



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 **Catarina PEREIRA NABAIS**

Contribution à l'étude de l'insertion électrochimique du lithium dans des nanocomposites graphite / Pb et graphite / Sn / Sb

Soutenance à huis-clos le 30 Mai 2008

<i>Président :</i>	M. R. SCHNEIDER	Professeur, U.H.P., Nancy I
<i>Rapporteurs :</i>	M. M. DUBOIS	Maître de Conférence HDR, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand
	M. J. P. ISSI	Professeur, Université Catholique de Louvain-la-Neuve, Belgique
<i>Examineurs :</i>	M. D. BILLAUD	Professeur, U.H.P., Nancy I (Directeur de Thèse)
	M. P. WILLMANN	Ingénieur, CNES, Toulouse

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 **Catarina PEREIRA NABAIS**

Contribution à l'étude de l'insertion électrochimique du lithium dans des nanocomposites graphite / Pb et graphite / Sn / Sb

Soutenance à huis-clos le 30 Mai 2008

<i>Président :</i>	M. R. SCHNEIDER	Professeur, U.H.P., Nancy I
<i>Rapporteurs :</i>	M. M. DUBOIS	Maître de Conférence HDR, Université Blaise Pascal, Clermont-Ferrand
	M. J. P. ISSI	Professeur, Université Catholique de Louvain-la-Neuve, Belgique
<i>Examineurs :</i>	M. D. BILLAUD	Professeur, U.H.P., Nancy I (Directeur de Thèse)
	M. P. WILLMANN	Ingénieur, CNES, Toulouse

REMERCIEMENTS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, unité mixte de recherche associée au CNRS 7555, de l'Université Henri Poincaré, sous la direction de Monsieur le Professeur D. Billaud. Je lui exprime donc ici ma profonde reconnaissance pour m'avoir accueilli au sein de son équipe, de m'avoir permis de mener à bien ces travaux en m'accordant sa confiance et d'avoir fait preuve de patience lors des moments plus durs de ce travail.

Cette thèse est le fruit d'une longue collaboration entre l'équipe dirigée par Monsieur D. Billaud et le CNES. Je tiens à remercier à Monsieur P. Willmman, ingénieur au CNES de Toulouse, pour les discussions scientifiques très riches et fructueuses, lors des nombreuses réunions réalisées.

Je voudrais aussi remercier à Monsieur R. Schneider, du Laboratoire de Chimie-Physique et Microbiologie pour l'Environnement et Professeur à l'Université Henri Poincaré de Nancy I, qui maintient depuis quelques années une collaboration avec l'équipe de Monsieur D. Billaud dans le domaine de la préparation des matériaux de taille nanométrique. Je tiens à lui remercier de m'avoir chaleureusement accueilli au sein de son équipe et d'avoir toujours été à l'écoute et pour les innombrables discussions scientifiques qui ont permis le bon déroulement de ce travail.

Je tiens aussi à remercier à Monsieur J.-C. Jumas et Madame J. Olivier - Fourcade du Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques (LAMMI) de l'Université Montpellier II, pour la réalisation de l'intégralité des mesures par spectrométrie Mössbauer et l'exploitation des résultats obtenus par cette technique ainsi que leur disponibilité pour partager leurs connaissances, malgré la distance qui sépare Montpellier et Nancy. Cette collaboration a permis de faire d'importants avancements dans le travail.

Tous mes remerciements vont également pour tous ceux qui avec leur expertise ont permis la caractérisation des matériaux préparés tout au long de la thèse.

Ainsi je remercie à Monsieur G. Medjahdi et à Monsieur J.-P. Émeraux pour les mesures de diffraction des rayons X.

Je remercie aussi à Monsieur J. Ghanbaja et à Monsieur A. Kohler du service commun de microscopie électronique de l'Université Henri Poincaré, pour les mesures en transmission et à balayage, respectivement, et en particulier à Monsieur A. Kohler pour sa disponibilité et sa gentillesse, qui m'a beaucoup appris sur la technique.

Je remercie également à Monsieur J. Lambert, du Laboratoire de Chimie-Physique et Microbiologie pour l'Environnement de Nancy pour les mesures de spectroscopie de photoélectrons X.

J'aimerais remercier particulièrement à Monsieur P. Philipp, du Centre de Recherche Public Gabriel Lippmann du Luxembourg, d'avoir réalisé les mesures ToF-SIMS et je tiens aussi à remercier l'opportunité que m'a été donné, par biais du réseau NANOBEAMS (Network of Excellence focuses on SIMS, TEM and AES), de participer à l'école thématique European PhD School on Nanoanalysis using finely focused ion and electron beams.

Je souhaite remercier à mes collègues d'équipe, Axel et Cédric, pour leur sympathie et bonne humeur et d'avoir toujours contribué à l'excellente ambiance régnant au laboratoire. A Axel je tiens à lui remercier l'accueil chaleureux au sein de l'équipe lors de mon arrivée et à Cédric je voudrais lui remercier d'avoir été à l'écoute lors de nos discussions scientifiques fructueuses.

Finalement, je tiens à remercier mes parents, ma sœur et mes amis plus intimes pour leur soutien inconditionnel. Enfin, je tiens à remercier Paul pour son soutien au quotidien.

SOMMAIRE

	<i>Pages</i>
INTRODUCTION	3
CHAPITRE I – Généralités	9
I – 1. Un peu d’histoire...	9
I – 2. Principe de fonctionnement d’une batterie	11
I – 3. Paramètres importants d’une batterie	11
<i>I – 3.1. Le potentiel de circuit ouvert</i>	12
<i>I – 3.2. La décharge spontanée</i>	12
<i>I – 3.3. La capacité spécifique, la densité d’énergie et la puissance électrique</i>	12
I – 4 Batterie à ions lithium	13
<i>I – 4.1. Les anodes de matériaux carbonés</i>	16
I – 4.1.1. Structure du graphite	16
I – 4.1.2. Propriétés du graphite	17
I – 4.1.3. Les composés d’intercalation du graphite	18
<i>I – 4.2. Les anodes de métaux</i>	19
I – 4.2.1. Diagrammes de phases Li-M (M = Pb, Sn, Sb)	23
I – 4.2.2. Le diagramme de phases de l’alliage SnSb	26
I – 4.2.3. Les anodes à base d’alliage SnSb	30
I – 5. Références bibliographiques	33
CHAPITRE II – Partie Expérimentale	40
II - 1. Synthèse Chimique	41

<i>II - 1.1. Réduction d'halogénures métalliques</i>	41
II - 1.1.1. Le principe de l'activation agrégative	41
II - 1.1.2. Cas des hydrures activés	42
II - 1.1.3. La réduction de particules métalliques par les hydrures activés	44
<i>II - 1.2. Ordre d'addition des différents réactifs au milieu réactionnel</i>	44
<i>II - 1.3. Conditions Expérimentales</i>	45
II – 2. Techniques de caractérisation	49
<i>II - 2.1. Diffraction des rayons X</i>	50
II - 2.1.1. Préparation de l'échantillon	50
II - 2.1.2. Equipement	50
II - 2.1.3. Traitement des résultats	51
<i>II - 2.2. Microscopie Electronique en Transmission</i>	52
II - 2.2.1. Principe	52
II - 2.2.2. Mode Image	52
II - 2.2.3. Mode Diffraction	53
II - 2.2.4. Microscopie Electronique en Transmission à Balayage	54
II - 2.2.5. Mode d'analyse	54
II - 2.2.5.1. Spectroscopie de dispersion d'énergie de photons X (EDXS)	54
II - 2.2.6. Préparation des échantillons	55
II - 2.2.7. Equipement	55
<i>II - 2.3. Microscopie Electronique à Balayage équipé d'un Canon à Emission de Champ (FEG - MEB)</i>	56
II – 2.3.1. Principe	56
II - 2.3.2. Préparation des échantillons	57
II - 2.3.3. Equipement	57
<i>II - 2.4. Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS)</i>	57

II - 2.4.1. Principe	58
II - 2.4.2. Préparation de l'échantillon	59
II - 2.4.3. Equipement	59
<i>II - 2.5. Spectroscopie Mössbauer en Transmission</i>	59
II - 2.5.1. Principe	60
II - 2.5.2. Equipement	60
II - 2.5.3. Spectroscopie Mössbauer en transmission de ^{119}Sn	61
II - 2.5.4. Spectroscopie Mössbauer en transmission de ^{121}Sb	61
II - 2.5.5. Paramètres analysés dans les spectres Mössbauer	61
<i>II- 2.6. Spectrométrie de Masse à Secondaire en Régime Statique</i>	62
II- 2.6.1. Principe	62
II- 2.6.2. Préparation des échantillons	62
II- 2.6.3. Equipement	62
<i>II - 2.7. Techniques électrochimiques</i>	64
II - 2.7.1. Principe	64
II - 2.7.2. Cellule électrochimique	64
II - 2.7.3. Préparation de l'électrode de travail	65
II - 2.7.4. Electrode de référence et contre-electrode	65
II - 2.7.5. Préparation de l'électrolyte	65
II - 2.7.6. Méthodes électrochimiques	65
II - 2.7.6.1. Méthode potentiodynamique	66
II - 2.7.6.2. Méthode intensiostatique	67
II - 2.7.6.3. Calcul de la capacité théorique	68
II - 3. Références Bibliographiques	70

