



HAL
open science

NOUVEAUX MATERIAUX COMPOSITES POUR ELECTRODES NÉGATIVES A BASE D'ETAIN

Mohamed Mouyane

► **To cite this version:**

Mohamed Mouyane. NOUVEAUX MATERIAUX COMPOSITES POUR ELECTRODES NÉGATIVES A BASE D'ETAIN. Chimie. Université Montpellier II - Sciences et Techniques du Languedoc, 2008. Français. NNT: . tel-00357324

HAL Id: tel-00357324

<https://theses.hal.science/tel-00357324v1>

Submitted on 30 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**

THESE

pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER II

Discipline : CHIMIE DES MATERIAUX

Ecole Doctorale : SCIENCES CHIMIQUES

présentée et soutenue publiquement

par

Mohamed MOUYANE

le 11 décembre 2008

Titre :

**NOUVEAUX MATERIAUX COMPOSITES POUR ELECTRODES
NÉGATIVES A BASE D'ETAIN**

JURY

M. François FAJULA	Directeur de recherche, Université Montpellier II	Président
M. Francis ABRAHAM	Professeur, Université Lille 1	Rapporteur
M. Denis BILLAUD	Professeur, Université Henri Poincaré Nancy 1	Rapporteur
M. Georges CAILLON	Ingénieur batteries, SAFT - Bordeaux	Examineur
M. Jean-Claude JUMAS	Directeur de recherche, Université Montpellier II	Examineur
Mme. Josette OLIVIER-FOURCADE	Directeur de recherche, Université Montpellier II	Directeur de thèse
M. Patrick WILLMANN	Ingénieur batteries, CNES - Toulouse	Examineur

Remerciements

Les travaux de recherches, présentés dans ce mémoire ont été réalisés 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 *Denis BILLAUD*, de l'Université Henri Poincaré Nancy 1 et Monsieur le Professeur *Francis ABRAHAM*, de l'Université des sciences et technologies de Lille, qui ont accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

Je suis également très reconnaissant envers Monsieur *Patrick Willmann*, Ingénieur de recherche au Centre National d'Etudes Spatiales à Toulouse, pour avoir aimablement accepté de prendre part au jury et pour l'intérêt particulier qu'il a porté à mes travaux.

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Monsieur Georges Caillon, Ingénieur de recherche à *SAFT*, pour avoir accepté de juger ce travail.

Je remercie également Monsieur François Fajula, Directeur de Recherche au CNRS, à l'université Montpellier II, pour avoir accepté de bien vouloir être membre du jury.

Cette thèse a été dirigée par Madame Josette Olivier-Fourcade et Monsieur Jean-Claude JUMAS, tous deux Directeurs de Recherche au CNRS à Montpellier, et qui ont su me faire 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 et de m'avoir donné l'exemple d'une bonne gestion d'une équipe de recherche.

Je remercie Monsieur Pierre-Emmanuel Lippens et Monsieur Manfred Womes, pour leurs critiques constructives et pour leurs précieux conseils.

Je tiens à remercier aussi Madame Laure Monconduit pour son aide en électrochimie, Monsieur Laurent Aldon pour son aide dans le traitement des données informatiques.

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

Dédicaces

A mes parents :

J'aurais été fier de pouvoir leur donner ce document.

Je n'y serais pas arrivé sans eux

A ma femme

Pour son soutien sans faille durant toutes ces années.

Pour avoir toujours été disponible et à l'écoute ainsi que pour tous les moments que nous avons partagés et que nous partagerons encore

A mon fils Ayoub

Ma joie de vivre

A mes frères et mes sœurs

Pour leur soutien et leur encouragement

A mes professeurs

Pour m'avoir transmis leurs connaissances

A tous mes collègues et ami(e)s

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

SOMMAIRE

<i>Introduction générale</i>	13
<i>Chapitre I : Etude bibliographique</i>	
A. Les batteries au lithium	21
A.1. Principe de fonctionnement	21
A.2. Les matériaux d'électrode positive	23
A.3. Les électrolytes	24
B. Les électrodes négatives	25
B.1. Les composés d'intercalation	26
B.2. Les composés d'insertion.....	28
B.3. Les composés à réaction de conversion.....	29
B.4. La formation d'alliages	30
B.4.1. Les alliages directs.....	30
B.4.2. Les alliages à déplacement et/ou conversion en deux étapes.....	32
B.4.2.1. Les alliages par conversion : oxydes d'élément actif.....	32
B.4.2.2. Les alliages par déplacement et conversion : les intermétalliques de l'étain	34
B.4.3. Les composites <i>ex situ</i>	36

Chapitre II : les composites et leurs performances

Introduction

A. Les silicates	41
A.1. Les métrasilicates de calcium CaSiO_3	43
A.1.1. Descriptions structurales	43
A.1.2. Les méthodes de synthèse	48
A.2. Synthèse par voie sol-gel	48
A.2.1. Conditions de synthèse	48
A.2.2. Stabilité thermique du complexe et traitements thermiques	50
A.2.3. Caractérisations structurales par diffraction des rayons X	52
A.2.4. Caractérisations texturales par microscopie électronique à balayage	53
A.2.5. Analyse élémentaire par EDS	56
A.2.6. Conclusion	58
A.3. Synthèse par précipitation	58
A.3.1. Conditions de synthèse	59
A.3.2. Stabilité thermique du précipité et traitements thermiques.....	60
A.3.3. Caractérisations structurales par diffraction des rayons X	61
A.3.4. Caractérisations texturales par microscopie électronique à balayage	62
A.3.5. Analyse élémentaire par EDS	65
A.3.6. Conclusion	66
A.4. Conclusion	67
B. L'étain	68
B.1. β -Sn caractéristiques physicochimiques et structurales.....	68
B.1.1. Caractérisations structurales	68
B.1.2. Identification de β -Sn par diffraction des rayons X	69

B.1.3.	Spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn	70
B.2.	β-Sn caractéristiques texturales par microscopie électronique à balayage	70
B.3.	Conclusion	71
C.	Les composites Sn/CaSiO₃	71
C.1.	Synthèses.....	71
C.2.	Propriétés électrochimiques.....	72
C.2.1.	Paramètres mesurés.....	72
C.2.2.	Méthodes de mesure	73
C.2.3.	Mise en forme de l'électrode.....	73
C.3.	Les composites à matrices sol-gel.....	74
C.3.1.	Caractérisations structurales par diffraction des rayons X.....	74
C.3.2.	Caractérisations par spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn	77
C.3.3.	Caractérisations texturales par microscopie électronique à balayage.....	79
C.3.4.	Caractérisations électrochimiques	80
C.3.5.	Conclusion.....	83
C.4.	Les composites à matrices précipitées	84
C.4.1.	Caractérisations structurales par diffraction des rayons X.....	84
C.4.2.	Caractérisations par spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn	86
C.4.3.	Caractérisations texturales par microscopie électronique à balayage.....	87
C.4.4.	Caractérisations électrochimiques	87
C.4.5.	Conclusion.....	89
D.	Conclusion	90

Chapitre III : Etude du composite de référence

Introduction

A.	Identification des composants	95
A.1.	Identification des phases cristallisées par diffraction des rayons X.....	96
A.2.	Identification des composants contenant de l'étain, cristallisés ou amorphes	97
B.	Caractérisation des composants.....	99
B.1.	Analyses thermiques.....	99
B.2.	Diffraction des rayons X.....	99
B.3.	Caractérisation des phases Sn.....	100
B.3.1.	CaSnSiO ₅ (la malayaite)	100
B.3.2.	L'étain béta (β -Sn).....	104
B.3.3.	La phase amorphe Sn ^{II}	105
C.	Proportion des composants	105
C.1.	Paramètres de réseaux et principe de la mesure	106
C.2.	Facteurs (<i>f</i>) des références	107
C.2.1.	CaSnSiO ₅ synthétique.....	107
C.2.2.	Les facteurs (<i>f</i>) des autres composants.....	110
C.3.	Facteurs (<i>f</i>) des phases du composite.....	111
C.4.	Calcul des proportions des composants	115
C.4.1.	Les composants à base d'étain	115
C.4.2.	Analyse élémentaire globale par EDS	116
D.	Répartition des composants	118
D.1.	Spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn en mode émission (CEMS).....	119
D.2.	Analyse EDS de différentes zones d'une particule secondaire	120
D.3.	Représentation schématique du composite	122

Chapitre IV : Comportement électrochimique et influence de la matrice de dispersion

Introduction

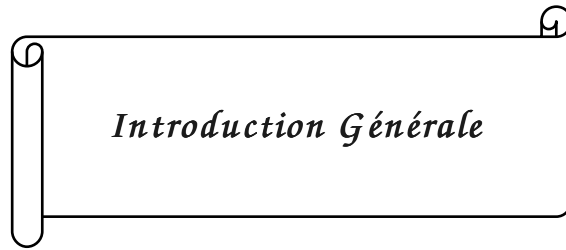
A.	Comportement électrochimique des différents composants	125
A 1.	Le carbone	126
A 2.	L'étain β	127
A 3.	Les oxydes.....	128
A.3.1.	β -CaSiO ₃ et SiO ₂	128
A.3.2.	CaSnSiO ₅	129
A.4.	Etude détaillée du cycle électrochimique de la malayaite.....	131
A.4.1.	Diffraction des rayons X.....	131
A.4.2.	Spectrométrie Mössbauer ¹¹⁹ Sn.....	133
A.4.3.	Interprétation des données	136
A.4.4.	Proposition d'un mécanisme	138
B.	Comportement électrochimique du composite "Sn-0,4 CaSiO₃"	139
B 1.	Comportement en mode galvanostatique	139
B.1.1.	Description de la courbe.....	139
B.1.2.	Position des phénomènes observés	141
B.1.3.	Calcul des paramètres caractéristiques	142
B.1.4.	Influence du régime (C/10 et C/30).....	144
B.2.	Identification des équilibres - Etude en mode potentiostatique.....	145
B.2.1.	Principe et condition d'enregistrement	145
B.2.2.	Description de la courbe.....	146
B.2.3.	Analyse des phénomènes observés	146
B.3.	Comportement en cyclage	148
B.3.1.	Tenue en cyclage en régime C/10.....	148
B.3.2.	Influence du mode de fonctionnement.....	149
B.3.3.	Influence du régime en mode galvanostatique	150
C.	Influence de la matrice de dispersion.....	153
C 1.	Nature des matrices.....	154
C 2.	Synthèse et caractérisation des composites	154
C 3.	Performances électrochimiques	156
D.	Conclusion	158

Chapitre V : Mécanismes électrochimiques

Introduction

A.	Les alliages Li_xSn dans le système de référence.....	163
A 1.	Le diagramme de phase Li- β Sn	163
A.2.	Les caractéristiques structurales des alliages Li _x Sn.....	164
A.2.1.	Les paramètres cristallographiques	164
A.2.2.	Les diffractogrammes de rayons X.....	165
A 3.	Les caractéristiques de l'étain dans les alliages	167
A.3.1.	Les paramètres Mössbauer ¹¹⁹ Sn.....	167
A.3.2.	Le modèle expérimental.....	168
A 4.	Les équilibres électrochimiques calculés	170
B.	Etude du mécanisme électrochimique du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" en mode galvanostatique.....	172

B 1. Analyse des réactions en régime lent (C/50)	172
B.1.1. Mise en évidence des équilibres stables.....	173
B.1.2. Etude par diffraction des rayons X.....	174
B.1.3. Etude par spectrométrie Mössbauer de ¹¹⁹ Sn.....	176
B.1.4. Interprétation des données.....	180
B.2. Analyse des réactions en régime standard (C/10)	183
B.2.1. Mise en évidence des phénomènes électrochimiques.....	183
B.2.2. Etude par diffraction des rayons X.....	185
B.2.3. Etude par spectrométrie Mössbauer de ¹¹⁹ Sn.....	187
B.2.4. Interprétation des données.....	191
C. Etude des transferts électroniques par absorption X au seuil L_I de l'étain	193
C 1. Etude de composés modèles	194
C 2. Etude du composite en divers points de la courbe de cyclage	195
C.2.1. Courbes expérimentales et paramètres.....	195
C.2.2. Analyse des résultats.....	198
C.2.3. Corrélation des données Mössbauer et XANES.....	199
D. Analyse cohérente de l'ensemble des données	200
<i>Conclusion générale</i>	<i>203</i>
<i>Annexes</i>	<i>209</i>
<i>Références bibliographiques</i>	<i>227</i>



Introduction Générale

Face à la flambée des prix du pétrole et à l'aggravation des problèmes climatiques qui menacent l'équilibre écologique de notre planète, la recherche de nouvelles sources d'énergie permettant de limiter l'émission des gaz à effet de serre est primordiale. Elle doit répondre à la demande énergétique croissante, notamment de la part des pays émergents tels que la Chine et l'Inde qui connaissent à l'heure actuelle un essor économique sans précédent. D'après les prévisions de l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), la demande mondiale d'énergie augmenterait de 65% et les émissions de dioxyde de carbone (CO₂) d'au moins 55% d'ici 2030 [1]. Par conséquent, cette recherche doit absolument être menée dans plusieurs directions complémentaires. Ainsi, en plus du développement de l'énergie solaire et éolienne, la recherche dans le domaine du stockage électrochimique de l'énergie prend, depuis ces dernières années, de plus en plus d'ampleur. Un des objectifs consiste à trouver des alternatives au pétrole, notamment pour alimenter les véhicules tout électrique ou hybrides, afin de réduire les émissions de gaz carboniques (CO₂) issus de la croissance du trafic routier (traité de Kyoto: 1997).

Les accumulateurs et les piles sont des systèmes électrochimiques servant à stocker de l'énergie. Ils sont constitués de deux électrodes (négative et positive) baignant dans un électrolyte conducteur ionique. Un accumulateur est basé sur un système électrochimique réversible, il est donc rechargeable et dans ce cas on parle d'accumulateur ou de générateur secondaire. Lorsqu'il n'est pas rechargeable, on parle alors de pile ou de générateur primaire. En outre, le mot batterie est employé pour caractériser un assemblage de cellules élémentaires en série et/ou en parallèle (en général rechargeables).

Parmi les systèmes rechargeables les plus répandus, la batterie plomb/acide sulfurique est la plus populaire. Elle a été inventée par Gaston PLANTE en 1859 et équipe actuellement la plupart des véhicules automobiles. Plus tard, au début du 20^{ème} siècle, une nouvelle série de batteries est apparue : les "nickel/cadmium" (Ni-Cd). Beaucoup plus puissantes (mais beaucoup plus chères) elles sont principalement utilisées dans le domaine aéronautique, le démarrage de gros moteurs diesels et dans les dispositifs portables tels que: ordinateurs, caméras et autres systèmes audiovisuels portables. Plus récemment vers les années 1990, sont apparus sur le marché la batterie nickel/métal-hydrure (Ni-MH) et les accumulateurs au lithium qui ont des performances nettement supérieures pour un poids et un encombrement réduits par rapport aux systèmes de stockage classiques (figure 1). Ils font l'objet d'une intense activité de recherche depuis quelques années.

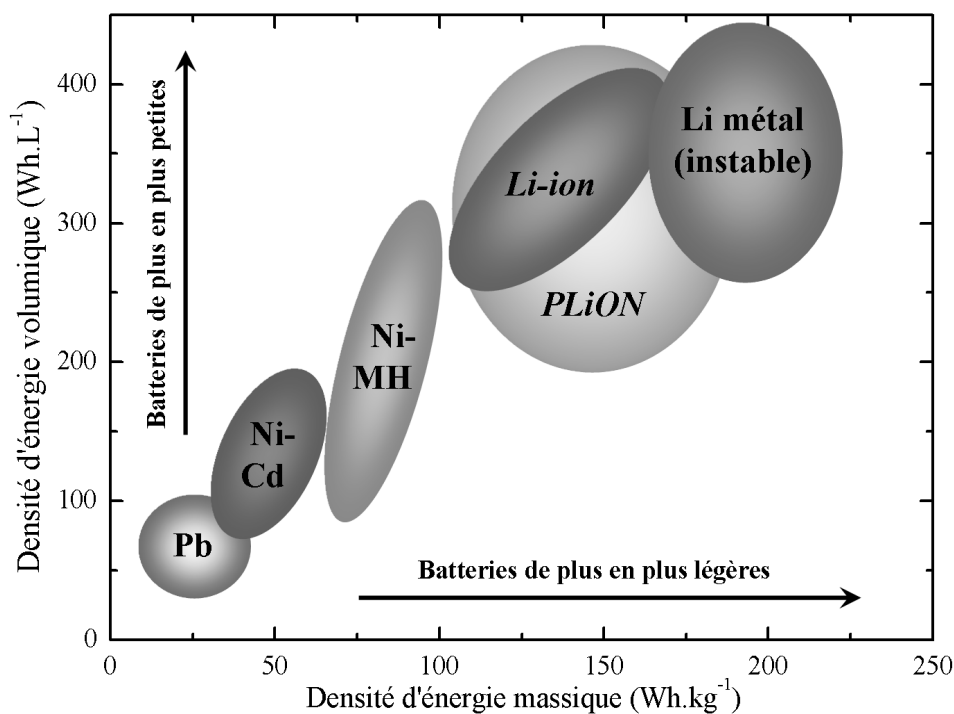


FIGURE 1. Comparaison des densités d'énergie des batteries rechargeables [2].

Les avantages que présente le lithium sont nombreux. Tout d'abord, le potentiel standard du couple redox Li^+/Li est le plus négatif : $E = -3,045 \text{ V/ENH}$ (électrode normale à hydrogène) ; il est, par conséquent, l'élément le plus réducteur. Sa tendance à perdre un électron "célibataire", pour se transformer en ion chargé positivement, lui permet d'être un bon candidat en tant que matériau d'anode. Il est alors possible de réaliser des systèmes électrochimiques, dont la tension au repos est de 3 V voire 4 ou 5 V. D'autre part, sa faible masse molaire de $6,941 \text{ g.mol}^{-1}$ permet d'atteindre des capacités massiques élevées (3860 mAh.g^{-1}), enfin sa taille et sa charge lui permettent de diffuser rapidement dans un solide (électrolyte solide ou matériau d'électrode positive). Associé à une cathode de potentiel élevé, cela le rend particulièrement intéressant pour la réalisation de générateurs électrochimiques à haute densité d'énergie (*Lithium métal*) [3]. L'électrolyte utilisé dans ces systèmes est un liquide conducteur des ions lithium.

On peut comparer les performances exceptionnelles du lithium à celles d'autres systèmes à travers le tableau 1.

Couple red/ox	Capacité massique (mAh.g ⁻¹)
Ag ⁺ / Ag	249
Pb ²⁺ / Pb	258
Cd ²⁺ / Cd	477
Ni ²⁺ / Ni	913
Na ⁺ / Na	1165
Li ⁺ / Li	3860

TABLEAU 1. *Comparaison des capacités massiques de différents couples.*

Néanmoins, le lithium possède un point de fusion relativement bas (181°C) et une forte réactivité vis à vis de l'eau, de l'oxygène et de l'azote. Il s'oxyde rapidement pour former LiOH, nécessite des conditions fortement anhydres. En effet, la formation de dendrites à la surface et les variations de la morphologie des anodes en lithium, peuvent entraîner de graves problèmes de sécurité (courts-circuits, explosion...) [2]. Afin de remédier à ce problème, en 1979 Yazami et coll. ont proposé de nouveaux accumulateurs au lithium dits "accumulateurs Lithium ion" [4], actuellement, commercialisés avec succès par Sony Energytec [5]. L'idée consiste donc à remplacer l'anode de lithium métallique par un matériau d'insertion d'ions lithium fonctionnant à bas potentiel (LiC₆, ...).

Cette nouvelle technologie a créé une véritable révolution dans le domaine des générateurs électrochimiques en offrant des améliorations importantes en termes de sécurité, permettant de concurrencer les systèmes existants (accumulateurs Ni-Cd et Ni-MH) [3]. Ils offrent des améliorations importantes en termes de densité d'énergie, d'énergie spécifique et, de durée de vie qui intéressent divers domaines d'activités. Ainsi le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES) et la SAFT, leader mondial de la conception et de la production de batteries rechargeables au lithium, coopèrent afin d'alimenter les satellites de l'espace par la technologie lithium ion et de remplacer les batteries Ni-Cd et Ni-H₂ qui sont jusqu'à présent les deux principales sources d'énergie pour les applications spatiales [6]; Airbus, principal constructeur aéronautique européen, a récemment exprimé son intérêt pour les batteries lithium ion comme source d'alimentation pour le démarrage et le secours de l'A350 [6] ; enfin on peut citer comme autres domaines d'applications l'outillage sans fil, les transports moins polluants et l'électronique portable (caméscopes, ordinateurs...). Plus récemment d'autres solutions ont été proposées pour améliorer la sécurité, comme l'utilisation d'un électrolyte polymère plus stable que l'électrolyte liquide. Parmi ces approches, on peut citer les polymères secs et les polymères gélifiés.

Par ailleurs, la technologie “électrolyte polymère” a permis de développer la première batterie lithium 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.

En résumé, les batteries au lithium, accumulateurs secondaires de haute performance, présentent quatre principales familles :

- *Lithium métal*
- *Lithium ion*
- *Lithium polymère*
- *Lithium ion à électrolyte polymère*

Depuis plusieurs années, la technologie lithium ion est devenue la source d'alimentation privilégiée pour les téléphones cellulaires et les ordinateurs portables. En février 2005, la société Sony Energytec a proposé une nouvelle batterie de plus grande densité d'énergie (*Nexelion*), dont les performances n'ont pas été confirmées. L'électrode négative est un composite amorphe à base d'étain nanométrique associé à d'autres éléments tels que le cobalt et le carbone [5]. En mars 2005, Toshiba a annoncé la mise au point d'une nouvelle famille de batteries lithium ion (*Super Charge Battery*) basée sur la nanotechnologie, qui peut se recharger à 80% de sa capacité maximale en quelques minutes, soit environ 60 fois plus rapide que les batteries lithium ion classiques [7]. L'électrode négative est un titanate qui permet d'éviter le dépôt de lithium en charge ultra rapide.

Parmi les recherches, qui sont actuellement menées sur les accumulateurs lithium ion, celles portant sur les matériaux d'électrodes négatives sont particulièrement prometteuses. En effet, les métaux purs alliés avec le lithium ont été proposés comme matériaux anodiques en raison de leur grande densité d'énergie. Ainsi, l'étain est un élément très intéressant puisque les alliages Li-Sn présentent une forte capacité massique de 991 mAh.g^{-1} qui correspond à la formation de la phase $\text{Li}_{12}\text{Sn}_5$ (soit environ le triple de celle du graphite) [8]. Cependant les variations volumiques importantes lors de la formation de ces alliages provoquent une perte de connectivité mécanique et électrique, et par conséquent un endommagement de l'électrode. Afin de résoudre ce problème, de nombreuses études ont porté sur les composites à base d'étain (Sn/Matrice) [9-12]. En effet, la présence d'une

matrice inactive permet d'absorber l'expansion volumique, mais aussi de limiter la coalescence des particules [13].

Ce travail est issu d'une collaboration entre le laboratoire *AIME* (Agrégats, Interfaces, Matériaux pour l'Energie) de l'université Montpellier 2 et le *CNES* (Centre National d'Etudes Spatiales) [14]. Il consiste à élaborer de nouveaux matériaux composites à base d'étain, synthétisés par dispersion *ex situ* de l'étain dans une matrice inactive, qui vont constituer l'électrode négative des accumulateurs rechargeables lithium ion. Il est réalisé avec le soutien de *SAFT* (leader européen pour la fabrication des batteries lithium ion de haute technologie pour les applications industrielles).

Les caractérisations structurales, texturales et électrochimiques sont effectuées, afin de relier ces dernières à la composition du composite et à la nature de l'interface Sn/matrice dans ce composite.

Cette étude sera développée en cinq parties. Après une présentation de quelques généralités sur les batteries lithium ion, le chapitre I rassemble les données bibliographiques actualisées. Nous avons analysé plus particulièrement les travaux concernant les électrodes négatives. Nous les avons classés en fonction des mécanismes mis en jeu, intercalation, insertion, conversion et formation d'alliages. L'accent sera mis sur les composés de l'étain qui font l'objet de ce travail.

Dans le chapitre II nous avons étudié les possibilités offertes par les composites Sn/matrices silicates. A partir d'une étude physicochimique couplée aux performances électrochimiques nous avons sélectionné une méthode de synthèse et une composition permettant de définir un composé de référence.

L'étude structurale détaillée de ce composite, nature des composants et des interfaces, est développée dans le chapitre III. En couplant des mesures de diffraction des rayons X, spectrométrie Mössbauer et microscopie EDS son comportement électrochimique est analysé dans le chapitre IV.

Enfin, le chapitre V est consacré à l'étude des mécanismes réactionnels mis en jeu au cours du cyclage afin d'identifier les intermédiaires réactionnels pour mieux les contrôler. Dans ce but, nous avons utilisé un ensemble de techniques complémentaires, spectrométrie Mössbauer, absorption X et des modèles expérimentaux établis préalablement sur le système Li-Sn.

Chapitre I : Etude bibliographique

A.	Les batteries au lithium	21
A.1.	Principe de fonctionnement.....	21
A.2.	Les matériaux d'électrode positive.....	23
A.3.	Les électrolytes.....	24
B.	Les électrodes négatives	25
B.1.	Les composés d'intercalation.....	26
B.2.	Les composés d'insertion	28
B.3.	Les composés à réaction de conversion	29
B.4.	La formation d'alliages	30
B.4.1.	Les alliages directs	30
B.4.2.	Les alliages à déplacement et/ou conversion en deux étapes	32
B.4.2.1.	Les alliages par conversion : oxydes d'élément actif	32
B.4.2.2.	Les alliages par déplacement et conversion : les intermétalliques de l'étain.....	34
B.4.3.	Les composites <i>ex situ</i>	36

A. Les batteries au lithium

A.1. Principe de fonctionnement

Les batteries au lithium sont appelées par convention “rocking-chair”, cela est dû à leur fonctionnement qui est basé sur un mouvement réversible des ions lithium entre deux électrodes (négative et positive) au cours des cycles charge/décharge. Le principe de fonctionnement d’un accumulateur lithium ion repose sur la conversion d’énergie chimique en énergie électrique au travers des réactions d’oxydoréduction se produisant aux électrodes. Il est schématisé à la figure (1.1) pour la décharge.

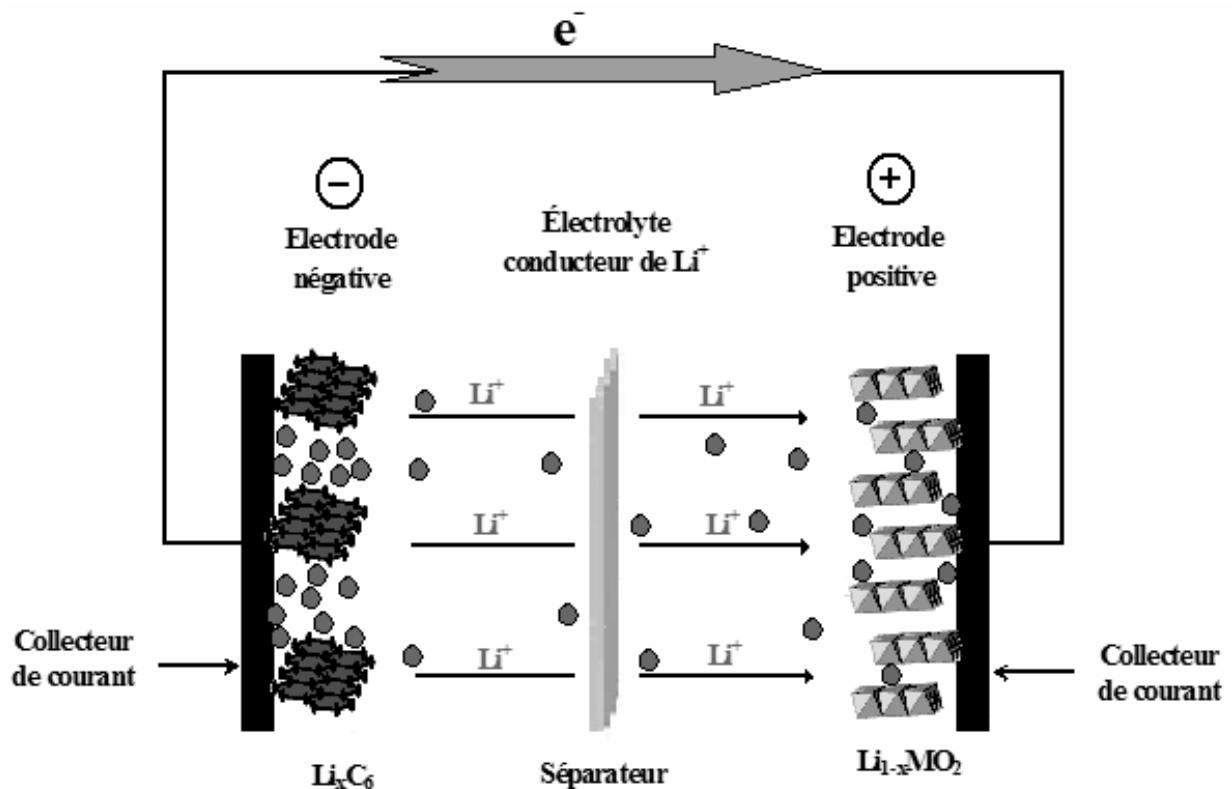
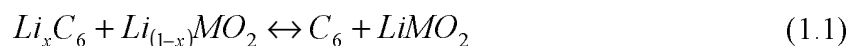


FIGURE 1.1. Principe de fonctionnement d’un accumulateur lithium ion (décharge).

Au cours de la décharge, l’anode est le siège d’une réaction d’oxydation. Les ions lithium (Li^+), relâchés par l’électrode négative, migrent à travers l’électrolyte conducteur ionique et s’intercalent dans le réseau cristallin du matériau actif de l’électrode positive. Durant la charge, le processus inverse se produit. Le passage de chaque ion Li^+ dans le circuit interne de l’accumulateur est exactement compensé par le passage d’un électron dans le circuit externe, générant ainsi un courant électrique.

La réaction électrochimique, mise en jeu dans les accumulateurs Lithium ion au cours d'un processus charge/décharge, est illustrée par la réaction (1.1) se produisant pour un accumulateur type (électrode négative à base de carbone et électrode positive à base d'oxyde de métaux de transition M, principalement oxydes de cobalt)



Un accumulateur est sensé répondre aux exigences des consommateurs, qui peuvent être définies à travers quelques paramètres essentiels :

❖ *La capacité massique ou volumique* qui est la quantité de charges électriques fournie en Ampère-heure par unité de masse ($Ah.kg^{-1}$) ou par unité de volume ($Ah.l^{-1}$) ;

❖ *La densité d'énergie massique ou volumique*, elle correspond à la quantité d'énergie stockée par unité de masse ($Wh.kg^{-1}$) ou par unité de volume ($Wh.l^{-1}$) ;

❖ *La densité de puissance massique* qui correspond à la puissance que peut fournir l'accumulateur par unité de masse ($W.kg^{-1}$) ou de volume ($W.l^{-1}$). Comme la puissance est l'énergie fournie par unité de temps, c'est l'aptitude à fournir plus ou moins rapidement de l'énergie ;

❖ *La cyclabilité*, exprimée en nombre de cycles qui caractérise la durée de vie en cyclage de l'accumulateur, c'est-à-dire le nombre de cycle qu'il peut effectuer sans perdre plus de 20% de capacité ;

❖ *Efficacité*, exprimée en pourcentage, elle correspond à la fraction d'énergie électrique stockée dans l'accumulateur pendant la charge qui est récupérable pendant la décharge. On peut aussi faire référence au pourcentage de charge électrique stockée dans l'accumulateur pendant la charge qui est récupérable pendant la décharge et alors le terme employé est *l'efficacité coulombienne*.

Par ailleurs, les conductivités électronique et ionique de ces matériaux d'électrodes, doivent être également élevées, ainsi que la stabilité chimique vis-à-vis de l'électrolyte.

Dans les accumulateurs lithium-ion actuels (électrode positive : $LiCoO_2$, électrode négative : graphite), des capacités spécifiques massique de 372 mAh.g^{-1} et volumique de 833 mAh.cm^{-3} ont pu être obtenues pour le graphite. D'autre part, la capacité spécifique massique que l'on peut mesurer pour l'électrode positive $LiCoO_2$ est de l'ordre de 270 mAh.g^{-1} [15]. Ce

qui permet à l'accumulateur d'atteindre des densités d'énergie massique de 160 Wh.Kg^{-1} et volumique de 400 Wh.l^{-1} .

Dans le but d'augmenter la densité d'énergie de l'électrode négative par un gain en capacité spécifique et de proposer de nouveaux matériaux d'électrode positive à bas coût et à forte sécurité intrinsèque, de nouveaux matériaux d'électrodes ont été développés.

A.2. Les matériaux d'électrode positive

Les premiers matériaux cathodiques, utilisés dans les systèmes de batterie rechargeable au lithium, étaient basés sur les matériaux lamellaires de type dichalcogénures de métaux de transition des groupes IVB et VB. Parmi ces matériaux, le sulfure de titane (TiS_2), proposé par Whittingham en 1976 [16] présente de nombreux avantages : il est léger et peu coûteux. La réaction du lithium avec TiS_2 (tension voisine de 2 V) se fait selon un mécanisme d'intercalation (réaction topotactique). Les ions Li^+ s'intercalent entre les feuillets de la structure en formant des octaèdres de type TiS_6 .

Les travaux actuels portent sur les oxydes qui présentent un potentiel plus élevé par rapport au lithium et, par conséquent, de meilleures performances. Actuellement l'oxyde de cobalt LiCoO_2 de structure lamellaire est le matériau le plus utilisé en tant que matériau d'électrode positive [17-20] Des capacités comprises entre 130 et 140 mAh.g^{-1} ont été mesurées sur plusieurs cycles [21,22], cependant le cobalt est un matériau cher et relativement rare. Une grande partie du coût de fabrication des piles au lithium peut être attribuée à la composition en cobalt de la cathode. Ceci explique l'importance des recherches développées dans ce domaine.

L'abondance relative du manganèse, son coût moins élevé, sa faible toxicité par rapport aux autres matériaux, font de lui une bonne alternative [23]. Ainsi, l'oxyde mixte, lithium manganèse LiMn_2O_4 , de structure spinelle, s'inscrit parfaitement dans ce contexte. Il permet d'atteindre des capacités de l'ordre de 130 mAh.g^{-1} [24], cependant sa mauvaise cyclabilité, sa réactivité chimique vis-à-vis de l'électrolyte à des températures de fonctionnement élevées (typiquement 55°C), la plus faible vitesse de diffusion du lithium limitant les régimes de charge et de décharge de l'accumulateur sont autant d'éléments qui freinent son utilisation [25].

Des études récentes se focalisent sur d'autres types d'électrodes, comme LiFePO_4 de structure olivine. Ce composé est nettement moins coûteux que les oxydes de cobalt, grâce à

l'abondance naturelle du fer. Par ailleurs, il combine plusieurs propriétés intéressantes qui devraient lui ouvrir un vaste champ d'applications. Ainsi, on peut citer la stabilité chimique des groupements polyanioniques PO_4^{3-} dans les deux compositions extrêmes ($LiFe^{2+}PO_4$, $\square Fe^{3+}PO_4$) mises en jeu lors du fonctionnement de l'électrode supérieure à celles des oxydes classiques ($LiCoO_2$ et $LiMnO_2$). Ces deux derniers points font de ce composé un matériau actif intrinsèquement sûr [26].

L'étude électrochimique révèle un potentiel de fonctionnement de l'ordre de 3,4 V inférieure à celui de $LiCoO_2$ ($\approx 4,2$ V), une capacité de l'ordre de 170 mAh.g⁻¹) peut être obtenue dans certaines conditions [27]. En effet, étant très peu conducteur électronique, ces performances électrochimiques sont atteinte à condition de le nanostructurer dans un réseau percolant électronique [12]. Ainsi, une bonne stabilité en cyclage est observée pour les composites $LiFePO_4/C$ [28,29].

A.3. Les électrolytes

Un électrolyte doit être un conducteur purement ionique afin d'assurer le transport interne des ions Li^+ d'une électrode à l'autre et un très bon isolant électronique, afin de limiter l'autodécharge de l'accumulateur.

Les électrolytes pour batteries lithium ion se classent en deux grandes catégories :

- ❏ *Les électrolytes liquides ;*
- ❏ *Les électrolytes solides.*

Les électrolytes liquides sont les premiers types à être utilisés dès la fin des années 60. Il s'agit de solutions liquides d'un sel de lithium dans des solvants. Leur principal avantage est une bonne conductivité ionique de 10^{-2} S.cm⁻¹. L'un des électrolytes liquides le plus utilisé dans les batteries lithium ion, est constitué d'une solution de $LiPF_6$ dans un mélange de solvants EC-DMC (Ethylène Carbonate - Diméthyl Carbonate) ou EC-PC (Ethylène Carbonate - Propylène Carbonate) [30-32]. Ces systèmes conduisent à la formation d'une couche de passivation (*SEI*) sur le matériau actif de l'électrode négative due à la dégradation de l'électrolyte. Cette réaction entraîne une certaine perte de capacité au premier cycle [33,34] mais constitue parfois une couche protectrice stable pour l'électrode en particulier dans le cas du carbone. De nombreuses recherches sont menées afin d'améliorer la conductivité ionique et les stabilités thermique et électrochimique de ces systèmes.

Parmi les électrolytes solides développés dès les années 70, on distingue 3 catégories :

❖ *Les électrolytes inorganiques (céramiques)* sont considérés comme une alternative aux électrolytes classiques liquides qui présentent des risques de fuite de solvant et d'inflammabilité [35]. Actuellement, l'électrolyte le plus utilisé dans les microbatteries au lithium est le LiPON (Lithium Phosphore Oxynitride). C'est un matériau amorphe oxynitride, dont la conductivité est de $2 \times 10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$, et qui présente une stabilité électrochimique importante sur une gamme de potentiels comprise entre 0 et 4,5 V vs Li^+/Li [36] ;

❖ *Les électrolytes polymères* constituent la deuxième famille des électrolytes solides. Ils sont destinés principalement aux batteries lithium ion miniatures, et sont utilisés sous forme de couche mince. Parmi ces systèmes, on cite le polyéthylène oxyde (PEO), solubilisant un sel de lithium, (l'iodure de lithium) et, qui présente une bonne conductivité de $10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ [37] ;

❖ *Les électrolytes polymères gélifiés* sont constitués d'une matrice polymère solide qui emprisonne le liquide conducteur des ions lithium. Ils possèdent à la fois les caractéristiques des solides (propriétés de cohésion) et des liquides (propriétés de diffusion) [38].

❖ *Les électrolytes polymères plasma*, qui sont aux prémices de leur développement, ont été essentiellement étudiés par Ogumi et *al* [39]. Ces polymères sont souvent synthétisés à partir d'un mélange de composés organosiliciés et de sels de lithium en utilisant la technique de polymérisation plasma. Une conductivité ionique à température ambiante de 10^{-6} - $10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ est obtenue pour le polymère 2-[2-(2-Ethoxyethoxy) ethoxy] ethoxydimethylvinylsilane (EDVS)- LiCF_3SO_3 [39].

B. Les électrodes négatives

Actuellement, les batteries lithium ion commercialisées fonctionnent avec des électrodes négatives à insertion à base de carbone ou de graphite mais leurs capacités spécifiques limitées et les problèmes de sécurité liés à la valeur du potentiel proche de celui du lithium métallique conduisent à la recherche de nouveaux matériaux.

Ces matériaux sont de natures différentes et fonctionnent selon des mécanismes très différents.

On peut les classer selon le type de réaction mise en jeu.

B.1. Les composés d'intercalation

La réaction d'intercalation est la réaction à la base du fonctionnement de la plupart des électrodes des accumulateurs commercialisés actuellement.

Le mécanisme repose sur l'intercalation réversible des ions lithium entre les feuillets de la structure.

Les recherches sur les matériaux carbonés d'intercalation remontent aux années 50. En revanche, celles qui concernent leur utilisation comme électrode négative n'ont débuté que depuis les années 80 [40-42]. Le carbone présente l'avantage d'être abondant, non toxique et bon marché. Il peut prendre plusieurs formes, cristallines ou amorphe. On dénombre trois types de carbone, les carbones mous, les carbones durs et le graphite (Figure 1.2).

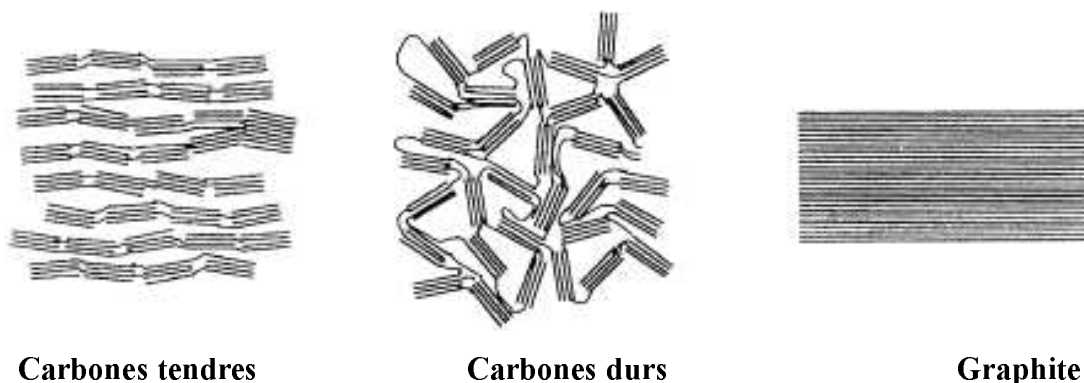


FIGURE 1.2. Les trois types de carbone [43].

Le **graphite** est constitué par des empilements de couches de type ABAB parfaitement ordonnés, les atomes de la couche B étant décalés par rapport aux atomes de la couche A (Figure 1.3). Les couches aromatiques planes, appelées graphènes, sont maintenues par des forces de Van der Waals.

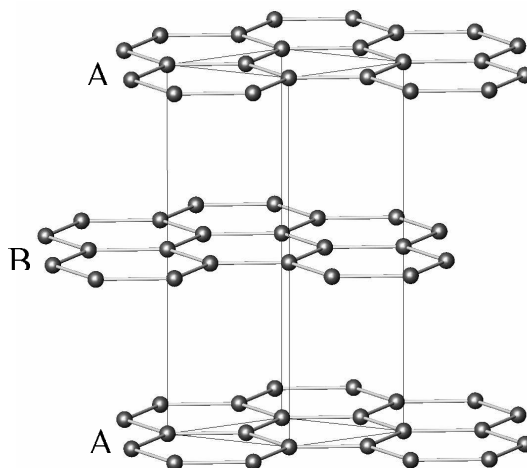


FIGURE 1.3. Structure hexagonale du graphite [44].

La structure bidimensionnelle du graphite est utilisée comme structure hôte pour intercaler réversiblement les ions lithium à faible potentiel électrochimique ($< 0,2$ V vs Li^+/Li) selon la réaction (1.2) [45,46] :



Les premiers travaux sur l'insertion du lithium dans le graphite ont été rapportés par Besenhard en 1976 [47]. Plus tard, des recherches ont été entreprises sur l'incorporation du lithium par immersion du carbone dans un lithium fondu [48-50]. De nombreuses études se sont développées sur les performances électrochimiques du graphite après l'intercalation de lithium [51-53].

Les Carbones “tendres” sont des carbones, facilement modifiables par traitement thermique. L'utilisation de ce matériau comme anode, présente des capacités aux premiers cycles comprises entre 300 et 900 mAh.g^{-1} , toutefois, la tenue en cyclage est médiocre. Après un traitement thermique à 2000 °C (graphitisation), on obtient un graphite avec des propriétés électrochimiques comparables à celles de ce dernier. Des capacités réversibles de l'ordre de 300 mAh.g^{-1} sont obtenues après un traitement thermique à 1200°C [54].

Les Carbones “durs” sont des verres non graphitisables dont la cristallinité reste faible même après un traitement thermique à haute température.

Le graphite et le carbone dur sont les matériaux carbonés qui font l'objet du plus grand nombre d'études en tant que matériau d'électrode négative pour les accumulateurs lithium ion. Avec le carbone dur, on peut atteindre des capacités spécifiques deux fois supérieures à celles obtenues dans le cas du graphite, une longue durée de vie et un faible coût de production. Néanmoins, des inconvénients limitent sa commercialisation tels que : la faible densité d'énergie, l'incompatibilité avec les technologies de revêtement, une capacité irréversible plus élevée que celle du graphite et une hystérésis importante entre la charge et la décharge, qui provoque une chute de la tension utile de la batterie (Figure 1.4) [55,56]. De nombreuses pistes ont été étudiées afin de résoudre les problèmes qui bloquent la commercialisation de ce matériau [57,58].

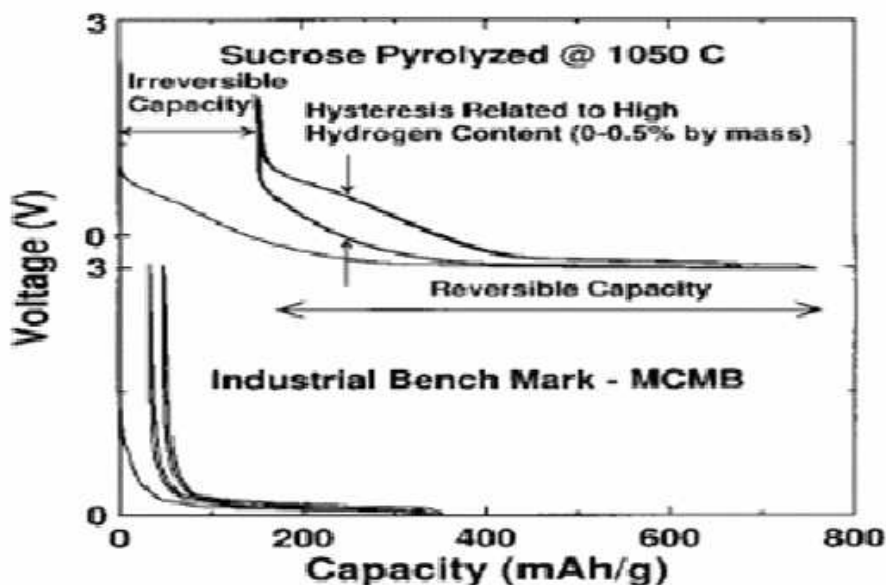


FIGURE 1.4. Exemple de courbe de cyclage d'un carbone dur et d'un carbone graphite (MCMB) [55].

L'existence des micropores dans le carbone dur aboutit à une masse volumique plus faible ($1,5 \text{ g cm}^{-3}$) par rapport à celle du graphite ($2,26 \text{ g cm}^{-3}$) [59,60].

Dans une étude du mécanisme intercalation/désintercalation sur le carbone désordonné par résonance magnétique nucléaire du ^7Li (RMN), Tatsumi et al. [61] expliquent l'excédent en capacité par l'existence de deux types de lithium intervenant au cours du processus charge/décharge. Le premier est attribué au lithium intercalé entre les couches de graphènes, le second est dû à la formation de clusters dans les pores de la structure du carbone dur et permet d'avoir une capacité supérieure à celle du graphite.

En raison d'une durée de vie importante [54,62], le graphite est actuellement très utilisé en tant que matériau d'électrode négative.

B.2. Les composés d'insertion

La réaction d'insertion est basée sur l'occupation réversible des sites vacants accessibles de la structure par le lithium.

En électrochimie, ce type de réaction est souvent associé à une faible perte en capacité au premier cycle, cependant les capacités spécifiques sont limitées par le nombre de sites vacants disponibles dans la structure.

En raison principalement de leur facilité de mise en œuvre et de leur faible coût de fabrication, les recherches sur **les oxydes mixtes de titane** ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, $\text{Li}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$) connaissent un essor considérable [7,63-66] en tant qu'électrode négative. Leurs propriétés

électrochimiques basées sur la réduction $Ti^{IV} \rightarrow Ti^{III}$ sont très intéressantes (faible polarisation, meilleure stabilité en cyclage et bonne conductivité ionique et électronique) et leur permettent de fonctionner à des vitesses de cyclage très rapides pour les applications de puissance [67]. Le potentiel de fonctionnement compris entre 1,4 et 1,8 V constitue un élément de sécurité mais une perte importante en tension donc en énergie.

TiO₂ anatase est capable d'accueillir une plus grande quantité de lithium. L'augmentation de l'accessibilité de ses sites est à l'étude, notamment en jouant sur les effets de texture. Le nombre maximum de lithium inséré dans ce composé est égale à 0,5, soit une capacité spécifique de 168 mAh.g⁻¹ [68]. Récemment une étude électrochimique sur des nanotubes de TiO₂ a abouti à des capacités spécifiques de l'ordre de 239 mAh.g⁻¹ avec une efficacité coulombienne proche de 98% [63], ce qui montre que les performances peuvent être améliorées par modification de la texture.

B.3. Les composés à réaction de conversion

La réaction de conversion est une réaction d'équilibre métastable qui permet d'obtenir des capacités spécifiques en général très élevées.

De nombreux **oxydes de métaux de transition**, ont été étudiés. Parmi eux, on peut citer les oxydes simples de cobalt (CoO, Co₃O₄), de cuivre (CuO), de nickel (NiO) et de fer (FeO, Fe₂O₃) [69-72]. Les tests électrochimiques sur les oxydes de cobalt (CoO et Co₃O₄) mettent en évidence des capacités spécifiques comprises entre 700 et 1100 mAh.g⁻¹ et une excellente tenue en cyclage [73]. La formation des nanoparticules de cobalt dispersées dans une matrice Li₂O entraîne la réduction du Co^{II}. Ces particules sont suffisamment réactives pour reformer l'oxyde de cobalt selon l'équation (1.3) :



L'oxyde de lithium est souvent inactif en électrochimie [74-76], seule sa formation *in situ* sous forme de nanoparticules le rend actif. Un film organique réversible se forme sur la surface des particules de cobalt et permet d'avoir une capacité expérimentale supérieure à la capacité théorique. Cependant, la perte au premier cycle, attribuée à la décomposition incomplète de Li₂O lors de la charge de la batterie, et le prix du cobalt de plus en plus élevé semblent rester les points faibles qui limitent la commercialisation de ce matériau [73,77].

B.4. La formation d'alliages

La formation d'alliages Li_xM peut être directe pour les métaux M purs ou se mettre en place en deux étapes, une étape de formation de l'espèce M^0 et une étape de formation d'alliages. La première étape est en principe irréversible.

B.4.1. Les alliages directs

Afin d'augmenter énergie et puissance, l'étude des alliages s'est largement développée. Les métaux bons candidats pour la formation d'alliages de compositions définies Li_xM sont les suivants Si, Sn, Sb, Al, Bi, Mg, Zn, As, Cd, etc. La réaction est directe et réversible :



La formation de ces alliages avec x supérieur à 1 permet d'atteindre des capacités spécifiques très importantes (plus d'un électron par élément actif) [74,78-80]. Le tableau 1.1 regroupe les capacités théoriques (massique et volumique) de différentes phases lithiées. Pour ces calculs, nous avons utilisé à la fois la masse molaire et la masse volumique de chaque composé.

	Capacité massique (Ah.Kg ⁻¹)	Capacité volumique (Ah.l ⁻¹)
Li₂₂Si₅	4200	9786
Li₂₂Sn₅	991	7243
Li₃Sb	664	4435
LiAl	993	2681
LiC₆	372	833

TABLEAU 1.1. Comparaison des capacités théoriques obtenues pour différents alliages en tant que matériaux anodiques par rapport au carbone et au lithium métal.

Les premiers travaux en 1970 [81] concernent les alliages Li-Al puis les alliages Li-Si [82]. Ces derniers permettent d'atteindre la capacité massique la plus élevée, soit 4200 mAh.g⁻¹ correspondant à la formation de l'alliage $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ [83]. Ces systèmes ont été étudiés afin de résoudre les problèmes de sécurité liés à la formation des dendrites dans le cas du

lithium métal. En 1980 Matsushita a commercialisé la première batterie à base d'alliage métallique. Depuis, d'autres alliages ont été étudiés, par exemple, la formation de la phase Li_3Bi conduit à une capacité massique de l'ordre de 385 mAh.g^{-1} , comparable à celle du graphite lithié (372 mAh.g^{-1}), mais de capacité volumique nettement supérieure (soit 3800 Ah.l^{-1}) [84].

Cependant, les variations volumiques exercées sur la maille de la matière active au cours de la formation des alliages Li_xM (Figure 1.5), reste un handicap majeur pour leur fonctionnement. Ces variations peuvent représenter dans certains cas jusqu'à 3 fois le volume initial, alors que ce problème est mineur dans le cas du graphite pour lequel l'expansion volumique est inférieure à 10% (pour LiC_6) [85].

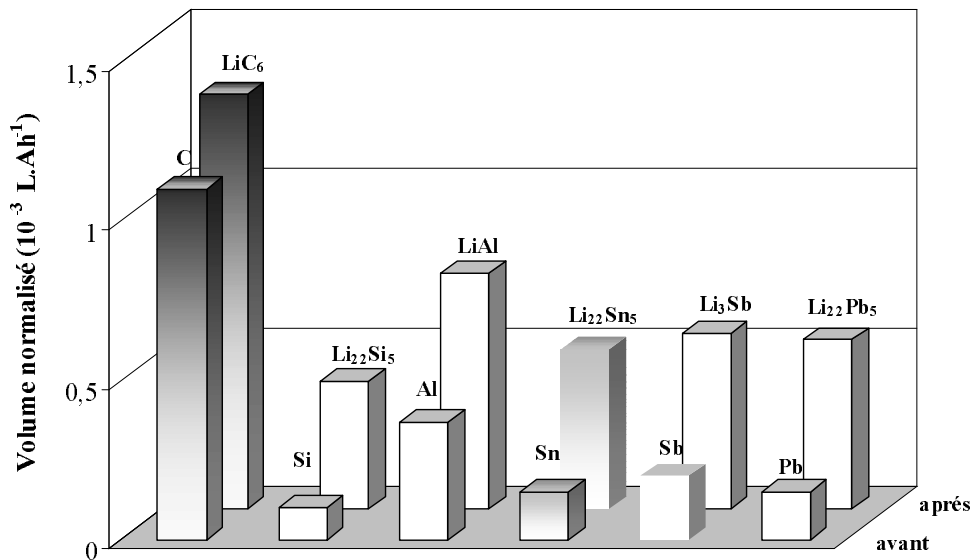


FIGURE 1.5. L'expansion volumique du graphite et des alliages métalliques après réaction avec le lithium [74].

Cette forte expansion volumique provoque une perte de contact électrique et mécanique entre les particules actives, suivie d'une chute considérable de la capacité et enfin d'un endommagement de l'électrode [86,87]. Afin de maintenir la stabilité structurale et dimensionnelle de l'électrode et d'améliorer les performances en cyclage, plusieurs solutions ont été proposées. La première consiste à former l'espèce active M *in situ* au cours d'un premier cycle d'insertion électrochimique.

L'étain est parmi les éléments métalliques le plus étudié, car il peut s'allier avec le lithium à température ambiante. De plus, la formation des compositions définies Li_xSn ($0,5 \leq x \leq 4,4$) se fait à des potentiels compris entre 0,1 et 0,8 V vs Li^+/Li , compatibles avec leur utilisation comme électrode négative. La formation de la phase la plus riche en lithium ($\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$) confère à l'électrode une capacité massique théorique de 991 mAh.g^{-1} et une

capacité volumique de 7229 Ah.l⁻¹ [88]. Cependant, les variations volumiques entraînent une mauvaise tenue en cyclage, lors, notamment, des décharges effectuées à des profondeurs importantes. L'insertion et la désinsertion des ions lithium s'accompagnent d'une forte variation de volume pouvant aller jusqu'à 300 % pour Li₂₂Sn₅ [89].

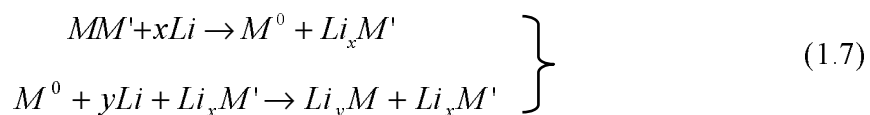
Dans ce contexte, afin de palier cet inconvénient plusieurs stratégies ont été proposées, l'objectif étant soit de minimiser l'expansion volumique soit d'absorber les variations.

Parmi elles, l'utilisation de nanoparticules du matériau actif semble être une voie prometteuse [90], cependant, la forte capacité irréversible au premier cycle est due à la formation d'une interface importante électrode/électrolyte (*SEI*), causée par la surface spécifique élevée des nanoparticules [91,92].

De plus, les dimensions nanométriques sont souvent accompagnées par de nombreuses impuretés de surface, des oxydes, qui augmentent la capacité irréversible initiale [91]. Par ailleurs, il s'est révélé qu'après un certain nombre de cycles charge/décharge, on peut observer la formation de particules inactives provoquant une chute de la tenue en cyclage [93].

B.4.2. Les alliages à déplacement et/ou conversion en deux étapes

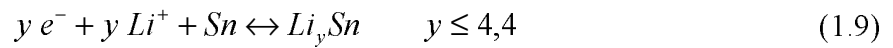
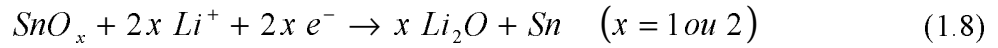
On peut distinguer différents mécanismes de réaction avec le lithium en fonction du matériau de départ : un oxyde MO_x (1.5) ou intermétallique MM' avec M' élément inactif (1.6) ou actif (1.7).



B.4.2.1. Les alliages par conversion : oxydes d'élément actif

En 1997, la société Fuji *photofilm* annonçait la commercialisation d'une batterie lithium ion plus performante et moins dangereuse, utilisant un oxyde d'étain comme électrode négative, appelé ATCO (*Amorphous Tin Composite Oxide*) [94,95]. Les précurseurs utilisés dans la synthèse de ce composite sont des oxydes de type SnO, B₂O₃, Sn₂P₂O₇, Al₂O₃, etc.

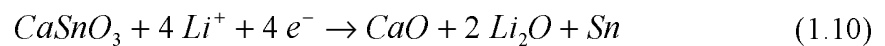
Les capacités massique et volumique mesurées sont respectivement supérieures à 600 mAh.g^{-1} et 2200 Ah.L^{-1} [94]. Cette annonce a suscité un vif intérêt pour divers oxydes d'étain tels que SnO [96-98] et SnO₂ [99,100]. Le processus électrochimique mis en place se fait en deux étapes :



Seule la seconde étape est réversible [101,102]. La courbe potentiel-composition de ces oxydes montre un long plateau proportionnel au nombre de lithium mis en jeu dans la réaction de réduction (1.8) à la première décharge. Le potentiel de cette réduction pour SnO₂ est de 0,9 V vs Li⁺/Li [103,104], celui de SnO est de 1,05 V vs Li⁺/Li [105]. La première partie du processus disperse les nanoparticules métalliques dans la matrice inerte Li₂O qui joue un rôle de tampon en minimisant l'expansion volumique de l'espèce active, et empêche l'agglomération de petites particules de Sn⁰. Ces matériaux présentent des capacités massiques élevées comprises entre 700 et 900 mAh.g⁻¹ [106,107], à un potentiel moyen de 0,5 V vs Li⁺/Li, mais des pertes au premier cycle importantes et une cyclabilité limitée.

D'autres oxydes de type M_ySnO_x comme SnP₂O₇, CoSnO₃, SnSO₄, Li₂SnO₃, MgSnO₃, Zn₂(SnO₄) et Sn_{1-x}Si_xO₂ ont aussi été étudiés [104,108-112]. Le mécanisme électrochimique de fonctionnement de ces oxydes mixtes est similaire à celui des oxydes simples de SnO_x. Il correspond à une décomposition de l'oxyde métallique en nanoparticules de Sn et, à la formation des oxydes Li₂O et M_yO_{x1} dans un premier temps, puis à la formation réversible des alliages Li_xSn dans un deuxième temps.

Des nanoparticules de stannate de calcium CaSnO₃ (200-300 nm), préparées par Sharma *et al.* par voie sol-gel à basse température, montrent une capacité spécifique de 1000 mAh.g⁻¹ correspondant à la réaction de 9 ions lithium par unité formulaire. Cependant la capacité irréversible est élevée, mais une bonne tenue en cyclage est observée. Après une quinzaine de cycles, la capacité mesurée est d'environ 380 mAh.g⁻¹.



Cette réaction est suivie par la formation d'alliages Li_xSn (x≤4,4) [113].

Le principal inconvénient de ces matériaux est l'étape de réduction irréversible qui provoque de fortes pertes au premier cycle. De plus l'amélioration du cyclage par rapport à SnO_x reste insuffisante.

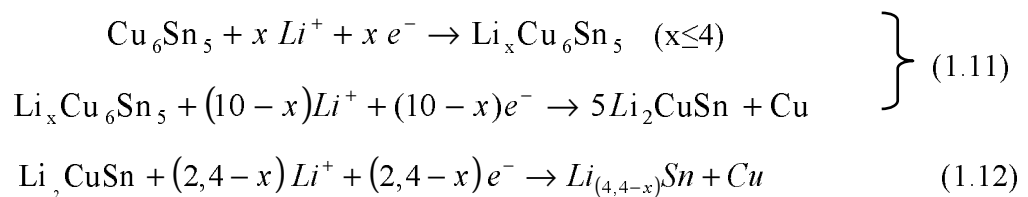
B.4.2.2. Les alliages par déplacement et conversion : les intermétalliques de l'étain

Depuis les travaux de Kepeler *et al.* qui consistent à disperser l'espèce active vis-à-vis du lithium dans une matrice constituée d'éléments métallique support inactif [114], de nombreuses études ont adopté les alliages intermétalliques de type MM' , M est un élément actif et, M' est l'espèce inactive qui joue le rôle tampon limitant les conséquences de l'expansion volumique qui de plus peut être inférieure à celle intervenant sur le métal pur [74,80].

La réaction du lithium avec ce type de matériau peut se faire selon des mécanismes différents [78] :

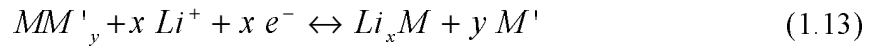
❖ Insertion du lithium (formation de solution solide) et déplacement du métal inactif M' ;

Ce type de mécanisme est souvent limité par le nombre de lithium insérés dans la structure hôte MM' , ce qui ne permet pas d'accéder à des capacités importantes. En revanche, la tenue en cyclage est excellente. C'est le cas du composé bimétallique Cu_6Sn_5 , pour lequel, il été montré que l'insertion du lithium se produit en deux étapes. Tout d'abord, la formation d'une solution solide Li_2CuSn (1.11), ensuite la décomposition par déplacement du Cu à l'extérieur de la maille qui aboutit à la formation de la phase Li_xSn (1.12) [115]. Dans certains cas, la formation de la phase $Li_xCu_6Sn_5$ (isostructurale avec Li_2CuSn) est plus favorable que Li_2CuSn [114]. La capacité réversible obtenue pour ce matériau est de l'ordre de 300 mAh.g^{-1} avec une tenue en cyclage assez stable. Des expériences ont montré que l'augmentation du rapport Cu/Sn permet d'améliorer la capacité de rétention. Cela est attribué à l'excès en élément de cuivre qui permet de minimiser l'expansion volumique en jouant le rôle de tampon mécanique [116,117].



❖ Réactions de conversion :

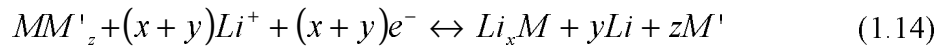
Il s'agit de réactions d'introduction du lithium dans le réseau, suivies d'un déplacement de l'espèce inactive. Plus explicitement, l'élément M réagit avec le lithium pour former l'alliage Li_xM , tandis que l'espèce inactive M' joue le rôle de tampon pour atténuer l'expansion volumique du matériau. On obtient alors un composite formé par dispersion interne (*in situ*) de l'élément actif dans une matrice support inactive. Ces réactions fournissent de fortes capacités massiques et volumiques.



La présence de la phase inactive peut agir comme une barrière à l'agrégation des particules de l'étain qui sont la cause de la chute de la capacité au cours des cycles [102]. Parmi les matériaux qui se comportent selon ce mécanisme (1.13), on peut citer Ni_xSn . Au cours du processus de lithiation, l'étain relâché du système Sn-Ni réagit réversiblement avec le lithium pour former les alliages Li_xSn . Au cours de la délithiation l'étain reforme l'intermétallique Sn-Ni [118,119]. Le même mécanisme est observé pour $CoSn_2$ [120] et pour $NbSn_2$ [121],

Récemment, l'étude par la spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn sur $NbSn_2$, montre la formation de la phase Li_7Sn_2 en fin de décharge, et la reformation de $NbSn_2$ en fin de recharge ce qui correspond à une capacité massique de 312 mAh.g^{-1} [121].

Lorsque les espèces M et M' sont actives, on constate des séparations de phase, comme cela est illustré dans les équations (1.14) et (1.15). C'est le cas de SnSb, où les deux métaux réagissent simultanément avec le lithium pour former la phase Li_3Sb et les phases Li_xSn à des potentiels différents [80]. Le potentiel de la formation des alliages Li_xSn est en dessous de 0.5 V vs. Li^+/Li alors que celui de Li_3Sb est de l'ordre de 0.8 V vs. Li^+/Li .



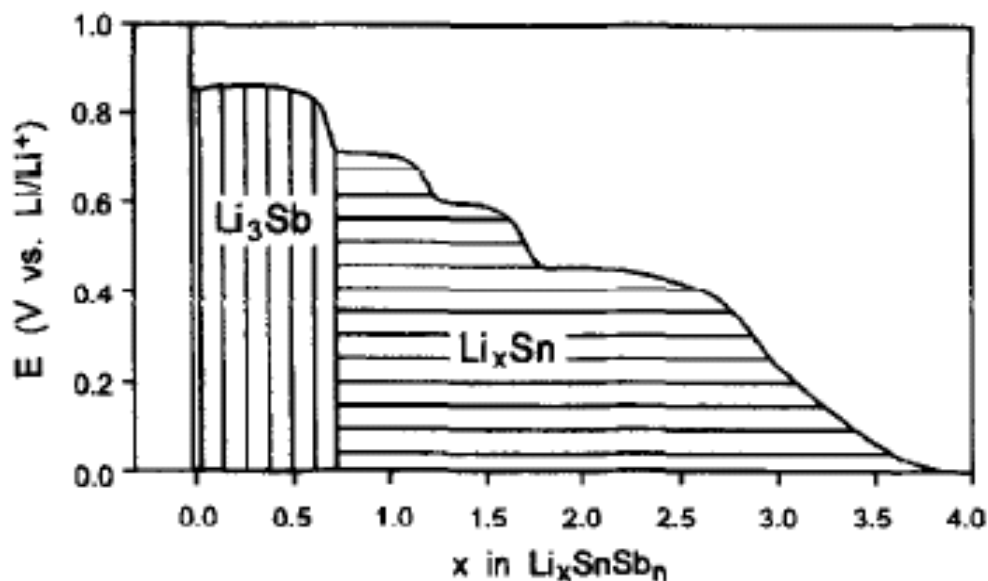


FIGURE 1.6. Courbe de la première décharge pour l'intermétallique $\text{Sn}_{0.72}\text{Sb}_{0.28}$ [80].

D'autres travaux portent sur l'utilisation des composés nanostructurés tels que Sn/SnSb [91,122], et SnSbCu_x [90]. Les performances électrochimiques, obtenues avec une capacité réversible de 500 mAh.g^{-1} pour Sn/SnSb (plus de 30 cycles), sont intéressantes. Ceci est essentiellement imputable à deux effets : la morphologie des particules avec des tailles nanométriques et l'utilisation de matériaux multiphasés [79,91]. En revanche, la capacité irréversible initiale est importante à cause de la surface spécifique importante des nanoparticules [91]. Dans ce contexte, des études sur des composés multiphasés de type Sn-Sb-Ni [123], $\text{Sn}_2\text{Sb}/\text{CM}$ (carbone sphérique) [124] et SnSb/C [125], montrent des capacités spécifiques intéressantes lors des premiers cycles. De bonnes performances sont obtenues grâce aux rôles complémentaires du carbone et du nickel. Tout d'abord, ils agissent comme une barrière pour éviter l'agglomération des particules du composé Sn_xSb , puis comme une matrice tampon absorbant les changements volumiques du matériau et en fin de décharge, le carbone est un matériau actif supplémentaire pour le stockage des ions Li^+ .

B.4.3. Les composites *ex situ*

Afin d'éviter la perte en capacité au premier cycle et de réduire l'expansion volumique de la maille, de nouvelles voies de recherche se sont développées sur la dispersion *ex situ* de l'élément actif dans une matrice électrochimiquement inactive [126-130]. Cette solution semble être la méthode la plus fructueuse. Elle limite, en effet, l'agglomération des particules de l'espèce active [13]. Deux méthodes de dispersion ont été entreprises :

l'enrobage de l'étain au cœur de la matrice support et l'accrochage sur la surface des particules de la matrice.

Plusieurs composites ont été étudiés : Sn/C [131,132], HCS/SnSb [133], et Sn-Fe/C [134]. Chen *et al.* ont montré que les nanocomposites à base de nanotubes de carbone (Sb/CNT et SnSb_{0,5}/CNT), obtenus par la déposition directe du matériau actif sur la surface de CNT, ont de meilleures cyclabilités que Sb et SnSb_{0,5} utilisés seuls [135].

Une étude récente, montre que l'introduction des nanoparticules de l'étain dans les mésopores du carbone (*Hard Carbon Spherules* ; HCS), permet d'améliorer les performances électrochimiques du matériau par rapport à celles obtenues pour l'étain seul [136]. Ces résultats sont attribuables à deux facteurs. D'une part, les mésopores de HCS fournissent suffisamment de place, pour que les nanoparticules d'étain s'accroissent sans avoir de problèmes de craquelures au cours du processus de lithiation/délithiation. D'autre part, l'intégration des nanoparticules d'étain dans les mésopores du carbone, empêche l'agrégation des nanoparticules pendant le cyclage. Dans une étude combinatoire récente, Besenhard *et al.* combinent la haute densité d'énergie de l'étain et la bonne cyclabilité du carbone. Le composite Sn/C a été synthétisé en solution par la réduction chimique d'un sel d'étain (SnCl₂) dans un milieu organique en présence de carbone sous une atmosphère contrôlée (argon). Les résultats électrochimiques montrent de bonnes capacités et une stabilité après plusieurs cycles. Ces points positifs sont dus, non seulement, à la fine dispersion des nanoparticules d'étain (60 nm) sur la surface du carbone, mais aussi à la structure élastique de ce dernier qui absorbe les variations volumiques de l'étain [137].

D'autres études ont été consacrées sur la dispersion de l'étain dans une matrice inactive de type oxyde. Ainsi, le composite Sn/Al₂O₃ montre une forte capacité initiale de 980 mAh.g⁻¹, qui, cependant, diminue par la suite [138,139]. Par ailleurs, nous pouvons également citer le composite Sn₃Co/Al₂O₃ pour lequel des capacités de l'ordre de 540 mAh.g⁻¹ ont été mesurées sur plusieurs cycles [139]. Des travaux antérieurs effectués au laboratoire ont montré que le composite Sn/BPO₄ donne des résultats intéressants avec des capacités massiques réversibles de l'ordre de 530 mAh.g⁻¹ sur une dizaine de cycles [10]. L'analyse structurale du composite Sn/BPO₄, par la spectrométrie Mössbauer de ¹¹⁹Sn, a montré la formation d'une interface amorphe entre Sn⁰ et la matrice. Celle-ci joue le rôle de buffer dans le phénomène de l'expansion volumique et freine l'agglomération des particules d'étain. De plus, l'étude des mécanismes a montré la formation de la phase Li₇Sn₂ en fin de décharge et, la reformation de Sn⁰ à la recharge [9]. Ces résultats sont obtenus grâce à un traitement thermique approprié,

qui favorise la formation de l'interface et qui, par conséquent, assure la dispersion de l'étain dans la matrice BPO_4 . Cette méthode de synthèse a fait l'objet d'un dépôt de brevet [14].

Nos études concernent la formation de composites à matrices silicates. Notre objectif est d'améliorer les performances électrochimiques encore insuffisantes, de minimiser la perte au premier cycle et d'améliorer la tenue en cyclage. Par ailleurs les matrices silicates pourraient être performantes pour la dispersion du silicium.

Chapitre II : les composites et leurs performances

Introduction

A.	Les silicates	41
A.1.	Les métasilicates de calcium CaSiO_3	43
A.1.1.	Descriptions structurales	43
A.1.2.	Les méthodes de synthèse	48
A.2.	Synthèse par voie sol-gel	48
A.2.1.	Conditions de synthèse.....	48
A.2.2.	Stabilité thermique du complexe et traitements thermiques.....	50
A.2.3.	Caractérisations structurales par diffraction des rayons X.....	52
A.2.4.	Caractérisations texturales par microscopie électronique à balayage.....	53
A.2.5.	Analyse élémentaire par EDS.....	56
A.2.6.	Conclusion.....	58
A.3.	Synthèse par précipitation	58
A.3.1.	Conditions de synthèse.....	59
A.3.2.	Stabilité thermique du précipité et traitements thermiques.....	60
A.3.3.	Caractérisations structurales par diffraction des rayons X.....	61
A.3.4.	Caractérisations texturales par microscopie électronique à balayage.....	62
A.3.5.	Analyse élémentaire par EDS.....	65
A.3.6.	Conclusion.....	66
A.4.	Conclusion	67
B.	L'étain	68
B.1.	β-Sn caractéristiques physicochimiques et structurales	68
B.1.1.	Caractérisations structurales	68
B.1.2.	Identification de β -Sn par diffraction des rayons X.....	69
B.1.3.	Spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn	70
B.2.	β-Sn caractéristiques texturales par microscopie électronique à balayage	70
B.3.	Conclusion	71
C.	Les composites Sn/CaSiO_3	71
C.1.	Synthèses	71
C.2.	Propriétés électrochimiques	72
C.2.1.	Paramètres mesurés	72
C.2.2.	Méthodes de mesure.....	73
C.2.3.	Mise en forme de l'électrode.....	73
C.3.	Les composites à matrices sol-gel	74
C.3.1.	Caractérisations structurales par diffraction des rayons X.....	74
C.3.2.	Caractérisations par spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn	77
C.3.3.	Caractérisations texturales par microscopie électronique à balayage.....	79
C.3.4.	Caractérisations électrochimiques.....	80
C.3.5.	Conclusion.....	83
C.4.	Les composites à matrices précipitées	84
C.4.1.	Caractérisations structurales par diffraction des rayons X.....	84
C.4.2.	Caractérisations par spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn	86
C.4.3.	Caractérisations texturales par microscopie électronique à balayage.....	87
C.4.4.	Caractérisations électrochimiques.....	87
C.4.5.	Conclusion.....	89
D.	Conclusion	90

Introduction

Par définition, un matériau composite est un assemblage d'au moins deux matériaux non miscibles, mais ayant une forte capacité d'adhésion. Ainsi, le nouveau matériau composite possède des propriétés différentes de celles des composants de départ, car elles associent leurs différentes caractéristiques. En général, il s'agit d'un matériau solide, constitué d'un renfort et d'une matrice. Le renfort assure les propriétés physiques recherchées, tandis que la matrice joue le rôle d'un liant qui permet de maintenir le renfort dans ses conditions initiales.

Ces matériaux, peuvent prendre différentes formes selon leurs domaines d'applications, par exemple, le bâtiment, le transport aérien, le sport et les loisirs. Il existe des composites à matrices carbonée, organique, métallique ou céramique.

Ces dernières années, cette technologie a trouvé de nouvelles applications très prometteuses dans le domaine du stockage de l'énergie, plus précisément dans les batteries lithium ion. Elle est employée pour la mise en forme de nouveaux matériaux d'électrode pour lesquels l'élément actif électrochimiquement est un métal qui forme des alliages réversibles avec le lithium. C'est le principe de fonctionnement des électrodes négatives à base d'étain pour lesquelles le cyclage par formation réversible d'alliages Li_xSn s'accompagne de fortes variations volumiques. L'élaboration d'un matériau composite est une des solutions proposées d'une part pour absorber ces variations et d'autre part, pour éviter la coalescence des particules d'étain grâce à une bonne adhésion Sn/matrice. Un certain nombre de composites ont déjà été proposés [140-142]. L'étain peut être dispersé "*in situ*" au premier cycle par déplacement de l'étain de son "sel" par le lithium, le "sel" pouvant être de différentes natures (oxydes, intermétalliques, ...) [99,122,131] ; il peut être dispersé "*ex situ*" sous sa forme élémentaire dans les matrices précédemment citées. Dans ce dernier cas, les procédés d'adhésion Sn/matrice doivent être optimisés [9,10] en fonction de la nature de la matrice.

Notre étude concerne la synthèse et la caractérisation d'un matériau composite constitué d'étain dispersé dans une matrice silicate, élaboré par dispersion "*ex situ*".

A. Les silicates

Les silicates résultent de l'arrangement de tétraèdres $[\text{SiO}_4]^{4-}$, les différentes familles structurales sont classées par type d'association de ces tétraèdres. Parmi-elles, nous pouvons

citer, les orthosilicates $[SiO_4]^{4-}$, les pyrosilicates $[Si_2O_7]^{6-}$, les cyclosilicates $[Si_6O_8]^{12-}$, les métrasilicates $[SiO_3]^{2n-}$, etc.

Les silicates ont été étudiés pour leurs propriétés de conduction ionique et électronique [143-145]. Dans une étude combinatoire sur la conductivité électrique des phases du système CaO-SiO₂ Malki *et al.* montrent que la conductivité ionique intéressante du composé CaSiO₃ est due à la mobilité des cations divalents Ca²⁺ en dessous de la température de transition vitreuse 780°C [146].

