



HAL
open science

Matériaux d'électrodes négatives graphite-étain pour accumulateur Li-ion : synthèse, caractérisation et propriétés électrochimiques

Cédric Mercier

► **To cite this version:**

Cédric Mercier. Matériaux d'électrodes négatives graphite-étain pour accumulateur Li-ion : synthèse, caractérisation et propriétés électrochimiques. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2008. Français. NNT : 2008NAN10068 . tel-01746325

HAL Id: tel-01746325

<https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01746325v1>

Submitted on 11 Dec 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.



AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10

http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php

<http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm>

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I

en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par **Cédric MERCIER**

Matériaux d'électrodes négatives graphite-étain pour accumulateur Li-ion : Synthèse, caractérisation et propriétés électrochimiques

Soutenue le 13 Octobre 2008 à huis clos devant la commission d'examen

Membres du jury :

Rapporteurs :	M. A. HAMWI	Professeur, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand
	M. J.C. JUMAS	Directeur de Recherche CNRS Institut Charles Gerhardt, Université Montpellier 2
Examineurs :	M. D. BILLAUD	Professeur, U.H.P, Nancy I (Directeur de Thèse)
	M. R. SCHNEIDER	Professeur, U.H.P, Nancy I
	M. P. WILLMANN	Ingénieur, CNES, Toulouse

Résumé

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux anodiques à forte capacité pour accumulateurs à ion lithium. Il y est décrit la synthèse de systèmes graphite-étain obtenus par réduction, en présence de graphite à des taux variables, des chlorures d'étain SnCl_2 et SnCl_4 par les hydrures alcalins NaH ou LiH activés par un alcoolate. Les nanomatériaux préparés présentent des capacités réversibles stables en cyclage proches de celles calculées à partir des teneurs en métal déterminées par analyse élémentaire.

Cependant, on peut noter des différences importantes entre les valeurs et l'évolution en cyclage des capacités irréversibles selon l'hydruire ou le mélange d'hydrures utilisé(s). Avec l'hydruire de sodium NaH, la capacité irréversible, très élevée au premier cycle, s'annule pratiquement dès le deuxième cycle. Avec l'hydruire de lithium LiH, cette capacité irréversible, bien que plus faible au premier cycle, donne une valeur résiduelle récurrente aux cycles suivants. Il a finalement été montré que l'utilisation du mélange des deux hydrures NaH et LiH permet de préserver les avantages des deux systèmes précédents et d'obtenir des matériaux combinant de manière synergique leurs propriétés.

Mots clés : Batteries Li-ion, nanoparticules, systèmes graphite-étain, électrochimie.

Abstract

This study is devoted to the development of new anodic materials with high capacities for lithium-ion batteries. The synthesis of graphite-tin systems obtained by reduction, in the presence of graphite at various rates, of the tin chlorides SnCl_2 and SnCl_4 , by alkoxide-activated alkaline hydrides (sodium hydride or lithium hydride) is described. The nanomaterials prepared have stable reversible capacities in cycling, close to those calculated from the amounts of metal given by elemental analysis.

However, important differences between the values and the evolution in cycling of the irreversible capacities depending on the hydride or the mixture of hydride used were observed. With sodium hydride, the irreversible capacity, very high during the first cycle, is practically cancelled at the second cycle. With lithium hydride, this irreversible capacity, although lower during the first cycle, gives a recurring residual value at the following cycles. The use of the NaH/LiH mixture allowed to preserve the advantages of the two preceding systems and to synergistically combine their properties.

Key words : Li-ion batteries, nanoparticles, graphite-tin systems, electrochemistry.

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy-I

en Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par **Cédric MERCIER**

Matériaux d'électrodes négatives graphite-étain pour accumulateur Li-ion : Synthèse, caractérisation et propriétés électrochimiques

Soutenue le 13 Octobre 2008 à huis clos devant la commission d'examen

Membres du jury :

Rapporteurs :	M. A. HAMWI	Professeur, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand
	M. J.C. JUMAS	Directeur de Recherche CNRS Institut Charles Gerhardt, Université Montpellier 2
Examineurs :	M. D. BILLAUD	Professeur, U.H.P, Nancy I (Directeur de Thèse)
	M. R. SCHNEIDER	Professeur, U.H.P, Nancy I
	M. P. WILLMANN	Ingénieur, CNES, Toulouse

A ma femme Emilie

A mes enfants Benjamin et Laura

A mes parents

A mes frères

Ce travail a été effectué au laboratoire de chimie du solide minéral (LCSM), unité mixte de recherche associée au CNRS 7555, de l'université Henri Poincaré.

Je tiens à remercier Monsieur le Professeur Billaud Denis pour m'avoir accueilli et pour avoir dirigé cette étude. Je suis particulièrement sensible à l'intérêt qu'il m'a toujours témoigné ainsi qu'à la confiance qu'il m'a accordée.

C'est un grand honneur que me fait Monsieur Schneider Raphaël, Professeur de l'université Henri Poincaré, en acceptant de présider le jury. Je le remercie également pour sa participation à l'élaboration des matériaux, pour l'intérêt qu'il a toujours manifesté pour le sujet et pour les nombreuses discussions que nous avons eues.

Mes remerciements vont également à Monsieur le Professeur André Hamwi, de l'université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand ainsi qu'à Monsieur Jean-Claude Jumas, Directeur de Recherche au C.N.R.S à l'institut Charles Gerhardt (Université Montpellier 2), qui ont accepté d'être rapporteurs et de consacrer de leur temps à l'examen de ce travail.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur Patrick Willmann ingénieur au centre national d'étude spatiale (CNES) à Toulouse pour avoir accepté de participer à ce jury et pour l'ensemble des discussions très intéressantes que nous avons eues lors de cette étude.

J'exprime également mes vifs remerciements à Monsieur J-C Jumas et à Madame J. Olivier-Fourcade du laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques (LAMMI) pour les caractérisations par Spectrométrie Mössbauer ainsi que les nombreuses discussions qui se sont déroulées pour l'interprétation des résultats.

J'aimerais également remercier Monsieur Ghouti Medjahdi pour l'étude des poudres par diffraction des rayons X, Monsieur Jafaar Ghanbaja et Monsieur Alain Köhler du service commun de microscopie électronique en transmission et à balayage.

Je voudrais aussi remercier les enseignants qui m'ont accompagné pendant les trois ans de monitorat : Michel François, Thomas Mazet, Anne vernière et René Vangelisti.

Un grand merci pour tous vos conseils et votre grande gentillesse.

J'aimerais pour finir remercier également toute l'équipe du LCSM et particulièrement les étudiants qui ont contribué à la bonne ambiance au sein de l'équipe ; Catarina, Axel, Sébastien, Nicolas, Laurent, Adel, Vincent et Ibra.

Table des matières

	<i>Pages</i>
INTRODUCTION	3
CHAPITRE 1 – Généralités	5
I – Présentation de la batterie lithium-ion	7
I – 1. L'électrolyte	9
I – 2. Matériaux d'électrodes positives	11
II – Matériaux d'électrodes négatives	12
II – 1. Les matériaux carbonés	14
<i>II – 1.1. Le graphite</i>	14
<i>II – 1.2. Carbones tendres et carbones durs</i>	19
II – 2. Les matériaux à base d'étain	20
<i>II – 2.1. Matériaux composites à base d'oxydes d'étain</i>	21
<i>II – 2.2. Les composés intermétalliques</i>	21
<i>II – 2.3. Composites graphite/étain</i>	22
Références bibliographiques	23
CHAPITRE 2 – Partie expérimentale	27
I – Techniques de caractérisation	29
I – 1. Diffraction des rayons X	29

I – 2. Microscopie électronique en transmission et les techniques associées	31
I – 3. Microscopie électronique à balayage	40
I – 4. Spectrométrie Mössbauer	41
II – Techniques électrochimiques	43
II – 1. Matériel et méthodes	43
II – 2. Technique électrochimique	47
III – Principe de synthèse	49
CHAPITRE 3 – Composites graphite/étain	53
I – Systèmes graphite/étain issus de la réduction de chlorures d'étain par le complexe activé NaH/t-BuONa en milieu THF	56
I – 1. Réduction de SnCl₂ par le complexe activé NaH/t-BuONa	56
<i>I – 1.1. rapport atomique initial C/SnCl₂ = 12</i>	56
Caractérisation par DRX	
Caractérisation par analyse élémentaire	
Caractérisation par Spectroscopie Mössbauer	
Caractérisation par Microscopie électronique en transmission	
Caractérisation par Microscopie électronique à balayage	
Etudes électrochimiques	
<i>I – 1.2. . rapport atomique initial C/SnCl₂ = 5</i>	76
Caractérisation par DRX	
Caractérisation par analyse élémentaire	
Caractérisation par Spectroscopie Mössbauer	
Caractérisation par Microscopie électronique en transmission	
Caractérisation par Microscopie électronique à balayage	
Etudes électrochimiques	
<i>I – 1.3. . rapport atomique initial C/SnCl₂ = 8</i>	87

Caractérisation par DRX	
Caractérisation par analyse élémentaire	
Caractérisation par Spectroscopie Mössbauer	
Caractérisation par Microscopie électronique en transmission	
Caractérisation par Microscopie électronique à balayage	
Etudes électrochimiques	
I – 2. Réduction de SnCl₄ par le complexe activé NaH/t-BuONa	96
<i>I – 2.1. Durée de réaction : 1H30</i>	96
Caractérisation par DRX	
Caractérisation par analyse élémentaire	
Caractérisation par Spectroscopie Mössbauer	
Caractérisation par Microscopie électronique en transmission	
Caractérisation par Microscopie électronique à balayage	
Etudes électrochimiques	
<i>I – 2.2. . Durée de réaction : 4H00</i>	107
Caractérisation par DRX	
Caractérisation par analyse élémentaire	
Caractérisation par Spectroscopie Mössbauer	
Caractérisation par Microscopie électronique en transmission	
Caractérisation par Microscopie électronique à balayage	
Etudes électrochimiques	
Conclusion	116
II – Systèmes graphite/étain issus de la réduction de chlorures d'étain par le complexe activé LiH/t-BuOLi en milieu THF	119
II – 1. Réduction de SnCl₂ par le complexe activé LiH/t-BuOLi	119
Caractérisation par DRX	
Caractérisation par analyse élémentaire	

Caractérisation par Spectroscopie Mössbauer	
Caractérisation par Microscopie électronique en transmission	
Caractérisation par Microscopie électronique à balayage	
Etudes électrochimiques	
II – 2. Réduction de SnCl₄ par le complexe activé LiH/t-BuOLi	141
Caractérisation par DRX	
Caractérisation par analyse élémentaire	
Caractérisation par Spectroscopie Mössbauer	
Caractérisation par Microscopie électronique en transmission	
Caractérisation par Microscopie électronique à balayage	
Etudes électrochimiques	
Conclusion	145
III – Influence des conditions et de la nature du support carboné	147
III– 1. Réduction de SnCl₂ par le complexe activé NaH/t-BuONa	147
Caractérisation par DRX	
Caractérisation par analyse élémentaire	
Caractérisation par Spectroscopie Mössbauer	
Caractérisation par Microscopie électronique en transmission	
Caractérisation par Microscopie électronique à balayage	
Etudes électrochimiques	
III– 2. Réduction de SnCl₂ par un mélange équimolaire de NaH/LiH	160
Caractérisation par DRX	
Caractérisation par analyse élémentaire	
Caractérisation par Spectroscopie Mössbauer	
Caractérisation par Microscopie électronique en transmission	

Conclusion chapitre III	167
CHAPITRE 4 – Etude préliminaire de la synthèse	173
I – Cas de SnCl₄	175
I – 1. Diffraction des rayons X	175
I – 2. Spectroscopie Mössbauer	178
I – 3. Spectroscopie infra-rouge	181
II – Cas de SnCl₂	183
II – 1. Diffraction des rayons X	183
II – 2. Spectroscopie Mössbauer	185
II – 3. Spectroscopie infra-rouge	187
Conclusion chapitre IV	189
Conclusion générale	193

ANNEXE

INTRODUCTION

L'utilisation croissante d'équipements portables (caméscopes, ordinateurs, téléphones mobiles...) et le développement du véhicule à traction électrique nécessitent des sources d'énergie présentant, selon les utilisations, un maximum d'énergie et de puissance pour un minimum de volume et de masse. Ces besoins ont ainsi dynamisé les recherches sur les systèmes de stockage électrochimique de l'énergie, en particulier dans le domaine des générateurs électrochimiques secondaires ou accumulateurs. Ces dispositifs restituent sous forme d'énergie électrique l'énergie chimique générée par des réactions électrochimiques.

Parmi les systèmes électrochimiques, l'accumulateur à ion lithium présente le meilleur compromis puissance/énergie. En effet, le lithium est à la fois le plus léger et le plus réducteur des métaux. La densité de puissance est déterminée par la cinétique de diffusion des ions lithium alors que la densité d'énergie ou capacité l'est par la quantité de lithium pouvant s'insérer dans l'anode pendant la charge.

Les batteries actuellement commercialisées fonctionnent, pour la grande majorité, avec le graphite comme matériau anodique. Il permet l'intercalation réversible d'un atome de lithium pour six atomes de carbone conduisant à la formation du premier stade LiC_6 pour une capacité massique égale à 372 mAh/g. Depuis les années 80, de nombreuses recherches sont menées pour remplacer le graphite par d'autres matériaux capables d'insérer le lithium dans de plus grandes proportions. Les alliages métal/lithium sont apparus comme une alternative sérieuse. L'étain par exemple peut insérer 4.4 ion lithium par atome et conduire à une capacité massique de 993 mAh/g (4200 mAh/g pour le silicium). Néanmoins, les variations volumiques très importantes subies par ces alliages (de 200 à 300%) lors de l'insertion/désinsertion du lithium engendrent la pulvérisation de l'électrode qui entraîne la perte de contact électrique.

L'émergence des nanomatériaux a relancé depuis une quinzaine d'année l'étude sur les alliages métal/lithium se justifiant par une meilleur accommodation des ces matériaux vis-à-vis des variations volumiques.

Notre étude s'inscrit dans ce contexte de recherche de nouveaux matériaux d'électrode négative présentant des performances supérieures à celles du graphite. Des résultats exploratoires obtenus au laboratoire ont montré que des systèmes graphite/étain obtenus par précipitation de nanoparticules sur un support carboné pouvaient présenter des capacités réversibles comprises entre 400 et 490 mAh/g. Nous nous proposons, dans ce manuscrit, d'optimiser les performances électrochimiques de ces matériaux d'électrodes négatives en

intervenant sur les paramètres de synthèse, les concentrations des réactifs, l'utilisation de plusieurs réducteurs et sur la nature ou la morphologie du support carboné.

Le premier chapitre de ce mémoire est consacré aux généralités présentant l'état de l'art et les perspectives d'évolution des matériaux des électrodes négatives pour les batteries lithium-ion.

Le second chapitre décrit les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux élaborés ainsi que la préparation des cellules pour l'évaluation des performances électrochimiques.

Le troisième chapitre traite des systèmes graphite/étain obtenus par réduction de précurseurs chlorés (SnCl_2 , SnCl_4) par les complexes activés MH/t-BuOM ($M = \text{Na}, \text{Li}$).

Le quatrième chapitre qui est un préambule, est consacré à l'étude préliminaire des sous-produits de réaction pouvant se former entre les différents réactifs : précurseurs, solvant et alcoolate.

Enfin, une Annexe présente l'identification des domaines et le diagramme déplacement isomérique δ et éclatement quadripolaire Δ pour la caractérisation des espèces d'étain par spectrométrie Mössbauer.

I. Présentation de la batterie lithium-ion

Le concept de générateur au lithium a fait son apparition dans les années 70 [1]. La première génération de batteries au lithium comportait une électrode négative en lithium métallique. En fait, l'utilisation du lithium comme anode, malgré sa grande énergie massique (3860 mAh/mg), s'avère difficile étant donnée sa réactivité, en particulier dans le cas d'un usage avec des électrolytes liquides ou gélifiés [2]. Il présente un rendement en cyclage assez faible dû à des réactions parasites de corrosion entraînant à sa surface la croissance de couches de passivation. Celles-ci peuvent affecter l'uniformité du dépôt de lithium lors de la charge de la batterie en favorisant la formation de dendrites qui sont susceptibles, lors des décharges suivantes, de se transformer en lithium isolé ou d'être à l'origine de courts-circuits entraînant un échauffement local, voire une explosion. En raison de l'instabilité du lithium métallique, il faudra attendre 1991 pour voir les premiers modèles commercialisés par Sony Corporation. Le problème a été résolu en remplaçant la technologie au lithium métal par la technologie dite à ion lithium, dans laquelle l'électrode négative est constituée d'un composé d'insertion. Les accumulateurs au lithium-ion sont aujourd'hui très prisés. En effet, ils offrent une densité d'énergie très supérieure aux autres technologies pour un poids inférieur (figure 1.1).

L'accumulateur est constitué de deux électrodes appelées anode (électrode négative) et cathode (électrode positive). Elles baignent dans un électrolyte qui laisse circuler des ions. C'est la migration des ions d'une électrode à l'autre qui crée le courant électrique et le mécanisme inverse permet la recharge de la batterie. La matière active de l'anode des batteries à ions lithium est composée de lithium à l'état plus ou moins ionisé combiné à un carbone, alors que celle de la cathode est constituée d'un oxyde de métal de transition comme le cobalt, le nickel ou le manganèse. Ces deux électrodes sont « à insertion » : ce sont des composés chimiques dont les structures cristallines permettent d'insérer et de désinsérer les ions lithium. Un sel de lithium utilisé comme électrolyte assure le transfert ionique au cours des mécanismes de charge et décharge. L'électrolyte peut être un liquide, un gel ou un polymère.

Au cours de la charge, les ions lithium (Li^+) se désinsèrent de l'électrode positive pour s'insérer dans la structure graphitique de l'électrode négative en traversant l'électrolyte, les électrons passant à travers le circuit extérieur de la batterie. Ce processus se fait en sens

inverse lors de la décharge. Les réactions d'insertion/désinsertion mises en jeu sont présentées sur la figure 1.2.

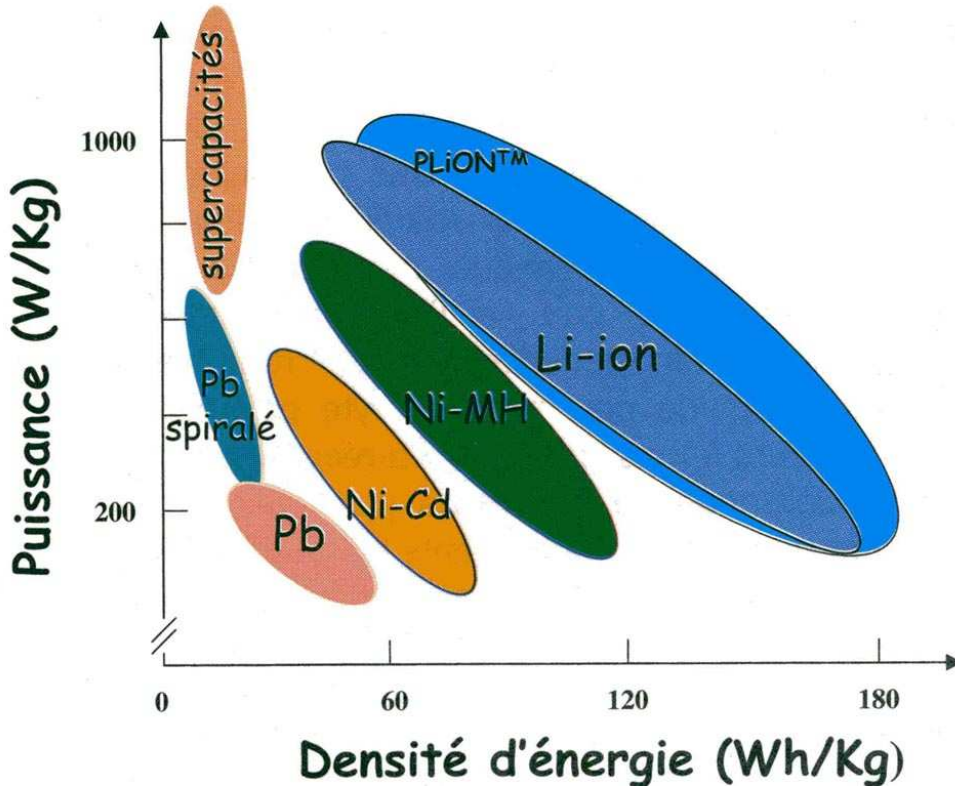


Figure 1.1 : Comparaison des courbes d'énergie et de puissance spécifiques pour les différents types d'accumulateurs [3].

Pour que l'accumulateur présente des propriétés intéressantes, il doit posséder une capacité (charge) élevée. Cette capacité peut être massique (mAh/g) ou volumique (Ah/L). Additionné à une différence de potentiel importante entre les deux électrodes, ce sont les conditions fondamentales pour fournir une énergie spécifique élevée. En général, la capacité d'un accumulateur, c'est à dire la quantité d'électricité qu'il peut fournir, est gouvernée par la structure électronique et cristallographique des matériaux d'électrodes. Sa tenue en cyclage et son vieillissement sont fortement fonction de l'interaction électrode/électrolyte qui a lieu au point le plus critique de tous les systèmes électrochimiques : l'interface.

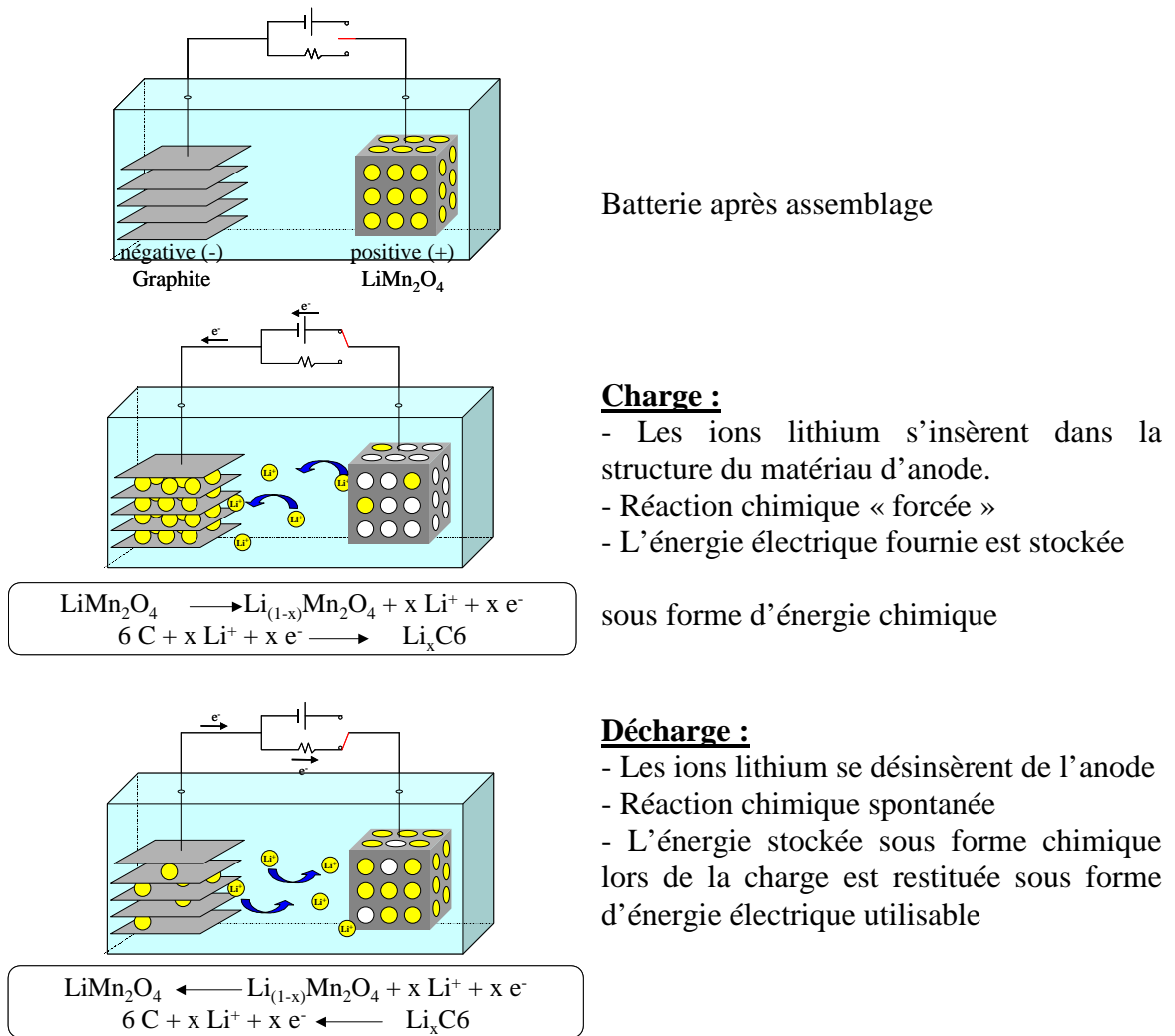


Figure 1.2 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur à ions lithium

I.1 L'électrolyte

Entre les deux électrodes, l'électrolyte liquide, polymère ou gélifié assure le transport des ions Li^+ du pôle négatif au pôle positif pendant la décharge et inversement pendant la charge. Les électrolytes liquides utilisés dans les batteries lithium-ion sont constitués d'un sel de lithium et d'un solvant aprotique (LiC_6 est très instable en présence d'ion H^+ ou de molécules contenant des atomes d'hydrogène labiles) et dipolaire pour favoriser une bonne dissolution du sel de lithium.

Idéalement l'électrolyte liquide doit satisfaire les conditions suivantes :

- avoir une grande conductivité ionique (de l'ordre de 10^{-2} S.cm⁻¹ à température ambiante et supérieure à 10^{-4} S.cm⁻¹ à -20°C)
- posséder une conductivité électronique très faible, inférieure à 10^{-10} S.cm⁻¹
- être stable thermodynamiquement et/ou cinétiquement vis-à-vis des électrodes
- pouvoir fonctionner dans un large domaine de température (de -20°C à 70°C voire -40°C pour les applications spatiales) et stable sur une grande fenêtre de potentiel (de 0 à 4.5 V vs. Li⁺/Li)
- être composé d'un ou plusieurs solvant détenant un grand 'nombre donneur' d'électrons pour assurer une dissociation facile de la liaison ionique du sel de lithium
- afficher un haut degré de pureté, être non toxique et bon marché

Toutes ces conditions impliquent que le solvant doit posséder :

- une permittivité relative ϵ_r grande pour qu'il y ait le plus d'ions libres possible en solution
- une faible viscosité pour assurer une grande mobilité ionique

En général, pour un même solvant (dipolaire aprotique) lorsque la permittivité est importante, la viscosité l'est aussi. En pratique, un mélange de deux ou plusieurs solvants organiques est utilisé ; l'un possédant une permittivité élevée, l'autre possédant une viscosité faible.

Les sels de lithium choisis doivent être stables et très solubles dans le solvant utilisé et ce, sur une large plage de température. Ils doivent également avoir un poids moléculaire assez faible et ne pas être la cause de réactions indésirables avec des composants de la batterie. Enfin, ils doivent être non toxiques et bon marché.

I.2 Matériaux d'électrodes positives

L'électrode positive des batteries au lithium est composé généralement d'un matériau, qui répond idéalement aux critères suivant :

- haute capacité volumique et massique
- réversibilité de la réaction d'insertion du lithium
- haut potentiel rédox
- coefficient de diffusion élevé pour les ions lithium (rapidité en cyclage)
- bonne conductivité électronique
- non toxicité et faible coût

La figure 1.3 montre l'état des recherches sur les matériaux d'électrodes positives pour les accumulateurs à ions lithium. Le matériau servant de cathode est un composé chimique dont la structure cristalline permet d'insérer et de désinsérer (de façon plus ou moins réversible) les ions lithium. Les oxydes des métaux de transition (LiCoO_2 [4], LiNiO_2 [5], LiMn_2O_4 [6], LiFePO_4) sont considérés comme les meilleurs matériaux d'électrode positive. Leur association avec l'électrode négative permet d'atteindre des tensions élevées, supérieures à 4 V.

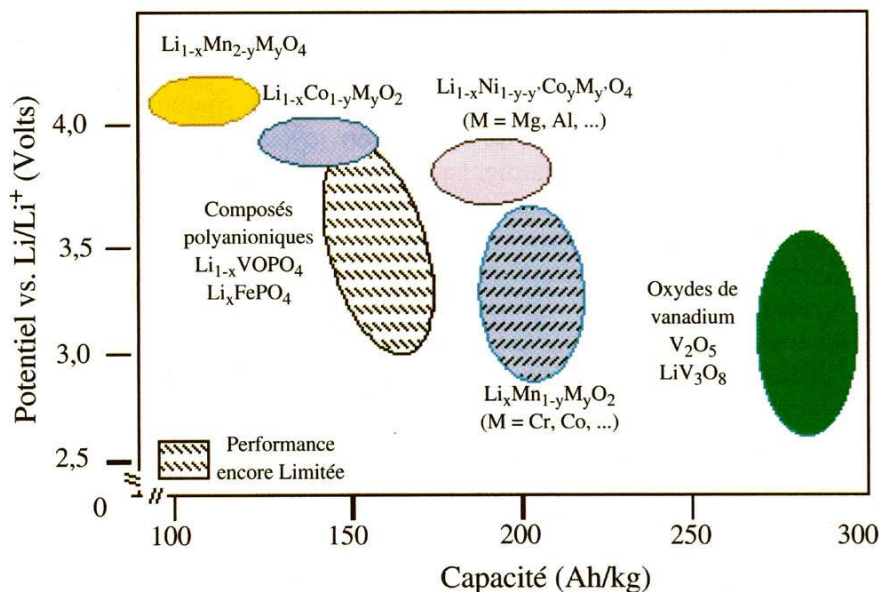


Figure 1.3 : Classification et comparaison des matériaux d'électrode positive selon leur potentiel et leur capacité [7].

II. Matériaux d'électrodes négatives

Au début des années 80, les batteries rechargeables au lithium utilisaient comme électrode négative le lithium métallique. Le lithium est attrayant en raison de sa capacité énergétique. La courte durée de vie en cyclage du lithium métallique limite cependant son intérêt pratique. Les dendrites formées au cours du cyclage [8,9] diminuent l'activité électrochimique de l'anode ou se développent à travers le séparateur vers la cathode, engendrant un court-circuit et la détérioration complète de l'accumulateur. De plus, le point de fusion relativement bas du lithium associé au point éclair de l'électrolyte, conduit au risque d'explosion lors d'une éventuelle surchauffe accidentelle de la batterie [10]. Par conséquent, les recherches sont réorientées vers le développement de batteries utilisant le lithium sous forme ionique plutôt que métallique.

Il a été suggéré de remplacer le lithium métallique par un matériau moins réactif. Dans ce but, différents alliages ont été testés comme anodes pour les batteries rechargeables [11,12]. Divers essais ont conduit aux alliages de lithium car à quelques exceptions près comme Ni, Mo, Ti et Nb, le lithium est capable de former des phases intermétalliques bien définies avec un bon nombre d'élément M (M = Mg, Ca, Ag, Au, Zn, Cd, Hg, Al, Si, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi...). Les alliages Li_xM se forment à la température ambiante si le métal est polarisé à un potentiel suffisamment bas dans un électrolyte organique liquide contenant le cation Li^+ [12,16].

Dans la plupart des cas, les composés intermétalliques sont très complexes. Il existe une succession de phases Li_xM qui se forment pendant la lithiation du métal M. Elles sont caractérisées par plusieurs plateaux dans le diagramme de charge. Les métaux (Ag, Al, Sn, In, Bi et Sb) dont les courbes de charge figurent sur la figure 1.4, présentent l'avantage de stocker des quantités importantes de lithium. De plus, le potentiel du processus de formation des composés lithiés est plus élevé que celui du lithium métallique.

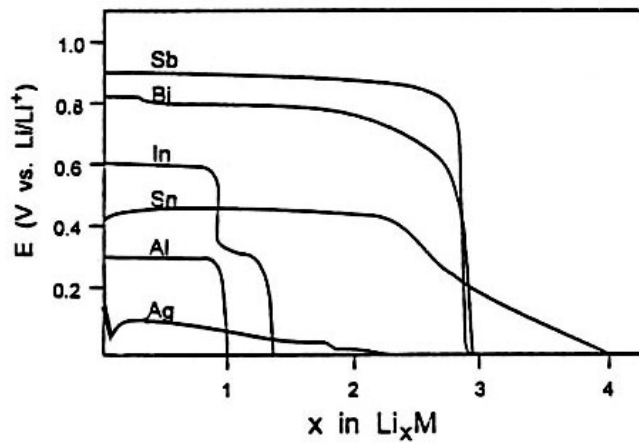


Figure 1.4 : Courbes de charge caractéristiques de différents métaux dans LiClO_4/PC (Schéma tiré de [17])

Les matériaux intermétalliques présentent un intérêt électrochimique du fait de leurs fortes capacités massiques et volumiques. Parmi les métaux possibles, le silicium et l'étain sont d'excellents candidats puisque la formation des alliages $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ et $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ [18] conduisent à des capacités nettement supérieures à celles du graphite actuellement utilisé dans les batteries commerciales. Les capacités électrochimiques théoriques d'alliages à base de lithium sont illustrées dans la figure 1.5. Par exemple, $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ atteint une capacité théorique de 4200 mAh/g tandis qu'une valeur de 993 mAh/g est attribuée à $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$.

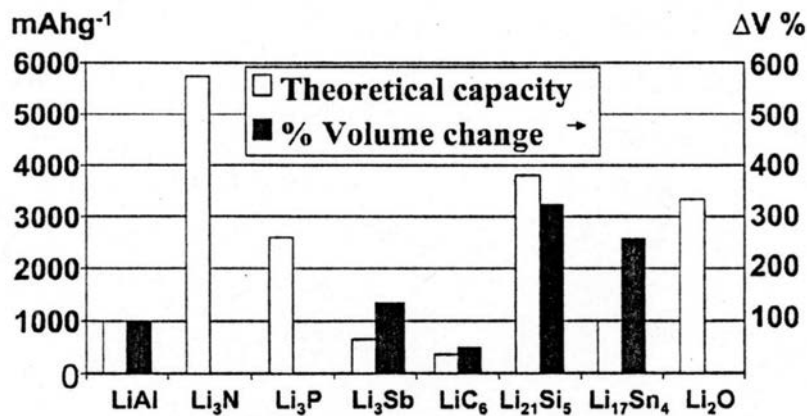


Figure 1.5 : Capacité théorique et expansion volumique des alliages à base de lithium pour accumulateurs à ions lithium (Schéma tiré de [19]).

Les métaux subissent des changements majeurs de structure et de volume lors de la formation de l'alliage avec le lithium, $\text{Li}_x^+\text{M}^{x-}$. Ceci est le principal défaut de ces systèmes. En effet, le métal hôte ne doit pas seulement s'accommoder des quelques moles de lithium mais doit accepter les charges négatives correspondantes. Les ions M^{x-} formés par la réaction de transfert de charge sont beaucoup plus gros que les atomes neutres M^0 . Les différences de volume ainsi engendrées au cours de la transformation du métal hôte en alliage lithié varient en fonction de métal. De plus, à la différence de leurs hôtes métalliques, les alliages de lithium ont un fort caractère ionique (phases de Zintl) et sont pour cette raison assez fragiles et cassants, ce qui conduit à un effritement de l'électrode au cours du cyclage.

Pour contourner ces difficultés, les matériaux carbonés ont été préférés comme matériaux d'électrode négative dans les batteries rechargeables à ion lithium.

II.1 Les matériaux carbonés

II.1.1 Le graphite

Le graphite naturel se présente sous la forme de paillettes de taille plus ou moins importante. Il est une des formes cristallines du carbone présentant le niveau d'organisation structurale le plus élevé. Cette forme est aussi la plus stable thermodynamiquement aux conditions normales de température et de pression. Le graphite peut être synthétisé artificiellement. A l'état naturel ou artificiel, les monocristaux de graphite sont constitués d'un empilement ordonné de feuillets de « graphène » distants de 335 pm.

Le graphite est constitué de plans aromatiques dans lesquels les atomes de carbone décrivent un réseau hexagonal. Les atomes de carbone présentent une hybridation sp^2 . Chaque atome forme trois liaisons de type σ coplanaires approximativement à 120° les unes des autres et une liaison de type π . Les liaisons entre atomes de carbone au sein d'un plan sont fortes (liaisons covalentes) : la distance C-C dans un plan est égale à 141,5 pm.

La structure graphitique résulte finalement de l'empilement de ces plans, par formation de liaisons faibles de type Van der Waals. L'espace séparant deux plans est appelé espace interplanare (d_i) et il est égal à 335 pm.

Cette anisotropie structurale (liaisons fortes dans le plan et faibles entre les plans) est à l'origine de l'anisotropie des propriétés mécaniques, physiques et chimiques du graphite. Le nuage électronique délocalisé parallèlement aux feuillets de graphène est à l'origine de la

bonne conductivité électrique observée dans cette direction. La résistivité électrique est entre 1000 et 10000 fois plus élevée selon la perpendiculaire aux feuillets (axe z) car les échanges électriques dans cette direction sont difficiles. Il présente également une bonne aptitude à transporter l'énergie thermique dans la direction parallèle aux feuillets. Le graphite présente deux modes d'organisation possibles des feuillets graphitiques : la structure hexagonale et la structure rhomboédrique.

La structure hexagonale du graphite a été établie par Bernal [20] par diffraction des rayons X. Dans cette structure, les plans de graphène ont une séquence d'empilement de type ABAB. Les atomes de carbone du plan B sont décalés par rapport aux atomes de carbone du plan A d'une liaison carbone-carbone de sorte que le centre de chaque hexagone de A soit au dessus d'un atome de B.

Cette structure hexagonale appartient au groupe de symétrie $P6_3/mmc$ [21]. Les paramètres de la maille élémentaire sont $a=b=246,2$ pm et $c=2d_1=670,8$ pm.

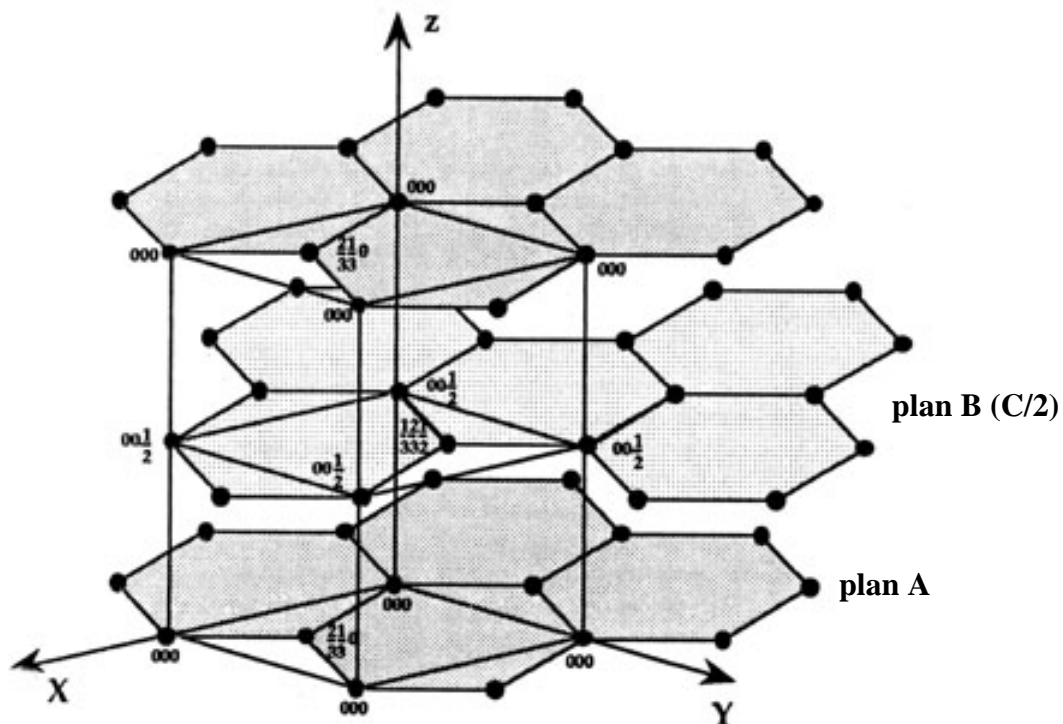


Figure 1.6: Maille hexagonale du graphite

L'intercalation est une réaction topochimique, c'est-à-dire qu'elle préserve la géométrie initiale du matériau et modifie uniquement les positions relatives des feuillets. Cette réaction consiste en le peuplement ou dépeuplement des espaces de Van der Waals par des ions ou des molécules. Lorsqu'on parle d'intercalation, cela signifie qu'il y a transfert de charge entre l'espèce insérée et la structure d'accueil ou matériau hôte.

Le graphite est un amphotère rédox, il peut donc réagir avec des oxydants (accepteurs d'électrons : halogènes, acides de Lewis) ou des réducteurs (donneurs d'électrons : alcalins, alcalino-terreux). L'intercalation de ces espèces se produit entre les feuillets graphitiques. Le transfert de charge entre l'insérât et le graphite entraîne une augmentation de la conductivité électrique de ce dernier due au fait que les réactifs donneurs conduisent au remplissage de la bande de conduction du graphite, et les accepteurs à la création de trous dans sa bande de valence. Que l'on intercale une espèce accepteur ou donneur, le composé résultant acquiert un comportement métallique.

La réaction d'insertion peut être décrite comme la succession de deux étapes :

- une réaction rédox conduisant à l'apparition de charges dans la structure d'accueil
- l'introduction dans la structure d'un réactif chargé compensant la charge acquise

Plusieurs paramètres permettent de définir un composé d'intercalation (figure 1.7) :

- d_I : La distance interplanaire entre deux feuillets encadrant un espace inséré. C'est une grandeur caractéristique de l'espèce intercalée.
- Le stade s : correspond au nombre de feuillets séparant deux couches successives d'insérât.
- I_c : Période d'identité, distance séparant deux couches insérées successives
($I_c = d_I + (s-1)0,335$ (en nanomètres)).

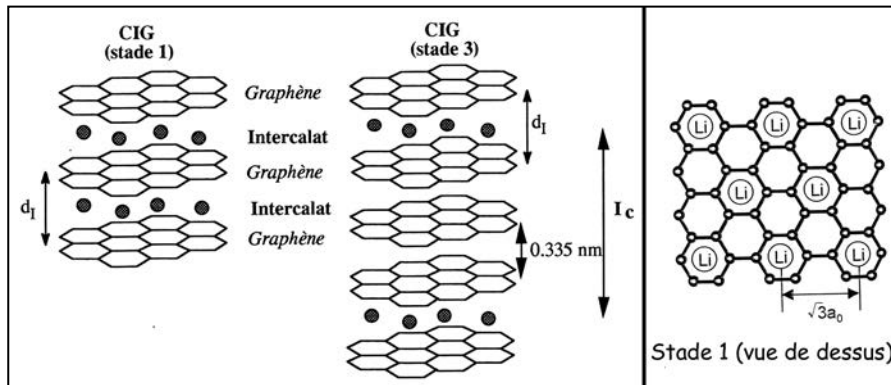


Figure 1.7 : Composés d'intercalation du graphite (CIG) de stades 1 et 3

La réaction d'insertion dans le graphite se produit par stades successifs, les espèces insérées migrant entre les feuillets afin de former des structures bidimensionnelles stables. La figure 1.8 présente le modèle proposé par Daumas et Hérold [22], dit des feuillets plissés, expliquant le passage d'un stade à un autre.

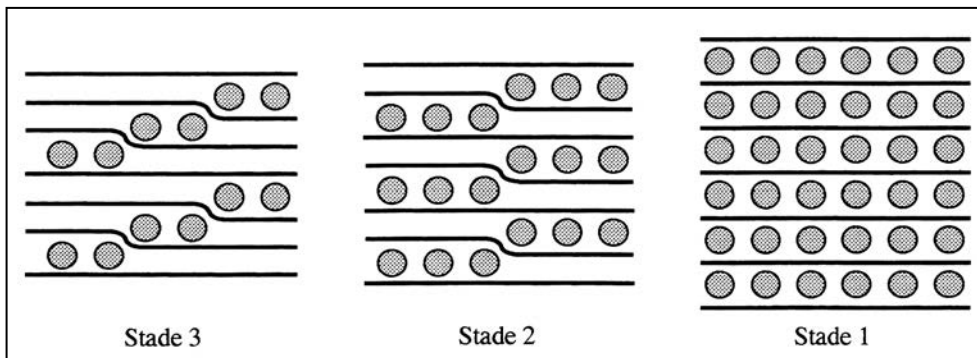


Figure 1.8 : Modèle des feuillets plissés [22]

Lorsque le lithium s'insère dans le graphite, il s'intercale entre les plans de graphène : la structure lamellaire du graphite reste intacte mais une variation de volume (10%) due à l'écartement des plans de carbone est observée ($3.35\text{Å} \rightarrow 3.71\text{Å}$) [23].

La réaction d'insertion du lithium dans le graphite entraîne un changement du degré moyen du carbone ainsi que des transitions de phases liées aux formations de stades

d'insertion successifs. [24-26]. LiC_6 est le composé le plus riche en lithium (stade I) dans les conditions normales de températures et pression (il existe les stades notés I', IV, III, 2L, II correspondant respectivement à $\text{Li}_{0.04}\text{C}_6$, $\text{Li}_{0.12}\text{C}_6$, $\text{Li}_{0.222}\text{C}_6$, $\text{Li}_{0.25}\text{C}_6$ et $\text{Li}_{0.5}\text{C}_6$).

Le potentiel moyen de fonctionnement de l'électrode Li_xC_6 avec x variant de 0 à 1, est d'environ 150mV vs. Li^+/Li , ce qui en fait une excellente électrode négative pour les batteries lithium-ion. La capacité faradique théorique, notée C_{th} , atteinte lors de la réduction du graphite au stade final LiC_6 est égale à 372 mAh/g.

La préparation des composés d'intercalation du graphite peut être réalisée par voie chimique ou électrochimique :

L'insertion chimique en phase vapeur, du lithium dans le graphite est connue depuis 1975 [23]. La méthode consiste à faire réagir la vapeur de l'élément dopant sur la structure d'accueil. Celle-ci est possible si le réactif possède une tension de vapeur suffisante. On utilise généralement un réacteur à deux températures appelé tube à deux boules où l'un des compartiments contient le réactif à insérer et l'autre le graphite. Les températures varient mais la température du métal doit être inférieure à celle du graphite. En phase liquide, il s'agit de faire réagir le métal à l'état fondu sur le graphite. Cette technique est intéressante pour les métaux présentant une faible température de fusion [27-28]. Pour la méthode en phase solide, il est possible de synthétiser des composés d'insertion par compression uniaxiale ou broyage. Un recuit est généralement réalisé pour homogénéiser le composé (température modérée).

L'insertion électrochimique est une technique plus récente que l'insertion par voie chimique. Elle consiste à polariser le carbone, la charge induite étant compensée par l'introduction dans la structure d'accueil de contre-ions de charge opposée, provenant de l'électrolyte. Lorsque l'insertion a lieu en milieu électrolyte liquide (solvant + sel de l'espèce à insérer), plusieurs problèmes se posent. Il se peut que le solvant se co-insère, conduisant à des composés ternaires. L'utilisation de solvants appropriés peut conduire à la décomposition de l'électrolyte en surface du matériau hôte et à la formation d'un film le protégeant de la co-insertion. Ce phénomène est mis à profit dans les accumulateurs à ions lithium.

Les réactions de réductions d'espèces électrolytique se produisant à la surface du graphite sont similaires à celles observées à la surface du lithium [29]. Pour le graphite, la réaction n'est pas spontanée, il faut se trouver dans une zone de potentiel suffisamment cathodique pour que le film de passivation commence à se former. Ce film permet

d'empêcher la co-intercalation de molécules de solvant qui détériorent rapidement la structure graphitique par exfoliation. Sa nature dépend de plusieurs facteurs comme le type de carbone, le sel, le solvant utilisé, ainsi que des impuretés en présence. Aubach et al [30], ont constaté que l'électrolyte composé de PC entraînait une destruction complète de la structure graphitique par exfoliation. L'utilisation d'un électrolyte composé des deux solvants EC et PC permet d'éviter l'exfoliation du graphite. EC serait réduit en premier, ce qui entraînerait la formation d'un film protecteur qui limiterait la réduction du second solvant (PC). D'après Mori et al [31], la formation du film de passivation se fait en deux temps ; la première étape correspond à la formation d'un film « initial » composé de produits inorganiques tels que Li_2CO_3 . La seconde étape correspondant à la formation du film « principal » composé en majeure partie par des produits organiques tels que ROCO_2Li , $(\text{CH}_2\text{OCO}_2\text{Li})_2$, etc...[32-33].

II.1.2 Carbones tendres et carbones durs

La pyrolyse de différents composés organiques conduit à la formation de deux types de carbone selon la nature du précurseur et les paramètres du traitement thermique (HTT (highest temperature treatment) et programmes de chauffe).

Les carbones tendres ou graphitisables sont obtenus par pyrolyse de précurseurs hydrogénés (brais de houille ou de pétrole). Leur traitement thermique les fait passer d'une structure bidimensionnelle turbostratique à une structure tridimensionnelle (graphite hexagonal) à partir de 2500°C .

Les carbones durs ou non graphitisables sont issus de précurseurs contenant des hétéroéléments (O, N, S). Leur traitement thermique ne permet pas l'élimination totale des hétéroéléments et conduit à la formation de matériaux carbonés à faible densité présentant une porosité ouverte et fermée liée à la nature du précurseur et au traitement thermique. Dans les carbones durs, l'insertion de lithium se fait essentiellement par condensation dans la porosité, la réversibilité de l'insertion dépendant, en partie, des dimensions des nanopores [34]. Le comportement de certains carbones durs et tendres traités à différentes températures a été résumé par Dahn et al. [35]. Les carbones durs présentent les meilleures performances en termes de capacités réversibles totales mais les capacités pratiques mesurées entre 0 et 0.5 V sont nettement plus faibles. Un meilleur contrôle des textures et des porosités (taille, forme et distribution des pores), ainsi que de la composition chimique devrait améliorer les performances électrochimiques de ces carbones.

II.2 Les matériaux à base d'étain

Propriétés de l'étain :

L'étain existe sous trois formes allotropiques :

Sn α , cubique, dit étain gris, $\rho = 5.75 \text{ g/cm}^3$ pour $T < 13^\circ\text{C}$

Sn β , quadratique, dit étain blanc, $\rho = 7,28 \text{ g/cm}^3$ $13 < T < 161^\circ\text{C}$

Sn γ , orthorhombique, $\rho = 6,5 \text{ g/cm}^3$ $T > 161^\circ\text{C}$

L'étain forme plusieurs alliages avec le lithium (Li₂Sn₅, LiSn, Li₇Sn₃, Li₁₃Sn₅, Li₇Sn₂ et Li₂₂Sn₅) [36]. Les capacités massiques et volumiques de Sn correspondant à la formation de Li_{4,4}Sn (Li₂₂Sn₅) sont égales à 993 mAh/g et 7528 Ah/l, respectivement .

L'insertion du lithium se produit à bas potentiel, à partir de 0.6 V vs Li⁺/Li.

Sn β est un conducteur métallique ($\sigma = 8.7 \cdot 10^6 \text{ S/m}$). On ne connaît pas de réaction de carburation de l'étain.

La basse température de fusion de Sn (231,9°C) favorise les phénomènes d'agglomération et de coalescence de ses particules.

Les variations volumiques se produisant pendant l'insertion et l'extraction du lithium sont voisines de 257% et favorisent l'effrittement des particules de Sn.

L'oxyde SnO₂, cassitérite à structure quadratique de type rutil, est très stable et inerte aux basses températures. En milieu basique, il réagit pour former des stannates comme Na₂Sn(OH)₆.

SnO stable à l'état gazeux au-dessus de 1300°C devient instable aux températures moyennes selon $2 \text{ SnO} \rightleftharpoons \text{SnO}_2 + \text{Sn}$. L'étain qui forme réversiblement des alliages riches en lithium à bas potentiel peut être envisagé comme matériaux d'électrode négative de batteries Li-ion. Néanmoins, son bas point de fusion et les variations volumiques importantes générées par l'insertion du lithium en limitent son utilisation comme seul matériau actif de la négative.

L'utilisation de matériaux avec des tailles de particules réduites peut minimiser ces effets d'expansion volumiques. Il a été observé par exemple, que des particules d'étain de taille comprise entre 0,2 et 0,4 μm montraient une conservation de la capacité plus grande que

lors de l'utilisation de particules de taille allant de 2 à 4 μm [37]. Cependant, pour des matériaux micro- ou nano-structurés, les changements absolus des dimensions des particules restent toujours faibles lors de l'insertion/désinsertion de lithium. La diminution de la taille des particules permet d'améliorer le comportement électrochimique des anodes, la tenue en cyclage, ainsi que la cinétique de réaction avec le lithium mais ne permet cependant pas d'obtenir une durée de vie suffisante de l'électrode. Les effets d'agrégation de particules peuvent aussi être minimisés par des procédés d'enrobage dans une matrice active ou non.

II.2.1 Matériaux composites à base d'oxydes d'étain

L'enrobage des matériaux est une des voies utilisées pour diminuer les conséquences des changements volumiques survenant lors des cycles de charge/décharge. Le concept de matériau tampon (buffer) compensant l'expansion volumique a été décrit dès 1981 [38].

Ainsi, en 1997, la société Fuji Photo a annoncé la commercialisation d'une électrode négative à base d'oxydes d'étain inclus dans une matrice vitreuse (ATCO, Amorphous Tin Composite Oxydes) de composition SnM_xO_4 ($M=\text{B,P,Al}$). De nombreuses recherches ont alors porté sur les mécanismes de réduction des oxydes d'étain. SnO_x est réduit par Li en $\text{Sn}(0)$ dispersé dans une matrice de Li_2O qui joue le rôle de tampon lors de la lithiation de $\text{Sn}(0)$. Le problème de la réduction des larges capacités irréversibles au premier cycle n'a pas été résolu.

II.2.2 Les composés intermétalliques

Plusieurs démarches sont proposées : disperser une espèce métallique active comme Sn dans une matrice métallique inactive ou active vis-à-vis de Li [39,41].

En particulier, les systèmes Sn/Ni, Sn/Co, Sn/Sb ont fait l'objet de nombreuses études. De fortes capacités irréversibles initiales sont observées. La réduction de la taille des particules à l'échelle nanométrique a été envisagée pour améliorer les performances électrochimiques mais la tendance à l'agrégation et à la coalescence des nanoparticules provoque la dégradation de l'électrode et une perte en cyclage.

Ces effets peuvent être partiellement surmontés en dispersant ces nanoalliages dans des matrices carbonées ou en les greffant sur des carbones divers (MCMB, nanotubes, graphite, carbones durs...) [42,44].

La commercialisation par SONY de la nouvelle batterie NEXELION a relancé récemment l'intérêt d'associer des intermétalliques à base d'étain à des carbones [45].

II.2.3 Composites graphite/Sn

Différentes méthodes de préparation de composites graphite/Sn sont décrites dans la littérature : broyage de graphite en présence d'étain, réductions chimiques de composés d'étain en présence de graphite, en solutions aqueuses ou organiques. Les réducteurs utilisés sont généralement NaBH_4 , LiAlH_4 , Zn. [46-47]. Nous avons développé au laboratoire une méthode d'élaboration de nanoparticules métalliques dont l'étain par réduction de chlorures d'étain (SnCl_2 , SnCl_4) par un hydrure alcalin activé en milieu alcoolique (t-BuOH). Cette réduction réalisée en présence de graphite permet l'obtention de composites graphite/Sn dont il est possible de moduler la taille des particules d'étain déposées sur le graphite [48-49].

Références bibliographiques

- [1] J.E.Chilton Jr; G-M. Cook, in: ECS Fall meeting abstract, Boston Massachusetts, 1962, 90.
- [2] C.A.Vincent, B. Scrosati, Modern Batteries _ An introduction to electrochemical power sources, 2ème ed; Arnold, London 1997,202.
- [3] J.M Tarascon, Nature 414 (2001) 359-367
- [4] T. Nagaura, Progress in Battery and Battery Materials, 10, (1991) 209.
- [5] J.R.Dahn, U.von Sacken, and C.A. Mickael, Solid State Ionics, 44, 87 (1990).
- [6] J.M. Tarascon et al., Journal of the Electrochemical Society, 139, (1992) 937.
- [7] A. Percheron, J.M Tarascon, Traité des matériaux. Matériaux émergents, 19 (2001) 209-253.
- [8] N. Goldenfeld , Journal of Power Sources, (1989), 26, 121
- [9] F. Croce, B. Scrosati , Journal of Power Sources, (1993), 43-44, 9
- [10] S.C. Levy, P. Bro , Battery Hazards and Accident Prevention, Ed. Plenum, New York (1994)
- [11] B.M.L. Rao, R.W.Francis, and H.A.Christopher , Journal of the Electrochemical Society, (1977), 124, 1490
- [12] A.N.Dey , Journal of the Electrochemical Society, (1971), 118, 1547
- [13] A. Anani, S. Crouch-Baker, R.A.Huggins , Journal of the Electrochemical Society, (1987), 134, 3098

- [14] J. Wang, P. King, R.A. Huggins , Solid State Ionics, (1986), 20, 185
- [15] I. Hauke, S. Machill, D. Rahner, K. Wiesener , Journal of Power Sources, (1993), 43-44, p421
- [16] A.Dailly, J. Ghanbaja, P. Willmann, D.Billaud , Electrochimica Acta, (2003), 48, 977
- [17] J.O. Besenhard, J. Yang, M.Winter , Journal of Power Sources, (1997), 68-69, 87
- [18] G.R. Goward, N.J. Taylor, D.C.S.Souza, L.F.Nazar , J.Alloy Compd., (2001), 329, 82
- [19] J.L. Tirado , Materials Science and Engineering, (2003), R 40, 103
- [20] J.D. Bernal, Proc. Roy. Soc. (1924), A106, 749.
- [21] R.W.G. Wyckoff, Crystal Structures (1965), 1, Ed. Interscience, NY
- [22] N. Daumas, A. Hérold, C.R. Académie des Sciences, Paris, (1969), 268C, 373
- [23] D.Guéraud, A. Hérold, Carbon, (1975), 13, 337
- [24] J.R.Dahn, physical review B44/17, (1991), 9170
- [25] D.Billaud, F.X.Henry, M.Lelaurain, P.Willmann, Journal of Physics and Chemistry of Solids, (1996), 57,775.
- [26] D.Billaud, F.X. Henry, Solid State Communications, (2002), 124, 299
- [27] D.Billaud, A. Hérold , Carbon, (1979), 17, 183
- [28] D.Billaud, E. MacRae, A. Hérold , Mat. Res. Bull., (1979), 14, 857
- [29] D.Aurbach, B.Markovsky, A.Shechter, Y. Ein-Eli, H. Cohen, J. Electrochem.Soc. 143/12, (1996), 3809.

- [30] D. Aurbach, Y. Ein-Eli, O.Chusid, Y. Carmeli, M. Babai, H. Yamin, J. Electrochem.Soc. 141/3, (1994), 603.
- [31] S. Mori, H. Asahina, H. Suzuki, A.Yonei, K. Yokoto, J.Power sources 68,(1997), 59
- [32] A.Naji, J.Ghanbaja, P.Willmann, D.Billaud, Journal of Power Sources, 63, (1996), 33.
- [33] A.Naji, J.Ghanbaja, P.Willmann, B.Humbert, D.Billaud, Journal of Power Sources, 62, (1996), 141.
- [34] K. Guerin, thèse de docteur à l'université de Bordeaux I, (1999).
- [35] R.Dahn et al. 270 (1995) 590.
- [36] Wen, Huggins, J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 1181.
- [37] M. Winter, J.O. Besenhard / Electrochimica Acta, (1999), 45, 31
- [38] Boukamp et al., J. Electrochem. Soc., 128 (1981) 725.
- [39] Kepler et al. Electrochem. Solid State Letter, 2,7 (1999) 307.
- [40] C.M. Ionica, Thèse de Docteur de l'Université de Montpellier II, nov. (2005).
- [41] Rom et al. Solid State Ionics, 143, (2001) 329.
- [42] Chen et al. Carbon 41 (2003) 959.
- [43] Shi et al. J. Mat. Chem., 11, 5 (2001) 1502.
- [44] A. Dailly, P. Willmann et D. Billaud, Elect. Acta, 48, 2 (2002) 271.
- [45] SONY <http://www.sony.nry/Sony> Info/News/Press/2005 02/05-006 (2005).

[46] Wang et al. J. Power Sources, 97-98, 211 (2001).

[47] Li et al, Chem. Mat., 14, 103, (2002).

[48] L. Balan, R. Schneider, D. Billaud et J. Ghanbaja, Nanotechnology, 16 (2005) 1-6.

[49] L. Balan, R. Schneider, D. Billaud et J. Ghanbaja, Mat. Letters, 59, 8-9, (2005), 1080-1084.

I. Techniques de caractérisation

I.1 Diffraction des rayons X

La Diffraction des Rayons X (DRX ou *XRD*, pour *X-ray Diffraction*) est une technique très efficace pour l'étude structurale de la matière. Nous l'avons utilisée en tant que moyen d'investigation purement qualitatif.

Nos échantillons, qui se présentent sous forme de fines poudres, sont introduits en sac à gants ou en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon, dans des tubes en verre de Lindemann ultérieurement scellés afin d'éviter toute exposition à l'air qui pourrait conduire à la dégradation des produits.

Du point de vue qualitatif, la diffraction par des matériaux pulvérulents permet :

- de déterminer les phases chimiques présentes, en comparant le diffractogramme obtenu avec ceux contenus dans une base de données.
- de déceler la présence d'impuretés, de tester la cristallinité du matériau.

Les analyses ont été réalisées en utilisant un montage de Bragg-Brentano (Figure 2.1), (l'échantillon reste fixe par rapport à l'angle de diffraction) avec deux configurations différentes. Dans la première, un goniomètre en configuration $\theta/2\theta$ (le tube à rayons X est fixe, alors que l'échantillon et le détecteur tournent d'un angle θ et 2θ , respectivement) est équipé d'une anticathode de molybdène (anode tournante de radiation $K\alpha$ Mo, $\lambda = 0,070921$ nm) RU 200B couplée à un détecteur courbe INEL CPS 120 monté en transmission (Figure 2.2a). Dans la seconde configuration, le goniomètre en configuration θ/θ (l'échantillon reste fixe alors que le tube à rayons X et le détecteur tournent de manière symétrique d'un angle θ) est de type Philips x'Pert Pro X'CELERTOR fonctionnant avec un monochromateur hybride (MRD) équipé d'une anticathode de cuivre (radiation $K\alpha$ Cu, $\lambda = 0,1541$ nm) (Figure 2.2b). Le traitement des données a été effectué grâce au logiciel *Diffrac Plus* (module EVA, distribué par Bruker) et l'identification des phases s'est faite par comparaison avec les fiches ASTM (American Society for Testing and Materials) diffusées par une organisation internationale appelée « Joint Committee for Powder Diffraction Standards » (JCPDS).