CHAPITRE III - Particules de plomb et composites graphite – plomb	74
III – 1. Synthèse de nanoparticules de plomb par réduction de sels de plomb par l'hydrure activé « NaH / t-BuONa »	75
<i>III - 1.1. Influence de la nature de l'halogénure de plomb</i>	75
III - 1.1.1. Caractérisation par DRX	75
III - 1.1.2. Caractérisation par MET	80
III - 1.1.3. Caractérisation par XPS	82
<i>III - 1.2. Influence du lavage</i>	84
III - 1.2.1. Caractérisation par DRX	86
III - 1.2.2. Caractérisation par FEG-MEB	88
III - 1.2.3. Caractérisation par MET	91
III - 1.2.4. Mesures de supraconductivité	93
<i>III - 1.3. Influence du temps de chauffage</i>	94
<i>III - 1.4. Influence de la température</i>	95
<i>III – 1.5. Autres précurseurs de plomb</i>	96
III - 1.5.1. Caractérisation par DRX	96
<i>III – 1.6. Conclusion</i>	98
III - 2. Etude de composites graphite / plomb obtenus par réduction de PbBr₂ et PbI₂ par hydrure activé « NaH / t-BuONa »	100
<i>III - 2.1. Caractérisation par DRX</i>	100
<i>III - 2.2. Caractérisation par FEG-MEB</i>	102
<i>III - 2.3. Caractérisation électrochimique</i>	106
III - 2.3.1. Composites de composition théorique Pb / 12C obtenus par réduction de PbI ₂ en présence de graphite UF4 par hydrure activé « NaH / t-BuONa »	109
III - 2.3.2. Composites de composition théorique Pb / 12C obtenus par réduction de PbBr ₂ en présence de graphite UF4 par hydrure activé	113

« NaH / t-BuONa »	
III - 2.4. Conclusion	114
III – 3. Nanoparticules de plomb par réduction de PbCl₂ par hydrure activé « LiH / t-BuOLi »	117
III - 3.1. Caractérisation par DRX	118
III - 3.2. Caractérisation par Microscopie Electronique en Transmission	119
III - 3.3. Caractérisation par FEG - MEB	122
III - 3.4. Caractérisation par XPS	125
III - 3.5. Mesures de supraconductivité	128
III - 4. Composites graphite / plomb obtenus par réduction de PbCl₂ par l'hydrure activé « LiH / t-BuOLi »	129
III - 4.1. Caractérisation par DRX	129
III - 4.2. Caractérisation par Microscopie Electronique en Transmission	130
III - 4.3. Caractérisation par FEG - MEB	132
III - 4.4. Caractérisation électrochimique	133
III – 4.5. Conclusion	139
III – 5. Références Bibliographiques	141
CHAPITRE IV – Particules SnSb et composites (1-x)Sn / (x)Sb / 12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1)	145
IV – 1. Synthèse de nanoparticules d'alliage SnSb	150
IV - 1.1. Influence du temps de chauffage	150
IV - 1.2. Influence de l'ordre d'addition des précurseurs métalliques au milieu réducteur	153
IV - 1.3. Influence du lavage	155
IV - 1.4. Influence de la nature de l'agent réducteur	157
IV - 1.5. Conclusion	159

IV – 2. Composites de composition théorique (1-x)Sn / (x)Sb / 12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1)	159
<i>IV - 2.1. Composites (1-x)Sn / (x)Sb / 12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) obtenus par réduction de SnCl₂ et de SbCl₅ en présence de graphite UF₄ par l'hydruire activé « NaH / t-BuONa »</i>	161
IV - 2.1.1. Caractérisation par DRX	162
IV - 2.1.2. Caractérisation par Microscopie Electronique en Transmission	168
IV - 2.1.2.1. Composite 0,5Sn/0,5Sb/12C	168
IV - 2.1.2.2. Composite 0,6Sn/0,4Sb/12C	173
IV - 2.1.2.3. Composite 0,7Sn/0,3Sb/12C	176
IV - 2.1.2.4. Composite 0,8Sn/0,2Sb/12C	180
IV - 2.1.2.5. Composite 0,9Sn/0,1Sb/12C	182
IV - 2.1.3. Caractérisation par FEG - MEB	186
IV - 2.1.4. Etude électrochimique des composites (1-x)Sn/(x)Sb/12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) obtenus par réduction de SnCl ₂ et de SbCl ₅ en présence de graphite UF ₄ par l'hydruire activé « NaH / t-BuONa »	188
IV - 2.1.4.1. Composite de composition théorique 0,5Sn / 0,5Sb / 12C	190
IV - 2.1.4.2. Composite de composition théorique 0,6Sn/0,4Sb/12C	193
IV - 2.1.4.3. Composite de composition théorique 0,7Sn/0,3Sb/12C	197
IV - 2.1.4.4. Composite de composition théorique 0,8Sn/0,2Sb/12C	201
IV - 2.1.4.5. Composite de composition théorique 0,9Sn/0,1Sb/12C	204
IV - 2.1.5. Conclusion	208
<i>IV - 2.2. Composites (1-x)Sn / (x)Sb / 12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) obtenus par réduction de SnCl₂ et de SbCl₅ en présence de graphite UF₄ par l'hydruire activé « LiH / t-BuOLi »</i>	211
IV - 2.2.1. Caractérisation par DRX	212

IV - 2.2.2. Caractérisation par Microscopie Electronique en Transmission	217
IV - 2.2.2.1. Composite 0,5Sn/0,5Sb/12C	219
IV - 2.2.2.2. Composite 0,6Sn/0,4Sb/12C	222
IV - 2.2.2.3. Composite 0,7Sn/0,3Sb/12C	224
IV - 2.2.2.4. Composite 0,8Sn/0,2Sb/12C	226
IV - 2.2.2.5. Composite 0,9Sn/0,1Sb/12C	228
IV - 2.2.3. Caractérisation par MEB-FEG	231
IV - 2.2.4. Caractérisation par Spectroscopie Mössbauer	235
IV - 2.2.4.1 Composite 0,9Sn / 0,1Sb / 12C	235
IV - 2.2.5. Etude électrochimique des composites (1-x)Sn/(x)Sb/12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) obtenus par réduction de SnCl ₂ et de SbCl ₅ en présence de graphite UF4 par l'hydruire activé« LiH / <i>t</i> -BuOLi »	241
IV - 2.2.5.1. Composite de composition théorique 0,5Sn/0,5Sb/12C	242
IV - 2.2.5.2. Composite de composition théorique 0,6Sn/0,4Sb/12C	245
IV - 2.2.5.3. Composite de composition théorique 0,7Sn/0,3Sb/12C	249
IV - 2.2.5.4. Composite de composition théorique 0,8Sn/0,2Sb/12C	253
IV - 2.2.5.5. Composite de composition théorique 0,9Sn/0,1Sb/12C	256
IV - 2.2.6. Conclusion	260
IV – 3. Etude préliminaire du composite de composition théorique 0,9Sn / 0,1Sb / 12C obtenu par réduction de SbCl_x et SnCl₂ par LiH / <i>t</i>-BuOLi (commercial ou généré <i>in situ</i>) et LiH	263
IV - 3.1. <i>Synthèse des composites de composition théorique 0,9Sn/0,1Sb/12C</i>	264
IV - 3.1.1. Source d'antimoine SbCl ₃	264
IV - 3.1.2. Source d'antimoine SbCl ₅	264
IV - 3.2. <i>Caractérisation des composites de composition théorique 0,9Sn / 0,1Sb / 12C</i>	265

IV - 3.2.1. Caractérisation par DRX	265
IV - 3.2.1.1. Source d'antimoine SbCl_3	265
IV - 3.2.2.2. Source d'antimoine SbCl_5	267
IV - 3.2.2. Caractérisation par MET	268
IV - 3.2.3. Caractérisation par MEB - FEG	269
IV - 3.3. Conclusion	271
IV – 4. Références bibliographiques	274
 CONCLUSION	 278
 ANNEXE I - Etude du mécanisme de réduction chimique – Hydrure	 I
activé par un alcoolate généré <i>in situ</i>	
 1. Réactivité des halogénures d'antimoine avec le milieu réactionnel	 II
<i>1.1. – Réactions entre les chlorures d'antimoine et le solvant</i>	II
1.1.1. – Comportement du THF vis - à - vis les chlorures d'antimoine	III
1.1.2. – Caractérisation des produits de réaction	IV
1.1.2.1. – Caractérisation par DRX	IV
1.1.2.2. – Caractérisation par Spectroscopie Mössbauer de ^{121}Sb	V
<i>1.2. – Réactions entre les chlorures d'antimoine et l'agent stabilisateur alcoolate</i>	VI
1.2.1. – Comportement des alcoolates commerciaux vis – à –vis les chlorures d'antimoine	VI
1.2.1.1. – Cas de <i>t</i> -BuONa	VII
1.2.1.2. – Cas de <i>t</i> -BuOLi	VII
1.2.2. – Comportement des alcoolates générés <i>in situ</i> vis – à –vis les chlorures d'antimoine	VIII

1.2.2.1. – Cas de <i>t</i> -BuONa	VIII
1.2.3. – Caractérisation des produits issus de la réaction des chlorures d'antimoine avec <i>t</i> -BuOM	VIII
1.2.3.1. – Caractérisation par DRX	VIII
1.2.3.2. – Caractérisation par Spectroscopie Mössbauer de ^{121}Sb	X
1.3. – <i>Références bibliographiques</i>	XIII
ANNEXE II – Etude qualitative et préliminaire sur l'interaction matrice organique – 0,7Sn / 0,3Sb / ^{12}C	XVI
1. Spectres ToF – SIMS des ions négatifs	XVI
2. Spectres ToF – SIMS des ions positifs	XXI
3. Conclusion	XXIV

INTRODUCTION

INTRODUCTION

L'énergie et la protection de l'environnement font partie des enjeux majeurs recherchés par la société actuelle. Les technologies du transport et de l'électronique sont orientées vers des systèmes autonomes, performants et écologiques. L'amélioration et la mise au point de sources d'énergie fiables, légères, compactes et dotées d'une grande autonomie sont activement recherchées, notamment dans des domaines variés tels la traction électrique, les appareils portatifs et le spatial (satellites géostationnaires). De nombreuses recherches portent sur les accumulateurs (générateurs électrochimiques secondaires) et l'amélioration de leurs constituants (électrodes, électrolyte...).

Parmi les systèmes électrochimiques, l'accumulateur à ion lithium ou batterie Li-ion présente le meilleur compromis puissance / énergie. Au-cours de la décharge de la batterie, l'ion lithium migre de l'électrode négative (anode) vers l'électrode positive (cathode) et inversement durant la charge. 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.