Le diagramme binaire solide liquide du système CaO-SiO₂ est donné figure 2.1. La silice (SiO₂) présente quatre variétés allotropiques : le β-quartz, si la température est inférieure à 575°C, au delà de cette température et jusqu'à 867°C, la phase α-quartz qui est la plus stable. Entre 867°C et 1465°C, le domaine s'enrichit en tridymite. Enfin, si la température est supérieure à 1465°C, la tridymite se transforme en cristobalite. Il existe quatre phases ternaires : CaSiO₃, Ca₃Si₂O₇, Ca₂SiO₄ et Ca₃SiO₅. Nous nous sommes intéressés plus particulièrement à la phase CaSiO₃.

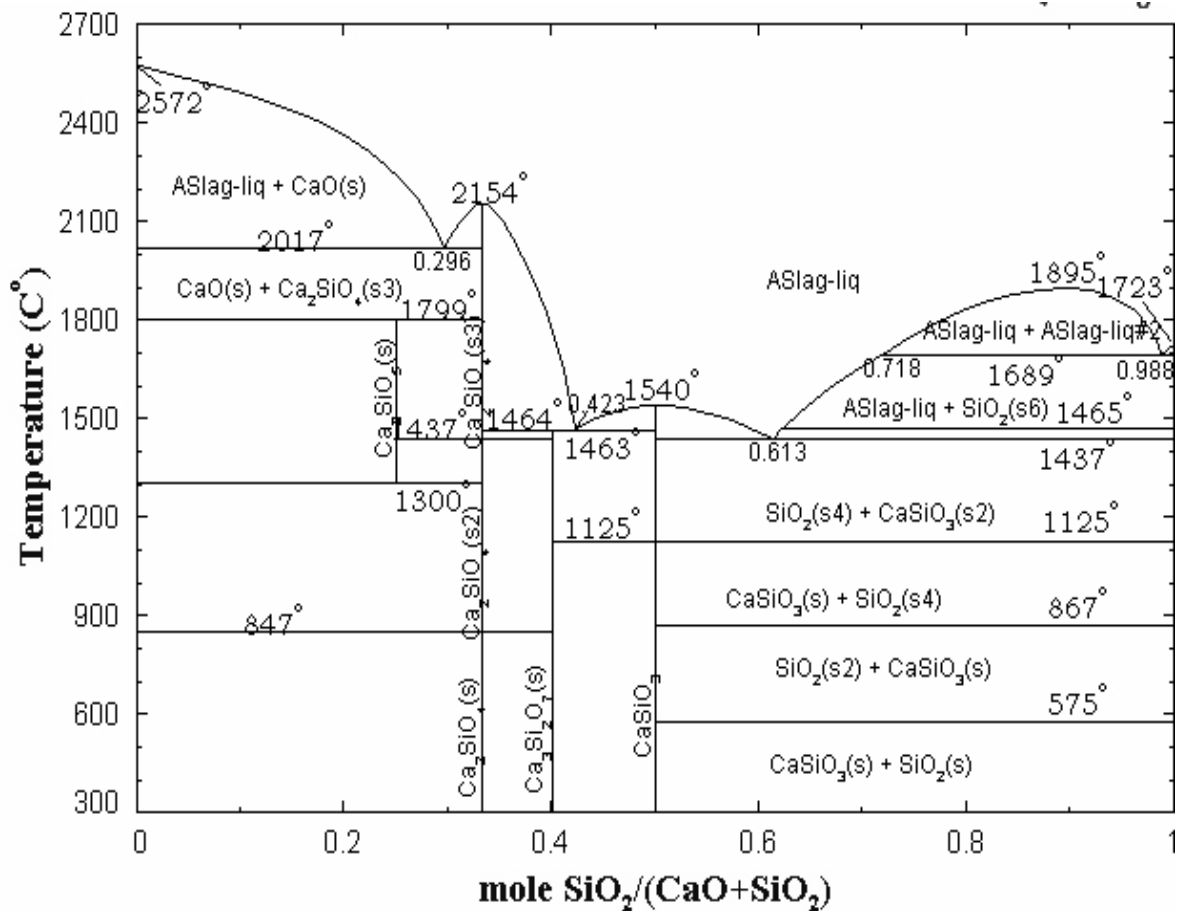


FIGURE 2.1. Diagramme d'équilibre de phases du binaire CaO-SiO₂ [147] (s : forme β, s2 : forme α, s4 : forme tridymite et s6 : forme cristobalite).

A.1. Les métasilicates de calcium CaSiO_3

CaSiO_3 subit une transformation de phase de la forme $\beta\text{-CaSiO}_3$ (wollastonite) à la forme $\alpha\text{-CaSiO}_3$ (pseudowollastonite) à 1125°C et fond à la température de 1540°C .

Le silicate de calcium, nommé aussi wollastonite par le minéralogiste et chimiste britannique, William Hyde Wollaston (1766-1828), a été largement étudié pour ses propriétés physiques et chimiques intéressantes. L'exploitation et la commercialisation de ce matériau ont commencé depuis les années 1930. La wollastonite est un métasilicate de calcium (CaSiO_3) brillant, blanc à gris ou brun, composé à l'état pur, de 48,3 % de CaO et de 51,7 % de SiO_2 . Les métasilicates de calcium sont utilisés de plus en plus dans l'industrie minérale, pour la production de matériaux céramiques, plastiques, ciment, caoutchouc, peintures et équipements médicaux car l'ajout d'une petite quantité de ce matériau peut les rendre plus légers et solides [148]. En raison de leur bioactivité et de leur biocompatibilité, les céramiques CaSiO_3 sont également utilisées comme biomatériau médical dans l'industrie des os artificiels et des racines dentaires [149-151].

De part sa haute résistance chimique et thermique, le silicate de calcium, dont la densité se situe entre 2,8 et 3,0, se présente comme un substituant à l'amiante [152].

Ces matériaux combinent donc de nombreuses propriétés telles que : la stabilité thermique, une faible expansion thermique, une faible toxicité et un faible coût. Ceci explique leur utilisation dans des applications de haute technologie [153].

A.1.1. Descriptions structurales

La phase $\alpha\text{-CaSiO}_3$ est un cyclosilicate, appelée pseudowollastonite ou α -wollastonite [154]. Elle possède une structure monoclinique en couches constituées de cycles $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ formés par l'association de trois tétraèdres SiO_4 partageant deux sommets, la cohésion étant assurée par les cations Ca^{2+} [155].

En dessous de 1125°C , la phase $\beta\text{-CaSiO}_3$ la plus stable, est appelée wollastonite ou β -wollastonite. Les premiers travaux ont été réalisés par Ito (1950), Buerger (1961) et Trojer (1968, 1969). La structure triclinique est constituée de chaînes simples $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ ayant une périodicité de trois tétraèdres et reliées entre elles par les cations Ca^{2+} . Ces derniers ont un environnement octaédrique [151].

Les caractéristiques cristallographiques des formes α -CaSiO₃ et β -CaSiO₃ sont rassemblées dans le tableau 2.1 et les structures sont représentées dans les figures 2.2 et 2.3.

Forme allotropique	β (Wollastonite)	α (Pseudowollastonite)
Température de transition	1125 °C	
Système cristallin	triclinique	monoclinique
Groupe d'espace	$P\bar{1}$	$C 2/c$
Paramètres de maille	$a = 7,94 \text{ \AA}$	$a = 6,84 \text{ \AA}$
	$b = 7,32 \text{ \AA}$	$b = 11,87 \text{ \AA}$
	$c = 7,07 \text{ \AA}$	$c = 19,63 \text{ \AA}$
	$\alpha = 90,2^\circ$	$\beta = 90,7^\circ$
	$\beta = 95,2^\circ$	$V = 1593,7 \text{ \AA}^3$
	$\gamma = 103,3^\circ$	
Z	$V = 397,8 \text{ \AA}^3$	
Distances	Si-O 1,57-1,67 Å (×4)	Si-O 1,58-1,66 Å (×4)
	Ca-O 2,27-2,55 Å (×6)	Ca-O 2,27-2,67 Å (×8)
	Ca-O 2,64 Å (×7)	

TABLEAU 2.1. *Données cristallographiques relatives aux deux formes α -CaSiO₃ (pseudowollastonite) et β -CaSiO₃ (wollastonite).*

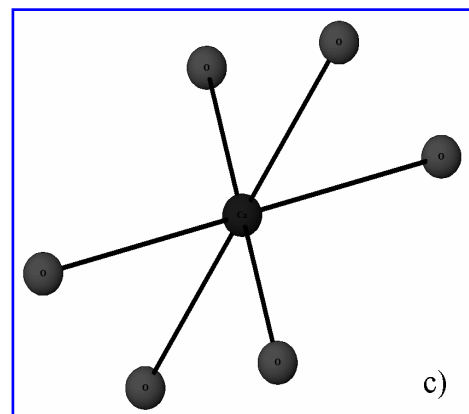
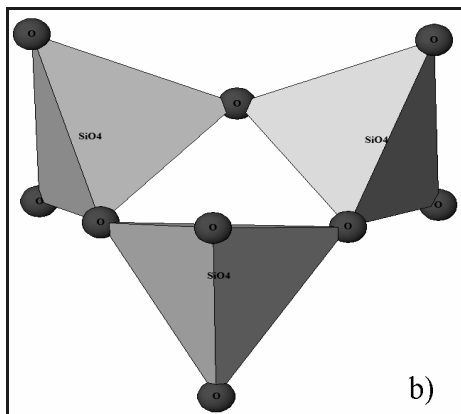
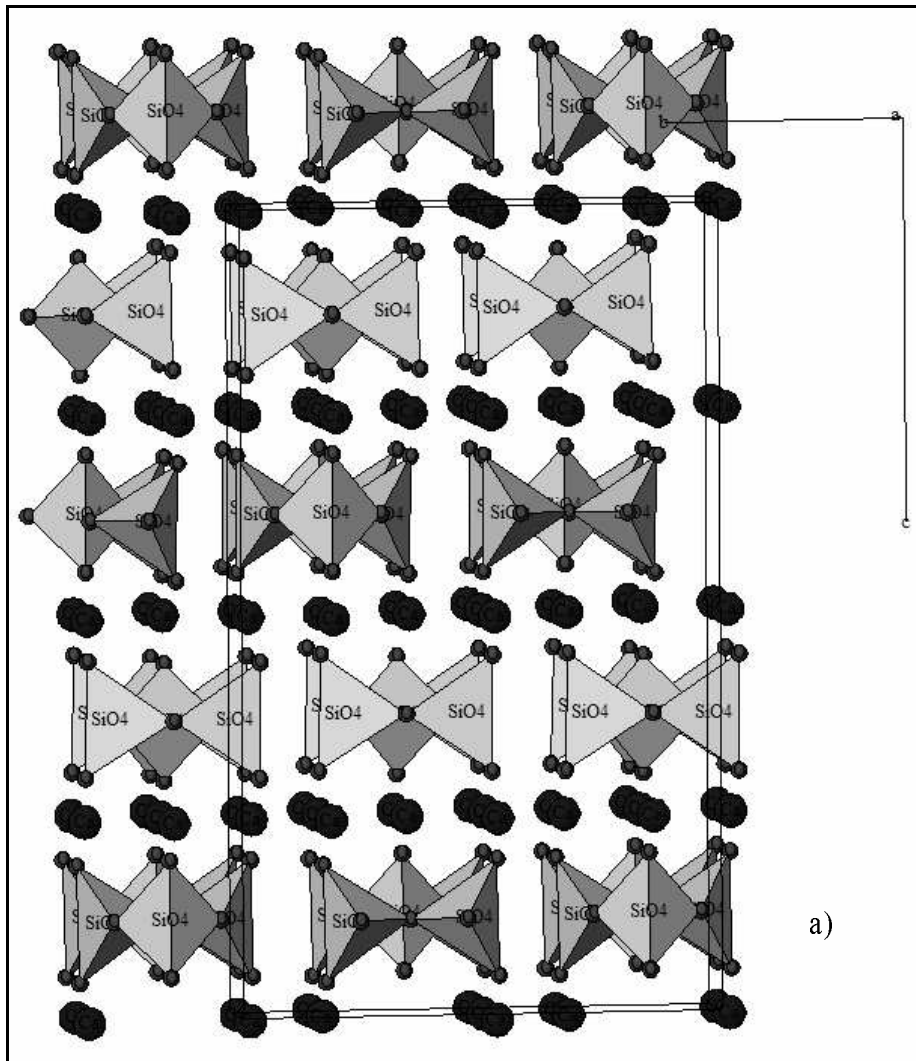


FIGURE 2.2. Représentation a) de la structure cristalline de la phase α - CaSiO_3 , b) des tétraèdres : anneau de silicate ternaire $[\text{Si}_3\text{O}_9]^{6-}$ et c) des octaèdres $[\text{CaO}_6]^{10-}$ dans la structure de CaSiO_3 "pseudowollastonite" [156].

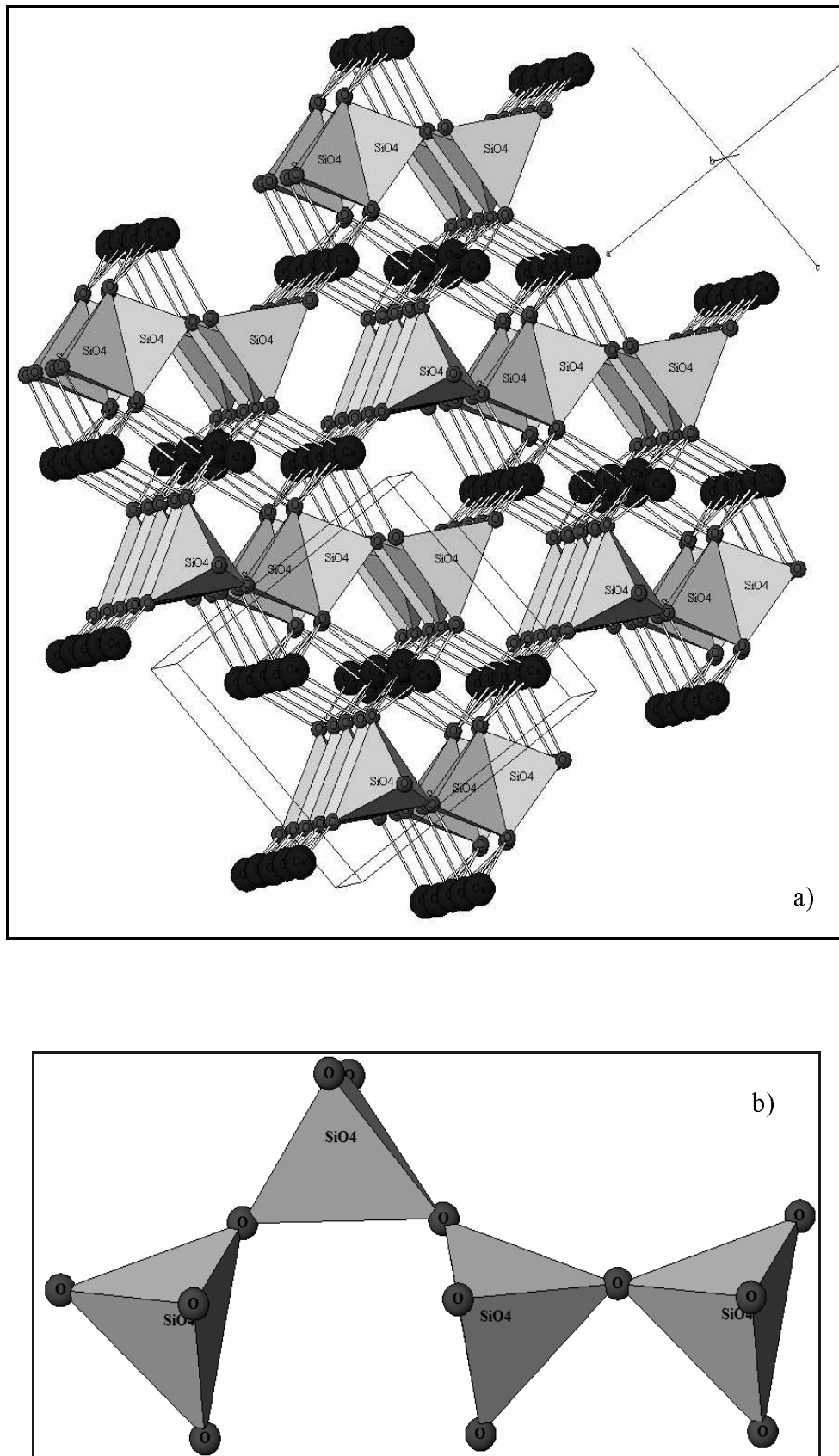


FIGURE 2.3. Représentation a) de la structure cristalline de la phase β - CaSiO_3 et b) des tétraèdres en chaîne simple $[\text{SiO}_3]^{2-}$ dans la structure de CaSiO_3 “wollastonite” [157].

A partir de ces données structurales, les diffractogrammes de rayons X des différentes formes α et β ont été simulés grâce au programme *powderX* développé par C. Dong [158] et sont présentés sur la figure 2.4.

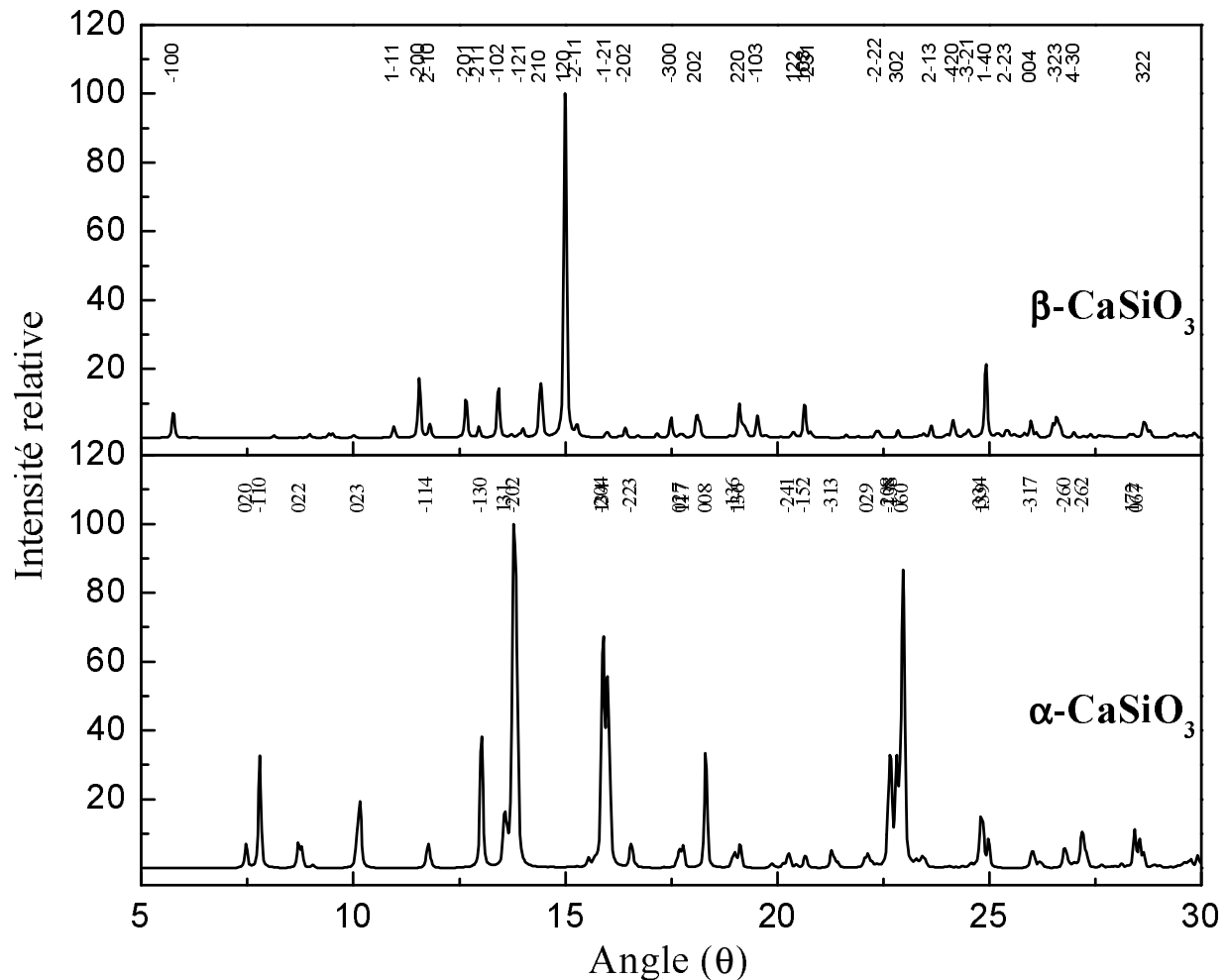


FIGURE 2.4. Diagrammes de diffraction des rayons X simulés des phases α -CaSiO₃ et β -CaSiO₃ (*PowderX*).

Nous avons choisi la wollastonite β -CaSiO₃, comme matrice de dispersion pour la formation du composite. Ce composé est constitué d'enchaînements de tétraèdres (SiO₄), la cohésion est assurée par les cations de calcium Ca²⁺. Nous avons testé deux voies de synthèse, une voie sol-gel et une méthode par précipitation. Les conditions thermiques ont été choisies à partir des analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle couplées afin d'obtenir une texture homogène avec une taille et une morphologie des particules bien définies.

A.1.2. Les méthodes de synthèse

Deux voies de synthèse ont été testées, le procédé sol-gel et la méthode par précipitation afin de diversifier la texture du matériau en modifiant la taille et la morphologie des particules.

A.2. Synthèse par voie sol-gel

La chimie douce par voie sol-gel est largement étudiée depuis plusieurs années. C'est un procédé qui permet d'obtenir des oxydes à partir d'une solution par des réactions simples d'hydrolyse et de condensation nécessitant peu d'énergie (en général à température ambiante). Elle met en jeu des réactions de polymérisations inorganiques qui contribuent à la formation de deux états : le sol et le gel. Le sol désigne une dispersion stable de particules colloïdales ou d'entités moléculaires au sein du liquide. A partir de ce sol, on peut créer une structure tridimensionnelle appelée gel. Sa formation peut être due à une agrégation de colloïdes dispersés ou à une polymérisation d'organométalliques en solution qui nécessite un contrôle de PH. Le gel séché forme le xérogel, qui est calciné à température relativement basse pour obtenir l'oxyde désiré. La texture et la composition du gel formé préfigurent l'état solide.

A.2.1. Conditions de synthèse

La synthèse de la matrice CaSiO_3 a été effectuée à partir d'un alkoxyde, le tétraéthyl orthosilicate (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$), et du nitrate de calcium tétrahydraté ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$). Ces composés sont respectivement des précurseurs du silicium et du calcium. La formation du gel séché se fait en trois étapes :

❏ La première étape consiste à mélanger à température ambiante, l'acide nitrique (HNO_3), l'eau et l'éthanol, en respectant l'ordre et en agitant pendant 5 min. Le TEOS est ajouté par petite quantité de manière à maintenir les conditions thermiques ambiantes. Après addition totale, la réaction est laissée sous agitation pendant 2h30. L'eau et l'éthanol sont des solvants, l'acide nitrique est utilisé en tant que catalyseur de la réaction de condensation ;

❏ L'étape suivante consiste à dissoudre le nitrate de calcium dans l'eau distillée à température ambiante ;

Enfin, la dernière étape consiste à mélanger la solution de nitrate de calcium avec la solution contenant le TEOS. Le mélange réactionnel obtenu est agité pendant 30 min à température ambiante, puis porté à 60°C ; une réaction vive se produit qui provoque l'apparition d'un gel blanc. Le gel obtenu est mis à l'étuve à 80°C jusqu'à élimination des solvants et obtention d'un complexe sous forme de poudre (gel séché).

Un traitement thermique est ensuite réalisé dans un creuset en alumine sous air, afin d'éliminer les nitrates et l'excès de solvants et de cristalliser le composé.

Le schéma global de cette synthèse est largement inspiré de la synthèse décrite dans la littérature [159]. Les différentes étapes du mode opératoire mis au point sont illustrées sur la figure 2.5.

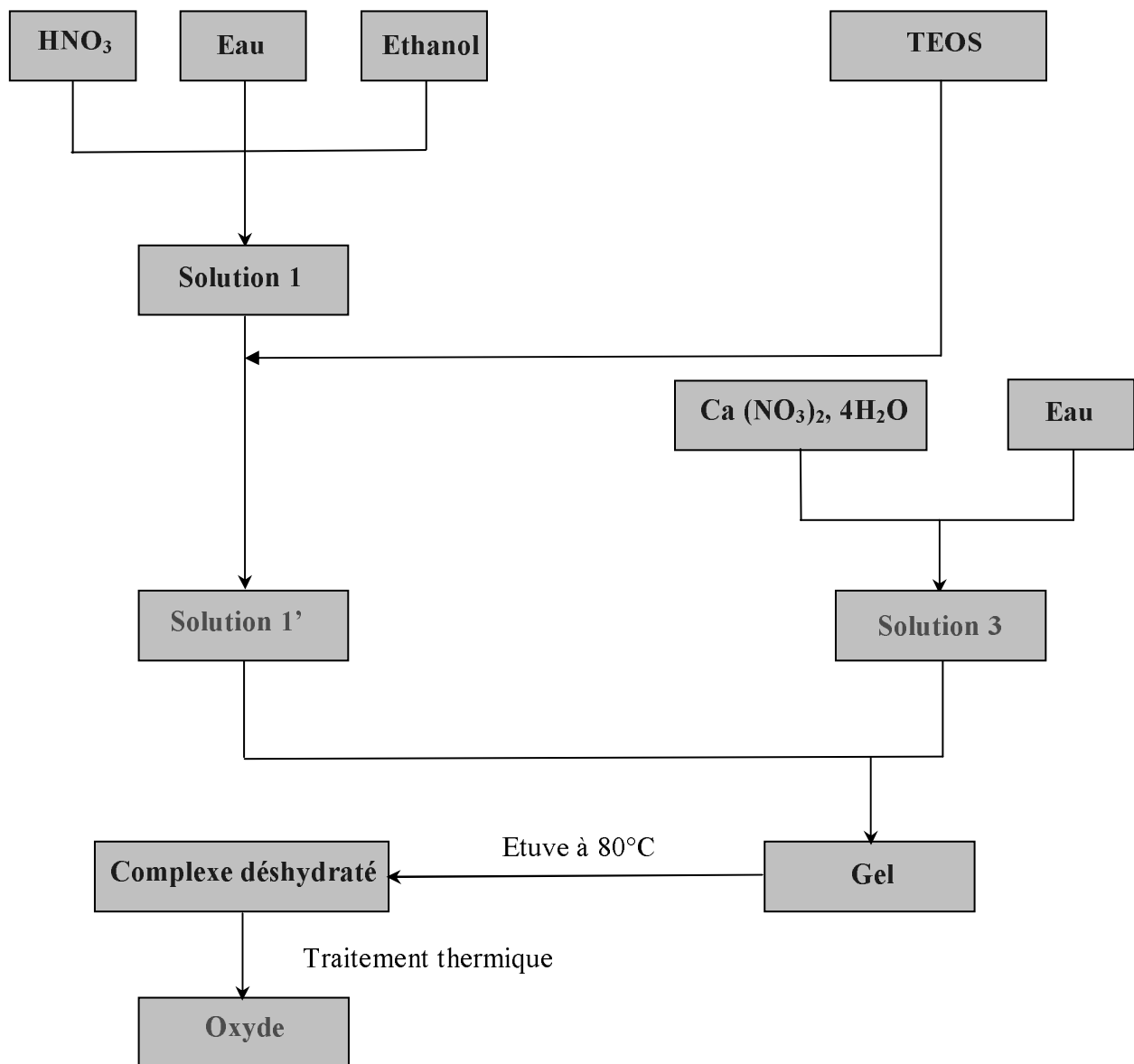


FIGURE 2.5. Schéma du mode opératoire.

A.2.2. Stabilité thermique du complexe et traitements thermiques

À fin de définir de façon plus précise les conditions de traitement thermique, nous avons réalisé l'étude du comportement thermique du complexe déshydraté par analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle ATG/DSC.

Les mesures ont été réalisées sur un appareil, type *STA 409 PC Luxx*, opérant de la température ambiante jusqu'à 1500°C. La température est mesurée à l'aide d'un thermocouple (Pt-Pt rhodié) monté en configuration ATG-DSC. Les creusets utilisés sont en platine.

La méthode consiste à suivre simultanément en fonction du temps et de la température, la variation de la masse (ATG) et les effets thermiques correspondants (DSC).

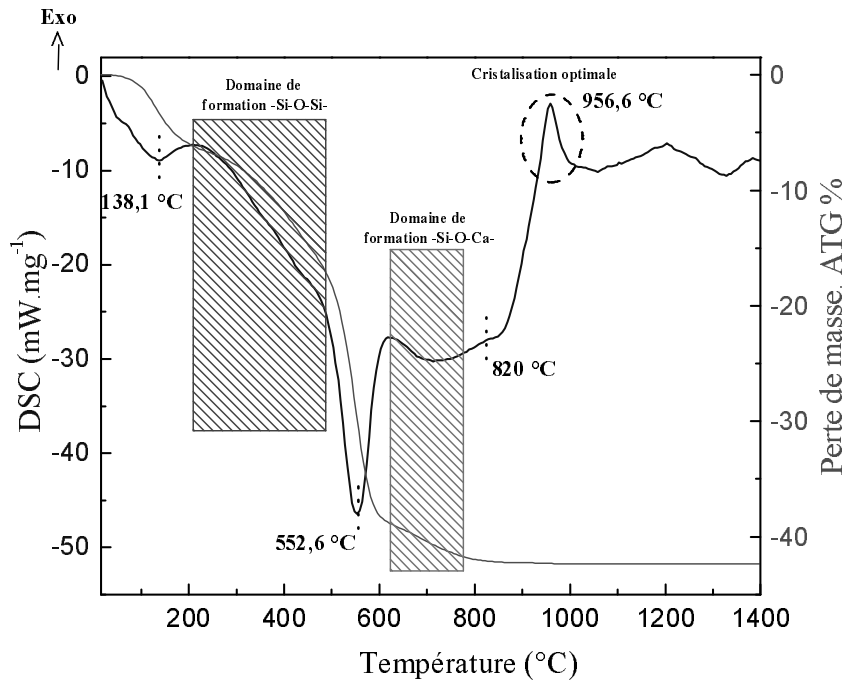
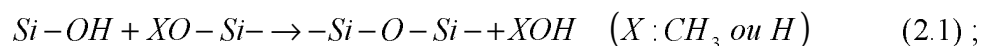


FIGURE 2.6. Courbe d'analyse thermique du complexe déshydraté.

La thermolyse réalisée sous air, de la température ambiante (25°C) à 1400°C avec une vitesse de chauffe de 10°C.min⁻¹, est présentée sur la figure 2.6. On observe une perte de masse de 40% de la masse initiale qui peut être échelonnée sur quatre zones principales et on dénombre cinq phénomènes thermiques :

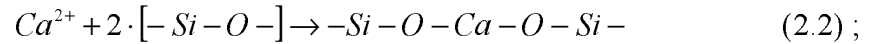
- ☒ Une perte de 6% entre 50 et 200°C associée à un phénomène endothermique correspondant au départ de l'eau ;

- ☒ Une perte de 12% entre 200 et 500°C correspond à la formation des chaînes -Si-O-Si- [160] :



☒ Une perte de 20% entre 500 et 620°C associée à un phénomène endothermique marqué à 552,6°C correspondant à la décomposition des résidus organiques et des nitrates en accord avec la bibliographie [161] ;

☒ Une perte de 2% entre 620 et 780°C correspondant à l'inclusion des ions calcium, issus de la décomposition de nitrate, dans le réseau de silice selon la réaction [159] :



☒ Dans le domaine 780-820°C, un phénomène d'ordre cinétique est observé, caractérisé par un changement de pente, peut être attribué à une transition vitreuse ;

☒ Enfin, un pic exothermique à 956,6°C correspond à la cristallisation de la phase β -CaSiO₃ (wollastonite), elle sera confirmée plus tard lors de l'étude par diffraction des rayons X ;

☒ Le petit pic exothermique non interprété à 1200°C peut être attribué à la décomposition de la phase α -CaSiO₃, associée à la transition de phase β -CaSiO₃ \rightarrow α -CaSiO₃.

Le traitement thermique constitue une étape très importante de la synthèse. Pour l'optimiser, nous avons joué sur deux paramètres, la température et le temps du traitement. Les différents composés synthétisés seront caractérisés par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage (MEB). Chacun de ces composés servira de matrice de dispersion de l'étain. Le tableau 2.2 résume les conditions thermiques des matériaux synthétisés. La notation **SCSG** désigne Silicate de Calcium synthétisé par voie Sol-Gel.

Code Matériau	Conditions
SCSG0	Complexe déshydraté
SCSG1	600°C - flash
SCSG2	730°C - 1h
SCSG3	730°C - 4h
SCSG4	950°C - 15h
SCSG5	1100°C - 4h
SCSG6	1400°C - 0,5h

TABLEAU 2.2. Différentes conditions de traitement thermique des complexes déshydratés.

A.2.3. Caractérisations structurales par diffraction des rayons X

Le résultat des différents traitements thermiques du complexe séché a été suivi par diffraction des rayons X afin d'identifier la nature des phases présentes dans chaque essai (SCSGi, $i=0, \dots, 6$).

Les diagrammes de rayons X ont été enregistrés sur poudre à l'aide d'un diffractomètre *Philips Xpert MPD* utilisant la radiation K_{α} du cuivre ($\lambda_{K\alpha Cu} = 1,5418 \text{ \AA}$) et un filtre de nickel, muni d'un monochromateur arrière. Une plaquette de verre creusée est utilisée comme porte échantillon, la poudre étant étalée soigneusement. La figure 2.7 représente l'évolution des diffractogrammes du complexe en fonction du traitement thermique.

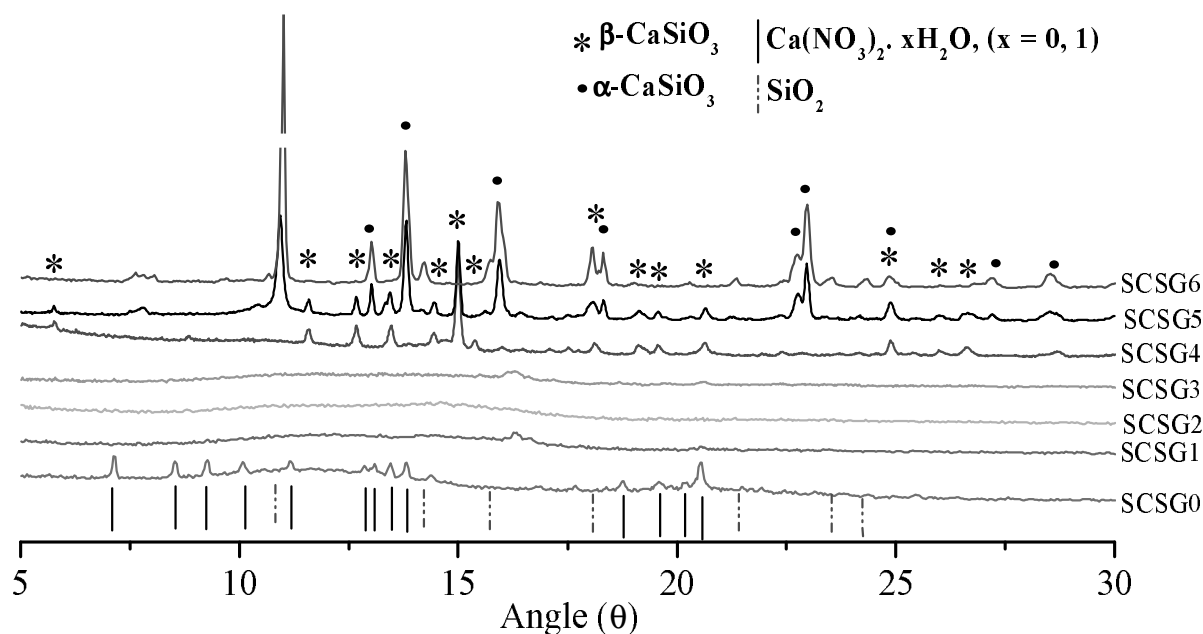


FIGURE 2.7. Diagrammes de diffraction de rayons X du complexe sol-gel pour différents traitements thermiques.

Dans le diagramme X du gel SCSG0 non traité seules les raies caractéristiques d'un mélange de nitrate de calcium hydraté ou anhydre ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) sont observées. Par ailleurs, les diffractogrammes de SCSG1, SCSG2 et SCSG3 montrent une amorphisation totale du matériau, suite à la décomposition des nitrates et à la formation de chaînes -Si-O-Si-.

Une cristallisation caractéristique de la phase $\beta\text{-CaSiO}_3$ wollastonite apparaît dans le complexe chauffé à 950°C pendant 15 heures (SCSG4), en accord avec la courbe DSC.

Porté à 1100°C pendant 4 heures (SCSG5), les pics de la phase $\alpha\text{-CaSiO}_3$ pseudowollastonite apparaissent et augmentent avec la température (SCSG6). On observe

donc la formation progressive de la phase α -CaSiO₃. Cette transition s'accompagne également de la cristallisation d'une nouvelle phase (la cristobalite SiO₂) en accord avec la bibliographie [162], qui peut être reliée au pic endothermique à 1100°C observé précédemment en DSC. La présence de SiO₂ doit s'accompagner de la formation d'une phase riche en calcium (phase ternaire et/ou CaO). Wang *et al.* ont attribué la formation de SiO₂ à la décomposition de la phase α -CaSiO₃ en mélange de phases β -CaSiO₃ et Ca₂SiO₄, issu de la réaction $2CaSiO_3 \rightarrow Ca_2SiO_4 + SiO_2$, identifiée en diffraction des rayons X et pouvant correspondre au petit pic exothermique à 1200°C en ATD/ATG [163]. Cependant, l'absence de raies caractéristiques de la phase Ca₂SiO₄ en DRX peut être due à une faible taille des particules ou à une faible proportion de cette phase et peut être à la somme de ces deux caractéristiques.

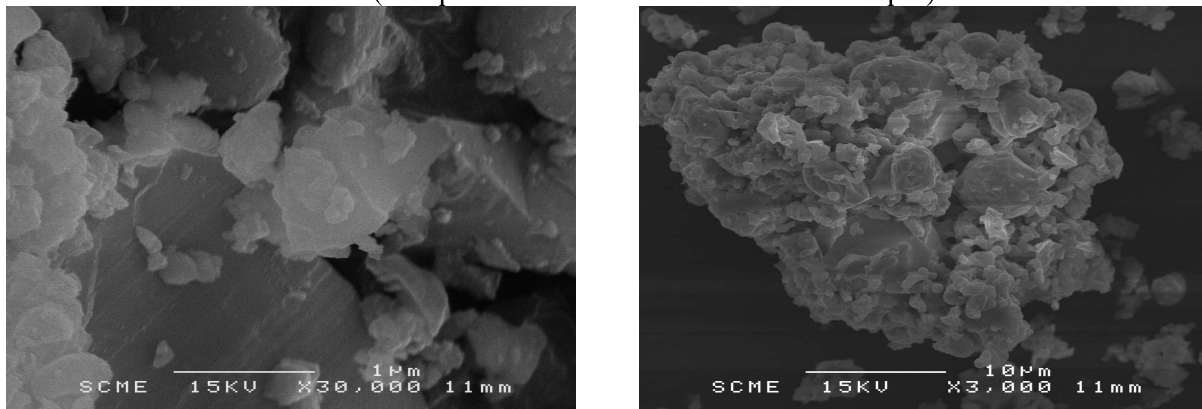
A.2.4. Caractérisations texturales par microscopie électronique à balayage

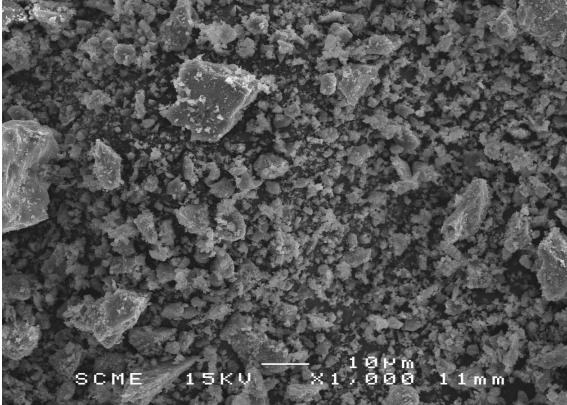
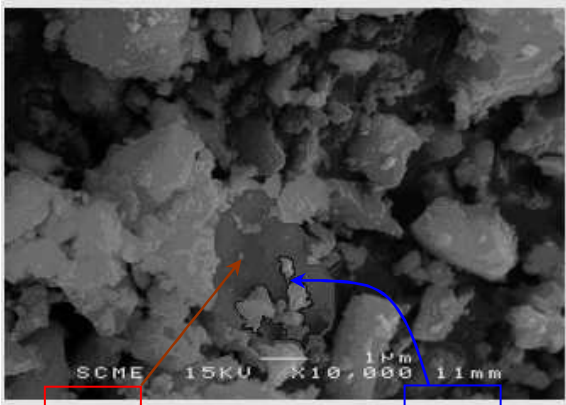
La variation des conditions de traitement thermique du complexe implique des changements structuraux mais également des modifications texturales.

Pour analyser la texture, taille et morphologie des particules, des clichés de microscopie électronique à balayage (MEB) sont réalisés sur des poudres du complexe traité à différentes conditions.

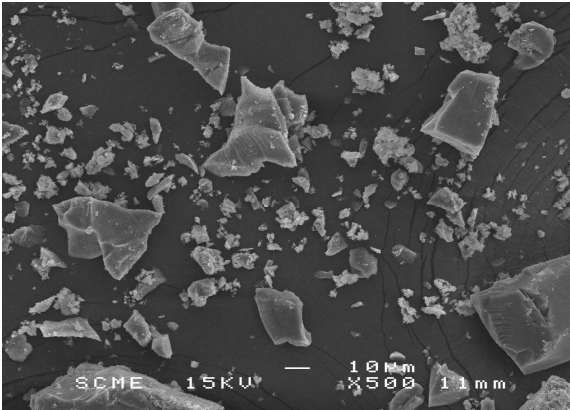
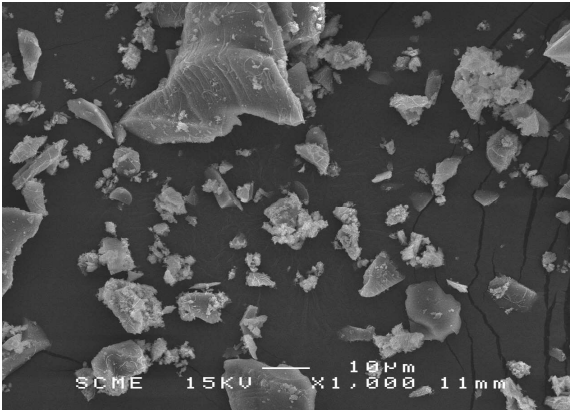
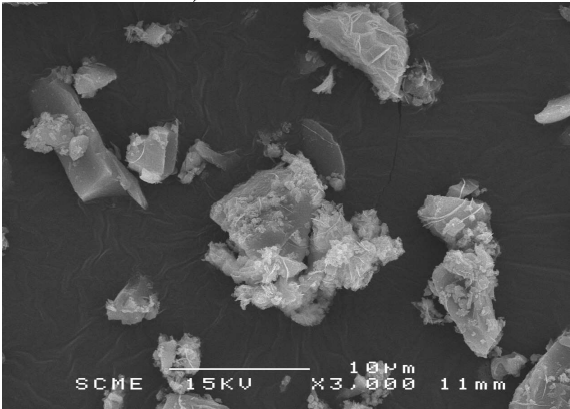
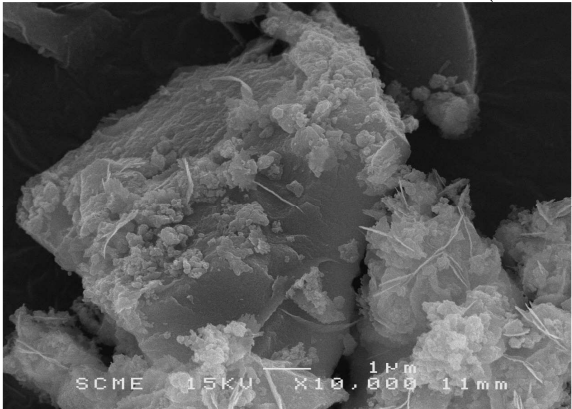
La figure 2.8 représente l'évolution de la morphologie des échantillons SCSGi (i=0,...,4) par rapport aux conditions de traitement.

SCSG0 (complexe séché sans traitement thermique)

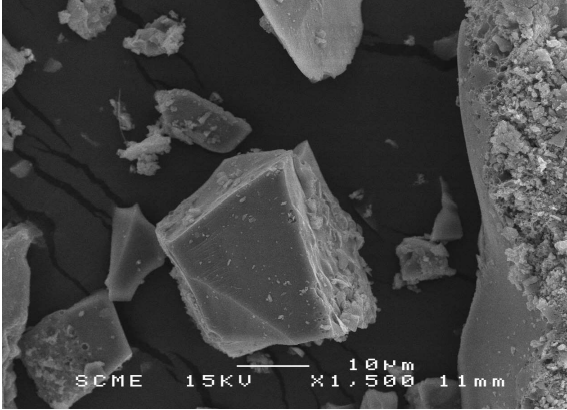
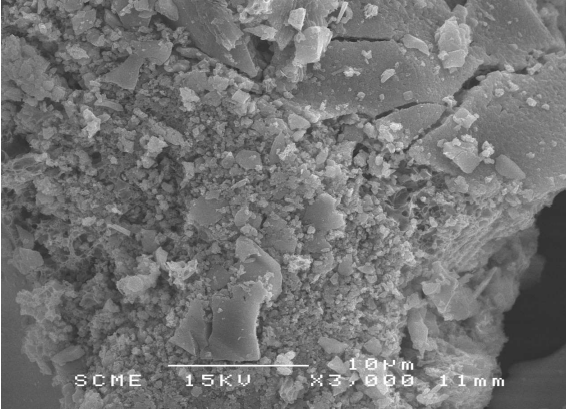


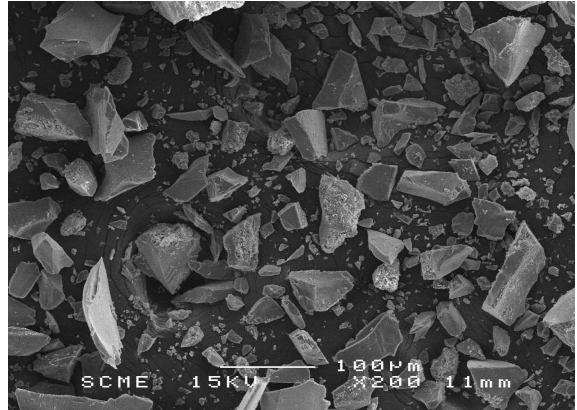
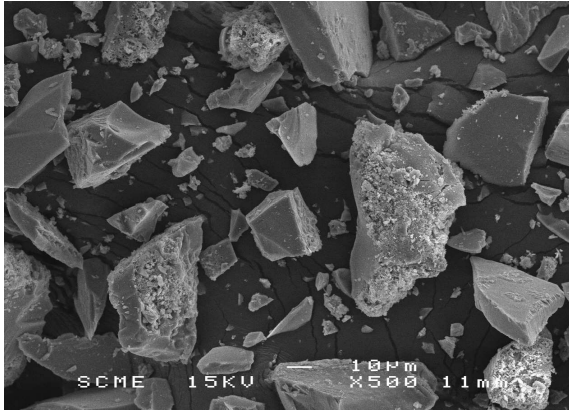


SCSG1 (traitement flash à 600°C)

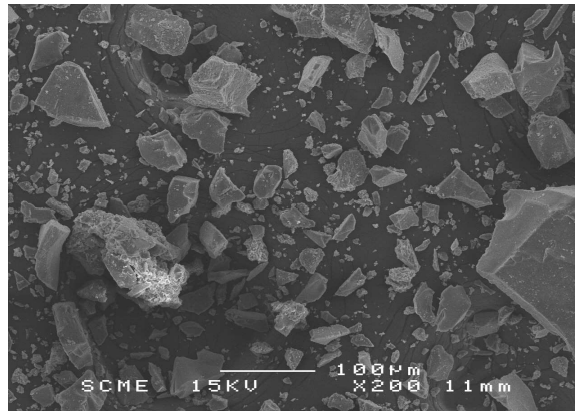
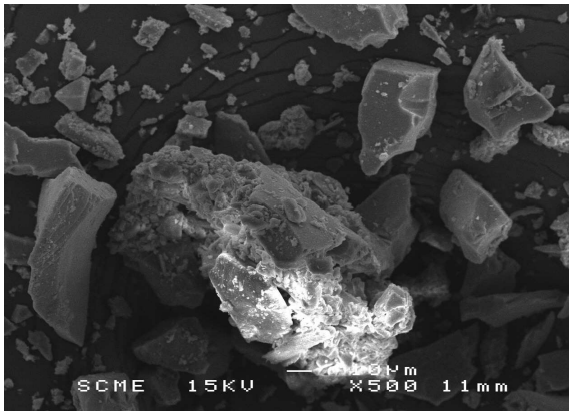
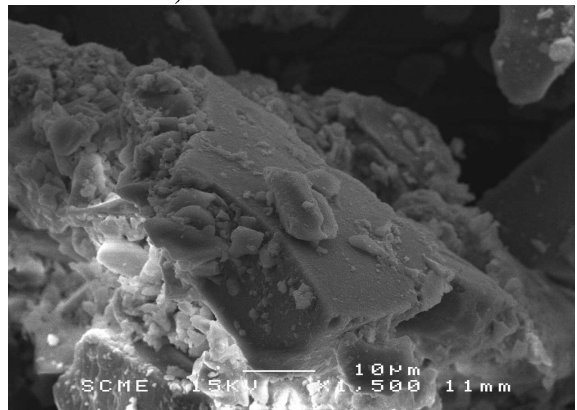
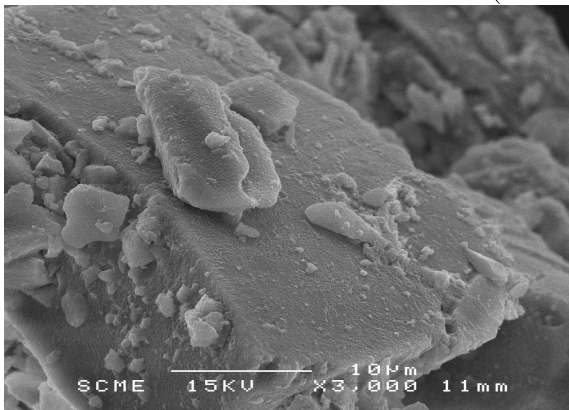


SCSG2 (traitement à 730°C - 1h)

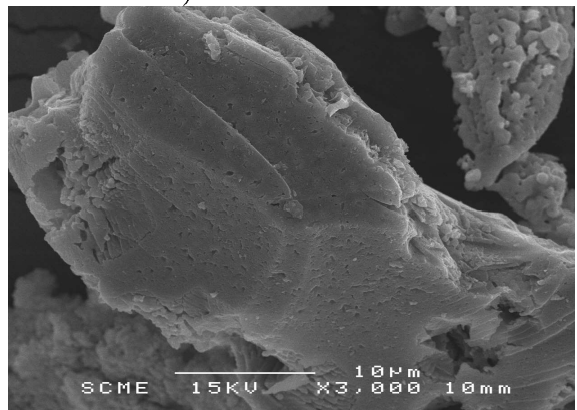
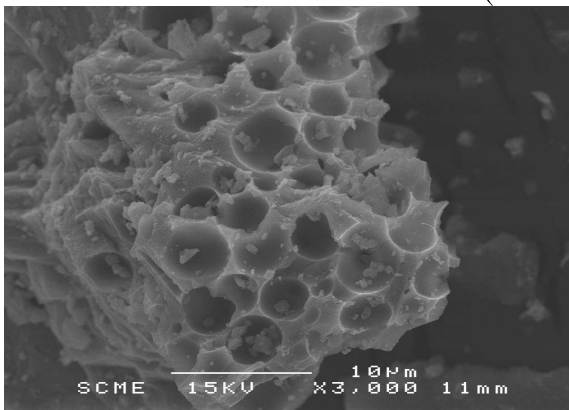




SCSG3 (traitement à 730°C - 4h)



SCSG4 (traitement à 950°C - 15h)



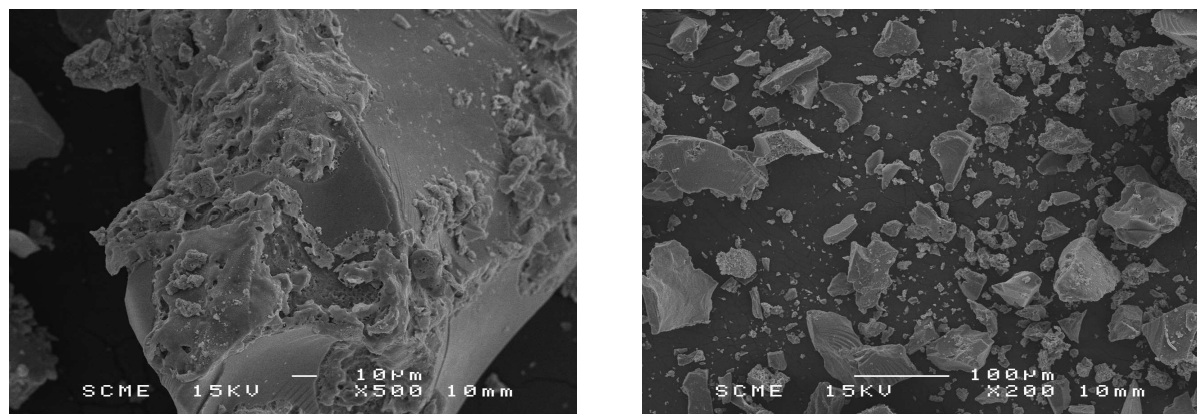


FIGURE 2.8. Images MEB des échantillons du complexe traités à différents traitements thermiques.

Le complexe déshydraté SCSG0 se présente sous forme d'agglomérats de particules. En moyenne, les particules ont une taille comprise entre 1 et 10 μm . Deux zones peuvent être distinguées, une zone cristallisée (a) et une autre sous forme de petites particules amorphes (b). La microstructure observée dans le cas de cet échantillon est visible sur la micrographie obtenue au grossissement $\times 10000$.

L'échantillon SCSG1 obtenu après un traitement thermique flash à 600 $^{\circ}\text{C}$ présente une morphologie assez similaire à celle observée pour SCSG0 avec la présence de petites particules accrochées à la surface d'un bloc. La taille des particules primaires de ce composé est d'environ 1-10 μm .

Dans le cas des échantillons SCSG2 et SCSG3 obtenus après un traitement thermique à 730 $^{\circ}\text{C}$ pendant 1 heure et 4 heures respectivement, on observe toujours clairement la présence de deux zones, avec des tailles de particules comprises entre 30 et 100 μm . En revanche, la morphologie des particules se différencie et devient de plus en plus dense avec la durée du traitement thermique.

Les clichés MEB réalisés sur l'échantillon SCSG4, montrent que le traitement thermique à 950 $^{\circ}\text{C}$ (15 heures) favorise le grossissement des particules (50-150 μm) avec la présence d'une seule zone alvéolée.

Par conséquent, l'étude montre clairement que les conditions thermiques de la synthèse interviennent directement sur la croissance cristalline des grains en modifiant la texture, taille et morphologie des particules du matériau.

A.2.5. Analyse élémentaire par EDS

La spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS) est utilisée afin de réaliser des analyses quantitatives et qualitatives des éléments constituant la matière. L'analyse repose sur

l'excitation d'un point de l'échantillon par un faisceau électronique, ce dernier émet un rayonnement X qui sera analysé par la suite.

L'analyse a été réalisée sur l'échantillon SCSG4 (950°C - 15h), pour lequel seule la phase β -CaSiO₃ a été observée. Le cliché de microscopie électronique à balayage montre une morphologie homogène du composé avec une taille des particules comprise entre 20 et 100 μm (figure 2.9). D'autre part, le spectre EDS obtenu par l'analyse élémentaire, montre un déficit en calcium et un excès en oxygène, en accord avec la formation d'une faible proportion de SiO₂ au cours de la transition de phase β -CaSiO₃ \rightarrow α -CaSiO₃. Une partie de l'excès en pourcentage atomique de l'oxygène peut également provenir de l'oxygène capté par le porte échantillon (scotch double face en carbone). Le tableau 2.3 reporte le dosage de l'échantillon analysé.

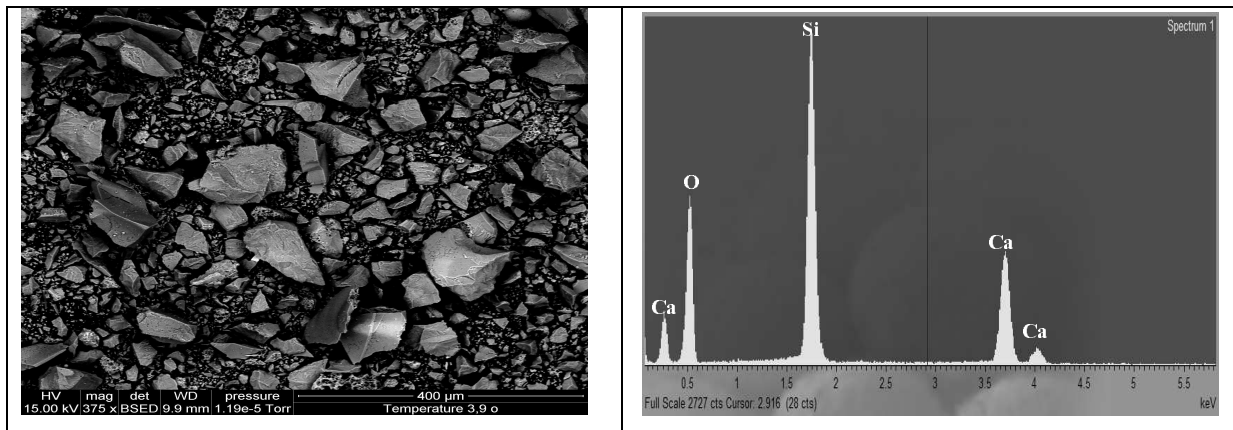


FIGURE 2.9. Image MEB de l'échantillon SCSG4 (traitement à 950°C - 15h) et spectre EDS correspondant.

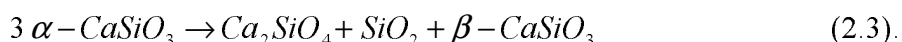
Eléments	% atomiques mesurés
Ca	11,04
Si	20,60
O	68,36
Totale	100,00

TABLEAU 2.3. Pourcentages atomiques des différents éléments estimés par l'analyse élémentaire (EDS).

A.2.6. Conclusion

Dans cette partie, nous avons réalisé la synthèse du composé CaSiO_3 par voie sol-gel.

L'identification des phases obtenues et leur pureté ont été contrôlées par diffraction des rayons X sur poudre. Ainsi, nous avons constaté que le traitement thermique à 600°C permet la formation des chaînes $-\text{Si-O-Si}-$ en éliminant les résidus organiques des précurseurs. La formation de la phase $\beta\text{-CaSiO}_3$ se déclenche par l'inclusion des ions Ca^{2+} , issus de la décomposition de nitrates, dans le réseau de silice à partir de 800°C . La vitesse optimale de cristallisation de la phase $\beta\text{-CaSiO}_3$ (wollastonite) est obtenue pour la température $956,6^\circ\text{C}$. Par ailleurs, la transition de phase est observée pour des températures supérieures à 1100°C , en accord avec les résultats obtenus en ATD-DSC. La formation de la phase $\alpha\text{-CaSiO}_3$ à haute température est accompagnée de la formation de cristobalite (SiO_2). La formation de SiO_2 explique le déficit en calcium observé par l'analyse EDS dans cette zone. La décomposition de $\alpha\text{-CaSiO}_3$ correspond à une réaction de la forme :

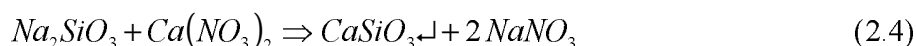


L'ensemble de cette analyse nous a permis d'optimiser les conditions de synthèse de la matrice $\beta\text{-CaSiO}_3$ par voie sol-gel qui pourraient être résumées ainsi : un simple traitement thermique sous air à 730°C maintenu 4 heures est suffisant pour éliminer l'excès de solvants et de résidus organiques tout en évitant un grossissement trop important des particules (taille des particules comprise entre 1 et $50 \mu\text{m}$ qui reflète une distribution imparfaite).

A.3. Synthèse par précipitation

La méthode de synthèse par précipitation est, parmi les méthodes classiques, la plus répandue pour la synthèse des matériaux. Elle consiste à précipiter un mélange de précurseurs préalablement mis en solution. Le précipité filtré est cristallisé par traitement thermique.

Dans le cas du silicate de calcium, on utilise comme précurseur du silicium, le métasilicate de sodium pentahydraté ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$) et comme précurseur du calcium, le nitrate de calcium tétrahydraté ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$). La phase amorphe CaSiO_3 se forme selon l'équation suivante :



Cette synthèse a été décrite par Wan *et al.* [164].

A.3.1. Conditions de synthèse

La synthèse se déroule en deux étapes qui seront réalisées successivement. Elle débute par la préparation de la solution "1" par la dissolution du nitrate de calcium dans 250 ml d'eau. La solution est rendue basique par l'addition d'une solution de soude (NaOH). Le mélange est mis ensuite sous agitation pendant 3 heures à température ambiante. La solution "2" est préparée par dissolution du métasilicate de sodium dans 250 ml d'eau. Elle est ensuite laissée sous agitation à température ambiante pendant 2 heures. Après écoulement total du temps d'agitation, la solution "2" est ajoutée à la solution "1" par petites quantités afin de maintenir les conditions ambiantes. Après addition totale, le mélange est maintenu sous agitation pendant 20 heures, puis il est filtré et lavé à l'eau distillée et à l'éthanol afin d'éliminer les ions Na^+ et NO_3^- . Le précipité obtenu est ensuite mis à l'étuve.

Un traitement thermique de cristallisation est ensuite réalisé dans un creuset en alumine sous air. Le protocole de la synthèse est résumé sur la figure 2.10.

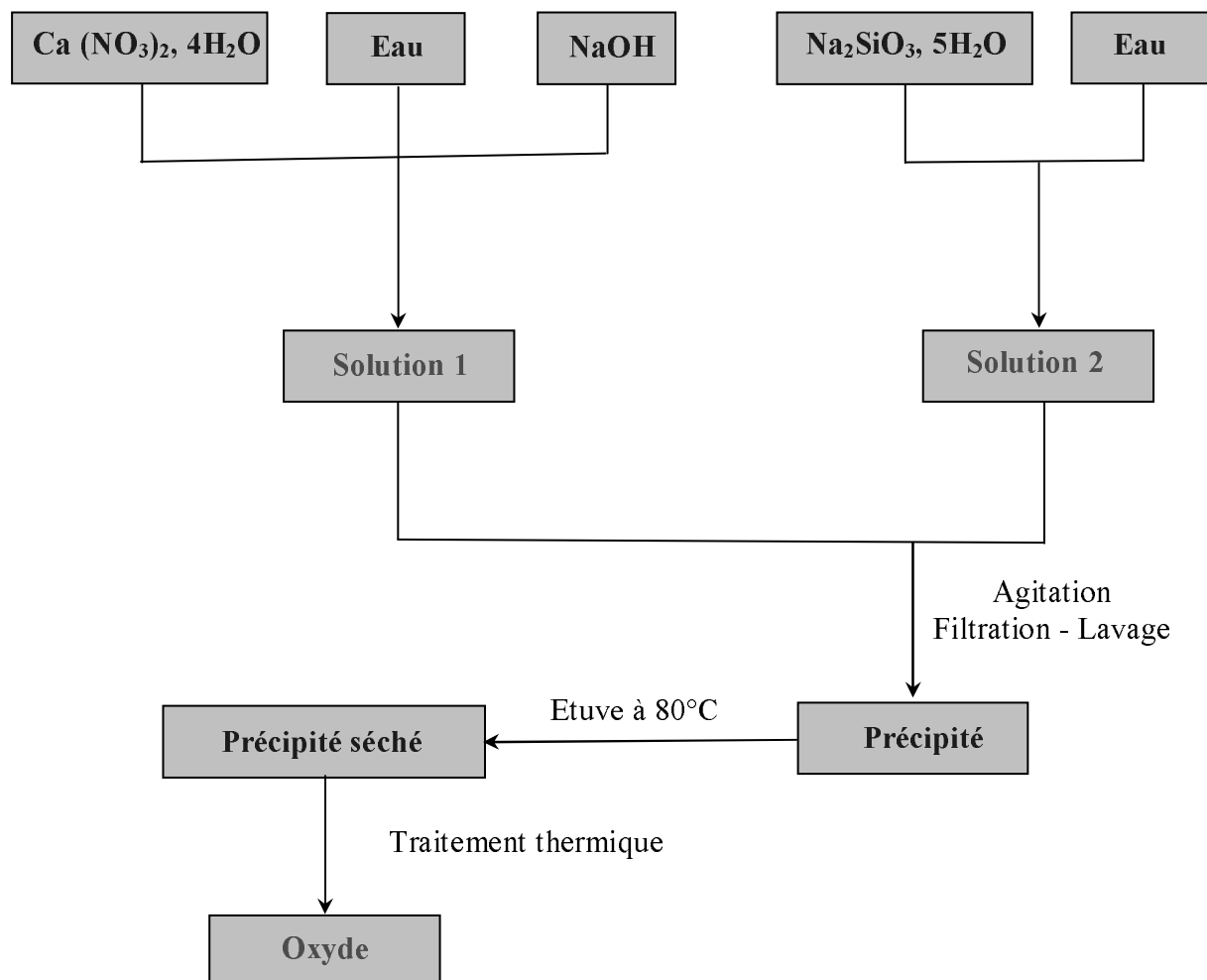


FIGURE 2.10. Schéma du mode opératoire.

A.3.2. Stabilité thermique du précipité et traitements thermiques

À fin d'ajuster les températures des traitements thermiques, une analyse ATD/DSC du précipité séché a été réalisée dans les mêmes conditions que celle effectuée précédemment sur le gel séché (§ A.2.2).

Les analyses thermogravimétrique et thermodifférentielle, sous air, à partir de la température ambiante jusqu'à 1400°C avec une vitesse de chauffe de 10°C min⁻¹, est présentée sur la figure 2.11.

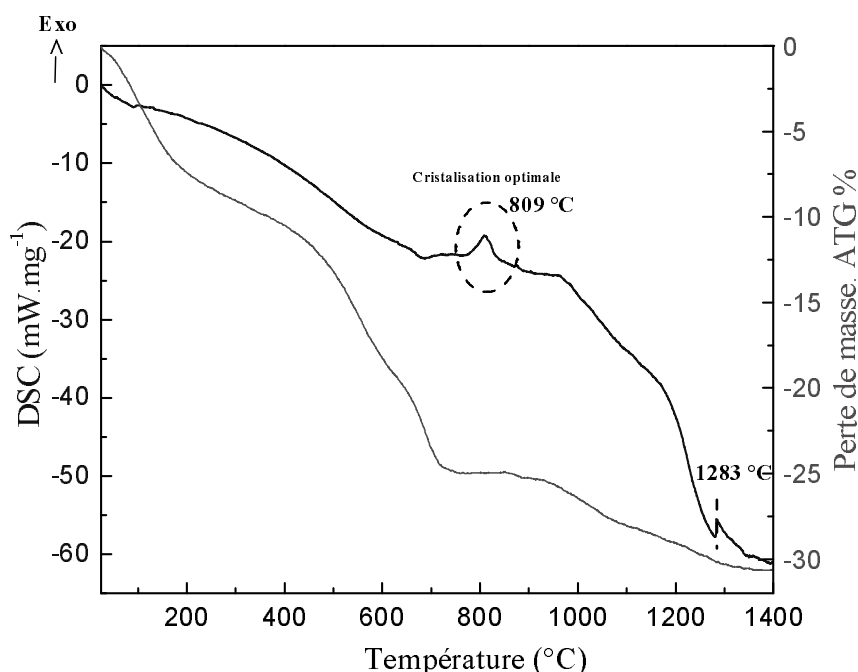


FIGURE 2.11. Courbe d'analyse thermique du précipité séché.

La thermolyse obtenue sur le précipité montre que la perte de masse (31% de la masse initiale) se produit en trois étapes et on observe deux phénomènes thermiques :

- ☒ Une perte de 8,5% entre 50 et 250°C est attribuée au départ de l'eau. Ce phénomène est peu observable en DSC, dans les conditions d'enregistrement utilisées ;

- ☒ Deux pertes successives de 16% et de 6,5% entre 250 et 1300°C correspondraient à la libération des groupements OH emprisonnés au sein de la matrice, en accord avec l'étude de Sreekanth *et al.* [165] ;

- ☒ un pic exothermique détecté à 809°C est attribué à la cristallisation de la phase β -CaSiO₃ (wollastonite), elle sera confirmée plus tard par une étude structurale du précipité séché et soumis à différents traitements thermiques ;

☒ Enfin, un pic endothermique à 1250°C pourrait correspondre à la transition de phase $\beta\text{-CaSiO}_3 \rightarrow \alpha\text{-CaSiO}_3$.

Il est à noter que le domaine de température de cristallisation optimal de la wollastonite $\beta\text{-CaSiO}_3$ varie selon la méthode de synthèse utilisée qui conduit à des textures différentes.

L'étude du comportement thermique du précipité séché, nous permet de définir les différents traitements thermiques pour la synthèse de CaSiO_3 optimisé. Les différents essais sont présentés dans le tableau 2.4. La notation **SCP** désigne **S**ilicate de **C**alcium synthétisé par **P**réciptation.

Code Matériau	Conditions
SCP0	Précipité séché
SCP1	730°C - 4h
SCP2	800°C - 2h
SCP3	860°C - 4h
SCP4	950°C - 15h
SCP5	1400°C - 0,5h

TABLEAU 2.4. *CaSiO₃ amorphe ayant subi différents traitements thermiques.*

Les différents échantillons ont été analysés par diffraction des rayons X et microscopie électronique à balayage.

A.3.3. Caractérisations structurales par diffraction des rayons X

Les diagrammes de rayons X obtenus pour les différents matériaux montrent une évolution remarquable de la cristallinité avec la présence d'une transition de phase à haute température (figure 2.12).

Le diffractogramme obtenu sur le précipité non traité CSP0 montre une large bande de diffraction avec un maximum situé aux alentours de 14,8° (θ) attribuable à un silicate de calcium hydraté $\text{Ca}_{1,5}\text{SiO}_{3,5} \cdot x \text{H}_2\text{O}$ (CSH) en accord avec le fichier JCPDS n° 33-0306 [166].

Pour les échantillons traités à des températures allant de 730°C à 950°C (SCP1 à SCP4), on observe une seule phase, plus ou moins cristallisée en fonction de la température, il s'agit de la phase β -CaSiO₃ (wollastonite).

A 1400°C (SCP5), seule la phase α -CaSiO₃ (pseudowollastonite), la plus stable à haute température, est observée et la phase β -CaSiO₃ a disparu complètement. On n'observe pas la cristallisation de silice mentionnée pour la synthèse précédente.

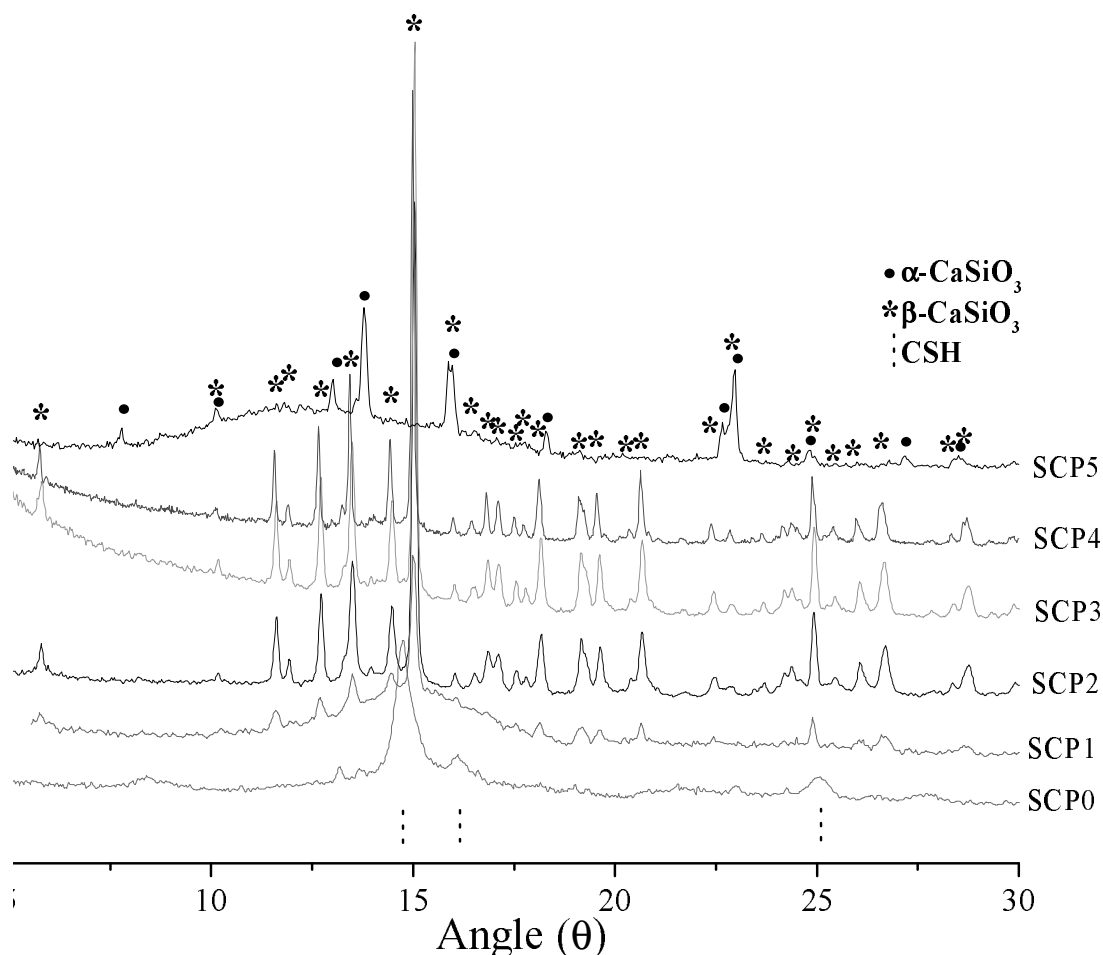
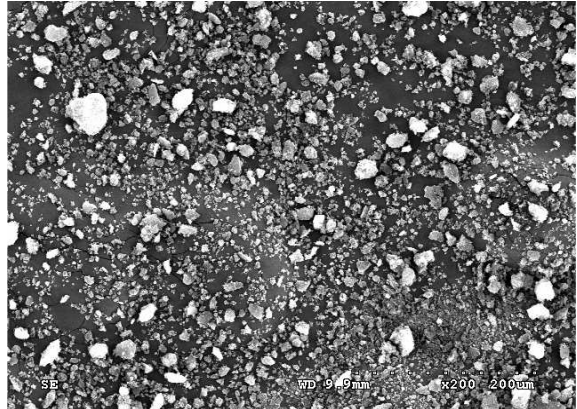
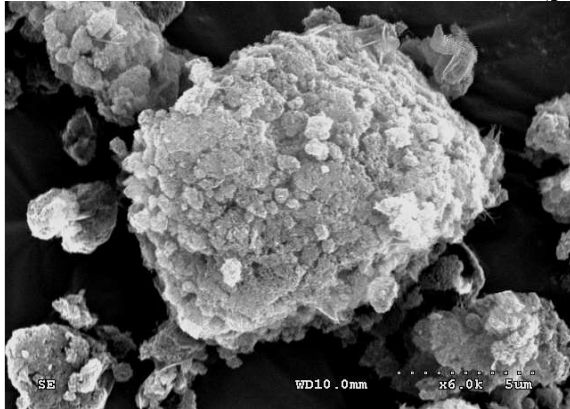


FIGURE 2.12. Diagrammes de diffraction des rayons X du précipité traité à différents traitements thermiques.

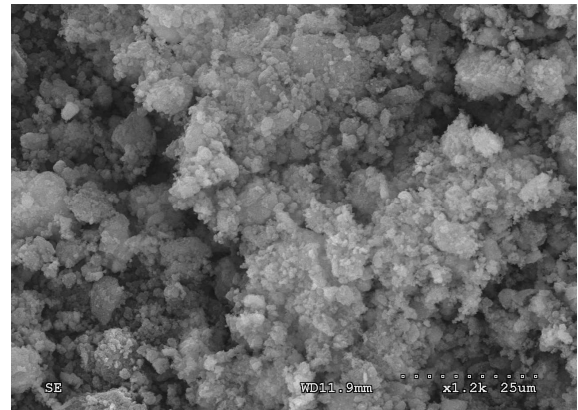
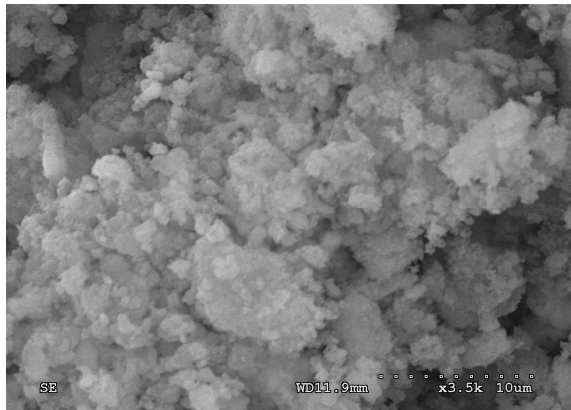
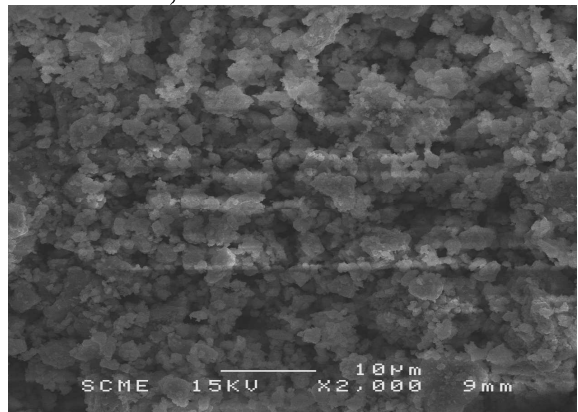
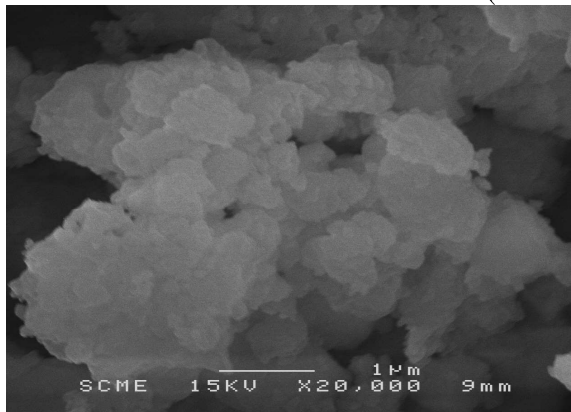
A.3.4. Caractérisations texturales par microscopie électronique à balayage

La morphologie des cristallites du précipité SCP0 non traité et celle des cristallites obtenues après traitements thermiques (SCP1 ; 730°C - 4h), (SCP3 ; 860°C - 4h) et (SCP4 ; 950°C - 15h) a été analysée par microscopie électronique à balayage dans les mêmes conditions que celles utilisées précédemment pour les échantillons sol-gel (§ A.2.4). Les photographies MEB de ces échantillons sont rassemblées sur la figure 2.13.