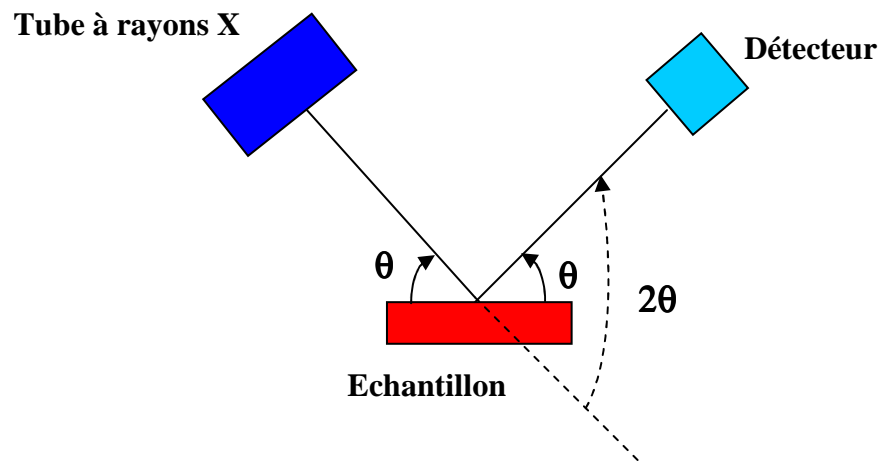


Figure 2.1 : Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano

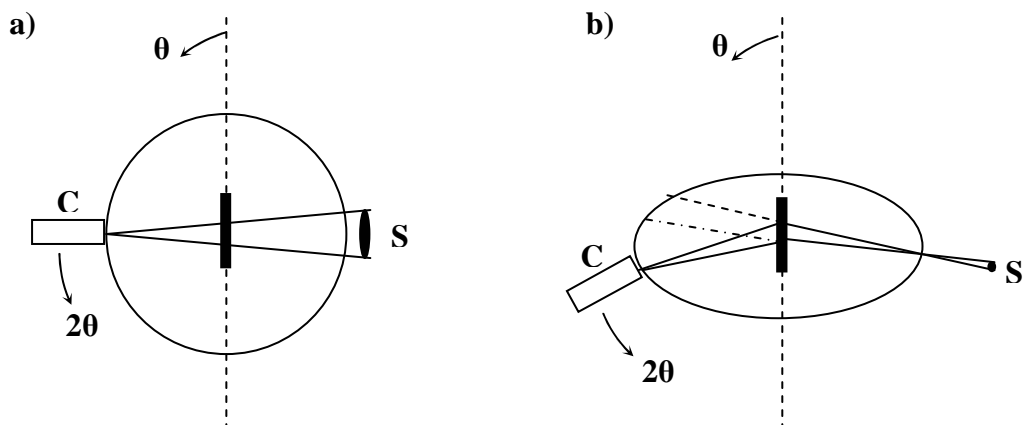


Figure 2.2 : Montage de Bragg-Brentano : a) montage en transmission ; b) montage en réflexion (C = compteur ; S = source).

I.2 La Microscopie Electronique à Transmission et les techniques associées

La Microscopie Electronique à Transmission (MET ou *TEM* pour *Transmission Electron Microscopy*) a été très largement utilisée pour la caractérisation de nos échantillons. Cette technique permet l'étude structurale locale des matériaux à l'échelle de quelques nanomètres, voire quelques angströms pour les *HRTEM* (*High Resolution TEM*). La matière est visualisée dans son volume, simultanément dans l'espace réel (imagerie) et l'espace réciproque (diffraction).

Le couplage du microscope électronique à transmission avec des techniques de microanalyse chimique telles que la spectroscopie d'analyse des photons X par dispersion d'énergie (EDXS ou EDS pour Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) et la cartographie X des éléments (STEM) permet à l'utilisateur d'accéder, lors d'une seule analyse, à des informations sur :

- la morphologie et la taille des particules (mode image en champ clair et champ sombre)
- la structure cristalline (mode diffraction électronique, encore appelé diffraction des électrons en aire sélectionnée ou *SAED* pour Selected Area Electron Diffraction)
- la constitution microchimique (EDXS).

Les observations ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à transmission Philips CM20, opérant à 200 kV, équipé d'un spectromètre de dispersion d'énergie des photons X (EDAX) et d'un spectromètre de pertes d'énergie des électrons transmis GATAN (modèle 666).

Préparation des échantillons :

En microscopie électronique à transmission, la préparation des échantillons est une étape primordiale et délicate. Les électrons ayant un pouvoir de pénétration dans la matière très faible, comparativement aux rayons X, l'objet observé doit avoir une épaisseur inférieure à 0,2 μm pour être traversé par le faisceau d'électrons. Pour atteindre cet objectif, il existe un

grand nombre de techniques de préparation qui devront être choisies en fonction de la nature de l'objet à étudier et ne devront pas endommager ou modifier sa structure.

Parmi ces méthodes nous pouvons citer : le broyage, le microclivage, l'amincissement (ou bombardement) ionique, l'amincissement électrolytique et l'ultramicrotomie

Nos échantillons, se présentant déjà sous forme d'une fine poudre, ont tous été préparés selon le même protocole :

- La poudre, préalablement séchée et conservée en ampoule scellée sous vide, est dispersée dans un solvant inerte vis-à-vis de notre matériau (THF distillé ou éthanol absolu), l'opération est réalisée sous atmosphère inerte (argon ou azote).
- La suspension est placée dans un bain à ultrasons durant quelques minutes.
- Une goutte du mélange est prélevée et déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe présentant des trous.
- La grille supportant notre échantillon en suspension est disposée sur le porte-échantillon et rapidement introduite dans l'enceinte du microscope où le solvant est évaporé.

Appareillage :

La figure 2.3.(a) représente le schéma d'un microscope électronique à transmission. Le filament est parcouru par un courant qui l'échauffe à très haute température ($>1700^{\circ}\text{C}$ pour LaB_6), des électrons sont alors produits par effet thermoélectronique à sa pointe, et accélérés par la différence de potentiel entre anode (potentiel 0) et cathode (-V), nommée *Tension du Microscope* (200 kV dans notre cas). Le Wehnelt est une pièce métallique de révolution, percée d'un trou et portée à un potentiel légèrement inférieur à celui du filament. Son rôle est de repousser les électrons produits par le filament le long de l'axe optique. Le cross-over est le point de focalisation maximale des électrons. D'un diamètre inférieur à $50\ \mu\text{m}$ (pour LaB_6), il constitue le point source d'électrons pour le reste du microscope.

Les électrons éjectés du canon passent ensuite par les **condenseurs** (constitués de deux lentilles électromagnétiques) dont le rôle est de contrôler la densité d'électrons arrivant sur l'objet, ainsi que la surface de l'échantillon « éclairée » par le faisceau (faisceau étalé sur une grande plage à faible grandissement, ou faisceau concentré à fort grandissement). Situé juste

dessous se trouve le **diaphragme de condenseur** qui permet de ne garder que la partie centrale du faisceau incident.

Ainsi focalisés, les électrons traversent l'**objet** mince, c'est ici que se produisent les interactions électrons-matière qui donnent naissance aux rayonnements utilisés pour les différentes techniques de la microscopie électronique à transmission (figure 2.3. (b)).

L'**objectif** (lentille électromagnétique) reçoit les électrons issus de l'objet et forme la première image intermédiaire (dans le plan image de l'objectif). Sa qualité détermine celle du microscope. Viennent ensuite deux diaphragmes :

Le diaphragme objectif : (encore appelé diaphragme de contraste), situé dans le plan focal image de l'objectif, il permet de choisir le faisceau nécessaire (transmis ou diffracté) pour former l'image.

Le diaphragme de sélection d'aire : situé dans le plan image de l'objectif, il permet de sélectionner la zone de l'échantillon que l'on veut faire diffracter (microdiffraction à aire sélectionnée).

Vient ensuite le **système projecteur** qui est constitué d'un jeu de lentilles électromagnétiques (2 à 4 lentilles) et joue le rôle de « zoom ». En mode image (fond clair ou fond sombre), le système projecteur est réglé de façon à ce que son plan objet corresponde avec le plan image de l'objectif, là où se forme la première image intermédiaire. L'image définitive (pour divers grossissements) se forme alors dans le plan image du système de projection qui correspond au plan de l'écran ou du film photographique (figure 2.4. (a) et (b)). En mode diffraction, le système projecteur est réglé de façon à ce que son plan objet corresponde avec le plan focal image de l'objectif, là où se forme le diagramme de diffraction. Le diagramme de diffraction définitif est alors projeté sur l'écran ou le film photographique.

Le grossissement total de l'image finale (variable de 10^3 à 10^6) est donné par :

$\mathbf{G = G_0 \cdot G_P}$ (avec G_0 le grossissement de l'objectif (25 fois dans notre cas), et G_P le grossissement des lentilles projectives).

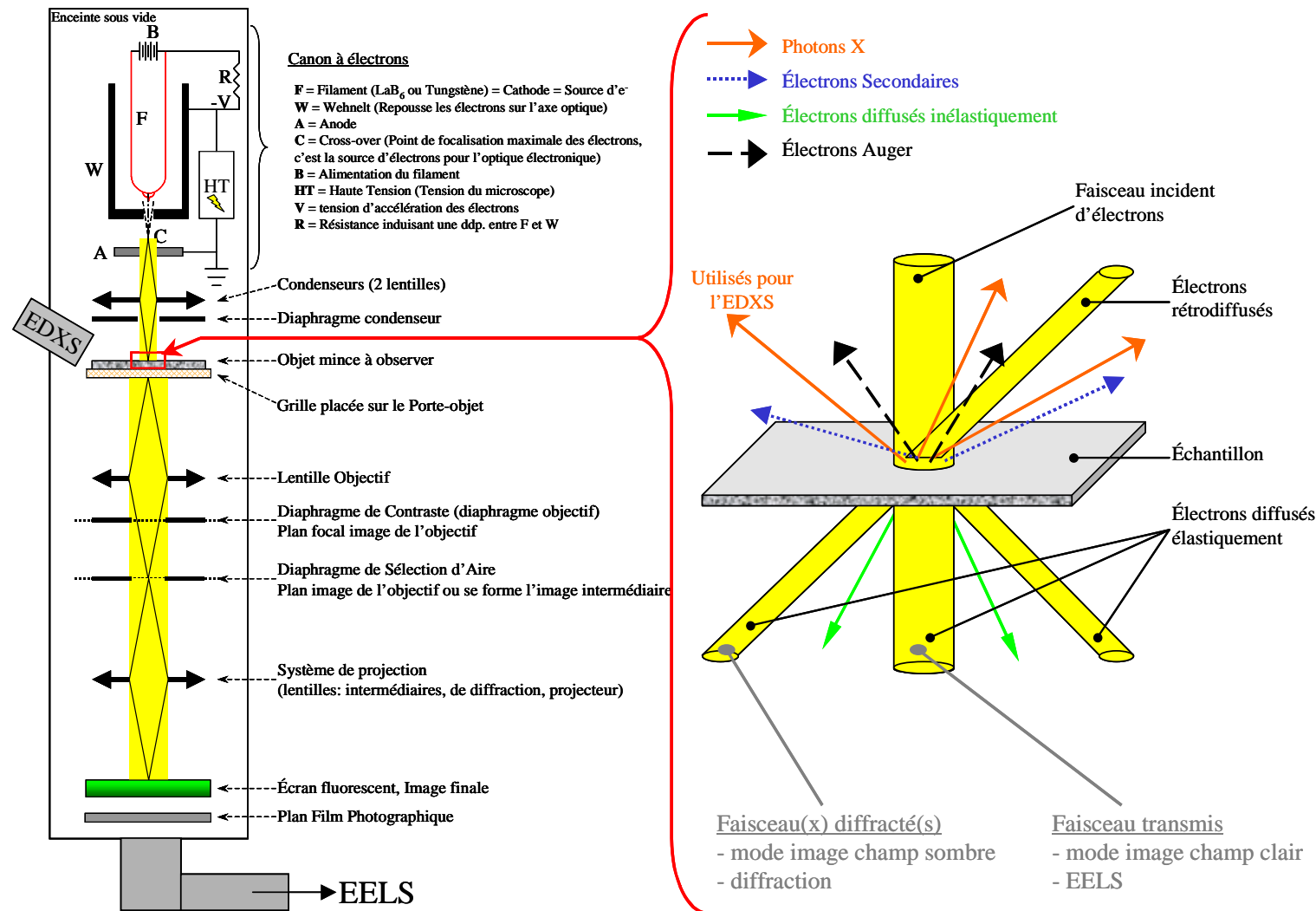


Figure 2.3 : (a) Schéma d'un MET, (b) Interactions électrons-matière

Mode image : (figure 2.4(a), (b))

En microscopie électronique à transmission, l'obtention d'une image contrastée est réalisée en ne sélectionnant, grâce au diaphragme de contraste, qu'un seul faisceau issu de l'objet. Le contraste est dit de diffraction pour les objets cristallisés et de diffusion dans le cas particulier des objets amorphes.

Une image formée à partir du faisceau transmis est dite en *champ clair* (on dit également fond clair). Les parties de l'objet qui diffusent peu, et donc transmettent bien les électrons, apparaissent en clair sur l'image finale. Les zones cristallisées de l'objet, qui diffractent, et donc transmettent peu les électrons apparaissent sombres sur l'image finale.

Une image formée à partir d'un faisceau diffracté est dite en *champ sombre* (on dit également fond sombre). Les parties de l'objet qui diffractent (cristaux en position de Bragg pour le faisceau sélectionné) apparaissent en clair sur le cliché final.

Mode diffraction électronique : (figure 2.5)

En mode diffraction, le diaphragme de contraste est retiré et le système projecteur réglé de façon à avoir une image finale du diagramme de diffraction (diagramme qui se forme dans le plan focal image de l'objectif). Le diaphragme de sélection d'aire permet de réaliser la diffraction sur une très petite partie de l'objet et en corrélation avec l'image (microdiffraction). Selon la nature du matériau, on peut obtenir plusieurs types de clichés de diffraction. L'indexation des clichés de diffraction est réalisée en calculant les distances réticulaires hkl à partir de la relation :

$$d_{hkl} = 2L\lambda / D_{hkl}$$

Où d_{hkl} (angström) est la distance inter-réticulaire, D (mm) est la distance entre deux spots symétriques ou le diamètre d'un anneau, et $L\lambda$ la constante du microscope (L (mm) = distance échantillon-plan film, λ (angström) = longueur d'onde associée aux électrons) déterminée expérimentalement à partir d'un échantillon étalon donnant un diagramme d'anneaux fins (Au, Al, ...). Les valeurs expérimentales sont ensuite comparées avec les données des fiches ASTM.

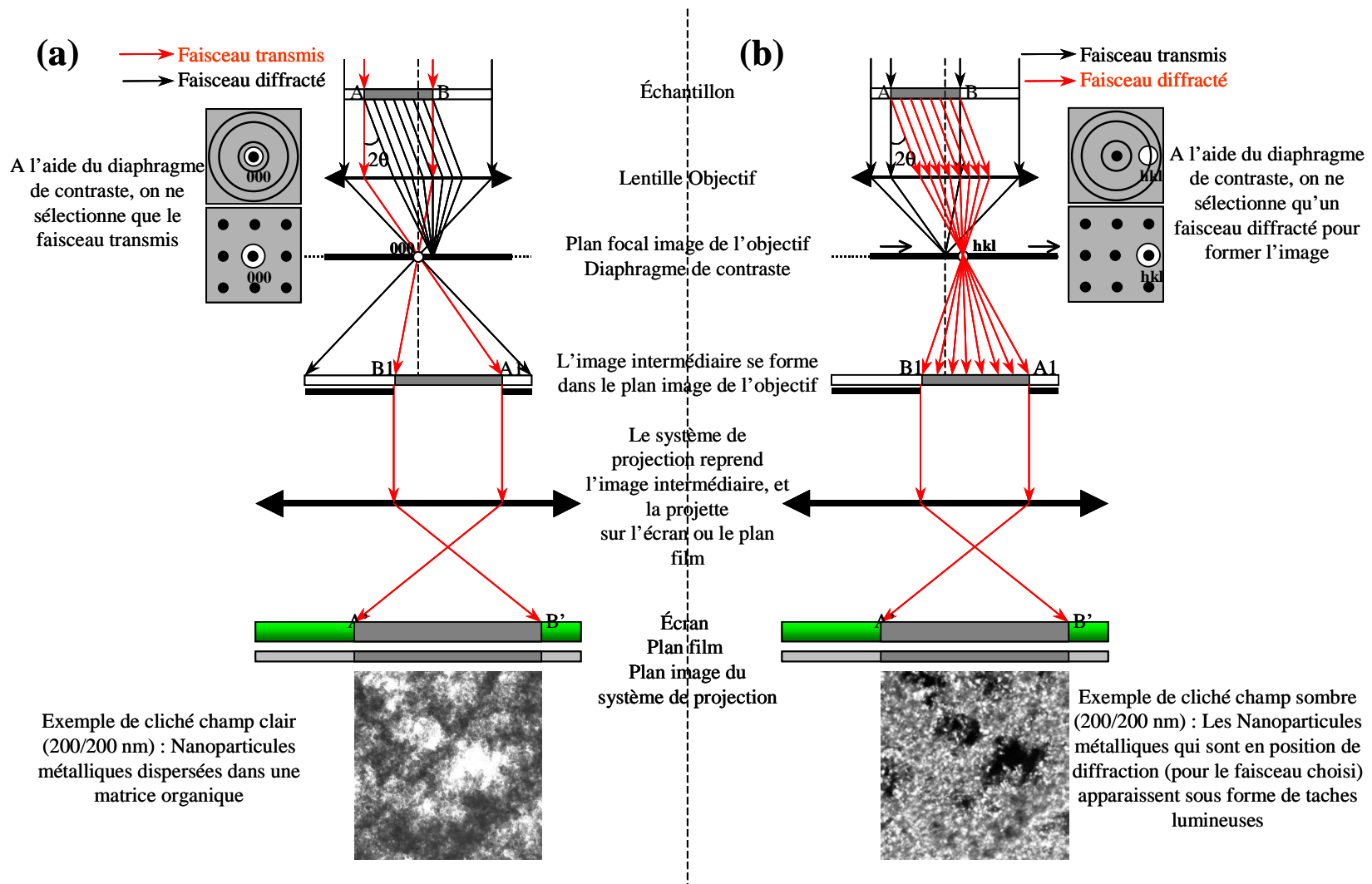


Figure 2.4 : Schéma comparatif des modes image en (a) champ clair et (b) champ sombre

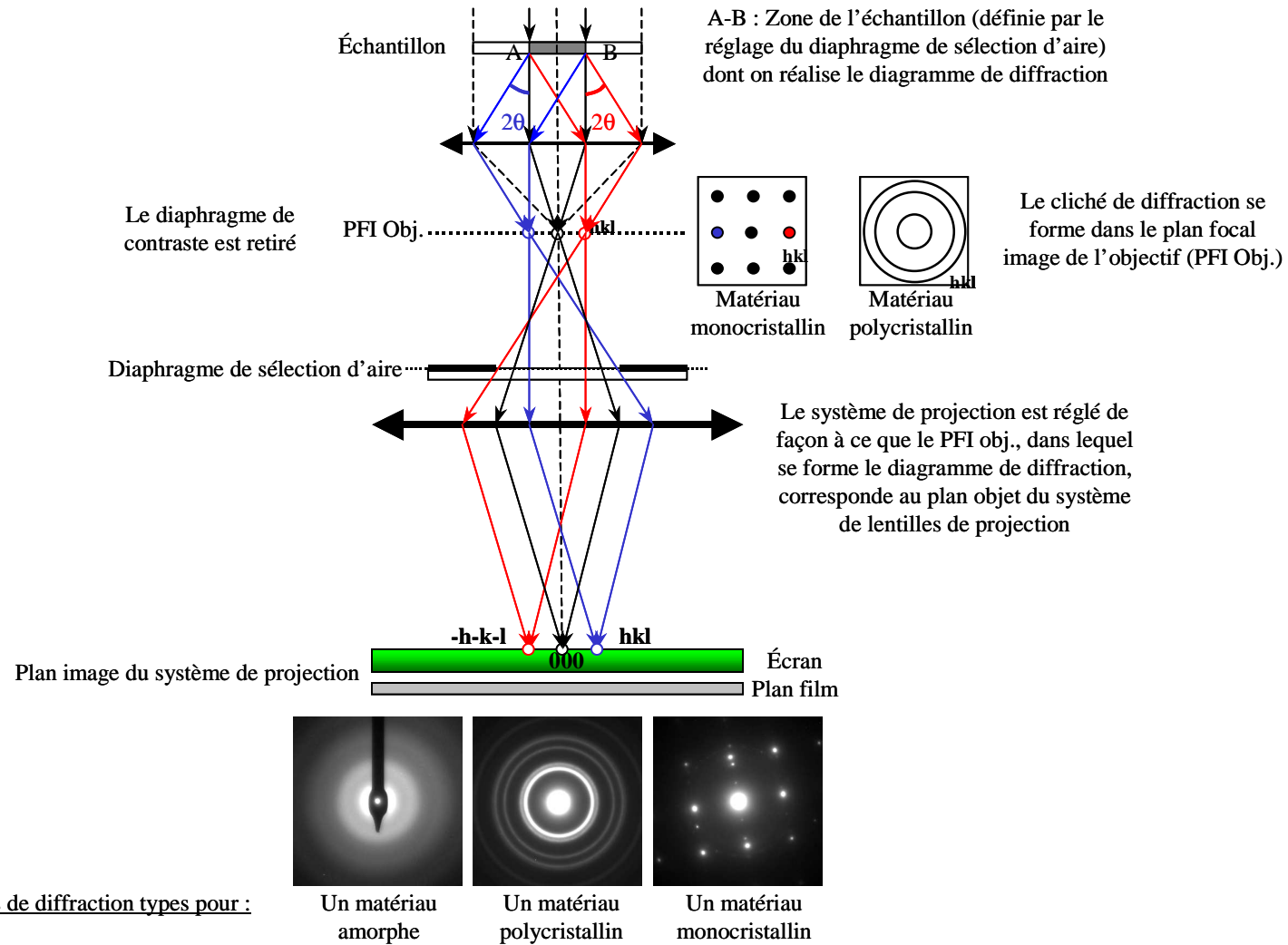


Figure 2.5 : Diffraction électronique en mode sélection d'aire (cas d'un diagramme de diffraction symétrique)

La spectroscopie de dispersion d'énergie des photons X (EDXS) :

Cette méthode est très importante pour deux raisons principales :

- possibilité d'effectuer l'analyse chimique d'un échantillon pendant son observation (détection de tous les éléments à partir de $Z = 5$, bore).
- possibilité d'effectuer des analyses sur des volumes très réduits (la résolution spatiale peut atteindre des valeurs proches de 1 nm).

Comme nous l'avons déjà signalé précédemment, la spectroscopie EDX (ou microanalyse X) est basée sur l'exploitation des rayonnements X émis lors d'interactions électron-matière de type diffusion inélastique avec transfert important d'énergie.

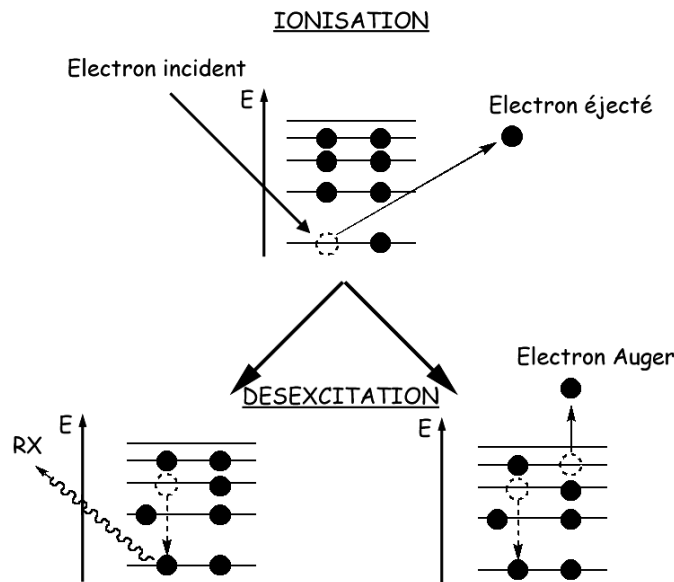


Figure 2.6 : Processus d'ionisation-désexcitation lors d'interactions électron-matière.

Sous l'impact du faisceau électronique incident, un électron d'un niveau profond de l'atome considéré est éjecté (ionisation). Il s'en suit un processus de désexcitation au cours duquel un électron d'un niveau supérieur remplace l'électron éjecté. Ce phénomène s'accompagne soit de l'émission d'un photon X (Fluorescence X) soit de l'émission d'un électron Auger (figure II.6). L'énergie du photon X produit est caractéristique de la présence d'un élément donné. Le système de détection des photons X est constitué d'un détecteur au silicium (dopé Li) placé près de l'échantillon et d'un système électronique d'acquisition. Les photons X sont « comptés » et « triés » en fonction de leur énergie. Le spectre d'émission X

obtenu présente des raies caractéristiques des éléments présents (figure 2.7). Les photons émis sont désignés par une lettre majuscule « K, L, M... » indiquant la couche électronique d'origine de l'électron éjecté, à laquelle se joint une lettre grecque « α , β , γ ... » désignant la provenance de l'électron remplaçant (α la première couche supérieure, β la couche suivante...). Ces deux lettres sont adjointes au symbole de l'élément chimique impliqué dans la transition.

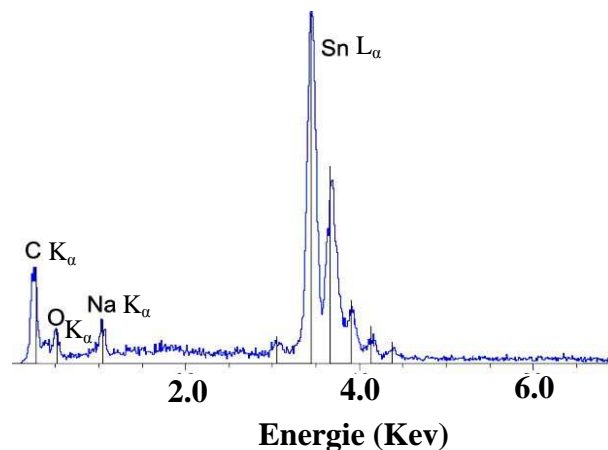


Figure 2.7 : Exemple de spectre EDX (nanoparticules d'étain dans une matrice de *tertio*-butanoate de sodium).

Microscopie Electronique en Transmission à Balayage (METB):

Cette technique, aussi appelée STEM (*scanning transmission electron microscopy*), consiste à donner un mouvement de balayage au faisceau. Le principal avantage est de pouvoir faire une analyse élémentaire des rayons X émis par les atomes sous l'effet des électrons et ainsi dresser une cartographie chimique de la partie analysée.

I.3 Microscopie Electronique à Balayage

Les échantillons ont été analysés avec un Microscope Électronique à Balayage Hitachi S-4800 avec une source d'électrons Canon à Emission de Champ à cathode froide, aussi appelée, *Field Emission Gun - FEG*, équipé d'un EDS Thermo Noran system Vantage.

Principe

La microscopie électronique à balayage (MEB) permet de collecter des informations d'une part sur la morphologie (imagerie par électrons secondaires (SE)) et d'autre part sur la composition (imagerie par électrons rétro-diffusés (BSE), imagerie de photons X et analyse EDS) du matériau étudié.

Les électrons du faisceau incident sont à la fois absorbés et diffusés par la matière, ce qui donne lieu à des émissions photoniques (photons X) et électroniques (électrons secondaires). La perte d'énergie pendant le processus de réémission des électrons se fait avec un faible angle de diffusion et est appelée diffusion inélastique.

Certains électrons incidents ressortent de la cible avec un angle de diffusion important et sans avoir perdu de l'énergie, ils sont appelés électrons retrodiffusés et le processus est désigné diffusion élastique. Le nombre d'électrons retrodiffusés augmente avec le numéro atomique de la cible et ils sont à l'origine du contraste chimique en microscopie électronique.

Les électrons secondaires générés par excitation des niveaux profonds ou des électrons de valence ou de conduction possèdent une faible énergie (5 – 50 eV) et ils sont responsables du contraste topographique, qui augmente avec l'angle formé entre le faisceau primaire incident et la normale à la surface de l'échantillon.

L'émission photonique résulte de la réorganisation des cortèges électroniques à la suite de l'ionisation des niveaux plus ou moins profonds. Ainsi, pour revenir à son état d'équilibre, l'atome excité amorce un processus de désexcitation qui se traduit par l'apparition d'une transition électronique des niveaux plus externes au niveau excité et la libération d'un photon X ou émission d'un électron d'un niveau externe (électron Auger).

Le spectre d'émission X donne lieu à un spectre continu avec des raies caractéristiques. Ce spectre permet d'identifier les éléments constitutifs de l'échantillon à l'aide d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). Par ailleurs, les photons X générés dans l'échantillon peuvent être absorbés par effet photoélectrique. Leur énergie est transférée

à un électron du cortège électronique qui est éjecté avec une énergie cinétique égale à la différence entre l'énergie du rayon incident et l'énergie de liaison. Par ailleurs, l'atome excité ré-amorce à nouveau un processus de désexcitation par émission X. Donc, au rayonnement de photons X primaire généré par les électrons vient s'ajouter un rayonnement secondaire de fluorescence dû aux photons. Dans la microanalyse quantitative, il faut tenir compte des deux phénomènes (microanalyse par sonde électronique de Castaing).

I.4 la spectrométrie Mössbauer

La spectrométrie Mössbauer est une méthode permettant de déterminer le degré d'oxydation et l'environnement d'éléments chimiques. Cette technique est principalement connue pour l'étude du fer mais est également applicable à toute espèce chimique présentant un spin nucléaire non nul comme l'étain.

Principe :

La résonance gamma nucléaire ou spectrométrie Mössbauer utilise la possibilité d'observer dans les solides l'absorption résonante sans recul de photons γ . Comme les autres sondes nucléaires, la spectrométrie Mössbauer donne des renseignements locaux sur les noyaux qu'elle affecte, en particulier sur leur état de vibration et la densité électronique locale. Ces données renseignent sur l'état de valence des atomes correspondants et sur les liaisons qu'ils forment avec leurs voisins.

Un atome isolé possède un état nucléaire non perturbé. Par opposition, dans la matière, un noyau est généralement placé dans un environnement électrique créé par les électrons voisins. Ce champ électrique va perturber les niveaux d'énergie nucléaire. Ces perturbations sont appelées interactions hyperfines. Le phénomène de résonance gamma nucléaire se produit dans un solide lorsqu'un photon gamma émis par un noyau spécifique lors de sa désexcitation est absorbé par un noyau identique qui passe alors dans un état excité.

La spectroscopie Mössbauer met en évidence deux types d'interactions hyperfines (figure 2.8) :

- **déplacement isomérique (δ) en mm/s**

Ce déplacement correspond à la différence d'énergie entre le noyau émetteur et absorbeur résultant d'effets incluant des différences dans l'état de valence, l'état de spin et la

coordination des atomes absorbeurs. Expérimentalement, une seule raie est observée décalée par rapport à l'origine par le déplacement isomérique et l'effet Doppler relativiste de second ordre. Cet effet se traduit par un déplacement global des raies Mössbauer dépendant de la température.

- **déplacement quadripolaire électrique (Δ) en mm/s**

La séparation des niveaux d'énergie est causée par l'interaction entre le moment quadripolaire et le gradient de champ électrique, elle dépend de la valence et de l'état de spin de l'atome absorbeur ainsi que de la coordination et du degré de distorsion du site cristallographique

Il existe également un troisième type d'interaction hyperfine : le champ magnétique effectif (que nous n'utiliserons pas)

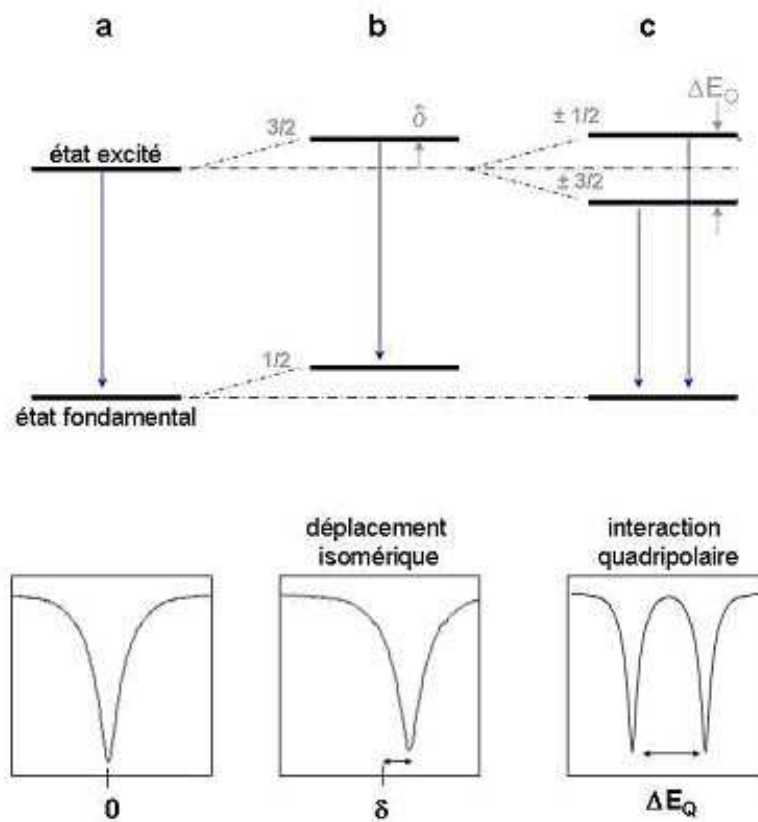


Figure 2.8 : déplacement des niveaux nucléaires sous l'action des interactions hyperfines et effets sur le spectre Mössbauer dans le cas d'une transition entre états de spin $1/2$ et $3/2$ (^{119}Sn) ; a) noyau, b) interaction mono polaire électrique, déplacement isomérique, c) interaction quadripolaire électrique,

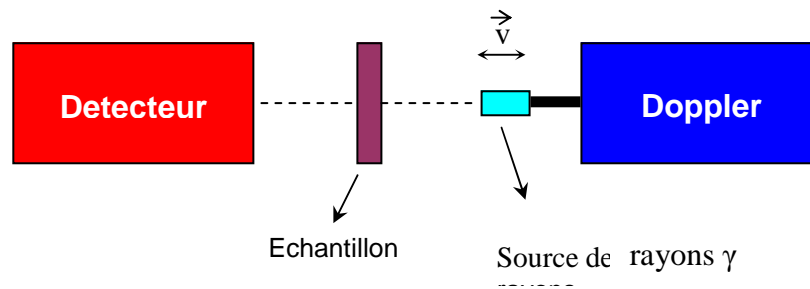


Figure II - 9. Schéma d'un spectromètre Mössbauer en transmission.

II .Techniques électrochimiques

Au cours de nos travaux, nous avons été amenés à étudier les propriétés d'insertion / désinsertion du lithium dans nos matériaux. Cette partie décrit la préparation et le principe de fonctionnement des cellules électrochimiques utilisées pour ces mesures.

II.1 Matériel et méthodes

Afin d'évaluer les performances en charge et décharge de nos composés, nous avons réalisé des cellules électrochimiques en verre pyrex, constituées de deux électrodes séparées par un électrolyte liquide (figure 2.10).

- L'électrode de travail est une électrode composite contenant le matériau à analyser.
- Un morceau de ruban de lithium sert à la fois d'électrode de référence et de contre électrode. Tous les potentiels seront donc donnés par rapport au couple rédox Li^+/Li .
- L'électrolyte liquide est constitué d'un sel (perchlorate de lithium) dissout dans un solvant (carbonate d'éthylène).

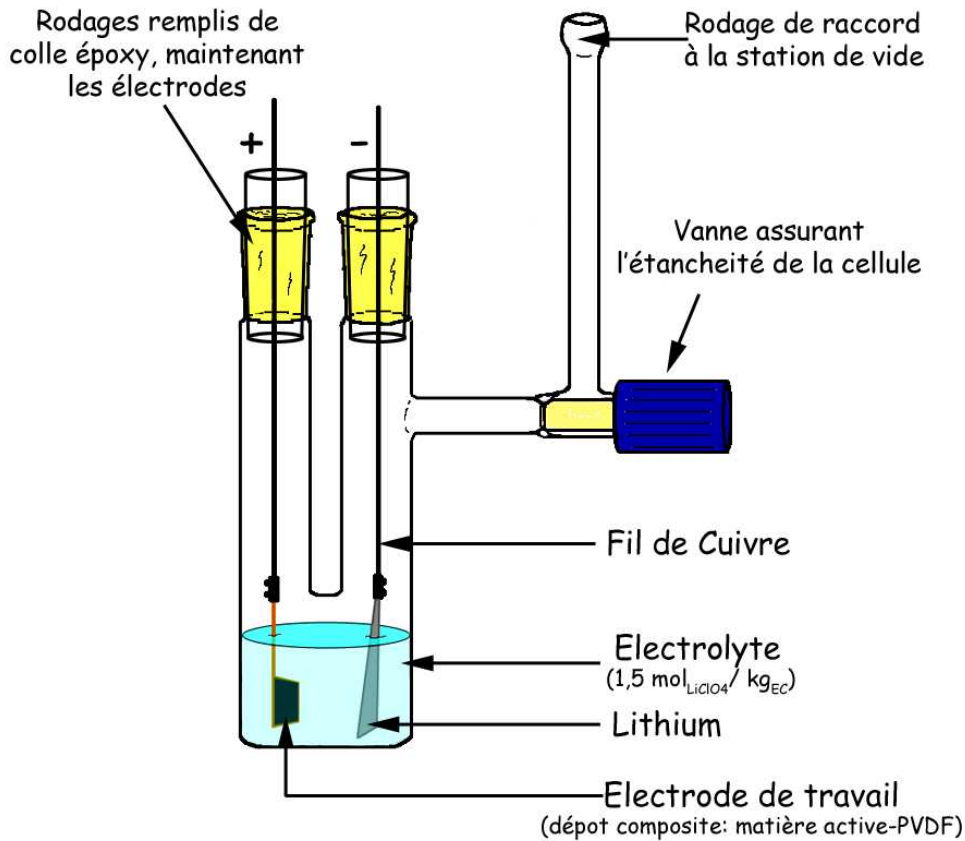


Figure 2.10 : Cellule expérimentale utilisée pour l'étude de l'insertion électrochimique du lithium dans nos matériaux.

Préparation de l'électrode de travail

L'électrode de travail est constituée du matériau à étudier en poudre, en tant que masse active, et d'un liant polymère, le PVDF (Poly(fluorure de vinylidène)) servant à assurer une bonne cohésion des différents grains constitutifs du dépôt. Le mélange est alors dissous dans la NMP (N-méthyl,2-pyrrolidinone) et mis sous agitation magnétique pendant environ 2 heures, jusqu'à obtention d'un mélange homogène.

Quelques gouttes de ce mélange sont disposées sur un collecteur de courant en cuivre, chauffé de façon modérée jusqu'à évaporation de la NMP. Le dépôt est dégazé sous vide primaire pendant une nuit.

Préparation de l'électrode de référence

Un morceau de ruban de lithium est découpé en boîte à gants sous atmosphère d'argon, et fixé sur l'électrode.

Préparation de l'électrolyte

L'électrolyte est constitué d'un sel, le perchlorate de lithium (LiClO_4) dissout dans un solvant organique, le carbonate d'éthylène (EC).

LiClO_4 qui se présente sous la forme d'une poudre blanche, est dégazé sous vide dynamique dans un tube en verre Pyrex pendant 12 heures à 150°C pour éliminer toute trace d'eau.

Le carbonate d'éthylène qui à température ambiante, se présente sous forme d'un solide blanc constitué de gros cristaux, est broyé, introduit dans un ballon muni d'un robinet adaptable à la station de vide, et dégazé pendant 12 heures à température ambiante.

Le mélange de composition 1,5 mol de LiClO_4 par kilogramme de EC (molalité 1,5 mol / kg) est effectué sous atmosphère d'argon. La dissolution du LiClO_4 dans EC s'accompagne d'un dégagement de chaleur et le mélange final est liquide à température ambiante. On notera que pour une composition d'environ 1 mol de sel par kg de EC, le mélange est solide à température proche de l'ambiante.

Montage de la cellule

Le montage des électrodes dans la cellule est effectué en boîte à gants sous atmosphère d'argon, et le transfert de l'électrolyte est réalisé en sac à gants. La cellule entièrement assemblée est dégazée sous vide dynamique durant 12 heures et enfin connectée au potentiostat-galvanostat MacPile II.

Le MacPile, commercialisé par la société Biologic, est un appareillage :

- permettant l'étude des cellules électrochimiques en mode potentiostatique ou galvanostatique, continus ou intermittents

- développé spécifiquement pour les laboratoires étudiant les matériaux potentiellement applicables dans les générateurs primaires et secondaires, surtout les composés d'intercalation
- rendant possible l'étude des cellules dans des conditions proches de l'équilibre, afin d'être certain que l'intercalation est homogène.

Remarque :

Dans nos cellules expérimentales ([composite Carbone-Métal] / Lithium métallique) le lithium possède un potentiel électrochimique inférieur à celui du composite et constitue donc l'électrode négative, le composite étant l'électrode positive. C'est ici la décharge qui correspond à l'insertion des ions lithium dans le composite [Carbone-Métal], la charge étant la réaction inverse. Nos cellules, telles qu'elles sont décrites ci-avant, sont donc assemblées chargées (ddp. max.).

Les capacités faradiques maximales théoriques correspondant à nos composés peuvent être calculées en utilisant l'équation :

$$C_{th} = \frac{x_{max} \times 96485 \times 10^3}{M_{composite} \times 3600}$$

Nombre maximum d'ions lithium insérés dans un composite donné (mol) → x_{max}
 Charge d'une mole d'électron (C.mol⁻¹) (1 Coulomb = 1 Ampère . Seconde) → 96485×10^3
 Capacité théorique maximale du composite (mAh . g⁻¹ de composite) → C_{th}
 Masse Molaire associée à la formule brute du composite (g . mol⁻¹) → $M_{composite}$
 Charge d'une mole d'électron (mAh . mol⁻¹) → 3600

II.2 Technique électrochimique

La potentiométrie intentiostatique

Cette technique, également appelée galvanostatique, consiste à appliquer un courant d'intensité constante entre l'électrode de travail et la contre-électrode, et à suivre l'évolution du potentiel au cours du temps. Le sens du courant impose le type de processus, insertion ou désinsertion du lithium du matériau hôte.

La figure 2.11 représente schématiquement une courbe galvanostatique classique pour un matériau idéal permettant une intercalation par stades successifs (comme dans le cas du graphite).

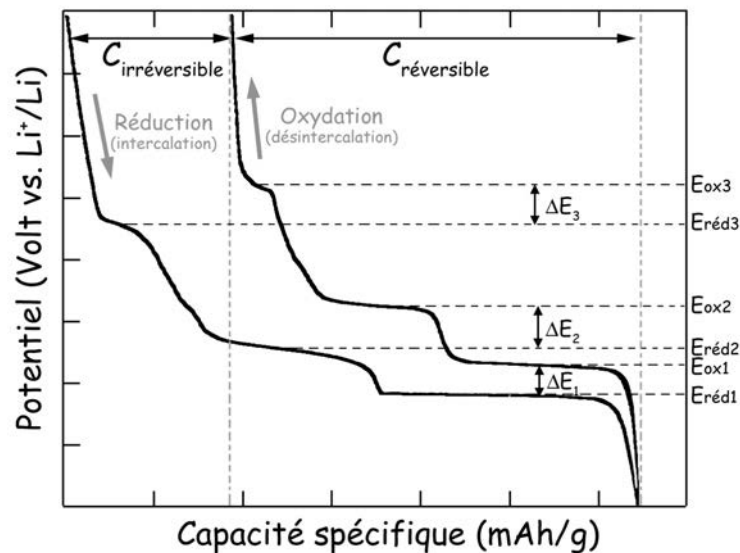


Figure 2.11 : Représentation schématique d'une courbe galvanostatique, cas d'une intercalation par stades successifs.

On porte en abscisse la capacité électrochimique, définie par rapport à un composé de formule M_xH où M est le métal alcalin intercalé et H la structure hôte (dans notre cas un composite [Matériau Carboné / Métal]). La capacité est exprimée en mAh/gramme de matériau hôte, ce qui correspond à la capacité spécifique massique ou densité massique de courant consommé ou fourni. En ordonnée est porté le potentiel exprimé en volts par rapport au couple Li^+/Li .

Username:
 Acquisition started on:
 Saved on file:
 Cell description:
 Mass of active material: mg weighted at $x = 0.000$
 Molecular weight of active material (at $x = 0$): g
 Atomic weight of intercalated ion: 7.000 g
 Acquisition started at $x_0 = 0.000$
 Number of e^- transferred per intercalated ion: 1
 (For $\Delta x = 1$, $\Delta Q = 0.194$ mAh)
 Δx max allowed on a sweep: 94.000 ($\Delta Q_{\max} = 18.278$ mAh)
 No amplifier
 No U_{aux} recording

Do 40 sweep(s)
 While $U_{\text{eq}} > 0.020\text{V}$ (red) or $U_{\text{eq}} < 2.400\text{V}$ (ox)
 or $|\Delta Q| < \Delta Q_{\max}$
 Set I at -0.020mA , 0.250h (odd) or 0.020mA , 0.250h (even)
 Curtail if $U < 0.015\text{V}$ (red) or $U > 2.450\text{V}$ (ox)
 or if $|U_{\text{eq}} - U| > 0.200\text{V}$ or if $|\Delta Q| > \Delta Q_{\max}$
 Record 1 init. pt. +1 pt./0.010V +1 final pt.
 Relaxation: open circuit for 0.100h
 or until $|\Delta U/\Delta t| < |\Delta U_0/\Delta t_0|/1$ or $|\Delta U/\Delta t| < 50.00$ mV/h

Figure 2.12 : Dialogue utilisé pour la paramétrisation d'une voie galvanostatique de l'appareil Mac Pile

III. Principe de synthèse :

Le montage expérimental (Figure 2.15) est constitué d'un ballon tricol ou d'un réacteur de Schlenk équipé d'un réfrigérant à eau, d'une ampoule à addition type ampoule de Mariotte et d'un septum. Le dispositif est balayé par un courant d'azote et placé au dessus d'un bain d'huile disposé sur une plaque chauffante.

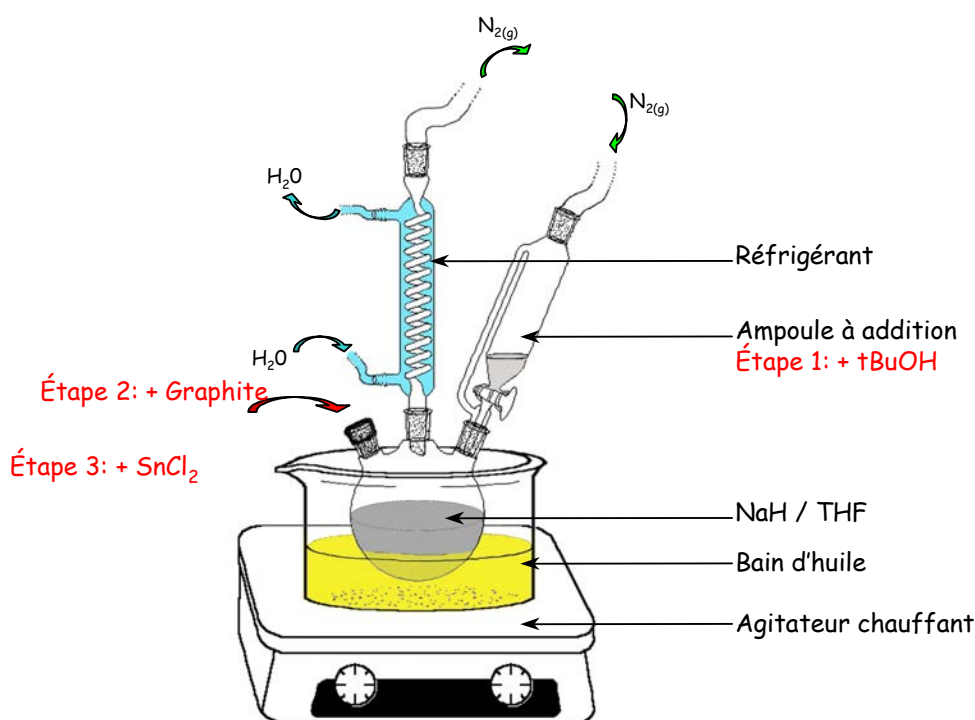


Figure 2.15 : Montage expérimental de la réduction des sels métalliques par NaH activé par t-BuONa en présence de graphite

Exemple du protocole utilisé lors de la synthèse de Sn(0) issu de la réduction de SnCl₂ par le complexe activé NaH/t-BuONa, en présence de graphite UF4. Tous les échantillons ont été synthétisés suivant ce protocole lors de ce travail de thèse ; seuls quelques paramètres pourront différer d'un échantillon à l'autre, comme le temps de réaction, le réducteur employé ou encore le précurseur d'étain à réduire.

L'hydrure de sodium est introduit dans le ballon et lavé plusieurs fois avec du THF distillé afin d'éliminer l'huile protectrice. Quand toute l'huile est éliminée, l'hydrure de sodium est laissé en suspension dans THF, et le mélange est porté à 65°C.

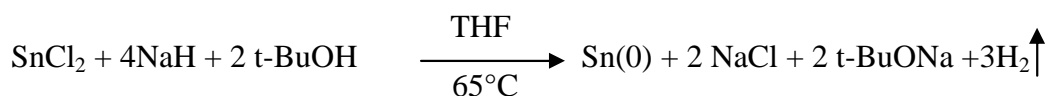
Etape 1 : On ajoute, goutte à goutte, en quelques minutes, du *tertio*-butanol en solution dans THF par l'ampoule à addition. La solution est maintenue à 65°C pendant 5 minutes. Le complexe activé NaH/*t*-BuONa se forme alors et la solution qui, initialement était une dispersion de NaH (poudre grise) dans le THF, devient homogène. La coloration de la solution s'éclaircit légèrement.

Etape 2 : La solution est refroidie à température ambiante et on ajoute le carbone préalablement dégazé à 600°C durant 2 heures et conservé en ampoule scellée sous vide. L'agitation est maintenue 10 minutes

Etape 3 : On additionne, par le septum, le sel métallique à réduire. Une réaction exothermique se produit alors, et s'accompagne d'un dégagement d'hydrogène qui permet de suivre l'avancement de la réaction. La solution est maintenue 30 minutes sous agitation, à la température de reflux du THF (65°C).

Après le temps de réaction, le mélange est ramené à température ambiante. Le THF est alors éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif, puis le contenu du ballon est récupéré en sac à gants sous atmosphère inerte, transféré dans un tube en pyrex muni d'un robinet et dégazé sous vide primaire durant une nuit. La poudre noire obtenue est conservée en ampoule scellée sous vide afin d'éviter toute oxydation des particules métalliques. A ce stade, la poudre obtenue est qualifiée de « produit non lavé ».

Equations bilans :



Ensuite, cette poudre est lavée une première fois à l'éthanol afin d'éliminer l'hydrure de sodium en excès, puis une seconde fois à l'eau pour éliminer le chlorure de sodium, sous produit de la réaction, ainsi que la matrice organique ; à ce stade le produit est qualifié de « produit lavé ». Théoriquement un composite composé uniquement de graphite UF4 et de particules d'étain (0) doit être obtenu. Le lavage est fait par centrifugation (figure 2.16) avec un large excès de solvant pendant 5 minutes à 2800 trs/min.

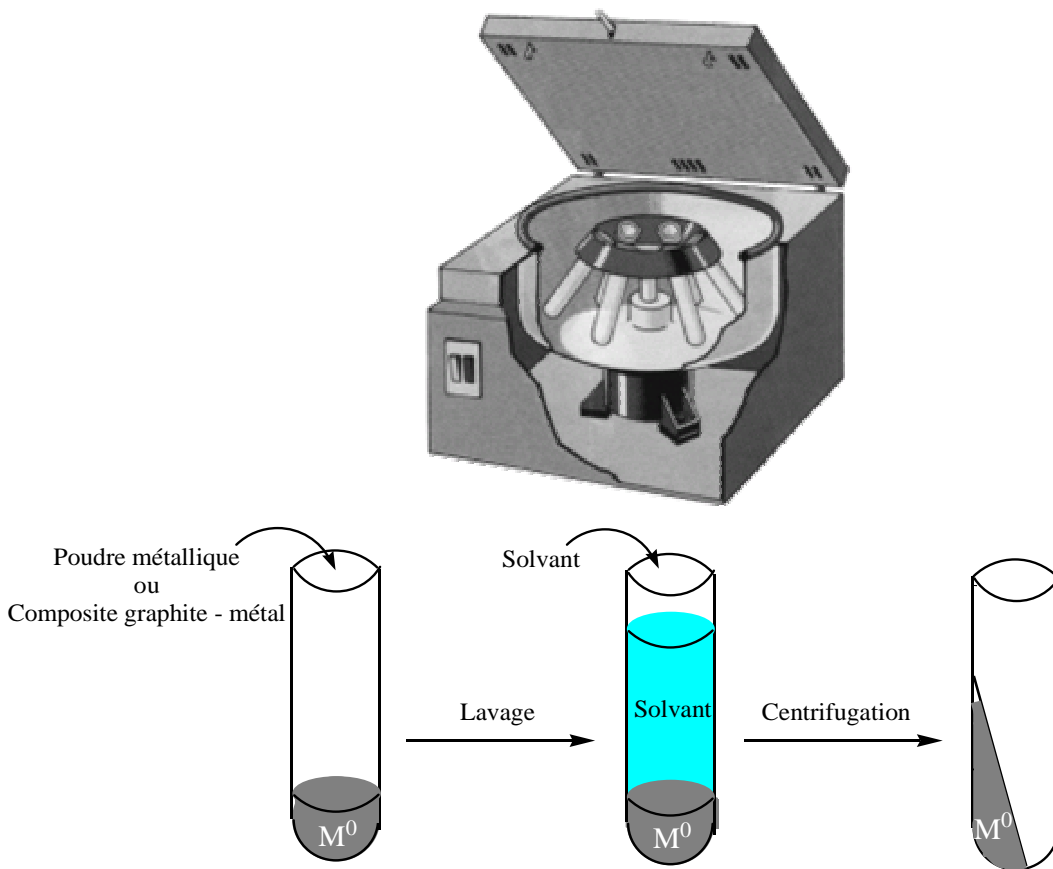


Figure 2.16 : Schéma de principe du lavage par centrifugation

Introduction

La présente étude fait suite aux travaux de recherches réalisés par L.Balan dans le cadre de sa thèse, au laboratoire de chimie du solide minéral (thèse soutenue le 10/02/2005). L.Balan a montré qu'il était possible de préparer des composites [graphite/Sn(0)] par réduction de chlorures d'étain ($\text{SnCl}_2, \text{SnCl}_4$) par le complexe activé NaH/t-BuONa en présence de graphite UF4. Lors de l'étape de synthèse, le graphite UF4 et le chlorure d'étain SnCl_x étaient introduits dans un rapport atomique de 12 pour 1 ($\text{C}/\text{SnCl}_x=12$).

Après lavages à l'éthanol puis à l'eau distillée, les composites obtenus étaient caractérisés principalement par diffraction des rayons X, par microscopie électronique en transmission, puis testés comme matériaux d'insertion du lithium par potentiométrie intensiostatique. Des capacités réversibles stables sur vingt cycles ont pu être observées (500mAh/g pour les matériaux composites issus de la réduction de SnCl_2 et 415 mAh/g dans le cas des matériaux composites issus de la réduction de SnCl_4).

Nous nous proposons, dans ce manuscrit, d'approfondir cette étude en faisant varier quelques paramètres. Par exemple, en diminuant le rapport atomique C/SnCl_x ou, en substituant le graphite UF4 par un autre support carboné ou encore, en utilisant un autre réducteur tel que LiH. L'objectif étant d'obtenir des matériaux composites capables d'insérer réversiblement de grande quantité d'ions lithium, c'est-à-dire d'avoir des capacités réversibles élevées et stables. Une autre particularité par rapport aux travaux effectués par L.Balan, réside dans la méthode de lavage des composites. Ainsi la méthode antérieure qui consistait à filtrer sur Büchner le mélange poudre/solvant (éthanol ou eau), a été remplacé par un lavage par centrifugation, plus efficace pour éliminer NaCl (voir figure 3.2).

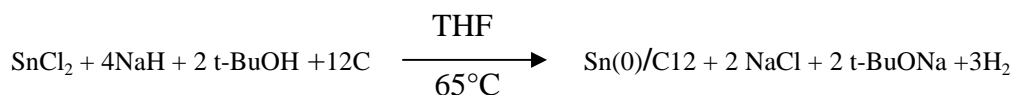
Outre l'utilisation des techniques habituelles de caractérisations de nos composés comme la diffraction des rayons X et la microscopie électronique en transmission, nous aurons recours systématiquement à l'analyse élémentaire ainsi qu'à la spectroscopie Mössbauer de l'étain¹¹⁹.

I. Systèmes carbone/étain issus de la réduction de chlorures d'étain par le complexe activé NaH/t-BuONa en milieu THF.

I.1. réduction de SnCl₂ par le complexe activé NaH/t-BuONa

Dans cette première partie, nous étudierons tout d'abord le composite carbone/étain issu de la réduction de SnCl₂ par le complexe activé NaH/t-BuONa en milieu THF selon le principe de la réaction décrit dans le chapitre 2. Le support carboné utilisé sera le graphite UF4 commercialisé par la société Le Carbone Lorraine. Nous introduirons lors de l'étape de synthèse le graphite et le chlorure d'étain SnCl₂ dans un rapport atomique de 12 pour 1 (C/SnCl₂ = 12). Le composite sera ensuite caractérisé par diffraction des rayons X, par analyse élémentaire, par spectroscopie Mössbauer, par microscopie électronique en transmission, puis par microscopie électronique à balayage. Pour terminer, nous évaluerons ses performances électrochimiques. Les résultats obtenus seront pris comme référence pour la suite de l'étude.

I.1.1 Rapport atomique initial C/SnCl₂ = 12



	SnCl₂	NaH	t-BuOH	Graphite UF4
Masse molaire en g.mol⁻¹	189.6	24	74	12
Masse en grammes	1.896	0.984	1.48	1.44
Nombre de mmoles	10	41	20	120

A la fin de la réaction, le mélange est ramené à température ambiante. Le THF est alors éliminé à l'aide d'un évaporateur rotatif, puis le contenu du ballon est récupéré en sac à gants sous atmosphère inerte, transféré dans un tube en pyrex muni d'un robinet et dégazé sous vide primaire durant une nuit. La poudre noire obtenue est conservée en ampoule scellée sous vide afin d'éviter toute oxydation des particules métalliques. Ensuite, nous lavons par centrifugation cette poudre une première fois avec de l'éthanol afin d'éliminer l'hydrure de sodium mis en excès, puis un second lavage à l'eau permet d'éliminer le chlorure de sodium, sous-produit de la réaction, ainsi que la matrice organique. En théorie, nous obtenons après purification un composite constitué uniquement de particules d'étain (0) supportées par le graphite UF4, dans un rapport atomique C/Sn = 12. Il faut bien noter que dans les termes de l'équation bilan, on ne tient pas compte des réactions secondaires susceptibles de se produire, et notamment celles impliquant le solvant THF. (Cf Chapitre 4). Dans la suite de ce travail, nous engloberons donc dans le terme de « matrice organique » l'ensemble des éléments et produits n'étant ni du graphite, ni de l'étain.

Caractérisation par diffraction des rayons X

Le diffractogramme du produit non lavé (figure 3.1.a) met en évidence la réflexion (002) du graphite ainsi que les réflexions ((200) et (101) pour les plus intenses) caractéristiques de l'étain β cristallisant dans le système quadratique (groupe d'espace : $I4_1/amd$; $a = b = 5.831\text{\AA}$, $c = 3.182\text{\AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) montrant ainsi que la réduction de SnCl_2 par NaH/t-BuONa a été effective. On observe aussi les réflexions de NaH (mis en excès) et celles de NaCl (sous produit de réaction), dont les raies les plus intenses ((111), $2\theta = 14.43^\circ$ et (200), $2\theta = 14.44^\circ$ respectivement) sont noyées dans la raie (101) de l'étain β ; c'est pourquoi on observe une inversion dans l'intensité relative des raies (101) et (200) de l'étain β . Enfin, on peut voir un pic large couvrant un pic plus fin aux petits angles ($2\theta = 2$ à 5°) puis un autre pic moins intense entre 8° et 9° . Ces réflexions qui disparaissent pratiquement entièrement après lavage sont liés au mélange de produits composant la matrice organique.

Le diffractogramme du produit lavé (figure 3.1.b), montre que le lavage par centrifugation à l'éthanol puis à l'eau afin d'éliminer NaH et NaCl est efficace puisque nous observons que seules les réflexions du graphite et de l'étain β subsistent. On peut remarquer alors que les réflexions (200) et (101) de l'étain β sont mieux résolues et qu'elles apparaissent conformément à leurs intensités relatives après élimination de NaH et NaCl.

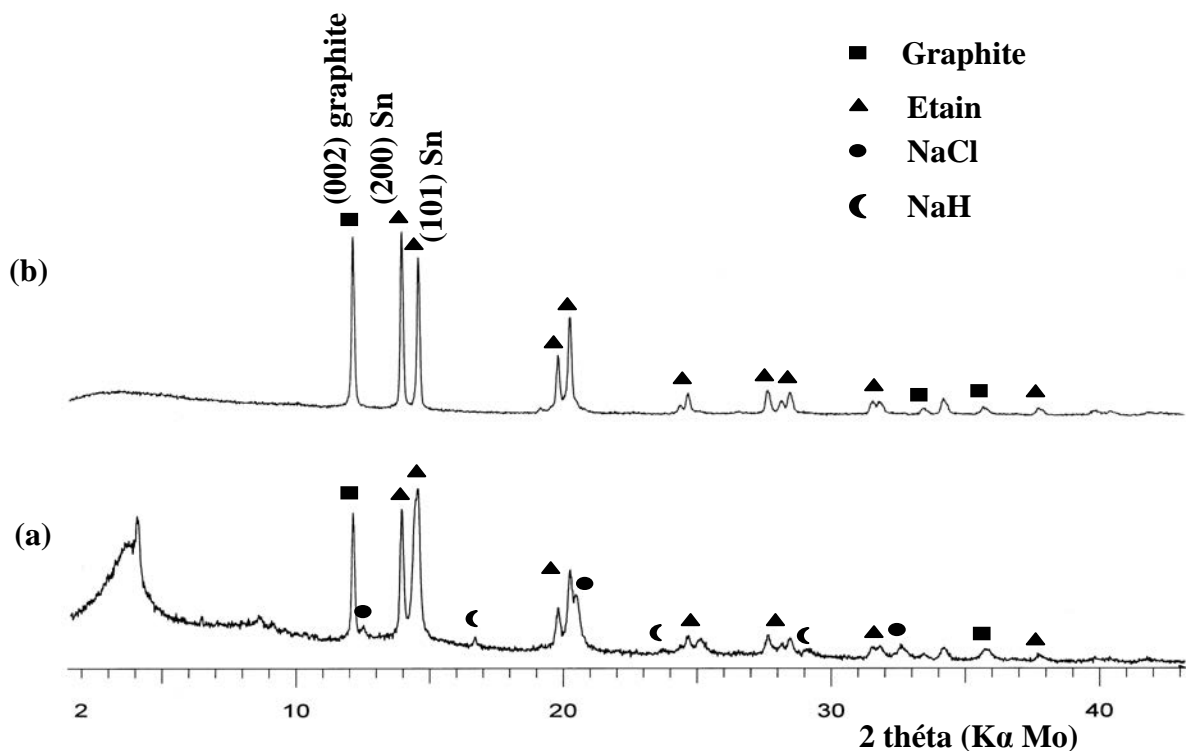


Figure 3.1 : Diffractogrammes du composé obtenu par réduction de SnCl_2 par NaH/t-BuONa pour une composition atomique théorique C/ SnCl_2 =12 (a) non lavé, (b) lavé

La figure 3.2 présente les diffractogrammes du même composite lavé par filtration obtenu par L.Balan. Sur le diffractogramme du produit lavé à l'éthanol puis à l'eau, on voit que le sel NaCl n'a pas été éliminé en totalité. On observe même l'apparition d'une nouvelle

phase, attribuée au composé ternaire $\text{Na}_2\text{SnO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ issu de l'oxydation partielle des particules d'étain (0). On démontre ici, que le lavage par centrifugation est plus efficace que le lavage par filtration pour éliminer NaCl et qu'en plus, il préserve de l'oxydation des particules d'étain (0).

