

## Mise au point de nouveaux procédés d'élaboration en milieu liquide ionique de nanomatériaux à base d'étain en vue de leur utilisation comme électrode négative de batterie Li-ion

Nadia Soulmi

### ▶ To cite this version:

Nadia Soulmi. Mise au point de nouveaux procédés d'élaboration en milieu liquide ionique de nanomatériaux à base d'étain en vue de leur utilisation comme électro<br/>de négative de batterie Liion. Chimie théorique et/ou physique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français.<br/>NNT: 2017PA066520. tel-01881111

## HAL Id: tel-01881111 https://theses.hal.science/tel-01881111

Submitted on 25 Sep 2018

**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.







## Université Pierre et Marie Curie

École doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre (ED 388) Laboratoire de physicochimie des électrolytes et nanosystèmes interfaciaux

## Mise au point de nouveaux procédés d'élaboration en milieu liquide ionique de nanomatériaux à base d'étain en vue de leur utilisation comme électrode négative de batterie Li-ion

Par Nadia Soulmi

Thèse de doctorat de Chimie-Physique

Dirigée par Laurent Gaillon & Henri Groult

Présentée et soutenue publiquement le 15 Décembre 2017

Devant un jury composé de :

Mme Laure Monconduit	Directeur de recherche, Université de Montpellier II	Rapporteur
M. Andreas Taubert	Professeur, Université de Postdam	Rapporteur
M. Philippe Barboux	Professeur, Chimie ParisTech	Examinateur
Mme Sophie Cassaignon	Professeur, UPMC-Sorbonne Universités	Examinateur
Mme Catherine Santini	Directeur de recherche, Université Claude Bernard Lyon I	Examinateur
M. Laurent Gaillon	Maître de conférences, UPMC-Sorbonne Universités	Directeur de thèse
M. Damien Dambournet	Maître de conférences, UPMC-Sorbonne Universités	Co-encadrant

## Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	7
CHAPITRE I. GENERALITES ET ETAT DE L'ART	17
Introduction	19
I.1   Aspect général des batteries Li-ion	20
I.1.1   Principe général de fonctionnement	21
I.1.2   Les éléments constituants une batterie Li-ion	22
I.1.3   Stratégies d'amélioration des matériaux d'alliage	31
I.2   Les liquides ioniques	32
I.2.1   Généralités sur les liquides ioniques	32
I.2.2   Synthèse des liquides ioniques	36
I.2.3   Propriétés physico-chimiques	39
I.2.4   Interactions, structures et organisations des liquides ioniques	45
I.3   Synthèse de nanoparticules en milieu liquide ionique	49
I.3.1   Synthèse de nanoparticules monométalliques	49
I.3.2   Synthèse de nanoparticules bimétalliques	52
Conclusion	56
I.4   Références bibliographiques	58
CHAPITRE II. SYNTHESE DE NANOPARTICULES D'ETAIN ET D'ALLIAGE ETAIN-CUIVRE EN	
MILIEU LIQUIDE IONIQUE	72
Introduction	74
II.1   Mise au point du protocole expérimental de synthèse des nanoparticules en milieu liquide ionique	75
II.1.1   Description de la synthèse	75
II.1.2   Synthèse des nanoparticules : optimisation du protocole expérimental	76
II.2   Synthèse de nanoparticules d'étain en milieu liquide ionique	91
II.2.1   Influence et choix du liquide ionique comme milieu de synthèse	91
II.2.2   Etude sur l'amélioration de la solubilité du précurseur de sel d'étain	. 102
II.3   Synthèse de nanoparticule d'alliage étain-cuivre en milieu liquide ionique : Cas du Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	108

II.3.1   Etat de l'art sur la synthèse de Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> nanométrique	109
II.3.2   Synthèse de l'alliage Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> en milieu liquide ionique	110
Conclusion	116
II.4   Références bibliographiques	118
CHAPITRE III. ISOLATION ET CARACTERISATIONS DES NANOPARTICULES	
SYNTHETISEES EN MILIEU LIQUIDE IONIQUE	129
Introduction	131
III.1   Caractérisations in situ des nanoparticules de Sn et de Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	132
III.1.1   Étude par cryo-MET	132
III.1.2   Étude par relaxométrie RMN	134
III.2   Isolation des nanoparticules synthétisées en milieu liquide ionique	139
III.2.1   Etat de l'art sur les méthodes de lavages des matériaux synthétisés en milieu liquide ionique	139
III.2.2   Mise au point d'une méthode d'isolation des nanoparticules d'étain	141
III.3   Caractérisations des nanoparticules de Sn et de Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> après isolation	150
III.3.1   Nanoparticules d'étain	150
III.3.2   Nanoparticules étain-cuivre – Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	165
Conclusion	173
III.4   Références bibliographiques	175
CHAPITRE IV. UTILISATION DES NANOPARTICULES D'ETAIN ET D'ALLIAG	Æ
ETAIN-CUIVRE EN TANT QU'ELECTRODE NEGATIVE DE BATTERIE LI-ION	181
Introduction	183
IV.1   Matériels et conditions pour le cyclage des électrodes	184
IV.1.1   Formulation d'électrode	184
IV.1.2   Choix de l'électrolyte	187
IV.1.3   Montage et conditions de cyclage électrochimique	187
IV.2   Étude électrochimique et tenue en cyclage des nanoparticules de Sn@SnOx	190
IV.2.1   Étude du comportement électrochimique	191
IV.2.2   Étude de l'évolution morphologique au cours du cyclage	204
IV.2.3   Étude des performances électrochimiques en cyclage	206

IV.3   Étude électrochimique et tenue en cyclage des nanoparticules de Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> @SnO <sub>x</sub>	
IV.3.1   État de l'art sur les performances électrochimiques de l'alliage Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	
IV.3.2   Courbes de charge-décharge : étude du mécanisme de lithiation	
IV.3.3   Cyclabilité et efficacité coulombique	
Conclusion	
IV.4   Références bibliographiques	219
CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES	
ANNEXES	
Annen Al. Southander lineider inning	027
Annexe A1 – Synthese des liquides ioniques	
Annexe A2 - Relaxométrie RMN	
Annexe A3 - Spectroscopie photoálectronique des rayons Y	246
Annexe A3 – Specioscopic photoelectroinque des layons A	
Annexe A4 – Spectroscopie Mössbauer	249

# **Introduction générale**

Le stockage d'énergie est au cœur des enjeux actuels liés à la transition énergétique.

Pour atteindre les objectifs de l'Accord de Paris sur le climat entré en vigueur en novembre 2016 dans le prolongement des négociations qui se sont tenues lors de la 21<sup>ème</sup> conférence des parties (COP21), la transformation du secteur de l'énergie s'avère indispensable, dans la mesure où ce dernier est responsable d'au moins deux tiers des émissions de gaz à effet de serre.

En réponse aux objectifs définis pour lutter contre le changement climatique, de nombreux pays ont amorcé leur transition énergétique et se sont engagés par l'augmentation de la part des énergies renouvelables à réduire les émissions de  $CO_2$ , provenant principalement de la production d'électricité et de chaleur (42 %) et des transports (23 %).<sup>1</sup>

D'après le rapport sur le « *statut mondial des énergies renouvelables* » publié par le réseau mondial REN21 (Renewable Energy Policy Network for the 21<sup>st</sup> Century), en 2014, il est estimé que les énergies renouvelables ne couvraient que 19,2 % de la consommation finale mondiale d'énergie (**Figure 1.1**), et que 78,3 % de la consommation énergétique provenait toujours de combustibles fossiles.<sup>2</sup>



*Figure 1.1 - Part estimée de l'énergie renouvelable dans la consommation énergétique finale mondiale en 2014. D'après [2].* 

Toutefois, selon le rapport de 2016 de « l'agence internationale de l'énergie » (AIE), la demande mondiale d'énergie continue de croître, avec une augmentation de la demande énergétique mondiale estimée à 30 % en 2040, impliquant une hausse globale de la consommation de l'ensemble de ces énergies.<sup>3</sup> De plus, d'après cette même agence, le fait de

développer des moyens de production d'électricité non (ou moins) émetteurs de  $CO_2$  avec un impact environnemental plus faible, ainsi que de limiter la production à partir d'énergie fossile, est la condition *sine qua none* pour limiter le réchauffement climatique de 2 °C en 2100 (Accord de Paris). Cela nécessite la couverture d'environ 37 % de la production d'énergie mondiale via les énergies renouvelables d'ici à 2040.

Le stockage électrochimique est nécessaire aux déploiements des énergies renouvelables (*e.g.* solaire et éolien ... etc.) par nature intermittentes, car il permet de maîtriser les fluctuations de leur production d'électricité sur le réseau. Ainsi, l'utilisation de systèmes de stockage électrochimique est une solution crédible pour sortir de cette situation, en particulier dans le domaine du transport. A lui seul, ce secteur doit réduire sa demande en pétrole de 80 % d'ici 2050, ce qui explique l'engouement pour le développement de l'automobile électrique.

Les différents systèmes rechargeables de stockage électrochimique de l'énergie comprennent les (super)condensateurs et les accumulateurs. Afin de comparer les performances de ces différents systèmes de stockage de l'énergie, le diagramme de Ragone mettant en relation l'énergie spécifique avec la puissance spécifique est classiquement utilisé (**Figure 1.2**).<sup>4</sup>



*Figure 1.2 - Diagramme de Ragone de différents dispositifs de stockage électrochimique (condensateurs, supercondensateurs et accumulateurs). Adapté de [4].* 

L'énergie spécifique correspond à la quantité d'énergie qu'il est possible d'engranger par unité de masse de matériau d'électrode (exprimée en Wh.kg<sup>-1</sup>), alors que la puissance spécifique correspond au débit de stockage/déstockage d'énergie par unité de masse de matériau d'électrode (exprimée en W.kg<sup>-1</sup>).

Ainsi, les condensateurs classiques ont une grande puissance spécifique mais une très faible énergie spécifique, alors que les accumulateurs (communément appelés « batteries ») ont les caractéristiques opposées. Les caractéristiques des supercondensateurs se situent entre les deux systèmes. Ces derniers sont particulièrement adaptés à une application nécessitant une consommation d'énergie importante en un temps très court (d'où leur forte puissance), alors que les accumulateurs présentent des énergies spécifiques plus importantes mais délivre leur énergie stockée sur une durée plus longue (donc avec une puissance spécifique plus faible que celle des condensateurs). On parle alors de systèmes complémentaires de « puissance et d'énergie », qui possèdent l'avantage par rapport aux piles à combustible ou au stockage de l'hydrogène d'être aisément miniaturisables.

Le supercondensateur possède une durée de vie très longue en comparaison avec celle d'un accumulateur (un million *vs.* un millier de cycle de charge/décharge, respectivement). Cela est dû au fait que les processus mis en jeu dans les supercondensateurs sont non faradiques (capacitifs majoritairement), alors que sur le long terme, la réaction chimique qui a lieu dans les accumulateurs est responsable de la dégradation des matériaux d'électrode.<sup>4</sup> Néanmoins, les accumulateurs sont de loin les systèmes électrochimiques les plus répandus, et notamment les batteries Li-ion, qui trouvent des applications dans un grand nombre de domaines de la vie courante, et ce depuis une vingtaine d'années. Ainsi, ces systèmes sont très largement utilisés pour des applications mobiles (téléphones et ordinateurs portables, appareils photo et vidéo, etc.).<sup>5</sup>

Le stockage mobile, pour l'automobile par exemple, au même titre que le stockage statique de l'énergie produite par l'énergie solaire ou éolienne, requiert cependant des avancées technologiques importantes pour améliorer leur densité d'énergie et de puissance, tout en fournissant une plus grande durée de vie et en maîtrisant leurs coût de fabrication et leur sécurité.<sup>5,6</sup> L'augmentation de cette densité d'énergie passe par le remplacement des matériaux actifs d'électrode employés actuellement par des matériaux disposant de capacités massique et/ou volumique plus élevées, ou par des matériaux possédant des potentiels permettant d'augmenter la tension moyenne de la cellule.<sup>7</sup>

Depuis la commercialisation de la première batterie Li-ion par Sony® en 1991,<sup>8</sup> initialement constituée d'un oxyde de métaux de transition (LiCoO<sub>2</sub>) en tant qu'électrode positive et de carbone en tant qu'électrode négative, un grand nombre de travaux de recherche ont permis d'améliorer chacun des constituants de l'accumulateur, notamment en optimisant les performances des matériaux, pour ainsi obtenir des densités d'énergies massiques allant jusqu'à 200 Wh.kg<sup>-1</sup>. Aujourd'hui encore, du fait de sa grande stabilité, le matériau actif d'électrode négative le plus largement utilisé est le carbone graphite. Toutefois, il possède une capacité spécifique de 372 mAh.g<sup>-1</sup>, insuffisante pour les applications citées ci-avant.

C'est pourquoi la recherche s'oriente aujourd'hui vers de nouveaux matériaux d'électrode négative susceptible d'augmenter la capacité délivrée, tout en conservant une très bonne stabilité. En cela, les matériaux capables de former des alliages binaires avec le lithium suscitent un fort intérêt puisqu'ils présentent des capacités spécifiques théoriques de l'ordre de 1000 mAh.g<sup>-1</sup>. Parmi ces éléments, l'étain fait partie des matériaux les plus étudiés du fait de ses importantes capacités massique et volumique (993 mAh.g<sup>-1</sup> et 7246 mAh.cm<sup>-3</sup>), associées à un potentiel de fonctionnement inférieur à 0,8 V *vs.* Li<sup>+</sup>/Li.<sup>9</sup> De plus, il possède une très bonne conductivité électrique, et constitue un matériau d'intérêt notable pour les nouvelles alternatives aux batteries Li-ion, telles que les batteries Na-ion ou encore Mg-ion.<sup>10,11</sup>

Cependant, les particules d'étain subissent lors du cyclage des variations volumiques très importantes associées aux réactions de lithiation/délithiation, qui sont à l'origine de nombreux phénomènes de dégradation (pulvérisation du matériau actif, perte de contacts électriques entre les grains et le collecteur de courant, ...), et entraînent une diminution des performances électrochimiques de l'électrode et notamment de sa durée de vie.<sup>12,13</sup> Des solutions proposées pour pallier à ce problème consistent à diminuer la taille des particules à l'échelle nanométrique ou encore à utiliser un alliage nanométrique à base d'étain, dans lequel l'élément d'alliage joue le rôle de matrice qui va permettre de « tamponner » les variations volumiques. Le matériau d'alliage se doit d'être inactif électrochimiquement vis-à-vis du lithium et de l'électrolyte aux potentiels auxquels l'électrode sera soumise.

A ce jour, très peu de synthèses permettent de réaliser des nanoparticules d'alliage métalliques de composition désirée. De plus, les synthèses « classiques » de nanoparticules métalliques nécessitent souvent l'emploi de plusieurs agents stabilisants ou structurants (ligands, tensio-actifs, polymères), et/ou d'étape de chauffage afin de décomposer les

précurseurs métalliques.<sup>14</sup> C'est pourquoi l'utilisation des liquides ioniques constitue une alternative intéressante pour la synthèse de nanoparticules et de nano-alliage métalliques.<sup>15</sup> En effet ces sels liquides à température ambiante issus de la combinaison d'un cation organique et d'un anion (in)organique présentent la possibilité d'ajuster leurs propriétés suivant le type de combinaison cation/anion sélectionné. Dans le cadre de la synthèse de nanoparticules métalliques, les liquides ioniques peuvent ainsi jouer un rôle multiple : de solvant, d'agent stabilisant et d'agent structurant.

C'est dans ce contexte que s'inscrit cette thèse, qui repose sur l'élaboration de nouveaux procédés de synthèse en milieu liquide ionique de nanoparticules métalliques et de nano alliage à base d'étain utilisés comme électrode négative de batterie Li-ion. A cette fin, nous nous sommes intéressés, d'une part, à la synthèse de nanoparticules d'étain via divers liquides ioniques avec pour objectif l'obtention de taille de l'ordre de la dizaine de nanomètres, puis d'autre part, à la synthèse d'alliage nanométrique à base d'étain et de cuivre de type Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, possédant une capacité spécifique théorique de 605 mAh.g<sup>-1</sup>, constituant une alternative de choix pour améliorer la durée de vie des batteries utilisant ces matériaux.<sup>16</sup>

Consécutivement à la réalisation de ces matériaux, l'étude de l'influence et des modes de stabilisation des liquides ioniques sur la croissance des particules constitue un fondement préliminaire essentiel avant leur implémentation comme électrode de batterie et l'évaluation de leur performance, au même titre que la caractérisation fine de la structure et de la morphologie des matériaux générés dans ces milieux.

Le travail présenté dans ce manuscrit se divise en quatre chapitres.

Le **premier chapitre** présente le principe de fonctionnement des batteries au lithium, ainsi qu'un bref état de l'art sur les performances, les limitations, et des voies d'amélioration des différents matériaux proposés en tant que matière active d'électrode. Une partie plus spécifiquement dédiée aux liquides ioniques décrit leurs principales propriétés, ainsi qu'un bref état de l'art sur la synthèse dans ces milieux de nanoparticules métalliques et bimétalliques.

Le **second chapitre** se concentre sur la mise en œuvre d'un protocole de synthèse et l'élaboration de nanoparticules monométalliques d'étain et d'alliage étain-cuivre en milieu liquide ionique, avec une étude portant sur l'influence de la variation de divers paramètres inhérents aux liquides ioniques sur la formation, la taille et la morphologie des nanoparticules obtenues. L'importance du choix des précurseurs métalliques de synthèse pour la formation d'alliage étain-cuivre de composition désirée est ensuite détaillée.

Le **troisième chapitre** aborde dans un premier temps la caractérisation *in situ* des nanoparticules obtenues, via des techniques de microscopie et de relaxométrie RMN, afin d'avoir une information précise sur le mode de stabilisation des nanoparticules dans le liquide ionique sélectionné. Par la suite, la mise en œuvre d'un protocole d'isolation efficient des nanoparticules du liquide ionique est détaillée. Ce chapitre se clôt par la caractérisation *ex situ* via une description morphologique, structurale et compositionnelle des nanoparticules d'étain et d'alliage étain-cuivre générées, toutes de structure cœur-coquille, via des analyses de microscopies haute résolution, de spectroscopies XPS et Mössbauer, puis des analyses de la fonction de distribution des paires (PDF).

Le **quatrième et dernier chapitre**, se concentre sur l'étude du comportement électrochimique des matériaux précédemment synthétisés et caractérisés, en tant que matière active d'électrode négative de batterie Li-ion. Ce chapitre regroupe des études par des cyclages galvanostatiques, la caractérisation des matériaux d'électrodes par microscopie haute résolution, et une étude structurale des mécanismes électrochimiques mis en jeu par spectroscopie Mössbauer *in operando*.

Enfin, ce manuscrit se clôt par une conclusion générale développant également les perspectives de ces recherches.

#### **Références bibliographiques**

- Publication: CO<sub>2</sub> Emissions From Fuel Combustion Highlights 2016 https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/co2-emissions-from-fuelcombustion-highlights-2016.html
- (2) Sawin, J. L.; Sverrisson, F.; Seyboth, K.; Adib, R.; Murdock, H. E.; Lins, C.; Brown, A.; Di Domenico, S. E.; Kielmanowicz, D.; Williamson, L. E. Renewables 2016 Global Status Report. Key Findings. A Record Breaking Year for Renewable Energy: New Installations, Policy Targets, Investment and Jobs. Mainstreaming Renewables: Guidance for Policy Makers. 2016.
- (3) World Energy Outlook 2016 http://www.iea.org/newsroom/news/2016/november/worldenergy-outlook-2016.html
- (4) Simon, P.; Gogotsi, Y. Materials for Electrochemical Capacitors. *Nat. Mater.* **2008**, *7* (11), 845–854.
- (5) Goodenough, J. B.; Park, K.-S. The Li-Ion Rechargeable Battery: A Perspective. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135* (4), 1167–1176 DOI: 10.1021/ja3091438.
- (6) Goodenough, J. B. Electrochemical Energy Storage in a Sustainable Modern Society. *Energy Environ. Sci.* **2013**, 7 (1), 14–18 DOI: 10.1039/C3EE42613K.
- (7) Kraytsberg, A.; Ein-Eli, Y. Higher, Stronger, Better... A Review of 5 Volt Cathode Materials for Advanced Lithium-Ion Batteries. *Adv. Energy Mater.* 2012, 2 (8), 922–939 DOI: 10.1002/aenm.201200068.
- (8) Brandt, K. Historical Development of Secondary Lithium Batteries. *Solid State Ion.* **1994**, *69* (3), 173–183 DOI: 10.1016/0167-2738(94)90408-1.
- (9) Larcher, D.; Beattie, S.; Morcrette, M.; Edström, K.; Jumas, J.-C.; Tarascon, J.-M. Recent Findings and Prospects in the Field of Pure Metals as Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. J. Mater. Chem. 2007, 17 (36), 3759–3772 DOI: 10.1039/B705421C.
- (10) Li, Z.; Ding, J.; Mitlin, D. Tin and Tin Compounds for Sodium Ion Battery Anodes: Phase Transformations and Performance. *Acc. Chem. Res.* 2015, 48 (6), 1657–1665 DOI: 10.1021/acs.accounts.5b00114.
- (11) Singh, N.; Arthur, T. S.; Ling, C.; Matsui, M.; Mizuno, F. A High Energy-Density Tin Anode for Rechargeable Magnesium-Ion Batteries. *Chem. Commun.* 2013, 49 (2), 149– 151.
- (12) Winter, M.; Besenhard, J. O. Electrochemical Lithiation of Tin and Tin-Based Intermetallics and Composites. *Electrochimica Acta* 1999, 45 (1), 31–50 DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00191-7.

- (13) Vetter, J.; Novák, P.; Wagner, M. R.; Veit, C.; Möller, K.-C.; Besenhard, J. O.; Winter, M.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Vogler, C.; Hammouche, A. Ageing Mechanisms in Lithium-Ion Batteries. *J. Power Sources* 2005, *147* (1), 269–281.
- (14) Moussa, S.; Abdelayed, V.; El Shall, M.S. Chemical synthesis of metal nanoparticles and nanoalloys de *Nanoalloys: From Fundamentals to Emergent Applications*; Chapitre 1 p1-31, Calvo, F., Elsevier, 2013.
- (15) Janiak, C. Ionic Liquids for the Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles. *Z. Für Naturforschung B* **2014**, *68* (10), 1059–1089 DOI: 10.5560/znb.2013-3140.
- (16) Choi, W.; Lee, J. Y.; Lim, H. S. Electrochemical Lithiation Reactions of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> and Their Reaction Products. *Electrochem. Commun.* 2004, 6 (8), 816–820 DOI: 10.1016/j.elecom.2004.05.018.

# Chapitre I. Généralités et état de l'art

Introduction	19
I.1   Aspect général des batteries Li-ion	20
I.1.1   Principe général de fonctionnement	21 22
I.1.2   Les éléments constituants une batterie Li-ion	
I.1.2 a   L'électrolyte	22
I.1.2 b   Les électrodes positives	23
I.1.2 c   Les électrodes négatives	25
I.1.3   Stratégies d'amélioration des matériaux d'alliage	31
I.2   Les liquides ioniques	32
I.2.1   Généralités sur les liquides ioniques	32
I.2.1 a   Définition, structure et nomenclature	32
I.2.1 b   Historique	34
I.2.1 c   Applications des liquides ioniques	35
I.2.2   Synthèse des liquides ioniques	36
I.2.3   Propriétés physico-chimiques	39
I.2.3 a   Stabilités thermique et chimique	39
I.2.3 b   Densité et viscosité	41
I.2.3 c   Conductivité et coefficient de diffusion	42
I.2.3 d   Fenêtre électrochimique	43
I.2.3 e   Toxicité	44
I.2.4   Interactions, structures et organisations des liquides ioniques	45
I.3   Synthèse de nanoparticules en milieu liquide ionique	49
I.3.1   Synthèse de nanoparticules monométalliques	49
I.3.2   Synthèse de nanoparticules bimétalliques	52
Conclusion	56
I.4   Références bibliographiques	58

#### Introduction

Ce chapitre présente dans un premier temps des généralités sur les batteries, puis l'état de l'art, lequel est décomposé en trois parties. Dans la première partie sont détaillés les électrolytes ainsi que les matériaux d'électrodes de batterie Li-ion - dont leurs performances et leurs limitations – puis les voies d'amélioration envisagées pour les électrodes négatives présentant un mécanisme d'alliage avec le lithium.

La deuxième partie est dédiée aux liquides ioniques, et décrit leur synthèse, leurs principales propriétés physico-chimiques, leur structuration, ainsi que les applications en lien avec leur utilisation.

Enfin, la dernière partie se concentre sur la description des synthèses de nanoparticules métalliques et bimétalliques dans ces milieux.

\*\*\*

#### I.1 | Aspect général des batteries Li-ion

Les batteries lithium-ion (également appelées « accumulateurs » Li-ion) ont été commercialisées pour la première fois par Sony® en 1991. Celles-ci étaient constituées d'une électrode positive correspondant à un oxyde de cobalt lithié (LiCoO<sub>2</sub>) et d'une électrode négative composée de carbone graphite.<sup>3</sup> Cette technologie est depuis presque 30 ans toujours l'une des plus utilisées dans ces dispositifs électrochimiques, étant donné qu'elle permet une amélioration considérable des performances des accumulateurs électrochimiques en termes de densité d'énergie, et de durée de vie, par rapport aux technologies existantes telles que les systèmes Nickel-Cadmium (Ni-Cd), Nickel-Métal Hydrure (Ni-MH) ou encore les accumulateurs au plomb reportés sur la **Figure 1.3**.

En effet, les batteries Li-ion présentent des densités d'énergie massique (Wh.kg<sup>-1</sup>) et d'énergie volumique (Wh.L<sup>-1</sup>) de l'ordre de 50-200 Wh.kg<sup>-1</sup> et 180-320 Wh.L<sup>-1</sup> respectivement, soit presque deux à trois fois supérieures à celles des systèmes énumérés ci-avant.



*Figure 1.3* – Comparaison des densités d'énergie massique et volumique des différents systèmes d'accumulateurs.

Le principe de fonctionnement des batteries Li-ion est explicité ci-dessous, et est suivi d'une description des divers éléments les constituants, tels que les électrolytes et les matériaux d'électrodes positive et négative. En fin, les voies d'amélioration existantes afin d'en augmenter la durée de vie sont présentées.

#### I.1.1 | Principe général de fonctionnement

De manière générale, le principe de fonctionnement d'un générateur électrochimique est basé sur la conversion d'une énergie chimique en énergie électrique au moyen de deux réactions d'oxydo-réduction réalisées à la fois sur l'électrode positive et sur l'électrode négative du générateur. La **Figure 1.4** illustre le fonctionnement d'une batterie Li-ion dite « classique », qui est composée pour l'électrode positive d'un oxyde lithié de cobalt (LiCoO<sub>2</sub>), et de carbone graphite pour l'électrode négative. Ce sont des matériaux d'intercalation (ou « d'insertion ») du lithium.<sup>4,5</sup>



*Figure 1.4* – Schéma représentatif du fonctionnement général d'une batterie Liion « classique » via un processus d'intercalation des ions Li<sup>+</sup>. D'après [5].

Au cours de la décharge, l'électrode négative va céder des électrons au circuit extérieur via une réaction d'oxydation électrochimique qui, outre le transfert d'électrons, s'accompagne de la désinsertion des ions Li<sup>+</sup> des plans graphitiques de la structure hôte selon la réaction électrochimique suivante :

1.1 
$$\operatorname{Li}_{v}C_{6} \rightarrow C + y \operatorname{Li}^{+} + y e^{-y}$$

Alors qu'à l'électrode positive, la réaction suivante de réduction électrochimique a lieu :

1.2 
$$\operatorname{Li}_{1-x}\operatorname{CoO}_2 + x \operatorname{Li}^+ + x e^- \rightarrow \operatorname{Li}\operatorname{CoO}_2$$

Durant le processus de décharge, les ions Li<sup>+</sup> sont donc transportés par migration à travers l'électrolyte (conducteur ionique) de l'électrode négative à l'électrode positive via une réaction d'insertion. Au cours de la charge, un courant de sens opposé est imposé grâce à un

générateur extérieur, et ce sont les phénomènes inverses qui ont lieu : oxydation à l'électrode positive (désinsertion des Li<sup>+</sup>) et réduction à l'électrode négative (insertion des Li<sup>+</sup>).

La caractéristique essentielle de ce système est son fonctionnement assuré par un transfert réversible des ions Li<sup>+</sup> entre les deux électrodes, grâce à l'utilisation d'un électrolyte conducteur ionique. C'est le principe des batteries dites « *rocking-chair* » ou « Lithium-ion ». L'équation globale correspondant à ce système est la suivante :

1.3 
$$\operatorname{Li}_{x}C_{6} + \operatorname{Li}_{1-x}CoO_{2} \leftrightarrow \operatorname{Li}CoO_{2} + C$$

Chacune de ces électrodes est caractérisée par un potentiel d'oxydo-réduction, dont la différence de potentiel va définir la tension de fonctionnement du système. Dans ce cas de figure, cette tension est proche de 3,6 V (avec un électrolyte organique).<sup>4</sup>

La capacité de la batterie est une grandeur également importante. Celle-ci est directement liée à la quantité d'ions Li<sup>+</sup> intervenant de manière effective au cours des processus de charge et de décharge, et dont le calcul est détaillé plus précisément dans le **chapitre IV**.

#### I.1.2 | Les éléments constituants une batterie Li-ion

#### I.1.2 a | L'électrolyte

L'électrolyte assure le transport des ions Li<sup>+</sup> par migration entre les électrodes positive et négative de la batterie. Il peut s'agir d'un liquide, d'un solide ou d'un polymère.

En général, un électrolyte doit être un bon conducteur ionique (entre  $10^{-3}$  et  $10^{-2}$  S.cm<sup>-1</sup> à température ambiante), et doit également être un mauvais conducteur électronique afin de limiter l'autodécharge de la batterie hors utilisation. De plus, il doit être stable thermiquement (entre -20 et 70 °C) et électrochimiquement sur une large gamme de potentiel (entre 0 à 4,5-5 V *vs.* Li<sup>+</sup>/Li). Sa compatibilité avec les matériaux d'électrode est primordiale, d'où la nécessité qu'il ne soit pas aqueux en raison de la réactivité du lithium avec l'eau, ni protique, car tout proton mobile est inévitablement réduit en hydrogène à bas potentiel.<sup>6,7</sup>

Dans le cas des électrolytes liquides, ils sont généralement constitués d'un sel de lithium associé à un solvant organique aprotique et polaire (afin de dissocier totalement le sel de lithium). En cela, les composés de type alkylcarbonates tels que le carbonate d'éthylène (EC) ou le carbonate de propylène (PC) se sont finalement imposés car ils présentent des constantes diélectriques importantes ( $\epsilon_r > 30$ ). Néanmoins, une forte constante diélectrique liée à un moment dipolaire élevé génère une forte viscosité via des interactions intermoléculaires fortes.

C'est pourquoi ces solvants sont toujours utilisés en mélange avec des co-solvants de plus faible viscosité, tels les carbonates de diméthyle (DMC), de diéthyle (DEC) ou d'éthyle méthyle (EMC) ..., afin d'en améliorer la conductivité ionique. Par ailleurs, certains additifs sont également ajoutés dans l'optique de former une couche de passivation stable dans le temps et au cours du cyclage (ce point est discuté au cours du **chapitre IV**).

Le sel de lithium doit être très soluble et stable dans le solvant utilisé, et ce sur une large gamme de température. On trouve de nombreux sels de lithium, mais le LiPF<sub>6</sub> est le sel le plus utilisé à l'échelle industrielle. Il offre par rapport aux autres sels un bon compromis entre conductivité ionique, stabilité et coût. Les autres sels de lithium intervenant dans des électrolytes sont majoritairement LiTFSI (bis(trifluorométhylsulfonyl)imidure de lithium), LiBF<sub>4</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, et LiClO<sub>4</sub>, etc.

La composition d'électrolyte la plus fréquente utilise  $\text{LiPF}_6$  dissous dans un mélange de carbonate d'éthylène (EC), de carbonate de propylène (PC) et de carbonate de diméthyle (DMC). Elle est connue sous la dénomination « LP30 », correspondant dans ce manuscrit à l'électrolyte « classique ».

Il est à noter que les liquides ioniques sont depuis plus d'une dizaine d'années étudiés comme électrolytes dans l'optique de sécuriser ces batteries, principalement parce qu'en plus d'avoir de bonnes conductivités et d'être stables sur une large gamme de potentiels, ils sont également considérés comme des solvants non inflammables et présentant une volatilité extrêmement faible.<sup>8</sup>

Enfin, dans le cas des électrolytes de type polymère, le sel de lithium est incorporé cette fois dans des matrices polymères comme par exemple le poly(oxyde d'éthylène) (POE). L'un des inconvénients majeurs de ces électrolytes reste toutefois leur faible conductivité à température ambiante.<sup>9</sup> Quant aux électrolytes solides utilisés particulièrement dans des microbatteries, ils sont constitués de matériaux inorganiques comme des verres conducteurs à base d'oxyde ou de sulfures, et présentent les mêmes inconvénients que pour les électrolytes polymères, c'est-à-dire essentiellement une faible conductivité à température ambiante.<sup>10,11</sup>

#### I.1.2 b | Les électrodes positives

Dans le cas de l'électrode positive, seuls les matériaux dont la structure reste inchangée au cours des cycles de charge/décharge - autrement dit, au cours de la désinsertion/l'insertion des ions Li<sup>+</sup> - peuvent être utilisés en tant qu'électrode. Ainsi, trois familles de composés triées selon leur structure cristallographique sont présentées.

#### <u>Les oxydes lamellaires</u>

L'oxyde de cobalt lithié (LiCoO<sub>2</sub>) a été commercialisé pour la première fois par Sony® en 1991 et reste aujourd'hui encore largement utilisé en tant qu'électrode positive de batteries Li-ion.<sup>3</sup> Ce matériau possède une capacité spécifique d'environ 140 mAh.g<sup>-1</sup>. De plus, il possède également un bon coefficient de diffusion du lithium et une bonne cyclabilité. Cependant, le cobalt est un élément toxique et le coût de ce matériau est très élevé et représente environ 80 % du prix total de la batterie, c'est pourquoi les recherches s'orientent vers de nouveaux matériaux qui en contiennent peu et/ou qui soient en mesure de remplacer le cobalt.<sup>12</sup>

A cette fin, les composés lamellaires de type LiMO<sub>2</sub>, avec M=Ni, Mn, Fe, se sont révélés être des alternatives intéressantes, puisque la substitution partielle ou totale du cobalt permet à la fois d'abaisser le coût et les dopages, et d'augmenter la sécurité et la capacité spécifique à environ 160-200 mAh.g<sup>-1</sup>. En outre, la recherche sur les oxydes lithiés polycationiques a permis de mettre en évidence des matériaux présentant des stabilités et des capacités spécifiques plus importantes, tels que LiNi<sub>0,33</sub>Mn<sub>0,33</sub>Co<sub>0,33</sub>O<sub>2</sub>, ou LiNi<sub>0,8</sub>Co<sub>0,15</sub>Al<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub>, etc. Afin d'atteindre des capacités plus élevées (> 200 mAh.g<sup>-1</sup>), des études se sont aussi orientées vers des composés lamellaires de type « Li-rich » ou surlithiés (Li<sub>1+x</sub>M<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>).<sup>13</sup>

#### • Les composés de type spinelle

Les composés de type spinelle présentent une symétrie cubique, dont le groupe d'espace est Fd-3m (présentée plus bas, **Figure 1.7**). Le réseau est structuré en tunnels dans lesquels les ions Li<sup>+</sup> diffusent rapidement. Ainsi, les matériaux de type LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> permettent l'élaboration de batterie avec une densité de puissance plus importante, avec un matériau bon marché, en général sans risque pour l'environnement, puisque le manganèse est un élément particulièrement intéressant pour éliminer les problèmes de coût et de toxicité liés à l'utilisation du cobalt. Cependant, il présente une capacité spécifique relativement faible de l'ordre de 120 mAh.g<sup>-1</sup> et une diminution importante des performances aux températures élevées.<sup>14</sup>

Ces dernières années, de nombreuses études ont été consacrées au développement de spinelles  $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$  et à leurs dérivés comme matériaux d'électrodes positives pour des batteries lithium-ion de haute densité d'énergie présentant une capacité spécifique de l'ordre de 150 mAh.g<sup>-1</sup>.<sup>15</sup>

24

#### • Les composés de type olivine

Les composés de type phospho-olivine LiMPO<sub>4</sub> avec M= Fe, Mn, Co, Ni permettent de stocker une quantité d'ions Li<sup>+</sup> comparable à celle stockée par LiCoO<sub>2</sub>, avec une capacité spécifique proche de 160 mAh.g<sup>-1</sup>, tout en étant moins coûteux. De plus, ces matériaux présentent une excellente stabilité structurale et chimique de par leur structure poly anionique. Toutefois, leur inconvénient majeur réside dans le fait que ces composés sont des isolants électroniques et que la vitesse de diffusion du lithium y est limitée.<sup>16</sup>

Pour cela, un dopage ou un enrobage approprié améliore la cinétique d'insertion/désinsertion du lithium. Plusieurs études ont paru sur LiFePO<sub>4</sub> et LiCoPO<sub>4</sub>, lesquels fonctionnent à des potentiels de 3,5V et 5V respectivement. Le potentiel de 5V est au-delà de la fenêtre de stabilité des électrolytes organiques, ce qui affecte les performances électrochimiques et entraîne la nécessité d'améliorer leurs propriétés.

#### I.1.2 c | Les électrodes négatives

Jusque dans les années 1980, le lithium métallique et ses alliages étaient utilisés comme matériau d'électrode négative.<sup>17</sup> Néanmoins, en raison de problèmes de sécurité, tels que la formation de dendrites de lithium et la surchauffe locale, ces matériaux ont été substitués par des matériaux d'insertion à base de carbone. Ce phénomène d'intercalation réversible appelé *« rocking-chair »* a été démontré pour la première fois via le dépôt d'un brevet en 1983 (Bell Telephone Laboratories).<sup>18</sup>

Ces matériaux dits « d'insertion » sont considérées comme les matériaux d'électrodes « classiques » des batteries Li-ion. Parmi eux, le carbone et les oxydes mixtes de titane sont les plus répandus car ils sont structuralement peu modifiés lors des processus de charge-décharge de la batterie. Ainsi, l'expansion volumique du carbone graphite est estimée à seulement 11 %. Toutefois, la limitation du nombre de Li<sup>+</sup> insérés dans la structure hôte de ces matériaux induit des capacités relativement faibles (**Figure 1.5**).

C'est la raison pour laquelle des recherches ont été effectuées sur des matériaux capables à la fois d'augmenter le nombre d'ions Li<sup>+</sup> réversiblement insérés, sans toutefois générer la formation de dendrites de lithium à leur surface. Parmi ces nouveaux matériaux, ceux présentant des mécanismes dits « de conversion » (tels que les oxydes, les phosphures et les nitrures de métaux de transition) et « d'alliage » (métaux et semi-métaux) possèdent des propriétés électrochimiques prometteuses en termes de capacité (**Fig. 1.5**). Néanmoins, la quantité importante de  $Li^+$  insérés dans le matériau est associée à une expansion volumique importante (> 200 % selon le matériau), ce qui entraîne sa pulvérisation et la perte du contact électrique entre ses grains lors du cyclage, conduisant à une diminution de la capacité et de la durée de vie.



Figure 1.5 – Représentation schématique des matériaux d'électrode négative proposés comme alternatives au carbone graphite, selon leurs capacités et potentiel respectifs. D'après [19].

Dans cette section, sont présentés les principaux matériaux constituant les électrodes négatives de batterie Li-ion, classés selon leur mécanisme de lithiation : dans un premier temps, les matériaux dits « d'insertion », puis dans un second temps, des matériaux dits « de conversion » et enfin des matériaux dits « d'alliage ».

#### • Les matériaux d'insertion

Comme précédemment évoqué, le mécanisme associé à ces matériaux repose sur l'insertion réversible des ions Li<sup>+</sup> au sein de leur structure.

Le carbone graphite se caractérise par une structure ordonnée tridimensionnelle constituée de plans de graphène (carbone  $sp^2$ ) formant des feuillets hexagonaux, qui interagissent les uns avec les autres via des interactions faibles de type Van der Waals. Chaque atome de carbone dans le plan est relié à trois autres atomes de carbone voisins par des liaisons fortes. Ainsi, la variété thermodynamiquement stable du carbone graphite est de structure hexagonale (groupe d'espace P63/*mmc*). Cette structure possède un empilement de type ABAB représenté sur la **Figure 1.6**.

À température et pression ambiante, le graphite peut accueillir de façon réversible, au maximum jusqu'à un atome de lithium pour six atomes de carbone, ce qui correspond à la composition  $LiC_6$ , possédant une capacité spécifique théorique de 372 mAh.g<sup>-1</sup>. Par ailleurs, cette électrode a un potentiel très proche de 0 V situé entre 0,1 et 0,2 V *vs.* Li<sup>+</sup>/Li.



*Figure 1.6 – Représentation schématique de la structure hexagonale du carbone graphite.* 

Le coût relativement faible du carbone graphite et l'importante durée de vie en cyclage de ce système - liée aux faibles variations volumiques de ce matériau lors de l'insertion/désinsertion du lithium  $(11 \ \%)^{20}$  - en font à l'heure actuelle le matériau actif d'électrode négative le plus répandu dans les systèmes Li-ion commerciaux.

Toutefois, il est à noter que le potentiel d'équilibre de ce matériau est bien en dessous de la fenêtre de stabilité électrochimique de tous les électrolytes utilisés dans les systèmes Li-ion commerciaux. Ainsi, il ne peut fonctionner comme matériau d'électrode négative que grâce à la formation d'une couche de passivation, couramment appelée « Solid Electrolyte Interphase » (SEI), consommant des électrons et des ions lithium de manière irréversible. Cette SEI est constituée des produits de réduction de l'électrolyte ; elle est isolante électronique et conductrice ionique.

Dans le cas spécifique du graphite, un phénomène d'exfoliation déstructurant le matériau via un écartement irréversible des feuillets de graphène peut se produire lors de l'insertion des ions Li<sup>+</sup> avec leur sphère de solvatation. Cela conduit à une diminution rapide des performances électrochimiques.<sup>21</sup> Ainsi, le choix de l'électrolyte, notamment des mélanges de solvants et des additifs sélectionnés, est déterminant dans ce cas précis.<sup>22</sup> De plus, subsiste également un risque d'électrodépôt de lithium métallique à la surface de ces matériaux lors de

leur utilisation, favorisé par la proximité de leur potentiel et de celui du couple Li<sup>+</sup>/Li, ce qui est problématique sur le plan de la sécurité.<sup>23</sup>

Parmi ces alternatives au carbone graphite, il est possible de citer le titanate de lithium, Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> (LTO),<sup>24</sup> dont la structure spinelle tridimensionnelle de groupe d'espace F*d-3m* (**Figure 1.7**) lui confère à la fois une grande stabilité structurale avec très peu de variations volumiques au cours du cyclage (« *zero-strain insertion material* ») et de bonnes propriétés de conduction ionique du lithium.<sup>25</sup> Le potentiel de fonctionnement élevé du Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> se situe aux alentours de 1,6 V *vs.* Li<sup>+</sup>/Li, soit dans la fenêtre de stabilité de la plupart des électrolytes, selon la réaction électrochimique suivante :

$$Li_4Ti_5O_{12} + 3 Li^+ + 3 e^- \leftrightarrow Li_7Ti_5O_{12}$$

1.4



**Figure 1.7** – Représentation schématique de la structure spinelle de Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub>. Adaptée de [26].

Cependant, sa faible capacité spécifique (175 mAh.g<sup>-1</sup>) et son potentiel élevé limitent son application car ils entravent les performances en termes de densité d'énergie totale de la batterie. De plus, un dégagement gazeux constitué de  $CO_2$  et de  $H_2$  lié à un état de surface possédant une stœchiométrie riche en oxygène, entraîne une décomposition de l'électrolyte.<sup>27</sup>

D'autres matériaux à base d'oxyde de titane, tel que  $TiO_2$  présentant de nombreux polymorphes (rutile, anatase, bronze), sont des candidats prometteurs puisqu'ils possèdent une capacité théorique presque deux fois plus importante que celle de LTO à 336 mAh.g<sup>-1</sup>. Toutefois, les performances entre ces polymorphes diffèrent, car elles dépendent essentiellement de la morphologie de ces composés qui induisent des mécanismes d'insertion variés.<sup>28</sup>

#### Les matériaux de conversion

Dans la littérature, des réactions de conversion réversibles ont été rapportées pour des composés binaires tels que les oxydes de métaux de transition (M-O) dans un premier temps (CoO, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, NiO, MnO, Cu<sub>2</sub>O, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ... etc.), puis par la suite, pour des composés de type M-X avec X = N, F, S, P, H ... etc.<sup>29</sup> Ainsi, des composés à base de nitrures (Cu<sub>3</sub>N, Co<sub>3</sub>N, Fe<sub>3</sub>N, Mn<sub>4</sub>N,...etc.), de fluorures (TiF<sub>3</sub>, FeF<sub>3</sub>, CuF<sub>2</sub>,...), de sulfures (CoS, NiS, CuS, FeS<sub>2</sub>, ... etc.), de phosphures (Co<sub>3</sub>P, CoP, Cu<sub>3</sub>P ... etc.) ou même d'hydrures (MgH<sub>2</sub>, TiH<sub>2</sub>, NaH...), de métaux de transition présentent un mécanisme de conversion.<sup>30</sup>

Certains matériaux polyanioniques tels que ceux à base de borate MBO<sub>3</sub>,<sup>31,32</sup> d'oxydes de structure spinelle possédant deux métaux de transition différents,<sup>33,34</sup> ou de composés de type FeOOH,<sup>35</sup> FeC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>,<sup>36</sup> et MnCO<sub>3</sub><sup>37</sup> peuvent présenter ce type de mécanisme.

Une réaction de conversion généralisée peut être décrite comme suit :

1.5 
$$M_a X_b + (b.n) Li^+ \leftrightarrow a M + b Li_n X_b$$

Avec M le métal de transition, X l'anion, et *n* l'état d'oxydation de X. Cette réaction conduit à un matériau composite constitué de nanoparticules métalliques de M, et d'une matrice Li<sub>n</sub>X, capable d'atteindre d'importantes densités d'énergie, par l'échange de plus de 1 Li par atome métalliques.<sup>30</sup> Ainsi, la capacité est directement liée à l'état d'oxydation *n* du matériau, avec une plus grande capacité pour les états d'oxydation les plus élevés, pouvant atteindre des valeurs proches de 1100 mAh.g<sup>-1</sup> pour des oxydes de fer.<sup>38</sup>

Cependant, ces matériaux ont un potentiel de fonctionnement relativement élevé (proche de 1 V *vs.* Li<sup>+</sup>/Li) et conduisent à de fortes expansions volumiques au cours du cyclage (lithiation/délithiation), entraînant dès lors de faibles durées de vie de la batterie. Une hystérésis de tension considérable est observée entre les étapes de décharge et de charge, avec une importante capacité irréversible observée au cours du 1<sup>er</sup> cycle.

#### • Les matériaux d'alliage

Certains métaux et semi-métaux peuvent réagir avec le lithium en formant des alliages à des potentiels compris entre 0 et 0,9 V *vs.* Li<sup>+</sup>/Li.<sup>39</sup> La réaction électrochimique généralisée suivante peut être donnée :

29

Les capacités spécifiques à la fois massique et volumique répertoriées sur la **Figure 1.8** sont très importantes ; elles peuvent atteindre jusqu'à 10 fois celle du carbone graphite (C).

Cependant, une majorité de ces métaux peut être écartée compte tenu à la fois de leur coût et de leur toxicité. Parmi les candidats les plus prometteurs, seuls l'étain (993 mAh.g<sup>-1</sup> et 7246 mAh.cm<sup>-3</sup>) ou encore le silicium (4200 mAh.g<sup>-1</sup> et 9786 mAh.cm<sup>-3</sup>) sortent du lot.<sup>39</sup>



**Figure 1.8** – Représentation des capacités massique (gris foncé) et volumique (gris clair) des différents matériaux d'alliages et du carbone graphite. Adapté de [39] et reproduit de [40].

Les réactions de lithiation mises en jeu avec tous les matériaux d'alliages engendrent des changements structuraux très importants à l'origine de contraintes mécaniques considérables, tant au sein de la matière active que de l'électrode. Ainsi, d'importantes variations de volume, à l'instar des matériaux dits « de conversion », s'accompagnent de la perte de contacts électriques entre les grains et avec le collecteur de courant, ce qui induit une durée de vie très limitée de la batterie.

Une description plus détaillée du mécanisme de lithiation de l'étain est réalisée au cours du **chapitre IV**.

#### I.1.3 | Stratégies d'amélioration des matériaux d'alliage

De nombreux travaux de recherche ont été réalisés, donnant lieu à différentes stratégies développées afin de limiter la problématique d'expansion volumique des matériaux d'alliage.

Ainsi, la première stratégie mise en œuvre correspond à la nano structuration du matériau. En effet, en diminuant la taille des particules à l'échelle nanométrique, une amélioration de la durée de vie et des performances électrochimiques a été observée.<sup>41</sup> Cela est en partie dû au fait que les variations volumiques sont tamponnées via l'espace intergrain (plus important pour les nanoparticules que pour les particules de taille micrométrique). Par ailleurs, une plus grande surface de contact entre le matériau et le collecteur de courant améliore la conductivité électronique, à l'instar de la conductivité ionique. En outre, la diminution des chemins de diffusion du lithium permet d'améliorer la capacité (via une lithiation en profondeur du matériau) et les cinétiques de cyclage (autrement dit, les temps de charge/décharge).<sup>19</sup> Il a aussi été rapporté que la diminution de la taille permet aux changements de phase qui accompagnent ce mécanisme lors du cyclage de s'effectuer plus facilement, diminuant le phénomène de pulvérisation du matériau.<sup>42</sup>

La seconde stratégie correspond à la fabrication d'électrode composite constituée d'un mélange entre un matériau actif et un matériau inactif vis-à-vis du lithium, ce dernier jouant le rôle de matrice « tamponnant » les variations volumiques.<sup>43</sup>

Cette matrice peut être de différente nature, et ainsi correspondre (i) à la dispersion *ex situ* du matériau actif dans du carbone. La variabilité des structures possibles (nanotube de carbone, fibre de carbone, noir de carbone, carbone poreux, graphitique, etc.) permet de tirer profit de chacun d'entre eux afin de moduler les variations volumiques, tout en conservant de bonnes propriétés de conduction électronique.

(ii) On peut aussi avoir recours à l'utilisation d'alliages et précisément de composés intermétalliques, dont le métal associé au matériau actif permet via une bonne ductilité et une bonne conduction électronique d'absorber les variations volumiques.

(iii) Enfin, une autre possibilité consiste en la dispersion *in situ* du matériau actif dans une matrice composée d'oxyde formé au cours de la première décharge via un mécanisme de conversion.

31

Il est aussi à noter que la formulation d'électrode et notamment le choix du liant et de la proportion de matériaux actifs utilisés, ainsi que le choix de l'électrolyte et de ses additifs notamment pour la formation de la couche de passivation (SEI), s'avèrent cruciaux pour ces matériaux d'alliage. Cet aspect sera discuté plus en détails au cours du **chapitre IV**.

#### I.2 | Les liquides ioniques

#### I.2.1 | Généralités sur les liquides ioniques

#### I.2.1 a | Définition, structure et nomenclature

Les liquides ioniques sont une nouvelle classe de solvants, uniquement composés d'ions, et faisant partie de la famille des sels fondus. Ces composés se différencient des sels fondus classiques (*e.g* LiCl-KCl, NaCl-KCl ou LiF-CaF<sub>2</sub>)<sup>44</sup> par leur température de fusion qui a été définie comme inférieure à 100 °C.<sup>45</sup>

Dans la littérature, on les rencontre aussi sous plusieurs appellations ou terminologies différentes telles que « *room temperature ionic liquids* » (RTILs) pour « *liquide ionique à température ambiante* », ou encore « *ambient temperature molten salts* » pour « *sels fondus à température ambiante* », et « *low temperature molten salts* » pour « *sels fondus à basse température* ».

Ce sont des sels constitués d'un cation organique et d'un anion inorganique ou organique. *A contrario* des sels fondus, le caractère volumineux et dissymétrique du cation ne permet pas d'obtenir un réseau compact d'ions, ce qui limite leurs interactions.

C'est la raison pour laquelle ils possèdent un faible point de fusion. Bien que leurs propriétés physico-chimiques soient proches de celles des sels fondus, ce dernier aspect, leur stabilité vis-à-vis de l'eau et de l'oxygène ainsi que leur facilité de manipulation justifient qu'ils soient différenciés.

Les liquides ioniques les plus fréquemment utilisés sont des sels d'ammonium quaternaires, tels les tétraalkylammonium, ou ceux constitués d'hétérocycles aromatiques tels que l'imidazolium ou le pyridinium, mais il existe également d'autres liquides ioniques basés sur des cations pipéridinium, pyrrolidinium, sulfonium, et phosphonium, dont les structures sont répertoriées dans la **Figure 1.9**.

32



Figure 1.9 – Structures des différents cations couramment utilisés comme cation des liquides ioniques.

Par ailleurs, il est également possible de fonctionnaliser ces cations par divers groupements chimiques (tels que des amines, des alcools, des éthers, des esters, des acides carboxyliques, des thiols, des alcynes ... etc.)<sup>46–50</sup> ou encore de synthétiser des cations chiraux.<sup>51</sup>

En outre, la nomenclature pour représenter les liquides ioniques essentiellement à base de cations imidazolium utilisés dans ce travail est détaillée sur la **Figure 1.10**. Le cation imidazolium est noté par le suffixe « Im » (« Py » pour les pyrrolidinium) et les substituants alkyle sur les azotes en positions 1 et 3 et notés de manière génériques R<sub>1</sub> et R<sub>2</sub> seront notées « M » pour méthyl, « E » pour éthyl, « B » pour butyl …etc., de telle manière que le cation 1-butyl-3-méthylimidazolium sera dénoté « [BMIm<sup>+</sup>] ». Les carbones du cycle sont également numérotés en accord avec les règles de nomenclature classique (les substituants sont donnés par ordre alphabétique avec les numéros de position les moins élevés possibles).



**Figure 1.10** – Nomenclature utilisée pour le cation imidazolium et les substituants alkyle  $R_1$ ,  $R_2$  portés par les azotes en positions 1 et 3.

Dans le cas des anions, il existe également un large choix. Parmi les plus répandus on retrouve pour les anions inorganiques : les halogénures ([Br<sup>-</sup>], [Cl<sup>-</sup>]), l'hexafluorophosphate ([PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]) ou le tétrafluoroborate ([BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]). Et pour les anions organiques on aura : le dicyanamide [DCA<sup>-</sup>] (ou [N(CN)<sub>2</sub><sup>-</sup>]), le trifluorométhanesulfonate ([TfO<sup>-</sup>]) ou l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide [TFSI<sup>-</sup>] (aussi noté [NTf<sub>2</sub><sup>-</sup>] ou [TFSA<sup>-</sup>] dans la littérature). Tous sont répertoriés dans la **Figure 1.11**,



*Figure 1.11* – *Structures de quelques anions couramment utilisés comme anion des liquides ioniques.* 

Ainsi, il existe un nombre très important (généralement évalué entre  $10^6$  et  $10^{14}$ ), et en constante évolution, de combinaisons entre les anions et les cations susceptibles de constituer des liquides ioniques.<sup>45,52</sup>

#### I.2.1 b | Historique

Dès le milieu du 20<sup>ème</sup> siècle, J. Atwood présente grâce à l'avènement de la résonance magnétique nucléaire (RMN) la structure d'un complexe intermédiaire précédemment décrit comme une « huile rouge correspondant au sel d'heptachlorodialuminate du complexe sigma et provenant de la réaction d'alkylation de Friedel et Crafts entre le chlorométhane et le benzène catalysée par le chlorure d'aluminium (AlCl<sub>3</sub>).<sup>45,53</sup>

Mais l'un des premiers liquides ioniques tels qu'ils sont connus à ce jour, le nitrate d'éthylammonium (NEA), possédant un point de fusion de 12 °C, a été synthétisé via la neutralisation de l'éthylamine par l'acide nitrique en 1914 par P. Walden.<sup>54</sup> Puis au cours des années 1970 à 1980, les groupes de R. A. Osteryoung,<sup>55–57</sup> et plus tard de C. L. Hussey,<sup>58–60</sup> se sont orientés vers les chloroaluminates (III) ([Al<sub>x</sub>Cl<sub>3x+1</sub><sup>-</sup>]) issus d'un mélange de chlorure

organique et de chlorure d'aluminium (AlCl<sub>3</sub>), essentiellement utilisés comme électrolytes pour réaliser des dépôts électrolytiques ou dans des batteries thermiques. Ces chloroaluminates (III) et plus généralement les halogéno-aluminates de sels organiques sont considérés comme la « première génération » de liquides ioniques. Cependant, bien qu'ils soient liquides à température ambiante, bons conducteurs et non volatiles, leur utilisation a pris peu d'essor car ils s'avèrent très sensibles à l'humidité présente dans l'atmosphère ambiante, et conduisent en s'hydrolysant à la formation d'espèces corrosives telle que l'acide chlorhydrique.

C'est pourquoi la mise au point de nouveaux liquides ioniques « stables à l'air et à l'eau » constituants « la deuxième génération » s'est ensuite développée, ce qui a largement contribué à l'essor des applications utilisant les liquides ioniques. Ainsi en 1992, J. S. Wilkes et M. J. Zaworotko ont développé la synthèse des premiers liquides ioniques « stables à l'air et à l'eau », basés sur un cation 1-éthyl-3-méthylimidazolium ([EMIm<sup>+</sup>]) associé à différents types d'anions, dont le tétrafluoroborate ([BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]) et l'hexafluorophosphate ([PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]).<sup>61</sup> Ceux-ci ont ouvert la voie à la synthèse de nombreux liquides ioniques, notamment ceux constitués d'anions plus hydrophobes, tels que le bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ([TFSI<sup>-</sup>]).<sup>62</sup>

Bien que ces liquides ioniques soient généralement considérés comme insensibles aux traces d'eau, de nombreuses propriétés physico-chimiques sont cependant modifiées du fait d'une exposition trop longue à l'humidité.<sup>63</sup> Cet effet est abordé plus en détail dans la section suivante (**I.2.3**).

#### I.2.1 c | Applications des liquides ioniques

De nombreuses applications dans des domaines variés, liées aux propriétés modulables citées ci-après ainsi qu'à la multitude des combinaisons cation/anion possibles constituants des liquides ioniques, se sont développées au cours de ces dernières années. En effet les liquides ioniques sont des candidats idéaux pour remplacer nombre de solvants organiques actuellement utilisés dans l'industrie.

Ceux-ci présentent un intérêt notable dans les domaines de la synthèse organique,<sup>64</sup> de la synthèse de matériaux inorganiques et notamment de nanoparticules,<sup>65–67</sup> de la catalyse,<sup>64,68,69</sup> et de l'électrodépôt,<sup>70,71</sup> ainsi que dans les sciences séparatives telles que l'extraction liquide-liquide,<sup>72,73</sup> l'électrophorèse capillaire ou les chromatographies en phase liquide et gazeuse.<sup>74,75</sup>

Les propriétés des liquides ioniques en font également des milieux de choix dans la recherche de nouvelles technologies énergétiques tels que les cellules photovoltaïques, les
batteries, les supercondensateurs ou les piles à combustible (de type PEMFC, proton exchange membrane fuel cells, en anglais)).<sup>76,77</sup>

Enfin des projets industriels impliquant des liquides ioniques ont déjà vu jour dans certains secteurs, soit sous forme de pilote ou de produit commercialisé.<sup>78–81</sup>

## I.2.2 | Synthèse des liquides ioniques

Au cours de ce travail, les liquides ioniques précédemment décrits comme de « deuxième génération » ont été utilisés. Ainsi la préparation de liquides ioniques à base de cation imidazolium est décrite ci-après, bien que les synthèses décrites dans ce chapitre soient en général également applicables pour d'autres types de cations répertoriés ci-avant (**Figure 1.9**).

Le principe général consiste à quaterniser l'amine d'un alkylimidazole en présence d'un halogénoalcane. La synthèse s'opère dans ce cas en deux étapes :

- (i) La quaternisation de l'alkylimidazole ;
- (ii) Puis un échange anionique,

Chaque étape requiert une étape de purification plus ou moins aisée.

Toutefois, il est également possible de protoner un dialkylimidazole par un acide possédant l'anion désiré, ce qui permet d'obtenir directement le liquide ionique souhaité sans former de produit secondaire (**Figure 1.12**). Cependant cette voie de synthèse, nécessitant par ailleurs un contrôle rigoureux de la température de réaction à l'aide d'un cryostat, ne mène qu'à la formation de sels d'imidazolium non alkylés en position 3, et des résidus d'alkylimidazole et d'acide sont souvent présents en fin de synthèse.<sup>45,64,68</sup>



**Figure 1.12** – Schéma général de la protonation du dialkylimidazole par un acide HX, avec X correspondant au contre-anion désiré

Lors de la première étape (i) l'alkylimidazole est mis en présence d'un halogénoalcane (avec ou sans solvant organique aprotique polaire, à chaud, en présence d'un léger excès de l'un des réactifs) pour obtenir un halogénure d'imidazolium par quaternisation de l'azote (substitution nucléophile d'ordre 2). Il s'agit de la réaction de Menschutkin (**Figure 1.13**).<sup>79</sup> En règle générale, la réactivité des halogénures d'alcanes progresse selon l'ordre suivant :  $Cl^- > Br^- > I^-$ , et décroît avec la longueur de la chaîne alkyle.

D'assez bons rendements de formation des halogénures d'imidazolium sont obtenus avec cette étape mais nécessitent souvent des temps de réaction importants (plusieurs jours) et l'utilisation de précurseurs (alkylimidazole et halogénoalcane) fraîchement distillés.<sup>45,64</sup>



*Figure 1.13* – *Schéma général de la réaction de Menschutkin lors de l'étape (i).* 

# • <u>Réaction d'échange anionique</u>

La deuxième étape (ii) appelée métathèse anionique consiste à échanger l'halogénure avec le contre-anion désiré afin d'obtenir la combinaison d'ions souhaitée (**Figure 1.14**). Il est possible de réaliser l'échange de l'anion des imidazoliums halogénés avec un sel inorganique tel que NaPF<sub>6</sub>, NaBF<sub>4</sub>, NaTfO, ou LiTFSI. Cette étape peut être réalisée dans un solvant aqueux ou organique, et conduit usuellement à de très bons rendements. Cependant un des inconvénients majeurs de cette technique peut être lié à un échange incomplet des halogénures entraînant dès lors la contamination du liquide ionique.



Figure 1.14 – Schéma général de la réaction de métathèse anionique lors de l'étape (ii).

Enfin une dernière étape de purification du liquide ionique est nécessaire, étant donné qu'elle conditionne son utilisation pour de nombreuses applications. En effet, les impuretés usuellement répertoriées (eau, solvant organique, halogénures) affectent drastiquement les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques, énumérées et décrites dans la section suivante.<sup>83</sup>

Lors de la première étape de synthèse (i) certaines impuretés peuvent résulter des précurseurs (alkylimidazole ou halogénoalcane) qui n'ont pas été consommés lors de la réaction. Bien qu'il s'agisse de composés organiques volatiles, ils peuvent théoriquement être éliminés du liquide ionique - non volatile - par évaporation sous pression réduite. Cependant, il est à noter qu'ils sont en réalité pour certains assez difficiles à éliminer. À titre d'exemple, le méthylimidazole possède une température d'ébullition proche de 200 °C, alors que pour le bromoéthane, elle est d'environ 40 °C. Ainsi, lors de la première étape de synthèse un léger excès (1,1 équivalent) d'halogénoalcane est souvent employé afin de consommer la totalité de l'alkylimidazole et de s'affranchir de résidus potentiels de ce composé, plus difficiles à éliminer.

La faible teneur de ces impuretés ne permet pas toujours leur détection avec des méthodes usuelles comme la spectroscopie RMN (limite de détection évaluée à 1 % en mole), toutefois, il a été rapporté par J. D. Holbrey *et al.* que la présence d'imidazole de départ peut être détectée par un test colorimétrique de complexation par le chlorure de cuivre (II).<sup>84</sup> Ces impuretés peuvent cependant être éliminées par un passage sur des adsorbants tels que la silice, l'alumine ou le charbon actif.<sup>45,64,85,86</sup> Le liquide ionique halogéné résultant de la première étape peut être purifié par recristallisation (si le liquide ionique est solide) ou lavé avec un solvant non-miscible.<sup>45,64</sup>

Concernant les sous-produits issus de la deuxième étape de synthèse (ii), il est possible de détecter les traces d'halogénures par un test au nitrate d'argent ou par potentiomètrie (avec une électrode d'argent) et ces impuretés peuvent être quantifiées par électrophorèse capillaire ou par chromatographie ionique, tout comme le cation alcalin (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>).<sup>87,88</sup> Enfin, la teneur en eau dans le liquide ionique est mesurable par dosage Karl-Fischer,<sup>83</sup> et peut être éliminée via un séchage en four sous vide à température élevée,<sup>89</sup> ou préférablement par la lyophilisation du liquide ionique.<sup>90</sup>

## I.2.3 | Propriétés physico-chimiques

# I.2.3 a | Stabilités thermique et chimique

### Point de fusion

La taille, la charge et sa distribution, sont des facteurs qui influent sur le point de fusion des liquides ioniques. En effet, contrairement aux sels fondus « classiques » qui se caractérisent par des températures de fusion plus élevées, caractéristiques des interactions électrostatiques fortes entre les ions inorganiques de petites tailles constituants ces sels, les liquides ioniques comportent des ions organiques volumineux dont la délocalisation des charges contribue à abaisser la température de fusion.