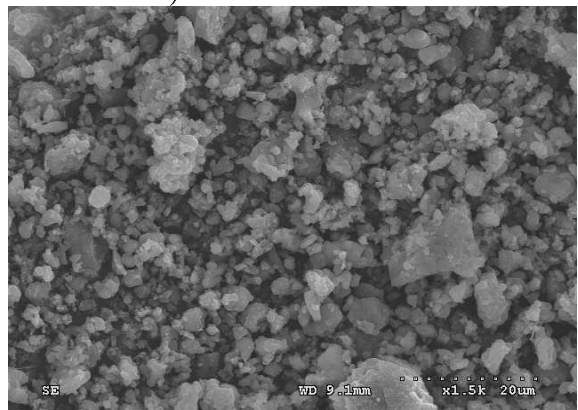
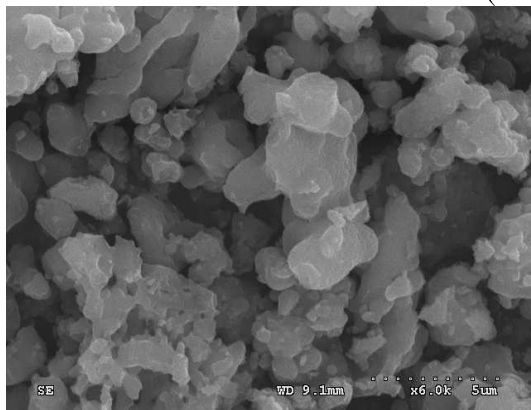
SCP0 (précipité séché)



SCP1 (traitement à 730°C - 4h)



SCP3 (traitement à 860°C - 4h)



SCP4 (traitement à 950°C - 15h)

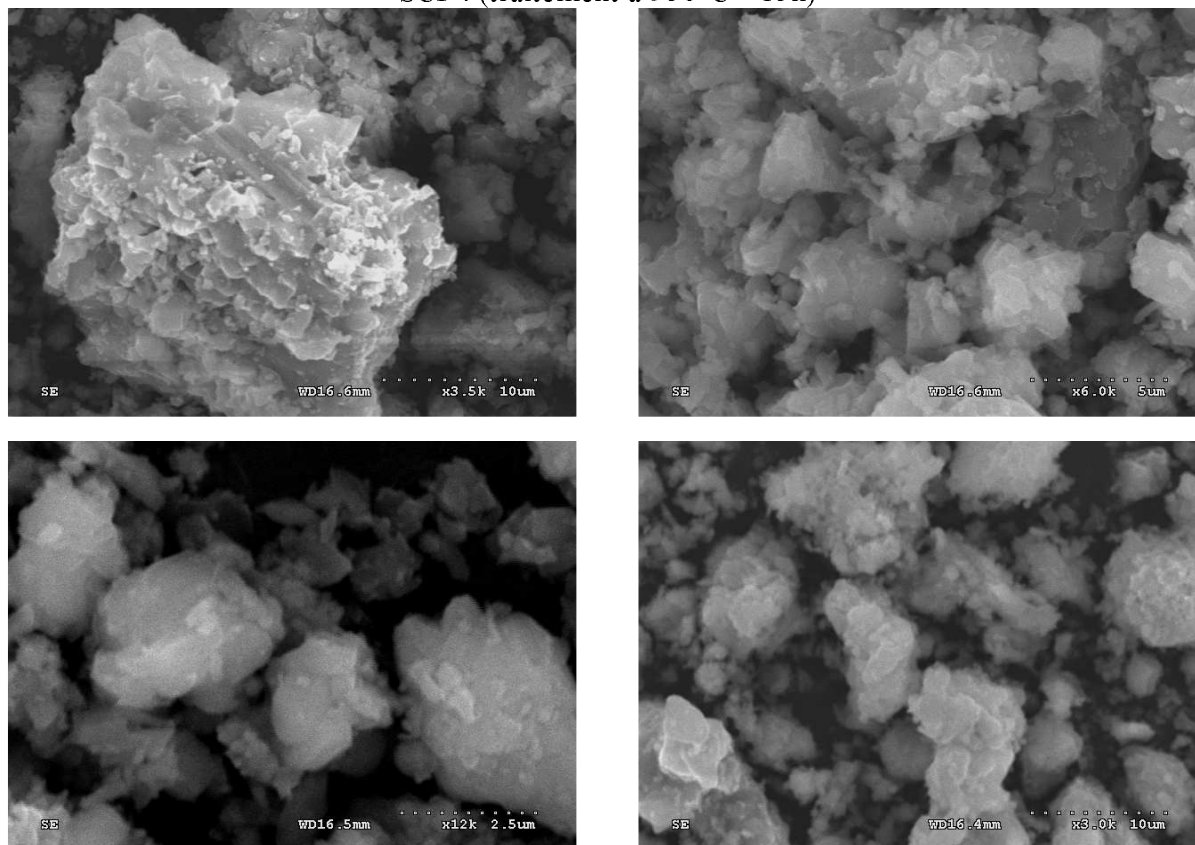


FIGURE 2.13. Images MEB des échantillons du précipité à différents traitements thermiques.

Les cristallites des échantillons SCP0 (non traité) et SCP1 (730°C - 4h) présentent des agglomérats de très petites particules, la taille des particules primaires est inférieure à 1 μm . Les cristallites de SCP3 (860°C - 4h) sont différentes de celles des échantillons SCP0 et SCP1. Elles se présentent sous forme de polyèdres mal définis avec une taille moyenne comprise entre 0,7 et 3 μm .

Les photos MEB prises sur le composé SCP4 traité à 950°C pendant 15 heures montrent des particules bien cristallisées mettant en évidence des faces triangulaires bien définies. En moyenne, elles ont une taille comprise entre 2 et 20 μm .

Cette analyse montre que le traitement thermique intervient sur la taille et la morphologie des particules et modifie donc la texture du composé.

Afin d'obtenir des informations supplémentaires sur la microstructure du précipité, des photographies de microscopie électronique à transmission ont été réalisées sur la poudre de précipité SCP0 non traité (CSH, silicate de calcium hydraté).

Après dispersion de la poudre dans l'éthanol par effet d'ultrasons, quelques gouttes ont été déposées sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe et à l'aide d'un appareil de haute résolution (JEOL 1200 EX II), les clichés MET obtenus révèlent

clairement la présence d'aiguilles nanométriques sous forme d'agrégats de taille d'environ 300 nm (figure 2.14). La différence de morphologie observée entre les clichés MET et MEB est attribuée à la dispersion des particules (CSH, silicate de calcium hydraté) dans l'éthanol réalisée pour l'étude MET. Ceci entraîne l'élimination de la couche superficielle des agglomérats faisant apparaître la texture de CSH en aiguilles [166]

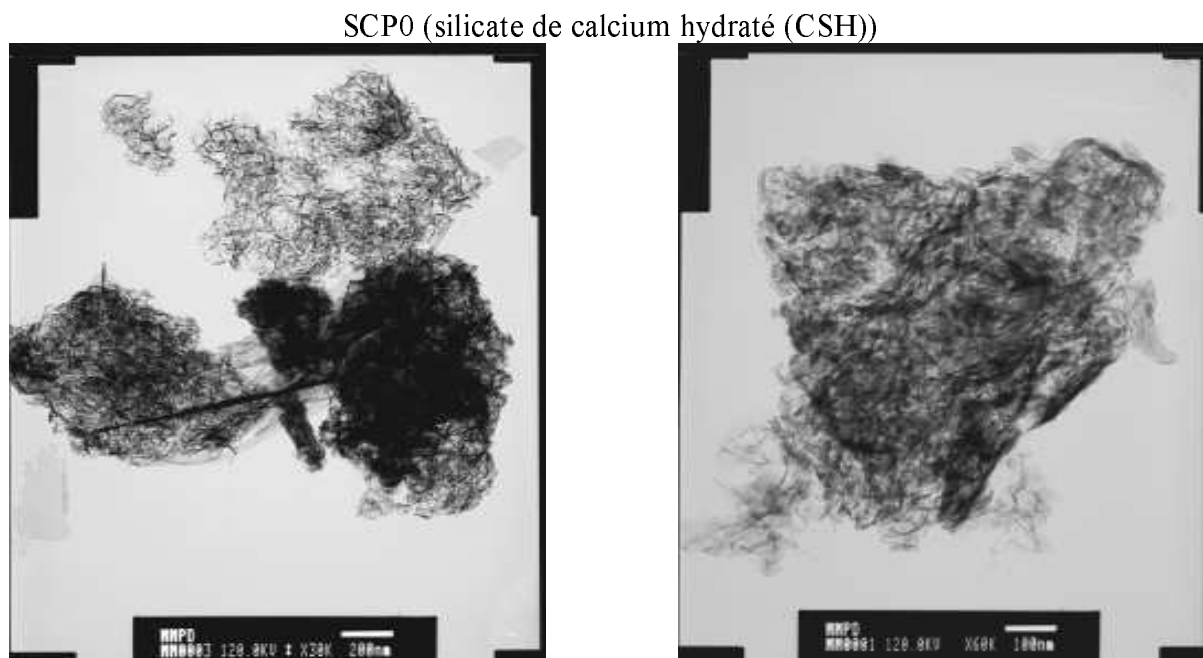


FIGURE 2.14. Image en transmission du précipité séché SCP0 (CSH, silicate de calcium hydraté) dispersé dans l'éthanol.

A.3.5. Analyse élémentaire par EDS

L'analyse EDS a été réalisée sur l'échantillon SCP3 (860°C - 4h), pour lequel seule la phase β -CaSiO₃ a été observée. Le cliché de microscopie électronique à balayage montre des agglomérats de petites particules et une morphologie poreuse (figure 2.15).

La différence de morphologie observée par rapport au cliché MEB précédent (figure 2.13) est attribuée à la faible résolution des photographies obtenues en mode rétrodiffusion par EDS. Le spectre EDS correspondant, montre un bon accord avec les proportions théoriques des éléments constituant la matrice β -CaSiO₃, à l'exception d'un excès d'oxygène qui pourrait être attribué à des groupements OH piégés dans les pores de la structure et à l'oxygène capté par le porte-échantillon (scotch double face en carbone). Par ailleurs, un pic supplémentaire est identifié et correspond au sodium provenant du précurseur insuffisamment éliminé lors du lavage. Le tableau 2.5 regroupe la composition de la matrice analysée. Ce résultat est en accord avec l'analyse ATG.

SCP3 (traitement à 860°C - 4h)

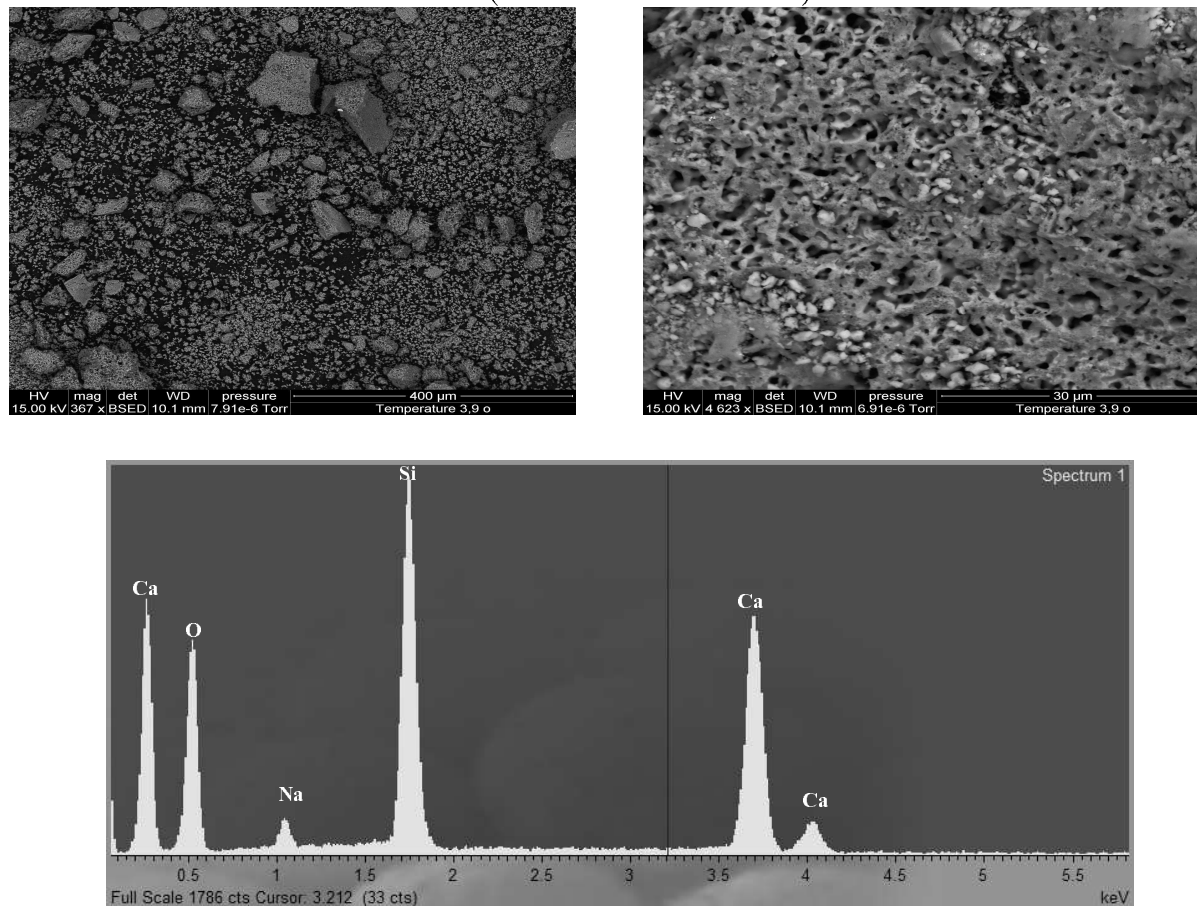


FIGURE 2.15. Photographies MEB de l'échantillon SCP3 (traitement à 860°C - 4h) et spectre EDS correspondant.

Eléments	% atomiques mesurés
Ca	15,45
Si	15,51
O	67,01
Na	2,03
Total	100,00

TABLEAU 2.5. Pourcentages atomiques des différents éléments estimés par l'analyse élémentaire (EDS).

A.3.6. Conclusion

Nous avons montré que la synthèse par la méthode précipitation permet d'obtenir des nanoparticules de silicate de calcium hydraté ($\text{Ca}_{0,5}\text{SiO}_{3,5} \cdot x \text{H}_2\text{O}$; CSH) de morphologie en aiguille, et que le traitement thermique du précipité permet d'éliminer les résidus de

précurseurs utilisés dans la synthèse. La cristallisation de la phase β -CaSiO₃ (wollastonite) est obtenue pour la température 809°C et la transition de phase β -CaSiO₃ → α -CaSiO₃ est totale à la température de 1400°C, sans formation de cristobalite (SiO₂), en accord avec le bon rapport atomique calcium/silicium déterminé par l'analyse EDS.

A.4. Conclusion

La matrice sol-gel est sous forme de particules micrométriques et sa composition n'est pas homogène dans les phases amorphes. Elle est cristallisée à partir d'un traitement thermique à une température supérieure à 730°C.

La diffraction des rayons X montre la présence des phases β -CaSiO₃ pour des températures inférieures à 1100°C et α -CaSiO₃, β -CaSiO₃ et SiO₂ pour des températures supérieures à la transition de phase β -CaSiO₃ → α -CaSiO₃ ; SiO₂ peut provenir d'une décomposition partielle α -CaSiO₃ → Ca₂SiO₄ + SiO₂ ou de la cristallisation d'un excès de silice amorphe.

La matrice précipitée est homogène avec des particules plus petites. β -CaSiO₃ est formée dès la précipitation, sous sa forme hydratée et la phase α -CaSiO₃ est stable jusqu'à 1400°C.

L'ensemble des résultats, obtenus respectivement par sol-gel et précipitation, sont récapitulés dans le tableau suivant (2.6).

Méthode de synthèse	Sol-gel	Précipitation
Température optimale de cristallisation (β -CaSiO ₃)	956,6°C	809°C
Texture	Particules micrométriques	Poreuse (nanoparticules)
% atomique (EDS)	déficit en Ca et excès en O ₂	Na (impureté) et excès en O ₂
Phases à 1400 °C	α -CaSiO ₃ , SiO ₂	α -CaSiO ₃

TABLEAU 2.6. Récapitulé des propriétés physicochimiques du composé CaSiO₃ élaboré par voie sol-gel et précipitation.

Les échantillons choisis pour la formation du composite à matrice sol-gel sont SCSG0 (gel non traité), SCSG1 (600°C - flash), SCSG3 (730°C - 4h), SCSG4 (950°C - 15h) et SCSG5 (1100°C - 4h), et ceux choisis pour l'élaboration du composite à matrice précipitation sont SCP1 (730°C - 4h), SCP2 (800°C - 2h) et SCP3 (860°C - 4h).

B. L'étain

L'étain existe sous deux variétés allotropiques : la forme basse température α -Sn non métallique et semi-conductrice et la forme β -Sn métallique.

La température de transition $\alpha \rightarrow \beta$ est de 13°C . Pour des températures inférieures à 13°C , l'étain existe sous la forme α , de masse volumique $5,75 \text{ g.cm}^{-3}$ [167]. Au dessus de 13°C l'étain β a une masse volumique de $7,28 \text{ g.cm}^{-3}$. Cependant, dans des conditions normales de température et de pression (CNTP), l'étain est sous sa forme β , la forme la plus stable, même à des températures inférieures à 13°C car la transition $\beta \rightarrow \alpha$ est très lente (plusieurs années). La température de fusion de l'étain est très basse (232°C), alors que sa température d'ébullition est très élevée (2602°C).

En cyclage électrochimique la formation de l'étain α n'est pas exclue pourra être identifié par spectrométrie Mössbauer.

B.1. β -Sn caractéristiques physicochimiques et structurales

B.1.1. Caractéristiques structurales

L'étain β cristallise dans un système quadratique, groupe d'espace $I4_1/amd$, avec les paramètres de maille $a = 5,83$ et $c = 3,18 \text{ \AA}$. Dans cette structure, les atomes d'étain se situent dans le site $4a (0,3/4,1/8)$. L'environnement de l'étain dans cette structure est un octaèdre déformé comme cela est illustré sur la figure 2.16. Le tableau 2.7 résume les données cristallographiques de β -Sn.

Système cristallin	quadratique
Groupe d'espace	$I4_1/amd$
Paramètres de maille	$a = 5,83 \text{ \AA}$
	$c = 3,18 \text{ \AA}$
	$V=108,1 \text{ \AA}^3$
Z	4
Positions atomiques	$4a (0,3/4,1/8)$
Distances	$d_1 = 3,016 \text{ \AA} (\times 4)$
	$d_2 = 3,175 \text{ \AA} (\times 2)$

TABLEAU 2.7. Données cristallographiques relatives à β -Sn.

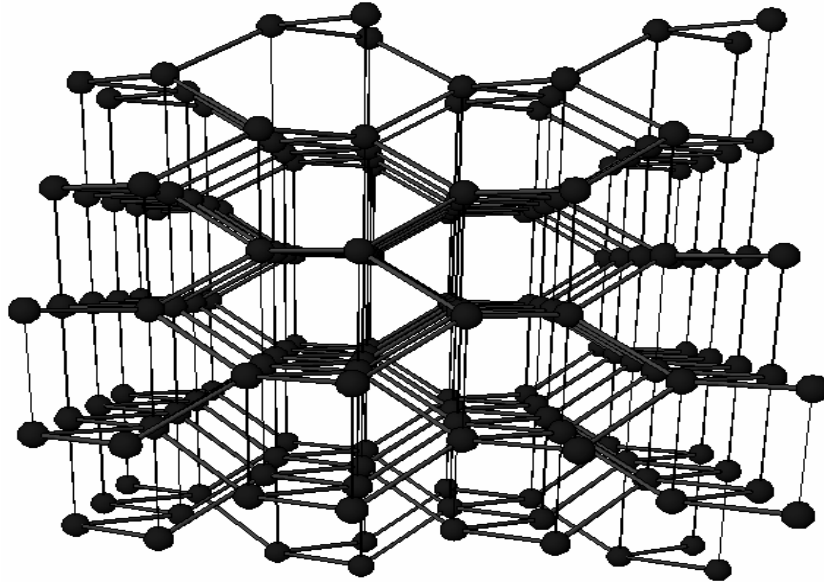


FIGURE 2.16. Représentation de la structure cristalline de la phase β -Sn.

B.1.2. Identification de β -Sn par diffraction des rayons X

À partir de ces données cristallographiques, nous avons simulé le diffractogramme de rayons X de β -Sn (figure 2.17) en utilisant le programme *powderX*. La comparaison entre ce dernier et le diffractogramme expérimental permet d'identifier la pureté de l'étain et la présence éventuelle de SnO_2 pouvant se former en surface.

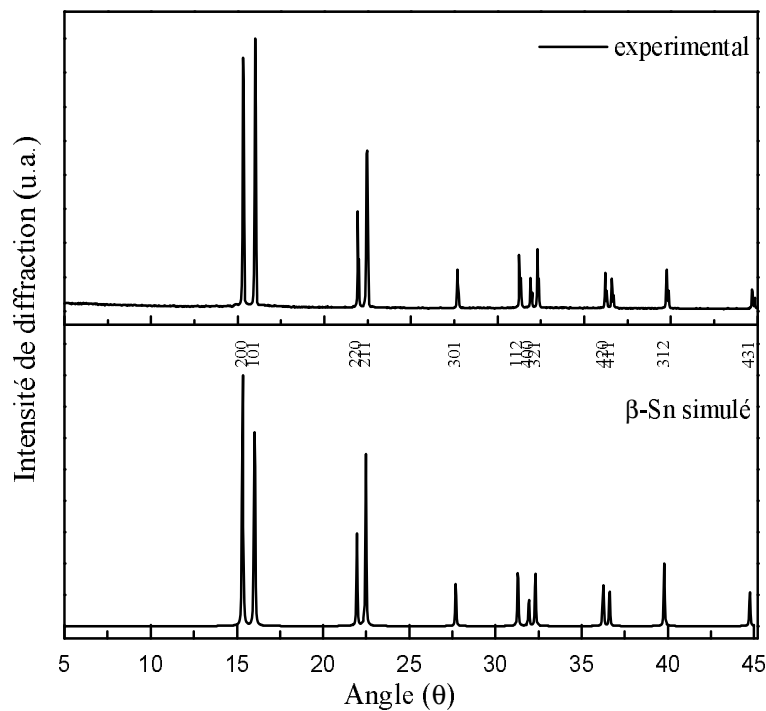


FIGURE 2.17. Comparaison entre les diffractogrammes de rayons X (expérimental et simulé) de β -Sn (*PowderX*).

B.1.3. Spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn

Le spectre Mössbauer obtenu pour $\beta\text{-Sn}$ a été enregistré à température ambiante en mode transmission (figure 2.18). Il se présente sous forme d'un doublet non résolu avec un faible éclatement quadripolaire ($0,29 \text{ mm.s}^{-1}$) et un déplacement isomérique de l'ordre de $2,56 \text{ mm.s}^{-1}$ (calculé par rapport à BaSnO_3). Les différents paramètres Mössbauer de $\beta\text{-Sn}$ et de $\alpha\text{-Sn}$ sont regroupés dans le tableau 2.8.

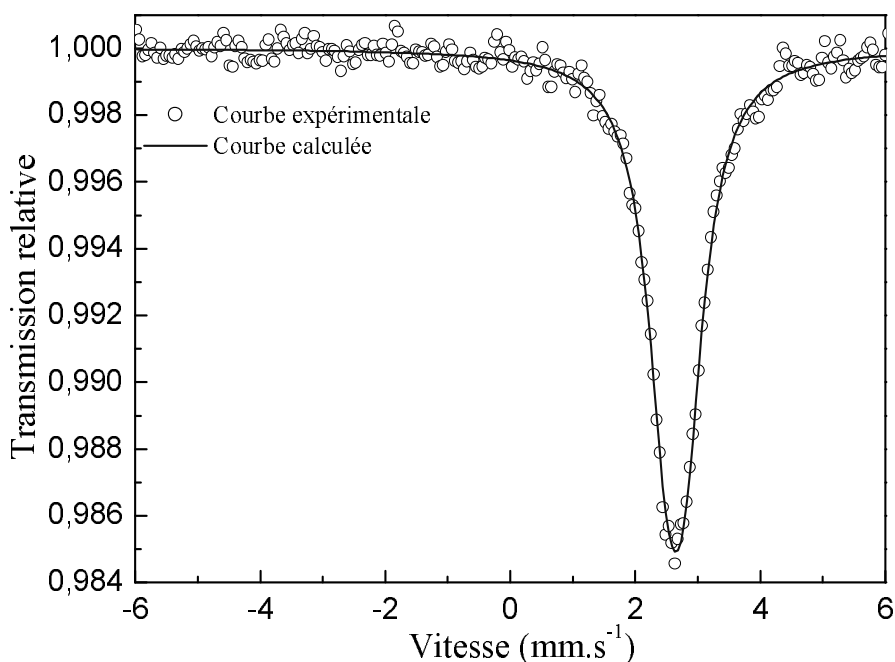


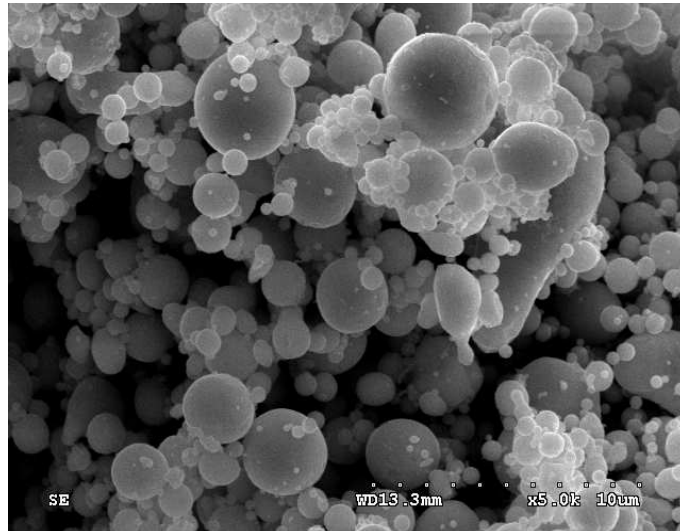
FIGURE 2.18. Spectre Mössbauer de ^{119}Sn enregistré à température ambiante pour $\beta\text{-Sn}$.

Forme	δ (mm.s^{-1})	Δ (mm.s^{-1})	2Γ (mm.s^{-1})	Abs.
β	2,56 (3)	0,29 (3)	0,91 (3)	1,6
α	2,01	0	-	-

TABLEAU 2.8. Paramètres Mössbauer ^{119}Sn de $\beta\text{-Sn}$ et de $\alpha\text{-Sn}$ [168] obtenus en mode transmission : (δ) déplacement isomérique par rapport à BaSnO_3 , (Δ) éclatement quadripolaire, (2Γ) largeur de raie à mi-hauteur et (Abs.) absorption.

B.2. $\beta\text{-Sn}$ caractéristiques texturales par microscopie électronique à balayage

Le cliché de microscopie électronique à balayage obtenu sur l'échantillon $\beta\text{-Sn}$ montre une morphologie homogène des particules sphériques dont la taille moyenne est comprise entre $0,5$ et $40 \mu\text{m}$ (figure 2.19).

FIGURE 2.19. Image MEB de β -Sn.

B.3. Conclusion

L'identification et la pureté de β -Sn, espèce dispersée pour la mise en forme des composites "Sn-0,4 CaSiO₃", ont été contrôlées par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer ¹¹⁹Sn. Aucune impureté n'a été observée, car la présence de SnO₂, même en faible quantité est facilement détectée en spectrométrie Mössbauer grâce à un facteur Lamb-Mössbauer (*f*) élevé.

Par ailleurs, une morphologie homogène de particules sphériques, de taille micrométrique (0,5-40 μ m), a été mise en évidence.

C. Les composites Sn/CaSiO₃

C.1. Synthèses

Les composites "Sn-0,4 CaSiO₃" sont obtenus par dispersion *ex situ* de l'étain béta (Aldrich, $\varnothing < 10 \mu\text{m}$) dans deux types de matrices CaSiO₃, l'une obtenue par voie sol-gel et l'autre obtenue par précipitation. La synthèse est effectuée à l'état solide, dans un four tubulaire sous atmosphère contrôlée (Ar) dont le débit est régulé par un système de barbotage. L'étanchéité de l'ensemble est assurée à chaque extrémité par des joints toriques pour éviter toute entrée d'air. Les conditions de synthèse sont fixées au départ, à partir de travaux antérieurs, selon un protocole mis au point dans ce travail.

Après un mélange manuel bien adapté des précurseurs, β -Sn et CaSiO₃, dans un mortier en agate, à la stœchiométrie désirée ($x = 0,4$), l'ensemble des réactifs est introduit

dans une nacelle en carbone, placée sous un flux d'argon pendant 10 min à température ambiante. Ensuite, le mélange est porté à une température de 850°C, proche de la température de transition vitreuse de CaSiO₃ [146], pendant 7 heures. Après écoulement total du temps de la réaction, le mélange réactionnel est refroidi rapidement et maintenu sous atmosphère contrôlée. Le produit obtenu est broyé dans un mortier en agate, puis analysé.

Ces nouveaux matériaux ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectrométrie Mössbauer ¹¹⁹Sn, microscopie électronique à balayage et testés ensuite en électrochimie.

La structure du composite étudié, l'accrochage de l'étain et la proportion d'interface, sont conditionnés par la nature des composants introduits.

Les propriétés électrochimiques des phases synthétisées ont été mesurées dans les mêmes conditions.

C.2. Propriétés électrochimiques

C.2.1. Paramètres mesurés

Les performances électrochimiques d'un générateur sont quantifiées par plusieurs grandeurs caractéristiques, dont notamment la capacité Q exprimée en Ampère heure (Ah), donnée par la formule illustrée ci-dessous :

$$Q = IT = \frac{\Delta x \cdot F \cdot m}{3600 M} = \frac{26,8 \cdot \Delta x \cdot m}{M} \quad (2.5)$$

I (A) : courant traversant le générateur

T (h) : durée de passage du courant

m (g) : masse du matériau électrochimiquement actif

M (g.mol⁻¹) : masse molaire du matériau actif

F (C) : constante de Faraday (96500 C)

Δx : nombre d'électrons échangés par mole de matériau actif

Dans notre étude, on mesure la capacité spécifique "C", exprimée par rapport à la masse totale du matériau composite (matériaux actif et inactif) en *mAh.g⁻¹* ou *Ah.Kg⁻¹*.

$$C = \frac{Q}{m} = \frac{26,8 \cdot \Delta x}{M} \times 1000 \quad (2.6)$$

En ce qui concerne le régime de cyclage "C/n", il exprime la capacité théorique maximale "Q" obtenue lors de la décharge ou la recharge de celle-ci en n heures. Dans

l'étude qui va suivre, nous représentons cette grandeur par rapport à l'échange d'un ion lithium en n heures, c'est-à-dire, un cyclage à C/10 signifie que 10h sont nécessaires pour échanger un électron (ou faire réagir un ion lithium) par mole de matériau actif.

C.2.2. Méthodes de mesure

L'enregistrement des données électrochimiques a été fait selon deux modes différents, le mode galvanostatique et le mode potentiostatique. Le premier consiste à imposer un courant (I) constant et à suivre l'évolution du potentiel (V) aux bornes de la cellule électrochimique en fonction du temps (h) ou du nombre de lithium ayant réagit par mole de matériau actif ; le second, consiste à imposer un potentiel (V) constant et à suivre l'évolution du courant délivré par la cellule électrochimique.

Pour la caractérisation électrochimique des matériaux SnSCSGi ($i = 0, 1, 3, 4$ et 5) et SnSCP*i* ($i = 1, 2$ et 3), les notations **SnSCSG** et **SnSCP** désignent **Sn** dispersé dans le Silicate de Calcium élaborés respectivement par voie Sol-Gel et par Précipitation. Nous avons réalisé nos mesures en mode galvanostatique, dans une cellule de laboratoire de type *Swagelok*TM par l'intermédiaire d'un système de type Mac-Pile (compagnie *BioLogic*). Le régime utilisé est C/10. Ce dernier, signifie que 10 h sont nécessaires pour échanger un électron, ce qui correspond à la désintercalation d'un ion Li^+ en charge.

C.2.3. Mise en forme de l'électrode

Le matériau d'électrode a été préparé par un mélange de 80% en masse de matériau actif (les composites SnSCSGi et SnSCP*i*), 10% de noir de carbone et 10% de liant polytétrafluoroéthylène en poudre (PTFE, Aldrich). L'ensemble des constituants a été mélangé dans un mortier en agate. La quantité de poudre pesée est de l'ordre de 12 à 14 mg. Le mélange est ensuite pressé manuellement à l'aide d'une pastilleuse afin d'obtenir une pastille dont le diamètre est de 7 mm. Après la mise en forme du matériau d'électrode, ce dernier est placé comme électrode positive, avec un disque de lithium métallique (Aldrich, pureté 99,9%) de 6 mm de diamètre et 0,38 mm d'épaisseur comme électrode négative. le séparateur est un papier en microfibre de verre borosilicate (Whatman GF/D) de 8 mm de diamètre imbibé d'électrolyte : LiPF_6 à 1 mol.l^{-1} dans un mélange de solvants PC:EC:DMC (1:1:3) (carbonate de propylène, carbonate d'éthylène et carbonate de diméthyle).

C.3. Les composites à matrices sol-gel

Les composites (SnSCSG_i, i=0,1,3,4 et 5) ont été synthétisés en utilisant la matrice sol-gel séchée et les matrices sol-gel obtenues après calcination à différentes températures.

Le tableau 2.9 résume les différents composites synthétisés.

Code Composite (type de matrice)	Composition	Conditions
SnSCSG0 (gel séché)	Sn + 0,4 CaSiO ₃	7 h - 850°C
SnSCSG1 (600°C - flash)	Sn + 0,4 CaSiO ₃	7 h - 850°C
SnSCSG3 (730°C - 4h)	Sn + 0,4 CaSiO ₃	7 h - 850°C
SnSCSG4 (950°C - 15h)	Sn + 0,4 CaSiO ₃	7 h - 850°C
SnSCSG5 (1100°C - 4h)	Sn + 0,4 CaSiO ₃	7 h - 850°C

TABLEAU 2.9. Matériaux composites synthétisés "Sn-0,4 CaSiO₃" à partir des différentes matrices CaSiO₃ élaborées par voie sol-gel.

C.3.1. Caractérisations structurales par diffraction des rayons X

Les échantillons (SnSCSG_i, i=0,1,3,4 et 5) ont été analysés par diffraction des rayons X afin d'identifier la nature des phases présentes dans chaque essai.

Les diagrammes de rayons X sur poudre ont été enregistrés à température ambiante dans les mêmes conditions que celles définies précédemment au paragraphe (§ A.2.3). La figure 2.20 représente l'évolution des diffractogrammes de rayons X du composite en fonction du type de matrice utilisée.

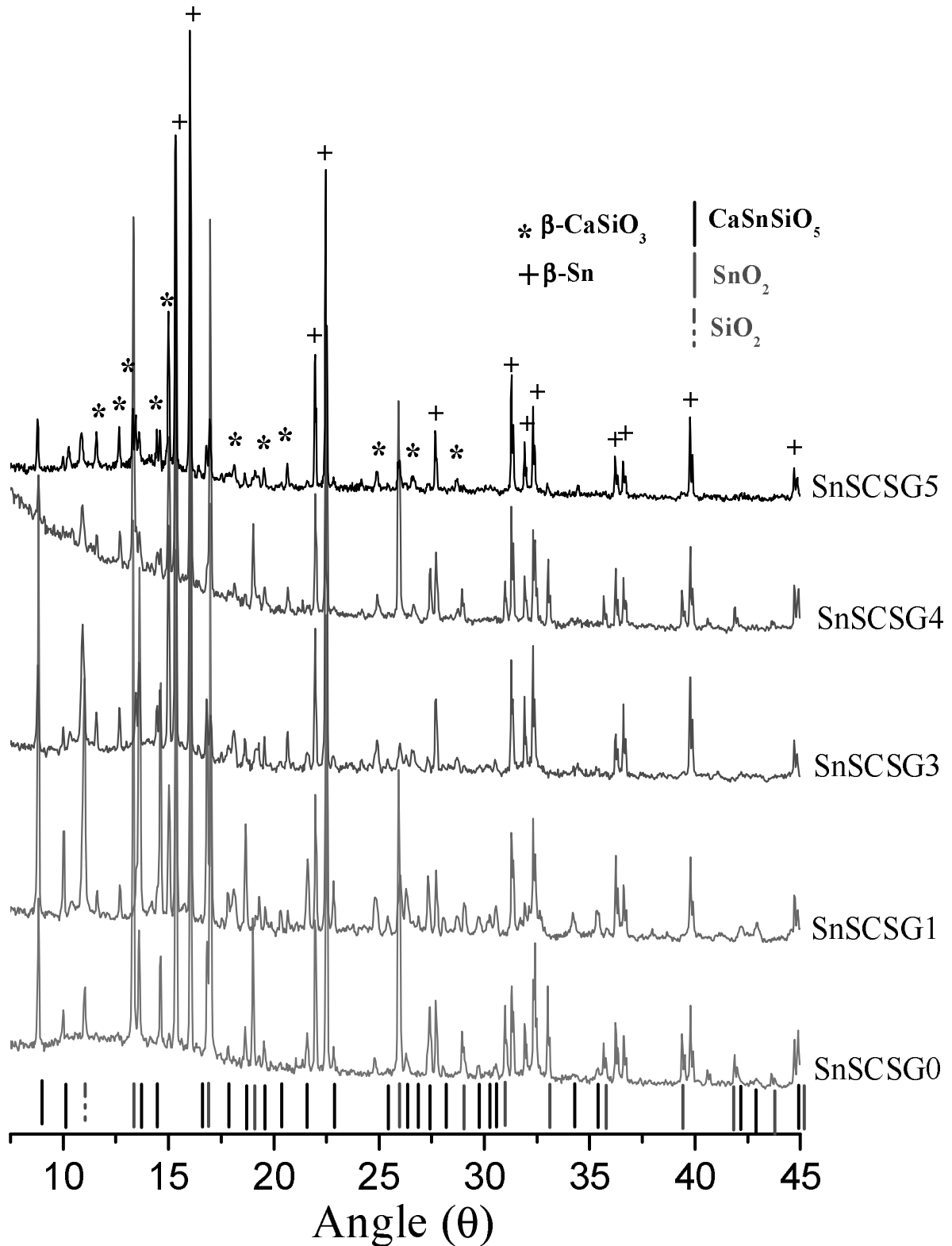


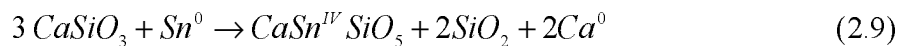
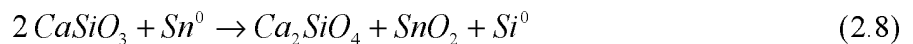
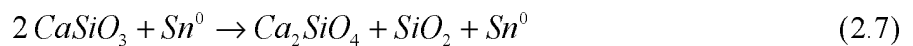
FIGURE 2.20. Diagrammes de diffraction des rayons X des différents matériaux composites (SnSCSG_i, $i=0,1,3,4$ et 5).

Les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons (SnSCSG_i, $i=0,1,3,4$ et 5) se classent en deux groupes selon la présence ou non du composant SnO₂ :

☒ *Les échantillons comportant SnO₂*, sont SnSCSG0 (gel non traité) et SnSCSG4 (gel traité à 950°C - 4h). Mis à part SnO₂, les diffractogrammes DRX de ces échantillons montrent la présence de raies caractéristiques de β-Sn (*JCPDS n° 86-2265*) et la formation de deux nouvelles phases cristallisées, la malayaite CaSnSiO₅ et la cristobalite SiO₂ (références *JCPDS n° 87-0131, 76-0939* respectivement). Les proportions de SnO₂ sont plus importantes pour l'échantillon SnSCSG0. D'autre part, la matrice β-CaSiO₃ est observée uniquement pour SnSCSG4. On doit noter que pour SnSCSG4 le composé β-CaSiO₃ était déjà cristallisé avant la mise en forme du composite alors que dans le cas de SnSCSG0 la matrice de départ est un mélange de phases amorphes et cristallisées (CH₃(H)O-Si- et Ca(NO₃)_{2,x} H₂O respectivement) qui semble favoriser la formation de SnO₂. Enfin, la présence d'un halo de diffusion dans le domaine 10-17° (en θ) pour les deux échantillons pourrait être liée à la présence d'une interface amorphe.

☒ *Les échantillons sans SnO₂*, c'est le cas de SnSCSG1 (gel traité à 600°C - flash), SnSCSG3 (gel traité à 730°C - 4h) et de SnSCSG5 (gel traité à 1100°C - 4h). Les diffractogrammes DRX de ces échantillons montrent la présence de raies caractéristiques des composants de départ (β-Sn, *JCPDS n° 86-2265* et la matrice β-CaSiO₃, *JCPDS n° 76-0186*). Par ailleurs, les deux nouvelles phases cristallisées, la malayaite CaSnSiO₅ et la cristobalite SiO₂ sont également observées (références *JCPDS n° 87-0131, 76-0939* respectivement). On note également la présence d'une interface amorphe (halo de diffusion présent dans le même domaine déterminé ci-dessus).

La formation des phases SiO₂, SnO₂ et CaSnSiO₅ peut provenir d'un ensemble de réactions que l'on peut schématiser :



La proportion de la phase CaSnSiO₅ évolue en fonction du type de matrice utilisée. Elle est plus importante pour les matrices à faibles traitements thermiques SnSCSG0 (gel non traité) et SnSCSG1 (gel traité 600°C flash). Cela confirme que la formation de la malayaite est liée à la formation du réseau silice (-Si-O-Si-).

Il est à noter que la matrice utilisée dans le cas du composite SnSCSG5 est le mélange de phases cristallisées (β-CaSiO₃, α-CaSiO₃ et SiO₂). L'absence de raies caractéristiques de la

phase α -CaSiO₃ sur le diffractogramme de SnSCSG5 est attribuée à sa transformation en β -CaSiO₃, en accord avec la bibliographie [163].

C.3.2. Caractérisation par spectrométrie Mössbauer ¹¹⁹Sn

Afin d'identifier la nature des composants d'étain présents dans les essais (SnSCSGi), une caractérisation par spectrométrie Mössbauer ¹¹⁹Sn a été réalisée sur deux échantillons différents, l'un comportant SnO₂ (SnSCSG4) et l'autre non (SnSCSG3).

Les spectres Mössbauer ont été enregistrés à température ambiante en mode transmission (figure 2.21). Les spectres expérimentaux ont été affinés en utilisant des profils lorentziens par la méthode des moindres carrés non linéaires réalisés à l'aide du programme ISO [169]. La qualité des affinements est contrôlée par le test du χ^2 . Les différents paramètres Mössbauer sont regroupés dans le tableau 2.10, et les déplacements isomériques sont donnés par rapport à BaSnO₃.

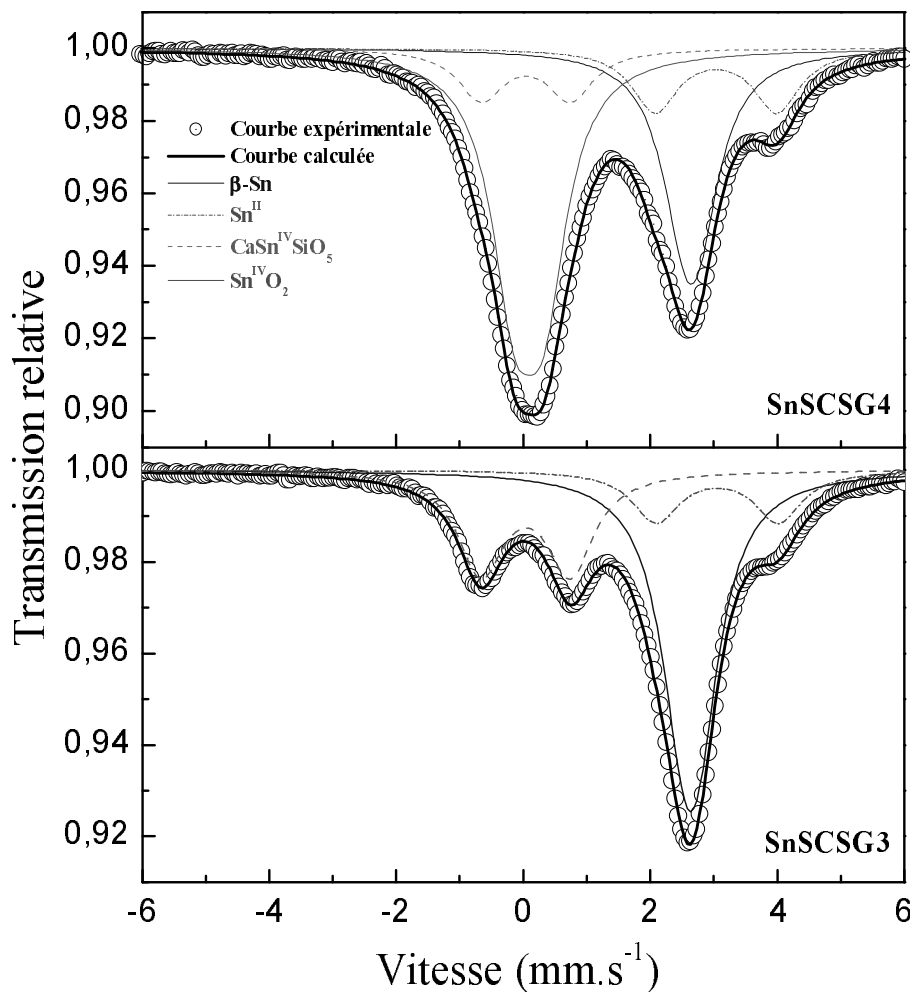


FIGURE 2.21. Spectres Mössbauer de ¹¹⁹Sn en transmission des composites SnSCSG3 et SnSCSG4 à température ambiante.

	Site	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)	2Γ (mm.s ⁻¹)	C.R. (%)	Abs.	χ^2
SnSCSG3	β -Sn	2,54	0,22 (1)	0,90 **	55		
	Sn ^{II}	2,96 (1)	1,93 (1)	0,90 **	15	8	0,97
	CaSn ^{IV} SiO ₅	-0,05	1,41 (1)	0,90 **	30		
SnSCSG4	β -Sn	2,55	0,22 *	0,88 **	28		
	Sn ^{II}	2,94 (1)	1,92 (1)	0,88 **	14	10	0,82
	CaSn ^{IV} SiO ₅	-0,05 *	1,41 *	0,88 **	14		
	Sn ^{IV} O ₂	0,00	0,47 (1)	0,88 **	47		

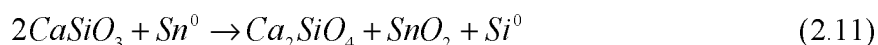
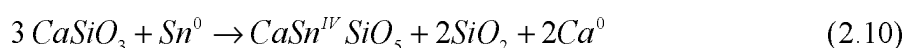
TABLEAU 2.10. Paramètres Mössbauer ¹¹⁹Sn des composites SnSCSG3 et SnSCSG4 obtenus en mode transmission : (δ) déplacement isomérique par rapport à BaSnO₃, (Δ) éclatement quadripolaire, (2Γ) largeur de raie à mi-hauteur, (C.R.) contribution relative (valeurs non corrigées), (Abs.) absorption et (χ^2) contrôle de la qualité des affinements. * valeurs imposées, ** valeurs contraintes à être égales.

Le spectre Mössbauer du composite SnSCSG3 a été décomposé en trois sous spectres de trois composantes : l'étain (β -Sn) majoritaire représenté par un doublet non résolu, deux autres espèces minoritaires représentées par deux doublets correspondant à l'étain au degré d'oxydation (IV) et à l'étain au degré d'oxydation (II). Les paramètres hyperfins de l'étain IV sont ceux de la malayaite (CaSnSiO₅) en accord avec la diffraction X, et ceux de l'étain II correspondent à un silicate amorphe dont les paramètres hyperfins sont proches de ceux de silicate d'étain II, à relier au halo de diffusion observé précédemment sur les diffractogrammes DRX. Pour le composite SnSCSG4, le spectre Mössbauer a été affiné avec quatre espèces d'étain ; les trois composants identifiés dans le cas de SnSCSG3 (β -Sn, l'étain II interfacial et CaSnSiO₅) et SnO₂ présent majoritairement (47%) dans le composite, en accord avec la diffraction des rayons X.

Par ailleurs, l'étude montre clairement que les paramètres hyperfins des trois composants communs sont identiques, à l'exception des contributions relatives des espèces β -Sn et CaSnSiO₅ qui diminuent de moitié dans le cas du composite SnSCSG4.

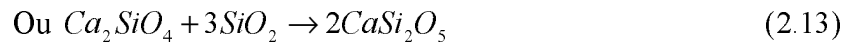
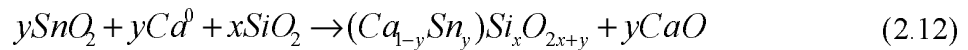
En résumé plusieurs réactions d'oxydoréduction sont susceptibles d'intervenir, selon les conditions de traitement thermique et conduire à la formation des phases SiO₂, SnO₂ et CaSnSiO₅ en proportions variables.

Nous proposons un ensemble de deux réactions



On constate donc que pour SnSCSG0 et SnSCSG4 la réaction (2.11) est présente et certainement majoritaire alors que pour les autres composites, en particulier pour SnSCSG3, c'est la réaction (2.10) qui est prépondérante.

La formation de la phase amorphe d'étain II peut résulter de réactions de recombinaisons telles que :



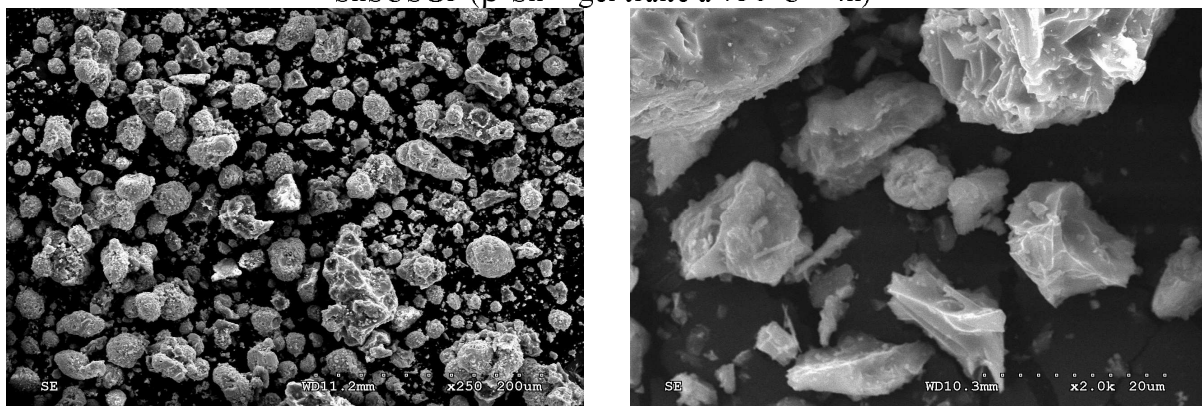
Bien d'autres recombinaisons peuvent intervenir. Par ailleurs on ne peut pas exclure une oxydation supplémentaire provoquée par la présence de résidus de précurseurs pour SnSCSG0 et par une oxydation accidentelle lors de la trempe pour SnSCSG0 et SnSCSG4.

C.3.3. Caractérisations texturales par microscopie électronique à balayage

L'analyse de la texture, taille et morphologie des particules, des échantillons SnSCSG3 et SnSCSG4 a été réalisée sur des poudres par microscopie électronique à balayage (MEB).

La figure 2.22 représente les différentes morphologies des deux composites SnSCSGi (i=3 et 4).

SnSCSG3 (β -Sn + gel traité à 730°C - 4h)



SnSCSG4 (β -Sn + gel traité à 950°C - 15h)

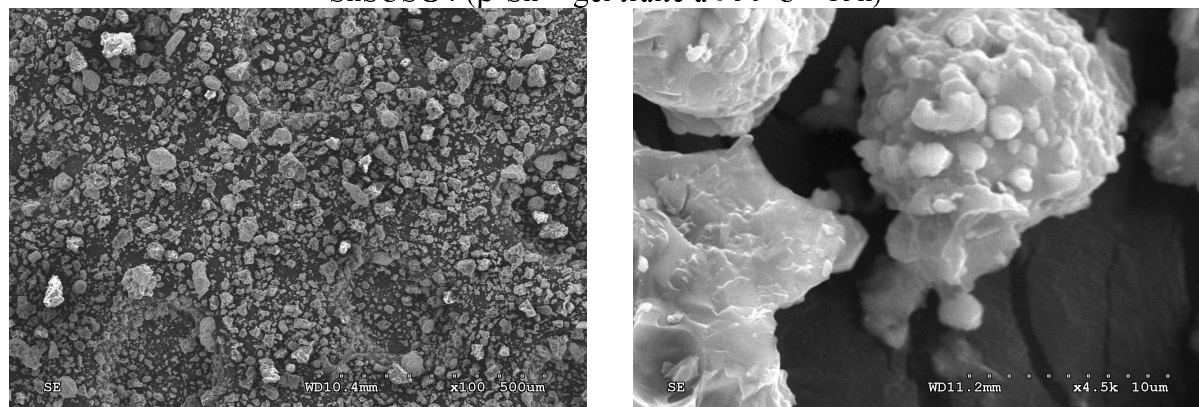


FIGURE 2.22. Images MEB des échantillons des composites SnSCSG3 et SnSCSG4.

Les différents clichés MEB des deux échantillons mettent en évidence une texture au moins identique et montrent que la taille moyenne des particules est de l'ordre de quelques dizaines de micromètres. Les particules sphériques sont attribuées à l'étain en accord avec la morphologie de β -Sn de départ (figure 2.18).

C.3.4. Caractérisations électrochimiques

Le comportement électrochimique des différents composites a été enregistré afin de définir les matériaux de référence pour la poursuite de l'étude.

La figure 2.23 représente la première courbe décharge-charge des différents matériaux composites. Les fenêtres de potentiel étudiées sont comprises entre 0,1 et 1,2 V vs Li^+/Li pour les matériaux SnSCSG1, SnSCSG3, SnSCSG4 et SnSCSG5 et entre 0,01 et 1,2 V vs Li^+/Li pour le matériau SnSCSG0.

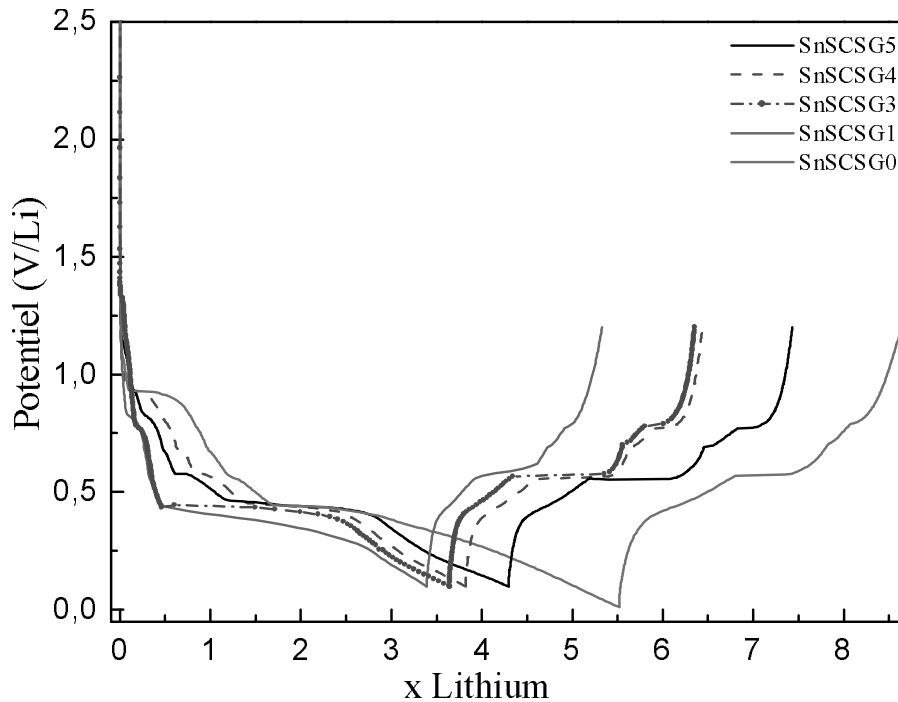
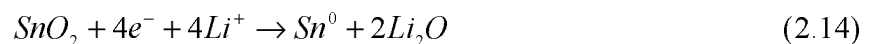


FIGURE 2.23. Premiers cycles de charge-décharge des différents matériaux composites (SnSCSG_i, $i = 0, 1, 3, 4$ et 5), utilisés comme électrode positive dans une cellule Swagelok.

Les comportements électrochimiques des composites “Sn-0,4 CaSiO₃” en décharge sont de deux types :

☒ *Décharge des échantillons comportant SnO₂*, c’est le cas des composites SnSCSG0 (gel non traité) et SnSCSG4 (gel traité à 950°C - 4h). Le palier à 0,93 V vs Li⁺/Li qui s’étale sur 1 et 0,5 Lithium respectivement, correspond à la réduction irréversible de Sn⁴⁺ de SnO₂ en Sn⁰, selon la réaction de conversion (2.14) :



Le nombre de lithium en fin de décharge ($x = 5,52$ Li, capacité spécifique de 896 mAh.g⁻¹) dans le cas du matériau SnSCSG0 se trouve supérieur au nombre de lithium théorique pouvant réagir avec l’étain pur ($x = 4,4$ Li), en accord avec la forte proportion de SnO₂ observée en diffraction des rayons X et en spectrométrie Mössbauer ce qui provoque une perte importante au premier cycle de 390 mAh.g⁻¹. Dans le cas de SnSCSG4, le nombre de lithium mis en jeu lors de la première décharge est de 3,82 Li ce qui correspond à une capacité spécifique de 619 mAh.g⁻¹, la perte au premier cycle est d’environ 194 mAh.g⁻¹. Après réduction des ions étain présents dans les électrodes, le processus de décharge se poursuit avec l’apparition de trois plateaux distincts et successifs aux potentiels 0,68 V, 0,58 V et 0,44 V vs Li⁺/Li, caractéristiques de la formation des différents alliages Li_xSn.

☒ Décharge des *échantillons sans SnO₂*, dans ce groupe, deux types de comportements électrochimiques sont observés :

✧ Un comportement électrochimique avec l'apparition de trois plateaux à 0,68 V, 0,58 V et à 0,44 V vs Li⁺/Li, caractéristiques de la formation des différents alliages Li_xSn. Ces réactions sont observées dans le cas du composite SnSCSG5 (gel traité à 1100°C - 4h). Le nombre de lithium ayant réagi au cours de la décharge est de 4,3 Li, ce qui correspond à une capacité spécifique d'environ 698 mAh.g⁻¹ avec une perte au premier cycle de l'ordre de 188 mAh.g⁻¹ ;

✧ Un comportement électrochimique avec un seul plateau à 0,44 V vs Li⁺/Li caractéristique de la formation d'un alliage riche en lithium Li_xSn (x>1), ce cas concerne les composites SnSCSG1 et SnSCSG3. Cependant, le potentiel obtenu dans le cas de SnSCSG1 diminue tout au long du plateau, cela est dû probablement à la composition du matériau composite riche en malayaite CaSnSiO₅. Le nombre de lithium ayant réagi avec ce type de matériau est d'environ 3,39 Li pour SnSCSG1 et 3,64 Li pour SnSCSG3, ce qui correspond aux capacités spécifiques de 550 et de 591 mAh.g⁻¹ respectivement. Les pertes obtenues aux premiers cycles sont de l'ordre de 236 et de 150 mAh.g⁻¹.

Par ailleurs, les courbes électrochimiques des échantillons sans SnO₂ montrent un plateau supplémentaire plus ou moins défini dans le domaine à 0,79 V - 0,83 V vs Li⁺/Li correspondant à la formation de la couche de passivation (SEI) sur les particules du carbone utilisé pour la mise en forme du matériau d'électrode. Ce phénomène n'est pas observable dans le cas de la première catégorie car il est masqué par la présence du plateau à 0,93 V vs Li⁺/Li lié à la présence de SnO₂.

Durant la charge, les courbes électrochimiques de l'ensemble des matériaux présentent la même allure, avec l'apparition de plateaux caractéristiques de la formation des différents alliages Li_xSn aux potentiels (0,55 V, 0,7 V et 0,77 V vs Li⁺/Li).

La figure 2.24 montre la comparaison des tenues en cyclage pour les différents matériaux composites (SnSCSG_i, i = 0, 1, 3, 4 et 5).

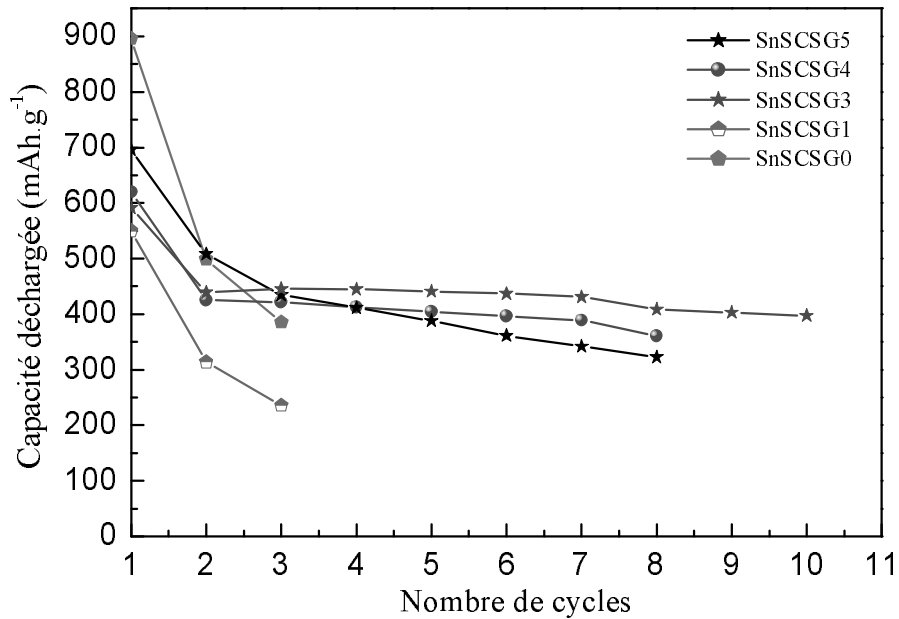


FIGURE 2.24. Tenue en cyclage des différents matériaux composites (SnSCSG_i , $i = 0, 1, 3, 4$ et 5).

Les meilleures tenues en cyclage sont observées dans le cas des composite SnSCSG_3 (matrice : gel traité à 730°C) et SnSCSG_4 (matrice : gel traité à 950°C) avec une capacité spécifique supérieure à 400 mAh.g^{-1} et stable sur une dizaine de cycles. Les composites SnSCSG_0 et SnSCSG_1 dont la matrice utilisée est un gel non traité et traité (600°C - flash) respectivement, présentent des tenues en cyclages très limitées.

Pour le traitement thermique à température très élevée (1100°C -4h), le composite SnSCSG_5 présente une tenue en cyclage peu stable (323 mAh.g^{-1} au huitième cycle).

C.3.5. Conclusion

Mis à part le premier composite SnSCSG_0 (gel non traité), les autres composites présentent les deux composants de départ $\beta\text{-Sn}$, $\beta\text{-CaSiO}_3$, de nouveaux composants interfaciaux SiO_2 , SnO_2 en proportions plus au moins importantes et CaSnSiO_5 et la présence d'un halo de diffusion caractéristique d'une phase silicate amorphe d'étain (II) identifiée par spectrométrie Mössbauer.

Le traitement thermique du gel qui intervient sur la texture, taille et morphologie, a une forte influence sur les performances électrochimiques du composite et les meilleures ont été observées dans le cas du composite SnSCSG_3 . Pour ce dernier, la matrice utilisée (gel traité à 730°C pendant 4h) est un silicate condensé amorphe plus ou moins complexe constitué de chaînes -Si-O-Si- associées par des ions Ca^{2+} .

Le composite est constitué de β -Sn en forte proportion (55%), de β -CaSiO₃, des composés interphases CaSnSiO₅, SiO₂ et d'une phase amorphe d'étain (II).

C.4. Les composites à matrices précipitées

Les composites "Sn-0,4 CaSiO₃", dont la matrice a été élaborée par précipitation, ont été synthétisés par voie céramique sous atmosphère contrôlée (Ar) dans les mêmes conditions que celles définies précédemment pour la synthèse du composite à matrice sol-gel (§ C).

Le tableau 2.11 récapitule les conditions de la synthèse des composites, et celles de la matrice mises en jeu dans la réaction.

Code Composite (Type de matrice)	Composition	Conditions
SnSCP1 (730°C - 4h)	Sn + 0,4 CaSiO ₃	7 h - 850°C
SnSCP2 (800°C - 2h)	Sn + 0,4 CaSiO ₃	7 h - 850°C
SnSCP3 (860°C - 4h)	Sn + 0,4 CaSiO ₃	7 h - 850°C

TABLEAU 2.11. *Matériaux composites synthétisés "Sn-0,4 CaSiO₃" à partir des matrices CaSiO₃ élaborées par précipitation.*

C.4.1. Caractérisations structurales par diffraction des rayons X

Afin d'identifier la nature des phases présentes dans chaque essai, une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur les échantillons (SnSCP_i, i = 1,2 et 3).

Les diagrammes de rayons X ont été enregistrés à température ambiante sur poudre dans les mêmes conditions que celles définies au paragraphe (§ A.2.3).

La figure 2.25 représente l'ensemble des diagrammes de rayons X pour les composites (SnSCP_i, i = 1,2 et 3).

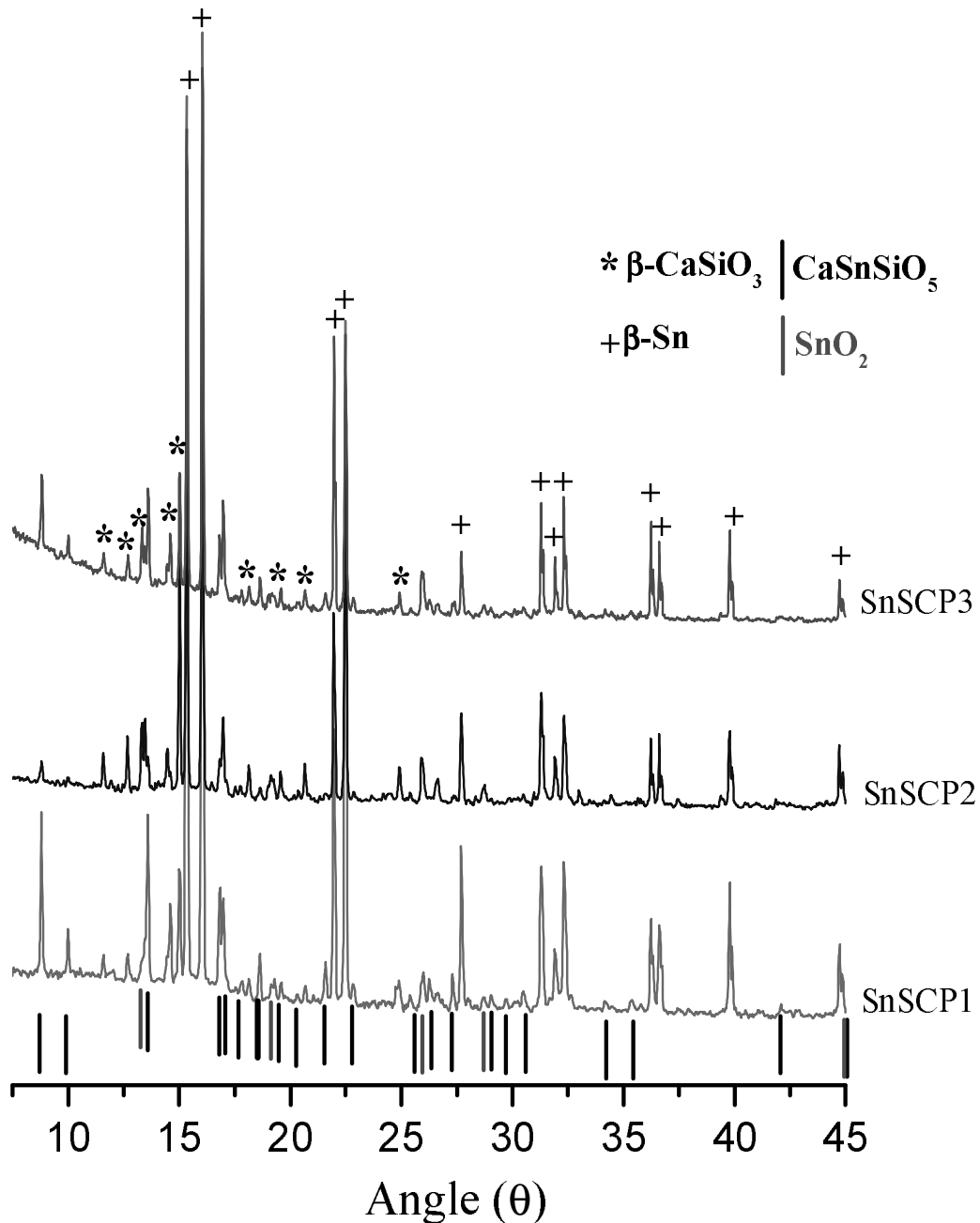


FIGURE 2.25. Diagrammes de diffraction des rayons X des différents matériaux composites (SnSCP_i, $i = 1, 2$ et 3).

Les données de diffraction des rayons X obtenues sur la totalité des composites, montrent la présence des deux composants de départ $\beta\text{-Sn}$ et la matrice $\beta\text{-CaSiO}_3$ non modifiée ainsi que la formation d'une nouvelle phase la malayaite CaSnSiO_5 . On détecte quelques traces de SnO_2 . La proportion de la malayaite dans le composite SnSCP1 est supérieure à celle présente dans SnSCP3 ; elle est faible pour le composite SnSCP2. Cependant, l'absence de la cristobalite et du halo de diffusion dans ce type de composite, montre que l'interaction étain β -matrice s'établit de façon différente selon une réaction de type (2.11) majoritaire.

C.4.2. Caractérisation par spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn

Afin d'identifier la nature des composants d'étain présents dans les essais (SnSCP*i*), une caractérisation par spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn a été réalisée sur l'échantillon SnSCP3 dans les mêmes conditions que celles définies précédemment au paragraphe (§ C.3.2).

La figure 2.26 et le tableau 2.12 représentent respectivement, le spectre et les paramètres Mössbauer correspondants. Les déplacements isomériques sont donnés par rapport à BaSnO_3 .

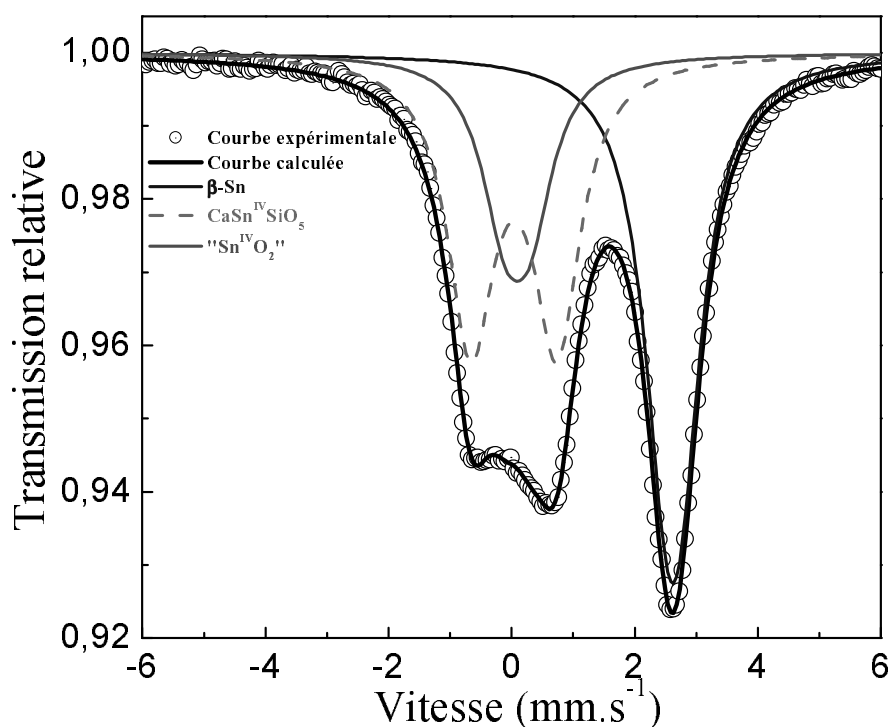


FIGURE 2.26. Spectres Mössbauer de ^{119}Sn en transmission du composite SnSCP3 à température ambiante.

	Site	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)	2Γ (mm.s ⁻¹)	C.R. (%)	Abs.	χ^2
SnSCP3	β -Sn	2,53 (1)	0,24 (1)	0,91 **	40		
	$\text{CaSn}^{\text{IV}}\text{SiO}_5$	-0,05	1,40 (1)	0,91 **	40	8	0,74
	' $\text{Sn}^{\text{IV}}\text{O}_2$ '	0,00 (1)	0,42 (2)	0,91 **	20		

TABLEAU 2.12. Paramètres Mössbauer ^{119}Sn des composites SnSCP3 obtenus en mode transmission : (δ) déplacement isomérique par rapport à BaSnO_3 , (Δ) éclatement quadripolaire, (2Γ) largeur de raie à mi-hauteur, (C.R.) contribution relative (valeurs non corrigées), (Abs.) absorption et (χ^2) contrôle de la qualité des affinements. ** valeurs contraintes à être égales.

Le spectre Mössbauer du composite SnSCP3, a été décomposé en trois sous spectres : l'étain (β -Sn), la malayaite CaSnSiO_5 qui sont majoritaires et un doublet non résolu dont les paramètres sont proches de ceux de SnO_2 .

Ces résultats partiellement cohérents avec la diffraction des rayons X mettent en évidence que l'absence de l'étain II interfacial est à relier à l'absence de la cristobalite.

C.4.3. Caractérisations texturales par microscopie électronique à balayage

Les photographies MEB de SnSCP3 sont rassemblées sur la figure 2.27. Elles sont constituées d'agglomérats de particules dont la taille est plus petite que pour les composites à matrice sol-gel (figure 2.22). Ces agglomérats sont composés de particules sphériques micrométriques de taille moyenne comprise entre 4 et 20 μm qui correspondent sûrement à celles de β -Sn. Les particules nanométriques accrochées à la surface pourraient correspondre à celles de la matrice β - CaSiO_3 .

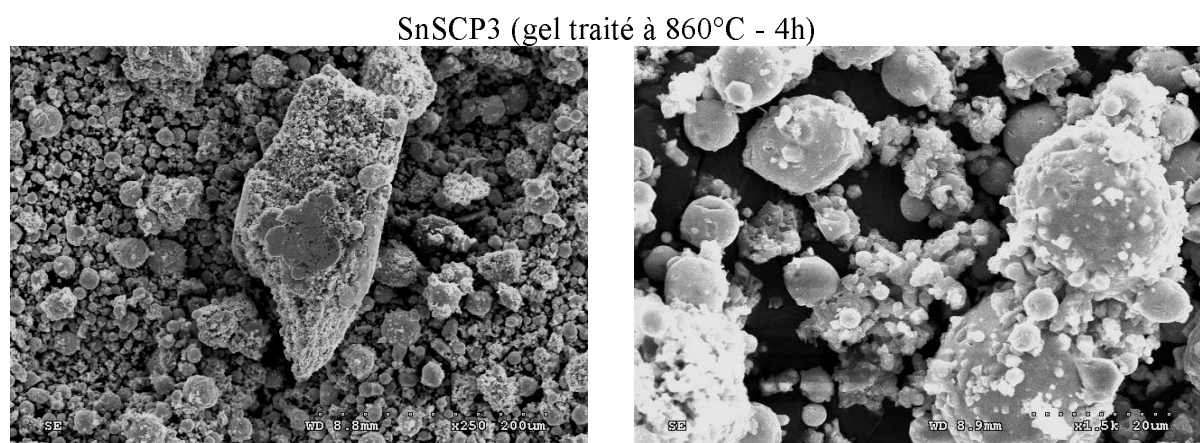


FIGURE 2.27. Images MEB des échantillons du composite SnSCP3.

Nous avons testé le comportement électrochimique de ces matériaux de texture et de composition différentes de celles des composites à matrice sol-gel.