La plupart des batteries commerciales fonctionnent avec le graphite comme matériau anodique. Celui-ci permet l'intercalation réversible des ions lithium, avec un maximum de 1 atome de lithium pour 6 de carbone, conduisant ainsi à la formation d'un composé d'intercalation de premier stade, LiC_6 , à un potentiel proche de celui du couple redox Li^+ / Li . Cette composition se traduit par une expansion volumique du graphite limitée à seulement environ 10 %. La capacité correspondant à LiC_6 est égale à 372 mAhg^{-1} .

L'amélioration des performances des batteries à ions lithium est liée, entre autres, à celles des matières actives d'électrodes. De nombreuses recherches sur les possibilités de remplacer le graphite par d'autres matériaux capables d'insérer le lithium ont montré que les capacités massiques et volumiques du graphite pouvaient être largement dépassées. C'est ainsi que dans les années 80, en parallèle avec les recherches sur les matériaux carbonés, les alliages métal-lithium sont apparues comme une alternative sérieuse à ceux-ci car ils pouvaient former des composés très riches en lithium, notamment avec les éléments des groupes 14 (Si, Sn et Pb) et 15 (As, Sb et Bi). Néanmoins, les recherches initiales ont vite montré que les électrodes se pulvérisaient facilement lors de l'insertion du lithium, ce qui entraînait leur décohésion et la perte du contact électrique entre les grains de matière active. Ces effets négatifs sur le fonctionnement des anodes sont liés aux importantes variations

volumiques accompagnant l'insertion et l'extraction du lithium. Cependant, les succès rencontrés il y a une quinzaine d'années, dans le domaine de la synthèse et de l'élaboration des nanomatériaux, ont relancé les études sur l'utilisation d'alliages métal-lithium comme matériaux d'électrodes. Une telle approche se justifie par le fait que des matériaux de dimension nanométrique peuvent mieux accommoder les variations volumiques considérables observées pendant l'insertion du lithium, contrairement aux matériaux massifs étudiés dans les années 80. C'est ainsi que les recherches sur les anodes de batteries Li-ion ont repris un nouvel élan. Il est vite apparu que la diminution de taille n'était pas une condition suffisante pour améliorer les propriétés mécaniques des alliages de lithium. C'est alors que les chercheurs se sont penchés sur la préparation de matériaux multiphasés. Cette thèse prolonge les études antérieures effectuées au laboratoire sur les systèmes graphite / métal obtenus par réduction en présence de graphite d'halogénures métalliques à l'aide d'un hydrure alcalin (NaH, LiH) activé par un alcoolate généré *in situ*. Ainsi, il a été constaté que pour les systèmes graphite / antimoine et graphite / étain, les capacités se stabilisaient après plusieurs cycles mais que les capacités observées pour le système graphite / antimoine étaient beaucoup plus proches des valeurs théoriques que celles du système graphite / étain. Il a alors été suggéré d'une part que, du fait des températures de fusion de Sb et Sn très différentes (631 °C et 231 °C, respectivement) la coalescence des nanoparticules d'étain était favorisée contrairement aux particules de Sb. D'autre part, l'hypothèse d'interaction entre le graphite et les nanoparticules a été émise. L'intensité de cette interaction qui pourrait gouverner la dimension et la distribution des particules à la surface du graphite, diminuerait avec le caractère métallique des nanoparticules, confirmant alors les meilleurs performances des systèmes les moins métalliques. Ainsi, le caractère plus métallique de l'étain se traduirait par des interactions plus faibles entre le graphite et l'étain, favorisant alors la coalescence de l'étain et la formation d'agrégats. Ces derniers se comportent en cyclage comme des échantillons massifs dans lesquels l'insertion / désinsertion du lithium conduit, avec le cyclage, à leur effritement, à une consommation d'électrolyte par formation de la SEI (*Solid Electrolyte Interphase*) et, par conséquent, à une perte de contact électrique générant une capacité irréversible élevée et une chute de capacité réversible.

C'est dans ce contexte que les propriétés électrochimiques des systèmes graphite/(1-x)Sn(x)Sb, mettant en œuvre à la fois de l'étain et de l'antimoine, seront ici étudiées. La composition x est un paramètre important qui va contrôler les propriétés mécaniques des nanoparticules ainsi que les interactions avec le graphite et par conséquent les effets de coalescence et l'importance des capacités irréversibles et réversibles. Compte-tenu du

caractère métallique du plomb, des travaux effectués sur le système graphite / plomb seront aussi présentés, afin de conforter l'hypothèse des effets des interactions graphite / métal sur les évolutions des performances électrochimiques avec le cyclage.

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

Le *second chapitre* décrit d'abord les méthodes de synthèse utilisées pour la préparation des particules de plomb et de l'alliage SnSb, puis des composites graphite / plomb et graphite / $(1-x)\text{Sn}(x)\text{Sb}$. Ensuite sont présentées les différentes techniques utilisées pour la caractérisation des matériaux élaborés et pour l'évaluation des performances électrochimiques.

Le *troisième chapitre* traite d'une part de la synthèse de nanoparticules de plomb et de leurs composites avec le graphite et d'autre part de l'étude électrochimique de l'insertion du lithium dans ces derniers.

Le *quatrième chapitre* qui constitue le cœur de notre travail concerne la synthèse et la caractérisation des systèmes SnSb et graphite / $(1-x)\text{Sn}(x)\text{Sb}$ ($x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2$ et $0,1$), ainsi que l'étude de l'insertion électrochimique du lithium dans les composites à base de graphite.

Enfin, une *Annexe I* est consacrée à une étude préliminaire des sous-produits de réaction pouvant se former entre les différents réactifs : halogénures, solvant (THF) et alcoolate. Ces sous-produits, qui affectent le rendement de la réaction de réduction des halogénures et influencent aussi les processus électrochimiques, ont été caractérisés par DRX et spectroscopie Mössbauer. Par ailleurs, dans l'*Annexe II* sont présentés des études préliminaires ToF-SIMS effectuées sur la matrice organique *t*-BuOM ($M = \text{Na}$ ou Li) généré *in situ* et sur les interactions matrice organique – métal.

CHAPITRE I

CHAPITRE I

GÉNÉRALITÉS

Les cellules galvaniques sont très répandues car elles permettent d'alimenter en énergie plusieurs types d'appareils, tels que les voitures (batteries plomb-acide), les téléphones et les ordinateurs portables (batteries ion-lithium), les satellites, etc., mais également, d'assurer le bon fonctionnement de certains appareils en cas de coupure du courant électrique.

I - 1. Un peu d'histoire...

Les batteries au lithium sont des cellules galvaniques car elles permettent la conversion directe de l'énergie chimique en énergie électrique par le biais d'une réaction chimique spontanée entre deux électrodes séparées physiquement. Ainsi, l'occurrence spontanée de réactions d'oxydation et de réduction dans les électrodes (processus de transfert de charge) conduit à un flux d'électrons. Ce flux d'électrons génère des courants qui sont récupérés dans le circuit externe qui connecte les deux électrodes – *courants électrochimiques*.

Les courants électrochimiques sont observés en 1789, par Luigi Galvani, un scientifique italien et professeur d'anatomie à Bologne. Alors qu'il disséquait une grenouille, il a constaté que les cuisses se contractaient quand elles étaient mises en contact avec des métaux différents ; il a essayé d'expliquer le phénomène et a conclu à l'existence d'une électricité animale. Alexandro Volta, un autre scientifique italien, a entendu parler de l'expérience de Galvani et l'a répétée, mais a abouti à des conclusions différentes. Pour lui, deux métaux différents mis en contact produisaient de l'électricité. C'est ainsi qu'il a construit la première pile en 1800, tout en empilant des rondelles de cuivre sur des rondelles de zinc. En Angleterre, John Frederic Daniell a amélioré la pile de Volta pour qu'elle devienne utilisable comme source d'énergie. En 1836, la pile de Daniell est constituée d'une électrode de cuivre et d'une électrode de zinc.

En 1859, le français Gaston Planté invente l'accumulateur au plomb composé de deux feuilles de plomb, trempées dans de l'acide sulfurique dilué. Il s'agit du premier accumulateur rechargeable. Puis en 1881, le luxembourgeois Henri Owen Tudor reprend le principe de l'accumulateur Planté et l'industrialise en introduisant des plaques de plomb coulé, enduites d'une pâte active. Beaucoup plus robuste, l'accumulateur ouvert tel que nous le connaissons est né.

En 1866, Georges Leclanché fait breveter une pile au carbonate de cuivre (CuCO_3), mais il continue d'entreprendre des recherches et, un an plus tard, il présente une version améliorée de la première batterie alcaline, la pile au manganèse. La cathode (pôle négatif) est une plaque de charbon immergée dans un mélange de deux poudres noires, MnO_2 et charbon, tandis que l'anode (pôle positif) est un crayon de cuivre. Les électrodes sont plongées dans une solution aqueuse de NH_4Cl . Ces piles ont été utilisées dans les systèmes télégraphiques, au niveau européen, jusqu'à l'apparition de la cellule sèche de Leclanché introduite par Carl Geissner 20 ans plus tard.

Le XX^{ème} siècle sera marqué par des progrès effectués dans le domaine des piles alcalines puis des batteries à ion-lithium. Au début du siècle, en 1912, Edison introduit la batterie Fe-NiO et puis Jungner propose la batterie Cd-NiO et Cd-Ag₂O. Les batteries alcalines sont apparues et sont encore aujourd'hui très utilisées.

Au début des années 70, les premières batteries primaires au lithium sont apparues. Des tentatives de développement de batteries rechargeables au lithium se sont poursuivies dans les années 80, mais elles ont échoué à cause de problèmes de sécurité. Du fait que le lithium sous forme métallique est par nature très instable, particulièrement lors de la charge, la recherche s'est orientée vers des batteries utilisant des ions de lithium. C'est ainsi que, dans les années 80, Scrosati et ses collaborateurs ont mis au point des batteries appelées «rocking-chair» qui insèrent réversiblement des ions lithium, par des aller-retour des ions lithium entre les deux électrodes, pendant la charge et la décharge de la cellule. Bien que légèrement inférieur en densité d'énergie que son homologue à lithium métallique, le lithium-ion (Li-ion) ne présente pas de danger si certaines précautions lors de la charge et de la décharge sont prises. En 1991, Sony Corporation a commercialisé la première batterie Li-ion.