Ainsi les liquides ioniques comportant un cation aromatique (imidazolium et pyridinium) ont des températures de fusion plus basses que ceux comportant un cation qui ne présente pas de délocalisation (ammonium, sulfonium, phosphonium, pyrrolidinium, pipéridinium). D'autres caractéristiques impactent directement la valeur de la température de fusion et doivent être prises en compte, telles que la longueur ou la ramification des chaînes alkyles latérales, la symétrie des ions, la nature de l'anion comportant une charge délocalisée ou des groupements halogénés électroattracteurs.<sup>45,91,92</sup>

Certains liquides ioniques présentent la propriété d'être surfondus, c'est-à-dire qu'ils possèdent une gamme de température dans laquelle ils passent par une phase cristalline vitreuse. C'est la raison pour laquelle, en plus de la présence d'impuretés telles que l'eau ou les halogénures qui ne sont pas toujours explicitement quantifiées, il existe une grande incertitude sur la valeur de certains points de fusion de liquides ioniques.

### Température de décomposition

Une propriété notable des liquides ioniques est leur grande stabilité thermique, puisqu'ils présentent des températures de décomposition souvent supérieures à 200 °C voire

39

plus, 450 °C pour certains d'entre eux, ce qui permet de couvrir une large gamme de températures de travail et cela les rend intéressants pour des applications à « haute température », inenvisageables en milieu aqueux ou organique.<sup>93</sup>

La stabilité thermique dépend de nombreux paramètres, mais principalement de la nature de l'anion. Les liquides ioniques dont l'anion est un halogénure présentent des températures de décomposition plus faibles que ceux composés d'anions de type [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] et [TFSI<sup>-</sup>]. Il a été également observé que la présence d'eau réduisait fortement leur stabilité thermique. D'après J. G. Huddleston *et al.*,<sup>94</sup> le caractère hygroscopique du liquide ionique dépend fortement de l'anion et de sa capacité à engendrer des interactions intermoléculaires. Ainsi, la stabilité thermique croît selon l'ordre suivant :

 $[Cl^{-}], [Br^{-}], [I^{-}] << [BF_{4}^{-}] < [PF_{6}^{-}] < [DCA^{-}] < [TfO^{-}] < [TFSI^{-}]$ 

*A contrario* la nature du cation n'a qu'une influence très faible sur la température de décomposition.<sup>95</sup> Il est à noter qu'une diminution de la température de décomposition est observée lorsque la longueur des chaînes alkyles portées par les atomes d'azotes (positions 1 et 3) augmente. Potentiellement, cette augmentation de la longueur de la chaîne en ferait un meilleur groupe partant lors de la rupture de la liaison carbone-azote.<sup>96</sup>

Enfin, N. Meine *et al.* ont montré que les produits de décomposition les plus importants issus de la dégradation des liquides ioniques à base de cations d'imidazolium sont les alkylimidazoles, et que cette dégradation a en général tendance à s'amorcer bien avant la température de décomposition.<sup>97</sup>

## • <u>Stabilité chimique</u>

La stabilité chimique des liquides ioniques, généralement inertes, est directement dépendante de leur caractère hygroscopique conféré par l'anion du liquide ionique. Ainsi, les liquides ioniques possédant des anions [TFSI<sup>-</sup>], [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], ou [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] présentent une stabilité plus importante vis-à-vis des conditions d'humidités atmosphériques. Néanmoins, la dégradation des anions perfluorés tels que [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] et [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] sous forme d'acide fluorhydrique (HF) est catalysée en présence d'eau, ce qui contribue à la dégradation chimique du liquide ionique.<sup>98</sup> C'est pourquoi les liquides ioniques possédant l'anion [TFSI<sup>-</sup>] sont de loin les plus stables chimiquement.

L'importante acidité du proton en position 2 des cations imidazolium influe grandement sur leur réactivité.<sup>99</sup> En effet, leur déprotonation génère des carbènes en condition basique ou en présence de certains métaux.<sup>100</sup> Ainsi, le cation imidazolium est chimiquement plus stable lorsqu'il est substitué en position 2.<sup>101</sup>

## I.2.3 b | Densité et viscosité

#### • <u>Densité – Masse volumique</u>

Dans la plupart des cas les liquides ioniques possèdent des densités (ou masses volumiques) supérieures à celle de l'eau. La masse volumique des liquides ioniques est typiquement comprise entre 1,2 et 1,6 g.cm<sup>-3</sup> à 25 °C,<sup>45</sup> mais pour certains liquides ioniques constitués de l'anion [DCA<sup>-</sup>], elle est très proche voire inférieure à 1 g.cm<sup>-3</sup>.<sup>102</sup> Aussi, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle pour des liquides ioniques comportant des cations imidazolium, ammonium ou sulfonium a pour effet de diminuer la masse volumique, de même que l'augmentation de la température d'utilisation.<sup>45,94</sup>

Par ailleurs, il est à noter que l'augmentation de la teneur en eau et d'impuretés de type halogénures (chlorure) provoque une diminution de la densité.<sup>83</sup>

## • <u>Viscosité</u>

La viscosité des liquides ioniques est plus élevée que celles des milieux aqueux et des sels fondus « classiques ». Celle-ci est essentiellement déterminée par la force des interactions de Van der Waals et la tendance des liquides ioniques à former des liaisons hydrogène.<sup>92</sup> Leur viscosité ( $\eta$  en cP, et 1 cP = 1 mPa.s) est généralement comprise entre 30 et 50 cP à 25 °C, mais dans certains cas, des viscosités très importantes ont été mesurées (de l'ordre 500-600 cP).<sup>45,93</sup>

De plus, une diminution de la viscosité est observée lorsque la température augmente (mais une tendance inverse a été observée pour certains liquides ioniques de type imidazolium associé à l'anion  $[PF_6^-]$ ).<sup>94,103</sup> Les liquides ioniques constitués d'un cation imidazolium sont moins visqueux que les liquides ioniques de type pyrrolidinium, eux-mêmes moins visqueux que les liquides ioniques de type pipéridinium. La viscosité augmente lorsque la longueur des chaînes alkyles portées par le cation augmente (via des interactions de Van der Waals plus fortes).<sup>52,92</sup> Elle dépend également de la nature de l'anion, de sa symétrie, et de la délocalisation de sa charge. Ainsi, les viscosités les plus faibles sont obtenues pour les liquides ioniques possédant l'anion [DCA<sup>-</sup>], alors que les plus élevées sont obtenues pour ceux constitués de l'anion [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>].<sup>94</sup>

Par conséquent, la viscosité croît selon l'ordre suivant :

$$[DCA^{-}] \ll [TFSI^{-}] \ll [TfO^{-}] \ll [BF_{4}^{-}] \ll [PF_{6}^{-}] \ll [Br^{-}], [Cl^{-}], [I^{-}]$$

La viscosité reste un paramètre extrêmement sensible aux impuretés et notamment aux traces d'eau, puisqu'elle diminue considérablement quand la teneur en eau augmente, tandis qu'en présence d'impuretés provenant de la synthèse telles que les ions halogénures (chlorure), elle augmente.<sup>83</sup>

## I.2.3 c | Conductivité et coefficient de diffusion

La viscosité joue un rôle important sur la conductivité et la diffusion. En général, plus la viscosité est grande, plus la conductivité et la diffusion sont faibles et *vice-versa*.

#### • <u>Conductivité</u>

La conductivité (en mS.cm<sup>-1</sup>) dépend de la combinaison cation-anion du liquide ionique ; celle-ci sera d'autant plus grande que la dissociation de cette combinaison d'ions sera marquée. De manière générale, les conductivités observées dans ces liquides sont plus basses que celle des solutions aqueuses ; ainsi la conductivité des liquides ioniques est globalement comprise entre 0,1 et 20 mS.cm<sup>-1</sup>.<sup>45</sup> Par contre, le mélange d'un liquide ionique avec un solvant moléculaire (aqueux ou organique polaire) permet d'obtenir une augmentation de la conductivité.<sup>104</sup>

Lorsque les liquides ioniques sont utilisés purs, une augmentation de la taille du cation induit une diminution de la conductivité (via une mobilité plus faible). Ainsi, les imidazolium ont une conductivité supérieure à celle des sulfonium, qui est elle-même supérieure à celle des pyridinium.<sup>45</sup>

De plus, lorsque la longueur de chaîne alkyle d'un cation augmente, la conductivité a tendance à diminuer. Toutefois, l'existence d'une corrélation entre la taille et la nature de l'anion n'est pas vérifiée. Ainsi, les conductivités les plus importantes ont été obtenues pour les liquides ioniques possédant l'anion [DCA<sup>-</sup>] et les plus faibles pour les liquides ioniques composés de l'anion [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], selon l'ordre suivant :

$$[DCA^{-}] >> [BF_{4}^{-}] > [TFSI^{-}] > [TfO^{-}] > [PF_{6}^{-}]$$

Par ailleurs, une augmentation de la température aura pour effet d'augmenter la conductivité, et la présence d'impuretés ou d'eau aura un impact conséquent au regard de l'effet observé sur la viscosité.

#### • <u>Coefficient de diffusion</u>

Les coefficients de diffusion extrêmement bas dans les liquides ioniques, de l'ordre de  $10^{-10}$  à  $10^{-11}$  m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>, découlent de leur viscosité élevée. En effet, le coefficient de diffusion des espèces dans un électrolyte dépend directement de la viscosité et de la température selon la relation de Stokes-Einstein :

$$Eq. 1.1 D = \frac{\kappa_B I}{6\pi \eta \eta}$$

Avec *D*, le coefficient de diffusion (en m<sup>2</sup>.s<sup>-1</sup>), *T* la température (en Kelvin),  $k_B$  la constante de Boltzmann (de 1,381 × 10<sup>-23</sup> m<sup>2</sup>.kg.s<sup>-2</sup>.K<sup>-1</sup>),  $\eta$  la viscosité (en kg.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>) et *r* le rayon de l'ion (en mètre).

Les coefficients d'autodiffusion des cations sont en général plus grands que ceux des anions, de par leur taille plus importante.<sup>71</sup> La mesure des coefficients de diffusion peut être réalisée par RMN, ou par électrochimie (*e.g* voltammétrie cyclique) ou par impédance.<sup>105</sup>

## I.2.3 d | Fenêtre électrochimique

Pour des applications électrochimiques, la stabilité électrochimique ou domaine d'électroactivité du solvant est une caractéristique importante. La large fenêtre de potentiels dans laquelle les liquides ioniques sont stables électrochimiquement fait de ces sels des solvants intéressants à la place des solvants organiques ou des sels fondus « classiques » pour des applications telles que l'électrodépôt,<sup>63,70,71</sup> ou comme électrolyte de batteries ou supercondensateurs.<sup>76,77,106</sup> En effet, dans le cas des liquides ioniques, les anions et cations constitutifs s'oxydent et se réduisent à des potentiels respectivement très hauts et très bas,<sup>71</sup> ce qui leur confère un large domaine d'électroactivité de l'ordre de 5 V, (entre 2 et 6 V).<sup>104</sup>

Cependant, le domaine d'électroactivité des liquides ioniques reste difficile à comparer dans la mesure où celui-ci dépend d'un nombre important de paramètres tels que le choix de la densité de courant limite, de la vitesse de balayage des potentiels, des électrodes utilisées et plus particulièrement de l'électrode de référence s'il est question de comparer des valeurs de potentiel, mais également de la température d'utilisation, et de la pureté du liquide ionique, etc.

En règle générale, les liquides ioniques constitués de cations saturés tels que les cations tétraalkylammonium, pipéridinium et pyrrolidinium possèdent des domaines d'électroactivité avec des potentiels cathodiques supérieurs à ceux constitués de cations aromatiques tels que les imidazoliums ou les pyridiniums. De plus, l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle du

cation a pour effet d'augmenter la limite cathodique vers des potentiels plus importants.<sup>96</sup> Du coté anodique, les liquides ioniques halogénés possèdent des stabilités anodiques inférieures à ceux contenant les ions  $[BF_4^-]$  ou  $[PF_6^-]$ , qui sont eux-mêmes moins stables que ceux constitués d'anions  $[TfO^-]$  et  $[TFSI^-]$ .<sup>107</sup>

La présence d'impuretés contribue en générale à diminuer la largeur de la fenêtre électrochimique, et plus particulièrement l'eau qui est à la fois réductible et oxydable et qui affecte considérablement les limites cathodiques et anodiques du liquide ionique.<sup>83</sup>

## I.2.3 e | Toxicité

Le manque de données expérimentales a conduit dans un premier temps à attribuer aux liquides ioniques une faible toxicité en les qualifiant de « solvants verts » du fait de leur non inflammabilité et surtout de leur non volatilité, en excluant tout autre paramètre. Depuis quelques années, on observe une augmentation du nombre d'études concernant principalement la toxicité, l'écotoxicité et la biodégradabilité de ces solvants.<sup>108–110</sup>

En effet, bien que la pollution atmosphérique liée à l'émission de liquides ioniques soit peu probable, le fait que certains d'entre eux soient solubles dans l'eau, et à la fois chimiquement et thermiquement stables, implique que leur impact environnemental en terme de dégradation ou de persistance au niveau des écosystèmes aquatique et terrestre doit être pris en compte dans le cas où ils seraient déversés dans la nature.

Récemment, différentes études portant sur des micro-organismes, des algues, des vertébrés ou sur des cellules (animales, végétales et humaines) ont été mises en œuvre et ont permis de mettre en évidence une toxicité principalement liée au cation des liquides ioniques. Il a été observé, concernant l'inhibition d'enzyme, que les pyridinium s'avèrent plus toxiques que les imidazolium, qui, eux-mêmes, sont plus toxiques que les phosphonium. Par ailleurs, une plus forte toxicité des imidazolium que des ammonium quaternaires vis-à-vis des algues a été mise en évidence.

Enfin, il a été constaté que les ammonium et les pyridinium étaient plus toxiques vis-à-vis de certaines bactéries.<sup>108,110</sup> De plus, concernant les imidazoliums, une augmentation de la bio-accumulation et de la cytotoxicité a été observée lorsque la longueur et les ramifications des chaînes alkyles portées par les azotes du cation (positions 1 et 3) augmentent, avec une plus importante inhibition de la croissance de micro-organismes et une forte toxicité lors des tests sur animaux.

L'effet de l'anion sur la toxicité reste plus difficile à déterminer. Pour les anions perfluorés (tels que  $[PF_6^-]$  et  $[BF_4^-]$ ), la toxicité est principalement due à la formation d'acide fluorhydrique (HF) résultant de leur hydrolyse.<sup>98,111</sup>

L'autre aspect à prendre en compte pour l'utilisation des liquides ioniques est lié à leur biodégradabilité. L'utilisation de cations dérivés de sucres ou d'acides aminés, ou l'introduction de groupements ester, éther ou amide dans les chaînes alkyles, ainsi que le choix de certains anions tels que l'octylsulfate ou le nitrate, ont permis de donner un caractère biodégradable à ces liquides ioniques.<sup>109</sup>

Cela étant, le nombre important de combinaisons d'ions pouvant être réalisées et les applications les plus diverses menant à l'utilisation de liquides ioniques purs ou en mélange ne permettent pas d'avoir une vision complète de la toxicité de ces composés.

### I.2.4 | Interactions, structures et organisations des liquides ioniques

La représentation simplifiée selon laquelle les seules interactions à prendre en compte dans les liquides ioniques seraient les interactions électrostatiques (ou coulombiennes), comme cela peut être le cas dans les sels fondus « classiques », serait insuffisante et restrictive.

En effet, comme illustrés sur la **Figure 1.15** dans le cas de l'utilisation de liquide ionique à base d'imidazolium, d'autres interactions de type liaison hydrogène (liaison H), ou des empilements de type  $\pi$ - $\pi$ , ou encore des interactions de type Van der Waals sont également présents.<sup>112</sup>



*Figure 1.15 - Représentation schématique des différents types d'interactions présents dans les liquides ioniques à base d'imidazolium. Adaptée de [112].* 

Une corrélation étroite entre la structure à l'état solide et la structure à l'état liquide des liquides ioniques a été démontrée via un éventail conséquent de techniques expérimentales utilisées, telles que la RMN, la diffraction des neutrons, la diffusion des rayons X, ou encore l'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure, en anglais).<sup>113,114</sup> Ainsi, selon la densité de charge de l'anion (donc la propension de la délocalisation de sa charge), sa taille, sa symétrie, ainsi que sa faculté à être un bon accepteur de liaison H, plusieurs positions probables des anions vis-à-vis du cation (de type imidazolium) ont été proposées. Au regard de ces informations, les halogénures, tel que [Cl<sup>-</sup>], sont positionnés au plus proche du cycle imidazolium, alors que les anions plus gros tels que les [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] ou les [TFSI<sup>-</sup>] sont de préférence situés au centre du cycle imidazolium. L'anion [Cl<sup>-</sup>] forme ainsi un réseau légèrement plus ordonné et plus régulier que l'anion [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], mais demeure considérablement plus régulier que l'anion [TFSI<sup>-</sup>], qui est très désordonné et de nature à présenter différentes conformations avec une éventuelle formation de « clusters ». Ce dernier est considéré comme un anion très peu coordinant.<sup>115</sup>

En changeant la nature du cation (associé à un même anion [Cl<sup>-</sup>]), il a été démontré que le cation imidazolium ([BMIm<sup>+</sup>]) forme des liaisons H plus fortes que le cation phosphonium,<sup>116</sup> via la présence d'un proton acide en position 2 (**Figure 1.15**). Toutefois, ces liaisons H ne sont pas déterminantes pour l'attraction des ions, qui reste majoritairement dominée par les interactions électrostatiques (coulombiennes).<sup>117,118</sup>

La mise en évidence de l'ensemble de ces interactions via la présence d'un réseau de liaisons H entre les anions et les cations, d'empilements  $\pi$ - $\pi$  dans le cas de l'utilisation de cations aromatiques, en plus des interactions électrostatiques communes à tous les liquides ioniques, a permis une meilleure compréhension de leur organisation structurale. Celle-ci est essentielle pour la compréhension de leur effet de « solvant de synthèse », de leurs interactions avec des réactifs, des produits, des complexes, jusqu'à leur impact sur la formation de matériaux (notamment de nanoparticules).

Les liquides ioniques se caractérisent par une organisation structurale supramoléculaire tridimensionnelle à l'échelle nanométrique,<sup>119,120</sup> formée via un arrangement moléculaire des cations cycliques (de type 1,3-dialkylimidazolium), générant des canaux rassemblant les anions logés sous forme de chaînes (**Figure 1.16**).



**Figure 1.16 -** Représentation schématique simplifiée en 3D des arrangements de cations 1,3-dialkylimidazolium montrant les canaux dans lesquels les anions (sphères) sont logés. D'après [120].

Cet arrangement conduit à une ségrégation de domaines polaires et apolaires. En effet, J. N. A. Canongia Lopes et A. A. H. Pádua ont montré (via des simulations moléculaires) l'agrégation de la chaîne alkyle des cations dans les domaines apolaires et la présence de domaines polaires se présentant sous la forme d'un réseau tridimensionnel de canaux ioniques.<sup>121</sup> Cela est en accord avec la présence de domaines hydrophiles et hydrophobes également représentés sur **Figure 1.15** ci-avant.

La représentation de ces domaines polaires (en rouge) et apolaire (en vert) pour le liquide ionique  $[BMIm^+][PF_6^-]$  est illustrée sur la **Figure 1.17 a**, ainsi que l'évolution de l'organisation de ces domaines en fonction de l'augmentation de la longueur de la chaîne alkyle. Ainsi, la proportion des domaines apolaires croît avec l'augmentation de la longueur de ces chaînes. Ces domaines sont constitués d'une phase dispersée pour les chaînes alkyles courtes de type éthyle,  $[EMIm^+][PF_6^-]$  et butyle  $[BMIm^+][PF_6^-]$  (**Figure 1. 17 b** et **c**, respectivement), ou d'une phase continue pour les chaînes alkyles plus longues de type hexyl, octyl et dodécyl, ou respectivement  $[HMIm^+][PF_6^-]$ ,  $[OMIm^+][PF_6^-]$  et  $[DDMIm^+][PF_6^-]$  (**Figure 1. 17 d**, **e**, et **f**).

Par conséquent, les espèces polaires sont préférentiellement solubilisées ou stabilisées dans les domaines polaires, alors que les espèces apolaires le sont dans les domaines apolaires du liquide ionique. Cette observation a également été démontrée par les groupes de J. Dupont, de C. Janiak, C. Santini et Y. Chauvin, lors d'études portant sur la synthèse de nanoparticules



métalliques en milieu liquide ionique via l'utilisation de précurseurs métalliques ioniques ou neutres, qui seront décrites plus en détail dans la **partie I.3**.<sup>122–126</sup>

Figure 1.17 – (a) Représentation du code couleur utilisé pour distinguer les domaines « polaires » (en rouge) et « apolaires » (en vert) des ions pour [EMIm<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>].
Représentations de boîtes de simulation de ces domaines en fonction de la longueur de la chaîne alkyle avec (b) [EMIm<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], (c) [BMIm<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], (d) [HMIm<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>], (e) [OMIm<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] et (f) [DDMIm<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>]. Adaptés de [121].

Cette organisation inhérente aux liquides ioniques a une influence sur nombre de leurs propriétés physico-chimiques, mais aussi sur leurs propriétés de solvatation et donc sur les matériaux générés dans ces milieux, puisqu'ils jouent à la fois le rôle de solvants pour les précurseurs métalliques utilisés et font également office d'agents structurants et stabilisants pour les particules générées.

Á cet égard, de nombreuses études portant sur la synthèse de nanomatériaux se sont développées ces dernières années, et plus particulièrement de nanoparticules métalliques et bimétalliques.

# I.3 | Synthèse de nanoparticules en milieu liquide ionique

Depuis quelques années, plusieurs groupes se sont consacrés à la synthèse de nanoparticules mono et bimétalliques en milieu liquide ionique - principalement utilisées pour des applications en catalyse hétérogène - en milieu liquide ionique.

Dans cette partie, les synthèses de nanoparticules monométalliques sont détaillées dans un premier temps, suivies de l'élaboration de nanoparticules bimétalliques dans ces milieux.

## I.3.1 | Synthèse de nanoparticules monométalliques

L'utilisation des liquides ioniques comme solvant et agent stabilisant pour la synthèse de nanoparticules est un concept relativement récent puisque une partie importante de la littérature portant sur ce domaine a été publiée au cours de la deuxième moitié des années 2000.<sup>127</sup>

En effet, la synthèse de nanoparticules de taille inférieure à la dizaine de nanomètres nécessite souvent l'emploi d'agents stabilisants afin d'éviter leur agglomération, agrégation ou coalescence. Ainsi, la synthèse et la stabilisation des nanoparticules en milieu liquide ionique se font par l'utilisation de leur structure supramoléculaire tridimensionnelle organisée en nano-domaines polaires et apolaires, faisant office de « nano-réacteurs ». En cela, l'utilisation des propriétés intrinsèques des liquides ioniques est conciliable avec la synthèse de nanoparticules, sans ajout d'autres additifs ou stabilisants en solution.<sup>121,122,126</sup>

En règle générale, les modes de synthèse en phase liquide les plus utilisés dans ces milieux - et qui seront détaillés par la suite - sont des approches « *ascendantes* » ou communément appelées stratégies « *bottom-up* », bien qu'il existe d'autres stratégies de type « *descendantes* » ou « *top-down* », lesquelles permettent également de réaliser des synthèses de nanoparticules métalliques en milieu liquide ionique.

Dans le cas des approches « *bottom-up* », un précurseur métallique généralement organométallique (neutre) ou un sel métallique (ionique), est solubilisé dans le liquide ionique, avant d'être décomposé et/ou réduit. Le groupe de J. Dupont a largement contribué aux avancées dans ce domaine avec un nombre important d'articles sur la synthèse de nanoparticules métalliques. La plupart des synthèses utilisent un cation imidazolium et plus particulièrement, le cation [BMIm<sup>+</sup>]. Pour les anions, [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] et [PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] sont majoritairement utilisés mais on trouve également l'utilisation des anions [TFSI<sup>-</sup>].

Les nanoparticules métalliques sont en grande majorité celles de métaux de transition qui présentent un intérêt catalytique. Une liste non-exhaustive de quelques-uns de ces métaux est répertoriée dans la **Table 1.1**, ci-après. Celle-ci illustre également deux grands modes de synthèse via l'utilisation :

- (i) soit de précurseurs organométalliques neutres utilisant des ligands tels que le dibenzylidèneacétone (dba), l'acétylacétonate (acac), les carbonyles (CO), le cyclooctadiène (COD) ou cyclooctatriène (COT), décomposés par chauffage thermique, par micro-onde ( $\mu$ -onde), par photolyse, ou encore par l'emploi de H<sub>2</sub>;
- (ii) soit de précurseurs ioniques comme les sels métalliques ou les alcoolates (alcoxydes), réduits chimiquement (par H<sub>2</sub> ou NaBH<sub>4</sub>).

Les travaux de T. Gutel *et al.* et de A. S. Pensado *et al.* ont démontré que la dissolution des précurseurs métalliques neutres ou ioniques était respectivement reliée directement aux domaines apolaire et polaire du liquide ionique.

Ainsi, le volume de ces nano-domaines influence plus ou moins fortement la taille et la forme des nanoparticules stabilisées par le liquide ionique.<sup>126,128</sup> (**Figure 1.17**) J. Dupont a récemment publié une revue sur la synthèse des nanoparticules métallique dans les liquides ioniques.<sup>129</sup>

Liquide ionique	Nanoparticule métallique	Taille (nm)	Méthode	Précurseurs
[BMIm <sup>+</sup> ][BF4 <sup>-</sup> ]	Pt <sup>[130]</sup>	3,4 ± 0,3	décomposition (H <sub>2</sub> , 75 °C)	Pt <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>
	Ir <sup>[131]</sup>	0,8 ± 0,2	décomposition (µ-onde, 10 W)	$Ir_6(CO)_{16}$
	Ru <sup>[131]</sup>	1,6 ± 0,3	décomposition (µ-onde, 10 W)	Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>
	Rh <sup>[131]</sup>	1,7 ± 0,3	décomposition (μ-onde, 10 W)	$Rh_6(CO)_{16}$
	Os <sup>[132]</sup>	2,5 ± 0,4	décomposition (250 °C)	Os <sub>3</sub> (CO) <sub>12</sub>
	Fe <sup>[132]</sup>	5,2 ± 1,6	décomposition (250 °C)	Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub>
	Cu <sup>[133]</sup>	6,6	Réduction chimique (NaBH4)	Cu(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> .xH <sub>2</sub> O
	Ti <sup>[134]</sup>	5-10	Réduction chimique (NaBH <sub>4</sub> ) – 180 °C	Ti[OCH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>4</sub>
	Co <sup>[135]</sup>	$14\pm 8$	décomposition (180 °C)	Co <sub>2</sub> (CO) <sub>8</sub>
	W <sup>[124]</sup>	$\le$ 1,5 ± 0,3	décomposition (230 °C)	W(CO) <sub>6</sub>
	Mo <sup>[124]</sup>	$\le$ 1,5 ± 0,3	décomposition (230 °C)	Mo(CO) <sub>6</sub>
	Cr <sup>[124]</sup>	$\le$ 1,5 ± 0,3	décomposition (230 °C)	$Cr(CO)_6$
[BMIm <sup>+</sup> ][PF <sub>6</sub> <sup>-</sup> ]	Pt <sup>[130]</sup>	2,3 ± 0,3	décomposition (H <sub>2</sub> , 75 °C)	$Pt_2(dba)_3$
	Pd <sup>[136]</sup>	$4,9 \pm 0,8$	décomposition (H <sub>2</sub> , 75 °C)	$Pd(acac)_2$
	Rh <sup>[137]</sup>	2,3 ± 0,6	réduction (H <sub>2</sub> , 75 °C)	RhCl <sub>3</sub> .3H <sub>2</sub> O
	Ir <sup>[137]</sup>	2 - 2,5	décomposition (H <sub>2</sub> , 75 °C)	[Ir(COD)Cl] <sub>2</sub>
[BMIm <sup>+</sup> ][TfO <sup>-</sup> ]	Rh <sup>[135]</sup>	$4,4 \pm 1,1$	décomposition (220 °C)	$Rh_6(CO)_{16}$
	Ir <sup>[135]</sup>	3,6 ± 0,6	décomposition (210 °C)	$Ir_4(CO)_{12}$
	W <sup>[124]</sup>	5,7 ± 2,1	décomposition (230 °C)	W(CO) <sub>6</sub>
[BMIm <sup>+</sup> ][TFSI <sup>-</sup> ]	Ru <sup>[125]</sup>	2,4 ± 0,3	décomposition (25°C - agitation)	Ru(COD)(COT)
	Ru <sup>[125]</sup>	0,9 ± 0,4	décomposition (0 °C - agitation)	Ru(COD)(COT)
	Ru <sup>[125]</sup>	1,1 ± 0,2	décomposition (0 °C – sans agitation)	Ru(COD)(COT)
	Ni <sup>[138]</sup>	5,9 ± 1,4	décomposition (H <sub>2</sub> , 75 °C)	Ni(COD) <sub>2</sub>

**Tableau 1.1** – Exemples de synthèses de nanoparticules métalliques utilisant différentstypes de liquides ioniques à base de cation d'imidazolium.

### I.3.2 | Synthèse de nanoparticules bimétalliques

S'il existe de nombreuses études sur la synthèse des nanoparticules bimétalliques dans les solvants traditionnels, il en existe relativement peu dans les liquides ioniques. Jusqu'à présent, la synthèse des nanoparticules bimétalliques dans les liquides ioniques a été initiée de manière similaire à la synthèse de nanoparticules monométalliques, en combinant dans la synthèse les deux différents précurseurs métalliques nécessaires à la formation de l'alliage désiré. Lors de la réalisation de synthèses des nanoparticules bimétalliques, plusieurs résultats possibles représentés dans la **Figure 1.18** peuvent se produire à la fois, comprenant les alliages (à savoir le mélange cristallin homogène des deux métaux), mais aussi des nanoparticules de type cœur-coquille, de « clusters fusionnés », ou simplement un mélange de nanoparticules monométalliques.



*Figure 1.18 - Représentation schématique des différents résultats possibles lors de la synthèse de nanoparticules bimétalliques. Adaptée de [66].* 

La formation d'un alliage peut être augurée via la consultation du diagramme de phase des deux métaux. Cependant, dans le cadre de la synthèse des nanoparticules bimétalliques, beaucoup d'autres facteurs entrent en jeu. Ainsi, la formation de nanoparticules cœur-coquille, de « clusters fusionnés » ou de mélanges de nanoparticules monométalliques dépend de la cinétique de réaction et des interactions de surface avec le milieu environnant. C'est pourquoi la formation d'alliage pur n'est jamais garantie, et c'est aussi la raison pour laquelle l'un des principaux défis consiste à déterminer la nature du matériau résultant.

J. M. Andanson *et al.* ont rapporté la synthèse de nanoparticules bimétalliques à base de fer et de ruthénium en milieu liquide ionique ([BMIm<sup>+</sup>][PF<sub>6</sub><sup>-</sup>] et [BMIm<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]) à partir de précurseurs de métaux-carbonyles, par décomposition thermique à des températures comprises

entre 180° C et 250 °C. Pour cela, différents rapports atomiques en Fe et en Ru (9:1, 3:1 et 1:1) ont été testés. Les nanoparticules bimétalliques formées uniquement dans le cas favorable du rapport 1:1 selon le diagramme de phase Fe/Ru, présentent des tailles plus petites avec une distribution de taille plus étroite (1,65  $\pm$  0,30 nm) que lors de l'utilisation de Ru seul dans les mêmes conditions (2,91  $\pm$  0,75 nm), comme observé sur les images de microscopie électronique à transmission (MET), **Figure 1.19**.<sup>139</sup>



Figure 1.19 – Images de MET des nanoparticules (a) de Ru et (b) de Fe -Ru avec un rapport atomique en Fe:Ru de 1:1. Adaptée de [139].

L'utilisation de précurseurs organométalliques est une voie de synthèse largement rapportée dans le cadre de la synthèse de nanoparticules monométalliques dans les liquides ioniques. Le groupe de C. Santini a utilisé cette méthode pour tenter de générer des nanoparticules bimétalliques à base de ruthénium et de cuivre. Pour cela, deux types de précurseurs métalliques que sont les précurseurs de mésityl cuivre (CuMes) et de (n<sup>4</sup>-1,5cyclooctadiène)(n<sup>6</sup>-1,3,5-cyclooctatriène) ruthénium (Ru(COD)(COT)) ont été utilisés, dont la décomposition simultanée dans le liquide ionique [BMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] est réalisée sous 9 bar de  $H_2$ à 100 °C pendant 4 heures. De petites nanoparticules sphériques sont également obtenues dans ce cas, avec une distribution de taille plus étroite que lors de la synthèse de nanoparticules de Cu et de Ru seul. Néanmoins, des analyses dispersives en énergie (EDX en anglais) et de microscopie électronique à transmission à haute résolution (HRTEM, en anglais) ont montré que le noyau cristallin correspondait à du ruthénium métallique (Fig. 1.20 a). Il a donc été proposé que des nanoparticules de type cœur-coquille de Ru-Cu étaient formées.<sup>140</sup> Ce résultat a été attribué à une cinétique des réactions de décomposition différentes, le Ru(COD)(COT) se décomposant plus rapidement que le CuMes. De même, en combinant plusieurs approches, par décomposition de Ru(COD)(COT) dans un premier temps, suivi d'un dépôt physique en phase vapeur (PVD, en anglais) du cuivre, des nanoparticules cœur-coquille de Ru-Cu ont également été obtenues en milieu le liquide ionique (**Fig. 1.20 b**).<sup>141</sup>

Le groupe de C. Santini a également rapporté la synthèse des nanoparticules d'alliage de ruthénium et de tantale à l'aide de précurseurs organométalliques. Contrairement aux précédentes synthèses à base de ruthénium et de cuivre, le ruthénium et le tantale sont des métaux très miscibles, puisque les nanoparticules formées présentent une structure cristalline correspondant à un alliage  $Ru_4Ta$ , ce qui a été confirmé par HRTEM (**Fig. 1.20 c**). Néanmoins, les auteurs émettent l'idée que du ruthénium métallique soit aussi présent en surface.<sup>142</sup>



Figure 1.20 – Images de HRTEM des nanoparticules de Ru-Cu synthétisées par (a) décomposition simultanée des précurseurs organométalliques, (b) par décomposition des précurseurs de ruthénium suivi par un dépôt PVD de cuivre, et (c) de nanoparticules de Ru-Ta. Adaptées de [140–142].

Une stratégie similaire a été décrite par le groupe de J. Dupont pour la préparation de nanoparticules d'alliage de cobalt et de platine dans  $[BMIm^+][PF_6^-]$  (par décomposition de précurseurs organométalliques sous 10 bar de H<sub>2</sub> à 150 °C durant 24 h). Ces nanoparticules présentent une structure, déterminée par spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS, en anglais), de type cœur-coquille avec cette fois-ci un cœur composé de l'alliage CoPt<sub>3</sub> et une coquille principalement composée de Pt (**Fig. 1.21 a**).<sup>143</sup> Le groupe de C. Janiak a décrit la synthèse par décomposition thermique de composés organométalliques assistée par irradiation micro-onde de 50 W à 220 °C durant 10 min dans  $[BMIm^+][BF4^-]$  afin d'obtenir des nanoparticules de cuivre et de zinc présentant une structure d'alliage. D'après les analyses de diffraction des rayons X (DRX) et de spectroscopie de photoélectrons X (XPS, en anglais) pour des rapports molaires de Cu:Zn de 1:1 et 3:1, des nanoparticules d'alliage  $\beta$ -CuZn (**Fig. 1.21 b**) et  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Zn (**Fig. 1.21 c**) ont respectivement été formées.<sup>144</sup> Cette méthodologie a également été appliquée par ce groupe pour préparer les nanoparticules à base de nickel et de gallium (**Fig. 1.21 d et e**).<sup>145</sup>



**Figure 1.21** – Images de STEM des nanoparticules de (a) Co-Pt, (b)  $\beta$ -CuZn, (c)  $\gamma$ -Cu<sub>3</sub>Zn, (d) et (e) Ni-Ga. Adaptées de [143–145].

Enfin, ce même groupe a récemment décrit la synthèse de nanoparticules d'alliages de ruthénium et d'étain en utilisant la même procédure détaillée ci-dessus dans  $[BMIm^+][BF_4^-]$ , menant, d'après les analyses de MET et EDX, à la formation de nanoparticules d'alliages Ru<sub>2</sub>Sn et d'un mélange d'une phase de Ru<sub>3</sub>Sn<sub>7</sub> et de  $\alpha$ -Sn, (**Fig. 1.22 a**).<sup>146</sup>

Par ailleurs, une autre étude très récente de C. Dietrich *et al.* faisant intervenir de l'étain associé à du platine comme matériau d'alliage en milieu liquide ionique N-méthyl-N,N,N-trioctylammonium de bis(trifluorométhylsulfonyl)imide ([TOMA<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]).Cette synthèse se fait par réduction chimique de précurseurs métalliques de PtCl<sub>2</sub>, SnCl<sub>2</sub> ou Sn(acac)<sub>2</sub> par un agent réducteur de la famille des borohydrures (le triéthylborohydrure de méthyl-trioctyl-ammonium [TOMA<sup>+</sup>][BEt<sub>3</sub>H<sup>-</sup>]) à 10 équivalents.

Des nanoparticules d'alliage de Pt-Sn ont été obtenues sans pouvoir en définir strictement la phase. D'après les analyses de DRX, la phase cristalline obtenue correspondrait à du Pt de structure cubique, dont les pics de diffraction seraient déplacés vers des angles de Bragg plus petits, indiquant l'incorporation de Sn dans le réseau de Pt, et la possible formation de nanoparticules alliées aléatoirement. En outre, de petites nanoparticules de SnO<sub>2</sub> en contact étroit avec les nanoparticules alliées, ont été observées par HRTEM (**Fig. 1.22 b**).<sup>147</sup>



Figure 1.22 – Images de HRTEM des nanoparticules de (a) Ru3Sn7, (b) Pt-Sn. Adaptées de [146,147].

De manière générale, la synthèse de nano-alliages en milieu liquide ionique par des méthodes dites « bottum-up » est en pleine expansion. Néanmoins, il faut aussi préciser que d'autres stratégies de type « top-down » permettent de réaliser des synthèses de nanoparticules bimétalliques (alliage ou cœur-coquille) en milieu liquide ionique.

À titre d'exemples, nous pouvons citer la pulvérisation cathodique,<sup>148,149</sup> ou des méthodes électrochimiques.<sup>150,151</sup> En tout état de cause, l'obtention d'un alliage de composition désirée semble être un véritable défi, tant de nombreux paramètres semblent entrer en jeu.

# Conclusion

L'intérêt des matériaux formant un alliage avec le lithium, et notamment l'étain, a été démontré dans la recherche d'un potentiel substitut plus performant au carbone graphite, en tant que matériau d'électrode négative de batterie Li-ion, précisément pour des applications nécessitant une plus importante densité d'énergie. Toutefois, certaines contraintes en termes de durée de vie de ces matériaux demeurent du fait de leur importante expansion volumique au cours du cyclage de la batterie.

Ainsi des solutions permettant de maitriser cette problématique ont été listées, suggérant que la nano-structuration associée à la combinaison d'une matrice inerte se présente comme la solution de choix. Cette matrice inerte peut être issue de la formation d'un alliage intermétallique, de l'addition de carbone, ou être générée *in situ* via un mécanisme de conversion du matériau de départ. Ainsi l'architecture de l'électrode sera déterminante dans l'amélioration de la cyclabilité de ces matériaux.

D'autre part, l'utilisation de liquides ioniques dans le but de conduire à des matériaux métallique ou intermétallique nano-structurés s'avère être une solution de choix au regard de l'ensemble des propriétés physico-chimiques modulables selon le type de combinaison cation/anion sélectionné. La réalisation de nombreuses synthèses de matériaux mono- et bimétalliques atteste de l'intérêt de ces solvants à ce dessein.

57

# I.4 | Références bibliographiques

- (1) Publication: CO2 Emissions From Fuel Combustion Highlights 2016 https://www.iea.org/publications/freepublications/publication/co2-emissions-from-fuelcombustion-highlights-2016.html (accessed Nov 5, 2017).
- (2) Sawin, J. L.; Sverrisson, F.; Seyboth, K.; Adib, R.; Murdock, H. E.; Lins, C.; Brown, A.; Di Domenico, S. E.; Kielmanowicz, D.; Williamson, L. E. Renewables 2016 Global Status Report. Key Findings. A Record Breaking Year for Renewable Energy: New Installations, Policy Targets, Investment and Jobs. Mainstreaming Renewables: Guidance for Policy Makers. 2016.
- (3) Brandt, K. Historical Development of Secondary Lithium Batteries. *Solid State Ion.* **1994**, *69* (3), 173–183 DOI: 10.1016/0167-2738(94)90408-1.
- (4) Tarascon, J.-M.; Armand, M. Issues and Challenges Facing Rechargeable Lithium Batteries. *Nature* **2001**, *414* (6861), 359–367 DOI: 10.1038/35104644.
- (5) Yoo, H. D.; Markevich, E.; Salitra, G.; Sharon, D.; Aurbach, D. On the Challenge of Developing Advanced Technologies for Electrochemical Energy Storage and Conversion. *Mater. Today* 2014, *17* (3), 110–121 DOI: 10.1016/j.mattod.2014.02.014.
- (6) Aurbach, D.; Talyosef, Y.; Markovsky, B.; Markevich, E.; Zinigrad, E.; Asraf, L.; Gnanaraj, J. S.; Kim, H.-J. Design of Electrolyte Solutions for Li and Li-Ion Batteries: A Review. *Electrochimica Acta* 2004, 50 (2), 247–254 DOI: 10.1016/j.electacta.2004.01.090.
- (7) Xu, K. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.* 2004, *104* (10), 4303–4418 DOI: 10.1021/cr030203g.
- (8) Balducci, A. Ionic Liquids in Lithium-Ion Batteries. *Top. Curr. Chem.* **2017**, *375* (2), 20 DOI: 10.1007/s41061-017-0109-8.
- Manuel Stephan, A. Review on Gel Polymer Electrolytes for Lithium Batteries. *Eur. Polym. J.* 2006, 42 (1), 21–42 DOI: 10.1016/j.eurpolymj.2005.09.017.
- (10) Oudenhoven, J. F.; Baggetto, L.; Notten, P. H. All-Solid-State Lithium-Ion Microbatteries: A Review of Various Three-Dimensional Concepts. *Adv. Energy Mater.* 2011, *1* (1), 10–33.
- (11) Quartarone, E.; Mustarelli, P. Electrolytes for Solid-State Lithium Rechargeable Batteries: Recent Advances and Perspectives. *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40* (5), 2525–2540.
- (12) Amatucci, G. G.; Tarascon, J. M.; Klein, L. C. CoO2, The End Member of the Li X CoO2 Solid Solution. *J. Electrochem. Soc.* **1996**, *143* (3), 1114–1123 DOI: 10.1149/1.1836594.

- (13) Johnson, C. S.; Li, N.; Lefief, C.; Thackeray, M. M. Anomalous Capacity and Cycling Stability of xLi2MnO3 · (1-x)LiMO2 Electrodes (M=Mn, Ni, Co) in Lithium Batteries at 50°C. *Electrochem. Commun.* **2007**, *9* (4), 787–795 DOI: 10.1016/j.elecom.2006.11.006.
- (14) Scrosati, B.; Garche, J. Lithium Batteries: Status, Prospects and Future. *J. Power Sources* 2010, *195* (9), 2419–2430 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.11.048.
- (15) Kim, J.-H.; Myung, S.-T.; Sun, Y.-K. Molten Salt Synthesis of LiNi0.5Mn1.5O4 Spinel for 5 V Class Cathode Material of Li-Ion Secondary Battery. *Electrochimica Acta* 2004, 49 (2), 219–227 DOI: 10.1016/j.electacta.2003.07.003.
- (16) Yamada, A.; Hosoya, M.; Chung, S.-C.; Kudo, Y.; Hinokuma, K.; Liu, K.-Y.; Nishi, Y. Olivine-Type Cathodes: Achievements and Problems. *J. Power Sources* 2003, *119*, 232–238.
- (17) Murphy, D. W.; Christian, P. A. Solid State Electrodes for High Energy Batteries. *Science* 1979, 205 (4407), 651–656 DOI: 10.1126/science.205.4407.651.
- (18) Basu, S. Ambient Temperature Rechargeable Battery. 4423125, December 1983.
- (19) Goriparti, S.; Miele, E.; De Angelis, F.; Di Fabrizio, E.; Proietti Zaccaria, R.; Capiglia, C. Review on Recent Progress of Nanostructured Anode Materials for Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* 2014, 257 (Supplement C), 421–443 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2013.11.103.
- (20) Flandrois, S.; Simon, B. Carbon Materials for Lithium-Ion Rechargeable Batteries. *Carbon* **1999**, *37* (2), 165–180 DOI: 10.1016/S0008-6223(98)00290-5.
- (21) Vetter, J.; Novák, P.; Wagner, M. R.; Veit, C.; Möller, K.-C.; Besenhard, J. O.; Winter, M.; Wohlfahrt-Mehrens, M.; Vogler, C.; Hammouche, A. Ageing Mechanisms in Lithium-Ion Batteries. J. Power Sources 2005, 147 (1), 269–281.
- (22) Xu, K. Electrolytes and Interphases in Li-Ion Batteries and Beyond. *Chem. Rev.* 2014, 114 (23), 11503–11618 DOI: 10.1021/cr500003w.
- (23) Aurbach, D.; Zinigrad, E.; Cohen, Y.; Teller, H. A Short Review of Failure Mechanisms of Lithium Metal and Lithiated Graphite Anodes in Liquid Electrolyte Solutions. *Solid State Ion.* **2002**, *148* (3), 405–416 DOI: 10.1016/S0167-2738(02)00080-2.
- (24) Ohzuku, T.; Ueda, A.; Yamamoto, N. Zero- Strain Insertion Material of Li [Li1 / 3Ti5 / 3] O 4 for Rechargeable Lithium Cells. *J. Electrochem. Soc.* 1995, *142* (5), 1431–1435 DOI: 10.1149/1.2048592.
- (25) Rho, Y. H.; Kanamura, K. Preparation of Li4 / 3Ti5 / 3 O 4 Thin Film Electrodes by a PVP Sol-Gel Coating Method and Their Electrochemical Properties. *J. Electrochem. Soc.* 2004, *151* (1), A106–A110 DOI: 10.1149/1.1630590.

- (26) Yi, T.-F.; Liu, H.; Zhu, Y.-R.; Jiang, L.-J.; Xie, Y.; Zhu, R.-S. Improving the High Rate Performance of Li4Ti5O12 through Divalent Zinc Substitution. J. Power Sources 2012, 215 (Supplement C), 258–265 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.04.080.
- (27) Kitta, M.; Matsuda, T.; Maeda, Y.; Akita, T.; Tanaka, S.; Kido, Y.; Kohyama, M. Atomistic Structure of a Spinel Li4Ti5O12(111) Surface Elucidated by Scanning Tunneling Microscopy and Medium Energy Ion Scattering Spectrometry. *Surf. Sci.* 2014, 619 (Supplement C), 5–9 DOI: 10.1016/j.susc.2013.09.026.
- (28) Liu, Y.; Yang, Y. Recent Progress of TiO 2-Based Anodes for Li Ion Batteries. J. Nanomater. 2016, 2016, 2.
- (29) Poizot, P.; Laruelle, S.; Grugeon, S.; Dupont, L.; Tarascon, J.-M. Nano-Sized Transition-Metal Oxides as Negative-Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Nature* 2000, 407 (6803), 496–499 DOI: 10.1038/35035045.
- (30) Cabana, J.; Monconduit, L.; Larcher, D.; Palacín, M. R. Beyond Intercalation-Based Li-Ion Batteries: The State of the Art and Challenges of Electrode Materials Reacting Through Conversion Reactions. *Adv. Mater.* **2010**, *22* (35), E170–E192 DOI: 10.1002/adma.201000717.
- (31) Rowsell, J. L. C.; Nazar, L. F. Synthesis, Structure, and Solid-State Electrochemical Properties of Cr3BO6: A New chromium(III) Borate with the Norbergite Structure. J. *Mater. Chem.* 2001, 11 (12), 3228–3233 DOI: 10.1039/B100707F.
- (32) Palos, A. I.; Morcrette, M.; Strobel, P. Reversible Lithium Intercalation in Amorphous Iron Borate. *J. Solid State Electrochem.* **2002**, *6* (2), 134–138.
- (33) Alcántara, R.; Jaraba, M.; Lavela, P.; Tirado, J. L.; Jumas, J. C.; Olivier-Fourcade, J. Changes in Oxidation State and Magnetic Order of Iron Atoms during the Electrochemical Reaction of Lithium with NiFe 2 O 4. *Electrochem. Commun.* 2003, 5 (1), 16–21.
- (34) Sharma, Y.; Sharma, N.; Rao, G. V. S.; Chowdari, B. V. R. Li-Storage and Cycling Properties of Spinel, CdFe2O4, as an Anode for Lithium Ion Batteries. *Bull. Mater. Sci.* 2009, *32* (3), 295–304 DOI: 10.1007/s12034-009-0043-7.
- (35) Lou, X.; Wu, X.; Zhang, Y. Goethite Nanorods as Anode Electrode Materials for Rechargeable Li-Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* 2009, *11* (8), 1696–1699 DOI: 10.1016/j.elecom.2009.06.032.
- (36) Aragón, M. J.; León, B.; Pérez Vicente, C.; Tirado, J. L.; Chadwick, A. V.; Berko, A.; Beh, S.-Y. Cobalt Oxalate Nanoribbons as Negative-Electrode Material for Lithium-Ion Batteries. *Chem. Mater.* 2009, 21 (9), 1834–1840.
- (37) Aragón, M. J.; Pérez-Vicente, C.; Tirado, J. L. Submicronic Particles of Manganese Carbonate Prepared in Reverse Micelles: A New Electrode Material for Lithium-Ion

- (38) Wang, P. C.; Ding, H. P.; Bark, T.; Chen, C. H. Nanosized α-Fe2O3 and Li–Fe Composite Oxide Electrodes for Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* 2007, *52* (24), 6650– 6655 DOI: 10.1016/j.electacta.2007.04.072.
- (39) Larcher, D.; Beattie, S.; Morcrette, M.; Edström, K.; Jumas, J.-C.; Tarascon, J.-M. Recent Findings and Prospects in the Field of Pure Metals as Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. J. Mater. Chem. 2007, 17 (36), 3759–3772 DOI: 10.1039/B705421C.
- (40) Electrodes de batteries Li-ion https://iste-editions.fr/products/electrodes-de-batteries-liion (accessed Nov 4, 2017).
- (41) Palacín, M. R.; Simon, P.; Tarascon, J.-M. Nanomaterials for Electrochemical Energy Storage: The Good and the Bad. *Acta Chim. Slov.* **2016**, *63*, 417–423.
- (42) Bruce, P. G.; Scrosati, B.; Tarascon, J.-M. Nanomaterials for Rechargeable Lithium Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47 (16), 2930–2946.
- (43) Hassoun, J.; Derrien, G.; Panero, S.; Scrosati, B. A Nanostructured Sn–C Composite Lithium Battery Electrode with Unique Stability and High Electrochemical Performance. *Adv. Mater.* 2008, 20 (16), 3169–3175 DOI: 10.1002/adma.200702928.
- (44) Lantelme, F.; Groult, H. Molten Salts Chemistry: From Lab to Applications; Newnes, 2013.
- (45) Wasserscheid, P.; Welton, T. Ionic Liquids in Synthesis; John Wiley & Sons, 2008.
- (46) Zhao, D.; Fei, Z.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. Nitrile-Functionalized Pyridinium Ionic Liquids: Synthesis, Characterization, and Their Application in Carbon–Carbon Coupling Reactions. J. Am. Chem. Soc. 2004, 126 (48), 15876–15882 DOI: 10.1021/ja0463482.
- (47) Fei, Z.; Ang, W. H.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. Ionic Solid-State Dimers and Polymers Derived from Imidazolium Dicarboxylic Acids. *Chem.- Eur. J.* 2006, *12* (15), 4014–4020.
- (48) Zhao, D.; Fei, Z.; Geldbach, T. J.; Scopelliti, R.; Laurenczy, G.; Dyson, P. J. Allyl-Functionalised Ionic Liquids: Synthesis, Characterisation, and Reactivity. *Helv. Chim. Acta* 2005, 88 (3), 665–675 DOI: 10.1002/hlca.200590046.
- (49) Mazille, F.; Fei, Z.; Kuang, D.; Zhao, D.; Zakeeruddin, S. M.; Grätzel, M.; Dyson, P. J. Influence of Ionic Liquids Bearing Functional Groups in Dye-Sensitized Solar Cells. *Inorg. Chem.* 2006, 45 (4), 1585–1590 DOI: 10.1021/ic051751a.

- (50) Fei, Z.; Zhao, D.; Scopelliti, R.; Dyson, P. J. Organometallic Complexes Derived from Alkyne-Functionalized Imidazolium Salts. *Organometallics* 2004, 23 (7), 1622–1628 DOI: 10.1021/om034248j.
- (51) Baudequin, C.; Baudoux, J.; Levillain, J.; Cahard, D.; Gaumont, A.-C.; Plaquevent, J.-C. Ionic Liquids and Chirality: Opportunities and Challenges. *Tetrahedron Asymmetry* 2003, 14 (20), 3081–3093 DOI: 10.1016/S0957-4166(03)00596-2.
- (52) Chiappe, C.; Pieraccini, D. Ionic Liquids: Solvent Properties and Organic Reactivity. J. *Phys. Org. Chem.* **2005**, *18* (4), 275–297 DOI: 10.1002/poc.863.
- (53) Wilkes, J. S. A Short History of Ionic Liquids—from Molten Salts to Neoteric Solvents. *Green Chem.* **2002**, *4* (2), 73–80.
- (54) Walden, P. Molecular Weights and Electrical Conductivity of Several Fused Salts. *Bull Acad Imper SciSt Petersburg* **1914**, *1800*.
- (55) Chum, H. L.; Koch, V. R.; Miller, L. L.; Osteryoung, R. A. Electrochemical Scrutiny of Organometallic Iron Complexes and Hexamethylbenzene in a Room Temperature Molten Salt. J. Am. Chem. Soc. 1975, 97 (11), 3264–3265 DOI: 10.1021/ja00844a081.
- (56) Gale, R. J.; Gilbert, B.; Osteryoung, R. A. Raman Spectra of Molten Aluminum Chloride:
  1-Butylpyridinium Chloride Systems at Ambient Temperatures. *Inorg. Chem.* 1978, *17* (10), 2728–2729 DOI: 10.1021/ic50188a008.
- (57) Robinson, J.; Osteryoung, R. A. An Electrochemical and Spectroscopic Study of Some Aromatic Hydrocarbons in the Room Temperature Molten Salt System Aluminum Chloride-N-Butylpyridinium Chloride. J. Am. Chem. Soc. 1979, 101 (2), 323–327 DOI: 10.1021/ja00496a008.
- (58) Wilkes, J. S.; Levisky, J. A.; Wilson, R. A.; Hussey, C. L. Dialkylimidazolium Chloroaluminate Melts: A New Class of Room-Temperature Ionic Liquids for Electrochemistry, Spectroscopy and Synthesis. *Inorg. Chem.* **1982**, *21* (3), 1263–1264 DOI: 10.1021/ic00133a078.
- (59) Laher, T. M.; Hussey, C. L. Copper(I) and copper(II) Chloro Complexes in the Basic Aluminum Chloride-1-Methyl-3-Ethylimidazolium Chloride Ionic Liquid. *Inorg. Chem.* 1983, 22 (22), 3247–3251 DOI: 10.1021/ic00164a016.
- (60) Scheffler, T. B.; Hussey, C. L.; Seddon, K. R.; Kear, C. M.; Armitage, P. D. Molybdenum Chloro Complexes in Room-Temperature Chloroaluminate Ionic Liquids: Stabilization of hexachloromolybdate(2-) and hexachloromolybdate(3-). *Inorg. Chem.* **1983**, 22 (15), 2099–2100 DOI: 10.1021/ic00157a001.

- (61) Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. Air and Water Stable 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Based Ionic Liquids. J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1992, 0 (13), 965–967 DOI: 10.1039/C39920000965.
- (62) Buzzeo, M. C.; Evans, R. G.; Compton, R. G. Non-Haloaluminate Room-Temperature Ionic Liquids in Electrochemistry—A Review. *ChemPhysChem* 2004, 5 (8), 1106–1120 DOI: 10.1002/cphc.200301017.
- (63) Zein El Abedin, S.; Endres, F. Electrodeposition of Metals and Semiconductors in Airand Water-Stable Ionic Liquids. *ChemPhysChem* 2006, 7 (1), 58–61 DOI: 10.1002/cphc.200500288.
- (64) Welton, T. Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis. *Chem. Rev.* **1999**, *99* (8), 2071–2084 DOI: 10.1021/cr980032t.
- (65) Janiak, C. Ionic Liquids for the Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles. *Z. Für Naturforschung B* **2014**, *68* (10), 1059–1089 DOI: 10.5560/znb.2013-3140.
- (66) Prechtl, M. H.; Campbell, P. S. Metal Oxide and Bimetallic Nanoparticles in Ionic Liquids: Synthesis and Application in Multiphase Catalysis. *Nanotechnol. Rev.* 2013, 2 (5), 577–595.
- (67) Antonietti, M.; Kuang, D.; Smarsly, B.; Zhou, Y. Ionic Liquids for the Convenient Synthesis of Functional Nanoparticles and Other Inorganic Nanostructures. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2004, 43 (38), 4988–4992.
- (68) Vekariya, R. L. A Review of Ionic Liquids: Applications towards Catalytic Organic Transformations. J. Mol. Liq. 2017, 227 (Supplement C), 44–60 DOI: 10.1016/j.molliq.2016.11.123.
- (69) Wasserscheid, P.; Keim, W. Ionic Liquids—new "solutions" for Transition Metal Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39* (21), 3772–3789.
- (70) Abbott, A. P.; Endres, F.; Macfarlane, D. R. Why Use Ionic Liquids for Electrodeposition? In *Electrodeposition from Ionic Liquids*; Endres, F., Abbott, A., DouglascFarlane, Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2017; pp 1–15.
- (71) Wiley: Electrodeposition from Ionic Liquids Frank Endres, Douglas MacFarlane, Andrew Abbott http://www.wiley.com/WileyCDA/WileyTitle/productCd-3527315659.html (accessed Jul 28, 2017).
- (72) Huddleston, J. G.; Willauer, H. D.; Swatloski, R. P.; Visser, A. E.; Rogers, R. D. Room Temperature Ionic Liquids as Novel Media for "clean"liquid–liquid Extraction. *Chem. Commun.* 1998, No. 16, 1765–1766.
- (73) Wei, G.-T.; Yang, Z.; Chen, C.-J. Room Temperature Ionic Liquid as a Novel Medium for Liquid/Liquid Extraction of Metal Ions. *Anal. Chim. Acta* **2003**, *488* (2), 183–192.

- (74) Kaljurand, M. Ionic Liquids as Electrolytes for Nonaqueous Capillary Electrophoresis. *Electrophoresis* **2002**, *23*, 426–430.
- (75) Stalcup, A. M.; Cabovska, B. Ionic Liquids in Chromatography and Capillary Electrophoresis. J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol. 2004, 27 (7–9), 1443–1459.
- (76) Armand, M.; Endres, F.; MacFarlane, D. R.; Ohno, H.; Scrosati, B. Ionic-Liquid Materials for the Electrochemical Challenges of the Future. *Nat. Mater.* 2009, 8 (8), 621–629 DOI: 10.1038/nmat2448.
- (77) Salanne, M. Ionic Liquids for Supercapacitor Applications. *Top. Curr. Chem.* 2017, 375
  (3), 63 DOI: 10.1007/s41061-017-0150-7.
- (78) Plechkova, N. V.; Seddon, K. R. Applications of Ionic Liquids in the Chemical Industry. *Chem. Soc. Rev.* 2008, 37 (1), 123–150.
- (79) Rogers, R. D.; Seddon, K. R.; Volkov, S. *Green Industrial Applications of Ionic Liquids*; Springer Science & Business Media, 2012; Vol. 92.
- (80) Freemantle, M. BASF's Smart Ionic Liquid. Chem. Eng. News 2003, 81 (13), 9-9.
- (81) Seddon, K. R. Ionic Liquids: A Taste of the Future. Nat. Mater. 2003, 2 (6), 363–365.
- (82) Bini, R.; Chiappe, C.; Pomelli, C. S.; Parisi, B. Effect of Ionic Liquids on the Menschutkin Reaction: An Experimental and Theoretical Study. *J. Org. Chem.* 2009, 74 (22), 8522– 8530 DOI: 10.1021/jo9009408.
- (83) Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M.-J. Influence of Chloride, Water, and Organic Solvents on the Physical Properties of Ionic Liquids. *Pure Appl. Chem.* 2000, 72 (12), 2275–2287 DOI: 10.1351/pac200072122275.
- (84) Holbrey, J. D.; Seddon, K. R.; Wareing, R. A Simple Colorimetric Method for the Quality Control of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquid Precursors. *Green Chem.* 2001, *3* (1), 33–36 DOI: 10.1039/B009459P.
- (85) Appetecchi, G. B.; Scaccia, S.; Tizzani, C.; Alessandrini, F.; Passerini, S. Synthesis of Hydrophobic Ionic Liquids for Electrochemical Applications. *J. Electrochem. Soc.* 2006, *153* (9), A1685–A1691 DOI: 10.1149/1.2213420.
- (86) Earle, M. J.; Gordon, C. M.; Plechkova, N. V.; Seddon, K. R.; Welton, T. Decolorization of Ionic Liquids for Spectroscopy. *Anal. Chem.* 2007, 79 (2), 758–764 DOI: 10.1021/ac061481t.
- (87) Billard, I.; Moutiers, G.; Labet, A.; El Azzi, A.; Gaillard, C.; Mariet, C.; Lützenkirchen, K. Stability of Divalent Europium in an Ionic Liquid: Spectroscopic Investigations in 1-Methyl-3-Butylimidazolium Hexafluorophosphate. *Inorg. Chem.* 2003, 42 (5), 1726–1733 DOI: 10.1021/ic0260318.

- (88) Berthier, D.; Varenne, A.; Gareil, P.; Digne, M.; Lienemann, C.-P.; Magna, L.; Olivier-Bourbigou, H. Capillary Electrophoresis Monitoring of Halide Impurities in Ionic Liquids. *Analyst* 2004, *129* (12), 1257–1261 DOI: 10.1039/B410509E.
- (89) Jarosova, R.; Swain, G. M. Rapid Preparation of Room Temperature Ionic Liquids with Low Water Content as Characterized with a Ta-C:N Electrode. J. Electrochem. Soc. 2015, 162 (8), H507–H511 DOI: 10.1149/2.0191508jes.
- (90) Vot, S. L.; Dambournet, D.; Groult, H.; Ngo, A.; Petit, C.; Rizzi, C.; Salzemann, C.; Sirieix-Plenet, J.; Borkiewicz, O. J.; Raymundo-Piñero, E.; Gaillon, L. Synthesis of Tin Nanocrystals in Room Temperature Ionic Liquids. *Dalton Trans.* 2014, 43 (48), 18025– 18034 DOI: 10.1039/C4DT02289K.
- (91) Koel, M. Ionic Liquids in Chemical Analysis. Crit. Rev. Anal. Chem. 2005, 35 (3), 177–192.
- (92) Bonhôte, P.; Dias, A.-P.; Papageorgiou, N.; Kalyanasundaram, K.; Grätzel, M. Hydrophobic, Highly Conductive Ambient-Temperature Molten Salts. *Inorg. Chem.* 1996, *35* (5), 1168–1178 DOI: 10.1021/ic951325x.
- (93) Marcus, Y. Ionic Liquid Properties; Springer International Publishing: Cham, 2016.
- (94) Huddleston, J. G.; Visser, A. E.; Reichert, W. M.; Willauer, H. D.; Broker, G. A.; Rogers, R. D. Characterization and Comparison of Hydrophilic and Hydrophobic Room Temperature Ionic Liquids Incorporating the Imidazolium Cation. *Green Chem.* 2001, *3* (4), 156–164 DOI: 10.1039/B103275P.
- (95) Kosmulski, M.; Gustafsson, J.; Rosenholm, J. B. Thermal Stability of Low Temperature Ionic Liquids Revisited. *Thermochim. Acta* 2004, 412 (1), 47–53 DOI: 10.1016/j.tca.2003.08.022.
- (96) Montanino, M.; Carewska, M.; Alessandrini, F.; Passerini, S.; Appetecchi, G. B. The Role of the Cation Aliphatic Side Chain Length in Piperidinium Bis(trifluoromethansulfonyl)imide Ionic Liquids. *Electrochimica Acta* 2011, 57 (Supplement C), 153–159 DOI: 10.1016/j.electacta.2011.03.089.
- (97) Meine, N.; Benedito, F.; Rinaldi, R. Thermal Stability of Ionic Liquids Assessed by Potentiometric Titration. *Green Chem.* 2010, *12* (10), 1711–1714 DOI: 10.1039/C0GC00091D.
- (98) Freire, M. G.; Neves, C. M. S. S.; Marrucho, I. M.; Coutinho, J. A. P.; Fernandes, A. M. Hydrolysis of Tetrafluoroborate and Hexafluorophosphate Counter Ions in Imidazolium-Based Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. A* 2010, *114* (11), 3744–3749 DOI: 10.1021/jp903292n.