C.4.4. Caractérisations électrochimiques

Les tests électrochimiques ont été réalisés sur une cellule de laboratoire, de type *Swagelock*, dans les conditions déjà présentées au paragraphe (§ C. 2.2). La fenêtre de potentiel étudiée est comprise entre 0,01 et 1,2 V vs Li^+/Li .

Les courbes électrochimiques ci-dessous (Figure 2.28) illustrent l'allure générale d'une décharge et d'une charge des matériaux composites (SnSCP_i , $i = 1, 2$ et 3).

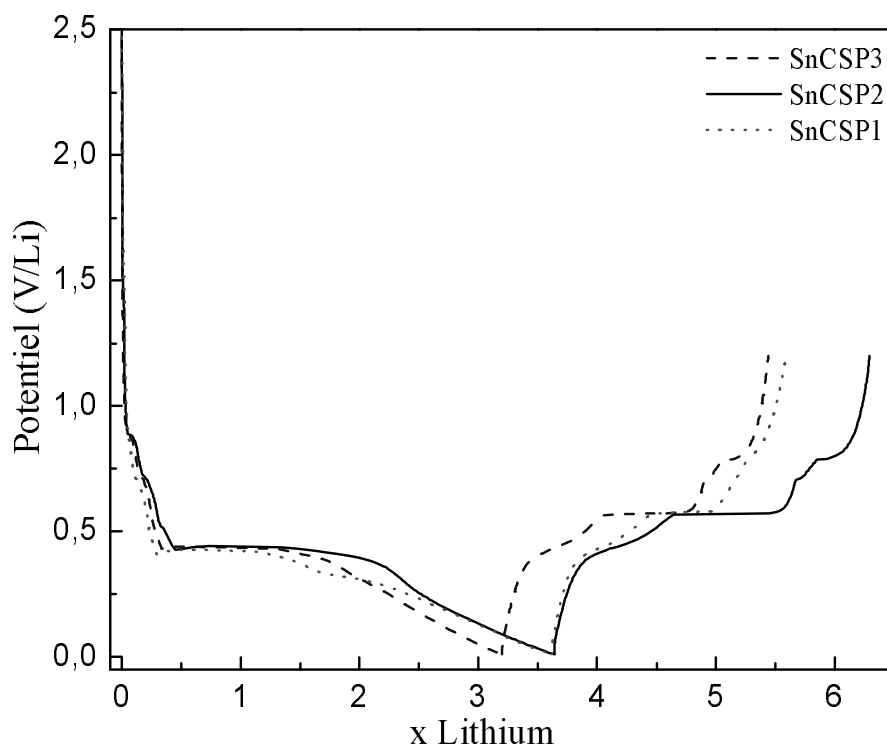


FIGURE 2.28. Premiers cycles décharge-charge des différents matériaux (SnSCP_i , $i = 1, 2$ et 3), utilisés comme électrode positive dans une cellule Swagelok.

Les tests électrochimiques montrent le même profil électrochimique décharge/charge pour les trois matériaux. Au cours de la décharge, on n'observe pas de plateau caractéristique de la réduction de SnO_2 ($0,93 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$).

Par ailleurs, un seul long plateau est observé à $0,44 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ pour les trois composites avec un nombre variable de lithium supérieur à 1. Ainsi, le nombre de lithium mis en jeu dans le cas du matériau SnSCP2 (1,7 Li) est plus élevé que ceux obtenus dans le cas des composites SnSCP3 (1,4 Li) et SnSCP1 (1,05 Li).

Une décroissance continue du potentiel est observée jusqu'à la fin de décharge. La décharge complète correspond à 3,62 Li pour SnSCP1 et SnSCP2 et 3,2 Li pour SnCSP3.

Lors de la charge, les différents plateaux correspondant à la formation des alliages Li_xSn apparaissent successivement, avec une forte capacité spécifique restituée pour le matériau SnSCP2.

On notera que l'absence de plateau à $0,93 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ caractéristique de la réduction de SnO_2 est en accord avec les résultats en diffraction des rayons X. L'étain (IV) observé en spectrométrie Mössbauer pourrait être attribué à une phase type CaSnSiO_5 déficitaire en SiO_2 de formule $\text{CaSi}_{1-x}\text{SnO}_{5-2x}$ qui expliquerait le dédoublement des raies de CaSnSiO_5 en DRX.

Pour une valeur de x voisine de 0,5 la phase $(\text{CaSi}_{0,5})\text{SnO}_4$ se rapproche d'une composition 2 fois SnO_2 .

La tenue en cyclage présentée en figure 2.29 montre que les meilleures performances électrochimiques ont été observées pour le composite SnSCP2, issu de la matrice traitée à 800°C pendant 2 heures. La capacité spécifique est de 430 mAh.g^{-1} , stable sur quelques cycles. Toutefois, ces performances sont nettement inférieures à celles obtenues dans le cas des composites à matrice sol-gel.

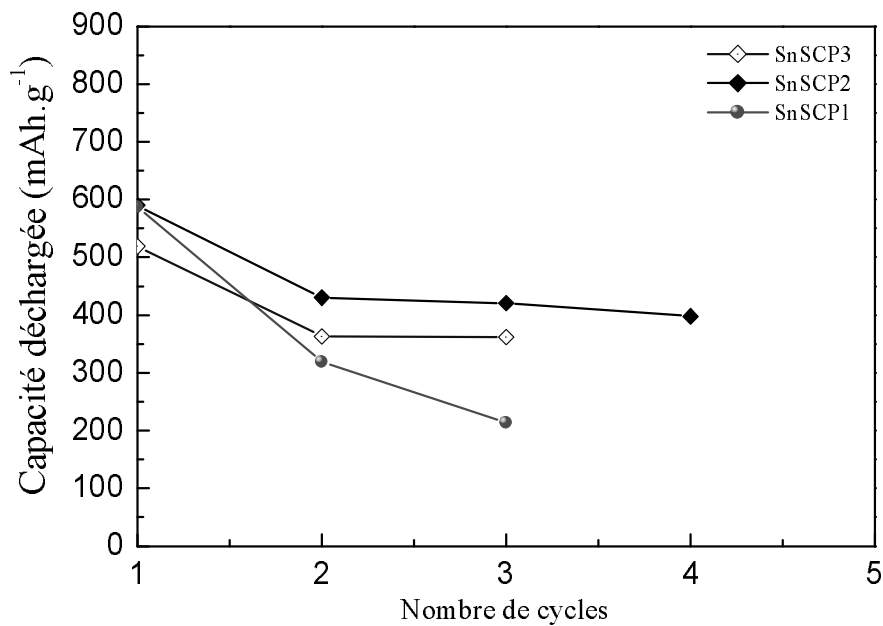


FIGURE 2.29. Tenue en cyclage des différents matériaux (SnSCP_i , $i = 1, 2$ et 3)

C.4.5. Conclusion

Dans les mêmes conditions de synthèse que celles utilisées pour les composites SnSCSGi à matrice CaSiO_3 sol-gel, il a été possible de synthétiser des composites SnSCP $_i$ à partir d'une matrice CaSiO_3 , synthétisée par précipitation.

Les matrices précipitées sont toutes des silicates CaSiO_3 cristallisés plus ou moins hydratés.

Les études structurales ont montré que l'interaction étain β - matrice est différente. On retrouve la présence de CaSnSiO_5 en forte proportion. Il n'y a pas formation de silicate d'étain II amorphe ni présence de SiO_2 cristobalite. Les propriétés électrochimiques montrent une capacité spécifique comparable mais une faible tenue en cyclage.

Il est intéressant de rapprocher cette perte de performance de l'absence d'interface amorphe d'étain II qui pourrait jouer un rôle sur la stabilité du matériau en cyclage.

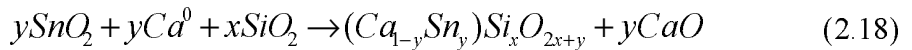
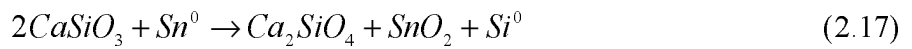
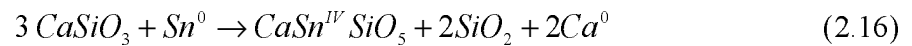
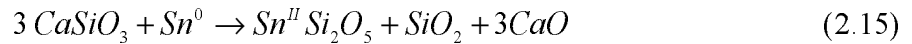
D. Conclusion

Tous les composites résultent de l'assemblage β -Sn / β -CaSiO₃ grâce à la formation d'un certain nombre de composés interfaciaux dont la nature et la proportion dépendent à la fois du type de matrice et des conditions de traitement thermique.

Les composites à matrice formée par précipitation, ont une taille de particules de quelques nanomètres. Ils ne présentent pas d'interface amorphe d'étain (II) mais seulement les composés CaSnSiO₅ et SnO₂.

Pour les composites à matrice sol-gel, de taille micrométrique, l'assemblage β -Sn / β -CaSiO₃ se fait grâce à la formation des composés interfaciaux CaSnSiO₅, SiO₂ et SnO₂ en proportion variable selon le traitement thermique. On observe toujours la présence de la phase silicate d'étain (II) amorphe.

On peut schématiser les différentes voies de formation mises en jeu par un ensemble de réactions types :



La figure 2.30 présente un récapitulatif des différentes performances électrochimiques obtenues pour les différents composites à matrice sol-gel et à matrice précipitation.

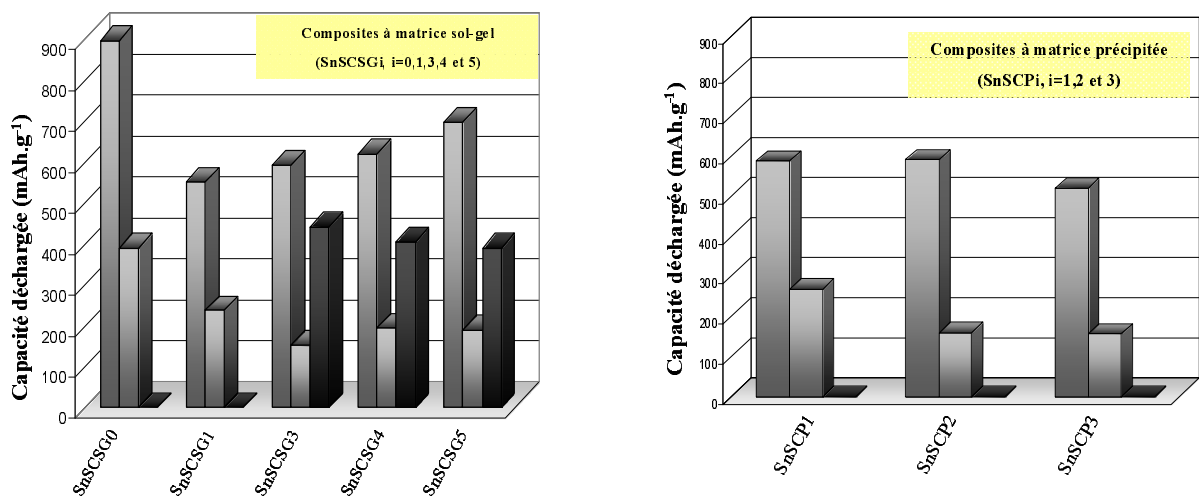


FIGURE 2.30. Evolution de la capacité spécifique et de la capacité irréversible pour les composites à matrice sol-gel et à matrice précipitation en fonction du traitement thermique *colonne bleue* : Capacité au premier cycle, *colonne jaune* : Capacité irréversible au premier cycle et *colonne rouge* : Capacité au cinquième cycle

Les performances électrochimiques des composites SnSCP sont médiocres en terme de cyclage et leurs capacités spécifiques chutent rapidement.

Celles des composites SnSCSG sont globalement plus intéressantes. Les meilleures performances électrochimiques en terme de capacité spécifique et de tenue en cyclage sont obtenues pour le composite SnSCSG3, dont la matrice amorphe a subi un traitement thermique à 730°C pendant 4 heures.

L'interface amorphe silicate d'étain II semble donc jouer un rôle prépondérant sur la stabilité de l'électrode en cyclage.

Cette analyse nous a conduits à sélectionner le composite SnSCSG3 comme matériau de référence.

Chapitre III : Etude du composite de référence

Introduction	
A. Identification des composants	95
A.1. Identification des phases cristallisées par diffraction des rayons X.....	96
A.2. Identification des composants contenant de l'étain, cristallisés ou amorphes.	97
B. Caractérisation des composants	99
B.1. Analyses thermiques	99
B.2. Diffraction des rayons X	99
B.3. Caractérisation des phases Sn	100
B.3.1. CaSnSiO ₅ (la malayaite)	100
B.3.2. L'étain béta (β -Sn)	104
B.3.3. La phase amorphe Sn ^{II}	105
C. Proportion des composants	105
C.1. Paramètres de réseaux et principe de la mesure	106
C.2. Facteurs (<i>f</i>) des références	107
C.2.1. CaSnSiO ₅ synthétique	107
C.2.2. Les facteurs (<i>f</i>) des autres composants	110
C.3. Facteurs (<i>f</i>) des phases du composite	111
C.4. Calcul des proportions des composants	115
C.4.1. Les composants à base d'étain	115
C.4.2. Analyse élémentaire globale par EDS	116
D. Répartition des composants	118
D.1. Spectrométrie Mössbauer ¹¹⁹ Sn en mode émission (CEMS)	119
D.2. Analyse EDS de différentes zones d'une particule secondaire	120
D.3. Représentation schématique du composite	122

Introduction

Afin de comprendre le comportement électrochimique du matériau optimisé nous avons réalisé une étude détaillée de sa structure. Le matériau choisi est le composite SnSCSG3 de composition “Sn-0,4 CaSiO₃” obtenu par dispersion *ex situ* de l’étain β (Aldrich, Ø<10 μm) dans la matrice SCSG3 après un traitement thermique à 850°C pendant 7 heures sous atmosphère contrôlée (Ar) suivi d’un refroidissement rapide. “SCSG3” est la matrice “β-CaSiO₃” synthétisée par voie sol-gel et traitée à 730°C pendant 4 heures.

Au cours de cette étude le composite de référence SnSCSG3 sera nommé “Sn-0,4 CaSiO₃”.

L’étude structurale a été menée grâce à l’utilisation de techniques complémentaires, diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, analyses thermogravimétriques ATG-DSC et spectrométrie Mössbauer de ¹¹⁹Sn, permettant d’analyser l’ordre global et l’ordre local. L’objectif est d’identifier les différents composants du matériau, l’élément actif électrochimiquement, la matrice support inactive et l’interface d’accrochage, de déterminer leurs proportions respectives et leur type d’arrangement afin de donner une représentation schématique du matériau permettant de comprendre puis d’optimiser les propriétés électrochimiques.

A. Identification des composants

Cette étude a été réalisée par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer ¹¹⁹Sn.

Avant de se plonger dans la caractérisation du composite, il est nécessaire de rappeler les caractéristiques des deux composants utilisés dans la synthèse. La matrice support “β-CaSiO₃” est un silicate amorphe formé de chaînes -Si-O-Si- et d’ions Ca²⁺ avec des particules de taille micrométrique (30-100μm) et l’espèce dispersive “β-Sn” est cristallisée avec des particules sphériques de taille micrométrique (0,5-40μm).

A.1. Identification des phases cristallisées par diffraction des rayons X

Le diffractogramme de rayons X du composite “Sn-0,4 CaSiO₃” a été enregistré dans les mêmes conditions que celles utilisées pour l’étude des différentes matrices. Il est représenté sur la figure 3.1.

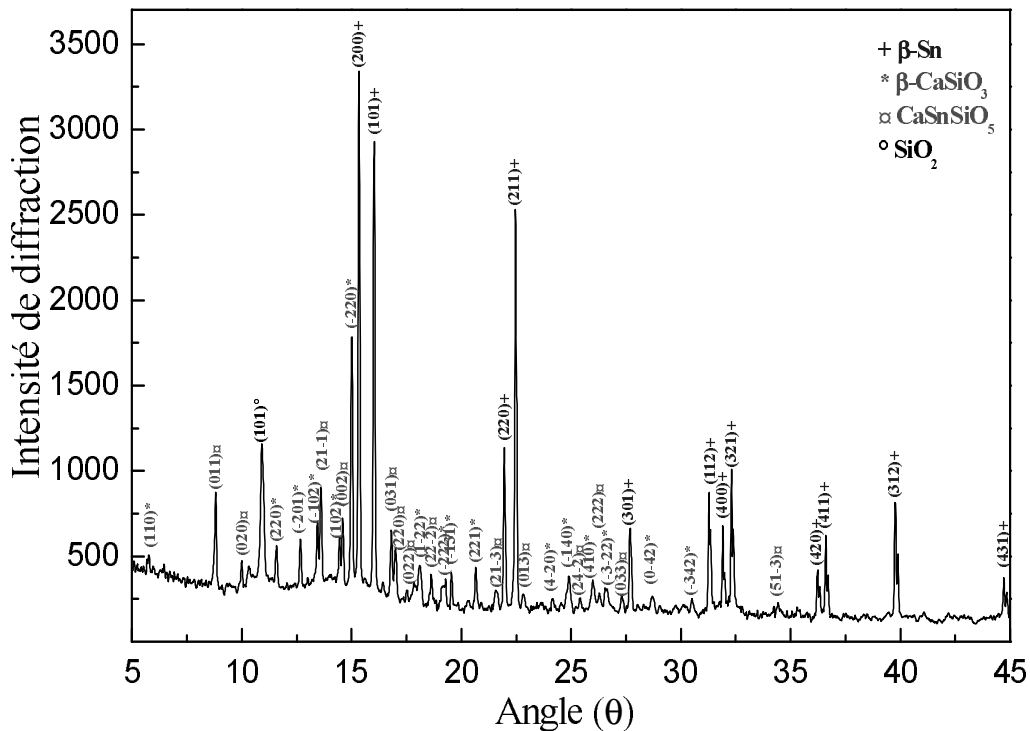


FIGURE 3.1. Diagramme de diffraction des rayons X du composite “Sn-0,4 CaSiO₃”.

Il est constitué des pics caractéristiques des composants de départ β -CaSiO₃ et β -Sn et de ceux d’une nouvelle phase appartenant à la malayaite CaSnSiO₅. Un pic intense à 11,01° peut être attribué à la raie principale de SiO₂ cristobalite, les autres raies étant d’intensité trop faible pour être observées. Enfin, la présence d’un halo de diffusion dans le domaine 10-17° rend compte de la présence d’un domaine vitreux ou d’une phase amorphe.

Le composite issu de la matrice sol gel “SCSG3” résulte donc d’un assemblage des composants cristallisés β -CaSiO₃, β -Sn, par l’intermédiaire des composés CaSnSiO₅, SiO₂ et d’une phase amorphe.

A.2. Identification des composants contenant de l'étain, cristallisés ou amorphes

Cette étude a été réalisée par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn en transmission. Il s'agit d'une technique de caractérisation locale qui permet d'identifier la nature des interactions hyperfines des noyaux d'étain avec leurs différents environnements. Le principe de la technique est basé sur l'émission-absorption résonante (nucléaire) sans recul du rayonnement γ [170].

Les différents paramètres étudiés sont :

- ☒ Le déplacement isomérique (δ), lié à l'interaction entre la distribution de charge nucléaire supposée sphérique et la densité de charge électronique contenue dans le volume nucléaire, donne le degré d'oxydation ;
- ☒ L'éclatement quadripolaire (Δ), lié à la répartition des électrons autour de l'atome, permet de caractériser la symétrie de son environnement ;
- ☒ La largeur de raie à mi-hauteur (Γ), liée à la durée de vie de l'état excité intervenant dans la transition nucléaire, qui permet d'acquérir des informations sur de faibles perturbations locales (désordre local, présence de phases supplémentaires, écart à la stœchiométrie...).

Le mode de transmission (TMS, Transmission Mössbauer Spectroscopy) permet de caractériser l'étain dans l'ensemble du matériau, surface et volume. Le spectre Mössbauer de ^{119}Sn du composite synthétisé a été enregistré à température ambiante en mode transmission (figure 3.2).

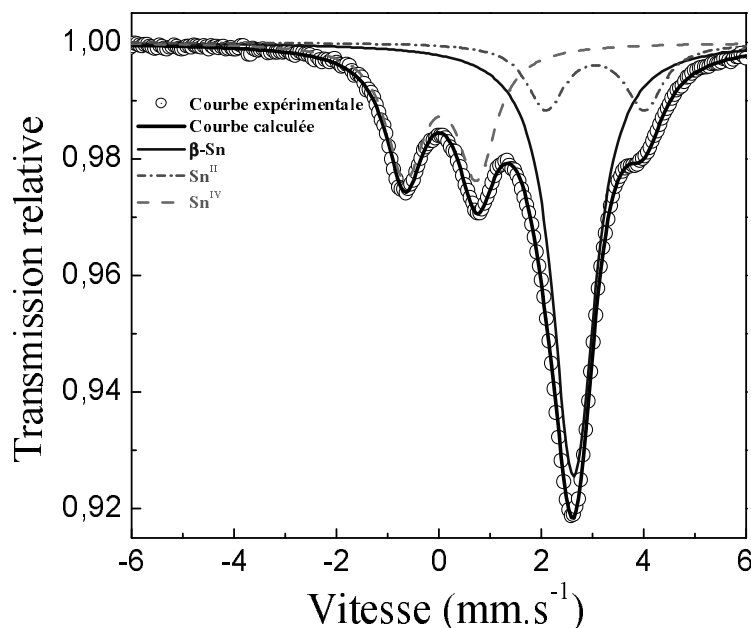


FIGURE 3.2. Spectre Mössbauer de ^{119}Sn en transmission du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" à température ambiante.

Le spectre expérimental a été reconstruit en utilisant des profils Lorentziens par la méthode des moindres carrés non linéaire à l'aide du programme ISO [169]. Les largeurs de raies à mi-hauteur Γ ont été contraintes à être égales et le paramètre C.R. rend compte de la contribution de chaque espèce à l'absorption totale. La qualité de l'ajustement est contrôlée par le test du χ^2 . Ce dernier rend compte de l'écart entre la courbe calculée et les points expérimentaux du spectre Mössbauer.

Le spectre expérimental a été décomposé en trois sous spectres correspondant à trois espèces différentes : un doublet non résolu en proportion majoritaire dans le domaine de l'étain au degré d'oxydation 0 (zéro) et deux autres doublets situés dans le domaine de l'étain au degré d'oxydation IV et de l'étain au degré d'oxydation II.

Les paramètres sont rassemblés dans le tableau 3.1. Les déplacements isomériques δ sont donnés par rapport à BaSnO_3 .

Site	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)	2Γ (mm.s ⁻¹)	C.R. (%)	Abs.	χ^2
β -Sn	2,54	0,22 (1)	0,90 **	55		
Sn ^{II}	2,96 (1)	1,93 (1)	0,90 **	15	8	0,97
Sn ^{IV}	-0.05	1,41 (1)	0,90 **	30		

TABLEAU 3.1. Paramètres Mössbauer ^{119}Sn du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" obtenus en mode transmission : (δ) déplacement isomérique par rapport à BaSnO_3 , (Δ) éclatement quadripolaire, (2Γ) largeur de raie à mi-hauteur, (C.R.) contribution relative (valeurs non corrigées), (Abs.) absorption et (χ^2) contrôle de la qualité des affinements. ** valeurs contraintes à être égales.

Les paramètres de l'étain 0 ($\delta=2,54$ mm.s⁻¹ ; $\Delta=0,22$ mm.s⁻¹) sont ceux de l'étain β et ceux de l'étain IV sont ceux de la malayaite CaSnSiO_5 , en accord avec la diffraction X. Les paramètres de l'étain II appartiennent donc à la partie amorphe du matériau et sont compatibles avec les paramètres de Sn^{II} dans les silicates.

A ce stade les analyses complémentaires DRX et Mössbauer ^{119}Sn nous permettent de conclure que les phases cristallisées β -CaSiO₃, β -Sn, CaSnSiO_5 et SiO_2 sont des constituants du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" et que la partie amorphe identifiée contient de l'étain II.

B. Caractérisation des composants

B.1. Analyses thermiques

Nous avons effectué des analyses couplées ATG-DSC sur le composite avant et après le traitement thermique (figure 3.3). Elles ont été réalisées sous azote de la température ambiante jusqu'à 900°C, avec une vitesse de montée en température de 10°C.min⁻¹.

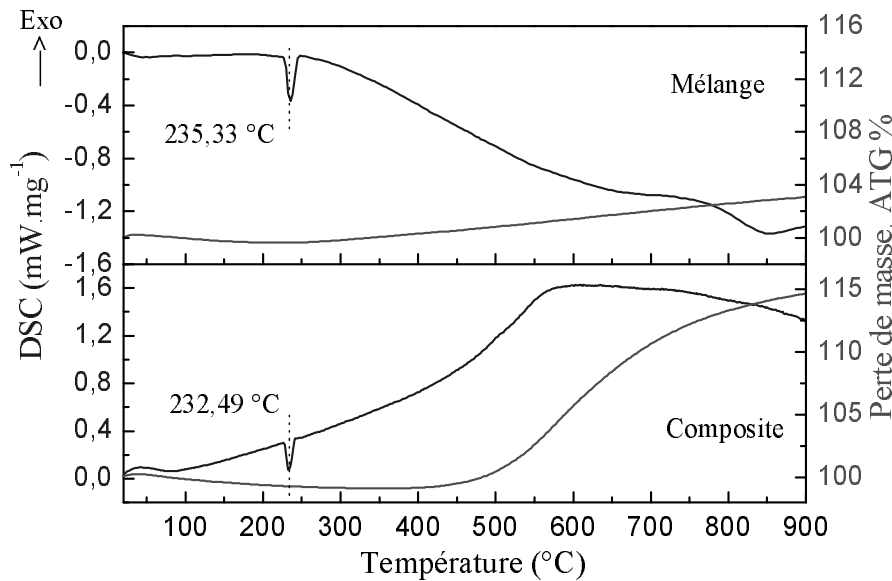


FIGURE 3.3. Courbes d'analyses thermiques du composite "Sn-0,4 CaSiO₃", avant et après le traitement thermique.

Le thermogramme obtenu sur le mélange "Sn-0,4 CaSiO₃" avant traitement thermique montre un pic endothermique à 235,33°C correspondant à la fusion de l'étain (β -Sn). Au delà de 800°C le pic endothermique peut correspondre à la formation des liaisons Sn-O-Si.

Après traitement thermique et formation du composite, la DSC montre le pic de fusion de l'étain à une température 232,49°C non modifiée, qui montre la présence d'étain non lié à l'oxygène. La prise de poids n'a pas été expliquée et peut être due à un apport d'oxygène extérieur présent malgré le balayage d'azote.

B.2. Diffraction des rayons X

Afin de détecter la présence de certains défauts structuraux : solutions solides ou lacunes, nous avons déterminé les paramètres de maille des phases identifiées.

Les paramètres de maille des phases β -Sn, β -CaSiO₃ et CaSnSiO₅ ont été affinés en utilisant le programme POWDER [171]. Pour SiO₂ une seule raie est observée par DRX, les paramètres donnés dans le tableau sont ceux de la littérature [172] (tableau 3.2).

Les phases cristallines	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Vol (Å ³)
β -Sn	5,83	5,83	3,18	90	90	90	108,29
β -CaSiO ₃	7,94 (4)	7,32 (7)	7,07 (8)	90,2 (6)	95,22 (6)	103,26 (3)	397,82
CaSnSiO ₅	7,149 (3)	8,906 (6)	6,667 (5)	90	113,40 (5)	90	389,57
SiO ₂ [172]	4,964	4,964	6,920	90	90	90	170,52

TABLEAU 3.2. Paramètres et volumes de maille des phases cristallisées affinés par le programme POWDER.

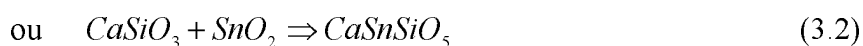
Les valeurs obtenues sont en bon accord avec les données de référence et montrent que les phases cristallisées présentes ne sont pas modifiées.

B.3. Caractérisation des phases Sn

B.3.1. CaSnSiO₅ (la malayaite)

Nous avons synthétisé la malayaite pour mesurer ses caractéristiques, analyser son comportement électrochimique et sa participation au mécanisme global.

La phase cristallisée CaSnSiO₅ peut se former selon les équations suivantes :



La synthèse à l'état solide est très délicate car les températures de fusion des précurseurs utilisés sont très élevées. Dans ce contexte, et avant d'optimiser la synthèse, plusieurs essais ont été réalisés avec les différents précurseurs.

La synthèse optimisée a été réalisée par voie céramique dans un four tubulaire sous air avec les précurseurs SiO₂ (MERCK, $\varnothing < 4 \times 10^3 \mu\text{m}$) et CaSnO₃ synthétisé au laboratoire.

Le mélange homogène des précurseurs (SiO₂ et CaSnO₃) est placé dans une nacelle en alumine et traité thermiquement à l'air selon le schéma présenté sur la figure 3.4.

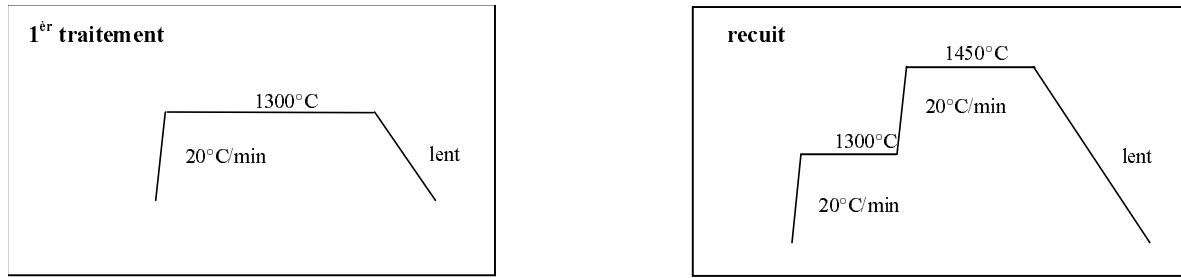


FIGURE 3.4. Cycles des traitements thermiques utilisés pour la synthèse de CaSnSiO_5 .

Le matériau obtenu a été caractérisé par diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage et spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn .

◇ **Diffraction des rayons X :**

En diffraction des rayons X, la comparaison entre le diffractogramme expérimental de la phase CaSnSiO_5 synthétisée et le diffractogramme simulé, montre que toutes les raies de diffraction indexées dans le groupe d'espace $A2/a$, correspondent à celles de la malayaite CaSnSiO_5 , de maille monoclinique (figure 3.5). Les différentes valeurs des paramètres de maille, de CaSnSiO_5 synthétique et présente dans le composite, sont reprises dans le tableau 3.3.

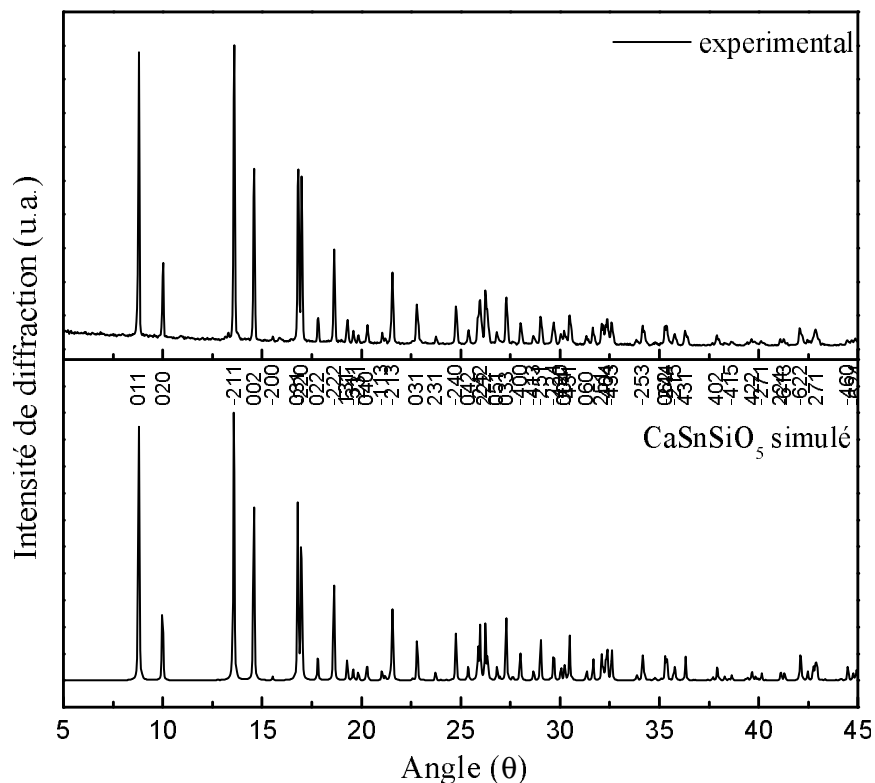


FIGURE 3.5. Comparaison entre les diffractogrammes de rayons X expérimental et simulé de la malayaite CaSnSiO_5 (PowderX).

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Vol (Å ³)
CaSnSiO₅ synthétique	7,148 (3)	8,888 (4)	6,662 (3)	90	113,32 (3)	90	388,2
CaSnSiO₅ dans le composite	7,149 (3)	8,906 (6)	6,667 (5)	90	113,40 (5)	90	389,57

TABLEAU 3.3. Paramètres et volumes de mailles des phases CaSnSiO₅ synthétique et CaSnSiO₅ dans le composite affinés par le programme POWDER.

Les valeurs des paramètres de maille de la malayaite synthétique et de la malayaite dans le composite sont tout à fait comparables en bon accord avec les données de référence [173].

✧ Microscopie électronique :

En microscopie électronique à balayage (MEB) on observe des poudres homogènes formées d'agglomérats de particules sphériques. La taille moyenne des particules est comprise entre 20 et 50 μm (figure 3.6).

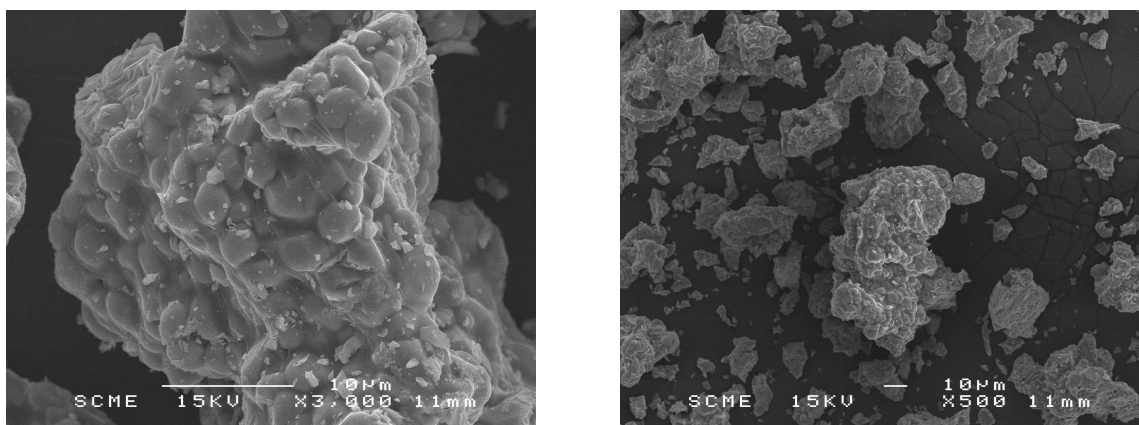


FIGURE 3.6. Images MEB de CaSnSiO₅.

✧ Spectrométrie Mössbauer ¹¹⁹Sn :

Le spectre Mössbauer de l'étain 119 obtenu pour le composé CaSnSiO₅ synthétisé a été enregistré à température ambiante en mode transmission. Il se présente sous forme d'un doublet avec un éclatement quadripolaire très élevé (1,44 $\text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$) et un déplacement

isomérique de $-0,05 \text{ mm.s}^{-1}$, en bon accord avec les données de la littérature [174,175]. Le spectre est présenté sur la figure 3.7 et les différents paramètres hyperfins de CaSnSiO_5 synthétique ainsi que ceux de CaSnSiO_5 dans le composite sont rassemblés dans le tableau 3.4.

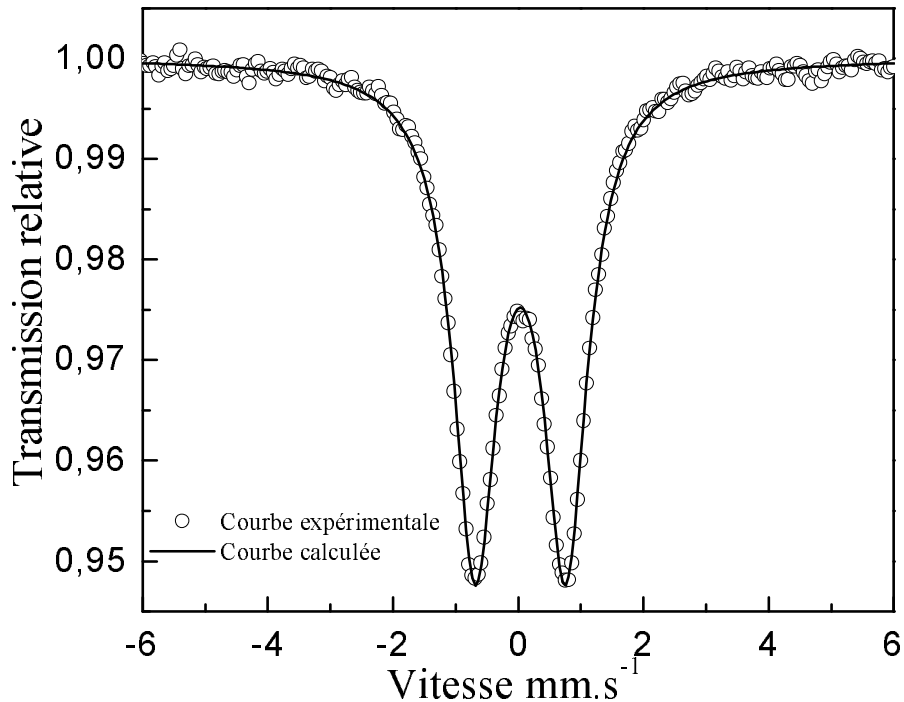


FIGURE 3.7. Spectre Mössbauer de ^{119}Sn enregistré à température ambiante pour CaSnSiO_5 .

	δ (mm.s^{-1})	Δ (mm.s^{-1})	2Γ (mm.s^{-1})	Abs. (%)	χ^2
CaSnSiO_5 synthétique	-0,05	1,44	0,85	5	0,57
CaSnSiO_5 dans le composite	-0.05	1,41 (1)	0,90	8	0,97

TABLEAU 3.4. Comparaison entre les paramètres Mössbauer ^{119}Sn obtenus en mode transmission à température ambiante de CaSnSiO_5 synthétique et de CaSnSiO_5 dans le composite " Sn-0,4 CaSiO_3 ": (δ) déplacement isomérique par rapport à BaSnO_3 , (Δ) éclatement quadripolaire, (2Γ) largeur de raie à mi-hauteur, (Abs.) absorption et (χ^2) contrôle de la qualité des affinements.

L'étain est coordonné octaédriquement par l'oxygène. La valeur très élevée de l'éclatement quadripolaire ($1,44 \text{ mm.s}^{-1}$) est caractéristique d'un environnement très inhomogène au niveau des seconds voisins de l'étain, Ca et Si.

Les paramètres hyperfins de la malayaite synthétique et de la malayaite dans le composite sont tout à fait comparables, ce qui conforte les résultats de diffraction RX.

B.3.2. L'étain béta (β -Sn)

Afin de caractériser plus précisément le composant β -Sn dans le composite de référence “Sn-0,4 CaSiO₃”, nous avons comparé ses paramètres structuraux et Mössbauer à ceux de l'étain commercial utilisé dans la dispersion. Ces résultats sont regroupés respectivement dans les tableaux 3.5 et 3.6.

	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Vol (Å ³)
β-Sn commercial	5,84	5,84	3,19	90	90	90	108,8
β-Sn dans le composite	5,83	5,83	3,18	90	90	90	108,1

TABLEAU 3.5. Paramètres et volumes de maille de β -Sn commercial et de β -Sn dans le composite affinés par le programme POWDER.

	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)	2Γ (mm.s ⁻¹)	Abs.	χ^2
β-Sn commercial	2,56	0,29	0,91	1,6	0,6
β-Sn dans le composite	2,54	0,22 (1)	0,90	8	0,97

TABLEAU 3.6. Comparaison entre les paramètres Mössbauer ¹¹⁹Sn obtenus en mode transmission à température ambiante de β -Sn commercial et de β -Sn dans le composite “Sn-0,4 CaSiO₃” : (δ) déplacement isomérique par rapport à BaSnO₃, (Δ) éclatement quadripolaire, (2Γ) largeur de raie à mi-hauteur, (Abs.) absorption et (χ^2) contrôle de la qualité des affinements.

Les valeurs des paramètres de maille et des paramètres Mössbauer de l'étain dans le composite (après dispersion) sont identiques aux valeurs des paramètres de β -Sn commercial.

Les caractéristiques de l'étain β ne sont donc pas modifiées après le traitement thermique.

B.3.3. La phase amorphe Sn^{II}

Pour identifier la phase amorphe d'étain II, formée lors de la synthèse du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" ses paramètres Mössbauer ont été comparés à ceux de différentes phases contenant de l'étain II (tableau 3.7).

	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)
SnO [98]	2,65	1,35
SnSiO₃ [176]	3,12	2,12
Sn^{II}/SiO₂ [177]	3,00	2,00
Sn^{II} dans le composite	2,96	1,93

TABLEAU 3.7. Comparaison entre les paramètres Mössbauer ¹¹⁹Sn obtenus en mode transmission à température ambiante pour différents composés Sn^{II} et la phase Sn^{II} du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" : (δ) déplacement isomérique par rapport à BaSnO₃ et (Δ) éclatement quadripolaire.

Les paramètres Mössbauer de l'étain II sont compatibles avec ceux d'un silicate d'étain II amorphe "Sn^{II}/SiO₂". Sa valeur relativement faible pour un Sn^{II} montre une forte interaction à caractère covalent avec les oxygènes du réseau silicate [177].

En résumé les diverses caractérisations effectuées sur le composite de référence "Sn-0,4 CaSiO₃", issu de la matrice sol gel "SCSG3 ; β -CaSiO₃" et sur les composants identifiés CaSnSiO₅ et β -Sn commercial étudiés séparément, ont montré que les phases cristallisées β -CaSiO₃, β -Sn, CaSnSiO₅ et SiO₂ sont des constituants du composite et que la partie amorphe identifiée contient de l'étain (II) dont les paramètres hyperfins sont compatibles avec ceux de Sn^{II} dans les silicates covalents. Par ailleurs, la caractérisation de la malayaite synthétique nous permettra de confirmer la formation de cette phase lors de la synthèse du composite et d'en évaluer ses proportions.

C. Proportions des composants

La proportion des composants sera estimée à partir des données Mössbauer de ¹¹⁹Sn et de l'analyse élémentaire globale réalisée par EDS.

La proportion des composants à base d'étain peut être estimée avec une bonne précision à condition de corriger les surfaces des différentes composantes du spectre. Pour

cela il est nécessaire de connaître le facteur de Lamb-Mössbauer (f) de chaque espèce à température ambiante. Ce facteur rend compte de la quantité relative d'isotope ^{119}Sn pouvant émettre/absorber un rayonnement γ d'énergie $E_0 = 23,9 \text{ keV}$ sans effet de recul des noyaux, aptitude liée à la rigidité du réseau. Des mesures en fonction de la température permettent de déterminer les paramètres de réseaux du composite qui seront utilisés pour la détermination des facteurs Lamb-Mössbauer (f).

C.1. Paramètres de réseaux et principe de la mesure

Les propriétés physiques d'un cristal évoluent sensiblement pour tout changement de température. La spectrométrie Mössbauer nous apporte des contributions essentielles pour la mise en évidence de l'effet de la température sur les propriétés.

Un paramètre intéressant pour lequel nous avons effectué cette étude est le facteur de Lamb-Mössbauer (f). Il présente la probabilité d'absorption résonante sans recul. Le facteur Lamb-Mössbauer (f) diminue avec la température et sa valeur reflète la rigidité du réseau dans lequel l'atome sondé est engagé.

La mesure des paramètres de réseau consiste à enregistrer les spectres Mössbauer à différentes températures et à porter les variations de l'aire absolue de l'espèce étudiée en fonction de la température.

Si la variation de l'aire absolue en fonction de la température montre un comportement linéaire. Il est possible de calculer la pente de la droite :

$$\text{Ln}\left(\frac{A_T}{A_{76K}}\right) = f(T) \quad (3.3)$$

A_T : aire absolue à la température T (K) ;

A_{76K} : aire absolue à 76 K ;

T : température (K).

Cette pente peut être explicitée par l'équation suivante :

$$\frac{\partial \text{Ln}A(T)}{\partial T} = \frac{-3 \cdot E_\gamma^2}{K \cdot M_{\text{eff}} \cdot c^2 \cdot \theta_D^2} \quad (3.4)$$

E_γ : énergie de recule ($E_\gamma=23,871 \cdot 10^3 \text{ eV}$) ;

K : constante de Boltzmann ($K=1,38054 \cdot 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) ;

M_{eff} : masse effective (Kg).

c : Célérité de la lumière ($c=2,997925 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$)

θ_D : Température de Debye (K)

D'autre part, le modèle de Debye illustré par l'équation ci-dessous, permet alors de déterminer le facteur de Lamb-Mössbauer (f) de chaque espèce :

$$f(T) = \exp\left(\frac{-3 \cdot E_\gamma^2 \cdot T}{K \cdot M_{\text{eff}} \cdot C^2 \cdot \theta_D^2}\right) \quad (3.5)$$

A partir des équations (3.2) et (3.3) et après la détermination de la pente $\frac{\partial \text{Ln}A(T)}{\partial T}$, il est maintenant possible de déterminer le facteur de Lamb-Mössbauer (f) de chaque espèce, en utilisant l'équation suivante :

$$f(T) = \exp\left(\frac{\partial \text{Ln}A(T)}{\partial T} \cdot T\right) \quad (3.6)$$

La connaissance du facteur Lamb-Mössbauer (f) à température ambiante permet d'estimer plus précisément les proportions réelles (P.R.) de l'espèce étudiée à partir de l'équation suivante :

$$P.R_i = \frac{C.R_i}{f_i} \bigg/ \sum_j \frac{C.R_j}{f_j} \quad (3.7)$$

$P.R_i$: proportion réelle de l'espèce i (valeurs corrigées) ;

$C.R_{ij}$: contributions relatives des surfaces des sous spectres des espèces i et j (valeurs non corrigées) ;

f_i : facteur Lamb-Mössbauer de l'espèce i .

C.2. Facteurs (f) des références

C.2.1. CaSnSiO_5 synthétique

L'enregistrement des données Mössbauer a été réalisé sur CaSnSiO_5 synthétisée en mode transmission, dans un domaine de température qui varie entre 50 et 290 K.

La figure 3.8 représente l'évolution des spectres Mössbauer expérimentaux et calculés de CaSnSiO_5 en fonction de la température. Les différentes valeurs des paramètres hyperfins de chaque spectre sont reprises dans le tableau 3.8.

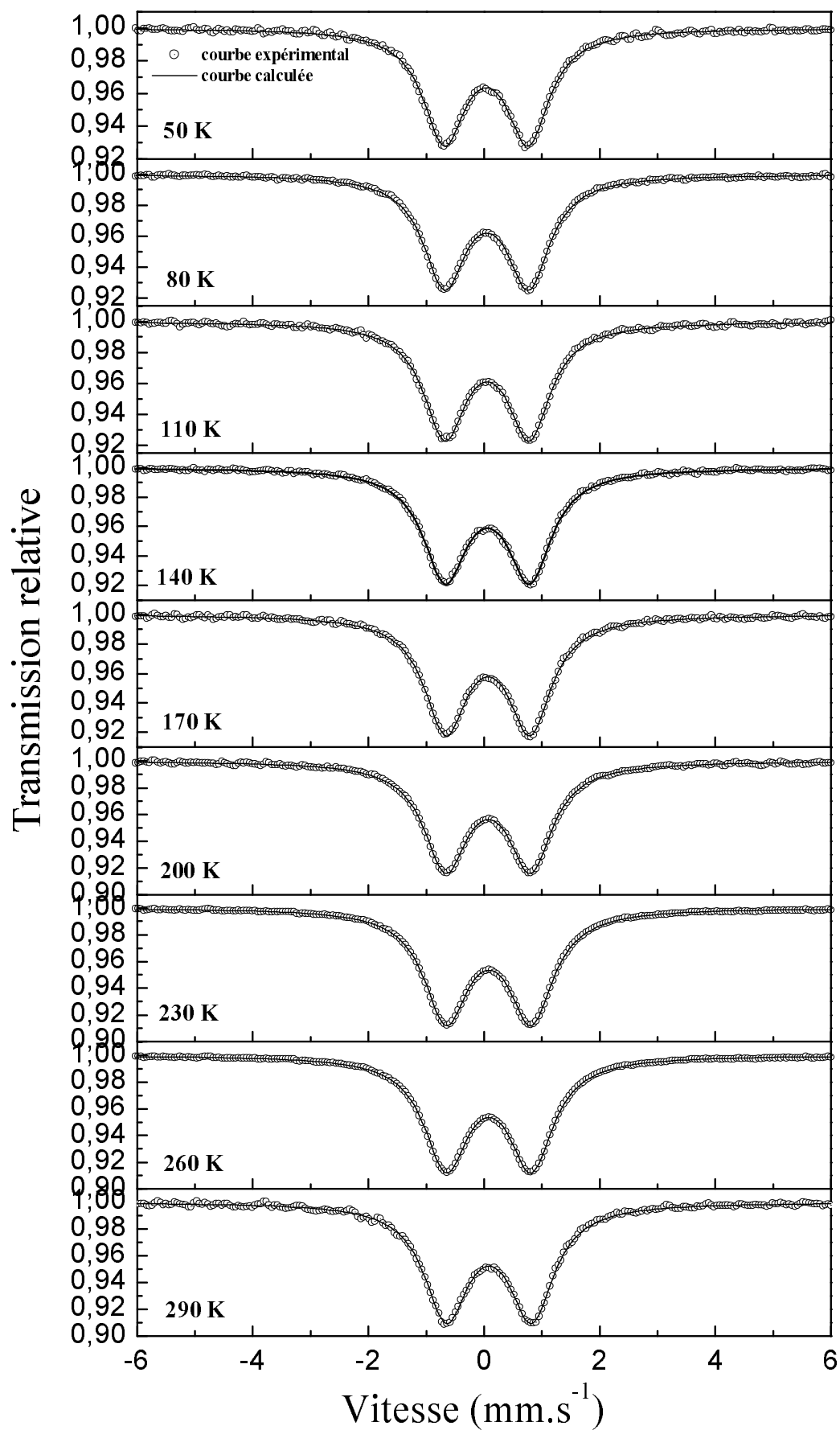


FIGURE 3.8. Spectres Mössbauer de ^{119}Sn enregistrés en fonction de la température pour CaSnSiO_5 .

Température (K)	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)	2Γ (mm.s ⁻¹)	Aires	Abs.	χ^2
50	-0,01 (2)	1,46 (1)	1,01 (2)	0,38961	9	0,51
80	-0,01 (1)	1,47	0,93	0,37714	9	0,85
110	-0,01 (2)	1,47 (1)	0,92 (1)	0,36648	9	0,63
140	-0,02 (2)	1,47 (1)	0,92 (1)	0,35589	8	0,58
170	-0,03 (1)	1,46 (1)	0,91 (1)	0,34348	8	0,58
200	-0,03 (2)	1,46 (1)	0,92 (1)	0,33418	8	0,57
230	-0,04 (2)	1,46 (1)	0,89 (2)	0,31903	8	0,44
260	-0,05 (2)	1,45 (1)	0,89 (1)	0,30937	8	0,54
290	-0,05 (2)	1,45 (1)	0,89 (2)	0,2969	7	0,49

TABLEAU 3.8. Paramètres Mössbauer ¹¹⁹Sn de CaSnSiO₅ obtenus à différentes températures : (δ) déplacement isomérique par rapport à BaSnO₃, (Δ) éclatement quadripolaire, (2Γ) largeur de raie à mi-hauteur, (Aires) aires des spectres, (Abs.) absorption et (χ^2) contrôle de la qualité des affinements.

Les spectres Mössbauer obtenus en fonction de la température ont été affinés de façon identique. Ils montrent la présence de l'étain au degré d'oxydation (IV) de la malayaïte CaSnSiO₅, dont les paramètres hyperfins varient en fonction de la température.

Pour illustrer ces variations, on peut suivre sur la figure 3.9 l'évolution des aires des pics de résonance en fonction de la température. Les valeurs de ces aires ont été normalisées par rapport à celle du pic de résonance enregistré à 50 K.

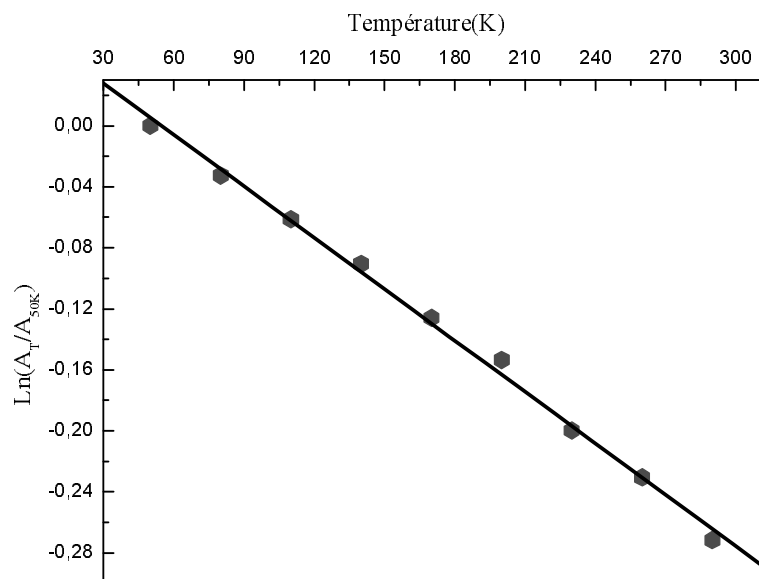


FIGURE 3.9. Evolution du logarithme des aires des pics de résonance normalisées en fonction de la température de CaSnSiO₅.

L'évolution des aires des pics de résonance de CaSnSiO_5 en fonction de la température entre 50 et 293 K, montre un comportement linéaire ; les aires des pics de résonance augmentent quand la température diminue. Le calcul de la pente expérimentale permet de calculer par la suite le facteur de Lamb-Mössbauer (f). Elle a une valeur de $\frac{\partial \text{Ln}A(T)}{\partial T} = -0,00112 \text{ K}^{-1}$.

Le calcul du facteur de Lamb-Mössbauer (f) est déduit de l'expression :

$$f(T) = \exp(-0,00112 \cdot T) \quad (3.8)$$

Le facteur Lamb-Mössbauer à température ambiante (300 K) de CaSnSiO_5 est égal à 0,71 en bon accord avec la littérature [175].

C.2.2. Les facteurs (f) des autres composants

L'étain peut adopter plusieurs formes : métallique, ionique, covalent et selon son engagement auprès de ses voisins dans le réseau auquel il appartient, son facteur (f) varie fortement.

A température ambiante, le facteur (f) de β -Sn est de l'ordre de 0,04 [169,178], celui de SnO de l'ordre de 0,35 [98] et celui de SnO_2 de l'ordre de 0,56 [179].

Pour des composés d'étain (II) plus complexes, le facteur (f) peut prendre des valeurs différentes : une valeur de 0,2 est obtenue dans le cas du silicate amorphe $\text{Sn}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$ [177], alors que dans le cas du verre borophosphate l'étain présent dans deux types de sites différents a deux facteurs (f) différents : 0,14 pour l'étain à caractère covalent intégré dans le réseau et 0,33 pour l'étain à caractère ionique, modificateur de réseau [180].

Dans ce contexte, les valeurs des facteurs (f) à température ambiante, des composants à base d'étain formant le composite de référence, mesurées ou prises dans la littérature, sont données dans le tableau 3.9.

	β -Sn	$\text{Sn}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$	CaSnSiO_5	SnO_2
$f(300\text{K})$	0,04	0,2	0,7	0,56

TABLEAU 3.9. Valeurs des facteurs Lamb-Mössbauer de l'étain à température ambiante pour différents composés.

Les valeurs pour Sn^{IV} sont supérieures à celles de Sn^{II} qui sont supérieures à celles de $\beta\text{-Sn}$ métallique.

C.3. facteurs (*f*) des phases du composite

Le spectre Mössbauer du composite “Sn-0,4 CaSiO₃” a été décomposé en trois sous spectres correspondant à trois espèces différentes : l’étain β représenté par un doublet non résolu est majoritaire, deux autres espèces minoritaires représentées par deux doublets correspondent à l’étain au degré d’oxydation (IV) et à l’étain au degré d’oxydation (II).

L’enregistrement des données Mössbauer a été réalisé dans un domaine de température compris entre 76 et 293 K.

La figure 3.10 et le tableau 3.10 regroupent respectivement les spectres Mössbauer expérimentaux et calculés et les valeurs des paramètres hyperfins.

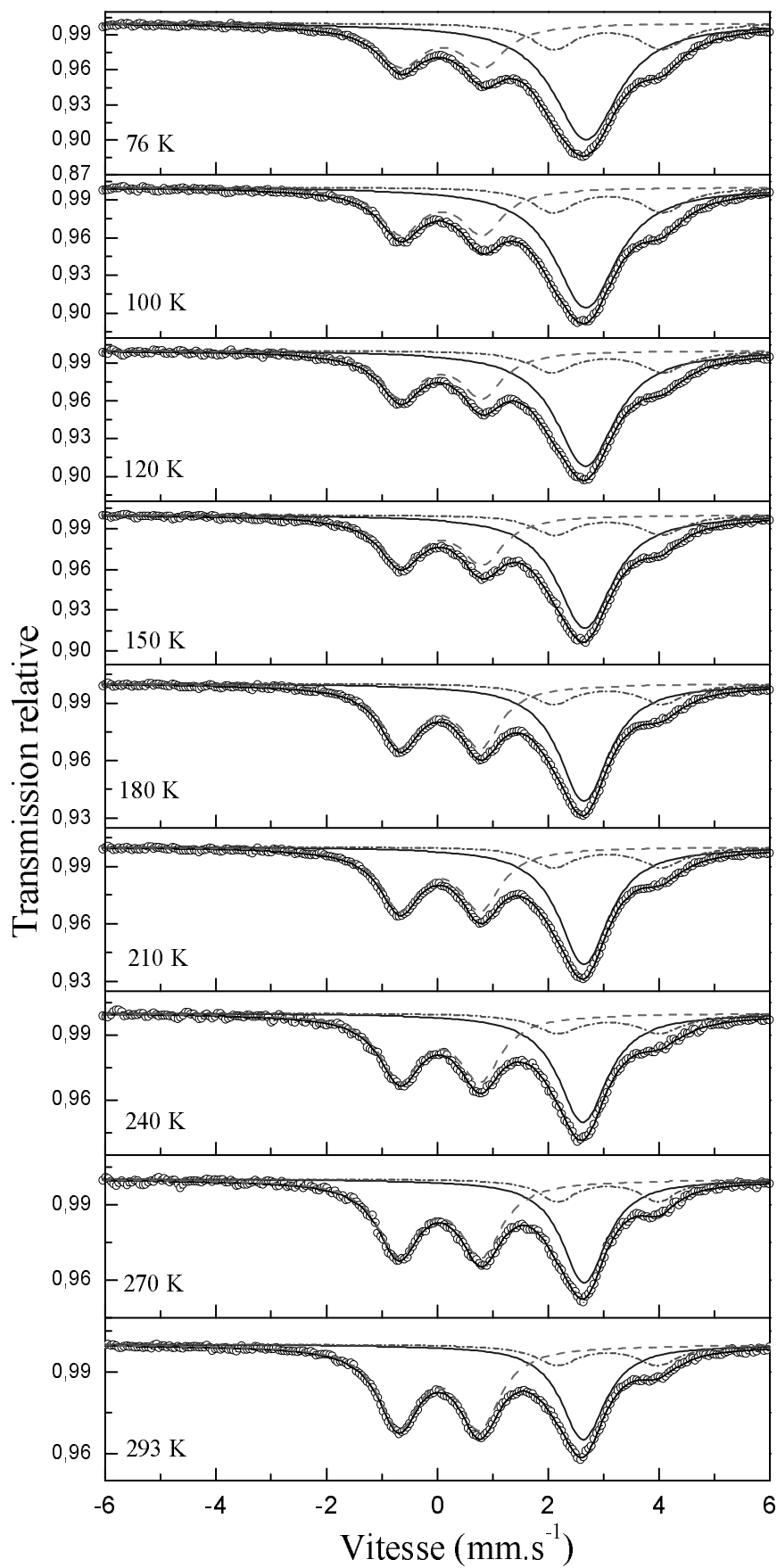


FIGURE 3.10. Spectres Mössbauer de ¹¹⁹Sn enregistrés en fonction de la température pour le composite 'Sn-0,4 CaSiO₃'.

Température (K)	Site	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)	2Γ (mm.s ⁻¹)	C.R. (%)	Aires	Abs.	χ^2
76	β -Sn	2,61 (1)	0,45 (1)	1,01 **	57	0,035882		
	Sn ^{II}	2,92 (1)	2,03 (1)	1,01 **	16	0,010391	11	0,8
	Sn ^{IV}	0,01 (1)	1,49 (1)	1,01 **	27	0,016981		
100	β -Sn	2,61 (1)	0,44 (2)	0,96 **	56	0,032775		
	Sn ^{II}	2,93 (1)	2,03 (2)	0,96 **	16	0,0091614	11	0,8
	Sn ^{IV}	0,01 (1)	1,49 (2)	0,96 **	28	0,016158		
120	β -Sn	2,60 (1)	0,42 (2)	0,95 **	56	0,030154		
	Sn ^{II}	2,92 (1)	2,07 (2)	0,95 **	15	0,0082776	10	0,9
	Sn ^{IV}	-0,04 (1)	1,45 (1)	0,95 **	29	0,015838		
150	β -Sn	2,58 (4)	0,38 (4)	0,93 **	53	0,025423		
	Sn ^{II}	2,92 (4)	2,00 (5)	0,93 **	14	0,0066734	9	0,5
	Sn ^{IV}	-0,01 (4)	1,48 (4)	0,93 **	33	0,015599		
180	β -Sn	2,57 (1)	0,38 (1)	0,89 **	52	0,021736		
	Sn ^{II}	2,93 (1)	1,99 (2)	0,89 **	13	0,0055293	8	0,6
	Sn ^{IV}	-0,02 (1)	1,47 (1)	0,89 **	35	0,014853		
210	β -Sn	2,56 (1)	0,32 (1)	0,90 **	47	0,016848		
	Sn ^{II}	2,93 (1)	2,00 (2)	0,90 **	14	0,0048719	7	0,7
	Sn ^{IV}	-0,03	1,46 (1)	0,90 **	39	0,013698		
240	β -Sn	2,55 (1)	0,27 (2)	0,93 **	43	0,013422		
	Sn ^{II}	2,97 (2)	1,89 (3)	0,93 **	14	0,0044672	6	0,5
	Sn ^{IV}	-0,04 (1)	1,45 (1)	0,93 **	43	0,013235		
270	β -Sn	2,57 (2)	0,18 (3)	0,91 **	38	0,010032		
	Sn ^{II}	2,98 (2)	1,82 (3)	0,91 **	13	0,0034613	5	0,4
	Sn ^{IV}	-0,04 (1)	1,45 (1)	0,91 **	49	0,013152		
293	β -Sn	2,57	0,22 (2)	0,88 **	34	0,0084862		
	Sn ^{II}	2,95 (2)	1,91 (3)	0,88 **	14	0,0033874	5	0,5
	Sn ^{IV}	-0,06 (1)	1,46 (1)	0,88 **	52	0,013058		

TABLEAU 3.10. Paramètres Mössbauer ¹¹⁹Sn du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" obtenus à différentes températures : (δ) déplacement isomérique par rapport à BaSnO₃, (Δ) éclatement quadripolaire, (2Γ) largeur de raie à mi-hauteur, (C.R.) contribution relative, (Aires) aires des sous spectres, (Abs.) absorption et (χ^2) contrôle de la qualité des affinements. ** valeurs contraintes à être égales.

L'ensemble des spectres Mössbauer enregistrés à différentes températures montre la présence des trois composants : l'étain β -Sn, les espèces d'étain II de la phase amorphe et d'étain IV de la malayaite (CaSnSiO_5).

Par ailleurs, on note une évolution des paramètres hyperfins en fonction de la température, notamment le déplacement isomérique. Ce dernier est d'autant plus grand que la température de l'échantillon est basse et que la contribution relative est faible.

Pour déterminer le facteur de Lamb-Mössbauer (f) de l'étain β -Sn, de l'interface Sn^{II} et de la malayaite CaSnSiO_5 , nous avons porté les variations des aires des pics de résonance en fonction de la température (figure 3.11).

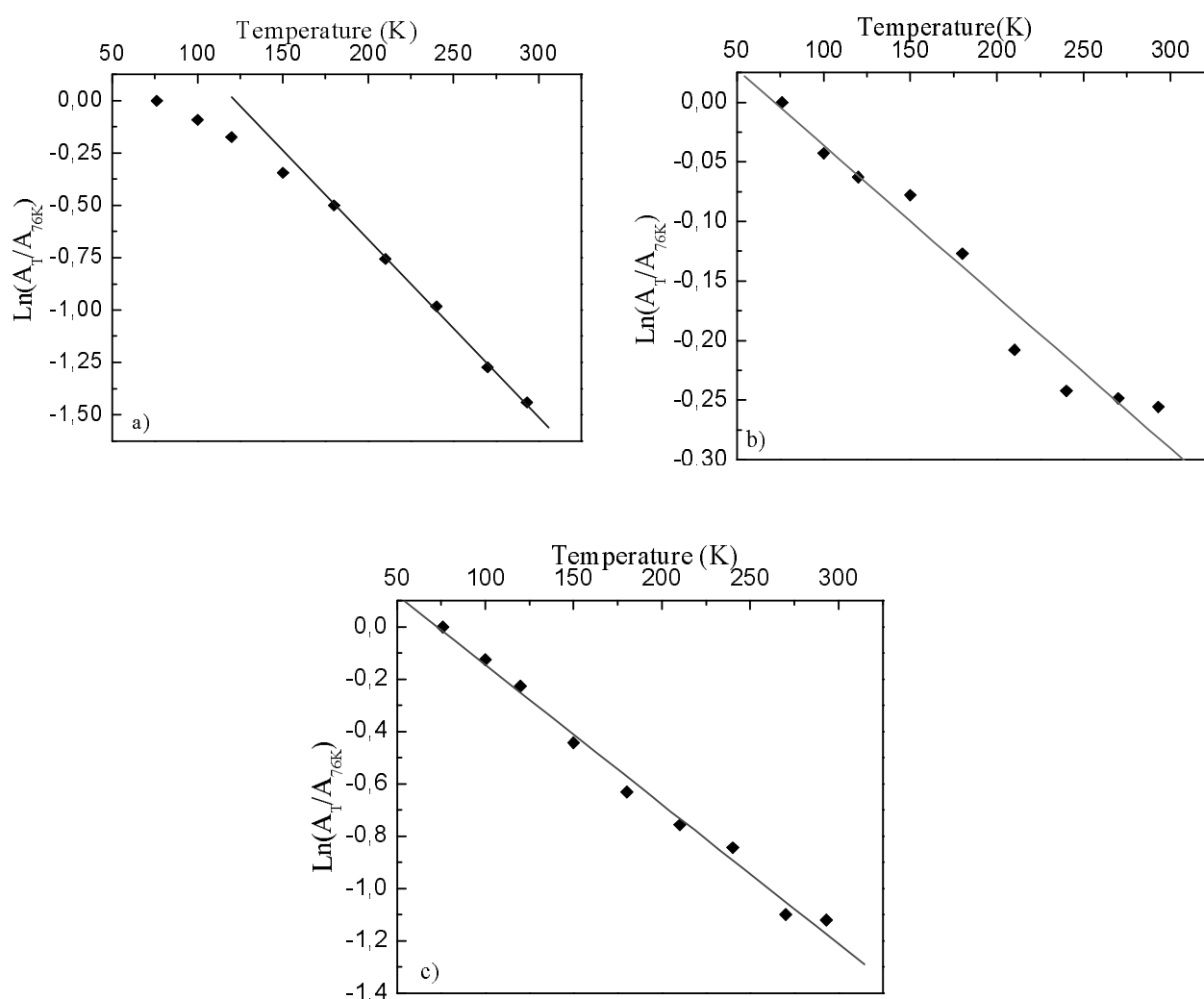


FIGURE 3.11. Evolution des logarithmes des aires des pics de résonance, normalisées en fonction de la température, des espèces constituant le composite "Sn-0,4 CaSiO₃" : a) β -Sn, b) Sn^{IV} (CaSnSiO_5) et c) Sn^{II} (interface amorphe).

Les pentes des droites expérimentales et les facteurs (f) calculés pour les trois espèces d'étain sont rassemblés dans le tableau 3.11.

	β -Sn	Interface (Sn ^{II})	CaSnSiO ₅ (Sn ^{IV})
$\frac{\partial \ln(A(T)/A(76K))}{\partial T}$ (K ⁻¹)	-0,0084	-0,00533	-0,00127
f (300 K)	0,08	0,2	0,7

TABLEAU.3.11. *Pentes expérimentales et valeurs des facteurs (f) des espèces β -Sn, Sn^{II} et Sn^{IV} dans le composite "Sn-0,4 CaSiO₃".*

La valeur du facteur (f) de l'étain (IV) est tout à fait comparable à celle de la malayaite synthétique en accord avec la diffraction des rayons X qui montrait que les paramètres de maille n'étaient pas modifiés. Ces valeurs sont en accord avec celles de la littérature [175].

La valeur du facteur (f) de β -Sn est légèrement supérieure à celle de la littérature [169,178]. Les paramètres de maille n'ayant subi aucune modification, l'augmentation de la rigidité de ce composant peut s'expliquer par un confinement de la particule au sein de la matrice.

Enfin l'étain (II), avec des paramètres comparables avec ceux des silicates et proches de ceux de l'étain formateur des verres borophosphate à un facteur (f) de 0,2 tout à fait en accord avec Sn^{II} dans les chaînes silicates d'un matériau amorphe.

C.4. Calcul des proportions des composants

C.4.1. Les composants à base d'étain

À partir des facteurs Lamb-Mössbauer (f), déterminés précédemment (tableau 3.11), il est possible d'estimer plus précisément les proportions réelles de chaque composant à base d'étain à partir de la relation (5). Les proportions réelles des espèces β -Sn, phase amorphe (Sn^{II}) et CaSn^{IV}SiO₅ sont rassemblées dans le tableau 3.12.

Mode	Site	C.R. (%)	P.R. (%)
TMS	β -Sn	55	85
	Sn ^{II}	15	10
	Sn ^{IV}	30	5

TABLEAU 3.12. Contributions relatives des sous spectres Mössbauer (C.R., valeurs non corrigées) et proportions réelles (P.R., valeurs corrigées) par rapport à 100% Sn.

C.4.2. Analyse élémentaire globale par EDS

L'analyse élémentaire a été réalisée par EDS sur la partie définie par l'ensemble du cliché de microscopie électronique à balayage en mode rétrodiffusion (figure 3.12)

Le spectre EDS a été enregistré sur l'ensemble du domaine représenté sur le cliché de microscopie électronique à balayage représenté sur la figure 3.12 a). La taille des particules est comprise entre 20 et 100 μm . Le dosage par EDS montre quelques écarts à la composition théorique de départ (tableau 3.13) ceci peut s'expliquer par la présence de plusieurs composants (β -Sn, CaSnSiO_5 , silicate Sn^{II}) non uniformément répartis ou d'accessibilités différentes (surface, interface, volume)

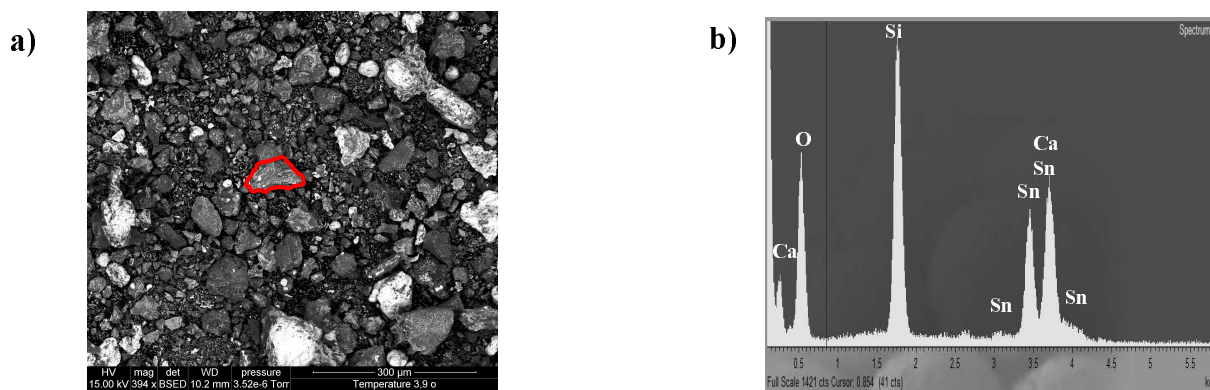


FIGURE 3.12. a) Image MEB du composite "Sn-0,4 CaSiO_3 " en mode rétrodiffusion, b) spectre EDS correspondant.

Eléments	% atomiques	
	Spectre expérimental	Théorique
Sn	32,45	33,33
Ca	9,85	13,33
Si	13,91	13,33
O	43,79	40
Total	100,00	100,00

TABLEAU 3.13. Comparaison entre les pourcentages atomiques expérimentaux, obtenus par l'analyse chimique (EDS) et théoriques du composite "Sn-0,4 CaSiO₃".

On constate que les teneurs en Sn et Si, sont de l'ordre de grandeur des teneurs introduites, légèrement inférieures pour l'étain et légèrement supérieures pour le silicium. Par contre, les teneurs en calcium et oxygène diffèrent plus nettement, inférieures de 3,5% pour le calcium et supérieures de 3,79% pour l'oxygène elles peuvent correspondre à un enrichissement en SiO₂ et à une perte en CaO pour cette zone.

L'écart sur la teneur en oxygène peut être analysé de différentes façons, inhomogénéité de l'échantillon, traces d'oxygène dans l'atmosphère, oxygène provenant des réactifs pas totalement éliminés. L'écart sur la teneur en calcium ne peut s'expliquer que par l'inhomogénéité de l'échantillon avec une zone observée moins riche en calcium. Cette inhomogénéité avait déjà été observée sur la matrice seule.

Il est intéressant de ramener les proportions des composants de l'étain déterminées en spectrométrie Mössbauer pour 100% Sn à la quantité d'étain définie par EDS qui est de 32,45%.

Ces valeurs sont données dans le tableau 3.14.

Mode	Site	C.R. (%)	P.R. (%)	P.R.C. (%)
		100 % Sn	100 % Sn	32,45% Sn
	β -Sn	55	85	27,6
TMS	Sn ^{II} (Phase amorphe)	15	10	3,25
	Sn ^{IV} (CaSnSiO ₅)	30	5	1,6

TABLEAU 3.14. C.R., Contributions relatives dans le spectre (valeurs non corrigées), P.R., proportions réelles (valeurs corrigées avec les facteurs *f*) et P.R.C., contributions ramenées au taux d'étain du composite.

Ce calcul nous permet d'évaluer le nombre de moles des espèces Sn dans le composite "Sn-0,4 CaSiO₃" à partir du nombre d'atomes d'étain mesuré (tableau 3.15 a, b).

a)				
Sn	% at. théo. dans le composite	nbre atome théo.	% at. exp. dans le composite	nbre atomes exp.
Sn	33,33	1	32,45	0,97

b)		
0,97 Sn	% at. exp. dans le composite	nbre de mole exp.
Sn β	85	0,82
Sn^{II}	10	0,1
Sn^{IV}	5	0,05

TABLEAU 3.15. **a)** Comparaison entre les nombres d'atomes d'étain théorique et expérimental dans le composite "Sn-0,4 CaSiO₃", **b)** Nombre de moles des espèces d'étain dans le composite "Sn-0,4 CaSiO₃".

Le composite contient donc 0,97 Sn correspondant à 0,82 β-Sn, 0,05 CaSnSiO₅ et 0,1 silicate Sn^{II} résultant de la formation de l'interface.

Ces estimations nous permettent d'évaluer les pourcentages d'éléments participant à l'interface CaSnSiO₅ (1,7% Ca, 1,7% Si et 8,33% O). Les pourcentages restants par rapport au dosage (8,15% Ca, 12,21% Si et 35,46% O) se répartissent entre les 0,1 mol de silicate d'étain II amorphe de type (Ca_{1-y}Sn_y)Si_xO_(2x+1) et l'excès de matrice CaSiO₃.

D. Répartition des composants

À fin de définir de façon plus précise la répartition des différents composants dans le composite "Sn-0,4 CaSiO₃", une analyse de surface a été réalisée par spectrométrie Mössbauer ¹¹⁹Sn en mode émission suivie d'une analyse EDS en mode rétrodiffusion en divers points d'une même particule secondaire.

D.1. Spectrométrie Mössbauer en mode émission (CEMS)

Afin d'identifier et d'évaluer les contributions relatives des espèces les plus en surface, une analyse en spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn en transmission a été réalisée.

Cette technique CEMS, spectrométrie Mössbauer en conversion d'électrons, consiste à analyser les électrons rétrodiffusés par l'échantillon et permet de caractériser préférentiellement la surface, la profondeur de l'analyse est de quelques dizaines de nanomètres.

La figure 3.13 représente le spectre Mössbauer de ^{119}Sn enregistré à température ambiante en mode émission. Les différents paramètres Mössbauer sont regroupés dans le tableau 3.16.