En 2005, Sony annonce la commercialisation d'une nouvelle génération de batteries, Nexelion, contenant une anode d'étain amorphe capable d'insérer des ions lithium et de remplacer les anodes conventionnelles de graphite. L'anode est un mélange d'éléments de taille nanométrique, tels que l'étain, le cobalt et le carbone, qui possèdent une densité

d'énergie élevée pouvant atteindre une capacité volumique 50% plus élevée que dans le cas des anodes à base de matériaux carbonés.

I - 2. Principe de fonctionnement d'une batterie

Toute batterie comporte toujours deux électrodes, une anode (pôle positif car le matériau est oxydé) et une cathode (pôle négatif car le matériau est réduit), plongées en permanence dans un électrolyte. L'anode est constituée d'un métal dont on « arrache » des électrons (de charge négative), pour produire un courant électrique dans le circuit d'utilisation extérieur. Quant aux charges positives restantes (ions métalliques), elles rejoignent la cathode en traversant l'électrolyte à l'intérieur de la batterie. C'est entre ces deux pôles, par le circuit extérieur d'utilisation, que voyagent les électrons dont dispose la batterie chargée. Au bout d'un temps plus ou moins long, celle-ci a délivré tout son courant électrique, elle s'est déchargée. Pour la recharger, il suffit de lui fournir de l'énergie en la mettant sous tension inverse.

Les batteries peuvent être classées en deux types selon la réversibilité des réactions électrochimiques ayant lieu dans l'anode et la cathode : *i)* batteries primaires si une des réactions d'électrode est irréversible, c'est le cas de la batterie au plomb et de la cellule de Leclanché; et *ii)* batteries secondaires si les réactions électrochimiques qui ont lieu sont réversibles, comme les batteries Ni-Cd ou plus récemment lithium métallique et lithium-ion.

I - 3. Paramètres importants d'une batterie

Théoriquement, plusieurs combinaisons de matériaux d'électrode peuvent être envisagées pour construire une cellule galvanique. Toutefois, pour qu'elles puissent être utilisées dans la pratique, certains critères doivent être satisfaits :

1. Les réactions d'électrode doivent être rapides pour éviter une chute de potentiel pendant que le courant est délivré.
2. Les deux processus d'électrode doivent présenter des potentiels d'équilibre suffisamment différents pour que le potentiel de circuit ouvert reste intéressant.
3. La matière électroactive de la cellule doit seulement réagir quand le circuit est fermé.

4. La batterie doit posséder une grande densité d'énergie et une grande puissance électrique.

5. La matière active qui constitue la cellule doit rester accessible financièrement et non polluante pour l'environnement.

I - 3.1 Le potentiel de circuit ouvert (OCV)

Parmi les caractéristiques importantes qui décrivent une batterie on trouve le potentiel de circuit ouvert qui peut être calculé à partir des données thermodynamiques des réactions d'électrode. Dans la pratique, la valeur du potentiel de circuit ouvert est toujours plus faible que la valeur théorique car les électrodes atteignent difficilement l'équilibre et aussi parce que souvent, des réactions parasites dans la cellule, contribuent à sa diminution. Le potentiel de circuit ouvert est représenté par le symbole $E_{c,0}$.

I - 3.2. La décharge spontanée

La matière électroactive qui constitue les électrodes peut réagir et former des produits électro-inactifs dus à la présence d'une réaction chimique parasite ou par corrosion électrochimique.

I - 3.3. La capacité spécifique, la densité d'énergie et la puissance électrique

Un autre paramètre important est la charge spécifique (C_{th}). La valeur théorique C_{th} peut être calculée directement pour chaque électrode et pour la réaction globale par la formule :

$$C_{th} = \frac{n F * 1000}{M}$$

C_{th} : Charge spécifique massique (mAh /g)
 n : nombre d'électrons échangés (équivalent au nombre de Li^+)
 F : constante de Faraday (96500 C / mol = 96500 A.s / mol)
 M : masse molaire de la matière électroactive (g / mol)

Par ailleurs, la densité d'énergie théorique en Wh.kg^{-1} est définie par le produit de C_{th} de la cellule par la valeur expérimentale du potentiel de circuit ouvert $E_{c,0}$.

Dans la pratique, seule une partie de la capacité théorique est atteinte car les électrodes sont constituées d'une part de matière électroactive et d'autre part de composants électro-inactifs comme les collecteurs de courant, les séparateurs, l'électrolyte, le solvant etc. Par ailleurs, la capacité spécifique expérimentale et la densité d'énergie dépendent des conditions de décharge. L'application d'un courant de décharge élevé conduit à une diminution de la quantité de matière électroactive accessible et du potentiel de la cellule. En pratique, les densités d'énergie utilisées sont comprises entre 10 et 25% de la valeur théorique.

La puissance électrique est déterminée à partir des courbes courant-potentiel et sa valeur est obtenue par multiplication du courant par la valeur de potentiel correspondante, $P = i \cdot E_c$ (W.kg^{-1}). Dans la réalité, il existe une relation linéaire entre E_c et i . Quand nous augmentons le courant de décharge, la puissance électrique augmente mais la densité d'énergie de la batterie diminue, car la relation entre la densité d'énergie est inversement proportionnelle à la puissance électrique.

I – 4. Batterie à ions lithium

Les problèmes de formation de dendrites rencontrés dans les batteries à lithium métallique sont supprimés lorsqu'une anode à base de carbone remplace l'anode de lithium métallique. Celles-ci résultent du dépôt non uniforme des ions lithium dans la cathode pendant la charge. Le fonctionnement de batteries à ions lithium est basé sur l'effet « rocking-chair » qui implique le transfert d'ions lithium entre les deux électrodes via l'électrolyte. L'anode est constituée d'un matériau carboné, en général du graphite, dans lequel les ions lithium s'insèrent. La cathode est formée d'un oxyde de métal de transition comme le cobalt, le manganèse et le nickel dans lequel s'insèrent des ions lithium. La batterie comprend deux électrodes, physiquement séparées, immergées dans un électrolyte constitué d'un sel de lithium, qui assure la conduction ionique au cours des cycles de charge et décharge. La structure cristalline et électronique des électrodes permet d'insérer et de désinsérer de façon plus ou moins réversible des ions lithium à des potentiels différents. Lors de la charge, les ions lithium vont de l'oxyde de métal lithié vers le graphite à travers l'électrolyte alors que les électrons sont évacués par le circuit externe. Les ions lithium peuvent ainsi aller s'intercaler

dans la structure graphitique. Au cours de la décharge, les ions lithium vont s'insérer dans la structure hôte constituée par la cathode. Les réactions de décharge sont les suivantes :



La Figure I - 1 montre une courbe de charge / décharge typique d'un graphite naturel. Lors de la première charge, le potentiel chute rapidement jusqu'à l'apparition du premier processus d'électrode à 0,8 V vs. Li^+ / Li , qui correspond à la décomposition de électrolyte de support et à la formation de la couche de passivation, appelée, *Solid Electrolyte Interface* (SEI). Par ailleurs, l'insertion et désinsertion des ions lithium ont lieu à un potentiel inférieur à 0,25 V vs. Li^+ / Li , ce qui se traduit par l'apparition de trois plateaux de potentiel. Par contre, la charge dépensée lors de la charge (400 mAhg^{-1}) n'est pas complètement récupérée pendant la décharge (335 mAhg^{-1}), ce qui conduit à une perte irréversible de la capacité ($Q_{\text{irr}} = 65 \text{ mAhg}^{-1}$) lors du premier cycle de charge / décharge. Par ailleurs, dans les cycles suivants, le graphite montre, en général, une bonne réversibilité avec une efficacité coulombique proche de 100 % dont la capacité réversible se situe entre 300 et 370 mAhg^{-1} .

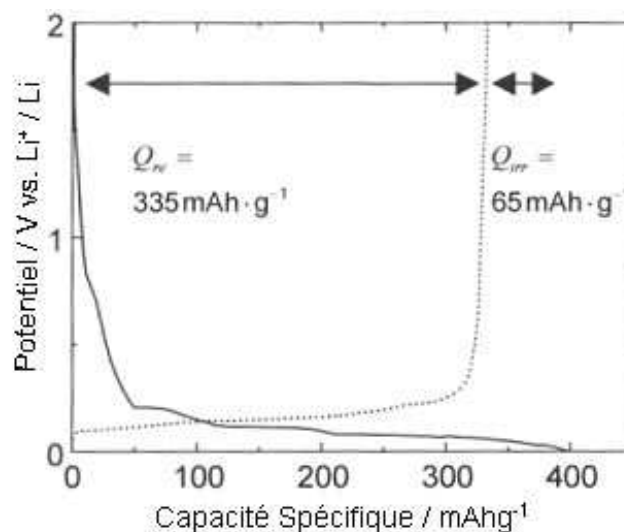


Figure I - 1. Courbe galvanostatique du premier cycle de charge et décharge d'une poudre de graphite naturel dans l'électrolyte EC + DEC (1:1 par volume) / LiClO_4 1 M.