- (99) Thomazeau, C.; Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Luts, S.; Gilbert, B. Determination of an Acidic Scale in Room Temperature Ionic Liquids. J. Am. Chem. Soc. 2003, 125 (18), 5264–5265 DOI: 10.1021/ja0297382.
- (100) Arduengo, A. J. Looking for Stable Carbenes: The Difficulty in Starting Anew. Acc. Chem. Res. 1999, 32 (11), 913–921 DOI: 10.1021/ar980126p.
- (101) Hunt, P. A. Why Does a Reduction in Hydrogen Bonding Lead to an Increase in Viscosity for the 1-Butyl-2,3-Dimethyl-Imidazolium-Based Ionic Liquids? J. Phys. Chem. B 2007, 111 (18), 4844–4853 DOI: 10.1021/jp067182p.
- (102) MacFarlane, D. R.; Forsyth, S. A.; Golding, J.; Deacon, G. B. Ionic Liquids Based on Imidazolium, Ammonium and Pyrrolidinium Salts of the Dicyanamide Anion. *Green Chem.* 2002, 4 (5), 444–448 DOI: 10.1039/B205641K.
- (103) Endres, F.; Abedin, S. Z. E. Air and Water Stable Ionic Liquids in Physical Chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (18), 2101–2116 DOI: 10.1039/B600519P.
- (104) Galiński, M.; Lewandowski, A.; Stępniak, I. Ionic Liquids as Electrolytes. *Electrochimica Acta* **2006**, *51* (26), 5567–5580 DOI: 10.1016/j.electacta.2006.03.016.
- (105) Bin, M. A.; Susan, H.; Noda, A.; Watanabe, M. Diffusion in Ionic Liquids and Correlation with Ionic Transport Behavior. In *Electrochemical Aspects of Ionic Liquids*; Ohno, H., Ed.; John Wiley & Sons, Inc., 2011; pp 65–85.
- (106) Lewandowski, A.; Świderska-Mocek, A. Ionic Liquids as Electrolytes for Li-Ion batteries—An Overview of Electrochemical Studies. J. Power Sources 2009, 194 (2), 601–609 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2009.06.089.
- (107) Sun, J.; Forsyth, M.; MacFarlane, D. R. Room-Temperature Molten Salts Based on the Quaternary Ammonium Ion. J. Phys. Chem. B 1998, 102 (44), 8858–8864 DOI: 10.1021/jp981159p.
- (108) Zhao, D.; Liao, Y.; Zhang, Z. Toxicity of Ionic Liquids. *CLEAN Soil Air Water* **2007**, *35* (1), 42–48 DOI: 10.1002/clen.200600015.
- (109) Coleman, D.; Gathergood, N. Biodegradation Studies of Ionic Liquids. *Chem. Soc. Rev.* 2010, *39* (2), 600–637 DOI: 10.1039/B817717C.
- (110) Thuy Pham, T. P.; Cho, C.-W.; Yun, Y.-S. Environmental Fate and Toxicity of Ionic Liquids: A Review. *Water Res.* 2010, 44 (2), 352–372 DOI: 10.1016/j.watres.2009.09.030.
- (111) Stolte, S.; Arning, J.; Bottin-Weber, U.; Matzke, M.; Stock, F.; Thiele, K.; Uerdingen, M.; Welz-Biermann, U.; Jastorff, B.; Ranke, J. Anion Effects on the Cytotoxicity of Ionic Liquids. *Green Chem.* 2006, 8 (7), 621–629 DOI: 10.1039/B602161A.

- (112) Olivier-Bourbigou, H.; Magna, L.; Morvan, D. Ionic Liquids and Catalysis: Recent Progress from Knowledge to Applications. *Appl. Catal. Gen.* **2010**, *373* (1), 1–56 DOI: 10.1016/j.apcata.2009.10.008.
- (113) Hardacre, C.; Holbrey, J. D.; Nieuwenhuyzen, M.; Youngs, T. G. A. Structure and Solvation in Ionic Liquids. Acc. Chem. Res. 2007, 40 (11), 1146–1155 DOI: 10.1021/ar700068x.
- (114) Wilkes, J. S.; Zaworotko, M. J. Manifestations of Noncovalent Interactions in the Solid State. Dimeric and Polymeric Self-Assembly in Imidazolium Salts via Face-to-Face Cation—cation π-Stacking. *Supramol. Chem.* **1993**, *1* (3–4), 191–193.
- (115) Bini, R.; Bortolini, O.; Chiappe, C.; Pieraccini, D.; Siciliano, T. Development of Cation/Anion "Interaction" Scales for Ionic Liquids through ESI-MS Measurements. J. *Phys. Chem. B* 2007, *111* (3), 598–604 DOI: 10.1021/jp0663199.
- (116) Arce, A.; Earle, M. J.; Katdare, S. P.; Rodríguez, H.; Seddon, K. R. Mutually Immiscible Ionic Liquids. *Chem. Commun.* **2006**, *0* (24), 2548–2550 DOI: 10.1039/B604595B.
- (117) Tokuda, H.; Tsuzuki, S.; Susan, M. A. B. H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. How Ionic Are Room-Temperature Ionic Liquids? An Indicator of the Physicochemical Properties. *J. Phys. Chem. B* 2006, *110* (39), 19593–19600 DOI: 10.1021/jp064159v.
- (118) Tsuzuki, S.; Tokuda, H.; Hayamizu, K.; Watanabe, M. Magnitude and Directionality of Interaction in Ion Pairs of Ionic Liquids: Relationship with Ionic Conductivity. J. Phys. Chem. B 2005, 109 (34), 16474–16481 DOI: 10.1021/jp0533628.
- (119) Dupont, J. On the Solid, Liquid and Solution Structural Organization of Imidazolium Ionic Liquids. J. Braz. Chem. Soc. 2004, 15 (3), 341–350 DOI: 10.1590/S0103-50532004000300002.
- (120) Dupont, J.; Suarez, P. A. Z. Physico-Chemical Processes in Imidazolium Ionic Liquids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (21), 2441–2452 DOI: 10.1039/B602046A.
- (121) Canongia Lopes, J. N. A.; Pádua, A. A. H. Nanostructural Organization in Ionic Liquids.
   J. Phys. Chem. B 2006, 110 (7), 3330–3335 DOI: 10.1021/jp056006y.
- (122) Machado, G.; Scholten, J. D.; Vargas, T. de; Teixeira, S. R.; Ronchi, L.; Dupont, J. Structural Aspects of Transition-Metal Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids. *Int. J. Nanotechnol.* 2007, *4* (5), 541–563 DOI: 10.1504/IJNT.2007.014809.
- (123) Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. First Correlation of Nanoparticle Size-Dependent Formation with the Ionic Liquid Anion Molecular Volume. *Inorg. Chem.* 2008, 47 (1), 14–16 DOI: 10.1021/ic702071w.

- (124) Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. Use of Ionic Liquids (ILs) for the IL-Anion Size-Dependent Formation of Cr, Mo and W Nanoparticles from Metal Carbonyl M(CO)6 Precursors. *Chem. Commun.* 2008, 0 (15), 1789–1791 DOI: 10.1039/B718055A.
- (125) Gutel, T.; Garcia-Antõn, J.; Pelzer, K.; Philippot, K.; Santini, C. C.; Chauvin, Y.; Chaudret, B.; Basset, J.-M. Influence of the Self-Organization of Ionic Liquids on the Size of Ruthenium Nanoparticles: Effect of the Temperature and Stirring. *J. Mater. Chem.* 2007, *17* (31), 3290–3292 DOI: 10.1039/B706139K.
- (126) Gutel, T.; Santini, C. C.; Philippot, K.; Padua, A.; Pelzer, K.; Chaudret, B.; Chauvin, Y.; Basset, J.-M. Organized 3D-Alkyl Imidazolium Ionic Liquids Could Be Used to Control the Size of in Situ Generated Ruthenium Nanoparticles? *J. Mater. Chem.* 2009, *19* (22), 3624–3631 DOI: 10.1039/B821659B.
- (127) Manojkumar, K.; Sivaramakrishna, A.; Vijayakrishna, K. A Short Review on Stable Metal Nanoparticles Using Ionic Liquids, Supported Ionic Liquids, and Poly(ionic Liquids). J. Nanoparticle Res. 2016, 18 (4), 103 DOI: 10.1007/s11051-016-3409-y.
- (128) Pensado, A. S.; Pádua, A. A. H. Solvation and Stabilization of Metallic Nanoparticles in Ionic Liquids. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50 (37), 8683–8687 DOI: 10.1002/anie.201103096.
- (129) Dupont, J.; Scholten, J. D. On the Structural and Surface Properties of Transition-Metal Nanoparticles in Ionic Liquids. *Chem. Soc. Rev.* 2010, *39* (5), 1780–1804 DOI: 10.1039/B822551F.
- (130) Scheeren, C. W.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Morais, J.; Domingos, J. B.; Dupont, J. Synthesis and Characterization of Pt(0) Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* 2006, *110* (26), 13011–13020 DOI: 10.1021/jp0623037.
- (131) Vollmer, C.; Redel, E.; Abu-Shandi, K.; Thomann, R.; Manyar, H.; Hardacre, C.; Janiak, C. Microwave Irradiation for the Facile Synthesis of Transition-Metal Nanoparticles (NPs) in Ionic Liquids (ILs) from Metal–Carbonyl Precursors and Ru-, Rh-, and Ir-NP/IL Dispersions as Biphasic Liquid–Liquid Hydrogenation Nanocatalysts for Cyclohexene. *Chem. – Eur. J.* **2010**, *16* (12), 3849–3858 DOI: 10.1002/chem.200903214.
- (132) Krämer, J.; Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. Use of Ionic Liquids for the Synthesis of Iron, Ruthenium, and Osmium Nanoparticles from Their Metal Carbonyl Precursors. *Organometallics* **2008**, *27* (9), 1976–1978 DOI: 10.1021/om800056z.
- (133) Mohan, B.; Woo, H.; Jang, S.; Lee, S.; Park, S.; Park, K. H. Synthesis of Monodisperse Cu Nanoparticles in Ionic Liquids: A Synthetic and Catalytic Approach of in Situ Nanoparticles. *Solid State Sci.* 2013, 22 (Supplement C), 16–20 DOI: 10.1016/j.solidstatesciences.2013.05.004.

- (134) Ayi, A. A.; Khare, V.; Strauch, P.; Girard, J.; Fromm, K. M.; Taubert, A. On the Chemical Synthesis of Titanium Nanoparticles from Ionic Liquids. *Monatshefte Für Chem. - Chem. Mon.* **2010**, *141* (12), 1273–1278 DOI: 10.1007/s00706-010-0403-4.
- (135) Redel, E.; Krämer, J.; Thomann, R.; Janiak, C. Synthesis of Co, Rh and Ir Nanoparticles from Metal Carbonyls in Ionic Liquids and Their Use as Biphasic Liquid–liquid Hydrogenation Nanocatalysts for Cyclohexene. *J. Organomet. Chem.* **2009**, *694* (7), 1069–1075 DOI: 10.1016/j.jorganchem.2008.09.050.
- (136) Umpierre, A. P.; Machado, G.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Dupont, J. Selective Hydrogenation of 1,3-Butadiene to 1-Butene by Pd(0) Nanoparticles Embedded in Imidazolium Ionic Liquids. *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347* (10), 1404–1412 DOI: 10.1002/adsc.200404313.
- (137) Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. The Use of Imidazolium Ionic Liquids for the Formation and Stabilization of IrO and RhO Nanoparticles: Efficient Catalysts for the Hydrogenation of Arenes. *Chem. – Eur. J.* 2003, 9 (14), 3263–3269 DOI: 10.1002/chem.200304753.
- (138) Migowski, P.; Teixeira, S. R.; Machado, G.; Alves, M. C. M.; Geshev, J.; Dupont, J. Structural and Magnetic Characterization of Ni Nanoparticles Synthesized in Ionic Liquids. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2007, 156, 195–199 DOI: 10.1016/j.elspec.2006.11.027.
- (139) Andanson, J.-M.; Marx, S.; Baiker, A. Selective Hydrogenation of Cyclohexenone on Iron–ruthenium Nano-Particles Suspended in Ionic Liquids and CO2-Expanded Ionic Liquids. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2* (7), 1403–1409 DOI: 10.1039/C2CY00533F.
- (140) Arquilliere, P. P.; Santini, C.; Haumesser, P.-H.; Aouine, M. Synthesis of Copper and Copper-Ruthenium Nanoparticles in Ionic Liquids for the Metallization of Advanced Interconnect Structures. *ECS Trans.* **2011**, *35* (10), 11–16 DOI: 10.1149/1.3640400.
- (141) Helgadottir, I. S.; Arquillière, P. P.; Bréa, P.; Santini, C. C.; Haumesser, P.-H.; Richter, K.; Mudring, A.-V.; Aouine, M. Synthesis of Bimetallic Nanoparticles in Ionic Liquids: Chemical Routes vs Physical Vapor Deposition. *Microelectron. Eng.* 2013, *107*, 229–232.
- (142) Helgadottir, I. S.; Arquillière, P. P.; Campbell, P. S.; Santini, C. C.; Haumesser, P.-H. Novel Chemical Route to Size-Controlled Ta(0) and Ru-Ta Nanoparticles in Ionic Liquids. *MRS Online Proc. Libr. Arch.* **2012**, *1473* DOI: 10.1557/opl.2012.1518.
- (143) Silva, D. O.; Luza, L.; Gual, A.; Baptista, D. L.; Bernardi, F.; Zapata, M. J. M.; Morais, J.; Dupont, J. Straightforward Synthesis of Bimetallic Co/Pt Nanoparticles in Ionic Liquid: Atomic Rearrangement Driven by Reduction–sulfidation Processes and Fischer–Tropsch Catalysis. *Nanoscale* 2014, 6 (15), 9085–9092 DOI: 10.1039/C4NR02018A.

- (144) Schütte, K.; Meyer, H.; Gemel, C.; Barthel, J.; Fischer, R. A.; Janiak, C. Synthesis of Cu, Zn and Cu/Zn Brass Alloy Nanoparticles from Metal Amidinate Precursors in Ionic Liquids or Propylene Carbonate with Relevance to Methanol Synthesis. *Nanoscale* 2014, 6 (6), 3116–3126 DOI: 10.1039/C3NR05780A.
- (145) Schütte, K.; Doddi, A.; Kroll, C.; Meyer, H.; Wiktor, C.; Gemel, C.; Tendeloo, G. van; Fischer, R. A.; Janiak, C. Colloidal Nickel/Gallium Nanoalloys Obtained from Organometallic Precursors in Conventional Organic Solvents and in Ionic Liquids: Noble-Metal-Free Alkyne Semihydrogenation Catalysts. *Nanoscale* **2014**, *6* (10), 5532–5544 DOI: 10.1039/C4NR00111G.
- (146) Wegner, S.; Saito, M.; Barthel, J.; Janiak, C. Soft Wet-Chemical Synthesis of Ru-Sn Nanoparticles from Single-Source Ruthenocene-Stannole Precursors in an Ionic Liquid. *J. Organomet. Chem.* 2016, 821, 192–196.
- (147) Dietrich, C.; Schild, D.; Wang, W.; Kübel, C.; Behrens, S. Bimetallic Pt/Sn-Based Nanoparticles in Ionic Liquids as Nanocatalysts for the Selective Hydrogenation of Cinnamaldehyde. *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 2017, 643 (1), 120–129 DOI: 10.1002/zaac.201600391.
- (148) Okazaki, K.; Kiyama, T.; Hirahara, K.; Tanaka, N.; Kuwabata, S.; Torimoto, T. Single-Step Synthesis of Gold–silver Alloy Nanoparticles in Ionic Liquids by a Sputter Deposition Technique. *Chem. Commun.* **2008**, *0* (6), 691–693 DOI: 10.1039/B714761A.
- (149) Suzuki, S.; Tomita, Y.; Kuwabata, S.; Torimoto, T. Synthesis of Alloy AuCu Nanoparticles with the L10 Structure in an Ionic Liquid Using Sputter Deposition. *Dalton Trans.* 2015, 44 (9), 4186–4194 DOI: 10.1039/C4DT03557G.
- (150) Tsai, T.-H.; Thiagarajan, S.; Chen, S.-M. Ionic Liquid Assisted One Step Green Synthesis of Au–Ag Bimetallic Nanoparticles. J. Appl. Electrochem. 2010, 40 (3), 493– 497 DOI: 10.1007/s10800-009-0020-2.
- (151) Pearson, A.; O'Mullane, A. P.; Bansal, V.; Bhargava, S. K. Galvanic Replacement Mediated Transformation of Ag Nanospheres into Dendritic Au–Ag Nanostructures in the Ionic Liquid [BMIM][BF4]. *Chem. Commun.* 2010, 46 (5), 731–733 DOI: 10.1039/B918866E.
### Chapitre II. Synthèse de nanoparticules d'étain et d'alliage étain-cuivre en milieu liquide ionique

Introduction	74
II.1   Mise au point du protocole expérimental de synthèse des nanoparticules en milieu liquid	le ionique
	75
II.1.1   Description de la synthèse	75
II.1.2   Synthèse des nanoparticules : optimisation du protocole expérimental	76
II.1.2 a   Description et choix des liquides ioniques utilisés	76
II.1.2 b   Effet de la teneur en eau du liquide ionique	79
II.1.2 c   Choix de l'agent réducteur	
II.1.2 d   Limitations expérimentales liées à l'utilisation des liquides ioniques	89
II.2   Synthèse de nanoparticules d'étain en milieu liquide ionique	
II.2.1   Influence et choix du liquide ionique comme milieu de synthèse	
II.2.1 a   Influence de la nature de l'anion du liquide ionique	91
II.2.1 b   Influence de la nature du cation du liquide ionique	95
II.2.1 c   Influence de la longueur de la chaîne latérale N-alkyle du cation	97
II.2.1 d   Influence de la température de synthèse	
II.2.1 e   Choix du liquide ionique de synthèse	101
II.2.2   Etude sur l'amélioration de la solubilité du précurseur de sel d'étain	102
II.2.2 a   Effet des mélanges binaires de liquides ioniques	102
II.2.2 b   Effet de la nature du sel métallique	105
II.3   Synthèse de nanoparticule d'alliage étain-cuivre en milieu liquide ionique : Cas du Cu <sub>6</sub>	Sn <sub>5</sub> 108
II.3.1   Etat de l'art sur la synthèse de Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> nanométrique	109
II.3.2   Synthèse de l'alliage Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> en milieu liquide ionique	110
Conclusion	116
II.4   Références bibliographiques	118

#### Introduction

En vue de l'utilisation de matériaux à base d'étain en tant qu'électrode négative de batterie Li-ion, une des stratégies envisagées pour pallier son expansion volumique lors de sa lithiation est la diminution de la taille des particules, permettant de mieux accommoder ces changements, par l'utilisation de l'espace intergrain comme zone tampon. Cet amortissant de l'expansion volumique est d'autant plus marqué lorsque l'on amalgame à l'étain - ici l'élément actif - un autre élément métallique inactif vis-à-vis de la lithiation. Cet élément va servir de « matrice » afin de tamponner et d'atténuer les variations volumiques.

Les synthèses « classiques » de nanoparticules métalliques nécessitent souvent l'emploi de plusieurs agents stabilisants ou structurants. De plus, l'importance du nombre d'étapes, leur caractère énergivore compte-tenu du recours à une ou plusieurs étapes de chauffage et l'usage de solvants organiques, considérés comme nocifs pour la santé et/ou pour l'environnement, sont autant de paramètres qui nous ont conduit à nous intéresser au développement d'un nouveau protocole de synthèse à température ambiante. Le nombre d'étapes et de produits (solvant, agents stabilisant) menant à la formation de nanoparticules y serait réduit, tout en conservant la possibilité de pouvoir contrôler la taille et la polydispersité, la forme et la structure des nano-objets formés.

En cela, les liquides ioniques s'avèrent être des milieux réactionnels attractifs pour la synthèse de matériaux en raison de leurs propriétés physico-chimiques remarquables, qui semblent répondre parfaitement au cahier des charges fixé par ces objectifs.<sup>1,2</sup>

Dans ce chapitre, la description du protocole expérimental général de synthèse des nanoparticules dans les liquides ioniques, et l'étude de divers paramètres expérimentaux précèdent celles de l'élaboration des nanoparticules d'étain et de la formation d'alliage étaincuivre nanométrique.

\*\*\*

### II.1 | Mise au point du protocole expérimental de synthèse des nanoparticules en milieu liquide ionique

#### II.1.1 | Description de la synthèse

La méthode de synthèse conçue au sein du laboratoire, pour l'élaboration de nanoparticules métalliques et d'alliage à base d'étain en milieu liquide ionique, est une approche « ascendante » ou communément appelée stratégie « bottom-up » en phase liquide.<sup>3</sup>

Le protocole de synthèse des nanoparticules ainsi que les étapes précédant leur utilisation comme matériau constitutif d'électrode négative de batterie Li-ion, telles que l'isolation de liquide ionique et la formulation d'électrode sont présentées **Figure 2.1**. Seules les deux premières étapes correspondent à la synthèse des nanoparticules. Dans le cas présent, si le liquide ionique joue à la fois le rôle de solvant pour les réactifs - précurseurs de sels métalliques et agent réducteur - il fait par ailleurs office d'agent structurant et stabilisant pour la particule générée, puisqu'aucun autre additif n'est ajouté au cours de cette synthèse, ainsi le liquide ionique agit comme un « nanoréacteur » lors de la formation des nanoparticules, limitant ainsi leur croissance et leur agrégation.<sup>1,2,4</sup>



**Figure 2.1** - Représentation schématique du protocole de synthèse pour l'élaboration de nanoparticules d'étain en milieu liquide ionique et des étapes nécessaires avant leur utilisation comme matériau d'électrodes négatives de batterie Li-ion.

Typiquement, la première étape correspond à la solubilisation dans un liquide ionique, de deux solutions distinctes de volume identique nommées 1 et 2, comprenant pour l'une, le sel métallique et pour l'autre, l'agent réducteur, à une concentration choisie.

À l'étape n°2, les deux solutions sont rapidement mélangées sous agitation à une vitesse maintenue constante durant un temps donné. Une solution de couleur noire est obtenue en quelques secondes, caractéristique de la formation de nanoparticules d'étain.<sup>5</sup>

Le choix du liquide ionique, du réducteur utilisé et des sels métalliques, sont autant de paramètres qui font l'objet d'une étude plus approfondie dans ce chapitre, notamment à travers l'analyse de leur effet sur la taille, la forme et la polydispersité des nanoparticules obtenues.

En outre, d'autres paramètres inhérents aux liquides ioniques, tels que le choix de la combinaison cation/anion, la longueur de la chaîne latérale N-alkyle du cation (position 1), ou plus spécifiquement la teneur en eau des liquides ioniques utilisés, font de la même manière l'objet d'une étude approfondie, afin de rendre compréhensible les phénomènes de stabilisation et d'organisation des liquides ioniques autour de la surface des nanoparticules d'étain obtenues.

## II.1.2 | Synthèse des nanoparticules : optimisation du protocole expérimentalII.1.2 a | Description et choix des liquides ioniques utilisés

Dans ce travail, afin d'étudier l'influence du liquide ionique sur la formation des nanoparticules d'étain, plusieurs combinaisons d'anions et de cations ont été utilisées. Dès lors, différents liquides ioniques ont ainsi pu être comparés et évalués. Ceux-ci ainsi que leurs structures chimiques sont répertoriés dans le **Tableau 2.1**, ci-après.

Liquide ionique	Acronyme	Structure chimique
Bis- (trifluorométhylsulfonyl)imid e de 1-éthyl-3- méthylimidazolium -	[EMIm <sup>+</sup> ][TFSI <sup>-</sup> ] (C <sub>2</sub> MIm <sup>+</sup> -TFSI <sup>-</sup> )	$\begin{array}{c} \overset{CH_3}{\swarrow} & \overset{O}{\underset{H_3}} & \overset{O}$
Dicyanamide de 1-butyl-3- méthylimidazolium -	[ <b>BMIm</b> <sup>+</sup> ][ <b>DCA</b> <sup>-</sup> ] (C <sub>4</sub> MIm <sup>+</sup> -DCA <sup>-</sup> )	
Bis- (trifluorométhylsulfonyl)imid e de 1-butyl-3- méthylimidazolium -	[ <b>BMIm</b> <sup>+</sup> ][ <b>TFSI</b> <sup>-</sup> ] (C <sub>4</sub> MIm <sup>+</sup> -TFSI <sup>-</sup> )	$ \begin{array}{c}                                     $
<u>Tétrafluoroborate de 1-</u> <u>butyl-3-méthylimidazolium -</u>	<u>[BMIm+][BF4-]</u> ( <u>C4MIm+-BF4-)</u>	CH <sub>3</sub> F-B-F N CH <sub>3</sub> F-B-F
<u>Bis-</u> (trifluoromethylsulfonyl)imid <u>e de 1-Dodécyl-3-</u> <u>méthylimidazolium</u>	[DDMIm <sup>+</sup> ][TFSI <sup>-</sup> ] (C <sub>12</sub> MIm <sup>+</sup> -TFSI <sup>-</sup> )	$ \begin{array}{c}                                     $
Bis- (trifluorométhylsulfonyl)imid e de 1-butyl-1- méthylpyrrolidinium	[ <b>BMPy</b> <sup>+</sup> ][ <b>TFSI</b> <sup>-</sup> ] (C <sub>4</sub> MPyrr <sup>+</sup> -TFSI <sup>-</sup> )	$ \begin{array}{c}                                     $

\* Les liquides ioniques soulignés ont été synthétisés au laboratoire (les protocoles de synthèse sont en annexe A1). Les autres sont des liquides ioniques commerciaux (Solvionic® - Pureté > 99,5 %)

Tableau 2.1 - Noms, acronymes et structures chimiques des liquides ioniques utilisés.

Le **Tableau 2.2** répertorie succinctement quelques paramètres physico-chimiques des liquides ioniques utilisés à 25 °C (correspondant à la température ambiante de synthèse estimée), tels que : le point de fusion, la température de décomposition, la viscosité, la masse volumique, la conductivité électrique et enfin le caractère hydrophobe ou hydrophile du liquide ionique. Au-delà de l'aspects purement comparatif en termes de combinaison cation/anion décrits par la suite, ces liquides ioniques ont été choisis parce qu'ils sont caractérisés par des températures de fusion plutôt basses, et des stabilités thermiques et chimiques importantes (température de décomposition minimum de 300 °C pour [BMIm<sup>+</sup>][BF4<sup>-</sup>]). Comme évoqué dans le **chapitre I (partie I.2.3**), les liquides ioniques sont en général denses et visqueux. Ceux utilisés dans cette étude ont des viscosités et des masses volumiques modérées (respectivement entre environ 30 et 180 cP, et inférieures à 1,6 g.cm<sup>-3</sup>), sachant que pour certains liquides ioniques elles peuvent être dix fois plus élevées que celles des solvants organiques usuels. En revanche, leur conductivité électrique est très différente puisqu'elle passe de 0,6 à presque 11 mS.cm<sup>-1</sup> respectivement pour [DDMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] et [BMIm<sup>+</sup>][DCA<sup>-</sup>].

Liquides ioniques	Point de fusion (°C)	Température de décomposition (°C)	Viscosité (cP)* à 25 °C	Masse volumique (g.cm <sup>-3</sup> ) à 25 °C	Conductivité électrique (mS.cm <sup>-1</sup> ) à 25 °C	Caractère Hydrophile - Hydrophobe
[EMIm <sup>+</sup> ][TFSI <sup>-</sup> ]	- 17 (6)	455 <sup>(7)</sup>	34 (8)	1,52 (9)	10 (10)	Hydrophobe
[BMIm <sup>+</sup> ][DCA <sup>-</sup> ]	- 6 (6)	300 (6)	33 (11)	1,06 (6)	10,52 (12)	Hydrophile
[BMIm <sup>+</sup> ][TFSI <sup>-</sup> ]	- 6 (6)	422 (6)	50 (8)	1,44 (9)	4,4 (13)	Hydrophobe
[BMIm <sup>+</sup> ][BF <sub>4</sub> -]	- 85 (14)	423 (15)	180 (15)	1,20 (9)	3,5 (14)	Hydrophile
[DDMIm <sup>+</sup> ][TFSI <sup>-</sup> ]	22 (16)	484 (17)	154 (8)	1,25 (9)	0,6 (18)	Hydrophobe
[BMPy <sup>+</sup> ][TFSI <sup>-</sup>	- 5 (19)	346 (20)	62 (21)	1,44 (21)	2,9 <sup>(13)</sup>	Hydrophobe

Tableau 2.2 – Paramètres et propriétés physico-chimiques des liquides ioniques utilisés.

Par ailleurs, comme abordé également dans le **chapitre I**, les liquides ioniques peuvent être séparés en deux catégories dites hydrophobes et hydrophiles, bien qu'ils présentent tous une certaine hygroscopie, car même ceux qui sont hydrophobes peuvent être sensibles et présenter une certaine miscibilité avec l'eau.<sup>22</sup> La solubilité de l'eau dans les liquides ioniques, et inversement, dépend avant tout de la nature de l'anion. C'est pourquoi les liquides ioniques comportant les anions [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] et [DCA<sup>-</sup>] sont dits hydrophiles alors que ceux constitués de l'anion [TFSI<sup>-</sup>] sont dits hydrophobes.

Dans l'optique d'élaborer des nanoparticules de taille contrôlée, plusieurs paramètres inhérents aux liquides ioniques vont être étudiés afin d'établir une tendance quant à la formation des nanoparticules d'étain. En premier lieu, une analyse comparative concernant l'étudier l'influence de l'anion dans la formation des nanoparticules a été menée. Pour cela trois liquides ioniques constituées de trois anions différents, associés au même cation [BMIm<sup>+</sup>] ont été utilisés : le dicyanamide [DCA<sup>-</sup>], le tétrafluoroborate [BF4<sup>-</sup>] et l'anion bis-(trifluorométhylsulfonyl)imide [TFSI<sup>-</sup>], comportant à la fois des volumes molaires et des pouvoirs de coordination très différents.<sup>23,24</sup>

Il est à préciser que nous ne nous sommes pas intéressés à l'utilisation des liquides ioniques contenant l'anion hexafluorophosphate  $[PF_6^-]$ , car la présence d'eau même en faible quantité favorise leur dégradation avec la formation de HF.<sup>25</sup> De plus il est important de noter qu'en sus et en conséquence de ce phénomène connu, une potentielle fluoration de la surface des nanoparticules a été relatée dans certaines études.<sup>26</sup> En second lieu, l'influence de la nature du cation utilisé a été également étudié ; pour cela ont été comparés deux liquides ioniques constituées d'un même anion [TFSI-] associé aux cations de familles différentes, d'une part un imidazolium le [BMIm<sup>+</sup>] et d'autre part un pyrrolidinium le [BMPy<sup>+</sup>].

Enfin, a été étudiée l'influence de la longueur de la chaîne N-alkyle du cation imidazolium, ce qui revient à analyser l'implication des domaines apolaires dans la formation et la stabilisation des nanoparticules. A cette fin, trois liquides ioniques ont été utilisés : le [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], le [BMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], et le [DDMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]. Ce choix s'explique par le fait que la proportion des domaines apolaires est d'autant plus grande que la chaîne latérale N-alkyle est longue.<sup>27,28</sup> Le précurseur métallique utilisé dans cette étude est de type ionique et donc devrait être stabilisé dans les parties polaires du liquide ionique.

#### II.1.2 b | Effet de la teneur en eau du liquide ionique

Les propriétés physico-chimiques des liquides ioniques telles que le point de fusion, la viscosité, la masse volumique, la conductivité électrique et la stabilité thermique, comme évoqué dans le **Chapitre I (partie I.2.3)** peuvent être significativement altérées par la présence d'impuretés. Cette contamination est souvent attribuée aux ions halogénures résiduels

(provenant de la métathèse anionique), mais elle est surtout imputable à l'eau qui reste un contaminant commun. En effet, comme la plupart des sels organiques, les liquides ioniques présentent un caractère hygroscopique plus ou moins accentué selon la nature du liquide ionique.<sup>22</sup> De plus, S. Le Vot *et al.* ont démontré que la présence d'eau pouvait avoir des conséquence importante sur la formation ou non des nanoparticules d'étain en milieu liquide ionique.<sup>3</sup>

Afin d'estimer l'influence de la teneur en eau dans les liquides ioniques sur la formation et la stabilité des nanoparticules, une étude préliminaire a été réalisée avec le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]. Ce liquide ionique a été sélectionné car il possède un caractère hydrophobe marqué et un taux absorption d'eau limité et contrôlable (fraction molaire d'eau estimée à 0,3 à 25 °C, soit 0,08 en fraction volumique), utile au bon déroulement de cette étude.<sup>29,30</sup> De plus, A. M. O'Mahony *et al.* ont rapporté pour ce liquide ionique des teneurs en eau allant de 105 ppm séché sous vide 24 heures à 60 °C, 3385 ppm en condition atmosphérique normalisée, et jusqu'à un maximum de 19940 ppm d'eau adsorbée dans des conditions d'atmosphère humide avant démixtion.<sup>31</sup> Les paramètres de synthèse reportés dans le **Tableau 2.3** sont fixés afin de n'étudier que la variation de la teneur en eau. Néanmoins ils feront également l'objet d'une étude au cours de ce chapitre.

	Produit	Fournisseur Pureté
Liquide ionique	[EMIm <sup>+</sup> ][TFSI <sup>-</sup> ] (2×1 mL)	Solvionic® 99.5 %
Précurseur de sel d'étain(II)	SnCl <sub>2</sub> anhydre (40 mM)	Alfa Aesar® >99 %
Agent réducteur	NaBH <sub>4</sub> anhydre (400 mM)	Sigma Aldrich® 99,9 %
Temps / vitesse d'agitation après mélange	6 heures / 500 RPM	

Tableau 2.3 – Paramètres de synthèse fixés pour l'étude sur l'influence de la teneur eneau des liquides ioniques.

Pour cette étude, quatre solutions (**A**, **B**, **C**, **D**) contenant des teneurs en eau variables ont été préparées. L'eau ajoutée est une eau ultra purifiée (18,2 M $\Omega$ .cm, PureLab $\mathbb{R}$ , ELGA UHQ II).

La solution **A** contient un mélange équivolumique d'eau et de liquide ionique (en considérant la teneur en eau dans le liquide ionique comme étant le maximum reporté par A.M O'Mahony *et al.* soit  $\approx 20000 \text{ ppm}$ ),<sup>31</sup> la solution **B** contient environ 5000 ppm d'eau (4856 ppm), la solution **C** environ cinq fois moins d'eau, 1000 ppm d'eau (1027 ppm), et la solution **D**, une teneur inférieure à 500 ppm d'eau. Cette dernière solution correspond à la teneur maximale que garantit le fournisseur Solvionic® pour ses liquides ioniques. Les expériences ont été effectuées plusieurs heures après la préparation des solutions pour assurer l'état d'équilibre de l'échantillon, puis leurs teneurs en eau ont été préalablement mesurées avant synthèse par la méthode de Karl-Fisher (titrateur coulométrique, TitroLine KF trace, Schott instruments®).

Les analyses de microscopie électronique en transmission (MET), réalisées après synthèse ont permis de mettre en évidence qu'en présence de ce qui pourrait être considéré comme une faible teneur en eau de 0,5 % (soit 5000 ppm) pour la solution **B** on n'obtient pas de formation de nanoparticules d'étain, mais d'assez gros agglomérats dissymétriques, avec une forte disparité en taille (**Fig. 2.2 a et b**), alors qu'en présence de 0,1 % d'eau (soit 1000 ppm), dans le cas de la solution **C**, des particules d'étain sphériques de tailles comprises entre 60 et 100 nm sont obtenues. Mais cette taille se révèle trop importante et polydisperse pour une application optimale en matériau de batterie (**Fig. 2.2 c**).<sup>32</sup> *A contrario*, en présence d'une très faible teneur en eau, inférieure à 0,05 % (soit < 500 ppm), soit dans le cas de la solution **D**, des nanoparticules d'étain non agglomérées, monodisperses et de petites tailles sont obtenues (**Fig. 2.2 d**).

Au regard de ces résultats, l'eau semble déstructurer le liquide ionique au point d'inhiber ses propriétés stabilisantes. Cette observation est d'autant plus marquée lorsqu'un mélange équivolumique d'eau et de liquide ionique est effectué (solution **A**) - soit 2 % d'eau (d'après A.M O'Mahony *et al.*<sup>31</sup>) - dans la mesure où durant la synthèse la réduction et la formation d'étain s'établissent à l'interface des deux solvants, et conduit à la formation d'une grenaille d'étain d'environ un demi-centimètre (**Fig 2.2 e**).



Figure 2.2 - Images de MET des synthèses de particules d'étain en milieu liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI] avec une teneur en eau de (a) et (b) 5000 ppm, (c) 1000 ppm (d) < 500 ppm, et (e) dans un mélange équivolumique 1/1 de liquide ionique et d'eau.<sup>3</sup>

L'idée intéressante et prometteuse que l'on puisse contrôler la taille des particules obtenues, par la « simple » maîtrise des teneurs en eau ou plus généralement des teneurs en solvants polaires (voire non polaires), qui se solubiliseraient préférentiellement dans les microdomaines qui composent la structure complexe du liquide ionique est une voie qui mériterait une analyse plus poussée.

Cependant, pour des synthèses dont les durées peuvent s'étendre sur un temps considérable, six heures d'agitation dans notre cas, cela paraît complexe et délicat à mettre en œuvre. Les liquides ioniques laissés au contact de l'air peuvent *de facto* adsorber facilement de l'eau pour atteindre des quantités allant de 0,2 à 2 M en fonction du liquide ionique utilisé, de

la température et de l'humidité relative, compliquant considérablement la reproductibilité des résultats. <sup>31</sup>

L'une des premières conclusions de cette étude est que l'eau contenue dans le liquide ionique joue un rôle majeur lors de la formation des nanoparticules d'étain. Sa présence conduit à l'agglomération et l'agrégation des nanoparticules. Une des hypothèses émise est que l'eau qui est un solvant polaire ( $\varepsilon_r = 78,5$  à 25 °C) vient préférentiellement se placer dans les domaines polaires du liquide ionique, le déstructurant par conséquent. Ces mêmes domaines constituent lors de la formation des nanoparticules par réduction chimique du sel d'étain (II), ionique, des zones privilégiées faisant office de « nanoréacteurs » et assurant, après génération des nanoparticules, une certaine stabilisation, empêchant leur croissance et limitant leur état d'agrégation.

Cette première approche coïncide avec les recherches menées par P. S. Campbell *et al.*,<sup>33</sup> qui ont démontré que l'ajout d'eau déstabilisait une suspension stable de nanoparticules métalliques (Ru) conduisant à leur agrégation, confirmant ainsi l'hypothèse selon laquelle les nanoparticules sont enveloppées dans les « poches » protectrices et stabilisantes soit non-polaires, soit polaires, respectivement selon l'utilisation de précurseurs de sels métalliques neutres ou ioniques. En outre, les travaux de J. Dupont *et al.* et de T. Gutel *et al.*,<sup>34,35</sup> ont mis en évidence que les tailles des nanoparticules formées dans les liquides ioniques à partir de précurseurs d'un sel métallique neutre évoluaient avec la taille du domaine apolaire (donc de la longueur des chaînes N-alkyle latérales du cation), corroborant ainsi l'idée selon laquelle les liquides ioniques sont organisés en un réseau tridimensionnel hautement structuré, et sont donc assimilables par analogisme à des « nanoréacteurs », dont l'eau viendrait perturber la cohésion.<sup>30</sup>

Il est donc très important, afin de travailler dans des conditions optimales en termes de reproductibilité des conditions expérimentales, d'utiliser des produits anhydres (précurseurs métalliques et réducteur). Pour les liquides ioniques, qu'ils soient de synthèse ou commerciaux, aux regards de ces résultats, des teneurs en eau inférieures à 500 ppm sont à privilégier. Pour cela au laboratoire, une procédure de séchage des liquides ioniques a été mise en place ; l'eau est éliminée par sublimation lors de la lyophilisation à basse température et pression du liquide ionique, empêchant ainsi sa potentielle dégradation lors d'un séchage à l'étuve sous vide à température élevée.<sup>3,36</sup> Conséquemment à ces résultats préliminaires, et dans l'optique de s'affranchir au mieux de cette problématique, l'ensemble des synthèses ont été par la suite

réalisées en boîte à gants (BAG) sous atmosphère inerte d'argon avec des teneurs en eau et en oxygène contrôlées ( $\leq 1$  ppm).

#### II.1.2 c | Choix de l'agent réducteur

Une des méthodes les plus utilisée pour la synthèse de nanoparticules en solution est la réduction chimique. Dans ces conditions, les caractéristiques des nanoparticules telles que la morphologie, la taille et sa distribution sont contrôlées par la cinétique de réduction.<sup>37</sup> Les cinétiques lentes permettent en théorie de contrôler plus facilement la taille des particules, le pouvoir réducteur est donc un paramètre qui a toute son importance. Malgré cela, plusieurs études rapportant l'utilisation en milieu liquide ionique d'agents réducteurs considérés comme doux - tels que les citrates ou les ascorbates - ont montré que cela conduit le plus fréquemment à la formation de nanostructures anisotropes diverses, tels que des nanobâtonnets, des dendrites ou des sphères de tailles variées.<sup>38,39</sup> Le dihydrogène est un autre réducteur doux utilisé dans la littérature, cependant, les problèmes de transport associés à sa faible solubilité dans les liquides ioniques,<sup>40</sup> de même que le travail en BAG complexifient son utilisation.

Les borohydrures de métaux (MBH<sub>4</sub>), sont des agents réducteurs très forts et par conséquent de bons candidats pour réduire en solution les ions métalliques. Pour reprendre l'expression de D. H. Gregory *et al.*<sup>41</sup> ils sont considérés comme de « *l'hydrogène en poudre* », étant donné leur capacité à stocker et à libérer de l'hydrogène.<sup>42</sup> Néanmoins, le contrôle de la taille des nanoparticules s'avère plus complexe, du fait de la cinétique rapide de réduction. Pour pallier cette problématique et parvenir à contrôler la taille des particules formées, une des stratégies consiste en l'utilisation d'agents stabilisants en solution, au sein desquels sont dispersés les ions métalliques, qui jouent alors le rôle de « nanoréacteurs » en empêchant ainsi la croissance des particules. A titre d'exemple, plusieurs travaux relatant l'utilisation judicieuse de dendrimères à ce dessein, ont été rapportés.<sup>43-45</sup>

Au regard de ces observations et de ces résultats, et en considérant cette dernière approche comme analogue à celle que nous employons avec les liquides ioniques, nous nous sommes intéressés à l'utilisation du borohydrure de sodium (NaBH<sub>4</sub>) comme agent réducteur.

Dans ces conditions, le protocole de réduction efficace dans les liquides ioniques diffère complètement de ceux utilisés en milieux « classiques » (aqueux ou organiques) puisque pour ces derniers, la solution de NaBH<sub>4</sub> est préparée au tout dernier moment et conservée à basse température, compte-tenu de son instabilité.<sup>46,47</sup> En utilisant ce réducteur en milieu liquide

ionique, une des premières observations est que la solution contenant NaBH<sub>4</sub> (solution 2, **Fig. 2.1**) doit être agitée pendant plusieurs heures (idéalement une nuit entière), pour que la formation de nanoparticules soit constatée lors de la synthèse. Cela découle du fait que NaBH<sub>4</sub> se solubilise lentement dans ces milieux. Par ailleurs il est à préciser que ce résultat abonde dans le sens d'une étude de P. Dash *et al.* (en supporting information) sur la synthèse et la stabilisation de nanoparticules d'or dans les liquides ioniques.<sup>48</sup>

Conséquemment à cette observation, une expérience visant à déterminer si la concentration de NaBH<sub>4</sub> et donc si le rapport réducteur/précurseur peut influencer la formation, la taille et la dispersion et/ou la forme des nanoparticules d'étain a été menée.

Les paramètres de synthèse reportés dans le **Tableau 2.2** sont fixés afin de n'étudier que la variation du rapport [NaBH<sub>4</sub>]/[Sn<sup>(II)</sup>].

	Produit	Fournisseur Pureté
Liquide ionique	[EMIm <sup>+</sup> ][TFSI <sup>-</sup> ]	Solvionic®
	(2×1 mL)	99,5 %
Précurseur de sel	SnCl <sub>2</sub> anhydre (40 mM)	Alfa Aesar®
d'étain (II)		> 99 %
Temps / vitesse	6 heures / 500 RPM	
d'agitation après		
mélange		

### Tableau 2.2 – Paramètres de synthèse fixés pour l'étude de l'influence du ratio [NaBH4]/[Sn<sup>(II)</sup>] pour la synthèse de nanoparticules d'étain en milieu liquide ionique

Pour cette étude, cinq mélanges réactionnels contenant un rapport [NaBH<sub>4</sub>]/[Sn<sup>(II)</sup>] de : 1/1, 2,5/1, 5/1, 7,5/1 et 10/1 ont été préparés. La concentration de Sn<sup>(II)</sup> étant constante [Sn<sup>(II)</sup>] = 40 mM, celle du NaBH<sub>4</sub> varie respectivement de : 40, 100, 200, 300, et 400 mM. Les analyses des images de MET réalisées après synthèse (**Figure 2.3**), ont permis de mettre en évidence qu'à l'instar des protocoles utilisés dans des solvants classiques (aqueux ou organiques) un excès de réducteur, soit un rapport d'au moins 5/1 (**Fig. 2.3 e et f**) est nécessaire à l'obtention de nanoparticules non agglomérées. Il apparaît que pour des rapports inférieurs, soit 1/1 et 2,5/1 cela conduit à l'agrégation des particules (**Fig. 2.3, a, b** et **c, d**, respectivement). Cela s'explique par le fait qu'à mesure que la concentration en réducteur augmente, la vitesse, et *de facto*, le taux de nucléation augmentent considérablement.



**Figure 2.3** - Images de MET de nanoparticules d'étain synthétisées en milieu liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] avec un rapport [NaBH<sub>4</sub>]/[Sn<sup>(II)</sup>] de (a) et (b) 1/1, (c) et (d) 2,5/1, (e) et (f) 5/1, (g) et (h) 7,5/1, et enfin (i) et (j) 10/1.

Par ailleurs, on constate, d'après la **Figure 2.4** représentant les histogrammes de distribution en taille des nanoparticules d'étain synthétisées en milieu liquide ionique, qu'à mesure que le rapport [NaBH<sub>4</sub>]/[Sn<sup>(II)</sup>] augmente, la taille et la polydispersité des particules diminuent. En effet, les tailles des nanoparticules d'étain passent de 10 nm pour un rapport de 5/1 (**Fig. 2.4 a**) à 7 nm pour un rapport de 10/1 (**Fig. 2.4 c**), et, parallèlement la polydispersité ( $\sigma$ ) de 32 % à 26 %. Cela permet de confirmer l'impact de la concentration en réducteur sur le taux de nucléation.



Figure 2.4 - Histogrammes de répartition en taille des nanoparticules d'étain synthétisées en milieu liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], avec un rapport [NaBH<sub>4</sub>]/[Sn<sup>(II)</sup>] de (a) 5/1, (b) 7,5/1, et (c) 10/1. Avec un comptage sur plus de 300 particules.

Cet effet est en accord avec les recherches de E. V. Shevchenko *et al.*<sup>49</sup> qui ont montré que la taille finale des nanoparticules métalliques était principalement contrôlée par les vitesses de nucléation et de croissance misent en jeu. D'après la **Figure 2.5**, représentant la synthèse de nanocristaux en l'absence de mûrissement d'Ostwald, des vitesses de nucléation élevées entraînent une forte concentration de nucléi et conduisent donc à des particules de petites tailles, alors qu'*a contrario*, une faible concentration de nucléi due à une vitesse de nucléation lente donne pour une même quantité d'ions en solution, des particules de taille plus élevée. Cette approche est d'autant plus valable que dans le cas de nanoparticules métalliques synthétisées par voie chimique, la croissance se fait principalement par un mécanisme de consommation des espèces ionique (issues des précurseurs métalliques) contenant les atomes métalliques présents dans la solution environnante.

En effet, la transformation des espèces ioniques en particules métalliques est un processus soit irréversible, soit l'équilibre entre les espèces ioniques dissoutes et le solide métallique est fortement déplacé vers le solide métallique. Ce qui ne correspond en aucun cas au mécanisme de mûrissement d'Ostwald, qui stipule que les particules plus grandes se développent au détriment de la dissolution des plus petites. En général, ce mécanisme est plutôt

observé pour de nombreux colloïdes de semi-conducteurs et est fréquemment utilisé pour contrôler la taille moyenne des particules.<sup>50,51</sup>



*Figure 2.5 - Représentation schématique de la synthèse de nanocristaux en absence de mûrissement d'Ostwald. Adaptée de [49].* 

Récemment, J. Polte et M. Wuithschick *et al.*<sup>52,53</sup> ont rapporté au moyen d'analyses résolues en temps de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS, en anglais), une description plus fine du mécanisme de formation et de stabilisation de nanoparticules d'argent en solution lors de la réduction d'Ag (I) par NaBH<sub>4</sub>. En effet, ils soutiennent que l'anion BH<sub>4</sub><sup>-</sup> jouerait un rôle prépondérant dans la stabilisation et le ralentissement de l'étape de croissance des nanoparticules en s'adsorbant à leur surface. Cet effet est d'autant plus marqué que la concentration en NaBH<sub>4</sub> augmente. Ceci correspond également à nos observations ; les résultats obtenus peuvent donc être liés à la combinaison d'une augmentation significative du taux de nucléation lors de l'utilisation d'un rapport élevé réducteur/précurseur, associée à une stabilisation supplémentaire apportée par les anions BH<sub>4</sub><sup>-</sup>.

Consécutivement à cette étude sur l'influence de la concentration en réducteur et dans le prolongement des résultats obtenus, les synthèses ultérieures ont été réalisées avec un rapport [NaBH<sub>4</sub>]/[Sn<sup>(II)</sup>] de 10/1. Dans ce cas de figure, et au regard de la stœchiométrie utilisée, le changement de couleur accompagnant la formation des nanoparticules d'étain lors de l'ajout de NaBH<sub>4</sub> en milieu liquide ionique anhydre, devrait se dérouler selon la réaction suivante :

2.1  $\operatorname{SnCl}_2 + 10 \operatorname{NaBH}_4 \rightarrow \operatorname{Sn}^0 + \operatorname{B}_2\operatorname{H}_6 + \operatorname{H}_2 + 2 \operatorname{NaCl} + 8 \operatorname{NaBH}_4$ 

Deux composés gazeux sont générés : le dihydrogène (H<sub>2</sub>) et le diborane (B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>), peu solubles dans les liquides ioniques donc facilement extraits du milieu. On notera qu'en solution certains sous-produits tels que le NaCl sont formés lors de l'utilisation de précurseurs métalliques chlorés, et au regard de la quantité de réducteur initialement introduite, on admettra qu'une quantité non négligeable de NaBH<sub>4</sub> ne réagit pas. Cet excès est dissocié dans le liquide ionique en ions Na<sup>+</sup> et BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, ces derniers restants en solution, peuvent agir alors comme des stabilisants électrostatiques supplémentaires.

Bien que ce mécanisme soit décrit dans la littérature pour les solvants conventionnels, il reste encore à vérifier dans des milieux tels que les liquides ioniques. D'autant plus que de nombreuses études suggèrent également que dans le cas de l'utilisation de cations imidazolium en présence de NaBH<sub>4</sub>, il y a déprotonation de l'imidazolium en position 2,<sup>54</sup> générant des intermédiaires de type carbènes N-hétérocycliques (NHC), qui possèdent la capacité de se coordonner à la surface des nanoparticules comme des ligands, et ainsi de stabiliser les nanoparticules métalliques.<sup>35,55</sup>

#### II.1.2 d | Limitations expérimentales liées à l'utilisation des liquides ioniques

Les liquides ioniques possèdent des pressions de vapeur saturante négligeables. En théorie, ils sont compatibles avec les techniques de caractérisation classiques des nanoparticules comme la MET ou la spectroscopie de photoélectrons X (XPS, en anglais).<sup>35,56,57</sup>

Il existe de nombreux exemples dans la littérature dans lesquels une goutte de la suspension de nanoparticules dans un liquide ionique est directement utilisée (et introduite dans les appareils) pour réaliser les analyses de MET.<sup>48,58–66</sup> Il est toutefois à noter que l'analyse de tels échantillons peut s'avérer délicate, car produisant par exemple des images de mauvaises qualités (effet de charge, réglage du contraste et mise au point difficiles).

Lors des premières expériences, des analyses avec une goutte de la solution de synthèse ont été directement réalisées mais comme pressenti, le liquide ionique étant présent en quantité sur la grille lors de l'analyse, les nanoparticules étaient difficilement observables. C'est la raison pour laquelle nous avons fait le choix - pour les analyses « *in-situ* » - de solubiliser une faible quantité de la suspension de nanoparticules, elles-mêmes synthétisées dans le liquide ionique, dans un autre solvant organique, plus compatible avec une analyse par microscopie électronique parmi les suivants : méthanol, éthanol, isopropanol, acétone, tétrahydrofurane,

dichlorométhane et acétonitrile. Pour la reproductibilité des résultats et sa compatibilité avec tous les liquides ioniques utilisés, le solvant retenu est le méthanol.

#### • Analyses MET : modes opératoires pour la préparation des échantillons

Deux protocoles ont été retenus pour la préparation des échantillons : (i) l'un avant isolation des nanoparticules du liquide ionique (*« in situ »*) (**protocole 1**), et l'autre, (ii) après isolation du liquide ionique et lavage des nanoparticules (**protocole 2**).

- (i) Protocole 1 : en BAG, 100 μl de la solution de synthèse sont prélevés et ajoutés dans 1 ml d'une solution de méthanol (qualité HPLC, > 99 %, Alfa Aesar®) sous agitation (30 minutes, 500 RPM). Trois gouttes de cette solution sont alors déposées sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone
- (ii) Protocole 2 : en BAG, quelques microgrammes de poudre de nanoparticules sont dispersés dans 1 mL d'une solution de méthanol (qualité HPLC, > 99 %, Alfa Aesar®) sous agitation (30 minutes, 750 RPM). Cinq à sept gouttes de cette solution sont alors déposées sur une grille de cuivre recouverte d'une membrane de carbone, avec environ 1 minute de temps de séchage entre chaque goutte.

#### • Analyses non réalisables avec les liquides ioniques utilisés.

Des analyses de diffusion dynamique de la lumière (DLS, en anglais) et de spectroscopie d'absorption UV-Vis, dans le but d'avoir une information sur la taille et la distribution en taille des nanoparticules en solution ne semblent pas donner de résultats exploitables. Cela est dû à la viscosité élevée des liquides ioniques (> 30 cP), et au fait que ces nanoparticules en suspension ne constituent probablement pas une suspension colloïdale au sens strict du terme, et auquel cas le modèle théorique utilisé ne peut pas s'appliquer.

#### II.2 | Synthèse de nanoparticules d'étain en milieu liquide ionique

Comme abordé dans la partie ci-avant, il a été démontré que deux paramètres de synthèse tels que la concentration en réducteur et la teneur en eau dans le liquide ionique peuvent avoir une influence déterminante notamment sur la formation, la taille et le taux d'agrégation des nanoparticules d'étain générées. Ces résultats soulignent la nature hautement sensible des synthèses réalisées dans ces milieux et démontrent l'importance de la compréhension des mécanismes de stabilisation, qui semblent essentiels, malgré l'absence d'unanimité à ce sujet dans la littérature.

Pour ce faire, et dans l'optique d'obtenir des matériaux de taille et de forme contrôlées, nonobstant le nombre élevé de paramètres pouvant être évalués, sont étudiés dans un premier temps plusieurs paramètres inhérents aux liquides ioniques : la variation la nature de l'anion, du cation, et la longueur de la chaîne latérale N-alkyle du cation. Dans un second temps, l'effet de la température de synthèse est étudié. Ces expériences visent à obtenir un premier aperçu des phénomènes de stabilisation et d'organisation du liquide ionique autour des nanoparticules d'étain synthétisées.

Ensuite, une étude à dessein d'améliorer la solubilité des sels d'étain - ce qui devrait permettre de générer une quantité de nanoparticules plus importante - sera réalisée. À cette fin, divers mélanges binaires de liquides ioniques et différents précurseurs de sels d'étain seront utilisés.

#### II.2.1 | Influence et choix du liquide ionique comme milieu de synthèse

#### II.2.1 a | Influence de la nature de l'anion du liquide ionique

Afin de mener une analyse comparative sur l'influence de l'anion dans la formation des nanoparticules, trois anions différents ont été étudiés : le dicyanamide [DCA<sup>-</sup>], le tétrafluoroborate [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] et l'anion bis(trifluorométhylsulfonyl)imide [TFSI<sup>-</sup>]. L'intérêt de varier l'anion est multiple. Cela permet notamment de travailler avec des liquides ioniques ayant des pouvoirs de coordination très différents.

Ainsi, l'anion [TFSI<sup>-</sup>] est considéré comme l'un des moins coordinant, en raison d'une importante délocalisation de sa charge, associée à un volume moléculaire conséquent. *A contrario*, l'anion [DCA<sup>-</sup>] est considéré comme un bon complexant eu égard à ses deux fonctions nitrile capables de coordiner de nombreux métaux de transition par quatre modes

différents.<sup>23,67</sup> Les anions étudiés peuvent être classés dans l'échelle de pouvoir de coordination selon l'ordre suivant :  $TFSI^- < BF_4^- < DCA^-$ .

De même, ces trois anions sont très différents de par leur taille : l'anion [TFSI<sup>-</sup>] est le plus volumineux, suivi par l'anion [DCA<sup>-</sup>] et enfin l'anion [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], avec des volumes ioniques de 0,230 nm<sup>3</sup>, 0,089 nm<sup>3</sup> et 0,079 nm<sup>3</sup>, respectivement. Et les volumes molaires des liquides ioniques constitués de l'association de ces anions avec le même cation [BMIm<sup>+</sup>] sont de 292 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>, 194 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> et 188 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>, pour [BMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], [BMIm<sup>+</sup>][DCA<sup>-</sup>] et [BMIm<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], respectivement.<sup>24</sup>



Figure 2.6 – Images de MET de nanoparticules d'étain synthétisées en milieu liquide ionique (a) et (b) [BMIm<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], puis dans (d) et (e) [BMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] d).
Histogrammes de répartition en taille des nanoparticules d'étain synthétisées dans (c) [BMIm<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>], et (f)[BMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] f). \*Comptage effectué sur plus de 300 particules.

Dans les conditions expérimentales utilisées, la synthèse dans un liquide ionique constitué de l'anion [DCA<sup>-</sup>] ne conduit pas à des nanoparticules. On suppose que cela est lié à son pouvoir complexant et stabilisant vis-à-vis de  $Sn^{2+}$  trop important pour permettre la réduction chimique de ces ions par NaBH<sub>4</sub>, alors que pour les liquides ioniques contenant les anions [TFSI<sup>-</sup>] et [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] la réduction s'opère très rapidement. Après synthèse, les tailles des nanoparticules obtenues dans ces différents liquides ioniques ont été analysées par MET (**Figure 2.6**), selon le **protocole 1**. Les particules obtenues avec l'anion [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] (**Fig. 2.6 a, b**) ont un diamètre plus petit ( $d_0 \approx 4$  nm) que celles obtenues avec l'anion [TFSI<sup>-</sup>] ( $d_0 \approx 7$  nm) (**Fig. 2.6 d, e**) respectivement). Les histogrammes de distribution en taille des nanoparticules d'étain synthétisées dans [BMIm<sup>+</sup>] [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] (**Fig. 2.6 c**) et dans [BMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] (**Fig. 2.6 f**) montrent que la polydispersité ( $\sigma$ ) des particules est quasiment équivalente (respectivement de 28 % et 26 %), quel que soit le liquide ionique.

Ce résultat semble indiquer que la première sphère de stabilisation des nanoparticules est constituée par les anions du liquide ionique. Cette observation est en accord avec plusieurs études, notamment celles de E. Redel *et al.*<sup>68,69</sup> qui ont observés que pour plusieurs nanoparticules métalliques (Au, Cr, Mo et W), synthétisées en milieu liquide ionique par réduction chimique au moyen du dihydrogène ou par décomposition thermique ou encore par photolyse, la taille des nanoparticules est fortement dépendante de l'anion utilisé. En effet, dans leur cas, pour un même métal, les tailles des nanoparticules générées augmentent (variant de 1,5 nm à une centaine de nm) avec l'accroissement du volume moléculaire de l'anion utilisé. Ces auteurs suggèrent que la stabilisation des nanoparticules est due à la formation d'une double couche électrostatique, analogue au modèle DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) où les anions interagissent et exercent la plus grande influence sur la taille et la stabilisation électrostatique des nanoparticules métalliques.

Ce résultat a été renforcé par des calculs de DFT (Density Functional Theory, en anglais) et par des analyses de RMN du fluor montrant un déplacement chimique du signal dépendant de la concentration en or, démontrant un contact entre un fluor de l'anion  $[BF_4^-]$  du liquide ionique et les atomes de surface des nanoparticules d'or. Cependant ces contacts étant de faible énergie,  $[BF_4^-]$  est rapidement échangé au voisinage de la surface des nanoclusters d'or, ce qui ne donne pas lieu à deux résonances distinctes à l'échelle de temps de la RMN mais plutôt à un déplacement moyen.<sup>70</sup> Selon eux, la formation d'une double couche électrostatique - plus efficace en termes de stabilisation - est obtenue avec des anions de petite taille, plus nombreux à la surface des nanoparticules.

Par ailleurs, d'autres auteurs (du groupe de J. Dupont) ont observé cette même tendance sur des nanoparticules d'Ir synthétisées dans plusieurs liquides ioniques avec le même cation ([BMIm<sup>+</sup>]) mais avec divers types d'anions (X<sup>-</sup> = BF4<sup>-</sup>, PF6<sup>-</sup> et TfO<sup>-</sup>). Afin d'expliquer ces résultats, ils ont réalisé des expériences de SAXS, de XPS et d'EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure, en anglais) qui ont permis de révéler que les nanoparticules sont entourées d'une couche protectrice dont l'épaisseur s'étend entre 2,8 et 4 nm selon le type d'anion. Les auteurs ont dans ce cas-ci suggéré la formation d'une couche ionique composée d'espèces anioniques semi-organisées en agrégats supramoléculaires, c'est-à-dire dans leur cas [(BMIm)<sub>x-n</sub> (X)<sub>x</sub>]<sup>n-</sup>, où l'interaction avec la surface des nanoparticules à également lieu via le fluor contenu dans les anions.<sup>61</sup>

*A contrario*, d'autres études du même groupe, utilisant la diffusion Raman exaltée de surface sur des nanoparticules d'argent et d'or ont cette fois-ci proposé une stabilisation par une interaction métal-liquide ionique via les cations imidazolium, formant une double couche uniquement chargée positivement.<sup>71,72</sup> C'est pourquoi, afin d'en étudier également l'influence sur la taille des nanoparticules d'étain, nous nous sommes intéressés à l'utilisation de différents types de cations (dans la section suivante, **II.2.1**|**b**).

Néanmoins, il semble important de rappeler que la viscosité de [BMIm<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] (180 cP) est presque quatre fois supérieure à celle de [BMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] (50 cP), ce qui pourrait fortement ralentir les phénomènes de croissance des nanoparticules dans ces milieux et potentiellement expliquer les différentes tailles de nanoparticules obtenues. Toutefois, une étude de V. Khare *et al.*,<sup>73</sup> ayant également démontré l'influence notable de l'anion sur la taille et la stabilité des nanoparticules d'Au synthétisées dans divers liquides ioniques, a été effectuée à une température de 160 °C, où leurs viscosités respectives sont relativement proches, attestant une fois de plus qu'au-delà des paramètres physico-chimiques des liquides ioniques, potentiellement influençant - telle que la viscosité - les interactions avec des espèces anioniques (et/ou cationiques) sur la taille des nanoparticules sont loin d'être négligeables.

Par la suite, les synthèses ont été réalisées avec l'anion « hydrophobe » [TFSI<sup>-</sup>], dans l'optique d'obtenir une bonne reproductibilité des résultats.

#### **II.2.1 b** | Influence de la nature du cation du liquide ionique

Afin d'approfondir l'étude de l'influence du liquide ionique sur les nanoparticules d'étain générées, nous nous sommes aussi intéressés au cation le constituant.

En général, les liquides ioniques à base de cation d'imidazolium (notamment [BMIm<sup>+</sup>]) sont parmi les liquides ioniques les plus couramment utilisés comme solvant pour la synthèse des nanoparticules. Le cation [BMIm<sup>+</sup>] est composé d'un hétérocycle aromatique rigide, contenant un site hydrogène acide pouvant participer aux interactions de type «  $\pi$ -stacking », à la formation de liaisons hydrogènes et à la formation de carbènes.

Pour étudier dans les conditions expérimentales utilisées l'effet de la nature chimique du cation sur la formation de nanoparticules, il a été comparé avec son homologue de la famille des pyrrolidiniums, le [BMPy<sup>+</sup>]. Celui-ci est un composé de type ammonium quaternaire cyclique à cinq chaînons non aromatique et sans protons acides.