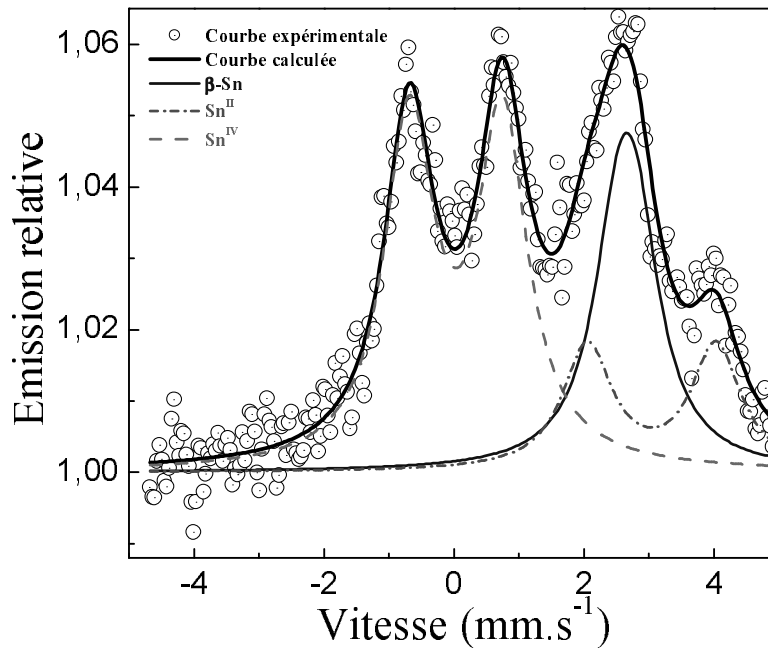


FIGURE 3.13. Spectres Mössbauer de ^{119}Sn en émission du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" à température ambiante.

Site	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)	2Γ (mm.s ⁻¹)	C.R. (%)	P.R. (%)	Em.	χ^2
$\beta\text{-Sn}$	2,56 (*)	0,29 (*)	0,92 **	29	68		
Sn^{II}	2,94 (4)	2,00 (6)	0,92 **	19	18	7	0,6
Sn^{IV}	-0,07 (1)	1,43 (2)	0,92 **	52	14		

TABLEAU 3.16. Paramètres Mössbauer ^{119}Sn du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" obtenus en mode émission : (δ) déplacement isomérique par rapport à BaSnO₃, (Δ) éclatement quadripolaire, (2Γ) largeur de raie à mi-hauteur, (C.R.) contribution relative (valeurs non corrigées), (P.R.) proportion réelle (valeurs corrigées), (Em.) émission et (χ^2) contrôle de la qualité des affinements. * valeurs imposées, ** valeurs contraintes à être égales.

Le spectre Mössbauer en CEMS du composite “Sn-0,4 CaSiO₃”, a été traité de la même façon que celui obtenu en mode transmission. Les paramètres hyperfins des trois espèces présentes sont comparables à ceux des espèces identifiées en transmission mais les contributions sont différentes. Les proportions des espèces d’étain II et IV augmentent. Ces espèces sont donc plus nombreuses en surface, alors que l’étain (β -Sn) est en plus grande quantité dans le volume. Cela nous permet de dire que l’étain (II) et l’étain (IV) sont des espèces majoritaires en surface de l’étain et constituent l’interface.

D.2. Analyse EDS de différentes zones d’une particule secondaire

Pour préciser la répartition des différents composants nous avons sondé par EDS une particule du composite analysé précédemment (particule entourée en rouge, figure 3.14). La figure 3.15 présente la photographie MEB obtenue en mode rétrodiffusion ainsi que les spectres d’analyse EDS en divers points de la particule.

a)

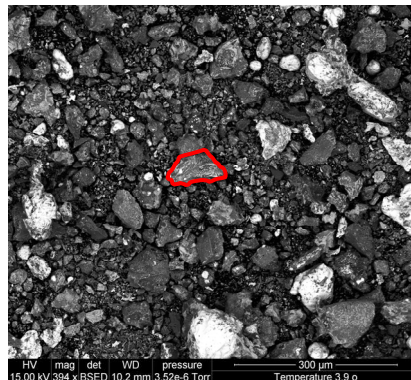


FIGURE 3.14. Image MEB du composite “Sn-0,4 CaSiO₃” en mode rétrodiffusion.

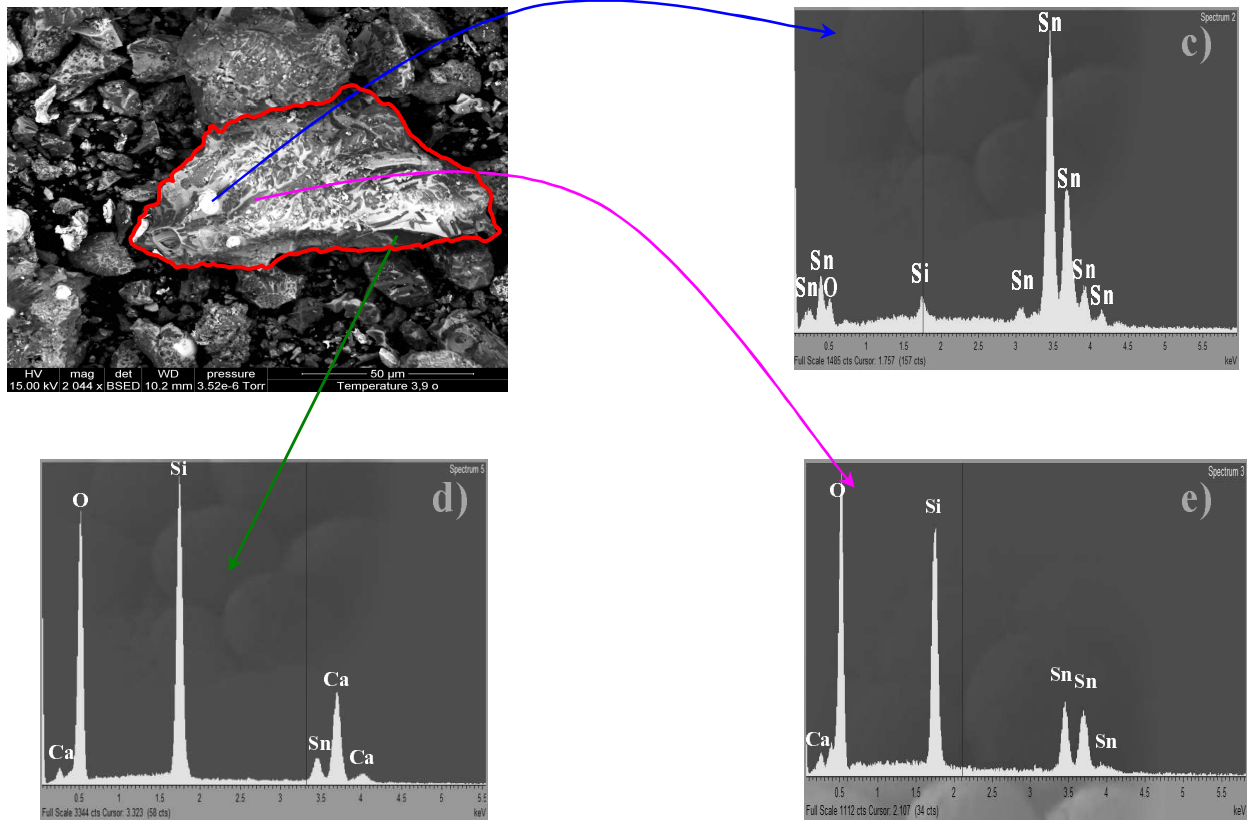


FIGURE 3.15. Image MEB du composite ‘‘Sn-0,4 CaSiO₃’’ et s spectres EDS obtenus à différents points de la particule.

Trois zones différentes ont été mises en évidence par le cliché de microscopie électronique à balayage. Dans la zone blanche l’étain est majoritaire (spectre c), la zone grise correspond à la zone riche en éléments de la matrice : Ca, Si et O (spectre d). Entre les deux se trouve une zone claire riche en éléments : Sn, Si et O (spectre e). Les évolutions en pourcentages atomiques des différents éléments par rapport aux points analysés sont reportées dans le tableau 3.17.

Eléments	% atomiques		
	Spectre c	Spectre d	Spectre e
Sn	87,60	9,28	21,16
Ca	0,64	11,55	4,31
Si	1,30	20,65	15,76
O	10,46	58,52	58,77
Totale	100,00	100,00	100,00

TABLEAU 3.17. Comparaison entre les pourcentages atomiques des différents éléments estimés par l’analyse élémentaire (EDS).

D.3. Représentation schématique du composite

Cette analyse issue des études menées par spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn (émission et transmission) et EDS nous a permis de montrer que :

◇ l'étain β est majoritaire au cœur du matériau et que les espèces silicates, 0,1 silicate Sn^{II} amorphe et 0,05 CaSnSiO_5 se situent en surface des particules d'étain.

◇ les particules secondaires observées résultent d'un assemblage d'étain β et de matrice CaSiO_3 par l'intermédiaire des deux espèces silicates d'étain et de SiO_2 .

Il ne s'agit pas d'un véritable enrobage puisque l'étain apparaît en surface de ces particules mais plutôt d'un accrochage d'étain encastré dans la matrice. Nous avons tenté une représentation schématique (figure 3.16).

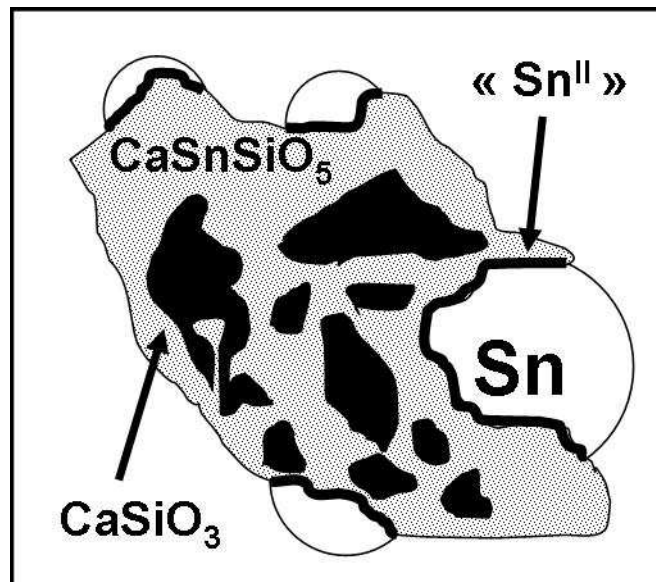


FIGURE 3.16. Schéma du modèle du composite "Sn-0,4 CaSiO_3 ".

*Chapitre IV : Comportement électrochimique et influence de la
matrice de dispersion*

Introduction	
A.	Comportement électrochimique des différents composants 125
A 1.	Le carbone..... 126
A 2.	L'étain β 127
A 3.	Les oxydes 128
A.3.1.	β -CaSiO ₃ et SiO ₂ 128
A.3.2.	CaSnSiO ₅ 129
A.4.	Etude détaillée du cycle électrochimique de la malayaite 131
A.4.1.	Diffraction des rayons X 131
A.4.2.	Spectrométrie Mössbauer ¹¹⁹ Sn 133
A.4.3.	Interprétation des données 136
A.4.4.	Proposition d'un mécanisme 138
B.	Comportement électrochimique du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" 139
B 1.	Comportement en mode galvanostatique..... 139
B.1.1.	Description de la courbe 139
B.1.2.	Position des phénomènes observés 141
B.1.3.	Calcul des paramètres caractéristiques 142
B.1.4.	Influence du régime (C/10 et C/30)..... 144
B.2.	Identification des équilibres - Etude en mode potentiostatique 145
B.2.1.	Principe et condition d'enregistrement..... 145
B.2.2.	Description de la courbe 146
B.2.3.	Analyse des phénomènes observés 146
B.3.	Comportement en cyclage..... 148
B.3.1.	Tenue en cyclage en régime C/10 148
B.3.2.	Influence du mode de fonctionnement 149
B.3.3.	Influence du régime en mode galvanostatique..... 150
C.	Influence de la matrice de dispersion..... 153
C 1.	Nature des matrices 154
C 2.	Synthèse et caractérisation des composites 154
C 3.	Performances électrochimiques..... 156
D.	Conclusion 158

Introduction

Ce chapitre est consacré à l'étude des propriétés électrochimiques des matériaux composites Sn-silicates, synthétisés par dispersion de l'étain dans une matrice silicate.

Dans un premier temps nous analyserons le comportement du matériau composite de référence "Sn-0,4 CaSiO₃" synthétisé par dispersion de l'étain dans la matrice "SCSG3" issue du procédé sol-gel.

Afin d'interpréter les résultats nous étudierons d'abord le comportement des différents composants identifiés puis le comportement du matériau assemblé.

Pour cela nous avons choisi le mode galvanostatique le plus utilisé au cours de l'étude.

Le mode potentiostatique sera utilisé pour analyser les différentes réactions intermédiaires pouvant intervenir au cours du cyclage et pour identifier les équilibres mis en jeu.

La cyclabilité sera évaluée dans différentes conditions d'enregistrement, méthodes de mesure et régimes appliqués.

Compte tenu des conclusions relatives au composite de référence nous analyserons l'influence de la nature de la matrice de dispersion en introduisant du bore dans les silicates pour former deux matrices vitreuses Borosilicate et Borosilicate de sodium.

A. Comportement électrochimique des différents composants

La caractérisation du composite a montré la présence majoritaire de β -Sn, et de quelques pourcents des phases β -CaSiO₃ et CaSn^{IV}SiO₅, d'une interface amorphe d'étain (II) et de quelques traces de SiO₂.

Les mesures de potentiels en fonction de la quantité d'ions lithium mise en jeu, ont été réalisées dans des cellules expérimentales de type *Swagelok*TM, assemblées en boîte à gants sous atmosphère contrôlée d'argon. L'électrode de travail est constituée d'un mélange du matériau en question, du liant PTFE et de noir de carbone. La méthode de préparation et les proportions utilisées sont détaillées dans le chapitre II (§ C.2.3).

Nous avons étudié successivement l'additif carbone, l'étain β commercial utilisé dans la synthèse et les oxydes β -CaSiO₃, CaSn^{IV}SiO₅ et SiO₂. Le composé d'étain (II) n'a pas été étudié

par manque de données sur sa composition exacte mais son comportement peut être rapproché de celui des verres silicates d'étain (II).

A.1. Le carbone

La courbe de cyclage d'une électrode constituée du carbone servant d'additif a été enregistrée en régime C/4 (réaction d'un lithium en 4 heures) sur une fenêtre de potentiel comprise entre 0 V et 0,8 V vs Li^+/Li , afin d'étudier l'effet de l'addition de noir de carbone dans le mélange constituant l'électrode (figure 4.1)

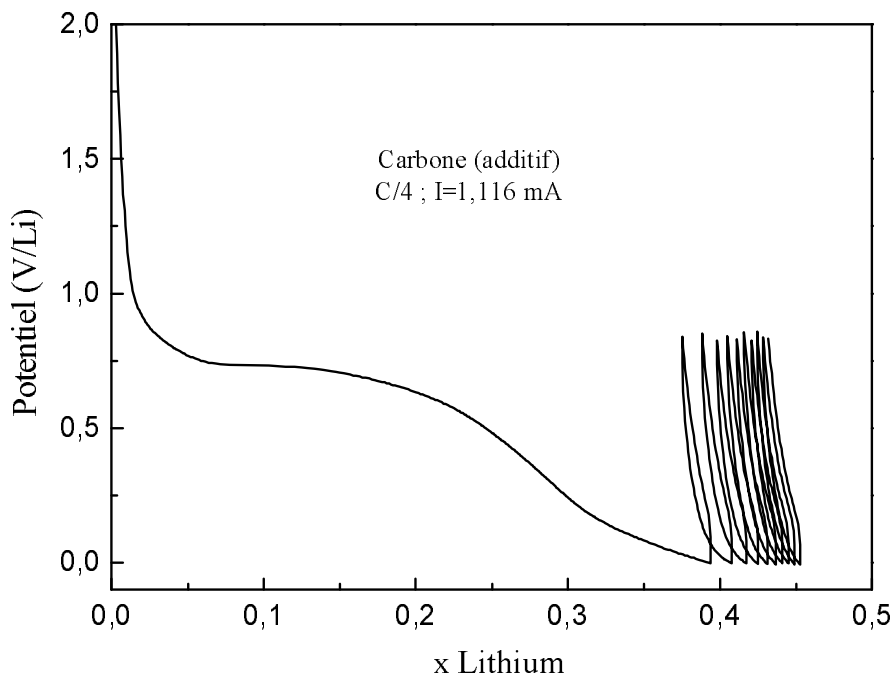


FIGURE 4.1. Cycles de décharge et de charge du carbone en mode galvanostatique à C/4.

Au cours de la décharge, le plateau irréversible observé à 0,73 V vs Li^+/Li sur 0,2 lithium correspond à la décomposition de l'électrolyte qui forme une couche de passivation (SEI) sur les particules de carbone [181].

Contrairement au graphite ce carbone ne cycle pas dans les conditions utilisées et ne contribuera donc qu'à la perte au premier cycle, la SEI formée à ce niveau est stable.

A.2. L'étain β

L'étude de l'étain β commercial a été réalisée en régime C/10 sur une fenêtre de potentiel comprise entre 0,01 V et 1,2 V vs Li^+/Li . La figure 4.2 présente les premiers cycles de décharge et de charge de l'étain β . Sur cette figure nous avons ajouté, pour comparaison, le cyclage galvanostatique du composite "Sn-0,4 CaSiO_3 " enregistré dans les mêmes conditions que celles utilisées pour β -Sn.

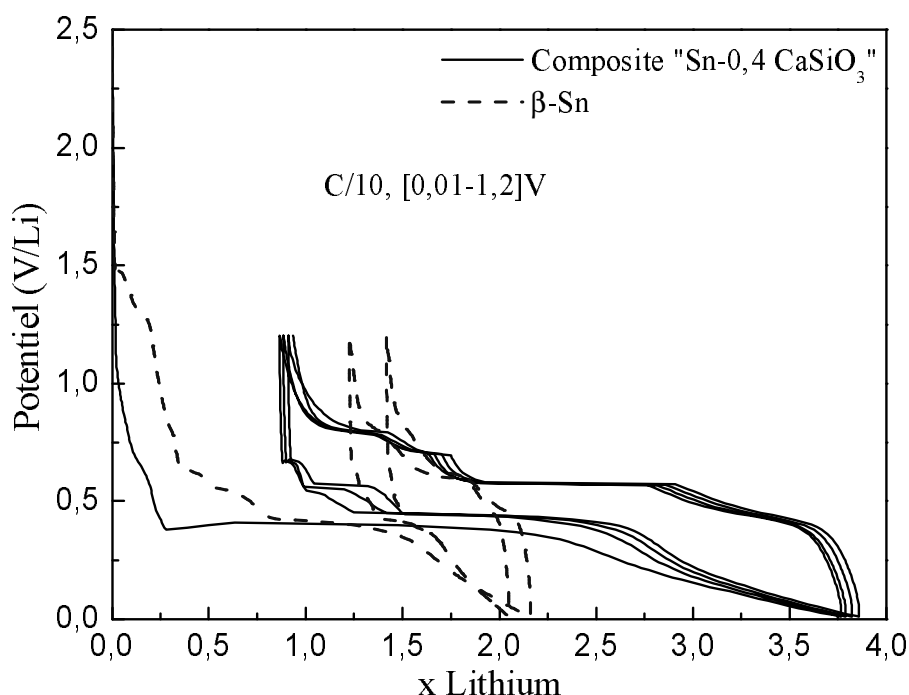


FIGURE 4.2. Cycles de décharge et de charge de β -Sn pur et du composite "Sn-0,4 CaSiO_3 " en mode galvanostatique à C/10.

L'étude de la réaction de β -Sn avec les ions lithium montre que la capacité spécifique obtenue en première décharge est de $488,1 \text{ mAh.g}^{-1}$, (elle correspond à la réaction de $2,16 \text{ Li}^+$ par mole de β -Sn), alors qu'en charge, la capacité restituée est beaucoup plus faible ($211,24 \text{ mAh.g}^{-1}$) et correspond à l'extraction de $0,94 \text{ Li}^+$ par mole de β -Sn. Cette grande perte au premier cycle s'accompagne d'une très mauvaise tenue en cyclage due aux changements volumiques qui se produisent au sein du matériau actif au cours des cycles charges/décharges [74,87]. Ces variations entraînent un rapide endommagement de l'électrode par perte de contact électrique et mécanique entre les particules. On remarque le net avantage du composite "Sn-0,4 CaSiO_3 " par rapport à l'étain isolé.

Un régime plus lent (C/50) permet une meilleure identification des phénomènes intervenant au cours de la décharge [182].

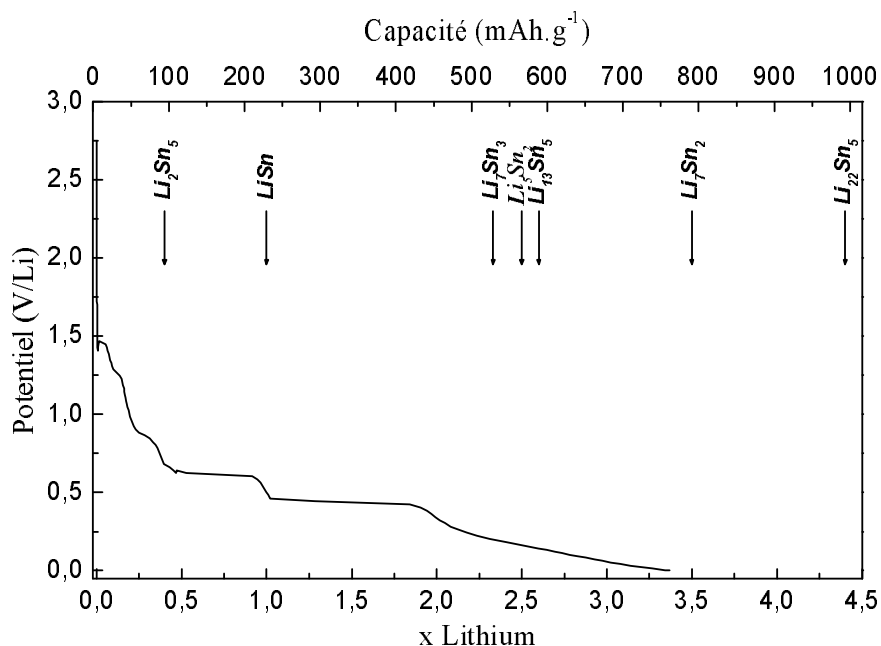


FIGURE 4.3. Cycles de décharge et de charge de β -Sn pur en mode galvanostatique à C/50 [182].

La figure 4.3 met en évidence trois paliers nettement marqués correspondant à la formation successive des alliages Li_2Sn_5 , LiSn et l'une des phases riches en lithium, Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 ou $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$. La fin de la décharge est caractérisée par une décroissance continue du potentiel.

A.3. Les oxydes

De façon générale les oxydes d'étain II et IV sont réduits par le lithium à des potentiels bien définis. Ainsi, le potentiel de réduction de SnO_2 (IV) est de 0,9 V vs Li^+/Li [103,104], alors que celui de SnO (II) est de 1,05 V vs Li^+/Li [105].

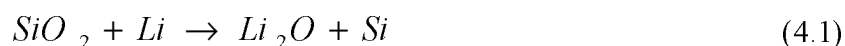
La réduction correspond à une réaction de conversion avec formation *in situ* de Sn^0 et d'oxyde de lithium Li_2O , ce dernier jouant le rôle de matrice de dispersion [183].

A.3.1. β -CaSiO₃ et SiO₂

Le comportement électrochimique des phases $\beta\text{-CaSiO}_3$ et SiO_2 a été étudié en régime C/10 (une mole de lithium réagit avec une mole du composé en 10 heures). La fenêtre de potentiel étudiée comprise entre 0,01 V et 1,2 V vs Li^+/Li est identique à celle qui sera utilisée pour l'étude du composite.

Les courbes relatives aux phases $\beta\text{-CaSiO}_3$, matrice de dispersion, et SiO_2 composé identifié après dispersion, sont relativement proches. Elles montrent la présence d'un palier irréversible à des potentiels de 0,83 V et 0,8 V vs Li^+/Li respectivement, attribués à la dégradation de l'électrolyte (SEI) (Figure 4.4). Ce palier correspond à la consommation irréversible de lithium.

Le palier est suivi d'une décroissance continue du potentiel totalement irréversible pour $\beta\text{-CaSiO}_3$. Pour SiO_2 la présence de paliers en recharge et en cyclage montre qu'une réaction de conversion de type :



s'est mise en place et que le cyclage s'effectue avec formation d'alliages Li_xSi . Cependant cette réaction reste très partielle.

Le nombre de lithium mis en jeu lors de la décharge complète est de l'ordre de 0,23 Li pour $\beta\text{-CaSiO}_3$ et de 0,26 Li pour SiO_2 . A la recharge, le nombre de lithium extrait est très faible (0,05 Li pour $\beta\text{-CaSiO}_3$ et 0,1 Li pour SiO_2). Ces résultats suggèrent une incidence inexistante ou très faible de ces deux composants sur la courbe électrochimique du composite, étant donné leur présence en faible concentration.

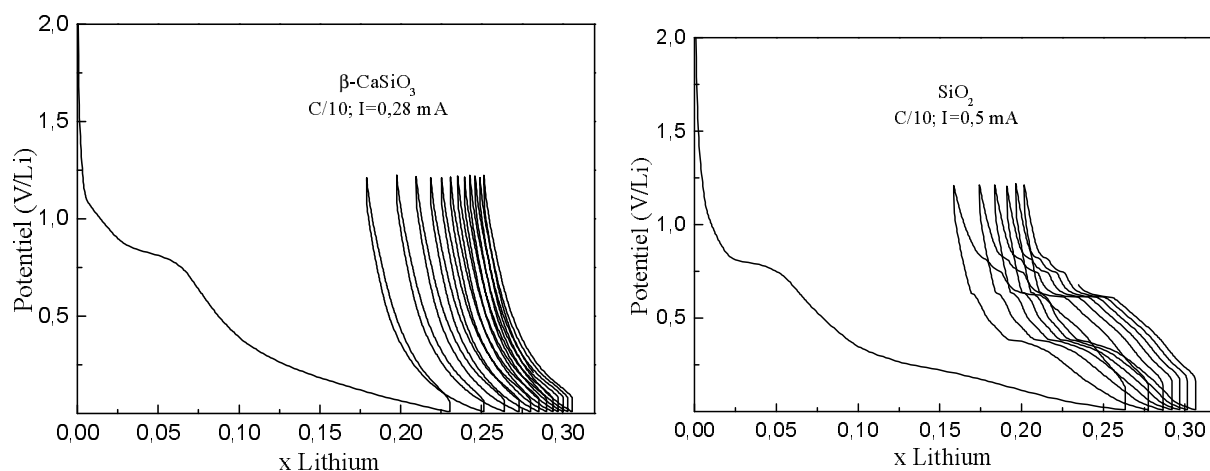


FIGURE 4.4. Cycles de décharge et de charge de la matrice $\beta\text{-CaSiO}_3$ et ceux de SiO_2 en mode galvanostatique à C/10.

A.3.2. CaSnSiO_5

Le cas de la malayaite CaSnSiO_5 est intéressant car son comportement électrochimique avec un seul plateau à bas potentiel est tout à fait inhabituel pour les oxydes.

La figure 4.5 représente la courbe décharge/charge de l'électrode CaSnSiO_5 en régime C/50. Les différents points analysés *ex situ* par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer de l'étain 119 sont portés sur la courbe de A à I.

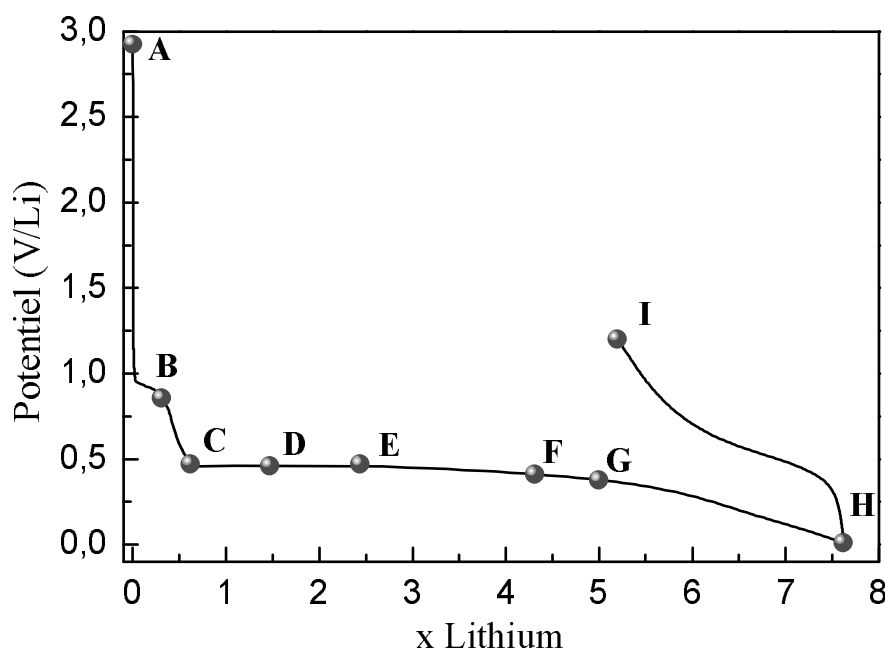
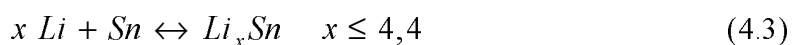
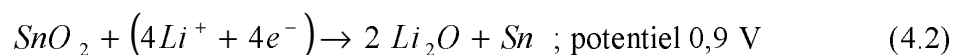


FIGURE 4.5. Courbe décharge/charge de l'électrode CaSnSiO_5 à C/50 entre 0,01 et 1,2 V vs Li^+/Li . Les compositions étudiées par la diffraction des rayons X et par la spectrométrie Mössbauer sont aussi indiquées par des cercles pleins.

De façon surprenante l'analyse de la première décharge de la courbe électrochimique effectuée à régime lent (C/50) sur l'électrode CaSnSiO_5 , montre un comportement électrochimique très semblable à celui de l'étain pur et pourtant le nombre de lithium très élevé (7,6 Li), est proche du taux de lithium (8,4 Li) nécessaire pour réduire un étain (IV) en étain métallique Sn^0 avec formation de la phase Li_2O , et de l'alliage lithium-étain riche en lithium selon des équations (4.2, 4.3) mises en évidence pour SnO_2 :



Cependant le processus mis en jeu pour CaSnSiO_5 est différent de celui des oxydes d'étain, type SnO_2 . En effet la très faible longueur du plateau de réduction à 0,9 V vs Li^+/Li (0,2Li) élimine la réaction de conversion de la malayaite qui nécessite quatre lithium (4.2) et la très

mauvaise réversibilité de la recharge (2,4Li extraits) semble éliminer la réaction (4.3) qui, habituellement, est de bonne réversibilité.

Pour comprendre ce mécanisme nous avons entrepris une étude détaillée *ex situ* par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer aux points de la courbe électrochimique indiqués sur la figure 4.5.

A.4. Etude détaillée du cycle électrochimique de la malayaite

A.4.1. Diffraction des rayons X

Pour l'analyse par diffraction des rayons X, les cellules *Swagelok* ont été stoppées aux potentiels définis précédemment. Les matériaux d'électrode sont sensibles à l'air, ils ont donc été récupérés dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Le produit d'électrode est alors étalé soigneusement sur une plaquette en métal (Fe, Ni) creusée, utilisée comme porte-échantillon. Un couvercle en polyéthylène téréphtalate, fixé par quatre vis et muni d'un joint plastique assure l'étanchéité du système.

La figure 4.6 montre l'évolution des diffractogrammes tout au long du premier cycle décharge/charge.

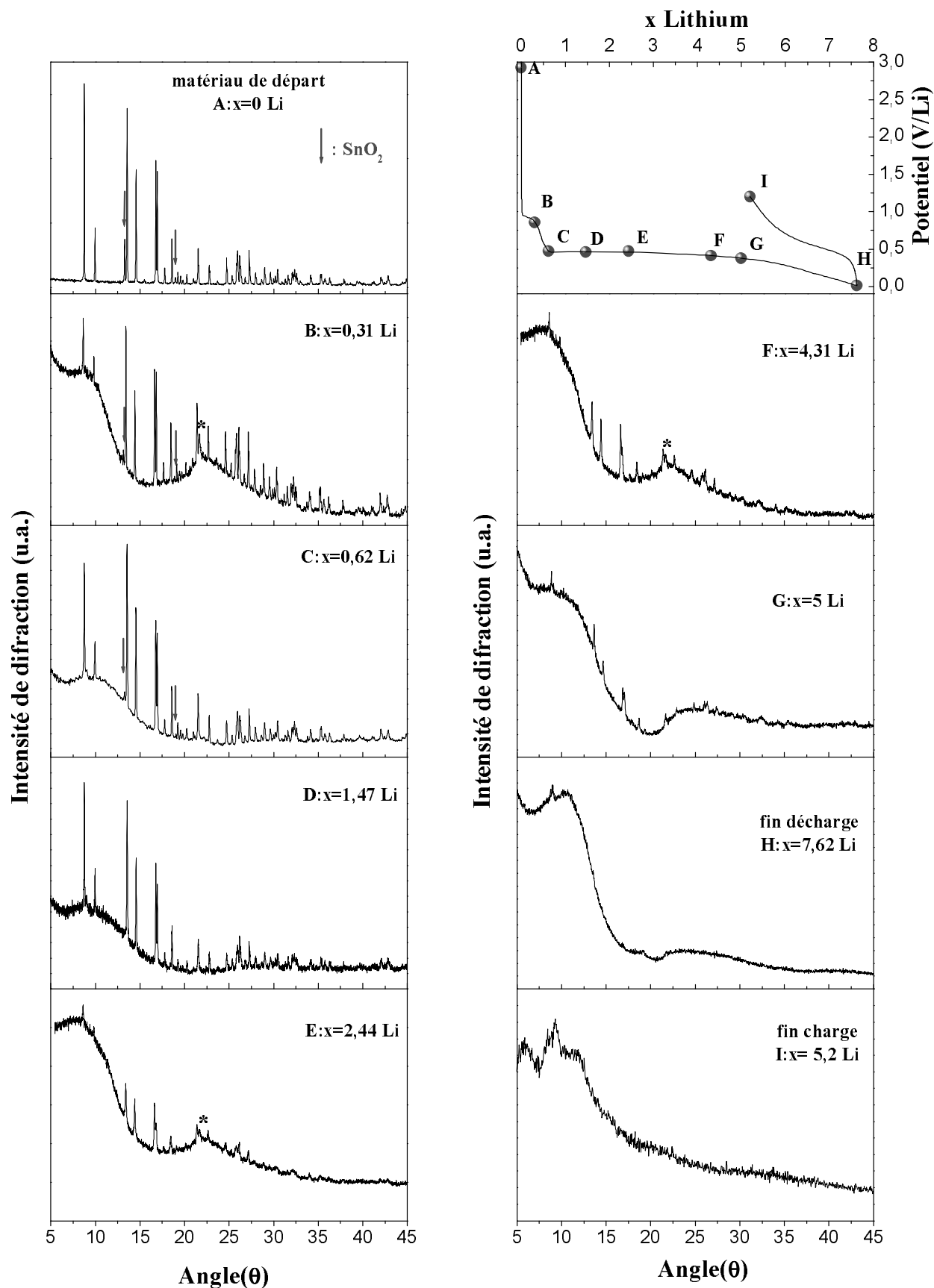


FIGURE 4.6. Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés ex situ sur la malayite CaSnSiO_5 à différents stades du premier cycle décharge/charge en régime C/50.

* Fe du porte-échantillon.

Le diffractogramme de rayons X du matériau de départ au point A ($x = 0$ Li) montre la présence d'un mélange de phases CaSnSiO_5 et SnO_2 .

L'introduction de lithium provoque l'apparition de larges bandes de diffusion dans le domaine 5° - 15° (en θ), générée par le couvercle en polyéthylène téréphtalate qui protège l'échantillon de l'air. Par ailleurs, l'évolution des diffractogrammes en fonction du taux de lithium mis en jeu au cours de la décharge peut être divisée en trois parties :

Dans le domaine $0 \leq x \leq 0,62$ Li (entre les points A et C), on constate la diminution très marquée de l'intensité du pic caractéristique de la phase SnO_2 qui disparaît après réaction de 0,62 Li.

Entre les points C ($x = 0,62$ Li) et G ($x = 5$ Li) correspondant aux deux extrémités du plateau situé à 0,47 V-0,38 V vs Li^+/Li , on constate une diminution progressive de l'intensité des pics caractéristiques de CaSnSiO_5 . Elle s'accompagne d'une amorphisation progressive du matériau.

En fin de décharge, au point H ($x = 7,62$ Li), la malayaite $\text{CaSn}^{\text{IV}}\text{SiO}_5$ a totalement disparue et l'amorphisation est totale.

A la recharge (échantillon I; $x = 5,2$ Li), le diffractogramme est toujours caractéristique d'un amorphe.

Le pic supplémentaire (*) correspondant au fer du porte-échantillon est observé dans le cas des échantillons B, E et F.

A.4.2. Spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn

La caractérisation Mössbauer a été réalisée sur les mêmes échantillons que ceux utilisés en DRX. Les échantillons ont été récupérés dans la boîte à gants, mélangés avec de la cellulose et introduits dans des porte-échantillons ronds en plomb, munis de fenêtres transparentes aux rayons γ , afin de prévenir toute oxydation accidentelle des espèces chimiques.

La figure 4.7 montre l'évolution des spectres Mössbauer tout au long du premier cycle décharge/charge, les paramètres hyperfins correspondants sont donnés dans le tableau 4.1.

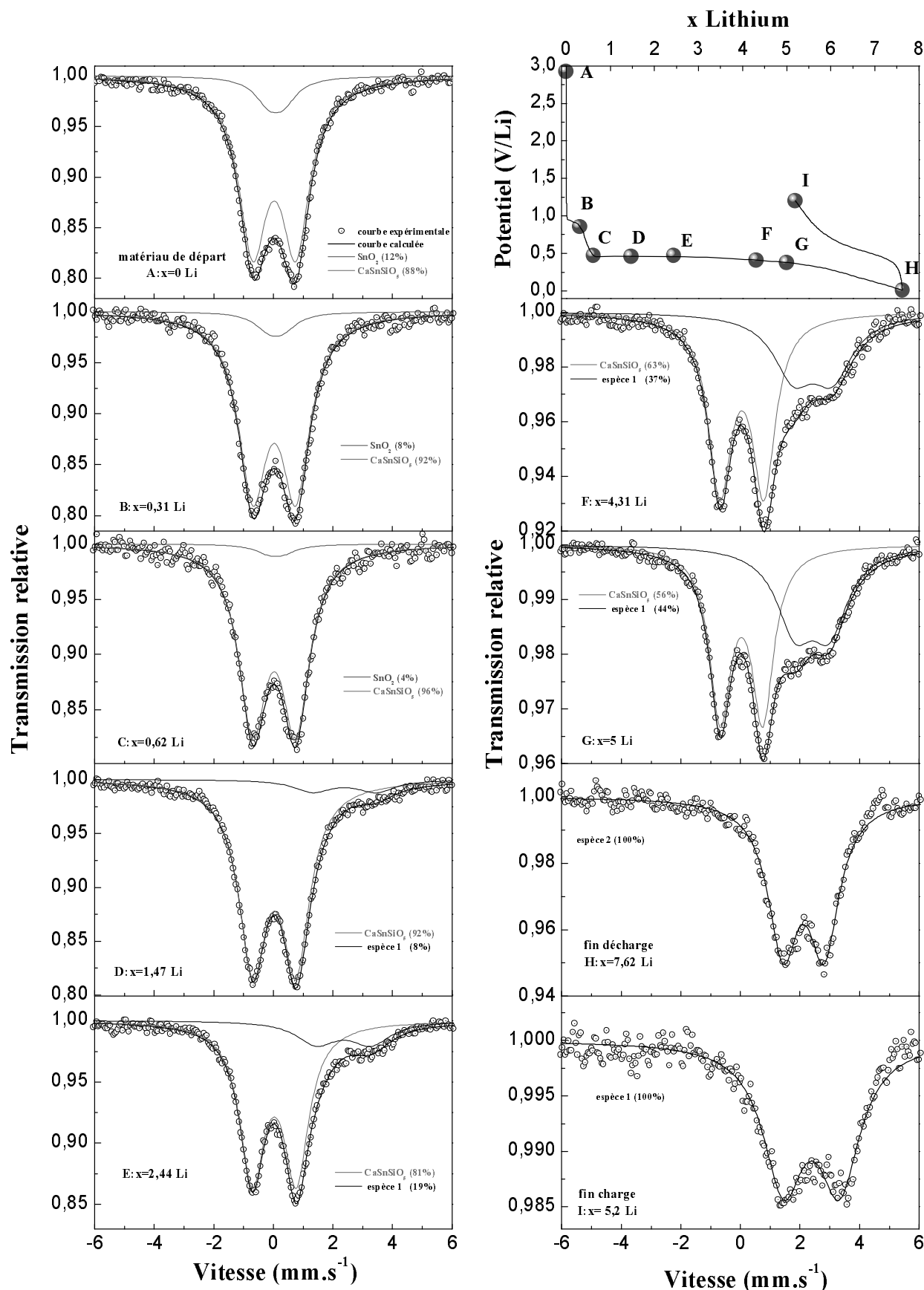


FIGURE 4.7. Spectres Mössbauer de ^{119}Sn à température ambiante pour les composés lithiés obtenus à différents stades du premier cycle décharge/charge en régime C/50.

Echantillon	Espèce	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)	2Γ (mm.s ⁻¹)	C.R. (%)	P.R. (%)	Abs.	χ^2
A (x=0 Li)	CaSnSiO ₅	-0,06 *	1,45 *	1,13 **	88	86	21	0,9
	SnO ₂	-0,01 *	0,49 *	1,13 **	12	14		
B (x=0,31 Li)	CaSnSiO ₅	-0,06 *	1,45 *	1,14 **	92	90	21	0,6
	SnO ₂	-0,01 *	0,49 *	1,14 **	8	10		
C (x=0,62 Li)	CaSnSiO ₅	-0,06 *	1,45 *	1,10 **	96	95	19	0,6
	SnO ₂	-0,01 *	0,49 *	1,10 **	4	5		
D (x=1,47 Li)	CaSnSiO ₅	-0,06 (1)	1,45 (1)	1,12 (1)	92		19	0,7
	Espèce 1	2,29 (7)	2,1 (1)	1,5 (1)	8			
E (x=2,44 Li)	CaSnSiO ₅	-0,07 (1)	1,48 (1)	1,01 (1)	81		15	0,6
	Espèce 1	2,26 (5)	1,83 (6)	1,6 (1)	19			
F (x=4,31 Li)	CaSnSiO ₅	-0,05 (1)	1,47 (1)	0,93 (1)	63		8	0,6
	Espèce 1	2,34 (3)	1,30 (4)	1,65 (8)	37			
G (x=5 Li)	CaSnSiO ₅	-0,05 (1)	1,43 (1)	0,88 (1)	56		4	0,6
	Espèce 1	2,32 (2)	1,15 (2)	1,51 (4)	44			
H (x=7,62 Li)	Espèce 2	2,02 (1)	1,38 (1)	1,23 (2)	100		6	0,6
I (x=5,2 Li)	Espèce 1	2,29 (2)	1,88 (3)	1,67 (5)	100		1,7	0,8

TABLEAU 4.1. Paramètres Mössbauer ¹¹⁹Sn des spectres enregistrés à température ambiante pour des électrodes CaSnSiO₅ à différents stades du premier cycle décharge/charge : (δ) déplacement isomérique par rapport à BaSnO₃, (Δ) éclatement quadripolaire, (2Γ) largeur de raie à mi-hauteur, (C.R.) contribution relative (valeurs non corrigées), (P.R.) proportion réelle, (Abs.) absorption et (χ^2) contrôle de la qualité des affinements. * valeurs imposées, ** valeurs contraintes à être égales.

Quand cela a été possible l'évaluation de la proportion réelle de chaque espèce a été déterminée en utilisant les facteurs Lamb-Mössbauer connus ou déterminés dans ce travail : $f(\text{CaSnSiO}_5) = 0,71$; $f(\text{SnO}_2) = 0,56$ [179].

Dans le domaine $0 \leq x \leq 0,62$ Li, les spectres Mössbauer des échantillons A, B et C montrent la présence de deux doublets non résolus dans la gamme de valeurs de l'étain IV. Ils correspondent à 86% de malayaite CaSnSiO₅ avec un éclatement quadripolaire (Δ) important et à 14% d'oxyde SnO₂ avec un éclatement quadripolaire (Δ) plus faible.

Au point D, en accord avec la diffraction des rayons X, le spectre caractéristique de SnO₂ a disparu complètement. Le premier palier à 0,9 V vs Li⁺/Li reflète la réduction des

14% d'oxyde SnO_2 en accord avec la bibliographie [99,102]. A cette réduction peut s'ajouter la formation de la couche de passivation (SEI).

Jusqu'au point C l'augmentation de la proportion relative de CaSnSiO_5 est due à la formation de Sn^0 , de faible facteur (f), à partir de SnO_2 . La proportion diminue ensuite régulièrement du point D au point G et disparaît totalement pour la composition H en accord avec les résultats observés en diffraction des rayons X.

A partir du point D on observe la formation d'une nouvelle espèce (notée espèce 1) dont la proportion augmente jusqu'au point G.

Au point H, fin de décharge, on trouve une nouvelle espèce 2 ($\delta=2,03 \text{ mm.s}^{-1}$; $\Delta=1,23 \text{ mm.s}^{-1}$) qui est sensiblement différente de l'espèce 1 et correspond à 2,6 lithium supplémentaires.

En fin de recharge, au point I, l'extraction de 2,4 Li provoque le retour à 100% d'espèce 1.

A.4.3. Interprétation des données

✧ Evolution des proportions des espèces :

Sur la figure 4.8 sont représentées l'évolution des proportions des différentes espèces de l'électrode " $0,86 \text{ CaSnSiO}_5-0,14 \text{ SnO}_2$ " en régime C/50. Ces proportions ont été corrigées pour les oxydes, de facteurs (f) connus. Nous avons superposé la courbe de la décharge électrochimique correspondante.

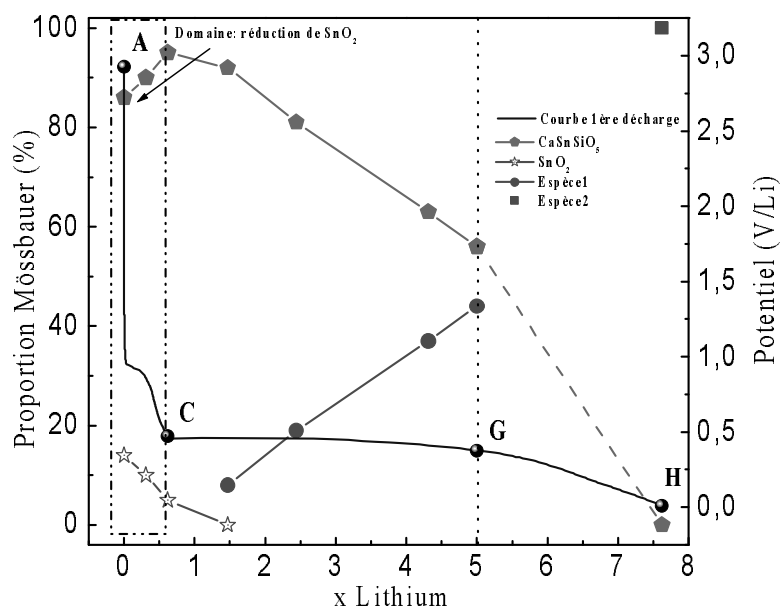
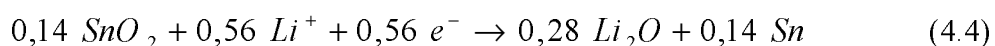


FIGURE 4.8. Evolution des proportions des espèces isolées par spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn au cours de la décharge. La courbe électrochimique de première décharge (C/50) a été superposée.

Le tracé illustré ci-dessus peut être séparé en trois domaines :

❖ Le premier domaine $0 \leq x \leq 0,62 \text{ Li}$, correspond à la réduction de SnO_2 associée au premier palier à 0,9 V vs Li^+/Li ; il met en évidence que la quantité de SnO_2 diminue rapidement et proportionnellement au nombre de lithium ayant réagi selon la réaction de conversion suivante :



La proportion de CaSnSiO_5 augmente artificiellement du fait du faible facteur (f) de Sn^0 par rapport à celui de SnO_2 .

Le nombre de lithium réagit (0,62 Li) est en accord avec la réaction de conversion (4.4) à laquelle il faut rajouter la formation de la couche de passivation (SEI) (0,62-0,56 = 0,06).

❖ Les deux derniers domaines $0,62 \leq x \leq 7,62 \text{ Li}$, correspondent à la formation des espèces 1 et 2. On constate une augmentation rapide de l'espèce 1 au détriment de CaSnSiO_5 jusqu'au point G (5 Li). Au point H nous sommes en présence de 100% d'espèce 2 et CaSnSiO_5 a totalement disparu.

Le point I, fin de recharge correspond à 100% de l'espèce 1 reformée par l'extraction de 2,4 Li.

❖ **Identification des espèces 1, 2 :**

Pour identifier les espèces 1 et 2 nous avons utilisé le modèle expérimental établi à l'aide des données Mössbauer du système Li-Sn [184] (figure 4.9).

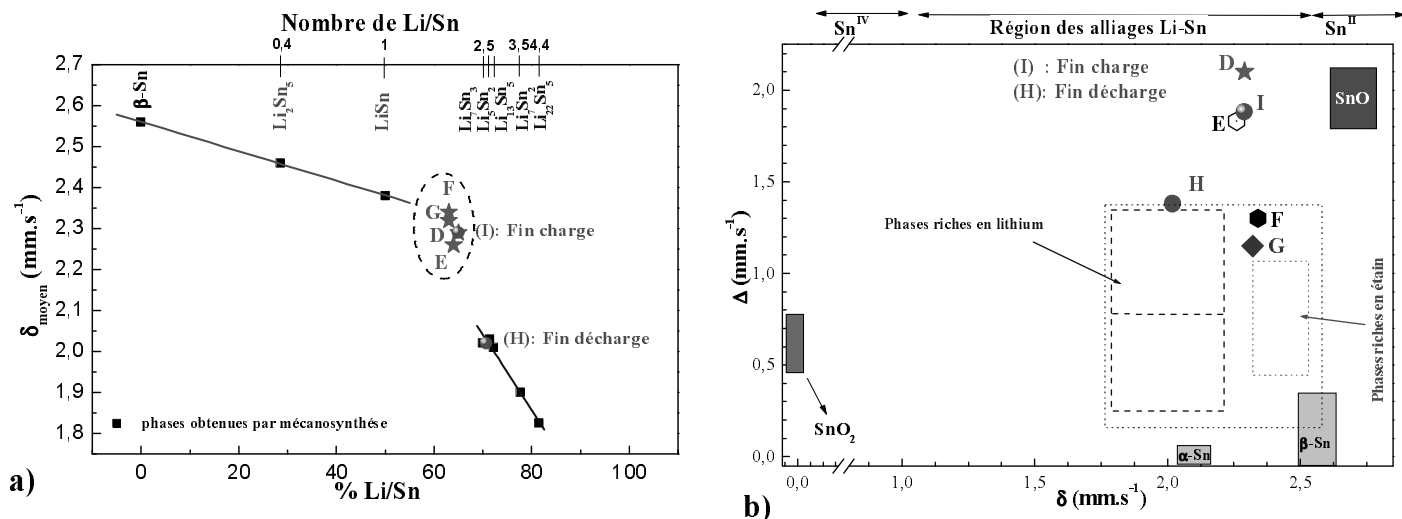


FIGURE 4.9. Modèle expérimental représentatif de l'évolution des paramètres Mössbauer pour les différents alliages Li_xSn.

Le diagramme (a) $\delta_{\text{moyen}} = f(\% \text{Li/Sn})$ permet de définir un domaine de composition pour un alliage Li_xSn formé à partir de son déplacement isomérique moyen δ_{moyen} mesuré en spectrométrie Mössbauer.

Le diagramme (b) $\Delta = f(\delta)$ permet d'attribuer le type structural de l'alliage à l'un des deux cas : lithium dans un réseau Sn-Sn ou étain dans un réseau Li-Li.

Sur le diagramme (a) l'espèce 1 (échantillons D, E, F, G, et I) se situe en fin de domaine des alliages riches en étain type LiSn et peut correspondre à un composé intermétallique, de structure en chaînes Sn-Sn interconnectées (LiSn, Ca_xSn ou ternaires).

L'espèce 2, de fin de décharge (H), se situe dans la zone des alliages riches en lithium, Li_xSn $2,33 \leq x \leq 2,6$ type Li₅Sn₂ basés sur un réseau Li-Li.

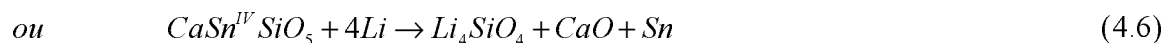
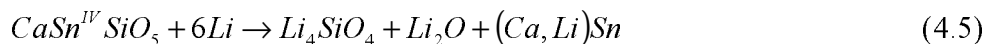
Pour les deux espèces les éclatements quadripolaires importants (diagramme b) peuvent rendre compte d'une distribution aléatoire des atomes Li et Ca d'une part et d'autre part de l'interaction alliage/matrice d'autant plus forte que la taille des particules diminue.

Le cyclage s'établit donc entre ces deux espèces ce qui explique les faibles performances du matériau.

A.4.4. Proposition d'un mécanisme

L'ensemble des données nous permet de proposer un type de mécanisme en deux étapes (mis à part les données concernant SnO₂ en impureté) :

Première étape, déplacement de l'étain avec formation d'un intermétallique (Ca, Li)Sn et d'un silicate riche en lithium. Le plus riche serait Li_4SiO_4 .



Cette représentation est schématique car les espèces formées sont amorphes et nous n'avons pas de méthode de caractérisation pour les silicates qui peuvent être en mélange plus ou moins complexe. Elle explique la forte consommation de lithium au premier cycle et la faible réversibilité de la réaction due à la stabilité du silicate de lithium.

La malayaite bien qu'en faible quantité dans le composite contribuera donc à la perte de capacité au premier cycle.

B. Comportement électrochimique du composite "Sn-0,4 CaSiO₃"

Comme nous l'avons montré précédemment le composite "Sn-0,4 CaSiO₃" résulte de l'assemblage des composants cristallisés β -CaSiO₃, β -Sn, par l'intermédiaire des composés CaSnSiO₅, SiO₂ et d'une phase amorphe Sn^{II} dans SiO₂.

Les études électrochimiques en mode galvanostatique (évolution du potentiel à courant fixé, $I = \text{cte}$), ont été réalisées sur le composite "Sn-0,4 CaSiO₃" pour un régime C/10 (une mole de lithium réagit avec une mole du matériau en 10 heures). La fenêtre de potentiel étudiée est 0,01-1,2 V vs Li⁺/Li. La courbe décharge/charge est donnée sur la figure 4.10. Le potentiel en circuit ouvert de l'électrode de travail est de l'ordre de 2,73 V vs Li⁺/Li.

B.1. Comportement en mode galvanostatique

B.1.1. Description de la courbe

Le mode galvanostatique permet d'analyser l'évolution du potentiel en fonction du nombre de lithium ayant réagi. La courbe électrochimique de la première décharge montre qu'après l'application d'un courant de réduction ($I_{red} = -0,14 \text{ mA}$) entre les deux bornes de la cellule *Swagelok*, le potentiel décroît de façon rapide jusqu'à la valeur 0,38 V vs Li⁺/Li, potentiel d'un large plateau qui débute à 0,28 Li. Cet unique plateau se stabilise entre 0,40 et

0,36 V vs Li^+/Li et s'étale sur 2 Li. L'existence d'un plateau est caractéristique d'un biphasage qui, à ce potentiel, correspond vraisemblablement à la formation d'un alliage Li_xSn . La décroissance du potentiel se poursuit ensuite jusqu'au 0,01 V vs Li^+/Li .

En courant positif ($I_{ox} = +0,14 \text{ mA}$), il se produit une oxydation des espèces formées en fin de décharge (Li_xSn), et le potentiel augmente de façon continue jusqu'à 0,57 V vs Li^+/Li . A partir de cette valeur de potentiel, la courbe de charge est marquée par la présence de trois plateaux à des potentiels distincts et successifs : 0,57 V ; 0,70 V et 0,79 V vs Li^+/Li .

La deuxième décharge met en évidence la présence des trois plateaux observés au cours de la charge à des potentiels légèrement décalés (0,66 V ; 0,54 V et 0,44 V vs Li^+/Li).

On constate que pour les cycles suivants l'évolution du potentiel reste identique, avec trois plateaux nettement marqués. Le cyclage s'effectue ensuite avec une bonne réversibilité et un comportement identique avec l'existence de trois plateaux bien distincts.

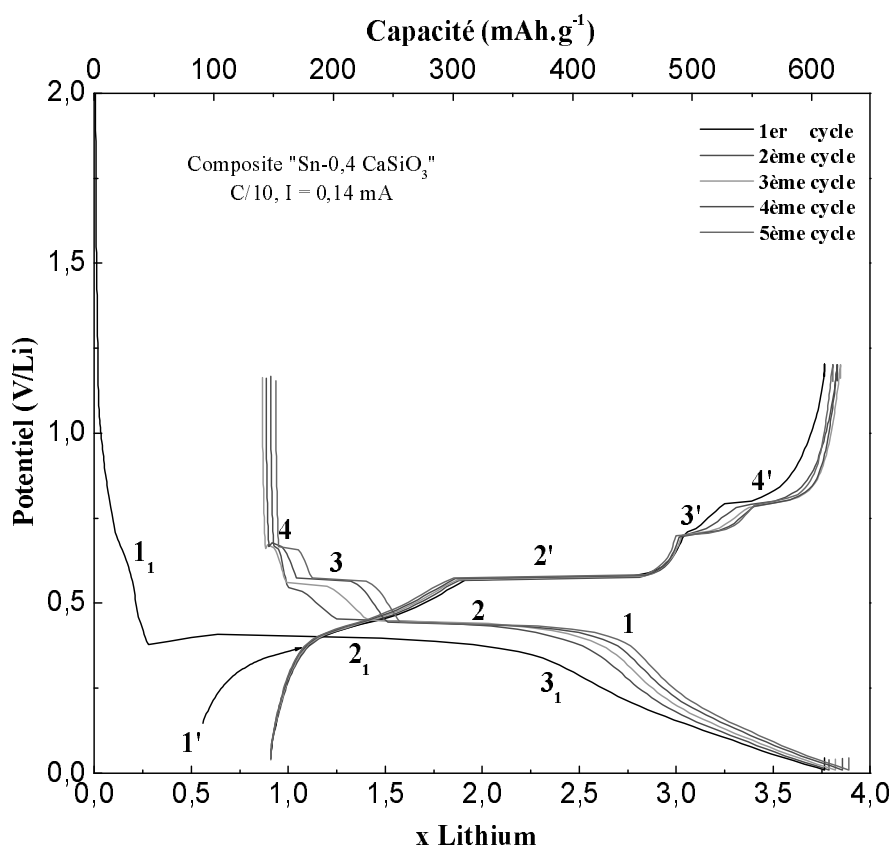


FIGURE 4.10. Cycles de décharge et de charge du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" en mode galvanostatique à C/10.

A partir de cette analyse on constate que la première décharge (un seul plateau) est différente du reste des demi cycles (trois plateaux). Cela traduit un mécanisme différent qui correspond à une restructuration du matériau de départ pendant la première décharge.

B.1.2. Position des phénomènes observés

Pour un calcul plus précis de la position de chaque plateau observé, nous avons tracé la dérivée de la courbe galvanostatique obtenue en régime C/10 afin d'évaluer la réversibilité de ces processus et la polarisation entre décharge et charge. La courbe dérivée ($-dx/dV = f(V)$) est représentée sur la figure 4.11.

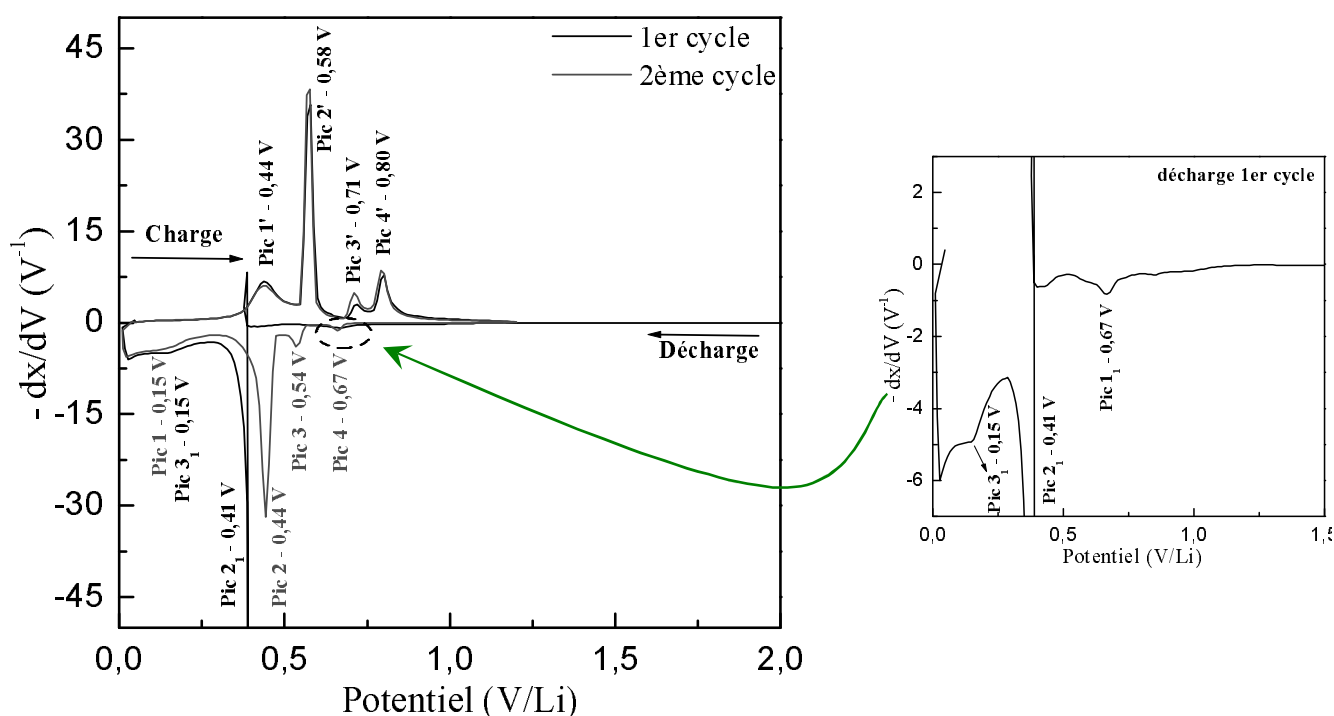


FIGURE 4.11. La courbe dérivée ($-dx/dV = f(V)$) du premier et du deuxième cycle du composite "Sn-0,4 CaSiO₃".

La courbe dérivée ($-dx/dV = f(V)$) de la première décharge montre que le plateau (2₁) correspond au pic (Pic2₁) de potentiel 0,44 V vs Li⁺/Li. Les changements de pentes 1₁ et 3₁ correspondant aux pics Pic1₁ et Pic3₁ et situés respectivement aux potentiels 0,67 V et 0,15 V vs Li⁺/Li, se situent dans les domaines de formation des alliages riches en étain (Li₂Sn₅) et riches en lithium.

Les trois plateaux observés à la deuxième décharge (2 ; 3 et 4) correspondent aux pics Pic2 ; Pic3 et Pic4 situés à 0,44 V ; 0,54 V et 0,67 V vs Li⁺/Li respectivement et le changement de pente 1 correspond au pic situé à 0,15 V vs Li⁺/Li (Pic1) bien identique à celui observé en première décharge.

A la recharge, l'étape d'oxydation des espèces formées en fin de décharge est composée de quatre phénomènes distincts et successifs.

Un processus associé à un pic large et moins intense à 0,44 V vs Li⁺/Li (Pic1') correspond au changement de pente (1'). Les trois autres pics (Pic2' ; Pic3' et Pic3'') situés aux potentiels 0,58 V ; 0,71 V et 0,80 V Vs Li⁺/Li respectivement correspondent aux trois plateaux observés sur la courbe galvanostatique (2') ; (3') et (4').

A la deuxième recharge, ces phénomènes sont réversibles que ce soit au niveau de la forme du spectre, du nombre de lithium mis en jeu ou de la valeur des potentiels.

L'ensemble de cette analyse, met en évidence que la première décharge du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" correspond à une étape de réorganisation interne du matériau d'électrode, et que les processus observés pour les pics (Pic1 ; Pic2 ; Pic3 et Pic4) et les pics (Pic1' ; Pic2' ; Pic3' et Pic4') respectivement au cours des cycles décharge/charge peuvent être attribués à la réaction du lithium avec β-Sn pour former des alliages Li_xSn. Les différentes valeurs de potentiels des processus observés en première recharge et au deuxième cycle de la courbe dérivée ($-dx/dV = f(V)$) sont regroupées dans le tableau 4.2.

	Valeur du potentiel (V)			
	Pic 1	Pic 2	Pic 3	Pic 4
1er recharge (')	0,44	0,58	0,71	0,80
2ème décharge	0,15	0,44	0,54	0,67
2ème recharge (')	0,44	0,58	0,71	0,80

TABLEAU 4.2. Valeurs de potentiels des différents processus observés sur la courbe de la dérivée ($-dx/dV = f(V)$).

B.1.3. Calcul des paramètres caractéristiques

✧ Capacité et perte au premier cycle

La capacité spécifique est calculée à partir de la relation :

$$C = \frac{26,8 \cdot \Delta x}{M} \times 1000 \quad (2.6)$$

Elle est exprimée par rapport à la masse totale du matériau composite (matériaux actif et inactif) en $mAh.g^{-1}$ et du nombre d'électrons mis en jeu.

M (g.mol⁻¹) : masse molaire du matériau actif ;

Δx : nombre d'électrons échangés par mole de matériau actif.

Le cyclage du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" (5ème cycle) s'effectue entre 0,9 et 3,9 Li ce qui correspond à une capacité de 487 mAh.g⁻¹.

Le nombre de lithium consommé lors de la première décharge est de 3,77 Li ce qui correspond à une capacité spécifique de 612 mAh.g⁻¹. En revanche, 24 % de cette capacité se perd lors du premier cycle, elle est environ de 146 mAh.g⁻¹. La capacité irréversible au premier cycle peut être attribuée à la réduction de l'interface amorphe (Sn^{II}/SiO₂) et à la dégradation de l'électrolyte pour former la couche de passivation (SEI).

✧ Polarisation

La polarisation est déterminée par la différence entre les sommets des pics des courbes dérivées.

La polarisation entre la première charge et la deuxième décharge a été calculée à partir des pics Pic2' et Pic2 les plus intenses, elle est de 140 mV. On note des polarisations de 170 et de 130 mV qui ont été déterminées à partir de l'écart des pics Pic3' - Pic3 et Pic4' - Pic4 respectivement.

Un récapitulatif des performances électrochimiques du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" est présenté dans le tableau 4.3. Les caractéristiques de β -Sn cyclé dans les mêmes conditions sont mentionnées pour comparaison.

Electrode	C _{irréversible} (mAh.g ⁻¹)	C _{1ère décharge} (mAh.g ⁻¹)	Capacité en cyclage (mAh.g ⁻¹)		Polarisation (mV)
			C ₂	C ₄	
"Sn-0,4 CaSiO ₃ "	146(0,9 Li)	612(3,77 Li)	467(2.86 Li)	482(2.95 Li)	140(à 2 Li)
β -Sn	277(1,23 Li)	488(2,16 Li)	142(0,63 Li)	-	244(à 1,6 Li)

TABLEAU 4.3. Paramètres électrochimiques des électrodes ("Sn-0,4 CaSiO₃" et β -Sn pur) obtenus en mode galvanostatique pour un régime C/10.
C_{irréversible} : perte au premier cycle ; C_{1ère décharge} : capacité à la 1ère décharge ; C₂, C₄ : capacité à la 2ème et 4ème décharge.

L'ensemble des données électrochimiques indiquent que le composite "Sn-0,4 CaSiO₃" présente de bonnes performances en batterie lithium ion par rapport à β -Sn utilisé

seul ; il peut assurer une bonne cyclabilité avec une capacité supérieure à celle du graphite, utilisé actuellement dans les systèmes commerciaux.

La matrice β -CaSiO₃ et son aptitude à former des interfaces avec l'étain assure la dispersion de ce dernier et permet de conserver un bon contact électrique et mécanique au cours du cyclage.

B.1.4. Influence du régime (C/10 et C/30)

Après avoir identifié plus précisément les potentiels associés à chaque phénomène observé lors des réactions d'oxydoréduction, nous avons comparé les dérivées des premiers cycles galvanostatiques obtenus en régime C/10 et en régime C/30 (figure 4.12).

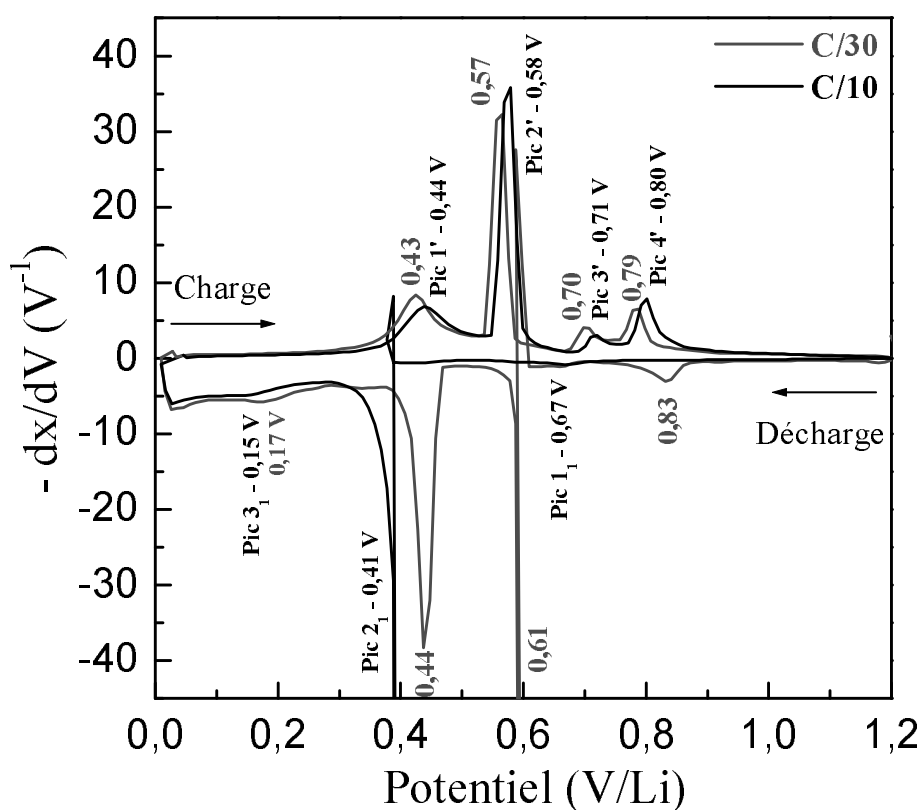


FIGURE 4.12. Superposition des courbes dérivées $-dx/dV = f(V)$ des premiers cycles galvanostatiques du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" obtenues à C/30 et à C/10

En régime C/10, la première réduction montre la présence de trois pics Pic₁ ; Pic₂ et Pic₃ situés à des potentiels de 0,67 V ; 0,41 V et 0,15 V vs Li⁺/Li respectivement alors qu'en régime C/30, on retrouve les trois principaux pics observés en régime C/10 avec un léger décalage (0,61 V ; 0,44 V et 0,17 V vs Li⁺/Li) et un pic supplémentaire large et peu intense

situé vers 0,83 V vs Li^+/Li qui peut correspondre à la formation de la couche de passivation (*SEI*). Cependant, le pic situé à 0,61 V vs Li^+/Li est nettement marqué et intense dans le cas du régime lent par rapport à son homologue observé en régime C/10 (Pic_{11} - 0,67 V vs Li^+/Li).

A la recharge, les deux régimes montrent la présence de quatre pics. Les pics obtenus en régime lent (régime C/30) sont détectés à 0,43 V ; 0,57 V ; 0,70 V et 0,79 V vs Li^+/Li , alors que ceux issus du régime C/10 sont détectés avec un décalage de +0,01 V vs Li^+/Li .

En régime C/30, la formation des alliages Li_xSn se produit dès la première décharge. Cela signifie que ce régime lent permet au matériau d'atteindre plus facilement l'équilibre thermodynamique à chaque instant de la réaction. Cette première étape de réduction joue un rôle clé qui conditionne le mécanisme de cyclage mis en place aux cycles suivants.

Une étude comparative des deux mécanismes sera détaillée dans le chapitre 5 par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer ^{119}Sn .

B.2. Identification des équilibres - Etude en mode potentiostatique

À fin de bien discerner les différentes étapes du premier cycle, nous avons réalisé des expériences de décharge/charge en mode potentiostatique (PITT, potentiostatic *Intermittent Titration Technique*).

B.2.1. Principe et condition d'enregistrement

Le cyclage en mode potentiostatique par la technique de titration intermittente par potentiomètre consiste à conserver une valeur constante de potentiel ($U = cte$) tant que le courant n'a pas atteint une valeur minimale (i_{min}). Cette méthode permet donc de mettre en évidence les réactions dans des conditions d'équilibre ou proches de l'équilibre.

Les tests électrochimiques ont été réalisés dans la cellule de laboratoire de type *Swagelok*TM, dans laquelle le matériau composite a été placé comme électrode positive. Ce dernier est constitué d'un mélange du matériau composite "Sn-0,4 CaSiO₃", PTFE et de noir de carbone. La méthode de préparation et les proportions utilisées sont détaillées dans le chapitre II (§ C.2.3), l'oxydoréduction a été testée potentiostatiquement à l'aide d'un système *MacPile (BioLogic)*. Le cyclage a été obtenu par palier de potentiel de 10 mV/h après une

relaxation du signal à circuit ouvert pendant 2 heures. La fenêtre de potentiel étudiée est comprise entre 0,01 V et 1,2 V vs Li^+/Li .

B.2.2. Description de la courbe

La figure 4.13 présente l'évolution du potentiel (V) et de l'intensité (mA) par rapport à la teneur en lithium au cours du premier cycle décharge/charge pour le composite "Sn-0,4 CaSiO_3 ".

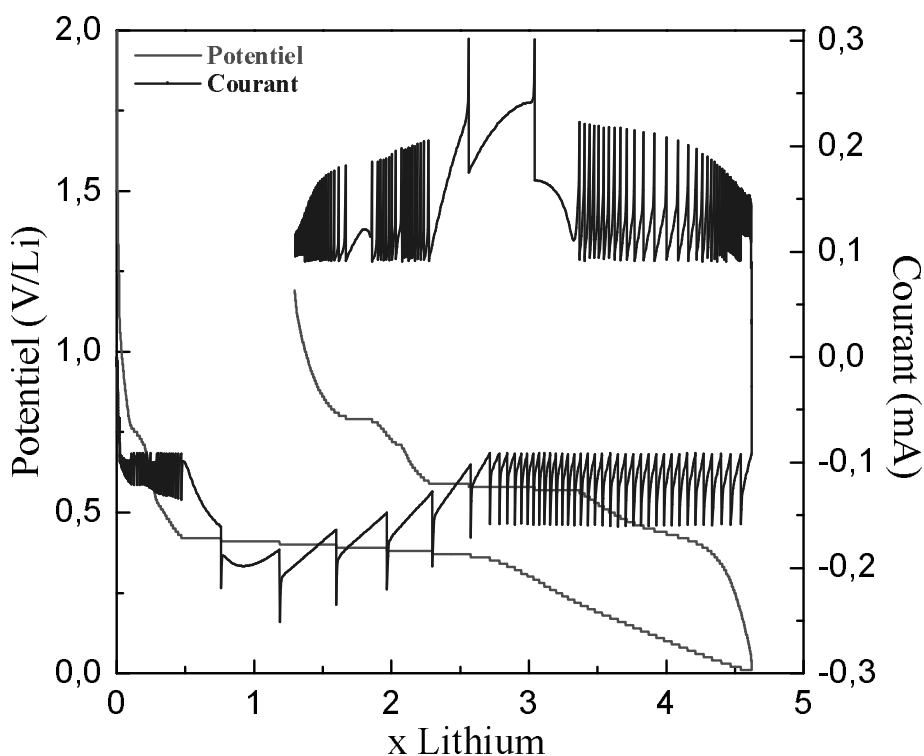


FIGURE 4.13. Courbe de titration potentiométrique du premier cycle décharge/charge du composite "Sn-0,4 CaSiO_3 ".

Dans ces conditions de cyclage, la première réduction est caractérisée par une décroissance progressive du potentiel jusqu'à 0,75 V vs Li^+/Li . Un épaulement à ce potentiel est attribué à la formation d'une couche de passivation. Le plateau situé à 0,41 V vs Li^+/Li sur 2,3 Li, est en forme de cloche dans la courbe intensité-composition, ce qui indique la présence d'un processus biphasé. A la recharge pour des courants positifs le même phénomène est observé à quatre reprises aux potentiels 0,44 V ; 0,58 V ; 0,71 V et 0,80 V vs Li^+/Li .

B.2.3. Analyse des phénomènes observés

Les courbes de décharge/charge du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" obtenues en mode potentiostatique cyclique intensité-potentiel sont présentées sur la figure 4.14.