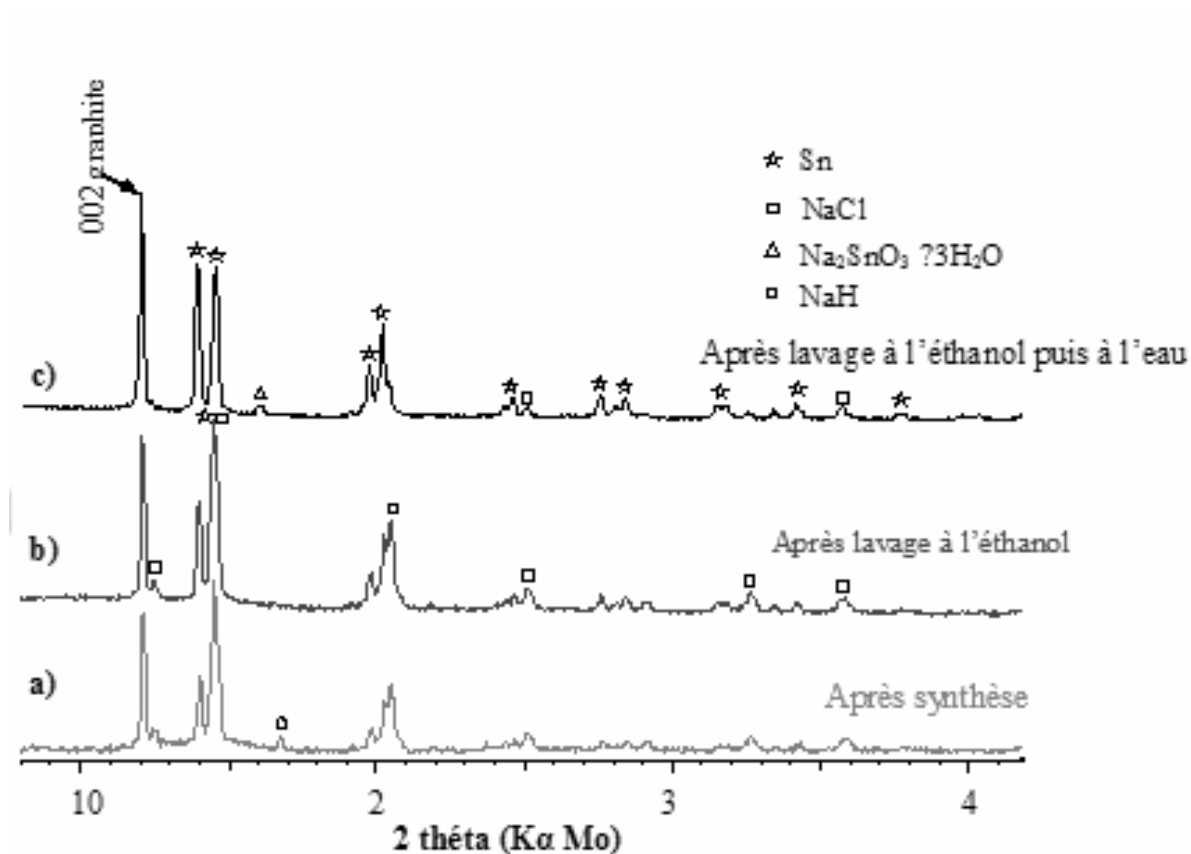


Figure 3.2 : Diffractogrammes du composé obtenu par réduction de SnCl_2 par NaH/t-BuONa pour une composition atomique théorique $\text{C}/\text{SnCl}_2=12$ (a) non lavé, (b) lavé éthanol, (c) lavé éthanol et eau. Figure tirée de la thèse de L.Balan

Caractérisation par analyse élémentaire

Les analyses élémentaires ont été effectuées par le centre d'analyse du CNRS de Vernaison ; les résultats sont regroupés dans le tableau figure 3.3

Dans le produit non lavé, nous devrions retrouver tous les éléments que nous avons introduits lors de la synthèse dans les mêmes proportions atomiques. Si on s'intéresse

seulement aux éléments carbone et étain, il apparaît que le rapport atomique C/Sn est égal à 26, alors que nous les avons introduits au départ dans un rapport de 12. Or, comme l'analyse élémentaire ne permet pas de différencier le carbone provenant du graphite et celui provenant de l'alcool tertiaire t-BuOH, nous devrions alors nous retrouver avec un rapport C/Sn égal à 20 (12 atomes de carbone issus du graphite plus 8 atomes de carbone issus du tert-butanol). Nous avons donc un excédent en carbone de près de 25% dans notre composé qui ne peut provenir que d'une seule source : le solvant THF. Les résultats obtenus pour le produit lavé à l'éthanol puis à l'eau montre que le lavage n'élimine pas la totalité des produits liés à la matrice organique comme nous avons pu l'observer sur le diffractogramme du produit lavé. En effet, il nous reste 7.53% en masse des éléments Na, Cl, O et H plus une fraction de carbone non estimable et n'étant pas du graphite. Pour pouvoir comparer ces résultats aux échantillons qui suivront, on prendra en compte le rapport atomique C/Sn en admettant que nous n'avons que du graphite. Ici, $C/Sn = 42$, ce qui montre que les différentes étapes de lavage éliminent une fraction importante de l'étain (près de 71% atomique). Bien entendu, cette valeur est un maximum puisque, comme nous l'avons dit plus haut, une partie du carbone n'est pas du graphite.

Produit non lavé	Pourcentage massique	Pourcentage atomique
C	48.06	45.54
Sn	17.83	1.71
Na	14.78	7.31
Cl	11.38 (11.15 ; 11.61)*	3.64
H	3.39	38.55
O	4.56	3.24
Produit lavé EtOH-H₂O	Pourcentage massique	Pourcentage atomique
C	74.87	80.06
Sn	17.60	1.90
Na	1.55	0.86
Cl	1.67	0.60
H	1.09	13.99
O (obtenu par différence)	3.22	2.58

Figure 3.3: Tableau des pourcentages massique et atomique des éléments

* valeurs données par analyse élémentaire. Nous avons pris la moyenne pour le calcul du pourcentage atomique.

Caractérisation par spectroscopie Mössbauer

Les études Mössbauer ont été réalisées au LAMMI, Montpellier, par transmission avec une source $Ba^{119m}SnO_3$ à 77 K ou à température ambiante (figure 3.4). Les paramètres Mössbauer : déplacement isomérique δ , éclatement quadripolaire Δ et largeur de raie Γ sont obtenus à l'aide d'un logiciel WIN ISO.

L'estimation des proportions de chaque espèce peut-être évaluée à partir des aires d'absorption relatives à chaque espèce à condition de connaître leur facteur f (facteur de Landé-Mössbauer : probabilité pour qu'un atome absorbe le rayonnement γ sans recul du noyau). Pour chacune de ces espèces Sn^0 , Sn^{II} , Sn^{IV} , les valeurs de f à température ambiante étant très différentes ($f Sn^0 = 0.04$, $f Sn^{II} = 0.35$, $f Sn^{IV} = 0.50$), il sera nécessaire d'en tenir compte pour évaluer la proportion des espèces lorsque les mesures sont faites à température ambiante. Pour toute espèce i , la proportion p_i de chaque espèce sera évaluée à partir de la formule $p_i = C_{ri} * f_i / (\sum_i C_{ri}/f_i)$ avec C_{ri} contribution relative de l'espèce i .

Les spectres des produits non lavés et lavés (figure 3.4) font apparaître 3 variétés liées à l'étain (Sn^0 , Sn^{II} , Sn^{IV}). (Voir annexe pour identification des domaines et diagramme de déplacement isomérique δ / éclatement quadripolaire Δ)

➤ Sn^0

Le domaine $2,2 \text{ mm/s} < \delta < 2,7 \text{ mm/s}$ correspond à l'étain (0) octaédrique type $Sn \beta$ ($\delta = 2,5-2,7 \text{ mm/s}$; $\Delta = 0,3 \text{ mm/s}$). Cette espèce métallique est en particules isolées pour $\Delta < 0,2 \text{ mm/s}$ et dans le solide ou supportée pour $0,25 \text{ mm/s} < \Delta < 0,8 \text{ mm/s}$. S'il y a accrochage, c'est-à-dire une liaison avec un autre élément de nature différente (oxygène, carbone ou un autre métal), on se situe alors dans des zones de $\Delta > 1 \text{ mm/s}$.

Pour le produit non lavé, les paramètres : $\delta = 2,50 \text{ mm/s}$ et $\Delta = 0 \text{ mm/s}$ correspondent à de l'étain β sous forme de particules isolées.

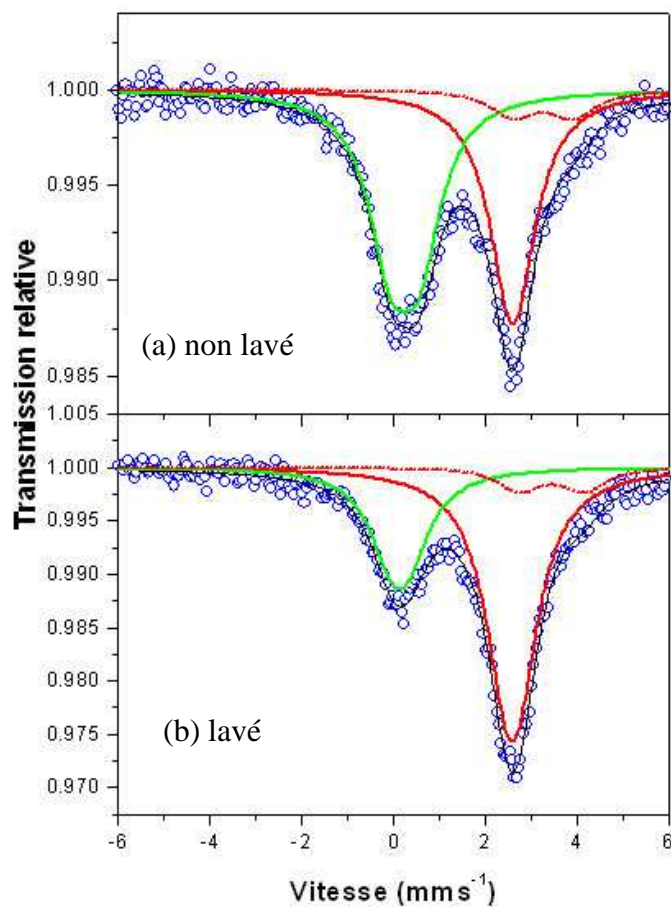
Le produit lavé montre que l'éclatement quadripolaire Δ passe de 0 mm/s à $0,24 \text{ mm/s}$. On passe alors dans le domaine de l'étain β dans le solide ou supporté.

➤ Sn^{II}

Le domaine de l'étain II se situe dans la zone $2,7 \text{ mm/s} < \delta < 4,5 \text{ mm/s}$ avec les valeurs $2,7 \text{ mm/s} < \delta < 3,1 \text{ mm/s}$ pour les oxydes covalents, $3,1 \text{ mm/s} < \delta < 3,4 \text{ mm/s}$ pour les oxychlorures *O-Sn-Cl* et $3,4 \text{ mm/s} < \delta < 4,5 \text{ mm/s}$ pour les chlorures. Dans le produit non lavé, la présence d'un oxychlorure d'étain ($\delta = 3,16 \text{ mm/s}$) dont l'environnement change après lavage (Δ passe de 1.3 mm/s à 1.4 mm/s) est probable.

➤ Sn^{IV}

Le domaine de l'étain IV se situe dans la zone $-0,2 \text{ mm/s} < \delta < +0,5 \text{ mm/s}$ avec un domaine oxydes $-0,2 \text{ mm/s} < \delta < +0,2 \text{ mm/s}$ et un domaine chlorures $0,3 \text{ mm/s} < \delta < 0,5 \text{ mm/s}$. Les éclatements quadrupolaires $0 \text{ mm/s} < \Delta < 0,25 \text{ mm/s}$ correspondent à des espèces moléculaires ou à des espèces de surface. Les valeurs $0,3 \text{ mm/s} < \Delta < 0,8 \text{ mm/s}$ correspondent à des espèces avec un environnement homogène dans le solide (type SnO₂) et à des espèces d'étain supportées. Les valeurs $1 \text{ mm/s} < \Delta < 1,4 \text{ mm/s}$ sont des espèces à environnement hétérogène de l'étain dans le solide ou à des espèces accrochées avec une liaison forte avec le support. Dans les produits non lavé ($\delta = 0,15 \text{ mm/s}$ et $\Delta = 0,6 \text{ mm/s}$) et lavé ($\delta = 0,04 \text{ mm/s}$ et $\Delta = 0,36 \text{ mm/s}$), une espèce de type SnO₂ dans le solide ou supportée est mise en évidence. Le lavage modifie légèrement son environnement.



	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	T (mm/s)	Contribution % A 298K	Contribution corrigée (%)
produit non lavé	2.50 (4)	0	1.2 (2)	41	88
	0.15 (4)	0.6 (1)	1.2 (2)	50	8
	3.16 (9)	1.3 (1)	1.2 (2)	9	4
produit lavé	2.49 (4)	0.24 (7)	1.2 (1)	62	94
	0.04 (4)	0.36 (7)	1.2 (1)	29	4
	3.5 (1)	1.4 (1)	1.2 (1)	9	2

Figure 3.4 : Spectres et tableau récapitulatif des paramètres Mössbauer

Les espèces rencontrées dans le produit non lavé et celles obtenues après lavage sont les mêmes. En effet, sur le produit non lavé, les trois variétés d'étain baignent dans la matrice organique qui est en grande partie éliminée par le lavage, ce qui entraîne un changement d'environnement, qui modifie alors légèrement les valeurs de l'éclatement quadrupolaire Δ . Le rendement de la réaction de réduction de SnCl_2 par le complexe activé NaH/t-BuONa est proche de 100% puisqu'il reste seulement 4% d'oxychlorure d'étain II et 8% de SnO_2 . Après lavage, il subsiste 94% d'étain β , ce qui montre sa relative stabilité vis-à-vis de l'eau lors du lavage.

Caractérisation par microscopie électronique à transmission

Les particules d'étain (majoritairement sous forme d'étain β d'après la spectroscopie Mössbauer) obtenues juste après synthèse (produit non lavé) ont une taille inférieure à la limite de résolution du MET. Afin de pouvoir les visualiser, on laisse l'échantillon sous le faisceau électronique pendant quelques minutes ; la chaleur dégagée par le faisceau d'électrons suffit à faire coalescer ces particules. On peut ainsi observer sur l'image champ sombre figure 3.5.a des particules ayant un diamètre inférieur à 6nm dispersées de façon homogène et baignant dans la matrice organique supportée par le graphite UF4.

L'examen par dispersion d'énergie des photons X (figure 3.5.b) montre la présence des éléments C, Sn et Na, O, Cl.

Les figures (3.5.c et 3.5.d) présentent les micrographies champ clair du produit lavé. Il apparaît que le lavage à l'éthanol puis à l'eau provoque une forte agglomération ainsi que la coalescence des particules d'étain. En effet, on peut observer des amas de l'ordre de 200nm composés de plusieurs dizaines de particules, plus ou moins agrégées entre elles, et de tailles allant de 10 à 50 nm. Ces amas sont localisés plutôt vers les bords du graphite. Plus on s'éloigne des bords du graphite et plus la densité de population des particules d'étain est faible voire quasi nulle à certains endroits. On observe alors des amas plus petits (une centaine de nm), des particules isolées ayant une taille allant de 5 à 10 nm pour certaines et jusqu'à une cinquantaine voire une centaine de nanomètres pour les plus grosses. Le cliché de diffraction électronique associé (figure 3.5.e) montre des anneaux intenses et ponctués mettant en évidence le caractère polycristallin des particules. En effet, il est possible d'identifier les réflexions (200) (101) (220) (321) (312) et (521) correspondant à la structure quadratique de

l'étain bêta ; ce résultat est en accord avec nos études par diffraction des rayons X et spectroscopie Mössbauer. La figure (3.5.f) présente un des spectres EDX d'une particule d'étain ; le pourcentage massique en oxygène associé à l'étain varie de 0 à 1% (soit 0 à 7% atomique) suivant la particule.

Les cartographies X du produit lavé (figure 3.6 et 3.7) montrent la répartition des éléments constituant notre échantillon (C, Na, Cl, O et Sn). On remarque, que les éléments O, Cl et Na associés à la matrice organique, sont distribués de façon assez homogène sur la surface de l'échantillon. Ils semblent néanmoins être plus concentrés sur les endroits où il y a présence de l'étain. Les scans lines associés confirment cette observation. En effet, on peut voir que les pics de l'intensité relative du nombre de coups par seconde enregistrés en fonction de la distance pour les éléments Na, Cl et O coïncident avec ceux enregistrés pour l'étain. On peut noter également, que le nombre de coups enregistrés par seconde est de 10 à 20 fois moins important pour les éléments Na, Cl et O que ceux enregistrés pour l'étain. Autrement dit, il semble que les agrégats d'étain soient recouverts de 5 à 10% de matrice organique le reste de matrice organique recouvrant le graphite UF4.

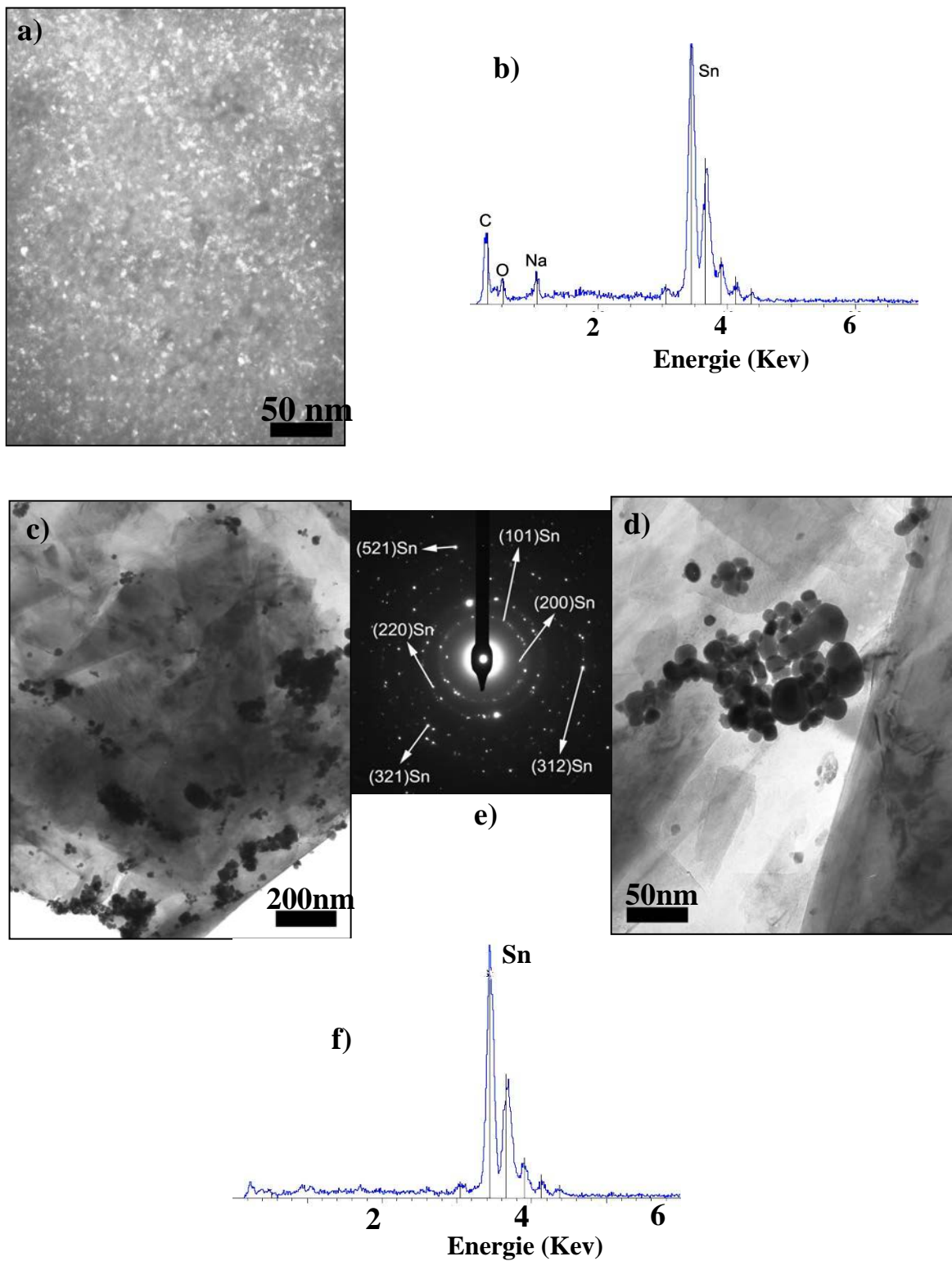


Figure 3.5 : (a) micrographie champ sombre, (b) spectre EDX associé du produit non lavé (c,d) micrographie champ clair, (e) cliché de diffraction électronique et (f) spectre EDX associé du produit lavé

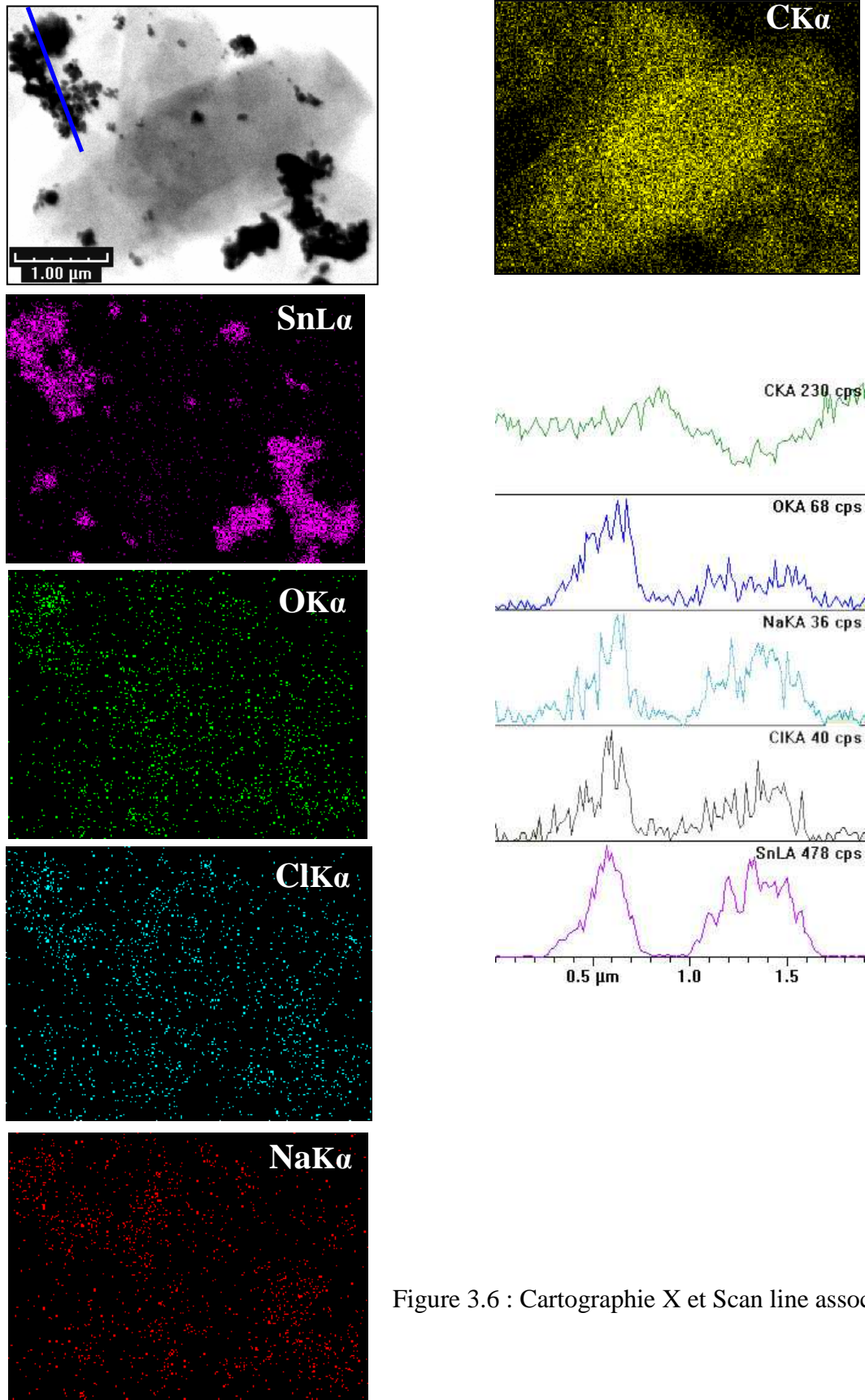


Figure 3.6 : Cartographie X et Scan line associé du produit lavé

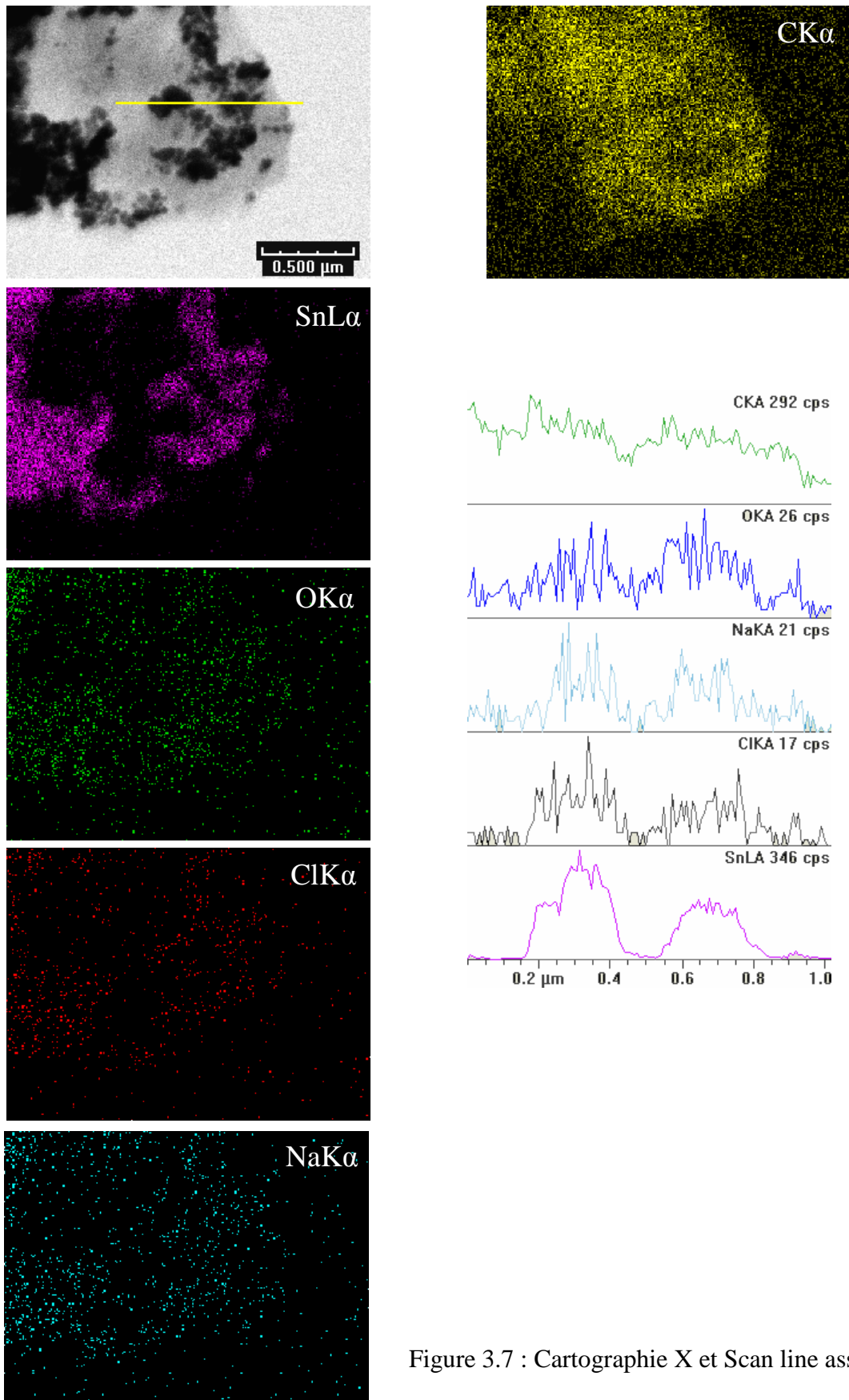


Figure 3.7 : Cartographie X et Scan line associé du produit lavé

Caractérisation par microscopie électronique à balayage

Les clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (figure 3.8) mettent en évidence l'aspect tridimensionnel des particules d'étain qui permet de se faire une meilleure idée sur leurs morphologies et sur la façon dont elles sont distribuées à la surface du graphite.

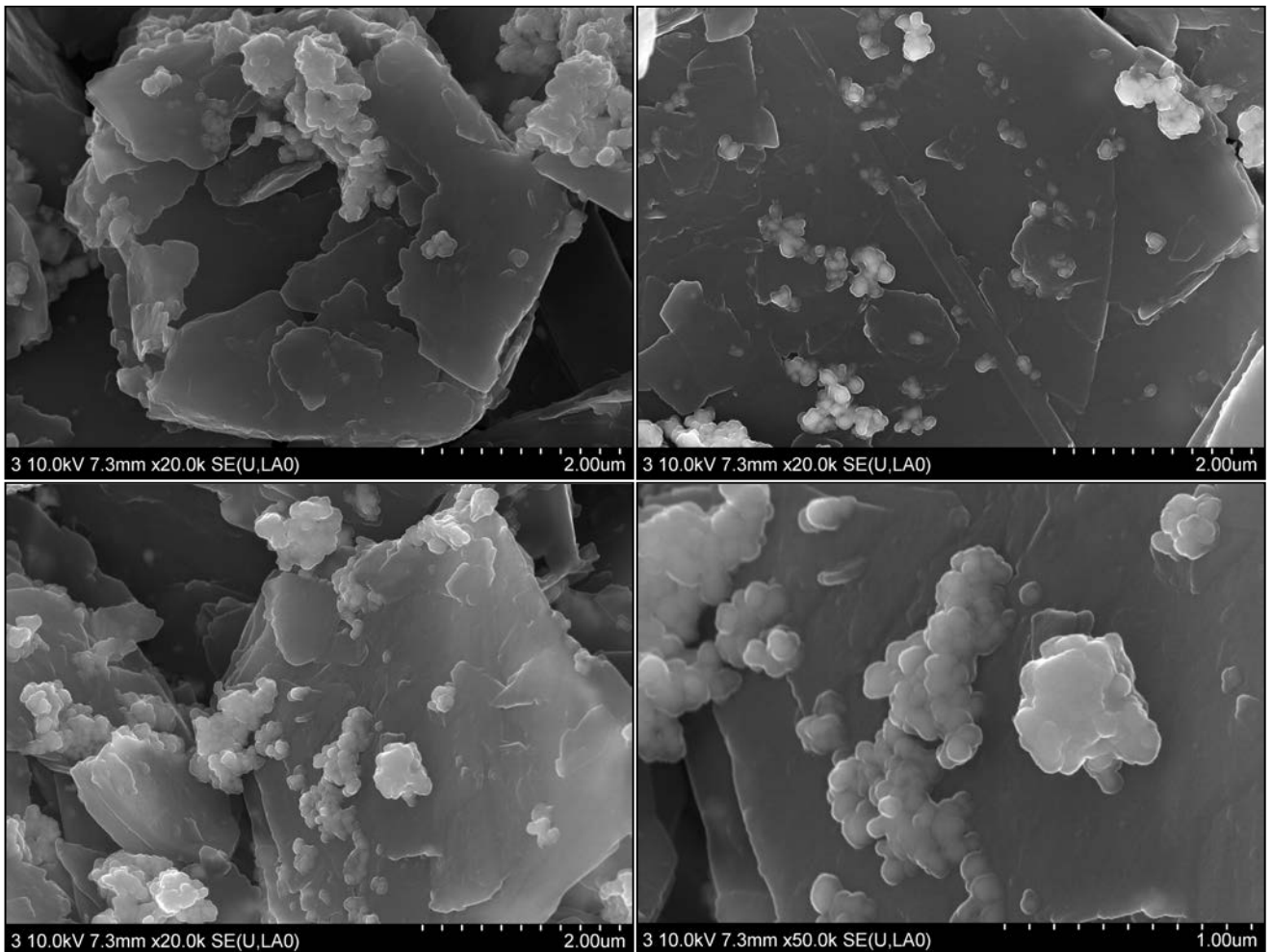


Figure 3.8 : clichés obtenus par microscopie électronique à balayage sur le produit lavé

On peut voir des agrégats, (plusieurs centaines de nanomètres pour les plus gros) constitués de particules plus ou moins coalescées entre elles. On peut noter également que la répartition de l'étain sur le graphite semble plus homogène que ce que nous avons pu observer sur les clichés en microscopie électronique à transmission, et que les gros agrégats se retrouvent un peu partout à la surface du graphite et pas uniquement sur ses bords. Quant aux plus petites

particules d'étain, il n'est pas possible de les observer à l'échelle où ont été prises les micrographies. Même si la résolution du MEB est de 1 nm à 15 KV, sur certains échantillons et notamment avec celui-ci, nous avons des difficultés à augmenter le grandissement car nous devons faire face à des phénomènes de pertes de charges liées à une mauvaise conduction de surface de notre composite entraînant la baisse d'émission des électrons et donc du signal. Nous obtenions alors une image trop floue pour être exploitable.

Etudes électrochimiques

La figure 3.9 présente les cycles galvanostatiques de charge et décharge obtenus avec un courant spécifique de 10 $\mu\text{A}/\text{mg}$ (correspondant à un régime de C/60) entre 0 et 2 V d'une électrode composite contenant le matériau lavé et 5% de PVDF dans l'électrolyte LiClO_4/EC . La figure 3.10 montre l'évolution des capacités réversibles et irréversibles en fonction du nombre de cycles.

Lors de la première réduction, la capacité totale de 1145 mAh/g. 700 mAh/g sont dus à des pertes irréversibles liées d'une part à la réduction des espèces oxydées de l'étain et d'autre part à la formation de la couche de passivation SEI (Solid Electrolyte Interphase) sur la surface du graphite et des particules d'étain. Dans la littérature, les oxydes d'étain SnO et SnO_2 sont réduits à 1.8V et 1.5V vs Li^+/Li respectivement. On observe sur le premier cycle un début de réduction vers 1.8V qui se poursuit jusqu'à 0.8V et qui s'étend sur un domaine de capacité relativement grand (environ 220 mAh/g). La réduction des espèces d'étain oxydées (SnIV, SnII) présentes dans notre composite et dont les proportions relatives sont données par la spectroscopie Mössbauer (4 et 2% respectivement) peut ainsi être estimée à environ 10 mAh/g. Ce qui est très peu par rapport aux 220 mAh/g consommés. Des réactions secondaires avec les produits composant la matrice organique peuvent être envisagées sachant que dans le composite il en reste 7.53% en masse d'après l'analyse élémentaire. Ensuite autour de 0.8-0.6V vs Li^+/Li , il y a formation de la couche de passivation. Il s'agit de la réduction d'espèces électrolytiques (sel, solvant et impuretés) qui génèrent différentes espèces solubles et insolubles. Les produits insolubles précipitent à la surface du graphite et de l'étain formant un film imperméable aux molécules de solvant mais permettant la diffusion des cations Li^+ . La capacité irréversible liée au graphite lors de la formation de cette couche de passivation peut être estimée à environ 100 mAh/g (graphite UF4). Il reste alors environ 380 mAh/g (700-(220+100)) pour former la SEI sur l'étain, d'autant plus importante que les particules d'étain

sont petites. La capacité irréversible décroît très rapidement ; elle n'est plus que de 30mAh/g au second cycle et devient quasi nulle à partir du troisième cycle. Entre 0.8V et 0.3V le lithium s'insère d'abord dans l'étain par phases successives d'alliages de plus en plus riche en lithium : Li_2Sn_5 (0,76 V), LiSn (0,66 V), Li_7Sn_3 (0,53 V), Li_5Sn_2 et $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ (0,485 V) et finalement $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ (0,38 V). La figure 3.11 montre le diagramme de phase du système Li-Sn. On peut voir sur les courbes de cyclages et plus particulièrement lors de l'oxydation, des paliers qui correspondent à la désinsertion du lithium des différents alliages Li/Sn et qui montrent la cristallinité de ces phases. Puis vers 0,2V jusqu'à 0.005V, les ions lithium s'insèrent dans la structure graphitique par stades successifs et aboutir au stade I pour LiC_6 . Il est possible dans la gamme 0.3-0.2V d'avoir un chevauchement entre la fin de l'insertion du lithium dans l'étain et le début de l'insertion du lithium dans le graphite. Lors de l'oxydation, le processus inverse se produit. Il y a désinsertion du lithium d'abord de la structure graphitique, puis de l'étain. Généralement, on observe une bonne réversibilité de l'intercalation/désintercalation de la structure graphitique, justifiant une très faible hystérèse entre les deux courbes de charge et de décharge et une hystérèse plus importante dans le cas de l'étain.

Au premier cycle, la capacité réversible de 455 mAh/g se divise en 285 mAh/g liés à la part du graphite et 170 mAh/g liés à celle de l'étain. Au deuxième cycle, la capacité réversible augmente sensiblement pour atteindre 478 mAh/g (321 mAh/g pour le graphite et 157 mAh/g pour l'étain). Cette capacité réversible reste stable jusqu'au vingtième cycle. Entre ces deux premiers cycles la capacité réversible liée au graphite augmente de 12% passant de 285mAh/g à 321mAh/g. Il se peut que lors de la synthèse, le graphite subisse un petit désordre structural qui l'empêche de cycliser à 100% au premier cycle. Dans le même temps la part de capacité réversible liée à l'étain diminue de 8% passant de 170 mAh/g à 157 mAh/g. Cette baisse est peut être due à la perte de contact électrique des particules d'étain (0) issues de la réduction des espèces oxydées de l'étain lors du premier cycle ; en effet, elles sont entourées de Li_2O sous-produit de la réduction, et qui est un mauvais conducteur électronique. L'autre hypothèse est la diminution de capacité due à des particules ou des agrégats trop gros qui se comportent comme l'étain massif, subissant au cours de la formation des alliages Li/Sn, des variations volumiques importantes qui génèrent des fissures et la pulvérisation du métal conduisant à une perte de contact électrique.

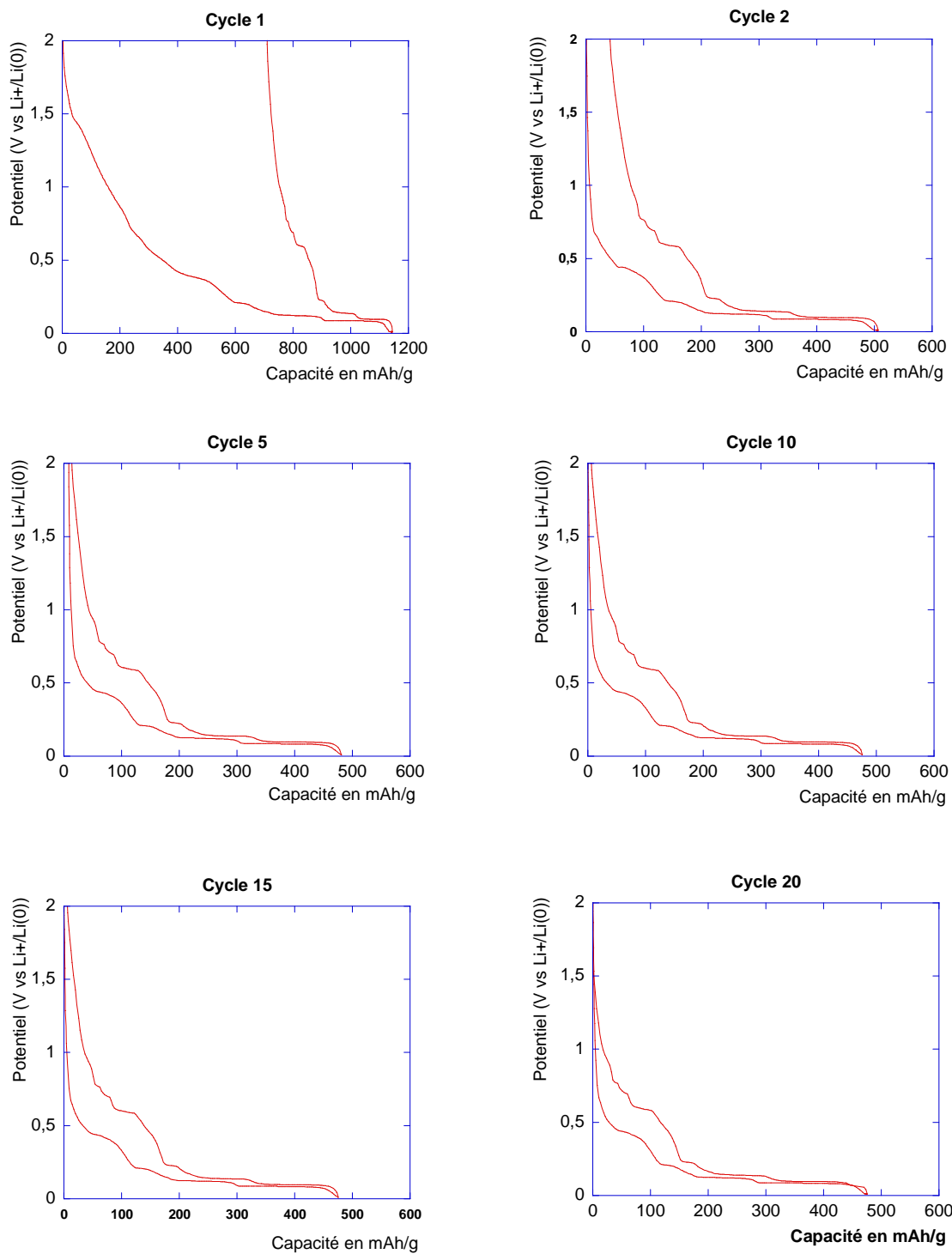


Figure 3.9 : Cycles galvanostatiques de charge/décharge du produit lavé sous un courant de $10\mu\text{A}/\text{mg}$

Remarque : La lecture sur les courbes des valeurs de capacités expérimentales liées au graphite et à l'étain suppose qu'il n'y a pas de recouvrement entre la fin et le commencement de l'insertion du lithium dans l'étain et le graphite. Bien entendu, en réalité il existe une petite zone de potentiel où les deux processus ont lieu simultanément. Donc les valeurs indiquées ci-dessus pour la part de capacité réversible liée à l'étain et au graphite sont de façon très légèrement sous-estimées pour l'étain et au contraire surestimées pour le graphite.

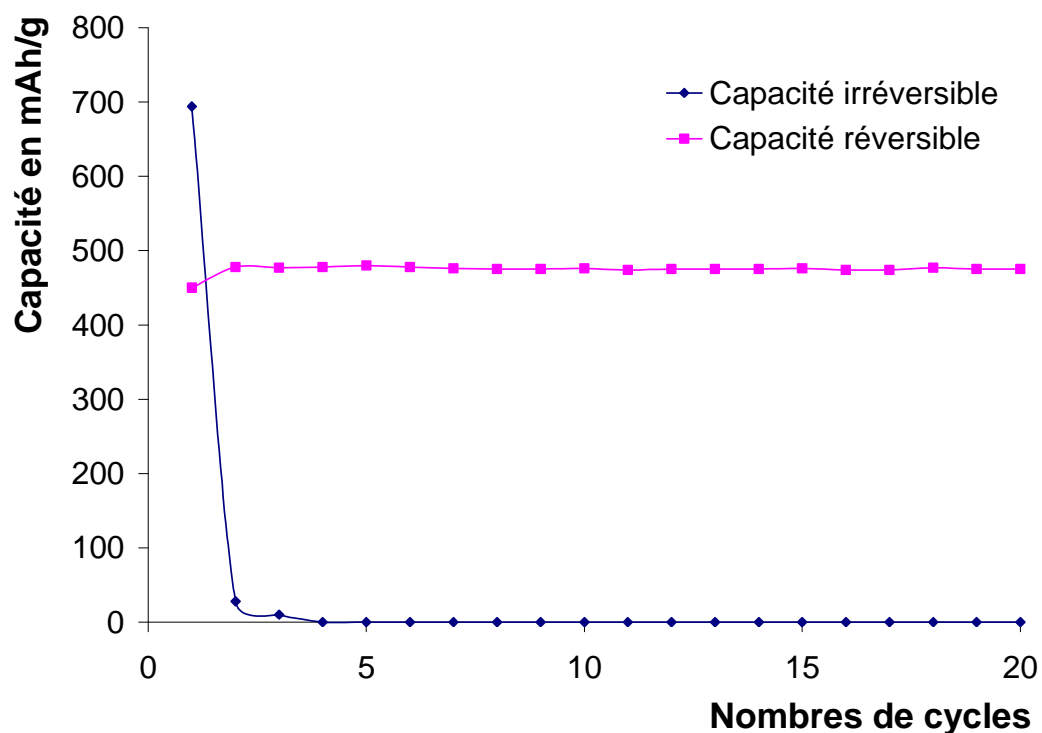


Figure 3.10 : Evolution des capacités réversibles et irréversibles en fonction du nombre de cycles

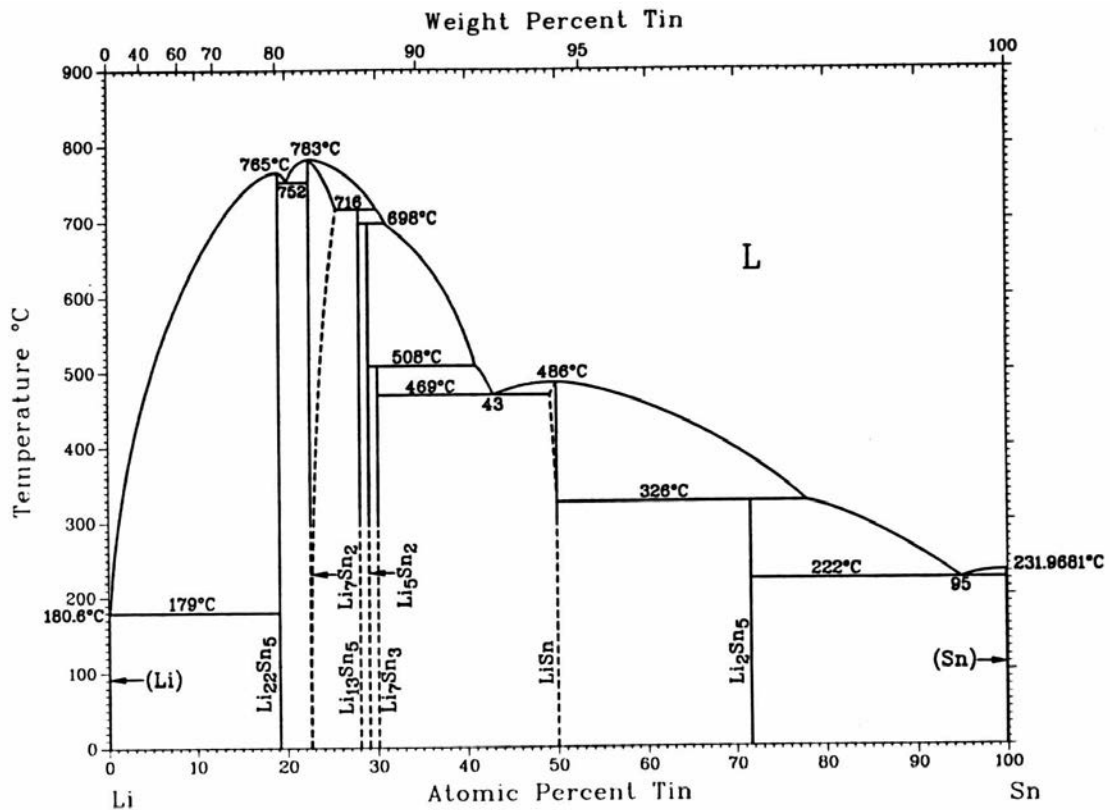


Figure 3.11 : Diagramme de phase Li-Sn

On peut donner un encadrement de la valeur expérimentale de la capacité réversible de notre composite en tenant compte de l'erreur sur la masse lorsque nous préparons l'électrode de travail. On pèse une première fois l'électrode en cuivre, puis une seconde fois après avoir effectué le dépôt du matériau à étudier, la masse du dépôt étant la différence entre ces deux masses. On estime à 0.1mg l'erreur à chaque pesée (précision de la balance). Notre dépôt aura alors une masse de $x \text{ mg} \pm 0.2 \text{ mg}$. Dans notre cas, le dépôt pèse $4.0 \text{ mg} \pm 0.2 \text{ mg}$ soit une erreur qui peut atteindre 5% en masse. La capacité massique réelle de notre composite se situe alors entre 454 et 502 mAh/g.

$$454 \text{ mAh/g} \leq \text{Capacité massique expérimentale} \leq 502 \text{ mAh/g}$$

Une capacité réversible théorique peut être calculée à partir des données obtenues par analyse élémentaire. On détermine alors une valeur de 453 mAh/g dont 279 mAh/g liés à la part du graphite UF4 et 175 mAh/g liés à celle de l'étain. Le tableau figure 3.12 récapitule les valeurs de capacités réversibles théoriques et expérimentales pour le premier et le vingtième cycle.

	Capacité théorique			Capacité expérimentale		
	totale	graphite	étain	totale	graphite	étain
Cycle 1	453	279	175	455	285	170
Cycle 20	453	279	175	478	321	157

Figure 3.12 : Tableau récapitulatif des capacités réversibles théoriques et expérimentales

Les valeurs théoriques de la capacité massique sont en accord avec celles obtenues expérimentalement. On montre ainsi que la quasi totalité de la masse active cycle réversiblement sur vingt cycles.

Conclusion

La réduction de SnCl_2 par le complexe activé NaH/t-BuONa en présence de graphite UF4 a été effective, comme on a pu le voir par la diffraction des rayons X et par la spectroscopie Mössbauer. On a pu constater que le lavage à l'éthanol puis à l'eau permettait d'éliminer NaH , NaCl et la grande majorité des produits de la matrice organique. L'analyse élémentaire a permis de montrer qu'une fraction très importante d'étain (71% atomique) était également éliminée au cours des étapes de lavage, et l'observation par microscopie électronique a révélé une agrégation et une coalescence plus ou moins forte des particules d'étain (majoritairement sous forme β) encore présente. Malgré tout, son comportement en tant que matériau d'anode, s'est avéré très intéressant puisqu'une capacité réversible élevée et stable sur vingt cycles a pu être observée ($454 \text{ mAh/g} \leq C_{\text{réversible expérimentale}} \leq 502 \text{ mAh/g}$).

Fort de ces résultats, nous avons décidé d'augmenter la proportion de SnCl_2 à réduire tout en conservant la même quantité de graphite UF4.

I.1.2. C/SnCl₂ = 5**Bilan**

	SnCl₂	NaH	t-BuOH	Graphite UF4
Masse molaire en g.mol⁻¹	189.6	24	74	12
Masse en grammes	4.55	2.32	3.55	1.44
Nombre de mmoles	24	97	48	120

L'analyse par diffraction des rayons X (figure 3.13) des produits issus de la réaction est similaire à celui du produit de référence. Le lavage permet d'éliminer NaH, NaCl ainsi qu'une grande partie de la matrice organique. On peut noter, sur le produit lavé, une augmentation de l'intensité relative des pics de réflexions de l'étain β par rapport à ceux du graphite UF4. Ceci semble indiquer un enrichissement en étain β dans notre composite par rapport à l'échantillon de référence.

L'analyse élémentaire du produit lavé (figure 3.14) confirme cet enrichissement en étain, puisque notre composite contient 34.4% d'étain en masse ce qui nous conduit à un rapport atomique C/Sn égal à 16 correspondant à une perte d'étain de 69% atomique, équivalent en proportion à ce que nous avons pu constater avec l'échantillon de référence (71%). Pour terminer, 9.22% en masse de matière inactive électrochimiquement (Na, Cl, O et H), attribuée au mélange de produits constituant la matrice organique, est toujours présente au sein de notre matériau lavé.

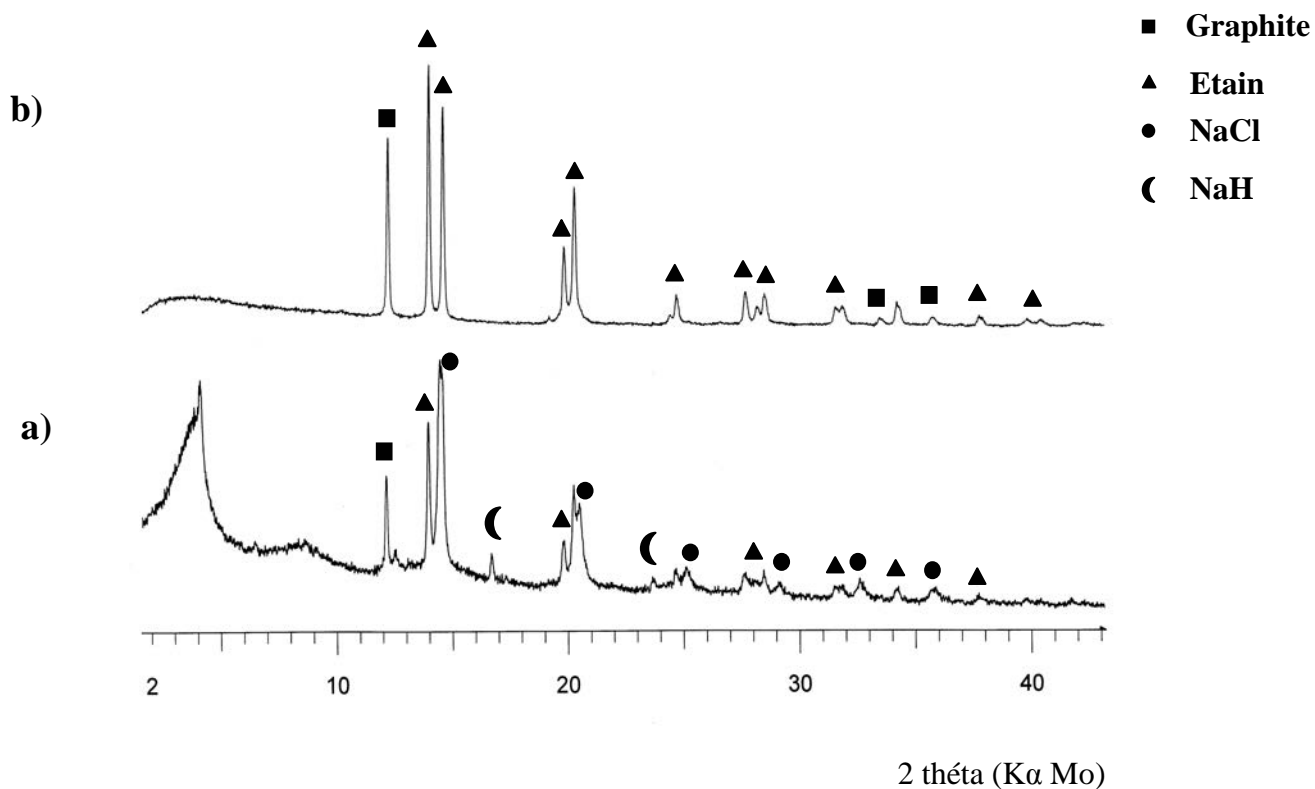
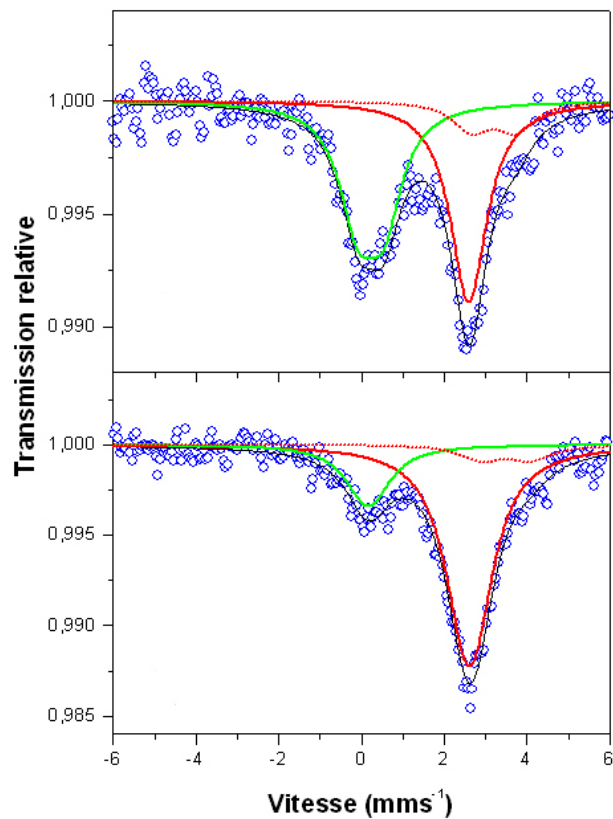


Figure 3.13 : Diffractogrammes du composé obtenu par réduction de SnCl_2 par NaH/t-BuONa pour une composition atomique théorique $\text{C/SnCl}_2=5$ (a) non lavé, (b) lavé

Produit lavé EtOH-H ₂ O	Pourcentage massique	Pourcentage atomique
C	56.38 (59.11/53.65)	75.47
Sn	34.4	4.66
Na	0.4	0.28
Cl	0.2	0.09
H	0.72 (0.88/0.56)	11.57
O	7.9	7.93

Figure 3.14 : Tableau des pourcentages massique et atomique des éléments

La spectroscopie Mössbauer (figure 3.15) nous montre que l'étain se présente sous trois variétés différentes, les mêmes que précédemment et dans des proportions similaires ; de l'étain β ($\delta = 2,50$ mm/s ; $\Delta = 0$ mm/s) sous formes de particules isolées qui après lavage ($\delta = 2,52$ mm/s ; $\Delta = 0.3$ mm/s) voit son environnement immédiat changé du à l'élimination de la matrice organique qui l'entourait, un oxychlorure d'étain ($\delta = 3,50$ mm/s ; $\Delta = 1.2$ mm/s), une espèce Sn^{IV} ($\delta = 0,10$ mm/s ; $\Delta = 0.2$ mm/s). L'éclatement quadrupolaire de cette espèce au degré d'oxydation +4 est différent de l'échantillon précédent et montre que c'est une espèce qui correspond à un environnement hétérogène de l'étain dans le solide ou à une espèce accrochée avec une liaison forte avec le support. Après lavage, l'étain restant dans le matériau est à 90% sous forme d'étain β .



	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Contribution (%)
Produit lavé	2.52 (9)	0.3 (2)	1.2 (2)	90
	0.1 (2)	0.2 (3)	1.2 (2)	7
	3.5 (4)	1.2 (6)	1.2 (2)	3
Produit non lavé	2.50 (9)	0	1.1 (2)	86
	0.1 (2)	0.6 (3)	1.1 (2)	10
	3.1 (4)	1.1 (6)	1.1 (2)	4

Figure 3.15 : Spectres et tableau récapitulatif des paramètres Mössbauer

La micrographie en champ sombre du produit non lavé (figure 3.16.a) observé au microscope électronique à transmission montre tout d'abord des particules de 5 à 10 nm et une zone où l'étain semble s'être déjà agrégé. A noter que nous pouvons observer ces particules sans avoir besoin de les faire coalescer sous l'effet de la chaleur du faisceau électronique, comme dans le cas précédent. L'augmentation de la concentration de SnCl₂ que l'on verse en une seule fois dans le réacteur lors de la synthèse peut favoriser l'agrégation car on produit brutalement de nombreuses particules d'étain proches les unes des autres. Ajouter SnCl₂ en plusieurs étapes pourrait peut être éviter cette agrégation. Les micrographies observées en champ clair du produit lavé (figure 3.16.c et 3.16.d) montrent une agrégation des particules d'étain réparties de façon homogène sur l'ensemble de la surface du graphite. Le cliché de diffraction électronique associé (figure 3.16.e) montre des anneaux intenses et ponctués mettant en évidence le caractère polycristallin des particules correspondant à la structure quadratique de l'étain bêta.

La cartographie X (figure 3.17) précise la répartition des éléments Na, Cl, O, et Sn dans un agrégat. Comme précédemment mais de façon plus claire, la matrice organique résiduelle semble recouvrir préférentiellement les particules d'étain. En effet, si on regarde seulement la répartition de Na, Cl et O on peut redessiner aisément la forme de l'agrégat d'étain.

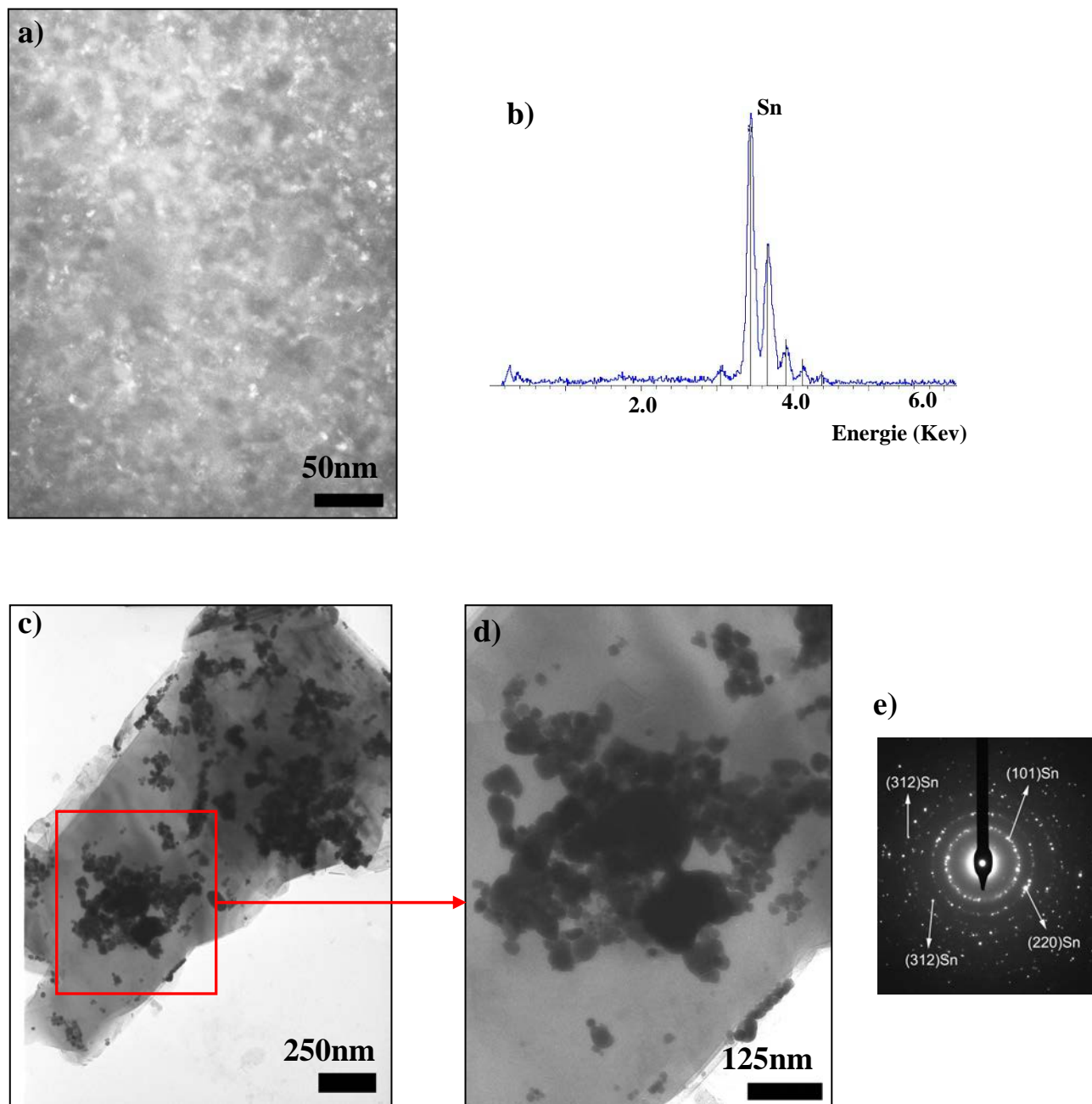


Figure 3.16 : (a) micrographie champ sombre, (b) spectre EDX associé du produit non lavé ,(c,d) micrographie champ clair, (e) cliché de diffraction électronique associé du produit lavé.