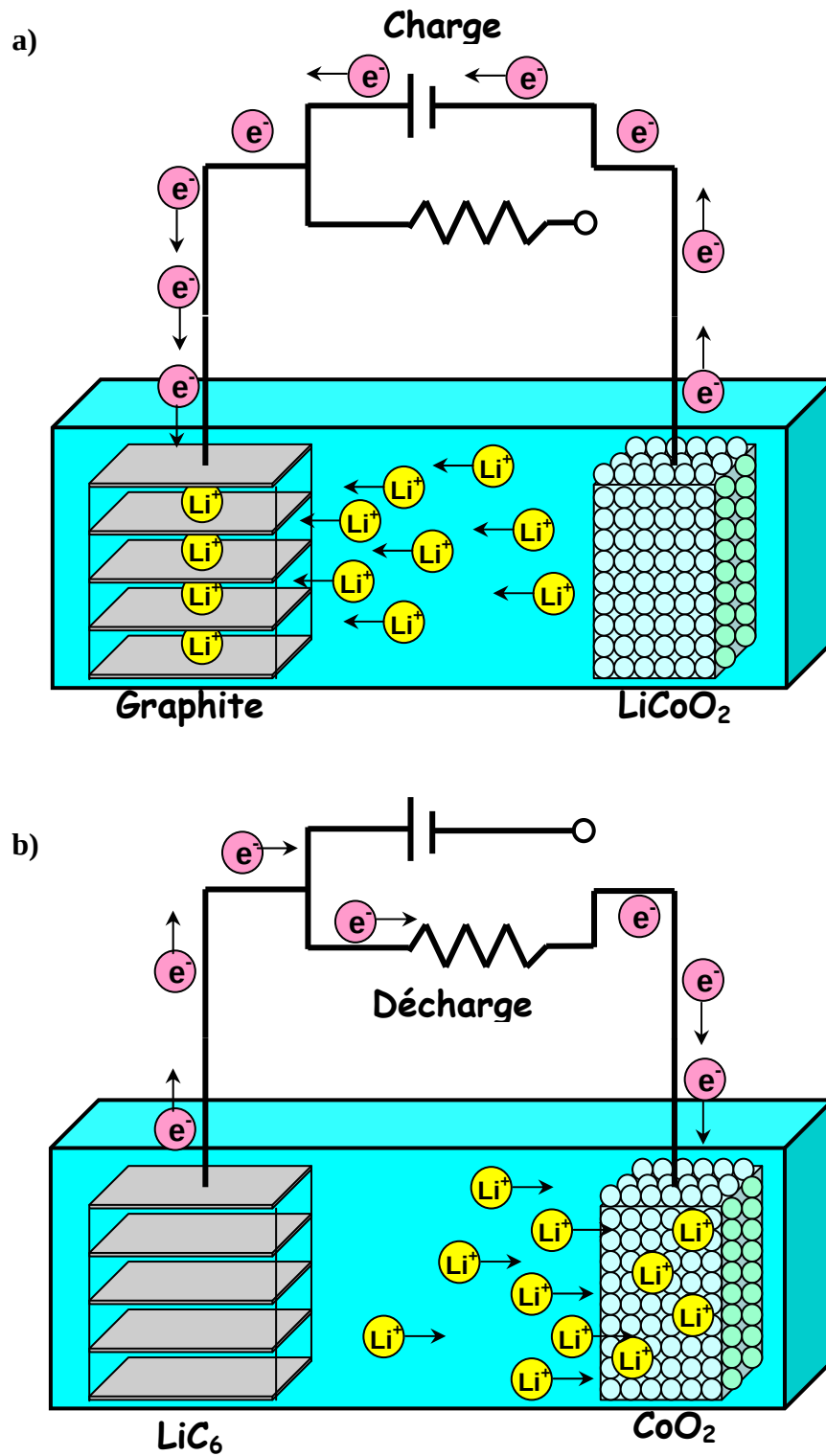


Figure I – 2. Principe d'une batterie Li-ion : a) charge de la batterie déchargée ; b) décharge de la batterie chargée.

I – 4.1. Les anodes de matériaux carbonés

Plusieurs structures carbonées ont été envisagées pour leur utilisation comme matériaux d'électrode négative des batteries à ion lithium. Toutefois, le choix parmi le grand nombre de matériaux disponibles est effectué en fonction de leurs performances électrochimiques, tout en tenant compte de leur capacité à insérer de manière réversible les ions lithium et leur potentiel d'insertion.

I – 4.1.1 Structure du graphite

Dans un graphite parfait, les atomes de carbone sont organisés en plans parallèles (Figure I - 3). Dans un même plan, les atomes forment un réseau dont le motif à répétition est hexagonal. Cet hexagone dont le côté mesure $1,42 \text{ \AA}$ est le squelette de la molécule aromatique du benzène. Chaque plan constitue ainsi une macromolécule géante à deux dimensions dans laquelle les atomes de carbone sont réunis entre eux par des liaisons fortes (liaisons covalentes). Ces macromolécules sont empilées les unes sur les autres grâce à l'existence de liaisons, beaucoup plus faibles, de type force de van der Waals. L'intervalle entre deux plans de carbone successifs est assez important : $3,35 \text{ \AA}$. L'organisation tridimensionnelle du graphite ne se définit pas uniquement par le parallélisme entre les plans

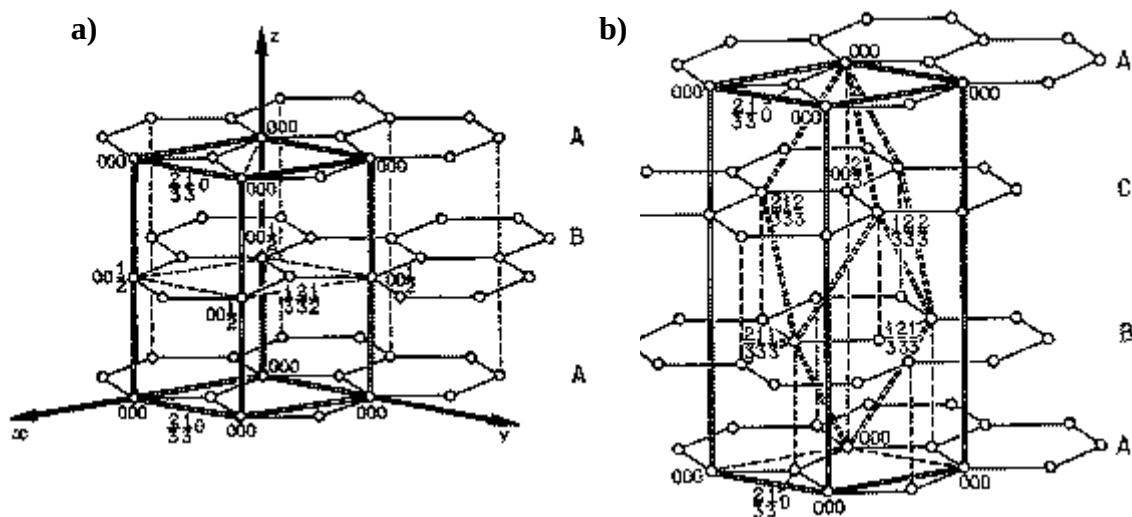


Figure I – 3. Schéma de la structure cristalline du graphite : (a) hexagonale montrant l'empilement ABAB... (paramètres de maille $a = b = 0,246 \text{ nm}$ et $c = 0,670 \text{ nm}$) et (b) rhomboédrique montrant l'empilement ABCABC... (paramètres de maille $a = b = 0,3635 \text{ nm}$ et $c = 1,0050 \text{ nm}$).

d'atomes de carbone (appelés plans de graphènes) et la distance entre ceux-ci. Il faut aussi considérer la façon dont se fait l'empilement. Ainsi, dans la séquence ABAB, les atomes carbone de la couche B sont décalés par rapport aux atomes de carbone de la couche A de 1,421 Å (une longueur de liaison C-C du benzène) de sorte que chaque hexagone de A est au-dessus d'atome de B (forme hexagonale du graphite) (Figure I - 3a). Cette forme est thermodynamiquement stable. Toutefois, une forme metastable du graphite peut exister lorsque l'empilement des plans de graphène se fait selon la séquence ABCABC (forme rhomboédrique) (Figure I - 3b). Certes, les liaisons interfeuillet et intrafeuillet restent identiques à celles du graphite hexagonal. La forme rhomboédrique appartient au groupe d'espace $\overline{R}3m$ ($a = b = 0,3635$ nm et $c = 1,0050$ nm) et la forme hexagonale au groupe d'espace $P6_3/mmc$.

I – 4.1.2 Propriétés du graphite

Le graphite présente une forte anisotropie des liens chimiques, puisque les feuillets de graphite sont constitués d'atomes de carbone hybridés en sp^2 et que, de ce fait, ils forment des structures planes de symétrie hexagonale très stable. Cependant, l'empilement des plans de graphite se fait grâce aux forces de van de Waals, qui sont considérablement plus faibles, que les liaisons covalentes qui maintiennent les atomes de carbone dans les feuillets. Cette anisotropie structurale conduit à une anisotropie des propriétés physiques (électriques, mécaniques et thermiques). Ainsi, le graphite est un très mauvais conducteur dans la direction perpendiculaire aux feuillets car les échanges électroniques dans l'axe c sont très difficiles en raison de la distance qui sépare les feuillets de graphite. La délocalisation des électrons est donc principalement favorisée dans la direction parallèle aux feuillets de graphite. Du point de vue mécanique, il est facilement clivé dans la direction parallèle aux plans car les feuillets peuvent se déplacer les uns par rapport aux autres avec très peu de dépense d'énergie. Il présente également une bonne aptitude à transporter de l'énergie thermique dans la direction parallèle aux feuillets. Les propriétés chimiques du graphite sont aussi un reflet de l'anisotropie structurale. Ainsi, une réactivité chimique spécifique dans une direction déterminée est observée lors de l'intercalation d'espèces chimiques entre les plans parallèles de carbone.

I – 4.1.3 Les composés d'intercalation du graphite

Certains réactifs sont capables d'écarter les feuillets de graphite sans modifier sa structure et, de cette manière, s'insérer dans les intervalles dilatés. L'intercalation des espèces chimiques entre les feuillets de graphite s'accompagne d'un transfert de charge électrique de l'insérat (espèce chimique) vers la structure d'accueil (graphite), tout en préservant l'électroneutralité du composé d'intercalation. En effet, la réaction d'intercalation est une réaction oxydoréduction. Le caractère amphotère du graphite lui permet de se comporter à la fois comme oxydant ou comme réducteur, en réagissant avec les donneurs ou les accepteurs d'électrons. A son tour, le graphite est réduit dans le premier cas et oxydé dans le second cas. L'insertion d'une espèce au niveau de l'espace de van der Waals modifie l'écartement des feuillets, tout en conservant leur planéité.

Les espèces chimiques s'introduisent dans les intervalles de van der Waals, de manière ordonnée et périodique, de sorte que, certains espaces sont libres et d'autres occupés. A chaque composé d'intercalation est associé un stade qui est défini par le nombre de plans de graphène compris entre deux feuillets intercalés successifs (Figure I – 4).