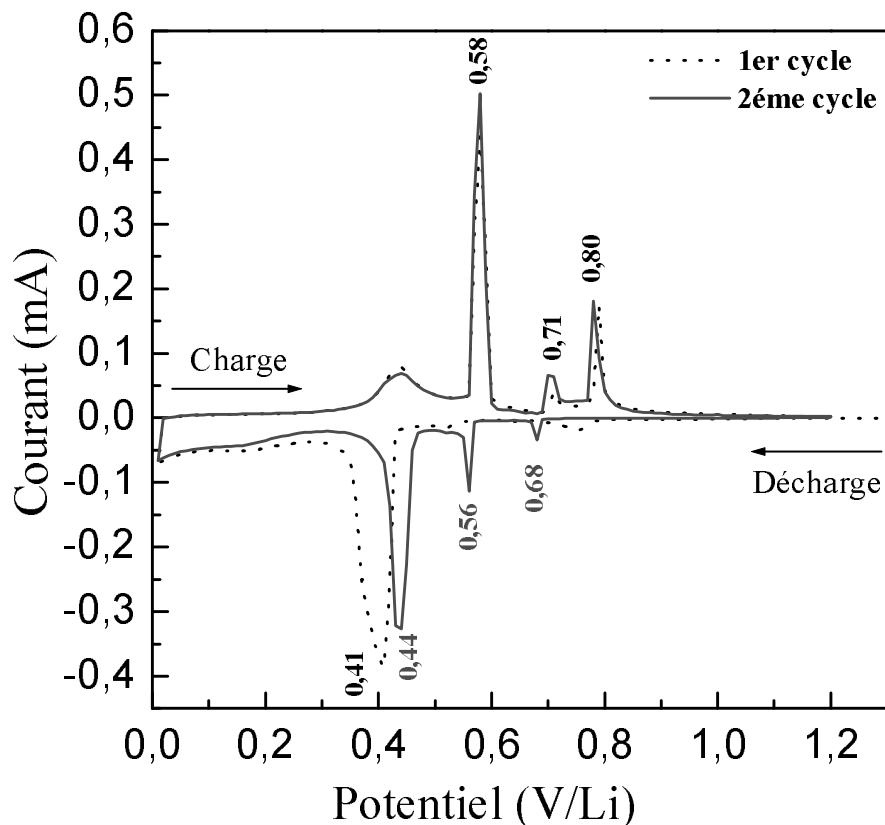
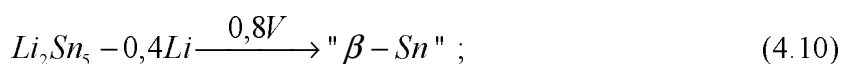
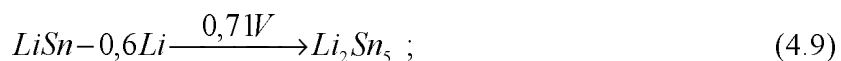
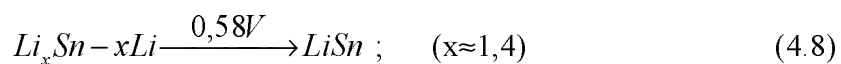


FIGURE 4.14. Tests de cyclage en mode potentiostatique du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" avec un régime par palier de 10 mV/h entre 0,01 et 1,2 V vs Li⁺/Li.

En première décharge, on observe un seul pic important à 0,41 V vs Li⁺/Li qui se situe à un potentiel pouvant correspondre à la formation des alliages riches en lithium de type Li₇Sn₃, Li₅Sn₂ et Li₁₃Sn₅.

A la recharge et au cours du cyclage, on observe trois pics réversibles avec une polarisation de 170 mV correspondant aux équilibres de formation des alliages lithium-étain :



En deuxième décharge deux nouveaux pics apparaissent respectivement à 0,68 V et 0,56 V vs Li⁺/Li. Ils se situent à des potentiels pouvant correspondre à la formation des alliages riches en étain Li₂Sn₅ et LiSn (figure 4.3).

Dans ces conditions les réactions mises en jeu sont plus proches du régime C/10 que du régime C/30, les conditions d'équilibre ne sont pas atteintes.

B.3. Comportement en cyclage

B.3.1. Tenue en cyclage en régime C/10

La capacité spécifique en réduction et en oxydation est calculée en fonction du nombre de lithium mis en jeu lors de chaque réaction en utilisant la relation (chapitre II, 2.6). L'efficacité coulombienne est calculée par le rapport des capacités spécifiques en oxydation (chargée) et en réduction (déchargée) (relation 4.8) :

$$E.C = \frac{C_{chargée}}{C_{déchargée}} \times 100 \quad (4.11)$$

E.C. : efficacité coulombienne (%) ;

C_{déchargée} : capacité à la 1ère décharge (mAh.g⁻¹);

C_{chargée} : capacité à la 1ère recharge (mAh.g⁻¹).

La rétention de la capacité spécifique au cours des cycles décharge/charge en mode galvanostatique en régime C/10 du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" a été étudiée sur les dix premiers cycles.

Les résultats sont rassemblés sur la figure 4.15.

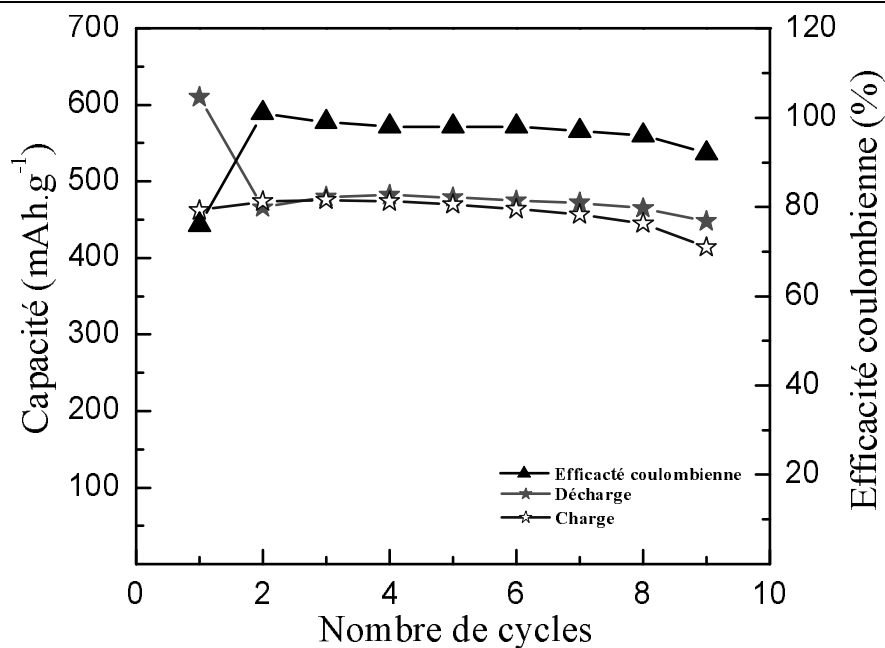


FIGURE 4.15. Evolution de la capacité avec le nombre de cycles du composite “Sn-0,4 CaSiO₃” en régime C/10.

Le matériau composite “Sn-0,4 CaSiO₃” montre une bonne réversibilité, une excellente cyclabilité sur 9 cycles avec une capacité spécifique réversible supérieure à 470 mAh.g⁻¹ et une efficacité coulombienne supérieure à 90 % lors des premiers cycles.

B.3.2. Influence du mode de fonctionnement

La figure 4.16 présente la comparaison de la tenue en cyclage du composite “Sn-0,4 CaSiO₃” en modes galvanostatique (C/10) et potentiostatique.

La capacité spécifique de la décharge est calculée de la même façon pour les deux modes d’enregistrement à partir du nombre de lithium consommé lors de la décharge de l’électrode.

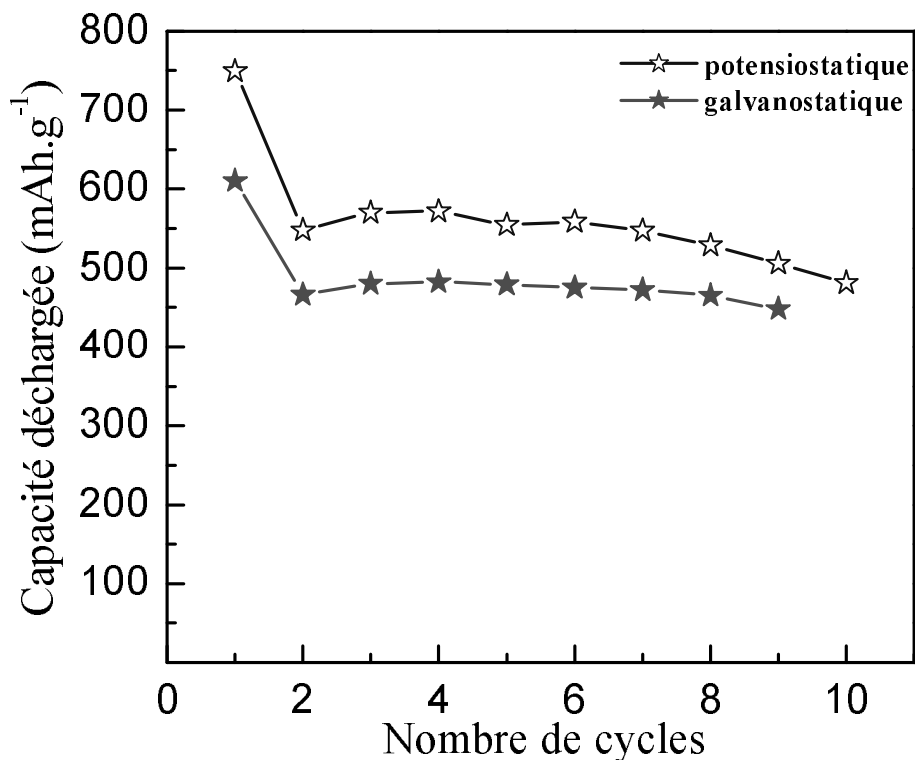


FIGURE 4.16. Evolution de la tenue en cyclage du composite “Sn-0,4 CaSiO₃” en modes galvanostatique (C/10) et potentiostatique.

En condition potentiostatique, une capacité spécifique de 750 mAh.g⁻¹ est obtenue en première décharge (correspondant à la consommation de 4,6 lithium), ce qui est supérieur à celle obtenue dans les conditions galvanostatiques en régime C/10 (612 mAh.g⁻¹).

B.3.3. Influence du régime en mode galvanostatique

Les performances électrochimiques obtenues en cyclage galvanostatique du composite “Sn-0,4 CaSiO₃” ont été étudiées pour différents régimes de cyclage, en allant du plus lent au plus rapide : C/30, C/10, C/5, C/2 et C (un régime C/n signifie que n heures sont nécessaires pour échanger un électron par mole de matériau actif). les courbes de cyclage galvanostatique décharge/charge sont représentées sur la figure 4.17.

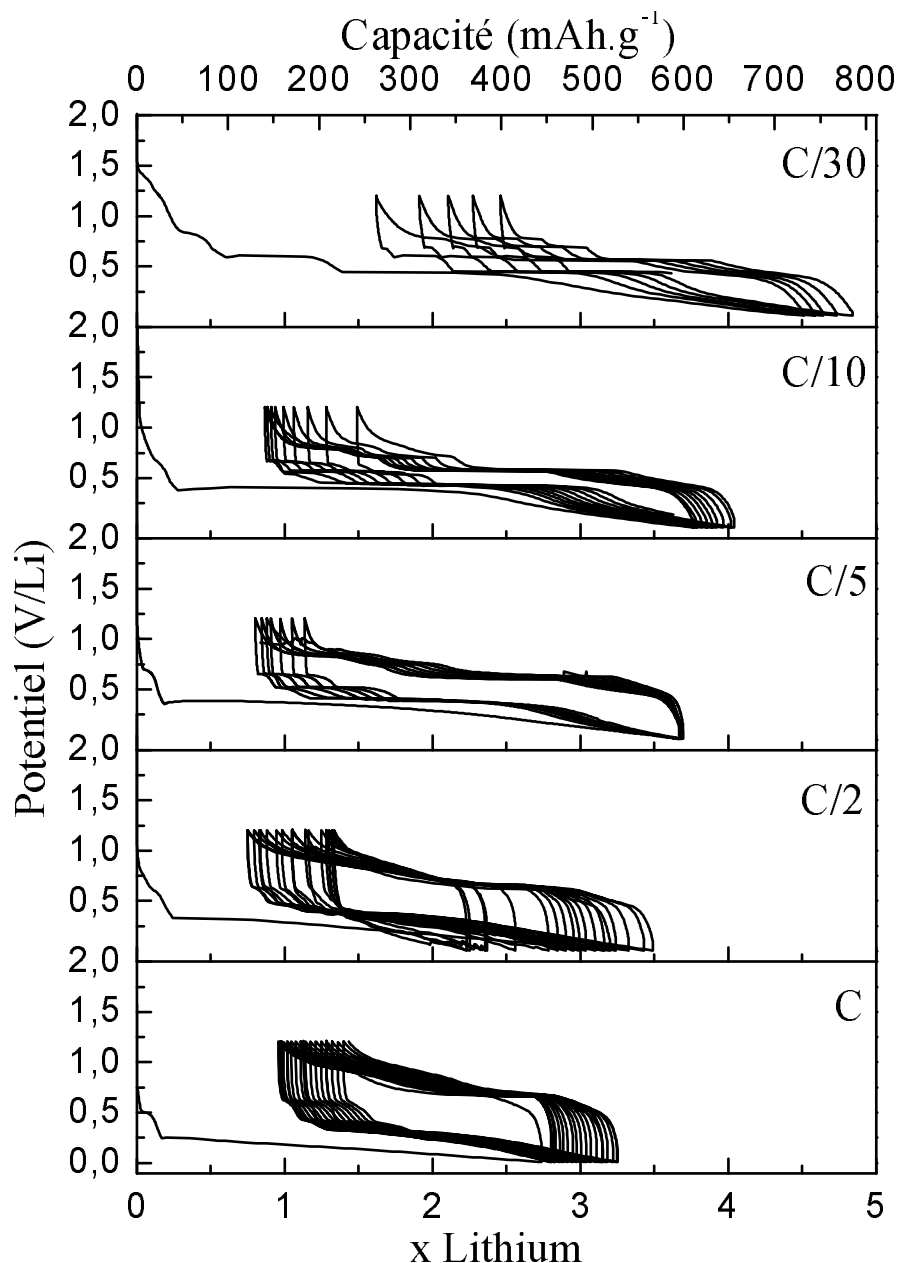


FIGURE 4.17. Tests de cyclage des batteries Swagelok utilisant le composite "Sn-0,4 CaSiO₃" comme matériau d'électrode positive en mode galvanostatique pour différents régimes (C/30, C/10, C/5, C/2 et C).

On constate une forte influence des conditions de cyclage sur les paramètres. Ainsi, pour un régime lent (C/30), le nombre de lithium mis en jeu lors de la première décharge est très important (4,5 Li) ce qui est traduit par une forte capacité spécifique au premier cycle de l'ordre de 730 mAh.g⁻¹. En revanche, 36 % (263 mAh.g⁻¹) de cette capacité se perd lors du premier cycle et celle-ci chute aux environs de 470 mAh.g⁻¹ au deuxième cycle. La perte en cyclage est constamment de l'ordre de 20 mAh.g⁻¹ par cycle.

On remarque que les plateaux correspondant à la formation des alliages Li_xSn apparaissent dès le début de la décharge ce qui montre que la restructuration passe par la

formation d'alliages riches en étain. Le mécanisme réactionnel mis en jeu lors de la restructuration au premier cycle est donc différent de celui observé précédemment en régime C/10.

A partir du régime C/10 le palier de restructuration s'établit avec formation d'un alliage riche en lithium

On constate que plus le régime décharge/charge est rapide, plus le nombre de lithium consommé est faible et plus les plateaux sont mal définis. En conséquence des capacités massiques plus faibles sont obtenues.

En régime rapide C, la capacité spécifique obtenue en première décharge est de 445 mAh.g⁻¹, ce qui correspond à la réaction de 2,74 lithium. A ce régime le plateau de restructuration se situe au potentiel le plus bas (0,25 V vs Li⁺/Li). Les mécanismes réactionnels mis en jeu, en particulier la restructuration en première décharge, sont fortement influencés par le courant imposé.

Les paramètres électrochimiques obtenus en mode galvanostatique selon le régime imposé sont regroupés dans le tableau 4.4.

Régime	C _{irreversible} (mAh.g ⁻¹)	C _{1ère décharge} (mAh.g ⁻¹)	Capacité en cyclage (mAh.g ⁻¹)		Polarisation (mV)
			C ₂ (mAh.g ⁻¹)	C ₅ (mAh.g ⁻¹)	
C/30	263(1,62 Li)	730(4,5 Li)	480(2,96 Li)	417(2,57 Li)	112 (à 2,6 Li)
C/10	146 (0,9 Li)	612(3,77 Li)	467(2,86 Li)	479(2,95 Li)	140 (à 2 Li)
C/5	143(0,88 Li)	599(3,69 Li)	454(2,8 Li)	438(2,7 Li)	231 (à 2 Li)
C/2	185(1,14 Li)	519(3,2 Li)	381(2,35 Li)	404(2,49 Li)	294 (à 2 Li)
C	208(1,28 Li)	445(2,74 Li)	303(1,87 Li)	363(2,24 Li)	415 (à 2 Li)

TABLEAU 4.4. Paramètres électrochimiques du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" obtenus en mode galvanostatique pour différents régimes.

C_{irreversible} : perte au premier cycle ; C_{1ère décharge} : capacité à la 1ère décharge ; C₂, C₅ : capacité à la 2ème et 5ème décharge.

La polarisation (mV) a été calculée à partir de l'écart entre les plateaux de décharge et de charge à une composition en lithium bien définie.

La plus faible perte au premier cycle est obtenue pour les régimes C/5 et C/10 de l'ordre de 144 mAh.g⁻¹.

La polarisation est d'autant plus grande que le régime est rapide (P_c ≈ 3 fois P_{C/10}).

En ce qui concerne la tenue en cyclage, les meilleurs résultats sont obtenus pour le régime C/10 avec une capacité spécifique de 479 mAh.g⁻¹ au cinquième cycle ce qui correspond à la réaction de 2,95 Li.

Nous avons tracé l'évolution des capacités en cyclage par rapport au nombre de cycles selon différentes vitesses de cyclage. La figure 4.18 présente les courbes capacité déchargée en fonction du nombre de cycles.

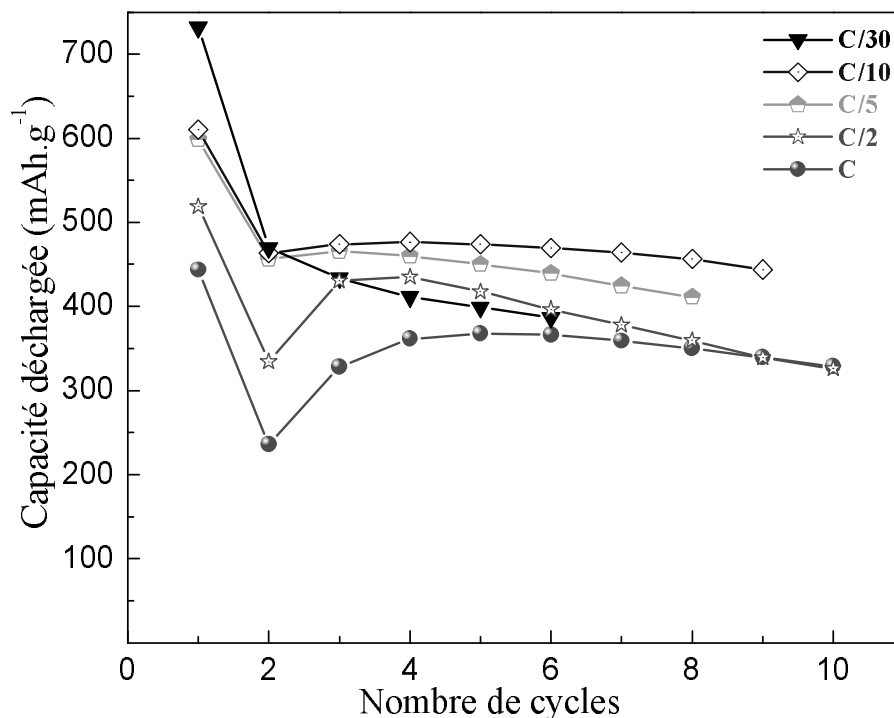


FIGURE 4.18. Evolution de la capacité de l'électrode 'Sn-0,4 CaSiO₃' par rapport au nombre de cycles selon le régime imposé.

La capacité spécifique de la décharge est calculée à partir du nombre de lithium mis en jeu lors de la décharge de l'électrode.

En résumé on constate que plus le régime est lent, plus la capacité spécifique de la première décharge est importante.

Pour les régimes les plus rapides de C à C/2, les capacités spécifiques obtenues sont assez faibles. Elles chutent dès la première décharge (hors équilibre) puis elles augmentent et se stabilisent à partir du quatrième cycle.

Pour les régimes C/5 et C/10, l'évolution de la capacité par rapport au nombre de cycles est très semblable, le cyclage s'est effectué avec de faibles pertes au premier cycle.

Enfin, en régime C/30, malgré une capacité en première décharge importante (730 mAh.g⁻¹), des performances médiocres en cyclage électrochimique ont été observées.

La première décharge est donc très importante au niveau de la réorganisation du matériau qui conditionne la dispersion de l'espèce active dans une matrice restructurée. Cette

restructuration influence fortement les performances, la perte au premier cycle, la capacité spécifique et la tenue en cyclage.

En régime trop rapide la restructuration est partielle et n'est totale qu'après quelques cycles.

En régime trop lent des équilibres stables se mettent en place et conduisent à une restructuration différente.

Dans les conditions actuelles le régime qui nous paraît le plus intéressant est un régime C/10.

C. Influence de la matrice de dispersion

Nous avons mis en évidence l'intérêt d'utiliser un matériau composite de l'étain "Sn-0,4 CaSiO₃" pour atteindre des capacités spécifiques élevées tout en minimisant les problèmes liés aux variations volumiques intervenant au cours de la formation réversible d'alliages Li_xSn. Nous avons souligné l'importance de la première décharge qui constitue une étape de structuration avant cyclage. Nous avons montré que la structure et la texture de la matrice de dispersion, de composition globale CaSiO₃, influent sur la nature des interfaces et jouent donc un rôle déterminant sur la force d'accrochage de l'étain à la matrice. Elles conditionnent ainsi la vitesse de coalescence des particules au cours des cycles.

Le régime électrochimique imposé au premier cycle est aussi un élément important pour la structuration et influe sur les performances en cyclage.

Compte tenu du rôle essentiel de la matrice de dispersion il était intéressant de faire varier sa nature en modifiant sa composition et sa structure.

C.1. Nature des matrices

Les matrices sélectionnées pour la mise en forme de nouveaux matériaux sont des verres borosilicates de composition B₂O₃-SiO₂ et B₂O₃-SiO₂-Na₂O. Il s'agit de matériaux

désordonnés plus ou moins conducteurs ioniques. Les matrices vitreuses ont été synthétisées par voie sol-gel.

C.2. Synthèse et caractérisation des composites

Nous avons synthétisé et testé deux nouveaux matériaux composites “Sn-0,4 [B₂O₃-SiO₂]” et “Sn-0,4 [B₂O₃-SiO₂-Na₂O]”.

Les conditions de synthèse de ces composites sont les mêmes que celles utilisées pour l’élaboration du composite de référence “Sn-0,4 CaSiO₃” c’est-à-dire un traitement thermique à 850°C pendant 7 heures sous atmosphère contrôlée (Ar).

Les diagrammes de diffraction des rayons X des composites “Sn-0,4 [B₂O₃-SiO₂]” et “Sn-0,4 [B₂O₃-SiO₂-Na₂O]” sont présentés sur la figure 4.19.

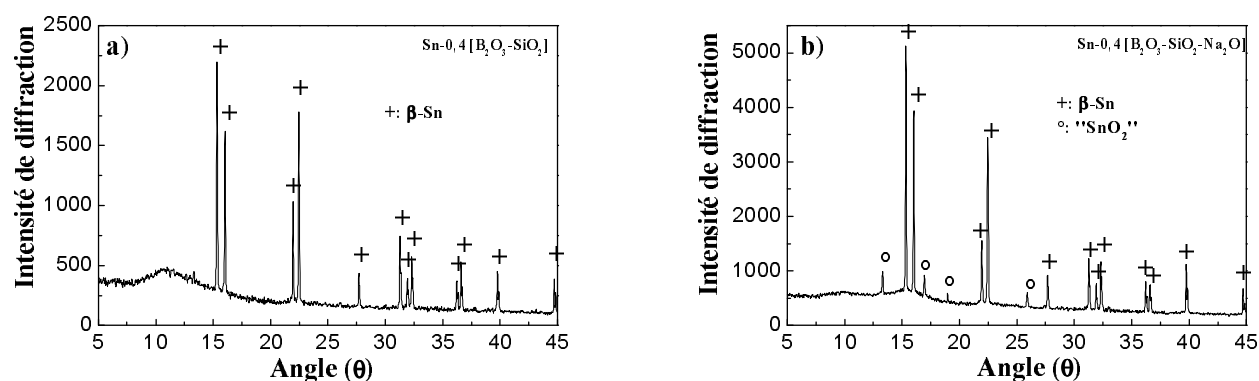


FIGURE 4.19. *Diffractogrammes de rayons X des composites a) “Sn-0,4 [B₂O₃-SiO₂]” et b) “Sn-0,4 [B₂O₃-SiO₂-Na₂O]”.*

Les diffractogrammes des composites “Sn-0,4 [B₂O₃-SiO₂]” (figure 4.19.a) et “Sn-0,4 [B₂O₃-SiO₂-Na₂O]” (figure 4.19.b) montrent la présence de raies caractéristiques de β-Sn et d’un halo de diffusion dans le domaine 10°-15° (en θ), lié probablement à la présence des matrices vitreuses de dispersion (B₂O₃-SiO₂ et B₂O₃-SiO₂-Na₂O) et/ou à la formation de l’interface amorphe. D’autre part, des raies supplémentaires ont été observées pour le composite à matrice borosilicate de sodium “Sn-0,4 [B₂O₃-SiO₂-Na₂O]”, caractéristiques de la formation d’un oxyde d’étain (IV) proche de SnO₂.

La spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn a été réalisée à température ambiante en mode transmission (figure 4.20). Les différents paramètres Mössbauer sont regroupés dans le tableau 4.5. Les déplacements isomériques δ sont donnés par rapport à BaSnO_3 .

Le spectre obtenu pour le composite “Sn-0,4 [$\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$]” (figure 4.20 a) a été décomposé en deux sous spectres correspondant à deux espèces différentes : un doublet non résolu en proportion majoritaire dans le domaine de l’étain au degré d’oxydation 0 (zéro) et un autre doublet situé dans le domaine de l’étain au degré d’oxydation II. Les paramètres Mössbauer de l’étain 0 ($\delta=2,51 \text{ mm.s}^{-1}$; $\Delta=0,22 \text{ mm.s}^{-1}$) sont ceux de l’étain β , en accord avec la diffraction X, et ceux de l’étain II appartiennent donc à la partie amorphe du matériau.

Le spectre expérimental de “Sn-0,4 [$\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$]” (figure 4.20 b) a été décomposé en trois sous spectres correspondant à trois espèces différentes d’étain : un premier en proportion majoritaire situé dans le domaine de l’étain au degré d’oxydation 0 (zéro) et deux autres doublets situés respectivement dans les domaines de l’étain aux degrés d’oxydation II et IV.

Les valeurs des paramètres Mössbauer de l’étain 0 obtenues pour le composite “Sn-0,4 [$\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$], sont comparables à celles obtenues pour “Sn-0,4 [$\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$]” et sont celles de $\beta\text{-Sn}$. Celles de l’étain II sont différentes et correspondent à la partie amorphe observée en diffraction des rayons X. Par ailleurs on observe une phase Sn^{IV} dont les paramètres sont légèrement différents de ceux de SnO_2 .

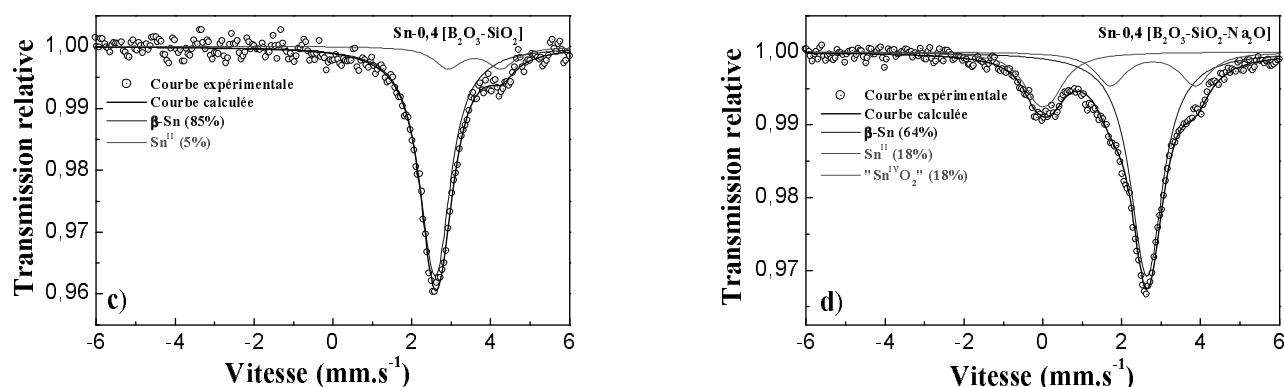


FIGURE 4.20. Spectres Mössbauer de ^{119}Sn enregistrés à température ambiante pour les composites a) “Sn-0,4 [$\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$]” et b) “Sn-0,4 [$\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$]”.

Composite	Site	δ (mm.s^{-1})	Δ (mm.s^{-1})	2Γ (mm.s^{-1})	C.R. (%)	Abs.	χ^2
-----------	------	------------------------------------	------------------------------------	-------------------------------------	-------------	------	----------

“Sn-0,4 [B ₂ O ₃ -SiO ₂]”	β-Sn	2,51 (3)	0,22 (5)	0,86 **	85	4	0,52
	Sn ^{II}	3,51 (8)	1,4 (1)	0,86 **	15		
“Sn-0,4 [B ₂ O ₃ -SiO ₂ -Na ₂ O]”	β-Sn	2,56 *	0,19 *	0,93 **	64	3	0,49
	Sn ^{II}	2,71 (3)	2,15 (4)	0,93 **	18		
	“Sn ^{IV} O ₂ ”	-0,06 (3)	0,38 (5)	0,93 **	18		

TABLEAU 4.5. Paramètres Mössbauer ¹¹⁹Sn des composites “Sn-0,4 [B₂O₃-SiO₂]” et “Sn-0,4 [B₂O₃-SiO₂-Na₂O]” obtenus en mode transmission : (δ) déplacement isomérique par rapport à BaSnO₃, (Δ) éclatement quadripolaire, (2Γ) largeur de raie à mi-hauteur, (C.R.) contribution relative (valeurs non corrigées), (Abs.) absorption et (χ²) contrôle de la qualité des affinements. * valeurs imposées, ** valeurs contraintes à être égales.

C.3. Performances électrochimiques

L’enregistrement des données électrochimiques a été réalisé sur les deux composites “Sn-0,4 [B₂O₃-SiO₂]” et “Sn-0,4 [B₂O₃-SiO₂-Na₂O]” en mode galvanostatique dans des cellules de laboratoire de type *Swagelok*.

Le comportement électrochimique des électrodes sur une fenêtre de potentiel comprise entre 0,01 et 1,2 V vs Li⁺/Li en régime C/10 en mode galvanostatique est présenté sur la figure 4.21.

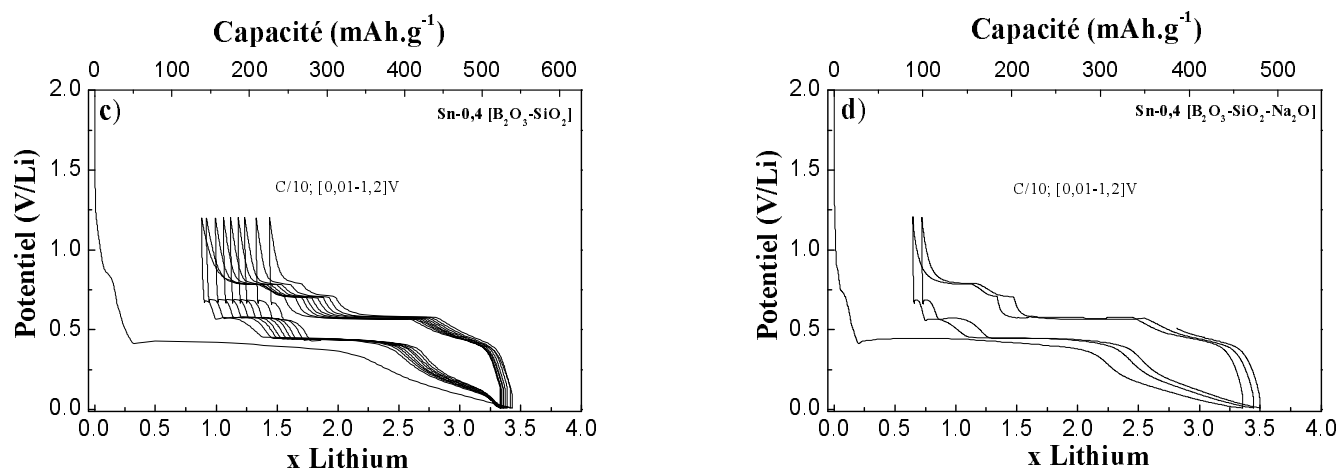


FIGURE 4.21. Courbes décharge/charge des électrodes en régime C/10 : a) “Sn-0,4 [B₂O₃-SiO₂]” et b) “Sn-0,4 [B₂O₃-SiO₂-Na₂O]”.

L'évolution du potentiel des électrodes "Sn-0,4 [B₂O₃-SiO₂]" et "Sn-0,4 [B₂O₃-SiO₂-Na₂O]" reste identique à celle observée pour l'électrode de référence "Sn-0,4 CaSiO₃", avec la présence d'un seul plateau nettement marqué en première décharge respectivement à 0,42 V et à 0,44 V vs Li⁺/Li.

Par la suite le cyclage s'effectue en faisant apparaître trois plateaux distincts caractéristiques de la formation des alliages Li_xSn.

Les paramètres électrochimiques obtenus en mode galvanostatique, selon la matrice de dispersion utilisée, sont regroupés dans le tableau 4.6.

Matrice	C _{irreversible} (mAh.g ⁻¹)	C _{1ère décharge} (mAh.g ⁻¹)	Capacité en cyclage (mAh.g ⁻¹)		Polarisation (mV)
			C ₂ (mAh.g ⁻¹)	C ₃ (mAh.g ⁻¹)	
CaSiO ₃	146(0,9 Li)	612(3,77 Li)	467(2,86 Li)	480(2,96 Li)	140 (à 2 Li)
B ₂ O ₃ -SiO ₂	138(0,88 Li)	539(3,43 Li)	389(2,48 Li)	383(2,44 Li)	130 (à 2 Li)
B ₂ O ₃ -SiO ₂ -Na ₂ O	89(0,65 Li)	459(3,35 Li)	384(2,8 Li)	381(2,78 Li)	140 (à 2 Li)

TABLEAU 4.6. Paramètres électrochimiques des composites obtenus en mode galvanostatique pour différentes matrices.

C_{irreversible} : perte au premier cycle ; C_{1ère décharge} : capacité à la 1ère décharge ; C₂, C₃ : capacité à la 2ème et 3ème décharge.

Dans le cas du composite "Sn-0,4 [B₂O₃-SiO₂-Na₂O]" la perte au premier cycle est faible, 89 mAh.g⁻¹ soit 19% de la capacité spécifique de la première décharge (459 mAh.g⁻¹ ; 3,35 Li). Cette amélioration peut être reliée à une augmentation de conductivité de la matrice.

Le nombre de lithium échangé est comparable mais les capacités spécifiques sont légèrement plus faibles à cause de l'augmentation de la masse molaire de la matrice B₂O₃-SiO₂-Na₂O (191,66 g.mol⁻¹) par rapport à celle de B₂O₃-SiO₂ (129,7 g.mol⁻¹). Pour palier cet inconvénient des dopages de la matrice (B₂O₃-SiO₂) en plus faible quantité de Na₂O sont envisageables, afin d'associer les qualités de la matrice (B₂O₃-SiO₂) qui permet d'obtenir une bonne tenue en cyclage, avec celles de la matrice (B₂O₃-SiO₂-Na₂O) qui permet de réduire la perte au premier cycle.

D. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la caractérisation électrochimique du composite de référence “Sn-0,4 CaSiO₃”. Afin de définir les éléments intervenant à chaque étape du cycle électrochimique nous avons d’abord analysé le comportement de chaque constituant puis individuellement. Nous avons pu mettre en évidence la faible participation des espèces SiO₂ et β-CaSiO₃ au cycle électrochimique du matériau composite, ainsi que l’influence du carbone en tant qu’additif constituant de l’électrode. Le rôle de l’interface cristallisée CaSnSiO₅ nous a semblé important.

Afin de lier les propriétés électrochimiques du composite à la composition et à la nature de l’interface étain/matrice, nous avons étudié la réaction électrochimique du lithium avec CaSnSiO₅.

L’interprétation des données, électrochimie, diffraction X et Mössbauer, montre que la réaction du lithium avec CaSnSiO₅ se produit avec formation d’un palier à bas potentiel (0,44 V vs Li⁺/Li), dans le domaine de formation des alliages Li_xSn (0,1-0,76 V vs Li⁺/Li), riches en lithium de composition voisine de Li₅Sn₂. Cette réaction électrochimique du lithium avec CaSnSiO₅ se fait grâce à un mécanisme différent de tout ce qui a été décrit dans la bibliographie pour les oxydes d’étain (IV) binaires ou ternaires.

Nous avons pu montrer que l’assemblage de β-Sn avec une matrice inactive de type β-CaSiO₃ permet d’améliorer nettement les performances électrochimiques de l’étain métallique. La supériorité du composite “Sn-0,4 CaSiO₃” par rapport à β-Sn, est clairement démontrée, notamment en ce qui concerne la réversibilité de la capacité spécifique et la tenue en cyclage. On note par ailleurs que ce matériau composite a une efficacité coulombienne supérieure à 90% au neuvième cycle.

Pour le composite de référence “Sn-0,4 CaSiO₃” nous avons mesuré les différents paramètres (C, perte au premier cycle, polarisation...) et nous avons déterminé les valeurs de potentiel des différentes réactions intermédiaires susceptible d’influer sur ces performances.

Des tests électrochimiques à différents régimes ont ensuite permis de montrer que l’évolution des différents paramètres du composite “Sn-0,4 CaSiO₃” sont largement dépendants des conditions de cyclage et résultent d’une structuration différente au premier cycle.

La comparaison des propriétés électrochimiques des composites à base d'étain formés avec différentes matrices a montré que les composites à matrice borosilicate de sodium conduisent à des performances électrochimiques intéressantes en terme de perte au premier cycle (19% de la capacité déchargée au premier cycle).

Chapitre V : Mécanismes électrochimiques

Introduction

A.	Les alliages Li_xSn dans le système de référence.....	163
A 1.	Le diagramme de phase $\text{Li}-\beta\text{Sn}$.....	163
A.2.	Les caractéristiques structurales des alliages Li_xSn	164
A.2.1.	Les paramètres cristallographiques	164
A.2.2.	Les diffractogrammes de rayons X	165
A 3.	Les caractéristiques de l'étain dans les alliages	167
A.3.1.	Les paramètres Mössbauer ^{119}Sn	167
A.3.2.	Le modèle expérimental	168
A 4.	Les équilibres électrochimiques calculés.....	170
B.	Etude du mécanisme électrochimique du composite “$\text{Sn}-0,4 \text{CaSiO}_3$” en mode galvanostatique.....	172
B 1.	Analyse des réactions en régime lent (C/50).....	172
B.1.1.	Mise en évidence des équilibres stables	173
B.1.2.	Etude par diffraction des rayons X.....	174
B.1.3.	Etude par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn	176
B.1.4.	Interprétation des données	180
B.2.	Analyse des réactions en régime standard (C/10).....	183
B.2.1.	Mise en évidence des phénomènes électrochimiques	183
B.2.2.	Etude par diffraction des rayons X.....	185
B.2.3.	Etude par spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn	187
B.2.4.	Interprétation des données	191
C.	Etude des transferts électroniques par absorption X au seuil L_I de l'étain	193
C 1.	Etude de composés modèles.....	194
C 2.	Etude du composite en divers points de la courbe de cyclage	195
C.2.1.	Courbes expérimentales et paramètres	195
C.2.2.	Analyse des résultats	198
C.2.3.	Corrélation des données Mössbauer et XANES	199
D.	Analyse cohérente de l'ensemble des données	200

Introduction

L'étude détaillée du mécanisme mis en jeu au cours du cyclage électrochimique du composite de référence "Sn-0,4 CaSiO₃" doit nous permettre d'optimiser le matériau pour améliorer ses performances. Elle a été réalisée par une analyse cohérente d'un ensemble de données. Ces données concernent la caractérisation des espèces présentes et l'identification de leur comportement en cours de cyclage à partir d'études antérieures développées dans l'équipe sur les systèmes intermétalliques de l'étain ou le système de référence Li-Sn [10,119,120,184-188].

Nous analyserons successivement le mécanisme mis en jeu à différents régimes, à l'équilibre et hors équilibre. L'étude a été réalisée *ex situ* point par point grâce à un ensemble de techniques de caractérisations complémentaires, diffractions des rayons X, spectrométrie Mössbauer de ¹¹⁹Sn et absorption X au seuil L_I de Sn (XANES).

Ces données corrélées nous permettront :

- ❑ d'identifier la succession de mécanismes mis en jeu au cours du cycle décharge/charge, déplacements, conversions, formation d'alliages ;

- ❑ d'identifier la nature des alliages formés au cours du cyclage, composition et type structural.

L'objectif de l'analyse est de comprendre les causes des pertes au premier cycle et en cyclage et de modifier le matériau ou les conditions de cyclage pour y remédier.

Dans un premier temps nous allons rappeler brièvement les caractéristiques du système Li-Sn qui sont indispensables pour cette étude.

A. Les alliages Li_xSn dans le système de référence

A. 1. Le diagramme de phase Li-βSn

De nombreuses études ont porté sur le système Li-Sn [189-196]. Le diagramme binaire (figure 5.1) montre l'existence de sept phases intermétalliques Li_xSn_y : Li₂Sn₅, LiSn, Li₇Sn₃, Li₅Sn₂, Li₁₃Sn₅, Li₇Sn₂ et Li₂₂Sn₅.

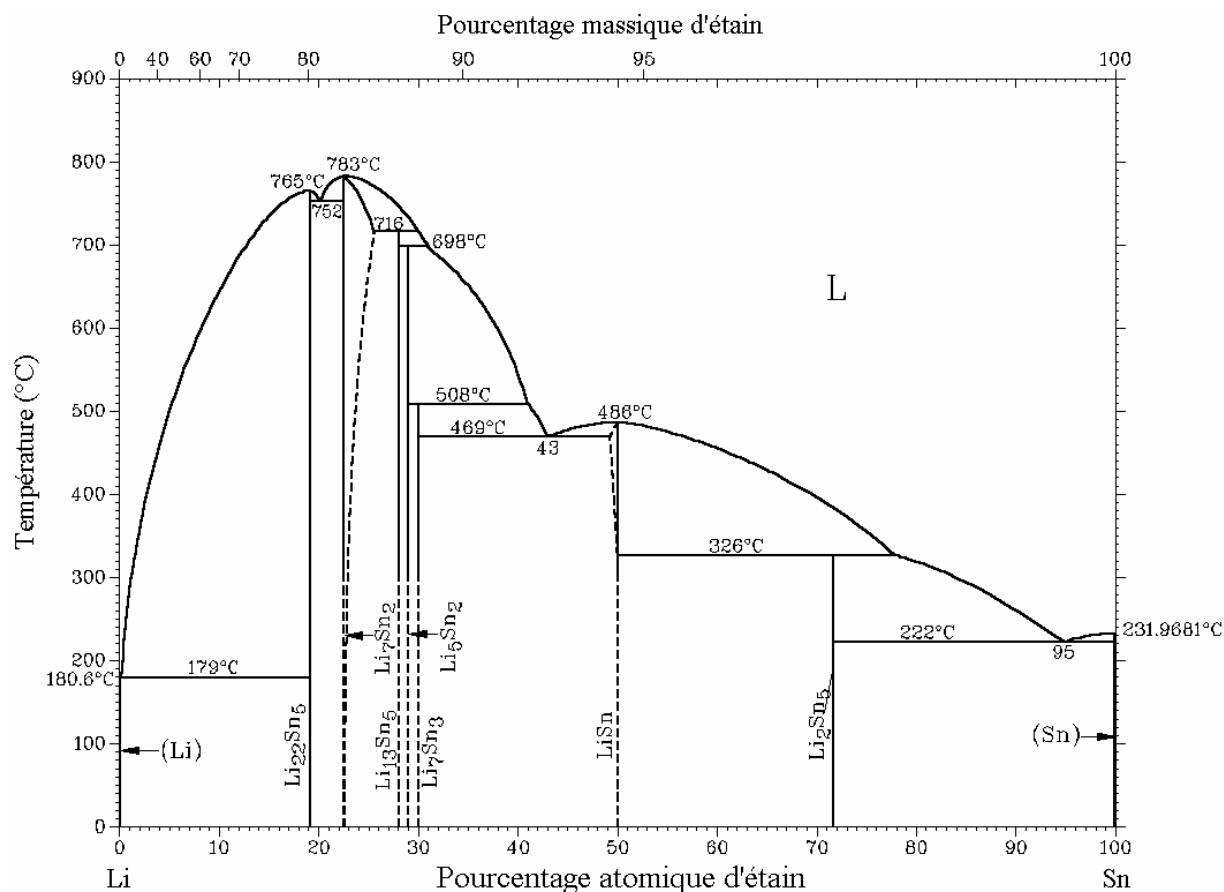


FIGURE 5.1. Diagramme d'équilibre du système lithium-étain.

Aucune solution solide n'est signalée. Deux phases intermédiaires semblent les plus stables à température ambiante Li_2Sn_5 la plus riche en étain qui se décompose avant de fondre à 326°C et $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ la plus riche en lithium qui fond à 765°C .

Dans le domaine situé à 30% en étain, trois phases intermédiaires ayant des compositions très proches (Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 et $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$), présentent des fusions non congruentes, et seront difficiles à caractériser séparément.

Enfin, en ce qui concerne les intermétalliques LiSn et Li_7Sn_2 , ils présentent un domaine de composition variable au dessus de 400°C , avec des fusions congruentes de l'ordre de 486°C et 783°C respectivement pour les deux phases.

A.2. Les caractéristiques structurales des alliages Li_xSn

A.2.1. Les paramètres cristallographiques

Les données cristallographiques relatives aux différentes phases stables du système Li-Sn sont regroupées dans le tableau 5.1.

Phase	Groupe d'espace	Système cristallin	Paramètres de maille
β -Sn	I4 ₁ /amd	Quadratique	a=5,812 Å, c=3,175 Å
Li ₂ Sn ₅	P4/mbm	Quadratique	a=10,274 Å, c=3,125 Å
LiSn	P2/m	Monoclinique	a=5,17 Å, b=3,18 Å, c=7,74 Å, β =104,5°
Li ₇ Sn ₃	P2 ₁ /m	Monoclinique	a=8,56 Å, b=4,72 Å, c=9,45 Å, β =105,95°
Li ₅ Sn ₂	R $\bar{3}$ m	Rhomboédrique	a=4,74 Å, c=19,83 Å
Li ₁₃ Sn ₅	P1 $\bar{3}$ m	Quadratique	a=4,70 Å, c=17,12 Å
Li ₇ Sn ₂	Cmmm	Orthorhombique	a=9,80 Å, b=13,80 Å, c=4,75 Å
Li ₂₂ Sn ₅	F23	Cubique	a=19,78 Å

 TABLEAU 5.1. Paramètres cristallographiques de β -Sn et des différentes phases du binaire Li-Sn.

A.2.2. Les diffractogrammes de rayons X

Les diagrammes de diffraction des rayons X simulés par le programme *PowderX* sont représentés sur la figure 5.2 et serviront à l'identification des phases cristallisées. Cependant, on constate que cette identification est complexe, même dans le cas des phases cristallisées, car de nombreuses raies de forte intensité sont communes à plusieurs phases : Li₂Sn₅, LiSn, Li₇Sn₃, Li₅Sn₂, Li₁₃Sn₅, Li₇Sn₂ et Li₂₂Sn₅. La détermination des paramètres Mössbauer permettra une identification plus précise des phases cristallisées et amorphes.

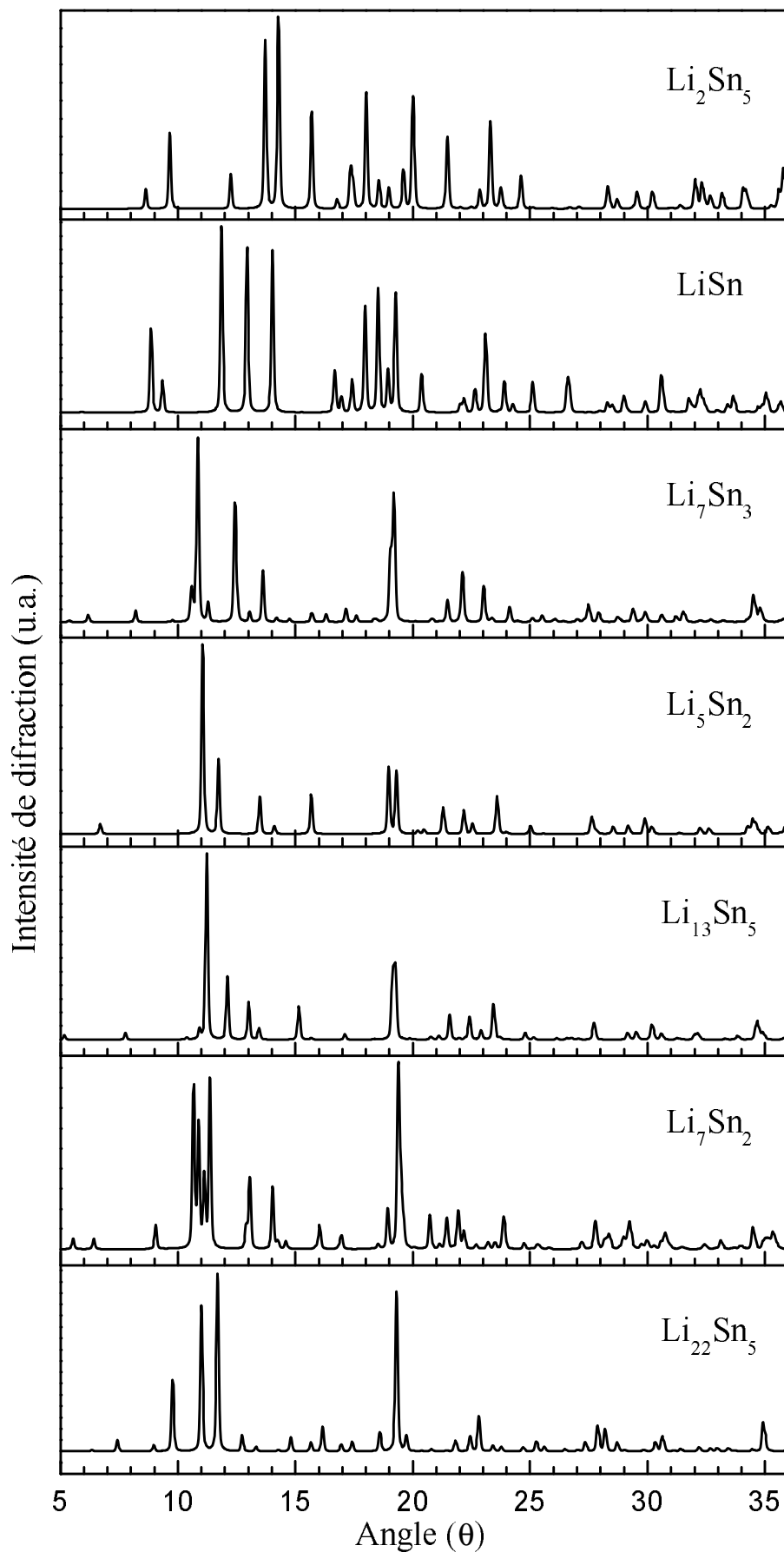


FIGURE 5.2. Diagrammes de diffraction des rayons X ($\lambda=1,5418 \text{ \AA}$) simulés par le programme PowderX pour les différentes phases du binaire Li-Sn [197].

A.3. Les caractéristiques de l'étain dans les alliages

A.3.1. Les paramètres Mössbauer ^{119}Sn

Les spectres Mössbauer ^{119}Sn de $\beta\text{-Sn}$ et des phases Li_xSn enregistrés en mode transmission à température ambiante sont représentés sur la figure 5.3 et les paramètres Mössbauer sont rassemblés dans le tableau 5.2.

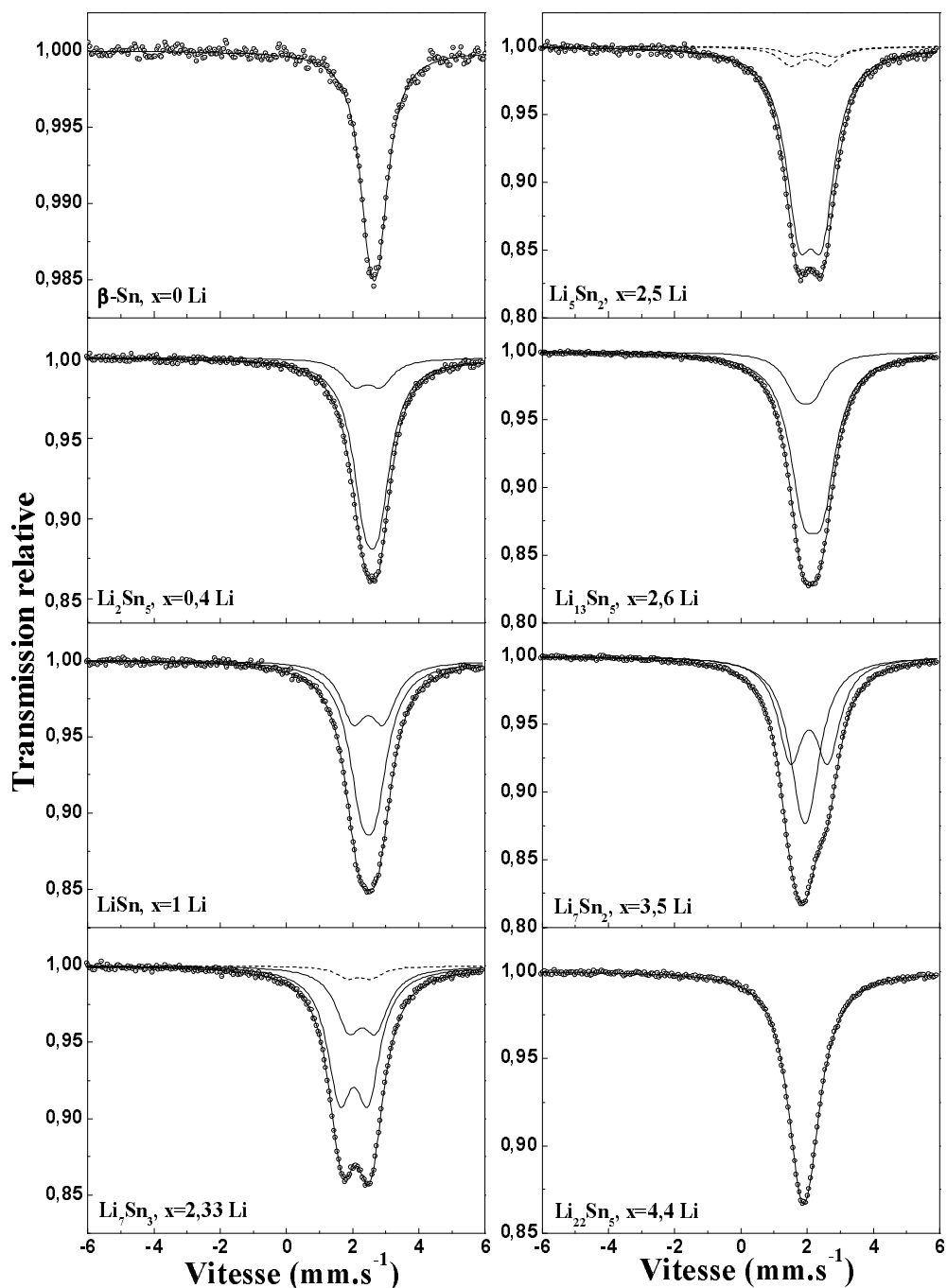


FIGURE 5.3. Spectres Mössbauer de ^{119}Sn enregistrés à température ambiante de $\beta\text{-Sn}$ et des alliages cristallisés Li_xSn obtenus par mécanosynthèse après recuit [184].

Composé	Site	δ (mm.s ⁻¹)	δ_{moyen} (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)	2Γ (mm.s ⁻¹)	C.R. (%)
β -Sn	4a	2,56	2,56	0,29	0,91	100
Li_2Sn_5	8i	2,49	2,46	0,42	0,93	80
	2d	2,36		0,78	0,92	20
LiSn	2m	2,38	2,38	0,43	0,93	67
	1a	2,38		0,91	0,95	33
Li_7Sn_3	2e	2,19	2,02	0,82	0,95	31
	2e/2e	1,94		0,86	0,90	64
	Li_5Sn_2 *	2,07		0,72	0,88	5,2
Li_5Sn_2	6c	2,01	2,01	0,69	0,94	87
	Li_7Sn_3 2e *	2,14	2,02	1,2	0,86	5
	Li_7Sn_3 2e/2e *	1,96		1,12	0,87	8
$\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$	1a	1,86	2	0,48	0,93	20
	2d/2d	2,07		0,58	0,96	80
Li_7Sn_2	4i	1,84	1,9	0,28	0,96	50
	4h	1,96		1,13	0,89	50
$\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$	16e/16e/24f/24g	1,83	1,83	0,31	0,97	100

TABLEAU 5.2. Paramètres Mössbauer de ^{119}Sn à température ambiante de β -Sn et des alliages cristallisés Li_xSn_y : (δ) déplacement isomérique par rapport à BaSnO_3 , (δ_{moyen}) déplacement isomérique moyen, (Δ) éclatement quadripolaire, (2Γ) largeur de raie à mi-hauteur et (C.R.) contribution relative [184].

La présence des mélanges de phases (*) montre la difficulté de synthétiser les phases proches sur le binaire (Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2) à l'état pur.

A.3.2. Le modèle expérimental

Sur la base de ces résultats, deux diagrammes de référence ont été établis et résument l'évolution des paramètres hyperfins [184].

Sur le premier sont portés le déplacement isomérique moyen (δ_{moyen}) en fonction de la composition globale de l'alliage Li_xSn (figure 5.4) exprimée en % atomique de lithium, le deuxième représente l'éclatement quadripolaire (Δ) en fonction du déplacement isomérique pour chaque site de chaque alliage Li_xSn (figure 5.5).

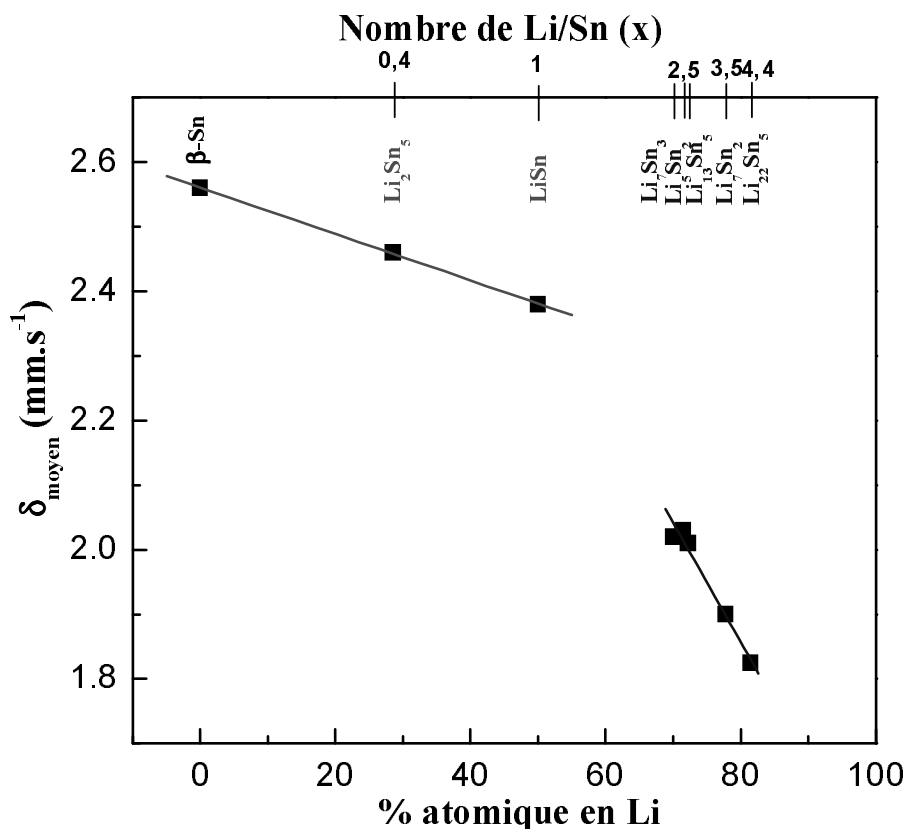


FIGURE 5.4. Déplacement isomérique moyen à température ambiante en fonction du taux de lithium pour les alliages cristallisés Li_xSn préparés par broyage mécanique.

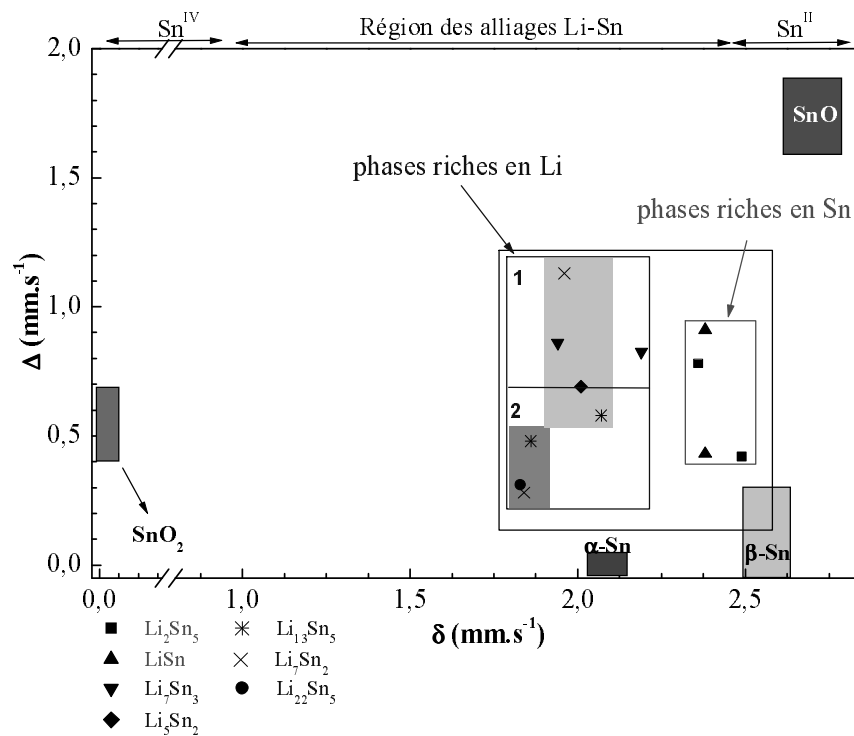


FIGURE 5.5. Diagramme des domaines d'existence des différents alliages cristallisés Li_xSn préparés par broyage mécanique.

Sur le premier diagramme, la variation du déplacement isomérique moyen (δ_{moyen}) pour chaque phase en fonction du pourcentage atomique de lithium met en évidence l'existence de deux zones bien identifiées :

❏ Un domaine correspondant aux alliages riches en étain, dont le déplacement isomérique moyen diminue lentement avec la teneur en lithium et reste assez proche de la valeur déterminée pour β -Sn. Ceci est en accord avec le nombre important de liaisons Sn-Sn de longueurs homogènes et en moyenne plus courtes quand le taux de lithium augmente ;

❏ Un domaine correspondant aux alliages riches en lithium avec des déplacements isomériques moyens plus faibles et qui diminuent fortement avec le nombre de lithium. Ceci correspond à l'existence d'un nombre très faible de liaisons Sn-Sn plus courtes type clusters dans un réseau lithium.

On note que les phases riches en étain présentent des environnements moins distribués en valeur de Δ . C'est l'influence du rapport Li/Sn dans un environnement mixte d'étain et de lithium qui conduit à une augmentation de ce paramètre.

Le tracé $\delta_{\text{moyen}} = f(\%Li)$ permettra donc de déterminer la composition d'un alliage Li_xSn formé au cours du cycle. Avec le tracé $\Delta = f(\delta)$ il sera possible de définir la nature du réseau principal (Sn-Sn ou Li-Li) et d'approcher le type structural grâce à la nature de chaque site.

Ces deux diagrammes vont être utilisés pour l'étude du mécanisme réactionnel mis en jeu lors de l'insertion électrochimique de lithium dans le composite "Sn-0,4 CaSiO₃".

A.4. Les équilibres électrochimiques

Il est intéressant d'associer les différents plateaux observés en mode galvanostatique en régime lent aux alliages Li_xSn formés.

Les potentiels d'équilibre relatifs à la formation successive d'alliages dans le système Li-Sn $_{\beta}$ ont été calculés ab initio par Pierre-Emmanuel LIPPENS à partir d'un calcul DFT-pseudopotentiels [198].

Ce calcul montre que la réaction du lithium avec β -Sn se produit en six étapes distinctes et successives. Les différents équilibres et les potentiels correspondant sont rassemblés dans le tableau 5.3 et représentée sur la figure 5.6.

U (V)	Réactions	Δ_x Li théorique	Nombre de Li total
0,76	$\beta\text{-Sn} + 2/5 \text{ Li} \leftrightarrow \text{Li}_{2/5}\text{Sn}$ (5.1)	0,4	0,4
0,68	$\text{Li}_{2/5}\text{Sn} + 3/5 \text{ Li} \leftrightarrow \text{LiSn}$ (5.2)	0,6	1
0,48	$\text{LiSn} + 4/3 \text{ Li} \leftrightarrow \text{Li}_{7/3}\text{Sn}$ (5.3)	1,33	2,33
0,49	$\text{Li}_{7/3}\text{Sn} + 1/6 \text{ Li} \leftrightarrow \text{Li}_{5/2}\text{Sn}$ (5.4)	0,16	2,5
0,53	$\text{Li}_{5/2}\text{Sn} + 1/10 \text{ Li} \leftrightarrow \text{Li}_{13/5}\text{Sn}$ (5.5)	0,1	2,6
0,26	$\text{Li}_{13/5}\text{Sn} + 9/10 \text{ Li} \leftrightarrow \text{Li}_{7/2}\text{Sn}$ (5.6)	0,9	3,5

TABLEAU 5.3. Les réactions électrochimiques théoriques mises en jeux lors de la formation des alliages Li_xSn et leurs potentiels correspondants.

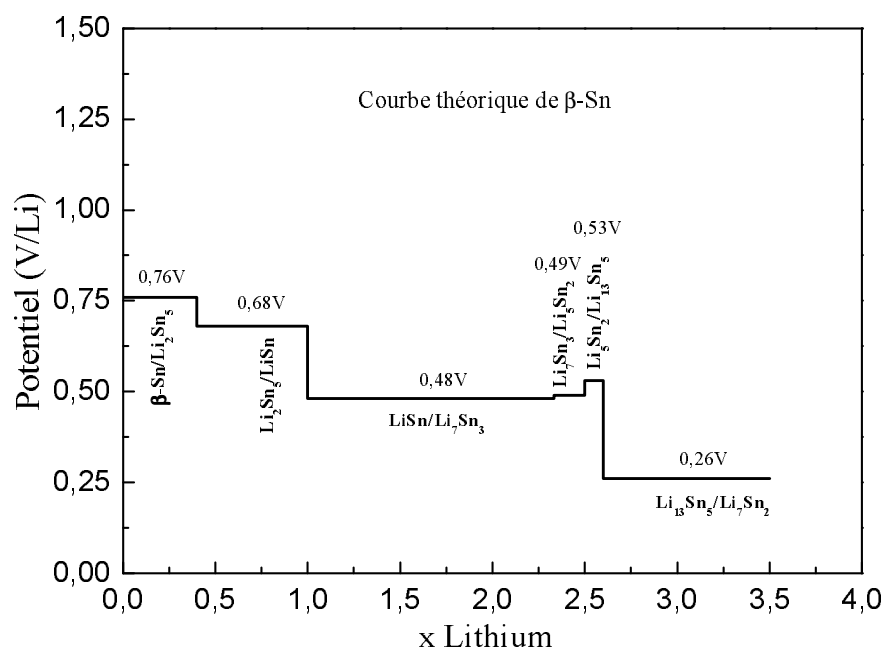


FIGURE 5.6. Potentiels électrochimiques calculés pour la réaction du lithium avec $\beta\text{-Sn}$.

Les deux paliers correspondant à la formation des alliages riches en Sn se situent à des valeurs très voisines 0,76 V pour Li_2Sn_5 et 0,68 V pour la formation de LiSn .

L'alliage riche en lithium Li_7Sn_3 commence à se former à 0,48 V. Comme prévu par l'analyse du binaire le calcul ne permettra pas de distinguer les paliers de formation de Li_5Sn_2 et $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$. Le plateau de formation de Li_7Sn_2 se distingue nettement à 0,26 V. On ne détermine pas le potentiel de formation de $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ en raison de la complexité structurale mais sa valeur doit être inférieure à 0,25 V.

B. Etude du mécanisme électrochimique du composite “Sn-0,4 CaSiO₃” en mode galvanostatique

Nous avons étudié le mécanisme détaillé mis en jeu au cours du cycle électrochimique pour le composite de référence, en mode galvanostatique à deux régimes différents, un régime C/10 (10 heures sont nécessaires pour échanger un électron par mole de matériau actif), et un régime très lent C/50 (50 heures sont nécessaires pour échanger un électron par mole de matériau actif), supposé à l'équilibre. L'étude a été réalisée *ex situ* en différents points de la courbe électrochimique en couplant les tests électrochimiques avec les caractérisations structurales par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer de ¹¹⁹Sn.

Le composite étudié “Sn-0,4 CaSiO₃” est constitué de β-Sn dispersé dans la matrice β-CaSiO₃ en présence de SiO₂ et des interfaces CaSnSiO₅ et Sn^{II}/SiO₂.

B.1. Analyse des réactions en régime lent (C/50)

Le régime lent C/50 permet d'établir les équilibres stables mis en jeu au cours du cyclage et leurs potentiels pouvant être rapprochés des potentiels calculés. Nous avons analysé la courbe de première décharge aux points allant de A à H (figure 5.7). Les études sont réalisées *ex situ* par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer de ¹¹⁹Sn.

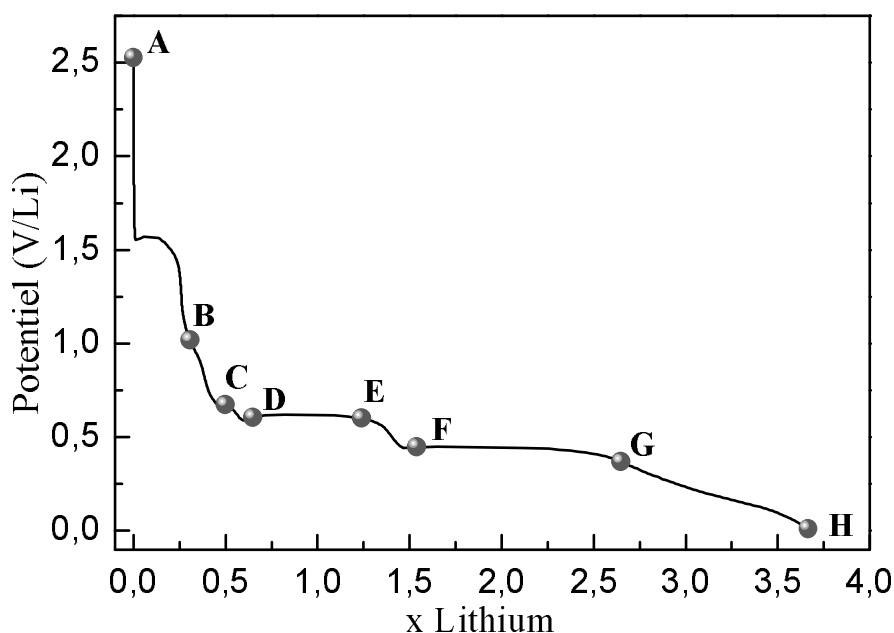


FIGURE 5.7. Courbe de première décharge du composite “Sn-0,4 CaSiO₃” à C/50 entre 0,01 et 1,2 V vs Li⁺/Li.

B : x = 0,31 Li, C : x = 0,5 Li, D : x = 0,65 Li, E : x = 1,24 Li et F : x = 1,54 Li, G : x = 2,65 Li et H : x = 3,66 Li.

B.1.1. Mise en évidence des équilibres stables

La courbe de la première décharge fait apparaître une série de plateaux nettement distincts 1,56 V, 0,62 V (D-E) et 0,44 (F-G) V vs Li^+/Li séparés par des zones de décroissance du potentiel : B-C (1,02-0,67 V, $x = 0,31-0,5$ Li), C-D (0,67-0,61 V, $x = 0,5-0,65$ Li), E-F (0,6-0,45 V, $x = 1,24-1,54$ Li) et G-H (0,37-0,01V, $x = 2,65-3,66$ Li).

Le point A correspond au potentiel en circuit ouvert (ocv) du matériau composite de départ “Sn-0,4 CaSiO₃” constitué de l’espèce active β -Sn, de la matrice β -CaSiO₃, de SiO₂ et des composés interfaciaux CaSnSiO₅ et la phase amorphe d’étain II. Des espèces oxydes ou réduites non identifiées sont vraisemblablement présentes en faibles quantités.

Nous allons identifier les équilibres biphasés correspondant aux trois plateaux nettement marqués.

Le plateau situé à 1,56 V vs Li^+/Li doit correspondre à la réduction d’étain II covalent comme pour $\text{Sn}^{\text{II}}\text{B}_x\text{P}_y\text{O}_z$ [199] et peut donc provenir de la réduction de l’étain II de l’interface amorphe. Les deux plateaux situés à 0,62 V et 0,44 V vs Li^+/Li se situent dans la zone de formation des alliages Li_xSn . La superposition des potentiels théoriques (figure 5.8) montre un bon accord sur la zone D-G.

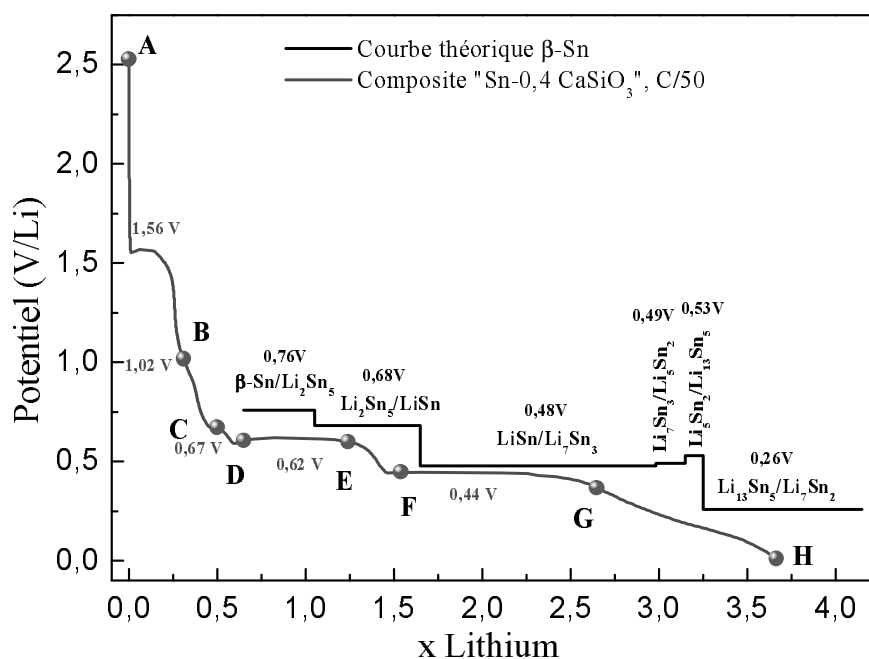
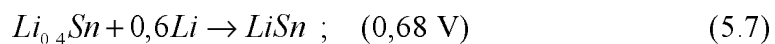


FIGURE 5.8. Superposition des potentiels calculés dans le système Li-Sn aux potentiels des plateaux du composite “Sn-0,4 CaSiO₃” à C/50.

On constate que le plateau D-E situé à 0,62 V vs Li^+/Li correspond sans ambiguïté au potentiel de formation de LiSn à partir de l’alliage riche en étain, Li_2Sn_5



Le plateau F-G situé à 0,44 V vs Li^+/Li est tout à fait compatible avec la formation de l'alliage Li_7Sn_3 selon la réaction $LiSn + 1,33Li \rightarrow Li_{2,33}Sn ; \quad (0,48 \text{ V}) \quad (5.8)$

Ce potentiel est aussi le potentiel de réduction de $CaSnSiO_5$ étudié précédemment.

L'identification des zones correspondant aux points B et aux domaines B-C, C-D, E-F et G-H sera réalisée après les études en diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn . Le point B (1.02 V vs Li^+/Li) se situe au potentiel de formation de la couche de passivation (SEI) sur le carbone ajouté.

B.1.2. Etude par diffraction des rayons X

Pour cette étude les cellules *Swagelok* ont été arrêtées aux potentiels définis par les points x de A à H. Les matériaux d'électrode sont sensibles à l'air, ils ont donc été récupérés dans la boîte à gants. Le produit d'électrode est alors étalé soigneusement sur une plaquette de verre creusée, utilisée comme porte-échantillon. Elle est ensuite recouverte d'un film polyéthylène fixé avec de la graisse.

La figure 5.9 représente les diffractogrammes aux différentes compositions notées sur la courbe de décharge.