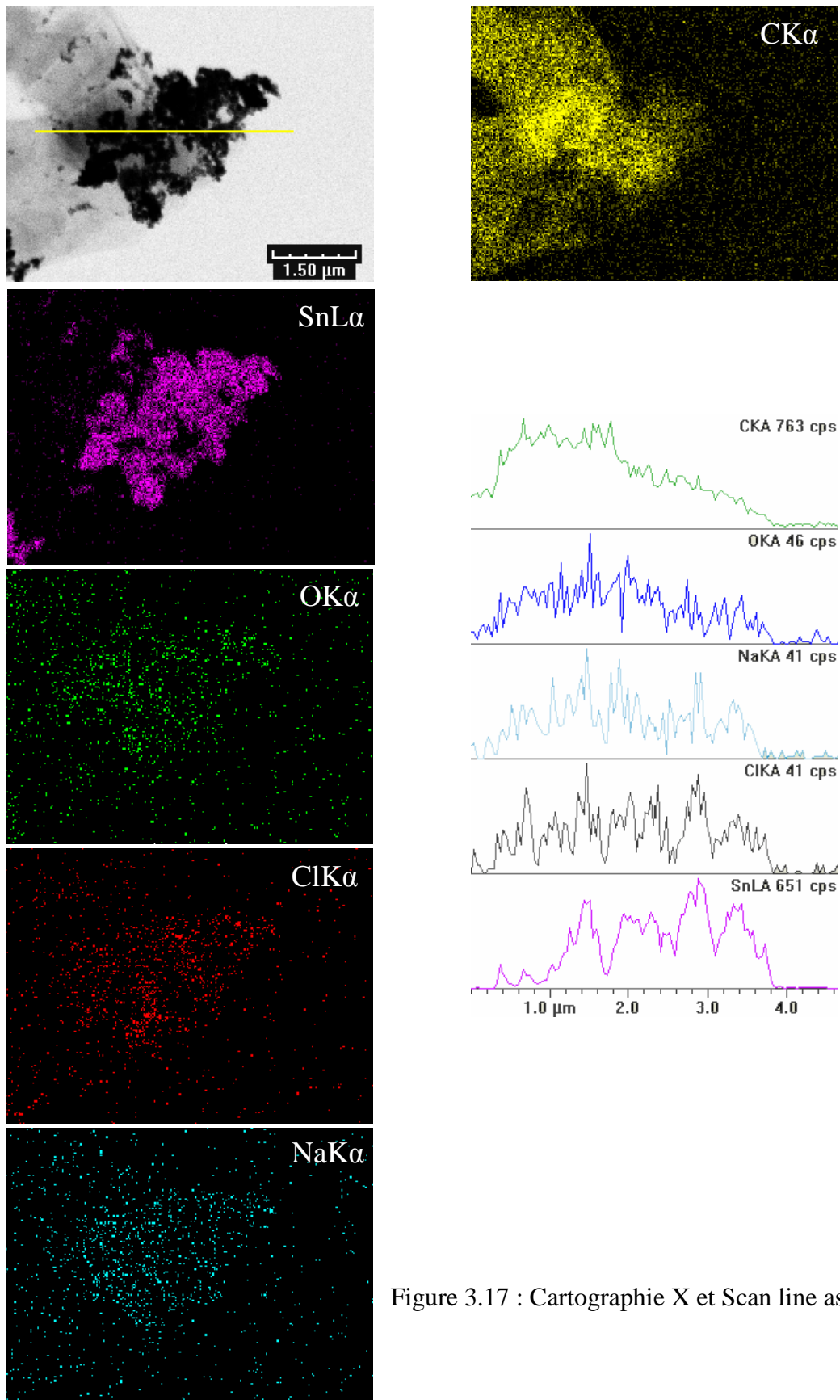


Figure 3.17 : Cartographie X et Scan line associé du produit lavé

L'observation au microscope électronique à balayage (figure 3.18) indique que l'étain forme des agrégats dont la taille peut, pour certains, atteindre plusieurs micromètres. Ces agrégats sont répartis de façon très inhomogène sur la surface du graphite en contradiction avec l'observation par microscopie électronique à transmission. En effet, on peut observer sur les micrographies des zones surpeuplées d'étain, et d'autres où le graphite est quasi vierge. Les particules d'étain qui forment ces agrégats ont une taille moyenne de 50 nm, ce qui est un point commun avec la taille de particules d'étain observées sur l'échantillon de référence.

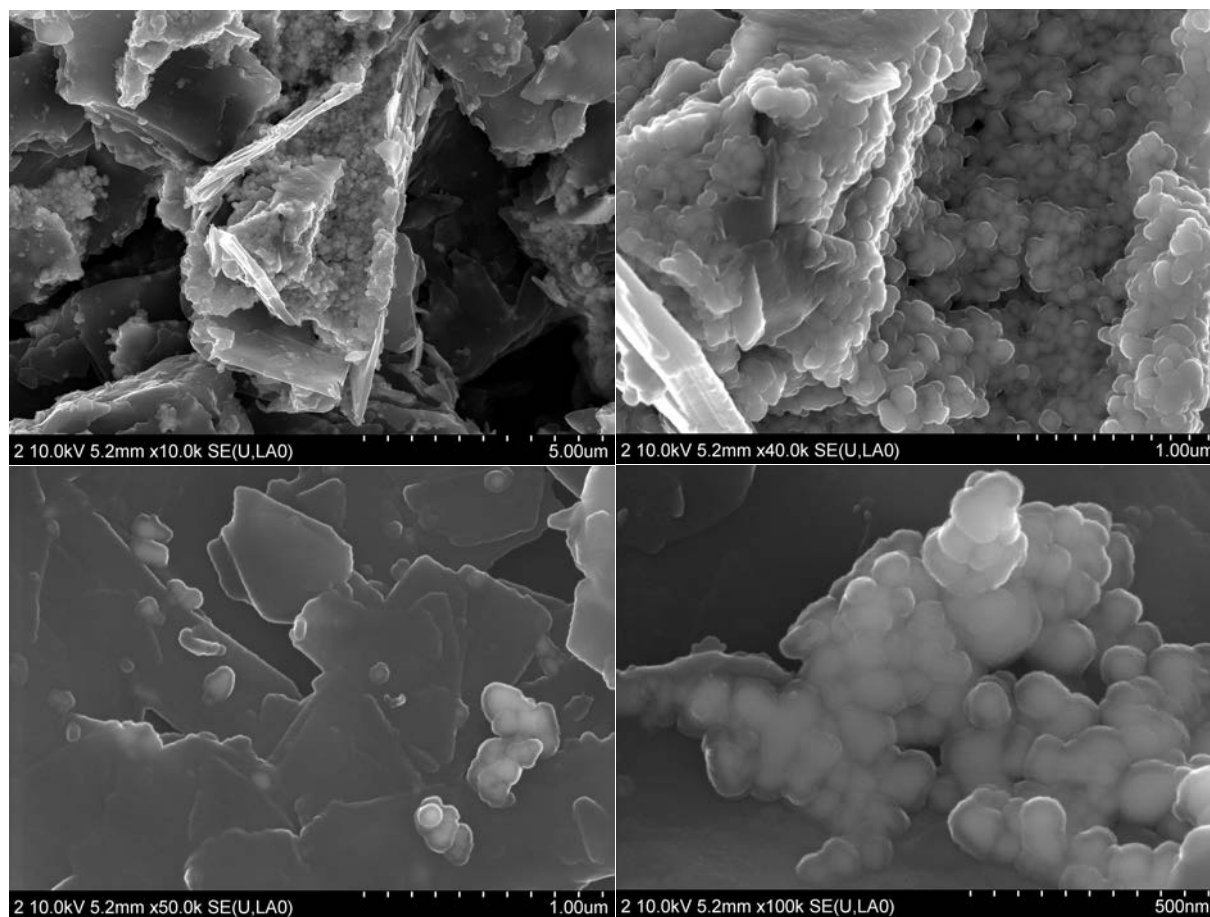


Figure 3.18 : clichés obtenus par microscopie électronique à balayage sur le produit lavé

La figure 3.19 présente les cycles galvanostatiques de charge et décharge obtenus avec un courant spécifique de 10 $\mu\text{A}/\text{mg}$ (correspondant à un régime de C/60) entre 0 et 2 V d'une électrode composite contenant le matériau lavé et 5% de PVDF dans l'électrolyte LiClO_4/EC .

A la première réduction correspond une capacité de 970 mAh/g dont 520 sont dus à des pertes irréversibles. On estime à 30 mAh/g la capacité irréversible due à la réduction des espèces oxydées de l'étain dont les proportions sont données par la spectroscopie Mössbauer. Cette capacité irréversible est sensiblement plus faible que pour l'échantillon de référence, probablement en relation avec la taille plus importante des agrégats. Elle décroît au fur et à mesure du cyclage, avec notamment une diminution conséquente entre le premier et le second cycle (100mAh/g). Elle perdure néanmoins à tous les cycles autour de 20-30 mAh/g. La capacité réversible est de 450 mAh/g au premier cycle dont 243 mAh/g liés à la part du graphite et 207 mAh/g liés à celle de l'étain. Elle diminue légèrement au cours du cyclage pour se stabiliser au neuvième cycle à 428 mAh/g (245 mAh/g pour le graphite et 182 mAh/g pour l'étain). L'allure des courbes montre un effet de polarisation au niveau du graphite au cours du cyclage, rendant plus difficile l'insertion et l'extraction du lithium. Cependant le graphite cycle réversiblement sur les vingt cycles ; sa capacité réversible oscille entre 235 et 245 mAh/g. La capacité réversible diminue de 12% entre le premier et le neuvième cycle avant de se stabiliser. Cette perte est probablement due aux plus gros agrégats qui se comportent alors comme l'étain massif ; les fissures et la pulvérisation du métal générées sont probablement à l'origine de la capacité irréversible résiduelle observée au cours du cyclage par reformation de la SEI sur la surface de l'étain remise à nu. On peut remarquer au fur et à mesure des cycles une diminution de l'hystérésis qui s'accompagne de l'amorphisation progressive de l'étain, qui montre que l'insertion/désinsertion du lithium se produit hors équilibre.

Comme pour l'échantillon précédent, on estime l'erreur de masse sur l'électrode à 4%, ce qui nous conduit à une capacité réversible comprise entre 411 et 445 mAh/g.

$$411 \leq \text{Capacité massique expérimentale} \leq 445$$

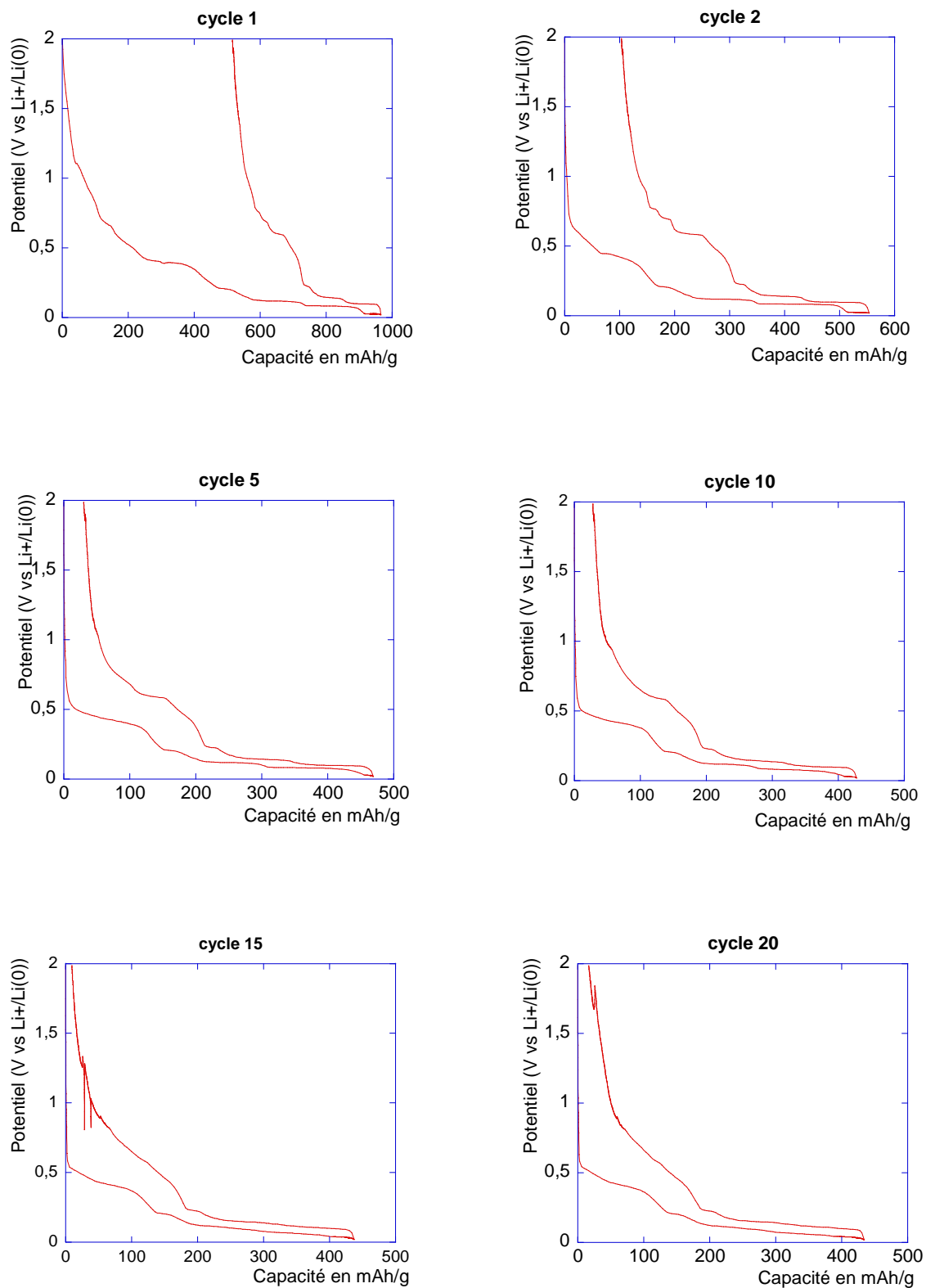


Figure 3.19 : Cycles galvanostatiques de charge/décharge du produit lavé sous un courant de $10\mu\text{A}/\text{mg}$

La figure 3.20 montre l'évolution des capacités réversibles et irréversibles en fonction du nombre de cycles.

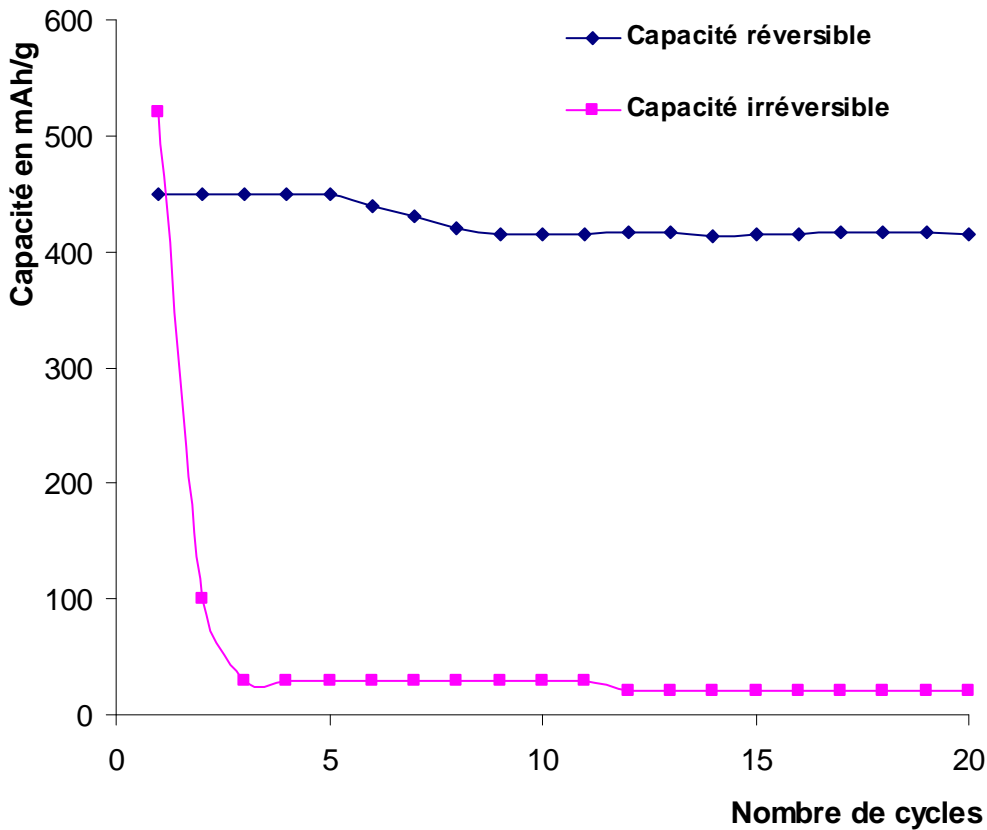


Figure 3.20 : Evolution des capacités réversibles et irréversibles en fonction du nombre de cycles

D'après l'analyse élémentaire, une capacité réversible théorique de 550 mAh/g était attendue (dont 342 mAh/g liées à l'étain et 208 mAh/g liées au graphite UF4).

Le tableau figure 3.21 récapitule les différentes capacités réversibles calculées et observées expérimentalement.

	Capacité théorique			Capacité expérimentale		
	totale	graphite	étain	totale	graphite	étain
Cycle 1	550	208	342	450	243	207
Cycle 20	550	208	342	428	245	182

Figure 3.21 : Tableau récapitulatif des capacités réversibles théoriques et expérimentales

On peut constater que la capacité réversible expérimentale liée à la part du graphite est supérieure d'environ 15% à celle calculée. La concordance n'est pas parfaite entre les valeurs théoriques et expérimentales mais on voit que la fourchette est bonne pour le graphite qui est la référence puisqu'en général il cycle très bien. Les valeurs théoriques permettent alors d'évaluer le comportement de l'étain. On remarque dès le premier cycle qu'une partie non négligeable de l'étain est isolé électriquement et ne cycle pas (environ 40%). Ensuite, on perd encore 12% de capacité réversible sur les neuf premiers cycles, probablement due aux plus gros agrégats qui cyclent comme l'étain massif. Au final, après une dizaine de cycles, c'est près de la moitié de l'étain présent dans le composite qui se retrouve isolé de l'insertion du lithium.

Conclusion

L'augmentation de la proportion de SnCl_2 à réduire, tout en gardant la même quantité de graphite que dans l'échantillon de référence, aboutit à un composite plus riche en étain. L'analyse élémentaire a montré que le lavage à l'éthanol puis à l'eau éliminait une fraction non négligeable de l'étain dans des proportions similaires à ce que nous avons pu observer avec l'échantillon de référence (près de 70% atomique). Malgré un rapport C/Sn plus élevé que dans l'échantillon de référence, la capacité expérimentale n'a pas été améliorée. En effet, une capacité réversible stable de 428mAh/g a été observée alors qu'on pouvait s'attendre en théorie à 550 mAh/g. La capacité réversible expérimentale est de plus inférieure de 10% à celle obtenue avec l'échantillon précédent qui comportait près de 60% (atomique) d'étain en moins. L'aggrégation importante des particules d'étain observées par microscopie électronique est probablement responsable de sa mauvaise performance électrochimique. L'ajout de noir de carbone au composite pourrait peut-être améliorer la percolation entre les particules ou agrégats qui sont isolés électriquement dès le début dans le matériau et ainsi permettre à une plus grande quantité d'étain de cycliser.

On se propose de synthétiser un nouveau matériau de composition intermédiaire entre ces deux premiers échantillons.

I.1.3. $C/SnCl_2 = 8$

Bilan :

	$SnCl_2$	NaH	$t-BuOH$	Graphite UF4
Masse molaire en $g.mol^{-1}$	189.6	24	74	12
Masse en grammes	4.55	2.32	3.55	1.44
Nombre de mmoles	24	97	48	120

Le diffractogramme des rayons X présente les mêmes caractéristiques que pour les deux échantillons précédents. Le lavage à l'éthanol puis à l'eau permet d'éliminer NaH , $NaCl$ et une grande partie de la matrice organique (figure 3.22).

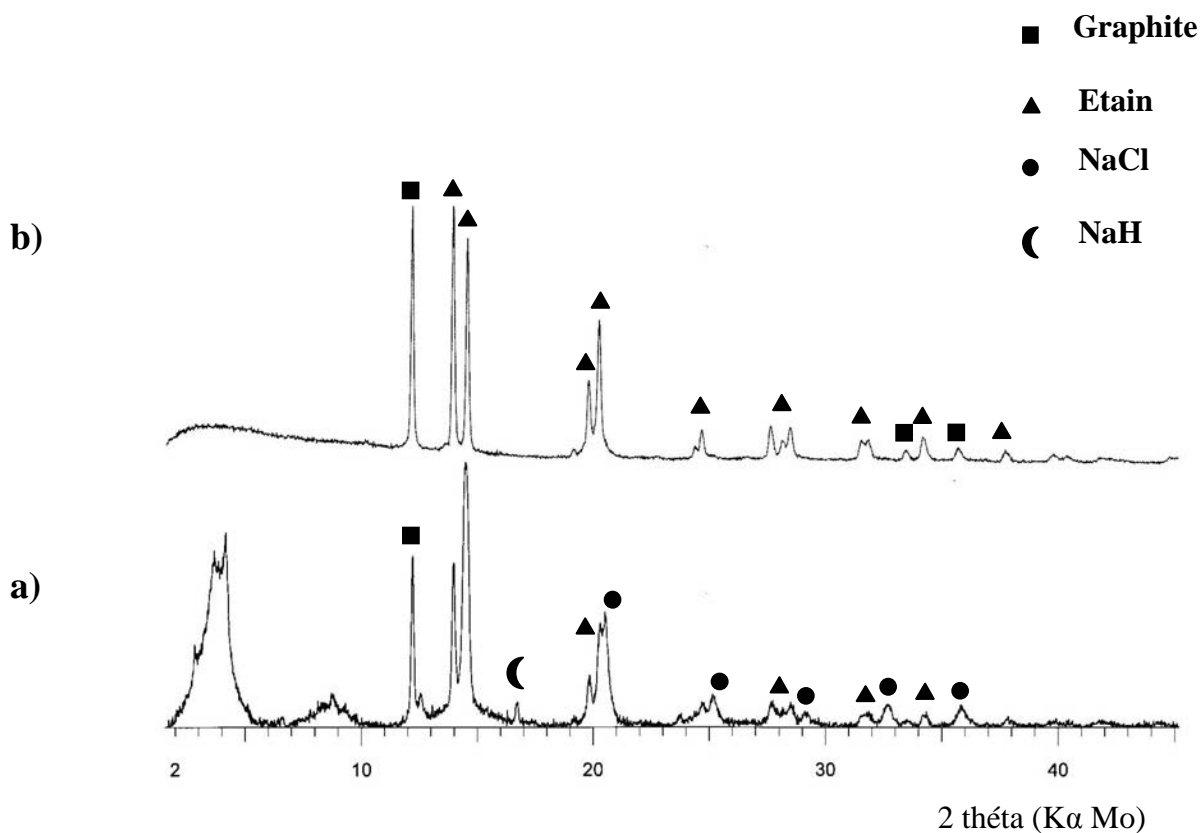


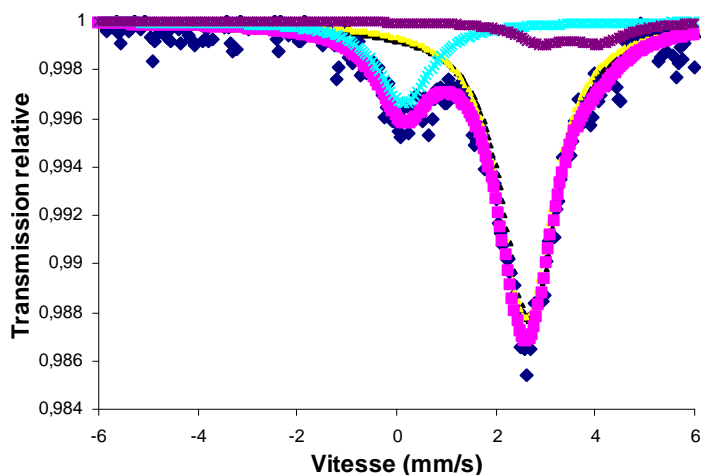
Figure 3.22 : Diffractogrammes du composé obtenu par réduction de $SnCl_2$ par $NaH/t-BuONa$ pour une composition atomique théorique $C/SnCl_2=8$ (a) non lavé, (b) lavé

Les résultats obtenus par analyse élémentaire présentés figure 3.23 montrent encore une fois que 66% atomique de l'étain disparaît après le lavage à l'éthanol puis à l'eau et qu'il reste 10,46% en masse d'éléments constituant la matrice organique. Le rapport atomique C/Sn est de 24.

Produit lavé EtOH-H ₂ O	Pourcentage massique	Pourcentage atomique
C	63.42 (64.02/62.82)	78.55
Sn	26.12	3.29
Na	1.41	0.91
Cl	1.22 (1.37/1.07)	0.51
H	0.68 (0.81/0.55)	10.10
O	7.15	6.64

Figure 3.23 : Tableau des pourcentages massique et atomique des éléments

La spectroscopie Mössbauer (figure 3.24) du produit lavé montre que nous avons deux espèces d'étain ; l'étain β ($\delta = 2,56$ mm/s ; $\Delta = 0.28$ mm/s) et SnO₂ ($\delta = 0.01$ mm/s ; $\Delta = 0$ mm/s). L'étain II se présentant sous la forme d'oxychlorures d'étain ne semble pas présent.



	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Contribution % à 298 K	Contribution Corrigée (%)
Produit lavé	2.56 (1)	0.28 (1)	0.95 (2)	71	94
	0.01 (4)	0.00	0.95 (2)	29	6

Figure 3.24 : Spectres et tableau récapitulatif des paramètres Mössbauer

L'observation au microscope électronique à transmission sur la micrographie en champ clair du produit lavé (figure 3.25) montre des agrégats de 250 nm composés de particules de 50nm dispersées de façon aléatoire et non homogène sur la surface du graphite.

Les figures 3.25.c et 3.26 présentent un spectre EDX ainsi que la cartographie X des éléments. On peut constater une fois encore sur le line scan que les particules d'étain sont probablement tapissées par une petite couche de produits provenant de la matrice organique. En effet, on peut remarquer que le profil du nombre de coups enregistrés par secondes des éléments Na, Cl et O le long de ligne de balayage coïncide exactement avec celui de l'étain.

L'observation au microscope électronique à balayage (figure 3.27) met en évidence la présence de gros agrégats de plusieurs centaines de nanomètres ainsi que d'autres de dimensions plus modestes. Si on compare ces micrographies à celles obtenues pour les deux échantillons précédents, il semble que nous soyons dans un état intermédiaire. La taille des particules qui ont commencé à coalescer dans ces agrégats est de l'ordre de 50 nm, en accord avec les observations par microscopie électronique en transmission.

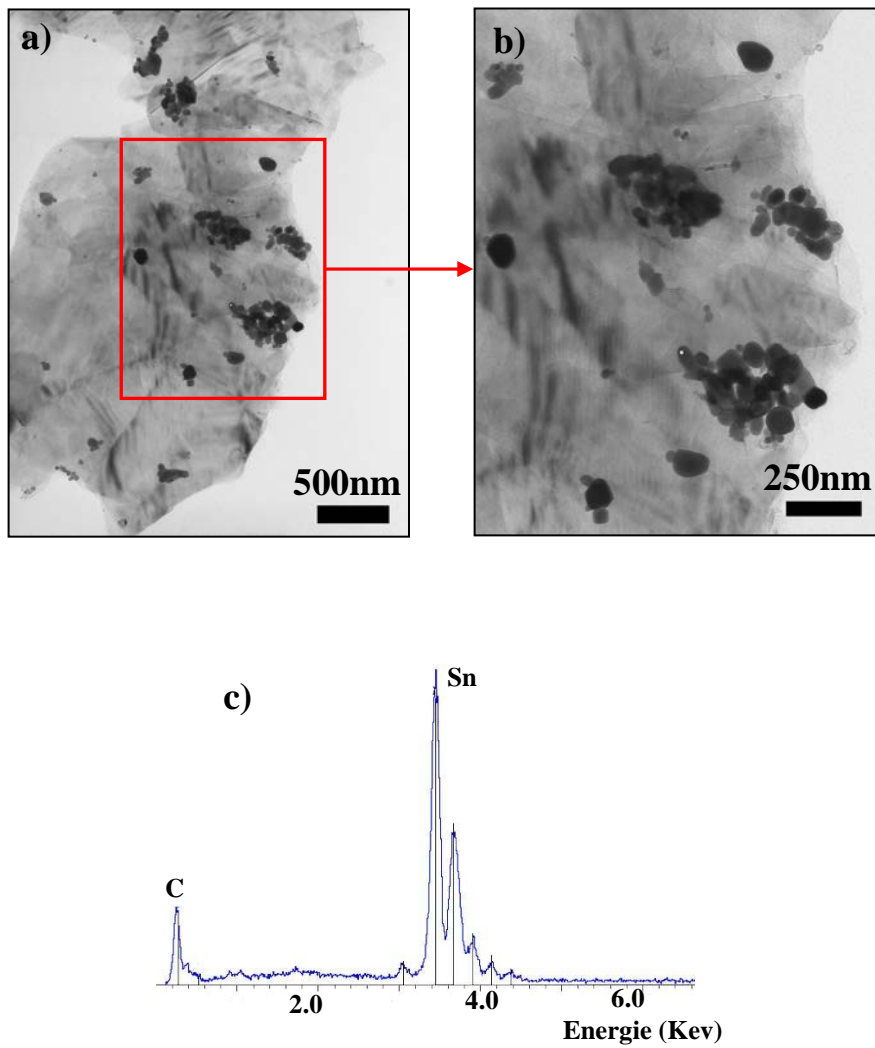


Figure 3.25 : (a, b) micrographie champ clair et (c) spectre EDX associé du produit lavé

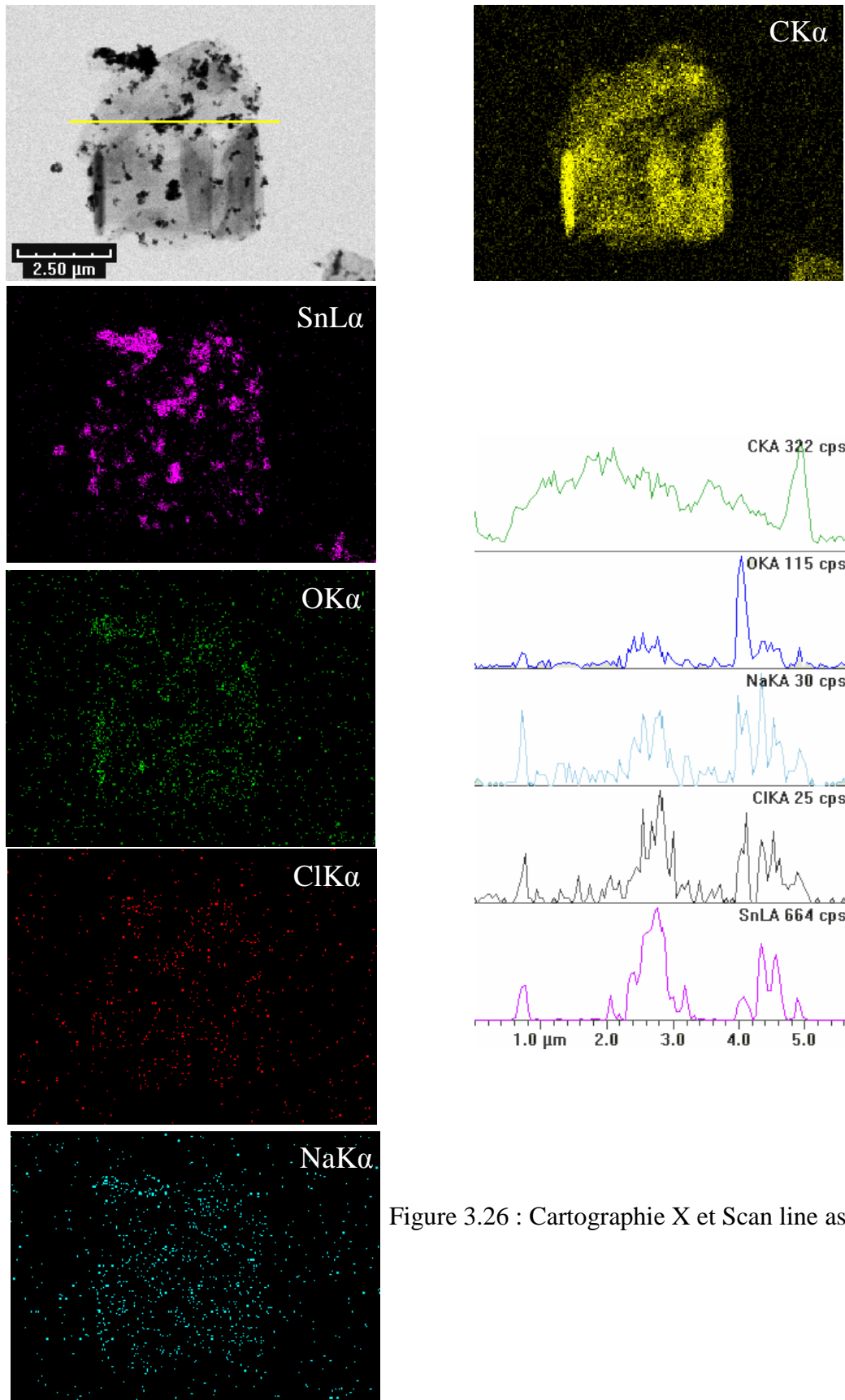


Figure 3.26 : Cartographie X et Scan line associé du produit lavé

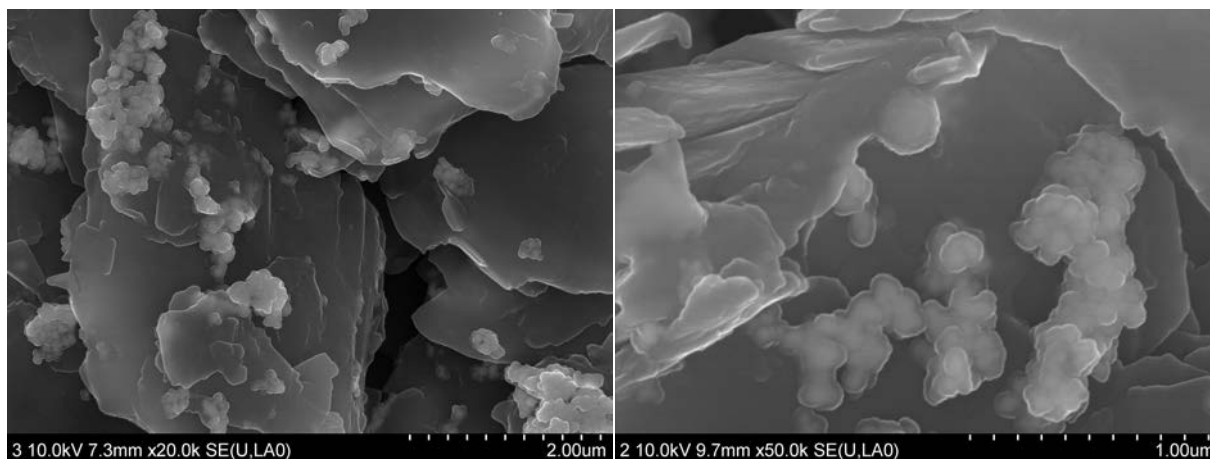


Figure 3.27 : clichés obtenus par microscopie électronique à balayage sur le produit lavé

La figure 3.28 présente les cycles galvanostatiques de charge et décharge obtenus avec un courant spécifique de $10 \mu\text{A}/\text{mg}$ entre 0 et 2 V d'une électrode composite contenant le matériau lavé et 5% de PVDF dans l'électrolyte LiClO_4/EC . La figure 3.29 montre l'évolution des capacités réversibles et irréversibles en fonction du nombre de cycles.

A la première réduction correspond une capacité de 940 mAh/g dont 510 sont dus à des pertes irréversibles. On estime à 20 mAh/g l'irréversible due à la réduction de l'espèce oxydée de l'étain dont la proportion est donnée par la spectroscopie Mössbauer. Elle décroît au fur et à mesure du cyclage, avec notamment une diminution conséquente entre le premier et le second cycle (50mAh/g) et devient nulle à partir du troisième cycle. La capacité réversible est de 430 mAh/g au premier cycle dont 228 mAh/g liés à la part du graphite et 202 mAh/g liés à celle de l'étain. Elle est stabilisée dès le deuxième cycle à 420 mAh/g (227 mAh/g pour le graphite et 193 mAh/g pour l'étain). Au vingtième cycle la capacité réversible est de 240 mAh/g pour le graphite et 180 mAh/g pour l'étain. La baisse de 11% de la capacité réversible de l'étain entre le premier et le vingtième cycle s'accompagne dans le même temps d'une amorphisation progressive et d'une diminution de l'hystérésis entre les courbes de charge/décharge. On estime l'erreur de masse sur l'électrode à 4%, ce qui nous conduit à une capacité réversible comprise entre 403 et 437 mAh/g.

$403 \leq \text{Capacité massique expérimentale} \leq 437$

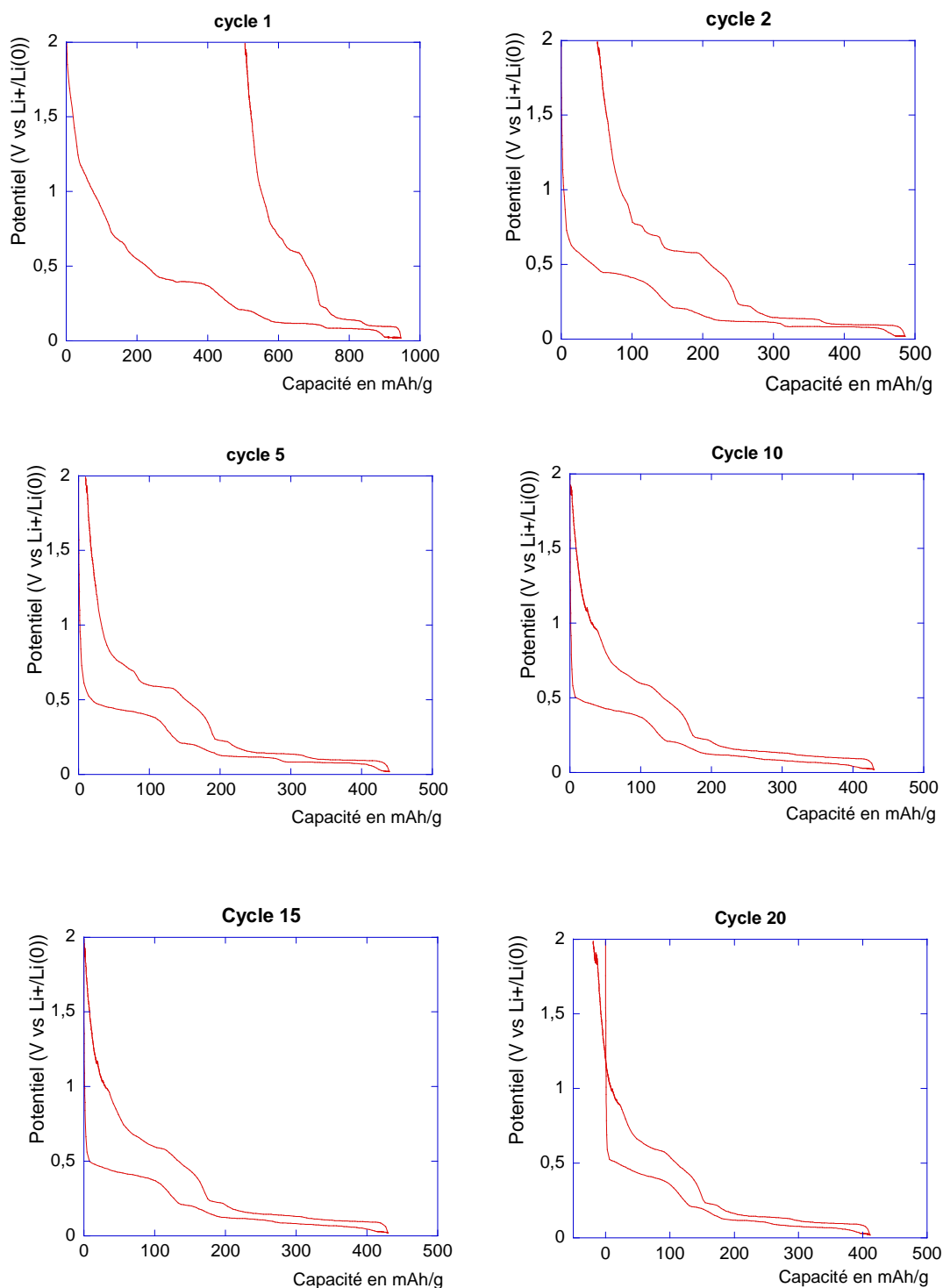


Figure 3.28 : Cycles galvanostatiques de charge/décharge du produit lavé sous un courant de $10\mu\text{A}/\text{mg}$

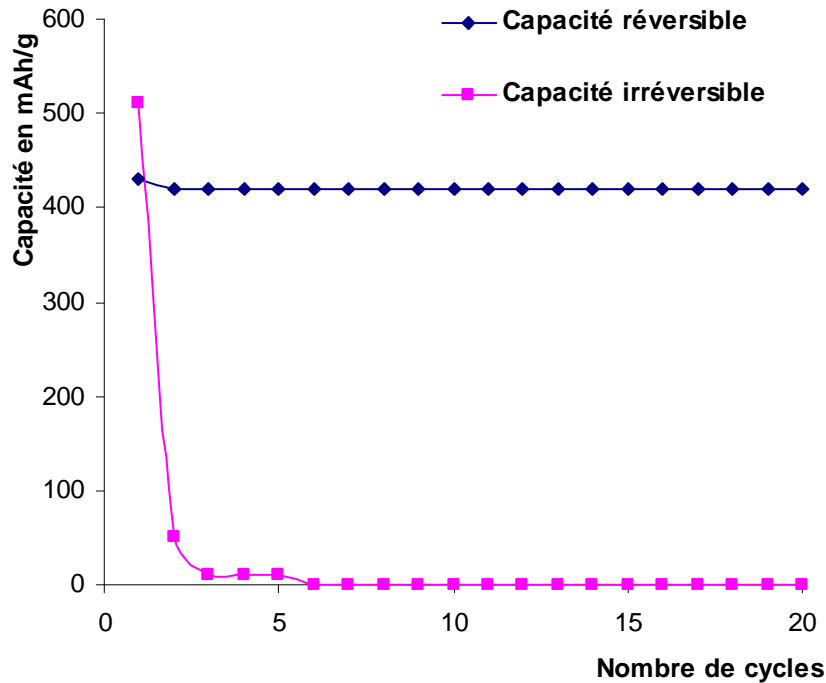


Figure 3.29 : Evolution des capacités réversibles et irréversibles en fonction du nombre de cycles

A partir des données de l'analyse élémentaire, une capacité réversible théorique de 497 mAh/g était attendue pour ce composite se divisant en 260 mAh/g pour le graphite et 237 mAh/g pour l'étain.

Le tableau figure 3.30 récapitule les différentes capacités réversibles calculées et observées expérimentalement.

	Capacité théorique			Capacité expérimentale		
	totale	graphite	étain	totale	graphite	étain
Cycle 1	497	260	237	430	228	202
Cycle 20	497	260	237	420	240	180

Figure 3.30 : Tableau récapitulatif des capacités réversibles théoriques et expérimentales

Les capacités réversibles expérimentales sont un peu inférieures à celles calculées y compris pour le graphite. On peut constater que le déficit de capacité réversible observée expérimentalement est lié à une perte (10%) d'étain actif au cours du cyclage et comme pour l'échantillon précédent, mais dans une moindre mesure, à une partie de l'étain qui serait isolé électriquement avant cyclage (environ 20%).

Conclusion

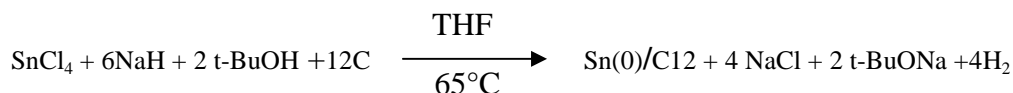
Ce matériau de composition intermédiaire, s'inscrit dans la même logique. En effet, SnCl_2 est réduit en étain β dont 66% sont éliminés lors du lavage, ce qui mène à un rapport $\text{C/Sn} = 24$. La capacité réversible, stabilisée dès le deuxième cycle à 430 mAh/g, est néanmoins plus faible de 10% comparée au matériau de référence ($\text{C/SnCl}_2 = 12$, $\text{C/Sn} = 42$) et sensiblement égale au matériau ayant pour rapport atomique $\text{C/SnCl}_2 = 5$ ($\text{C/Sn} = 16$, 428 mAh/g au vingtième cycle). Environ 20% de l'étain présent dans le matériau (40% avec $\text{C/SnCl}_2 = 5$) est isolé électriquement avant le cyclage. Il semble alors, après l'étude de ces deux derniers échantillons ($\text{C/SnCl}_2 = 5$ et 8), que l'étain supplémentaire disponible par rapport au matériau de référence ($\text{C/SnCl}_2 = 12$) soit simplement spectateur vis-à-vis de l'insertion du lithium.

I.2. réduction de SnCl₄ par le complexe activé NaH/t-BuONa

Afin d'étudier l'influence du précurseur utilisé sur la morphologie, la structure, la composition chimique et les performances électrochimiques de nos composites, on se propose de réduire SnCl₄ par le complexe activé NaH/t-BuONa en présence de graphite UF4.

Des études exploratoires effectuées au laboratoire [1] ont montré que la réduction de SnCl₄ était plus lente qu'avec SnCl₂, et qu'il était possible de contrôler la taille des particules d'étain en variant la durée de réaction. On introduira lors de la synthèse SnCl₄ et le graphite UF4 dans un rapport atomique de 1 pour 12.

I.2.1. Durée de réaction : 1H30



Bilan

	SnCl ₄	NaH	t-BuOH	Graphite UF4
Masse molaire en g.mol⁻¹	260.50	24	74	12
Masse en grammes	2.60	1.46	1.48	1.44
Nombre de mmoles	10	61	20	120

Après 1H30 de réaction, on récupère le composite sous forme de poudre.

L'analyse par diffraction des rayons X (figure 3.31) ne montre aucune réflexion attribuable à l'étain β ou à tout autre composé à base d'étain alors que les réflexions de NaCl sont présentes. Si présence d'étain il y a, il est soit amorphe, soit cristallisé mais de taille insuffisante pour être détecté. On peut remarquer également que NaCl n'a pas été

complètement éliminé par le lavage à l'éthanol puis à l'eau. Sur le produit non lavé, on observe aux petits angles, un pic large, composé de plusieurs pics bien définis, attribué au mélange de produits composant la matrice organique. La position et le nombre de ces réflexions indiquent que cette matrice organique parait différente de celle des composites issus de la réduction de SnCl_2 . En effet, on distingue ici plusieurs pics fins à l'intérieur d'un pic plus large, là où il y en avait qu'un avec SnCl_2 .

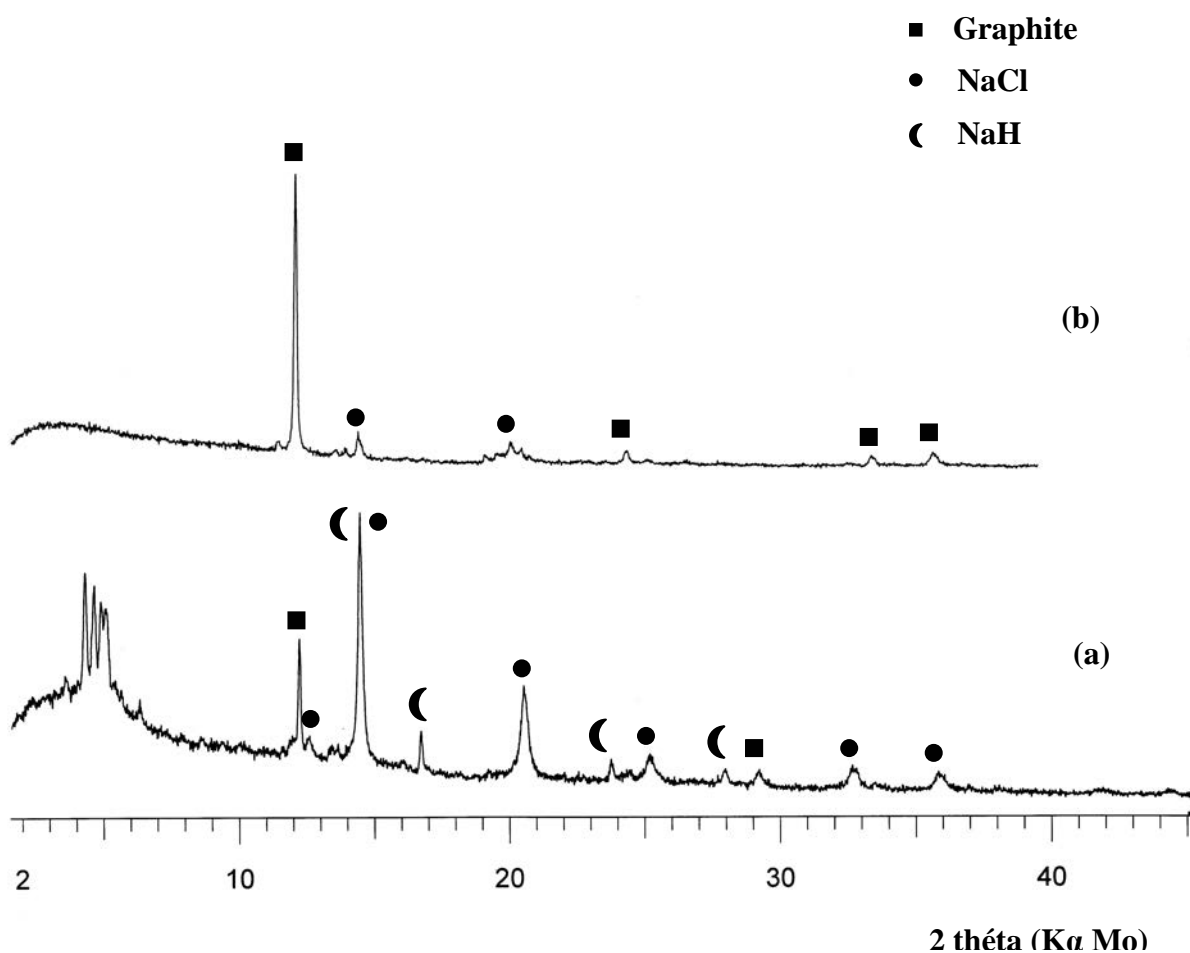
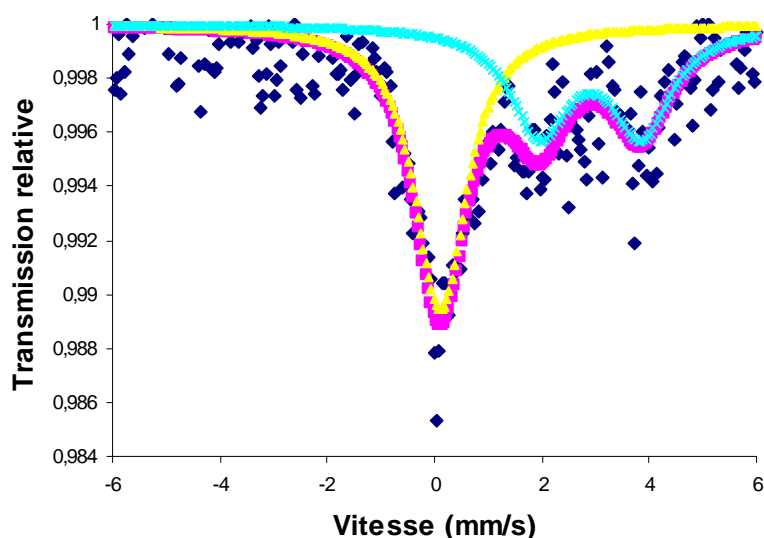


Figure 3.31 : Diffractogrammes du composé obtenu par réduction pendant 1H30 de SnCl_4 par NaH/t-BuONa pour une composition atomique théorique $\text{C}/\text{SnCl}_2=12$ (a) non lavé, (b) lavé

La figure 3.32 indique les pourcentages massiques et atomiques des éléments obtenus par l'analyse élémentaire sur le produit lavé. Le composite est très pauvre en étain. Seulement 0.27% (atomique) d'étain est détecté, ce qui représente un rapport C/Sn égal à 322. Il y a aussi 6.40% de masse inactive attribuée à la matrice organique résiduelle. La spectroscopie Mössbauer (figure 3.33) révèle que l'étain est sous forme d'oxydes ; 47% d'étain II correspondant au domaine des oxydes covalents type SnO ($\delta = 2.82$ mm/s) et 53 % d'étain IV correspondant à un oxyde covalent type SnO₂ avec un environnement homogène dans le solide et à des espèces d'étain supportées en interaction avec un support.

Produit lavé EtOH-H ₂ O	Pourcentage massique	Pourcentage atomique
C	90.78 (90.12 ; 91.44)	86.85
Sn	2.82	0.27
Na	1.56 (1.40;1.72)	0.78
Cl	2.43	0.79
H	0.89	10.22
O	1.52	1.09



	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Contribution (%)
Produit lavé	2.82 (8)	1.9 (1)	1.2 (2)	47
	0.1 (1)	0.3 (2)	1.2 (2)	53

Figure 3.33 : Spectres et tableau récapitulatif des paramètres Mössbauer.

La micrographie en champ sombre (figure 3.34.a) du produit non lavé montre des particules de taille inférieure à 5 nm. Le spectre EDX associé montre la présence de Na, Cl, O et Sn. Les micrographies en champ clair du produit lavé (figure 3.34.b et 3.34.c) observés au microscope électronique en transmission montrent que les particules d'oxydes d'étain se présentent sous deux formes morphologiques différentes. On observe dans un cas des particules de formes octaédriques bien individualisées, réparties de façon homogène sur la surface du graphite, et d'une taille relativement importante puisque les arêtes font une centaine de nanomètres. Dans l'autre cas, on peut observer des agrégats de particules sphériques qui ont une taille allant de 5 à 40 nm. Ces deux morphologies différentes peuvent correspondre chacune à un type d'oxyde (Sn^{II} et Sn^{IV} observés par spectroscopie Mössbauer).

La figure 3.35 montre la cartographie X des éléments C, O et Sn. La répartition de l'oxygène se superpose à la répartition de l'étain à la surface du graphite, en accord avec une espèce oxydée de l'étain.

On peut remarquer que l'étain est très localisé et que très peu de grains de graphite en contiennent, confirmant les résultats obtenus par analyse élémentaire.

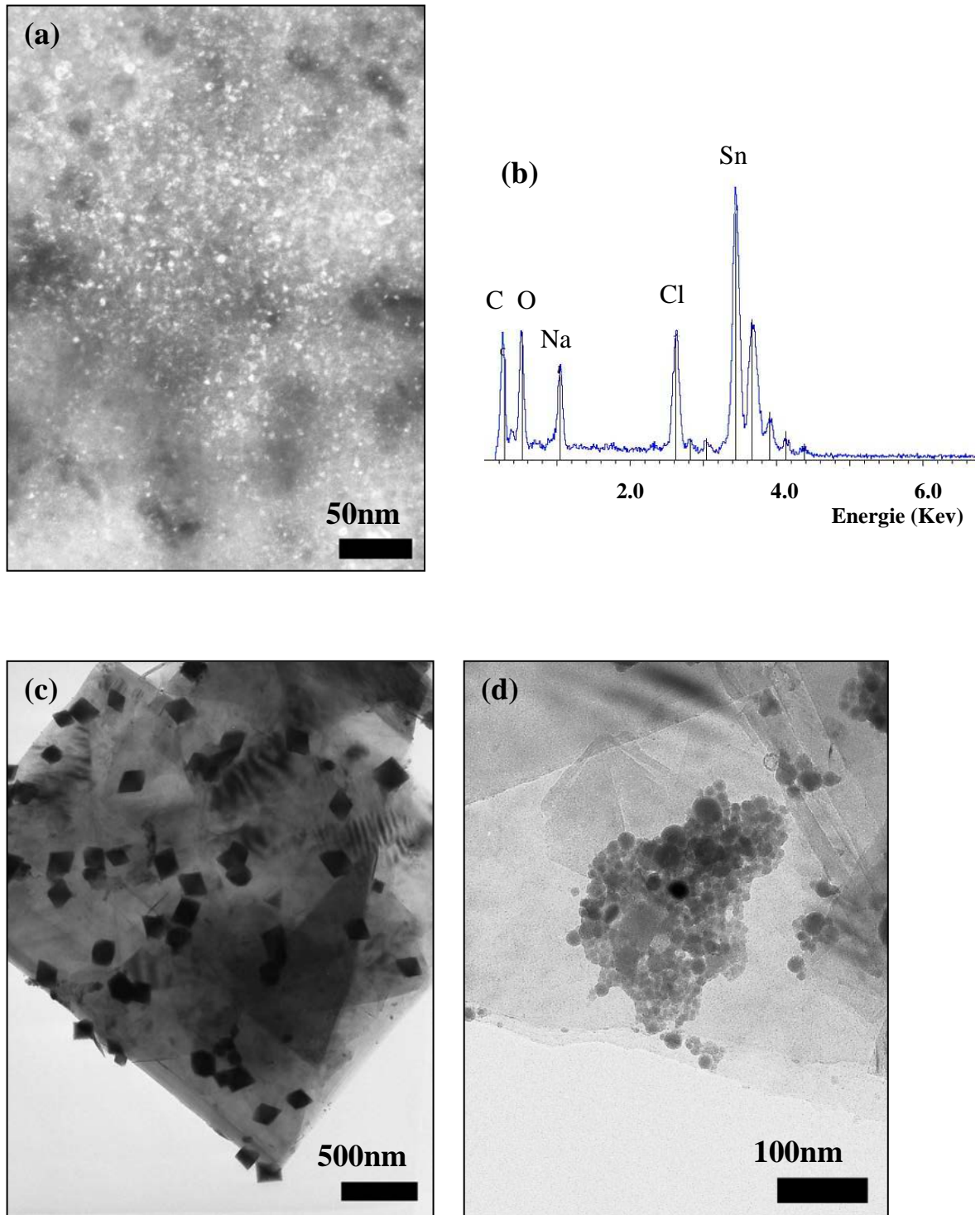


Figure 3.34: (a) micrographie champ sombre (b) spectre EDX associé du produit non lavé et (c, d) micrographies champ clairs du produit lavé

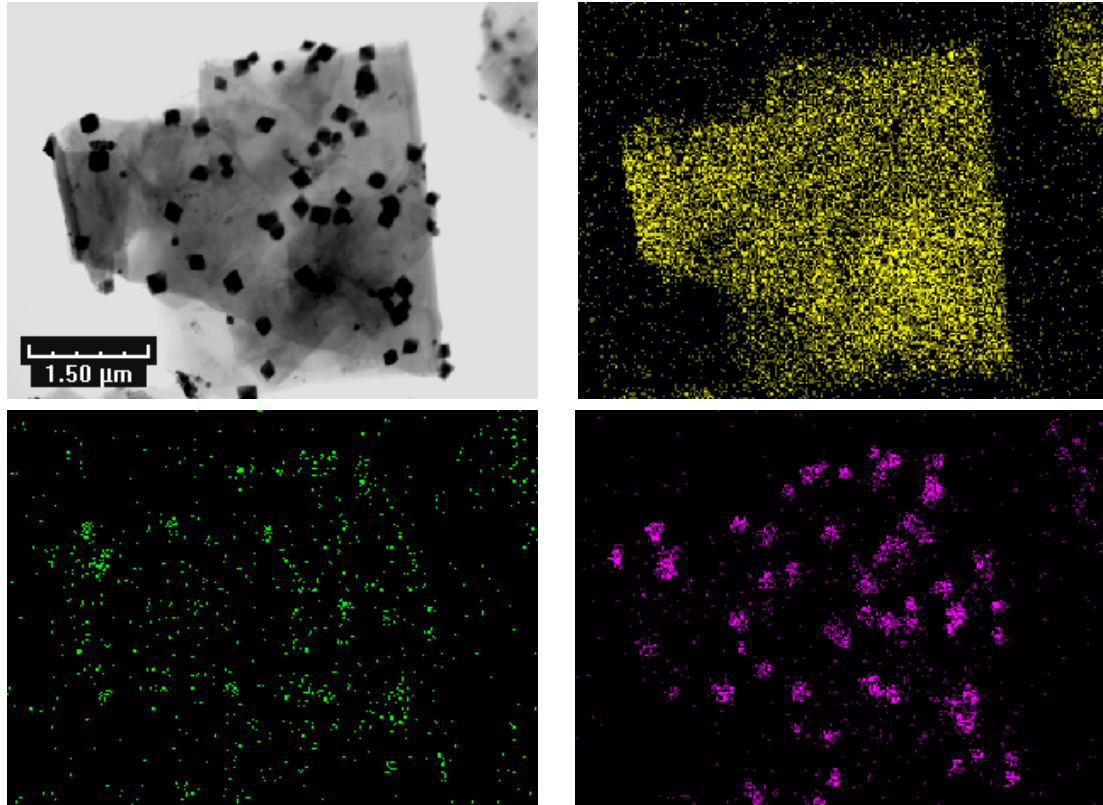


Figure 3.35 : cartographie X des éléments.