De plus, par comparaison avec les anions précédemment utilisés, ces cations possèdent des volumes ioniques qui diffèrent quelque peu. [BMIm<sup>+</sup>] possède un volume ionique de 0,198 nm<sup>3</sup> et [BMPy<sup>+</sup>] de 0,238 nm<sup>3</sup>. Les volume molaires des liquides ioniques qui leur sont associés sont de 292 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> pour [BMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] et de 303 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> pour [BMPy<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>].<sup>24</sup>

Après synthèse, les tailles des nanoparticules obtenues dans ces différents liquides ioniques ont été analysées par MET, toujours selon le **protocole 1** (**Figure 2.7**). Le diamètre des nanoparticules d'étain obtenues avec le cation [BMIm<sup>+</sup>] est plus petit ( $d_0 \approx 7$  nm) que celui obtenu avec le cation [BMPy<sup>+</sup>] ( $d_0 \approx 11$  nm) (**Fig. 2.7 - a, b et d, e**, respectivement). Les histogrammes de distribution en taille des nanoparticules d'étain synthétisées dans [BMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] (**Fig. 2.7 c**) et dans [BMPy<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] (**Fig. 2.7 f**) montrent que la polydispersité ( $\sigma = 26$  %) des particules est équivalente quel que soit le liquide ionique.

95



Figure 2.7 – Images de MET de nanoparticules d'étain synthétisées en milieu liquide ionique (a) et (b) [BMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], puis dans (d) et (e) [BMPy<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]. Et Histogrammes de répartition en taille des nanoparticules d'étain synthétisées dans (c) [BMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], et (f) [BMPy<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]. Comptage effectué sur plus de 300 particules.

Bien que l'effet de la variation du cation sur la taille des nanoparticules ne soit pas aussi marqué que pour la variation de l'anion, ce résultat souligne néanmoins que le cation le plus volumineux conduit à des nanoparticules de taille plus importante. Cela semble également montrer que le cation du liquide ionique influe aussi sur la formation et/ou sur la stabilité des nanoparticules générées. Il peut intervenir soit, comme seconde sphère électrostatique de stabilisation au regard du modèle DLVO précédemment évoqué, soit par des interactions stériques et/ou covalentes (tels que les NHC) avec la surface des nanoparticules qui diffèrent selon le cation utilisé (imidazolium *vs.* pyrrolidinium).

Ainsi, le cation donnant le diamètre des nanoparticules les plus petits est celui de la famille des imidazolium.

96

96

#### II.2.1 c | Influence de la longueur de la chaîne latérale N-alkyle du cation

En vue d'approfondir les résultats précédents et de tirer profit du caractère modulable de la structure des liquides ioniques, l'influence de la longueur de la chaîne latérale N-alkyle du cation (position 1) a été analysé. Pour cela, trois liquides ioniques constitués d'un même anion et d'un cation imidazolium substitué en position 1 par une chaîne alkyle à 2, 4 ou 12 carbones, ont été étudiés. Ils correspondent respectivement au liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], [BMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] et [DDMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>].

Dans ce cas-ci l'intérêt est pluriel, étant donné que d'une part les volumes des liquides ioniques associés à ces cations sont cette fois-ci bien distincts. Ils sont de 258 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> pour [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], 292 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> pour [BMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] et de 340 cm<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup> pour [DDMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>].<sup>24</sup>

D'autre part cela nous permet d'évaluer la contribution des domaines apolaires dans la formation et la stabilité des nanoparticules. En effet, la proportion volumique des domaines apolaires est d'autant plus grande, que la chaîne N-alkyle latérale est longue.<sup>27,28</sup> De plus, le précurseur utilisé dans cette étude est de type ionique et donc devrait être stabilisé dans les parties polaires du liquide ionique.

La corrélation observée dans la section précédente (**II.2.1. b**) entre les volumes de cations utilisés et la taille des nanoparticules obtenues n'est dans ce cas de figure pas vérifiée. En effet, les tailles des nanoparticules obtenues dans ces différents liquides ioniques ont été analysées après synthèse par MET (**Figure 2.8**), selon le **protocole 1**. Et, pour ces trois types de liquides ioniques, les diamètres moyens des nanoparticules d'étain générées sont remarquablement proches ( $d_0 \approx 7$  nm). En revanche, la polydispersité ( $\sigma$ ) des particules, d'après leurs histogrammes de distribution en taille, diminue drastiquement avec la longueur de la chaîne, passant de 29 % pour [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] (**Fig. 2.8, a et d**), à 26 % pour [BMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] (**Fig. 2.8, b et e**), et enfin à 20 % pour [DDMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] (**Fig. 2.8, c et f**).



Figure 2.8 – Images de MET de nanoparticules d'étain synthétisées en milieu liquide ionique (a) [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] (b) [BMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] (c) [DDMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>].
Histogrammes de répartition en taille des nanoparticules d'étain synthétisées dans (d) [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], (e) [BMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], (f) [DDMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>].

Ce résultat corrèle avec une étude théorique de A.S. Pensado *et al.*,<sup>4</sup> qui précise qu'une fois les nanoparticules formées, les chaînes alkyles hydrophobes sont préférentiellement dirigées perpendiculairement de la surface de la particule, ce qui entraîne une stabilisation par effet stérique d'autant plus marquée que la longueur de la chaîne est importante. Dans nos conditions expérimentales, il apparait que cette stabilisation limite le mûrissement des particules générées et donc la dispersité en taille.

En outre, le lien précédemment établi (section **II.2.1 b**), selon lequel la taille du cation a une influence sur la taille des nanoparticules, n'est pas une règle empirique au regard de ces

98

derniers résultats. En effet, les trois cations de la même famille imidazolium étudiés ici ont des volumes différents et conduisent pourtant à des nanoparticules de tailles similaires.

De ce fait, cela supposerait au regard des précédents résultats, la possibilité d'une stabilisation des nanoparticules métalliques non équivalente par des cations de familles différentes. Les cations [BMIm<sup>+</sup>] (et plus largement notamment les cations de la famille des imidazolium) permettent l'adjonction d'intermédiaire de type carbène qui stabilisent les nanoparticules en surface, et les cations [BMPy<sup>+</sup>] (comme les cations de la famille des pyrrolidinium) ne stabilisent les nanoparticules que par des effets stériques (plus généralement électrostérique).

De plus, selon A. S. Pensado *et al.*, le lien direct démontré entre la taille des nanoparticules synthétisées et les dimensions intrinsèques du liquide ionique (volume de l'anion, taille des hétérogénéités structurelles, contribution du cation) signifie que ces différentes dimensions affectent à la fois les processus de nucléation et de croissance des nanoparticules, mais aussi leur stabilité. Pour ces raisons, ces auteurs soutiennent que ces divers processus sont liés plutôt à un effet de stabilisation par le solvant en tant que matrice ou « moule structural », et non pas en raison de la création d'une double couche électrostatique autours des nanoparticules analogue à la théorie DLVO.<sup>4</sup>

Au regard de ces résultats le liquide ionique le plus intéressant semble être le [DDMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], en effet les particules sont moins polydisperses, néanmoins ce liquide ionique possèdent une viscosité importante, problématique pour une isolation complète des nanoparticule du liquide ionique essentielle pour l'application envisagée.

#### II.2.1 d | Influence de la température de synthèse

Enfin, une étude sur l'influence de la température de synthèse a été réalisée. Pour cela, les synthèses des nanoparticules d'étain sont effectuées dans le même liquide ionique, le [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], mais à deux températures différentes : 25 °C et 65 °C. Dans ces conditions de synthèse, le paramètre inhérent au liquide ionique qui est modulé est sa viscosité. A ces températures, elle est estimée à 34 cP et à 11 cP, respectivement. Ce qui n'est pas surprenant, étant donné qu'en général, la viscosité des liquides ioniques a tendance à diminuer significativement lorsque la température augmente.<sup>24</sup> Ceci à pour incidence, conformément à la relation de Stokes-Einstein, de diminuer le coefficient de diffusion des particules dans le

99

99

liquide, autrement dit, d'augmenter la fréquence des collisions entre les agrégats d'atomes ou clusters et *in fine* d'augmenter la taille des particules obtenues.

Les tailles et morphologies des nanoparticules obtenues à ces différentes températures dans [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] ont été analysées par MET après synthèse (**Figure 2.9**), selon le **protocole 1**. Conformément à ce qui est attendu, le diamètre des nanoparticules augmente avec la température, passant de 7 nm à 25 °C (**Fig. 2.9 a**) à environ 10 nm à 65 °C (**Fig. 2.9 b**). En revanche, la polydispersité des particules ( $\sigma$ ) n'est que peu modifiée comme on peut le constater sur leurs histogrammes de distribution en taille (**Fig. 2.9, c** et **d**, à 25 °C et 65 °C, respectivement).



**Figure 2.9** – Images de MET de nanoparticules d'étain synthétisées dans [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] à (a) 25 °C et (b) 65 °C. Histogrammes de répartition en taille des nanoparticules d'étain synthétisées dans [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] à (c) 25 °C et (d) 65 °C. Comptage effectué sur plus de 300 particules

Ceci est en accord avec les résultats décrits par Y. Hatakeyama *et al.* et V. Khare *et al.* sur les nanoparticules d'or synthétisées en milieu liquide ionique. <sup>73,74</sup> Dans l'optique d'obtenir des nanoparticules de petites tailles, on travaillera à 25 °C (température ambiante).

#### II.2.1 e | Choix du liquide ionique de synthèse

Nous avons démontré au cours de ce chapitre que de nombreux paramètres devaient être maîtrisés pour mener à bien l'objectif initial de synthèse de particules d'étain de taille nanométrique, tels que les contrôles déterminants de la teneur en eau, et du rapport précurseur d'étain/réducteur, en première partie. De plus, grâce au caractère modulable de la structure des liquides ioniques, de nombreux paramètres, étudiés en seconde partie, doivent être fixés, car nous avons montré qu'ils peuvent influer sur la taille et la polydispersité des nanoparticules obtenues.

Bien que ce domaine de recherche autour de la synthèse de nanoparticules métalliques en milieu liquide ionique bénéficie d'une diversité d'études solides tant d'un point de vue expérimental que théorique, on a pu constater que la compréhension des mécanismes de formation et de stabilisation des nanoparticules dans ces solvants complexes reste une problématique ouverte, et un véritable défi pour la communauté scientifique, puisque plusieurs hypothèses développées et étayées semblent *a priori* plausibles. En conséquence, nous avons choisi pour la suite de nos études de n'utiliser comme paramètre invariant qu'un seul liquide ionique.

En considération de l'ensemble de nos résultats, alors que le [BMIm<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] semble conduire à des particules de plus petite taille, il apparaît plus logique de s'orienter dans un premier temps vers un liquide ionique possédant un caractère hydrophobe, donc contenant l'anion [TFSI<sup>-</sup>]. De plus, le cation [BMPy<sup>+</sup>] a donné des tailles de nanoparticules plus grandes qu'avec [BMIm<sup>+</sup>]. Compte tenu de ce résultat, nous avons choisi dans un second temps de ne travailler qu'avec les cations de la famille des imidazoliums. Enfin, la prise en compte de la reproductibilité des résultats obtenus, la viscosité et éventuellement la conductivité du liquide ionique (cf. **Tableau 2.2**) nous a conduits à utiliser par la suite [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>+</sup>], plutôt qu'un liquide ionique de la famille des imidazolium à plus longue chaîne latérale N-alkyle (même si la polydispersité est supérieure), qui semble concilier une grande partie de nos attentes.

Par ailleurs, le fait que ce liquide ionique possède une longueur de chaîne latérale Nalkyle du cation courte, donc des domaines polaires proportionnellement plus importants que les apolaires, conduit à une meilleure solubilisation des sels ioniques utilisés. Cet aspect est d'autant plus important pour l'obtention de quantités significatives de matière active pour constituer une électrode et justifie que l'étude ci-après porte sur les voies d'amélioration de la solubilité de ces précurseurs de sel d'étain.

#### II.2.2 | Etude sur l'amélioration de la solubilité du précurseur de sel d'étain

En vue de leur utilisation comme solvants de synthèse des nanoparticules, la solubilisation des précurseurs de sel métallique dans les liquides ioniques reste un verrou scientifique à lever. Dans les faits, le caractère faiblement coordinant des cations ou des anions, tel que TFSI<sup>-</sup>, associé à des faibles valeurs de constante diélectrique des liquides ioniques rend difficile la dissociation d'un sel métallique dont l'anion est très coordinant, sauf si l'anion de ce dernier est également l'anion du liquide ionique ou un anion moins coordinant.<sup>68,75,76</sup>

Dans cette optique, une étude de J. Szymczak *et al.*,<sup>77</sup> portant sur l'utilisation de mélange binaire de liquides ioniques afin d'améliorer de la solubilité des précurseurs de sel métalliques halogénés de terres rares, pour leur électrodéposition en milieu liquide ionique a attiré notre attention.

#### II.2.2 a | Effet des mélanges binaires de liquides ioniques

Lors de l'utilisation, dans un premier temps, de sels métalliques ioniques de type chlorure d'étain (SnCl<sub>2</sub>), nous avons constaté que sa solubilité est faible dans les liquides ioniques utilisés (en moyenne de l'ordre de 10<sup>-2</sup> M). Nous avons aussi observé pour ces sels chlorés une meilleure solubilisation dans les liquides ioniques contenant l'anion [DCA<sup>-</sup>], que [BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] et [TFSI<sup>-</sup>], corroborant l'importance du caractère coordinant ou complexant de l'anion dans la solubilisation des sels métalliques dans les liquides ioniques, précédemment explicitée.<sup>78</sup>

Confrontés à la même problématique d'une solubilisation trop faible, J. Szymczak *et al.* ont ajoutés une espèce complexante dans le liquide ionique dans le but d'augmenter la solubilité du sel métallique. Parmi les espèces utilisées, ils ont choisi d'introduire des ions halogénures - qui possèdent un caractère complexant marqué – par la dissolution d'un liquide ionique halogéné, avec le même cation que le liquide ionique initial (non halogéné). Par ailleurs, le liquide ionique bromé correspond au précurseur de synthèse (utilisé lors de la métathèse anionique) du liquide initialement étudié, cela n'introduit donc pas d'ions supplémentaires. Il est à noter que l'utilisation préférentielle de liquides ioniques dit « précurseurs » de types bromés plutôt que de type chlorés provient du fait que le rendement de synthèse de ces liquides ioniques est meilleur (95 % pour le bromé *vs.* 15 % pour le chloré).<sup>77</sup>

Sur la base de cette étude, nous nous sommes intéressés au mélange binaire de liquides ioniques utilisés en tant que solvants de synthèse des nanoparticules d'étain de type [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]:[EMIm<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] avec des rapports molaires de 95:5 et 80:20.

Après ajout du sel d'étain SnCl<sub>2</sub> à la solution, nous avons remarqué une nette différence de sa solubilisation selon la teneur en ions bromures ajoutée. En effet, nous observons qu'en l'absence d'ions bromures ajoutés, la solution de [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] contenant 40 mM en SnCl<sub>2</sub> est trouble, alors qu'à même concentration en SnCl<sub>2</sub>, la solution correspondant au mélange 95:5 en [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]:[EMIm<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] est complétement limpide. La solubilité est même plus importante en augmentant la quantité d'ions bromures ajoutés, puisqu'on atteint une concentration trois fois supérieure en SnCl<sub>2</sub> solubilisés, soit à 120 mM, pour la solution de mélange 80:20 en [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]:[EMIm<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] (**Tableau 2.3**). La solubilité de SnCl<sub>2</sub> est donc plus importante dans les mélanges [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]:[EMIm<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] que dans le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] seul. Ainsi, plus il y a d'ions bromures et la solubilisation de SnCl<sub>2</sub> augmente. D'après J. Szymczak *et al.* l'amélioration de la solubilité proviendrait de la formation de complexes, de type (SnBr<sub>x</sub>)<sup>2-x</sup>, par analogie avec leurs résultats.

Liquide ionique	[EMIm <sup>+</sup> ][TFSI <sup>-</sup> ]	[EMIm <sup>+</sup> ][TFSI <sup>-</sup> ]:[EMIm <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ] 95:5	[EMIm <sup>+</sup> ][TFSI <sup>-</sup> ]:[EMIm <sup>+</sup> ][Br <sup>-</sup> ] <i>80:20</i>
[SnCl <sub>2</sub> ] (mM)	40	40	120

# Tableau 2.3 - Photographies de la solubilisation de SnCl<sub>2</sub> à différentes concentrations (40 et 120 mM) dans [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] et dans les mélanges binaires [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]:[EMIm<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] 95:5 et 80:20 (mol:mol).

Les tailles et morphologies des nanoparticules d'étain obtenues dans ces mélanges binaires de [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]:[EMIm<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] à 95:5 et 80:20 avec une concentration de SnCl<sub>2</sub> initiale de 40 mM, ont été analysées par MET après synthèse, selon le **protocole 1** (**Figure 2.10**, **a** et **b**, puis **d** et **e**, respectivement).

Dans les deux cas, on observe la formation de particules d'étain avec une distribution de taille bimodale, c'est-à-dire des particules de grande taille, généralement de forme cubique, en présence de particules sphériques de plus petites taille. D'après les histogrammes de distribution en taille (**Fig. 2.10**, **c** et **f**, pour les rapports 95:5 et 80:20 respectivement), la taille moyenne des nanoparticules augmente légèrement avec la teneur en ions bromures, passant pour les particules sphériques et cubiques d'environ 14 et 41 nm à environ 17 et 42 nm pour les rapports 95:5 et 80:20, respectivement.



Figure 2.10 - Images de MET de nanoparticules d'étain synthétisées dans les mélanges binaires de [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]:[EMIm<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] (a) et (b) 95:5, puis (d) et (e) 80:20. Histogrammes de répartition en taille des nanoparticules d'étain synthétisées dans [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]:[EMIm<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] (c) 95:5 et (f) 80:20. Comptage effectué sur plus de 200 particules

Ces résultats ont permis de mettre en évidence, une fois de plus, un effet caractérisé de l'anion sur la forme des nanoparticules obtenues (particules cubiques), corroborant l'effet observé précédemment (section **II.2.1. a**) et l'hypothèse selon laquelle la première sphère de stabilisation serait composée des anions du liquide ionique. D'autre part, on observe tout comme dans les travaux de J. Szymczak *et al.*,<sup>77</sup> une amélioration notoire de la solubilisation des sels métalliques halogénés, avec l'ajout d'ions halogénés supplémentaires dans le liquide ionique. Toutefois, les particules obtenues sont de grandes tailles et polydisperses, ce qui ne correspond pas aux objectifs fixés de formation de nanoparticules de taille et de morphologie contrôlées pour l'application envisagée.

Cela étant, cette méthode consistant à utiliser des mélanges binaires de liquides ioniques reste envisageable dans le cadre de l'électrodéposition d'étain en milieu liquide ionique, pour améliorer la solubilisation de sels d'étain halogénés, peu coûteux.

#### II.2.2 b | Effet de la nature du sel métallique

Une seconde méthode de choix pour améliorer la solubilité des sels d'étain dans le liquide ionique est l'utilisation d'un sel métallique avec le même anion que ce dernier. A titre d'exemple, cette méthode a largement été employée dans le cadre de l'électrodéposition de métaux dans les liquides ioniques,<sup>79,80</sup> ou lors de la synthèse de nanoparticules d'argent dans des liquides ioniques contenant l'anion BF4<sup>-</sup>.<sup>75,81</sup>

Nous nous sommes intéressés à l'utilisation d'un sel d'étain avec le même anion que le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], soit le Sn(TFSI)<sub>2</sub>, disponible commercialement depuis peu chez Alfa Aesar®, sous la forme d'un solide blanc très hygroscopique. Une fois en solution, le sel se dissout rapidement dans le liquide ionique, et se solubilité jusqu'à au moins 0,5 M, soit une concentration plus de dix fois supérieure à la solubilité de SnCl<sub>2</sub> dans ce même liquide ionique (cela étant, cette valeur de 0,5 M reste une valeur sous-estimée de sa solubilité puisque dans nos conditions de synthèse nous ne sommes pas allés au-delà de cette concentration).

Une synthèse analogue à celle réalisée avec SnCl<sub>2</sub>, soit à une même concentration de 40 mM en sels d'étain, a été effectuée. Lors du mélange de la solution réductrice et de la solution comportant ce sel d'étain solubilisé, une coloration noire est rapidement observée, typique de la formation de nanoparticules d'étain.<sup>5</sup> Après synthèse, les nanoparticules obtenues, d'après les analyses de MET, sont de forme sphérique (**Fig. 2.11, a et b**), et présentent une taille moyenne d'environ 15 nm et une polydispersité en taille de 35 %, (d'après leur histogramme

de distribution en taille, **Fig. 2.11, c**). La taille moyenne des nanoparticules obtenues pour ce précurseur est donc deux fois plus importante que la taille moyenne obtenue pour le précurseur chloré ( $d_0 \approx 7$  nm), avec une polydispersité  $\sigma$  passant de 29 % à 35 %. Une des hypothèses concernant ces différences à la fois pour les tailles obtenues mais également pour la polydispersité pourrait être la conséquence d'une solubilité moindre pour les sels chlorés à cette concentration comme en témoigne la photographie de la solubilisation de SnCl<sub>2</sub> (**Tableau 2.3**).



**Figure 2.11** – Images (a) et (b) de MET de nanoparticules d'étain synthétisées dans le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] à partir de Sn(TFSI)<sub>2</sub> à 40 mM. (c) Histogramme de répartition en taille des nanoparticules d'étain. Comptage effectué sur plus de 200 particules

De plus, il n'est pas exclu que cette différence de taille soit liée à un phénomène d'ajout progressif. En effet, si nous considérons que la totalité du SnCl<sub>2</sub> ne s'est pas solubilisée dans le liquide ionique, lors du processus de réduction décrit précédemment (section **II.1.2 c**), l'addition graduelle consécutive à la solubilisation tardive du sel chloré de départ, elle-même liée à transformation des précurseurs ioniques initiaux en particules métalliques, permet à de nouveaux précurseurs ioniques de se retrouver en solution. Ainsi, un apport continuel d'atomes métalliques présents dans la solution environnante est assuré, favorisant une croissance des particules métalliques limitée en taille avec une distribution étroite. D'un point de vue mécanistique, cette interprétation rejoint celle donnée dans plusieurs travaux, notamment ceux de J. Polte *et al.*<sup>82</sup> ou de E. V. Shevchenko *et al.*<sup>83</sup> relatifs à l'utilisation d'injections

supplémentaires de précurseurs métalliques dans les solutions de nanoparticules afin d'ajuster leur taille.

En complément des analyses de microscopie électronique, et pour parfaire la comparaison entre les deux sels d'étain utilisés, une analyse de diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée, après isolation des nanoparticules du liquide ionique (le processus complet d'isolation est décrit **chapitre III – Partie III.2**). D'après la **Figure 2.12**, représentant les différents diffractogrammes X, on remarque qu'avec l'utilisation de SnCl<sub>2</sub> deux phases cristallines distinctes sont présentes (**Fig 2.12 a**) :

- l'une présente les pics de diffraction caractéristiques de la structure cristalline de l'étain métallique β-Sn, de structure tétragonale et de groupe d'espace I4<sub>1</sub>/*amd* d'après l'Inorganic Crystal Structure Database (ICSD # 40037)
- l'autre phase présente les pics de diffraction caractéristiques de la structure cristalline du NaCl, de structure cubique et de groupe d'espace Fm-3m (ICSD # 165592), qui est un sous-produit de la réaction précédemment décrit dans l'équation de réaction (2.1).



*Figure 2.12 - Diffractogrammes des rayons X des nanoparticules d'étain synthétisées dans le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI] à partir de (a) SnCl<sub>2</sub> et (b) Sn(TFSI)<sub>2</sub>.*
En utilisant Sn(TFSI)<sub>2</sub>, une unique phase cristalline d'étain métallique  $\beta$ -Sn est caractérisée (**Figure 2.12 b**).

Ce résultat met en évidence qu'en employant Sn(TFSI)<sub>2</sub> comme précurseur métallique, on ne génère *a priori* pas de sous-produits, ce qui permettrait notamment de s'affranchir d'une étape de lavage supplémentaire nécessaire avant l'utilisation des nanoparticules d'étain en tant que matériaux constitutifs d'une électrode négative de batterie Li-ion.

# II.3 | Synthèse de nanoparticule d'alliage étain-cuivre en milieu liquide ionique : Cas du Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>

L'utilisation en tant qu'électrode négative de batterie Li-ion d'alliages intermétalliques à base d'étain présente un intérêt particulier pour l'amélioration de la durée de vie des électrodes. En effet, ces matériaux sont en général composés dans le cas des systèmes binaires M<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>, de l'élément actif (l'étain) associé à un autre élément M (M = métal de transition de la quatrième période) inactif vis-à-vis de la lithiation et de l'électrolyte aux potentiels auxquels l'électrode est soumise. Cet élément inactif va jouer le rôle de « matrice » permettant de moduler mécaniquement les importantes variations volumiques lors de la réaction du lithium avec l'étain, qui conduisent de manière inéluctable à une cyclabilité très faible, donc à des durées de vie courtes.

Toutefois, pour que cette stratégie soit suffisamment intéressante, certaines conditions doivent être prises en compte. En premier lieu, l'alliage doit être un bon conducteur ionique et électronique ; en second lieu, un compromis doit être établi lors du choix de l'alliage entre performances électrochimiques (phases les plus riches en étain) et modulation des variations volumiques (phases les plus riches en métal inerte) ; ensuite, l'utilisation d'alliages binaires à base d'éléments toxiques et rares (à titre d'exemple, le cobalt ou le nickel) doit être minimisée ; enfin, la taille des particules doit être contrôlée afin de maximiser l'atténuation de l'expansion volumique, et permettre, en diminuant la barrière cinétique de diffusion au sein du matériau, une meilleure diffusion du lithium.

Il est établi qu'environ une cinquantaine de phases binaires  $M_xSn_y$  peuvent se former.<sup>84</sup> Les alliages de l'étain les plus fréquemment utilisés en tant qu'électrodes négatives de batterie Li-ion se trouvent les alliages cuivre-étain (constituant les bronzes). Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés à un seul alliage intermétallique largement étudié en tant qu'électrode négative de batterie Li-ion, le Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. En effet, ce composé semble être le compromis idéal répondant aux critères précédemment cités, avec une capacité spécifique théorique estimée à environ 605 mAh.g<sup>-1</sup> et une tenue en cyclage améliorée, par rapport à l'étain massif.<sup>85</sup>

Il n'existe à ce jour aucune étude faisant référence à la synthèse de nanoparticules d'alliage  $Cu_6Sn_5$  et plus généralement d'alliage étain-cuivre en milieu liquide ionique par voie chimique, bien que la réalisation d'alliages binaires dans ces milieux soit une thématique en développement depuis une dizaine d'années.

Dans cette partie, est présentées dans un premier temps un état de l'art sur la formation des nano-alliages de type Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> via diverses synthèses répertoriées dans la littérature. Puis dans un second temps sont décrites les synthèses de ce nano-alliage réalisées dans le liquide ionique précédemment sélectionné [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] selon notre protocole, via deux types de précurseurs métalliques à base de (i) sels chlorés (SnCl<sub>2</sub> et CuCl<sub>2</sub>), et (ii) de sels avec l'anion TFSI<sup>-</sup> (Sn(TFSI)<sub>2</sub> et Cu(TFSI)<sub>2</sub>).

En tout état de cause, l'obtention d'un alliage de composition désirée semble être un véritable défi, tant de nombreux paramètres semblent entrer en jeu. A cette fin, nonobstant la complexité décrite ci-dessus, nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'un nano-alliage de composition désirée en milieu liquide ionique, le Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, candidat prometteur en tant qu'électrode négative de batterie Li-ion.

#### II.3.1 | Etat de l'art sur la synthèse de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> nanométrique

Il existe un grand nombre d'études démontrant l'amélioration des performances électrochimiques des batteries Li-ion par l'utilisation de l'alliage Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> en tant qu'électrode négative, synthétisé par divers procédés, comprenant la mécanosynthèse à haute énergie,<sup>86</sup> la fusion directe,<sup>85</sup> l'électrodéposition,<sup>87,88</sup> ou encore la réduction carbothermique.<sup>89</sup> Cependant, la préparation de particules de petite taille et de morphologie contrôlées en utilisant ces méthodes de synthèse s'avère complexe.

A notre connaissance, seules quelques études abordent la synthèse de ces alliages à l'échelle nanométrique. A titre d'exemple, nous pouvons citer le groupe de J. Wolfenstine, l'un des premiers à avoir synthétisé et caractérisé des nanoparticules de  $Cu_6Sn_5$  de taille inférieure à 100 nm par réduction chimique par NaBH<sub>4</sub> de sels métalliques de  $CuCl_2$  et  $SnCl_2$ .<sup>90</sup>

Une autre approche consistant à enrober d'une couche de carbone les nanoparticules d'alliage de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> a été mise en œuvre dans plusieurs études. S. Liu *et al.* ont rapporté cette

synthèse par réduction chimique (NaBH<sub>4</sub>) - en utilisant comme précurseurs métalliques les sels de SnCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O et de CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O - suivie d'une étape de polymérisation *in situ* (poly(alcool vinylique)), et d'une calcination à 900 °C. Cette synthèse mène à des nanoparticules d'environ 40 nm.<sup>91</sup> Le groupe de Y-.Y. Xia a également réalisé une synthèse similaire de nanoparticules de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> enrobée de carbone d'environ 20-30 nm mais à partir de précurseurs métalliques de SnCl<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O et de CuCl<sub>2</sub>.2H<sub>2</sub>O, avec comme étape finale une calcination à 800 °C.<sup>92</sup> Très récemment, une étude de L. Su *et al.* a rapporté la synthèse de nanoparticules de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> enrobées de carbone, de tailles comprises entre 40 et 50 nm, mais cette fois-ci, par dépôt électrolytique suivi d'une étape de polymérisation *in situ* (poly(imide)) et finalisé par un chauffage à une température moins élevée de 300 °C.<sup>93</sup>

#### II.3.2 | Synthèse de l'alliage Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> en milieu liquide ionique

Dans le but d'obtenir des nanoparticules d'alliages étain-cuivre correspondant à l'intermétallique Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, le protocole de synthèse préalablement établi pour la synthèse de nanoparticules monométalliques d'étain a été reproduit. Ainsi, le liquide ionique utilisé est le [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] et le rapport réducteur/sels métalliques utilisé est de 10/1. Seule la nature des sels métalliques utilisés varie. Ainsi, deux types de précurseurs métalliques à base de (i) sels chlorés (SnCl<sub>2</sub> et CuCl<sub>2</sub>), et (ii) de sels avec l'anion TFSI<sup>-</sup> (Sn(TFSI)<sub>2</sub> et Cu(TFSI)<sub>2</sub>) ont été utilisés ; « voie chlorure *vs.* voie TFSI ».

Par analogie avec la synthèse des nanoparticules d'étain, la première étape consiste en la réalisation dans [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] de deux solutions distinctes : celle du réducteur (NaBH<sub>4</sub>) d'un côté, et celle des sels métalliques de cuivre et d'étain de l'autre. Le rapport molaire cuivre/étain utilisé afin d'obtenir l'alliage Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> de composition désirée est de 6/5.

Dans une 2<sup>ème</sup> étape, la solution réductrice est rapidement ajoutée sous agitation à la solution contenant les sels métalliques dissous, puis l'agitation est maintenue à une vitesse constante (500 RPM) durant 6 heures.

Lors de l'utilisation des sels chlorés (SnCl<sub>2</sub> et CuCl<sub>2</sub>), on constate que le processus de réduction se fait en deux étapes, comme l'attestent les images des solutions (**Figure 2.14**) prises après ajout de la solution contenant le réducteur, avec une coloration orangée qui apparait immédiatement (**Fig. 2.14 a**), suivie d'une coloration brune qui apparait quelques secondes plus tard (**Fig. 2.14 b**). Ce processus en deux temps correspond à la réduction du cuivre, suivie de la

réduction de l'étain. Cela indique que la cinétique de réduction de ces sels chlorés diffère en milieu liquide ionique.

Par contre en utilisant les sels métalliques avec l'anion TFSI<sup>-</sup> (Sn(TFSI)<sub>2</sub> et Cu(TFSI)<sub>2</sub>), les deux réductions s'opèrent très rapidement, en quelques millisecondes, à la différence de celles s'opérant avec les sels chlorés. Cette réduction est marquée par l'obtention d'une coloration noire intense (**Fig. 2.14 c**), semblant indiquer qu'il y a co-réduction simultanée des sels métalliques avec l'emploi de sels « TFSI ».



Figure 2.14 - Photographies des solutions contenant (a) et (b) les sels chlorés, et les sels (c) « TFSI » au cours du processus de réduction.

Par ailleurs, d'après l'histogramme de distribution en taille des nanoparticules synthétisées avec les sels chlorés (**Fig. 2. 15 e**), il apparaît une distribution de taille bimodale. Des particules sphériques ont ainsi été observées par MET (**Figure 2.15, a et c**), ayant un diamètre moyen d'environ 7 nm (taille n°1), mais une polydispersité plus étroite (26%) que les nanoparticules de formes facettées également présentes (taille n°2). Ces dernières ont globalement un diamètre moyen ( $d_0 \approx 33$  nm) et une polydispersité supérieure ( $\sigma = 36$  %) (**Fig 2.15, b et d**). Ce résultat suggère la présence de deux types de populations distinctes, et semble lié à la différence de cinétique de réduction entre le CuCl<sub>2</sub> et le SnCl<sub>2</sub> observée macroscopiquement. On peut supposer que cette réaction conduit à un mélange de nanoparticules monométalliques de cuivre et d'étain dû à des cinétiques de réactions différentes, et non à la formation de nanoparticules de type cœur-coquille, dont la représentation schématique des différents résultats possibles lors de la formation de nanoparticules bimétalliques est donnée dans le **Chapitre I, Figure. 1.18**.<sup>94</sup>

Au regard des tailles obtenues, les nanoparticules de « taille n°1 » d'environ 7 nm semblent correspondre à l'étain, étant donné les tailles similaires précédemment rapportées lors de la synthèse des nanoparticules d'étain seules avec  $SnCl_2$  dans [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]. Par conséquent, les nanoparticules de « taille n°2 » de l'ordre de la trentaine de nm correspondraient au cuivre dont la réduction s'effectue en premier.



Figure 2.15 - Images (a) (b) (c) et (d) de MET de nanoparticules synthétisées avec les sels chlorés dans le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI]. (e) Histogramme de répartition en taille des nanoparticules. Comptage effectué sur plus de 200 particules.

Ces résultats sont également corroborés par les analyses de DRX (**Figure 2.16**) réalisées sur ces nanoparticules, puisque trois phases cristallines distinctes sont caractérisées.

La première phase correspond au NaCl, sous-produit de la réaction, de structure cubique et de groupe d'espace F*m*-3*m* (ICSD # 165592). Les seconde et troisième phases cristallines

présentent des pics de diffraction caractéristiques de la structure de l'étain métallique  $\beta$ -Sn, de structure tétragonale et de groupe d'espace I4<sub>1</sub>/*amd* (ICSD # 40037), et du cuivre métallique Cu, de structure cubique et de groupe d'espace F*m*-3*m* (ICSD # 53247). Aucun pic de diffraction ne semble correspondre à une phase d'alliage entre l'étain et le cuivre.



*Figure 2.16 - Diffractogramme des rayons X des nanoparticules synthétisées à partir de SnCl<sub>2</sub> et CuCl<sub>2</sub> dans le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI].* 

Par comparaison avec le diffractogramme des rayons X obtenu avec les nanoparticules synthétisées par la « voie chlorure », celui correspondant aux nanoparticules synthétisées par la « voie TFSI » (**Figure 2.17**) se distingue par la présence des pics de diffraction caractéristiques de la phase intermétallique  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, de structure hexagonale et de groupe d'espace P6<sub>3</sub>/*mmc* (ICSD # 56282).

Il apparaît qu'une analyse plus poussée serait nécessaire, afin de différencier les deux phases allotropiques existantes,  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> et  $\eta$ '-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (structure monoclinique et groupe d'espace C2/*c*), compte tenu des similitudes de leurs diffractogrammes (hormis l'apparition de petites raies supplémentaires pour la phase  $\eta$ '). Une analyse de la fonction de distribution des paires (PDF) sera effectuée ultérieurement afin de résoudre la structure des nanoparticules d'alliage obtenues (abordée **chapitre III, partie III.3.2**). Par ailleurs, il est à noter qu'une impureté résiduelle correspondant à du NaBH4, initialement en excès, semble également présente.

La co-réduction simultanée des deux sels métalliques « TFSI »  $(Sn(TFSI)_2 \text{ et } Cu(TFSI)_2)$  s'avère capitale pour mener à la formation de l'alliage de composition désirée par voie chimique en milieu liquide ionique.



**Figure 2.17 -** Diffractogramme des rayons X des nanoparticules synthétisées à partir de Sn(TFSI)<sub>2</sub> et Cu(TFSI)<sub>2</sub> dans le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI].

D'après les analyses de MET effectuées selon le **protocole 1**, les nanoparticules générées sont de forme quasi-sphérique voire « caillouteuse » (**Figure 2.18 a, b**). Elles sont relativement polydisperses (30 %) avec une taille moyenne d'environ 17 nm, au vu de leur histogramme de distribution des tailles (**Fig. 2.18 c**). Contrairement aux autres nanoparticules synthétisées dans ce travail en milieu liquide ionique, on les retrouve sous forme d'amas, pouvant occasionner une croissance par l'agglomération des particules dans le milieu et à la forte miscibilité de ces alliages à température ambiante.

Plusieurs hypothèses permettant d'expliquer ces résultats et notamment pourquoi l'alliage se forme lors de l'utilisation des sels « TFSI » et non lors de l'utilisation de sels chlorés.

Le caractère faiblement coordinant de l'anion [TFSI<sup>-</sup>] par rapport à l'anion [Cl<sup>-</sup>], peut être évoqué dans (cf. partie **II.2.2**). Les métaux se trouvent dans un état de complexation similaire, tel que leurs potentiels de réduction soient suffisamment proches pour permettre leur co-réduction simultanée. Pour les sels chlorés la complexation relativement forte entre le métal et le [Cl<sup>-</sup>] rend plus difficile sa dissociation (solubilisation limitée) dans le liquide ionique. Cette complexation induit également une différence de potentiel de réduction entre les deux métaux, au point que lors de l'ajout du réducteur, la cinétique de réduction diffère suffisamment pour ne générer qu'un mélange de nanoparticules monométalliques.



Figure 2.18 - Images de MET de nanoparticules synthétisées avec les sels « TFSI » dans le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI] a),b). Histogramme de répartition en taille des nanoparticules, c). Comptage effectué sur plus de 150 particules.

Cette hypothèse abonde dans le sens de plusieurs études électrochimiques en milieu liquide ionique [BMPy<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], montrant que les potentiels de réduction du cuivre chloré (sel métallique) et TFSI (obtenu par dissolution anodique) sont sensiblement les mêmes (environs -0,3 V *vs.* Pt quasi-référence).<sup>95</sup> Or dans le cas de l'étain, avec le sel SnCl<sub>2</sub> la réduction se produit vers -1,1 V *vs.* Ag<sup>+</sup>/Ag,<sup>96</sup> alors qu'avec l'anion [TFSI<sup>-</sup>] (obtenu par dissolution anodique) celle-ci est à -0,6 V *vs.* Ag<sup>+</sup>/Ag.<sup>97</sup> Il y a donc dans le cas de l'étain une réelle différence de potentiel de réduction liée à la force de coordination de l'anion en milieu liquide ionique. Avec les sels [TFSI<sup>-</sup>] les potentiels de réduction de l'étain et du cuivre sont suffisamment proches pour être réduit simultanément par NaBH<sub>4</sub> et obtenir l'alliage, alors

qu'avec les sels chlorés ils ne le sont pas, générant un mélange de nanoparticules monométalliques.

Au-delà de ce qui a été réalisé, et en tout état de cause, il semble indispensable d'étudier plus amplement la réactivité des espèces afin de comprendre les principes fondamentaux reliant la nature de ces solvants et la réactivité des espèces en solution.

#### Conclusion

Dans la première partie, nous avons décrit le protocole de synthèse à température ambiante mis en place pour mener à la formation de nanoparticules d'étain par voie chimique en milieu liquide ionique. Cette étude nous a permis d'établir les paramètres expérimentaux (teneur en eau et excès en réducteur) nécessaires pour la réalisation de synthèses contrôlées et reproductibles, illustrant l'aspect singulier des phénomènes de stabilisation présents dans les liquides ioniques.

La seconde partie a permis de détailler l'influence des paramètres inhérents aux liquides ioniques sur la formation et la stabilisation des nanoparticules. Ainsi, nous avons testé l'influence de paramètres tels que :

- la nature de l'anion du liquide ionique (DCA<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup> et TFSI<sup>-</sup>)
- la nature du cation du liquide ionique (BMIm<sup>+</sup> et BMPy<sup>+</sup>)
- la longueur de la chaîne N-alkyle du cation (EMIm<sup>+</sup>, BMIm<sup>+</sup> et DDMIm<sup>+</sup>)
- la température de synthèse (25 °C et 65 °C)

Certaines hypothèses relatives aux mécanismes de stabilisation en liquide ionique, abordées dans de nombreuses études (théoriques et expérimentales), ont été vérifiées par l'analyse de la taille des nanoparticules générées et de sa polydispersité, sans toutefois mener à une explication aboutie des phénomènes de stabilisation dans ces milieux complexes. Pour autant, des nanoparticules d'étain caractérisées par DRX, de taille contrôlée et inférieure à 10 nanomètres, ont pu être synthétisées dans ces conditions de synthèse.

En outre, une étude sur la solubilité du sel métallique dans le liquide ionique dans le but de produire pour l'application visée *in fine* une quantité plus importante de nanoparticules, nous a permis de démontrer qu'il était possible d'augmenter la solubilité du sel métallique :

- en le dissociant dans un mélange binaire de liquides ioniques, dont l'un des deux agit comme une espèce complexante du fait de son affinité chimique avec le sel métallique (SnCl<sub>2</sub> dans un mélange [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]-[EMIm<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>])
- en utilisant un sel métallique avec le même anion que le liquide ionique (Sn(TFSI)<sub>2</sub> dans [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]), qui a en outre l'avantage de s'affranchir de l'apparition de NaCl comme sous-produit.

Enfin, une dernière partie concernant la formation de nanoparticules d'alliage étain- cuivre, selon le même protocole de synthèse que pour la synthèse de nanoparticules d'étain seules, a été mis en œuvre dans le but d'obtenir un alliage de composition désirée. Le choix du sel métallique (« voie chlorure vs. voie TFSI ») s'est avéré primordial quant à la formation de l'intermétallique Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. Des nanoparticules de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> de taille inférieure à 20 nanomètres ont été synthétisées pour la première fois en milieu liquide ionique par l'emploi de sels « TFSI » faiblement coordinants, alors qu'avec les sels chlorés plus coordinants, un mélange monométallique de nanoparticules de cuivre et d'étain a été obtenu.

#### II.4 | Références bibliographiques

- (1) Antonietti, M.; Kuang, D.; Smarsly, B.; Zhou, Y. Ionic Liquids for the Convenient Synthesis of Functional Nanoparticles and Other Inorganic Nanostructures. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43* (38), 4988–4992.
- (2) Janiak, C. Ionic Liquids for the Synthesis and Stabilization of Metal Nanoparticles. *Z. Für Naturforschung B* **2014**, *68* (10), 1059–1089 DOI: 10.5560/znb.2013-3140.
- (3) Vot, S. L.; Dambournet, D.; Groult, H.; Ngo, A.; Petit, C.; Rizzi, C.; Salzemann, C.; Sirieix-Plenet, J.; Borkiewicz, O. J.; Raymundo-Piñero, E.; Gaillon, L. Synthesis of Tin Nanocrystals in Room Temperature Ionic Liquids. *Dalton Trans.* 2014, 43 (48), 18025– 18034 DOI: 10.1039/C4DT02289K.
- (4) Pensado, A. S.; Pádua, A. A. H. Solvation and Stabilization of Metallic Nanoparticles in Ionic Liquids. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2011, 50 (37), 8683–8687 DOI: 10.1002/anie.201103096.
- (5) Nayral, C.; Viala, E.; Fau, P.; Senocq, F.; Jumas, J.-C.; Maisonnat, A.; Chaudret, B. Synthesis of Tin and Tin Oxide Nanoparticles of Low Size Dispersity for Application in Gas Sensing. *methods* 2000, 4082, 4090.
- (6) Fredlake, C. P.; Crosthwaite, J. M.; Hert, D. G.; Aki, S. N.; Brennecke, J. F. Thermophysical Properties of Imidazolium-Based Ionic Liquids. J. Chem. Eng. Data 2004, 49 (4), 954–964.
- (7) Ngo, H. L.; LeCompte, K.; Hargens, L.; McEwen, A. B. Thermal Properties of Imidazolium Ionic Liquids. *Thermochim. Acta* 2000, 357, 97–102 DOI: 10.1016/S0040-6031(00)00373-7.
- (8) Tariq, M.; Carvalho, P. J.; Coutinho, J. A. P.; Marrucho, I. M.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N. Viscosity of (C2–C14) 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)amide Ionic Liquids in an Extended Temperature Range. *Fluid Phase Equilibria* 2011, *301* (1), 22–32 DOI: 10.1016/j.fluid.2010.10.018.
- (9) Shimizu, K.; Tariq, M.; Gomes, M. F. C.; Rebelo, L. P. N.; Lopes, J. N. C. Assessing the Dispersive and Electrostatic Components of the Cohesive Energy of Ionic Liquids Using Molecular Dynamics Simulations and Molar Refraction Data. J. Phys. Chem. B 2010, 114 (17), 5831–5834 DOI: 10.1021/jp101910c.
- (10) Garcia, B.; Lavallée, S.; Perron, G.; Michot, C.; Armand, M. Room Temperature Molten Salts as Lithium Battery Electrolyte. *Electrochimica Acta* 2004, 49 (26), 4583–4588 DOI: 10.1016/j.electacta.2004.041.
- (11) Sánchez, L. G.; Espel, J. R.; Onink, F.; Meindersma, G. W.; Haan, A. B. de. Density, Viscosity, and Surface Tension of Synthesis Grade Imidazolium, Pyridinium, and

Pyrrolidinium Based Room Temperature Ionic Liquids. J. Chem. Eng. Data 2009, 54 (10), 2803–2812 DOI: 10.1021/je800710p.

- (12) Zech, O.; Stoppa, A.; Buchner, R.; Kunz, W. The Conductivity of Imidazolium-Based Ionic Liquids from (248 to 468) K. B. Variation of the Anion. *J. Chem. Eng. Data* 2010, 55 (5), 1774–1778 DOI: 10.1021/je900793r.
- (13) Tu, T.; Bao, X.; Assenmacher, W.; Peterlik, H.; Daniels, J.; Dötz, K. H. Efficient Air-Stable Organometallic Low-Molecular-Mass Gelators for Ionic Liquids: Synthesis, Aggregation and Application of Pyridine-Bridged Bis(benzimidazolylidene)–Palladium Complexes. *Chem. – Eur. J.* **2009**, *15* (8), 1853–1861 DOI: 10.1002/chem.200802116.
- (14) Nishida, T.; Tashiro, Y.; Yamamoto, M. Physical and Electrochemical Properties of 1-Alkyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate for Electrolyte. *J. Fluor. Chem.* 2003, *120* (2), 135–141 DOI: 10.1016/S0022-1139(02)00322-6.
- (15) Valkenburg, M. E. V.; Vaughn, R. L.; Williams, M.; Wilkes, J. S. Thermochemistry of Ionic Liquid Heat-Transfer Fluids. *Thermochim. Acta* 2005, 425 (1), 181–188 DOI: 10.1016/j.tca.2004.11.013.
- (16) Lu, R.; Mori, S.; Kobayashi, K.; Nanao, H. Study of Tribochemical Decomposition of Ionic Liquids on a Nascent Steel Surface. *Appl. Surf. Sci.* 2009, 255 (22), 8965–8971 DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.03.063.
- (17) Blanco, D.; Oulego, P.; Ramos, D.; Fernández, B.; Cuetos, J. M. Model-Free Kinetics Applied to Evaluate the Long-Term Thermal Stability of Three [NTf2] Anion-Based Ionic Liquids. *Thermochim. Acta* 2017, 656 (Supplement C), 70–84 DOI: 10.1016/j.tca.2017.08.002.
- (18) Coleman, S.; Byrne, R.; Alhashimy, N.; Fraser, K. J.; MacFarlane, D. R.; Diamond, D. Photochromic Imidazolium Based Ionic Liquids Based on Spiropyran. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, *12* (26), 7009–7017 DOI: 10.1039/C003832F.
- (19) Appetecchi, G. B.; Montanino, M.; Zane, D.; Carewska, M.; Alessandrini, F.; Passerini, S. Effect of the Alkyl Group on the Synthesis and the Electrochemical Properties of N-Alkyl-N-Methyl-Pyrrolidinium Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide Ionic Liquids. *Electrochimica Acta* 2009, *54* (4), 1325–1332 DOI: 10.1016/j.electacta.2008.09.011.
- (20) Shamsipur, M.; Beigi, A. A. M.; Teymouri, M.; Pourmortazavi, S. M.; Irandoust, M. Physical and Electrochemical Properties of Ionic Liquids 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Tetrafluoroborate, 1-Butyl-3-Methylimidazolium Trifluoromethanesulfonate and 1-Butyl-1-Methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. J. Mol. Liq. 2010, 157 (1), 43–50 DOI: 10.1016/j.molliq.2010.08.005.
- (21) Oliveira, F. S.; Freire, M. G.; Carvalho, P. J.; Coutinho, J. A. P.; Lopes, J. N. C.; Rebelo, L. P. N.; Marrucho, I. M. Structural and Positional Isomerism Influence in the Physical

Properties of Pyridinium NTf2-Based Ionic Liquids: Pure and Water-Saturated Mixtures. *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55* (10), 4514–4520 DOI: 10.1021/je100377k.

- (22) Seddon, K. R.; Stark, A.; Torres, M.-J. Influence of Chloride, Water, and Organic Solvents on the Physical Properties of Ionic Liquids. *Pure Appl. Chem.* 2000, 72 (12), 2275–2287.
- (23) Abbott, A. P.; Endres, F.; Macfarlane, D. R. Why Use Ionic Liquids for Electrodeposition? In *Electrodeposition from Ionic Liquids*; Endres, F., Abbott, A., DouglascFarlane, Eds.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **2017**; pp 1–15.
- (24) Marcus, Y. Room Temperature Ionic Liquids. In *Ionic Liquid Properties*; Springer, Cham, **2016**; pp 123–220.
- (25) Taubert, A. Cubes and Hollow Rods From Ionic Liquid Emulsions. *Acta Chim Slov* **2005**, *52*, 168–170.
- (26) Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. The Use of Imidazolium Ionic Liquids for the Formation and Stabilization of Ir0 and Rh0 Nanoparticles: Efficient Catalysts for the Hydrogenation of Arenes. *Chem. Eur. J.* 2003, *9* (14), 3263–3269 DOI: 10.1002/chem.200304753.
- (27) Triolo, A.; Russina, O.; Bleif, H.-J.; Di Cola, E. Nanoscale Segregation in Room Temperature Ionic Liquids. J. Phys. Chem. B 2007, 111 (18), 4641–4644 DOI: 10.1021/jp067705t.
- (28) Canongia Lopes, J. N. A.; Pádua, A. A. H. Nanostructural Organization in Ionic Liquids. J. Phys. Chem. B 2006, 110 (7), 3330–3335 DOI: 10.1021/jp056006y.
- (29) Wang, S.; Jacquemin, J.; Husson, P.; Hardacre, C.; Costa Gomes, M. F. Liquid–liquid Miscibility and Volumetric Properties of Aqueous Solutions of Ionic Liquids as a Function of Temperature. *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41* (11), 1206–1214 DOI: 10.1016/j.jct.2009.05.009.
- (30) Rollet, A.-L.; Porion, P.; Vaultier, M.; Billard, I.; Deschamps, M.; Bessada, C.; Jouvensal, L. Anomalous Diffusion of Water in [BMIM][TFSI] Room-Temperature Ionic Liquid. J. Phys. Chem. B 2007, 111 (41), 11888–11891 DOI: 10.1021/jp075378z.
- (31) O'Mahony, A. M.; Silvester, D. S.; Aldous, L.; Hardacre, C.; Compton, R. G. Effect of Water on the Electrochemical Window and Potential Limits of Room-Temperature Ionic Liquids. J. Chem. Eng. Data 2008, 53 (12), 2884–2891 DOI: 10.1021/je800678e.
- (32) Derrien, G.; Hassoun, J.; Panero, S.; Scrosati, B. Nanostructured Sn–C Composite as an Advanced Anode Material in High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* 2007, *19* (17), 2336–2340 DOI: 10.1002/adma.200700748.

- (33) Campbell, P. S.; Santini, C. C.; Bouchu, D.; Fenet, B.; Philippot, K.; Chaudret, B.; Pádua, A. A. H.; Chauvin, Y. A Novel Stabilisation Model for Ruthenium Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids: In Situ Spectroscopic and Labelling Evidence. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, *12* (16), 4217–4223 DOI: 10.1039/B925329G.
- (34) Gutel, T.; Santini, C. C.; Philippot, K.; Padua, A.; Pelzer, K.; Chaudret, B.; Chauvin, Y.; Basset, J.-M. Organized 3D-Alkyl Imidazolium Ionic Liquids Could Be Used to Control the Size of in Situ Generated Ruthenium Nanoparticles *J. Mater. Chem.* 2009, *19* (22), 3624–3631 DOI: 10.1039/B821659B.
- (35) Dupont, J.; Scholten, J. D. On the Structural and Surface Properties of Transition-Metal Nanoparticles in Ionic Liquids. *Chem. Soc. Rev.* 2010, *39* (5), 1780–1804 DOI: 10.1039/B822551F.
- (36) Jarosova, R.; Swain, G. M. Rapid Preparation of Room Temperature Ionic Liquids with Low Water Content as Characterized with a Ta-C:N Electrode. *J. Electrochem. Soc.* 2015, *162* (8), H507–H511 DOI: 10.1149/2.0191508jes.
- (37) Polte, J. Fundamental Growth Principles of Colloidal Metal Nanoparticles a New Perspective. *CrystEngComm* **2015**, *17* (36), 6809–6830 DOI: 10.1039/C5CE01014D.
- (38) Dinda, E.; Si, S.; Kotal, A.; Mandal, T. K. Novel Ascorbic Acid Based Ionic Liquids for the In Situ Synthesis of Quasi-Spherical and Anisotropic Gold Nanostructures in Aqueous Medium. *Chem. Eur. J.* 2008, 14 (18), 5528–5537 DOI: 10.1002/chem.200800006.
- (39) Ryu, H. J.; Sanchez, L.; Keul, H. A.; Raj, A.; Bockstaller, M. R. Imidazolium-Based Ionic Liquids as Efficient Shape-Regulating Solvents for the Synthesis of Gold Nanorods. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47* (40), 7639–7643 DOI: 10.1002/anie.200802185.
- (40) Dyson, P. J.; Laurenczy, G.; Ohlin, C. A.; Vallance, J.; Welton, T. Determination of Hydrogen Concentration in Ionic Liquids and the Effect (or Lack of) on Rates of Hydrogenation. *Chem. Commun.* **2003**, *0* (19), 2418–2419 DOI: 10.1039/B308309H.
- (41) Mao, J.; Gregory, D. H. Recent Advances in the Use of Sodium Borohydride as a Solid State Hydrogen Store. *Energies* **2015**, *8* (1), 430–453 DOI: 10.3390/en8010430.
- (42) Sakintuna, B.; Lamari-Darkrim, F.; Hirscher, M. Metal Hydride Materials for Solid Hydrogen Storage: A Review. *Int. J. Hydrog. Energy* 2007, *32* (9), 1121–1140 DOI: 10.1016/j.ijhydene.2006.11.022.
- (43) Zhao, M.; Sun, L.; Crooks, R. M. Preparation of Cu Nanoclusters within Dendrimer Templates. J. Am. Chem. Soc. **1998**, 120 (19), 4877–4878 DOI: 10.1021/ja980438n.

- (44) Ye, H.; Scott, R. W. J.; Crooks, R. M. Synthesis, Characterization, and Surface Immobilization of Platinum and Palladium Nanoparticles Encapsulated within Amine-Terminated Poly(amidoamine) Dendrimers. *Langmuir* 2004, 20 (7), 2915–2920 DOI: 10.1021/la0361060.
- (45) Gopidas, K. R.; Whitesell, J. K.; Fox, M. A. Synthesis, Characterization, and Catalytic Applications of a Palladium-Nanoparticle-Cored Dendrimer. *Nano Lett.* 2003, *3* (12), 1757–1760 DOI: 10.1021/nl0348490.
- (46) Mulfinger, L.; Solomon, S. D.; Bahadory, M.; Jeyarajasingam, A. V.; Rutkowsky, S. A.; Boritz, C. Synthesis and Study of Silver Nanoparticles. *J. Chem. Educ.* 2007, 84 (2), 322 DOI: 10.1021/ed084p322.
- (47) Dong, X.; Ji, X.; Jing, J.; Li, M.; Li, J.; Yang, W. Synthesis of Triangular Silver Nanoprisms by Stepwise Reduction of Sodium Borohydride and Trisodium Citrate. J. *Phys. Chem. C* 2010, *114* (5), 2070–2074 DOI: 10.1021/jp909964k.
- (48) Dash, P.; Scott, R. W. J. 1-Methylimidazole Stabilization of Gold Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids. *Chem. Commun.* 2009, 0 (7), 812–814 DOI: 10.1039/B816446K.
- (49) Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Schnablegger, H.; Kornowski, A.; Festin, Ö.; Svedlindh, P.; Haase, M.; Weller, H. Study of Nucleation and Growth in the Organometallic Synthesis of Magnetic Alloy Nanocrystals: The Role of Nucleation Rate in Size Control of CoPt<sub>3</sub> Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125* (30), 9090–9101 DOI: 10.1021/ja0299371.
- (50) Murray, C. B.; Kagan, C. R.; Bawendi, M. G. Synthesis and Characterization of Monodisperse Nanocrystals and Close-Packed Nanocrystal Assemblies. *Annu. Rev. Mater. Sci.* 2000, 30 (1), 545–610 DOI: 10.1146/annurev.matsci.30.1.545.
- (51) Rogach, A. I.; Talapin, D. v.; Shevchenko, E. v.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. Organization of Matter on Different Size Scales: Monodisperse Nanocrystals and Their Superstructures. *Adv. Funct. Mater.* 2002, *12* (10), 653–664 DOI: 10.1002/1616-3028(20021016)12:10<653::AID-ADFM653>3.0.CO;2-V.
- (52) Polte, J.; Tuaev, X.; Wuithschick, M.; Fischer, A.; Thuenemann, A. F.; Rademann, K.; Kraehnert, R.; Emmerling, F. Formation Mechanism of Colloidal Silver Nanoparticles: Analogies and Differences to the Growth of Gold Nanoparticles. *ACS Nano* 2012, *6* (7), 5791–5802 DOI: 10.1021/nn301724z.
- (53) Wuithschick, M.; Paul, B.; Bienert, R.; Sarfraz, A.; Vainio, U.; Sztucki, M.; Kraehnert, R.; Strasser, P.; Rademann, K.; Emmerling, F.; Polte, J. Size-Controlled Synthesis of Colloidal Silver Nanoparticles Based on Mechanistic Understanding. *Chem. Mater.* 2013, 25 (23), 4679–4689 DOI: 10.1021/cm401851g.

- (54) Bürchner, M.; Erle, A. M. T.; Scherer, H.; Krossing, I. Synthesis and Characterization of Boranate Ionic Liquids (BILs). *Chem. – Eur. J.* 2012, *18* (8), 2254–2262 DOI: 10.1002/chem.201102460.
- (55) Dupont, J.; Meneghetti, M. R. On the Stabilisation and Surface Properties of Soluble Transition-Metal Nanoparticles in Non-Functionalised Imidazolium-Based Ionic Liquids. *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.* 2013, 18 (1), 54–60 DOI: 10.1016/j.cocis.2012.12.001.
- (56) Scheeren, C. W.; Machado, G.; Dupont, J.; Fichtner, P. F. P.; Texeira, S. R. Nanoscale Pt(0) Particles Prepared in Imidazolium Room Temperature Ionic Liquids: Synthesis from an Organometallic Precursor, Characterization, and Catalytic Properties in Hydrogenation Reactions. *Inorg. Chem.* 2003, 42 (15), 4738–4742 DOI: 10.1021/ic034453r.
- (57) Bernardi, F.; Scholten, J. D.; Fecher, G. H.; Dupont, J.; Morais, J. Probing the Chemical Interaction between Iridium Nanoparticles and Ionic Liquid by XPS Analysis. *Chem. Phys. Lett.* **2009**, 479 (1), 113–116 DOI: 10.1016/j.cplett.2009.07.110.
- (58) Rossi, L. M.; Machado, G.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R.; Dupont, J. On the Use of Ruthenium Dioxide in 1-N-Butyl-3-Methylimidazolium Ionic Liquids as Catalyst Precursor for Hydrogenation Reactions. *Catal. Lett.* **2004**, *92* (3–4), 149–155 DOI: 10.1023/B:CATL.0000014337.40179.4a.
- (59) Cassol, C. C.; Umpierre, A. P.; Machado, G.; Wolke, S. I.; Dupont, J. The Role of Pd Nanoparticles in Ionic Liquid in the Heck Reaction. J. Am. Chem. Soc. 2005, 127 (10), 3298–3299 DOI: 10.1021/ja0430043.
- (60) Gelesky, M. A.; Umpierre, A. P.; Machado, G.; Correia, R. R. B.; Magno, W. C.; Morais, J.; Ebeling, G.; Dupont, J. Laser-Induced Fragmentation of Transition Metal Nanoparticles in Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 2005, *127* (13), 4588–4589 DOI: 10.1021/ja042711t.
- (61) Fonseca, G. S.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Fecher, G. H.; Morais, J.; Alves, M. C. M.; Dupont, J. Synthesis and Characterization of Catalytic Iridium Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids. *J. Colloid Interface Sci.* 2006, 301 (1), 193–204 DOI: 10.1016/j.jcis.2006.04.073.
- (62) Scheeren, C. W.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Morais, J.; Domingos, J. B.; Dupont, J. Synthesis and Characterization of Pt(0) Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* 2006, *110* (26), 13011–13020 DOI: 10.1021/jp0623037.
- (63) Migowski, P.; Teixeira, S. R.; Machado, G.; Alves, M. C. M.; Geshev, J.; Dupont, J. Structural and Magnetic Characterization of Ni Nanoparticles Synthesized in Ionic Liquids. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2007, 156, 195–199 DOI: 10.1016/j.elspec.2006.11.027.

- (64) Scheeren, C. W.; Domingos, J. B.; Machado, G.; Dupont, J. Hydrogen Reduction of Adams' Catalyst in Ionic Liquids: Formation and Stabilization of Pt(0) Nanoparticles. J. Phys. Chem. C 2008, 112 (42), 16463–16469 DOI: 10.1021/jp804870j.
- (65) Silva, D. O.; Scholten, J. D.; Gelesky, M. A.; Teixeira, S. R.; Dos Santos, A. C. B.; Souza-Aguiar, E. F.; Dupont, J. Catalytic Gas-to-Liquid Processing Using Cobalt Nanoparticles Dispersed in Imidazolium Ionic Liquids. *ChemSusChem* 2008, 1 (4), 291– 294 DOI: 10.1002/cssc.200800022.
- (66) Singh, P.; Kumar, S.; Katyal, A.; Kalra, R.; Chandra, R. A Novel Route for the Synthesis of Indium Nanoparticles in Ionic Liquid. *Mater. Lett.* 2008, 62 (25), 4164–4166 DOI: 10.1016/j.matlet.2008.06.031.
- (67) Karmakar, R.; Choudhury, C. R.; Hughes, D. L.; Yap, G. P. A.; El Fallah, M. S.; Desplanches, C.; Sutter, J.-P.; Mitra, S. Two New End-to-End Single Dicyanamide Bridged Cu(II) Complexes with Schiff Base Ligands: Structural, Electrochemical and Magnetic Properties. *Inorganica Chim. Acta* 2006, 359 (4), 1184–1192 DOI: 10.1016/j.ica.2005.09.013.
- (68) Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. First Correlation of Nanoparticle Size-Dependent Formation with the Ionic Liquid Anion Molecular Volume. *Inorg. Chem.* 2008, 47 (1), 14–16 DOI: 10.1021/ic702071w.
- (69) Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. Use of Ionic Liquids (ILs) for the IL-Anion Size-Dependent Formation of Cr, Mo and W Nanoparticles from Metal Carbonyl M(CO)<sub>6</sub> Precursors. *Chem. Commun.* 2008, 0 (15), 1789–1791 DOI: 10.1039/B718055A.
- (70) Redel, E.; Walter, M.; Thomann, R.; Vollmer, C.; Hussein, L.; Scherer, H.; Krüger, M.; Janiak, C. Synthesis, Stabilization, Functionalization And, DFT Calculations of Gold Nanoparticles in Fluorous Phases (PTFE and Ionic Liquids). *Chem. Eur. J.* 2009, *15* (39), 10047–10059 DOI: 10.1002/chem.200900301.
- (71) Schrekker, H. S.; Gelesky, M. A.; Stracke, M. P.; Schrekker, C. M. L.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Rubim, J. C.; Dupont, J. Disclosure of the Imidazolium Cation Coordination and Stabilization Mode in Ionic Liquid Stabilized gold(0) Nanoparticles. *J. Colloid Interface Sci.* 2007, *316* (1), 189–195 DOI: 10.1016/j.jcis.2007.08.018.
- (72) Rubim, J. C.; Trindade, F. A.; Gelesky, M. A.; Aroca, R. F.; Dupont, J. Surface-Enhanced Vibrational Spectroscopy of Tetrafluoroborate 1-N-Butyl-3-Methylimidazolium (BMIBF4) Ionic Liquid on Silver Surfaces. J. Phys. Chem. C 2008, 112 (49), 19670–19675 DOI: 10.1021/jp808101g.
- (73) Khare, V.; Li, Z.; Mantion, A.; Ayi, A. A.; Sonkaria, S.; Voelkl, A.; Thünemann, A. F.; Taubert, A. Strong Anion Effects on Gold Nanoparticle Formation in Ionic Liquids. *J. Mater. Chem.* 2010, 20 (7), 1332–1339 DOI: 10.1039/B917467B.