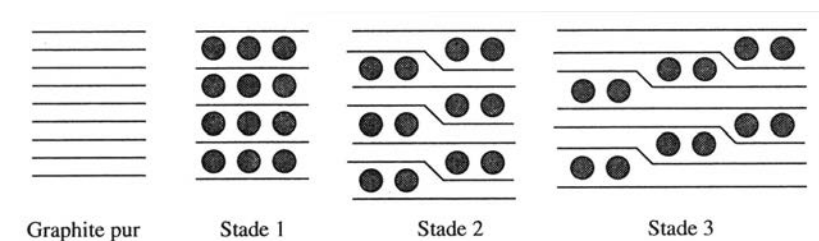


Figure I - 4. Représentation schématique des stades d'insertion du graphite.

Le lithium, par rapport aux autres métaux alcalins, présente la particularité d'être de très petite taille et l'écartement des plans de graphite pendant la réaction d'intercalation et selon la direction de l'axe c, est très peu modifié (passage de 335 à 370 pm). Le composé le plus riche est le premier stade LiC_6 .

I – 4.2. Les anodes de métaux

Dans la nouvelle génération de batteries Li-ion le recours à des anodes constituées d'alliages lithium-métal est employé pour augmenter la capacité spécifique du matériau d'électrode.

Les métaux de la colonne 14 (groupe IVa) sont souvent utilisés car ils permettent d'insérer du lithium à des valeurs de potentiel proches de l'insertion du lithium dans le graphite et de former des alliages riches en lithium du type $\text{Li}_{4,4}\text{M}$ (Li_4Pb ; $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$) avec des capacités supérieures à celle de LiC_6 , dont la capacité théorique est égale à 372 mAhg^{-1} (Figure I - 5).

Les métaux de la colonne 15 (groupe Va) ont tendance à former des alliages riches en lithium du type Li_3M avec des capacités théoriques très importantes, mais l'insertion des ions lithium se fait à des potentiels plus élevés par rapport à l'insertion du lithium dans le graphite, ce qui conduit à une diminution très importante du potentiel de travail de la batterie [1].

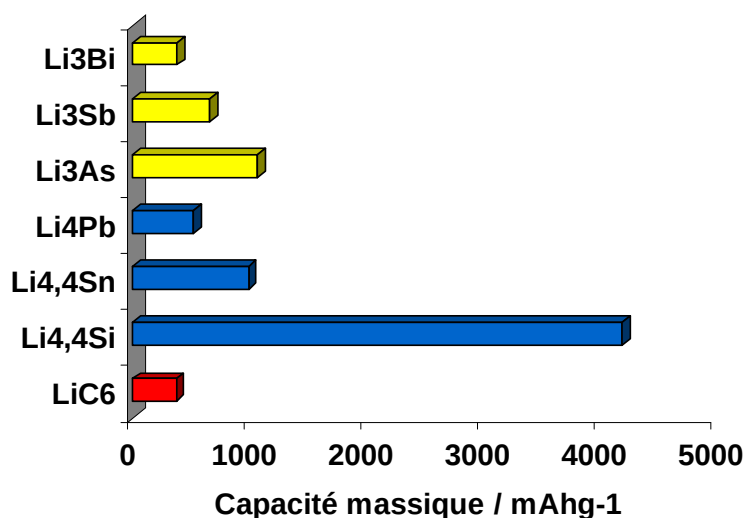


Figure I - 5. Capacité massique théorique des alliages à base de lithium – métal pour les éléments des groupes IVa et Va.

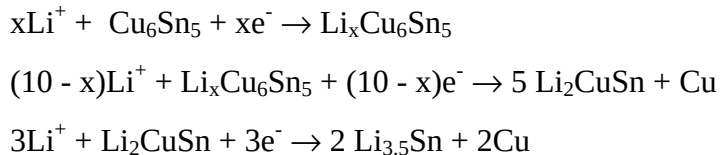
L'insertion de lithium dans ces métaux massifs conduit à des variations de volume très importantes, pouvant aller jusqu'à 260 % ou 310 % du volume initial dans le cas de l'étain et du silicium, respectivement [2]. Ces variations de volume ont été suivies par microscopie de

force atomique et microscopie électronique en étudiant des films d'électrode à différentes étapes d'insertion du lithium.

Cette augmentation de volume conduit à la pulvérisation de l'électrode, à la perte du contact électrique et, inévitablement, à une chute irréversible de la capacité. Plusieurs stratégies ont été mises en œuvre pour faire face à ce problème, telles que :

- i) le remplacement des métaux purs par des alliages (M-Sn ; M = Cd, Ni, Mo, Fe, Cu [3, 4] et Ce [5] et M-Sb ; M = Co [6], In, Al, Ga [7], Ni, Co, Fe, Mn [8]) dont la phase métallique M sert à renforcer la structure de la phase métallique, mais ne participe pas à l'insertion des ions lithium ;
- ii) la préparation d'alliages dont les deux phases métalliques sont capables d'insérer du lithium à des valeurs de potentiel différentes, comme dans le cas de l'alliage Sn-Sb [9] ;
- iii) diminuer la taille des particules métalliques, à l'échelle nanométrique, pour mieux accommoder les variations de volumes observées pendant l'insertion.

L'insertion de lithium dans les alliages (active / inactive, *e.g.* Cu₆Sn₅ ou active / active *e.g.* SnSb) se fait par ségrégation d'une des phases, comme le montre l'équation dans le cas de l'alliage Cu₆Sn₅ [4].



Dans ce cas, lors de la désinsertion il n'y a pas re-formation de l'alliage de départ.

L'utilisation de nanoparticules comme matériaux d'électrode présentent des avantages comparé aux matériaux massifs tels que :

- i) des taux élevés de charge / décharge en vertu d'une plus grande surface de l'interface métal / électrolyte ;
- ii) des puissances électriques plus importantes dues à une diminution de la longueur de diffusion des ions Li⁺ ;

- iii) une meilleure tenue en cyclage car les variations de volume sont meilleur accommodées par les nanoparticules lors de l'insertion / désinsertion de lithium dans le métal.

L'électrodéposition de films minces de métaux a aussi été utilisée pour diminuer la longueur de diffusion du lithium, mais la capacité de l'électrode se dégrade rapidement avec le cyclage [10 - 12]. Par ailleurs, le dépôt de films minces de Si (matrice) – Sn (nanoparticules) par évaporation paraît améliorer la tenue en cyclage, car les nanoparticules d'étain permettent une bonne percolation de la charge dans ce type de matériaux [13, 14].

Dans les matériaux massifs polycristallins la plupart des cristaux ne sont pas en contact avec la surface ce qui rend les dislocations de surface presque inexistantes, toutefois la formation d'une couche d'oxydation autour du métal peut augmenter le nombre dislocations de surface en vertu de la compression du réseau cristallin métalliques par les atomes d'oxygène à l'interface métal / oxyde, tandis que la diminution de la taille des particules à l'échelle nanométrique conduisant à l'augmentation du rapport surface / volume contribue à un plus grand nombre de dislocations à l'interface nanoparticule / matrice (matériau entourant la nanoparticule : métal massif, matrice organique ou inorganique (carbures, nitrures)).

Ces effets de structure influencent les propriétés des matériaux augmentant leur résistance mécanique, leur plasticité et capacité de déformation, ce qui se traduit, au niveau microscopique, par une interaction forte nanoparticule / matrice permettant d'absorber les dislocations de surface par un effet de *pinning* (ou ancrage) empêchant le mouvement des défauts à l'interface [15, 16]. L'amélioration de la résistance mécanique est une des raisons pour laquelle des nanoparticules sont fortement envisagées pour les batteries Li-ion à des anodes métalliques (Sn-Si matrice amorphe [17]).

En comparaison avec les matériaux massifs, il est attendu que les électrodes préparées à partir de nanoparticules métalliques possèdent un temps de vie plus long pouvant tenir pendant plusieurs cycles. Toutefois, les électrodes préparés à partir de poudres métalliques de taille nanométrique présentent également quelques inconvénients en comparaison avec les matériaux massifs comme :

- i) une plus basse densité d'énergie en vertu d'un rapport surface / volume plus important ;
- ii) une plus grande réactivité en vertu de leur plus grande surface ;
- iii) tendance à s'incendier et à exploser en vertu de la diminution de la taille des particules constituant les poudres métalliques ;

- iv) l'augmentation du rapport surface / volume conduit à une diminution du point de fusion [18, 19], ce qui peut faciliter l'agrégation des nanoparticules lors du cyclage (dépression du point de fusion, pour le même métal de la même taille, nanoparticules > nanofils > nanofilms [18]).

Par ailleurs, le cyclage des électrodes élaborées à partir de nanoparticules montre que les nanoparticules métalliques ont tendance à s'agréger, ce qui diminue leur tenue en cyclage.

Le problème de l'agrégation est surmonté par l'utilisation d'agents dispersants et stabilisateurs (polymères, ligands, etc.) dans de la synthèse en phase liquide des nanoparticules ou de matrices d'oxyde métallique permettant la génération *in situ* des nanoparticules métalliques par réduction, pendant le balayage en réduction des matériaux d'électrode ou par *ball-milling*, en faisant usage d'un agent réducteur comme Si ou C lors de la réduction d'un mélange de SnO et de Sb₂O₃ sous atmosphère inerte [20, 21].



Toutefois, la présence d'une matrice (organique ou inorganique) pouvant prévenir l'agrégation et la coalescence des nanoparticules métalliques pendant le cyclage présente quelques inconvénients liés à l'introduction d'une masse et d'un volume supplémentaires, car ces espèces, en générale, n'insère pas du lithium, ce qui fait baisser la capacité massique théorique de ces matériaux. Par ailleurs, la synthèse des nanoparticules est, en général, accompagnée de la formation de sous-produits de réaction qui augmentent la quantité de matière inactive, comme la réduction de sels métalliques. Une trop importante quantité de matière inactive peut, également, conduire à un problème de percolation de charge pendant le cyclage, ce qui est souvent surmonté par l'utilisation de poudres de Ni ou de noir de carbone, qui une fois de plus conduisent à une augmentation du poids de l'électrode et à une diminution de la capacité massique.