L'étude par microscopie électronique à balayage (figure 3.36) permet de mettre en évidence une phase qui recouvre entièrement la surface du graphite. Cette phase de forme géométrique particulière apparaît peu contrastée, indiquant une densité faible. L'analyse EDX associée montre la présence des éléments C, O, Na, Cl et Sn mais ne permet pas une meilleure identification de cette phase. En effet, la densité et la faible épaisseur de cette phase permettent aux électrons de la traverser facilement et de rentrer en interactions avec les éléments présents au-dessous (poire d'interaction de l'ordre de quelques microns cubes). On a pensé d'abord, en voyant cette phase de forme géométrique qu'il s'agissait tout simplement du sel NaCl ; sa présence sur toute la surface du graphite paraît être en contradiction avec les résultats obtenus par analyse élémentaire (figure). En effet, d'après ces résultats, au maximum

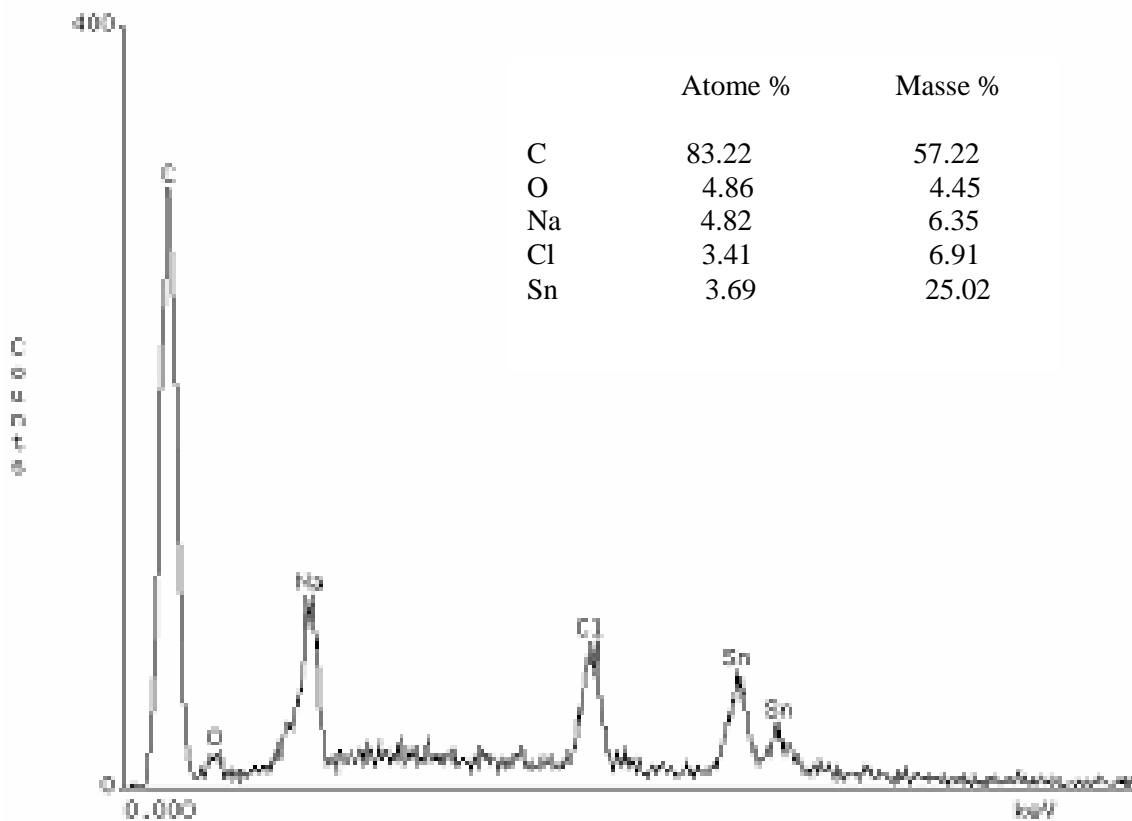
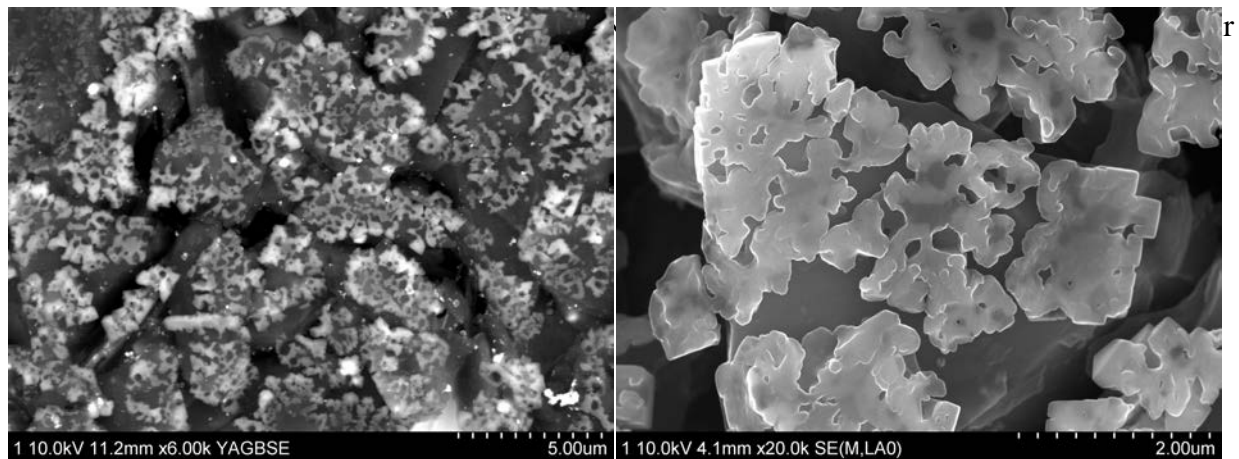


Figure 3.36 : clichés obtenus par microscopie électronique à balayage sur le produit lavé et spectre EDX associé

La figure 3.37 présente les cycles galvanostatiques de charge et décharge obtenus avec un courant de $10\mu\text{A}/\text{mg}$ entre 0 et 2 V d'une électrode composite contenant le matériau lavé et 5% de PVDF dans l'électrolyte LiClO_4/EC . La figure 3.38 montre l'évolution des capacités réversibles et irréversibles en fonction du nombre de cycles

La première réduction présente une capacité de 1100 mAh/g dont 720 sont liés à des pertes irréversibles. La capacité irréversible décroît rapidement dès le deuxième cycle (60mAh/g) puis diminue très lentement au cours des cycles suivants. La capacité irréversible au premier cycle reste très élevée malgré le faible pourcentage atomique d'étain dans le matériau ($\text{C}/\text{Sn} = 322$). La formation de la couche de passivation sur l'étain ne peut pas à elle seule expliquer la valeur si importante de la capacité irréversible à la première réduction ; la matrice organique présente dans le matériau (6.40% massique) doit jouer un rôle et participer à la consommation irréversible d'ions lithium. La caractérisation de cette matrice devrait permettre d'évaluer son activité.

Une capacité réversible est stabilisée dès le début à 390 mAh/g dont 266 mAh/g peuvent être attribués au graphite et 124 mAh/g à l'étain. Au vingtième cycle 300mAh/g sont liés au graphite contre 90mAh/g pour l'étain. Comme dans tous les cas, le graphite récupère 10% de capacité réversible entre le premier et le second cycle. L'étain pour sa part perd presque 30% de capacité réversible au cours du cyclage qui peut se justifier par la pulvérisation des plus grosses particules d'étain et la perte de contact électrique qui s'en suit causée par les variations volumiques très importantes lors de l'insertion/désinsertion du lithium.

L'erreur sur la masse est ici estimée à 6%, ce qui conduit à l'encadrement de la capacité massique expérimentale :

$$366 \leq \text{capacité massique expérimentale} \leq 413 :$$

$$366 \leq \text{capacité massique expérimentale} \leq 413$$

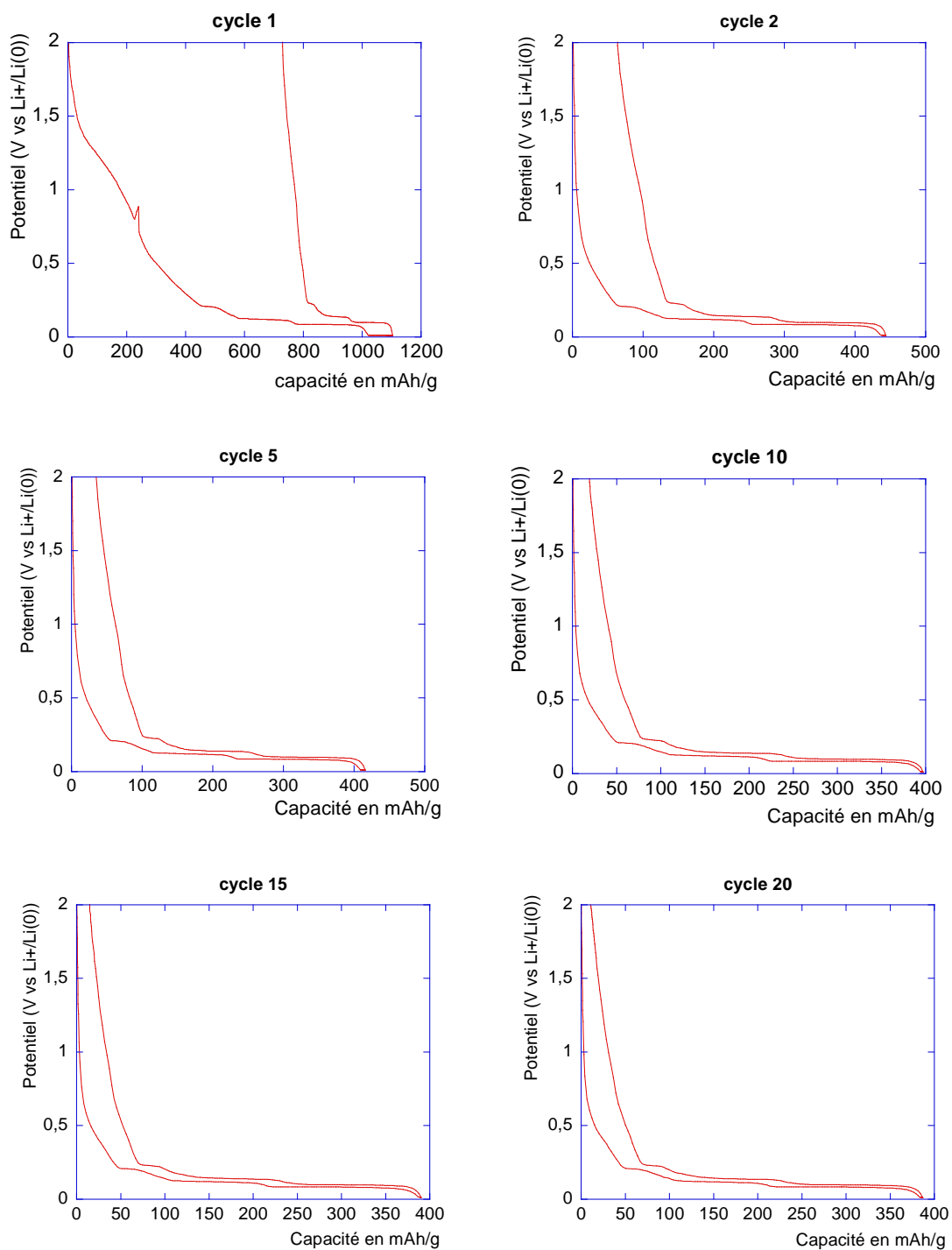


Figure 3.37 : Cycles galvanostatiques de charge/décharge du produit lavé sous un courant de $10\mu\text{A}/\text{mg}$

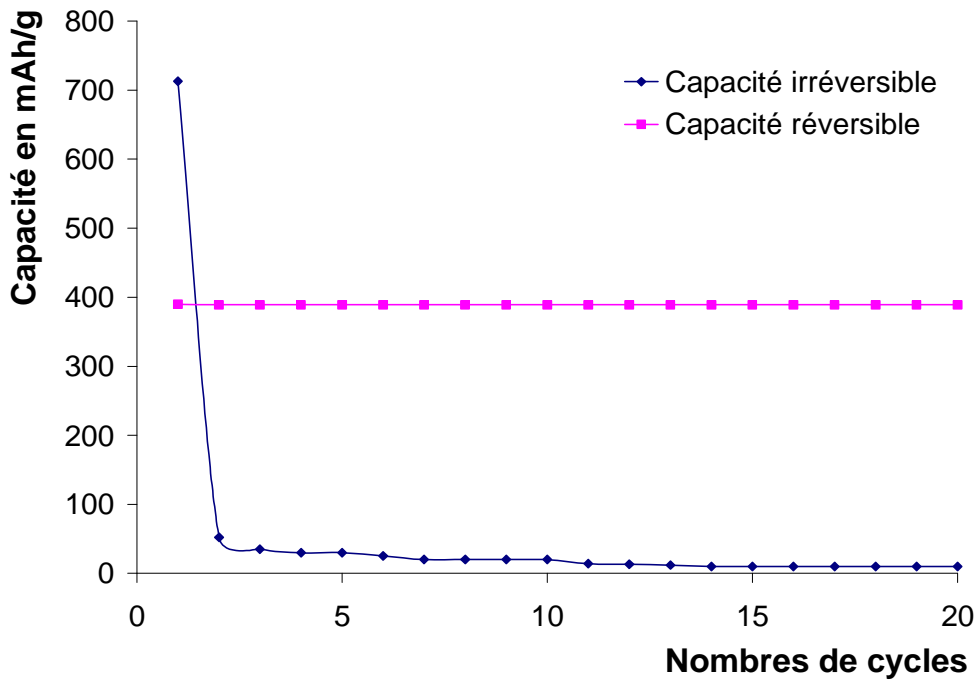


Figure 3.38 : Evolution des capacités réversibles et irréversibles en fonction du nombre de cycles

Une capacité massique théorique de 365mA·h/g était attendue d’après l’analyse élémentaire dont 27 liés à la part de l’étain et 338mA·h/g à celle du graphite.

Le tableau figure 3.39 récapitule les différentes capacités réversibles calculées et observées expérimentalement.

	Capacité théorique			Capacité expérimentale		
	totale	graphite	étain	totale	graphite	étain
Cycle 1	365	338	27	390	266	124
Cycle 20	365	338	27	390	300	90

Figure 3.39 : Tableau récapitulatif des capacités réversibles théoriques et expérimentales

On peut constater une nette différence qui va du simple au quadruple lors du premier cycle entre la capacité réversible théorique attribuée à l'étain et la capacité réversible obtenue expérimentalement. Dans le cas du graphite les valeurs expérimentales sont inférieures aux valeurs théoriques alors que pour tous les autres échantillons étudiés jusqu'à présent c'est l'inverse qu'on avait constaté. On a décrit plus haut sur les clichés obtenus par microscopie électronique à balayage une phase présentant une géométrie particulière non identifiée et qui recouvrait pratiquement en entier la surface du graphite ; cette phase pourrait être un polymère issu du THF (cf chapitre 4) et qui comporterait alors un pourcentage atomique non négligeable de l'élément carbone inactif électrochimiquement. En effet, dans le premier matériau étudié dans ce chapitre, on avait souligné le fait que la caractérisation par analyse élémentaire ne pouvait pas départager la part de carbone constituant le graphite et celle faisant partie de la matrice organique. Dans ce cas on peut tout à fait imaginer que la part atomique du graphite est surestimée de façon importante. Cette hypothèse peut justifier la différence entre les capacités réversibles expérimentales et théoriques observées pour le graphite. En revanche elle n'explique pas l'énorme différence constatée pour l'étain, puisque pour le calcul théorique de la part de capacité réversible liée à l'étain, ni son pourcentage atomique dans le matériau ni la masse molaire du matériau ne change. On peut simplement envisager une grande inhomogénéité de la répartition de l'étain sur la surface du graphite ; ainsi les résultats obtenus par analyse élémentaire reflètent la partie la moins riche en étain dans le matériau.

La réduction pendant 1H30 de SnCl_4 par le complexe activé $\text{NaH}/t\text{-BuONa}$ ne semble pas avoir été effective. Nous avons donc synthétisé un nouveau composite avec un temps de réaction de 4H00.

I.2.2. Durée de réaction : 4H00

Après 4H00 de réduction, on observe sur les diffractogrammes (figure 3.40) la présence des réflexions liées à l'étain β , montrant ainsi qu'une heure trente de réaction n'est pas suffisante pour réduire SnCl_4 .

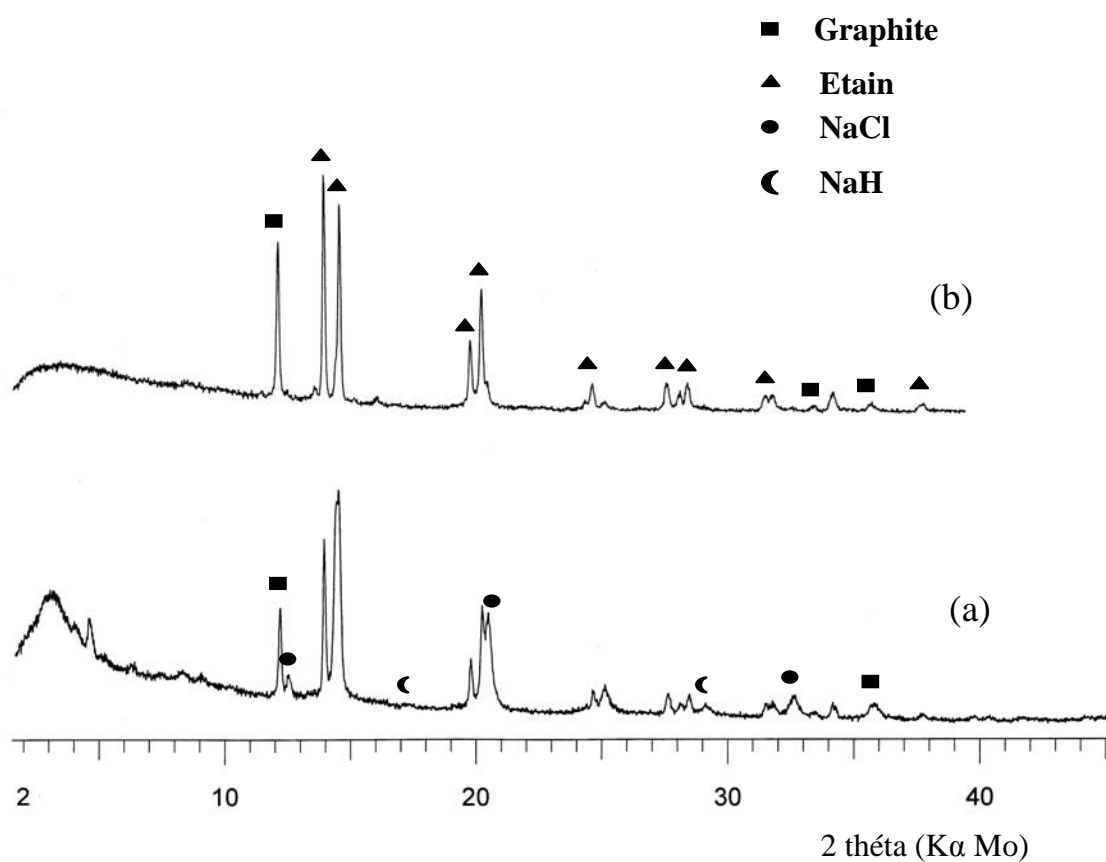
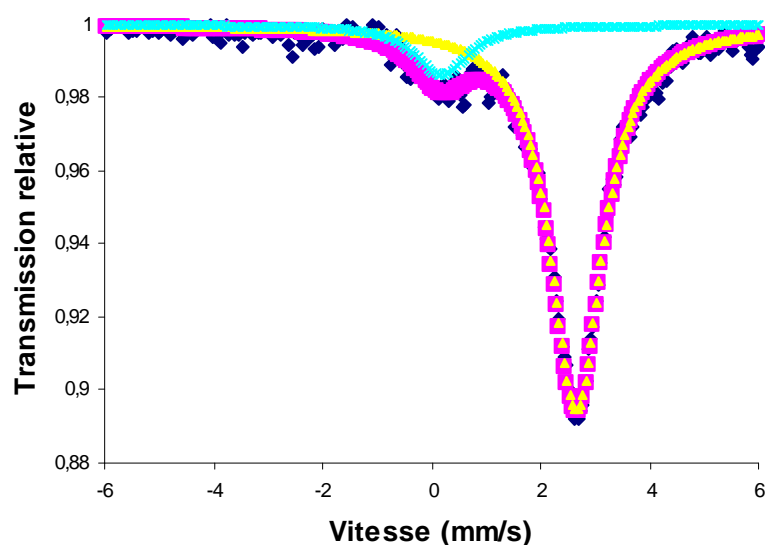


Figure 3.40 : Diffractogrammes du composé obtenu par réduction pendant 4H00 de SnCl_4 par NaH/t-BuONa pour une composition atomique théorique C/ SnCl_2 =12 (a) non lavé, (b) lavé

D'après l'analyse élémentaire (figure 3.41) et la spectroscopie Mössbauer (figure 3.42), nous avons 2.04%(atomique) d'étain dans notre composite dont 88% sous forme métallique ($\delta = 2.57$ mm/s et $\Delta = 0.17$ mm/s) et 12% de SnO₂ ($\delta = 0.1$ mm/s et $\Delta = 0.3$ mm/s). Le rapport C/Sn est de 36, ce qui montre une fois encore que le lavage élimine près de 70% des atomes d'étain introduit lors de la synthèse. On remarque aussi que le matériau contient encore près de 20% de masse inactive. Soit le double de ce qu'on a pu constater avec les composites issus de la réduction de SnCl₂.

Produit lavé EtOH-H ₂ O	Pourcentage massique	Pourcentage atomique
C	62.72 (63.81/61.63)	72.60
Sn	17.46	2.04
Na	2.76	1.67
Cl	4.60	1.80
H	0.85	11.81
O	11.61	10.08



	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Contribution (%)
Produit lavé	2.57 (2)	0.17 (2)	1.1 (2)	88
	0.1 (1)	0.3 (2)	1.1 (2)	12

Figure 3.42 : Spectres et tableau récapitulatif des paramètres Mössbauer.

La figure 3.43 montre les micrographies en champ clair obtenus par microscopie électronique en transmission du produit non lavé et lavé à l'éthanol puis à l'eau. Le produit non lavé montre des particules d'étain métallique de 40 nm pour les plus grosses (inférieure à 5 nm pour le produit non lavé après 1H30 de réaction) indiquant que la taille des particules est une fonction du temps de réaction. Le cliché de diffraction associé montre des anneaux attribués à la diffraction d'étain métallique et du sel NaCl en accord avec la diffraction des rayons X et la spectroscopie Mössbauer. Le lavage à l'éthanol puis à l'eau permet l'agrégation et la coalescence des particules d'étain. Les agrégats peuvent atteindre plusieurs centaines de nanomètres. Le spectre EDX associé révèle que l'étain est débarrassé de la matrice organique puisque les pics caractéristiques de l'oxygène, du chlore et du sodium ont disparus. La figure 3.44 montre la cartographie X du matériau. On peut constater que l'oxygène est très minoritaire et qu'il recouvre certains agrégats d'étain, en accord avec le spectre EDX et le cliché de diffraction.

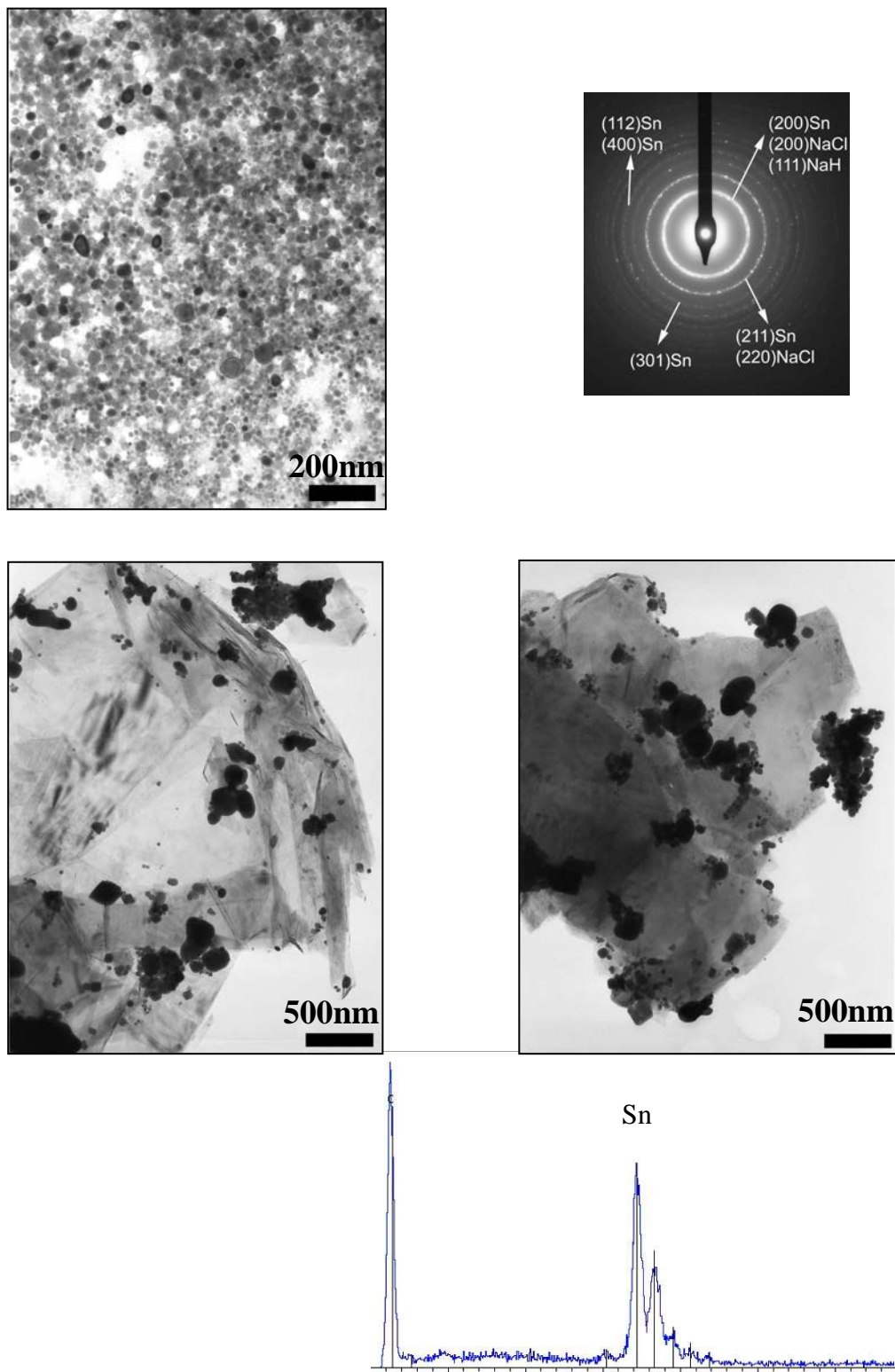


Figure 3.43: (a) micrographie champ clair (b) Cliché de diffraction électronique associé du produit non lavé et (c, d, e) micrographies champ clairs et spectre EDX associé du produit lavé

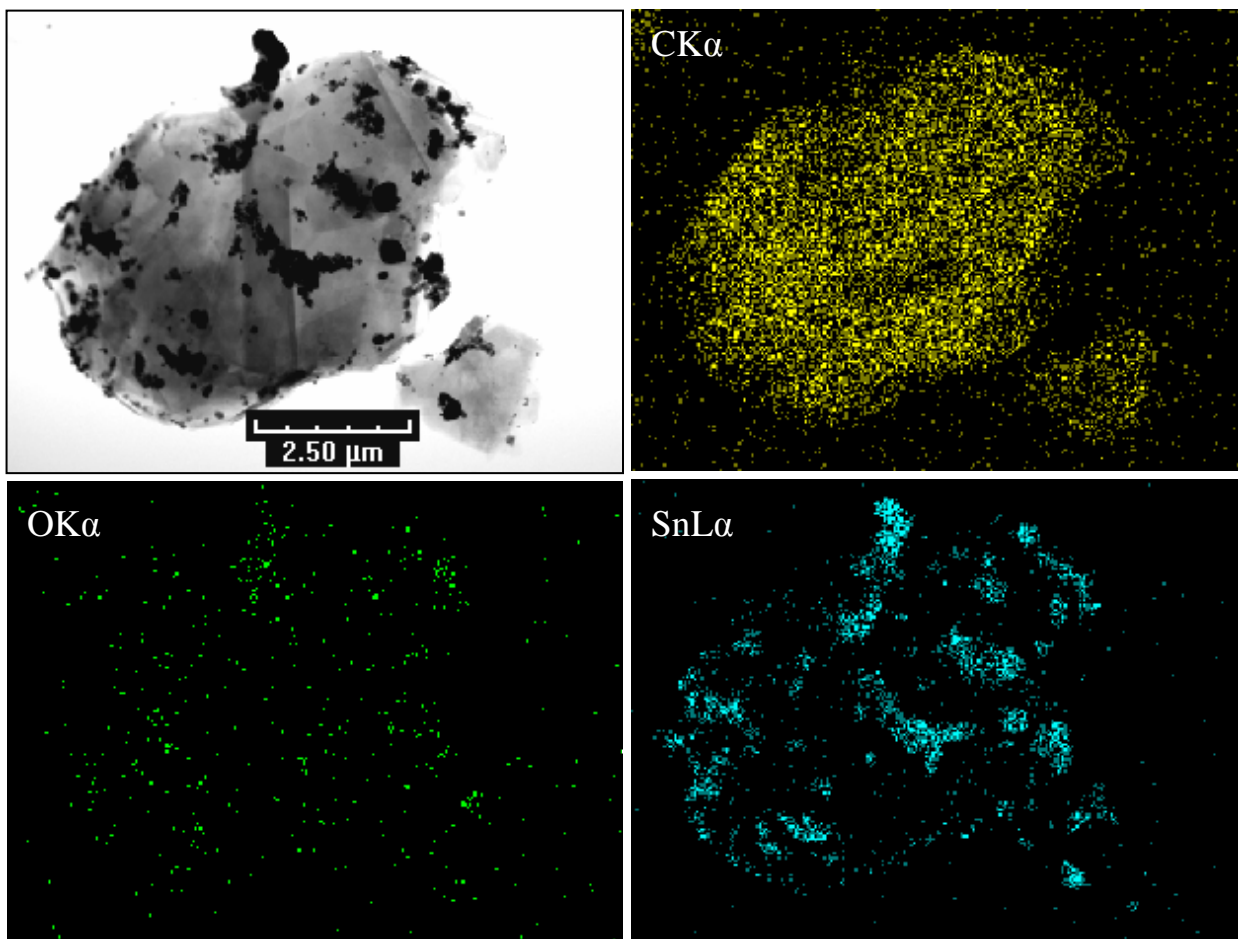


Figure 3.44 : cartographie X des éléments.

Les clichés obtenus par microscopie électronique à balayage (figure 3.45) montrent une phase aux motifs géométriques particuliers, ressemblant beaucoup à celle observée avec le composite précédent et qui recouvre tout la surface du graphite. Elle est sûrement à l'origine de la masse inactive importante (20% en masse) observée par analyse élémentaire. Sa concentration est certainement reliée au temps de réaction puisque nous avons seulement 6.40% de masse inactive sur le produit après 1H30 de réaction.

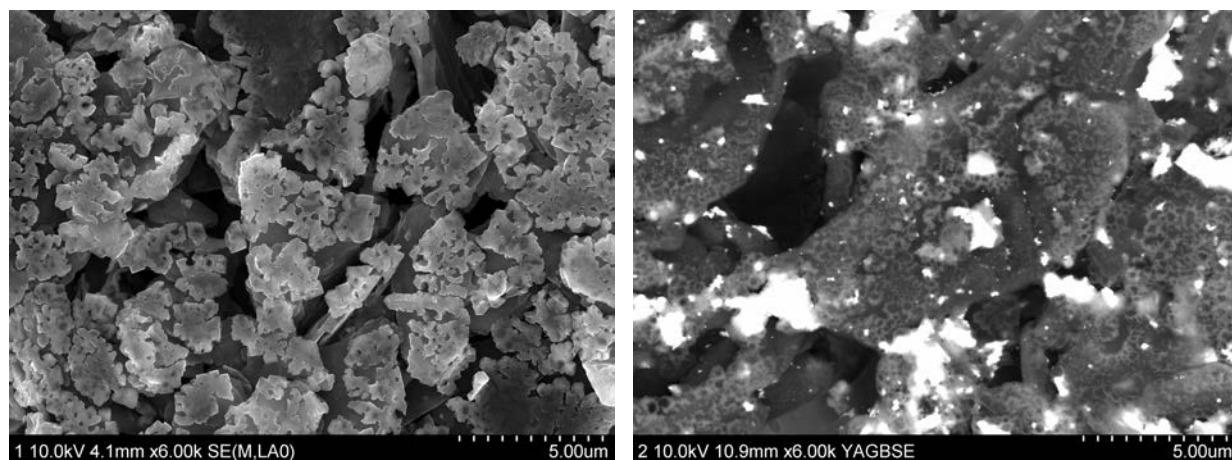


Figure 3.45 : clichés obtenus par microscopie électronique à balayage sur le produit lavé

La figure 3.46 présente les cycles galvanostatiques de charge et décharge obtenus avec un courant de $10\mu\text{A}/\text{mg}$ entre 0 et 2 V d'une électrode composite contenant le matériau lavé et 5% de PVDF dans l'électrolyte LiClO_4/EC .

La première réduction présente une capacité de 625 mAh/g dont 300 sont liés à des pertes irréversibles. La capacité irréversible décroît rapidement dès le deuxième cycle (45mAh/g). Sur les deux premiers cycles, une capacité de 325 mAh/g est observée dont 189 mAh/g peuvent être attribués au graphite et 136 mAh/g à l'étain. Cette capacité réversible diminue aux cycles suivants jusqu'à atteindre 200 mAh/g au dixième cycle (127 mAh/g pour le graphite et 73 mAh/g pour l'étain). Cette chute de capacité réversible s'accompagne par une diminution de l'hystérésis (ΔE passe de 1.2V à 0.6V entre le premier et le dixième cycle) ainsi qu'à l'amorphisation de l'étain. Dans le même temps le graphite subit une déstructuration qui fait augmenter son hystérésis.

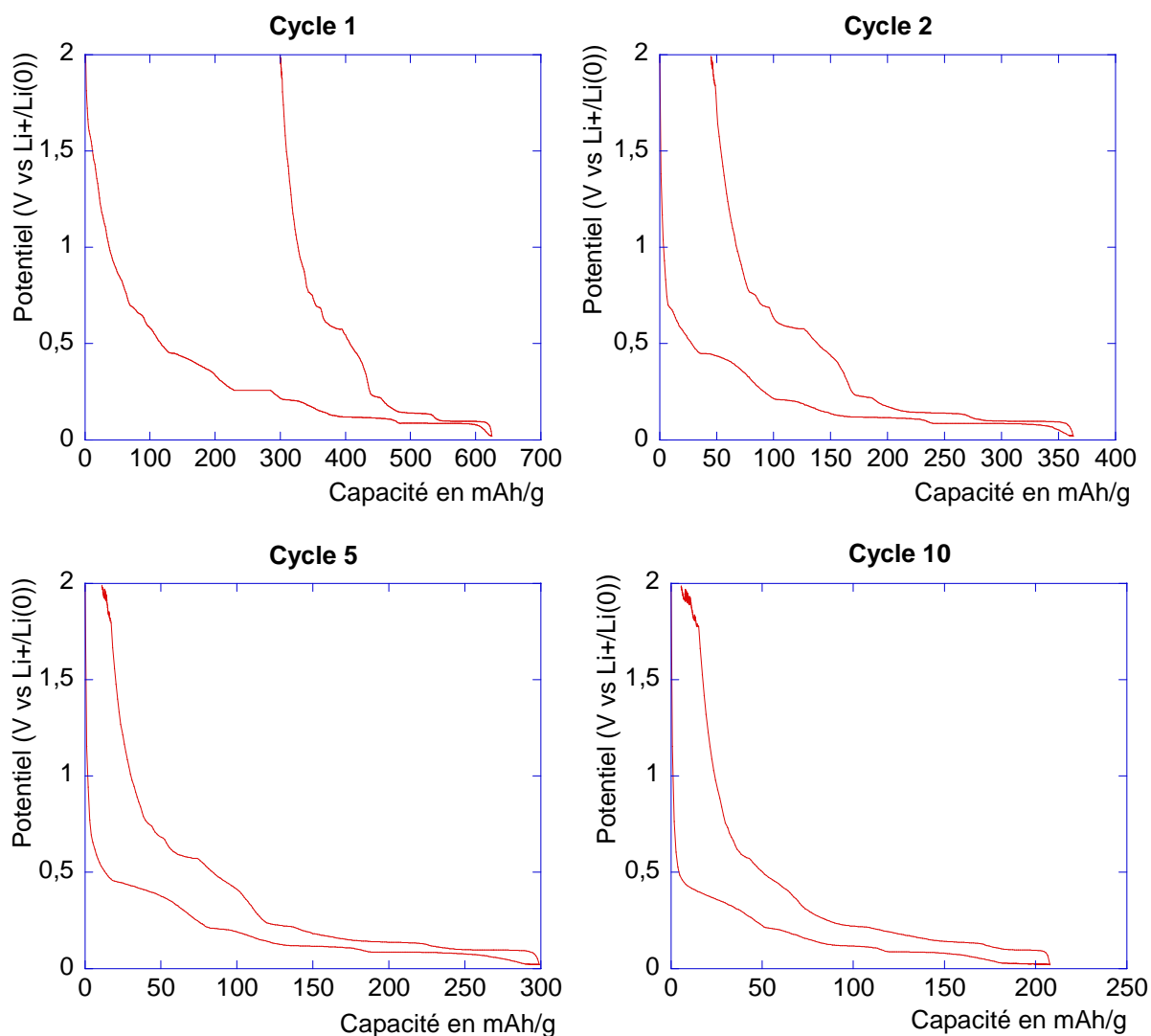


Figure 3.46 : Cycles galvanostatiques de charge/décharge du produit lavé sous un courant de $10\mu\text{A}/\text{mg}$

D'après l'analyse élémentaire, une capacité massique théorique de 406 mAh/g (233 mAh/g liée au graphite et 173 mAh/g liée l'étain) était attendue. Le tableau figure 3.47 récapitule les valeurs de capacités réversibles théoriques et expérimentales pour le premier et le dixième cycle.

	Capacité théorique			Capacité expérimentale		
	totale	graphite	étain	totale	graphite	étain
Cycle 1	406	233	173	325	189	136
Cycle 10	406	233	173	200	127	73

Figure 3.47 : Tableau récapitulatif des capacités réversibles théoriques et expérimentales

Comme dans le cas précédent et de façon plus prononcée, on peut penser que la fraction de graphite est largement surestimée par la présence de ce qui pourrait être un polymère issu de l'ouverture du cycle du THF (près de 20% en masse). La part de capacité réversible théorique liée au graphite est alors surestimée ; au premier cycle celui-ci cycle certainement normalement. Pour l'étain, la fraction de carbone provenant de la matrice organique ne change en aucun cas sa valeur de capacité réversible théorique. On observe alors une différence d'un peu plus de 20% entre la valeur théorique et expérimentale au premier cycle. On retrouve ce qu'on avait observé avec les composites issus de la réduction de SnCl_2 et dont le rapport C/SnCl_2 étaient égaux à 8 et à 5. Dans ces composites 40% et 20% respectivement de l'étain ne cyclait pas dès le premier cycle. Une partie de l'étain est donc isolée électriquement dès le début certainement par la matrice organique. Entre le premier et le dixième cycle, expérimentalement on perd près de 50% de capacité réversible liée à l'étain et plus de 30% liée au graphite. La baisse de capacité de l'étain peut une fois encore provenir de la pulvérisation suivie d'une perte de contact électrique des plus gros agrégats. Cette hypothèse est en accord avec les paliers d'insertion du lithium dans l'étain observés sur les premiers cycles caractéristiques de phases bien cristallisées compatibles avec de gros agrégats.

Conclusion

On a pu constater que la réduction de SnCl_4 par le complexe activé $\text{NaH}/t\text{-BuONa}$ était effectivement plus lente qu'avec SnCl_2 comme précurseur. En effet, on a montré qu'une durée de réaction supérieure à 1h30 était nécessaire pour obtenir des particules métalliques d'étain. Sur les produits lavés, une phase recouvrant entièrement la surface du graphite a pu être observée sur les deux composites. Son origine et sa composition chimique n'ont pas pu être déterminée avec précision mais laisse à penser qu'il s'agit d'un polymère issu du THF dont la

polymérisation est initiée par SnCl_4 qui est un acide de lewis (cf. chapitre 4). la capacité réversible est stable observée sur le produit après 1H30 de réaction (390 mAh/g) est intéressante compte tenue de sa faible teneur en étain a priori. Des contradictions entre les résultats de l'analyse élémentaire et les performances électrochimiques du matériau ont été constatées ; il sera nécessaire de vérifier cette contradiction. L'allongement de la durée de réaction permet de réduire SnCl_4 en étain (0), mais ce matériau présente de mauvaises performances électrochimiques comparées à l'échantillon issu de la réduction de SnCl_2 et ayant le même rapport C/ SnCl_2 . Ces différences proviennent d'une plus grande masse inactive présente dans le matériau issu de la réduction de SnCl_4 qui limite la capacité réversible au premier cycle et qui est responsable ou en partie de la mauvaise tenue en cyclage.

Conclusion

Le tableau suivant présente les compositions et capacités réversibles théoriques et expérimentales des échantillons issus de la réduction de SnCl_2 et SnCl_4 par le complexe activé $\text{NaH}/t\text{-BuONa}$.

Composition			Capacité Théorique (AE)			Capacité expérimentale		
Théorique	Expérimentale (AE)*		totale	graphite	étain	totale	graphite	étain
C/ SnCl_2 = 12	C/Sn = 42	Cycle 1	453	279	175	455	285	170
		Cycle 20	453	279	175	478	321	157
C/ SnCl_2 = 8	C/Sn = 24	Cycle 1	497	260	237	430	228	202
		Cycle 20	497	260	237	420	240	180
C/ SnCl_2 = 5	C/Sn = 16	Cycle 1	550	208	342	450	243	207
		Cycle 20	550	208	342	428	245	182
C/ SnCl_4 = 12 1H30	C/Sn = 322	Cycle 1	365	338	27	390	266	124
		Cycle 20	365	338	27	390	300	90
C/ SnCl_4 = 12 4H00	C/Sn = 36	Cycle 1	406	233	173	325	189	136
		Cycle 10	406	233	173	200	127	73

*AE : Analyse élémentaire

L'étude des trois premiers échantillons issus de la réduction de SnCl_2 nous a permis de dégager quelques grandes lignes sur leurs compositions et leurs comportements électrochimiques. Tout d'abord, on a pu constater sur les trois composites que le lavage éliminait (en plus de NaH , NaCl et la majeure partie de la matrice organique) une fraction non négligeable de l'étain (près de 70% atomique) initialement introduit lors de la synthèse sous forme de SnCl_2 . Les rapports C/Sn déterminés par analyse élémentaire évoluent comme les rapports C/ SnCl_2 . La spectroscopie Mössbauer a montré que l'étain restant dans les composites après lavage était très majoritairement (de 90 à 96% selon l'échantillon) sous sa forme métallique $\text{Sn } \beta$. Malgré une concentration plus élevée d'étain dans les composés C/ SnCl_2 = 8 et 5, les capacités réversibles observées expérimentalement sont plus faibles,

mais du même ordre de grandeur que pour $C/SnCl_2 = 12$. Pour les trois composites, le graphite semble cycliser à son maximum quand on compare les valeurs de capacités réversibles expérimentales et théoriques. C'est l'étain qui cycle moins bien ou du moins qui ne participe pas en totalité. En effet, pour les trois composites, une perte limitée de capacité réversible liée à l'étain (10 à 15%) est observée expérimentalement entre le premier et le vingtième cycle. Cette perte est probablement due à quelques agrégats trop gros qui se pulvérisent et perdent le contact électrique au cours du cyclage à cause de variations volumiques trop importantes (257%) qu'ils subissent lors de l'insertion du lithium. Par contre, pour les deux composites les plus riches en étain ($C/SnCl_2 = 8$ et 5), une partie assez conséquente de l'étain (20 et 40% respectivement), semble isolée électriquement avant même la première réduction électrochimique. Il semblerait d'après ces données, que ce n'est pas la présence de gros agrégats d'étain au sein du composite qui limiterait la capacité réversible liée à l'étain, mais plutôt une concentration en étain lié au graphite limitée par un rapport C/Sn constant.

On a pu constater que la réduction de $SnCl_4$ par le complexe activé $NaH/t-BuONa$ était effectivement plus lente qu'avec $SnCl_2$ comme précurseur. En effet, on a montré qu'une durée de réaction supérieure à 1h30 était nécessaire pour obtenir des particules métalliques d'étain. Sur les produits lavés, une phase recouvrant entièrement la surface du graphite a pu être observée sur les deux composites. Son origine et sa composition chimique n'ont pas pu être déterminée avec précision mais laisse à penser qu'il s'agit d'un polymère issu du THF dont la polymérisation est initiée par $SnCl_4$ qui est un acide de Lewis (cf. chapitre 4). La capacité réversible est stable observée sur le produit après 1h30 de réaction (390 mAh/g) est intéressante compte tenu de sa faible teneur en étain a priori. Des contradictions entre les résultats de l'analyse élémentaire et les performances électrochimiques du matériau ont été constatées ; il sera nécessaire de vérifier cette contradiction. L'allongement de la durée de réaction permet de réduire $SnCl_4$ en étain (0). Comparé à l'échantillon issu de la réduction de $SnCl_2$, ($C/SnCl_x = 12$ et rapports C/Sn voisins égaux à 36 pour l'échantillon issu de la réduction de $SnCl_4$ et à 42 pour l'échantillon issu de la réduction de $SnCl_2$), ce matériau présente une capacité réversible plus faible et une mauvaise tenue en cyclage. Ces différences proviennent de la présence dans le matériau lavé d'une masse inactive trois fois plus importante (20% en masse contre 7%) qui limite la capacité réversible totale et qui peut-être est responsable ou en partie de la mauvaise tenue en cyclage. Malgré des capacités réversibles intéressantes, la grande capacité irréversible de ces composites observée lors de la première

réduction (700mAh/g pour $C/SnCl_2 = 12$) limite leur utilisation en tant qu'anodes de batteries Li-ion.

La deuxième partie de ce chapitre sera consacré à la réduction de $SnCl_2$ et $SnCl_4$ par le complexe activé $LiH/t-BuOLi$ en présence de graphite UF4. Des études effectuées au laboratoire dans le cadre de la thèse de Mlle.Catarina Nabais (soutenue le 30 mai 2008) sur des alliages SnSb issus de la co-réduction de précurseurs halogénés de chacun des métaux par $LiH/t-BuOLi$ en présence de graphite UF4 ont montré que les particules ainsi réduites étaient en interaction forte avec le support carboné évitant ainsi l'agrégation et la coalescence de celles-ci lors des étapes de lavage. Nous présentons ici les résultats de trois composites issus de la réduction de $SnCl_2$ par le complexe activé $LiH/t-BuOLi$ en présence de graphite UF4 pour des rapports atomiques $C/SnCl_2 = 12, 5$ et 8 et un composite issu de la réduction de $SnCl_4$ pour un rapport atomique $C/SnCl_2 = 12$.

II. Systèmes carbone/étain issus de la réduction de chlorures d'étain par le complexe activé LiH/t-BuOLi en milieu THF.

II.1. réduction de SnCl₂ par le complexe activé LiH/t-BuOLi

Nous avons synthétisé trois nouveaux composites issus de la réduction de SnCl₂ en présence de graphite UF4 par le complexe activé LiH/t-BuOLi. Le protocole de synthèse reste le même que celui décrit au chapitre 2. La formation du complexe activé LiH/t-BuOLi ainsi que la réduction de SnCl₂ par celui-ci étant plus lents que dans le cas de NaH, deux heures seront nécessaires pour la formation du complexe activé et deux heures de plus pour la réaction de réduction du chlorure d'étain. Les rapports atomiques C/SnCl₂ des trois composites seront pris égaux à 12,5 et 8. Pour faciliter la description qui va suivre, on appellera A, B et C les composites correspondant aux rapports atomiques C/SnCl₂ égaux à 12, 5 et 8, respectivement.

Les diffractogrammes du produit A sont présentés à la figure 3.49. Sur le diffractogramme du produit non lavé, les pics de réflexions caractéristiques du graphite UF4 et ceux de LiCl sont présents ainsi qu'un pic large et très diffus centré autour de $2\theta = 22^\circ$, qui peut être attribué aux produits constituant la matrice organique. Les pics observés pour les valeurs $2\theta = 32^\circ-33^\circ$, $35^\circ-36^\circ$, $44^\circ-45^\circ$ et $51^\circ-52^\circ$ n'ont pu être indexés. La présence de LiCl caractérise la réduction de SnCl₂. Toutefois, le diffractogramme ne montre aucune des réflexions imputables à la présence d'étain ou de composés à base d'étain. Ainsi la ou les phases comportant l'élément étain sont soit amorphes, soit de dimensions non détectable par l'appareillage. Sur le diffractogramme du produit lavé, LiCl, la matrice organique et les pics de réflexions que nous n'avions pas réussi à attribuer ont disparu. On constate l'apparition de nouveaux pics de réflexions correspondant à un oxyhydroxyde d'étain de formule chimique Sn₆O₄(OH)₄. Cet oxyhydroxyde d'étain résulte de l'oligomérisation d'un alcoolate d'étain (t-BuOSn ou (t-BuO)₂Sn) lors des étapes de lavage. Deux hypothèses peuvent être envisagées pour expliquer la formation de cet alcoolate d'étain. La première est que le temps pour former t-BuOLi n'est pas suffisant (2 heures), ainsi lorsque qu'on verse SnCl₂ dans le réacteur, l'alcool t-BuOH réagit pour former t-BuOSn ou (t-BuO)₂Sn. La seconde est que l'alcoolate

d'étain est plus stable que l'alcoolate de lithium et se forme préférentiellement lors de l'ajout de SnCl_2 .

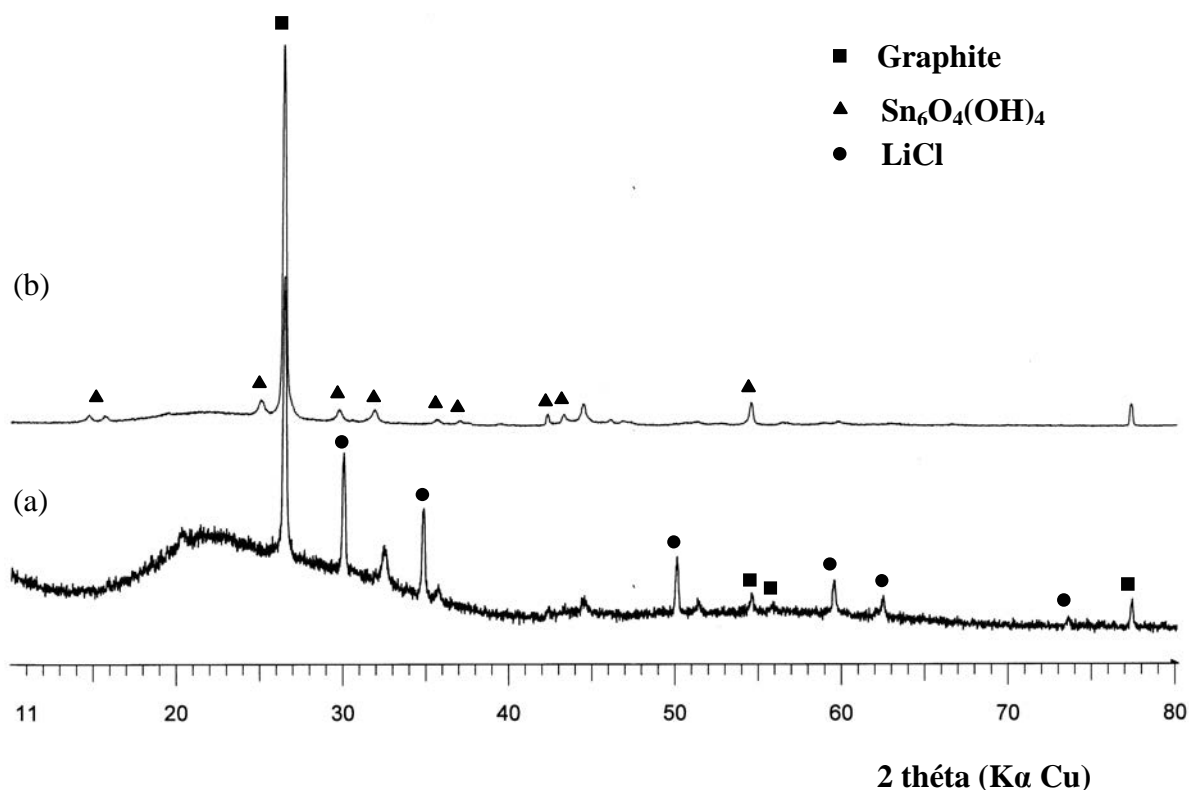


Figure 3.49 : Diffractogrammes du composé A ($\text{C}/\text{SnCl}_2=12$) obtenu par réduction de SnCl_2 par $\text{LiH}/t\text{-BuOLi}$ (a) non lavé, (b) lavé

Les diffractogrammes du produit B sont présentés à la figure 3.50. Celui du produit lavé est comparable à celui décrit précédemment. Les réflexions du graphite UF_4 et celles de l'oxyhydroxyde d'étain $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ y sont présentés. Sur le produit non lavé, on peut noter la présence de l'oxyhydroxyde d'étain $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ absent sur le diffractogramme du produit A non lavé précédent. On remarque également des pics de réflexions bien définis se superposant aux petits angles au fond de diffusion montrant que certains composés constituant la matrice organique sont cristallisés.

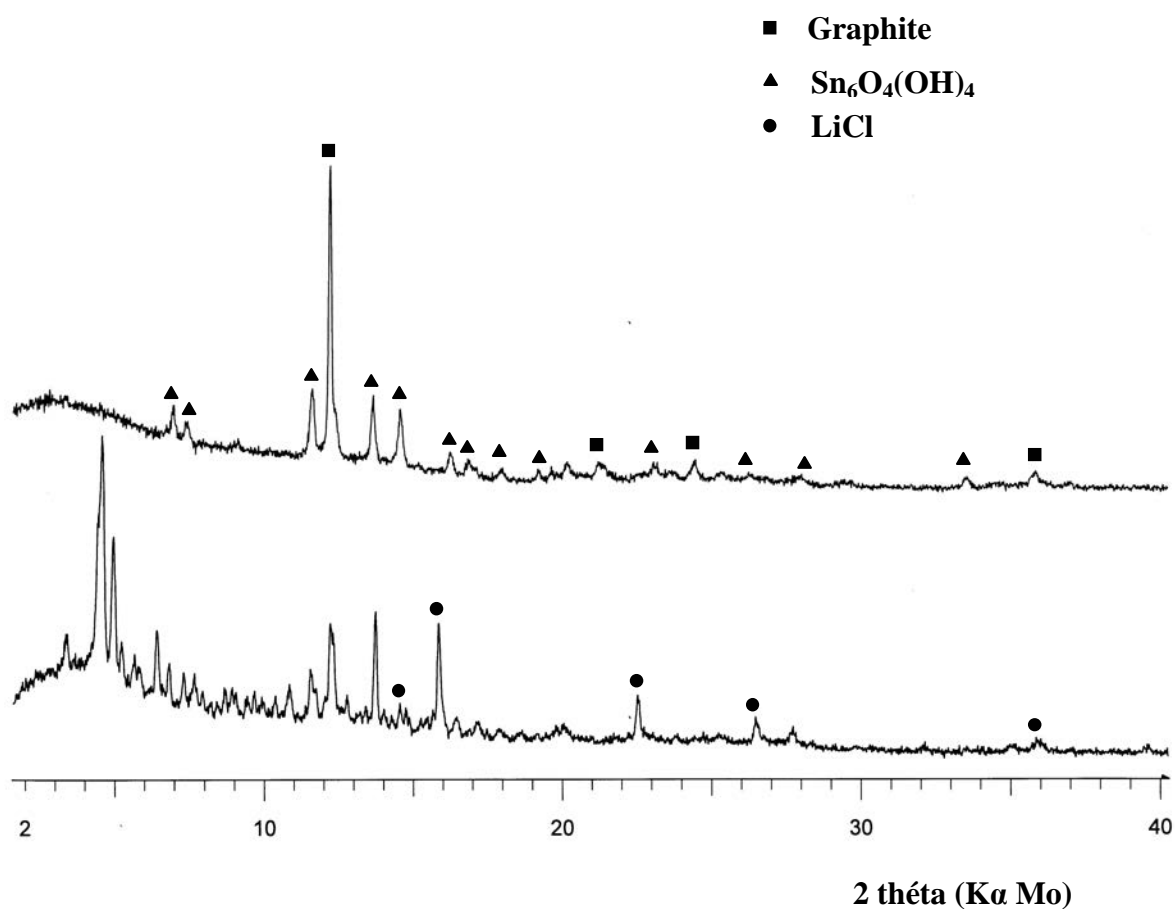


Figure 3.50 : Diffractogrammes du composé B ($C/SnCl_2= 5$) obtenu par réduction de $SnCl_2$ par $LiH/t-BuOLi$ (a) non lavé, (b) lavé

Enfin, les diffractogrammes du produit C (figure 3.51) présentent des différences avec les deux échantillons précédents. Sur le produit non lavé les pics de réflexions de l'étain β coexistent avec ceux du graphite UF_4 , de $LiCl$ et de $Sn_6O_4(OH)_4$. Les pics de réflexions attribués à la matrice organique semblent être les mêmes que ceux du produit B. Ils sont simplement plus éclatés puisqu'ici les rayons X sont générés par une anticathode de cuivre. Le produit lavé montre bien la coexistence de l'étain β et de $Sn_6O_4(OH)_4$.

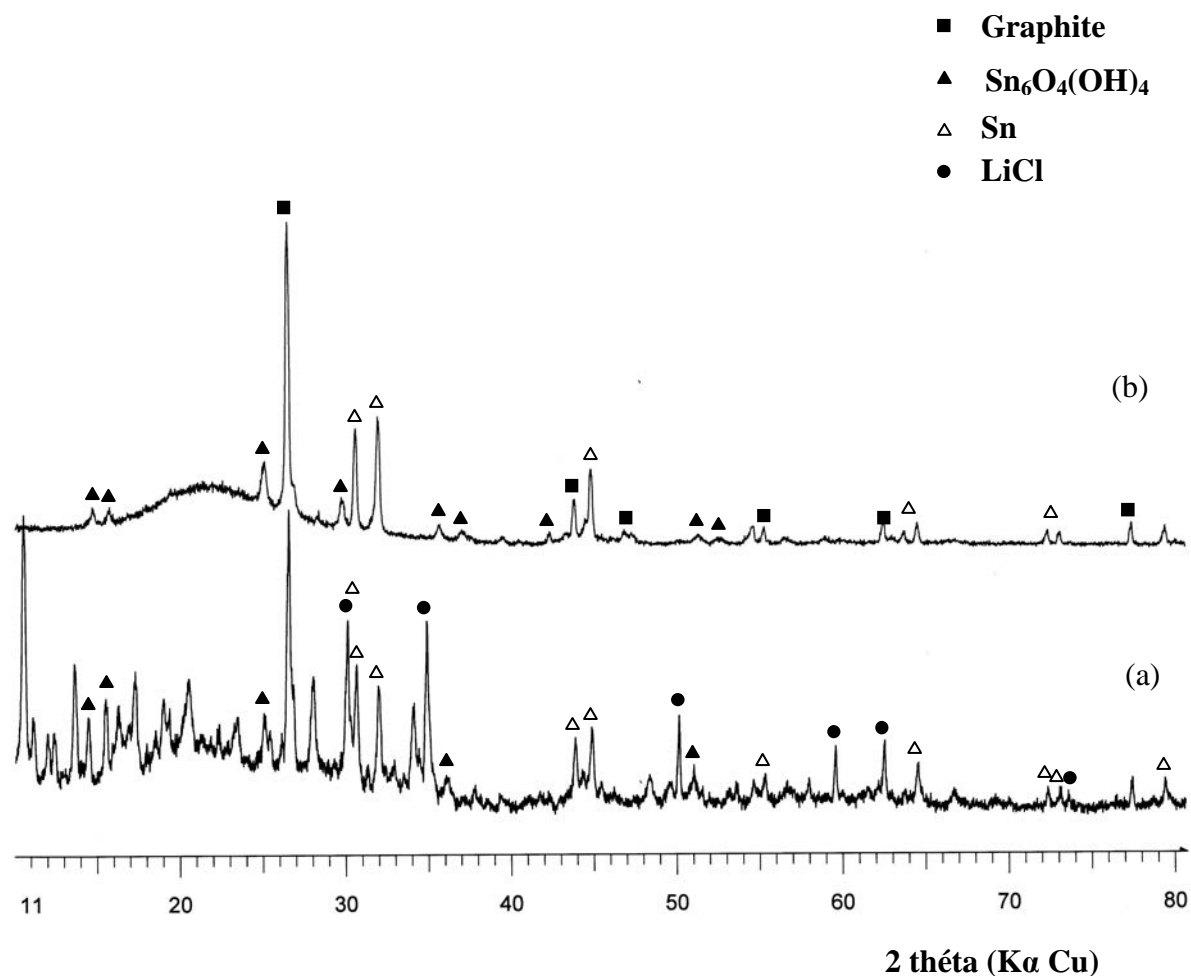


Figure 3.51 : Diffractogrammes du composé C ($\text{C}/\text{SnCl}_2 = 8$) obtenu par réduction de SnCl_2 par $\text{LiH}/t\text{-BuOLi}$ (a) non lavé, (b) lavé

Les résultats obtenus par analyse élémentaire figure 3.52 montrent que le lavage à l'éthanol puis à l'eau élimine une fraction importante de l'étain : près de 93% atomique pour l'échantillon A ($\text{C}/\text{Sn}=175$), 86% atomique pour l'échantillon B ($\text{C}/\text{Sn}=36$) et 79% atomique pour l'échantillon C ($\text{C}/\text{Sn}=38$). Le composite contient encore respectivement 3.96%, 8.55% et 5.55% en masse des éléments Li, Cl, O et H. La perte d'étain au cours du lavage est plus importante ici que dans le cas des composites réduits par le complexe activé $\text{NaH}/t\text{-BuONa}$. En revanche, ils contiennent un peu moins de masse inactive.

Produit A lavé EtOH-H ₂ O	Pourcentage massique	Pourcentage atomique
C	90.87 (90.95/ 90.79)	84.11
Sn	5.17	0.48
Li	0.27	0.43
Cl	0.2	0.06
H	1.20 (1.38/ 1.02)	13.33
O	2.29	1.59

Produit B lavé EtOH-H ₂ O	Pourcentage massique	Pourcentage atomique
C	71.74 (71.96/ 71.52)	82.31
Sn	19.71	2.29
Li	0.18	0.35
Cl	0.62	0.24
H	0.63 (0.66/ 0.60)	8.67
O	7.12	6.13

Produit C lavé EtOH-H ₂ O	Pourcentage massique	Pourcentage atomique
C	74.76 (75.28/ 74.24)	78.28
Sn	19.61	2.08
Li	0.22	0.39
Cl	0.12	0.07
H	1.28 (1.38/ 1.18)	16.08
O	3.93	3.09

Figure 3.52: Tableaux récapitulatifs des pourcentages massique et atomique des éléments

Les résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer sont présentés à la figure 3.53 Sur le produit non lavé A, deux variétés d'étain sont présentes. Le déplacement isomérique δ (2.64 mm/s) de l'espèce prépondérante (86%) laisse à penser que l'étain est sous sa forme β . Son éclatement quadrupolaire très important ($\Delta = 2.14$ mm/s), supérieur à 1mm/s, montre qu'il serait lié chimiquement avec un élément tel que l'oxygène ou le carbone ; ce domaine peut se chevaucher avec des oxydes très covalents de l'étain II comme $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$. Il y a présence également de SnO_2 à hauteur de 14%.

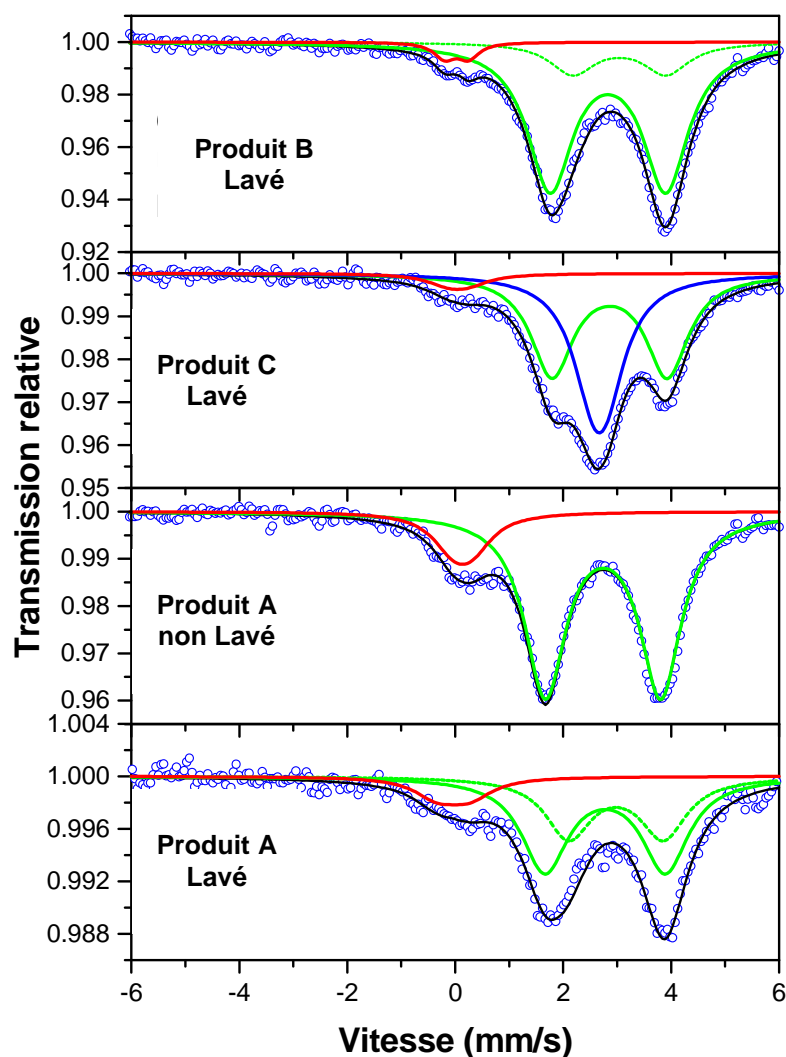
Après lavage (produits A et B), on conserve quelques pourcents de SnO_2 dans un environnement un peu différent que précédemment, certainement du à l'élimination de la matrice organique. On a également deux espèces avec des déplacements isomériques proches ($\delta = 2.68$ mm/s, 2.88 mm/s et 2.73mm/s, 2.94mm/s respectivement) ; on peut les attribuer à de l'étain β et à $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$. Leur éclatement quadrupolaire supérieur à 1mm/s montre que ces espèces sont fortement liées à un élément tel que l'oxygène ou le carbone.