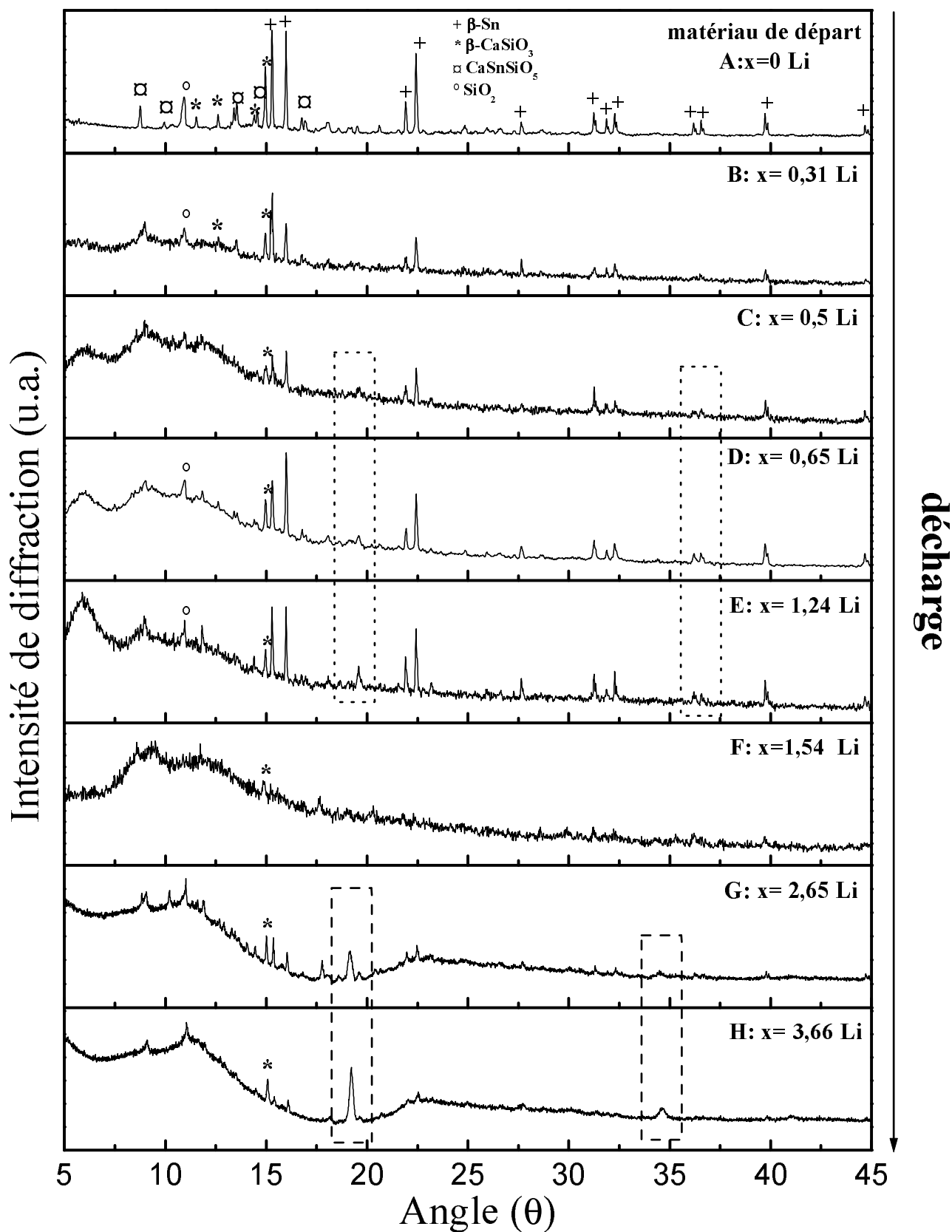


FIGURE 5.9. Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés ex situ sur le composite de départ “Sn-0,4 CaSiO₃” à différents stades de la première décharge en régime C/50.

Le diffractogramme de rayons X du matériau de départ au point A ($x = 0$ Li), met en évidence la présence des pics caractéristiques des phases β -Sn, β -CaSiO₃, SiO₂, CaSnSiO₅ et d'un halo de diffusion dans le domaine 10°-17° (en θ), lié à la présence de l'interface amorphe d'étain II.

Les diffratogrammes de rayons X de la première partie de la courbe de décharge entre les points A et C montrent la disparition progressive des phases cristallisées. Aux halos de diffusion correspondant à l'amorphisation il faut ajouter celui du film de protection dans le domaine 5° et 15° (θ).

Par ailleurs on note une nette diminution des raies caractéristiques de l'étain β , correspondant très certainement à la formation de l'alliage riche en étain type Li₂Sn₅ difficile à identifier du fait de la faible cristallinité.

Au point C on constate la croissance d'un halo de diffusion à 6,25° θ pouvant correspondre à un silicate de calcium ou de lithium amorphe riche en silicium.

Les spectres D et E montrent la croissance de l'alliage LiSn, observable par l'augmentation des raies à 11,8 ; 19,5 et du doublet à 36,5° θ .

A la fin de la zone intermédiaire entre les deux plateaux, le point F montre une deuxième étape d'amorphisation.

Au point G on constate la recristallisation d'espèces que nous attribuons à un des alliages riches en lithium, difficiles à identifier en diffraction des rayons X, le premier d'entre eux étant Li₇Sn₃ ou (Li₅Sn₂) repérés par la présence d'une raie à 19,2° θ et une raie large à 34,50° θ .

On observe la recristallisation d'une faible proportion d'étain β . Au point H l'augmentation de la raie à 19,2° θ est en accord avec un alliage enrichi en lithium.

B.1.3. Etude par spectrométrie Mössbauer de ¹¹⁹Sn

L'étude par spectrométrie Mössbauer a été réalisée pour les mêmes points que ceux définis pour les rayons X.

Après leur caractérisation en (DRX) les poudres sont récupérées dans la boîte à gants et l'échantillonnage est réalisé conformément aux études précédentes (chapitre 4, § A.4.2).

L'ensemble des spectres Mössbauer a été enregistré à température ambiante en mode transmission. La figure 5.10 montre l'évolution des spectres tout au long de la première décharge et les paramètres hyperfins correspondants sont donnés dans le tableau 5.4. (les déplacements isomériques sont donnés par rapport à BaSnO₃).

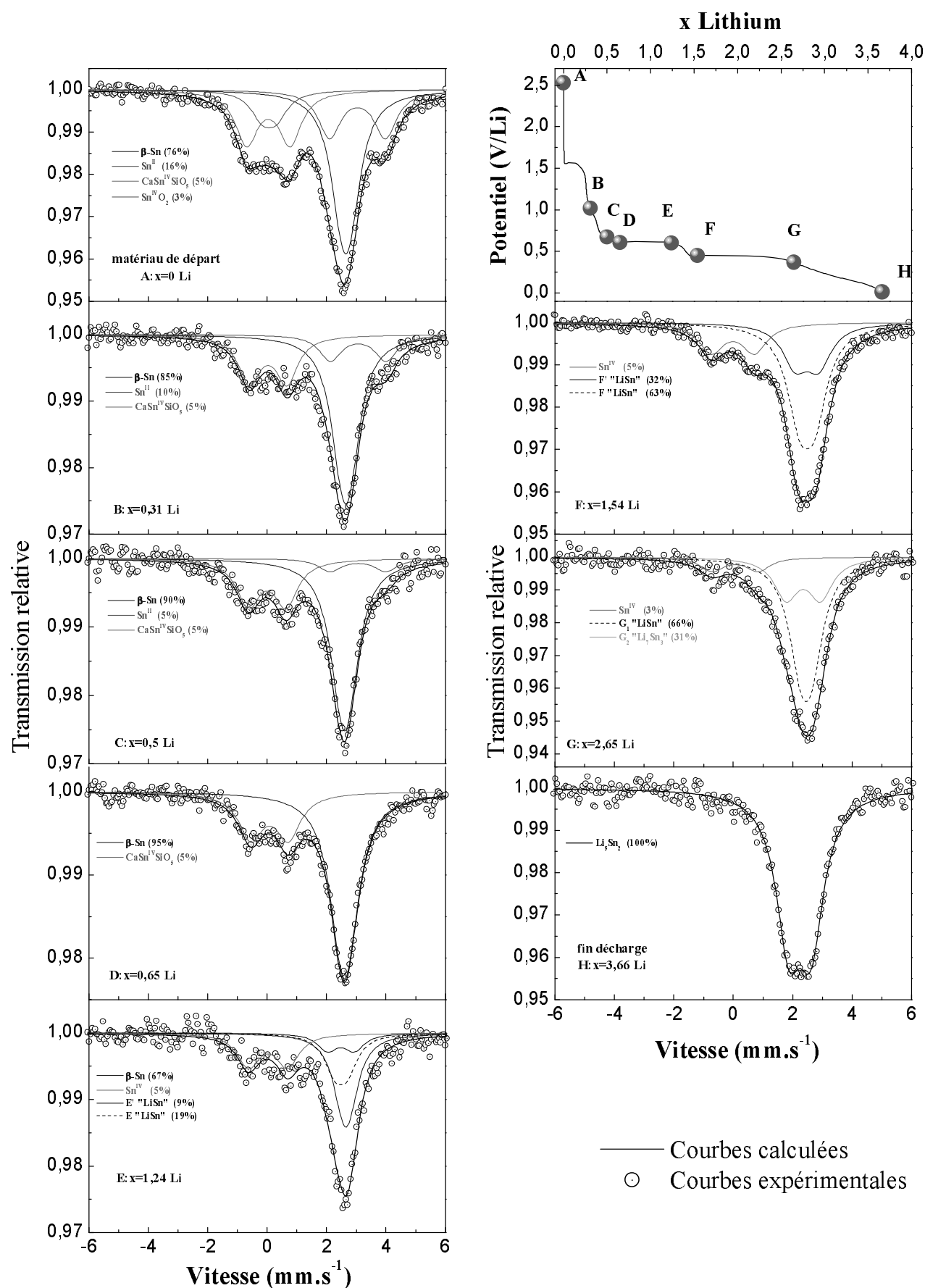


FIGURE 5.10. Spectres Mössbauer de ^{119}Sn à température ambiante pour les composés lithiés déchargés électrochimiquement en régime C/50.

Echantillon	Site	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)	2Γ (mm.s ⁻¹)	C.R. (%)	P.R. (%)	Abs.	χ^2
A (x=0 Li)	β -Sn	2,56 *	0,29 *	0,92 **	42	76	5	0,53
	Sn ^{II}	2,95 (1)	1,88 *	0,92 **	22	16		
	Sn ^{IV}	-0,05 (3)	1,46 (3)	0,92 **	25	5		
	Sn ^{IV} O ₂	-0,02 (3)	0,48 *	0,92 **	11	3		
B (x=0,31 Li)	β -Sn	2,56 *	0,29 *	0,89 **	56	85	3	0,67
	Sn ^{II}	2,98 *	1,88 *	0,89 **	16	10		
	Sn ^{IV}	-0,05 *	1,26 (4)	0,89 **	28	5		
C (x=0,5 Li)	β -Sn	2,52 (1)	0,24 *	0,95 **	62	90	3	0,59
	Sn ^{II}	2,97 *	1,88 *	0,95 **	30	5		
	Sn ^{IV}	-0,09 (1)	1,27 (4)	0,95 *	8	5		
D (x=0,65 Li)	β -Sn	2,52 (3)	0,23(6)	1,00 **	69	95	2	0,47
	Sn ^{IV}	-0,01 (3)	1,26 (3)	1,00 **	31	5		
E (x=1,24 Li)	β -Sn	2,55 (2)	0,22 *	0,83 **	37	67	3	0,58
	Sn ^{IV}	-0,07 *	1,32 (6)	0,83 **	27	5		
	E''Sn ₁ (LiSn)''	2,38 *	0,43 *	0,83 **	24	19		
	E''Sn ₂ (LiSn)''	2,38 *	0,91 *	0,9 (1)	12	9		
F (x=1,54 Li)	Sn ^{IV}	-0,05 *	1,44 *	1,02 **	20	5	5	0,57
	F''Sn ₁ (LiSn)''	2,39 (1)	0,51 (2)	1,02 **	53	63		
	F''Sn ₂ (LiSn)''	2,40 (2)	0,79 (1)	1,02 **	27	32		
G (x=2,65 Li)	Sn ^{IV}	-0,05 *	1,45 *	0,97 **	10	3	6	0,48
	G ₁ ''Sn ₁ (LiSn)''	2,36 (1)	0,38 (1)	0,97 **	61	66		
	G ₂ ''Li ₇ Sn ₃ ''	2,25 (6)	1,19 (9)	0,97 **	29	31		
H (x=3,66 Li)	"Li ₅ Sn ₂ "	2,14 (1)	0,75 (1)	1,04 (3)	100	100	5	0,51

TABLEAU 5.4. Paramètres Mössbauer ¹¹⁹Sn des spectres enregistrés à température ambiante pour des électrodes "Sn-0,4 CaSiO₃" à différents stades de la première décharge à C/50. (δ) déplacement isomérique par rapport à BaSnO₃, (Δ) éclatement quadripolaire, (2Γ) largeur de raie à mi-hauteur, (C.R.) contribution relative, (P.R.) proportion réelle, (Abs.) absorption et (χ^2) contrôle de la qualité des affinements. * valeurs imposées, ** valeurs contraintes à être égales.

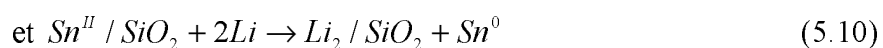
La proportion réelle (P.R.) de chaque espèce a été déterminée en utilisant les facteurs Lamb-Mössbauer connus ou déterminés dans ce travail : $f(\beta\text{-Sn}) = 0,08$; $f(\text{Sn}^{\text{II}}) = 0,2$, $f(\text{CaSnSiO}_5) = 0,71$; $f(\text{SnO}_2) = 0,56$ [179].

Le facteur (f) des alliages lithium-étain n'étant pas connu avec précision (par exemple le facteur (f) de Li_7Sn_2 se situe entre 0,1 et 0,3 [200,201]), nous avons utilisé une valeur moyenne de 0,2 pour l'ensemble des phases Li_xSn .

Le composé de départ comprend les trois espèces 76% $\beta\text{-Sn}$, 16% Sn^{II} , 5% Sn^{IV} de la malayaite, en accord avec la diffraction des rayons X. On note en plus la présence de 3% de SnO_2 .

L'analyse des points B et C montre que le taux de l'étain (II) diminue. Le plateau à 1,56 V vs Li^+/Li est donc attribué à la réduction totale de l'étain (II) de la phase amorphe.

On note également la disparition totale de SnO_2 dont le plateau de réduction se situe à 0,9 V vs Li^+/Li . Les réactions de conversion :



expliquent la légère augmentation de la proportion d'étain aux points B et C.

En résumé le premier domaine A-C correspond à la réduction de certaines des espèces oxydées de l'étain, Sn^{II} de l'interface amorphe et Sn^{IV} de SnO_2 à laquelle s'ajoute la formation de la couche de passivation du carbone ajouté (SEI).

La malayaite n'est pas réduite dans ce domaine en accord avec l'étude précédente menée sur ce composé pur.

En accord avec le calcul, le palier D-E correspond à la formation de LiSn . La proportion maximale de LiSn (95%) est observée au point F pour lequel $\beta\text{-Sn}$ a totalement disparu. A partir de ce point la proportion d'étain IV de la malayaite commence à diminuer conformément au potentiel de réduction observé pour la phase pure (0,46 V vs Li^+/Li).

Au point G, extrémité du plateau de formation du premier alliage riche en lithium Li_7Sn_3 , on observe 60% d'une espèce appelée G1 dont les paramètres sont proches de ceux du site 1 de LiSn et 30% d'une espèce G2 dont les paramètres pourraient être ceux du premier alliage riche en lithium Li_7Sn_3 . Au point H toute l'espèce Sn^{IV} de la malayaite est réduite et on observe la formation de 100% d'un alliage plus riche en lithium de composition proche de Li_5Sn_2 .

Pour analyser plus finement le comportement de l'étain au cours de la décharge et identifier les alliages formés, nous avons placé les points expérimentaux dans les deux diagrammes établis à partir des alliages du système Li-Sn [184].

B.1.4. Interprétation des données

Sur le diagramme ($\delta_{\text{moyen}} = f \% \text{ Li/Sn}$) nous avons porté les valeurs de δ_{moyen} pondéré pour chaque espèce d'alliage, isolée expérimentalement. Cela nous permet de définir la position de cet alliage exprimée en pourcentage de lithium qui correspond en fait à un nombre d'électrons transférés sur l'étain si on considère qu'un lithium transfère un électron (figure 5.11). Les pourcentages atomiques (en Sn et en Li) des alliages formés aux points E, F, G et H, ainsi que le nombre d'électrons transférés correspondant sont rassemblés dans le tableau 5.5.

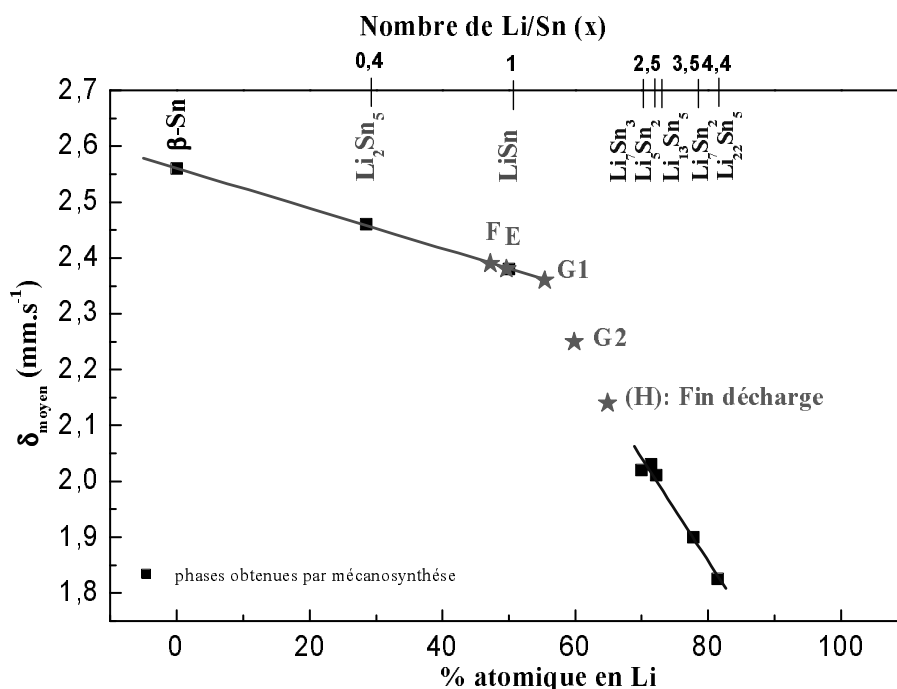


FIGURE 5.11. Déplacement isomérique moyen en fonction du taux de lithium pour les alliages cristallisés Li_xSn obtenus par mécanosynthèse et pour les alliages obtenus par décharge électrochimique de l'électrode "Sn-0,4 CaSiO₃" en régime C/50.

	% atomique Li	% atomique Sn	nbre. électrons transférés
E	49,7	50,3	0,99
F	47,2	52,8	0,89
G₁	55,4	44,6	1,24
G₂	59,8	40,2	1,49
H	64,9	35,2	1,84

TABLEAU 5.5. Pourcentages atomiques (en Sn et en Li) des alliages formés aux points E, F, G et H, ainsi que le nombre d'électrons transférés correspondant.

Les points E, F et G1 se situent dans la zone de déplacements isomériques 2,39-2,36 mm/s^{-1} relative aux alliages riches en Sn dans la partie de la courbe caractéristique de l'alliage LiSn. Cependant, on remarque que si E correspond à 1 électron transféré, (LiSn), au point F, plus riche en lithium le nombre d'électrons transféré est légèrement plus faible ($\approx 0,9$). Au point G1 le nombre d'électrons transféré reste voisin de 1 et le signal Mössbauer correspondant est comparable à celui du site 1 de LiSn. G2, l'autre espèce du spectre G est enrichie en électrons ($\approx 1,5$). Elle se trouve sur le prolongement de la zone riche en lithium vers les δ plus élevés sa position est donc décalée par rapport au premier alliage riche en lithium, Li_7Sn_3 . C'est également le cas pour le point H, qui avec un nombre de lithium voisin de 2 se trouve encore dans une situation décalée par rapport à l'alliage riche en lithium susceptible de se former selon la courbe électrochimique (Li_5Sn_2).

Ce moindre transfert électrochimique par rapport à celui suggéré par la courbe électrochimique, (D-E \rightarrow formation de LiSn, F-G \rightarrow formation de Li_7Sn_3 , G-H \rightarrow formation de Li_5Sn_2) nous amène à considérer la formation d'alliages mixtes $\text{Li}_{x-2y}\text{Ca}_y\text{Sn}$ (y faible), le calcium provenant de la réaction de conversion de la malayaite se produisant sur le palier F \rightarrow G. Cette hypothèse reste à vérifier. Le diagramme $\Delta=f(\delta)$ (figure 5.12) nous donne une indication sur le type structural des alliages formés.

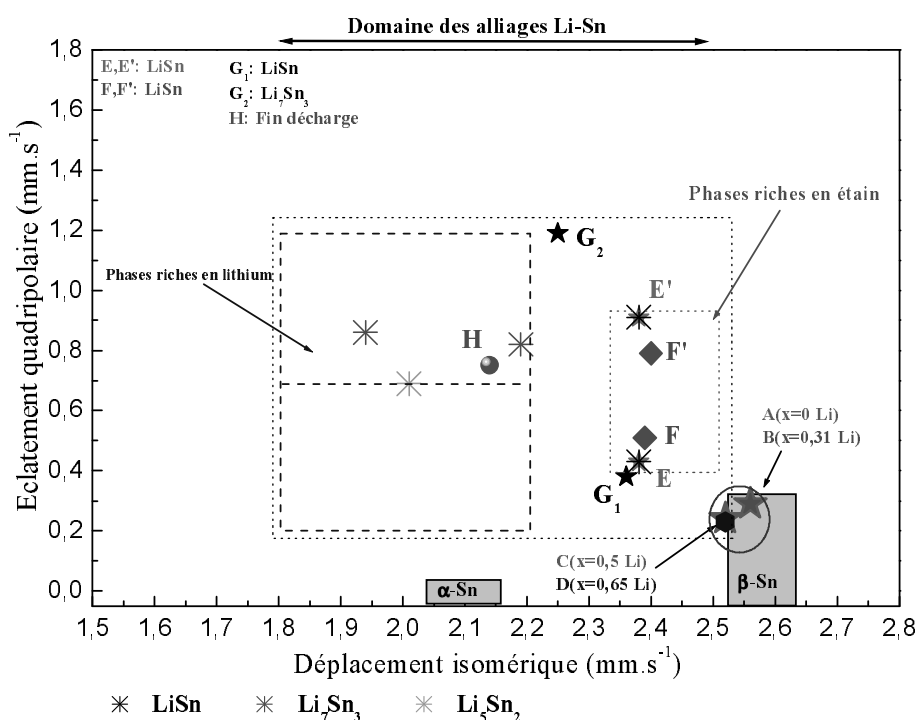


FIGURE 5.12. Diagramme des domaines d'existence des différents alliages cristallisés Li_xSn , accompagné des positions des différents échantillons mis en évidence au cours de la première décharge électrochimique de l'électrode " $\text{Sn}-0,4 \text{CaSiO}_3$ " en régime C/50.

Les paramètres hyperfins δ et Δ pour chaque site identifié aux points E, F, G et H montrent nettement que les points E, F et G1 se situent dans la zone du site 1 de LiSn et E' et F' dans la zone du site 2 de LiSn.

Par contre, le point G2 est différent et rend compte d'un comportement plus complexe avec plus d'électrons que l'étain dans LiSn, moins d'électrons que l'étain dans Li₇Sn₃ et plus de distorsion autour de l'étain. Ceci pourrait conforter l'hypothèse de l'introduction de calcium dans le site 2 de LiSn.

Au point H, fin de décharge, le nombre d'électrons de l'ordre de 1,8 est encore inférieur à celui des alliages Li_xSn riches en lithium. Sa position dans le diagramme est proche de celle du site 1 de Li₇Sn₃.

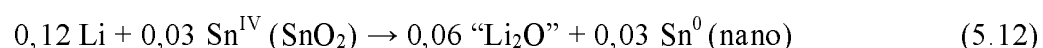
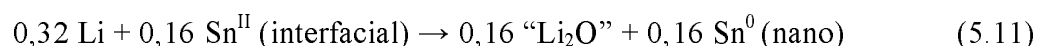
En conclusion en régime C/50 le premier demi cycle électrochimique en décharge montre la formation de trois paliers séparés par des zones de décroissance continue du potentiel. Les valeurs des potentiels des paliers permettent une première analyse des mécanismes ; 1,56 V vs Li⁺/Li correspond au domaine de réduction de l'étain II, 0,62V vs Li⁺/Li est caractéristique du palier de formation de LiSn et 0,44V vs Li⁺/Li correspond à la formation des premiers alliages riches en lithium.

L'étude conjuguée par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer ¹¹⁹Sn montre que l'analyse précédente est tout à fait en accord jusqu'au point E, extrémité du deuxième palier D-E. Dans la partie suivante quelques faibles désaccords inhabituels apparaissent entre l'attribution des plateaux par électrochimie et les mesures Mössbauer. Les alliages lithium-étain se forment à partir de 0,65 ion lithium. Le premier alliage Li_xSn formé est LiSn. L'alliage enrichi en lithium est proche de Li₇Sn₃ et le suivant proche de Li₅Sn₂. Nous l'expliquerons par la présence de calcium associée à la réduction de la malayaite (au même potentiel 0,46 V vs Li⁺/Li) pouvant modifier les paramètres et peut être former des alliages mixtes Li_{x-y}Ca_ySn. Cette hypothèse devra être vérifiée.

L'ensemble des données permet de proposer des réactions représentatives du mécanisme.

La première partie de la décharge, délimitée par les points A et C qui s'étale sur 0,5 Li, correspond à la réduction de l'étain (II) de l'interface amorphe et de l'étain (IV) de SnO₂ en étain (0) et à la formation de la couche de passivation (*SEI*) autour des particules de carbone contenues dans le mélange de l'électrode [181].

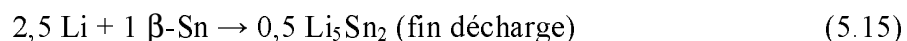
La réaction de la réduction s'écrit sous la forme suivante :



La réduction de CaSnSiO_5 peut être illustrée selon l'un ou l'autre des mécanismes suivants (Cf chapitre IV, A.4.4) :



En tenant compte de la proportion de β -Sn dans le matériau de départ (76%) et celles issues de la réduction de l'étain (II) interfacial (16%) et de l'étain (IV ; SnO_2 , CaSnSiO_5 (8%)), la quantité de β -Sn actif est de 100%. La réaction correspondant à la formation de l'alliage Li_5Sn_2 est la suivante :



En considérant l'équation (5.13), le nombre de lithium en déficit est de $3,66 - (0,32 + 0,12 + 0,2 + 2,5) = 0,52 \text{ Li}$. Et si on considère l'équation (5.14), le nombre de lithium en déficit est de $3,66 - (0,32 + 0,12 + 0,3 + 2,5) = 0,42 \text{ Li}$. La différence est faible, de ce fait nous ne pouvons privilégier un mécanisme par rapport à un autre. Ainsi, une partie du déficit peut être attribuée au lithium qui a réagi avec le carbone, utilisé dans la préparation de l'électrode, et le reste au lithium mis en jeu pour la formation des alliages mixtes $\text{Li}_{x-y}\text{Ca}_y\text{Sn}$.

B.2. Analyse des réactions en régime standard (C/10)

L'objectif est d'établir le mode de restructuration au premier cycle en régime hors équilibre et de le comparer à celui mis en place en régime lent afin d'analyser les conséquences sur les propriétés.

Comme dans le cas du régime lent, l'étude du mécanisme électrochimique en régime C/10 a été effectuée *ex situ* à différents points de la courbe électrochimique en couplant les tests électrochimiques avec des caractérisations structurales par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn .

B.2.1. Mise en évidence des phénomènes électrochimiques

Pour faciliter l'identification des phénomènes électrochimiques nous avons superposé la courbe décharge/charge du composite "Sn-0,4 CaSiO_3 " enregistrée en mode

galvanostatique en régime C/10 aux valeurs théoriques de potentiels calculées dans le domaine relatif à la formation des alliages Li_xSn (figure 5.13).

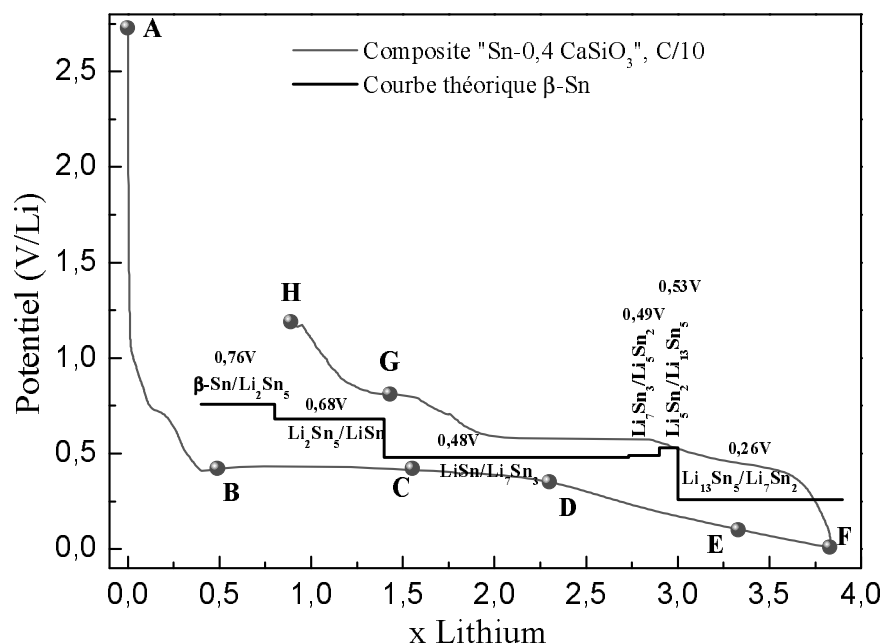


FIGURE 5.13. *Superposition des potentiels calculés dans le système Li-Sn aux potentiels des plateaux du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" à C/10.*

Il est intéressant d'associer les différents plateaux observés en mode galvanostatique à C/10 aux alliages Li_xSn formés.

Le point A correspond au potentiel en circuit ouvert (ocv) du matériau composite de départ "Sn-0,4 CaSiO₃" constitué de l'espèce active $\beta\text{-Sn}$, de la matrice $\beta\text{-CaSiO}_3$, SiO_2 et des composés interfaciaux, CaSnSiO_5 et la phase amorphe d'étain II.

La courbe de première décharge est marquée par la présence d'un large plateau B-D à 0,42 V vs Li^+/Li qui s'étale sur 2 Li et se situe dans la zone de formation des alliages riches en lithium dès l'introduction de 0,5 Li.

Entre A et B la décroissance du potentiel est rapide et continue avec un changement de pente à 0,75V. Elle correspond à 0,5 Li.

Après le plateau, la décroissance du potentiel est plus lente entre D et F et montre un changement de pente au point E [D-E (0,35-0,1 V, $x = 2,3\text{-}3,33$ Li) et E-F (0,1-0,01 V, $x = 3,33\text{-}3,83$ Li)].

Le point F représente le matériau en fin de décharge.

A la première charge après une remontée progressive du potentiel on observe trois plateaux plus ou moins marqués à des potentiels distincts et successifs : 0,58 V ; 0,7 V et 0,81 V vs Li^+/Li .

Le point G (0,81 V vs Li^+/Li) se situe dans la zone de formation des alliages riches en étain et le point H (1,2 V vs Li^+/Li) représente le matériau restructuré en fin de charge.

B.2.2. Etude par diffraction des rayons X

L'étude par diffraction des rayons X a été réalisée au point A (matériau de départ), aux points F_1 (fin de décharge) qui correspond à la première étape de la restructuration et F_3 fin de troisième décharge et au point H (fin de charge) qui correspond au matériau restructuré. (figure 5.14).

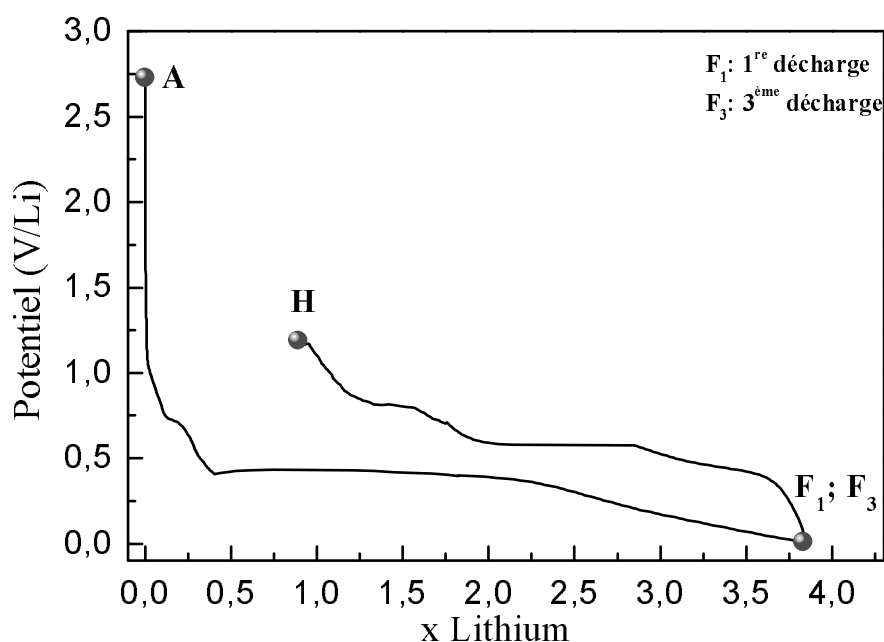


FIGURE 5.14. Courbe de décharge/charge du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" à C/10 entre 0,01 et 1,2 V vs Li^+/Li , les positions des échantillons analysés en DRX sont aussi indiquées.

La caractérisation structurale a été réalisée par diffraction des rayons X *ex situ*. Les cellules *Swagelok* ont été arrêtées au potentiel 0,01 V vs Li^+/Li (caractéristique de la fin de décharge) et au potentiel 1,2 V vs Li^+/Li (caractéristique de la première charge). Le produit de l'électrode est récupéré en boîte à gants et placé dans un tube capillaire scellé afin d'éviter le halo de diffusion du film protecteur.

La figure 5.15 rassemble les diffractogrammes aux points A, F_1 , F_3 et H.

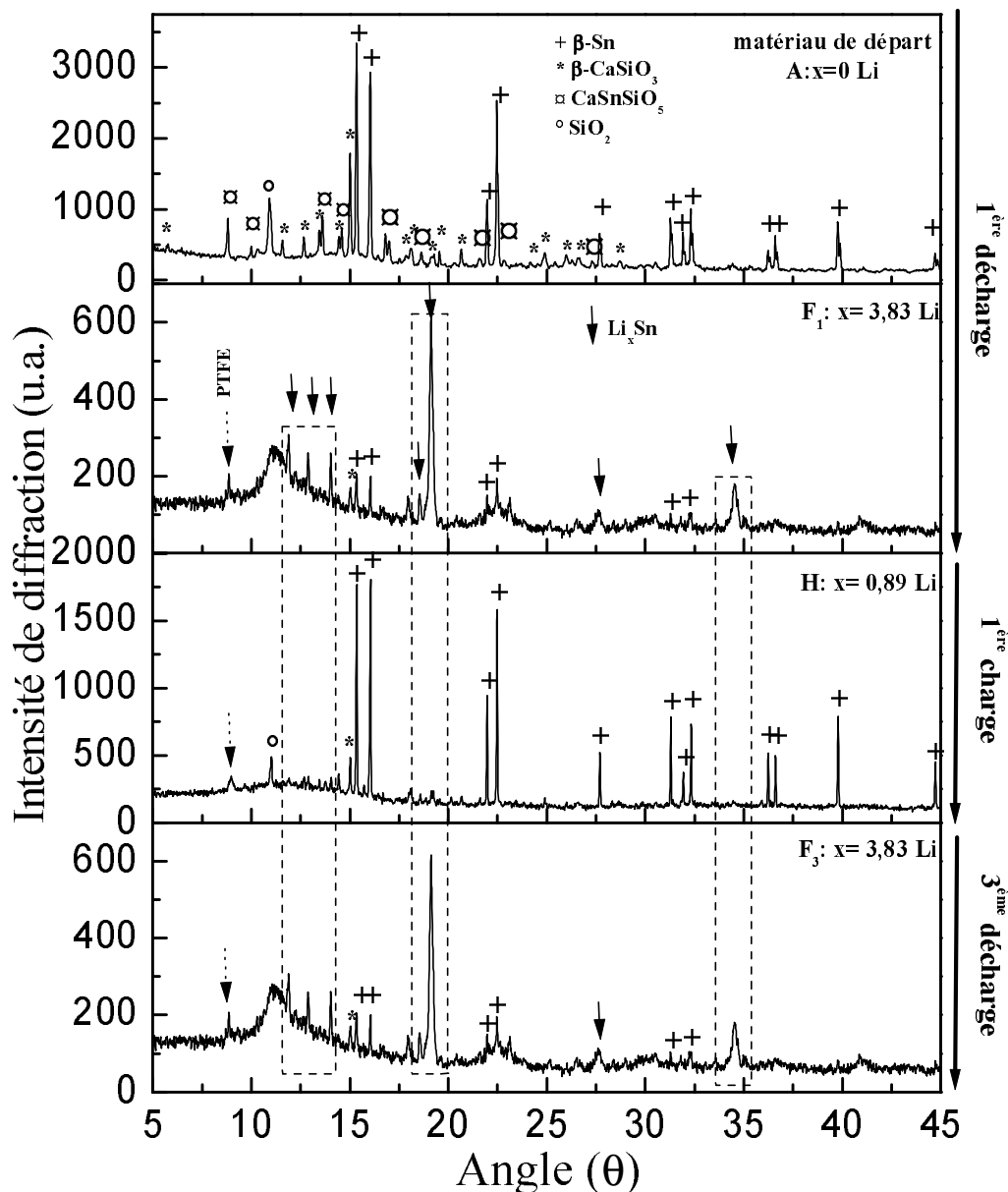


FIGURE 5.15. Diagrammes de diffraction des rayons X enregistrés *ex situ* sur les matériaux de départ, en fin de décharge (première et troisième décharge) et en fin de première charge (régime C/10).

Au point A ($x = 0$ Li) on observe les pics des phases β -Sn, β -CaSiO₃, SiO₂ et CaSnSiO₅ composants et interfaces caractéristiques du composite “Sn-0,4 CaSiO₃”.

En fin de réduction au point F₁ à 0,01 V vs Li⁺/Li, la mise en jeu de 3,83 Li par mole de “Sn-0,4 CaSiO₃”, provoque une diminution très nette des raies caractéristiques de la phase β -Sn et la disparition totale de la phase CaSnSiO₅ (la malayaite). La comparaison avec les spectres de diffraction des rayons X simulés des alliages Li_xSn (figure 5.2), montre que les larges raies de diffraction situées à 19,12° et 35,3° (θ) signifient la présence d’un alliage lithium-étain cristallisé riche en lithium [102]. Le pic de faible intensité situé à 8,87° (θ) est

dû à la présence du liant Téflon (polytétrafluoroéthylène, PTFE) utilisé pour constituer l'électrode. On constate la persistance de la matrice β -CaSiO₃ cristallisée et l'élargissement du pic caractéristique de SiO₂.

A l'oxydation au point H en fin de charge à 1,2 V vs Li⁺/Li, l'électrode contient encore 0,89 Li non extraits. Le diffractogramme des rayons X montre la disparition des pics caractéristiques de l'alliage lithium-étain et une forte augmentation d'intensité des raies de l'étain β non modifié. Les valeurs des paramètres de maille affinés sont en accord avec les fichiers JCPDS 86-2265 (a=b= 5,83 Å et c= 3,18 Å). On note par ailleurs, la conservation des raies caractéristiques de β -CaSiO₃, SiO₂ et de PTFE.

Ce résultat nous permet de suggérer l'existence d'une réaction réversible entre β -Sn et l'alliage Li_xSn.

Afin de mieux appréhender la réversibilité du mécanisme réactionnel mis en jeu lors du processus d'oxydoréduction, une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée en fin de troisième décharge au point F₃.

Le diagramme de diffraction des rayons X a la même allure que celui observé en F₁, fin de la première décharge ; la réaction d'oxydoréduction mise en jeu est donc bien réversible entre F et H.

Le halo de diffusion observé aux faibles angles vers 11° (θ) pour les échantillons étudiés en fin de décharge (première et troisième décharge) rend compte d'une certaine amorphisation du matériau.

B.2.3. Etude par spectrométrie Mössbauer de ¹¹⁹Sn

Afin d'analyser le devenir de l'interface étain II (Sn^{II}/SiO₂) et d'identifier exactement la composition de l'alliage Li_xSn, qui se forme en décharge, nous avons fait appel à la spectrométrie Mössbauer de l'étain 119.

Les échantillons destinés aux analyses ont été réalisés par décharge/charge galvanostatique en régime C/10 en cellule *Swagelok* en différents points de la courbe électrochimique. Les enregistrements en spectrométrie Mössbauer ont été effectués *ex situ* à température ambiante en mode transmission et la préparation des échantillons a été réalisée de la même manière que pour l'étude du mécanisme de l'électrode "Sn-0,4 CaSiO₃" en régime C/50.

L'analyse de l'électrode a été réalisée en huit points du premier cycle décharge/charge. Le point A (x = 0 Li) représente le matériau d'électrode de départ. Les points B (x = 0,49 Li),

C ($x = 1,55$ Li) et D ($x = 2,3$ Li) sont situés aux extrémités et au milieu du plateau de restructuration. Les points E et F caractérisent la fin de décharge. Les deux derniers points G ($x = 1,43$ Li) et H ($x = 0,89$ Li) sont caractéristiques de la fin de première recharge.

L'ensemble des points analysés ainsi que la courbe électrochimique de décharge/charge sont représentés sur la figure 5.16.

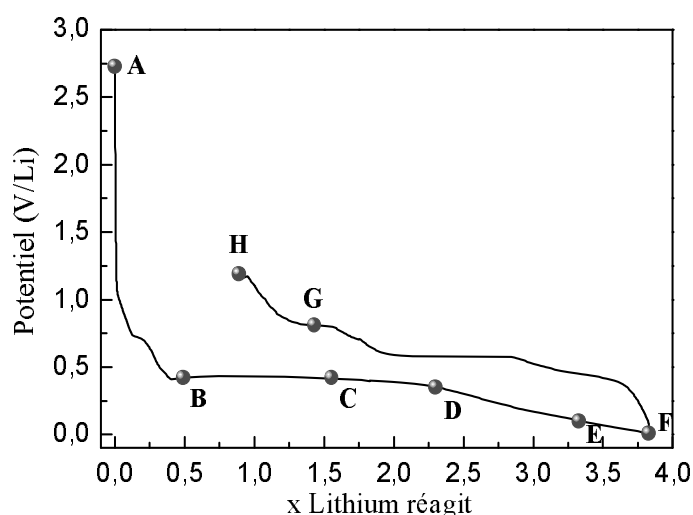


FIGURE 5.16. Courbe de décharge/charge du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" à C/10 entre 0,01 et 1,2 V vs Li⁺/Li, les compositions étudiées en spectrométrie Mössbauer sont indiquées par des cercles pleins.

Le point B à 0,42 V vs Li⁺/Li permettra d'analyser le matériau avant le début du long plateau de restructuration.

Les points C et D situés aux potentiels 0,41 V et 0,35 V vs Li⁺/Li respectivement, doivent permettre de proposer une réaction de restructuration.

Le point E à 0,1 V vs Li⁺/Li nous renseigne sur l'alliage formé en fin de décharge, alors que le point F (0,01 V vs Li⁺/Li) permet d'identifier les éventuelles réactions avec l'électrolyte à bas potentiel.

Le point G constitue une étape dans la restructuration du matériau formé et l'analyse du point H permet de connaître la composition de la phase formée en fin de charge à partir de laquelle s'effectuera le cyclage.

La figure 5.17 montre l'évolution des spectres Mössbauer tout au long du premier cycle galvanostatique de décharge et de charge, et les paramètres hyperfins correspondant sont donnés dans le tableau 5.6.

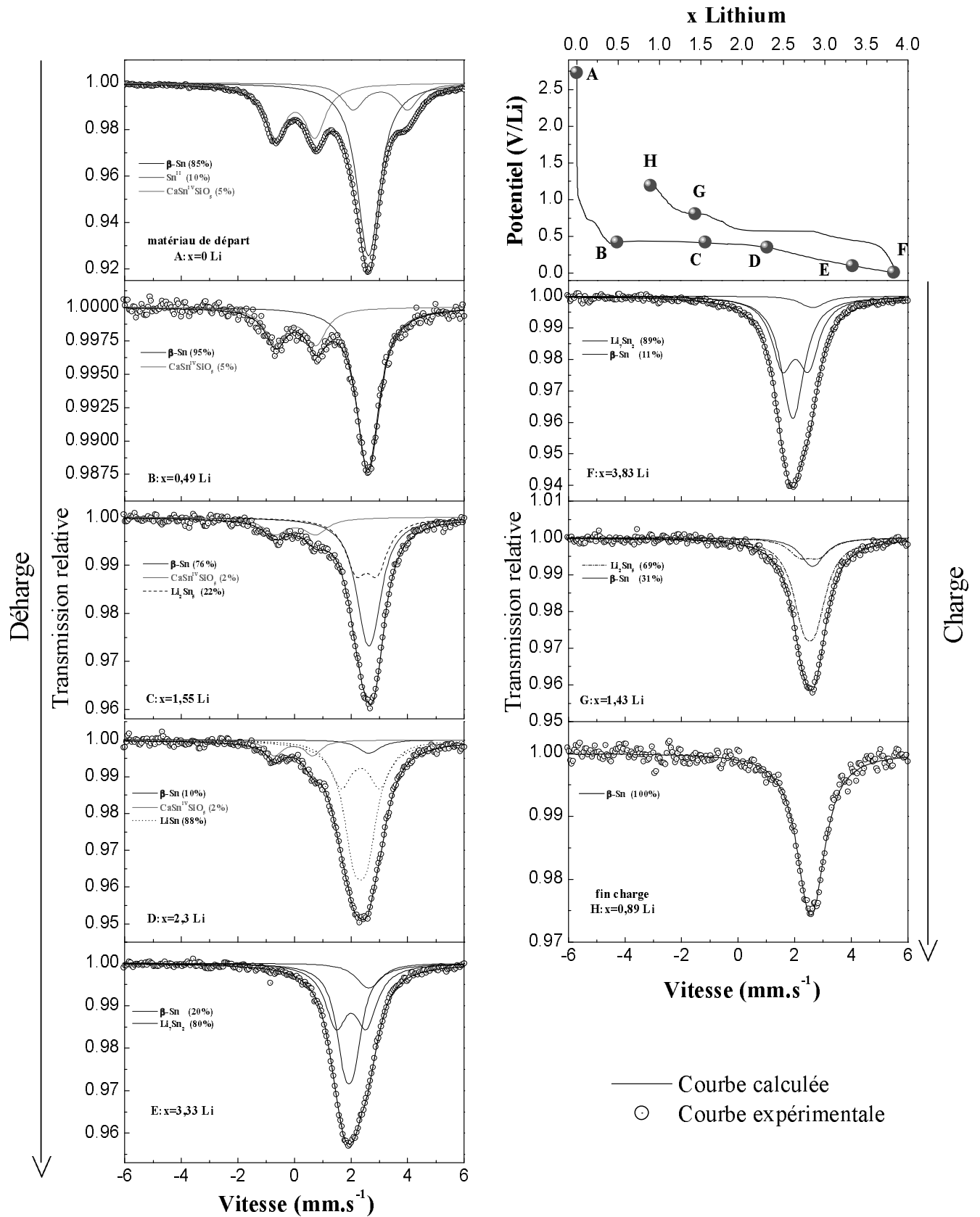


FIGURE 5.17. Spectres Mössbauer de ^{119}Sn à température ambiante pour les composés lithiés déchargés et chargés électrochimiquement en régime C/10.

Echantillon	Espèce	δ (mm.s ⁻¹)	Δ (mm.s ⁻¹)	2Γ (mm.s ⁻¹)	C.R. (%)	P.R. (%)	Abs.	χ^2
A (x=0 Li)	β -Sn	2,54 (3)	0,22 (4)	0,90 **	55	85		
	Sn ^{II}	2,96 (4)	1,93 (4)	0,90 **	15	10	8	0,97
	Sn ^{IV}	-0,05 (3)	1,41 (4)	0,90 **	30	5		
B (x=0,49 Li)	β -Sn	2,51 (3)	0,21 (8)	0,89 **	71	95	1	0,43
	Sn ^{IV}	-0,03 (3)	1,44 (6)	0,89 **	29	5		
C (x=1,55 Li)	β -Sn	2,56 *	0,29 *	0,90 **	52	76		
	Sn ^{IV}	-0,04 (4)	1,43 (5)	1,01 (8)	13	2	4	0,44
	Sn ₁ (Li ₂ Sn ₅)	2,46 (2)	0,74 (3)	0,90 **	35	22		
D (x=2,3 Li)	β -Sn	2,56 *	0,19 *	0,90 **	5	10		
	Sn ^{IV}	-0,11 (3)	1,36 (4)	0,72 (6)	8	2	5	0,52
	Sn ₁ ("LiSn")	2,24 (2)	0,46 (1)	0,90 **	57	63		
	Sn ₂ ("LiSn")	2,24 (2)	1,38 (3)	0,94 (4)	30	25		
E (x=3,33 Li)	β -Sn	2,56 *	0,29 *	0,93 **	10	20		
	Sn ₁ (Li ₇ Sn ₂)	1,86 (2)	0,33 (1)	0,74 (6)	45	40	4	0,5
	Sn ₂ (Li ₇ Sn ₂)	1,93 (4)	1,06 (3)	0,93 **	45	40		
F (x=3,83 Li)	β -Sn	2,56 *	0,29 *	0,9 (1)	5	11		
	Sn ₁ (Li ₇ Sn ₂)	1,86 (1)	0,18	0,91 **	47	44	6	0,5
	Sn ₂ (Li ₇ Sn ₂)	1,95 (2)	0,92 (2)	0,91 **	48	45		
G (x=1,43 Li)	β -Sn	2,56 *	0,2 *	0,95 **	16	31		
	Sn ₁ (Li ₂ Sn ₅)	2,44 (8)	0,43 (8)	0,95 **	67	55	4	0,4
	Sn ₂ (Li ₂ Sn ₅)	2,44 (2)	0,7 (3)	0,95 **	17	14		
H (x=0,89 Li)	β -Sn	2,48 (4)	0,29 *	1,05 (5)	100	100	3	0,5

TABLEAU 5.6. Paramètres Mössbauer ¹¹⁹Sn des spectres enregistrés à température ambiante pour des électrodes "Sn-0,4 CaSiO₃" à différents stades du premier cycle à C/10 : (δ) déplacement isomérique par rapport à BaSnO₃, (Δ) éclatement quadripolaire, (2Γ) largeur de raie à mi-hauteur, (C.R.) contribution relative (valeurs non corrigées), (P.R.) proportion réelle (valeurs corrigées), (Abs.) absorption et (χ^2) contrôle de la qualité des affinements. * valeurs imposées, ** valeurs contraintes à être égales.

Le spectre Mössbauer de l'électrode "Sn-0,4 CaSiO₃" avant cyclage (échantillon A ; x = 0 Li) a été décrit précédemment. Il montre la présence des trois espèces d'étain : β -Sn, l'interface amorphe (Sn^{II}) et la malayaite CaSn^{IV}SiO₅.

Après la consommation de 0,49 Li, le spectre de l'échantillon B a été traité avec deux espèces d'étain, 70% de β -Sn et 30% de malayaite $\text{CaSn}^{\text{IV}}\text{SiO}_5$. La disparition totale du spectre de l'interface amorphe $\text{Sn}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$ confirme la réduction de Sn^{II} en Sn^0 .

Le premier domaine A-B correspond à la réduction de l'étain II et à la formation de la couche de passivation (SEI) sur le carbone ajouté.

Au milieu du plateau, au point C ($x = 1,55$ Li), la contribution de la malayaite $\text{CaSn}^{\text{IV}}\text{SiO}_5$ est réduite de moitié. La réduction de la malayaite accompagne la formation de l'alliage lithium-étain avec un plateau situé à 0,42 V vs Li^+/Li à partir de l'étain nanométrique issu de la réduction *in situ* de Sn^{II} , de Sn^{IV} et de β -Sn dispersé *ex situ*.

A la fin du plateau au point D ($x = 2,3$ Li), la contribution de la malayaite représente 8% du spectre et 87% d'un alliage proche de LiSn est formé. La contribution de β -Sn reste de 5%.

Le domaine B-D correspond à la réduction de la malayaite et à la formation de LiSn .

Au point E ($x = 3,33$ Li), la malayaite $\text{CaSn}^{\text{IV}}\text{SiO}_5$ a totalement disparue et la composition de l'alliage est proche de Li_7Sn_2 .

D-E correspond à la formation d'un alliage riche en lithium type Li_7Sn_2 .

En fin de décharge au point F ($x = 3,83$ Li), la contribution de β -Sn reste aux alentours de 5%, la proportion de Li_7Sn_2 atteint 95% du spectre.

A la recharge, au point G ($x = 1,48$ Li), la contribution de β -Sn augmente, et l'alliage Li_2Sn_5 se forme au détriment de Li_7Sn_2 . En fin de charge (H), le spectre Mössbauer reflète la présence de 100% d'une phase proche de β -Sn avec un déplacement isomérique légèrement inférieur ($\delta = 2,48$ mm.s⁻¹) à celui de l'étain β du matériau de départ. Cela peut être attribué à la taille de β -Sn issu de la réduction des alliages formés en fin de décharge et à la présence de 0,89 Li non extrait.

Ce résultat est en bon accord avec celui obtenu par diffraction des rayons X en fin de décharge et en fin de charge.

B.2.4. Interprétation des données

À fin de préciser la composition des alliages formés nous avons porté les paramètres Mössbauer sur les abaques du modèle.

Les déplacements isomériques moyens (δ_{moyen}) des alliages Li_xSn mis en évidence aux points (C, D, E, F, G et H), sont portés sur le diagramme $\delta_{\text{moyen}} = f(\% \text{Li/Sn})$, (figure 5.18-a) et les paramètres des différents sites ont été portés sur le diagramme $\delta = f(\Delta)$ (figure 5.18-b).

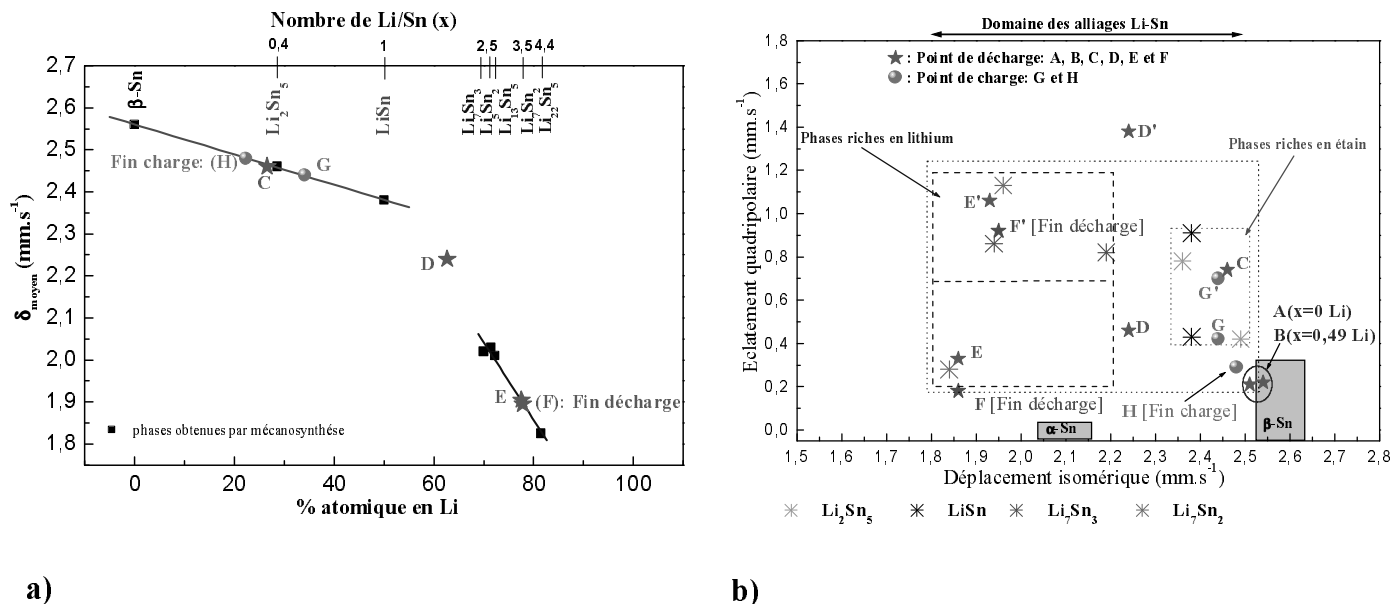


FIGURE 5.18. **a)** Déplacement isomérique moyen en fonction du taux de lithium pour les alliages cristallisés Li_xSn obtenus par mécanosynthèse et pour les alliages obtenus par décharge/charge électrochimique de l'électrode "Sn-0,4 CaSiO₃" en régime C/10. **b)** Diagramme des domaines d'existence des différents alliages cristallisés Li_xSn et positions des différents échantillons mis en évidence au premier cycle décharge/charge en régime C/10.

Au point B ($x = 0$ Li), l'étain identifié a les mêmes paramètres que ceux de l'étain β du composite de départ (A). L'étain provenant de la réduction de l'étain II est donc de $\beta\text{-Sn}$.

Au point C l'introduction de 1,55 Li entraîne la formation d'un alliage de composition proche de Li_2Sn_5 (diagrammes a et b) avec un seul site proche d'un des deux sites cristallographiques de l'étain dans Li_2Sn_5 .

L'alliage au point D (2,3 Li) préalablement attribué à LiSn est dans une position intermédiaire entre les alliages riches en étain et ceux riches en lithium dans le prolongement de ce dernier domaine (a). Sa position sur le diagramme (b) est proche d'un des sites de Li_7Sn_3 avec un éclatement quadripolaire plus important.

Comme dans le cas du régime lent la réduction de la malayaite avec libération de calcium semble modifier l'alliage formé.

Les points E et F sont majoritaires en Li_7Sn_2 très peu modifié (a, b). L'extraction de lithium passe par la formation d'un alliage riche en étain (G) type Li_2Sn_5 (a, b) pour aboutir à la formation d'un étain modifié (H).

En conclusion, comme dans le cas du régime C/50 la réduction de la malayaite entraîne la formation d'alliages riches en lithium modifiés très certainement par le calcium. Cependant, le régime imposé plus rapide supprime la formation de LiSn et le palier qui lui correspond. Un seul plateau situé à 0,42 V vs Li⁺/Li débute dès les premiers lithium (0,40 Li) et conditionne la restructuration. Celle-ci diffère légèrement de celle mise en place en régime C/50 puisque l'alliage en fin de décharge est plus riche en lithium, type Li₇Sn₂ peu modifié

En recharge, en régime C/10, la réversibilité du mécanisme est meilleure avec une espèce active proche de l'étain β, la capacité spécifique en cyclage est de 480 mAh.g⁻¹.

C. Etude des transferts électroniques par absorption X au seuil L_I de l'étain

La spectroscopie d'absorption des rayons X, XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) est une technique d'analyse sélective bien adaptée pour l'étude de la structure électronique locale d'un élément dans des matériaux même désordonnés. Nous l'avons utilisée pour analyser les transferts électroniques vers l'étain, se produisant au cours de la réaction chimique avec le lithium.

Le principe de la technique repose sur l'effet photoélectrique qui correspond à l'excitation d'un électron des couches profondes (K, L,...) de l'atome absorbeur vers les premiers états vides de la bande de conduction, provoqué par l'absorption d'un photon X. Le seuil L_I de l'étain correspond donc à la transition de l'état 2s vers les premiers états vides à caractère *p*.

L'atome d'étain dont la configuration électronique est [Kr] 4d¹⁰ 5s² 5p², peut se trouver à l'état ionique Sn²⁺ (5s²) ou Sn⁴⁺ (5s⁰ 5p⁰) ou engager ses électrons dans des liaisons covalentes par des recouvrement de type *p*_{Sn}-*p*_X ou des recouvrements d'états hybridés *sp*³_{Sn} - *p*_X par exemple. Cependant, la situation réelle se trouve souvent entre ces deux configurations extrêmes. Les premiers états vides peuvent donc être les états antiliants de l'atome engagé dans une liaison covalente ou les états *p* vides non liants.

L'enregistrement des spectres a été réalisé au seuil L_I de l'étain en mode transmission en utilisant un monochromateur Si(111).

C.1. Etude de composés modèles

Dans un premier temps et pour permettre l'analyse du mécanisme mis en jeu au cours du cycle pour le composite "Sn-0,4 CaSiO₃" nous avons enregistré les spectres de matériaux de références : β -Sn⁰, Sn^{II}O et Sn^{IV}O₂, présents dans le composite ou susceptibles de se former au cours du cycle (figure 5.19).

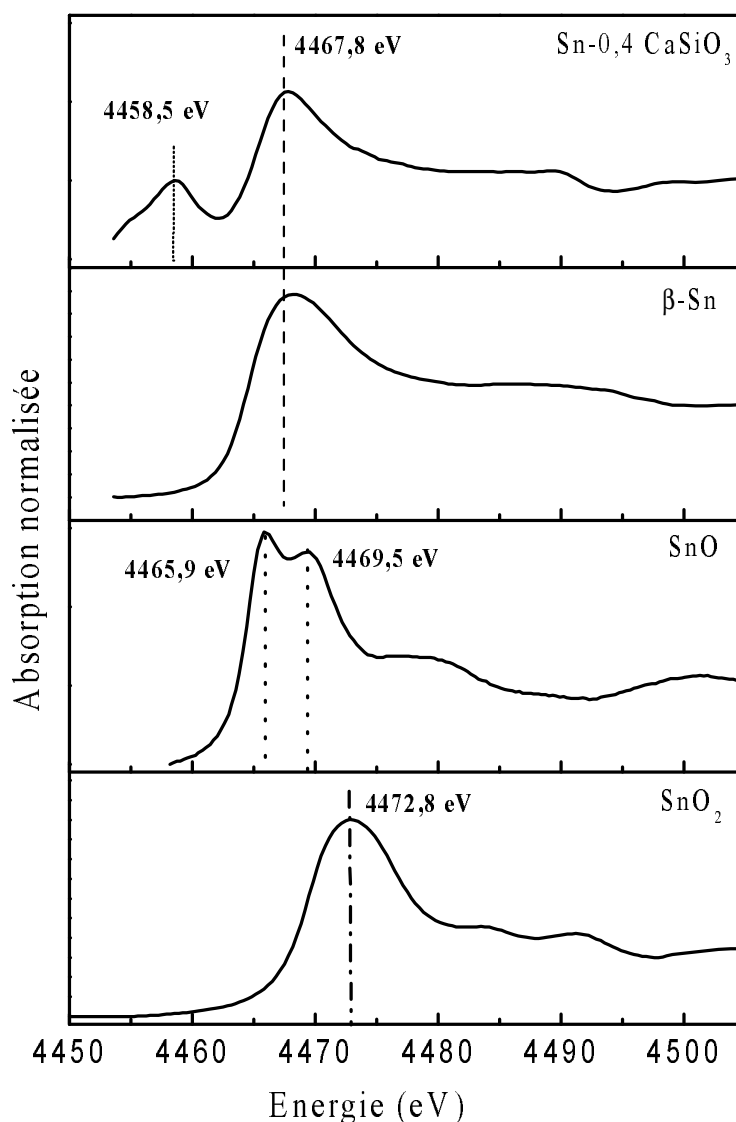


FIGURE 5.19. Spectres d'absorption (XANES) du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" et des matériaux de référence : β -Sn, SnO et SnO₂ au seuil L_I de Sn.

La raie blanche observée au seuil L_I de l'étain β correspond à la transition $2s(\text{Sn}) \rightarrow 5p(\text{Sn})$, localisée à une énergie de 4467,8 eV. Dans le cas de SnO, on observe deux transitions. La première située, à une énergie de 4465,9 eV, correspond à la transition

$2s(\text{Sn}) \rightarrow 5p(\text{Sn}) - 5s(\text{Sn}) - 2p(\text{O})$, et la seconde, détectée à 4469,5 eV correspond à la transition $2s(\text{Sn}) \rightarrow 5p(\text{Sn}) - 2p(\text{O})$ [199].

En ce qui concerne SnO_2 , la raie blanche observée à l'énergie de 4472,8 eV est attribuée à la transition $2s(\text{Sn}) \rightarrow 5p(\text{Sn}) - 2p(\text{O})$ [199].

Après identification des transitions électroniques de ces oxydes d'étain, le spectre XANES du composite "Sn-0,4 CaSiO₃" a été enregistré au seuil L_I de Sn. Il présente deux raies blanches. La plus intense située à une énergie de 4467,8 eV correspond à la transition $2s(\text{Sn}) \rightarrow 5p(\text{Sn})$, ce qui semble logique puisque la proportion de β -Sn est très élevée. Le pré-pic détecté à plus basse énergie (maximum : 4458,5 eV) n'a pas encore été identifié.

C.2. Etude du composite en divers points de la courbe de cyclage

Le transfert d'électrons $\text{Li} \rightarrow \text{Sn}$ a été étudié sur le matériau d'électrode "Sn-0,4 CaSiO₃" à différents stades du cycle électrochimique décharge/charge à régime C/10.

L'analyse de l'électrode lithiée a été réalisée en huit points du premier cycle décharge/charge. Il s'agit des points A (x = 0 Li) correspondant au matériau d'électrode de départ, (B, C, D, E) répartis sur la courbe de la première décharge (B : x = 0,2 Li ; C : x = 0,6 Li ; D : x = 2,2 Li et E : x = 3,2 Li) et des trois derniers points F, G, H étudiés sur la première recharge (F : x = 2,66 Li ; G : x = 1,97 Li et H : x = 0,81 Li).

C.2.1. Courbes expérimentales et paramètres

La figure 5.20 montre l'évolution des spectres d'absorption X de plusieurs échantillons pour différents taux de lithium B (x = 0,2 Li), C (x = 0,6 Li), D (x = 2,2 Li) et E (x = 3,2 Li) comparés à ceux obtenus pour le matériau de départ A (x = 0 Li) et l'étain β ($[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^2$). Le nombre de lithium mis en jeu pour chaque point étudié, ainsi que la position du seuil et l'intensité de la raie blanche des spectres XANES correspondant sont rassemblés dans le tableau 5.7.

échantillons	nombre de Li	Position raie blanche (eV)	Intensité (raie blanche)
A	0	4467,8	2,13
B	0,2	4467,8	1,94
C	0,6	4467,8	1,72
D	2,2	4467,8	1,48
E	3,2	4467,8	1,38
F	2,66	4467,8	1,59
G	1,97	4467,8	1,65
H	0,81	4467,8	2,02

TABLEAU 5.7. Nombre de lithium mis en jeu, position et intensité de la raie blanche des spectres des échantillons analysés.

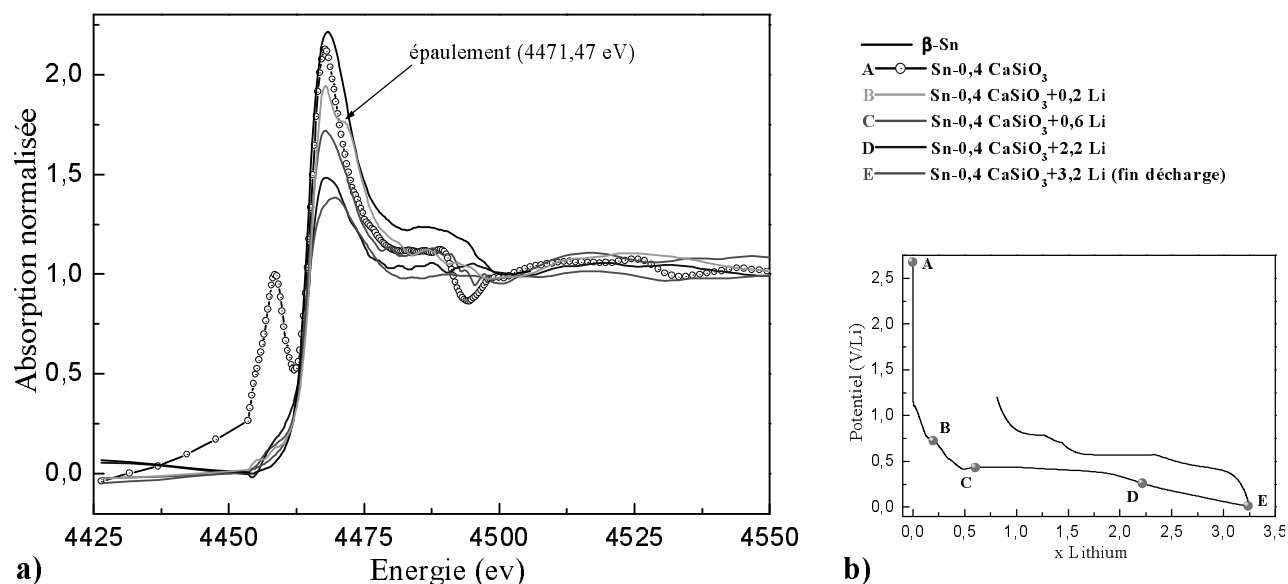


FIGURE 5.20. a) Spectres d'absorption X au seuil L_1 de Sn du matériau de départ 'Sn-0,4 CaSiO₃' et son évolution au cours de la décharge électrochimique comparé à celui de β -Sn b) courbe décharge/charge correspondant aux échantillons préparés.

On retrouve le spectre du matériau de départ avec deux raies blanches. La plus intense, dont le maximum est situé à 4467,8 eV, est attribuée à la transition $2s(\text{Sn}) \rightarrow 5p(\text{Sn})$ caractéristique de l'étain

Le signal à 4458,5 eV disparaît totalement dès les premiers lithiums introduits (0,2 Li). L'intensité de la raie blanche $2s \rightarrow 5p$ diminue régulièrement au cours du cycle de décharge (A-E).

La diminution de la raie blanche est en accord avec un remplissage des états $5p$ vides de l'étain par les électrons du lithium, qui accompagne la formation des liaisons Li-Sn. Elle rend compte de l'augmentation du nombre de lithium en interaction avec l'étain.

L'épaule à 4471,47 eV (échantillon B) est tout à fait comparable à l'énergie de la transition $2s(\text{Sn}) \rightarrow 5p(\text{Sn}) - 2P(O)$ de SnO_2 . On suppose une oxydation accidentelle lors de la manipulation.

La figure 5.21 montre l'évolution des spectres d'absorption X au cours de la première charge aux points F ($x = 2,66$ Li), G (1,97 Li) et H (0,81 Li) qui sont comparés à ceux obtenus pour l'échantillon E ($x = 3,2$ Li) en fin de décharge et de l'étain béta.

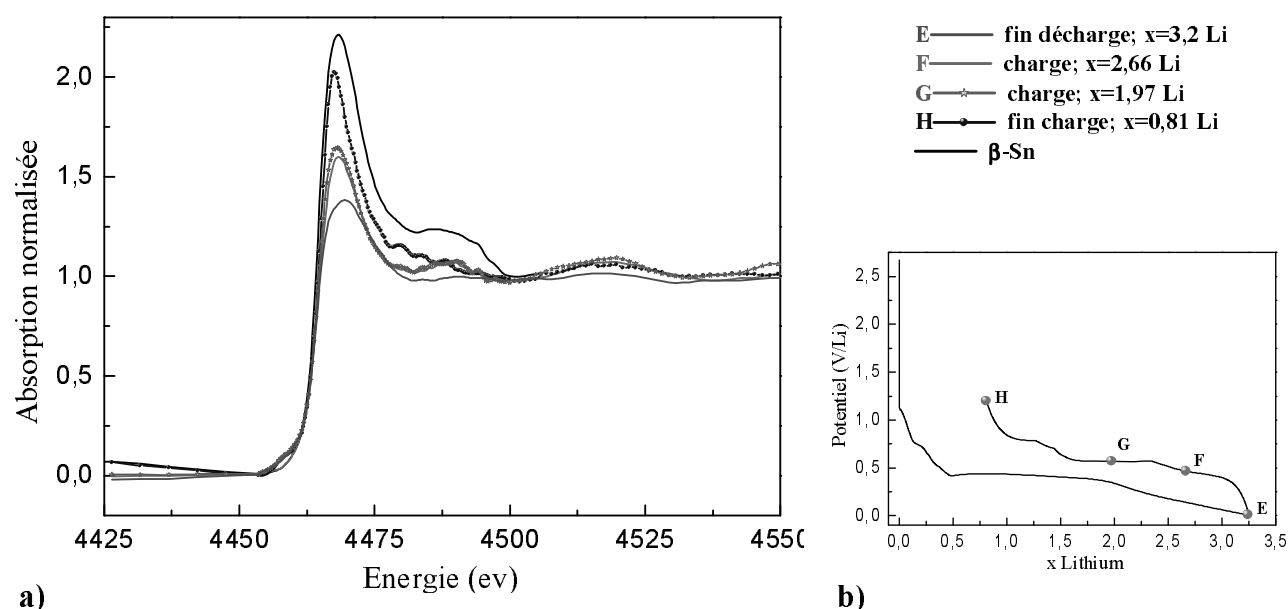


FIGURE 5.21. **a)** L'évolution des spectres d'absorption X au seuil L_I de Sn pour les composés lithiés chargés électrochimiquement comparé à celui de fin de la décharge ainsi qu'à celui de $\beta\text{-Sn}$. **b)** courbe décharge/charge correspondant aux échantillons préparés.

On observe une évolution inverse de l'intensité de la raie blanche qui augmente en fonction du nombre de lithium extrait. L'extraction du lithium correspond à la formation d'alliages Li_xSn moins riches en lithium ($0,54 \leq x \leq 2,39$).

En fin de charge, l'intensité de la raie blanche devient très proche de celle de $\beta\text{-Sn}$, en accord avec les résultats obtenus par diffraction des rayons X avec cependant une faible diminution en accord avec les paramètres de la spectrométrie Mössbauer. Ce décalage est certainement lié aux 0,81 Li non extraits.

C.2.2. Analyse des résultats

Nous avons représenté la surface de la raie blanche, calculée à partir de l'intégrale du pic, en fonction du nombre de lithium déterminé par électrochimie pour chaque point (figure 5.22).

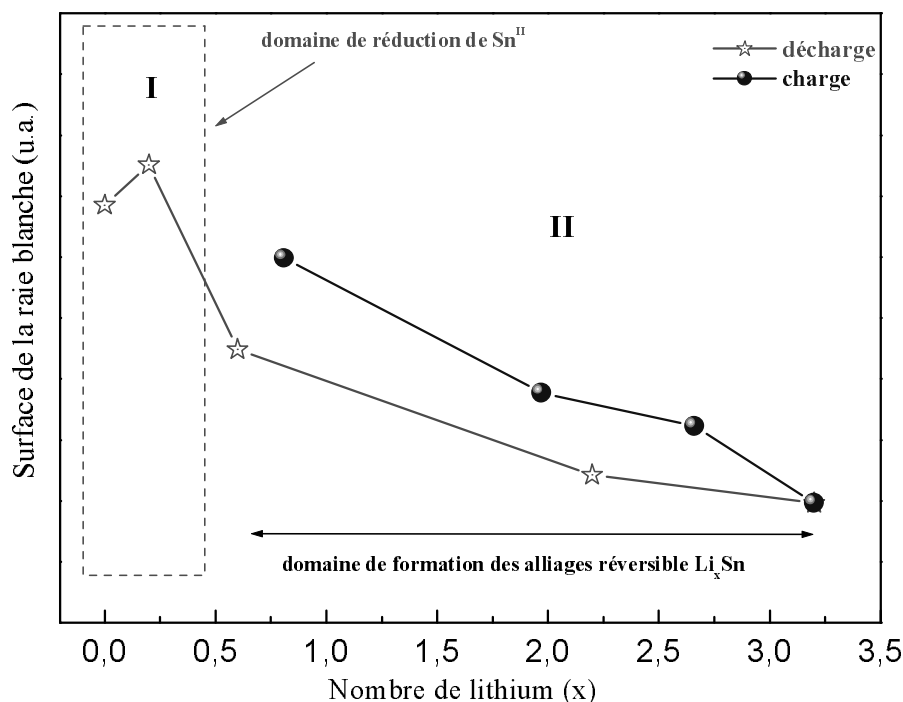


FIGURE 5.22. Evolution de la surface de la raie blanche en fonction du nombre de lithium.

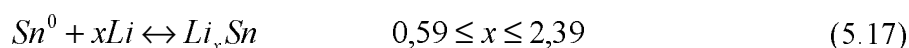
Cette représentation met en évidence deux domaines : celui de la réduction des oxydes (I) et celui de la formation des alliages (II).

Le domaine (I) correspond aux réactions de conversion de type :



L'augmentation de la surface au point B est due à la surface supplémentaire due à la présence de SnO_2 . En fait la surface varie peu entre A et B.

Le domaine (II) correspond à la formation des liaisons Li-Sn dans les alliages Li_xSn :



La forte diminution de la surface montre clairement le transfert des électrons du lithium vers les états p vides de l'étain. La fin de la décharge correspond à environ 3 atomes de lithium par étain, proche de Li_7Sn_2 ; la persistance de la raie blanche peut être liée à des états p pas totalement remplis ou à la création de nouveaux états p antiliants pour les phases

riches en lithium dans lesquelles l'étain est sous forme de clusters à trois étains ou deux atomes d'étains.

C.2.3. Corrélation des données Mössbauer et XANES

Il est intéressant de corréler le déplacement isomérique Mössbauer δ à l'aire de la raie blanche du composite "Sn-0,4 CaSiO₃". En effet, pour l'étain, le déplacement isomérique est proportionnel à la densité s au noyau. Il diminue quand cette densité diminue ($Sn^{II} \rightarrow Sn^{IV}$) ou bien quand la densité p augmente et entraîne un effet d'écran.