Afin de surmonter les problèmes liés à la présence d'une masse electro-inactive dans le matériau d'électrode et à l'agrégation des nanoparticules, les approches plus récentes se sont concentrées sur l'élaboration de composites constitués de nanoparticules enrobés d'une matrice de matériau carboné (polymères [22, 23, 11], carbone mésoporeux [24, 25], graphite [26 - 28], fibres de carbone [29], nanotubes de carbone [30], sphères de carbone dur [31], etc), par imprégnation du matériau carboné par un sel métallique suivi de calcination [32, 33], par *ball-milling* graphite / métal ou par réduction d'un sel métalliques en milieu organique ou

aqueux (*electroless* de l'étain [34]) en présence d'un matériau carboné. Ces approches conduisent :

- i) à l'imprégnation des pores et de la surface du matériau carboné [35];
- ii) à la décoration de la surface du graphite avec des nanoparticules [25].

Toutefois, dans la plupart des cas, les matériaux d'électrode préparés ne contiennent pas de métal ou une trop importante quantité d'oxydes métalliques [35], ce qui conduit à des importantes capacités irréversibles, ou la matrice carbonée est fortement endommagée, comme dans le cas du graphite dont une structure amorphe et désordonnée apparaît, lors de l'utilisation de la technique de *ball-milling* ne pouvant pas insérer du lithium, comme l'ont montré les études de microscopie électronique à haute résolution et électrochimiques [36], ou la part de matériau carboné est trop importante assurant presque toute la capacité de l'électrode.

I – 4.2.1. Diagrammes de phases des systèmes Li – M (M = Pb, Sn et Sb)

Comme nous l'avons vu l'insertion du lithium dans les métaux des groupes IVa et Va conduit à la formation d'alliages dits lithium-métal, dont la quantité de lithium insérée dans le métal est décrite par les diagrammes d'équilibre de phases Li-M. En partant de ces diagrammes, nous pouvons effectuer l'attribution des processus d'électrode caractéristiques de la formation de l'alliages lithium-métal.

Les Figures I – 6, I – 7 et I – 8 montrent les diagrammes d'équilibre de phases des caractéristiques des systèmes Li-M (M = Pb, Sn et Sb).

Le diagramme de phases du système Li-Pb montre la formation de deux composés intermétalliques, $\text{Li}_{10}\text{Pb}_3$ et LiPb , de composition bien définie avec un point de fusion plus élevé que leurs composants de départ (points de fusion congruents). Ceci est caractéristique des composés dont les interactions chimiques sont très fortes et du type ionique, comme les phases de Zintl, ce qui les rend durs et cassants. Le composé le plus riche en lithium est Li_4Pb .

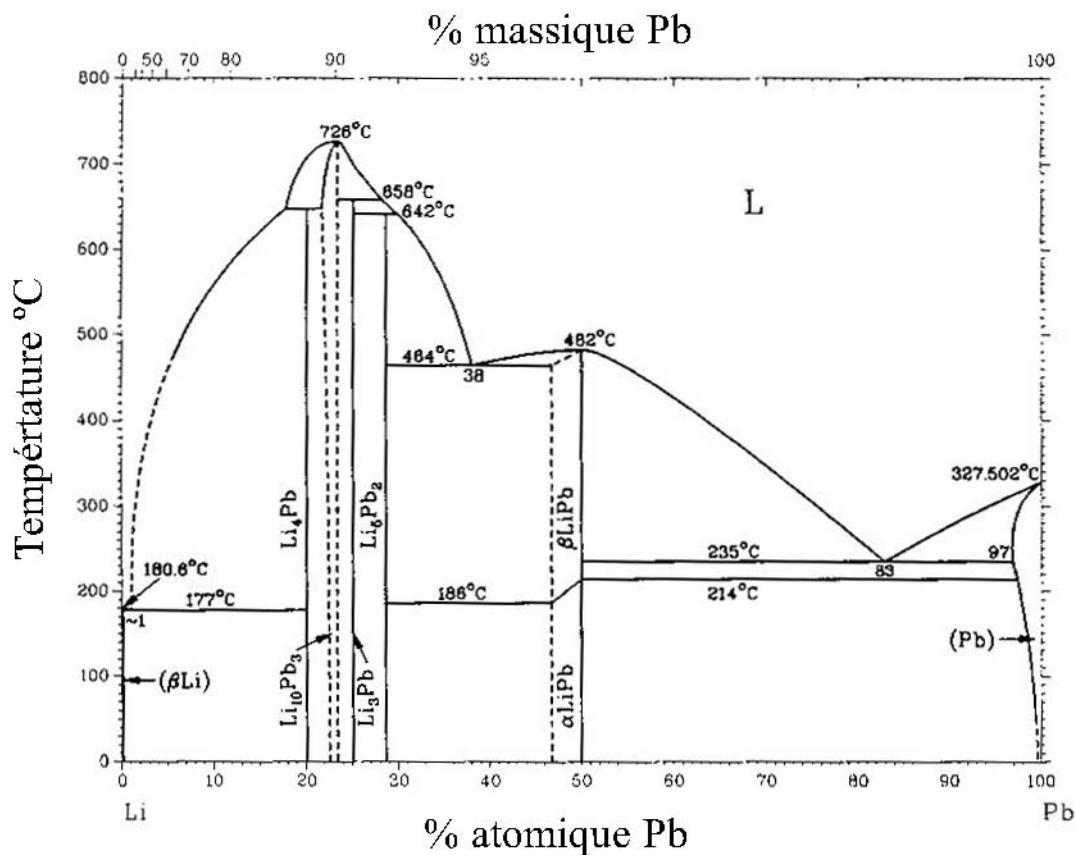
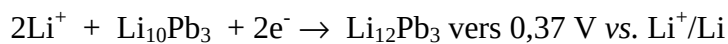


Figure I – 6 . Diagramme d'équilibre de phases du binaire Li - Pb.

Le lithium s'insère dans le plomb selon la réaction aux potentiels compris entre 0,6 et 0,35 V vs. Li^+/Li selon la réaction suivante :



Le diagramme de phases Li-Sn (Figure I - 7) montre la formation de plusieurs alliages intermétalliques $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, Li_7Sn_2 et LiSn (points de fusions congruents) et des péritectiques $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, Li_5Sn_2 et Li_7Sn_3 et Li_2Sn_5 (points de fusions incongruents) et un eutectique (Li_7Sn_3). Selon la littérature [37], l'insertion du lithium dans l'étain conduit à la formation des phases

de Zintl $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, Li_7Sn_2 et LiSn , comme le montrent les trois pics apparaissant sur les voltampérogrammes entre 0,66 et 0,38 V vs. Li^+/Li .

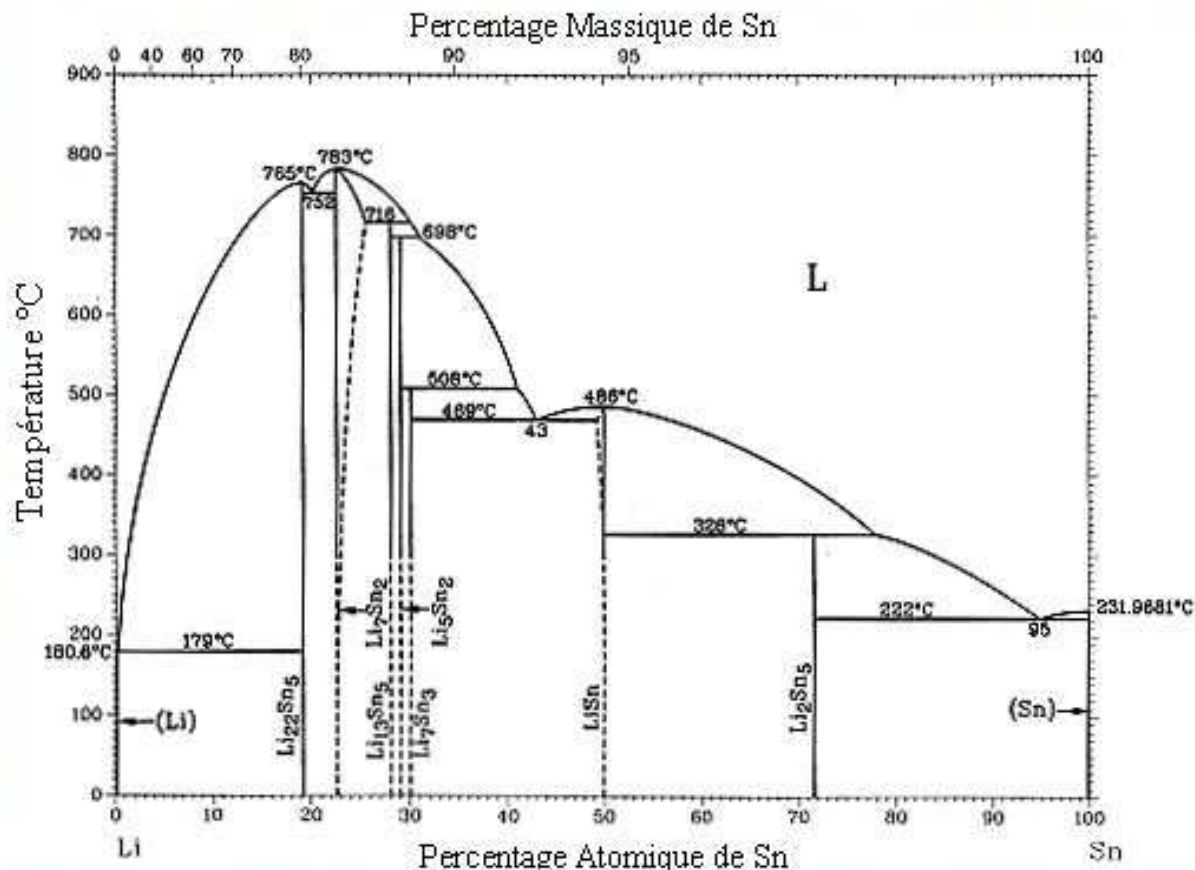
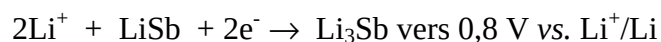


Figure I – 7. Diagramme d'équilibre des phases du binaire Li - Sn.