Si on fait l'hypothèse que nous sommes bien en présence d'étain β dans le produit A non lavé, comment pourrait on obtenir après lavage l'apparition de l'espèce $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$? L'oxydation de l'étain (0), conduit en général à la formation d'oxydes du type SnO ou SnO_2 . Il a été vu auparavant que la formation de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ résultait de l'oligomérisation d'un alcoolate d'étain. On pourrait imaginer alors que nous avons des petits clusters d'étain β avec sur toute sa surface des ligands $[\text{t-BuO}]$, permettant l'établissement d'une liaison chimique serait donc entre l'étain et l'oxygène. Lors du lavage à l'eau, $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ pourrait alors se former libérant ainsi le cœur d'étain métallique. On expliquerait alors les deux espèces présentes dans les produits lavés A et B. Le mécanisme permettant d'expliquer l'accrochage chimique de ces espèces avec les éléments C ou O reste toutefois à élucider.

Une deuxième hypothèse, qui semble plus réaliste, serait la présence de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ dans le produit non lavé. En effet, on a mentionné plus haut que les paramètres Mössbauer observés pouvaient aussi correspondre au domaine des oxydes covalents de l'étain II. Sur les produits lavés, les deux espèces présentant des paramètres Mössbauer très proches pourraient correspondre à la même espèce ($\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$) dans des environnements et/ou dans des états d'oxydations légèrement différents. Abrahams et al. [2] ont montré que dans la structure de ($\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$), des recouvrements orbitaux entre les atomes d'étain étaient possibles. C'est ce que montrerait le spectroscopie Mössbauer ; tantôt on aurait des particules composées de

$\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ avec recouvrements des orbitales d'étain (liaisons types Sn-Sn-O) , tantôt des particules composées de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ sans recouvrement des orbitales d'étain (liaison type Sn-O).

En revanche, pour le produit C lavé à l'éthanol puis à l'eau, nous avons trois variétés d'étain que l'on peut attribuer sans ambiguïté : tout d'abord de l'étain β (44%) dans le solide ou supporté avec des paramètres Mössbauer identiques à ceux observés dans la cas des composites réduits par NaH ($\delta = 2.57$ mm/s et $\Delta = 0.23$ mm/s) ; ensuite l'oxyhydroxyde d'étain $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ (52%) ($\delta = 2.76$ mm/s et $\Delta = 2.14$ mm/s) lié fortement à un élément comme le carbone ou l'oxygène et enfin 4% de SnO_2 supportés ($\delta = -0.05$ mm/s et $\Delta = 0.4$ mm/s).



	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Contribution (%)
Produit A non Lavé	2.64 (1) 0.04 (3)	2.14 (1) 0.36 (6)	0.92 (5) 0.92 (5)	86 14
Produit A Lavé	2.94 (8) 2.73 (4) -0.1 (1)	1.73 (8) 2.14 (4) 0.44 (6)	1.01 (5) 1.01 (5) 0.5 (1)	17 79 4
Produit B Lavé	2.88 (5) 2.68 (4) -0.1 (2)	1.76 (5) 2.23 (4) 0.6 (1)	1.04 (8) 1.04 (8) 1.04 (8)	35 54 11
Produit C Lavé	2.76 (1) 2.57 (2) -0.05 (8)	2.14 (1) 0.23 (4) 0.4 (1)	0.95 (4) 0.95 (4) 0.95 (4)	52 44 4

Figure 3.53 : Spectres et tableau récapitulatif des paramètres Mössbauer pour les composites A, B et C

Les images en champ clair figures 3.54 des produits A et B lavés obtenus par microscopie électronique en transmission sont de très mauvaise qualité. On peut juste observer des amas « brumeux » de plusieurs centaines de nanomètres qui, à plus fort grossissement, semblent indiquer la présence de gros agrégats d'étain. Les spectres EDX associés montrent la présence d'étain et d'oxygène dans des rapports atomiques O/Sn allant de 1.24 à 1.46 laissant supposer la présence de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ (O/Sn = 1.33), en accord avec les observations par diffraction des rayons X et avec la deuxième hypothèse émise précédemment. En ce qui concerne le produit C, on peut observer sur les micrographies champs clairs (figure 3.55) des particules de tailles inférieures à 50 nm assez bien dispersées et des agrégats. Le spectres EDX associé montre l'étain en présence d'oxygène dans un rapport O/Sn = 0.80 qui pourrait correspondre à un mélange de Sn(o) et de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$. La figure 3.56 présente les cartographies X des éléments et le line scan associé du produit C.

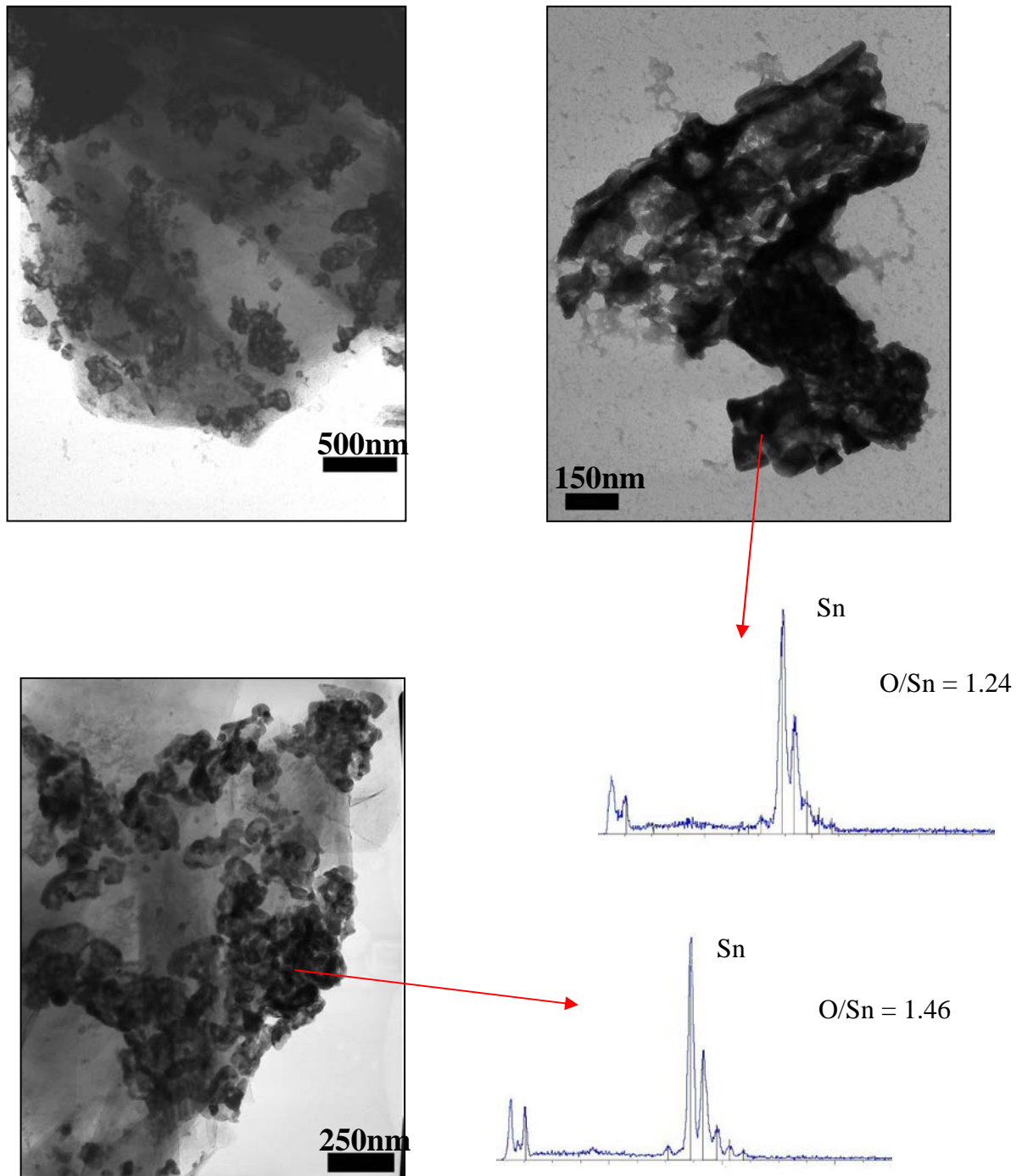


Figure 3.54 : (a, b et c) micrographies champ clair et spectre EDX associé du produit A lavé, (d, e) micrographie champ clair et spectre EDX associé du produit B lavé.

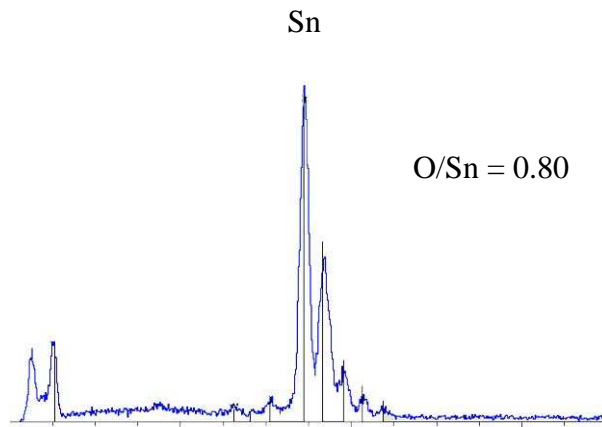
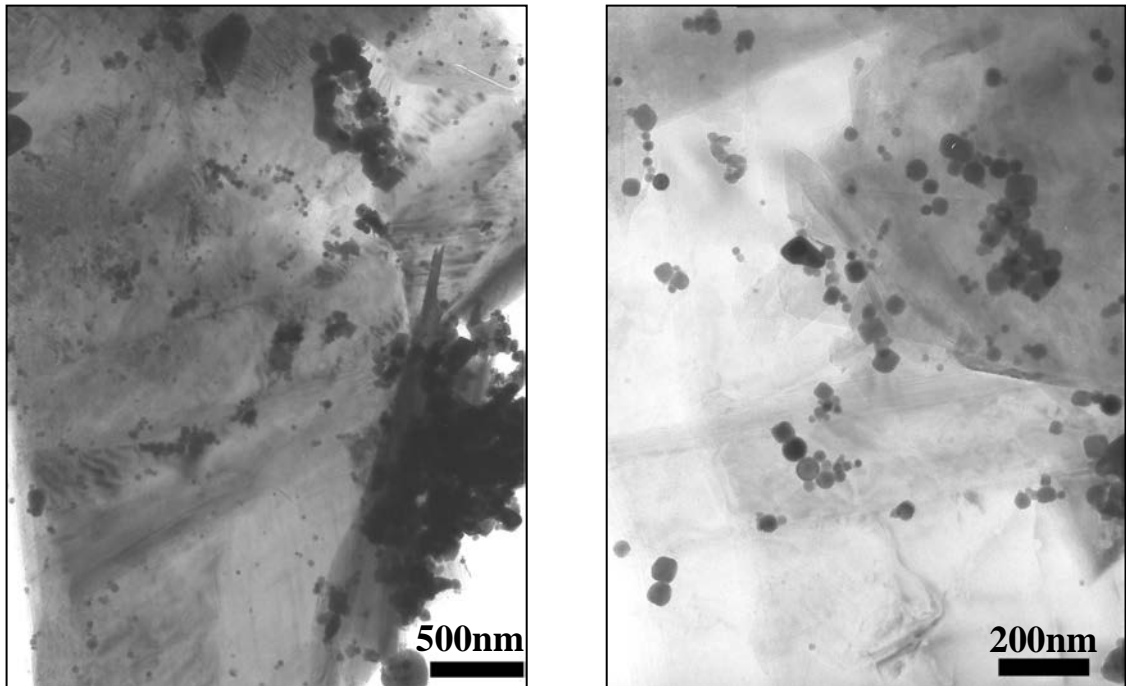


Figure 3.55 : micrographies champ clair et spectre EDX associé du produit C lavé

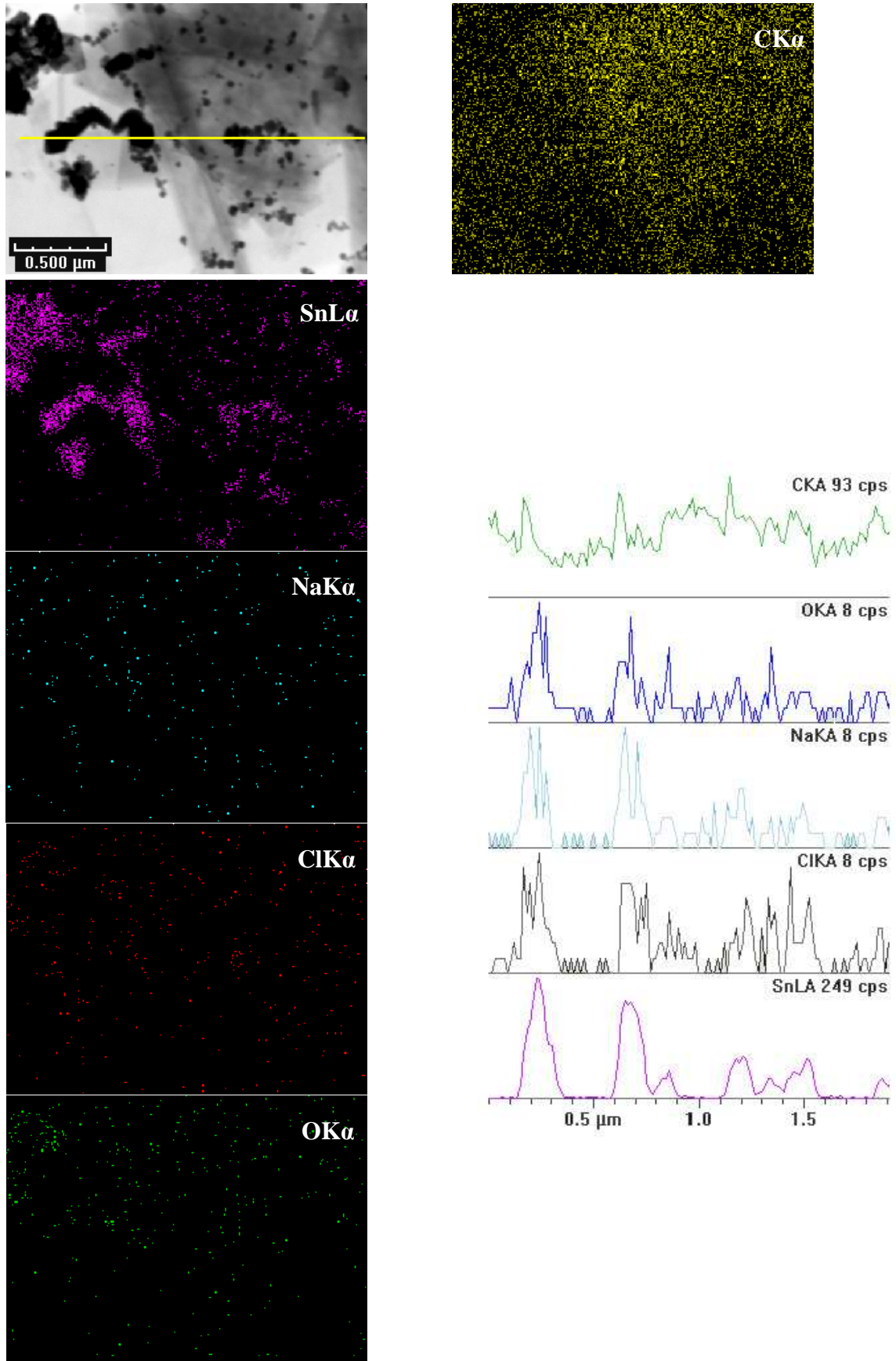


Figure 3.56 : Cartographie X et Scan line associé du produit lavé

L'observation par microscopie électronique à balayage (figures 3.57-3.59) montre une toute autre réalité de la morphologie et de la structure de nos composites. Nous n'avons pas eu ici de problèmes liés à des pertes de charges comme avec les échantillons issus de la réduction par le complexe NaH/t-BuONa, ce qui a conduit à l'obtention de très beaux clichés à fort grossissement. On peut constater que les particules (constituées d'oxyhydroxyde d'étain pour les trois composites et d'étain β pour le composite C) sont réparties de façon homogène sur la surface du graphite UF4. Ces particules dans leur grande majorité ont une taille de l'ordre de 50 nm. La grande différence avec les échantillons réduits en utilisant NaH comme réducteur, c'est l'absence ou la très grande rareté d'agrégats. Les particules sont bien individualisées et semblent mouiller le graphite laissant penser à une interaction forte en accord avec les données Mössbauer.

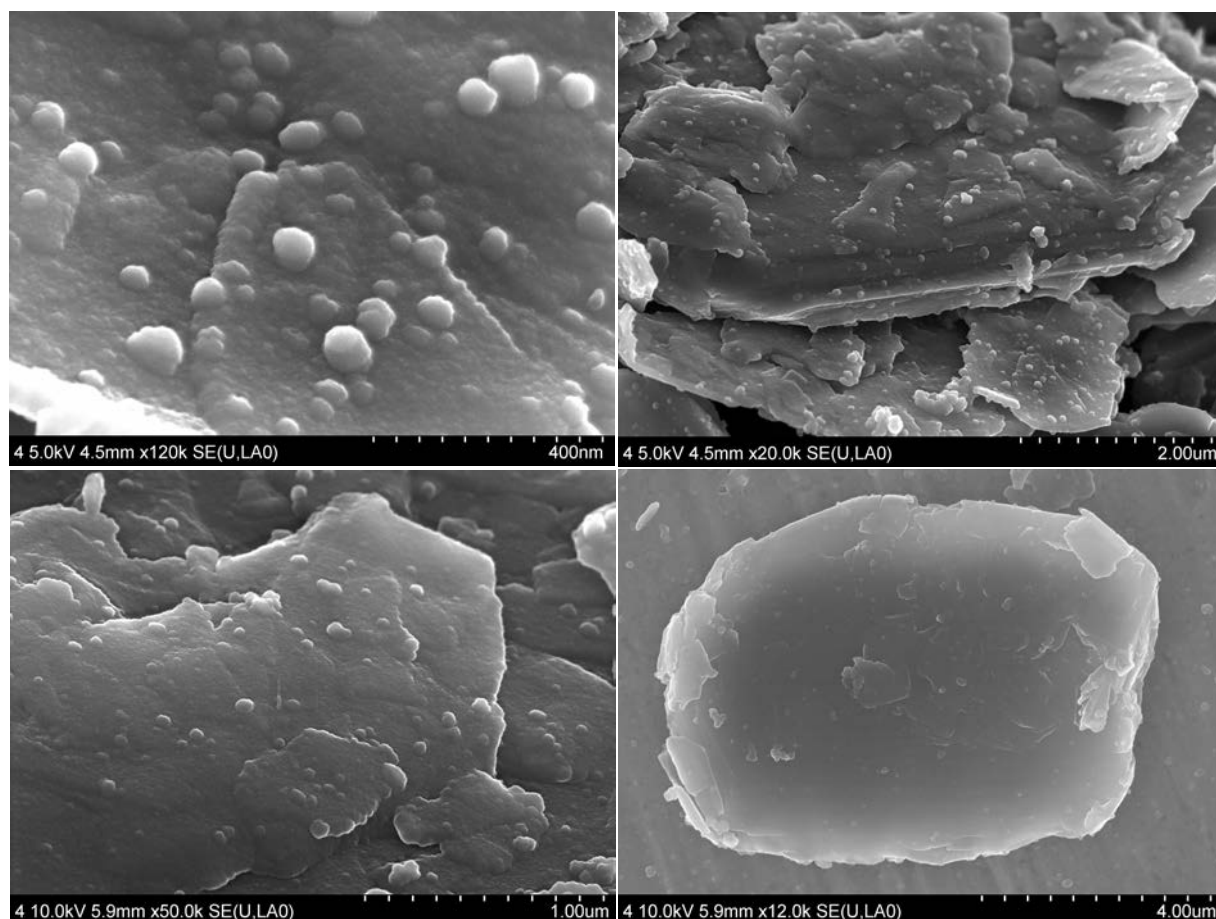


Figure 3.57 : clichés obtenus par microscopie électronique à balayage sur le produit A lavé

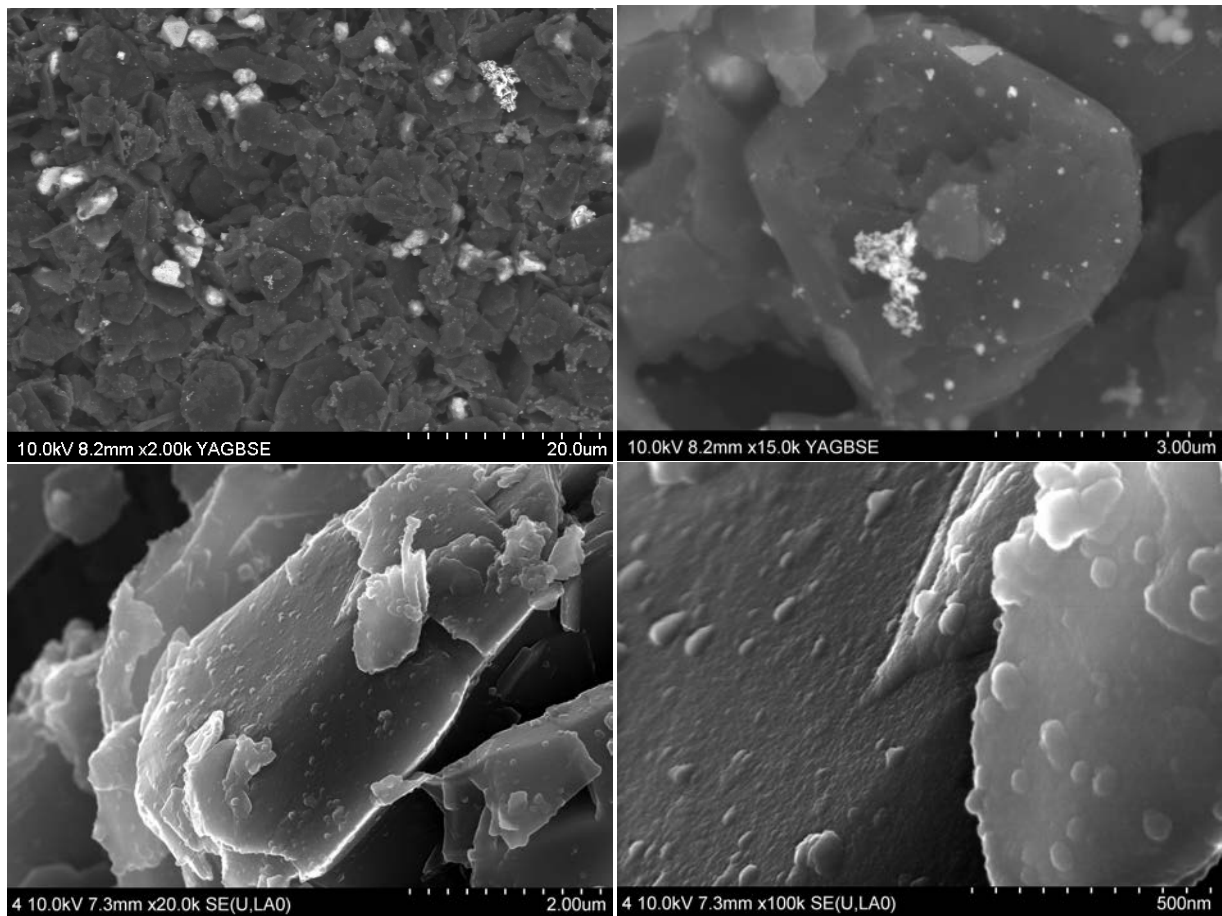


Figure 3.58 : clichés obtenus par microscopie électronique à balayage sur le produit B lavé

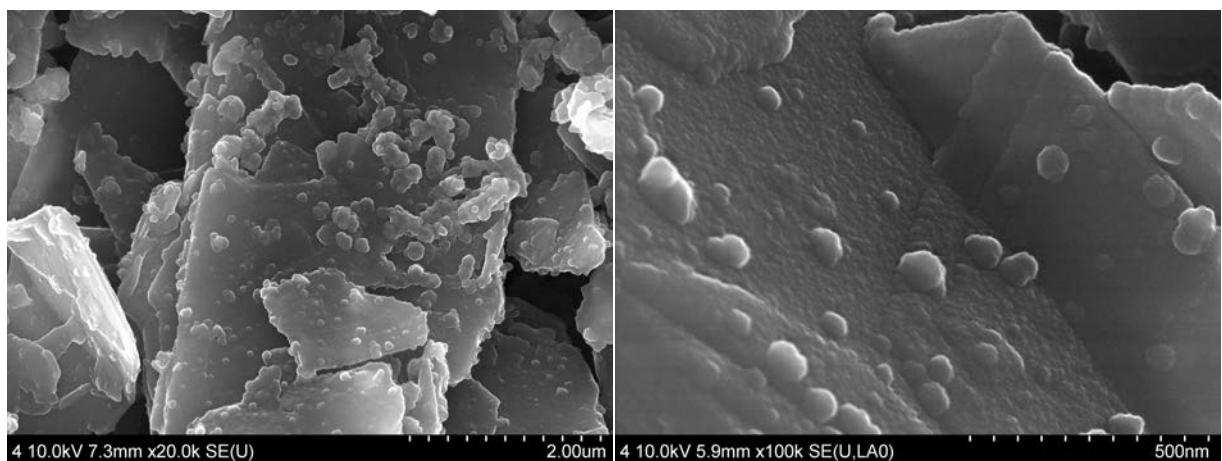


Figure 3.59 : clichés obtenus par microscopie électronique à balayage sur le produit C lavé

Propriétés électrochimiques :

1/ Produit A (C/SnCl₂=12)

La figure 3.60 présente les cycles galvanostatiques de charge et décharge obtenus avec un courant spécifique de 10 $\mu\text{A}/\text{mg}$ (correspondant à un régime de C/60) entre 0 et 2 V d'une électrode composite contenant le matériau lavé et 5% de PVDF dans l'électrolyte LiClO₄/EC.

A la première réduction correspond une capacité de 640 mAh/g dont 210 sont dus à des pertes irréversibles. C'est le premier composite pour lequel on observe expérimentalement une capacité irréversible aussi faible au premier cycle. On estime à 25 mAh/g la part de capacité irréversible due à la réduction des espèces oxydées de l'étain dont les proportions sont données par la spectroscopie Mössbauer. Elle décroît au fur et à mesure du cyclage, avec notamment une diminution conséquente entre le premier et le second cycle (50mAh/g). Elle perdure néanmoins jusqu'au cinquième cycle autour de 20 mAh/g, ensuite elle devient très négligeable. La capacité réversible est de 430 mAh/g au premier cycle dont 310 mAh/g liés à la part du graphite et 120 mAh/g liés à celle de l'étain. Elle reste stable à 430 mAh/g tout au long des vingt cycles. Au vingtième cycle les capacités du graphite et de l'étain sont 340 mAh/g et 90 mAh/g respectivement. L'hystérésis entre les courbes de réduction et d'oxydation reste la même sur les vingt cycles pour le graphite et l'étain. On peut noter que les alliages Li/Sn semblent moins cristallins que dans les composites issus de la réduction de SnCl₂ par le complexe activé NaH/t-BuONa. En effet, les paliers sont moins bien définis et moins nombreux.

L'erreur de masse sur l'électrode peut être estimée à 4%, ce qui nous conduit à une capacité réversible comprise entre 413 et 447 mAh/g.

$$413 \leq \text{Capacité massique expérimentale} \leq 447$$

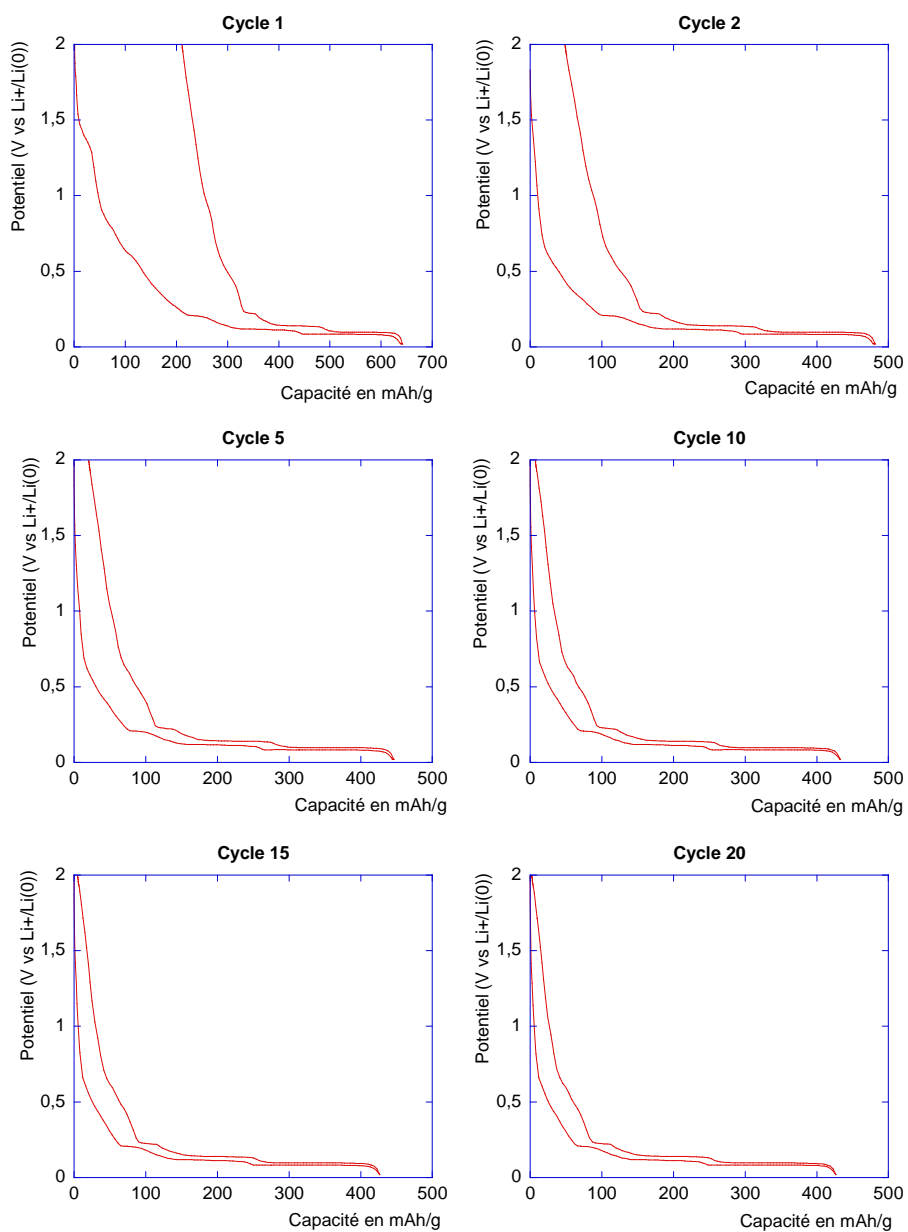


Figure 3.60 : Cycles galvanostatiques de charge/décharge du produit A lavé sous un courant de $10\mu\text{A}/\text{mg}$

La figure 3.61 présente l'évolution des capacités réversibles et irréversibles en fonction du nombre de cycles.

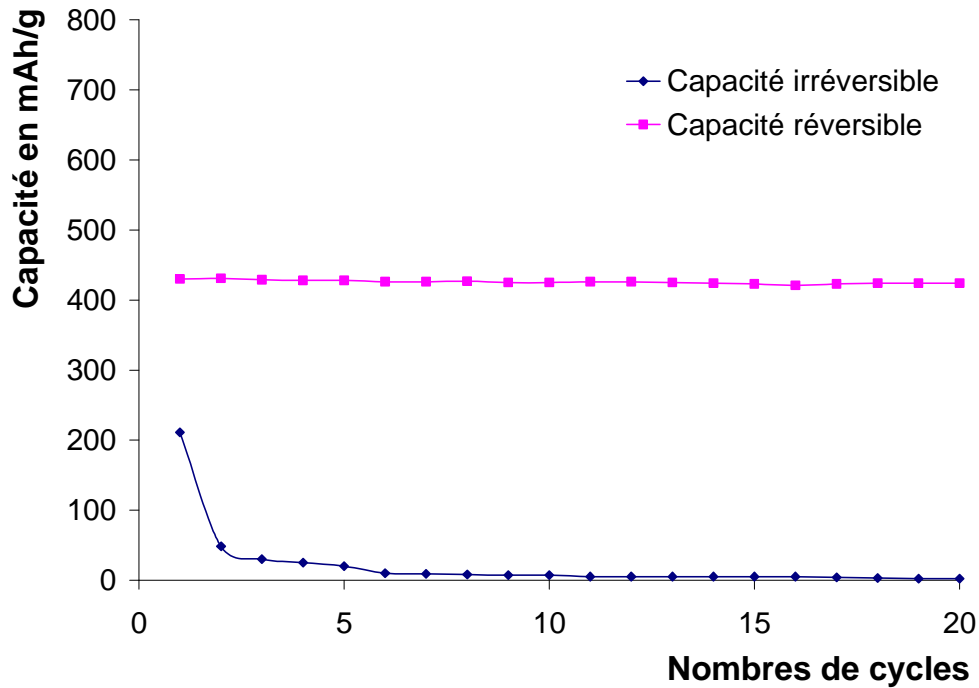


Figure 3.61 : Evolution des capacités réversibles et irréversibles en fonction du nombre de cycles

D'après l'analyse élémentaire, une capacité réversible théorique de 390 mAh/g était attendue (dont 51 mAh/g liées à l'étain et 339 mAh/g liées au graphite UF4).

Le tableau figure 3.62 récapitule les différentes capacités réversibles calculées et observées expérimentalement.

	Capacité théorique			Capacité expérimentale		
	totale	graphite	étain	totale	graphite	étain
Cycle 1	390	339	51	430	310	120
Cycle 20	390	339	51	430	340	90

Figure 3.62 : Tableau récapitulatif des capacités réversibles théoriques et expérimentales

On peut constater que la capacité réversible expérimentale liée à la part du graphite correspond très bien à la capacité réversible théorique. En revanche, pour l'étain on observe une différence du simple au double entre les capacités réversibles théoriques et expérimentales. Il semblerait que le composite contienne deux fois plus d'étain que ce que l'analyse élémentaire a pu révéler. Cette différence est du même ordre que celle obtenue entre la capacité réversible totale théorique et expérimentale. On a vu avec les échantillons issus de la réduction de SnCl_2 par le complexe activé NaH/t-BuONa que même si le taux de graphite est surévalué il n'y a pas d'incidence sur la valeur de la capacité théorique liée à l'étain. En revanche, la capacité théorique totale et celle liée au graphite devraient être plus faible.

2/ Produit B ($\text{C/SnCl}_2 = 5$)

La figure 3.63 présente les cycles galvanostatiques de charge et décharge obtenus avec un courant spécifique de $10 \mu\text{A/mg}$ entre 0 et 2 V d'une électrode composite contenant le matériau lavé et 5% de PVDF dans l'électrolyte LiClO_4/EC .

A la première réduction correspond une capacité de 705 mAh/g dont 250 sont dus à des pertes irréversibles. On estime à 90 mAh/g la part de capacité irréversible due à la réduction des espèces oxydées de l'étain dont les proportions sont données par la spectroscopie Mössbauer. La capacité irréversible diminue lentement au cours du cyclage, sans s'annuler. Elle est de 80 mAh/g au second cycle et de 20 mAh/g au vingtième cycle. La capacité réversible est de 455 mAh/g au premier cycle dont 200 mAh/g liés à la part du graphite et 255 mAh/g liés à celle de l'étain. Elle se stabilise à 420 mAh/g au second cycle puis baisse lors des cinq derniers cycles pour atteindre 390 mAh/g au vingtième cycle ; la part liée au graphite est de 180 mAh/g et celle liée à l'étain est de 210 mAh/g. L'allure des courbes de cyclage montre un effet de polarisation au niveau du graphite rendant plus difficile l'insertion/désinsertion des ions lithium. Ainsi la capacité du graphite chute de 20 mAh/g sur les vingt cycles. Pour l'étain, l'hystérésis des courbes ne change pas.

L'erreur de masse sur l'électrode peut être estimée à 5%, ce qui nous conduit à une capacité réversible comprise entre 370 et 410 mAh/g.

$$370 \leq \text{Capacité massique expérimentale} \leq 410$$

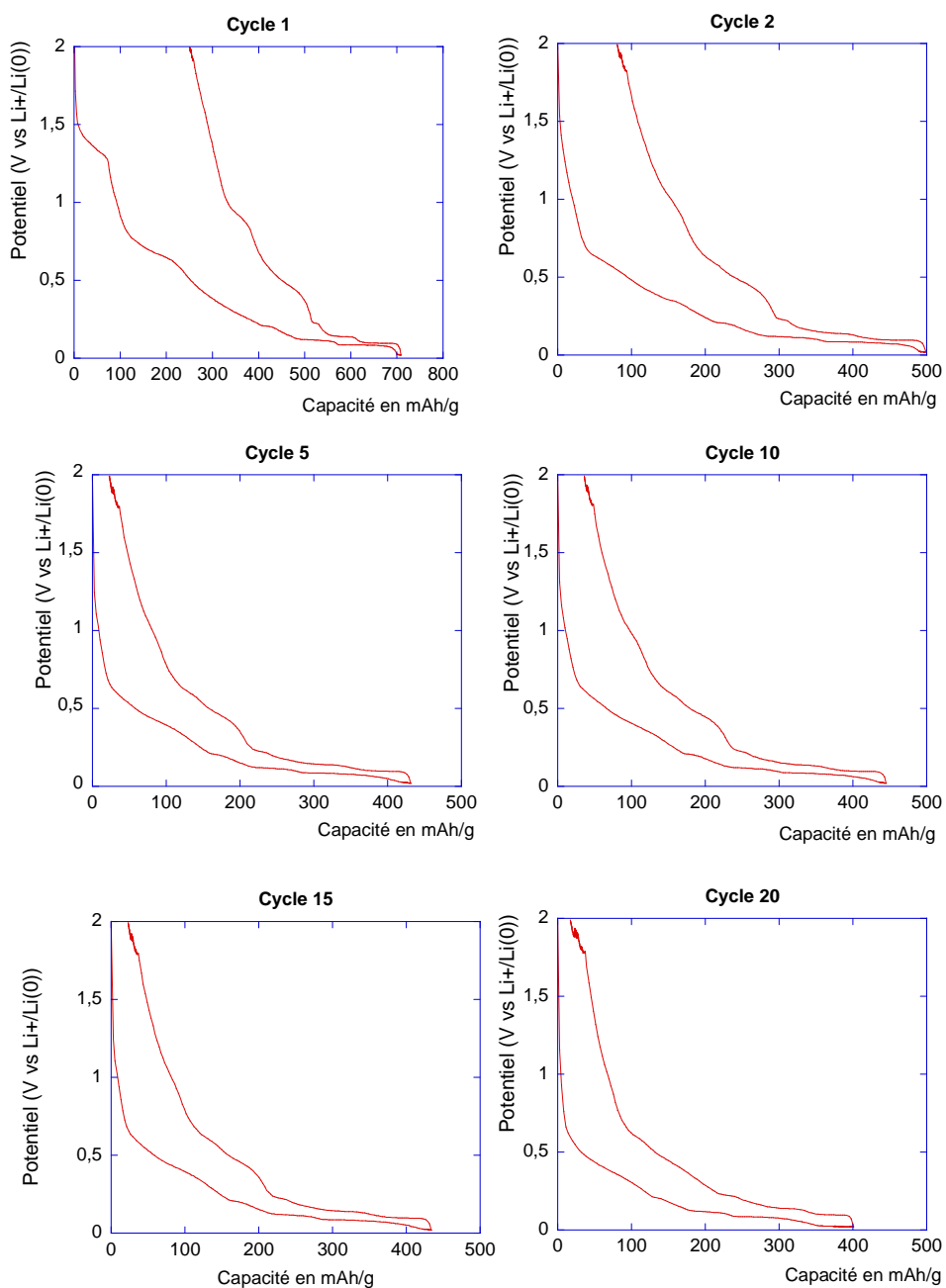


Figure 3.63 : Cycles galvanostatiques de charge/décharge du produit B lavé sous un courant de $10\mu\text{A}/\text{mg}$

La figure 3.64 présente l'évolution des capacités réversibles et irréversibles en fonction du nombre de cycles

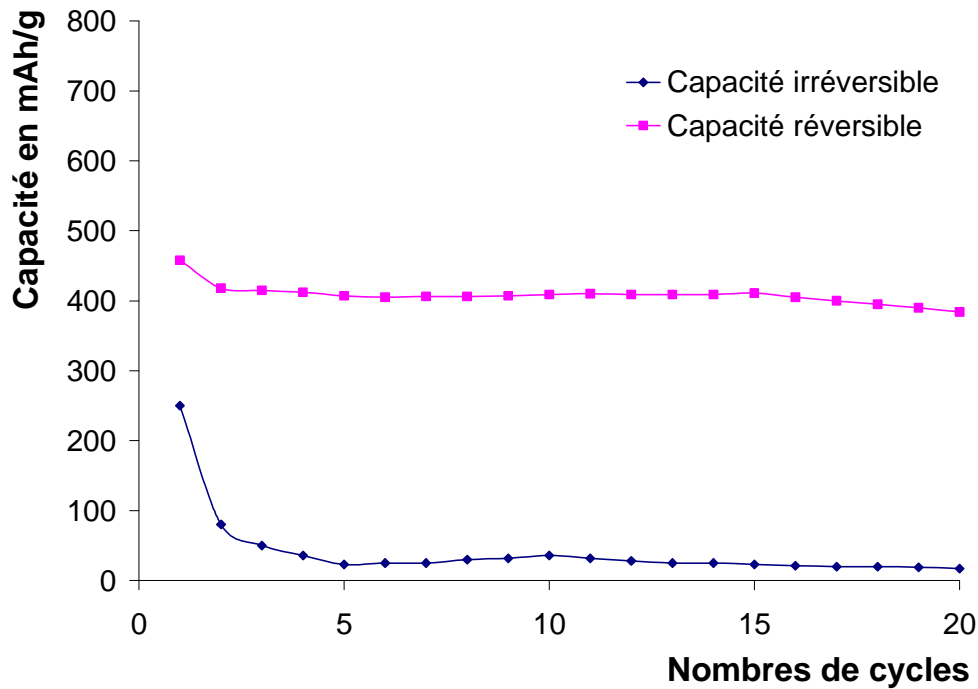


Figure 3.63 : Evolution des capacités réversibles et irréversibles en fonction du nombre de cycles

D'après l'analyse élémentaire, une capacité réversible théorique de 463 mAh/g était attendue (dont 196 mAh/g liées à l'étain et 267 mAh/g liées au graphite UF4).

Le tableau figure 3.64 récapitule les différentes capacités réversibles calculées et observées expérimentalement.

	Capacité théorique			Capacité expérimentale		
	totale	graphite	étain	totale	graphite	étain
Cycle 1	463	267	196	455	200	255
Cycle 20	463	267	196	390	180	210

Figure 3.64 : Tableau récapitulatif des capacités réversibles théoriques et expérimentales

Ici encore, il y a divergence entre la capacité réversible théorique et expérimentale. La capacité réversible expérimentale liée au graphite est d'environ 30% en dessous de la valeur théorique alors que pour celle de l'étain c'est l'inverse ; elle est 30% supérieure au premier cycle et presque de 10% au vingtième cycle. L'observation expérimentale semble montrer que la fraction d'étain est sous estimée par analyse élémentaire, tout comme l'échantillon précédent. Les capacités totales théorique et expérimentale sont quant à elles concordantes pour le premier cycle.

3/ Produit C ($C/SnCl_2 = 8$)

La figure 3.65 présente les cycles galvanostatiques de charge et décharge obtenus avec un courant spécifique de $10 \mu A/mg$ entre 0 et 2 V d'une électrode composite contenant le matériau lavé et 5% de PVDF dans l'électrolyte $LiClO_4/EC$.

A la première réduction correspond une capacité de 665 mAh/g dont 205 sont dus à des pertes irréversibles. La capacité irréversible due à la réduction des espèces oxydées de l'étain dont les proportions sont données par la spectroscopie Mössbauer est estimée à 50 mAh/g. La capacité irréversible est divisée par quatre entre le premier et le second cycle (50 mAh/g) et persiste jusqu'au vingtième cycle. La capacité réversible est stabilisée à 460 mAh/g dès le premier cycle dont 241 mAh/g sont liés à la part du graphite et 219 mAh/g liés à celle de l'étain. (257 mAh/g et 203 mAh/g respectivement au vingtième cycle)

L'erreur de masse sur l'électrode peut être estimée à 6%, ce qui nous conduit à une capacité réversible comprise entre 411 et 445 mAh/g.

$$441 \leq \text{Capacité massique expérimentale} \leq 487$$

La figure 3.66 présente l'évolution des capacités réversibles et irréversibles en fonction du nombre de cycles.

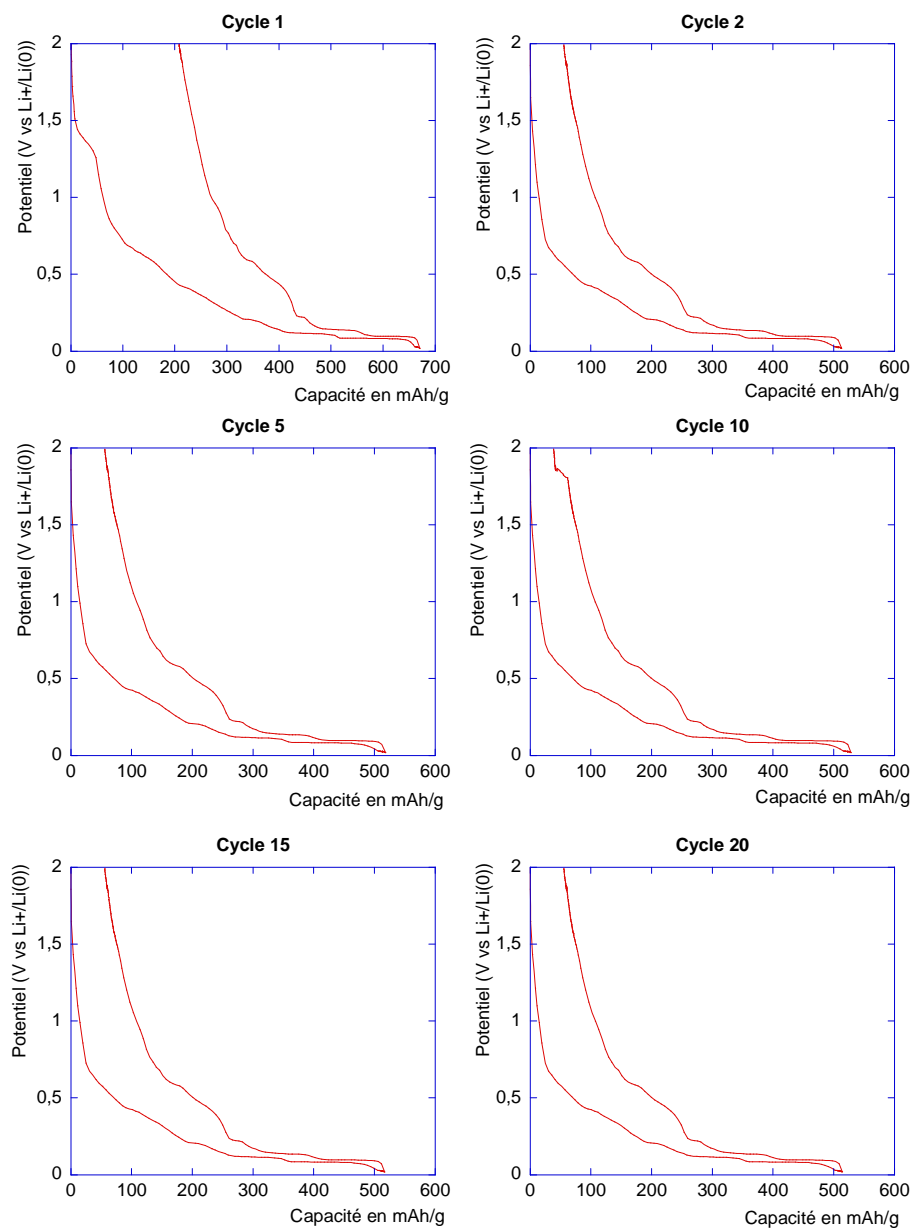


Figure 3.65 : Cycles galvanostatiques de charge/décharge du produit C lavé sous un courant de $10\mu\text{A}/\text{mg}$

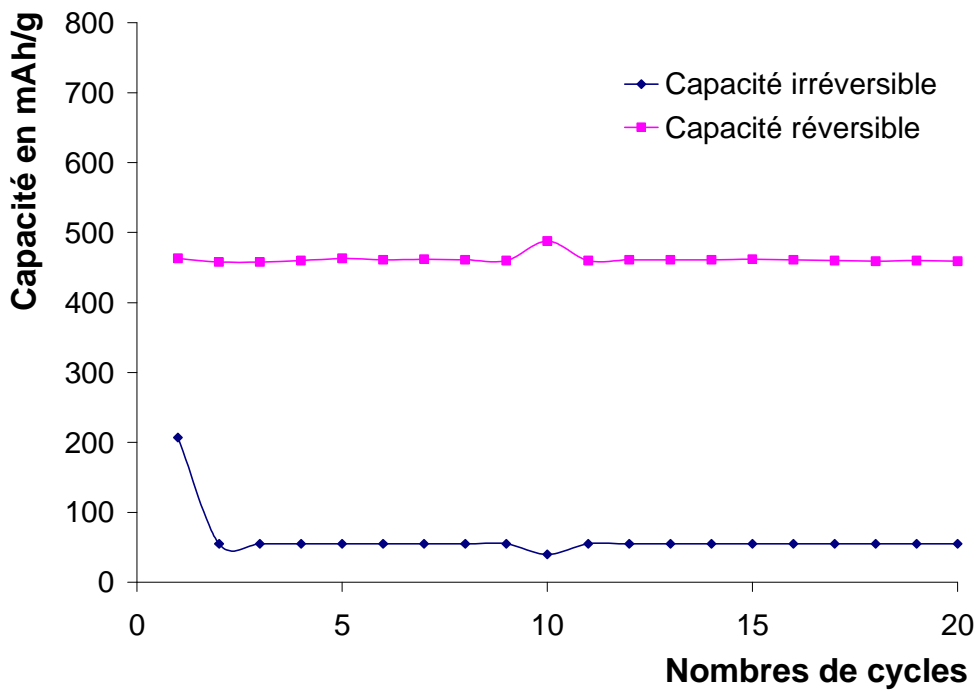


Figure 3.66 : Evolution des capacités réversibles et irréversibles en fonction du nombre de cycles

D’après l’analyse élémentaire, une capacité réversible théorique de 473 mAh/g était attendue (dont 195 mAh/g liés à l’étain et 278 mAh/g liés au graphite UF4).

Le tableau figure 3.67 récapitule les différentes capacités réversibles calculées et observées expérimentalement.

	Capacité théorique			Capacité expérimentale		
	totale	graphite	étain	totale	graphite	étain
Cycle 1	473	278	195	460	241	219
Cycle 20	473	278	195	460	257	203

Figure 3.67 : Tableau récapitulatif des capacités réversibles théoriques et expérimentales

Les capacités théoriques et expérimentales sont parfaitement en accord.

II.2. réduction de SnCl_4 par le complexe activé LiH/t-BuOLi

On présente ici le matériau issu de la réduction de SnCl_4 par le complexe activé LiH/t-BuOLi pour un rapport atomique $\text{C/SnCl}_4 = 12$. LiH étant un réducteur moins fort que NaH , on décide de faire la réduction pendant 4H00.

La figure 3.68 présente les diffractogrammes du produit non lavé et lavé. On observe sur le produit lavé les réflexions du graphite UF_4 , de LiCl et de l'étain β . La forêt de pics observés pour les valeurs 2θ inférieures 26° (à gauche de la (002) du graphite UF_4) est attribuée à la matrice organique qui semble être de nature différente par rapport à celles observées jusqu'à présent. Le lavage élimine LiCl et la matrice organique.

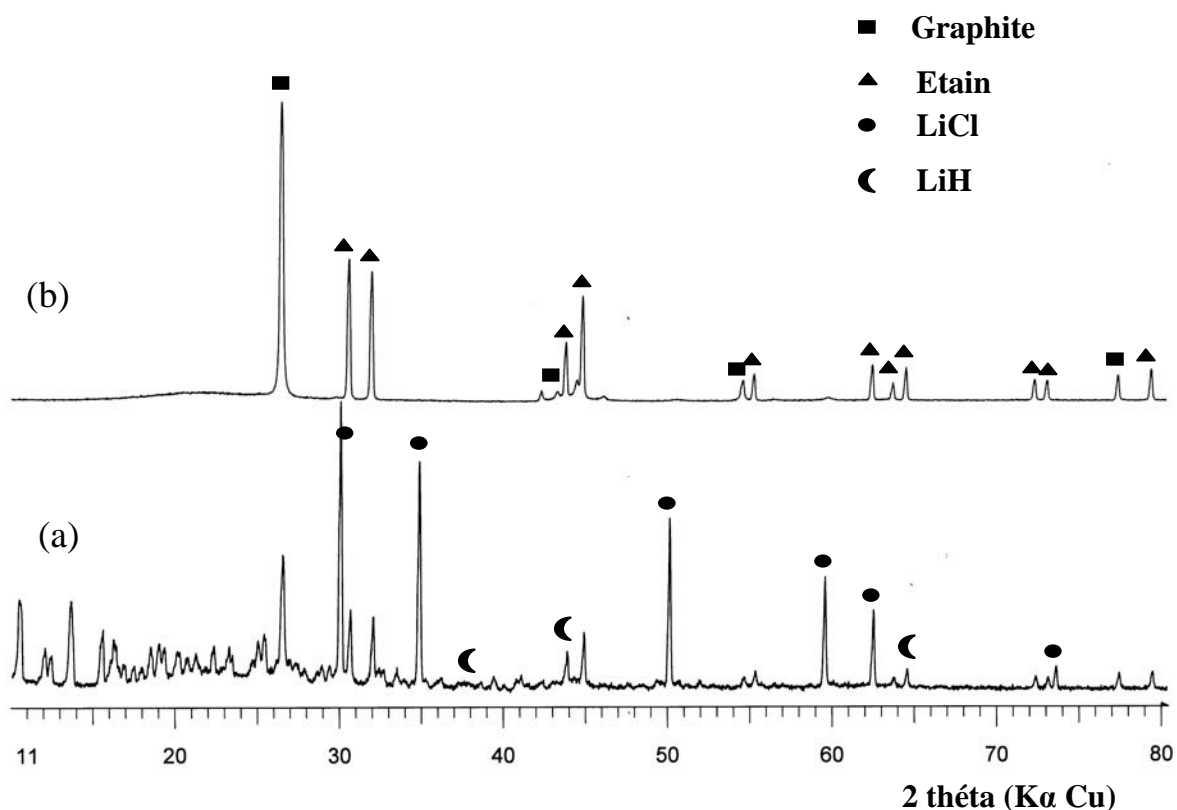


Figure 3.68 : Diffractogrammes du composé obtenu par réduction de SnCl_2 par NaH/t-BuONa pour une composition atomique théorique $\text{C/SnCl}_2 = 12$ (a) non lavé, (b) lavé

L'analyse élémentaire du produit lavé (figure 3.69) montre que 65% de l'étain a été éliminé lors du lavage. Le rapport C/Sn est égal à 40 et il reste 4.29 % en masse de matrice organique.

Produit lavé EtOH-H ₂ O	Pourcentage massique	Pourcentage atomique
C	76.88	83.82
Sn	18.83	2.08
Li	0.15	0.28
Cl	0.26	0.09
H	0.86	11.25
O	3.02	2.47

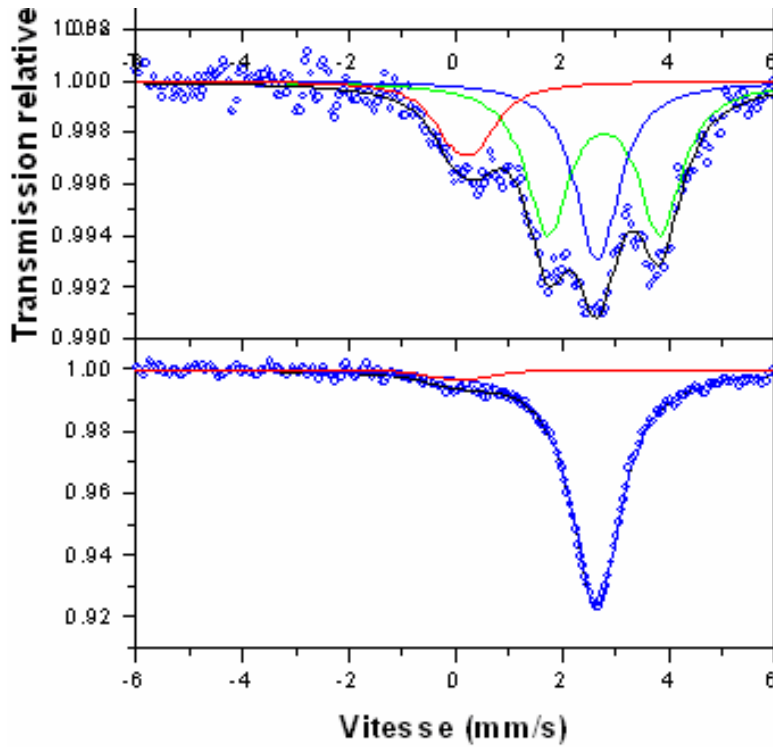
Figure 3.69 : Tableau des pourcentages massique et atomique des éléments

La spectroscopie Mössbauer (figure 3.70) du produit non lavé met en évidence trois espèces d'étain. l'oxyhydroxyde d'étain Sn₆O₄(OH)₄ (52%) ($\delta = 2.69$ mm/s et $\Delta = 2.11$ mm/s) lié fortement à un élément comme le carbone ou l'oxygène, l'étain β (32%) ($\delta = 2.56$ mm/s et $\Delta = 0.10$ mm/s) et SnO₂ (16%) ($\delta = 0.1$ mm/s et $\Delta = 0.5$ mm/s). Le lavage élimine en totalité l'oxyhydroxyde d'étain Sn₆O₄(OH)₄ et une grande partie de SnO₂ puisque nous nous retrouvons avec 95% d'étain β et 5% de SnO₂. Ce matériau montre alors que l'espèce Sn₆O₄(OH)₄ (dans ce cas précis) n'est pas lié au graphite mais à un carbone ou un oxygène provenant de la matrice organique.

La figure 3.71 présente les courbes de charge/décharge sous un courant de 10 μ A/mg du matériau lavé et la figure 3.72 récapitule les capacités réversibles et irréversibles en fonction du nombre de cycle. La capacité irréversible au premier cycle est de 179 mAh/g, elle diminue rapidement pour s'annuler à partir du cinquième cycle. La capacité réversible est de 266 mAh/g au premier cycle et diminue lentement tout au long des cycles pour atteindre 233 mAh/g au vingtième cycle. Il semble, si on regarde le profil des courbes, que l'étain ne cycle pas du tout, comme s'il était entièrement isolé électriquement avant la première réduction.

D'après les résultats de l'analyse élémentaire, on pouvait s'attendre à une capacité réversible théorique de 473 mAh/g (286 mAh/g lié au graphite et 187 mAh/g lié à l'étain).Le

graphite semble cycliser normalement au premier cycle puis, sa capacité réversible diminue lentement de 10% sur vingt cycle.



	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Contribution (%)
Produit lavé	2.54 (2)	0.20 (4)	1.06 (8)	95
	0.0 (1)	0.6 (2)	1.06 (8)	5
Produit non lavé	2.69 (5)	2.11 (5)	0.99 (6)	52
	2.56 (4)	0.10 (4)	0.99 (6)	32
	0.1 (1)	0.5 (1)	0.99 (6)	16

Figure 3.70 : Spectres et tableau récapitulatif des paramètres Mössbauer

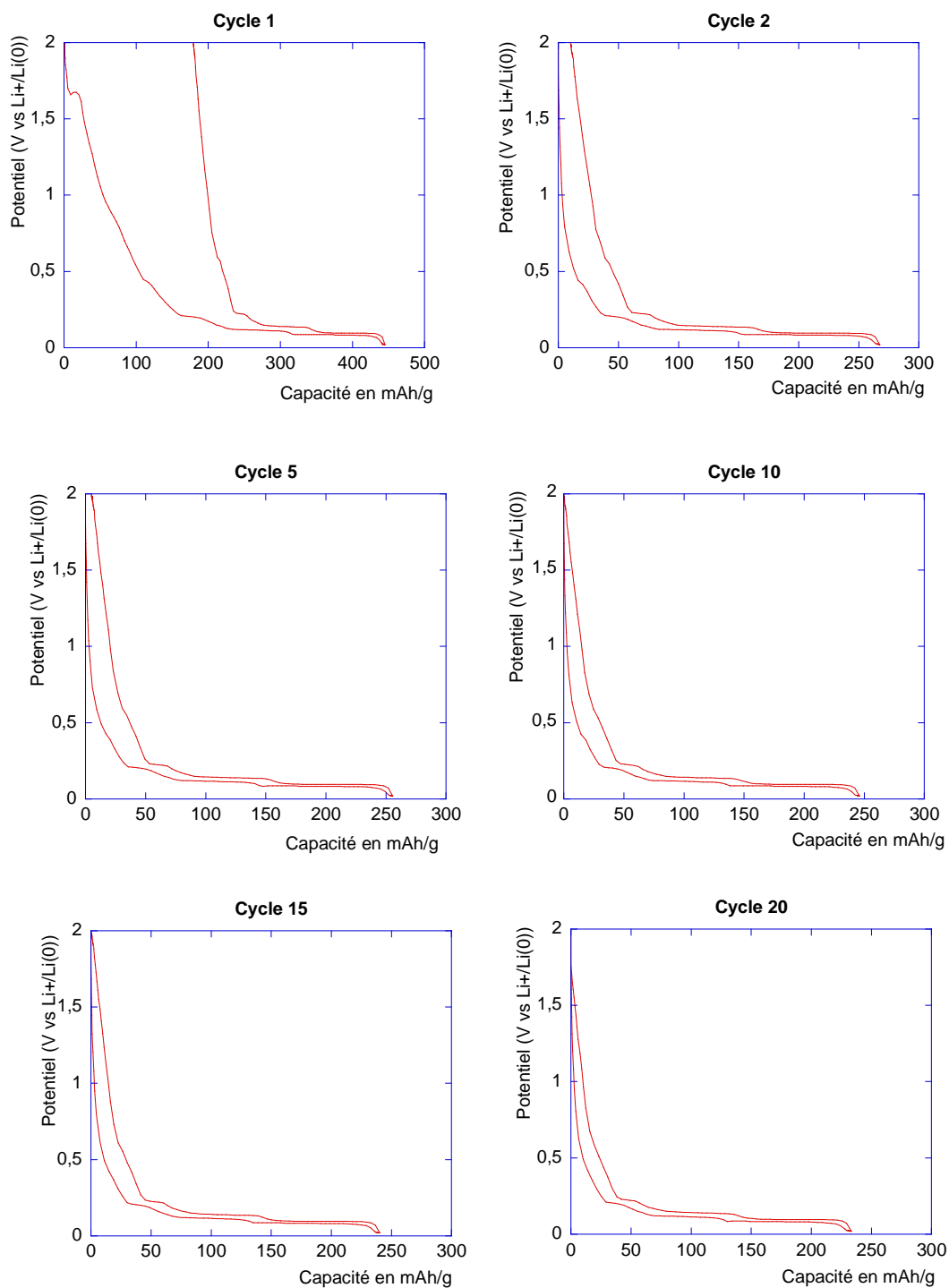


Figure 3.71 : Cycles galvanostatiques de charge/décharge du produit lavé sous un courant de 10 μ A/mg

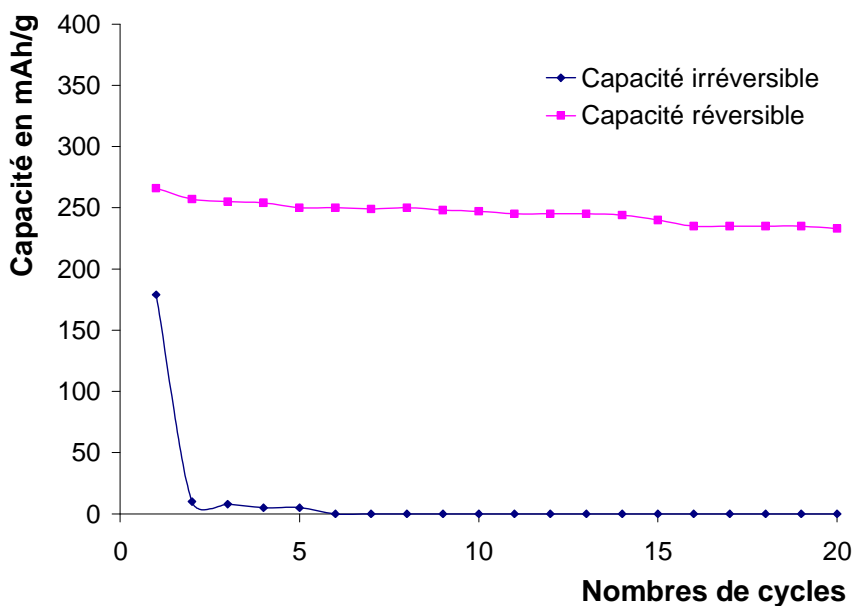


Figure 3.72 : Evolution des capacités réversibles et irréversibles en fonction du nombre de cycles

Conclusion

Le tableau suivant présente les compositions et capacités réversibles théoriques et expérimentales des échantillons issus de la réduction de SnCl_2 et SnCl_4 par le complexe activé $\text{LiH}/t\text{-BuOLi}$.