- (74) Hatakeyama, Y.; Takahashi, S.; Nishikawa, K. Can Temperature Control the Size of Au Nanoparticles Prepared in Ionic Liquids by the Sputter Deposition Technique? J. Phys. Chem. C 2010, 114 (25), 11098–11102 DOI: 10.1021/jp102763n.
- (75) Lazarus, L. L.; Riche, C. T.; Marin, B. C.; Gupta, M.; Malmstadt, N.; Brutchey, R. L. Two-Phase Microfluidic Droplet Flows of Ionic Liquids for the Synthesis of Gold and Silver Nanoparticles. ACS Appl. Mater. Interfaces 2012, 4 (6), 3077–3083 DOI: 10.1021/am3004413.
- (76) Kang, S. W.; Char, K.; Kang, Y. S. Novel Application of Partially Positively Charged Silver Nanoparticles for Facilitated Transport in Olefin/Paraffin Separation Membranes. *Chem. Mater.* 2008, 20 (4), 1308–1311 DOI: 10.1021/cm071516l.
- (77) Szymczak, J.; Legeai, S.; Diliberto, S.; Migot, S.; Stein, N.; Boulanger, C.; Chatel, G.; Draye, M. Template-Free Electrodeposition of Tellurium Nanostructures in a Room-Temperature Ionic Liquid. *Electrochem. Commun.* 2012, 24, 57–60 DOI: 10.1016/j.elecom.2012.08.013.
- (78) MacFarlane, D. R.; Forsyth, S. A.; Golding, J.; Deacon, G. B. Ionic Liquids Based on Imidazolium, Ammonium and Pyrrolidinium Salts of the Dicyanamide Anion. *Green Chem.* 2002, 4 (5), 444–448 DOI: 10.1039/B205641K.
- (79) Liu, T.; Vilar, R.; Eugénio, S.; Grondin, J.; Danten, Y. Electrodeposition of Copper Thin Films from 1-Ethyl-3-Methylimidazolium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide. *J. Appl. Electrochem.* 2015, 45 (1), 87–93 DOI: 10.1007/s10800-014-0773-0.
- (80) Tułodziecki, M.; Tarascon, J.-M.; Taberna, P. L.; Guéry, C. Importance of the Double Layer Structure in the Electrochemical Deposition of Co from Soluble Co<sup>2+</sup> - Based Precursors in Ionic Liquid Media. *Electrochimica Acta* **2014**, *134*, 55–66 DOI: 10.1016/j.electacta.2014.03.042.
- (81) Setua, P.; Pramanik, R.; Sarkar, S.; Ghatak, C.; Rao, V. G.; Sarkar, N.; Das, S. K. Synthesis of Silver Nanoparticle in Imidazolium and Pyrolidium Based Ionic Liquid Reverse Micelles: A Step Forward in Nanostructure Inorganic Material in Room Temperature Ionic Liquid Field. *J. Mol. Liq.* **2011**, *162* (1), 33–37 DOI: 10.1016/j.molliq.2011.05.015.
- (82) Polte, J.; Herder, M.; Erler, R.; Rolf, S.; Fischer, A.; Würth, C.; Thünemann, A. F.; Kraehnert, R.; Emmerling, F. Mechanistic Insights into Seeded Growth Processes of Gold Nanoparticles. *Nanoscale* **2010**, *2* (11), 2463–2469 DOI: 10.1039/C0NR00541J.
- (83) Shevchenko, E. V.; Talapin, D. V.; Rogach, A. L.; Kornowski, A.; Haase, M.; Weller, H. Colloidal Synthesis and Self-Assembly of CoPt<sub>3</sub> Nanocrystals. *J. Am. Chem. Soc.* 2002, *124* (38), 11480–11485 DOI: 10.1021/ja0259761.

- (84) Villars, P.; Calvert, L. D. Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermediate Phases. *Am. Soc. Met. Clevel. OH* **1985**.
- (85) Kepler, K. D.; Vaughey, J. T.; Thackeray, M. M. Copper–tin Anodes for Rechargeable Lithium Batteries: An Example of the Matrix Effect in an Intermetallic System. J. Power Sources 1999, 81, 383–387.
- (86) Wang, G. X.; Sun, L.; Bradhurst, D. H.; Dou, S. X.; Liu, H. K. Lithium Storage Properties of Nanocrystalline Eta-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> Alloys Prepared by Ball-Milling. *J. Alloys Compd.* 2000, 299 (1), L12–L15.
- (87) Fan, X.-Y.; Ke, F.-S.; Wei, G.-Z.; Huang, L.; Sun, S.-G. Microspherical Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> Alloy Anode for Lithium-Ion Battery. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2008**, *11* (11), A195– A197 DOI: 10.1149/1.2972991.
- (88) Walsh, F. C.; Low, C. T. J. A Review of Developments in the Electrodeposition of Tin-Copper Alloys. Surf. Coat. Technol. 2016, 304, 246–262.
- (89) Wang, K.; He, X.; Wang, L.; Ren, J.; Jiang, C.; Wan, C. Preparation of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>-Encapsulated Carbon Microsphere Anode Materials for Li-Ion Batteries by Carbothermal Reduction of Oxides. *J. Electrochem. Soc.* **2006**, *153* (10), A1859–A1862 DOI: 10.1149/1.2229276.
- (90) Wolfenstine, J.; Campos, S.; Foster, D.; Read, J.; Behl, W. K. Nano-Scale Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> Anodes. *J. Power Sources* 2002, *109* (1), 230–233 DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00061-7.
- (91) Liu, S.; Li, Q.; Chen, Y.; Zhang, F. Carbon-Coated Copper–tin Alloy Anode Material for Lithium Ion Batteries. *J. Alloys Compd.* **2009**, *478* (1), 694–698.
- (92) Cui, W.; Li, F.; Liu, H.; Wang, C.; Xia, Y. Core–shell Carbon-Coated Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> Prepared by in Situpolymerization as a High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19* (39), 7202–7207 DOI: 10.1039/B909769D.
- (93) Su, L.; Fu, J.; Zhang, P.; Wang, L.; Wang, Y.; Ren, M. Uniform Core–shell Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>@C Nanospheres with Controllable Synthesis and Excellent Lithium Storage Performances. *RSC Adv.* 2017, 7 (45), 28399–28406 DOI: 10.1039/C7RA02214J.
- (94) Prechtl, M. H.; Campbell, P. S. Metal Oxide and Bimetallic Nanoparticles in Ionic Liquids: Synthesis and Application in Multiphase Catalysis. *Nanotechnol. Rev.* 2013, 2 (5), 577–595.
- (95) Zein El Abedin, S.; Saad, A. Y.; Farag, H. K.; Borisenko, N.; Liu, Q. X.; Endres, F. Electrodeposition of Selenium, Indium and Copper in an Air- and Water-Stable Ionic Liquid at Variable Temperatures. *Electrochimica Acta* 2007, *52* (8), 2746–2754 DOI: 10.1016/j.electacta.2006.08.064.

- (96) Martindale, B. C. M.; Jones, S. E. W.; Compton, R. G. A Comparison of the Cyclic Voltammetry of the Sn/Sn(II) Couple in the Room Temperature Ionic Liquids N-Butyl-N-Methylpyrrolidinium Dicyanamide and N-Butyl-N-Methylpyrrolidinium Bis(trifluoromethylsulfonyl)imide: Solvent Induced Changes of Electrode Reaction Mechanism. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2010, *12* (8), 1827–1833 DOI: 10.1039/B920217J.
- (97) Tachikawa, N.; Serizawa, N.; Katayama, Y.; Miura, T. Electrochemistry of Sn(II)/Sn in a Hydrophobic Room-Temperature Ionic Liquid. *Electrochimica Acta* 2008, *53* (22), 6530–6534 DOI: 10.1016/j.electacta.2008.04.056.

# Chapitre III. Isolation et caractérisations des nanoparticules synthétisées en milieu liquide ionique

Introduction	131
III.1   Caractérisations in situ des nanoparticules de Sn et de Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	132
III.1.1   Étude par cryo-MET	132
III.1.2   Étude par relaxométrie RMN	134
III.2   Isolation des nanoparticules synthétisées en milieu liquide ionique	139
III.2.1   Etat de l'art sur les méthodes de lavages des matériaux synthétisés en milieu liquide ic	onique
	139
III.2.2   Mise au point d'une méthode d'isolation des nanoparticules d'étain	141
III.2.2 a   Effet du contrôle de l'atmosphère	141
III.2.2 b   Effet de la nature du solvant utilisé	143
III.3   Caractérisations des nanoparticules de Sn et de Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub> après isolation	150
III.3.1   Nanoparticules d'étain	150
III.3.1 a   Microscopies électronique à haute résolution	150
III.3.1 b   Analyses HEDRX et XPS	151
III.3.1 c   Spectroscopie Mössbauer	154
III.3.1 d   Analyses de la PDF	160
III.3.2   Nanoparticules étain-cuivre – Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	165
III.3.2 a   Microscopies électronique à haute résolution	165
III.3.2 b   Spectroscopie Mössbauer	167
III.3.2 c   Analyses HEDRX et PDF	169
Conclusion	173
III.4   Références bibliographiques	175

#### Introduction

Il a été montré, dans le chapitre précédent, que les liquides ioniques sont des solvants de choix pour mener à bien les objectifs préalablement fixés de synthèse de nanoparticules et de nano-alliages à base d'étain, c'est à dire, l'obtention de nanoparticules de l'ordre de la dizaine de nanomètres, avec une distribution en taille étroite (afin d'assurer une homogénéité des propriétés), pour une application en tant que matériau constitutif d'électrode négative de batterie Li-ion.

Cependant, si le liquide ionique apparaît comme un solvant avantageux pour la formation de nanoparticules et de nano-alliages par le contrôle de leurs tailles, de leurs formes ainsi que de leur stabilisation, il peut toutefois s'avérer préjudiciable pour la diffusion du lithium lors du cyclage de la batterie, s'il reste à la surface des nanoparticules en raison de sa viscosité. Pour cette raison, il est crucial - avant d'entreprendre l'utilisation de ces nanoparticules - de les isoler efficacement du liquide ionique, ainsi que d'analyser minutieusement leur composition et leur structure, lesquelles s'avèrent essentielles à toute compréhension de leur comportement électrochimique. Outre cette visée applicative, l'étude de la structure locale des nano-objets et particulièrement des nano-alliages, procède d'un intérêt fondamental, du fait des contraintes de surface liées à leur dimension et à leur nature cristalline ou amorphe. Par ailleurs, la stabilisation des nanoparticules synthétisées en milieu liquide ionique demeure une question ouverte, nécessitant le recours à des analyses ou des techniques de caractérisations *in-situ* – soit directement dans le liquide ionique – en mesure de valider les hypothèses précédemment développées et/ou observées. Pour cela, de nouvelles approches dans le but d'élucider la structuration du liquide ionique autour des nanoparticules seront employées.

Dans une première partie, ce chapitre décrit la caractérisation *in-situ* des nanoparticules, avant isolation du liquide ionique. Dans une seconde partie sont abordés l'isolation et le lavage des matériaux synthétisés en milieu liquide ionique, avec en premier lieu une présentation des principaux travaux publiés dans la littérature, puis en second lieu, la description des différents protocoles de lavages expérimentés afin d'obtenir des nanoparticules exemptes de liquide ionique. Enfin, la caractérisation des nanoparticules après isolation du liquide ionique est détaillée de façon à rendre compte de l'évolution des matériaux. Pour cela leur morphologie, leur taille, leur structure et leur composition chimique sont étudiées.

#### III.1 | Caractérisations in situ des nanoparticules de Sn et de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>

Dans cette partie, l'étude *in-situ* des nanoparticules directement en milieu liquide ionique est décrite. Pour cela, dans un premier temps, l'analyse de l'organisation, la morphologie, et la dispersité des nanoparticules d'étain et d'alliage étain-cuivre par cryomicroscopie à transmission électronique (cryo-MET) est abordée. Elle est suivie par une étude de l'interaction du liquide ionique à la surface des nanoparticules d'étain et d'alliage étaincuivre par relaxométrie RMN.

Dans l'optique de travailler avec un système où l'état de dispersion des nanoparticules est représentatif de celui présent dans le milieu réel et d'étudier préférentiellement la structuration à l'interface liquide ionique-nanoparticules, l'ensemble des analyses utilisées dans cette partie ont été menées dans le liquide ionique solide, à basse température.

#### III.1.1 | Étude par cryo-MET

La cryo-microscopie électronique à transmission (cryo-MET) permet l'observation des nanoparticules d'étain ou d'alliage étain-cuivre directement dans leur milieu de synthèse, à savoir le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], et cela sans étapes préalables de séchage ou de dispersion dans un solvant organique (cf. protocole d'observation des nanoparticules n°1 et n°2 par MET, **Chapitre II, partie II.1.2**). Pour cela une goutte de suspension (quelques µL) est déposée sur une grille de microscopie électronique, qui est rapidement plongée dans de l'éthane liquide à 93 K, afin d'empêcher la réorganisation dans l'échantillon par surfusion.

Les analyses de cryo-MET réalisées sur les nanoparticules d'étain synthétisées selon la voie « chlorure » (**Figure 3.1, a et b**), permettent de mettre en évidence que dans le liquide ionique les nanoparticules sont organisées sous forme d'amas ou d'agrégats, et non clairement individualisées. Par ailleurs, celles-ci sont de forme sphérique et paraissent relativement monodisperses de taille inférieure à 10 nm, *a contrario* des nanoparticules d'étain synthétisées par la voie « TFSI » (**Figure 3.1, c**), dont les tailles semblent être comprises entre quelques dizaines et la centaine de nanomètres. Ceci tend à confirmer les hypothèses de croissance de ces nanoparticules abordées dans le chapitre précédent selon lesquelles l'apport continuel des précurseurs d'étain par la voie « chlorure » (par solubilisation progressive du sel métallique) permet d'obtenir des tailles contrôlées, avec une distribution en taille étroite (**chapitre II, partie II.2.2**) comparativement à la voie « TFSI ».

L'analyse par cryo-MET des nanoparticules d'alliage étain-cuivre (**Figure 3.1 d**), montre qu'elles sont situées dans des sortes de « poches » ou vésicules. Elles possèdent des tailles inférieures à la vingtaine de nanomètres, de forme similaire aux nanoparticules observées par MET classique, à savoir avec une forme « caillouteuse », voire quasi-sphérique.



Figure 3.1 - Images de Cryo-MET des nanoparticules d'étain synthétisées par la voie (a) et (b) « chlorure », (c) par la voie « TFSI », et (d) des nanoparticules d'alliage étain-cuivre Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> synthétisées par la voie « TFSI » en milieu liquide ionique ([EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]).

Ce résultat met en lumière l'organisation sous forme de paquets des nanoparticules générées dans ce liquide ionique. Peu de nanoparticules sont individualisées laissant supposer un effet stabilisant (stérique, électrostatique ou électrostérique) du liquide ionique relativement modeste, par rapport à l'attraction inter-particulaire. De plus, pour la suite de cette étude nous nous sommes uniquement intéressés aux nanoparticules d'étain synthétisées par la voie

chlorure, et aux nanoparticules d'alliage étain-cuivre par la voie TFSI (décrites dans le **chapitre II, partie II.2.2 et II.3.2**), de tailles et de dispersités bien définies.

## III.1.2 | Étude par relaxométrie RMN

La Relaxométrie RMN permet d'étudier la dynamique du solvant sur plusieurs échelles de temps (de la ns à la ms) lorsque l'on fait varier le champ magnétique de 0,023 T à quelques T comme détaillé dans l'annexe A2.<sup>1</sup> L'objectif est de mesurer les temps de relaxation spin-réseau sur une large gamme de champ, dans notre cas 0,023 T à 1 T soit sur une gamme de fréquence allant de 10 kHz à 40 MHz. On obtient ainsi des profils de relaxation. C'est une technique particulièrement adaptée à l'étude des liquides aux interfaces, tel que l'interaction d'un solvant à la surface des nanoparticules.<sup>2</sup>

Un autre aspect intéressant de la relaxométrie sont les transferts d'aimantation entre un noyau dipolaire <sup>1</sup>H du cation [EMIm<sup>+</sup>] ou <sup>19</sup>F pour l'anion [TFSI<sup>-</sup>] vers un noyau quadrupolaire <sup>14</sup>N (présent à la fois sur le cation et l'anion du liquide ionique). Ces transferts produisent des pics de relaxation quadrupolaire (QRE, pour quadrupolar relaxation enhancement, en anglais) sur les profils de relaxation, qui renseignent sur l'environnement de l'azote.<sup>3–5</sup>

Les profils de <sup>1</sup>H à l'état solide (233 K) de [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] pur et des dispersions de nanoparticules de Sn et de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> dans [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] représentés **Figure 3.2** ont été mesurés.Pour le [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], on distingue une série de pic de QRE s'étalant de 0,07 à 7 MHz (**Fig. 3.2. a**). Selon la théorie, on a un transfert d'aimantation entre les protons et les différents types d'azote du système (cf. annexe **A2**).

Dans le cas des dispersions de nanoparticules, on constate une forte modification des pics à haute fréquence 1,3, 2,7, et à 3,2 MHz, donnant lieu à un large « pic » ou bosse pour les nanoparticules d'étain (**Fig. 3.2 b**), et à un pic très large et très intense pour le nano-alliage  $Cu_6Sn_5$  (**Fig. 3.2 c**). La position de la modification de ces pics correspond aux pics liés aux azotes portés par le cation du liquide ionique, d'après les calculs - explicités plus bas (**Figure 3.4**) - des niveaux d'énergie des azotes et des groupements chimiques auxquels ils sont reliés,

Ainsi, les nanoparticules métalliques induisent une forte perturbation sur les azotes du cation.



*Figure 3.2 - Profils de relaxation RMN* <sup>1</sup>*H de (a) [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] pur, et des dispersions de nanoparticules de (b)Sn b) et de (c) Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> dans [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] à 233 K.* 

Nous avons donc également mesuré les profils de <sup>19</sup>F à l'état solide (233 K) de  $[\text{EMIm}^+][\text{TFSI}^-]$  pur et des dispersions de nanoparticules de Sn et de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> dans  $[\text{EMIm}^+][\text{TFSI}^-]$  (**Fig. 3.3 a**). On retrouve nettement les pics à basse fréquence à 0,07, 0,1, 0,5 MHz, tandis que des trois pics à haute fréquence on ne distingue plus que celui à 1,3 MHz. On peut donc attribuer les pics à basse fréquence à un transfert d'aimantation des protons ou des fluors vers l'azote de l'anion [TFSI<sup>-</sup>], et les pics à hautes fréquences au transfert vers l'azote du cation. Cette attribution est appuyée par la structure cristallographique de [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] (**Fig. 3.3 b**) où l'on voit clairement que les hydrogènes sont proches des azotes du cation et de l'anion, alors que le fluor n'est proche que de l'azote de l'anion.<sup>6</sup>

Le deuxième point marquant est que pour le fluor on n'observe pas ou quasiment pas de perturbation du fait de la présence des nanoparticules. Autrement dit, tout se passe comme si il n'y avait pas d'interaction « privilégiée » entre la surface des nanoparticules et l'anion du liquide ionique. La comparaison de ces courbes nous permet de confirmer l'hypothèse selon laquelle les nanoparticules sont préférentiellement entourées des cations.



Figure 3.3 – (a) Profils de relaxation RMN<sup>19</sup>F de [EMIm<sup>+</sup>][TFSI] pur (points rouges) et des dispersions de nanoparticules de Sn (points bleus) et de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (points noirs) dans [EMIm<sup>+</sup>][TFSI] à 233 K, et (b) structure de [EMIm<sup>+</sup>][TFSI] d'après [6], avec : C (sphères noires), N (sphères bleues), O (sphères rouges), F (sphères vertes) et S (sphères jaunes).

Un calcul a été mené sur le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] pur par Evrium Umut et Danuta Kruk (Université Warmie et Mazurie, Pologne) pour déterminer les niveaux d'énergie des différents azotes en fonction de leur état de charge et des groupements chimiques auxquels ils sont reliés.

Ce calcul permet d'attribuer à chaque azote de ce liquide ionique les pics QRE correspondants sur les profils de relaxation RMN <sup>1</sup>H et <sup>19</sup>F (**Figure 3.4, a et b**, respectivement). Les résultats sont donnés dans le **Tableau A2.1** situé dans l'**annexe A2**. Il est important de noter que ce calcul n'intègre pas la distance entre chacun de ces azotes et l'ensemble des noyaux <sup>1</sup>H dont on mesure le temps de relaxation.



**Figure 3.4 -** Profils de relaxation RMN (a) <sup>1</sup>H et (b) <sup>19</sup>F de [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] pur à 233 K. Les lignes colorées correspondent aux pics QRE et les lignes grises représentent la relaxation dipolaire <sup>1</sup>H-<sup>1</sup>H associée à leur mouvement dans le solide.

Dans la suite de cette étude, nous avons comparé les résultats obtenus pour les nanoparticules métalliques avec des nanoparticules oxydées en surface (décrites dans la **partie III.3** ci-après) obtenues après isolation du liquide ionique, et redispersées par la suite dans celuici. Celles-ci sont de type cœur-coquille, avec un cœur métallique et une coquille d'oxyde.

Nous avons mesuré les profils de <sup>1</sup>H (**Fig. 3.5 a**) et <sup>19</sup>F (**Fig. 3.5 b**) dans les mêmes conditions à l'état solide (233 K) des dispersions de nanoparticules de Sn et de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> oxydées en surface dans [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] et comparé à celui de [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] pur. Le point marquant de ces résultats est que les profils sont identiques à celui de [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] pur quelle que soit la nanoparticule oxydée, aussi bien pour <sup>1</sup>H que <sup>19</sup>F.

La première conclusion que l'on peut en tirer est que la forte modification des pics de relaxation quadrupolaire observée précédemment provient de la nature métallique des nanoparticules. De plus, cela renforce l'hypothèse de nanoparticules métalliques préférentiellement entourées des cations, et donc potentiellement d'une stabilisation effectuée par des carbènes (NHC). Dans le cas des nanoparticules oxydées on ne peut pas conclure sur la nature de la première sphère de stabilisation, puisque toutes les courbes sont strictement identiques. On peut avoir aussi bien des nanoparticules entourées préférentiellement d'anions ou de cations, ou des deux de manière homogène.



Figure 3.5 - Profils de relaxation (a) RMN <sup>1</sup>H et de (b) RMN <sup>19</sup>F de [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] pur (points rouges) et des dispersions de nanoparticules oxydées en surface de Sn (points bleus) et de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (points noirs) dans [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] à 233 K.

Par ailleurs, nous avons réalisé des études similaires sur d'autres types de nanoparticules métalliques et oxydées en surface, issues du même type de synthèse dans [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] : cuivre, cobalt et nickel. Dans tous les cas nous avons obtenu des résultats comparables à ceux décrits précédemment, à savoir une modification des profils <sup>1</sup>H uniquement pour les nanoparticules métalliques.

Dans le cadre de ce travail d'élaboration de nanoparticules métalliques synthétisées en milieu liquide ionique, il est également important de comprendre le transport des molécules de solvant autour des nanoparticules. La relaxométrie RMN en balayant une large gamme de champ apparaît comme une méthode de choix pour ce type d'étude. Nous avons commencé une étude prospective dans ce sens en mesurant les profils de relaxation du <sup>1</sup>H et du <sup>19</sup>F dans les mêmes systèmes mais à l'état liquide. L'analyse est complexe car il faut construire les densités spectrales pour un système comportant à la fois des nanoparticules individualisées et des agrégats précédemment observés par Cryo-MET. Ce travail dépasse le cadre de cette thèse, mais constitue toutefois une perspective intéressante afin de sonder la façon dont les molécules de liquides ioniques diffusent et interagissent aux abords de la surface de nanoparticules métalliques.

### III.2 | Isolation des nanoparticules synthétisées en milieu liquide ionique

Une des problématiques majeures, liée à toute synthèse de nanoparticules utilisant des agents stabilisants (ligands, tensio-actifs, polymères, etc.), est la forte interaction de ces derniers avec la surface des particules, occasionnant la plupart du temps une réduction des performances attendues pour les applications visées *in fine* (catalyse, électronique, stockage électrochimique, etc.). En effet, ce phénomène de blocage ou d'« empoisonnement » de la surface des nanoparticules,<sup>7</sup> qui est désiré dans l'étape de synthèse car il permet de limiter la croissance des nanoparticules, est potentiellement néfaste au niveau de certaines applications.

Du fait de leur très faible pression de vapeur saturante, de leur caractère hydrophobe et de la multitude de combinaisons cation-anion possibles, il n'existe pas réellement de protocole type, effectif, pour l'isolation des matériaux synthétisés à l'aide ou directement en milieu liquide ionique. A cette fin, concevoir un protocole d'isolation efficient pour les nanoparticules synthétisées en milieu liquide ionique, et plus particulièrement dans le liquide ionique sélectionné comme milieu de synthèse, le [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], était un préalable incontournable.

Pour cela, dans cette partie, un bref état de l'art des stratégies usuelles pour l'isolation des matériaux synthétisés en milieu liquide ionique est présenté, suivi de celui de la mise en œuvre d'un protocole d'isolation pour le liquide ionique sélectionné, associé à des caractérisations qualitatives (XPS) et quantitatives (analyses thermogravimétriques – ATG), afin de rendre compte de son efficacité.

## **III.2.1** | Etat de l'art sur les méthodes de lavages des matériaux synthétisés en milieu liquide ionique

Dans la littérature, il n'y a que peu d'études qui relatent comment isoler efficacement les matériaux du liquide ionique. Généralement, dans le cas des liquides ioniques hydrophobes, les études se basent sur leur miscibilité avec d'autres solvants, notamment des solvants organiques, selon une échelle de polarité. En cela, la constante diélectrique ( $\epsilon_r$ ) est souvent utilisée comme mesure quantitative de cette polarité.<sup>8</sup>

D'après J. L. Anderson *et al.*<sup>9</sup> les liquides ioniques sont considérés comme des milieux modérément polaires, avec des polarités analogues, puisque les constantes diélectriques des liquides ioniques les plus usuels varient généralement entre 9 et 15, à 25 °C.<sup>10,11</sup> Ces liquides

Solvant organique	Constante diélectrique
	a 25 °C (Er)
Tetrahydrofurane	7,6 (12)
dichlorométhane	9,05 (13)
Isopropanol	17,9 (12)
Acétone	23,5 (13)
Éthanol	24,3 (13)
Méthanol	32,4 (13)
Acétonitrile	36,2 (13)
Diméthylsulfoxyde	46,7 (13)

ioniques devraient donc en théorie être miscibles avec les solvants organiques possédant une constante diélectrique moyenne à forte, tels que ceux répertoriés dans le **tableau 3.1**, ci-après.

Tableau 3.1 - Solvants organiques et constantesdiélectriques correspondantes à 25 °C.

Les méthodes de lavage rapportées dans de nombreuses études, afin d'isoler sous forme de poudre les matériaux synthétisés en milieu liquide ionique, font état de l'utilisation de ces solvants souvent suivie d'une ou plusieurs étapes de centrifugation afin de récupérer le solide.<sup>14–16</sup> Dans ces travaux, aucun contrôle particulier de l'atmosphère n'est clairement explicité, en dehors du groupe de C. Janiak, qui rapporte la synthèse de plusieurs types de nanoparticules en milieu liquide ionique, lavées selon la même procédure mais sous atmosphère contrôlée d'argon.<sup>17,18</sup>

Peu d'études se sont néanmoins attachées à identifier qualitativement et quantitativement après lavage les résidus présents à la surface des matériaux synthétisées dans le liquide ionique. Citons, à titre d'exemple, le groupe de A. Taubert,<sup>19</sup> qui a rapporté la synthèse de nanoparticules à base de titane dans plusieurs liquides ioniques de la famille des imidazolium. Il est observé, dans cette étude qu'en dépit d'un lavage intensif des nanoparticules à l'éthanol (suivi de centrifugations répétées et d'un séchage sous vide), une quantité non négligeable de liquide ionique caractérisée par les spectroscopies infrarouge (IR) et UV-Visible restait adsorbée. En effet, il est estimé que 80 % de la masse finale du solide récupéré correspond au liquide ionique ou à des fragments de liquide ionique.

De même le groupe de F. M. Kerton<sup>20</sup> a également signalé autour de nanoparticules de Pd la présence de liquide ionique résiduel de la famille des phosphonium. La quantité de liquide ionique résiduel est estimée à environ 10 % de la masse totale du solide récupéré (par ATG réalisée sous atmosphère d'azote), même après plusieurs lavages à l'acétone suivi de plusieurs étapes de centrifugation et d'une étape finale de séchage.

Une étude du groupe de B. M. Smarsly a décrit la synthèse puis l'isolation de nanobâtonnets de TiO<sub>2</sub> dans plusieurs liquides ioniques de la famille des imidazolium, des pyrrolidinium et des phosphonium.<sup>21</sup> Pour l'étape de lavage, plusieurs conditions ont été testées afin d'isoler de manière efficace les matériaux du liquide ionique. Pour cela, le groupe de B. M. Smarsly a varié à la fois les solvants utilisés (isopropanol, chloroforme, éthanol, eau), la température du solvant lors du lavage (à température ambiante, à 50 °C et à 80 °C), le mode de récupération du solide (centrifugation ou simple décantation), ainsi que le temps de solubilisation du liquide ionique résiduel est de 15 % en moyenne, et qu'elle passe à seulement 3% après 3 jours de lavages et centrifugations répétés avec de l'isopropanol (d'après des analyses en IR et ATG).

Ces résultats démontrent que l'isolation des matériaux synthétisés dans ces milieux semble être une étape complexe mais essentielle avant toute application en tant que matériaux de batterie (cela provient du fait qu'il soit la nécessaire afin évaluer les capacités des électrodes formulées à partir de ces nanoparticules constituant la matière active, de connaitre leur masse exacte introduite). De manière générale, cela nécessite l'emploi de solvants organiques polaires associé à plusieurs étapes de centrifugation (ou filtration dans le cas de particules non nanométriques).

# III.2.2 | Mise au point d'une méthode d'isolation des nanoparticules d'étain

## III.2.2 a | Effet du contrôle de l'atmosphère

Le choix du liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] pour la synthèse des nanoparticules d'étain et d'alliage étain-cuivre, a été décrit précédemment (**Chapitre II, Partie II.2.1 e**). Celui-ci possède une constante diélectrique estimée à environ 12, ce qui en fait un liquide ionique modérément polaire.<sup>10</sup> D'après les données recensées par le fournisseur (Solvionic®), ce liquide ionique serait miscible en toute proportion aux solvants organiques suivants : l'acétone, l'acétonitrile, le dichlorométhane, et le diméthylsulfoxyde (DMSO).

Le protocole expérimental d'isolation nommé A des nanoparticules d'étain est détaillé dans l'encadré ci-après.

#### Protocole d'isolation A

- La première étape de l'isolation consiste à centrifuger les nanoparticules dans le liquide ionique afin de les séparer de celui-ci (10000 RPM, 10 min).
- Quatre lavages à l'acétone (qualité HPLC, 99%, VWR®) sont réalisés à la suite, avec entre chaque lavage une séquence de centrifugation (6000 RPM, 5 min), précédée d'une agitation sous vortex pendant 1 minute (1,5 ml de solvant utilisé entre chaque lavage).
- Un dernier lavage à l'acétone est effectué, puis la solution contenant les nanoparticules est centrifugée (10000 RPM, 5 min).
- Le surnageant est enlevé et les nanoparticules sont séchées dans le cas de l'atmosphère non contrôlée, 24 heures sous vide, ou dans le cas de l'atmosphère contrôlée environ 30 minutes sous flux d'azote à température ambiante. Une poudre noire est alors obtenue.
- Les nanoparticules peuvent être dispersées à nouveau, et au besoin, dans le méthanol selon le protocole n° 2 utilisé pour les analyses en microscopie (comme décrit dans le chapitre II, partie II.1.2 d)

A cet égard, une comparaison de l'isolation des nanoparticules, en utilisant de l'acétone comme solvant de lavage après synthèse, a été menée dans un premier temps, soit sous atmosphère non contrôlée au contact de l'air ambiant, puis ensuite, sous atmosphère contrôlée d'azote.

Les analyses de MET réalisées sur les nanoparticules d'étain (voie chlorure) lavées selon le **protocole d'isolation A** décrit ci-avant, mettent en évidence que le lavage sous atmosphère non contrôlée n'est pas effectif (**Figure 3.6 a**). En effet, les nanoparticules semblent être prises au piège dans le liquide ionique présent en grande quantité à la surface de la grille de microscopie.

*A contrario*, le même protocole réalisé sous atmosphère contrôlée d'azote permet d'obtenir des nanoparticules isolées avec, de prime abord, peu de liquide ionique à leur surface (**Figure 3.6 b et c**). Ce résultat semble une fois de plus souligner l'aspect crucial du contrôle de l'atmosphère lors de l'utilisation de liquide ionique. A l'instar de la synthèse des nanoparticules, l'isolation de ces dernières doit également être effectuée sous atmosphère contrôlée, en raison de la forte hygroscopie des liquides ioniques.



**Figure 3.6 -** Images de MET de nanoparticules d'étain synthétisées dans le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] et lavées et isolées avec l'acétone sous atmosphère (a) non contrôlée, et (b) et (c) contrôlée sous flux d'azote, selon le protocole d'isolation A.

#### III.2.2 b | Effet de la nature du solvant utilisé

Comme décrit dans la partie précédente, l'atmosphère lors du lavage semble être un paramètre crucial afin d'isoler les particules du liquide ionique, c'est pourquoi l'ensemble des protocoles d'isolation décrits ci-après sont effectués sous atmosphère contrôlée d'azote. Par ailleurs, deux solvants ont été comparés afin de déterminer le solvant de lavage optimal. Dans un premier temps (i) l'acétone préalablement utilisé, possédant une constante diélectrique de 23,5 ; et ensuite (ii) l'ajout d'un solvant plus polaire, l'acétonitrile, possédant une constante diélectrique de 36,2.



*Figure 3.7 -* Analyses thermogravimétrique des nanoparticules d'étain synthétisées dans le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] lavées et isolées selon le protocole d'isolation A, sous atmosphère contrôlée.
Dans le cas de l'utilisation de l'acétone comme seul solvant de lavage selon le **protocole d'isolation A**, la quantité de liquide ionique résiduel est estimée à 11 % au regard de l'analyse ATG (**Figure 3.7**), réalisée sous flux d'azote, dans une gamme de température allant de 20 °C à 800 °C.

En outre, une fois les résidus quantifiés, les nanoparticules isolées ont été analysées par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS, en anglais). Les résidus présents à la surface des nanoparticules - après utilisation du **protocole d'isolation A** - sont à la fois anioniques et cationiques. En effet, d'après la **Figure 3.8**, deux voire trois pics du spectre peuvent être directement assignés au liquide ionique ; un pic intense à environ 285 eV correspondant au carbone C 1s, pouvant provenir essentiellement du cation [EMIm<sup>+</sup>] du liquide ionique, et un second pic, relativement intense, à environ 687 eV correspondant au fluor F 1s, pouvant provenir des groupements CF<sub>3</sub> de l'anion [TFSI<sup>-</sup>] de liquide ionique. Un dernier pic à environ 530 eV est assigné à de l'oxygène O 1s pouvant provenir à la fois de l'anion [TFSI<sup>-</sup>] du liquide ionique et/ou éventuellement d'une oxydation de la surface des nanoparticules d'étain.

Par ailleurs, on constate également la présence de plusieurs pics relatifs, d'une part, à de l'étain (au nombre de trois : Sn 4d à environ 25 eV, Sn 3d entre 484 et 502 eV, et Sn 3p entre 700 et 760 eV), et d'autre part, quatre autres pics pouvant être attribués aux sous-produits de la réaction générés lors de l'utilisation des sels d'étain chlorés et du réducteur (NaBH<sub>4</sub>) : Cl 2p (200 eV), Cl 2s (280 eV), Na 1s (1075 eV) et B 1s (193 eV).<sup>22</sup>



**Figure 3.8** - Spectre XPS des nanoparticules d'étain synthétisées dans le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI] et lavées et isolées selon le protocole d'isolation A, sous atmosphère contrôlée.

Afin d'améliorer le lavage des particules et de diminuer la quantité de liquide ionique résiduel, un autre protocole expérimental d'isolation des nanoparticules d'étain a été mis en œuvre. A cette fin, le choix s'est porté sur un solvant organique plus polaire que l'acétone, au regard des constantes diélectriques répertoriées dans le **tableau 3.1** : l'acétonitrile.

De plus, dans l'optique d'obtenir un lavage plus efficient, le nombre d'étapes de lavage a également été augmenté. Le protocole d'isolation nommé **B** est détaillé dans l'encadré ciaprès.

## **Protocole d'isolation B**

- La première étape de l'isolation consiste à centrifuger les nanoparticules dans le liquide ionique afin de les séparer de celui-ci (10000 RPM, 10 min).
- Sept lavages à l'acétonitrile (qualité HPLC, 99%, Sigma Aldrich®) sont réalisés à la suite, avec entre chaque lavage une séquence de centrifugation (6000 RPM, 5 min), précédée d'une agitation sous vortex pendant 1 minute (avec 1,5 ml de solvant utilisé entre chaque lavage).
- Trois lavages à l'acétone (qualité HPLC, 99%, VWR®) sont effectués, avec entre chaque lavage, une séquence de centrifugation (6000 RPM, 5 min), précédée d'une agitation sous vortex pendant 1 minute. Pour le dernier lavage, la solution contenant les nanoparticules est centrifugée à 10000 RPM, durant 5 minutes.
- Le surnageant est enlevé et les nanoparticules sont séchées environ 30 minutes sous flux d'azote à température ambiante. Une poudre noire est alors obtenue.
- Les nanoparticules peuvent être redispersées au besoin dans le méthanol selon le protocole n° 2 utilisé pour les analyses en microscopie (comme décrit dans le chapitre II, partie II.1.2 d)

Les analyses de MET réalisées sur les nanoparticules d'étain (voie chlorure) lavées selon ce **protocole d'isolation B** (**Figure 3.9, a et b**), montrent qu'*a priori* aucun résidu ne semble présent en quantité à la surface des nanoparticules.



**Figure 3.9** – (a) et (b) Images de MET de nanoparticules d'étain synthétisées dans le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI] lavées et isolées selon le protocole d'isolation B sous atmosphère contrôlée.

En outre, l'analyse par XPS de la surface des nanoparticules isolées et lavées selon le **protocole d'isolation B (Figure 3.10)** révèle que les résidus précédemment attribués au liquide ionique semblent être uniquement cationiques. En effet, aucun pic correspondant au fluor F 1s, pouvant provenir de l'anion [TFSI<sup>-</sup>], n'est présent (à 687 eV, **Fig. 3.8**). Seul un pic modérément intense à environ 285 eV est observé, précédemment attribué aux carbones du cation [EMIm<sup>+</sup>] du liquide ionique.



*Figure 3.10 - Spectre XPS des nanoparticules d'étain synthétisées dans le liquide ionique* [*EMIm*<sup>+</sup>][*TFSI*<sup>-</sup>] *lavées et isolées selon de protocole d'isolation B, sous atmosphère contrôlée.* 

De plus, de la même manière que pour l'isolation selon le **protocole A**, la présence de plusieurs pics relatifs à l'étain (trois pics : Sn 4d à 25 eV, Sn 3d entre 484 et 502 eV, et Sn 3p entre 700 et 760 eV) est à noter. Puis, quatre pics pouvant être attribués aux sous-produits de la réaction générés lors de l'utilisation des sels d'étain chlorés et du réducteur (NaBH<sub>4</sub>) : Cl 2p (200 eV), Cl 2s (280 eV), Na 1s (1075 eV) et B 1s (193 eV).<sup>22</sup>

Dans l'optique d'obtenir plus d'informations quant aux espèces chimiques issues du liquide ionique présentes à la surface des nanoparticules d'étain, le spectre XPS haute énergie de la région C 1s a été étudié (**Figure 3.11**). Celui-ci a été décomposé en quatre pics - correspondant à quatre environnements différents - précisément localisés à 285, 286,3, 288,6 et à 289,8 eV, et qui ont été attribués respectivement aux carbones dénommés C<sup>4</sup>, C<sup>3</sup>, C<sup>2</sup> et C<sup>1</sup> du cation [EMIm<sup>+</sup>] (**cf. insert Fig. 3.11**). En effet, d'après la littérature, le premier pic de plus basse énergie de liaison (285 eV) est attribué aux carbones aliphatiques (C<sup>4</sup>), alors que le second pic localisé à 286,3 eV, correspond aux deux atomes de carbone directement liés à un atome d'azote du cycle imidazolium, mais situés en dehors de ce cycle (C<sup>3</sup>).

Les troisième et quatrième pics localisés à 288,6 et 289,8 eV sont respectivement associés aux atomes de carbone cycliques liés aux atomes d'azote du cycle imidazolium (C<sup>2</sup>), et à l'atome de carbone cyclique relié à deux atomes d'azotes de cycle imidazolium (C<sup>1</sup>).<sup>23,24</sup> Néanmoins, la présence de carbones organiques de contamination de surface (de type C-C, C-O, C=O) est aussi à prendre en considération puisque le rapport expérimental de C<sup>1</sup>:C<sup>2</sup>:C<sup>3</sup>:C<sup>4</sup> est de 1:1:2:3, au lieu de 1:2:2:1 pour le cation [EMIm<sup>+</sup>].<sup>19,20</sup>

Par ailleurs, il est a noter que le pic référencé dans la littérature à 292 eV, attribué aux carbones des groupements CF<sub>3</sub> de l'anion [TFSI<sup>-</sup>] du liquide ionique n'est pas présent.<sup>24</sup> Ce résultat atteste qu'avec l'utilisation du **protocole d'isolation B**, seule la partie cationique correspond aux résidus du liquide ionique à la surface des nanoparticules. De plus, ce résultat corrobore également ceux obtenus par les analyses de relaxométrie RMN précédemment exposés (**Partie III.1.2**), démontrant que la première sphère de stabilisation correspond davantage au cation qu'à l'anion du liquide ionique.

Ces résultats semblent aussi en accord avec plusieurs études démontrant la forte interaction du cation du liquide ionique avec la surface des nanoparticules métalliques, lui conférant un rôle stabilisateur.<sup>25–27</sup> Cela souligne, à nouveau, soit une adsorption forte, soit une

liaison forte de type NHC (carbène N-hétérocyclique), présente entre le cation et la surface des nanoparticules d'étain.



**Figure 3.11 -** Spectre XPS haute énergie de la région C 1s des nanoparticules d'étain synthétisées dans le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI] lavées et isolées selon le protocole d'isolation B, sous atmosphère contrôlée et déconvolution. En insert : numérotation des carbones C<sup>n</sup> du cation [EMIm<sup>+</sup>].

Enfin, pour quantifier la proportion de ce résidu cationique présent à la surface des nanoparticules d'étain, une analyse thermogravimétrique couplée à une analyse thermique différentielle (ATG-ATD) a été réalisée afin de rendre compte des éventuels changements chimiques ou physiques de l'échantillon. Pour cela, nous avons - après isolation des nanoparticules (voie chlorure) selon le **protocole d'isolation B** - procédé à un ultime lavage avec une très faible quantité d'eau ultra pure (1 ml), afin d'éliminer les sous-produits réactionnels (NaCl, NaBH<sub>4</sub>), puis à un séchage sous flux d'azote à température ambiante.

D'après la **Figure 3.12** représentant cette analyse ATG-ATD réalisée sous atmosphère d'azote (entre 20 °C et 800 °C), on observe que le lavage est effectif, puisque de prime abord, aucune variation de la masse ou de la courbe thermique différentielle n'est visible. Néanmoins, en effectuant un agrandissement entre 99 et 102 % de masse (**insert Fig. 3.12**), on observe une légère augmentation de la masse s'accompagnant d'un pic endothermique, correspondant à la température de fusion de l'étain (232 °C), et une diminution de la masse, s'accompagnant d'un pic exothermique à 455 °C, correspondant à la température de décomposition du liquide ionique à pression atmosphérique (cf. tableau Chapitre II. Partie II.1.2 a). Il resterait donc moins d'1 % de liquide ionique à la surface des nanoparticules lavées selon **le protocole d'isolation B**.



**Figure 3.12 -** Analyses thermogravimétrique (courbe noire) et thermique différentielle (courbe bleue) des nanoparticules d'étain synthétisées dans [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], isolées et lavées selon le protocole d'isolation B, sous atmosphère contrôlée. En insert : agrandissement entre 99 % et 102 % en % massique.

Ce résultat montre qu'un lavage efficace a été mis en œuvre afin d'aboutir à des nanoparticules exemptes de liquide ionique, potentiellement néfaste aux performances électrochimiques du matériau utilisé comme électrode négative de batterie Li-ion.

Toutefois ce lavage (**protocole d'isolation B**) ne peut être appliqué de manière efficace qu'avec le liquide ionique utilisé [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], puisque plusieurs essais se sont avérés non concluants lorsqu'ils ont été réalisés avec d'autres liquides ioniques, qu'il s'agisse de [BMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] ou de [BMPy<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], bien que l'acétonitrile soit listé comme un solvant également miscible avec ces deux liquides ioniques.

De plus, ce protocole d'isolation suivi d'une étape de lavage à l'eau ultra-pure afin d'éliminer les sous-produits résiduels n'est pas sans conséquence sur la taille des particules obtenues, dans la mesure où une augmentation de la taille des particules est macroscopiquement observée, avec parfois la formation de nanoparticules de type cœur-coquille.

C'est pourquoi dans la partie ci-après, nous nous sommes attachés à caractériser finement la morphologie, la structure locale, et la composition des nanoparticules après isolation du liquide ionique.

# III.3 | Caractérisations des nanoparticules de Sn et de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> après isolation

Dans cette partie, la morphologie, la taille et la cristallinité des nanoparticules d'étain et d'alliage étain-cuivre ( $Cu_6Sn_5$ ) après isolation sont analysées dans un premier temps, par MET et par microscopie électronique à haute résolution (HRTEM, en anglais). Et dans le cas de nanoparticules de  $Cu_6Sn_5$  à l'aide d'une cartographie chimique.

Dans un second temps, la composition chimique des phases cristallines obtenues est étudiée par DRX haute énergie (HEDRX), et la composition de surface par XPS.

Enfin une étude de spectroscopie Mössbauer, suivie d'une analyse de la fonction de distribution de paires (PDF), est menée afin de rendre compte à la fois de la proportion exacte des phases existantes, et d'étudier la structure locale des nanoparticules générées.

### III.3.1 | Nanoparticules d'étain

### III.3.1 a | Microscopies électronique à haute résolution

Après l'isolation des nanoparticules selon le **protocole d'isolation B** (présenté dans la partie ci-avant), les nanoparticules obtenues selon la voie chlorure, analysées par MET (**Figure 3.13, a et b**) sont de forme sphérique et possèdent un diamètre moyen d'environ 11 nm et une polydispersité ( $\sigma$ ) de 29 %, d'après leur histogramme de distribution en taille (**Fig. 3.13, d**). Par comparaison avec la taille des nanoparticules équivalentes, obtenues avant isolation (**Chapitre II, Partie II.2.1 c**), on observe une nette augmentation de la taille, puisqu'elle passe de 7 nm à 11 nm (soit environ 58 %). Aucun changement n'est observé quant à la polydispersité.

L'analyse haute résolution, HRTEM (**Fig. 3.13, c**) montre distinctement que les nanoparticules après isolation sont de type cœur-coquille, avec un cœur monocristallin, correspondant à l'étain  $\beta$  (distance inter-réticulaire caractéristique du plan (002),  $d_{002} = 0,29$  nm) et une coquille amorphe eu égard à l'absence de plans interatomiques visibles.

Ce résultat semble suggérer, *a priori*, une possible oxydation de la surface des nanoparticules consécutive à l'isolation du liquide ionique. L'étain n'étant pas un métal noble, il s'avère très réactif vis-à-vis de l'oxydation.<sup>28–30</sup>



**Figure 3.13 -** Images (a) et (b) de MET, (c) de HRTEM, et (d) histogramme de distribution en taille des nanoparticules d'étain synthétisées dans le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] et lavées et isolées selon le protocole d'isolation B, sous atmosphère contrôlée.

Pour conforter cette hypothèse, des analyses de HEDRX et une analyse de XPS ont été menées afin de rendre compte de l'état d'oxydation à la surface des nanoparticules d'étain, avant d'entreprendre des analyses plus quantitatives.

# III.3.1 b | Analyses HEDRX et XPS

# HEDRX

Les rayons X haute énergie sont des rayons X très durs avec des énergies allant de 80 à 1000 keV, soit un ordre de grandeur plus élevé que les rayons X conventionnels (environ 8 keV) utilisés en DRX. L'utilisation de telles énergies pour les rayons X est avantageuse, car cela permet, entre autre, une pénétration élevée dans les matériaux, ainsi qu'une polarisation relativement négligeable.

Dans notre cas, l'utilisation des rayons X haute énergie tant pour des analyses PDF (décrites ci-après, **partie III.3.1 d**) que pour la diffraction des rayons X haute énergie (HEDRX) est utile, car une résolution très élevée est obtenue (grâce au faible bruit de fond). Ceci est particulièrement intéressant lors de l'étude de matériaux nanométriques car l'intensité des pics de diffraction dépend de la cristallinité de la phase. L'absence de bruit de fond significatif et la

haute résolution (en  $2\theta$ ) permettent de voir même des pics de très faible intensité, qui seraient normalement occultés par un bruit de fond conséquent lors d'une expérience conventionnelle de DRX.

Les diffractogrammes des rayons X à haute énergie ont été enregistrés au synchrotron de l'Advanced Photon Source (Argonne National Laboratory), sur la ligne 11-ID-B. Pour cela, les échantillons sous forme de poudre (nanoparticules d'étain isolées selon le **protocole d'isolation B**) ont été placés dans des capillaires en Kapton (Cole-Parmer®, 0,0485 cm de diamètre), eux même scellés en utilisant de la colle époxy, dans une boite à gants sous atmosphère d'argon.

Les mesures de HEDRX ont été enregistrées simultanément avec les mesures de PDF à partir des données de la diffusion totale enregistrées à 86,7 keV, soit une longueur d'onde  $\lambda = 0,1430$  Å, mais avec une distance entre l'échantillon et le détecteur (Perkin Elmer®), optimisée pour la résolution 20, d'environ 945 mm. Les données de diffusion totale I(Q) ont été obtenues en utilisant le logiciel FIT2D®. Ainsi, les données de l'intensité I(Q) présentée dans l'espace Q, peuvent ainsi être converties en données classiques I(20) de DRX (Cu K $\alpha$ ) à partir de la relation suivante :

Eq. 3.1 
$$Q = \frac{4\pi \sin \theta}{\lambda} \quad d'où \quad 2\theta = 2 \arcsin \frac{Q*0.15418}{4\pi}$$

La Figure 3.14 regroupe les diffractogrammes des rayons X à haute énergie des nanoparticules d'étain (voie chlorure) isolées et lavées selon le protocole d'isolation B (Fig. 3.14, b). On observe tout comme sur le DRX conventionnel (Chapitre II, partie II.2.2 b) deux phases cristallines bien distinctes : l'une présente les pics de diffraction caractéristiques de la structure cristalline de l'étain métallique  $\beta$ -Sn, de structure tétragonale et de groupe d'espace I4<sub>1</sub>/*amd* (ICSD # 40037), et l'autre présente les pics de diffraction caractéristiques de la structure cristalline du NaCl, de structure cubique et de groupe d'espace F*m*-3*m* (ICSD # 165592). Seul un lavage à l'eau ultra pure (1 ml) permet d'éliminer le NaCl résiduel, puisque seule la phase de l'étain métallique  $\beta$ -Sn restante est caractérisée sur diffractogramme des rayons X après lavage à l'eau (Fig. 3.14, a).

Aucune autre phase n'est identifiée à partir de cette technique, qui ne sonde que le cœur monocristallin observé par HRTEM. C'est pourquoi une analyse de la surface des nanoparticules est réalisée afin de rendre compte des différents états d'oxydation.

### • <u>XPS</u>

Le spectre XPS haute énergie de la région Sn 3d a été étudié (**Fig. 3.14, c**). Celui-ci est composé d'un doublet parfaitement défini et caractéristique. En effet, le couplage spin orbite sur le niveau Sn 3d permet de séparer deux niveaux différents : le  $3d_{3/2}$  et le  $3d_{5/2}$ . La déconvolution du spectre de niveau Sn  $3d_{5/2}$  présente trois composantes distinctes à : 484,6 eV, 486,5 eV et 488,6 eV. La première composante est attribuée à de l'étain métallique (Sn<sup>0</sup>), la seconde et la troisième traduisent la présence d'un oxyde d'étain II, et d'un oxyde d'étain IV (de type SnO et SnO<sub>2</sub>) respectivement.<sup>31,32</sup>

Ce résultat atteste clairement la présence d'une couche d'oxyde externe, avec différents états d'oxydation de l'étain. Étant donnée la faible profondeur d'analyse en XPS ( $\approx 5$  nm), il semblerait que la couche d'oxyde soit fine puisque le cœur métallique d'étain des nanoparticules observées par HRTEM est également détecté par cette analyse.



**Figure 3.14** – DRX haute énergie des nanoparticules d'étain synthétisées dans le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI],(a) isolées et lavées avec le protocole d'isolation B, (b) et avec le protocole d'isolation B suivi d'un lavage final à l'eau. (c) Spectre XPS de Sn 3d des nanoparticules synthétisées dans le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI] isolées et lavées avec le protocole d'isolation B, et déconvolution.

### III.3.1 c | Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer est une technique d'étude nucléaire basée sur l'émission et l'absorption d'un rayonnement gamma ( $\gamma$ ) par des noyaux, sans effet de recul. Cette technique est d'autant plus intéressante dans le cadre de cette étude, puisqu'elle permet d'extraire des informations à la fois sur l'état d'oxydation, l'environnement local d'un solide – qu'il soit cristallin ou amorphe – et elle permet également d'obtenir la proportion relative des phases présentes. Cette technique est particulièrement sensible pour les solides contenant de l'étain.<sup>33</sup> Une description de la technique est présentée en **annexe A4**. Cette étude a été menée en collaboration avec Mathieu Duttine et Alain Wattiaux de l'ICMCB de Bordeaux.

Les spectres Mössbauer des nanoparticules d'étain (voie chlorure) ont d'abord été enregistrés après isolation selon **le protocole B** (**Figure 3.15, a et b**), puis après le lavage final avec de l'eau ultra pure (**Figure 3.17, a et b**), de façon à évaluer une potentielle évolution des proportions des différentes phases présentes.

A température ambiante (293 K), le spectre Mössbauer <sup>119</sup>Sn des nanoparticules d'étain après isolation selon **le protocole B** (**Figure 3.15, a**), peut être décrit comme la somme de trois signaux distincts, correspondant à trois doublets quadrupolaires dont les paramètres hyperfins sont caractéristiques de l'étain métallique ( $\delta = 2,58 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $\Delta = 0 \text{ mm.s}^{-1}$ ), de l'oxyde d'étain IV ( $\delta \cong 0 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $\Delta = 0,5$ -0,6 mm.s<sup>-1</sup>) et de l'oxyde d'étain II ( $\delta = 2,91 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $\Delta = 1,8 \text{ mm.s}^{-1}$ ). Ce premier résultat est en adéquation avec l'analyse XPS précédemment décrite, puisque les deux phases oxydées de l'étain, en plus de l'étain métallique, avaient été détectées.

La proportion relative à température ambiante, de ces trois signaux est de 45 : 15 : 40 (Sn : SnO : SnO<sub>2</sub>) d'après le **tableau 3.2** répertoriant les paramètres Mössbauer hyperfins affinés et mesurés à 293 K.

A la température de l'hélium liquide (4,2 K), le spectre est significativement différent de celui enregistré à température ambiante (**Fig. 3.15, b**). Les proportions relatives des trois signaux ont clairement évolué, indiquant que les facteurs de Lamb-Mössbauer (*f*) sont différents pour ces trois signaux et que chacun peut bien être associé à une phase différente. La proportion relative déterminée à partir du spectre enregistré à 4,2 K correspond plus précisément aux proportions réelles de ces trois phases dans le matériau. Elle est respectivement de 75 : 10 : 15 pour Sn : SnO : SnO<sub>2</sub>, d'après le **tableau 3.2** répertoriant les paramètres Mössbauer hyperfins affinés et mesurés à 4,2 K. Par ailleurs, il est à noter que le déplacement des signaux vers les hautes vitesses observé à 4,2 K est dû à l'effet Doppler du second ordre. Quant à l'élargissement du signal de l'étain métallique,  $\Gamma(293 \text{ K}) = 0,87 \text{ mm.s}^{-1}$  à  $\Gamma(4,2 \text{ K}) = 1,14 \text{ mm.s}^{-1}$ , il semble lié à un effet de taille des particules.



**Figure 3.15 -** Spectres Mössbauer enregistrés (a) à 293 K, et (b) à 4,2 K, des nanoparticules d'étain synthétisées dans le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], après isolation selon le protocole B,

Température			δ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	Γ (mm.s <sup>-1</sup> )	Aire (%)
293 K	Sn	Sn <sup>0</sup>	2,577(3)	0(-)	0,87(1)	45(2)
	SnO	$\mathbf{Sn}^{\mathrm{II}}$	2,911(5)	1,77(3)	0,97(4)	15(2)
	$SnO_2$	Sn <sup>IV</sup>	0,002(2)	0,56(1)	0,88(2)	40(2)
4,2 K	Sn	Sn <sup>0</sup>	2,612(2)	0(-)	1,14(1)	75(1)
	SnO	$\mathbf{Sn}^{\mathrm{II}}$	3,017(2)	1,78(3)	0,87(5)	10(1)
	$SnO_2$	$\mathbf{Sn}^{\mathrm{IV}}$	0,014(6)	0,52(2)	0,78(2)	15(1)

\*  $\delta$  : déplacement isomérique ;  $\Delta$  : éclatement quadrupolaire ;  $\Gamma$  : largeur de raie à mi-hauteur

# Tableau 3.2 - Paramètres Mössbauer hyperfins affinés et mesurés à 293 K et à 4,2 K, des nanoparticules d'étain synthétisées dans le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], après isolation selon le protocole B.

En outre, une étude en fonction de la température a préalablement été réalisée afin de déterminer la température de Debye ( $\Theta_D$ ) et par conséquent, le facteur Lamb-Mössbauer (f) de

chacune des phases détectées. Cela a permis l'affinement des paramètres Mössbauer hyperfins répertoriés dans le **tableau 3.2**, ci-avant.

L'aire spectrale A est déterminée à différentes températures entre 4,2 et 293 K, sa variation logarithmique en fonction de la température permet la détermination de la température de Debye ( $\Theta_D$ ), par l'ajustement de la variation de l'aire d'absorption à l'aide de l'équation 2 pour T >  $\Theta_D/2$  :

Eq. 3.2 
$$\frac{d(\ln A)}{dT} = \frac{d(\ln f)}{dT} = \frac{-6E_R}{k\Theta_D^2}$$

Avec  $E_R = 2,57 \times 10^{-3} \text{ eV}$ , l'énergie de recul des rayons  $\gamma$  pour <sup>119</sup>Sn, et *k* la constante de Boltzmann.

La **Figure 3.16** montre la variation logarithmique de l'aire spectrale avec la température dans le cas des nanoparticules d'étain synthétisées dans [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] isolées selon **le protocole B,** pour les phases  $\beta$ -Sn, SnO et SnO<sub>2</sub>. Les lignes en pointillé représentent les ajustements linéaires des données expérimentales par l'équation 2, pour T > 100 K avec  $\Theta_D(1) = 171$  K,  $\Theta_D(2) = 179$  K et  $\Theta_D(3) = 242$  K. Les facteurs Lamb-Mössbauer de chaque phase, déterminés à partir de cette méthode à 293 K sont répertoriés dans le **tableau 3.3**, ci- après.



**Figure 3.16** - Variations du logarithme de l'aire normalisée  $(A/A_i)$  des pics Mössbauer déconvolués attribués aux phases (1)  $\beta$ -Sn, (2) SnO et (3) SnO<sub>2</sub>, pour les nanoparticules d'étain synthétisées dans [EMIm<sup>+</sup>] [TFSI<sup>-</sup>] isolées selon le protocole B en fonction de la température.

Signal	Attribution	$\Theta_D(\mathbf{K})$	<i>f</i> à 293 K
(1)	β-Sn	171(2)	0,17
(2)	SnO	179(3)	0,20
(3)	SnO <sub>2</sub>	242(3)	0,41

**Tableau 3.3 -** Température de Debye ( $\mathcal{O}_D$ ) et facteur de Lamb-Mössbauer (f) extraits del'analyse des spectres Mössbauer enregistrés de 293 K à 4,2 K, pour les nanoparticulesd'étain synthétisées dans [EMIm<sup>+</sup>][TFSI] isolées selon le protocole B.

Les paramètres Mössbauer hyperfins affinés à 4,2 K et les températures de Debye estimées sont donc bien compatibles avec, d'une part, une phase cristalline de  $\beta$ -Sn ( $\Theta_D \approx 170$  K) pour le doublet quadrupolaire correspondant à Sn<sup>0</sup> à  $\delta = 2,61$  mm.s<sup>-1</sup>, avec une faible valeur d'éclatement quadrupolaire .<sup>33,34</sup>

D'autre part ils correspondent à une phase amorphe de SnO ( $\Theta_D \approx 180$  K) pour le doublet quadrupolaire correspondant à Sn<sup>II</sup> à  $\delta = 3,02$  mm.s<sup>-1</sup>, avec une valeur élevée d'éclatement quadrupolaire ( $\Delta \approx 1,8$  mm.s<sup>-1</sup>).<sup>35</sup> Et enfin, on peut les attribuer à une phase amorphe de SnO<sub>2</sub> ( $\Theta_D \approx 240$  K), pour le doublet quadrupolaire de Sn<sup>IV</sup> caractérisé par une valeur de déplacement isomérique proche de zéro ( $\delta = 0,014$  mm.s<sup>-1</sup>).<sup>34,36</sup>

Afin de mesurer une potentielle évolution de la proportion des phases présentes après le lavage final avec de l'eau, et en amont de leur utilisation comme matériaux constitutifs d'une électrode, la constitution des nanoparticules a été caractérisée par spectroscopie Mössbauer, après leur lavage à l'eau.

A température ambiante (293 K), le spectre Mössbauer de l'échantillon lavé selon **le protocole d'isolation B**, suivi d'un lavage à l'eau est présenté **Figure 3.17 a**. Il peut également être décrit comme la somme de trois signaux distincts, en fait trois doublets quadrupolaires dont les paramètres hyperfins sont caractéristiques de l'étain métallique ( $\delta = 2,59$  mm.s<sup>-1</sup> et  $\Delta < 0,4$  mm.s<sup>-1</sup>), de l'oxyde d'étain II ( $\delta = 2,92$  mm.s<sup>-1</sup> et  $\Delta = 1,9$  mm.s<sup>-1</sup>) et de l'oxyde d'étain IV ( $\delta \approx 0$  mm.s<sup>-1</sup> et  $\Delta = 0,5-0,7$  mm.s<sup>-1</sup>).

La proportion relative de ces trois signaux à température ambiante est de 31 : 13 : 56 (Sn : SnO : SnO<sub>2</sub>), est reprise dans le **tableau 3.4** qui répertorie également les paramètres Mössbauer hyperfins affinés et mesurés à 293 K.

Afin d'obtenir plus précisément la proportion réelle de ces trois phases dans le matériau, une analyse a été effectuée à 4,2 K (les facteurs de Lamb-Mössbauer *f* étant proches de 1), dont le spectre est représenté **Figure 3.17, b**. La proportion relative pour les trois phases, déterminée à partir de l'affinement du spectre est de 39 : 17 : 44 pour Sn : SnO : SnO<sub>2</sub>, respectivement, est reprise dans le **tableau 3.4** qui répertorie également les paramètres Mössbauer hyperfins affinés et mesurés à 4,2 K.

Il est à noter qu'une expérience similaire a été réalisée sur le même échantillon (lavé à l'eau), après six semaines d'exposition à l'atmosphère ambiante. Aucune augmentation significative des phases d'oxydes au détriment de la phase d'étain métallique n'a été observée. La déconvolution des spectres a donné une proportion relative des trois phases quasiment similaire.<sup>37</sup>

Ces résultats suggèrent que l'oxydation majeure se produit lorsque les nanoparticules sont au contact avec l'eau au cours de l'ultime étape de lavage, et soulignent qu'une fois la morphologie de type cœur-coquille formée, elle est stable même après une longue exposition à l'atmosphère ambiante.



**Figure 3.17** – Spectres Mössbauer des nanoparticules d'étain synthétisées dans le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], après isolation selon le protocole B et lavage à l'eau, enregistrés (a) à 293 K, et (b) à 4,2 K, b).

