroscopy. This irreversibility is related to the formation, at the beginning of the first discharge, of a stable passivating layer on the surface of intermetallic particles which is mainly composed of Li_2CO_3 and LiF. This formation is associated to a sharp decrease of the electrode potential which allows the initiation of its restructuration. The importance of this layer is obviously linked to the specific surface particles, which explains the poor performances of nanomaterials for which no displacement reaction has been highlighted.

KEYWORDS : Lithium-ion battery, Negative electrode, Tin-based intermetallic compounds, Reaction mechanisms, Nanomaterials, Electrode/electrolyte interface phenomena, ^{119}Sn Mössbauer spectrometry

DISCIPLINE : Chimie des matériaux

Université Montpellier II – Sciences et techniques du Languedoc
Institut Charles Gerhardt – Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie (AIME)
(UMR 5253 CNRS - UMII - ENSCM - UMI)
Place Eugène Bataillon, CC1502
34095 Montpellier cedex 5
France