Composition			Capacité Théorique (AE)			Capacité expérimentale		
Théorique	Expérimentale (AE)		totale	graphite	étain	totale	graphite	étain
$\text{C}/\text{SnCl}_2 = 12$	$\text{C}/\text{Sn} = 175$	Cycle 1	390	339	51	430	310	120
		Cycle 20	390	339	51	430	340	90
$\text{C}/\text{SnCl}_2 = 8$	$\text{C}/\text{Sn} = 36$	Cycle 1	473	278	195	460	241	219
		Cycle 20	473	278	195	460	257	203
$\text{C}/\text{SnCl}_2 = 5$	$\text{C}/\text{Sn} = 38$	Cycle 1	463	267	196	455	200	255
		Cycle 20	463	267	196	390	180	210
$\text{C}/\text{SnCl}_4 = 12$ 4H00	$\text{C}/\text{Sn} = 40$	Cycle 1	473	286	187	266	266	0
		Cycle 20	473	286	187	233	233	0

L'utilisation de LiH comme réducteur a permis de mettre en évidence quelques différences par rapport à l'emploi de NaH. On vient de voir avec l'étude des trois matériaux issus de la réduction de SnCl₂ (A, B et C) que le lavage éliminait une fraction d'étain encore plus importante (environ 90%) comparé au matériaux issus de la réduction de SnCl₂ par NaH (environ 70%). L'étude par spectroscopie Mössbauer a montré que la réduction de SnCl₂ par LiH avait eu lieu, seulement et de façon partiel, dans le matériau B (C/SnCl₂ = 8) et que la grande majorité de l'étain était sous forme de Sn₆O₄(OH)₄.

La présence d'étain β (32%) dans le matériau issu de la réduction de SnCl₄, qui à priori est plus difficile à réduire, laisse à penser qu'un temps supérieur à deux heures est nécessaire pour réduire SnCl₂ par LiH. De plus, on a pu constater que l'espèce Sn₆O₄(OH)₄ majoritaire dans le produit non lavé (52%) était entièrement éliminée après lavage à l'éthanol puis à l'eau ; on peut alors en conclure que cette espèce n'est pas liée chimiquement avec un atome de carbone ou d'oxygène constituant le graphite UF4 mais plutôt avec la matrice organique, en accord avec une élimination plus importante de l'élément étain après lavage observée par rapport aux matériaux réduits par NaH.

Les performances électrochimiques des matériaux A B et C sont aussi bonnes que pour les matériaux issus de la réduction de SnCl₂ par NaH. Malheureusement, la faible capacité irréversible observée au premier cycle (autour de 200 mAh/g contre 500 à 800 mAh/g pour les matériaux réduits par NaH) diminue sans jamais s'annuler, ce qui limite plus fortement encore, l'utilisation de ces matériaux en tant qu'anodes de batteries Li-ion. On obtient les meilleurs résultats avec l'échantillon C (C/SnCl₂ = 8) puisqu'une capacité réversible de 460 mAh/g, stable sur vingt cycles, a pu être observé (478 mAh/g pour le matériau de référence). On peut noter que le rapport atomique C/Sn de ces deux matériaux est sensiblement le même (38 et 42 respectivement). Ces observations vont dans le sens d'une concentration en étain lié au graphite limitée par un rapport C/Sn constant que nous avons déjà envisagé lors de l'étude de la réduction de SnCl₂ par NaH et qui serait aux environs de la valeur 40 (correspondant à peu près à 20% d'étain en masse).

III. Influence des conditions et de la nature du support carboné.

III.1. réduction de SnCl_2 par le complexe activé NaH/t-BuONa

Les études précédentes ont montré que lors des étapes de lavage nos composites étaient sujets d'une part à une perte importante d'étain (près de 70% atomique) et d'autre part, à un phénomène d'agrégation/coalescence des particules d'étain encore présentes dans le composite. Pour pallier à ces deux problèmes, le choix s'est porté sur l'utilisation de supports carbonés ayant une surface spécifique BET supérieure à celle du graphite UF4 qui est de $9.9 \text{ m}^2/\text{g}$. Il s'agit d'un graphite exfolié et d'un noir de carbone avec des surfaces BET de $29.4 \text{ m}^2/\text{g}$ et $800 \text{ m}^2/\text{g}$ respectivement. Trois composites ont été synthétisés ; deux en utilisant le graphite exfolié ($\text{C/SnCl}_2 = 12$ et 5) et un troisième en utilisant le noir de carbone ($\text{C/SnCl}_2 = 12$).

Pour plus de facilité, nous appellerons les échantillons GE12 et GE5 pour graphite exfolié et NC12 pour noir de carbone, le numéro correspondant au rapport C/SnCl_2 .

La figure 3.73 présente les diffractogrammes de rayons X du graphite exfolié et du noir de carbone.

Les diffractogrammes des produits lavés et non lavés pour les trois composites sont présentés à la figure 3.73. Les réflexions liées à l'étain β ainsi que celles de NaH et NaCl sont présentes. Aux petits angles les pics larges résultent de la superposition des réflexions des produits attribués à la matrice organique et aux supports carbonés. Après lavage à l'éthanol puis à l'eau, seules les réflexions de l'étain β et du support carboné subsistent.

On peut remarquer sur le diffractogramme du produit lavé de l'échantillon GE12 que l'intensité relative des réflexions liées à l'étain β est très supérieure à l'intensité relative de la raie (002) du graphite exfolié. Il semblerait alors que ce composite contiennent une fraction importante d'étain.

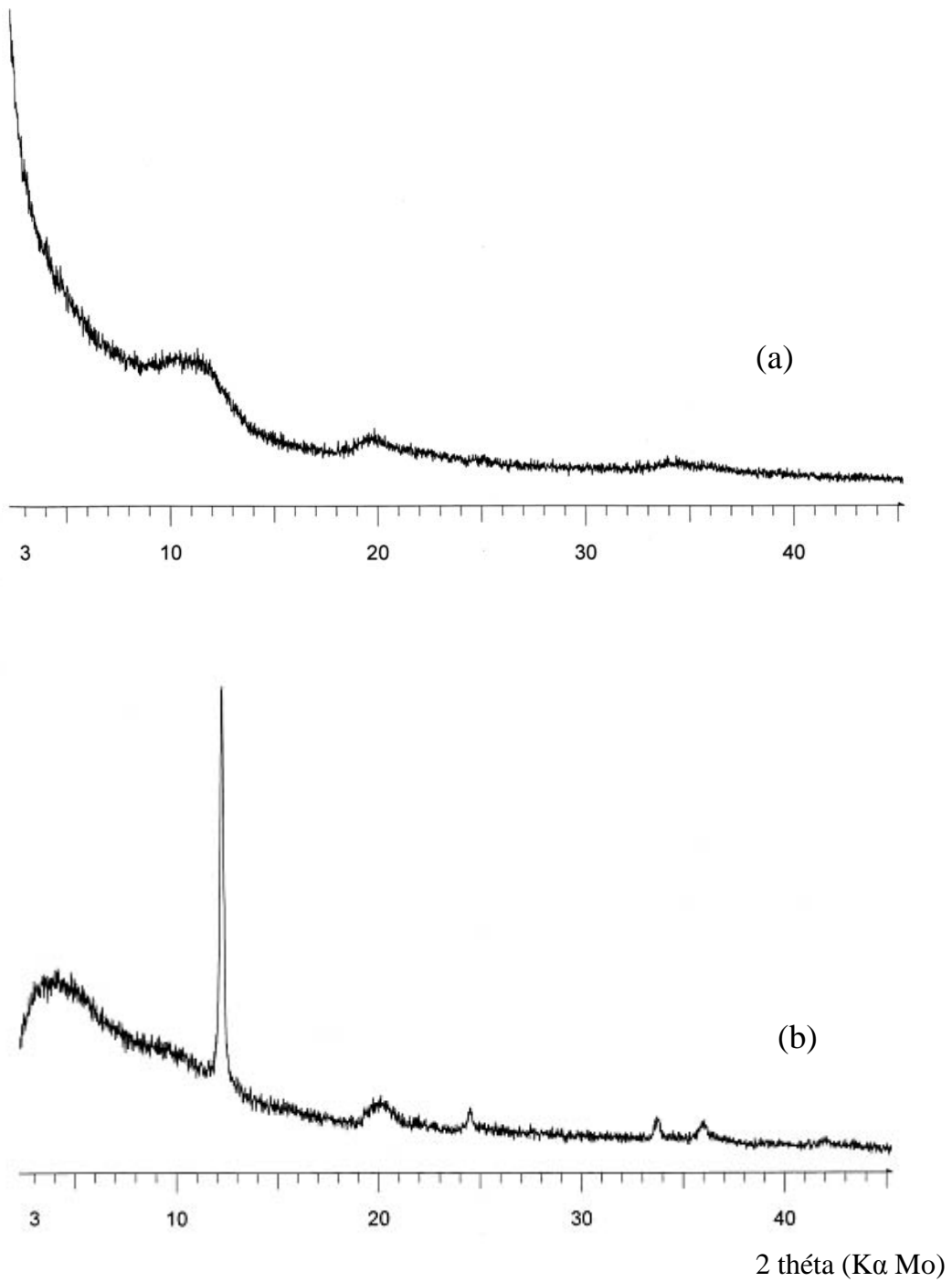


Figure 3.73 : Diffractogrammes (a) noir de carbone, (b) graphite exfolié

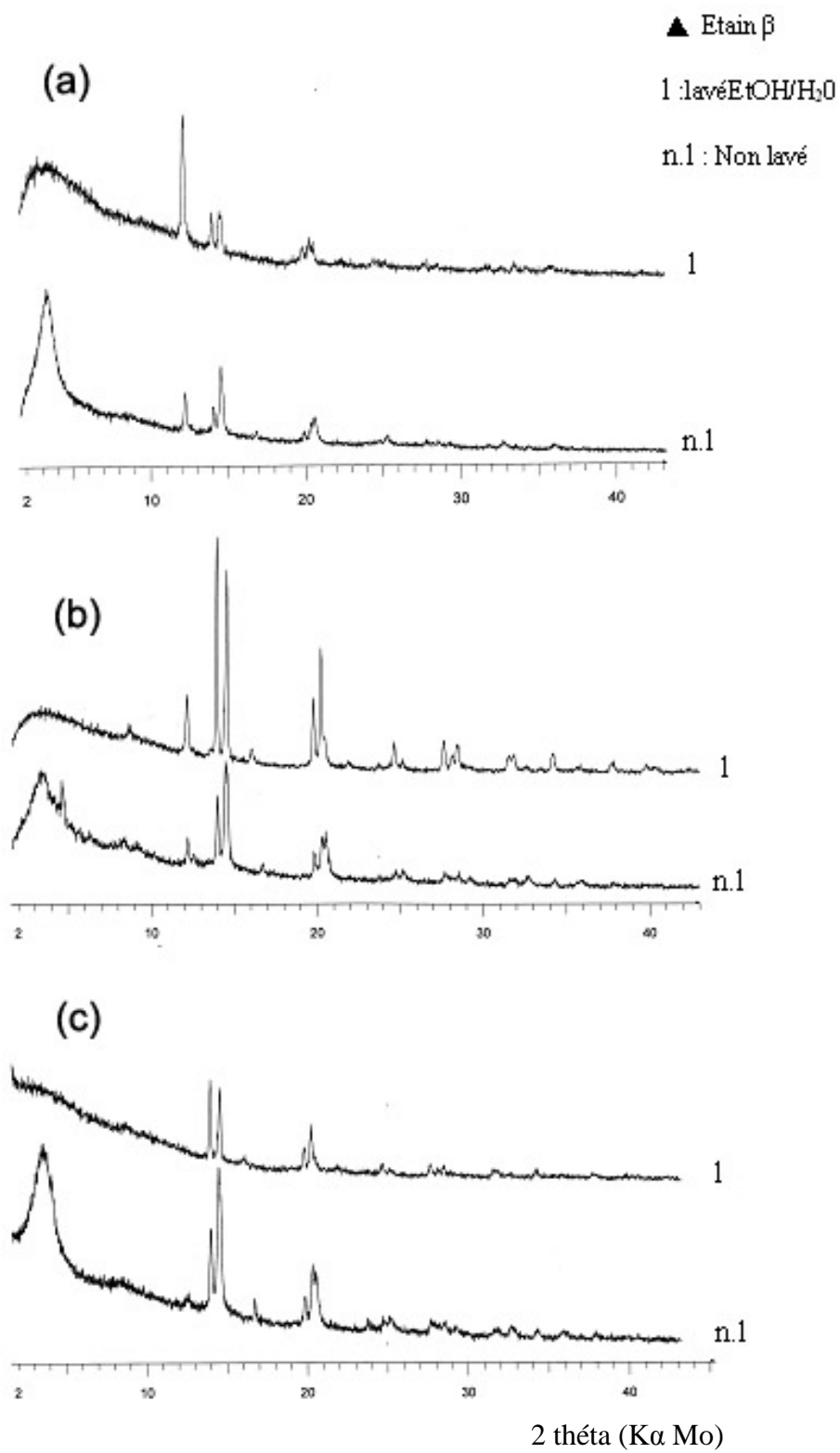


Figure 3.74 : Diffractogrammes des produits non lavés et lavés (a) GE12, (b) GE5 et (c) NC12

Le tableau figure 3.75 récapitule les résultats obtenus par analyse élémentaire sur les trois composites. On obtient alors :

GE12 : C/Sn = 80 (85% de perte d'étain), 6.50% de masse inactive

GE5 : C/Sn = 28 (82% de perte d'étain), 12.83% de masse inactive

NC12 : C/Sn = 40 (70% de perte d'étain), 12.63% de masse inactive

On peut constater que les deux échantillons GE12 et GE5 ont perdu plus de 80% atomique de leur fraction en étain lors du lavage à l'éthanol puis à l'eau. On peut remarquer également que les pourcentages de masse inactive présente dans les composites sont sensiblement identiques à ceux observés avec le graphite UF4 (7.53% et 9.22%). On peut noter également que la faible teneur en étain dans le composite GE5 paraît être en contradiction avec ce que nous avons pu observer par diffraction des rayons X.

L'échantillon NC12 se comporte comme l'échantillon de référence avec une masse inactive légèrement plus importante.

A ce stade, on peut déjà conclure que la grande surface spécifique BET du support carboné ne favorise pas la rétention de l'étain au sein du composite après le lavage. Pire, avec le graphite exfolié, on se retrouve avec des composites qui ont deux fois moins d'étain qu'avec le graphite UF4, qui a pourtant une surface BET trois fois plus petite !

La spectroscopie Mössbauer (figure 3.76) des composites lavés GE12 Et GE5 montre que l'étain est présent sous deux variétés. L'étain β ($\delta = 2.57$ et 2.56 mm/s et $\Delta = 0.3$ et 0.35 respectivement) et SnO_2 ($\delta = 0.06$ et 0.05 mm/s et $\Delta = 0$ et 0.33 respectivement) sous formes de particules supportées. On retrouve les mêmes paramètres Mössbauer que pour les échantillons avec le graphite UF4 comme support. La grande différence se situe au niveau des contributions. GE12 et GE5 contiennent 46% et 79% d'étain (0) respectivement là où on en avait plus de 90% avec le graphite UF4 comme support. Cet oxyde n'est cependant pas identifié dans les diffractogramme obtenus par diffraction des rayons X. On peut supposer que l'oxydation s'est produite lors du transfert à l'air des poudres pour effectuer les mesures.

Pour le composite NC12, les mêmes espèces d'étain sont observées (59% $\text{Sn}\beta$ et 37% SnO_2) avec un troisième attribuée à l'étain α contribuant pour 4%. L'étain α est la forme allotropique stable de l'étain métallique à basse température ($< 13^\circ\text{C}$). La caractérisation

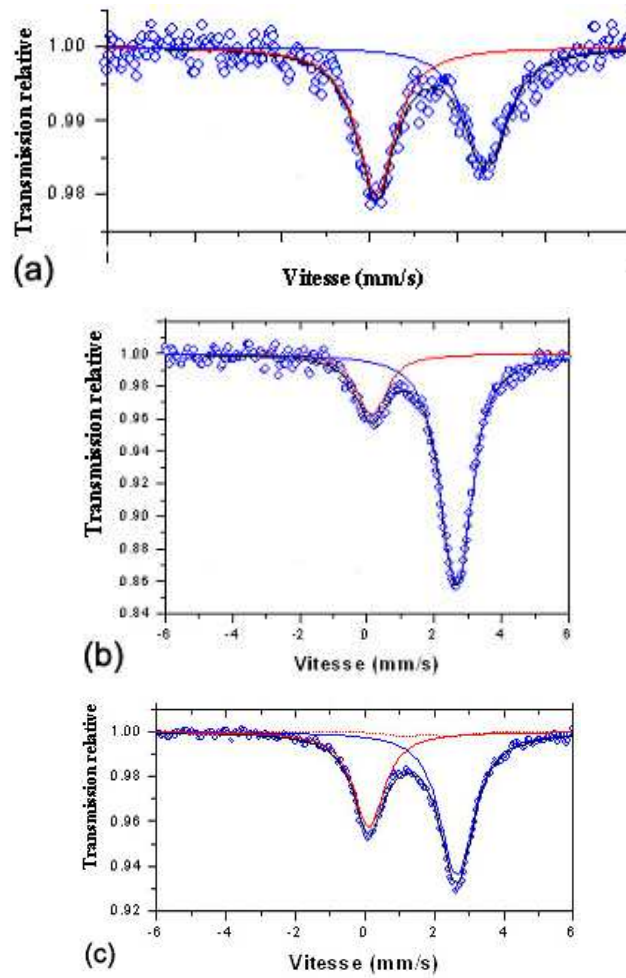
Mössbauer se faisant à 77K, il suffit de laisser un peu trop longtemps l'échantillon à cette température pour que le changement de structure s'opère.

Graphite exfolié C/SnCl ₂ =12 Produit lavé EtOH-H ₂ O	Pourcentage massique	Pourcentage atomique
C	83.20	85.61
Sn	10.30	1.07
Na	3.72	2.00
Cl	0.20	0.07
H	0.80	9.88
O	1.78	1.37

Graphite exfolié C/SnCl ₂ =5 Produit lavé EtOH-H ₂ O	Pourcentage massique	Pourcentage atomique
C	64.45 (63.75 ; 65.15)	72.91
Sn	22.72	2.60
Na	3.71 (3.68 ; 3.74)	2.19
Cl	0.44	0.17
H	1.16	15.79
O	7.52	6.38

Noir de carbone C/SnCl ₂ =12 Produit lavé EtOH-H ₂ O	Pourcentage massique	Pourcentage atomique
C	70.74	74.41
Sn	16.90	1.80
Na	7.44 (6.92 ; 7.96)	4.08
Cl	0.55	0.19
H	1.34	16.91
O	3.30	2.60

Figure 3.75 : Tableau récapitulatif des pourcentages massique et atomique des différents éléments constituant nos composites déterminés par analyse élémentaire.



	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Contribution (%)
(a) GE12	0.06 (2)	-	1.1 (1)	54
	2.57 (5)	0.3 (1)	1.1 (1)	46
(b) GE5	2.56 (1)	0.35 (3)	0.95 (4)	79
	0.05 (4)	0.33 (6)	0.95 (4)	21
(c) NC12	0.02 (5)	0.14 (5)	1.05 (4)	37
	1.7 (2)	1.3 (2)	1.05 (4)	4
	2.55 (3)	0.31 (5)	1.05 (4)	59

Figure 3.76 : Spectres et tableau récapitulatif des paramètres Mössbauer (a)GE12, (b) GE5 et (c) NC12

Sur les micrographies obtenus par microscopie électronique en transmission sur les produits lavés (figure 3.77), on peut remarquer que l'agrégation des particules est inévitable malgré la surface spécifique élevée des supports carbonés utilisés. Dans le cas du graphite exfolié, la coalescence des particules d'étain semble néanmoins limitée à certains endroits. Dans le composite avec le noir de carbone, on voit que celui-ci est constitué de billes de carbone de 20 à 30nm supportant de gros agrégats d'étain très dispersés à sa surface.

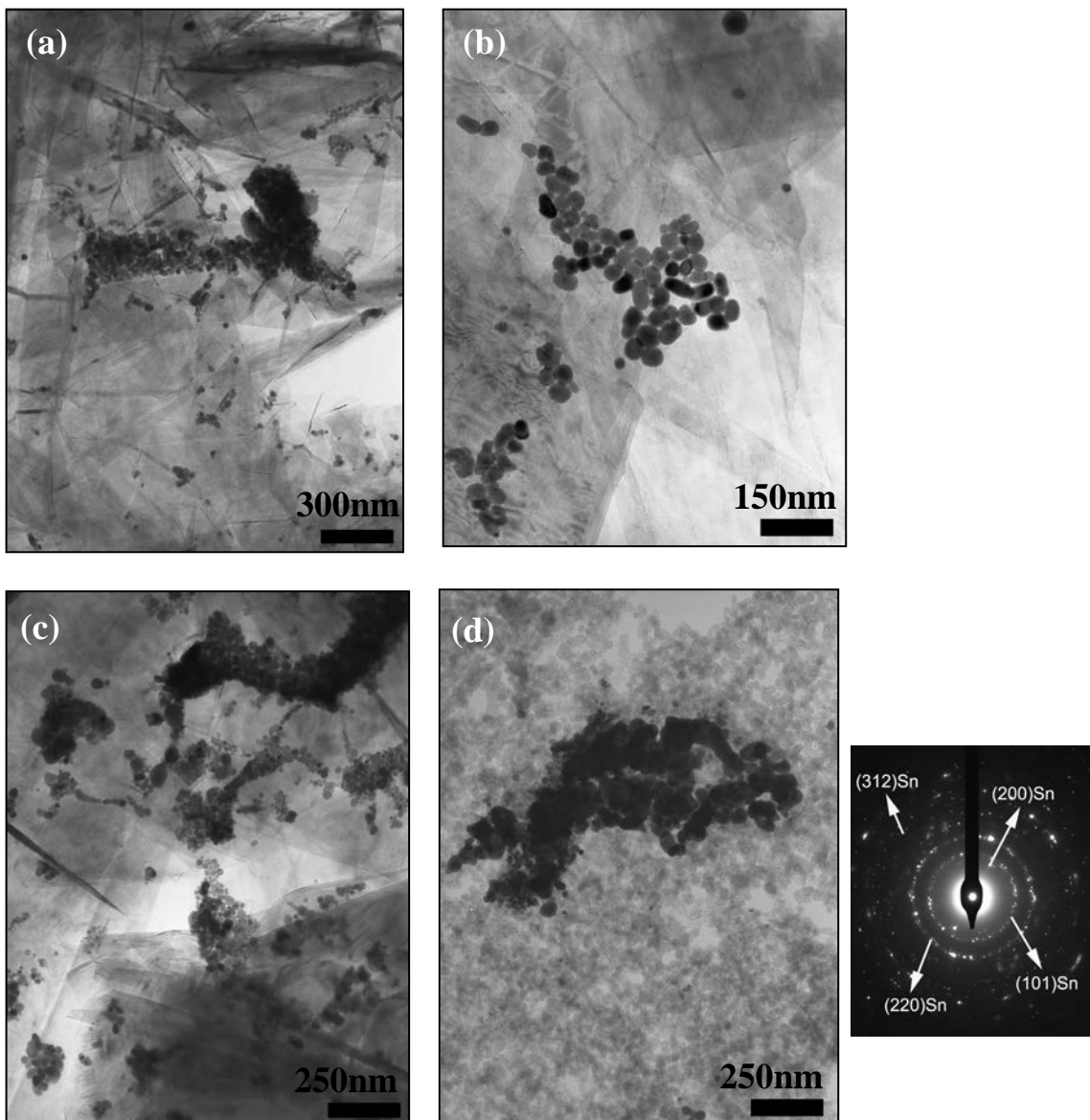


Figure 3.77 : micrographies en champ clair (a, b) GE12, (c) GE5 et (d) NC12 et cliché de diffraction électronique associé

Les figures 3.78 et 3.80 présentent les cycles galvanostatiques de charge et décharge des deux composites (GE12 et GE5 respectivement) issus de la réduction de SnCl_2 par le complexe activé NaH/t-BuONa en présence du graphite exfolié. Les électrodes sont composés à 5% en masse de PVDF et plongées dans l'électrolyte LiClO_4/EC , soumises à un courant spécifique de $10 \mu\text{A}/\text{mg}$ entre 0 et 2V vs Li^+/Li . Les figures 3.79 et 3.81 montrent l'évolution des capacités réversibles et irréversibles en fonction du nombre de cycles.

Dans le cas du composite GE12, la première réduction présente une capacité totale de 820 mAh/g dont 505 mAh/g sont liés à des pertes irréversibles. On estime à 50 mAh/g l'irréversible due à la réduction des espèces oxydées de l'étain dont les proportions sont données par la spectroscopie Mössbauer. La capacité irréversible décroît rapidement au deuxième cycle (57 mAh/g) puis lentement au cours des cycles suivants sans jamais devenir nulle (20 mAh/g au cinquième cycle et 5 mAh/g au vingtième). La capacité réversible est de 315 mAh/g au premier cycle dont 205 mAh/g liés à la part du graphite et 110 mAh/g liés à celle de l'étain. Elle reste stable à 315 mAh/g tout au long des vingt cycles. Au vingtième cycle, le graphite cycle pour 216 mAh/g et l'étain pour 99 mAh/g. L'étain s'amorphise légèrement au cours du cyclage.

L'erreur de masse sur l'électrode peut être estimée à 4%, ce qui nous conduit à une capacité réversible comprise entre 302 et 327 mAh/g.

$$302 \leq \text{Capacité massique expérimentale} \leq 327$$

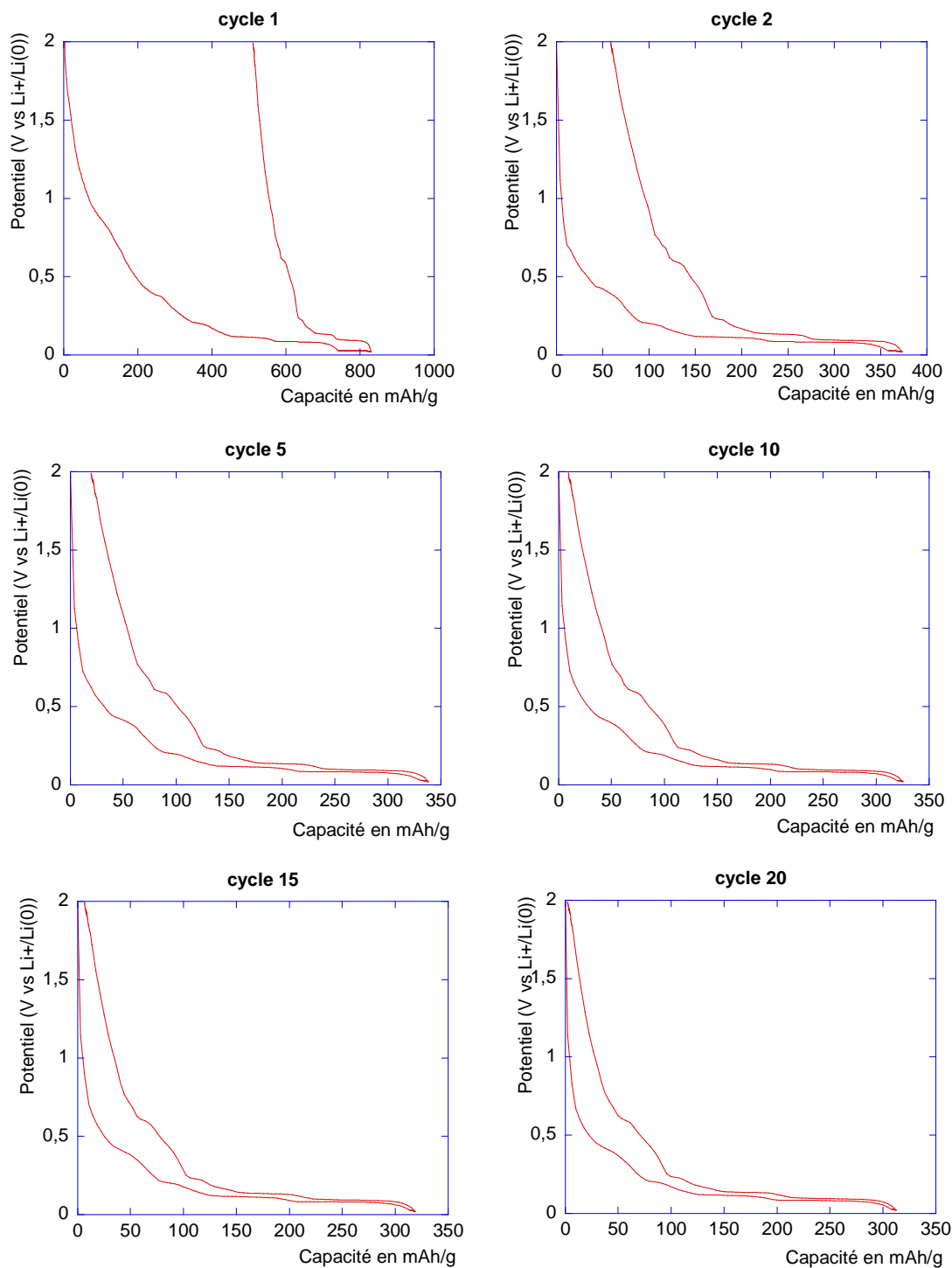


Figure 3.78 : Cycles galvanostatiques de charge/décharge du produit lavé GE12 sous un courant de 10 μ A/mg

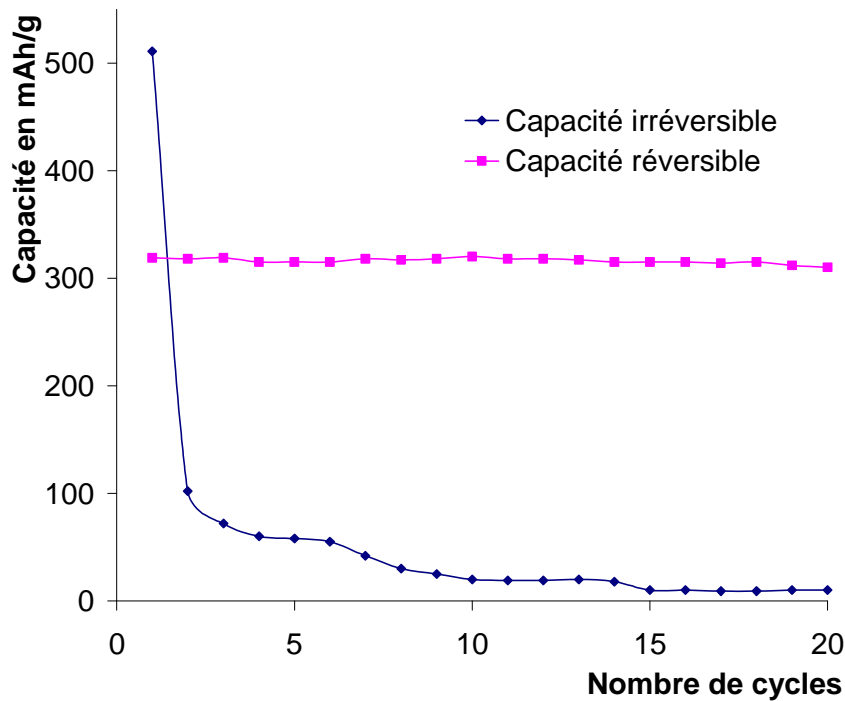


Figure 3.79 : Evolution des capacités réversibles et irréversibles de GE12 en fonction du nombre de cycles

Dans le cas du composite GE5, la première réduction présente une capacité totale de 1230 mAh/g dont 820 mAh/g sont liés à des pertes irréversibles. On estime à 43 mAh/g l'irréversible due à la réduction des espèces oxydées de l'étain dont les proportions sont données par la spectroscopie Mössbauer. La capacité irréversible décroît rapidement au deuxième cycle (115 mAh/g) puis lentement tout au long des vingt cycles (55 mAh/g au cinquième cycle et 10 mAh/g au vingtième). La capacité réversible est de 410 mAh/g au premier cycle dont 200 mAh/g liés à la part du graphite et 210 mAh/g liés à celle de l'étain. Elle reste stable à 410 mAh/g tout au long des vingt cycles. Au vingtième cycle le graphite cycle pour 230 mAh/g et l'étain pour 180 mAh/g. L'étain s'amorphise légèrement au cours du cyclage qui s'accompagne d'une diminution de l'hystérésis.

L'erreur de masse sur l'électrode peut être estimée à 5%, ce qui nous conduit à une capacité réversible comprise entre 393 et 430 mAh/g.

$$393 \leq \text{Capacité massique expérimentale} \leq 430$$

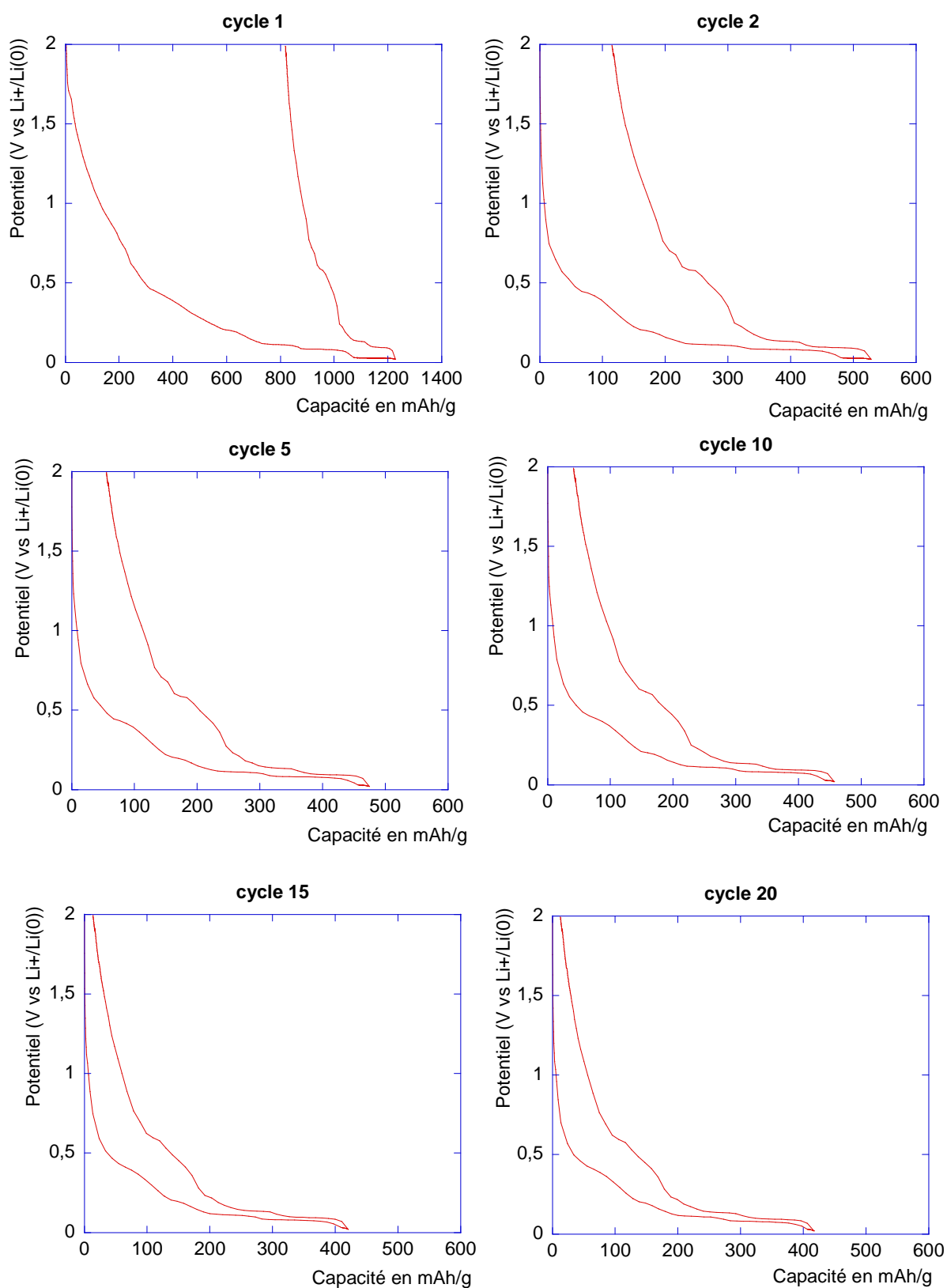


Figure 3.80 : Cycles galvanostatiques de charge/décharge du produit lavé GE5 sous un courant de $10\mu\text{A}/\text{mg}$

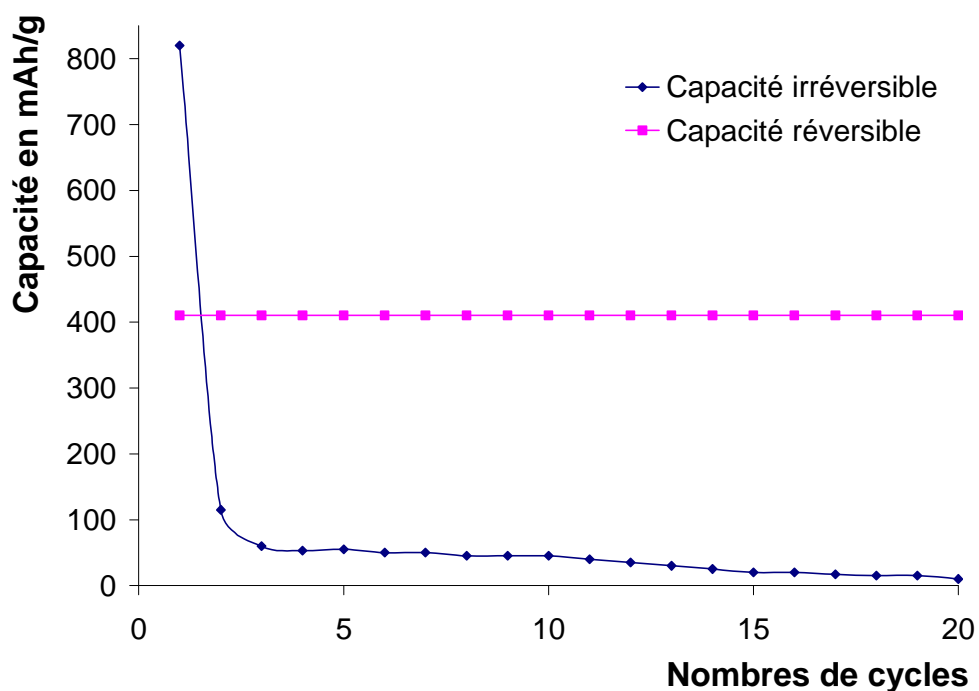


Figure 3.81 : Evolution des capacités réversibles et irréversibles de GE5 en fonction du nombre de cycles

Le tableau figure 3.82 récapitule les différentes capacités réversibles calculées d’après les résultats obtenus par analyse élémentaire et observées expérimentalement pour les composites Ge12 et GE5.

		Capacité théorique			Capacité expérimentale		
		totale	graphite	étain	totale	graphite	étain
GE12	Cycle 1	412	310	102	315	205	110
	Cycle 20	412	310	102	315	216	99
GE5	Cycle 1	466	240	226	410	200	210
	Cycle 20	466	240	226	410	230	180

Figure 3.82 : Tableau récapitulatif des capacités réversibles théoriques et expérimentales

Pour le composite GE12 on peut constater que sa valeur de capacité expérimentale est inférieure d'une centaine de mAh/g par rapport à sa valeur théorique. Contrairement aux composites que nous avons étudiés jusqu'à présent, c'est le graphite exfolié qui ne cycle pas entièrement. Expérimentalement, il cycle 30% en dessous de sa valeur théorique. En revanche l'étain se comporte bien puisqu'il cycle pratiquement à 100%.

Pour le composite GE5, on retrouve les caractéristiques habituelles. Le graphite cycle normalement à partir du second cycle et l'étain cycle bien également au premier cycle. Ensuite, au cours des cycles suivants, l'étain perd 10% de capacité réversible qui est attribué à la fissuration de gros agrégats qui finissent par perdre le contact électrique.

En ce qui concerne le composite obtenu avec le noir de carbone comme support carboné (NC12), il n'a été possible d'obtenir un cycle suite à de gros problèmes de décollement de l'électrode.

Conclusion :

Dans un premier temps, nous avons synthétisé ces trois composites (GE12, GE5 et NC12) dans le seul but de vérifier si le fait d'avoir une surface BET importante pouvait lors du lavage diminuer la fraction d'étain éliminée et empêcher le phénomène d'agrégation/coalescence. Nous avons pu constater que ce n'était pas le cas. La perte importante d'étain observée sur les produits lavés doit être liée alors à la matrice organique qui enrobe une grande majorité des particules d'étain lors de leur formation. Quand on lave, les particules ainsi enrobées sont éliminées en même temps que la matrice organique.

III.2. réduction de SnCl₂ par un mélange équimolaire de NaH/LiH

On lave l'hydrure de sodium plusieurs fois avec du THF distillé afin d'éliminer l'huile protectrice. On ajoute ensuite dans le ballon l'hydrure de lithium en proportion équimolaire. Ensuite, Le protocole de synthèse reste le même que celui décrit au chapitre 2.

	SnCl ₂	NaH	LiH	t-BuOH	Graphite UF4
Masse molaire en g.mol ⁻¹	189.6	24	7	74	12
Masse en grammes	1.896	0.492	0.140	1.48	1.44
Nombre de mmoles	10	20	20	20	120

Les diffractogrammes sont présentés à la figure 3.83. On peut voir sur le produit lavé des pics de réflexions attribués au graphite UF4 et à l'espèce Sn₆O₄(OH)₄.

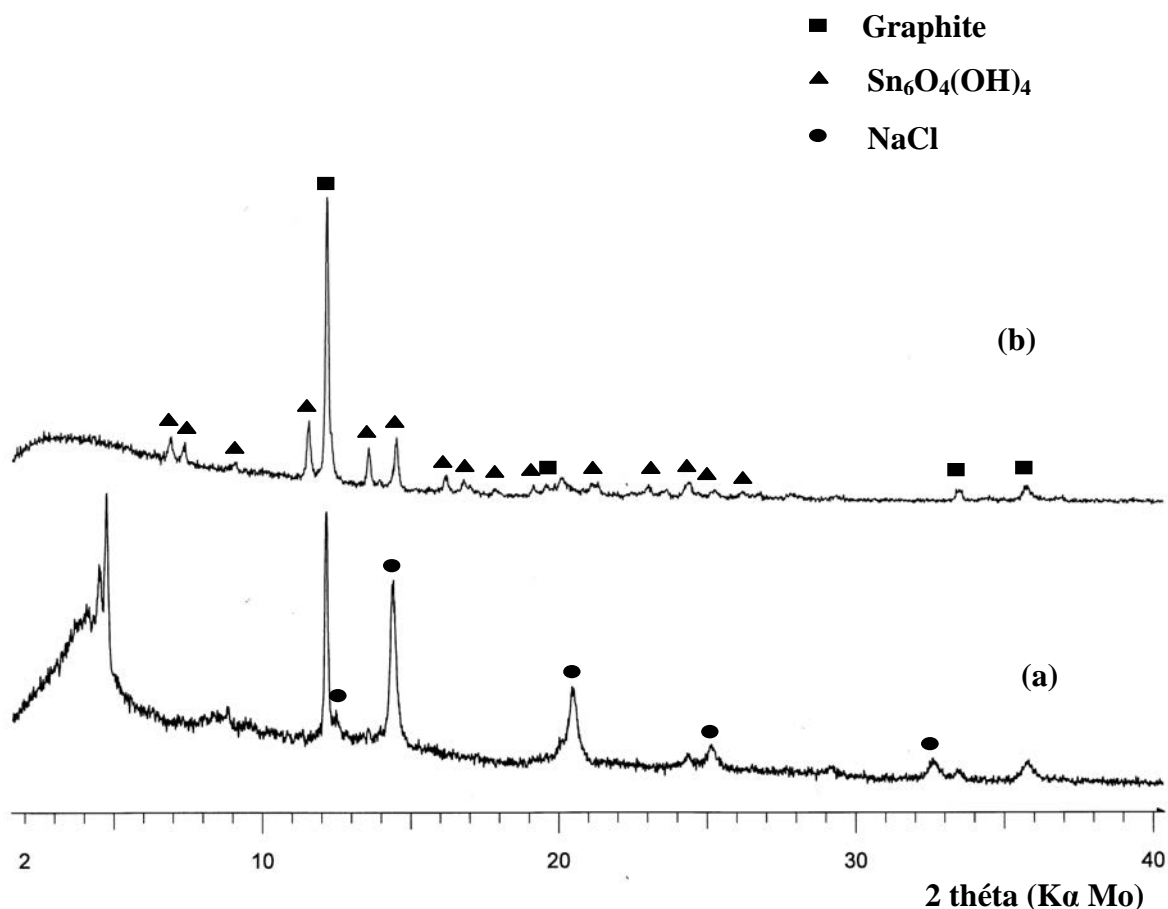


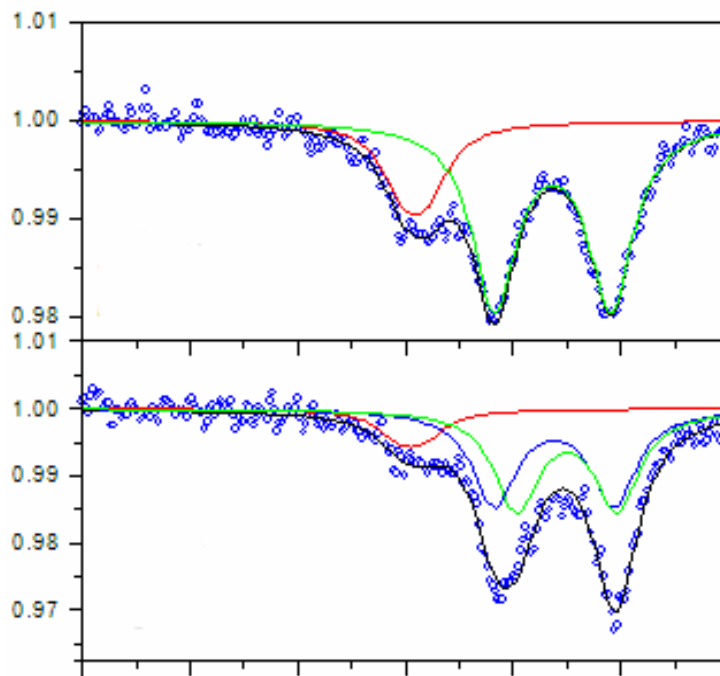
Figure 3.83 : Diffractogrammes du composé obtenu par réduction de SnCl₂ par un mélange équimolaire NaH/LiH pour une composition atomique théorique C/SnCl₂=12 (a) non lavé, (b) lavé

Le rapport C/Sn après lavage à l'éthanol puis à l'eau déterminé grâce à l'analyse élémentaire (figure 3.84) est de 43 ce qui correspond à une perte de 72% d'étain. La masse inactive s'élève à 8.52 % en masse.

Produit lavé EtOH-H ₂ O	Pourcentage massique	Pourcentage atomique
C	74.36	83.07
Sn	17.12	1.94
Na	0.24	0.14
Li	410 ppm	
Cl	3.28	1.23
H	0.75	10.05
O	4.25	3.56

Figure 3.84 : Tableau des pourcentages massique et atomique des éléments

Les paramètres Mössbauer (figure 3.85) sont les mêmes que dans le cas de la réduction de SnCl₂ par LiH/t-BuONa. Deux variétés d'étain sont présentes dans le produit non lavé. SnO₂ avec un environnement homogène dans le solide ou supporté en interaction avec un support ($\delta = 0.08$ mm/s ; $\Delta = 0.43$ mm/s) et de l'étain (Sn (0) ou Sn₆O₄(OH)₄) lié fortement à un élément tel que l'oxygène ou le carbone ($\delta = 2.64$ mm/s ; $\Delta = 2.16$ mm/s). Ces espèces sont présentes à hauteur de 23% et 77% respectivement. Après lavage, une troisième espèce fait son apparition. On se retrouve alors avec deux espèces ayant des paramètres Mössbauer proches ($\delta = 2.66$ mm/s et 2.90 mm/s ; $\Delta = 2.22$ mm/s et 1.86 mm/s) contribuant à 44% et 45 % respectivement. Ces espèces sont fortement liées au support. Comme nous en avons discuté lors de l'étude des composites issus de la réduction de SnCl₂ par LiH/t-BuONa, l'incertitude demeure quant à la présence d'une espèce d'étain (0) cohabitant avec l'espèce Sn₆O₄(OH)₄ ou si l'espèce Sn₆O₄(OH)₄ coexiste avec deux degrés d'oxydation différents compris entre 0 et 2.



	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Contribution (%)
Produit non lavé	0.08 (4)	0.43 (6)	1.00 (2)	23
	2.64 (1)	2.16 (1)	1.00 (2)	77
Produit lavé	0.00 (2)	0.45 (2)	1.01 (6)	11
	2.66 (4)	2.22 (4)	1.01 (6)	44
	2.90 (4)	1.86 (3)	1.01 (6)	45

Figure 3.85 : Spectres et tableau récapitulatif des paramètres Mössbauer

La figure 3.86 présente les cycles galvanostatiques de charge et décharge obtenus avec un courant spécifique de $10 \mu\text{A}/\text{mg}$ entre 0 et 2 V d'une électrode composite contenant le matériau lavé et 5% de PVDF dans l'électrolyte LiClO_4/EC . La figure 3.87 montre l'évolution des capacités réversibles et irréversibles en fonction du nombre de cycles

A la première réduction correspond une capacité de 795 mAh/g dont 315 sont dus à des pertes irréversibles. On estime à 87 mAh/g l'irréversible due à la réduction des espèces oxydées de l'étain dont les proportions sont données par la spectroscopie Mössbauer. La capacité irréversible est de 75 mAh/g au second cycle, elle diminue encore et devient nulle à partir du sixième cycle. La capacité réversible est de 480 mAh/g au premier cycle dont 280 mAh/g sont liés à la part du graphite et 200 mAh/g liés à celle de l'étain. Cette capacité est stable au cours des cycles puisqu'on observe une valeur de 470mAh/g au vingtième cycle (320 mAh/g et 150 mAh/g respectivement). On remarque alors que le graphite récupère un peu plus de 10% de capacité réversible entre le premier et le second comme dans la plupart des composites étudiés jusqu'à présent. Par contre, dans le même temps, l'étain perd un peu plus 20% de capacité réversible.

L'erreur de masse sur l'électrode peut être estimée à 5%, ce qui nous conduit à une capacité réversible comprise entre 446 et 493 mAh/g.

$$446 \leq \text{Capacité massique expérimentale} \leq 493$$

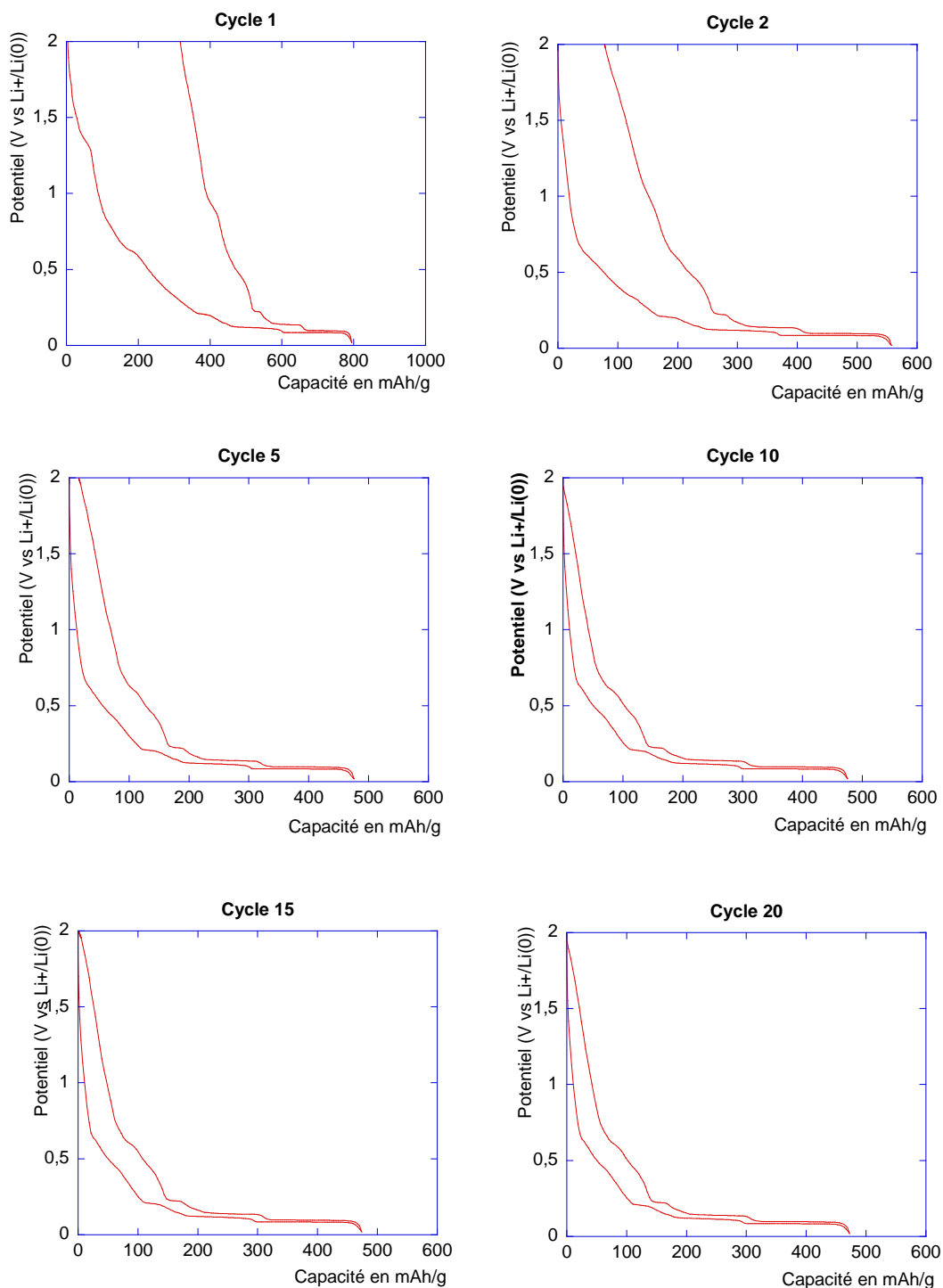


Figure 3.86 : Cycles galvanostatiques de charge/décharge du produit lavé sous un courant de $10\mu\text{A}/\text{mg}$

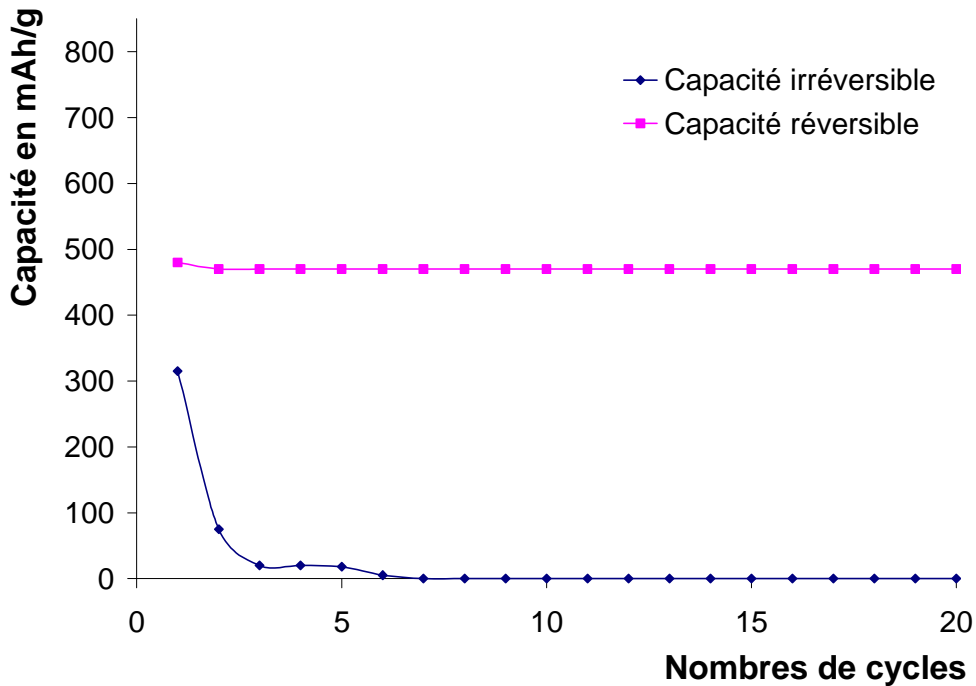


Figure 3.87 : Evolution des capacités réversibles et irréversibles en fonction du nombre de cycles

D'après l'analyse élémentaire, une capacité réversible théorique de 450 mAh/g était attendue (dont 171 mAh/g liés à l'étain et 279 mAh/g liés au graphite UF4).

Le tableau figure 3.88 récapitule les différentes capacités réversibles calculées et observées expérimentalement.

	Capacité théorique			Capacité expérimentale		
	totale	graphite	étain	totale	graphite	étain
Cycle 1	450	279	171	480	280	200
Cycle 20	450	279	171	470	320	150

Figure 3.88 : Tableau récapitulatif des capacités réversibles théoriques et expérimentales

Il apparaît un bon accord entre les valeurs de capacités réversible théorique et expérimentale.

Conclusion :

Pour conclure, cet essai consistant à réduire SnCl_2 par les deux réducteur NaH et LiH en proportion équimolaire donne des résultats intéressants. En effet, on observe une capacité réversible stable (470 mAh/g) similaire au composite issu de la réduction de SnCl_2 par le complexe NaH/t-BuONa (478 mAh/g) tout en diminuant fortement la capacité irréversible au premier cycle passant de 700 mAh/g à 315 mAh/g. De plus, cette capacité irréversible s'annule rapidement. Il semble que le mélange NaH/LiH en proportion équimolaire conduit à un composite ayant tous les avantages observés pour chacun des réducteurs sans les inconvénients.

Références bibliographiques :

[1] L. Balan, R. Schneider, P. Willmann, D. Billaud, Journal of Power Sources, 161, (2006) 587-593.

[2] I. Abrahams, S.M. Grimes, S.R. Johnston, J.C. Knowles, Acta Crystallographica, C52, (1996), 286-288.

Conclusion

Dans ce chapitre, treize composites ont été synthétisés, caractérisés et testés en électrochimie parmi plusieurs dizaines.

- cinq composites issus de la réduction de SnCl_x par le complexe activé NaH/t-BuONa en présence de graphite UF4.
- trois composites issus de la réduction de SnCl_2 par le complexe activé NaH/t-BuONa en présence de graphite exfolié ou de noir de carbone.
- quatre composites issus de la réduction de SnCl_x par le complexe activé LiH/t-BuOLi en présence de graphite UF4
- un composite issu de la réduction de SnCl_2 par un mélange équimolaire des deux réducteurs NaH/LiH/t-BuOM (M = Na ou Li) en présence de graphite UF4

On a montré que la réduction de SnCl_2 par NaH/t-BuONa était complète et conduisait après lavage à des matériaux composés de graphite UF4, d'étain β et d'environ 10% en masse de matrice organique. Les étapes de lavages permettant d'éliminer NaH, NaCl et une grande partie de la matrice organique, conduit également à une forte agrégation et coalescence des particules d'étain dont une fraction importante est éliminée en même temps que les sous-produits (environ 70%). Les rapports C/Sn déterminés par analyse élémentaires évoluant comme les rapports C/ SnCl_2 . Des capacités réversibles comprises entre 430 et 478 mAh/g ont pu être observées. Les meilleurs résultats ayant été obtenus avec le matériau de référence de composition C/ $\text{SnCl}_2 = 12$ (C/Sn = 42 d'après l'analyse élémentaire). Les composites plus riches en étain ne permettent pas d'augmenter les capacités réversibles expérimentales. En

effet, on a pu observer, que la fraction d'étain supplémentaire par rapport au matériau de référence semble être isolée électriquement avant la première réduction électrochimique.

La réduction de SnCl_4 par NaH/t-BuONa est effective pour une durée de réaction au moins supérieure à 1H30. Les résultats des capacités réversibles obtenus pour le composite après 1H30 de réaction sont en contradiction avec la valeur théorique déterminée à partir de l'analyse élémentaire. Pour le composite après 4H00 de réaction, un rapport C/Sn égal à 36 est observé après les étapes de lavage, conforme aux résultats obtenus pour les matériaux issus de la réduction de SnCl_2 . Les performances électrochimiques sont mauvaises ; une partie de l'étain et du graphite ne cycle pas dès le premier cycle et leurs capacités réversibles diminuent à tous les cycles pour atteindre 200mAh/g au dixième cycle.

Malgré des capacités réversibles intéressantes observées expérimentalement pour les trois composites issus de la réduction de SnCl_2 par NaH/t-BuONa (478 mAh/g pour le matériau de référence), les capacités irréversibles au premier cycle (700mAh/g pour le composite de référence) limitent leurs utilisations en tant qu'anodes de batteries Li-ion.

Les essais effectués sur le graphite exfolié et le noir de carbone ayant des surfaces BET supérieures au graphite UF4, dans le but d'obtenir après lavage, à rapports atomiques C/ SnCl_2 égaux, des matériaux plus riches en étain avec une agrégation et une coalescence limitée, n'ont pas été satisfaisants. En effet, la grande surface BET de ces supports carbonés n'a pu, ni permettre de diminuer la perte d'étain lors du lavage, ni empêcher leur agrégation et coalescence.