Température			δ (mm.s <sup>-1</sup> )	Δ (mm.s <sup>-1</sup> )	Γ (mm.s <sup>-1</sup> )	Aire (%)
293 K	Sn	$\mathbf{Sn}^0$	2,593(8)	0,26(5)	0,95(5)	31(2)
	SnO	$\mathbf{Sn}^{\mathrm{II}}$	2,925(5)	1.89(5)	1,00(4)	13(2)
	$SnO_2$	Sn <sup>IV</sup>	0,026(6)	0,65(1)	0,93(2)	56(2)
	G	<b>a</b> 0			0.05(2)	
4,2 K	Sn	Sno	2,625(3)	0,37(2)	0,95(3)	39(2)
	SnO	Sn <sup>II</sup>	2,955(8)	1,90(3)	0,95(3)	17(2)
	$SnO_2$	$\mathbf{Sn}^{\mathrm{IV}}$	0,066(2)	0,67(1)	0,90(2)	44(2)

\*  $\delta$  : déplacement isomérique ;  $\Delta$  : éclatement quadrupolaire ;  $\Gamma$  : largeur de raie à mi-hauteur

Tableau 3.4 – Paramètres Mössbauer hyperfins mesurés à 293 K et à 4,2 K, des nanoparticules d'étain synthétisées dans le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], après isolation selon le protocole B et lavage à l'eau.

Au terme de cette étude, il semble que les nanoparticules isolées du liquide ionique présentent un cœur d'étain métallique cristallin, et une double écorce amorphe, de SnO puis de  $SnO_2$  (du cœur vers la surface). Ceci est en adéquation avec les résultats observés lors des précédentes analyses de HRTEM et d'XPS.

Cela confirme que les nanoparticules nues obtenues sont très réactives vis-à-vis de l'oxydation de surface (au vu de leur taille), puisque même si l'isolation est opérée sous atmosphère contrôlée d'azote une couche externe d'oxydes se forme (et représente 25 %), et se développer d'autant plus que les nanoparticules sont mises en contact avec de l'eau (puisque dans ce cas, la couche d'oxydes représente 60 % de leur composition).

Cette oxydation n'est absolument pas décelée par l'utilisation de techniques de diffraction des rayons X classiquement utilisées (puisque les phases oxydées sont amorphes). Cette information sur l'oxydation de la surface des nanoparticules avec l'eau est d'autant plus importante que l'objectif consistant à obtenir des nanoparticules totalement métalliques est confrontée à la réalité de l'utilisation de liant polymère aqueux, lors de la formulation d'électrode pour les matériaux comme l'étain.<sup>38,39</sup>

 $\label{eq:entropy} Enfin, \ la \ composition \ des \ nanoparticules \ de \ type \ cœur-coquille \ Sn/SnO_x \ une \ fois formées, est stable à l'exposition sous atmosphère ambiante.$ 

#### III.3.1 d | Analyses de la PDF

La fonction de distribution de paires (PDF, en anglais), notée G(r), est une fonction spatiale réelle, exprimant la probabilité de trouver des paires d'atomes, séparés par une distance *r* dans un matériau. Ainsi, elle est souvent comparée à un histogramme de toutes les distances interatomiques dans un matériau. C'est une technique puissante capable de sonder sur une grande gamme d'échelles, à la fois la structure locale (domaine de distance *r* court) et intermédiaire (domaine de distance *r* long), contrairement à la diffusion de Bragg, qui ne donne que des informations sur la structure moyenne (utilisée en DRX).<sup>40</sup>

L'analyse PDF permet de mettre en lumière la structure des matériaux amorphes (tels que les verres et même les liquides), des matériaux cristallins hautement désordonnés (tels que les nanomatériaux), ou encore des matériaux possédant un ordre partiel difficilement détectables par DRX conventionnelle (comme montré précédemment par HEDRX).

En effet, ces matériaux désordonnés donnent en général lieu à un signal de diffusion diffuse localisé en dehors des pics de Bragg. Or, la PDF résulte de la transformée de Fourier de l'ensemble du diagramme de diffusion totale, elle contient alors l'ensemble de l'information sur les signaux relatifs à l'ordre cristallin ou amorphe.<sup>40–42</sup> Une description de la technique est présentée en **annexe A4**.

Comme précédemment évoqué (**partie III.3.1 b**), les mesures de PDF ont été enregistrées simultanément avec les mesures de HEDRX à partir des données de la diffusion totale enregistrées à 86,7 keV, soit à une longueur d'onde  $\lambda = 0,1430$  Å, mais avec une distance entre l'échantillon et le détecteur d'environ 245 mm, utilisée cette fois-ci pour obtenir une gamme de Q élevée. Les données de diffusion totale I(Q) ont été obtenues en utilisant le logiciel FIT2D®.

Plusieurs optimisations et corrections ont été appliquées aux données de diffusion totale pour obtenir des PDF de bonne qualité. Pour cela, on procède à l'élimination de toutes les contributions incohérentes, tels que la diffusion Compton ou les signaux provenant de l'environnement propre de l'échantillon (capillaire et diffusion de l'air). Les données de la PDF expérimentale sont extraites à l'aide du logiciel PDFgetX2®.<sup>43</sup>

La technique usuellement décrite pour obtenir des informations structurales à partir de la PDF consiste à réaliser un affinement de la PDF expérimentale à partir d'un modèle structural - issu de la base de données ICSD<sup>44</sup> - dont on optimise les paramètres par la méthode des moindres carrés (« Rietveld dans l'espace direct »).<sup>40</sup> Les affinements des données expérimentales de la PDF ont été effectués à l'aide du logiciel PDFgui®.<sup>45</sup> Les paramètres affinés sont les paramètres instrumentaux, les paramètres de réseau, les positions atomiques et le facteur d'échelle. La longueur de cohérence a été affinée à l'aide du paramètre de taille de particule sphérique.

En outre, la qualité de l'affinement est définie par le facteur noté  $R_w$ , qui correspond à la différence entre les données expérimentales de la PDF et les données calculées de la PDF (issues des modèles structuraux), représentée également sous forme de courbe résiduelle. Le facteur  $R_w$  est la valeur R pondéré pour les points de données *i*, dont la formule est :

Eq. 3.3 
$$R_{w} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{N} w(r_{i}) [G_{exp}(r_{i}) - G_{calc}(r_{i})]^{2}}{\sum_{i=1}^{N} w(r_{i}) G_{exp}^{2}(r_{i})}}$$

Avec  $G_{exp}$  la PDF expérimentale, et  $G_{calc}$  la PDF calculée (après affinement),  $w(r_i)$  représente la pondération correspondant à chaque point de données. Plus petit sera le facteur  $R_w$ , meilleur sera l'affinement.

Cette étude a été conduite afin de définir la structure des nanoparticules d'étain (voie chlorure), lavées puis isolées selon **le protocole d'isolation B**, avant d'être lavées à l'eau. Ce matériau contient une teneur importante en oxydes amorphes (SnO et SnO<sub>2</sub>), précédemment quantifiés par la spectroscopie Mössbauer.

A cette fin, la démarche suivie afin de réaliser l'affinement de la PDF expérimentale consiste à procéder comme suit :

(i) Les données PDF ont été affinées dans un premier temps sur un domaine de distance r correspondant à un ordre structural intermédiaire à long, où le signal amorphe est absent et celui cristallin prédominant, soit sur un domaine de distance r compris entre 8 et 35 Å. Ainsi, en utilisant une seule phase cristalline  $\beta$ -Sn comme modèle (ICSD # 40037), un très bon affinement des données est obtenu avec un facteur  $R_{w1}$  de 6,5 % (**Figure 3.18, a**).



Figure 3.18 - PDF expérimentale (courbe bleue) et calculée (courbe rose) obtenues à partir des données de diffusion des rayons X à haute énergie pour les nanoparticules d'étain synthétisées dans [EMIm<sup>+</sup>][TFSI], isolées selon le protocole B + lavage à l'eau, entre 1 and 35 Å à partir des données calculées (a) de la phase de Sn, et (b) des phases de Sn + SnO + SnO<sub>2</sub>. La courbe résiduelle correspond à la différence entre les données expérimentales et calculées (courbe verte).

(ii) L'affinement a ensuite été effectué sur un domaine de distance *r* plus étendu, compris entre 1 et 35 Å, c'est-à-dire en incluant à la fois l'ordre local et l'ordre structural intermédiaire à long, ce qui a entrainé une augmentation du facteur  $R_{w2}$  à une valeur de 10,7 %. La courbe résiduelle indique clairement de plusieurs pics, correspondant à des phases avec des corrélations limitées à 10 Å, c'est- à- dire sans ordre à longue distance,<sup>46</sup> donc la présence de composés amorphe(s) (autre(s) que l'étain pur). L'insert de la **Figure 3.18 a**, représentant la courbe résiduelle à ces faibles valeurs de distance *r* (1-8 Å), reflète distinctement la contribution de phases supplémentaires avec la présence de plusieurs pics. On observe, en plus des pics correspondant aux longueurs des liaisons  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -O, et  $\text{Sn}^{\text{IV}}$ -Sn<sup>IV</sup>, et d'autre part des pics correspondant soit à une phase  $\text{SnO}_2$  (ICSD # 9163), et aux longueurs des liaisons  $\text{Sn}^{\text{II}}$ -G,  $\text{Sn}^{\text{II}}$ , soit à une phase SnO (ICSD # 15516). Ceci est en adéquation avec les résultats précédemment obtenus par XPS et par spectroscopie Mössbauer.

(iii) Enfin, un affinement « triphasé » c'est-à-dire prenant en compte trois phases, a été effectué (**Figure 3.18, b**), sur un domaine de distance *r* compris entre 1 et 35 Å, en utilisant à la fois les phases de Sn, SnO et SnO<sub>2</sub> (ICSD # 40037, # 15516 et # 9163, respectivement) en tant que modèles structurels pour la PDF calculée. La qualité de l'affinement a été clairement améliorée puisqu'une valeur de facteur  $R_{w3}$  de 7,2 % est atteinte sur cette gamme de *r*, comparativement aux 10,7 % obtenus pour  $R_{w2}$  pour la phase d'étain pur. Par ailleurs, l'obtention d'un bon affinement a été atteint avec un paramètre optimisé de taille de particule sphérique de 9 Å pour les phases SnO et SnO<sub>2</sub>, confirmant leur nature amorphe. Ces résultats sont en accord avec les données de Mössbauer et XPS précédemment obtenus, selon lesquelles la coquille des nanoparticules synthétisées serait constituée de phases SnO et SnO<sub>2</sub>.

Par ailleurs, il est possible avec cette technique d'obtenir une information quantitative sur la composition lorsque plusieurs phases sont présentes, via l'affinement des facteurs d'échelle.<sup>47</sup> Dans notre cas, l'analyse quantitative donne une proportion en phase atomique de  $43 \pm 4\%$  pour Sn,  $4 \pm 3\%$  pour SnO et  $53 \pm 5\%$  pour SnO<sub>2</sub>. On obtient donc, globalement, une proportion comparable à celle déterminée par Mössbauer, par ces analyses de la PDF. En effet, les pourcentages de l'étain et des phases oxydées amorphes (SnO<sub>x</sub> = SnO + SnO<sub>2</sub>), sont selon la technique d'analyse utilisée (Mössbauer *vs.* la PDF, respectivement), de 39 % contre 43 % pour l'étain Sn, et de 61 % contre 57 % pour les phases d'oxydes (SnO<sub>x</sub>). Cependant, le pourcentage relatif des phases SnO et SnO<sub>2</sub> est différent entre ces deux méthodes. Cela s'explique par le fait que l'amplitude de G(*r*) dépend du nombre de masse atomique. Autrement dit la contribution à la PDF de certains pics correspondant aux longueurs des liaisons O-O ne sont pas détectables par rapport aux contributions des liaisons Sn-Sn ou Sn-O puisque  $A_{(Sn)} = 119$  u. et  $A_{(O)} = 16$  u.

A partir de cet affinement de la PDF « triphasée », on peut également obtenir les données des paramètres structuraux affinés, et les comparer à ceux issus de la base de données ICSD (utilisés comme modèles). Les résultats obtenus pour la phase cristalline d'étain nanométrique sont regroupés dans le **tableau 3.5** ci-après, et se rapportent aux paramètres (a, b, c) et au volume de la maille.

	Sn ICSD # 40037	Sn PDF
a / Å	5,831	5,844(2) <sup>+</sup>
b / Å	5,831	5,844(2)*
c/Å	3,182	3,189(2) <sup>†</sup>
$V/Å^3$	108,19	108,90 *

Tableau 3.5 - Paramètres structuraux pour Sn déterminés àpartir de la base de données ICSD et par l'affinement de laPDF.

Ainsi, on observe une légère augmentation des paramètres et du volume de la de maille. Cela signifie que la distance Sn-Sn se dilate, ce qui est couramment observé avec la diminution de la taille des particules.

En conclusion de cette partie, il est possible d'affirmer que les nanoparticules d'étain (« voie chlorure ») présentent une morphologie de type cœur-coquille, avec un cœur monocristallin correspondant à de l'étain  $\beta$ , et une coquille amorphe correspondant à un mélange d'oxydes d'étain (SnO<sub>x</sub>) de degrés d'oxydation II et IV. La proportion des phases oxydées est supérieure à celle de l'étain métallique, avec un rapport d'environ 40/60 (Sn/SnO<sub>x</sub>) pour les nanoparticules désormais dénommées Sn@SnO<sub>x</sub>, une fois entièrement isolées du liquide ionique. La proportion des différentes phases à nettement évolué au cours du processus d'isolation puisqu'avant contact avec de l'eau, le rapport Sn/SnO<sub>x</sub> est d'environ 75/25, attestant leur haute sensibilité à l'oxydation au contact de l'eau. Néanmoins, une fois formées, la couche d'oxyde reste stable sur une longue durée au contact de l'air ambiant (six semaines sur

paillasse). De plus, elles ont une taille supérieure une fois isolées du liquide ionique ( $\approx 11$  nm), que lorsqu'elles sont encore en son sein ( $\approx 7$  nm).

# III.3.2 | Nanoparticules étain-cuivre – Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>

Dans cette partie, la morphologie, la composition et la structure des nanoparticules d'alliage après isolation du liquide ionique sont étudiées.

### III.3.2 a | Microscopies électronique à haute résolution

De la même manière que les nanoparticules d'étain, les nanoparticules d'alliage étaincuivre, Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, sont lavées selon le **protocole d'isolation B**. Les nanoparticules obtenues selon la voie TFSI (la seule permettant d'obtenir ces nano-alliages, (cf. **Chap. II, partie II.3.2. b**), analysées par MET (**Figure 3.19, a et b**) sont de forme quasi-sphérique, et apparaissent plus coalescées que lors de la MET réalisée « *in situ* », le diamètre moyen est difficilement analysable puisque qu'elles sont assez polydisperses.

A l'instar des nanoparticules d'étain, l'analyse haute résolution, HRTEM (**Fig. 3.19, d**) met distinctement en évidence que les nanoparticules après isolation sont de type cœur-coquille, avec un cœur monocristallin, et une coquille amorphe eu égard à l'absence de plans interatomiques visibles. Cela suppose une oxydation de la surface de ces nanoparticules également. En outre, d'après la **Figure 3.19 c**, il semble que des nanoparticules monocristallines, de très petite taille ( $\approx 2-3$  nm) soient également présentes (cf. agrandissement en **insert**).

Pour étudier plus finement ces nanoparticules, nous avons réalisé des mesures de microscopie électronique en transmission en mode balayage, couplée à un détecteur champ sombre annulaire à grand angle (STEM- HAADF, en anglais). Cette étude a été menée en collaboration avec Oleg Lebedev du laboratoire CRISMAT de Caen.

Les images de la **Figure 3.19, d et e**, montrent distinctement le cœur cristallin et la coquille amorphe. Cependant, les images obtenues par STEM montrent un faible contraste entre ces deux parties : il semblerait donc que les numéros atomiques des éléments présents soient très proches, suggérant la présence d'une couche amorphe d'oxydes d'étain et/ou d'oxydes de cuivre.



Figure 3.19 - Images (a) et (b) de MET, (c) et (d) de HRTEM, (e) et (f) de HAADF-STEM.
Images de cartographie chimique élémentaire de (g) Sn, (h) Cu,(i) O, et (j) superposition des cartographies chimiques des trois éléments des nanoparticules d'étain-cuivre synthétisées dans le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] et lavées selon le protocole d'isolation B, sous atmosphère contrôlée.

Afin de mettre en évidence la structure d'alliage des nanoparticules, et leur oxydation en surface, une cartographie chimique a été effectuée pour l'étain (**Fig. 3.19, g**), le cuivre (**Fig. 3.19, h**), et l'oxygène (**Fig. 3.19, i**). La superposition des cartographies de ces éléments (**Fig.3.19, j**), montre que le cœur cristallin est riche en cuivre et en étain, alors que l'oxygène est concentré à la surface de la particule dans la partie amorphe, traduisant la présence d'une ou plusieurs phases oxydées amorphes en surface. De plus, de l'étain semble également présent dans cette couche, suggérant *a fortiori* des phases d'étain oxydées type SnO<sub>x</sub>.

### III.3.2 b | Spectroscopie Mössbauer

Les spectres Mössbauer des nanoparticules d'alliage étain-cuivre ont été enregistrés après isolation selon **le protocole B**, de manière à identifier la phase amorphe précédemment mise en évidence par les analyses de microscopies. Cette étude a été menée en collaboration avec Mathieu Duttine et Alain Wattiaux de l'ICMCB (de Bordeaux).

Ainsi, à température ambiante (293 K), le spectre Mössbauer <sup>119</sup>Sn des nanoparticules d'alliage (**Figure 3.20, a**), peut être décrit comme la somme de trois signaux distincts : un doublet quadrupolaires et deux distributions de doublets quadrupolaires dont les paramètres hyperfins sont caractéristiques de l'oxyde d'étain IV ( $\delta \approx 0 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $\Delta \approx 0.7 \text{ mm.s}^{-1}$ ), de l'oxyde d'étain II ( $\delta \approx 2.96 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $\Delta \approx 1.7 \text{ mm.s}^{-1}$ ), en enfin à de l'étain au sein d'une phase intermétallique de type  $\eta$ '-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> ou  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> ( $\delta \approx 2.10 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $\Delta \approx 0.8-0.9 \text{ mm.s}^{-1}$ ).



**Figure 3.20 -** Spectres Mössbauer des nanoparticules d'alliage étain-cuivre synthétisées dans le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], après isolation selon le protocole B, (a) à 293 K, et (b) à 4,2 K.

Le spectre Mössbauer <sup>119</sup>Sn des nanoparticules d'alliage étain-cuivre enregistré à 4,2 K (**Figure 3.20, b**), peut être également être décrit comme la somme des trois signaux caractéristiques précédemment attribués à de l'oxyde d'étain IV ( $\delta \approx 0 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $\Delta \approx 0,7 \text{ mm.s}^{-1}$ ), de l'oxyde d'étain II ( $\delta \approx 3,0 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $\Delta \approx 1,6 \text{ mm.s}^{-1}$ ), en enfin à de l'étain au sein d'une phase intermétallique de type  $\eta$ '-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> ou  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> ( $\delta \approx 2,20 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $\Delta \approx 0,65$ -0,7 mm.s<sup>-1</sup>).

Les proportions relatives de ces trois signaux sont de 44:9:47 à 293 K et de 39:10:51 à 4,2 K pour SnO<sub>2</sub> : SnO : Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, d'après le **tableau 3.6** répertoriant les paramètres Mössbauer hyperfins affinés et mesurés à 293 K et 4,2 K.

Toutefois, les proportions relatives déterminées à partir du l'affinement du spectre enregistré à 4,2 K correspondent plus précisément aux proportions réelles de ces trois phases dans le matériau, puisqu'à cette température les facteurs Lamb-Mössbauer tendent vers 1 alors qu'à température ambiante ils sont significativement différents et « faussent » donc les proportions relatives des signaux qui leur sont associés (cf, inserts **Fig. 3.20 a et b**).

Température		δ (mm.s <sup>-1</sup> )	$\Delta$ (mm.s <sup>-1</sup> )	Γ (mm.s <sup>-1</sup> )	Aire (%)
293 K	Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5-ε</sub>	2,104(7)	0,83*	0,90(-)	47(2)
	SnO	2,955(8)	1,67(5)	1,09(8)	9(2)
	$SnO_2$	0,054(4)	0,71*	0,90(-)	44(2)
4,2 K	$Cu_6Sn_{5-\epsilon}$	2,198(5)	0,85*	0,90(-)	51(2)
	SnO	3,048(7)	1,57(3)	0,95(3)	10(2)
	SnO <sub>2</sub>	0,092(5)	0,68*	0,90(-)	39(2)

δ: déplacement isomérique ; Δ: éclatement quadrupolaire ; Γ: largeur de raie à mi-hauteur \* valeur moyenne de la distribution d'éclatements quadrupolaires

# Tableau 3.7 – Paramètres Mössbauer hyperfins mesurés à 293 K et à 4,2 K, des nanoparticules d'alliage étain-cuivre synthétisées dans [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], après isolation selon le protocole B

Il est à noter que pour la composition  $Cu_6Sn_5$  il existe deux phases allotropiques correspondant à  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (de structure hexagonale) et  $\eta$ '-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (de structure monoclinique),

dont les paramètres hyperfins des signaux relatifs à ces deux phases sont très proches en spectroscopie Mössbauer, et référencés à  $\delta = 2,17 \text{ mm.s}^{-1}$  et  $\Delta = 0,69 \text{ mm.s}^{-1}$ .<sup>48,49</sup>

A cet égard, il est assez difficile de trancher entre les deux phases via cette technique au vu de la largeur de la distribution des éclatements quadrupolaires obtenue qui nécessite une résolution bien plus importante.

### III.3.2 c | Analyses HEDRX et PDF

Pour obtenir une information affinée sur la structure du cœur monocristallin d'alliage Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, des analyses de HEDRX et de PDF ont été réalisées.

Pour rappel, d'après le diagramme de phase binaire étain-cuivre,  $\eta$ '-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> correspond à la phase basse température.<sup>50</sup> Cette structure monoclinique de groupe d'espace C2/*c* a été préalablement résolue par A. K. Larsson *et al.*,<sup>51</sup> qui l'on également décrite comme une phase présentant une superstructure de type NiAs-Ni<sub>2</sub>In (**Figure 3.21, b**). A plus haute température, la réorganisation de la maille conduit à la phase  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, cristallisant dans un système hexagonal (de groupe d'espace P6<sub>3</sub>/*mmc*) qui présente une structure de type NiAs. (**Figure 3.21, a**).<sup>52</sup>



**Figure 3.21** – Représentations schématiques des structures de (a)  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (projection suivant [001]), et de (b)  $\eta'$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (projection suivant [-201]). Adaptées de [52].

Dans le chapitre précédent, la DRX n'a pas réellement permis de distinguer ces deux phases allotropiques, compte tenu des similitudes de leurs diffractogrammes, et du bruit de fond suffisamment présent pour masquer la présence de pics de faible intensité. De la même manière, l'analyse du diffractogramme de HEDRX des nanoparticules d'alliage isolées et lavées selon le **protocole d'isolation B** (**Figure 3.22**), pointe la difficulté de distinguer ces phases en raison de l'élargissement important des pics liés à la taille des particules obtenues. De plus, l'intensité

relative de certains pics ne correspond pas aux modèles de référence, ce qui pourrait être en lien avec des croissances d'orientation préférentielle et/ou des distorsions structurales.



**Figure 3.22 -** HEDRX des nanoparticules d'alliage Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> synthétisées dans le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] et lavées selon le protocole d'isolation B, sous atmosphère contrôlée.

Il apparaît qu'une analyse de la fonction de distribution de paires soit nécessaire afin de résoudre la structure des nanoparticules d'alliage obtenues, et de déterminer laquelle des deux phases allotropiques existantes correspond à ce nano-alliage.

Afin de réaliser l'affinement de la PDF expérimentale, nous avons choisi d'utiliser dans un premier temps une PDF calculée correspondant soit à la phase  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (**Figure 3.23, a**), soit à la phase  $\eta$ '-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (**Figure 3.23, b**). Notons la présence à courte distance interatomique d'un pic à environ 1,91 Å, caractéristique des liaisons Sn-O, corroborant les résultats précédents de microscopie et de spectroscopie Mössbauer sur l'existence de phases oxydées amorphes.

Les données PDF ont été affinées sur un domaine de distance *r* compris entre 2 et 50 Å, incluant alors à la fois l'ordre local et l'ordre structural « intermédiaire à long ». Ainsi, la valeur du facteur relatif à la qualité de l'affinement ( $R_w$ ) est plus élevée dans le cas de l'utilisation de la phase  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> ( $Rw_I = 29,5$  %), Figure 3.23, a, que dans le cas de la phase  $\eta$ '-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>

( $Rw_2 = 24,8$  %), **Figure 3.23, b**. Ce résultat suggère en premier lieu que c'est cette dernière phase ( $\eta$ '-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>) qui correspond donc au nano-alliage élaboré dans nos conditions de synthèse en milieu liquide ionique. Toutefois la proximité de ces valeurs induit une potentielle présence conjointe de ces deux phases.



Figure 3.23 - PDF expérimentale (courbe bleue) et calculée (courbe rose) obtenues à partir des données de diffusion des rayons X à haute énergie pour les nanoparticules d'alliage étain-cuivre, entre 2 et 50 Å à partir des données calculées des phases (a) η-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, (b) η'-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. La courbe résiduelle correspond à la différence entre les données expérimentales et calculées (courbe verte).

L'affinement des données sur un domaine de distance *r* compris entre 2 et 50 Å, en incluant les deux polymorphes de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> (**Figure 3.24**), permet d'obtenir valeur moins élevée du facteur  $R_{w3} = 20,7$  %, confirmant l'hypothèse d'un mélange des deux phases. L'affinement des facteurs d'échelle,<sup>47</sup> indique cependant que la phase prédominante est la phase basse température  $\eta$ '-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, alors que l'affinement du paramètre de taille, donne une taille d'environs 11 nm, en bon accord avec les analyses de microscopies.



**Figure 3.24 -** PDF expérimentale (courbe bleue) et calculée (courbe rose) obtenues à partir des données de diffusion des rayons X à haute énergie pour les nanoparticules d'alliage étain-cuivre, entre 2 et 50 Å à partir des données calculées des phases  $\eta$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, et  $\eta$ '-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. La courbe résiduelle correspond à la différence entre les données expérimentales et calculées (courbe verte).

Les paramètres structuraux extraits de cet affinement, comparés à celui issu de la base de données ICSD (utilisés comme modèles), sont regroupés dans le **Tableau 3.8**.

L'affinement des sites d'occupation de Wyckoff des atomes d'étain 8f (1), 8f (2) et 4e (3) a permis de mettre en évidence la présence de lacunes. Ainsi, la formule chimique déterminée à partir de ces données est Cu<sub>6</sub>Sn<sub>3,3</sub> $\Box_{1,7}$  où  $\Box$  représente la lacune. De plus le volume de la cellule est légèrement plus grand que le composé stœchiométrique suggérant des distorsions structurelles qui pourraient être dues à l'effet de taille nanométrique et/ou à la présence de lacunes du composé.

	η'-Cu6Sn5 ICSD # 106530	PDF
a / Å	11,022	11,13(2)*
b / Å	7,282	7,38(2) <sup>+</sup>
c / Å	9,827	9,74(2)
V/Å <sup>3</sup>	779,37	792,32 <sup>+</sup>
Sn(1) 8f	1,0	0,53(8)
Sn(2) 8f	1,0	0,75(8)
Sn(3) 4e	1,0	0,75(9)

**Tableau 3.8 -** Paramètres structuraux pour  $\eta$ '-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> déterminés à partir de la base de données ICSD et par l'affinement de la PDF.

# Conclusion

Dans la première partie, nous avons décrit par les analyses *in situ*, que les nanoparticules générées dans le liquide ionique sont d'une part sous forme de paquet et non individualisées, mais assez monodisperses en taille et non oxydées. D'autre part, il semble que les nanoparticules métalliques aient en première sphère de stabilisation, la partie cationique du liquide ionique. Ce cation possède une interaction privilégiée à la surface de celles-ci *a contrario* des nanoparticules oxydées en surface. Cette dernière observation est en adéquation avec l'hypothèse de la stabilisation par la présence de carbène de type NHC.

La seconde partie a permis de détailler l'isolation et le lavage des matériaux synthétisés en milieu liquide ionique afin d'obtenir des nanoparticules exemptes de liquide ionique. Ainsi, une méthode de lavage a été développée avec succès pour éliminer ce liquide ionique. En effet, nous avons obtenu des nanoparticules avec moins de 1 % de résidu de liquide ionique présent. Ce résidu a été caractérisé, et semble correspondre essentiellement au cation imidazolium, suggérant une fois de plus une interaction assez forte entre les nanoparticules et le cation du liquide ionique. Cela est également en accord avec les résultats obtenus par les analyses réalisées *in situ*.

Enfin, la dernière partie montre qu'après isolation les nanoparticules d'étain possèdent un diamètre moyen d'environ 11 nm, de taille supérieure à celles caractérisées au sein du liquide ionique, suggérant une évolution compositionnelle des nanoparticules obtenues. Leur morphologie et leurs caractéristiques structurelles ont donc été étudiées. Celles-ci présentent une morphologie de type cœur-coquille, avec un cœur monocristallin correspondant à de l'étain  $\beta$ , et une coquille amorphe correspondant à un mélange d'oxydes d'étain (SnO<sub>x</sub>) de différents degrés d'oxydation II et IV.

Les analyses utilisées ont permis d'acquérir une meilleure connaissance de la composition de la coquille amorphe, et de quantifier chaque phase présente dans l'échantillon. Ces résultats mettent en évidence l'extrême sensibilité à l'oxydation de ces nanoparticules, puisque la quantité de phase oxydée augmente inévitablement au détriment de la phase métallique, même sous atmosphère contrôlée. Par ailleurs, cela est d'autant plus marqué lorsque les nanoparticules sont au contact de l'eau - issue du protocole de lavage -, puisqu'une proportion Sn/SnO<sub>x</sub> de 40/60 est obtenue *in fine*. Néanmoins, une fois formée cette architecture Sn@SnO<sub>x</sub> cœur-coquille est stable à l'air ambiant et n'évolue que très peu.

Cette étude a permis de mettre en avant, d'une part, que l'obtention d'une phase pure d'étain reste un défi complexe, d'autant plus que lors de la formulation d'électrode, un liant polymère aqueux est utilisé pour les matériaux à base d'étain (cf. **Chapitre IV**). D'autre part, les techniques usuelles de caractérisation - telle que la DRX - ne permettent pas d'identifier les phases amorphes, souvent présentes dans le cas des synthèses de nanomatériaux métalliques (notamment à basse température). C'est pourquoi l'élaboration d'une procédure de caractérisation complète, et par de multiples techniques est un fondement préliminaire important pour éclairer les relations structure-propriété, essentielles à toute compréhension ultérieure du comportement électrochimique, en particulier dans le cas d'une application comme matériau d'électrode pour batterie.

Concernant le nano-alliages à base de cuivre et d'étain synthétisé, à l'instar des nanoparticules d'étain, il possède également une couche externe amorphe correspondant à un mélange d'oxydes d'étain (SnO<sub>x</sub>) de différents degrés d'oxydation II et IV, et un cœur cristallin d'alliage. La structure de la phase d'alliage obtenue a été résolue, et correspond à une phase de type  $\eta$ '-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> sous-stœchiométrique en étain, dont la formule chimique correspond d'avantage à Cu<sub>6</sub>Sn<sub>3,3</sub> $\Box_{1,7}$ . Néanmoins, par rapport aux nanoparticules d'étain, la proportion de l'oxydation de surface obtenue *in fine* pour l'alliage après isolation, est de 50/50 pour  $\eta$ '-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>3,3</sub> $\Box_{1,7}$ /SnO<sub>x</sub>.

Dans la suite, une étude est consacrée à la compréhension de l'impact de ce type d'architecture sur les propriétés électrochimiques de ces matériaux. Pour cela, l'utilisation de ces matériaux comme électrode négative de batterie est étudiée dans le chapitre suivant.

# III.4 | Références bibliographiques

- (1) Kimmich, R. *NMR: Tomography, Diffusometry, Relaxometry*; Springer Science & Business Media, **2012**.
- (2) Levitz, P. E. Slow Dynamics in Colloidal Glasses and Porous Media as Probed by NMR Relaxometry: Assessment of Solvent Levy Statistics in the Strong Adsorption Regime. *Magn. Reson. Imaging* 2003, 21 (3), 177–184 DOI: 10.1016/S0730-725X(03)00122-X.
- (3) Kimmich, R. Nuclear Magnetic Relaxation in the Presence of Quadrupole Nuclei. Z. Für Naturforschung A **1977**, 32 (6), 544–554.
- (4) Kruk, D. Theory of Evolution and Relaxation of Multi-Spin Systems: Application to Nuclear Magnetic Resonance and Electron Spin Resonance; arima publishing, **2007**.
- (5) Masierak, W.; Florek-Wojciechowska, M.; Oglodek, I.; Jakubas, R.; Privalov, A. F.; Kresse, B.; Fujara, F.; Kruk, D. Dynamics of [C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>N<sub>2</sub>]<sub>6</sub>[Bi<sub>4</sub>Br<sub>18</sub>] by Means of <sup>1</sup>H NMR Relaxometry and Quadrupole Relaxation Enhancement. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142* (20), 204503 DOI: 10.1063/1.4919966.
- (6) R. Choudhury, A.; Winterton, N.; Steiner, A.; I. Cooper, A.; A. Johnson, K. In Situ Crystallization of Ionic Liquids with Melting Points below -25 °C. *CrystEngComm* 2006, 8 (10), 742-745 DOI: 10.1039/B609598D.
- (7) Ott, L. S.; Campbell, S.; Seddon, K. R.; Finke, R. G. Evidence That Imidazolium-Based Ionic Ligands Can Be Metal(0)/Nanocluster Catalyst Poisons in at Least the Test Case of Iridium(0)-Catalyzed Acetone Hydrogenation. *Inorg. Chem.* 2007, *46* (24), 10335–10344 DOI: 10.1021/ic700976z.
- (8) MOUTIERS, G.; Billard, I. Les Liquides Ioniques: Des Solvants Pour L'industrie. *Tech. Ing. Sci. Fondam.* **2005**, No. AF6712.
- (9) Anderson, J. L.; Ding, J.; Welton, T.; Armstrong, D. W. Characterizing Ionic Liquids On the Basis of Multiple Solvation Interactions. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124 (47), 14247– 14254 DOI: 10.1021/ja028156h.
- (10) Huang, M.-M.; Jiang, Y.; Sasisanker, P.; Driver, G. W.; Weingärtner, H. Static Relative Dielectric Permittivities of Ionic Liquids at 25 °C. J. Chem. Eng. Data 2011, 56 (4), 1494– 1499 DOI: 10.1021/je101184s.
- (11) Wasserscheid, P.; Welton, T. Ionic Liquids in Synthesis; John Wiley & Sons, 2008.
- (12) Maryott, A. A.; Smith, E. R. *Table of Dielectric Constants of Pure Liquids*; National Bureau of Standards Gaithersburg MD, **1951**.
- (13) Weingärtner, H. The Static Dielectric Constant of Ionic Liquids. Z. Für Phys. Chem. 2006, 220 (10), 1395–1405.

- (14) Recham, N.; Dupont, L.; Courty, M.; Djellab, K.; Larcher, D.; Armand, M.; Tarascon, J.-M. Ionothermal Synthesis of Tailor-Made LiFePO<sub>4</sub> Powders for Li-Ion Battery Applications. *Chem. Mater.* 2009, *21* (6), 1096–1107 DOI: 10.1021/cm803259x.
- (15) Dupont, J.; Fonseca, G. S.; Umpierre, A. P.; Fichtner, P. F. P.; Teixeira, S. R. Transition-Metal Nanoparticles in Imidazolium Ionic Liquids: Recycable Catalysts for Biphasic Hydrogenation Reactions. J. Am. Chem. Soc. 2002, 124 (16), 4228–4229 DOI: 10.1021/ja025818u.
- (16) Fonseca, G. S.; Scholten, J. D.; Dupont, J. Iridium Nanoparticles Prepared in Ionic Liquids: An Efficient Catalytic -System for the Hydrogenation of Ketones. *Synlett* 2004, 2004 (09), 1525–1528 DOI: 10.1055/s-2004-829061.
- (17) Krämer, J.; Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. Use of Ionic Liquids for the Synthesis of Iron, Ruthenium, and Osmium Nanoparticles from Their Metal Carbonyl Precursors. *Organometallics* 2008, 27 (9), 1976–1978 DOI: 10.1021/om800056z.
- (18) Redel, E.; Thomann, R.; Janiak, C. Use of Ionic Liquids (ILs) for the IL-Anion Size-Dependent Formation of Cr, Mo and W Nanoparticles from Metal Carbonyl M(CO)<sub>6</sub> Precursors. *Chem. Commun.* 2008, 0 (15), 1789–1791 DOI: 10.1039/B718055A.
- (19) Ayi, A. A.; Khare, V.; Strauch, P.; Girard, J.; Fromm, K. M.; Taubert, A. On the Chemical Synthesis of Titanium Nanoparticles from Ionic Liquids. *Monatshefte Für Chem. Chem. Mon.* 2010, *141* (12), 1273–1278 DOI: 10.1007/s00706-010-0403-4.
- (20) Kalviri, H. A.; Kerton, F. M. Synthesis of Pd Nanocrystals in Phosphonium Ionic Liquids without Any External Reducing Agents. *Green Chem.* 2011, 13 (3), 681–686 DOI: 10.1039/C0GC00851F.
- (21) Kaper, H.; Endres, F.; Djerdj, I.; Antonietti, M.; Smarsly, B. M.; Maier, J.; Hu, Y.-S. Direct Low-Temperature Synthesis of Rutile Nanostructures in Ionic Liquids. *Small* 2007, 3 (10), 1753–1763 DOI: 10.1002/smll.200700138.
- (22) Briggs, D. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy CD Wanger, WM Riggs, LE Davis, JF Moulder and GE Muilenberg Perkin-Elmer Corp., Physical Electronics Division, Eden Prairie, Minnesota, USA, 1979. 190 Pp. \$195. Surf. Interface Anal. 1981, 3 (4).
- (23) Caporali, S.; Bardi, U.; Lavacchi, A. X-Ray Photoelectron Spectroscopy and Low Energy Ion Scattering Studies on 1-Buthyl-3-Methyl-Imidazolium Bis (Trifluoromethane) Sulfonimide. J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 2006, 151 (1), 4–8.
- (24) Seo, S.; Park, J.; Kang, Y.-C. Chemical Analysis of Ionic Liquids Using Photoelectron Spectroscopy. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2016**, *37* (3), 355–360 DOI: 10.1002/bkcs.10683.

- (25) Neouze, M.-A. About the Interactions between Nanoparticles and Imidazolium Moieties: Emergence of Original Hybrid Materials. *J. Mater. Chem.* 2010, 20 (43), 9593–9607 DOI: 10.1039/C0JM00616E.
- (26) Schrekker, H. S.; Gelesky, M. A.; Stracke, M. P.; Schrekker, C. M. L.; Machado, G.; Teixeira, S. R.; Rubim, J. C.; Dupont, J. Disclosure of the Imidazolium Cation Coordination and Stabilization Mode in Ionic Liquid Stabilized gold(0) Nanoparticles. J. Colloid Interface Sci. 2007, 316 (1), 189–195 DOI: 10.1016/j.jcis.2007.08.018.
- (27) Zhang, H.; Cui, H. Synthesis and Characterization of Functionalized Ionic Liquid-Stabilized Metal (Gold and Platinum) Nanoparticles and Metal Nanoparticle/Carbon Nanotube Hybrids. *Langmuir* 2009, 25 (5), 2604–2612 DOI: 10.1021/la803347h.
- (28) Kolmakov, A.; Zhang, Y.; Moskovits, M. Topotactic Thermal Oxidation of Sn Nanowires: Intermediate Suboxides and Core–Shell Metastable Structures. *Nano Lett.* 2003, *3* (8), 1125–1129 DOI: 10.1021/nl034321v.
- (29) Fujihara, S.; Maeda, T.; Ohgi, H.; Hosono, E.; Imai, H.; Kim, S.-H. Hydrothermal Routes To Prepare Nanocrystalline Mesoporous SnO<sub>2</sub> Having High Thermal Stability. *Langmuir* 2004, 20 (15), 6476–6481 DOI: 10.1021/la0493060.
- (30) Jagminas, A.; Morales, F. M.; Mažeika, K.; Veronese, G. P.; Reklaitis, J.; Lozano, J. G.; Mánuel, J. M.; García, R.; Kurtinaitienė, M.; Juškėnas, R.; Baltrūnas, D. Fabrication of Barbed-Shaped SnO@SnO<sub>2</sub> Core/Shell Nanowires. *J. Phys. Chem. C* 2011, *115* (11), 4495–4501 DOI: 10.1021/jp110694k.
- (31) Li, J.-T.; Światowska, J.; Maurice, V.; Seyeux, A.; Huang, L.; Sun, S.-G.; Marcus, P. XPS and ToF-SIMS Study of Electrode Processes on Sn–Ni Alloy Anodes for Li-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* 2011, *115* (14), 7012–7018 DOI: 10.1021/jp201232n.
- (32) Naille, S.; Dedryvere, R.; Martinez, H.; Leroy, S.; Lippens, P.-E.; Jumas, J.-C.; Gonbeau, D. XPS Study of Electrode/Electrolyte Interfaces of η-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> Electrodes in Li-Ion Batteries. J. Power Sources 2007, 174 (2), 1086–1090.
- (33) Moreno, M. S.; Mercader, R. C.; Bibiloni, A. G. Study of Intermediate Oxides in SnO Thermal Decomposition. *J. Phys. Condens. Matter* **1992**, *4* (2), 351.
- (34) Hightower, A.; Delcroix, P.; Le Caër, G.; Huang, C.-K.; Ratnakumar, B. V.; Ahn, C. C.; Fultz, B. A 119Sn Mössbauer Spectrometry Study of Li-SnO Anode Materials for Li-Ion Cells. J. Electrochem. Soc. 2000, 147 (1), 1–8.
- (35) Williams, K. F. E.; Johnson, C. E.; Johnson, J. A.; Holland, D.; Karim, M. M. Mossbauer Spectra of Tin in Binary Si-Sn Oxide Glasses. J. Phys. Condens. Matter 1995, 7 (49), 9485.

- (36) Sougrati, M. T.; Jouen, S.; Hannoyer, B. Relative Lamb–Mössbauer Factors of Tin Corrosion Products. *Hyperfine Interact.* **2006**, *167* (1–3), 815–818.
- (37) Soulmi, N.; Dambournet, D.; Rizzi, C.; Sirieix-Plénet, J.; Duttine, M.; Wattiaux, A.; Swiatowska, J.; Borkiewicz, O. J.; Groult, H.; Gaillon, L. Structural and Morphological Description of Sn/SnO<sub>x</sub> Core–Shell Nanoparticles Synthesized and Isolated from Ionic Liquid. *Inorg. Chem.* **2017**, *56* (16), 10099–10106 DOI: 10.1021/acs.inorgchem.7b01850.
- (38) Zhang, W.; Dahbi, M.; Komaba, S. Polymer Binder: A Key Component in Negative Electrodes for High-Energy Na-Ion Batteries. *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2016**, *13*, 36–44.
- (39) Li, J.; Le, D.-B.; Ferguson, P. P.; Dahn, J. R. Lithium Polyacrylate as a Binder for Tincobalt–carbon Negative Electrodes in Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* 2010, 55 (8), 2991–2995.
- (40) Bordet, P. Étude de La Structure Locale Par La Fonction de Distribution de Paires. In *Collection de la Société Française de la Neutronique*; EDP Sciences, 2008; Vol. 9, pp 139–147.
- (41) Thèse de Grenier, A. Development of Solid-State Fluoride-Ion Batteries: Cell Design, Electrolyte Characterization and Electrochemical Mechanisms, Paris 6, **2016**.
- (42) Allan, P. K.; Griffin, J. M.; Darwiche, A.; Borkiewicz, O. J.; Wiaderek, K. M.; Chapman, K. W.; Morris, A. J.; Chupas, P. J.; Monconduit, L.; Grey, C. P. Tracking Sodium-Antimonide Phase Transformations in Sodium-Ion Anodes: Insights from Operando Pair Distribution Function Analysis and Solid-State NMR Spectroscopy. J. Am. Chem. Soc. 2016, 138 (7), 2352–2365 DOI: 10.1021/jacs.5b13273.
- (43) Qiu, X.; Thompson, J. W.; Billinge, S. J. PDFgetX2: A GUI-Driven Program to Obtain the Pair Distribution Function from X-Ray Powder Diffraction Data. J. Appl. Crystallogr. 2004, 37 (4), 678–678.
- (44) Karlsruhe, F. Inorganic Crystal Structure Database. URL Httpicsd Fiz-Karlsr. Acessed 2016, 12–12.
- (45) Chaudhuri, S.; Chupas, P.; Morgan, B. J.; Madden, P. A.; Grey, C. P. An Atomistic MD Simulation and Pair-Distribution-Function Study of Disorder and Reactivity of α-AlF 3 Nanoparticles. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, *8* (43), 5045–5055.
- (46) Dambournet, D.; Chapman, K. W.; Chupas, P. J.; Gerald, R. E.; Penin, N.; Labrugere, C.; Demourgues, A.; Tressaud, A.; Amine, K. Dual Lithium Insertion and Conversion Mechanisms in a Titanium-Based Mixed-Anion Nanocomposite. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, *133* (34), 13240–13243.
- (47) Dambournet, D.; Duttine, M.; Chapman, K. W.; Wattiaux, A.; Borkiewicz, O.; Chupas, P. J.; Demourgues, A.; Groult, H. Resolving and Quantifying Nanoscaled Phases in

Amorphous FeF<sub>3</sub> by Pair Distribution Function and Mössbauer Spectroscopy. J. Phys. Chem. C 2014, 118 (25), 14039–14043.

- (48) Thèse, Mirambet, C. Corrélations Entre Caractéristiques Structurales et Spectroscopiques de Quelques Fluorures et Oxyfluorure D'étain et de Quelques Fluorures D'antimoine, Université Sciences et Technologies-Bordeaux I, 1991.
- (49) Nordström, E.; Sharma, S.; Sjöstedt, E.; Fransson, L.; Häggström, L.; Nordström, L.; Edström, K. Hyperfine Parameters of H'-Cu<sub>6</sub>Sn5 and Li<sub>2</sub>CuSn. *Hyperfine Interact.* 2001, 136–137 (3–8), 555–560 DOI: 10.1023/A:1020531026013.
- (50) Fürtauer, S.; Li, D.; Cupid, D.; Flandorfer, H. The Cu–Sn Phase Diagram, Part I: New Experimental Results. *Intermetallics* 2013, 34, 142–147 DOI: 10.1016/j.intermet.2012.10.004.
- (51) Larsson, A.-K.; Stenberg, L.; Lidin, S. The Superstructure of Domain-Twinned η'-Cu6Sn5. Acta Crystallogr. Sect. B 1994, 50 (6), 636–643 DOI: 10.1107/S0108768194004052.
- (52) Thackeray, M. M.; Vaughey, J. T.; Kahaian, A. J.; Kepler, K. D.; Benedek, R. Intermetallic Insertion Electrodes Derived from NiAs-, Ni<sub>2</sub>In-, and Li<sub>2</sub>CuSn-Type Structures for Lithium-Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* **1999**, *1* (3), 111–115 DOI: 10.1016/S1388-2481(99)00018-1.
## Chapitre IV. Utilisation des nanoparticules d'étain et d'alliage étain-cuivre en tant qu'électrode négative de batterie Li-ion

Introduction	
IV.1   Matériels et conditions pour le cyclage des électrodes	184
IV.1.1   Formulation d'électrode	
IV.1.2   Choix de l'électrolyte	
IV.1.3   Montage et conditions de cyclage électrochimique	
IV.1.3 a   Montage des piles boutons	
IV.1.3 b   Conditions de cyclage des électrodes	
$IV.2 \mid Étude électrochimique et tenue en cyclage des nanoparticules de Sn@SnOx$	190
IV.2.1   Étude du comportement électrochimique	191
IV.2.1 a   État de l'art sur le mécanisme de lithiation de l'étain	191
IV.2.1 b   Courbes de charge-décharge : étude du mécanisme de lithiation	194
IV.2.1 c   Étude in operando par spectroscopie Mössbauer	
IV.2.2   Étude de l'évolution morphologique au cours du cyclage	
IV.2.3   Étude des performances électrochimiques en cyclage	
IV.2.3 a   Cyclabilité en fonction du régime de courant	
IV.2.3 b   Cyclabilité et efficacité coulombique	209
IV.3   Étude électrochimique et tenue en cyclage des nanoparticules de $Cu_6Sn_5@SnO_x$	
IV.3.1   État de l'art sur les performances électrochimiques de l'alliage Cu <sub>6</sub> Sn <sub>5</sub>	
IV.3.2   Courbes de charge-décharge : étude du mécanisme de lithiation	
IV.3.3   Cyclabilité et efficacité coulombique	
Conclusion	
IV.4   Références bibliographiques	

## Introduction

Le chapitre précédent a permis de mettre en évidence que les nanoparticules obtenues sont toutes après isolation du liquide ionique, de type cœur-coquille avec un cœur cristallin métallique d'étain ou d'alliage étain-cuivre, et une coquille amorphe d'oxydes d'étain, dont les compositions et structures ont été finement déterminées.

Ce chapitre vise à étudier les performances électrochimiques de ces nanoparticules d'étain  $(Sn@SnO_x)$ , et d'alliage étain-cuivre  $(Cu_6Sn_5@SnO_x)$  en tant que matériaux actifs dans les électrodes négatives de batterie Li-ion.

Dans un premier temps, la formulation des électrodes ainsi que leurs conditions de cyclage sont présentées.

Dans un second temps, les tests électrochimiques appliqués aux nanoparticules à base d'étain (Sn@SnO<sub>x</sub>) sont explicités. Ainsi, une étude des mécanismes électrochimiques de lithiation du matériau via l'analyse des courbes de charge-décharge et des mesures *in operando* de spectroscopie Mössbauer sera réalisée, suivie de l'évolution de la morphologie des particules par des analyses de microscopies. Enfin, la tenue en cyclage dans le temps et à différents régimes de courant est évaluée.

Pour finir, les tests électrochimiques appliqués aux nanoparticules à base d'alliage étaincuivre ( $Cu_6Sn_{3,3}\Box_{1,75}@SnO_x$ ) sont de la même manière explicités en dernière partie de ce chapitre.

\*\*\*

## IV.1 | Matériels et conditions pour le cyclage des électrodes

Dans cette partie, l'importance de la formulation des électrodes à base de nanoparticules d'étain et d'alliage étain-cuivre est abordée, de même que les critères de choix de l'électrolyte sélectionné pour mener les études électrochimiques. Enfin, le montage des électrodes en pile bouton et leurs conditions de cyclage sont explicités.

#### **IV.1.1 | Formulation d'électrode**

En raison de son importante variation volumique lors du cyclage de l'électrode, l'étain ne peut être utilisé pur, sauf dans le cas de couches minces.<sup>1</sup> L'une des stratégies les plus développée pour ce type de matériaux est l'utilisation d'électrodes composites comprenant en plus des particules de matériau actif électrochimiquement (ici les nanoparticules à base d'étain), un liant polymère permettant d'obtenir une bonne tenue mécanique de l'électrode, et des particules de carbone pour assurer une bonne conductivité électronique et contrebalancer la nature isolante du liant.<sup>2</sup>

Dans le cas de l'utilisation de particules à base d'étain, le  $SnO_2$  a longtemps été un composé considéré comme d'intérêt en tant qu'électrode négative de batterie Li-ion, car il permet, lors du cyclage, la formation de particules d'étain *in situ*, lesquelles sont dispersées au sein d'une matrice de Li<sub>2</sub>O, selon les réactions successives (4.1), (4.2), et (4.3) suivantes :

4.1  $\operatorname{SnO}_2 + 2 \operatorname{Li}^+ + 2 \operatorname{e}^- \rightarrow \operatorname{SnO} + \operatorname{Li}_2\operatorname{O}$ 

4.2 
$$\operatorname{SnO} + 2\operatorname{Li}^+ + 2\operatorname{e}^- \to \operatorname{Sn} + \operatorname{Li}_2\operatorname{O}$$

4.3 
$$\operatorname{Sn} + x \operatorname{Li}^+ + x \operatorname{e}^- \to \operatorname{Li}_x \operatorname{Sn} \operatorname{avec} (0 \le x \le 4, 4)$$

Cela conduit à de fortes densités d'énergie via un mécanisme de conversion. Néanmoins, la matrice de Li<sub>2</sub>O formée s'avère peu conductrice électroniquement, c'est pourquoi de nombreux auteurs suggèrent l'utilisation de composites de type  $SnO_2/carbone$ ,<sup>3–5</sup> de façon à cumuler les avantages des deux matrices (Li<sub>2</sub>O et le carbone).<sup>6–9</sup>

C'est également l'utilisation de ce type d'électrode composite optimisée, qui a permis la commercialisation, en 2005 par la société Sony®, de batteries dénommées « Nexelion », lesquelles contiennent des nanoparticules de Sn-Co enrobées dans une matrice de carbone, utilisées comme électrode négative. Cette batterie a permis d'augmenter la capacité totale de 30 % par rapport à une batterie « classique », contenant du carbone graphite en électrode négative et du LiCoO<sub>2</sub> en électrode positive.<sup>10,11</sup> Par ailleurs, le choix du liant polymérique s'avère crucial afin d'obtenir une bonne tenue mécanique de l'électrode soumise à d'importantes variations volumiques au cours de son cyclage. Le liant polymère classiquement utilisé avec le carbone graphite, le poly(fluorure de vinylidène) (PVdF), est peu efficace quand il est utilisé avec ce type de matériau à forte expansion volumique. Pourtant, en théorie, il possède de bonnes propriétés mécaniques en terme d'élasticité.<sup>12,13</sup> Pour cette raison, de nombreux travaux relatent l'intérêt de plusieurs liants aqueux, lesquels présentent l'avantage de favoriser la formation de liaisons à la fois hydrogènes et covalentes à la surface des particules du matériau actif. À titre d'exemple, il est possible de citer l'acide polyacrylique (PAA), la carboxyméthylcellulose (CMC), ou encore l'alginate.<sup>14–16</sup> Au cours de ce travail, nous nous sommes uniquement intéressés à l'utilisation de la CMC, qui est un polymère de la cellulose dont une fraction des groupements hydroxyles - correspondant à son degré de substitution - est carboxylée. Sa structure est représentée **Figure 4.1**.

En effet, lorsque la CMC est utilisée comme liant, il a été rapporté qu'une bonne tenue en cyclage du matériau est obtenue dûe à la formation d'un réseau tridimensionnel entre le matériau actif, le carbone conducteur, et ce liant.<sup>2,17</sup> Par ailleurs, le groupe de J. M. Tarascon a montré, dans le cas de particules de silicium (possédant des contraintes d'expansion volumique similaires à l'étain), qu'une fraction gravimétrique en matériau actif de maximum 30 % dans la formulation d'électrode permettait d'améliorer considérablement la durée de vie de ces matériaux en tant qu'électrode négative de batterie.<sup>18</sup> Cela est d'autant plus valable pour un mélange 1 / 1 / 1 en matériau actif / carbone / liant.



Figure 4.1 – Structure de la carboxyméthylcellulose (CMC).

Au regard de l'ensemble des approches décrites ci-avant, la formulation d'électrode utilisée a été adaptée de la méthode décrite par K. Kravchyk *et al.*<sup>19</sup>, dont les matériaux sont très proches des nôtres, à savoir des nanoparticules d'étain cœur-coquille de type Sn@SnO<sub>x</sub> nanométrique.

La préparation consiste en un mélange de 30 % en masse de nanoparticules à base d'étain sous forme de poudre, 45 % en masse d'un mélange 1:1 de noir de carbone et de carbone graphite (Timcal®, super C-65), et enfin de 25 % en masse de CMC (Aldrich®,  $M_w = 250\ 000$ , d'un degré de substitution de 0,7) préparée à partir d'une solution aqueuse concentrée à 4 %, neutralisée avec Na<sup>+</sup>. Cette préparation est ensuite broyée finement à l'aide d'un mortier et d'un pilon (30 minutes) pour assurer une bonne homogénéisation et dispersion de chaque composé. Enfin, quelques gouttes d'eau ultra pure sont ajoutées jusqu'à l'obtention d'une encre de consistance désirée. Afin de former un film, celle-ci est rapidement déposée sur une feuille de cuivre préalablement nettoyée à l'éthanol (17,5 µm d'épaisseur), faisant office de collecteur de courant.

L'encre est ensuite enduite à l'aide d'un applicateur de film automatique, lequel permet de déposer une épaisseur d'électrode de 150  $\mu$ m. Ensuite, la feuille d'électrode est placée à l'étuve durant une nuit à 60 °C et les électrodes sont réalisées en les découpant à l'aide d'un emporte-pièce circulaire de 10 mm de diamètre, avant d'être calandrées. Enfin, elles sont séchées pendant 16 heures sous vide à 80 °C, puis introduites en boîte à gants (teneurs en oxygène et en eau  $\leq$  1 ppm), en vue du montage décrit ci-après des batteries en pile bouton. Le grammage en particules Sn@SnO<sub>x</sub> est d'environ 0,5-0,7 mg.cm<sup>-2</sup>.

En outre, un autre type de collecteur de courant a également été testé à la place des feuilles de cuivre, correspondant à des grilles de cuivre de 10 mm de diamètre et de 0,5 mm d'épaisseur (**Figure 4.2**), sur lesquelles la formulation d'électrode décrite ci-avant, est enduite. Ces grilles permettent d'avoir un grammage plus important de matériau actif (de l'ordre de 2 à 2,5 mg.cm<sup>-2</sup>).



*Figure 4.2 – Image de la grille de cuivre de 1 cm<sup>2</sup> utilisée comme collecteur de courant.* 

#### IV.1.2 | Choix de l'électrolyte

L'électrolyte utilisé (Solvionic®, pureté de 99,9 %) est un mélange équimassique de carbonate d'éthylène et de carbonate d'éthyle méthyle (EC et EMC, respectivement) dans lequel un sel LiPF<sub>6</sub> (1M) est dissous. Cet électrolyte contient également 2 % en masse d'additif de carbonate de fluoroéthylène (FEC).

Nous nous sommes principalement concentrés sur l'étude des performances et des mécanismes de lithiation des nanoparticules ( $Sn@SnO_x$  et  $Cu_6Sn_5@SnO_x$ ) au cours de cyclage de la batterie, nous avons donc fait le choix de ne pas effectuer une étude sur les différents électrolytes ou additifs existants.

Il a été démontré que l'utilisation de cet électrolyte contenant un additif de FEC, permettait d'augmenter la tenue en cyclage des électrodes à base d'éléments métalliques (Sn, Sb, Si ... etc.).<sup>20</sup> Au cours du cyclage, cet additif se réduit préférentiellement à la surface de l'électrode négative, conduisant à une SEI (solid electrolyte interface, en anglais), - ellemême issue de la décomposition de l'électrolyte - plus stable et possédant de meilleures propriétés mécaniques. En effet, lors de la réduction du FEC, un film polymérique de type poly(vinyl carbonate) produisant, entre autres, du LiF est formé, ce qui conduit à une SEI moins épaisse, dont la résistance est moins élevée en comparaison avec un électrolyte classique, type de type « LP30 ».<sup>20,21</sup>

#### IV.1.3 | Montage et conditions de cyclage électrochimique

### IV.1.3 a | Montage des piles boutons

Comme illustré dans la **Figure 4.3**, des cellules de type pile bouton (format de référence CR2032, soit 20 mm de diamètre pour 3,2 mm d'épaisseur) ont été choisies pour le cyclage électrochimique des électrodes. L'assemblage s'effectue en BAG (teneurs en oxygène et en eau  $\leq 1$  ppm). Il s'agit d'un montage de type demi-pile à deux électrodes, dès lors l'électrode à tester fait office d'électrode positive et l'électrode négative correspond au lithium métallique, qui remplit également le rôle d'électrode de référence. Dans ce cas de figure, au cours de la décharge le matériau va se lithier, et au cours de la charge se délithitier.

Le montage de la pile bouton s'effectue selon l'ordre décrit sur la **Figure 4.3**, représentant les différents composants la constituant. Une contre-électrode de lithium métallique (Sigma-Aldrich®, pureté > 99,9 %) est placée en opposition à l'électrode composite à base d'étain formulée ci-avant. Son diamètre lui est légèrement supérieur (12 mm de

diamètre), afin de permettre un fonctionnement homogène et une exploitation de l'ensemble de l'électrode à base d'étain. Les deux électrodes sont séparées par un disque poreux en Celgard® 2500 de 12 mm de diamètre imbibé d'électrolyte (12 gouttes au total soit 0,6 ml). Pour assurer le maintien d'une bonne pression dans la cellule, des espaceurs ou cales en acier inoxydable ont été ajoutés de chaque côté, en plus d'un ressort, pour pallier aux variations volumiques lors du cyclage. Enfin, la pile bouton est sertie automatiquement (sertisseuse MTI-Corp®) pour assurer son étanchéité durant les tests électrochimiques.



*Figure 4.3 - Illustration détaillée donnant les composants d'une pile bouton de type CR2032 utilisée lors des tests électrochimiques.* 

### IV.1.3 b | Conditions de cyclage des électrodes

Les mesures électrochimiques ont été réalisées sur des bancs de test multicanal (MTIcorp®). Au cours d'un cyclage galvanostatique un courant constant est appliqué à la fois lors de la décharge et de la charge, alors que le potentiel est enregistré au cours du temps et varie entre deux bornes imposées. Ceci correspond à une analyse GPLC (cyclage galvanostatique limité en potentiel), permettant à la fois d'évaluer la capacité effective et la durée de vie d'une batterie. Dans notre cas, le cyclage galvanostatique a été réalisé entre 5 mV et 2 V, avec une densité de courant massique d'environ 100 mA.g<sup>-1</sup> (sauf dans le cas de l'étude de la variation du régime de courant ou des bornes de potentiel). Par ailleurs, un délai de relaxation de 5 minutes a été imposé à la fin de chaque charge et décharge.

Ces courbes de cyclage permettent d'accéder aux valeurs expérimentales caractéristiques d'une électrode

Ainsi, la capacité spécifique représente la quantité d'électricité fournie pour une masse donnée et se calcule selon la relation suivante :

$$Eq. 4.1 C_{spé} = \frac{i.t}{m_{MA}}$$

Où *i* (en ampère) est le courant imposé traversant le système, *t* la durée (en heure) de la charge ou décharge, et  $m_{MA}$  la masse de matériau actif dans l'électrode utilisée.

Cette capacité expérimentale peut être comparée à la capacité théorique (en mAh.g<sup>-1</sup>) qui est définie comme suit :

Eq. 4.2 
$$C_{th\acute{e}o} = \frac{F.x}{3,6.M}$$

Avec F la constante de Faraday (C.mol<sup>-1</sup>), x le nombre d'électrons échangés (correspondant au nombre de Li<sup>+</sup>), et M la masse molaire du matériau actif (g.mol<sup>-1</sup>).

La convention utilisée dans ce manuscrit pour indiquer le régime de fonctionnement appliqué lors du cyclage de la batterie, est celle également dénommé *C-rate* ou C/n, avec *n* le temps nécessaire (en heure) pour effectuer une décharge complète correspondant au taux de lithiation théorique attendu.

A titre d'exemple, un régime de *C/10* signifie que la décharge complète est effectuée en n = 10 heures. Pour cela la densité de courant appliquée pour l'étain correspond à la capacité théorique, soit 993 mAh.g<sup>-1</sup>, divisée par 10, donc 99,3 mA.g<sup>-1</sup> ( $\approx 100$  mA.g<sup>-1</sup>). Afin de déterminer le courant à appliquer pour effectuer une décharge complète pour une capacité *C*, on multiplie la densité de courant par la masse de matériau actif  $m_{MA}$  dans l'électrode. Ainsi, pour 0,5 mg.cm<sup>-2</sup>, le courant appliqué est d'environ 50 µA. Le courant imposé est d'autant plus grand que le *C-rate* est élevé *i.e.* que la valeur de *n* est faible. On parle alors de haut régime pour des valeurs de *C-rate* faibles.

En règle générale la capacité obtenue expérimentalement est souvent inférieure à la capacité théorique. En effet, la diminution de la diffusion du lithium au sein du matériau actif, lié à des limitations cinétiques associée à des effets de polarisations à hauts régimes ou par la formation d'une SEI peu conductrice à très bas régimes, aura pour conséquence une réduction des performances obtenues. D'où l'importance, au-delà de l'optimisation du matériau actif, du choix de la formulation d'électrode, de l'électrolyte et du régime utilisés, comme abordés ci-avant.

Le rendement coulombien ou efficacité coulombique (EC) d'un système électrochimique est un indice important de sa performance. Dans ce qui suit, l'EC a été calculé à partir de la relation suivante :

Eq. 4.3 EC (%) = 
$$(C_{charge} / C_{décharge}) \times 100$$

Avec  $C_{charge}$  et  $C_{décharge}$  les capacités respectives obtenues lors de la charge et de la décharge. Plus l'EC est proche de 100 %, moins les phénomènes de dégradation sont intervenus au cours du cycle de lithiation/délithiation. *A contrario*, pour des valeurs d'EC faibles, le système électrochimique n'est pas performant, compte tenu de la consommation élevée d'électrons dans des réactions parasites.