La diminution de la raie blanche $2s \rightarrow 5p$ rend compte du remplissage des états $5p$ qui augmente l'effet écran et abaisse le déplacement isomérique en Mössbauer.

La figure 5.23 présente l'évolution du déplacement isomérique moyen et de la surface du pic (raie blanche) obtenus pour les différents échantillons lithiés en fonction du nombre de lithium mis en jeu au cours du premier cycle décharge/charge de l'électrode "Sn-0,4 CaSiO₃".

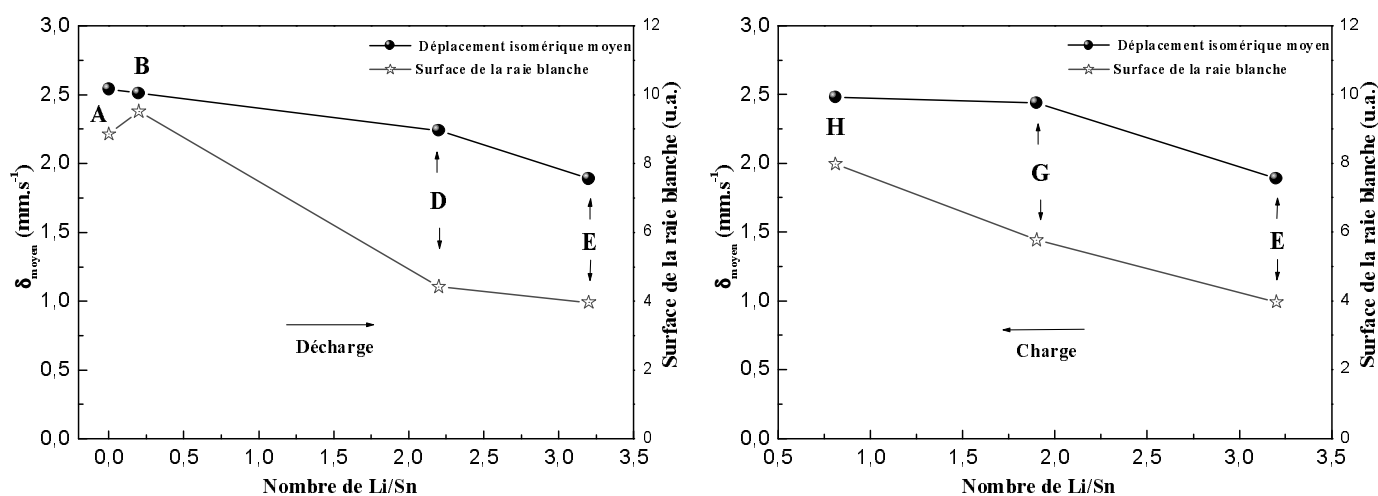


FIGURE 5.23. Evolution de la surface de pic et du déplacement isomérique moyen (δ_{moyen}) en fonction du nombre de lithium au cours du cycle décharge/charge.

Si on compare les évolutions du déplacement isomérique δ et de la densité s en fonction du nombre de lithium (\approx nombre d'électron) on constate deux variations différentes de surface selon qu'on se trouve dans la zone des alliages riches en étain où le lithium est introduit dans un réseau Sn-Sn ou dans la zone des alliages riches en lithium où les clusters d'étain sont présents dans un réseau Li-Li.

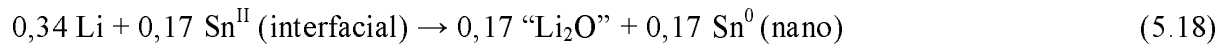
A la recharge l'augmentation de l'intensité de la raie blanche montre la réversibilité des réactions. Le point H décalé par rapport à l'étain β rend compte de la restructuration du matériau avec une légère modification de l'espèce active.

D. Analyse cohérente de l'ensemble des données

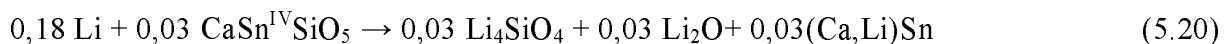
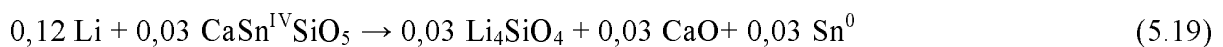
La caractérisation du premier cycle électrochimique de réaction du lithium avec l'électrode "Sn-0,4 CaSiO₃" a été réalisée par diffraction des rayons X, spectroscopie d'absorption X et spectrométrie Mössbauer.

L'interprétation des données est proposée grâce à des modèles expérimentaux établis à partir des paramètres Mössbauer relatifs au système Li-Sn et à partir de l'étude de composés modèles en XANES.

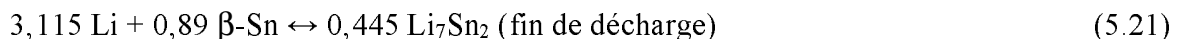
La première partie de la décharge, délimitée par les points A et B qui consomme 0,49 Li, correspond à la réduction de l'étain (II) en étain (0) ainsi qu'à la décomposition de l'électrolyte qui forme une couche de passivation (*SEI*) autour des particules de carbone ajouté [181]. La réaction de réduction peut s'écrire sous la forme suivante :



Dans le domaine B-D, il est à noter qu'une partie du lithium participe à la transformation des 3% de malayaite. La réaction de conversion de CaSnSiO₅ est associée à un processus biphasique illustré par l'un ou l'autre des mécanismes suivants :



En tenant compte de la proportion de β -Sn dans le matériau de départ (80%), en fin de décharge (11%) et celles issues de la réduction de l'étain (II) interfacial (17%) et de l'étain (IV) de la malayaite (3%), la quantité de β -Sn actif est de 89%. La réaction totale correspondant à la formation de l'alliage Li₇Sn₂ en fin de décharge (E) est la suivante:



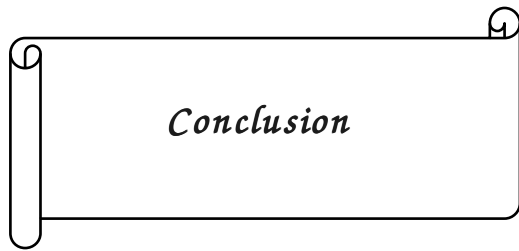
En considérant l'équation (5.19), le nombre de lithium en déficit est de 3,83- (0,34+0,12+3,115) = 0,255 Li ; si on considère l'équation (5.20), le nombre de lithium en

déficit est de $3,83 - (0,34 + 0,18 + 3,115) = 0,195$ Li. Comme pour le régime C/50, la différence est faible, de ce fait nous ne pouvons privilégier un mécanisme par rapport à un autre.

La plus faible proportion de lithium non restitué à la recharge est liée à la différence du mécanisme.

L'analyse XANES a montré que les alliages Li_xSn se forment grâce au transfert d'électrons du lithium vers les états p de l'étain, ces réactions sont réversibles. On retrouve deux ensembles d'alliages, les alliages à réseau étain et ceux à réseau lithium bien identifiés en spectrométrie Mössbauer.

La formation des premiers alliages, riches en étain, est plus ou moins importante selon le régime appliqué. En régime C/10 elle est faible, ces alliages participent peu au processus de restructuration du premier cycle et l'alliage en fin de décharge est Li_7Sn_2 . Pour un régime C/50, la formation de LiSn est importante et l'alliage de fin de décharge est Li_5Sn_2 moins riche en lithium.



L'étude bibliographique du chapitre I a permis de rappeler le principe de fonctionnement des batteries lithium ion et la nature des constituants : électrodes et électrolytes. Nous avons plus particulièrement développé l'aspect matériaux d'électrodes négatives, montré la diversité de leur nature et des mécanismes mis en jeu.

L'analyse des performances montre les avantages et les inconvénients de chaque mécanisme. Les objectifs à atteindre pour les nouvelles applications, plus d'énergie et plus de puissance nous conduisent à envisager de nouveaux matériaux, les composites d'étain à matrice silicate, qui font l'objet de ce travail.

Le chapitre II a été consacré à la synthèse et à la caractérisation de divers composites. Dans une première partie, nous avons montré l'intérêt du silicate de calcium " β -CaSiO₃" comme matrice de dispersion pour lequel nous avons envisagé deux voies de synthèse.

La synthèse par voie sol gel conduit à une matrice elle-même composite qui une fois cristallisée est constituée d'un mélange de β -CaSiO₃ et de SiO₂. La distribution de tailles des particules est inhomogène dans le domaine 1-50 μ m.

Par précipitation, la réaction de formation de β -CaSiO₃ est plus complète et conduit à des nanoparticules de CaSiO₃ plus ou moins hydratées selon la température de traitement thermique.

Après quelques données caractéristiques de l'étain, autre composant du matériau, nous avons développé la synthèse et l'étude des composites formés à partir des différentes matrices dans différentes conditions. Les caractéristiques physicochimiques et électrochimiques nous amènent à choisir comme composé modèle le composite de composition globale " Sn-0,4 CaSiO_3 " formé à partir de la matrice sol-gel dans les conditions d'un traitement thermique de 850°C pendant 7 heures sous atmosphère contrôlée (Ar). Il est formé des deux composants β -Sn et " β -CaSiO₃", les interfaces étant constituées de 0,05 CaSnSiO₅, de SiO₂ et d'une phase amorphe silicate d'étain II (0,1).

Une étude détaillée du composite de référence a été proposée au chapitre III aboutissant à une représentation schématique de la structure du composite.

Cette étude passe par l'identification et la caractérisation des différents composants, l'évaluation de leurs proportions à partir de mesures très détaillées des paramètres Mössbauer et du calcul de leur facteur (f), couplées aux mesures par diffraction des rayons X et spectrométrie par dispersion d'énergie (EDS).

Nous avons pu montrer que l'étain β est majoritaire dans le matériau, que les espèces silicate Sn^{II} amorphe (10%) et CaSnSiO_5 (5%) se situent en surface des particules d'étain. Les particules secondaires observées résultent d'un assemblage d'étain β et de matrice $\beta\text{-CaSiO}_3$ par l'intermédiaire des deux espèces silicates d'étain.

Il ne s'agit pas d'un véritable enrobage puisque l'étain apparaît en surface de ces particules mais plutôt d'un accrochage d'étain encastré dans la matrice.

Dans le chapitre IV le comportement électrochimique du composé de référence a été étudié, ainsi que l'influence des conditions de mesure, régime à l'équilibre (potentiostatique) ou hors équilibre (galvanostatique), et celle des conditions d'enregistrement, en particulier le type de régime appliqué, lent ou rapide.

Pour interpréter les données nous avons d'abord évalué l'influence des interfaces sur les bilans électrochimiques puis nous avons étudié le composite lui-même. Nous avons pu ainsi montrer que la malayaite (CaSnSiO_5) et la phase amorphe d'étain II ($\text{Sn}^{\text{II}}/\text{SiO}_2$) participent au mécanisme, la phase amorphe en début de décharge et la malayaite à bas potentiel dans la zone de formation des alliages riches en lithium.

Les performances du composite de référence " Sn-0,4 CaSiO_3 " sont intéressantes (capacité en cyclage 480 mAh.g^{-1} ; polarisation 140 mV). Cependant, la perte au premier cycle (146 mAh.g^{-1}) est encore trop importante et la tenue en cyclage insuffisante. Pour comprendre les causes de ces deux phénomènes nous avons entrepris l'étude détaillée du mécanisme mis en jeu au cours du premier cycle de restructuration. Cette étude a fait l'objet du chapitre IV.

Cette étude a été développée en utilisant un certain nombre de mesures expérimentales complémentaires, diffraction des rayons X, spectrométrie Mössbauer et absorption X et en faisant une analyse cohérente de l'ensemble des données. Nous avons utilisé pour cela les diagrammes expérimentaux relatifs au système Li-Sn établis préalablement par spectrométrie Mössbauer et des mesures sur les composés modèles en XANES.

Les études montrent que le régime influe sur l'étape de restructuration. En régime très lent, proche de l'équilibre, la formation d'alliages Li_xSn passe par une étape de formation d'un alliage stable riche en étain, type LiSn , avant d'atteindre les alliages riches en lithium. L'espèce de fin de décharge est moins riche en lithium, la capacité est de 594 mAh.g^{-1} et la perte au premier cycle est de 214 mAh.g^{-1} .

En régime plus rapide C/10, le plateau de formation de LiSn disparaît et l'alliage Li_xSn formé est directement l'alliage riche en lithium, avec une valeur de x supérieure à celle atteinte en régime C/50. Dans ce cas, la capacité en cyclage est améliorée (480 mAh.g^{-1}) et la réversibilité est meilleure (perte au premier cycle 146 mAh.g^{-1}).

Nous avons montré que la modification de la matrice de dispersion joue un rôle important sur les paramètres électrochimiques et en particulier sur la perte au premier cycle. Ainsi l'utilisation d'un borosilicate de sodium, plus conducteur, réduit nettement cette perte (90 mAh/g).

On a pu souligner le rôle important que semble jouer la cinétique et le mode de réduction de la malayaite sur la composition de l'alliage. On note la formation d'alliages modifiés très certainement par la présence de quelques atomes de Ca^0 issus de ce processus. Les valeurs du déplacement isomérique δ sont légèrement plus élevés que celles des alliages Li_xSn de même teneur en lithium. La densité électronique au niveau de l'étain est donc modifiée.

L'analyse XANES a montré que les alliages Li_xSn se forment grâce au transfert d'électrons du lithium vers les états p de l'étain. Ces réactions sont réversibles. On retrouve deux ensembles d'alliages, les alliages à réseau étain et ceux à réseau lithium bien identifiés en spectrométrie Mössbauer.

La formation des premiers type d'alliages, riches en étain, est plus ou moins importante selon le régime appliqué. En régime C/10 elle est faible, ces alliages participent peu au processus de restructuration du premier cycle et l'alliage en fin de décharge est Li_7Sn_2 . Pour un régime C/50, la formation de LiSn est importante et l'alliage en fin de décharge est Li_5Sn_2 moins riche en lithium.

En résumé, nous avons effectué la synthèse d'un composite "Sn-0,4 CaSiO_3 " ayant de bonnes performances électrochimiques. Certains paramètres devraient être améliorés. L'étape de restructuration qui joue un rôle important, est conditionnée par la nature du matériau de départ et le régime appliqué en décharge. L'effet des tailles relatives Sn/matrice n'est pas encore totalement maîtrisé. Doit-on favoriser de grosses particules d'étain "enlisées" dans une matrice avec un bon accrochage et visibles en surface ou bien favoriser un enrobage total de particules plus petites par une matrice finement divisée ? Doit-on

appliquer un régime très rapide pour la restructuration du premier cycle même pour des fonctionnements à régime plus lent ?

Annexes

A.	Les mesures électrochimiques	211
A.1.	Dispositifs expérimentaux	211
A.2.	Nature des tests électrochimiques	212
A.2.1.	Le mode galvanostatique	212
A.2.2.	Le mode potentiodynamique	213
B.	Spectrométrie Mössbauer de ¹¹⁹Sn	213
B.1.	Principe	213
B.2.	Le phénomène de recul	214
B.3.	Les largeurs spectrales	215
B.3.	Dispositifs expérimentaux	216
B.4.1.	L'appareillage	216
B.4.2.	Les isotopes et les sources	217
B.4.3.	Les paramètres hyperfins	219
B.4.3.1.	Déplacement isomérique	219
B.4.3.2.	Eclatement quadripolaire	220
C.	Absorption des rayons X	221
C.1.	Principe	222
C.2.	Dispositifs expérimentaux	224
D.	Microscopie électronique à balayage	225

A. Les mesures électrochimiques

A.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 cellules électrochimiques utilisées pour la conception de batterie à électrolyte liquide sont de type SwagelokTM (figure A.1) [202]. 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.

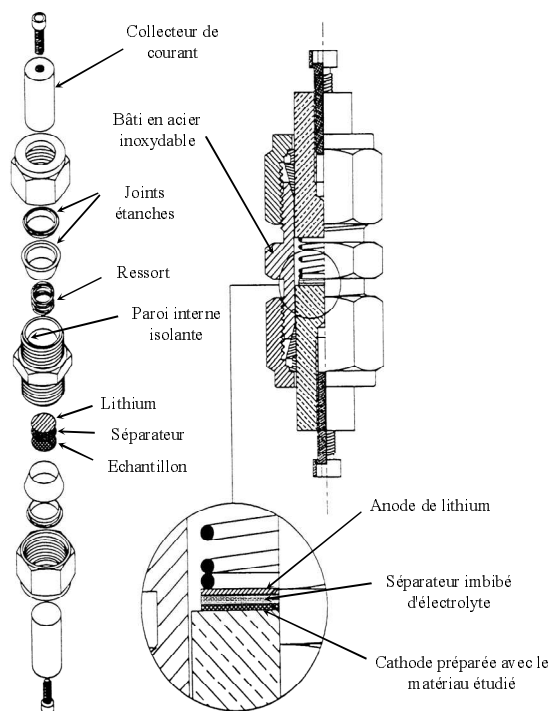


FIGURE A.1. Schéma d'une cellule électrochimique expérimentale de type SwagelokTM (schéma de B. Gérard).

L'électrode négative est constituée d'un disque de lithium métallique (*Aldrich*, pureté 99,9 %) de 6 mm de diamètre et 0,38 mm d'épaisseur et le matériau à étudier constitue l'électrode de travail et joue le rôle de l'électrode positive puisque son potentiel de fonctionnement est plus élevé que celui du lithium. 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).

L'électrode positive est constituée d'un mélange obtenu par broyage de 80 % en masse du matériau actif (matériau composite), de 10 % de noir de carbone (Y50A) et de 10 % de liant polytétrafluoroéthylène (PTFE). L'ajout du carbone sert à apporter plus de conductivité électronique à l'électrode et faciliter le transfert de charge entre le matériau actif et le collecteur du courant, alors que le *PTFE* sert de liant pour garder le contact entre les différents constituants de l'électrode et faciliter l'élaboration de pastille. La quantité de matériau introduite dans une électrode est de l'ordre de 12-14 mg. Le mélange de poudres est alors pressé 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.2. Nature des tests électrochimiques

A.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 cellule électrochimique en fonction du temps (h) ou du nombre de lithium ayant réagi par mole de matériau actif. 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.

A.2.2. Le mode potentiodynamique

Cette technique consiste à 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 [203]. Le potentiel est incrémenté de $+\Delta V$ (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 [204].

L'étude des mécanismes électrochimiques se fait conventionnellement grâce à cette technique qui permet d'avoir des mesures "proches de l'équilibre thermodynamique".

B. La spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn

B.1. Principe

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.

B.2. 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.2).

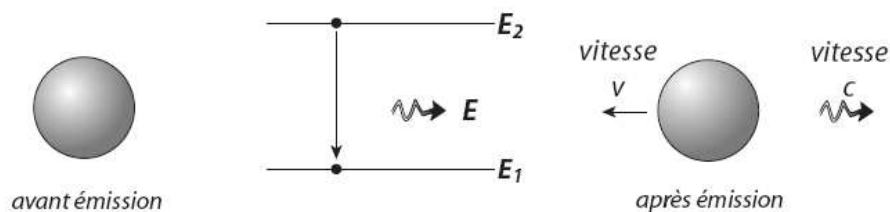


FIGURE A.2. Effet de recul sur le noyau lors de la transition $E_2 \rightarrow E_1$ [205].

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 :

$$E_r = \frac{1}{2} Mv^2 = \frac{E^2}{2Mc^2}$$

Et la conservation de l'énergie s'écrit :

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

Comme $E_0 \gg E_r$, $E \approx E_0$ et donc $E_r \approx \frac{E_0^2}{2Mc^2}$

Pour ^{119}Sn , $E_r \approx 2,5 \cdot 10^{-3}$ eV.

B.3. Les largeurs spectrales

Selon le principe d'incertitude de Heisenberg : $\Delta E \cdot \Delta t \approx \hbar$, l'émission d'une onde électromagnétique à partir d'un état excité de durée de vie τ est caractérisée par une distribution spectrale de largeur $\Delta E \approx \hbar/\tau$. Plus généralement, les largeurs des raies observées dans le domaine nucléaire sont de l'ordre de 10^{-5} à 10^{-17} eV ($\sim 10^{-7}$ 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.3).

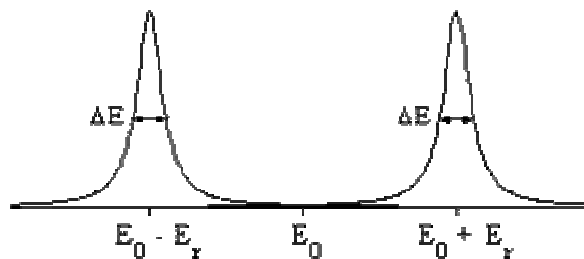


FIGURE A.3. Raies d'émission et d'absorption nucléaires.

Lors de ses expériences, R.L. Mössbauer observa un phénomène d'absorption résonante pour l'énergie E_0 [206-209]. 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 :

$$f = \exp(-k^2 \langle X^2 \rangle)$$

où k est le vecteur d'onde du photon et $\langle X^2 \rangle$ le déplacement quadratique moyen dans la direction de propagation du photon. Comme le déplacement quadratique moyen décroît avec la température, le facteur de Lamb-Mössbauer augmente lorsque la température diminue.

B.4. Dispositifs expérimentaux

B.4.1. 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.4).

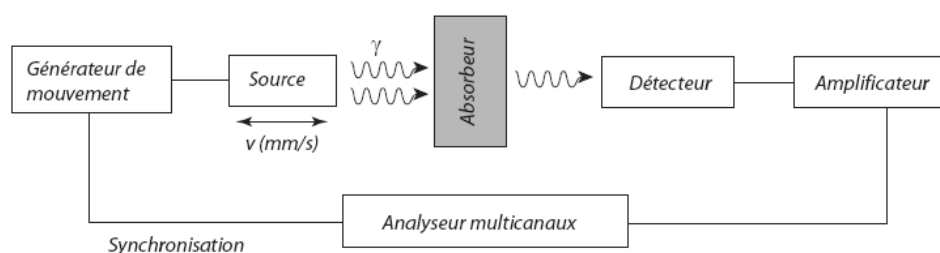


FIGURE A.4. Schéma du dispositif expérimental de spectrométrie Mössbauer en mode transmission.

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.

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 :

$$E_{\text{reçue}} = E_{\text{transition}} \left(1 + \frac{v}{c} \right)$$

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 %.

B.4.2. Les isotopes et les sources

De nombreux isotopes peuvent être étudiés mais selon leur abondance naturelle et la durée de vie du parent radioactif, certaines sources sont plus difficiles à obtenir et à conserver. Selon la figure A.5, Fe et Sn sont les isotopes les plus étudiés.

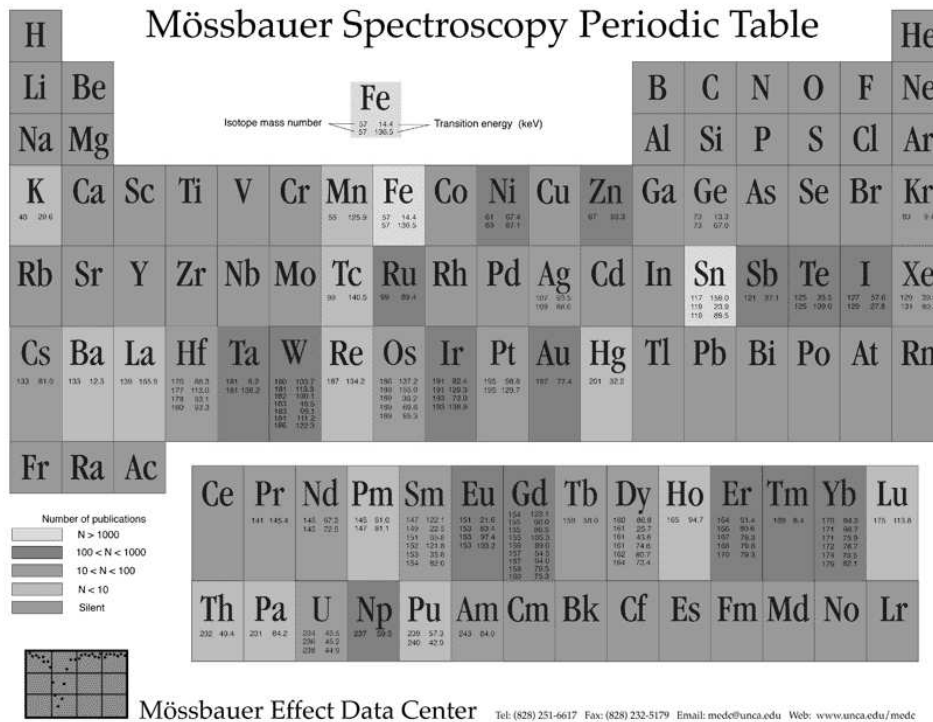


FIGURE A.5. *Tableau périodique représentant en couleur (jaune, rouge et vert) les principaux éléments étudiés en spectrométrie Mössbauer [210].*

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 $^{119\text{m}}\text{Sn}$ ($t_{1/2} = 245$ jours), qui conduit par relaxation à l'état excité $I = 3/2$ qui est utilisée en spectrométrie Mössbauer (figure A.6). La matrice utilisée est BaSnO_3 où le noyau émetteur est dispersé en raison de son abondance naturelle de 8,58 % [211]. La source de rayonnement γ a une activité nominale de 10 mCi.

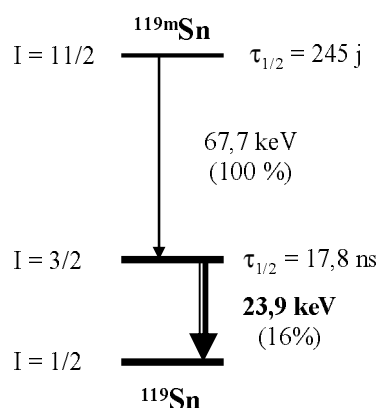


FIGURE A.6. *Source Mössbauer ^{119}Sn et émission à 23,9 keV obtenue par radioactivité γ .*

B.4.3. Les paramètres hyperfins

L'énergie d'interaction entre la charge nucléaire totale $\rho_n(r)$ définie par le rayon vecteur \mathbf{r} et le potentiel électrostatique généré par les charges environnantes $V(r)$ est donnée par:

$$E_{\text{elec}} = \int_{\text{noyau}} \rho_n(\mathbf{r}) V(\mathbf{r}) d\tau$$

où $\rho_n(r)$ est la densité de charge nucléaire au point et $V(\mathbf{r})$ le potentiel créé par les charges environnantes en ce point.

Cette interaction coulombienne apporte une énergie supplémentaire à tous les niveaux nucléaires qui sont donc décalés.

B.4.3.1. Déplacement isomérique

Le décalage d'énergie des niveaux nucléaires est proportionnel à la densité électronique au noyau et au carré du rayon du noyau, et s'applique aussi bien au niveau fondamental qu'au niveau excité, pour le noyau émetteur comme pour le noyau absorbeur.

Le déplacement isomérique, qui mesure le décalage d'énergie de la transition entre la source et l'absorbeur, peut donc se mettre sous forme du produit d'un terme nucléaire (ne dépend que du type de noyau étudié) et d'un terme électronique (dépend de l'environnement du noyau):

$$\delta = \frac{1}{6\epsilon_0} Z e^2 \Delta\langle R^2 \rangle (\rho_a(0) - \rho_s(0))$$

Avec ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide

Z : numéro atomique du noyau

e : charge élémentaire

$\Delta\langle R^2 \rangle$: variation du rayon quadratique moyen du noyau entre l'état fondamental et l'état excité

$\rho_a(0), \rho_s(0)$: densités électroniques au noyau absorbeur et au noyau source

Le facteur nucléaire peut être positif ou négatif suivant le signe de la variation du rayon du noyau ($\Delta\langle R^2 \rangle \approx +7.10^{-3}$ pour ^{119}Sn [212], et $\Delta\langle R^2 \rangle \approx -3.10^{-2}$ pour ^{57}Fe [213]).

Pour un noyau donné, le déplacement isomérique traduit la différence de densité électronique entre l'absorbeur et la source. Il est exprimé en unité de vitesse (mm.s^{-1}) par rapport à une référence (BaSnO_3 pour ^{119}Sn).

Le déplacement isomérique dépend primordialement de la densité électronique s au niveau du noyau. Il donne donc des informations sur la structure électronique de la couche de valence c'est-à-dire les états d'oxydation, de spin et de liaisons chimiques.

B.4.3.2. Eclatement quadripolaire

L'effet quadripolaire résulte de l'existence d'un moment quadripolaire non nul pour les noyaux ayant un spin nucléaire $I > 1/2$, pour lesquels la distribution de charge nucléaire est de symétrie non sphérique.

L'interaction de ce moment quadripolaire avec un gradient de champ électrique créé par les charges environnantes peut s'écrire de la façon suivante:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{4} Q e \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0 \frac{3m_I^2 - I(I+1)}{I(2I-1)} \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Avec I, m_I : spin nucléaire et nombre quantique magnétique ;

Q : moment quadripolaire nucléaire ;

V : potentiel créé par les charges environnantes ;

η : paramètre d'asymétrie défini par la relation :

$$\eta = \frac{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial x^2} \right)_0 - \left(\frac{\partial^2 V}{\partial y^2} \right)_0}{\left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)_0}$$

(Pour un gradient de champ électrique de symétrie axiale, $\eta=0$)

Cette interaction a pour effet de lever partiellement la dégénérescence des niveaux d'énergie nucléaires $|I, m_I\rangle$. Dans le cas d'une transition $1/2 \rightarrow 3/2$ (noyaux ^{57}Fe et ^{119}Sn), le niveau excité éclate en deux sous-niveaux $|3/2, \pm 1/2\rangle$ et $|3/2, \pm 3/2\rangle$, espacés d'une énergie:

$$\Delta E_Q = \frac{1}{4} Q e \left(\frac{\partial^2 V}{\partial z^2} \right)$$

Etant données les règles de sélection de la transition nucléaire: $\Delta m_I = 0, \pm 1$, il apparaît deux transitions d'énergies différentes, et il y a dédoublement de la raie observée dans le spectre Mössbauer. Les intensités relatives des deux composantes dépendent de l'orientation du gradient de champ par rapport au rayonnement γ . Pour un échantillon polycristallin, dans lequel les cristaux prennent des orientations aléatoires, les deux composantes de la raie sont d'égale intensité (Fig. A.7).

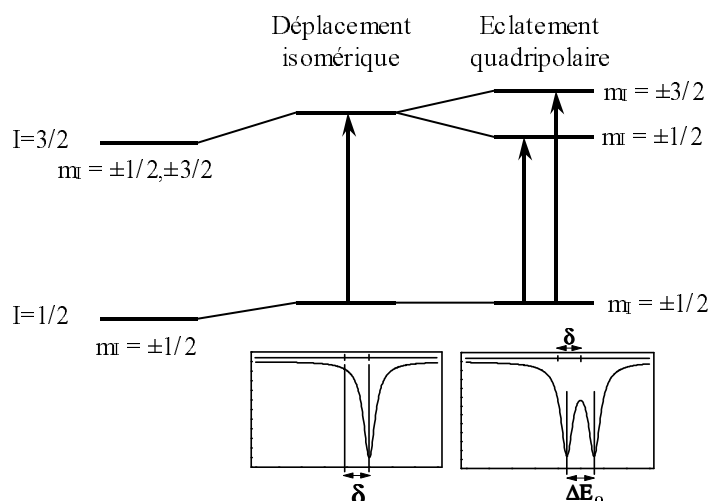


FIGURE A.7. Influence de l'interaction électrique sur les niveaux d'énergie nucléaires dans le cas d'une transition $1/2 \rightarrow 3/2$ (^{57}Fe et ^{119}Sn). Spectres Mössbauer correspondants

L'éclatement quadripolaire a plusieurs origines :

- Répartition anisotrope des ligands dans la sphère de coordination. Si la répartition des ligands autour du noyau n'est pas de symétrie cubique, il en résulte un gradient de champ électrique.

- Répartition anisotrope des électrons dans les orbitales moléculaires autour du noyau. Cet effet peut être dû à une population inégale des niveaux électroniques à cause d'une levée de dégénérescence par le champ cristallin, comme dans Fe^{2+} haut spin: $t_{2g}^4 e_g^2$, ou Fe^{3+} bas spin: t_{2g}^5 . Il peut être dû également à une population inégale des orbitales moléculaires lors de liaisons avec des ligands d'électronégativités différentes.

L'éclatement quadripolaire est donc une source d'informations concernant l'environnement du noyau, les liaisons avec les atomes voisins.

C. Absorption des rayons X

La spectroscopie d'absorption X est un outil d'analyse sélectif parfaitement adapté pour l'étude de la structure locale aussi bien dans les matériaux ordonnés ou désordonnés. Elle s'est

largement développée depuis l'apparition des grands accélérateurs destinés à produire le rayonnement synchrotron (lumière émise par des particules chargées - électrons, positrons - accélérées à une vitesse proche de celle de la lumière).

C.1. Principe

Les rayons X lorsqu'ils traversent la matière sont absorbés ou diffusés comme tous rayonnement électromagnétique. La relation entre l'intensité incidente I_0 et la l'intensité transmise I est donnée par la relation de *Beer-Lambert* :

$$I = I_0 \exp(-\mu x)$$

Avec I_0 = L'intensité du faisceau incident ;

μ = Le coefficient d'absorption ;

X = L'épaisseur de l'échantillon.

La spectroscopie d'absorption X est basée sur l'effet photoélectrique et correspond à l'excitation voire l'éjection d'un électron de niveau de coeur d'un atome (d'une couche profonde K(1s), L(2s,2p), etc.) par absorption d'un photon.

La figure A.8 représente schématiquement l'aspect du spectre d'absorption X d'un matériau.

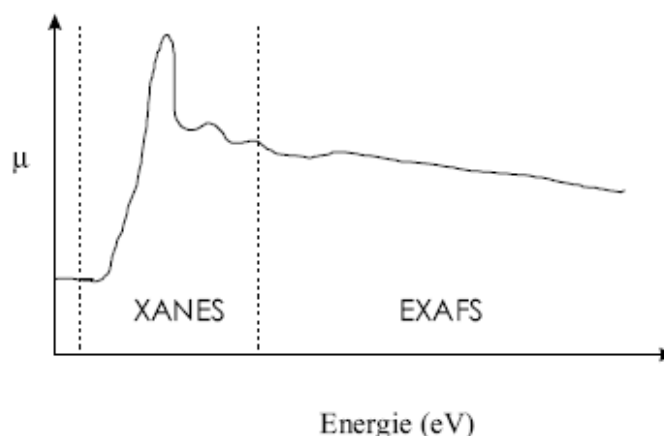


FIGURE A.8. Représentation schématique d'un spectre d'absorption X.

Le spectre d'absorption du rayonnement X (figure A.8) présente des discontinuités en fonction de l'énergie. La zone du pré-seuil correspond aux transitions des électrons vers les premiers niveaux vacants. Le brusque accroissement de $\mu(E)$ est observé quand le rayonnement X correspond à l'énergie d'un électron depuis le niveau de cœur de l'atome vers le continuum. L'électron est alors éjecté avec une énergie cinétique E_c (figure A.9).

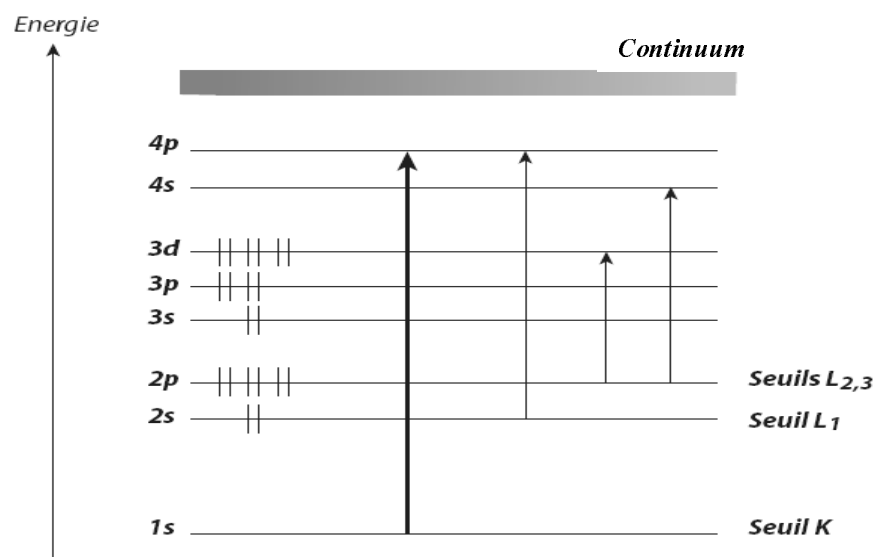


FIGURE A.9. Représentation schématique des transitions autorisées pour différents seuils d'absorption.

Suivant l'orbital qu'occupait l'électron, on parle de :

Seuil K: transition $1s \rightarrow np$;

Seuil L_I : transition $2s \rightarrow np$;

Seuil $L_{II,III}$: transition $2p \rightarrow ns, md$.

Selon l'énergie du photon émis, différents processus physiques ont lieu et ils conduisent à différentes structures sur le spectre d'absorption:

- la partie XANES (*X-ray Absorption Near Edge Structures*), autour du seuil d'absorption, considère le pré-seuil, le seuil et le postseuil. *Les transitions dans le pré-seuil* pourront être interprétées comme des transitions de l'électron de l'orbitale de coeur vers les premiers niveaux vacants. *Dans le post-seuil*, le libre parcours moyen de l'électron libéré est grand et sensible à l'environnement atomique dépassant les premiers voisins. L'absorption des rayons X au voisinage du seuil met en jeu des transitions électroniques depuis des niveaux d'énergie profonds vers des états vides du bas de la bande de conduction. Des informations sur la géométrie du site à moyenne distance de l'atome absorbeur ($\approx 10\text{\AA}$) peuvent donc en être déduites.

- la partie EXAFS (*Extended X-ray Absorption Fine Structures*) débute à environ une cinquantaine d'électrons volts après le seuil. Dans cette zone, les phénomènes de diffusion simple sont majoritaires et le coefficient d'absorption décroît de manière monotone. L'apparition de structures fines (oscillations EXAFS) est le résultat de la réponse de l'environnement de l'atome sondé, soit essentiellement des phénomènes de simple rétrodiffusion de l'électron éjecté

sur les atomes voisins et retournant vers l'atome initialement excité. Le traitement mathématique des oscillations EXAFS permet de remonter à la coordinence de l'atome absorbeur : nature, nombre et distance des atomes voisins.

C.2. Dispositifs expérimentaux

Une expérience d'absorption de rayons X en transmission consiste à mesurer l'intensité I du faisceau monochromatique qui traverse un échantillon d'épaisseur x en fonction de l'énergie E des photons incidents. La loi de Beer-Lambert permet de relier l'intensité incidente I_0 et transmise I avant et après traversée de l'échantillon au coefficient d'absorption linéaire $\mu(E)$ du matériau à l'énergie E selon :

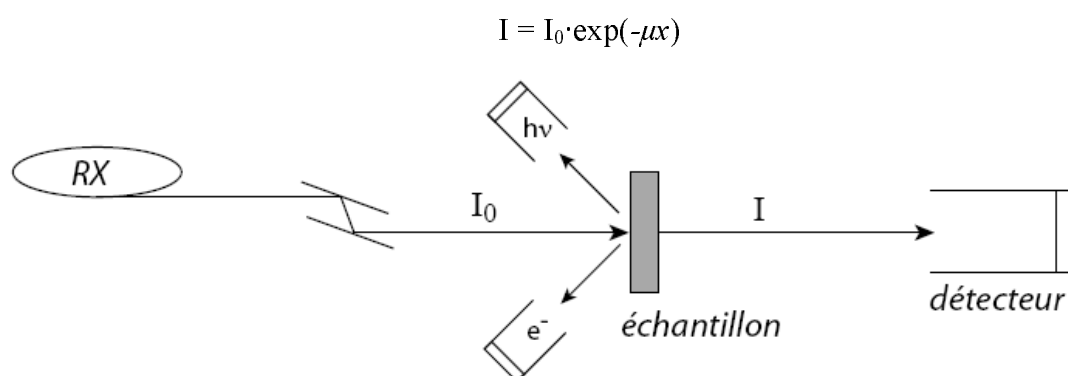


FIGURE A.10. Schéma du dispositif expérimental de spectroscopie des rayons X en mode transmission

Le dispositif expérimental est représenté sur la figure A.10. Il comporte :

- Une source de rayons polychromatiques intense produits par les anneaux de stockage des centres de rayonnement synchrotron.
- Un monochromateur à double réflexion de Bragg constitué de deux cristaux plans identiques qui sélectionne une énergie $E=h\nu$ et la fait varier linéairement au cours de l'acquisition.
- Deux détecteurs (chambres à ionisation) : mesure du signal d'absorption en mode transmission [214], avant (I_0) et après (I) l'échantillon.

Les expériences d'absorption X ont été réalisées au laboratoire CCLRS de Daresbury, à partir du rayonnement synchrotron fourni par *Synchrotron Radiation Department* (Daresbury, Angleterre).

Le monochromateur utilisé dans notre étude est le Si (111). Les mesures ont été effectuées en transmission, par mesure des intensités incidentes et transmises dans les deux chambres d'ionisation remplies de gaz He/Ne (détecteurs de photons).

D. Microscopie électronique à balayage

Le microscope électronique à balayage est utilisé essentiellement pour obtenir des images de la surface et de la morphologie de l'échantillon en se basant sur les interactions électrons-matière. Ces images sont formées principalement à l'aide des émissions électroniques de surface (électrons secondaires et électrons rétrodiffusés).

Différents contrastes peuvent être observés, apportant des informations très variées sur l'échantillon, essentiellement sur son relief (contraste topographique), mais aussi sur la répartition des phases en présence (contraste « de numéro atomique » à l'aide des électrons rétrodiffusés).

Un microscope électronique est composé de quatre parties principales: un dispositif électronique qui produit un faisceau focalisé sur l'échantillon, un système port-échantillon, un ensemble de détection de divers signaux qui seront utilisés pour faire l'image et une électronique de visualisation de l'image.

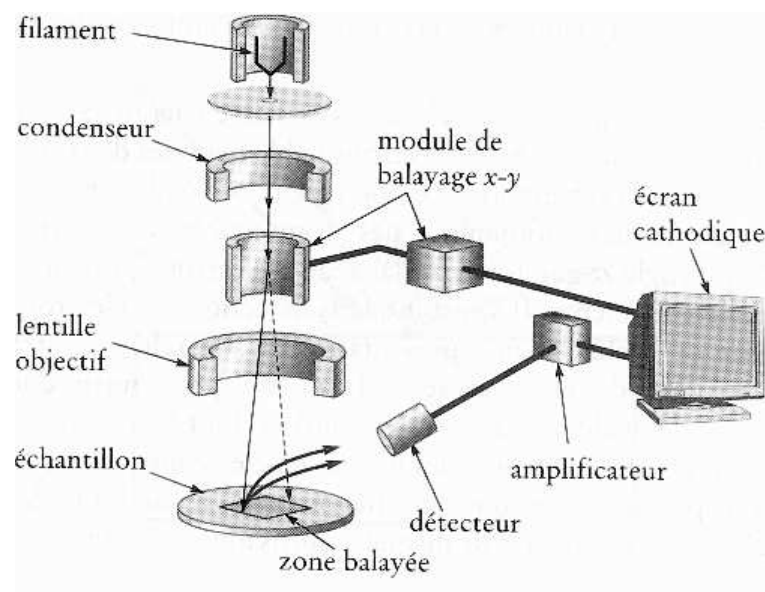


FIGURE A.11. Représentation schématique du microscope électronique à balayage [215].

Le faisceau électronique produit par un canon (filament de tungstène par exemple) traverse un groupe de lentilles électromagnétiques (nommées condenseurs). Les électrons passent ensuite à travers le système de balayage qui déplace le faisceau de manière périodique par rapport à son axe vertical à l'aide de bobines électromagnétiques. Un paramètre important de ce dispositif est le rayon r_s de la sonde électronique disponible au niveau de l'objet. Plus r_s est petit, meilleure est la résolution.

Le porte-échantillon permet d'introduire l'échantillon dans une chambre objet qui sera munie d'un dispositif de pompage à fort débit, et d'un sas, limitant les entrées d'air, lors de l'introduction ou de l'extraction de l'objet.

Lors de l'impact des électrons incidents sur l'échantillon, divers rayonnements sont émis: électrons secondaires, électrons rétrodiffusés, rayons X, dans le cas général. Chacun des ses rayonnements peut être utilisé pour réaliser l'image correspondante qui contiendra des informations spécifiques. On dispose donc autour de l'échantillon de détecteurs qui correspondent à ces rayonnements et qui fournissent un signal électrique à partir duquel l'image est réalisée.

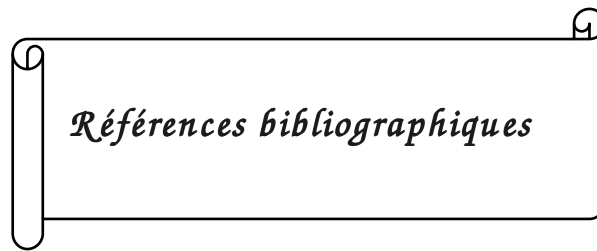
- *Des électrons rétrodiffusés* (énergie supérieure ou égale à 50% de l'énergie des électrons primaires); électrons primaires incidents ayant subi suffisamment d'interactions élastiques avec les atomes de l'échantillon pour ressortir de ce dernier.

Le coefficient de rétrodiffusion, qui est le rapport du nombre d'électrons rétrodiffusés émis au nombre d'électrons primaires incidents, croît avec le numéro atomique Z des atomes de l'échantillon. Le signal des électrons rétrodiffusés permet d'obtenir des images en contraste chimique (variation locale de Z), les zones contenant des atomes légers (Z faible) apparaissant plus sombres.

- *Des électrons secondaires* (faible énergie, <50 eV); produits par l'interaction des électrons primaires avec les électrons faiblement liés de la couche de valence ou de conduction des atomes de l'échantillon. Ils permettent d'obtenir une image de l'échantillon représentatif de son relief (contraste topographique).

- *Des rayons X*: créés par l'interaction des électrons primaires avec les électrons des couches électroniques profondes des atomes cibles. Certains de ces rayons X (appelés raies caractéristiques) ont des énergies bien spécifiques, dont la valeur dépend du numéro atomique Z des atomes cibles. Cette technique d'analyse appelée *Analyse Dispersive en Energie*, EDS ou EDX (*Analyse Dispersive X-ray Spectroscopy*) consiste à comparer la surface et la position des raies observées avec celles des composés de référence préalablement enregistrées.

Les images de microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur deux appareils différents: microscope à balayage à effet de champ JEOL 6300F, microscope à balayage analytique S 360 (Oxford instruments) couplé à un spectromètre de rayons X à dispersion d'énergie (EDS).



Références bibliographiques

- [1] A.I.E, Internet: http://www.worldenergyoutlook.org/docs/weo2006/french_sum_06.pdf, (2006).
- [2] J.M. Tarascon, M. Armand, *Nature*, **414** (2001) 359.
- [3] J.F. Fauvarque, *l'actualité chimique* (1994) 34.
- [4] R. Yazami, P. Touzain, *Carbon*, **22** (1984) 218.
- [5] Sony, Internet: <http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/200502/05-006E/index.html>, (2005).
- [6] Saft, Internet: http://www.saftbatteries.com/000-corporate/pdf/12-08_fr.pdf, (2008).
- [7] Toshiba, Internet: <http://www.palminfocenter.com/news/7708/toshiba-announces-super-charge-battery/>, (2005).
- [8] L.Y. Beaulieu, D. Larcher, R.A. Dunlap, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 3206.
- [9] A. Aboulaich, F. Robert, P.E. Lippens, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, P. Willmann, J.C. Jumas, *Hyperfine Interact.*, **167** (2006) 733.
- [10] A. Aboulaich, M. Mouyane, F. Robert, P.E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, P. Willmann, J.C. Jumas, *J. Power Sources*, **174** (2007) 1224.
- [11] M. Mouyane, L. Aldon, M. Womes, B. Ducourant, J.-C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, doi:10.1016/j.jpowsour.2008.07.047.
- [12] M. Mouyane, P.E. Lippens, M. Womes, B. Ducourant, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, *Hyperfine Interact.*, **187** (2008) 27.
- [13] L. Balan, J. Ghanbaja, P. Willmann, D. Billaud, *Carbon*, **43** (2005) 2311.
- [14] J.-C. Jumas, P.-E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, F. Robert, P. Willmann, "Composite Negative Electrode Material, Production Method Thereof, Negative Electrode and Lithium-Ion Battery", Brevet WO 2006/021714 A2, (2006).
- [15] S.A. Needham, G.X. Wang, H.K. Liu, V.A. Drozd, R.S. Liu, *J. Power Sources*, **174** (2007) 828.
- [16] M.S. Whittingham, *Prog. Solid State Chem.*, **12** (1978) 41.
- [17] Y.-K. Sun, *J. Power Sources*, **83** (1999) 223.
- [18] K.Y. Choi, K.D. Kim, J.W. Yang, *J. Mater. Process. Technol.*, **171** (2006) 118.
- [19] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, *Mater. Res. Bull.*, **15** (1980) 783.
- [20] J. Ying, C. Jiang, C. Wan, *J. Power Sources*, **129** (2004) 264.
- [21] D. Aurbach, *J. Power Sources*, **146** (2005) 71.
- [22] T. Lee, K. Cho, J. Oh, D. Shin, *J. Power Sources*, **174** (2007) 394.
- [23] M. Broussely, P. Biensan, B. Simon, *Electrochim. Acta*, **45** (1999) 3.
- [24] Y.-S. Han, H.-G. Kim, *J. Power Sources*, **88** (2000) 161.
- [25] ICMMO, LPCES, Internet: <http://old-www.u-psud.fr/lpces.nsf/Rech-mang-rech3.html!OpenPage&AutoFramed>
- [26] CEA, Internet: <http://www.cea.fr/var/plain/storage/original/application/3af9ac6d98190fb70c899217f9ee0030.pdf>, (2004-2005).
- [27] B. Jin, H.-B. Gu, *Solid State Ionics*, **178** (2008) 1907.
- [28] G.T.-K. Fey, T.-L. Lu, *J. Power Sources*, **178** (2008) 807.
- [29] K. Hanai, T. Maruyama, N. Imanishi, A. Hirano, Y. Takeda, O. Yamamoto, *J. Power Sources*, **178** (2008) 789.
- [30] M. Ishikawa, M. Morita, M. Asao, Y. Matsuda, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) 1105.
- [31] D. Aurbach, "Advances in Lithium-Ion Batteries", Eds. W.A. Van Schalkwijk, B. Scrosati, Kluwer, Boston, (2002).
- [32] G.C. Chung, H.J. Kim, S.I. Yu, S.H. Jun, J.W. Choi, M.H. Kim, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 4391.
- [33] D. Aurbach, I. Weissman, A. Zaban, O. Chusid, *Electrochim. Acta*, **39** (1994) 51.

- [34] D. Aurbach, Y. Einely, A. Zaban, *J. Electrochem. Soc.*, **141** (1994) L1.
- [35] M. Yamashita, H. Yamanaka, H. Wakabayashi, *Solid State Ion.*, **89** (1996) 299.
- [36] W.C. West, J.F. Whitacre, J.R. Lim, *J. Power Sources*, **126** (2004) 134.
- [37] M. Armand, "*Materials for Advanced Batteries*", Eds. D. W. Murphy, J. Broadhead, B.C.H. Steele, Plenum Press, New-York, (1980) 145.
- [38] S. Panero, B. Scrosati, **90** (2000) 13.
- [39] Z. Ogumi, T. Abe, S. Nakamura, M. Inaba, *Solid State Ion.*, **121** (1999) 289.
- [40] R. Kanno, Y. Takeda, T. Ichikawa, K. Nakanishi, O. Yamamoto, *J. Power Sources*, **26** (1989) 535.
- [41] 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.
- [42] Y. Nishi, "*Lithium Ion Batteries*", Eds. M. Wakihara, O. Yamamoto, Kodansha/Wiley-VCH, Tokyo/Weinheim, (1998) 181.
- [43] M. Wakihara, *Mater. Sci. Eng. R-Rep.*, **33** (2001) 109.
- [44] D.W. Murphy, J.N. Carides, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 349.
- [45] K. Kinoshita, K. Zaghbi, Internet: <http://www.osti.gov/energycitations/servlets/purl/836653-Nw5PwA/native/836653.pdf>.
- [46] K. Kinoshita, K. Zaghbi, *J. Power Sources*, **110** (2002) 416.
- [47] J.O. Besenhard, *Carbon*, **14** (1976) 111.
- [48] S. Basu, "*Rechargeable Battery*", Brevet US 4304825, (1981).
- [49] S. Basu, "*Ambient Temperature Rechargeable Battery*", Brevet US 4423125, (1983).
- [50] S. Basu, *J. Power Sources*, **81-82** (1999) 200.
- [51] Z.X. Shu, R.S. McMillan, J.J. Murray, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 922.
- [52] J.M. Tarascon, D. Guyomard, *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 1221.
- [53] T. Ohzuku, Y. Iwakoshi, K. Sawai, *J. Electrochem. Soc.*, **140** (1993) 2490.
- [54] N. Takami, A. Satoh, M. Hara, T. Ohsaki, *J. Electrochem. Soc.*, **142** (1995) 2564.
- [55] E. Buiel, J.R. Dahn, *Electrochim. Acta*, **45** (1999) 121.
- [56] M. Letellier, F. Chevallier, *C. R. Chimie*, **7** (2004) 321.
- [57] F. Chevallier, S. Gautier, J.P. Salvetat, C. Clinard, E. Frackowiak, J.N. Rouzaud, F. Béguin, *J. Power Sources*, **97-98** (2001) 143.
- [58] G.T.-K. Fey, C.-L. Chen, *J. Power Sources*, **97-98** (2001) 47.
- [59] H. Azuma, H. Imoto, S. Yamada, K. Sekai, *J. Power Sources*, **81** (1999) 1.
- [60] K. Tokumitsu, A. Mabuchi, H. Fujimoto, T. Kasuh, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 2235.
- [61] K. Tatsumi, J. Conard, M. Nakahara, S. Menu, P. Lauginie, Y. Sawada, Z. Ogumi, *Chem. Commun.* (1997) 687.
- [62] J.R. Dahn, A.K. Sleight, H. Shi, J.N. Reimers, Q. Zhong, B.M. Way, *Electrochim. Acta*, **38** (1993) 1179.
- [63] J. Xu, C. Jia, B. Cao, W.F. Zhang, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 8044.
- [64] P. Kubiak, A. Garcia, M. Womes, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, P.E. Lippens, J.C. Jumas, *J. Power Sources*, **119** (2003) 626.
- [65] A. Van Thournout, L. Aldon, A. Womes, B. Ducourant, J. Olivier-Fourcade, C. Tessier, S. Levasseur, *J. Power Sources*, **174** (2007) 1270.
- [66] H. Yamada, T. Yamato, I. Moriguchi, T. Kudo, *Solid State Ion.*, **175** (2004) 195.
- [67] A.N. Jansen, A.J. Kahaian, K.D. Kepler, P.A. Nelson, K. Amine, D.W. Dees, D.R. Vissers, M.M. Thackeray, *J. Power Sources*, **81** (1999) 902.
- [68] L. Kavan, M. Gratzel, J. Rathousky, A. Zukal, *J. Electrochem. Soc.*, **143** (1996) 394.
- [69] Y.M. Kang, K.T. Kim, J.H. Kim, H.S. Kim, P.S. Lee, J.Y. Lee, H.K. Liu, S.X. Dou, *J. Power Sources*, **133** (2004) 252.
- [70] P.C. Wang, H.P. Ding, T. Bark, C.H. Chen, *Electrochim. Acta*, **52** (2007) 6650.

- [71] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon, *J. Power Sources*, **97-8** (2001) 235.
- [72] E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, H.S. Zhou, *Electrochem. Commun.*, **8** (2006) 284.
- [73] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, B. Beaudoin, J.M. Tarascon, *Comptes Rendus Acad. Sci. Ser. II C*, **3** (2000) 681.
- [74] M. Winter, J.O. Besenhard, *Electrochim. Acta*, **45** (1999) 31.
- [75] O. Mao, R.L. Turner, I.A. Courtney, B.D. Fredericksen, M.I. Buckett, L.J. Krause, J.R. Dahn, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2** (1999) 3.
- [76] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon, *Nature*, **407** (2000) 496.
- [77] Y.M. Kang, K.T. Kim, K.Y. Lee, S.J. Lee, J.H. Jung, J.Y. Lee, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A1538.
- [78] M. Wachtler, M. Winter, J.O. Besenhard, *J. Power Sources*, **105** (2002) 151.
- [79] I. Rom, M. Wachtler, I. Papst, M. Schmied, J.O. Besenhard, F. Hofer, M. Winter, *Solid State Ion.*, **143** (2001) 329.
- [80] J.O. Besenhard, J. Yang, M. Winter, *J. Power Sources*, **68** (1997) 87.
- [81] P.J. Rommers, J.R.V. Beek, *J. Electrochem. Soc.*, **124** (1977) C270.
- [82] R.A. Sharma, R.N. Seefurth, *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976) 1763.
- [83] S. Bourderau, T. Brousse, D.M. Schleich, *J. Power Sources*, **81-82** (1999) 233.
- [84] O. Crosnier, X. Devaux, T. Brousse, P. Fragnaud, D.M. Schleich, *J. Power Sources*, **97-98** (2001) 188.
- [85] J.L. Tirado, *Mater. Sci. Eng. R*, **40** (2003) 103.
- [86] J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, T. Ichikawa, O. Yamamoto, *Solid State Ion.*, **135** (2000) 175.
- [87] J. Yang, M. Winter, J.O. Besenhard, *Solid State Ion.*, **90** (1996) 281.
- [88] A.H. Whitehead, J.M. Elliott, J.R. Owen, *J. Power Sources*, **82** (1999) 33.
- [89] K. Nishikawa, Y. Fukunaka, T. Sakka, Y. Ogata, J.R. Selman, *J. Power Sources*, **174** (2007) 668.
- [90] F. Wang, M.S. Zhao, X.P. Song, *J. Power Sources*, **175** (2008) 558.
- [91] A. Trifonova, M. Wachtler, M.R. Wagner, H. Schroettner, C. Mitterbauer, F. Hofer, K.C. Moller, M. Winter, J.O. Besenhard, *Solid State Ion.*, **168** (2004) 51.
- [92] C.L. Yin, H.L. Zhao, H. Guo, X.L. Huang, W.H. Qiu, *J. Univ. Sci. Technol. Beijing*, **14** (2007) 345.
- [93] H. Li, X.J. Huang, L.Q. Chen, Z.G. Wu, Y. Liang, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2** (1999) 547.
- [94] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka, *Science*, **276** (1997) 1395.
- [95] Y. Idota, M. Mishima, Y. Miyaki, T. Kubota, J. Miyasaka, Brevet No 5618640, (1997).
- [96] H. Uchlyama, E. Hosono, I. Honma, H. Zhou, H. Imai, *Electrochem. Commun.*, **10** (2008) 52.
- [97] Y. Wang, J. Sakamoto, C. Huang, S. Surampudi, S.G. Greenbaum, *Solid State Ion.*, **110** (1998) 167.
- [98] J. Chouvin, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, B. Simon, P.H. Biensan, F.J.F. Madrigal, J.L. Tirado, C.P. Vicente, *J. Electroanal. Chem.*, **494** (2000) 136.
- [99] I. Sandu, T. Brousse, D.M. Schleich, M. Danot, *J. Solid State Chem.*, **177** (2004) 4332.
- [100] H.J. Ahn, Y.S. Kim, H.S. Shim, C.Y. Kim, T.Y. Seong, *Solid State Ion.*, **176** (2005) 699.
- [101] I. Sandu, T. Brousse, D.M. Schleich, M. Danot, *J. Solid State Chem.*, **179** (2006) 476.
- [102] I.A. Courtney, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **144** (1997) 2045.
- [103] F. Belliard, P.A. Connor, J.T.S. Irvine, *Solid State Ion.*, **135** (2000) 163.
- [104] P.A. Conner, J.T.S. Irvine, *J. Power Sources*, **97-98** (2001) 223.

- [105] F. Robert, P.E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, M. Morcrette, *J. Power Sources*, **146** (2005) 492.
- [106] D. Aurbach, A. Nimberger, B. Markovsky, E. Levi, E. Sominski, A. Gedanken, **14** (2002) 4155.
- [107] M.S. Park, G.X. Wang, Y.M. Kang, D. Wexler, S.X. Dou, H.K. Liu, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **46** (2007) 750.
- [108] F. Huang, Z.Y. Yuan, H. Zhan, Y.H. Zhou, J.T. Sun, *Mater. Lett.*, **57** (2003) 3341.
- [109] M. Behm, J.T.S. Irvine, *Electrochim. Acta*, **47** (2002) 1727.
- [110] F. Huang, Z.Y. Yuan, H. Zhan, Y.H. Zhou, J.T. Sun, *Mater. Chem. Phys.*, **83** (2004) 16.
- [111] M. Nagayama, T. Morita, H. Ikuta, M. Wakihara, M. Takano, S. Kawasaki, *Solid State Ion.*, **106** (1998) 33.
- [112] H. Huang, E.M. Kelder, L. Chen, J. Schoonman, *J. Power Sources*, **81-82** (1999) 362.
- [113] N. Sharma, K.M. Shaju, G.V.S. Rao, B.V.R. Chowdari, *Electrochem. Commun.*, **4** (2002) 947.
- [114] K.D. Kepler, J.T. Vaughey, M.M. Thackeray, *Electrochem. Solid State Lett.*, **2** (1999) 307.
- [115] D. Larcher, L.Y. Beaulieu, D.D. MacNeil, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 1658.
- [116] S.D. Beattie, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **150** (2003) A894.
- [117] Y.Y. Xia, T. Sakai, T. Fujieda, M. Wada, H. Yoshinaga, *J. Electrochem. Soc.*, **148** (2001) A471.
- [118] H. Mukaibo, T. Momma, T. Osaka, *J. Power Sources*, **146** (2005) 457.
- [119] S. Naille, P.E. Lippens, F. Morato, J. Olivier-Fourcade, *Hyperfine Interact.*, **167** (2006) 785.
- [120] C.M. Ionica-Bousquet, P.E. Lippens, L. Aldon, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, *Chem. Mat.*, **18** (2006) 6442.
- [121] S. Naille, M. Mouyane, M. El Amraoui, P.E. Lippens, J.C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, **187** (2008) 19.
- [122] S.A. Needham, G.X. Wang, H.K. Liu, *J. Alloy. Compd.*, **400** (2005) 234.
- [123] H. Guo, H.L. Zhao, X.D. Jia, W.H. Qiu, F.G. Cui, *Mater. Res. Bull.*, **42** (2007) 836.
- [124] K. Wang, X.M. He, J.G. Ren, L. Wang, C.Y. Jiang, C.R. Wan, *Electrochim. Acta*, **52** (2006) 1221.
- [125] D. Billaud, C. Nabais, C. Mercier, R. Schneider, P. Willmann, *Energy Conv. Mgmt.*, **49** (2008) 2447.
- [126] G.X. Wang, J. Yao, H.K. Liu, S.X. Dou, J.H. Ahn, *Electrochim. Acta*, **50** (2004) 517.
- [127] X.M. He, W.H. Pu, L. Wang, J.G. Ren, C.Y. Jiang, C.R. Wan, *Solid State Ionics*, **178** (2007) 833.
- [128] B. Veeraraghavan, A. Durairajan, B. Haran, B. Popov, R. Guidotti, *J. Electrochem. Soc.*, **149** (2002) A675.
- [129] D.G. Kim, H. Kim, H.J. Sohn, T. Kang, *J. Power Sources*, **104** (2002) 221.
- [130] T. Morishita, T. Hirabayashi, T. Okuni, N. Ota, M. Inagaki, *J. Power Sources*, **160** (2006) 638.
- [131] L. Balan, R. Schneider, P. Willmann, D. Billaud, *J. Power Sources*, **161** (2006) 587.
- [132] M. Noh, Y. Kwon, H. Lee, J. Cho, Y. Kim, M.G. Kim, *Chem. Mat.*, **17** (2005) 1926.
- [133] Q. Wang, H. Li, L. Chen, X. Huang, *Solid State Ion.*, **152-153** (2002) 43.
- [134] O. Mao, R.A. Dunlap, J.R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, **146** (1999) 405.
- [135] W.X. Chen, J.Y. Lee, Z.L. Liu, *Carbon*, **41** (2003) 959.
- [136] B. Guo, J. Shu, K. Tang, Y. Bai, Z. Wang, L. Chen, *J. Power Sources*, **177** (2008) 205.
- [137] A. Trifonova, M. Winter, J.O. Besenhard, *J. Power Sources*, **174** (2007) 800.

- [138] J.-H. Ahn, G.X. Wang, J. Yao, H.K. Liu, S.X. Dou, *J. Power Sources*, **119-121** (2003) 45.
- [139] Y. Zheng, J. Yang, Y.N. Nuli, J.L. Wang, *J. Power Sources*, **174** (2007) 624.
- [140] W. Yao, J. Yang, J. Wang, L. Tao, *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 7326.
- [141] J. Huang, Z. Jiang, *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 7756.
- [142] J. Zhao, L. Wang, X. He, C. Wan, C. Jiang, *Electrochim. Acta*, **53** (2008) 7048.
- [143] M. Tsionsky, G. Gun, V. Glezer, O. Lev, *Anal. Chem.*, **66** (1994) 1747.
- [144] O. Lev, Z. Wu, S. Bharathi, V. Glezer, A. Modestov, J. Gun, L. Rabinovich, S. Sampath, *Chem. Mater.*, **9** (1997) 2354.
- [145] L. Rabinovich, O. Lev, *Electroanalysis*, **13** (2001) 265.
- [146] M. Malki, P. Echegut, *J. Non-Cryst. Solids*, **323** (2003) 131.
- [147] Internet: http://www.crct.polymtl.ca/FACT/phase_diagram.php?file=CaO-SiO2.jpg&dir=FToxid
- [148] M. Dumont, Internet: <http://www.nrcan.gc.ca/mms/cmty/contenu/2004/66.pdf>, (2005).
- [149] P.N. De Aza, Z.B. Luklinska, M. Anseau, F. Guitian, S. De Aza, *J. Microsc.*, **182** (1996) 24.
- [150] P.N. De Aza, F. Guitian, S. De Aza, *Biomaterials*, **18** (1997) 1285.
- [151] P.N. De Aza, Z.B. Luklinska, M.R. Anseau, M. Hector, F. Guitian, S. De Aza, *Biomaterials*, **21** (2000) 1735.
- [152] S. Prabhakar, K.H. Rao, W. Forsling, *Miner. Engin.*, **18** (2005) 691.
- [153] T. Endo, S. Sugiura, M. Sakamaki, H. Takizawa, M. Shimada, *J. Mater. Sci.*, **29** (1994) 1501.
- [154] K.F. Hesse, *Zeitschrift Für Kristallographie*, **168** (1984) 93.
- [155] N. Sahai, M. Anseau, *Biomaterials*, **26** (2005) 5763.
- [156] H.X. Yang, C.T. Prewitt, *American Mineralogist*, **84** (1999) 929.
- [157] M.J. Buerger, C.T. Prewitt, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **47** (1961) 1884.
- [158] C. Dong, *J. Appl. Cryst.*, **32** (1999) 838.
- [159] P. Saravanapavan, L.L. Hench, *J. Non-Cryst. Solids*, **318** (2003) 1.
- [160] G. Laudisio, F. Branda, *Thermochim. Acta*, **370** (2001) 119.
- [161] N.P. Bansal, *J. Mat. Sci.*, **27** (1992) 2992.
- [162] S. Padilla, J. Roman, A. Carenas, M. Vallet-Regi, *Biomaterials*, **26** (2005) 475.
- [163] H.P. Wang, Q.L. Zhang, H. Yang, H.P. Sun, *Ceramics International*, **34** (2008) 1405.
- [164] X.H. Wan, C.K. Chang, D.L. Mao, L. Jiang, M. Li, *Mater. Sci. Eng. C* **25**, **25** (2005) 455.
- [165] R.P. Sreekanth Chakradhar, B.M. Nagabhushana, G.T. Chandrappa, K.P. Ramesh, J.L. Rao, **95** (2006) 169.
- [166] K.L. Lin, J. Chang, G.F. Chen, M.L. Ruan, C.Q. Ning, *J. Crystal Growth*, **300** (2007) 267.
- [167] K. Ojima, Y. Taneda, A. Takasaki, *Phys. Stat. Soli. (a)*, **139** (1993) 139.
- [168] P.O. Lowdin, *J. Chem. Phys.*, **18** (1950) 365.
- [169] W. Kündig, *Nuc. Instrum. Methods*, **75** (1969) 336.
- [170] C. Janot, "*L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique*", Eds. Masson et Cie, Collection de Monographies de Physique, Paris, (1972).
- [171] O. Lindqvist, F. Wengelin, *Ark. Kemi.*, **28** (1968) 179.
- [172] W. Nieuwenkamp, Z. Kristallogr., *Kristallgeom., Kristallphys., Kristallchem.*, **92** (1935) 82.
- [173] L.A. Groat, S. Kek, U. Bismayer, C. Schmidt, H.G. Krane, H. Meyer, L. Nistor, G. VanTendeloo, *Am. Mineralogist*, **81** (1996) 595.
- [174] I. Ou-benmmou, H. Ahamdane, M.A.E. Raghni, F. Bensamka, A. Mosset, M.L.E. Moubtasim, J.C. Jumas, *Journal of the European Ceramic Society*, **20** (2000) 2159.

- [175] D. Niemeier, H. Mehner, U. Bismayer, K.D. Becker, *phys. stat. sol.*, **211 (b)** (1999) 581.
- [176] V.A. Varnek, L.V. Chernikova, V.I. Kazakova, V.E. Dyakov, *Ind. Lab.*, **56** (1990) 680.
- [177] K.F.E. Williams, C.E. Johnson, J.A. Johnson, D. Holland, M.M. Karim, *J. Phys.: Condens. Matter*, **7** (1995) 9485.
- [178] S. Spiga, R. Mantovan, M. Fanciulli, N. Ferretti, F. Boscherini, F. d'Acapito, B. Schmidt, R. Grotzschel, A. Mucklich, *Phys. Rev. B*, **68** (2003).
- [179] G.S. Collins, T. Kachnowski, N. Benczerkoller, M. Pasternak, *Phys. Rev. B*, **19** (1979) 1369.
- [180] F. Robert, "*l'étain espèce active des nouveaux matériaux d'électrodes négatives pour batteries lithium-ion*", Thèse de doctorat, Chimie des matériaux, Université Montpellier II, (2005).
- [181] H. Kim, B. Park, H.J. Sohn, T. Kang, *J. Power Sources*, **90** (2000) 59.
- [182] J. Chouvin, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, B. Simon, O. Godiveau, *Chem. Phys. Lett.*, **308** (1999) 413.
- [183] J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, C. Capiglia, J.Y. Xie, O. Yamamoto, *Solid State Ion.*, **152** (2002) 125.
- [184] 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.
- [185] C. Villevieille, C.M. Ionica-Bousquet, B. Ducourant, J.C. Jumas, L. Monconduit, *J. Power Sources*, **172** (2007) 388.
- [186] S. Naille, R. Dedryvere, H. Martinez, S. Leroy, P.E. Lippens, J.C. Jumas, D. Gonbeau, *J. Power Sources*, **174** (2007) 1086.
- [187] S. Naille, C.M. Ionica-Bousquet, F. Robert, F. Morato, P.E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, *J. Power Sources*, **174** (2007) 1091.
- [188] L. Aldon, C.M. Ionica, P.E. Lippens, D. Larcher, J.M. Tarascon, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, *Hyperfine Interact.*, **167** (2006) 729.
- [189] G. Masing, Tammann, *Z. anorg. Chem.*, **67** (1910) 190.
- [190] G. Grube, E. Meyer, *Z. Elektrochem.*, **40** (1934) 771.
- [191] D.A. Hansen, L.J. Chang, *Acta Cryst.*, **B 25** (1969) 2392.
- [192] W. Müller, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.*, **28b** (1973) 246.
- [193] U. Frank, W. Müller, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.*, **30B** (1975) 1.
- [194] U. Frank, W. Müller, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.*, **30B** (1975) 6.
- [195] U. Frank, W. Müller, *Z. Naturforsch.*, **30b** (1974) 316.
- [196] C.J. Wen, R.A. Huggins, *J. Electrochem. Soc.*, **128** (1981) 1181.
- [197] 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).
- [198] 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 Proceeding, Materials Research Society, Warrendale, (2005) 249.
- [199] J. Chouvin, C.P. Vicente, J. Olivier-Fourcade, J.C. Jumas, B. Simon, P. Biensan, *Solid State Sci.*, **6** (2004) 39.
- [200] I.A. Courtney, R.A. Dunlap, J.R. Dahn, *Electrochim. Acta*, **45** (1999) 51.
- [201] A. Hightower, P. Delcroix, G. Le Caer, C.K. Huang, B.V. Ratnakumar, C.C. Ahn, B. Fultz, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 1.
- [202] S. Denis, "*Synthèse par chimie douce, structures et propriétés électrochimiques des vanadates RVO_4 et $RxR'I-xVO_4$ ($R, R' = In, Cr, Fe, Al$)*", Thèse de doctorat, Sciences des Matériaux, Université de Picardie Jules Verne, (1998).

- [203] A.H. Thompson, *J. Electrochem. Soc.*, **126** (1979) 608.
- [204] Y. Chabre, "*Chemical Physics of intercalation II*", Eds. P. Bernier, J.E. Fischer, S. Roth, S.A. Solin, Plenum Press, New-York, (1993).
- [205] C. Janot, "*L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique*", Eds. Masson et Cie, Paris, (1972).
- [206] R.L. Mössbauer, *Z. Phys.*, **151** (1958) 124.
- [207] R.L. Mössbauer, *Naturwissenschaften*, **45** (1958) 538.
- [208] R.L. Mössbauer, *Naturwissenschaften*, **45** (1958) 538.
- [209] R.L. Mössbauer, *Z. Phys.*, **151** (1958) 124.
- [210] Mössbauer, Internet: <http://www.mossbauer.org/information.html>
- [211] U. Gonser, "*Topic in current physics*", Eds. U. Gonser, Springer-Verlag Berlin, Heidelberg, (1986).
- [212] P.E. Lippens, *Phys. Rev. B*, **60** (1999) 4576.
- [213] A. Hightower, P. Delcroix, G. Le Caër, C.-K. Huang, B.V. Ratnakumar, C.C. Ahn, B. Fultz, *J. Electrochem. Soc.*, **147** (2000) 1.
- [214] F. Villain, "*Techniques expérimentales en absorption X*", Ecole thématique SESTEa, balaruc-les-bains (2004).
- [215] J.-P. Baillon, J.-M. Dorlot, 3^{ème} édition, *DES MATERIAUX*, Presses internationales Polytechnique, Canada (2000).

Nouveaux matériaux composites pour électrodes négatives à base d'étain

Actuellement, les batteries commercialisées fonctionnent avec des électrodes négatives à base de carbone qui présentent une bonne tenue en cyclage mais des capacités massique et volumique limitées et des problèmes de sécurité. Pour améliorer les performances des accumulateurs de nouvelle génération, les métaux purs alliés avec le lithium ont été proposés en raison de leur grande densité d'énergie.

L'objectif de cette thèse consiste à élaborer de nouveaux matériaux composites, synthétisés par dispersion *ex situ* de l'étain dans une matrice inactive (CaSiO_3).

Les performances du composite de référence sélectionné ' Sn-0,4 CaSiO_3 ' sont intéressantes : capacité massique réversible de 480 mAh.g^{-1} et faible polarisation de 140 mV. Cependant, la perte au premier cycle (146 mAh.g^{-1}) est encore trop importante et la tenue en cyclage insuffisante. Pour comprendre les causes de ces deux phénomènes nous avons entrepris l'étude détaillée du mécanisme mis en jeu au cours du premier cycle de restructuration en couplant différentes techniques expérimentales.

Les études montrent que le régime influe sur l'étape de restructuration. En régime C/50, la formation d'alliages intermédiaires stables, riches en étain, type LiSn, entraîne une restructuration moins performante que celle réalisée en régime C/10.

Nous avons montré que la modification de la matrice de dispersion joue un rôle important sur les paramètres électrochimiques et en particulier sur la perte au premier cycle. Ainsi l'utilisation d'un borosilicate de sodium, plus conducteur, réduit nettement cette perte (90 mAh.g^{-1}).

MOTS-CLES : Batterie lithium-ion, Electrode négative, Matériaux composites de l'étain, Mécanismes réactionnels, Spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn .

New tin-based composite materials for negative electrodes

Currently, commercialised batteries work with negative electrodes based on carbon or graphite which show good cycling properties, but have limited mass and volume capacities and may be unsafe under certain conditions

In order to increase the specific energy, several metals forming alloys with lithium were proposed as new generation accumulators due to their high energy density.

The aim of the present work is the search and development of new composite materials synthesized by *ex situ* dispersion of tin in an inactive matrix (CaSiO_3).

The performances of the composite ' Sn-0,4CaSiO_3 ' chosen as the reference compound are interesting: high reversible mass capacity of 480 mAh.g^{-1} , low polarization of only 140 mV. However, the **first-cycle capacity loss** of 146 mAh.g^{-1} is too important and the **cycling** stability is insufficient.

To understand the reasons responsible for these two phenomena we have undertaken a detailed study of the reaction mechanism governing the first cycle of restructuration. To this end, several experimental techniques were combined.

We show that the charge/discharge rate influences the restructuration process. At a C/50 rate, the formation of tin-rich and stable intermediate alloys like LiSn leads to poorer performances than the restructuration process taking place at a C/10 rate. The chemical composition of the matrix influences the electrochemical properties and in particular the **first-cycle capacity loss**. The use of sodium borosilicate, which is a better conductor than calcium silicate, significantly reduces the irreversible capacity in the first cycle (90 mAh.g^{-1}).

KEYWORDS : Lithium-ion battery, Negative electrode, Tin composite materials, Reaction mechanisms, ^{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