La réduction de SnCl_2 par LiH/t-BuOLi conduit à des matériaux composés majoritairement d'oxyhydroxydes d'étain $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ sauf dans le cas du composite ayant un rapport C/ $\text{SnCl}_2 = 8$ où une partie minoritaire de l'étain est sous forme d'étain β . La réduction de SnCl_4 par t-BuOLi , qui est plus difficile a priori, conduit à l'obtention de particules d'étain β et d'oxyhydroxyde d'étain $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$. Ces résultats suggèrent qu'une durée de réaction plus longue dans les deux cas devrait aboutir à la réduction complète des chlorures d'étains employés. L'élimination d'une fraction d'étain (autour de 90%) après lavage, encore plus

importante que dans le cas des composites issus de la réduction de SnCl_x par NaH/t-BuONa , serait dû à l'espèce majoritaire $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ en interaction forte avec la matrice organique et éliminée en même temps (d'après les résultats de spectroscopie Mössbauer obtenus pour le composite issu de la réduction de SnCl_4 par LiH/t-BuOLi). En revanche, la microscopie électronique à balayage a permis de montrer que les particules d'étain restant dans ces composites ne formaient pas ou très rarement des agrégats et qu'elles étaient bien individualisées, d'une taille de l'ordre de 50 nm et, semblant mouiller le graphite.

La présence de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ dans ces composites, n'empêche pas d'obtenir des capacités réversibles stables comprises entre 390 et 460 mAh/g. Ces résultats sont comparables aux matériaux issus de la réduction de SnCl_2 par NaH/t-BuONa . Les meilleurs résultats sont obtenus pour le composite ayant un rapport atomique C/Sn égal à 38 ($\text{C/SnCl}_2 = 8$), et qui va dans le même sens que ce qu'on a pu observer pour les matériaux réduits par NaH , à savoir qu'il existerait une concentration limite en étain liée au graphite.

Malgré, des capacités irréversibles nettement plus faibles aux premiers cycles (environ 200mAh/g), l'utilisation de ces matériaux en tant qu'anodes de batteries Li-ion est limitée car elles perdurent à tous les cycles et au final la consommation d'ions lithium est immense.

Un essai, consistant à réduire SnCl_2 par un mélange équimolaire des deux réducteurs NaH et LiH a conduit à un composite après lavage constitué de graphite UF4, d'oxyhydroxyde d'étain $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ dans un rapport C/Sn égal à 43 et de 5% en masse de matrice organique. Une capacité réversible stable sur vingt cycles (470 mAh/g), du même ordre que celles observées pour les meilleurs matériaux issus de la réduction de SnCl_2 par chacun des réducteurs, a pu être observée. La capacité irréversible allie à la fois les avantages liés à chaque réducteur. En effet, on observe une faible capacité irréversible au premier cycle (315 mAh/g) qui devient nulle après le cinquième cycle. L'utilisation de ce matériau en tant qu'anode pour batteries Li-ion devient très intéressante.

Les composites graphite/étain ont été obtenus par réduction de SnCl_2 et SnCl_4 par $\text{MH} / t\text{-BuOM}$ (avec $\text{M} = \text{Na}$ ou Li) dans le THF. L'alcoolate alcalin $t\text{-BuOM}$ permet non seulement d'améliorer la solubilité de l'hydrure dans le THF mais également d'accroître son pouvoir réducteur. Au cours de la réduction, l'alcoolate joue le rôle de ligand et empêche l'agrégation des particules métalliques. Le lavage final des particules à l'éthanol transforme tout d'abord la matrice $t\text{-BuOM}$ en EtOM puis le lavage à l'eau élimine cette matrice EtOM ainsi que NaCl sous-produit de la réaction. Le lavage conduit malheureusement à une coalescence et/ou agrégation des nanoparticules néo-formées. Il faut également noter qu'une partie des métaux contenue dans les échantillons est perdue lors du lavage. Afin de trouver l'origine de cette perte de métal dans le composite et connaître la composition de la matrice organique, nous avons étudié la réactivité des différents précurseurs de l'étain (SnCl_4 et SnCl_2) avec les autres composants du milieu réactionnel à savoir THF et $t\text{-BuONa}$ commercial.

THF est un solvant peu polaire ($\epsilon_r = 7,58$) et aprotique puisqu'il est incapable de céder des hydrogènes en présence des bases couramment employées en chimie. Le THF est très utilisé dans les réactions organométalliques car il possède une paire d'électrons au niveau de l'atome d'oxygène capable de se coordonner avec les métaux, tel que Mg du réactif de Grignard ou Li des réactifs organolithiens. Le THF peut également solvater des électrons provenant de la solubilisation des métaux alcalins. Par rapport à d'autres solvants éthers tel que l'éther diéthylique très utilisé en chimie organique, le THF possède un point d'ébullition plus élevé ($T_e = 65^\circ\text{C}$) et il est capable de dissoudre aussi bien des composés polaires et apolaires. Il est, parmi les solvants organiques, le plus utilisé dans les réactions de réduction car il ne subit pas de réactions redox dans le domaine compris entre $-3,2 \text{ V}$ et $1,6 \text{ V}$ vs ECS (*électrode au calomel saturée*) [1].

SnCl_4 est un acide de Lewis qui peut complexer un doublet non liant de l'atome d'oxygène du THF et former un ion oxonium (Figure 1).

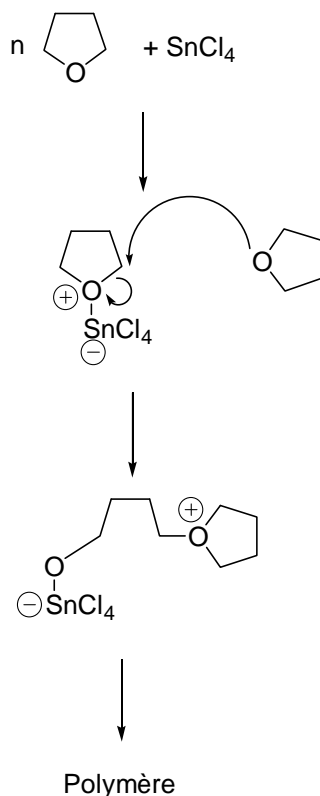


Figure 1 : mécanisme réactionnel de polymérisation du THF initié par SnCl_4

Cet ion oxonium est une espèce très réactive qui peut servir à amorcer la polymérisation du THF. Cette polymérisation permet l'ouverture du cycle furane et un polymère appelé poly (éther tétraméthylène) glycol (PTMEG) ou polytétraméthylène oxyde (PTMO) ou poly(tétrahydrofurane) (PTHF) [2, 3]. La terminaison correspond à l'arrêt de la croissance des chaînes par désactivation des centres actifs. La croissance s'arrête quand l'équilibre thermodynamique est atteint ou quand un agent de terminaison est présent. Il y a d'autres facteurs qui peuvent provoquer le blocage de la croissance des chaînes : effet de viscosité, effet de pH, effet de température et cyclisation.

I. Cas de SnCl₄

Nous avons commencé pour étudier la réactivité du chlorure d'étain SnCl₄ avec le THF à température ambiante et à température de reflux du THF (65°C). L'addition de 10 mmoles de ce composé à 20 mL de THF déclenche immédiatement une augmentation très importante de la température. Au bout de quelques minutes, nous observons la formation d'un précipité blanc. La réaction est arrêtée au bout de 30 minutes. L'évaporation du THF à l'aide d'un évaporateur rotatif conduit à l'apparition d'une poudre blanche de très fine granulométrie dans le cas de la réaction à température ambiante et plus consistante à 65°C (poudre farineuse).

Un essai a également été réalisé en additionnant 10 mmoles de SnCl₄ au THF contenant 20 mmoles de t-BuONa commercial. Le temps de réaction est de 30 minutes à la température de reflux du THF. Ces conditions sont similaires à celles utilisées lors de la réduction des chlorures d'étain (chapitre 3).

I.1. Diffraction des rayons X

La figure 2 montre les diffractogrammes des poudres récupérées après réaction entre le THF et SnCl₄ à température ambiante (a) et à la température de reflux (b). Les diffractogrammes sont identiques et comportent de nombreux pics de réflexions soulignant le caractère cristallin du (ou des) produit(s) de réaction. Il ne nous a pas été possible d'attribuer ces réflexions qui ne correspondent à aucune fiche répertoriées dans le fichier ASTM.

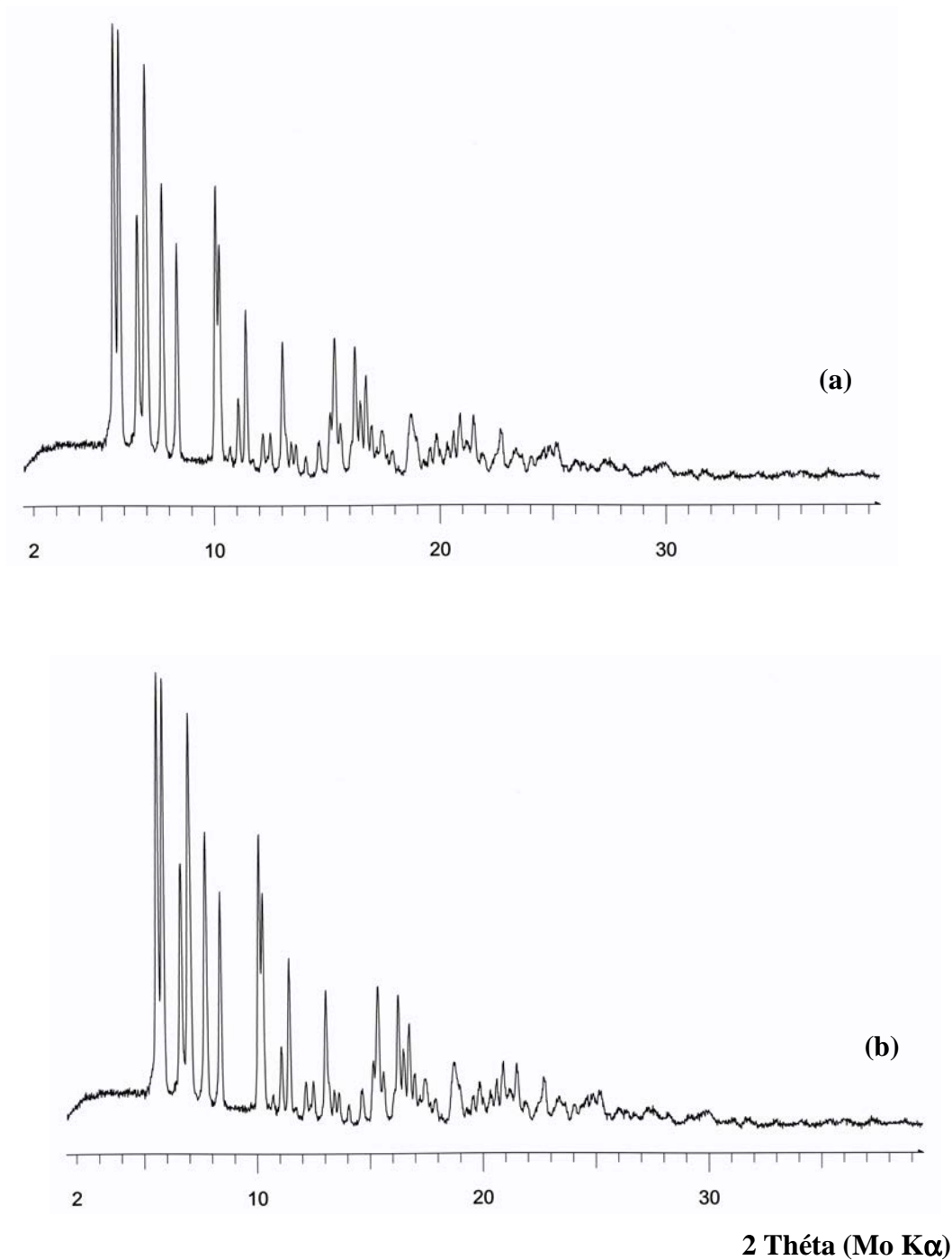


Figure 2 : Diffractogrammes du mélange de 10 mmoles de SnCl_4 à 20 ml de THF pendant 30 min (a) à température ambiante, (b) à température de reflux de THF (65°C)

L'ajout de t-BuONa commercial fait apparaître les pics de réflexions caractéristiques du sel NaCl, comme on peut le constater sur le diffractogramme de la figure 3. La formation de ce sel indique qu'une réaction entre SnCl₄ et le tert-Butanoate (t-BuO⁻) s'est produite. Cette réaction peut, en théorie, conduire au tétraalcoolate d'étain Sn(Ot-Bu)₄. Nous avons employé 2 équivalents de t-BuONa par rapport à SnCl₄, et supposons que les nombreux pics observés sur les diffractogrammes pourraient correspondre à des mélanges de chloroalcoolates d'étain (+4), SnCl_x(Ot-Bu)_{4-x} selon le principe de réaction figure 4.

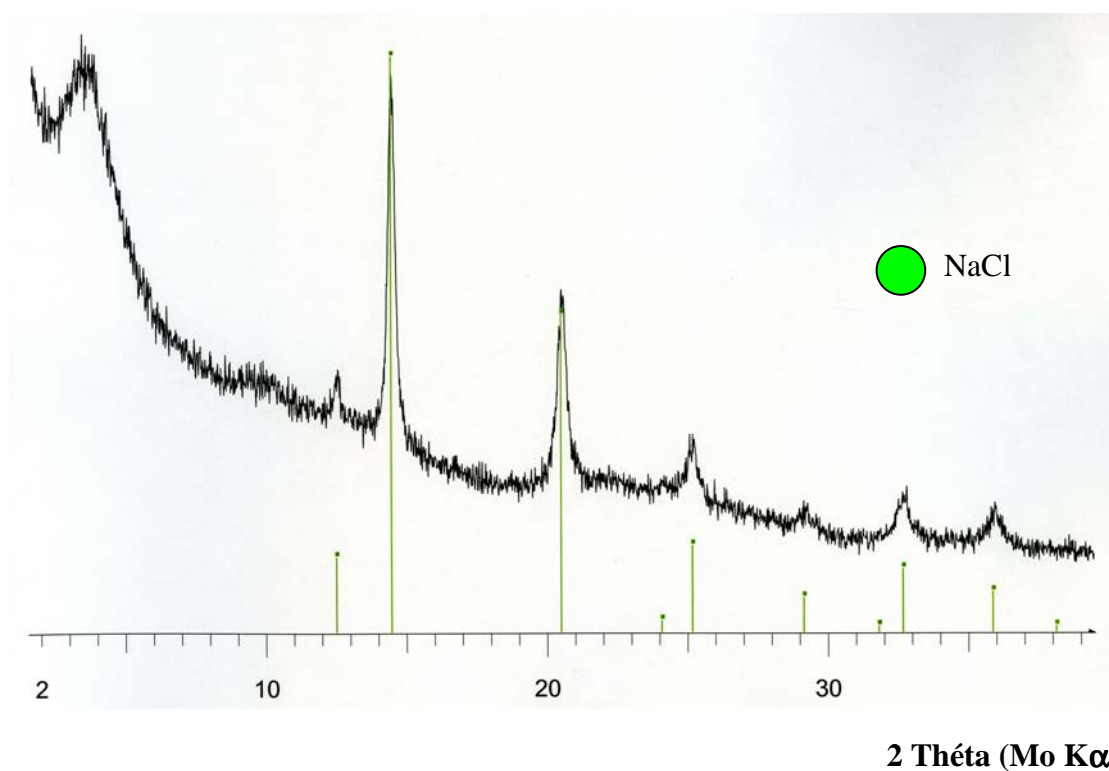


Figure 3 : Diffractogramme du mélange SnCl₄/ThF/t-BuONa à 65°C

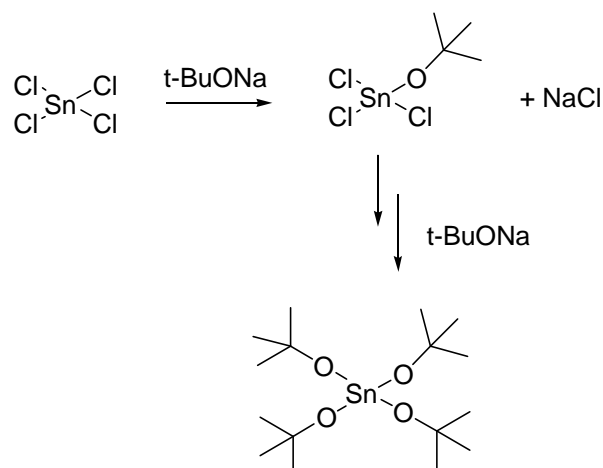


Figure 4 : Schéma réactionnel de formation de chloroalcooates

Notons également qu'une coordination du THF avec l'acide de Lewis SnCl_4 est possible (figure 5). Nous ne disposons pas d'information sur l'éventuel caractère cristallin du produit obtenu et ces pics peuvent venir « brouiller » les signaux des chloroalcooates d'étain (+4).

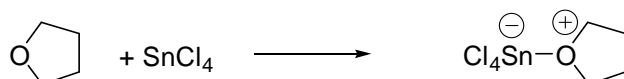


Figure 5 : coordination du THF et de SnCl_4

I.2. Spectroscopie Mössbauer

La spectroscopie Mössbauer (figure 6a et 6b) montre qu'une seule espèce d'étain est présente dans les produits de réaction issu du mélange de THF et SnCl_4 . Le paramètre Mössbauer δ (0.44 mm/s) montre que l'étain se trouve au degré d'oxydation IV dans le domaine des chlorures et Δ (1.18 mm/s) supérieur à 1 mm/s indique que c'est une espèce à environnement hétérogène de l'étain dans le solide ou à une espèce accrochée avec une liaison forte avec le support. Les espèces observées pourraient être issues de la complexation

de SnCl_4 par le THF (figure 5) ou de la coordination de SnCl_4 avec le polymère poly(tétrahydrofurane) (figure 7).

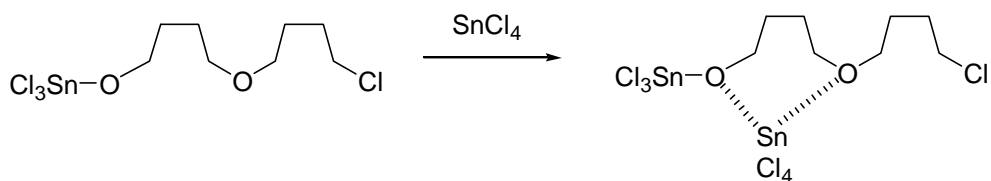
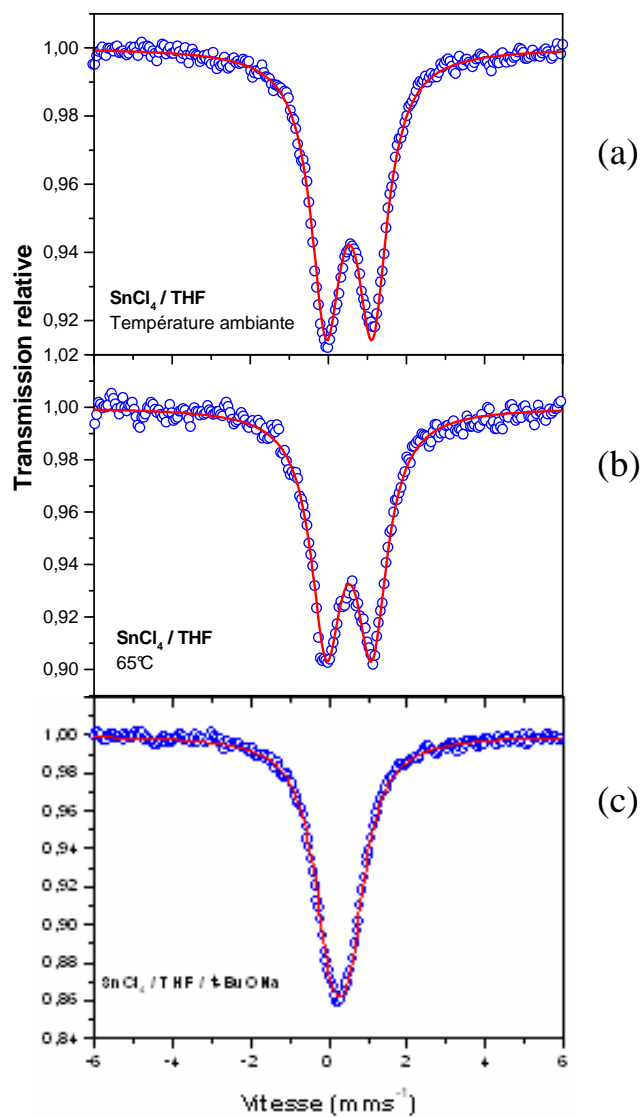


Figure 7 : Schéma réactionnel de la coordination du poly(tétrahydrofurane) par SnCl_4

Les résultats Mössbauer du produit issu du mélange de THF, SnCl_4 et de $t\text{-BuONa}$ commercial (figure 6c) indiquent également la présence d'une seule variété d'étain au degré d'oxydation (+4) dont le paramètre Mössbauer $\delta = 0.18$ mm/s révèle que nous sommes ici dans le domaine des oxydes et le paramètre $\Delta = 0.49$ mm/s indique que cette espèce est dans un environnement homogène dans le solide ou supportée en interaction avec un support. Ces résultats sont en accord avec la diffraction des rayons X qui laissait supposer une réaction entre SnCl_4 et $t\text{-BuO}^-$ pour former NaCl et une espèce du type $\text{SnCl}_x(\text{Ot-Bu})_{4-x}$ espèce probable et non contradictoire avec les paramètres Mössbauer



	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Contribution (%)
SnCl_4/THF T° ambiante (a)	0.44 (1)	1.18 (1)	0.93 (1)	100
SnCl_4/THF 65°C (b)	0.44 (1)	1.17 (1)	0.95 (1)	100
$\text{SnCl}_4/\text{THF}/t\text{-BuONa}$ commer. (c)	0.18 (1)	0.49 (1)	1.03 (1)	100

Figure 6 : Spectres et tableau récapitulatif des paramètres Mössbauer

I.2. Spectroscopie infra-rouge

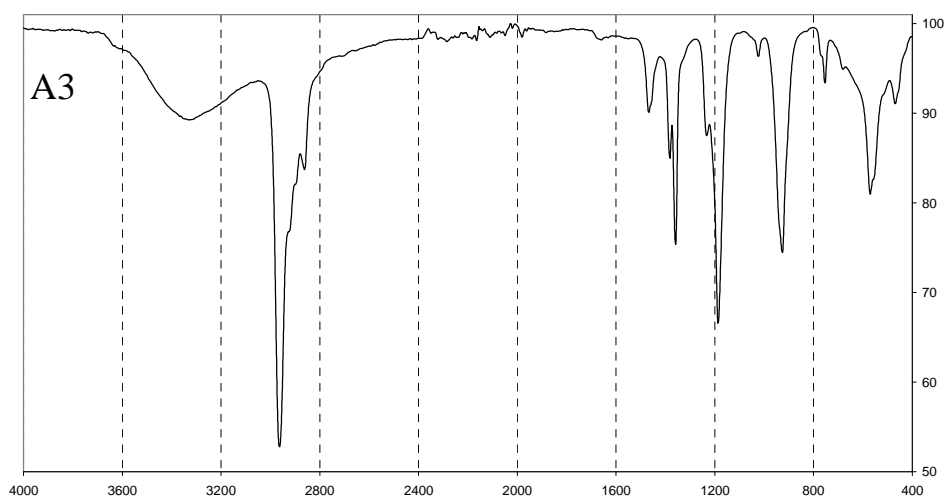
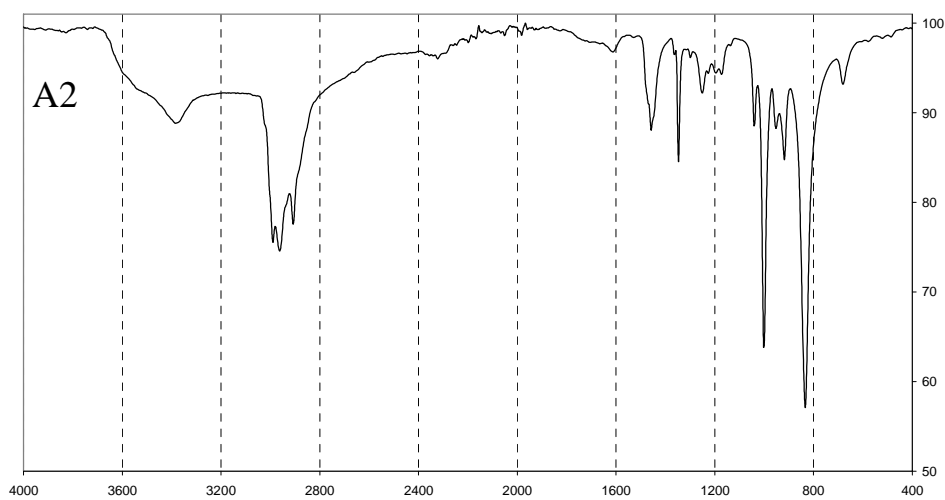
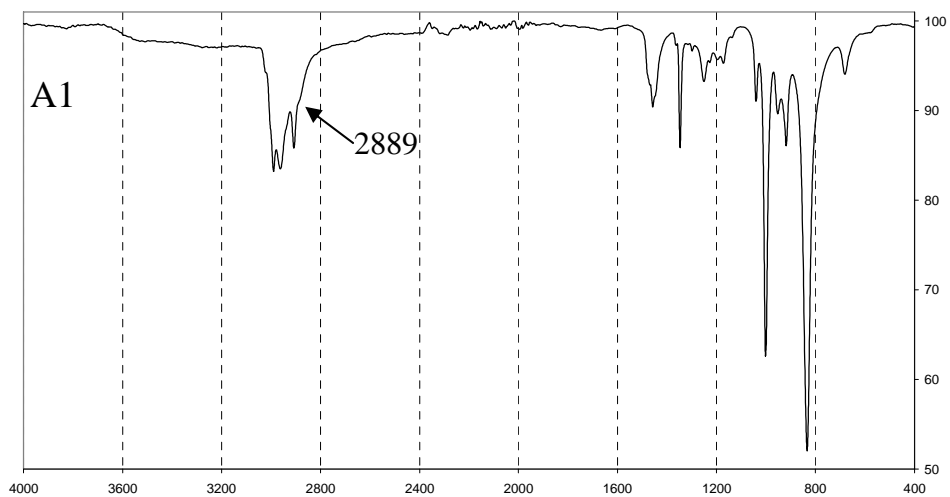
Les échantillons ont été analysés à Clermont-Ferrand au LMI (Laboratoire des Matériaux Inorganiques) par spectroscopie infra-rouge en utilisant le montage ATR-FTIR (Attenuated Total Reflection) sur un "NICOLET 5700 FT-IR" commercialisé par "Thermo Electron Corporation".

Les figures A1, A2 et A3 présentent les spectres IR obtenus respectivement lors des réactions :

- $\text{SnCl}_4 + \text{THF}$ à 20°C
- $\text{SnCl}_4 + \text{THF}$ à 65°C
- $\text{SnCl}_4 + \text{THF} + \text{t-BuONa}$ à 65°C

On peut tout d'abord remarquer que le stretching de liaison C-O-C (vraisemblablement issu du polymère poly(tétrahydrofurane) diminue fortement lorsque la réaction est réalisée en présence de t-BuONa (bande à 1049 cm^{-1} sur la figure A3). Cette bande éther (présente à 1002 et à 1007 cm^{-1}) est nettement plus marquée sur les figures A1 et A2. Cette observation est en accord avec nos résultats par diffraction des rayons X et confirme qu'une réaction a lieu entre SnCl_4 et t-BuONa (formation de $\text{SnCl}_x(\text{Ot-Bu})_{4-x}$) et que cette réaction se fait au détriment de la polymérisation du THF. Sur le spectre A3, on observe également une forte bande à 2954 cm^{-1} due à l'élongation C-H du groupement tert-Butyl de l'alcoolate. Les bandes OH centrées vers 3400 cm^{-1} sur les spectres A1 et A3 pourraient être issues d'une hydratation des matériaux lors de leur passage à l'air avant l'enregistrement des spectres.

Ces échantillons n'ont pas pu être analysés par spectroscopie Raman en raison de leur fluorescence trop importante.



Figures A1, A2, A3 : Spectres infra-rouge

II. Cas de SnCl₂

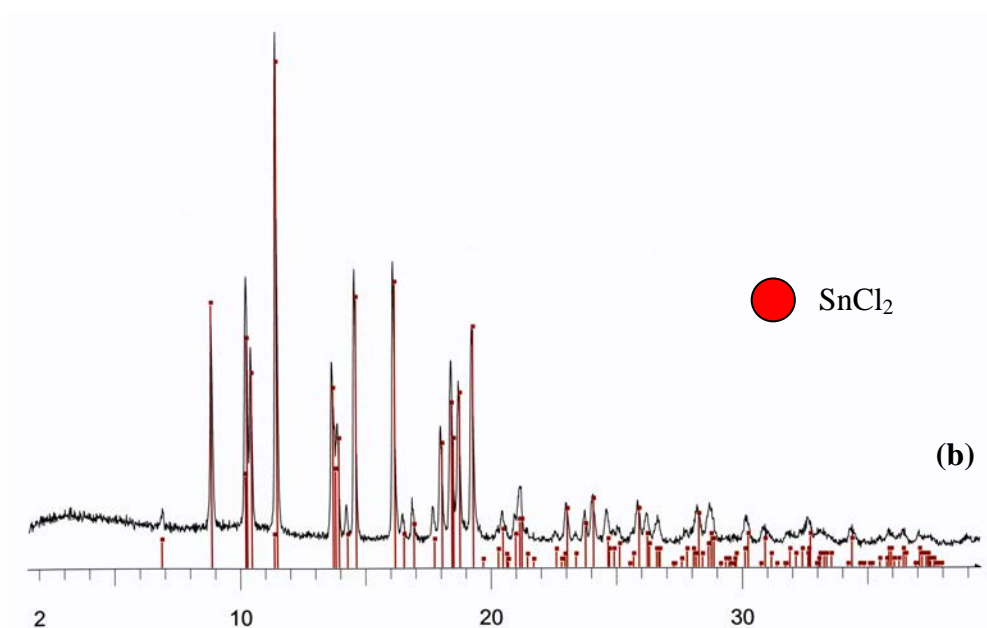
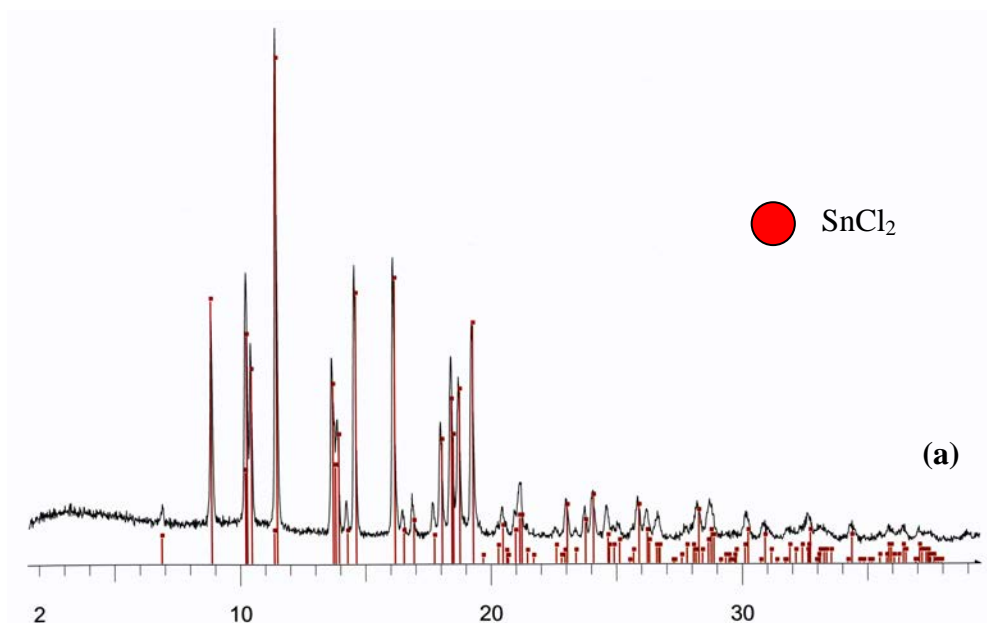
Nous avons procédé de la même façon en introduisant SnCl₂. L'addition de 10 mmoles de SnCl₂ à 20 ml de THF ne semble pas déclencher de réaction à température ambiante ni à température de reflux du THF. SnCl₂ se dissout dans le THF, la solution est limpide. La réaction est arrêtée au bout de 30 minutes. L'évaporation du THF à l'aide d'un évaporateur rotatif conduit à l'apparition d'une poudre blanche ressemblant à SnCl₂ de départ (la masse est cependant légèrement plus importante).

Un essai a également été réalisé en additionnant 10 mmoles de SnCl₂ au THF contenant 20 mmoles de t-BuONa commercial. Le temps de réaction est de 30 minutes à température de reflux du THF. Après évaporation du THF, on récupère une pâte blanche. Cette pâte noircit au contact de l'eau. Après une nuit sous la station de vide, on récupère une poudre blanche qui devient jaune puis grise lorsqu'on la laisse à l'air libre.

II.1. Diffraction des rayons X

La figure 8 présente les diffractogrammes des poudres récupérées après réaction entre le THF et SnCl₂ à température ambiante (a) et à température de reflux (b). Les diffractogrammes sont identiques et comportent de nombreux pics de réflexions attribués à SnCl₂.

L'ajout de t-BuONa commercial fait apparaître les pics de réflexions caractéristiques du sel NaCl, comme on peut le constater sur le diffractogramme de la figure 9. La formation de ce sel indique qu'une réaction entre SnCl₂ et le tert-butanoate (t-BuO⁻) s'est produite pour former probablement une espèce du type Sn(Ot-Bu)₂.



2θ (Mo K α)

Figure 8 : Diffractogrammes du mélange de 10 mmol de SnCl_2 à 20 ml de THF pendant 30 min (a) à température ambiante, (b) à température de reflux de THF (65°C)

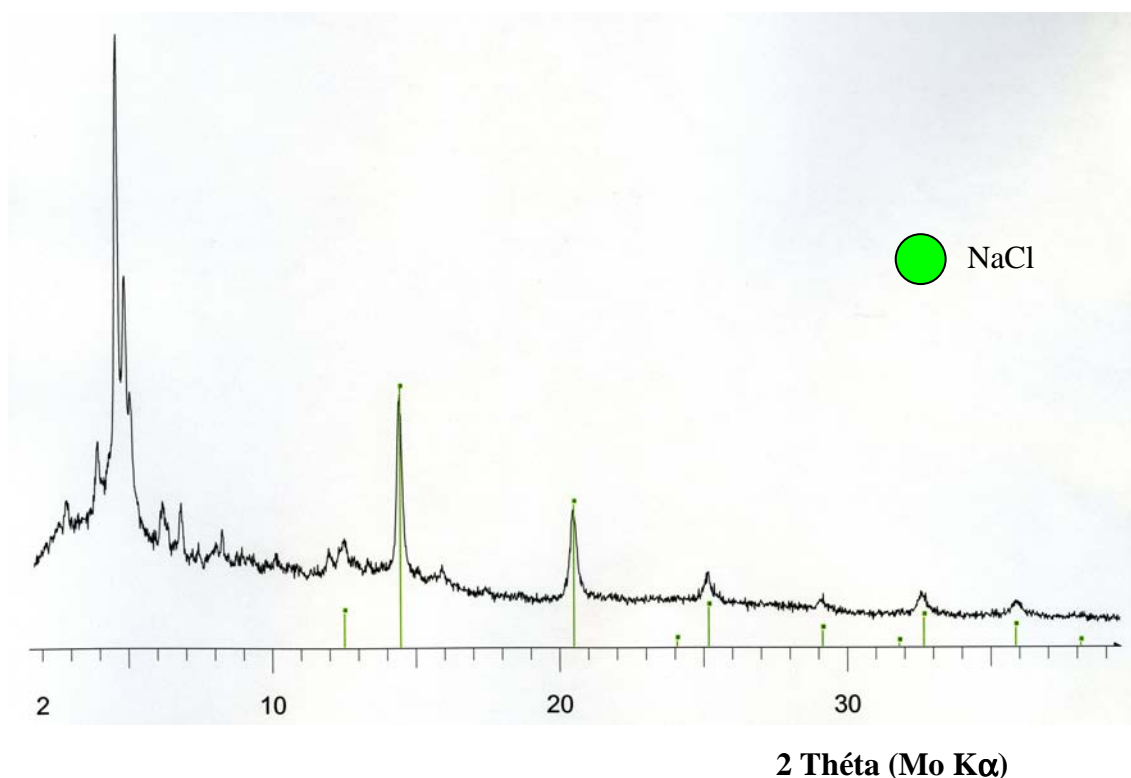


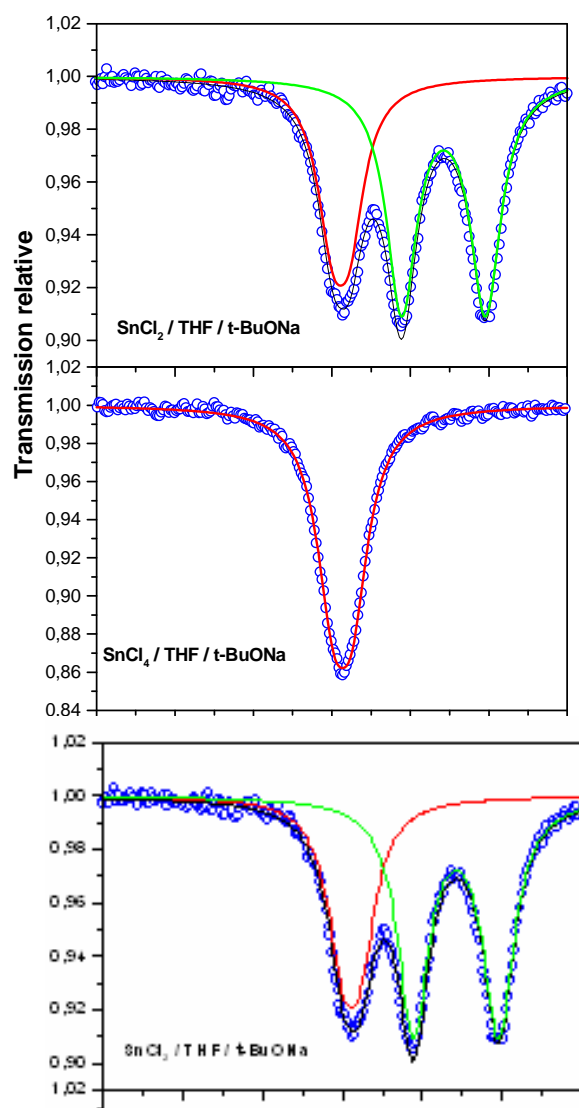
Figure 9 : Diffractogramme du mélange $\text{SnCl}_4/\text{THF}/t\text{-BuONa}$ à 65°C

II.2. Spectroscopie Mössbauer

Bien que les diffractogrammes des rayons X des échantillons SnCl_2/THF à température ambiante et à la température de reflux du THF (65°C) soient identiques (uniquement réflexions de SnCl_2), il apparaît que SnCl_2 n'est pas complètement inerte vis à vis du solvant THF.

En effet, la spectroscopie Mössbauer (figure 10) indique la présence dans le produit obtenu à l'ambiante de 60% de SnCl_2 ($\delta = 4.24$ mm/s et $\Delta = 0.34$ mm/s) de 36% ($\delta = 3.22$ mm/s et $\Delta = 0.80$ mm/s) d'une espèce SnCl_2 modifiée pouvant correspondre à un étain oxychloré. A nouveau, nous pouvons faire l'hypothèse de la formation de complexes SnCl_2/THF ou de l'interaction de SnCl_2 avec le polymère poly(tétrahydrofurane). Les mêmes espèces sont présentes dans le produit obtenu à 65°C mais avec des rapports différents (respectivement 86 et 10%). La hausse de la température semble limiter la polymérisation du THF. Les 4% de SnO_2 de surface ($\delta = 0.10$ mm/s et $\Delta = 0.10$ mm/s) sont probablement déjà présents dans le SnCl_2 commercial.

L'ajout de *t*-BuONa modifie les espèces d'étain dans le matériau. En effet, on observe alors deux espèces. La première, ($\delta = 0.14$ mm/s et $\Delta = 0.44$ mm/s) qui est un oxyde d'étain (+4) type SnO_2 (compatible avec une espèce type $\text{SnCl}_x(\text{O}t\text{-Bu})_{2-x}$) contribuant à hauteur de 35% dans un environnement homogène dans le solide ou supportée en interaction avec un support. Les paramètres Mössbauer de la seconde espèce $\delta = 2.76$ mm/s et $\Delta = 2.14$ mm/s révèle la présence de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ ou d'une espèce proche du type $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{O}t\text{Bu})$ fortement liée à un atome comme C ou O.

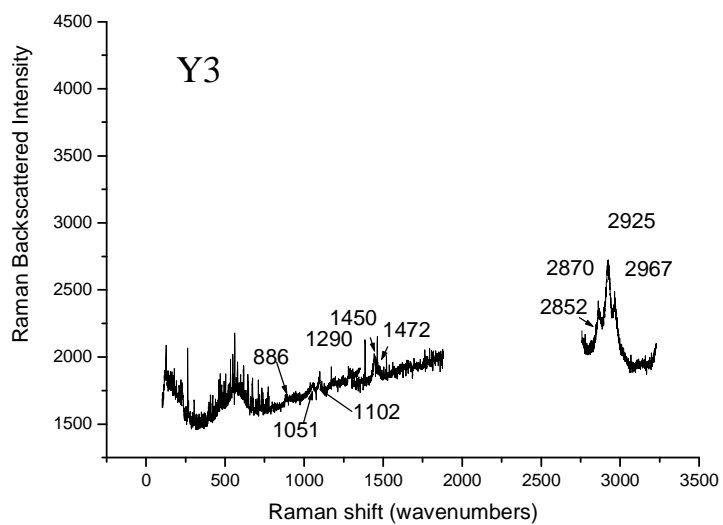
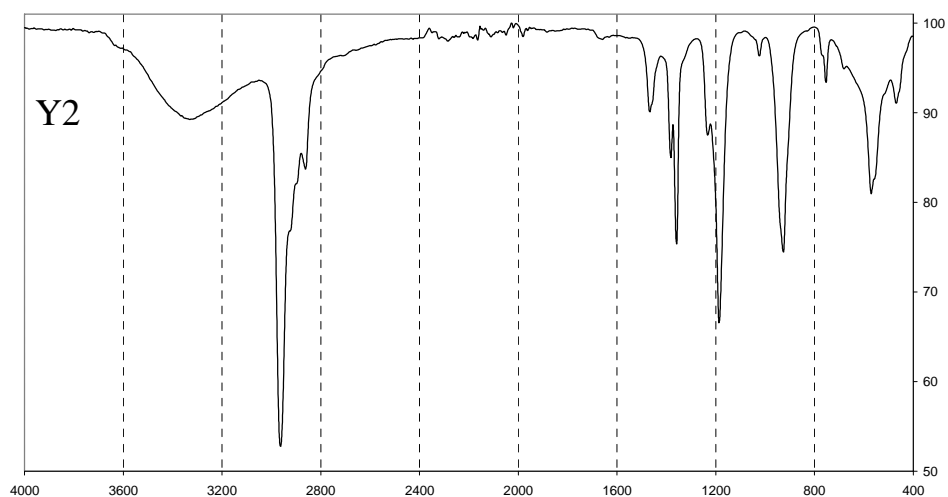
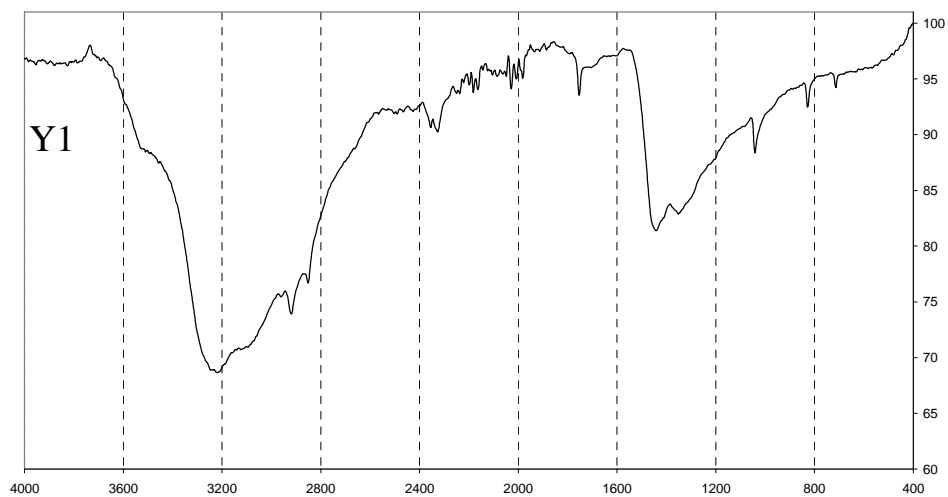


	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Contribution (%)
SnCl ₂ /THF T° ambiante	0.1 (1)	0.1 (1)	0.94 (3)	4
	3.22 (3)	0.80 (3)	0.94 (3)	36
	4.24 (1)	0.34 (3)	0.94 (3)	60
SnCl ₂ /THF 65°C	0.1 (1)	0.2 (1)	1.02 (8)	4
	2.94 (7)	0.51 (8)	1.02 (8)	10
	4.10 (1)	0.53 (1)	1.02 (8)	86
SnCl ₂ /THF/t- BuONa commer.	0.14 (1)	0.44 (1)	0.94 (1)	35
	2.76 (1)	2.14 (1)	0.94 (1)	65

Figure 10 : Spectres et tableau récapitulatif des paramètres Mössbauer

II.2. Spectroscopie infra-rouge

Les spectres obtenus par spectroscopie infrarouge et Raman sont présentés figures Y. On observe une bande OH sur le spectre issu du mélange de THF et SnCl₂ (figure Y1) à température ambiante. Ces spectres étant très bruités, il est difficile de dire si cette bande OH est due à la présence d'un alcool dans les produits ou si les produits ont pris l'eau lors du transfert rapide à l'air pour l'analyse. Cependant, le spectre Raman (figure Y3) montre la présence dans le matériau d'un éther qui ne peut être le THF puisque la raie caractéristique de rocking du THF est absente à 912 cm⁻¹. Ce spectre Raman montre cependant la présence de 2 CH₂ distinct dont l'un est lié à l'oxygène. Cet éther ne peut donc provenir que de l'ouverture du cycle de THF par SnCl₂ et/ou SnO₂ (présence de SnO₂ d'après la spectroscopie Mössbauer). Les bandes OH observées entre 3500 cm⁻¹ et 3200 cm⁻¹ dans les produits en l'absence de t-BuONa pourraient être du à des groupements hydroxyles aux extrémités du polymère. L'analyse Raman indique cependant que ces produits ne contiennent que très peu de polymère et que l'ouverture du THF par SnCl₂ et/ou SnO₂ est marginale. Le spectre IR est profondément modifié lorsque la réaction a lieu entre SnCl₂ et THF en présence de t-BuONa (figure Y2). On observe une diminution relative de l'intensité de la bande OH à 3323 cm⁻¹ par rapport à l'élongation des liaisons CH (stretching CH max à 2961 cm⁻¹). Notons que ces élongations CH des groupements CH₂ du polymère sont peut être masquées par le signal t-BuONa. Le reste du spectre IR montre les vibrations classiques dues aux vibrations C-CH₃ et C-O attendues correspondant à t-BuONa.



Figures Y : Y1, Y2 spectres infra-rouge et Y3 spectre Raman

Conclusion

Cette étude préliminaire visant à caractériser les produits secondaires pouvant se former lors de la synthèse et susceptibles d'intervenir comme masse inactive ou comme composés complexes de l'étain a permis de mettre en évidence la relative complexité de la synthèse.

Tout d'abord, on a montré que THF n'était pas inerte vis-à-vis de SnCl_4 . L'analyse par diffraction des rayons X a montré par la présence de nombreux pics de réflexions, que le(s) produit(s) de réaction avai(en)t un fort caractère cristallin. La spectroscopie Mössbauer a révélée la présence d'une seule variété d'étain au degré d'oxydation IV dans le domaine des chlorures qui pourrait être issue de la complexation de SnCl_4 par le THF ou de la coordination de SnCl_4 avec le polymère poly(tétrahydrofurane). Le diffractogramme obtenu lors de l'ajout de t-BuONa montre l'apparition des pics de réflexions attribués à NaCl montrant qu'une réaction entre SnCl_4 et t-BuONa s'est produite pour former une espèce du type $\text{SnCl}_x(\text{Ot-Bu})_{4-x}$ en accord avec les paramètres Mössbauer. La spectroscopie infra-rouge montre que la réaction de formation de l'espèce $\text{SnCl}_x(\text{Ot-Bu})_{4-x}$ se fait au détriment de la polymérisation du THF.

Ensuite, nous avons procédé de la même manière en étudiant les réactions éventuelles entre THF, SnCl_2 et t-BuONa. Les résultats obtenus par spectroscopie Mössbauer sur l'échantillon issu du mélange de THF avec SnCl_2 a mis en évidence, outre la présence de SnCl_2 , une espèce pouvant correspondre à un oxychlorure d'étain II qui pourrait être attribué, comme précédemment, à un complexe entre THF et SnCl_2 ou à la coordination de SnCl_2 avec le poly(tétrahydrofurane). L'ajout de t-BuONa fait apparaître sur le diffractogramme des rayons X, les pics de réflexions de NaCl qui pourrait correspondre à la formation d'une espèce du type $\text{SnCl}_x(\text{Ot-Bu})_{2-x}$. La spectroscopie Mössbauer met en évidence deux variétés d'étain. Une variété minoritaire compatible avec une espèce du type $\text{SnCl}_x(\text{Ot-Bu})_{2-x}$ et une espèce du type $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ (qui serait l'oligomérisation de $\text{SnCl}_x(\text{Ot-Bu})_{2-x}$). Cette dernière espèce (en l'absence du réducteur) et du même type que celle rencontrée avec les matériaux issus de la réduction de SnCl_2 par LiH/t-BuOLi. Ces observations permettent d'émettre l'hypothèse selon laquelle, en présence du réducteur, une compétition se jouerait entre la

formation de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ et la réduction de SnCl_2 . On peut alors aisément imaginer (d'après les résultats du chapitre 3) que la réaction de réduction de SnCl_2 est plus rapide en présence de NaH et que la réaction de formation de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ est prépondérante en présence de LiH ; LiH étant pas assez fort ensuite pour réduire cette espèce. Cette hypothèse pourrait expliquer également pourquoi dans certains matériaux issus de la réduction de SnCl_2 par LiH/t-BuOLi on se retrouve avec fraction minoritaire d'étain β .

Références bibliographiques

- [1] J. R. Chipperfield, Non-aqueous solvents, Oxford University Press (1999)
- [2] A. A. Berlin, L. N. Turovskaya, N. G. Matveyeva, Polymer Science U. S. S. R. **18** 6 (1976) 1516
- [3] J. W. Kang, Y.- K. Han, Bull. Korean Chem. Soc. **18** 4 (1997) 433

Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons réalisé la synthèse de nanoparticules d'étain capables de s'allier au lithium en vue de leur utilisation en tant qu'anodes de batteries Li-ion. La méthode utilisée a consisté à réduire des chlorures d'étain par des hydrures alcalins activés en milieu alcoolique. Ces réductions, effectuées en présence d'un support carboné ont conduit à des composites graphite-étain dont les caractéristiques structurales, morphologiques et électrochimiques ont été évaluées en fonction de différents paramètres expérimentaux : nature de l'hydruve réducteur (NaH, LiH), nature et concentration du précurseur ($\text{SnCl}_2, \text{SnCl}_4$) et nature du support carboné. Les travaux antérieurs réalisés au laboratoire sur les systèmes graphite-étain avaient montré qu'il était possible d'obtenir des capacités réversibles stabilisées en cyclage dans le cas d'une réduction par NaH. A l'époque, très peu d'informations avaient été recueillies sur les compositions réelles et sur les différentes variétés d'étain présentes dans les matériaux. L'utilisation des techniques de caractérisations comme l'analyse élémentaire et la spectroscopie Mössbauer, nous ont permis de répondre à ces lacunes.

Nous avons dans un premier temps, étudiés les matériaux issus de la réduction de SnCl_x par le complexe activé NaH/t-BuONa. Nous avons pu montrer que la réaction était totale, mais que les étapes de lavages conduisaient à une forte agrégation des particules d'étain métalliques dont la majorité étaient éliminées en même temps que les sous produits de réaction. On a montré également que les rapports C/Sn des produits lavés, déterminés à partir de l'analyse élémentaire évoluaient comme les rapports C/ SnCl_x . Des capacités réversibles intéressantes ont pu être obtenues expérimentalement avec les meilleures performances pour le composite avec le rapport C/Sn égal à 42 (C/ $\text{SnCl}_2 = 12$). L'augmentation de la concentration en étain dans ces composites ne fait pas augmenter les capacités réversibles, comme si au-delà d'une certaine concentration il se comportait de façon indifférente vis-à-vis de l'insertion du lithium. Les essais consistant à remplacer le graphite UF4 par un graphite exfolié et un noir de carbone ayant des surfaces BET plus élevées pour au moins limiter l'agrégation et/ou la coalescence des particules lors du lavage n'ont pas été concluants.

La réduction de SnCl_4 par le complexe activé NaH/t-BuONa est plus lente qu'avec SnCl_2 comme précurseur, puisqu'une durée de réaction supérieure à 1h30 est nécessaire pour obtenir des particules d'étain métalliques. Mais la capacité réversible est plus basse au premier cycle et diminue à tous les cycles dû, au moins en partie, à une masse inactive

(matrice organique) deux voire trois fois plus importante que pour les matériaux issus de la réduction de SnCl_2 .

Malgré des capacités réversibles intéressantes, leurs utilisations en tant qu'anodes de batteries Li-ion restent néanmoins limitées à cause des capacités irréversibles trop importantes observées au premier cycles.

Ensuite, nous avons procédé de la même manière pour étudiés les matériaux issus de la réduction de SnCl_x par le complexe activé LiH/t-BuOLi. Nous avons montré qu'il était plus difficile de réduire les chlorures d'étain par LiH/t-BuOLi que par NaH/t-BuONa. On a constaté que la réduction avait été partielle dans une moitié des matériaux et inexistante dans l'autre moitié pour des temps de réactions équivalents, laissant supposer que peut-être un paramètre, que nous ne contrôlons pas, rentre en jeu pour conduire à terme la réduction. L'étain étant majoritairement sous la forme d'oxyhydroxyde d'étain $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$. On a pu montré l'élimination d'une importante fraction d'étain lors du lavage comme dans le cas précédent mais de façon plus prononcée. Cette perte plus importante d'étain serait donc attribuée au fait que l'espèce $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ liée chimiquement à la matrice organique serait éliminée plus facilement lors des étapes de lavage. Une des grandes différences observées par rapport à NaH comme réducteur est la morphologie des matériaux. Les performances électrochimiques de ces matériaux sont aussi bonnes que pour les matériaux issus de la réduction de SnCl_2 par NaH/t-BuONa (si on met de coté le produit issu de la réduction de SnCl_4 par LiH/t-BuOLi). De plus, les capacités irréversibles observées aux premiers cycles sont nettement plus faibles mais perdues malheureusement à tous les cycles ce qui n'en fait pas de meilleurs candidats en tant que matériaux d'anodes pour les batteries Li-ion.

Enfin, nous avons étudié un matériau issu de la réduction de SnCl_2 par un mélange NaH/LiH (équimolaire) pour un rapport C/ SnCl_2 = 12. Nous avons obtenu un matériau après lavage composés de graphite UF4, d'oxyhydroxyde d'étain $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ et d'environ 10% en masse de matrice organique. Les performances électrochimiques de ce matériau se sont révélées aussi bonnes que les meilleurs matériaux issus de la réduction de SnCl_2 par NaH/t-BuONa et LiH/t-BuOLi. De plus, ce matériau montre une petite capacité irréversible au premier cycle qui diminue et devient nulle rapidement. Ce qui fait de ce matériau le meilleur candidat en tant qu'anode de batteries Li-ion

Si on résume très succinctement les résultats obtenus lors de cette étude en ce qui concerne uniquement les matériaux issus de la réduction de SnCl_2 , on peut dire :

Tous les matériaux voient leur fraction en étain diminuée très fortement après les étapes de lavages. Les performances électrochimiques de la grande majorité des matériaux étudiés se situent tous dans une fourchette comprise entre 400 et 480 mAh/g. Les meilleurs résultats sont obtenus par les trois matériaux (issus de la réduction de SnCl_2 par NaH, LiH et le mélange équimolaire NaH/LiH) ayant un rapport C/Sn proche de 40 (après lavage) et qui font partis des matériaux les moins riches en étain. L'augmentation de la concentration en étain n'a aucun effet sur l'augmentation des capacités réversibles. Les matériaux issus de la réduction de SnCl_2 par NaH présentent des capacités irréversibles importante aux premiers cycles qui diminuent et deviennent nulles très rapidement. Les matériaux issus de la réduction de SnCl_2 par LiH présentent des capacités irréversibles beaucoup plus faibles aux premiers cycles qui diminue lentement et qui perdurent à tous les cycles. Le matériau issu de la réduction de SnCl_2 par le mélange équimolaire NaH/LiH présente une capacité irréversible faible au premier cycle qui diminue et s'annule rapidement.

Pour terminer, l'étude préliminaire sur la synthèse a permis d'une part de montrer la complexité des réactions mises en jeu lors de celle-ci et d'autre part, de donner peut-être un début d'explication sur la réactivité des deux réducteurs utilisés (NaH et LiH) visà vis de SnCl_2 .

Il sera nécessaire de poursuivre cette étude pour comprendre tous les mécanismes mis en jeu lors de la synthèse afin de pouvoir mieux la maîtriser. Il s'agira alors de mettre en place un protocole de synthèse rigoureux, définissant tous les paramètres optimaux comme par exemple, le temps et la température de réaction, le temps de formation des complexes MH/t-BuOM ou les concentrations de chaque réactif. Il faudra également apporter une attention particulière aux étapes de lavage qui sont délicates pour l'intégrité du matériau.

Alors seulement, on pourra essayer d'optimiser les performances électrochimiques de nos matériaux.

ANNEXE

Les études Mössbauer ont été réalisées au LAMMI, Montpellier, par transmission avec une source $\text{Ba}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$ à 77 K. Les paramètres Mössbauer : déplacement isomérique δ , éclatement quadripolaire Δ et largeur de raie Γ sont obtenus à l'aide d'un logiciel GM5SIT.

Identification des domaines

(Diagramme I)

Domaine de l'étain IV : pour des valeurs $-0.2\text{mm/s} < \delta < +0.5\text{ mm/s}$.

Avec un domaine **oxydes** $-0.2\text{mm/s} < \delta < +0.2\text{ mm/s}$ et un domaine **chlorures** ou groupements plus covalents $+0.3\text{mm/s} < \delta < +0.5\text{ mm/s}$. Les éclatements quadripolaires $0 < \Delta < +0.25\text{ mm/s}$ (IV-0) correspondent à des espèces moléculaires, ou à des espèces de surface ; les valeurs $+0.3\text{ mm/s} < \Delta < +0.8\text{ mm/s}$ (IV-1) correspondent à des espèces avec un environnement homogène dans le solide (type SnO_2) et à des espèces d'étain supportées en interaction avec un support ; et les valeurs $+1\text{ mm/s} < \Delta < +1.4\text{ mm/s}$ sont des espèces à environnement hétérogène de l'étain dans le solide ou à des espèces accrochées avec une liaison forte avec le support.

Domaine de l'étain 0 : pour des valeurs $+1.4\text{ mm/s} < \delta < +2.7\text{ mm/s}$.

Le domaine $+1.4\text{ mm/s} < \delta < +2.1\text{ mm/s}$ correspondant à l'étain 0 tétraédrique lié à un autre métal M ($\delta = +2.1\text{ mm/s}$ pour Sn α). Le domaine $+2.2\text{ mm/s} < \delta < +2.7\text{ mm/s}$ correspond à l'étain 0 octaédrique I_0 type Sn β ($\delta = 2.5\text{-}2.7\text{ mm/s}$; $\Delta = 0.3\text{ mm/s}$). Ces espèces intermétalliques sont en particules isolées pour $\Delta < 0.2\text{ mm/s}$ I_{0-0} et dans le solide ou supportées pour $0.25\text{ mm/s} < \Delta < 0.8\text{ mm/s}$ I_{0-1} . S'il y a accrochage, une liaison avec un autre élément de nature différente (oxygène, carbone ou autre métal), on se situe alors dans des zones de $\Delta > 1\text{ mm/s}$. Ce domaine peut se chevaucher avec des oxydes très covalents de l'étain II type SnO (Sn II_1 ou I_{0-2}).

Domaine de l'étain II : pour des valeurs $2.7\text{ mm/s} < \delta < 4.5\text{ mm/s}$.

Avec les valeurs $2.7\text{ mm/s} < \delta < 3.1\text{ mm/s}$ pour les oxydes covalents, $3.1\text{ mm/s} < \delta < 3.4\text{ mm/s}$ pour les oxychlorures O-Sn-Cl ou Sn-O-M et $3.4\text{ mm/s} < \delta < 4.5\text{ mm/s}$ pour les chlorures.

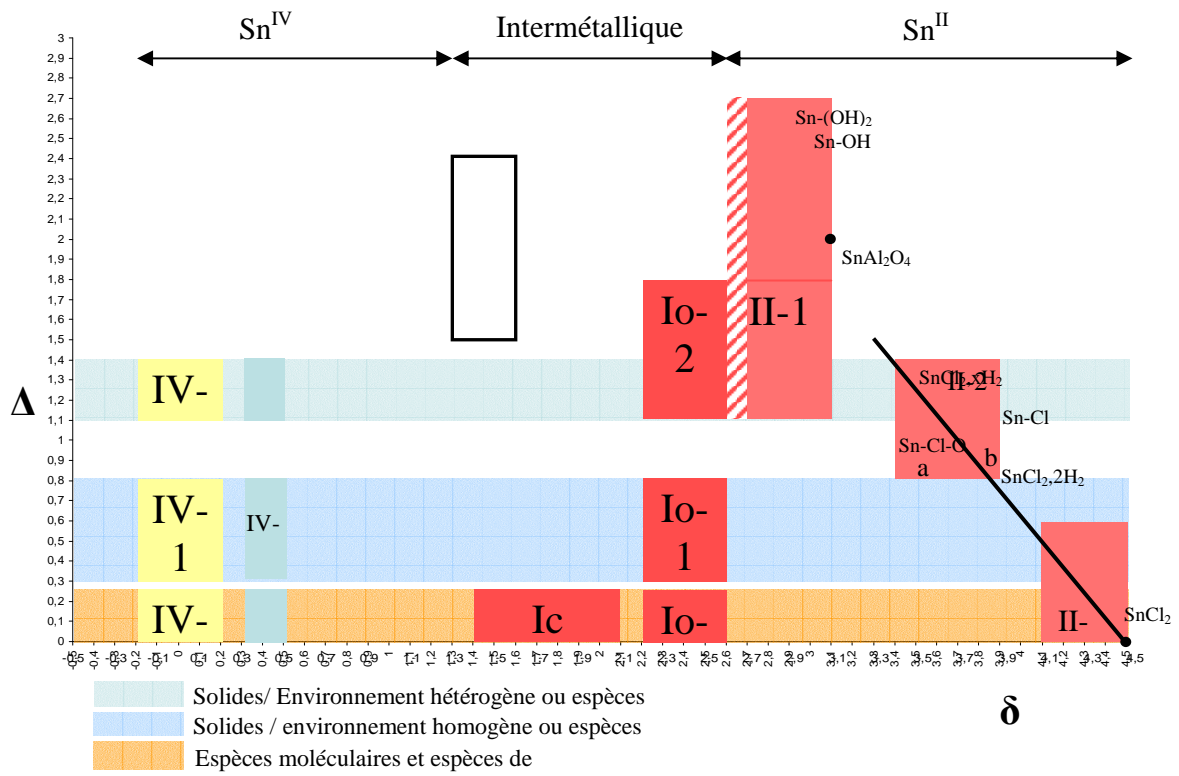


Diagramme I