C'est un indice particulièrement important dans le cas de cellule complète où le lithium n'est pas en large excès, comme dans le cas des demi-piles utilisées. En effet, les ions Li<sup>+</sup> consommés par les réactions parasites sont irrémédiablement perdus et la capacité de la batterie diminue très rapidement. On considère généralement qu'un système Li-ion est défaillant lorsqu'il présente une capacité réversible inférieure à 80 % de la capacité initiale.<sup>22</sup>

## $IV.2 \mid \acute{E}tude \; \acute{e}lectrochimique \; et \; tenue \; en \; cyclage \; des \; nanoparticules \; de \\ Sn@SnO_x$

Dans cette partie, les propriétés électrochimiques des nanoparticules à base d'étain de type  $Sn@SnO_x$  (11 nm) seront présentées. Les mécanismes de lithiation seront étudiés tant par l'analyse des courbes de cyclages de charge/décharge, que par la fenêtre de potentiel utilisée, ainsi que par une étude de spectroscopie Mössbauer *in operando*.

Ensuite, l'évolution morphologique des nanoparticules sera finement analysée par des techniques de microscopies à hautes résolutions (énergétique et spatiale). Enfin, la tenue en cyclage de ces matériaux sera discutée.

## IV.2.1 | Étude du comportement électrochimique

### IV.2.1 a | État de l'art sur le mécanisme de lithiation de l'étain

D'après le diagramme de phase binaire du système Li-Sn représenté **Figure 4.4**, sept phases de différentes compositions peuvent être formées : Li<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub>, LiSn, Li<sub>7</sub>Sn<sub>3</sub>, Li<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>, Li<sub>13</sub>Sn<sub>5</sub>, Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub> et Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub>. Cette dernière phase correspond à la composition maximale Li<sub>4,4</sub>Sn, donnant lieu à une capacité spécifique massique calculée d'après l'équation 4.2, de 993 mAh.g<sup>-1</sup>.<sup>22,23</sup> Selon un mécanisme de type alliage, d'après la réaction (4.3) précédemment décrite :

4.3  $\operatorname{Sn} + x \operatorname{Li}^+ + x \operatorname{e}^- \to \operatorname{Li}_x \operatorname{Sn} \operatorname{avec} (0 \le x \le 4, 4)$ 



Figure 4.4 - Diagramme de phase du système binaire Li-Sn, adapté de [22].

Néanmoins, plusieurs études basées à la fois sur des analyses cristallographiques et sur des titrations coulométriques,<sup>24,25</sup> ont révisé la stœchiométrie de Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub> en Li<sub>17</sub>Sn<sub>4</sub>. Toutefois, les deux compositions sont très proches, avec 4,4 et 4,25 Li pour Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub> et Li<sub>17</sub>Sn<sub>4</sub>, respectivement.

En outre, tel que cela est montré **Figure 4.5**, cette réaction électrochimique entre le lithium et l'étain se produit en plusieurs étapes. Il y a alors apparition successive de plusieurs

plateaux de potentiel sur la courbe électrochimique de charge/décharge. Ces plateaux correspondent à l'apparition de domaines biphasiques séparés par des domaines monophasiques de compositions définies.

Ces réactions électrochimiques d'équilibre de formation d'alliages de type  $\text{Li}_x \text{Sn}_y$ (avec,  $0 \le x \le 4,4$ ) ont été étudiées à la fois théoriquement et expérimentalement.<sup>1,26</sup> D'après la **Figure 4.5**, les réactions de lithiation se déroulent toutes à un potentiel inférieur à 0,8 V, avec six plateaux biphasiques.

Les valeurs théoriques des potentiels correspondant à ces plateaux, ainsi que les réactions de formation des alliages associés, la gamme de composition, l'expansion volumique et la capacité spécifique de la phase résultante, sont répertoriées dans le **tableau 4.1**.

Cependant, bien que les valeurs théoriques et expérimentales soient sensiblement du même ordre de grandeur, il peut exister une différence, principalement liée aux effets de polarisation expérimentale et à la précision des calculs théoriques.



**Figure 4.5** – Courbes théoriques des capacités spécifiques (rouge), de la variation volumique (bleue), et des potentiels de formation (noire) des phases Li<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>. D'après [1].

Potentiel plateau	Réaction associée	Gamme de composition <i>x</i>	Expansion volumique	Capacité spécifique
(V vs. Li <sup>+/</sup> Li)		pour Li <sub>x</sub> Sn	(%)	(mAh.g <sup>-1</sup> )
0,76	$2/5 \text{ Li} + \beta \text{-Sn} = \text{Li}_2 \text{Sn}_5$	0 - 0,4	39	90
0,68	3/5 Li + Li <sub>2</sub> Sn <sub>5</sub> = LiSn	0,4 – 1	60	226
0,53	$4/3 \text{ Li} + \text{LiSn} = \text{Li}_7 \text{Sn}_3$	1 – 2,33	129	527
0,49	$1/6 \operatorname{Li} + \operatorname{Li}_7 \operatorname{Sn}_3 = \operatorname{Li}_5 \operatorname{Sn}_2$	2,33 - 2,6	146	563
	$1/10 \text{ Li} + \text{Li}_5 \text{Sn}_2 = \text{Li}_{13} \text{Sn}_5$			586
0,42	$9/10 \text{ Li} + \text{Li}_{13}\text{Sn}_5 = \text{Li}_7\text{Sn}_2$	2,6-3,5	194	790
0,38	$9/10 \text{ Li} + \text{Li}_7 \text{Sn}_2 = \text{Li}_{22} \text{Sn}_5$	3,5 - 4,4	244	993

**Tableau 4.1** – Valeurs théoriques des potentiels de chaque plateau biphasique avec les réactions électrochimiques de formation de Li<sub>x</sub>Sn associés, la gamme de composition x, l'expansion volumique et la capacité spécifique de la phase Li<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub> résultante. D'après [1,26].

Par ailleurs, étant donnée l'utilisation de nanoparticules à base d'étain de type Sn@SnO<sub>x</sub> dans le cadre de cette thèse, il convient de présenter brièvement les mécanismes mis en jeu lors de l'utilisation d'oxydes d'étain. Comme précédemment évoqué (**Partie IV.1.1**), l'intérêt pour les oxydes d'étain s'est principalement développé dans l'optique de leur utilisation comme matrice jouant le rôle de tampon lors de l'expansion volumique.<sup>6,8,9,27</sup> La formation d'une matrice de Li<sub>2</sub>O lors du 1<sup>er</sup> cycle, dans laquelle se trouve l'étain, s'effectue selon un mécanisme dit de « conversion », selon les réactions :

4.1 
$$\operatorname{SnO}_2 + 2\operatorname{Li}^+ + 2\operatorname{e}^- \to \operatorname{SnO} + \operatorname{Li}_2\operatorname{O}$$

4.2 
$$\operatorname{SnO} + 2\operatorname{Li}^+ + 2\operatorname{e}^- \to \operatorname{Sn} + \operatorname{Li}_2\operatorname{O}$$

L'étain généré *in situ* réagit ensuite selon un mécanisme de type alliage, lors de la charge suivante. Cette réaction de conversion mène à de fortes densités d'énergie, étant donné que dans le cas de l'utilisation de SnO<sub>2</sub>, 8,4 ions Li<sup>+</sup> entrent en jeu, et 6,4 ions Li<sup>+</sup> pour SnO. Cela conduit à des capacités spécifiques théoriques de 1494 et 1274 mAh.g<sup>-1</sup> pour SnO<sub>2</sub> et SnO, respectivement,<sup>28,29</sup> qui sont bien plus élevées que pour les mécanismes d'alliages. Electrochimiquement, un pic cathodique (décharge/lithiation) associé à ce mécanisme est généralement décrit aux alentours de 1 V *vs.* Li<sup>+</sup>/Li par voltammétrie cyclique.<sup>28</sup>

De nombreuses études se sont également intéressées à ce phénomène de conversion et plus particulièrement à sa réversibilité.<sup>30–32</sup> L'idée émergente de l'ensemble de ces travaux est que l'association d'étain métallique à l'oxyde d'étain, sous forme d'électrode composite Sn/SnO<sub>2</sub>/carbone, permettrait d'augmenter considérablement la réversibilité de la réaction de conversion de SnO<sub>2</sub>.

De plus, une étude récente de Y. Zhao *et al.*,<sup>31</sup> émet l'idée que l'architecture originale sous forme de nano-fils coaxiaux, composés de nanotubes de carbone, de SnO<sub>2</sub> et polypyrrole, permet d'obtenir une capacité élevée de première décharge à 1487 mAh.g<sup>-1</sup>, suivie d'une capacité de 823 mAh.g<sup>-1</sup> sur 100 cycles (pour une densité de courant de massique de 150 mA.g<sup>-1</sup>), qui est attribué à un mécanisme de conversion.

#### IV.2.1 b | Courbes de charge-décharge : étude du mécanisme de lithiation

Deux grands types de mécanismes différents peuvent entrer en jeu dans le cadre de l'utilisation de ces nanoparticules cœur-coquille  $Sn@SnO_x$  (de 11 nm) en tant qu'électrode négative de batterie Li-ion :

- (i) Soit la conversion non réversible de SnO<sub>x</sub> en Sn suivant la réaction décrite dans la partie précédente (réactions 4.1 et 4.2), puis lithiation uniquement selon un mécanisme de type alliage entre l'étain et le lithium (réaction 4.3).
- (ii) Soit selon un mécanisme de conversion réversible des oxydes surfaciques, suivi d'un mécanisme de type alliage entre l'étain et le lithium.

Le **tableau 4.2** résume les capacités théoriques attendues dans les deux cas de mécanisme, en prenant en considération les proportions relatives de chaque phase, déterminées via la spectroscopie Mössbauer (**Chapitre III, partie III.3.1 c**), à savoir 39 % de Sn, 17 % de SnO, et 44 % de SnO<sub>2</sub>.

Dans le cas de la capacité théorique normalisée en prenant en considération la contribution du carbone graphite, une proportion de  $Sn@SnO_x/C$  de 40/60 a été déterminée au regard de la formulation d'électrode utilisée.

Ainsi, C<sub>théo totale normalisée</sub> =  $(C_{théo totale} \times 0,4) + (372 \times 0,6)$  en mAh.g<sup>-1</sup> où 372 mAh.g<sup>-1</sup> est la C<sub>théo</sub> du carbone graphite.

—	(i) Mécanisme d'alliage	(ii) Mécanisme d'alliage
	+ conversion <b>non réversible</b>	+ conversion <b>réversible</b>
C <sub>théo</sub> Sn [39 %]	993	993
$(mAh.g^{-1})$		
Cthéo SnO [17 %]	874	1274
$(mAh.g^{-1})$		
Cthéo SnO2 [44 %]	781	1494
$(mAh.g^{-1})$		
Cthéo totale calculée	879	1262
$(mAh.g^{-1})$		
Cthéo totale		
normalisée	575	728
$(mAh.g^{-1})$		

**Tableau 4.2** – Capacités théoriques pour les phases Sn, SnO et SnO<sub>2</sub> dans le cas de mécanismes d'alliage ou de conversion réversible. Et capacités totales attendues dans pour les cas (i) et (ii), sans et avec normalisation.

Les expériences de cyclage galvanostatique ont été réalisées avec un régime de C/10 soit une densité de courant d'environ 100 mA.g<sup>-1</sup>, cyclées dans un premiers temps entre 5 mV et 2 V, puis dans un second temps entre 5 mV et 0,8 V afin de n'étudier que les réactions d'alliage.

Les courbes de charge/décharge pour les nanoparticules cyclées entre 5 mV et 2 V (**Fig. 4.6. a**) montrent une 1<sup>ère</sup> décharge ayant une capacité particulièrement élevée de 1856 mAh.g<sup>-1</sup>. Cette valeur résulte de la formation d'une SEI en grande quantité, ainsi qu'à un mécanisme de conversion des SnO<sub>x</sub> en Li<sub>2</sub>O puis en Sn. Les courbes des charges des dix premiers cycles présentent toutes des plateaux bien définis, correspondant aux phases Li<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>,<sup>1,26</sup> dont les potentiels sont répertoriés dans le **tableau 4.3**, repris ci-dessous.

Par ailleurs, une diminution de la capacité s'opérant progressivement dans la gamme de potentiel comprise entre 0,8 V et 2 V manifeste la présence d'un système en constante évolution. Cela traduit l'existence d'un phénomène de conversion partiellement réversible, puisque celui-ci semble s'amenuiser jusqu'au 20<sup>ème</sup> cycle, où les plateaux précédemment bien définis sont moins visible. La capacité spécifique obtenue par la suite, ainsi que les courbes de charge/décharge, tendent à se stabiliser autour d'une valeur de 950 mAh.g<sup>-1</sup>, étant donné que le 30<sup>ème</sup> et le 40<sup>ème</sup> cycle possèdent des courbes d'allure similaire.

Ce premier résultat semble suggérer que les deux types de mécanismes (i) et (ii) précédemment décrits soit présents. Potentiellement un mécanisme de conversion réversible

semble présent sur 20 premiers cycles, et semble être suivi d'un mécanisme principalement d'alliage sur les cycles suivants.

Une importante extra-capacité demeure présente au regard des capacités calculées d'après la composition des nanoparticules Sn@SnO<sub>x</sub>, répertoriées dans le **tableau 4.1**.



**Figure 4.6** – Courbes galvanostatiques de charge/décharge des nanoparticules de Sn@SnO<sub>x</sub> (11 nm) cyclées entre (a) 5 mV et 2 V, et (b) 5 mV et 0,8 V.

Par ailleurs, l'étude des courbes de charge/décharge pour les nanoparticules cyclées entre 5 mV et 0,8 V (**Fig. 4.6. b**), montre une irréversibilité plus importante sur le  $1^{er}$  cyclage (correspondant à la formation de la SEI et à la conversion des SnO<sub>x</sub> en Li<sub>2</sub>O et Sn), avec une efficacité coulombique de 56,5 %, alors qu'elle est de 68,7 % pour le cyclage effectué entre 5 mV et 2 V.

Cela confirme la première observation, selon laquelle un mécanisme de conversion réversible est présent, et a lieu au-delà de 0,8 V. En outre, entre 5 mV et 0,8 V, les courbes de charge/décharge manifestent une stabilité importante du  $2^{\text{ème}}$  au  $40^{\text{ème}}$  cycle, avec la présence de plateaux très bien définis et caractéristiques de la formation de phases Li<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>, à la fois en charge et en décharge, et dont les valeurs des potentiels sont également répertoriées dans le **tableau 4.3**.

Les capacités spécifiques obtenues passent respectivement de 960 mAh.g<sup>-1</sup> à 875 mAh.g<sup>-1</sup> entre le  $2^{\text{ème}}$  et le  $40^{\text{ème}}$  cycle, ce qui est remarquablement proche de la valeur théorique de 879 mAh.g<sup>-1</sup> précédemment calculée dans le cas d'un mécanisme purement d'alliage, avec la composition des nanoparticules Sn@SnO<sub>x</sub> répertoriées dans le **tableau 4.1**.

Cela corrobore une fois de plus l'hypothèse selon laquelle, dans le cas d'un cyclage effectué dans une gamme de potentiel allant de 5 mV à 2 V, un mécanisme de conversion réversible qui tend à s'amenuiser soit présent. Néanmoins, la diminution plus importante de la capacité entre le 2<sup>ème</sup> cycle et le 40<sup>ème</sup> cycle, dans cette gamme de potentiel qu'avec une gamme réduite (5 mV- 0,8 V), ce qui suggérait *a priori* la présence d'un mécanisme en deux temps (i) conversion, suivi uniquement de (ii) alliage.

Les valeurs des capacités obtenues pour les 40<sup>ème</sup> cycles sont suffisamment différentes au cours des deux gammes de potentiels utilisées (950 *vs.* 875 mAh.g<sup>-1</sup>) pour supposer que le mécanisme de conversion soit toujours partiellement présent au-delà du 20<sup>ème</sup> cycle, dans le cas d'une gamme de potentiel de 5 mV à 2 V. Ceci explique en partie l'extra-capacité obtenue.

Réactions	Potentiel théo. plateau (V vs. Li <sup>+/</sup> Li)	Potentiel exp. plateau (V vs. Li <sup>+/</sup> Li) [5 mV-2 V]	Potentiel exp. plateau (V vs. Li <sup>+/</sup> Li) [5 mV-0,8 V]
$2/5 \text{ Li} + \beta \text{-Sn} = \text{Li}_2 \text{Sn}_5$	0,760	0,784	0,775
3/5 Li + Li <sub>2</sub> Sn <sub>5</sub> = LiSn	0,680	0,701	0,697
$4/3 \text{ Li} + \text{LiSn} = \text{Li}_7\text{Sn}_3$	0,530	0,593	0,558
$1/6 \operatorname{Li} + \operatorname{Li}_7 \operatorname{Sn}_3 = \operatorname{Li}_5 \operatorname{Sn}_2$	0,490	absent	absent
$1/10 \text{ Li} + \text{Li}_5 \text{Sn}_2 = \text{Li}_{13} \text{Sn}_5$			
$9/10 Li + Li_{13}Sn_5 = Li_7Sn_2$	0,420	0,432	0,432
$9/10 \text{ Li} + \text{Li}_7 \text{Sn}_2 = \text{Li}_{22} \text{Sn}_5$	0,380	absent	absent

Tableau 4.3 – Réactions et valeurs théoriques des potentiels de chaque plateau biphasique.Valeurs expérimentales des plateaux issus des courbes de charge/décharge cyclées entre5 mV-2 V et 5 mV - 0,8 V.

D'après le **tableau 4.3**, ci-avant, les valeurs des potentiels de chaque plateau biphasique obtenus expérimentalement, d'après les courbes galvanostatiques de charge-décharge (**Figure 4.6**), sont très proches des valeurs théoriques également répertoriées. Cependant, les valeurs obtenues pour la gamme de potentiel réduite (5 mV – 0,8 V) sont sensiblement plus proches des valeurs théoriques. Ce qui pourrait se traduire par une polarisation moins importante dans le cas de ce cyclage que dans le cas du cyclage entre 5 mV et 2 V.

D'une part, le plateau théoriquement situé à 0,490 V associé aux phases Li<sub>7</sub>Sn<sub>3</sub> et Li<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>, puis Li<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub> et Li<sub>13</sub>Sn<sub>5</sub>, n'est pas observé, ce qui n'est pas surprenant dans la mesure où il correspond à un enrichissement (ou un appauvrissement) de seulement 0,26 Li<sup>+</sup> supplémentaires par rapport à la phase initiale de Li<sub>7</sub>Sn<sub>3</sub>. De plus, le plateau théoriquement situé à 0,380 V associé aux phases Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub> et Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub>, n'est pas clairement identifié, bien qu'une légère pente située un peu en dessous de 0,4 V soit observée dans les deux cas de figure.

Dans le cas de la gamme de potentiels allant de 5 mV à 2 V, afin de conforter notre analyse des mécanismes présents, lesquels sont moins bien définis et/ou discernables que les plateaux sur les courbes de charge/décharge, la dérivée de la capacité en fonction du potentiel est étudiée (**Figure 4.7**).



*Figure 4.7 – Courbe dérivée de la capacité en fonction du potentiel, entre 5 mV et 2V, à un régime de C/10.* 

Dans ce cas-ci, les pics bien définis correspondent aux plateaux observés sur les courbes de charge/décharge, et sont typiques des matériaux cristallins montrant des transitions de phase du premier ordre. Les pics plus élargis sont plutôt associées à un désordre de la phase.

Le 1<sup>er</sup> cycle étudié présente 3 pics cathodiques à 1,3 V, 0,57 V, et 0,36 V. Le premier est souvent assimilé à la formation de la SEI, mais également associé à la réaction de conversion de SnO<sub>2</sub> en Sn.<sup>33</sup>

Les  $2^{\text{ème}}$  et  $3^{\text{ème}}$  cycles sont d'allure similaire, ce qui atteste d'une bonne réversibilité des mécanismes. Ils possèdent également 3 pics cathodiques observés au cours du processus de lithiation à 0,63 V, 0,57 Vet 0,42 V, qui sont associés aux réactions de formation successives des alliages Li<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>. De même qu'au cours du processus de délithiation 4 pics relatifs à la reformation progressive de l'étain sont observés, à 0,46 V, 0,59 V, 0,71 V et 0,78 V. La réversibilité des mécanismes d'alliage a pu être mise en évidence, bien qu'aucun pic à 0,38 V de formation d'une phase Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub> ne soit décelé via cette analyse.

## IV.2.1 c | Étude in operando par spectroscopie Mössbauer

Afin d'obtenir une information plus approfondie du mécanisme électrochimique des nanoparticules de Sn@SnO<sub>x</sub> vis-à-vis di lithium, par la mise en évidence à la fois des phases lithiées formées et du mécanisme de conversion des SnO<sub>x</sub>, des mesures de spectroscopie Mössbauer *in operando* ont été effectuées.

Si l'on compare avec d'autres types d'analyses potentiellement réalisables *in situ*, telle que la DRX, il est plus facile de distinguer et de quantifier les phases résultantes avec cette technique, du fait de la présence de particules nanométriques, amorphes, voire potentiellement d'un matériau multiphasé au cours du cyclage.<sup>22,34–36</sup> Cette étude a été menée en collaboration avec Moulay Tahar Sougrati et Lorenzo Stievano de l'ICGM de Montpellier.

Dans le cas présent, une formulation d'électrode avec 20 mg de matière active a été réalisée en conservant le rapport massique précédemment décrit (30/45/25). Cela, dans l'optique d'obtenir des électrodes autoportées, c'est-à-dire sans feuille de cuivre, sachant qu'une cellule de type Swagelok® avec un piston creux fermé par une fenêtre de béryllium -faisant office de collecteur de courant - a été utilisée. Les spectres Mössbauer <sup>119</sup>Sn en transmission ont été recueillis *in situ* à température ambiante avec un spectromètre à accélération constante, en utilisant une source de Ca<sup>119m</sup>SnO<sub>3</sub>, dans des conditions de potentiel de circuit ouvert (en raison de la faible relaxation du système observé). Une densité de courant équivalente aux expériences de charge-décharge précédentes, soit environ 100 mA.g<sup>-1</sup> a été utilisée, dans une gamme de potentiel variant entre 5 mV et 2 V.

Pour étudier plus précisément les phases intermédiaires formées au cours de la lithiation des nanoparticules de  $Sn@SnO_x$ , et ainsi en déduire les mécanismes de lithiation en jeux, plusieurs points d'arrêts à différents potentiels et états de lithiation ont été réalisés pour permettre l'enregistrement des spectres Mössbauer.

La courbe galvanostatique de charge/décharge des deux 1<sup>er</sup> cycles, ainsi que ces points d'arrêts sont représentés sur la **Figure 4.8 a** :

- Trois points d'arrêt ont été effectués au cours de la 1<sup>ère</sup> décharge. Avec un point correspondant à l'électrode pristine (A), un second point à 0,39 V (B), et un dernier point à la fin de la décharge (C).
- Deux points d'arrêt ont été effectués au cours de la 1<sup>ère</sup> charge, à 0,8 V (D) et à la fin de la charge (E).

Enfin, deux derniers points d'arrêt, correspondant à la fin de la 2<sup>ème</sup> décharge (F) et de la 2<sup>ème</sup> charge (G), ont été recueillis.

L'évolution topographique des spectres Mössbauer collectés pour les deux premiers cycles est représentée sur **la Figure 4.8 b**. Celle-ci montre que la variation du déplacement isomérique ( $\delta$  en mm.s<sup>-1</sup>) est hautement réversible au cours du 2<sup>ème</sup> cycle, autrement dit, on retrouve les phases formées durant la charge et la décharge le son réversiblement, tandis que pour le 1<sup>er</sup> cycle, la réversibilité est légèrement moins visible, ce qui est cohérent avec un mécanisme irréversible de formation de la SEI, associé à une conversion du SnO<sub>x</sub> en Sn, puis en diverses phases Li<sub>x</sub>Sn<sub>y</sub>.

D'autre part, les valeurs de ces  $\delta$  sont en adéquation avec celles répertoriées dans la littérature par F. Robert *et al.*<sup>34</sup> pour ces phases, avec un déplacement de  $\delta$  vers des valeurs plus basses lorsque la teneur en lithium augmente, à savoir une évolution possible de  $\delta$  entre 2,56 mm.s<sup>-1</sup> pour la phase  $\beta$ -Sn à 1,83 mm.s<sup>-1</sup> pour la phase non observée la plus riche en lithium, Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub>.

Cette tendance est également observée sur la **Figure 4.8 b**, laquelle montre une nette évolution de  $\delta$  au profit des phases les plus riches en lithium en fin de décharges (points **C** et **F**), et *a contrario*, une évolution vers les phases les moins riches en fin de charges (points **E** et **G**).



**Figure 4. 8** – (a) Courbe galvanostatique des 2 premiers cycles de charge/décharge des nanoparticules de Sn@SnO<sub>x</sub>, avec les différents états de lithiation analysés en Mössbauer et marqués par un rond bleu. (b) Évolution topographique des spectres Mössbauer au cours des deux 1<sup>er</sup> cycles.

La **Figure 4.9** montre le détail et la déconvolution des spectres Mössbauer correspondants aux différents points d'arrêts du 1<sup>er</sup> cycle galvanostatique de charge/décharge.

Le spectre enregistré sur l'électrode pristine (**A**) peut être décrit comme la somme de trois signaux distincts, correspondant à trois doublets quadrupolaires dont les paramètres hyperfins sont caractéristiques de l'étain métallique ( $\delta = 2,53(1)$  mm.s<sup>-1</sup> et  $\Delta = 0,2(5)$  mm.s<sup>-1</sup>), de l'oxyde d'étain IV ( $\delta = 0(2)$  mm.s<sup>-1</sup> et  $\Delta = 0,52(7)$  mm.s<sup>-1</sup>) et de l'oxyde d'étain II ( $\delta = 2,89(10)$  mm.s<sup>-1</sup> et  $\Delta = 1,8(2)$  mm.s<sup>-1</sup>), avec une proportion relative à température ambiante de ces trois signaux de 54 : 8 : 37 (Sn : SnO : SnO<sub>2</sub>). Il est à noter que la proportion relative est assez proche de celle évaluée *ex situ* dans le chapitre précédent (**Chapitre III, partie III.3.1 c**), qui était de 45 : 15 : 40.

Le spectre enregistré au cours de la décharge à 0,39 V (**B**), soit juste en dessous du dernier plateau observé, possède trois contributions dont les proportions relatives sont annotées sur le graphique. La contribution principale correspond à une phase  $\text{Li}_5\text{Sn}_2$  ( $\delta = 2,07(5)$  mm.s<sup>-1</sup> et  $\Delta = 0,85(13)$  mm.s<sup>-1</sup>), suivie d'une contribution caractéristique de la phase LiSn ( $\delta = 2,38(13)$  mm.s<sup>-1</sup> et  $\Delta = 0,47(11)$  mm.s<sup>-1</sup>), et enfin une contribution de l'oxyde d'étain IV ( $\delta = 0(2)$  mm.s<sup>-1</sup> et  $\Delta = 0,52(7)$  mm.s<sup>-1</sup>) qui ne s'est pas encore totalement converti en Sn.

La fin de la décharge (C) est marquée par la disparition de la contribution de cet oxyde au profit de la formation d'une phase de Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub> caractéristique, possédant deux sites d'occupation avec des contributions relatives égales ( $\delta_1 = 1,95(3)$  mm.s<sup>-1</sup> et  $\Delta_1 = 1,13(6)$  mm.s<sup>-1</sup>, et  $\delta_2 = 1,87(2)$  mm.s<sup>-1</sup> et  $\Delta_2 = 0,21(10)$  mm.s<sup>-1</sup>).

Au regard de ces résultats, la formation de la phase  $Li_{22}Sn_5$  semble exclue, corroborant plusieurs études montrant qu'il est difficile de parvenir à cette composition,<sup>26,34,35,37</sup> et semble en accord avec les signatures électrochimique des différents plateaux expérimentalement observés et répertoriés (**Tableau 4.3**).

L'analyse au cours de la charge à 0,8 V (**D**), soit juste au-dessus du dernier plateau, présente une contribution majoritaire attribuée à la phase  $\text{Li}_2\text{Sn}_5$  ( $\delta = 2,47(2) \text{ mm.s}^{-1}$  et  $\Delta = 0,44(7) \text{ mm.s}^{-1}$ ), ainsi que deux autres contributions minoritaires correspondant à la phase  $\text{Li}_7\text{Sn}_2$  précédemment observée, et une contribution du SnO<sub>2</sub>, attestant de sa réversibilité au cours du cyclage.

En fin de charge (**E**), deux phases dont une phase d'étain métallique  $\beta$ -Sn majoritaire ( $\delta = 2,57(2)$  mm.s<sup>-1</sup> et  $\Delta = 0,2$  mm.s<sup>-1</sup>), en présence d'une phase d'oxyde d'étain IV

 $(\delta = 0(2) \text{ mm.s}^{-1} \text{ et } \Delta = 0,52(7) \text{ mm.s}^{-1})$  sont caractérisées. Néanmoins, la reformation de cellesci n'est pas un processus complet, puisqu'elles sont accompagnées par la présence d'une phase riche en lithium de Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub>. D'autre part, l'augmentation de 0,06 mm.s<sup>-1</sup> de la largeur de raie à mi-hauteur concernant la phase  $\beta$ -Sn, entre la fin de charge (**E**) et l'électrode pristine (**A**), suggère des changements locaux significatifs (diminution possible de la taille des particules notamment).<sup>38</sup>



**Figure 4.9** – Spectres Mössbauer enregistrés durant le 1<sup>er</sup> cycle de charge/décharge pour les nanoparticules de  $Sn@SnO_x$  à différents points d'arrêt au cours du cyclage galvanostatique.

Il est à noter que les spectres Mössbauer après un 2<sup>ème</sup> cycle (points F et G, **Figure 4.8 a**), conservent les mêmes profils de distribution des phases que ceux relatifs aux processus correspondants, soit une évolution globale de Sn vers Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub> et *vice versa*.

En résumé, cette analyse a permis de mettre en lumière que dans le cas de la décharge, une transformation graduelle de SnO<sub>2</sub> et Sn en phases de plus en plus lithiées jusqu'à Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub> était réalisée, avec la présence d'au moins deux phases intermédiaires via une observation *in situ* (LiSn et Li<sub>5</sub>Sn<sub>2</sub>). Dans dans le cas de la charge, la mise en évidence d'une transformation graduelle de Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub> en Sn, avec une phase intermédiaire de Li<sub>2</sub>Sn<sub>5</sub> a été permis par ces observations par Mössbauer.

Ce résultat révèle clairement un processus réversible de conversion que l'on estime à environ 20 % des  $SnO_x$  initiaux en fin de charge. En considérant cette proportion de réversibilité, la capacité spécifique calculée dans le cas d'un mécanisme (ii) d'alliage associé à un mécanisme de conversion réversible (**Tableau 4.2**), donne dans le cas présent une valeur théorique de 956 mAh.g<sup>-1</sup>, ce qui est approximativement observé.

## IV.2.2 | Étude de l'évolution morphologique au cours du cyclage

Cette étude a pour but d'observer l'évolution morphologique au cours du 1<sup>er</sup> cycle de charge/décharge, en raison de l'expansion volumique avérée du matériau,<sup>39</sup> et des résultats de spectroscopie Mössbauer, lesquels suggèrent d'importants changements de l'ordre local de l'étain métallique après sa délithiation (à la fin de la 1<sup>ère</sup> charge). Cette étude a été menée en collaboration avec Oleg Lebedev du laboratoire CRISMAT de Caen.

L'analyse de l'électrode composite Sn@SnO<sub>x</sub>/C après décharge (correspondant au point d'arrêt C à 5 mV, **Figure 4.8 b**) par microscopie STEM-HAADF (**Figure 4.10, a et b**), montre des particules de taille(s) plus importante(s) qu'initialement, de l'ordre de 70-100 nm *vs.* 11 nm. Par ailleurs, on distingue la présence d'une phase cristalline entourée de phase amorphe, au regard de l'absence de plans interatomiques visibles (**Fig. 4.10 a**).

Une cartographie chimique a été réalisée afin de distinguer les phases  $Li_xSn_y$  (contenant de l'étain) de l'ensemble de l'électrode composite, de même que la répartition de l'oxygène à la surface de cette électrode. Ainsi, les cartographies correspondant à l'oxygène (**Fig. 4.10, c**), et à l'étain (**Fig. 4.10, d**) confirment que les particules de grande taille formées, correspondent à la localisation de l'étain (*a priori* dans la phase Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub>). De plus une répartition homogène de l'oxygène à la surface de l'électrode analysée par la cartographie chimique (**Fig. 4.10, c**), tend

à confirmer la formation d'une couche uniforme de  $Li_2O$  issue de la conversion de l'ensemble du  $SnO_x$  surfacique en Sn et puis  $Li_7Sn_2$ , précédemment observée par Mössbauer.



**Figure 4.10** – Images de l'électrode composite après une  $1^{\text{ère}}$  décharge jusqu'à 5 mV (a) et (b) de STEM- HAADF. Et images de cartographie chimique élémentaire de (c) O et (d) Sn.

A contrario, lors de l'analyse de l'électrode composite  $Sn@SnO_x/C$  après un cycle de décharge suivi d'une charge (correspondant au point d'arrêt **E** à 2 V, **Figure 4.8 b**) par microscopie STEM-HAADF (**Figure 4.11, a et b**), la présence de particules de très petites tailles ( $\leq 3$  nm) réparties uniformément à la surface de l'électrode composite est mise en évidence.

De plus, l'observation des images des cartographies chimiques correspondant à l'oxygène (**Fig. 4.10, c**) et à l'étain (**Fig. 4.11, d**), tend à confirmer la très petite taille des particules générées, ainsi que la répartition uniforme de l'ensemble de ces deux éléments à la surface de l'électrode.



**Figure 4.11** – Images de l'électrode composite après un cycle de décharge/charge à 2 V (a) et (b) de STEM- HAADF. Et images de cartographie chimique élémentaire de (c) O et (d) Sn.

Ce résultat est également en adéquation avec les observations issues des analyses Mössbauer, suggérant une diminution de la taille des particules d'étain par rapport à leur taille initiale avant cyclage (via l'augmentation de la largeur de raie à mi-hauteur). De plus, ce phénomène est caractéristique de la génération d'étain *in situ* dans une matrice de type Li<sub>2</sub>O, provenant d'un mécanisme de conversion.<sup>4,5,39</sup>

#### IV.2.3 | Étude des performances électrochimiques en cyclage

#### IV.2.3 a | Cyclabilité en fonction du régime de courant

Une étude électrochimique en fonction du régime a été réalisée sur une fenêtre de potentiel allant de 5 mV à 2 V, avec un *C*-rate variant de : C/10, C/5, C/2, C, C/0,5, C/0,2, et enfin à C/20, soit à un temps de décharge de 10 h, 5 h, 2 h, 1 h, 30 min, 12 min et 20 h, respectivement.

D'après la **Figure 4.12**, représentant l'évolution de la capacité en fonction du régime appliqué, une rétention en capacité modérée est observée pour les hauts régimes à C/0,5 et C/0,2. En effet, les capacités obtenues sont respectivement autour de 340 et 330 mAh.g<sup>-1</sup>. Ce résultat indique qu'à des vitesses de lithiation/délithiation trop élevées, les particules ne semblent pas s'allier en profondeur. La conséquence est une perte de la capacité, liée à une cinétique de diffusion du lithium plus lente que la vitesse de décharge/charge.

Cette observation est en accord avec les travaux de A. Ponrouch et M. R. Palacín,<sup>40</sup> qui ont rapporté qu'à haut régime, la formation d'une SEI polymérique plus épaisse est observée sur les particules situées à l'extrême surface de l'électrode et non distribuée de façon homogène. Cela a pour effet de diminuer les chemins de diffusion du lithium lors du cyclage. Ce phénomène est d'autant plus privilégié que la petite taille des particules favorise la dégradation de l'électrolyte par effet catalytique.<sup>41</sup>

En outre, pour des régimes modérément élevés de C/1 (soit C) *et* C/2, des capacités spécifiques de 400 et 600 mAh.g<sup>-1</sup> sont respectivement obtenues. Les régimes C/5 et C/10 laissent apparaître des performances plus intéressantes avec des capacités respectives proches de 930 et de 1280 mAh.g<sup>-1</sup> en moyenne. Néanmoins, la capacité obtenue après un passage par de plus hauts régimes et retour à un *C-rate* de C/10 est en moyenne de 710 mAh.g<sup>-1</sup>, soit une perte de 45 % de la capacité obtenue pour les premiers cycles à ce régime.

Toutefois, une diminution de la capacité a été précédemment observée et évoquée au cours du cyclage entre les 1<sup>ers</sup> cycles et les cycles suivants (> 20 cycles), liée à un mécanisme de conversion quasi-réversible.

En rapportant les valeurs obtenues pour le cyclage de la **Figure 4.6 a** à celles obtenues **Figure 4.12** aux alentours des 40<sup>ème</sup> cycles, la perte est estimée pour ce régime à seulement 25 % s'impute au fait qu'au cours de ces tests de rétention en capacité à différents régimes, la forte disparité des courants imposés exalte la sollicitation du matériau, donc de potentielles pertes de contact électrique du matériau actif dans l'électrode ainsi que la formation d'une SEI non homogène, impliquant alors l'obtention de performances qui diffèrent.



*Figure 4.12 - Courbes des capacités obtenues au cours du cyclage à différents régimes appliqués pour les nanoparticules Sn@snO<sub>x</sub> de 11 nm.* 

Enfin, il est à noter qu'un régime de *C/20* conduisant à des sous capacités de l'ordre de 200 mAh.g<sup>-1</sup> a été testé en première décharge. Ceci est en accord avec plusieurs études qui ont démontré, dans le cas de l'utilisation de l'étain, que le régime utilisé lors de la première décharge avait une influence sur la nature des phases Li-Sn formées, et *in fine*, sur les performances en termes de capacité et de cyclabilité du matériau.<sup>42,43</sup> I. A. Courtney *et al.*,<sup>30</sup> ont également suggéré que cette diminution des performances observée à bas régime est liée à une agglomération de l'étain favorisée à basse vitesse, ainsi qu'à la formation de phases Li-Sn pauvres en lithium, au demeurant plus stable thermodynamiquement, donnant dès lors lieu à un faible taux de délithiation de l'étain.

Il reste cependant possible de cycler l'électrode à un tel régime dans un second temps, comme l'atteste la **Figure 4.12**. Cela aboutit à des performances légèrement supérieures à celles obtenues à *C/10*, avec une capacité d'environ 770 mAh.g<sup>-1</sup>. Le fait d'obtenir une amélioration des performances après plusieurs cycles en changeant de régime appliqué et en diminuant la vitesse de décharge, suggère que la diffusion du lithium dans ce matériau possède une cinétique lente. Des mesures de GITT (Galvanostatic Intermittent Titration Technique, en anglais) permettant de déterminer les coefficients de diffusion du lithium dans cette électrode composite, seraient appropriées pour obtenir une meilleure compréhension des paramètres cinétiques et thermodynamiques en jeu.<sup>44</sup>

#### IV.2.3 b | Cyclabilité et efficacité coulombique

Les expériences de cyclage galvanostatique ont été réalisées sur des piles avec à C/10 (100 mA.g<sup>-1</sup>), cyclées entre 5 mV et 2 V, et entre 5 mV et 0,8 V. La **Figure 4.13** montre pour ces deux expériences la tenue en cyclage ainsi que les capacités et les efficacités coulombiques respectives obtenues en fonction du nombre de cycle, sans et avec normalisation des données (vis-à-vis de la contribution du carbone électrochimiquement actif, dont les calculs décrits dans le **Tableau 4.2**).

Dans le cas du cyclage réalisé entre 5 mV et 2 V (**Figure 4.13 a**), une capacité élevée de première lithiation est obtenue à 1856 et 1510 mAh.g<sup>-1</sup> pour Sn@SnO<sub>x</sub> sans et avec normalisation, respectivement. Cette valeur résulte de la formation de SEI en grande quantité, associée à une première efficacité coulombique (EC) de 68,7 %. La courbe peut être séparée en deux parties : une première partie (< 20 cycles) où la capacité diminue au cours du cyclage, puis une seconde partie (> 20 cycles) où une stabilisation de la capacité jusqu'au 75<sup>ème</sup> cycle est obtenue autours de 950 et 870 mAh.g<sup>-1</sup>, pour Sn@SnO<sub>x</sub> avec et sans normalisation, respectivement. L'EC en constante augmentation est supérieure à 98,5 %, lors de cette seconde partie.

S'agissant de la première partie (< 20 cycles), la capacité passe de 1330 à 1000 mAh.g<sup>-1</sup> entre le  $2^{\text{ème}}$  et le  $20^{\text{ème}}$  cycle dans le cas de Sn@SnO<sub>x</sub> sans normalisation et de 1150 à 880 mAh.g<sup>-1</sup> avec normalisation. L'EC augmente graduellement de 94,2 % jusqu'à des valeurs proches de 98,5 %, attestant dans cette partie, de la présence d'un mécanisme réversible qui tend à s'amenuiser au cours des cycles de charge-décharge.

En outre, il n'y a que très peu de variation des capacités obtenues dans le cas du cyclage réalisé entre 5 mV et 0,8 V, entre le 2<sup>ème</sup> et le 75<sup>ème</sup> cycle (**Figure 4.13 b**). En effet, la capacité passe de 960 à 830 mAh.g<sup>-1</sup> sans normalisation, puis de 773 à 733 mAh.g<sup>-1</sup> avec normalisation, soit 95 % de rétention en capacité.

Autrement dit, en limitant la contribution réversible de la réaction de conversion des  $SnO_x$  par une limitation de la fenêtre de potentiel à 0,8 V, on obtient une très bonne réversibilité du système sur les mécanismes essentiellement lié à la formation d'alliage de type  $Li_xSn_y$ .

209

209



**Figure 4.13** – Courbes de cyclabilité et des efficacités coulombiques correspondantes, pour les nanoparticules de  $Sn@SnO_x$  de 11 nm sans et avec normalisation des valeurs de capacité pour un cyclage effectué entre (a) 5 mV et 2 V, et (b) entre 5 mV et 0,8 V.

En conclusion de cette étude, il est possible d'affirmer dans le cas de nanoparticules de 11 nm de type  $Sn@SnO_x$ , qu'un mécanisme de conversion partiellement réversible (20 %) des oxydes surfaciques), associé à un mécanisme d'alliage de l'étain avec le lithium a lieu. Cela conduit à de bonnes performances en termes de cyclabilité et de tenue mécanique. En effet les capacités spécifiques obtenues sont, après plus de 75 cycles à un régime *C/10*, de l'ordre de 950

mAh.g<sup>-1</sup>, soient des valeurs très proches de la valeur théorique calculée de 956 mAh.g<sup>-1</sup>, en prenant en considération la part déterminée de réversibilité pour la réaction de conversion. Par ailleurs, même utilisée avec un haut régime de C/0,2, une capacité de 330 mAh.g<sup>-1</sup> est obtenue, confirmant la robustesse de cette électrode composite. Toutefois, une faible efficacité coulombique de 1<sup>er</sup> cycle associée à un faible grammage de matière active s'avère plus problématique pour l'utilisation de cette électrode en pile complète.

# $IV.3 \mid \acute{E}tude \; \acute{e}lectrochimique \; et \; tenue \; en \; cyclage \; des \; nanoparticules \; de \\ Cu_6Sn_5@SnO_x$

Dans cette partie, les performances électrochimiques des nanoparticules à base d'alliage étain-cuivre de type  $Cu_6Sn_5@SnO_x$  dénommées  $Cu_6Sn_{3,3}\Box_{1,7}@SnO_x$  de taille proche de la vingtaine de nanomètres, dont la synthèse est décrite dans le **Chapitre II, partie II.3.2** sont présentées.

Un bref état de l'art sur les mécanismes et les performances de ce type de matériau est présenté, suivi d'une étude de leurs mécanismes de lithiation via l'analyse des courbes de cyclage galvanostatique de charge/décharge. Enfin, la tenue en cyclage et les performances électrochimiques de ces matériaux sont discutées.

## IV.3.1 | État de l'art sur les performances électrochimiques de l'alliage Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>

Parmi les composés à base d'étain les plus étudiés figurent les intermétalliques à base d'étain et de cuivre. En effet, ils sont considérés comme particulièrement avantageux car l'expansion volumique est modulée via la formation d'une matrice de cuivre inactive vis-à-vis de la lithiation, laquelle reste toutefois meilleure conductrice que celle générée par la conversion des SnO<sub>x</sub> en Li<sub>2</sub>O. Néanmoins, cette modulation de l'expansion volumique par l'ajout d'une masse électrochimiquement inactive, se fait au détriment des performances en termes de capacités obtenues. Ainsi, le Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> avec une capacité spécifique théorique estimée à 605 mAh.g<sup>-1</sup> et une tenue en cyclage améliorée, par rapport à l'étain massif, semble être le compromis idéal.<sup>45</sup>

Dans cette partie, nous nous sommes particulièrement attachés à décrire les mécanismes électrochimiques de lithiation/délithiation concernant la phase d'alliage  $\eta$ '-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, précédemment caractérisée par PDF et spectroscopie Mössbauer, dans le cas des nanoparticules synthétisées en milieu liquide ionique (**Chapitre III, Partie III.3.2**).

D'après les travaux de D. Larcher *et al.*,<sup>46</sup> un mécanisme de lithiation/délithiation similaire à celui établi pour la phase  $\eta$  est obtenu pour  $\eta$ '-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. Ainsi, la première décharge s'opère en trois étapes selon les réactions (4.4), (4.5) et (4.6) suivantes :

4.4 
$$\operatorname{Cu}_6\operatorname{Sn}_5 + x \operatorname{Li} \to \operatorname{Li}_x\operatorname{Cu}_6\operatorname{Sn}_5 (x \le 4)$$

4.5 
$$\operatorname{Li}_{x}\operatorname{Cu}_{6}\operatorname{Sn}_{5} + (10-x)\operatorname{Li} \rightarrow 5\operatorname{Li}_{2}\operatorname{Cu}\operatorname{Sn} + \operatorname{Cu}$$

4.6 
$$\operatorname{Li}_2\operatorname{CuSn} + y\operatorname{Li} \rightarrow \operatorname{Li}_{2+y}\operatorname{Cu}_{1-z}\operatorname{Sn} + z\operatorname{Cu}(0 \le y \le 2,4; 0 \le z \le 1)$$

La réaction (4.4) correspond à la formation d'une solution solide de Li dans  $Cu_6Sn_5$ , alors que la réaction (4.5) correspond à une extrusion du cuivre de la structure hôte  $\eta$ '- $Cu_6Sn_5$ par addition du lithium, pour former une phase intermédiaire de Li<sub>2</sub>CuSn. Cette réaction s'opère aux alentours de 0,4 V.<sup>45</sup>

La dernière réaction (4.6) du mécanisme correspond à l'extrusion totale du cuivre pour former en théorie la phase la plus riche en lithium, soit Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub>. Cependant, d'après les analyses de microscopies haute résolution détaillées par W. Choi *et al.*, il n'y a pas en réalité de formation de la phase Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub> mais formation d'une phase de Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub> en fin de lithiation.<sup>47</sup>

De plus, d'après une étude de R. Benedek et M. M. Thakeray, l'expansion volumique au cours de deux dernières réactions serait respectivement de l'ordre de 64 % (réaction 4.5) et de l'ordre de 284 % (réaction 4.6).<sup>48</sup>

Il est à noter qu'en dépit de l'utilisation de ces alliages intermétalliques, l'expansion volumique reste suffisamment importante pour conduire à des performances médiocres en termes de cyclabilité, dans le cas de particules généralement de taille non contrôlée et formées par broyage mécanique<sup>49</sup> ou par voie céramique.<sup>46</sup> Ainsi, une diminution de la taille par réduction chimique,<sup>50</sup> ou l'utilisation d'un enrobage de carbone,<sup>51</sup> ont permis d'obtenir de meilleures performances électrochimiques, sur plus de 100 cycles, avec une meilleure réversibilité, à l'instar du comportement de l'étain pur.

Les performances électrochimiques répertoriées dans la littérature pour les systèmes se rapprochant le plus du nôtre, à savoir des nanoparticules de taille inférieure à 50 nm, enrobées d'une couche d'oxyde ou de carbone sont détaillées ci-après.

S. Liu *et al.* ont rapporté la synthèse de nanoparticules de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> enrobées d'une couche de carbone, de taille d'environ 40 nm, qui donne lieu à des capacités spécifiques de

1015 mAh.g<sup>-1</sup> et 600 mAh.g<sup>-1</sup> respectivement pour la première décharge et charge, suivie d'une capacité spécifique qui diminue au bout de 40 cycles à environ 460 mAh.g<sup>-1</sup>.<sup>52</sup>

Le groupe de Y-.Y. Xia a également réalisé une synthèse similaire de nanoparticules de  $Cu_6Sn_5$  enrobées de carbone d'environ 20-30 nm, qui ont conduit à une capacité spécifique initiale en décharge de 802 mAh.g<sup>-1</sup> et de 437 mAh.g<sup>-1</sup> en charge, avec une bonne rétention en capacité sur 50 cycles à 405 mAh.g<sup>-1</sup> (à 100 mA.g<sup>-1</sup>).<sup>53</sup>

Très récemment, une étude de L. Su et al. a rapporté la synthèse de nanoparticules de  $Cu_6Sn_5$ , également enrobées de carbone, de tailles comprises entre 40 et 50 nm, menant à une capacité maintenue à 518 mAh.g<sup>-1</sup> sur 100 cycles (à 60 mA.g<sup>-1</sup>), avec une 1<sup>ère</sup> efficacité coulombique de 89,2 %.<sup>54</sup>

Toutefois, les performances peuvent être améliorées par l'utilisation d'une couche de  $SnO_2$  surfacique associée à un enrobage de carbone sur les particules de  $Cu_6Sn_5$  nanométrique. Cela est décrit par R. Hu *et al.*, qui ont obtenu une capacité réversible de 619 mAh.g<sup>-1</sup> sur plus 500 cycles à 200 mA.g<sup>-1</sup>.<sup>55</sup>

#### IV.3.2 | Courbes de charge-décharge : étude du mécanisme de lithiation

Les expériences de cyclage galvanostatique ont été réalisées dans les mêmes conditions qu'avec les nanoparticules de Sn@SnO<sub>x</sub>, avec une densité de courant d'environ 100 mA.g<sup>-1</sup>, sur une gamme de potentiels allant de 5 mV à 2 V. La formulation d'électrode est inchangée, et se compose de 30 % de particules de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>3,3</sub> $\Box_{1,75}$ @SnO<sub>x</sub>, 45 % d'un mélange 50/50 de noir de carbone et de carbone graphite, et enfin de 25 % de liant CMC.

De la même manière qu'avec les nanoparticules de  $Sn@SnO_x$ , un mécanisme de conversion réversible (réactions 4.1 et 4.2) et un mécanisme d'alliage associé à la phase  $Cu_6Sn_5$  sous-stœchiométrique en étain (réactions 4.4, 4.5 et 4.6) peuvent entrer en jeu dans le cadre de l'utilisation de ces nanoparticules de  $Cu_6Sn_{3,3}\Box_{1,75}@SnO_x$  en tant qu'électrode négative de batterie Li-ion.

Par ailleurs, les capacités théoriques attendues dans les deux cas de figure sont répertoriées ci-après dans le **tableau 4.4**, en considérant les proportions relatives de chaque phase déterminées via la spectroscopie Mössbauer (**Chapitre III, partie III.3.2 b**), à savoir 51 % de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>3,3</sub> $\Box_{1,75}$ , 10 % de SnO, et 39 % de SnO<sub>2</sub>.

Pour rappel, dans le cas de la capacité normalisée, une proportion de  $Sn@SnO_x/C$  de 40/60 a été déterminée au regard de la formulation d'électrode utilisée.

Ainsi,  $C_{\text{théo totale normalisée}} = (C_{\text{théo totale}} \times 0,4) + (372 \times 0,6)$  en mAh.g<sup>-1</sup> avec 372 mAh.g<sup>-1</sup> la C<sub>théo</sub> du carbone graphite.

-	<ul><li>(iii) Mécanisme d'alliage</li><li>+ conversion <b>non réversible</b></li></ul>	<ul><li>(iv) Mécanisme d'alliage</li><li>+ conversion réversible</li></ul>
$C_{th\acute{e}o} Cu_6 Sn_{3,3} \square_{1,75}$	503	503
<b>[51 %]</b> (mAh.g <sup>-1</sup> )		
C <sub>théo</sub> SnO [10 %]	874	1274
$(mAh.g^{-1})$		
Cthéo SnO <sub>2</sub> [39 %]	781	1494
$(mAh.g^{-1})$		
Cthéo totale calculée	617	967
$(mAh.g^{-1})$		
Cthéo totale calculée		
$(mAh.g^{-1})$	470	610
normalisée		

**Tableau 4.4** – Capacités théoriques pour les phases  $Cu_6Sn_{3,3}\square_{1,75}$ , SnO et SnO<sub>2</sub> dans le cas de mécanismes d'alliage ou de conversion réversible. Et capacités totales théoriques calculées sans et avec normalisation.

Les courbes de charge/décharge pour les nanoparticules de  $Cu_6Sn_{3,3}\Box_{1,75}@SnO_x$  cyclées entre 5 mV et 2 V (**Figure 4.14. a**), montrent une 1<sup>ère</sup> décharge ayant une capacité spécifique résultant de la formation d'une SEI de 1086 mAh.g<sup>-1</sup>, suivie d'une 1<sup>ère</sup> charge à 576 mAh.g<sup>-1</sup>. Une capacité réversible très stable de plus de 530 mAh.g<sup>-1</sup> est obtenue sur plus de 90 cycles.

Ces valeurs semblent en adéquation avec un mécanisme d'alliage et d'une conversion non réversible des  $SnO_x$  en Li<sub>2</sub>O au cours du cyclage (**Tableau 4.4**). De plus, la valeur de la première EC est de 53 %, confirmant une part d'irréversibilité conséquente. Par ailleurs, l'absence de palier visible est liée à un mécanisme de solution solide (réaction 4.4). À ce titre, la dérivée de la capacité en fonction du potentiel est étudiée, afin d'analyser plus en détails les mécanismes présents (**Figure 4.14 b**).

Au cours des premiers cycles, on distingue 3 pics cathodiques, dont un à 0,48 V qui disparaît au cours des cycles suivants, et qui peut être attribué à la formation de la SEI (bien qu'en général la valeur soit plutôt située aux alentours de 0,8 V). Le pic suivant à 0,4 V est caractéristique de la formation de la phase Li<sub>2</sub>CuSn,<sup>46</sup> un dernier pic à 0,21 V peut être attribué

à l'intercalation du lithium dans le carbone graphite.<sup>56</sup> Lors de la charge (délithiation), 3 pics anodiques sont présents et semblent réversibles sur les 3 cycles. Les pics à 0,49 V et 0,79 V, correspondent respectivement à la reformation de Li<sub>2</sub>CuSn et de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>.<sup>46</sup> Un dernier pic peu intense à 0,63 V n'est pas attribué.

Ces résultats tendent à confirmer qu'un mécanisme majoritaire de type alliage est en jeu pour les nanoparticules de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>3,3</sub> $\Box_{1,75}$ @SnO<sub>x</sub>



**Figure 4.14** – (a) Courbes galvanostatiques de charge/décharge des nanoparticules de  $Cu_6Sn_{3,3}\square_{1,75} @SnO_x$  cyclées entre 5 mV et 2 V. (b) Courbes dérivées des 3 premiers cycles de la capacité en fonction du potentiel.
#### IV.3.3 | Cyclabilité et efficacité coulombique

Afin d'évaluer la cyclabilité de ce matériau, les capacités spécifiques (sans et avec normalisation) et l'efficacité coulombique ont été reportées en fonction du nombre de cycle de charge/décharge (**Figure 4.15**). Tel que cela a été décrit ci-avant, la capacité spécifique de première lithiation obtenue, pour Cu<sub>6</sub>Sn<sub>3,3</sub> $\Box_{1,75}$ @SnO<sub>x</sub> sans et avec normalisation, est de 1086 mAh.g<sup>-1</sup> et 741 mAh.g<sup>-1</sup> respectivement. Une première efficacité coulombique (EC) de 53 % est obtenue, qui augmente considérablement dès le 2<sup>ème</sup> cycle à près de 95 %, et enfin se stabilise autour d'une valeur supérieure à 99 % dès le 13<sup>ème</sup> cycle. Des capacités réversibles très stables de plus de 530 mAh.g<sup>-1</sup> et de 435 mAh.g<sup>-1</sup> sont obtenues, sans et avec normalisation, respectivement, sur plus de 90 cycles, attestant du caractère hautement réversible des mécanismes en jeu.

Au regard de ces observations, l'effet additionnel de la couche d'oxyde surfacique en terme de capacité spécifique obtenue, n'est pas observé dans le cas de ces nanoparticules de  $Cu_6Sn_{3,3}\Box_{1,75}@SnO_x$  pour un cyclage effectué entre 5 mV et 2V. De la même manière, la valeur basse de l'efficacité coulombique du 1<sup>er</sup> cycle démontre le caractère irréversible de la réaction de conversion, au même titre que pour le cyclage réalisé entre 5 mV et 0,8 V dans le cas des nanoparticules de Sn@SnO<sub>x</sub>.



**Figure 4.15** - Courbes de cyclabilité et des efficacités coulombiques correspondantes pour les nanoparticules de  $Cu_6Sn_{3,3}\square_{1,75}@SnO_x$ , sans et avec normalisation pour un cyclage effectué entre 5 mV et 2 V.

En conclusion de cette partie, le mécanisme de conversion précédemment établi pour les nanoparticules de Sn@SnO<sub>x</sub>, n'est pas totalement vérifié dans le cas des nanoparticules de Cu<sub>6</sub>Sn<sub>3,3</sub> $\Box_{1,75}$ @SnO<sub>x</sub>. Toutefois, de bonnes performances en termes de cyclabilité et de capacité spécifiques sont observées suggérant que la sous-stœchiométrie en étain permet une bonne cyclabilité des matériaux sans nuire aux capacités obtenues. En effet les capacités spécifiques obtenues sont après plus de 90 cycles à un régime *C/10*, de l'ordre de 530 mAh.g<sup>-1</sup>. Néanmoins, au même titre que pour les particules à base d'étain, la faible efficacité coulombique de 1<sup>er</sup> cycle reste problématique pour l'utilisation de cette électrode en pile complète.

#### Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons montré dans une premier temps que l'utilisation des nanoparticules d'étain de 11 nm, initialement synthétisées en milieu liquide ionique ([EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]) et possédant une architecture cœur-coquille de type Sn@SnO<sub>x.</sub>, donne de bonnes performances électrochimiques lorsqu'elle sont utilisées sous forme d'électrode composite de batterie Li-ion.

En effet, celles-ci possèdent un cœur cristallin d'étain et une coquille amorphe d'oxydes d'étain de degrés d'oxydation II et IV (préalablement quantifiés par spectroscopie Mössbauer), donnant lieu à un mécanisme de conversion partiellement réversible, à hauteur de 20 % de ces oxydes surfaciques. Cette contribution additionnelle a permis d'atteindre des capacités de l'ordre de 950 mAh.g<sup>-1</sup> sur plus de 75 cycles, soit une valeur très proche de la capacité théorique calculée pour ces nanoparticules (956 mAh.g<sup>-1</sup>). De plus, une bonne tenue en cyclage est obtenue à différents régimes, et cela même avec d'assez hauts régimes tels que C/0,5 et C/0,2 pour lesquelles les valeurs de capacités sont de 330 mAh.g<sup>-1</sup>. Par ailleurs, l'étude des mécanismes de lithiation par Mössbauer *in operando* a permis de montrer que la phase obtenue en fin de réaction semble être Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub>, et non la phase la plus riche en lithium Li<sub>22</sub>Sn<sub>5</sub>, en bon accord avec la littérature.

Dans un second temps, l'étude des nanoparticules de 20-30 nm de type cœur-coquille,  $Cu_6Sn_{3,3}\Box_{1,75}@SnO_x$ , dont la phase majoritaire préalablement déterminée par PDF est la phase basse température  $\eta$ '-Cu<sub>6</sub>Sn, et dont les proportions ont été quantifiés par spectroscopie Mössbauer, donne également de bonnes performances électrochimiques. En effet, une capacité de plus de 530 mAh.g<sup>-1</sup> sur plus de 95 cycles est obtenue. Cependant, *a contrario* des nanoparticules d'étain, le caractère réversible de la couche d'oxyde surfacique n'est pas vérifié, et d'autre part l'étude des mécanismes de lithiation confirme essentiellement la formation de la phase ternaire  $Li_2CuSn$ , caractéristique de la lithiation/délithiation de  $Cu_6Sn_5$ .

Toutefois, l'élaboration de telles électrodes composites, contenant 30 % de matière active, conduit irrémédiablement à une faible densité d'énergie. De plus les valeurs des efficacités coulombiques obtenues pour le premier cycle, à savoir respectivement 68 % et 53 % dans le cas des nanoparticules de  $Sn@SnO_x$  et de  $Cu_6Sn_5@SnO_x$ , sont trop faibles et restent donc problématiques pour l'utilisation de ces électrodes en pile complète.

#### IV.4 | Références bibliographiques

- Hu, R.; Liu, H.; Zeng, M.; Liu, J.; Zhu, M. Progress on Sn-Based Thin-Film Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Chin. Sci. Bull.* 2012, 57 (32), 4119–4130 DOI: 10.1007/s11434-012-5303-z.
- (2) Wilhelm, H. A.; Marino, C.; Darwiche, A.; Monconduit, L.; Lestriez, B. Significant Electrochemical Performance Improvement of TiSnSb as Anode Material for Li-Ion Batteries with Composite Electrode Formulation and the Use of VC and FEC Electrolyte Additives. *Electrochem. Commun.* **2012**, *24* (Supplement C), 89–92 DOI: 10.1016/j.elecom.2012.08.023.
- (3) Kim, I.; Blomgren, G. E.; Kumta, P. N. Sn/C Composite Anodes for Li-Ion Batteries. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2004**, *7* (3), A44–A48 DOI: 10.1149/1.1643792.
- (4) Derrien, G.; Hassoun, J.; Panero, S.; Scrosati, B. Nanostructured Sn–C Composite as an Advanced Anode Material in High-Performance Lithium-Ion Batteries. *Adv. Mater.* 2007, 19 (17), 2336–2340 DOI: 10.1002/adma.200700748.
- (5) Hassoun, J.; Fernicola, A.; Navarra, M. A.; Panero, S.; Scrosati, B. An Advanced Lithium-Ion Battery Based on a Nanostructured Sn–C Anode and an Electrochemically Stable LiTFSi-Py 24 TFSI Ionic Liquid Electrolyte. *J. Power Sources* 2010, *195* (2), 574–579.
- (6) An, G.; Na, N.; Zhang, X.; Miao, Z.; Miao, S.; Ding, K.; Liu, Z. SnO<sub>2</sub>/Carbon Nanotube Nanocomposites Synthesized in Supercritical Fluids: Highly Efficient Materials for Use as a Chemical Sensor and as the Anode of a Lithium-Ion Battery. *Nanotechnology* 2007, *18* (43), 435707 DOI: 10.1088/0957-4484/18/43/435707.
- (7) Lou, X. W.; Li, C. M.; Archer, L. A. Designed Synthesis of Coaxial SnO<sub>2</sub>@Carbon Hollow Nanospheres for Highly Reversible Lithium Storage. *Adv. Mater.* 2009, 21 (24), 2536–2539.
- (8) Chen, J. S.; Cheah, Y. L.; Chen, Y. T.; Jayaprakash, N.; Madhavi, S.; Yang, Y. H.; Lou, X. W. SnO2 Nanoparticles with Controlled Carbon Nanocoating as High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *J. Phys. Chem. C* 2009, *113* (47), 20504–20508.
- (9) Wang, Y.; Zeng, H. C.; Lee, J. Y. Highly Reversible Lithium Storage in Porous SnO<sub>2</sub> Nanotubes with Coaxially Grown Carbon Nanotube Overlayers. *Adv. Mater.* 2006, *18* (5), 645–649.
- (10) Todd, A. D. W.; Mar, R. E.; Dahn, J. R. Tin–Transition Metal–Carbon Systems for Lithium-Ion Battery Negative Electrodes. J. Electrochem. Soc. 2007, 154 (6), A597–A604 DOI: 10.1149/1.2724741.

- (11) Wolfenstine, J.; Allen, J. L.; Read, J.; Foster, D. Chemistry and Structure of Sony's Nexelion Li-Ion Electrode Materials; ARMY RESEARCH LAB ADELPHI MD SENSORS AND ELECTRON DEVICES DIRECTORATE, 2006.
- (12) Li, J.; Le, D.-B.; Ferguson, P. P.; Dahn, J. R. Lithium Polyacrylate as a Binder for Tin–cobalt–carbon Negative Electrodes in Lithium-Ion Batteries. *Electrochimica Acta* 2010, 55 (8), 2991–2995 DOI: 10.1016/j.electacta.2010.01.011.
- (13) Magasinski, A.; Zdyrko, B.; Kovalenko, I.; Hertzberg, B.; Burtovyy, R.; Huebner, C. F.; Fuller, T. F.; Luzinov, I.; Yushin, G. Toward Efficient Binders for Li-Ion Battery Si-Based Anodes: Polyacrylic Acid. ACS Appl. Mater. Interfaces 2010, 2 (11), 3004–3010 DOI: 10.1021/am100871y.
- (14) Komaba, S.; Shimomura, K.; Yabuuchi, N.; Ozeki, T.; Yui, H.; Konno, K. Study on Polymer Binders for High-Capacity SiO Negative Electrode of Li-Ion Batteries. J. Phys. Chem. C 2011, 115 (27), 13487–13495 DOI: 10.1021/jp201691g.
- (15) Bridel, J.-S.; Azaïs, T.; Morcrette, M.; Tarascon, J.-M.; Larcher, D. Key Parameters Governing the Reversibility of Si/Carbon/CMC Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chem. Mater.* 2010, 22 (3), 1229–1241 DOI: 10.1021/cm902688w.
- (16) Kovalenko, I.; Zdyrko, B.; Magasinski, A.; Hertzberg, B.; Milicev, Z.; Burtovyy, R.; Luzinov, I.; Yushin, G. A Major Constituent of Brown Algae for Use in High-Capacity Li-Ion Batteries. *Science* **2011**, *334* (6052), 75–79 DOI: 10.1126/science.1209150.
- (17) Lestriez, B.; Bahri, S.; Sandu, I.; Roué, L.; Guyomard, D. On the Binding Mechanism of CMC in Si Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Electrochem. Commun.* 2007, 9 (12), 2801–2806 DOI: 10.1016/j.elecom.2007.10.001.
- (18) Beattie, S. D.; Larcher, D.; Morcrette, M.; Simon, B.; Tarascon, J.-M. Si Electrodes for Li-Ion Batteries—A New Way to Look at an Old Problem. *J. Electrochem. Soc.* 2008, *155* (2), A158–A163 DOI: 10.1149/1.2817828.
- (19) Kravchyk, K.; Protesescu, L.; Bodnarchuk, M. I.; Krumeich, F.; Yarema, M.; Walter, M.; Guntlin, C.; Kovalenko, M. V. Monodisperse and Inorganically Capped Sn and Sn/SnO<sub>2</sub> Nanocrystals for High-Performance Li-Ion Battery Anodes. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, *135* (11), 4199–4202 DOI: 10.1021/ja312604r.
- (20) Jaumann, T.; Balach, J.; Klose, M.; Oswald, S.; Langklotz, U.; Michaelis, A.; Eckert, J.; Giebeler, L. SEI-Component Formation on Sub 5 Nm Sized Silicon Nanoparticles in Li-Ion Batteries: The Role of Electrode Preparation, FEC Addition and Binders. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2015, *17* (38), 24956–24967 DOI: 10.1039/C5CP03672K.
- (21) Etacheri, V.; Haik, O.; Goffer, Y.; Roberts, G. A.; Stefan, I. C.; Fasching, R.; Aurbach, D. Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of

Si-Nanowire Li-Ion Battery Anodes. *Langmuir* **2012**, *28* (1), 965–976 DOI: 10.1021/la203712s.

- (22) Obrovac, M. N.; Chevrier, V. L. Alloy Negative Electrodes for Li-Ion Batteries. *Chem. Rev.* **2014**, *114* (23), 11444–11502 DOI: 10.1021/cr500207g.
- (23) Whitehead, A. H.; Elliott, J. M.; Owen, J. R. Nanostructured Tin for Use as a Negative Electrode Material in Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* 1999, *81* (Supplement C), 33–38 DOI: 10.1016/S0378-7753(99)00126-3.
- (24) Lupu, C.; Mao, J.-G.; Rabalais, J. W.; Guloy, A. M.; Richardson, J. W. X-Ray and Neutron Diffraction Studies on "Li4.4Sn." *Inorg. Chem.* **2003**, *42* (12), 3765–3771 DOI: 10.1021/ic0262350.
- (25) Wen, C. J.; Huggins, R. A. Thermodynamic Study of the Lithium- Tin System. J. *Electrochem. Soc.* **1981**, *128* (6), 1181–1187 DOI: 10.1149/1.2127590.
- (26) Courtney, I. A.; Tse, J. S.; Mao, O.; Hafner, J.; Dahn, J. R. Ab Initio Calculation of the Lithium-Tin Voltage Profile. *Phys. Rev. B* **1998**, *58* (23), 15583.
- (27) Fujihara, S.; Maeda, T.; Ohgi, H.; Hosono, E.; Imai, H.; Kim, S.-H. Hydrothermal Routes To Prepare Nanocrystalline Mesoporous SnO2 Having High Thermal Stability. *Langmuir* 2004, 20 (15), 6476–6481 DOI: 10.1021/la0493060.
- (28) Liu, X.; Zhang, J.; Si, W.; Xi, L.; Oswald, S.; Yan, C.; Schmidt, O. G. High-Rate Amorphous SnO<sub>2</sub> Nanomembrane Anodes for Li-Ion Batteries with a Long Cycling Life. *Nanoscale* **2014**, 7 (1), 282–288 DOI: 10.1039/C4NR04903A.
- (29) Raju, V.; Wang, X.; Luo, W.; Ji, X. Multiple Ambient Hydrolysis Deposition of Tin Oxide into Nanoporous Carbon To Give a Stable Anode for Lithium-Ion Batteries. *Chem. Eur. J.* 2014, 20 (25), 7686–7691 DOI: 10.1002/chem.201402280.
- (30) Courtney, I. A.; Dahn, J. R. Key Factors Controlling the Reversibility of the Reaction of Lithium with SnO<sub>2</sub> and Sn<sub>2</sub>BPO<sub>6</sub> Glass. *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144* (9), 2943–2948 DOI: 10.1149/1.1837941.
- (31) Cheng, Y.; Huang, J.; Li, J.; Xu, Z.; Cao, L.; Qi, H. Synergistic Effect of the Core-Shell Structured Sn/SnO<sub>2</sub>/C Ternary Anode System with the Improved Sodium Storage Performance. *J. Power Sources* 2016, *324* (Supplement C), 447–454 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2016.05.123.
- (32) Lee, S.-Y.; Park, K.-Y.; Kim, W.-S.; Yoon, S.; Hong, S.-H.; Kang, K.; Kim, M. Unveiling Origin of Additional Capacity of SnO<sub>2</sub> Anode in Lithium-Ion Batteries by Realistic Ex Situ TEM Analysis. *Nano Energy* **2016**, *19* (Supplement C), 234–245 DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.10.026.

- (33) Lee, J.-I.; Song, J.; Cha, Y.; Fu, S.; Zhu, C.; Li, X.; Lin, Y.; Song, M.-K. Multifunctional SnO2/3D Graphene Hybrid Materials for Sodium-Ion and Lithium-Ion Batteries with Excellent Rate Capability and Long Cycle Life. *Nano Res.* 2017, 1–17 DOI: 10.1007/s12274-017-1756-3.
- (34) Robert, F.; Lippens, P. E.; Olivier-Fourcade, J.; Jumas, J.-C.; Gillot, F.; Morcrette, M.; Tarascon, J.-M. Mössbauer Spectra as a "fingerprint" in Tin–lithium Compounds: Applications to Li-Ion Batteries. *J. Solid State Chem.* 2007, *180* (1), 339–348 DOI: 10.1016/j.jssc.2006.10.026.
- (35) Chouvin, J.; Olivier-Fourcade, J.; Jumas, J. C.; Simon, B.; Godiveau, O. <sup>119</sup>Sn Mössbauer Study of Li<sub>x</sub>Sn Alloys Prepared Electrochemically. *Chem. Phys. Lett.* **1999**, *308* (5), 413–420.
- (36) Alcántara, R.; Lavela, P.; Vicente, C. P.; Tirado, J. L. Applications of Mössbauer Spectroscopy in The Study of Lithium Battery Materials. *Mössbauer Spectrosc. Appl. Chem. Biol. Nanotechnol.* 552–563.
- (37) Conte, D. E.; Mouyane, M.; Stievano, L.; Fraisse, B.; Sougrati, M. T.; Olivier-Fourcade, J.; Willmann, P.; Jordy, C.; Artus, M.; Cassaignon, S.; Driezen, K.; Jumas, J.-C. A Combined Mössbauer Spectroscopy and X-Ray Diffraction Operando Study of Sn-Based Composite Anode Materials for Li-Ion Accumulators. *J. Solid State Electrochem.* 2012, *16* (12), 3837–3848 DOI: 10.1007/s10008-012-1824-2.
- (38) Antitomaso, P.; Fraisse, B.; Stievano, L.; Biscaglia, S.; Aymé-Perrot, D.; Girard, P.; Sougrati, M. T.; Monconduit, L. SnSb Electrodes for Li-Ion Batteries: The Electrochemical Mechanism and Capacity Fading Origins Elucidated by Using Operando Techniques. J. Mater. Chem. A 2017, 5 (14), 6546–6555 DOI: 10.1039/C6TA10138K.
- (39) Winter, M.; Besenhard, J. O. Electrochemical Lithiation of Tin and Tin-Based Intermetallics and Composites. *Electrochimica Acta* **1999**, *45* (1), 31–50 DOI: 10.1016/S0013-4686(99)00191-7.
- (40) Ponrouch, A.; Palacín, M. R. Optimisation of Performance through Electrode Formulation in Conversion Materials for Lithium Ion Batteries: Co3O4 as a Case Example. J. Power Sources 2012, 212 (Supplement C), 233–246 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2012.04.005.
- (41) Palacín, M. R.; Simon, P.; Tarascon, J.-M. Nanomaterials for Electrochemical Energy Storage: The Good and the Bad. *Acta Chim. Slov.* **2016**, *63*, 417–423.
- (42) Aboulaich, A.; Mouyane, M.; Robert, F.; Lippens, P.-E.; Olivier-Fourcade, J.; Willmann, P.; Jumas, J.-C. New Sn-Based Composites as Anode Materials for Li-Ion Batteries. J. *Power Sources* 2007, 174 (2), 1224–1228 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2007.06.173.

- (43) Mouyane, M.; Aldon, L.; Womes, M.; Ducourant, B.; Jumas, J.-C.; Olivier-Fourcade, J. Tin Dispersed in an Oxide Matrix as Negative Electrode Material for Li-Ion Batteries. *J. Power Sources* 2009, *189* (1), 818–822 DOI: 10.1016/j.jpowsour.2008.07.047.
- (44) Koketsu, T.; Ma, J.; Morgan, B. J.; Body, M.; Legein, C.; Dachraoui, W.; Giannini, M.; Demortière, A.; Salanne, M.; Dardoize, F.; Groult, H.; Borkiewicz, O. J.; Chapman, K. W.; Strasser, P.; Dambournet, D. Reversible Magnesium and Aluminium Ions Insertion in Cation-Deficient Anatase TiO<sub>2</sub>. *Nat. Mater.* 2017, *advance online publication* DOI: 10.1038/nmat4976.
- (45) Kepler, K. D.; Vaughey, J. T.; Thackeray, M. M. Copper–tin Anodes for Rechargeable Lithium Batteries: An Example of the Matrix Effect in an Intermetallic System. *J. Power Sources* **1999**, *81*, 383–387.
- (46) Larcher, D.; Beaulieu, L. Y.; MacNeil, D. D.; Dahn, J. R. In Situ X- Ray Study of the Electrochemical Reaction of Li with η'-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>. J. Electrochem. Soc. 2000, 147 (5), 1658– 1662 DOI: 10.1149/1.1393413.
- (47) Choi, W.; Lee, J. Y.; Lim, H. S. Electrochemical Lithiation Reactions of Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> and Their Reaction Products. *Electrochem. Commun.* 2004, 6 (8), 816–820 DOI: 10.1016/j.elecom.2004.05.018.
- (48) Benedek, R.; Thackeray, M. M. Lithium Reactions with Intermetallic-Compound Electrodes. J. Power Sources 2002, 110 (2), 406–411 DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00204-5.
- (49) Fransson, L.; Nordström, E.; Edström, K.; Häggström, L.; Vaughey, J. T.; Thackeray, M. M. Structural Transformations in Lithiated η'-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> Electrodes Probed by In Situ Mössbauer Spectroscopy and X-Ray Diffraction. J. Electrochem. Soc. 2002, 149 (6), A736–A742 DOI: 10.1149/1.1471888.
- (50) Wolfenstine, J.; Campos, S.; Foster, D.; Read, J.; Behl, W. K. Nano-Scale Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> Anodes. *J. Power Sources* 2002, *109* (1), 230–233 DOI: 10.1016/S0378-7753(02)00061-7.
- (51) Jayaprakash, N.; Kalaiselvi, N.; Doh, C. H. Synthesis and Electrochemical Evaluation of Carbon Coated Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> Alloy-Graphite Composite Lithium Battery Anodes. J. Appl. Electrochem. 2007, 37 (5), 567–573 DOI: 10.1007/s10800-006-9286-9.
- (52) Liu, S.; Li, Q.; Chen, Y.; Zhang, F. Carbon-Coated Copper–tin Alloy Anode Material for Lithium Ion Batteries. *J. Alloys Compd.* **2009**, *478* (1), 694–698.
- (53) Cui, W.; Li, F.; Liu, H.; Wang, C.; Xia, Y. Core–shell Carbon-Coated Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> Prepared by in Situpolymerization as a High-Performance Anode Material for Lithium-Ion Batteries. J. Mater. Chem. 2009, 19 (39), 7202–7207 DOI: 10.1039/B909769D.

- (54) Su, L.; Fu, J.; Zhang, P.; Wang, L.; Wang, Y.; Ren, M. Uniform Core–shell Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>@C Nanospheres with Controllable Synthesis and Excellent Lithium Storage Performances. *RSC Adv.* 2017, 7 (45), 28399–28406 DOI: 10.1039/C7RA02214J.
- (55) Hu, R.; Waller, G. H.; Wang, Y.; Chen, Y.; Yang, C.; Zhou, W.; Zhu, M.; Liu, M. Cu6Sn5@SnO2–C Nanocomposite with Stable Core/Shell Structure as a High Reversible Anode for Li-Ion Batteries. *Nano Energy* 2015, *18*, 232–244 DOI: 10.1016/j.nanoen.2015.10.037.
- (56) Levi, M. D.; Aurbach, D. Simultaneous Measurements and Modeling of the Electrochemical Impedance and the Cyclic Voltammetric Characteristics of Graphite Electrodes Doped with Lithium. *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101* (23), 4630–4640 DOI: 10.1021/jp9701909.

# **Conclusion générale et perspectives**

Le travail de recherche présenté dans ce manuscrit a porté sur l'élaboration de nanoparticules d'étain et d'alliage à base d'étain en milieu liquide ionique, en vue de leur utilisation comme électrode négative de batterie Li-ion. En effet, la capacité du lithium à former des alliages de composition riche avec ces matériaux (Li<sub>4,4</sub>Sn), en fait des composés attractifs en termes de densités d'énergie massique et volumique stockées. Cependant, l'expansion volumique générée par cet important taux de lithiation conduit à de nombreux phénomènes de dégradation, et *in fine*, à des durées de vie très limitées des électrodes utilisant ces matériaux.

Dans ce contexte, la nanostructuration, combinée à l'utilisation de divers composés faisant office de matrice permettant de tamponner les variations volumiques, est une des voies les plus étudiées pour espérer améliorer la cyclabilité des électrodes à base d'étain. L'association de l'étain à un élément non actif électrochimiquement vis-à-vis du lithium, tel que le cuivre, pour former des alliages étain-cuivre nanostructurés, et notamment la composition Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, semble être le compromis idéal pour obtenir une bonne absorption de la variation volumique associé à des densités d'énergie stockées notables.

L'objectif principal de ce travail était d'obtenir des nanoparticules métalliques d'étain et d'alliage étain-cuivre de taille contrôlée, de l'ordre de la dizaine de nanomètres. A cette fin, les liquides ioniques possèdent l'avantage de pouvoir jouer plusieurs rôles : ceux de solvant, d'agent stabilisant et d'agent structurant, essentiels pour la formation de nanoparticules.

Ainsi, la synthèse de nanoparticules d'étain a été étudiée dans ces milieux par la mise en place d'un procédé de synthèse en deux étapes (solubilisation des sels puis réaction par mélange) - via une stratégie de type « bottum-up » - par réduction chimique d'un précurseur de type sel métallique. La mise au point de l'élaboration de ces matériaux a nécessité la compréhension des phénomènes de croissance et de stabilisation des nanoparticules dans ces conditions de synthèse.

L'étude de nombreux paramètres de synthèse externes au liquide ionique, tels que la concentration en réducteur et le choix des précurseurs métalliques a montré qu'ils influençaient la taille des particules obtenues. Ces résultats ont permis de mettre en lumière trois aspects fondamentaux en lien avec la croissance de nanoparticules : (i) La cinétique de réduction rapide mène à des nanoparticules de petite taille ; (ii) la stabilisation additionnelle par effet électrostatique des ions [BH<sub>4</sub>-] en excès en solution permet de limiter la croissance et l'agrégation des particules ; (iii) la taille des particules peut-être « contrôlée » via un apport progressif d'espèce ionique en solution. Ce dernier point est d'autant plus observé que les

nanoparticules générées avec un sel moins soluble dans le liquide ionique (en présence d'un réducteur fort) sont de tailles et de polydispersité moins importantes que pour un sel soluble.

Par ailleurs, l'aspect singulier des phénomènes de stabilisation des nanoparticules présents dans les liquides ioniques, décrit dans la littérature comme étant lié à leur structuration en un réseau tridimensionnel hautement structuré constitué de zones polaire et apolaire a été confirmé par une étude portant sur leur teneur en eau. Ainsi, un lien direct entre la proportion d'eau dans le liquide ionique et la taille des nanoparticules, voire même leur non formation, a pu être établi, démontrant que le caractère stabilisant et structurant de ces milieux, qui leur confère l'appellation de « nanoréacteur » est aisément modifiable puisqu'un ajout d'eau, se traduisant par une augmentation des zones polaires dans lesquelles les nanoparticules issues d'un précurseur ionique se forment, nuit à leur nature stabilisatrice.

D'autre part, l'étude systématique de la variation de nombreux paramètres inhérents aux liquides ioniques a permis de mettre en évidence leur influence directe sur la taille des particules formées. Ainsi, (i) un anion moins volumineux tel que [BF<sub>4</sub>-], mène à des particules de plus petite taille que l'anion [TFSI-], démontrant une stabilisation via des interactions électrostatiques, et corroborant les hypothèses selon lesquelles les anions de petite taille, plus nombreux à la surface des nanoparticules, stabilisent plus efficacement les nanoparticules ; (ii) l'augmentation de la longueur de la chaîne N-alkyle latérale du cation passant de 2, à 4 et puis à 12 carbones, correspondant à l'augmentation de la proportion des domaines apolaires, et conduit à des particules de tailles similaires mais de polydispersités différentes, ce qui est en accord avec la formation de particules préférentiellement dans les domaines polaires du liquide ionique, stabilisées par des effets stériques plus importants selon la longueur de la chaîne; (iii) l'utilisation de deux liquides ioniques de cations de natures différentes mais de tailles très proches, tels que les imidazolium et les pyrrolidinium, mène à des nanoparticules de tailles différentes, suggérant un mode de stabilisation non équivalent entre les deux familles de liquides ioniques. Cela met en lumière une stabilisation supplémentaire probable générant des particules de plus petite taille dans le cas des imidazolium (possédant un proton acide), par la formation de ligands de type carbène hétérocyclique à leur surface.

Cette observation a été confirmée par une étude de relaxométrie RMN, qui nous a permis de mettre en évidence une interaction privilégiée du cation du liquide ionique par rapport à l'anion avec la surface des nanoparticules d'étain et d'alliage étain-cuivre et plus généralement de nanoparticules métalliques, par une modification importante des signaux relatifs aux azotes du cation et non à l'azote de l'anion. De plus, cette observation n'a pas été mise en évidence dans le cas de nanoparticules oxydées en surface.

L'ensemble de ces résultats permet de démontrer une stabilisation multiple des nanoparticules métalliques dans le cas de l'utilisation des liquides ioniques de la famille des imidazolium par :

- des ligands de type carbène hétérocyclique reliés à la surface des nanoparticules et/ou via l'adsorption du cation en première sphère de stabilisation ;
- des anions contribuant à la stabilisation par des effets uniquement électrostatiques, mais semblant toutefois plus éloignés de la surface en seconde sphère de stabilisation, ou moins nombreux ;
- la chaîne latérale N-alkyle du cation du liquide ionique, qui permet une stabilisation uniquement par des effets stériques, confinant davantage les nanoparticules.

Le [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] est le liquide ionique qui a été sélectionné parmi tous ceux étudiés, afin de parvenir à des synthèses reproductibles, avec des nanoparticules de tailles contrôlées. Il s'est avéré que ce liquide ionique n'est pas celui conduisant aux nanoparticules d'étain de plus petites tailles et les plus monodisperses. Néanmoins, ce choix a été motivé par un ensemble de paramètres identifiés comme cruciaux pour la suite de ces recherches, tels que le caractère hydrophobe de ce liquide ionique, sa faible viscosité, sa conductivité et sa bonne solubilité dans des solvants organiques.

Toutefois, les nanoparticules d'étain obtenues dans ce liquide ionique sont de l'ordre de 7 nm, avant isolation, lors de l'utilisation de sels chlorés d'étain (« voie chlorure ») et d'environ 15 nm lors de l'utilisation de sels contenant le même anion que le liquide ionique (« voie TFSI »). Ainsi, dans le cas de la synthèse de nanoparticules monométalliques d'étain, notre choix s'est donc porté sur la « voie chlorure », permettant d'obtenir de plus petites tailles. Par contre, pour la formation de nanoparticules d'alliage bimétallique de composition désirée ( $Cu_6Sn_5$ ), le choix des précurseurs de sels métalliques s'est avéré déterminant. En effet, le mode de coordination de l'anion confère à un même élément des potentiels de réduction qui peuvent être différents. Ainsi, les sels chlorés ne mènent pas à la formation d'alliage, mais conduisent à un mélange monométallique de nanoparticules d'étain et de cuivre, car les potentiels de

nt tron áloignás. Dong lo ogo

230

réduction des complexes chlorés de l'étain et du cuivre paraissent trop éloignés. Dans le cas des sels métalliques contenant le même anion (peu coordinant) que celui du liquide ionique, des particules d'alliages bimétalliques sont formées par co-réduction simultanée, laquelle est liée à des potentiels de réduction des deux métaux très proches. Pour la formation d'alliage étain-cuivre, la « voie TFSI » a donc été sélectionnée, et a conduit à des nano-alliages d'environ 17 nm, réalisés pour la première fois dans ces milieux.

Enfin, eu égard à ce raisonnement sur l'état de coordination ou de complexation des ions métalliques et leur potentiel de réduction en milieu liquide ionique, nous avons observé que dans les liquides ioniques possédant des anions très complexant comme les [DCA<sup>-</sup>], aucune formation de nanoparticules d'étain n'était obtenue avec le réducteur utilisé (NaBH<sub>4</sub>), et cela, en raison d'un pouvoir complexant considéré comme suffisamment important pour déplacer la réduction des ions Sn<sup>2+</sup> à des potentiels plus bas. Ainsi, avec ces liquides ioniques, l'emploi de réducteurs plus forts semble nécessaire. De plus, dans ces mêmes liquides ioniques, nous avons observé une plus importante solubilisation des sels que dans les liquides ioniques contenant des anions moins coordinants comme les [TFSI<sup>-</sup>].

Dans une seconde étape, un protocole de lavage efficient des nanoparticules d'étain (élargi aux nanoparticules d'alliage également) a été mis en œuvre dans le but d'isoler les nanoparticules du liquide ionique, avant de les utiliser comme matériaux d'électrode négative de batterie Li-ion. Moins de 1 % de résidus de liquide ionique, identifiés par XPS comme étant essentiellement liés au cation imidazolium, sont présents à la surface des nanoparticules d'étain. Cela atteste une fois de plus l'interaction privilégiée existant entre ces nanoparticules et le cation du liquide ionique. Toutefois, ce protocole d'isolation via l'utilisation d'un solvant très polaire, l'acétonitrile, ne s'avère pas aussi efficace avec d'autres types de liquides ioniques, suggérant une solvatation des cations et des anions, et donc une dissociation des paires d'ions, qui diffère d'une combinaison cation/anion à l'autre.

Après isolation du liquide ionique, les nanoparticules d'étain et d'alliage étain-cuivre sont toutes de type cœur-coquille avec un cœur monocristallin et une coquille amorphe, identifiés par HRTEM, STEM- HAADF et cartographie chimique élémentaire, et dont les tailles ont sensiblement augmenté à 11 nm pour les nanoparticules d'étain (*vs.* 7 nm avant isolation), et à une vingtaine de nm pour les nano-alliages étain-cuivre (*vs.* 17 nm avant isolation). Les analyses de spectroscopie Mössbauer associées à des analyses de PDF pour ces deux types de nanoparticules ont permis de mettre en évidence la présence de phases d'oxydes d'étain II et

IV  $(SnO_x)$  - non identifiées par DRX et HEDRX - en plus d'une phase correspondant à de l'étain métallique de phase  $\beta$  (de structure tétragonale, et de groupe d'espace I4<sub>1</sub>/*amd*) dans le cas de la synthèse de nanoparticules d'étain, et d'une phase correspondant à l'alliage Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>, dans le cas de la synthèse de nano-alliage.

Dans le cas des nanoparticules d'étain obtenues avec la « voie chlorure », un sous-produit de la réaction correspondant à du NaCl est formé, ce composé est connu pour altérer les performances des matériaux de batterie. C'est pourquoi un lavage avec de l'eau est essentiel à l'élimination de ce sous-produit. Néanmoins, cette étape de lavage additionnel est responsable de l'augmentation de la proportion des phases oxydées de type SnO<sub>x</sub> au détriment de la phase métallique, avec une proportion passant de 75/25 avant lavage à l'eau à 40/60 après lavage à l'eau pour Sn/SnO<sub>x</sub>. Ces résultats mettent en évidence l'extrême sensibilité à l'oxydation de ces nanoparticules, mais une fois formée, cette architecture cœur-coquille Sn@SnO<sub>x</sub> est stable à l'air ambiant et n'évolue que très peu.

Concernant, les nano-alliages à base de cuivre et d'étain synthétisés par la « voie TFSI », la structure de la phase d'alliage obtenue a été résolue par l'affinement de la PDF expérimentale (qui s'avère être une technique adaptée aux matériaux désordonnés) et correspond monoclinique, à une phase de structure de groupe d'espace C2/c. de type η'-Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> sous-stœchiométrique en étain, dont la formule chimique correspond davantage à  $Cu_6Sn_{3,3}\square_{1,7}$  (avec  $\square$  correspondant aux lacunes en étain dans la phase d'alliage). Par rapport aux nanoparticules d'étain, la proportion des phases amorphes correspondant également à un mélange d'oxydes d'étain (SnOx), est légèrement moins importante, estimée à 50/50 pour  $\eta'$ -Cu<sub>6</sub>Sn<sub>3.3</sub> $\Box_{1.7}$ /SnO<sub>x</sub>. Cela traduit d'une part, une meilleure résistance à l'oxydation de l'alliage par rapport aux particules d'étain, et d'autre part, une migration de l'étain initialement présent dans la phase d'alliage vers les phases oxydées, conduisant aux lacunes identifiées par l'affinement des positions atomiques.

Sur la base de ces résultats, une étude consacrée à la compréhension des propriétés électrochimiques de ces matériaux et de l'impact de ce type d'architecture sur les mécanismes électrochimiques en jeu a permis, dans le cas des particules cœur-coquille de type  $Sn@SnO_x$  de 11 nm, de mettre en évidence : (i) Un mécanisme de conversion réversible des oxydes surfaciques, estimé à hauteur de 20 % d'après des analyses Mössbauer *in operando* et dont le caractère réversible semble toutefois s'amenuiser au fur et à mesure des cycles de charge-décharge pour mener à une capacité spécifique de 950 mAh.g<sup>-1</sup> après 75 cycles à C/10 ; (ii) Une

phase formée en fin de lithiation de type  $Li_7Sn_2$  et qui n'est pas la phase la plus lithiée ( $Li_{22}Sn_5$ ) existante d'après le diagramme binaire Li-Sn, ce qui pourrait expliquer la bonne tenue en cyclage du matériau en limitant l'expansion volumique ; (iii) Une rétention en capacité relativement satisfaisante, même à hauts régimes de charge-décharge (330 mAh.g<sup>-1</sup> à C/0,2), malgré la proportion importante de carbone dans l'électrode composite. Cela est probablement lié à une bonne diffusion du lithium dans les nanoparticules d'étain.

Dans le cas des nanoparticules de type  $Cu_6Sn_{3,3}\Box_{1,7}@SnO_x$ , le mécanisme de conversion des oxydes surfaciques n'a pas pu être mis en évidence. Toutefois, la nature sous-stœchiométrique en étain de la phase d'alliage permet d'obtenir une très bonne rétention en capacité de l'électrode composite constituée de ce matériau. En effet, une capacité de plus de 530 mAh.g<sup>-1</sup> sur plus de 95 cycles de charge-décharge à C/10 est obtenue avec une efficacité coulombique supérieure à 99 %, bien qu'elle soit encore insuffisante lors du 1<sup>er</sup> cycle (58 %).

La caractérisation fine de la structure et de la composition de ces nanoparticules nous a permis d'appréhender les performances électrochimiques en termes de mécanisme et de capacités attendus.

 $\mathcal{L}$ 'ensemble de ce travail ouvre certaines perspectives qui pourront être explorées dans le futur.

\*\*\*

Du point de vue de la synthèse, ce protocole a notamment pu être utilisé et appliqué à d'autres nanoparticules métalliques, abordé au cours du **chapitre III**, concernant notamment des nanoparticules de Cu, Co, et Ni.

L'utilisation de sels « TFSI » avec le même anion que le liquide ionique ouvre la voie à la synthèse de nombreux autres nano-alliages d'intérêt dans de nombreux domaines autres que pour leur utilisation en batterie Li-ion. Toutefois, dans le prolongement de ces recherches, la synthèse de nano-alliages à base d'étain contenant un élément inactif électrochimiquement visà-vis du lithium tel que le Ni, le Co ou le Fe, etc. serait envisageable, au même titre que la synthèse de nano-alliages contenant deux éléments actifs comme les alliages Sn/Sb. La recherche sur la synthèse de nanoparticules de silicium en tant qu'électrode négative de batterie à forte densité d'énergie, s'est développée ces dernières années. Néanmoins, aucune étude ne relate sa réalisation dans ces milieux.

232

De plus, l'utilisation des solvants eutectiques profonds (DES, en anglais) plus éco-compatibles et biodégradables, assimilés à la dernière génération de « liquide ionique » serait une alternative intéressante aux liquides ioniques usuels.

Concernant la compréhension des phénomènes de stabilisation et d'interactions dans les liquides ioniques, il convient d'approfondir les études réalisées *in situ*, comme celles de relaxométrie RMN. Ainsi, il serait intéressant de comparer les résultats obtenus pour [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] :

- soit avec un liquide ionique contenant le même cation, mais un anion différent, de type
   [EMIm<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]
- soit avec un cation différent de type [BMPy<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>], ou possédant une longueur de chaîne N-alkyle (position 1) plus longue, comme le [DDMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>].

Et aussi, dans le liquide, compléter ces analyses permettant de sonder la façon dont les molécules de liquides ioniques diffusent et interagissent aux abords de la surface de nanoparticules métalliques, comme abordé dans le **chapitre III**. Cela implique de construire les densités spectrales pour un système comportant à la fois des nanoparticules individualisées et des agrégats.

D'autres techniques, telle que la diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS, en anglais) seraient envisageables et complémentaires pour obtenir des informations plus précises en termes de taille, de forme et de dispersité sur l'ensemble de l'échantillon correspondant aux particules générées dans ces milieux.

Du point de vue des performances électrochimiques de ces matériaux en tant qu'électrode négative de batterie Li-ion, de nombreux points peuvent être explorés. En premier lieu une formulation d'électrode contenant une proportion de matière active plus importante afin de limiter la contribution du carbone.

Puis la réalisation d'analyses de spectroscopie d'impédance électrochimique, et de GITT, afin d'avoir une idée plus précise de la diffusion du lithium dans ces matériaux d'architecture complexe. Par ailleurs, l'analyse de la PDF d'électrodes cyclées serait également une perspective attrayante, pour étudier plus finement les structures des alliages formées avec le lithium en fin de décharge, et les structures des particules en fin de charge, en déterminant et

quantifiant la présence potentielle des phases amorphes d'oxydes qui donnent lieu à un mécanisme de conversion (réversible).

Enfin, l'utilisation de ces matériaux nanométriques en tant qu'électrode négative de batteries et Na-ion et Mg-ion est une perspective envisageable à court terme.

# Annexes

Annexe A1 – Synthèse des liquides ioniques	
Annexe A2 - Relaxométrie RMN	
Annexe A3 – Spectroscopie photoélectronique des rayons X	
Annexe A4 – Spectroscopie Mössbauer	249

## Annexe A1 – Synthèse des liquides ioniques

A1.1 | Synthèse du liquide ionique de 1<sup>ère</sup> génération – [BMIm<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>] et [DDMIm<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>]

• <u>Schéma de synthèse</u>



**Figure A1.1** – Schéma général de la réaction de Menschutkin lors de l'étape de quaternisation

#### A1.1.1 | Synthèse du bromure de 1-butyl-3-méthylimidazolium - [BMIm<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>]

A 30 mL d'acétate d'éthyle (AcOEt), est ajouté sous agitation magnétique (500 RPM) 1 éq. de 1-methylimidazole (26,78 g, 0,326 mol), suivi de l'ajout de 1,1 éq. de bromobutane (49,44 g, 0,358 mol). 200 mL d'AcOEt sont ajoutés au mélange qui est porté à reflux à 80°C pendant 24 h. La solution devenu légèrement jaune, avec deux phases distinctes est refroidie via un bain de glace afin d'éliminer le surnageant plus facilement, puis 180 mL d'AcOEt sont de nouveau ajoutés au mélange qui est porté à reflux à 80 °C pendant 1 heure. Cette opération est répétée trois fois. Enfin, le solide est séché à pression réduite (évaporateur rotatif), puis sous dessiccateur. Typiquement 35 mg (0,228 mol, 70 %) sont obtenus.

#### A1.1.2 | Synthèse du bromure de 1-dodécyl-3-méthylimidazolium - [DDMIm<sup>+</sup>][Br<sup>-</sup>]

A 150 mL d'acétonitrile (ACN), est ajouté sous agitation magnétique (500 RPM) 1 éq. de 1-methylimidazole (16,42 g, 0,199 mol), suivi de l'ajout de 1,1 éq. de bromododécane (53,59 g, 0,215 mol), le mélange est porté à reflux à 80 °C pendant 18 h. La solution brune obtenue est refroidie via un bain de glace afin d'éliminer le surnageant, puis un solide beige a été recristallisé deux fois dans 30 ml de toluène. Les traces de toluène ont été éliminées en ajoutant une petite quantité d'eau par distillation azéotropique à basse pression. Le produit obtenu sous forme de solide blanc a été lyophilisé et conservé sous argon.

#### A1.2 | Synthèse du liquide ionique de 2<sup>ème</sup> génération – [BMIm<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>] et [DDMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]

• <u>Schéma de synthèse</u>



Figure A1.2 – Schéma général de la réaction de métathèse anionique.

#### A1.2.1 | Synthèse du tétrafluoroborate de 1-butyl-3-méthylimidazolium - [BMIm<sup>+</sup>][BF<sub>4</sub><sup>-</sup>]

A 350 mL d'acétone, 1 éq. de bromure de 1-butyl-3-méthylimidazolium et 1,2 éq. de NaBF<sub>4</sub> sont ajoutés sous agitation magnétique. Le mélange est maintenu sous agitation magnétique pendant 6 jours. La solution devenue légèrement blanche, avec deux phases distinctes, est filtrée et lavée avec 250 mL d'acétone, puis évaporées sous pression réduite (évaporateur rotatif) afin d'éliminer les traces d'acétone. Une solution jaune apparaît alors. Celle-ci est purifiée par extraction liquide-liquide avec 130 mL de dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>). Cette opération est répétée 4 fois. Enfin les traces de CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> sont éliminées par évaporation sous pression réduite (évaporateur rotatif). Et enfin le produit est lyophilisé et gardé sous atmosphère d'argon.

# A1.2.2 | Synthèse du bis(trifluorométhylsulfonyl)imide de 1-dodécyl-3 méthylimidazolium - [DDMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>]

A 200 mL d'eau ultrapure, 1 éq. de bromure de 1-dodécyl-3-méthylimidazolium est ajouté sous agitation magnétique, et 1 éq. de LiTFSI est dissous dans 200 mL d'eau ultrapure, séparément. Après dissolution des deux sels, les deux solutions sont mélangées et maintenue sous agitation magnétique pendant 24 h à 70 °C sous reflux. 200 mL de dichlorométhane (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) sont ajoutés. La phase organique est extraite, lavée 4 fois avec 300 mL d'eau ultra pure, séchée avec du MgSO<sub>4</sub>, puis évaporée séchée à pression réduite (évaporateur rotatif). Et enfin le produit est lyophilisé et gardé sous atmosphère d'argon.

### Annexe A2 - Relaxométrie RMN

#### Introduction

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique à multiple facettes. Elle est très répandue dans les laboratoires pour la résolution structurale de petites molécules, de protéines, de matériaux cristallins ou amorphes. La robustesse de la méthode des gradients de champ pulsé en fait également la méthode de choix pour les mesures de coefficient d'autodiffusion. Les mesures de temps de relaxation, bien qu'étant le préliminaire à toute expérience de RMN, sont moins utilisées comme source d'information sur les systèmes. Elles renseignent pourtant sur la dynamique à l'échelle de temps - typiquement la nanoseconde sur les spectromètres standards - correspondant à la fréquence de résonance du noyau étudié. En effet, la relaxation RMN est un processus stimulé par les fluctuations de champ magnétique ressenti par le noyau du fait de sa dynamique au sein de son milieu. Afin d'obtenir une vision du transport à plusieurs échelles de temps, on fait varier la fréquence de résonance, autrement dit le champ magnétique appliqué. Avec la gamme de spectromètres disponibles actuellement on couvre la gamme 100 MHz – 1 GHz (fréquence <sup>1</sup>H), ce qui donne accès à des mouvements très locaux. Pour explorer des temps plus longs, autrement dit pour étudier le transport aux abords d'interface telle que la surface des nanoparticules, il faut diminuer le champ magnétique. On utilise pour cela des relaxomètres RMN grâce auxquels on peut faire varier continument le champ magnétique de 0.023 T à 3 T.

Dans cette annexe, nous allons reprendre uniquement les éléments de RMN nécessaires à la compréhension des résultats obtenus par relaxométrie RMN.

#### A2.1 | Eléments de relaxation RMN

#### A2.1.1 | base de RMN

La plupart des noyaux des atomes possèdent un spin *I* auquel s'associe un moment magnétique  $\mu_I$ . L'application d'un champ magnétique  $B_0$  – effet Zeeman - lève la dégénérescence des 2I+1 niveaux d'énergie qui se peuplent selon la loi de Boltzmann



et dont les valeurs sont :

$$E_I = \gamma_I B_0 m_I$$

où  $\gamma_I$  est le moment gyromagnétique du noyau et  $m_I$  le moment magnétique de spin qui prend les valeurs de -I à +I par incrément de 1.

Il est possible de modifier les populations des différents niveaux en appliquant un champ de radiofréquence. A l'arrêt de cette perturbation, le système va retourner à l'équilibre avec des temps caractéristiques appelés  $T_1$  temps de relaxation longitudinale et  $T_2$  temps de relaxation transversale.

Le temps de relaxation longitudinale,  $T_I$ , correspond au temps de retour des populations des niveaux d'énergie à leur état d'équilibre. D'un point de vue macroscopique, cela correspond au retour de l'aimantation globale selon l'axe du champ magnétique  $B_0$  (axe z par convention) dont la dépendance temporelle s'exprime par les équations de Bloch :

$$\frac{dM_z}{dt} = \frac{M_z - M_0}{T_1}$$

La mesure du temps de relaxation  $T_1$  est habituellement faite avec une séquence d'impulsion de radiofréquence appelée inversion-recouvrement (ref). Cette méthode n'est pas n'est toutefois pas la méthode utilisée dans ce travail, car elle n'est pas adaptée au relaxomètre. La méthode de mesure sera détaillée dans la section décrivant le relaxomètre.

Le temps de relaxation transversale,  $T_2$ , correspond au temps caractéristique de perte de cohérence entre les états quantique de spins. D'un point de vue macroscopique, cela correspond

à la disparition de l'aimantation dans le plan perpendiculaire à l'axe du champ magnétique  $B_0$ , dont la dépendance temporelle s'exprime par les équations de Bloch :

$$\frac{dM_{x,y}}{dt} = -\frac{M_{x,y}}{T_2}$$

Par nature on a  $T_1 \ge T_2$ .

#### A2.1.1 a | Processus de relaxation

La relaxation s'opère par la dynamique du système mais s'exprime au travers des différentes interactions dans l'ordre d'importance : quadrupolaire (pour I>1/2), dipolaire, anisotropie de déplacement chimique, spin-orbite. Dans ce travail, nous avons étudié la relaxation de <sup>1</sup>H et <sup>19</sup>F tous deux de spin I=1/2, et dont le mode de relaxation est l'interaction dipolaire. Ainsi pour décrire la relaxation de ces deux noyaux il faut résoudre l'équation d'évolution du système :

$$\frac{\partial \hat{\rho}}{\partial t} = -\frac{i}{h} \left[ \hat{H}_0 + \hat{H}_{DD}(t), \hat{\rho} \right]$$

où  $\hat{\rho}$  est la matrice densité qui représente les fonctions d'onde d'un ensemble équivalent de spins,  $\hat{H}_0$  est l'hamiltonien Zeeman et  $\hat{H}_{DD}$  est l'Hamiltonien d'interaction, ici dipolaire entre un spin I et un spin S :

$$\hat{H}_{DD} = \frac{\mu_0}{4\pi} \gamma_I \gamma_S h^2 \frac{1}{r^3} \left[ \hat{I} \cdot \hat{S} - 3 \frac{\left(\hat{I} \cdot \hat{r}\right) \left(\hat{S} \cdot \hat{r}\right)}{r^2} \right]$$

où  $\mu_0$  est la perméabilité du vide,  $\gamma_I$  et  $\gamma_S$  sont les rapports gyromagnétiques des spins I et S et *r* la distance entre ces deux spins.

Après une longue suite de calculs et en supposant que l'évolution de l'aimantation est lente devant la dynamique qui l'engendre et en supposant que le temps caractéristique des fluctuations de l'Hamiltonien dipolaire est petit devant  $\omega_{DD}$ , on arrive à des équations qui ont la forme des équations de Bloch et qui contiennent les observables que l'on mesure expérimentalement.

$$\frac{d\langle \hat{I}_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1^{II}} \left( \langle \hat{I}_z \rangle - \langle \hat{I}_z \rangle_0 \right) - \frac{1}{T_1^{IS}} \left( \langle \hat{S}_z \rangle - \langle \hat{S}_z \rangle_0 \right) \quad \text{et}$$

$$\frac{d\langle \hat{S}_z \rangle}{dt} = -\frac{1}{T_1^{SI}} \left( \langle \hat{I}_z \rangle - \langle \hat{I}_z \rangle_0 \right) - \frac{1}{T_1^{SS}} \left( \langle \hat{S}_z \rangle - \langle \hat{S}_z \rangle_0 \right)$$
avec
$$\frac{1}{T_1^{II}} = \left( \frac{\mu_0 \gamma_I \gamma_S \hbar}{4\pi} \right)^2 S \left( S + 1 \right) \left[ \frac{1}{12} J_0 \left( \omega_I - \omega_S \right) + \frac{3}{2} J_1 \left( \omega_I \right) + \frac{3}{4} J_2 \left( \omega_I + \omega_S \right) \right]$$

241

$$\frac{1}{T_{1}^{IS}} = \left(\frac{\mu_{0}\gamma_{I}\gamma_{s}\hbar}{4\pi}\right)^{2} I(I+1) \left[-\frac{1}{12}J_{0}(\omega_{I}-\omega_{s})+\frac{3}{4}J_{2}(\omega_{I}+\omega_{s})\right]$$
$$\frac{1}{T_{1}^{SI}} = \left(\frac{\mu_{0}\gamma_{I}\gamma_{s}\hbar}{4\pi}\right)^{2} S(S+1) \left[\frac{1}{12}J_{0}(\omega_{I}-\omega_{s})+\frac{3}{4}J_{2}(\omega_{I}+\omega_{s})\right]$$
$$\frac{1}{T_{1}^{SS}} = \left(\frac{\mu_{0}\gamma_{I}\gamma_{s}\hbar}{4\pi}\right)^{2} I(I+1) \left[\frac{1}{12}J_{0}(\omega_{I}-\omega_{s})+\frac{3}{2}J_{1}(\omega_{I})+\frac{3}{4}J_{2}(\omega_{I}+\omega_{s})\right]$$

Les fonctions  $J_n$  sont les densités spectrales qui correspondent dans l'espace des fréquences aux fonctions d'autocorrélation du mouvement. Dans les liquides ioniques à température ambiante, les densités spectrales sont une combinaison de la rotation et de la diffusion des molécules.

#### A2.1.1 b | Amplification par la relaxation quadrupolaire

Ce processus fut mis en évidence par R. Kimmich sur un système de protéines. Il le baptisa « quadrupolar dip » - il est également nommé quadrupolar relaxation enhancement QRE - car le temps de relaxation T<sub>1</sub> du spin étudié (majoritairement <sup>1</sup>H ou <sup>19</sup>F) chute brutalement à certaines fréquences bien spécifiques correspondant à des transitions d'un spin quadrupolaire se trouvant à proximité. Il est important de noter que ces pics de relaxation ne s'observent que pour des systèmes figés. Plus exactement, il faut que la condition  $\omega_Q \tau_{QC} < 1$  ne soit pas remplie, autrement dit les fluctuations du gradient de champ électrique qui induisent la relaxation des noyaux quadrupolaire évoquée dans la section précédente  $\omega_{DD}\tau_D < 1$  le soit. Dans ces conditions, la relaxation du spin (<sup>1</sup>H ou <sup>19</sup>F) aura deux composantes : l'une aura pour origine l'interaction dipolaire et dont l'expression a été donnée dans la section précédente et la seconde aura pour origine un transfert de polarisation <sup>1</sup>H $\rightarrow$ <sup>14</sup>N ou <sup>19</sup>F $\rightarrow$ <sup>14</sup>N dans le cas de nos liquides ioniques. La position en fréquence des pics de relaxation correspond celle transitions entre les niveaux d'énergie du <sup>14</sup>N qui valent :

$$\frac{3}{4}a_{Q}\left(1+\frac{\eta}{3}\right) \qquad \quad \frac{3}{4}a_{Q}\left(1-\frac{\eta}{3}\right) \quad et \quad a_{Q}\frac{\eta}{2}$$

Avec  $a_Q$  est la constante de couplage quadrupolaire et  $\eta$  le paramètre d'asymétrie du spin quadrupolaire. Ces deux paramètres dépendant de l'environnement du <sup>14</sup>N, la position de ces pics sur les profils de  $T_I$  en dépendra également.

#### A2.2 | Relaxomètre à champ cyclé

Les mesures de temps de relaxation ont été réalisées sur un relaxomètre à champ cyclé commercial de la marque Stelar (Spinmaster 2000). Ce type de relaxomètre permet de mesurer des  $T_1$  sur une gamme de fréquence (<sup>1</sup>H) allant de 10 kHz à 40 MHz. Lorsque l'on va à bas champ, l'aimantation de l'échantillon devient faible et difficile à mesurer. Pour contrer ce problème, l'idée est de polariser préalablement le système.



*Figure A2.1* – photographies d'un relaxomètre à champ cyclé et de la bobine qui sert à créer le champ magnétique principal

Il y a deux cas de figures, pour les très bas champs (0,01 kHz à 12 MHz) on utilise la séquence PP (pre-polarized) et pour les champs supérieurs on utilise la séquence NP (non-polarized) (**Figure A2.2**).

Dans la séquence PP, on aimante l'échantillon dans le champ de polarisation  $B_p$  pendant un temps de l'ordre de 5 fois  $T_1$ , on bascule ensuite le champ rapidement (3ms) dans le champ de relaxation  $B_r$ . L'aimantation M( $\tau$ ) va s'accorder à ce nouveau champ avec une vitesse qui est directement reliée au  $T_1$ . On laisse le système dans ce champ pendant un temps  $\tau$ , puis on bascule dans le champ de mesure  $B_d$ . C'est à ce champ  $B_d$  que la sonde de radiofréquence est accordée. On applique une impulsion de radiofréquence pour faire basculer l'aimantation dans le plan transversal comme lors d'une mesure habituelle de spectroscopie RMN. On réalise cette mesure n fois (16 ou 32 typiquement) avec des  $\tau$  s'étalant de 3 ms à 4 fois  $T_1$ , de manière à construire la courbe de l'aimantation en fonction de  $\tau$  et d'en déduire le  $T_1$ .



*Figure A2.2* - *Représentation schématique des séquences de mesure de l'aimantation avec un relaxomètre à champ cyclé.* 

Dans la séquence NP, on place directement l'échantillon dans le champ de relaxation  $B_r$ . L'aimantation M( $\tau$ ) va s'accorder là également à ce nouveau champ avec une vitesse reliée au  $T_1$ . On laisse le système dans ce champ pendant un temps  $\tau$ , puis on bascule dans le champ de mesure  $B_d$ . On applique une impulsion de radiofréquence pour la détection de l'aimantation. On réalise cette mesure n fois (16 ou 32 typiquement) avec des  $\tau$  s'étalant de 3 ms à 4 fois  $T_1$ , de manière à construire la courbe de l'aimantation en fonction de  $\tau$  qui est cette fois-ci croissante et d'en déduire le  $T_1$ .Le basculement du champ de 0 à 1 tesla en 3 ms requiert un électroaimant, un circuit de refroidissement optimal et de transistor permettant une coupure brutale du courant (400 A). Une photographie du système est présentée **Figure A2.1**.

#### A2.3 | Paramètres d'affinement

Un calcul a été mené sur le liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] pur par le Dr. Evrim Umut et le Pr. Danuta Kruk (Université Warmie et Mazurie, Pologne) pour déterminer les niveaux d'énergie des différents azotes en fonction de leur état de charge et des groupements chimiques auxquels ils sont reliés.

Ce calcul permet d'attribuer à chaque azote de ce liquide ionique les pics QRE correspondants sur les profils de relaxation RMN <sup>1</sup>H et <sup>19</sup>F (**Figure 3.4, a et b**, respectivement).

Les résultats sont donnés dans le tableau en **annexe A2**. Il est important de noter que ce calcul n'intègre pas la distance entre chacun de ces azotes et l'ensemble des noyaux <sup>1</sup>H dont on mesure le temps de relaxation

244

Positions de triplet observées expérimentalement	Nom du pic	Constante de coulage quadrupolaire a <sub>Q</sub> (Hz)	Paramètre d'asymétrie η	Distance entre N-H (Å)	Angles*	Temps de correlation $ au_c(s)$
v1=not clear	QRE n°1	9,9x10 <sup>6</sup>	0,0155	3,37	a1=84,6	
v2=not clear					a2=50,4	
$\Delta v \cong 0,07 \text{ MHz}$						
v1 ≅ 2,75 MHz	QRE n°2	3,35x10 <sup>6</sup>	0,32	3,07	a1=41,4	
$v2 \cong 1,24 \text{ MHz}$	(famous				a2=43,2	
∆v≅ 0,55 MHz	amine					7,6x10 <sup>-6</sup>
, ,	group					
	peaks)					
$v1 \cong 1,4 \text{ MHz}$	QRE n°3	$1,78 \times 10^{6}$	0,185	3,17	a1=59,4	
$v2 \cong 1,24 \text{ MHz}$					a2=43,2	
$\Delta v \cong 0,165 MHz$						

\*Angles entre l'axe principal du gradient de champ électrique et le repère du laboratoire<sup>1</sup> (P. Fries, E. Belorizky, JCP, 2015).

Dynamique rotationnelle (Cole-Davidson)	Constante de couplage dipolaire C (Hz) <sup>2</sup>	Temps de correlation $ au_{c}(s)$
$R1 - {}^{19}F$	5 10 <sup>5</sup>	1,58 10-5
R1 – 1H	5 10 <sup>5</sup>	7,6 10 <sup>-5</sup>
R2 – 1H	1 106	4 10-5

 Tableau A2.1 – Paramètres d'affinements permettant d'attribuer chaque pic QRE à un des 3

 azotes du liquide ionique [EMIm<sup>+</sup>][TFSI<sup>-</sup>] de la Figure 3.4

#### **Références bibliographiques**

(1) Fries, P. H.; Belorizky, E. Simple Expressions of the Nuclear Relaxation Rate Enhancement due to Quadrupole Nuclei in Slowly Tumbling Molecules. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143* (4), 044202 DOI: 10.1063/1.4926827.

## Annexe A3 – Spectroscopie photoélectronique des rayons X

#### A3.1 | Principe général

La spectroscopie XPS consiste à analyser l'énergie des électrons émis par un matériau soumis à un rayonnement X. Elle permet d'accéder directement à l'énergie de liaison des niveaux électroniques des orbitales profondes (niveaux de cœur dont l'énergie est inférieure à 20 eV) et des orbitales de valence Le matériau à analyser est bombardé par un flux de photons monoénergétiques d'énergie (hv).

Ces photons incidents interagissent avec les électrons atomiques en cédant la totalité de leur énergie à ces électrons qui sont éjectés de leurs orbitales. L'énergie cinétique de ces photoélectrons émis est analysée par le spectrophotomètre. Par application de la loi de conservation de l'énergie, la différence entre l'énergie du photon, et l'énergie cinétique du photoélectron équivaut à la différence d'énergie entre l'état initial et final, appelée l'énergie de liaison ( $E_L$ ) :

 $h\upsilon$  -  $E_{cin} = E_f - E_i = E_L$ 

Où Ef et Ei sont les énergies du système dans l'état initial et final, hu, l'énergie des photons incidents.

Il est difficile de mesurer la valeur absolue de l'énergie de liaison car sa détermination dépend des fonctions de travail de l'échantillon,  $\Phi_{éch}$ , et du spectrophotomètre,  $\Phi_{spec}$  (**Figure A3.1**). Avec un échantillon conducteur en contact électrique avec le spectrophotomètre, les niveaux de Fermi (NF) s'égalisent et on obtient la relation suivante :

$$E'_{cin} - E_{cin} = \Phi_{\acute{e}ch} - \Phi_{spec}$$

Ceci équivaut par rapport au niveau de Fermi à la relation suivante :

$$E_L^{NF} = hv - E_{cin} - \Phi_{spec}$$

 $\Phi_{\text{spec}}$  est une constante propre à chaque spectrophotomètre qui s'élimine en observant la densité d'états au niveau de Fermi fixé à zéro sur l'échelle de l'énergie.

Pour un échantillon isolant, la création d'une charge résiduelle et non homogène à la surface de l'échantillon suite à la photo-ionisation élargit les pics et les déplace vers des énergies de liaison apparentes plus élevées. Les niveaux de Fermi de l'échantillon et du spectrophotomètre ne sont plus en équilibre et l'énergie de liaison mesurée diffère de l'énergie de liaison dans l'échantillon.

Une calibration interne est alors nécessaire. Celle-ci s'effectue en prenant pour référence la raie 1s du carbone de contamination et en la fixant à 285 eV.



*Figure A3.1 - Diagramme d'énergie pour un échantillon conducteur en équilibre thermodynamique avec le spectromètre [1].* 

Après la photo-ionisation, le système final ionisé peut retourner à l'état fondamental par un réarrangement électronique. Un électron d'un niveau électronique supérieur comble la lacune laissée par le photoélectron. L'énergie de cette désexcitation peut être dissipée sous la forme d'un photon (fluorescence X) ou par l'émission d'un deuxième électron, appelé électron Auger. La formation d'électrons Auger rajoute des pics sur le spectre XPS. Ce dernier se présente sous la forme de raies émergeant d'un fond continu plus ou moins intense. Chaque raie se caractérise par sa position ( $E_L$ ) sur l'échelle d'énergie.

247

#### A3.2 | Le déplacement chimique

L'intérêt de la spectroscopie XPS réside dans la sensibilité de la détermination de l'énergie de liaison d'un atome dans une molécule, vis-à-vis de l'environnement de cet atome. Dans le cas d'une liaison entre deux atomes d'électronégativité différente, la densité électronique de valence se trouve déplacée vers l'atome le plus électronégatif. Extraire un électron d'un environnement appauvri en électron requiert plus d'énergie.

L'énergie cinétique du photon issu de l'atome électropositif est donc diminuée : il apparait sur le spectre un pic à une énergie de liaison plus élevée. Inversement, la photo-ionisation d'un atome polarisé négativement se traduit par un déplacement vers les faibles énergies de liaison. Les déplacements chimiques peuvent s'interpréter sur la base de propriétés liées à l'état initial. Dans la pratique, la comparaison avec des composés de référence permet de déterminer les déplacements chimiques.

#### A3.3 | Le couplage spin-orbite

Les interactions entre le moment cinétique intrinsèque de l'électron, le spin S, et le moment orbital L font également partie intégrante des effets d'état initial. Ces interactions correspondent au couplage spin-orbite, ou couplage de Russel-Saunders, pour lequel est défini le moment angulaire total J d'un électron sur une couche donnée :

$$| L-S | \leq J \leq | L+S |$$

Une conséquence du couplage spin-orbite est l'éclatement des raies en deux composantes (sauf la raie s qui reste unique car L=0). Les composantes obtenues voient leur intensité fixée par la règle de multiplicité, qui par ailleurs est révélatrice du degré de dégénérescence défini par 2J+1. Ainsi, les intensités des composantes p3/2 et p1/2 sont dans un rapport 2/1, celles des raies d5/2 et d3/2 dans un rapport 3/2. L'éclatement des pics d'un niveau électronique est une grandeur intrinsèque de l'élément étudié et est unique pour chaque niveau électronique

#### **Références bibliographiques**

(1) Tran Minh Duc, *Analyse de surface par ESCA*, *Principe et instrumentation*, Techniques de l'Ingénieur, P 2 625, 1998.

### Annexe A4 – Spectroscopie Mössbauer

#### A4.1 | L'effet Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une technique d'étude nucléaire basée sur l'émission et l'absorption d'un rayonnement gamma par des noyaux sans effet de recul.

Les photons  $\gamma$  sont produits par une source radioactive contenant des noyaux métastables qui passent d'un état excité (E<sub>2</sub>) à l'état fondamental (E<sub>1</sub>). 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.

#### A4.1.1 | L'effet de recul

Les énergies des photons  $\gamma$  sont très élevées (10 à 150 keV) et induisent un phénomène de recul des noyaux. Lors d'une transition nucléaire entre un état excité d'énergie E<sub>2</sub> et l'état fondamental d'énergie E1, un photon  $\gamma$  est émis avec l'énergie :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 - \mathbf{E}_r$$

où  $E_0 = E_2 - E_1$  représente l'énergie de la transition ( $E_0 = 23,9$  keV pour <sup>119</sup>Sn) et  $E_r$  l'énergie de recul du noyau (**Figure A4.1**).



*Figure A4.1 - Effet de recul sur le noyau lors de la transition*  $E_2 \rightarrow E1$ . *D'après* [1].

Ainsi, la loi de conservation de la quantité de mouvement est utilisée pour évaluer Er :

$$0 = -M\nu + \frac{E}{c} \quad d'o\dot{u} \ \nu = \frac{E}{Mc}$$

Avec M la masse du noyau, v la vitesse du recul, E l'énergie du photon et enfin c la célérité de la lumière dans le vide.

Le noyau possède alors l'énergie cinétique de recul :

$$E_r = \frac{1}{2}M\nu^2 = \frac{E^2}{2Mc^2}$$

Comme E<sub>0</sub> >> E<sub>r</sub>, E  $\approx$  E<sub>0</sub> et donc :  $E_r \approx \frac{E_0^2}{2Mc^2}$ 

#### A4.1.2 | Les largeurs spectrales

Les largeurs des raies observées dans le domaine nucléaire sont de l'ordre de  $10^{-5}$  à  $10^{-17}$  eV et sont toujours inférieures à l'énergie de recul ( $10^{-3}$  à  $10^{-1}$  eV).

Lors de ses expériences, R.L. Mössbauer observa un phénomène d'absorption résonante pour l'énergie  $E_{0.}^{2}$  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  $\gamma$  soit émis (ou absorbé) à l'énergie  $E_0$ . Cette probabilité est appelée **facteur de Lamb-Mössbauer** (*f*), et peut s'exprimer dans un cas simple par :

$$f = \exp(-k^2 < X^2 >)$$

Avec *k* le vecteur d'onde du phonon 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.

#### A4.2 | Le dispositif expérimental

#### A4.2.1 | 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 A4.2**). 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.

250



*Figure A4.2 - Schéma du dispositif expérimental de spectrométrie Mössbauer en mode transmission.* 

Le balayage en énergie est réalisé par effet Doppler, en rapprochant ou en éloignant la source de l'échantillon absorbeur grâce à un système électromécanique. L'énergie de rayonnement reçu par l'échantillon est donnée par la relation suivante :

$$E_{reçue} = E_{transition} \left(1 + \frac{v}{c}\right)$$

Où *v* est la vitesse du déplacement relatif source-absorbeur et c la célérité de la lumière dans le vide. L'énergie reçue est donc directement reliée à la vitesse de la source. C'est pourquoi les spectres Mössbauer sont tracés en fonction de la vitesse et non de l'énergie. Etant donnée l'extrême finesse des raies d'émission, ainsi que des phénomènes observés, un déplacement de quelques millimètres par seconde est suffisant en pratique. Ceci correspond à une variation d'énergie de l'ordre de  $10^{-11}$  eV.

Le détecteur transforme les photons  $\gamma$  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 allerretour de la source. Lors du traitement, il doit alors être "plié", ce qui améliore le rapport signal/bruit.

#### A5.2.2 | Les paramètres hyperfins

Dans la plupart des cas, le spectre Mössbauer obtenu sera le résultat des trois paramètres suivants : le déplacement isomérique  $\delta$ , l'éclatement quadripolaire  $\Delta$  et l'interaction magnétique  $\Delta$ Em.


Figure A4.3 Influence de l'interaction (a) électrique et (b) magnétique sur les niveaux d'énergie nucléaire dans le cas d'une transition  $1/2 \rightarrow 3/2$  (cas de <sup>119</sup>Sn et <sup>57</sup>Fe). Spectres Mössbauer correspondants. D'après [3].

## A5.2.2 a | Le déplacement isomérique δ

Le déplacement isomérique  $\delta$  mesure le décalage d'énergie de la transition entre la source et l'absorbeur et dépend de l'environnement du noyau sonde :

$$\delta = \frac{1}{6\varepsilon_0} Z e^2 \Delta < R^2 > (\rho_a(0) - \rho_s(0))$$

Avec  $\varepsilon_0$  la permittivité diélectrique du vide, Z le numéro atomique du noyau, e la charge élémentaire,  $\Delta < R^2 >$  la variation du rayon quadratique moyen du noyau entre l'état fondamental et l'état excité, et  $\rho_a(0)$  et  $\rho_s(0)$  les densités électroniques au noyau absorbeur et au noyau source

Le déplacement isomérique est très fortement lié à la structure électronique de la couche de valence c'est-à-dire aux états d'oxydation et de spin et aux liaisons chimiques. Les électrons s sont à l'origine de d car la probabilite de présence au noyau d'un électron s'est différente de 0. La variation de la densité des électrons s au noyau peut être due i) à des changements de population des électrons s dans la couche de valence, ii) à des origines indirectes (écrantage des électrons de valence sur les électrons s) et iii) a l'effet de covalence (variation du caractère ionique de la liaison).

## A5.2.2 b | L'éclatement quadripolaire $\Delta$

L'effet quadripolaire provient de la présence d'un moment quadripolaire non nul pour les noyaux de spin nucléaire I > 1/2 (distribution de charge nucléaire non sphérique). Ce paramètre permet de renseigner sur l'environnement du noyau, les liaisons avec les atomes voisins et l'état

d'oxydation. L'interaction de ce moment quadripolaire avec un gradient d champ électrique crée par les charges environnantes peut s'écrire (pour une transition  $1/2 \rightarrow 3/2$ ):

$$\Delta = \frac{1}{2} \operatorname{QeV}_{ZZ} \left( 1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{\frac{1}{2}}$$

Avec *e* la charge élémentaire, *Q* le moment quadripolaire nucléaire de l'état excité (I=3/2),  $V_{ZZ}$  le gradient de champ électrique, et  $\eta$  le paramètre d'asymétrie.

Cette interaction a pour effet de lever partiellement la dégénérescence des niveaux d'énergie nucléaire II, m<sub>I</sub>>. Etant donné les règles de sélection de transition nucléaire, il apparait deux transitions d'énergies différentes avec dédoublement de la raie observée dans le spectre.

## A5.2.2 c | L'interaction magnétique $\Delta$

L'interaction magnétique (effet Zeeman nucléaire) vient du couplage entre le moment magnétique du noyau  $\mu$  et un champ magnétique B applique au noyau. L'énergie d'interaction magnétique s'écrit alors :

$$\Delta E_m = -\vec{\mu}.\vec{B}$$
 où  $\vec{\mu} = g.\mu_n.\vec{I}$ 

Avec g le rapport gyromagnétique (qui dépend du niveau d'énergie),  $\mu_n$  le magnéton de Bohr nucléaire et *I* le spin nucléaire.L'interaction magnétique permet d'avoir des informations sur les intensités relatives des transitions. Par exemple, pour un échantillon poly cristallin, les intensités relatives sont 3, 2, 1, 1, 2, 3. (**Figure A4.3**)

## **<u>Références bibliographiques</u>**

(1) Janot, C. L'effet Mössbauer et Ses Applications: À La Physique Du Solide et À La Métallurgie Physique; Masson, 1972; Vol. 8.

(2) Mössbauer, R. L. The Discovery of the Mössbauer Effect. Hyperfine Interact. **2000**, 126 (1), 1–12.

(3) Dickson, D. P.; Berry, F. J. Mössbauer Spectroscopy; Cambridge University Press, 2005.