Le diagramme d'équilibre de phases du système Li-Sb (Figure I - 8) montre l'existence de deux phases stoechiométriques stables : Li_2Sb et Li_3Sb (phase de Zintl), avec une solubilité négligeable du lithium dans l'antimoine à l'état solide.

Le lithium s'insère dans l'antimoine dans le domaine de potentiels compris entre 0,8 et 0,7 V vs. Li^+/Li selon la réaction suivante :



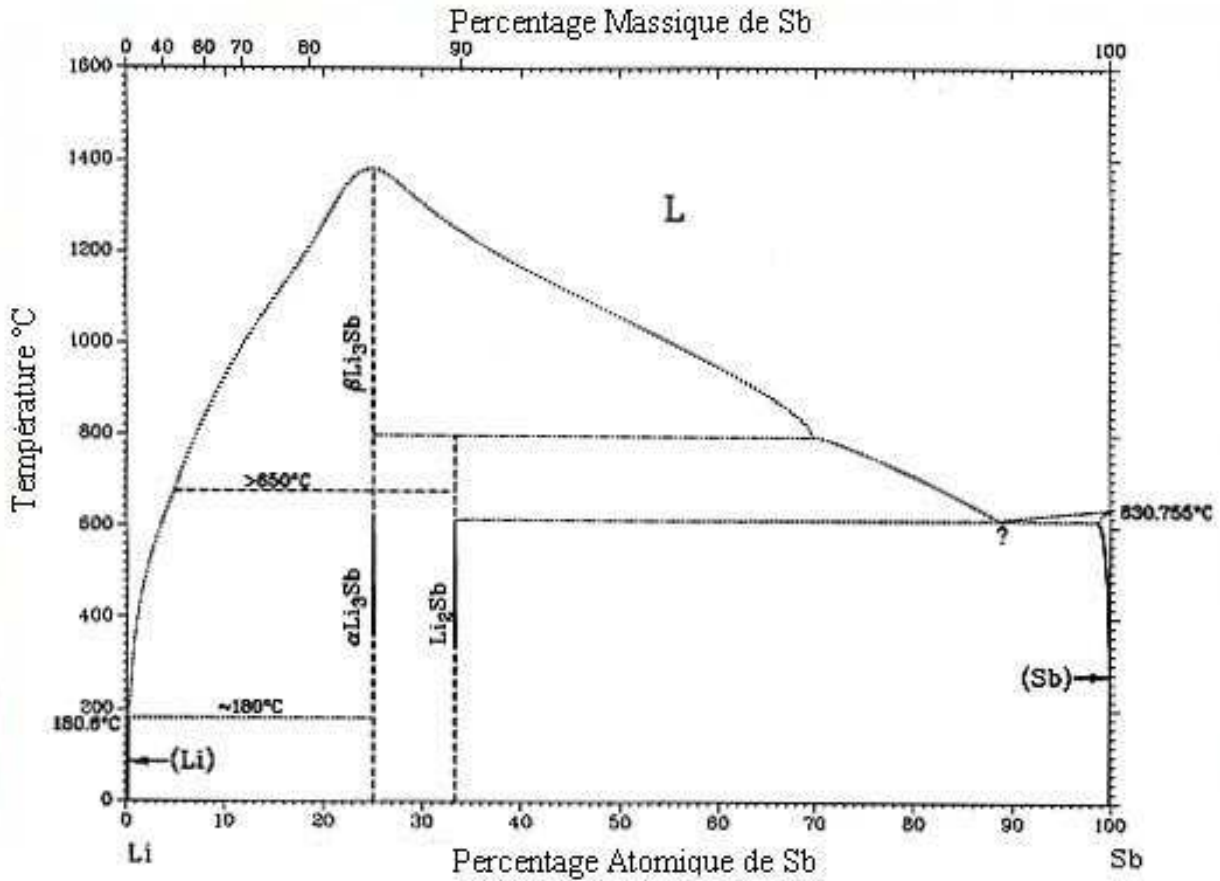
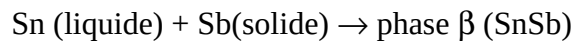


Figure I – 8. Diagramme d'équilibre de phases du binaire Li - Sb.

I - 4.2.2. Le diagramme de phases du système Sn - Sb

La Figure I – 9 montre le diagramme de phases du système Sn-Sb. La formation de l'alliage SnSb est une réaction péritectique du type :



La courbe $T_{\text{Sb}} - b - T_{\text{Sn}}$ définit la frontière entre la phase liquide et la phase solide (*liquidus line*). La ligne $a - P - b$ définit l'équilibre péritectique. En descendant au long de la ligne $T_{\text{Sb}} - a$, la fraction Sb augmente puis la réaction péritectique commence quand la température T_p est atteinte. La réaction est complète quand tout le liquide est consommé et la phase Sb est convertie dans la phase β -SnSb. Toutefois, pendant le processus de refroidissement la phase α (Sb) précipite à partir de la phase β -SnSb.

Ainsi, selon la composition initiale du système, le passage à une température $T_P \pm \delta T$ conduira à un système biphasé constitué de :

- i) des phases α (Sb) et β (SnSb), lorsque la composition initiale est comprise entre 87,4 et 65,5 % atomique de Sb ;
- ii) de phase β (SnSb) et de phase α (Sb) pour la composition initiale 65,5 % atomique de Sb ;
- iii) de phase β (SnSb) et L pour la composition initiale comprise entre 65,5 et 50 % atomique de Sb.

La réaction entre les phases solide (Sb) et liquide (Sn) pour former la phase β -SnSb exige que les deux phases soient en contact, une fois que la phase β se développe à leur interface. Ceci limite la possibilité de réaction qui dépendra du transport, en phase solide, des constituants initiaux (étain et antimoine). Une telle réaction est toujours très lente, ainsi est difficile d'obtenir, à partir de l'état liquide, des systèmes en équilibre à l'état solide [38 - 40].

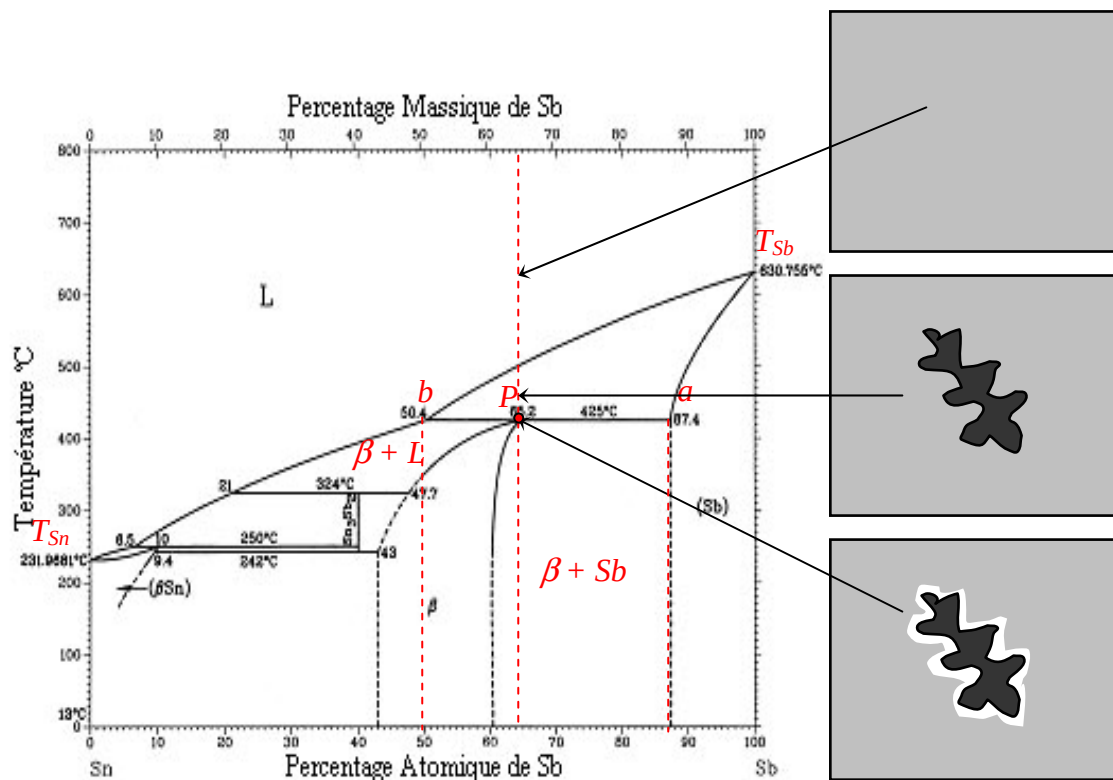


Figure I – 9. Diagramme d'équilibre des phases du binaire Sn – Sb [41].

L

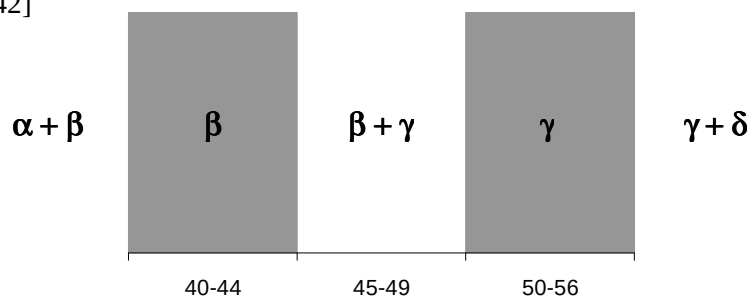
a

structure et la composition de l'alliage Sn – Sb (la phase solide β) restent jusqu'aujourd'hui controversées : la structure est-elle cubique ($a \sim 6,13 \text{ \AA}$) [42] ou rhomboédrique ($a_{\text{rho}} \sim 6,13 \text{ \AA}$, $\alpha \sim 89,6^\circ$) [43, 44] et dans quel domaine de concentrations d'étain et d'antimoine existent-elles?

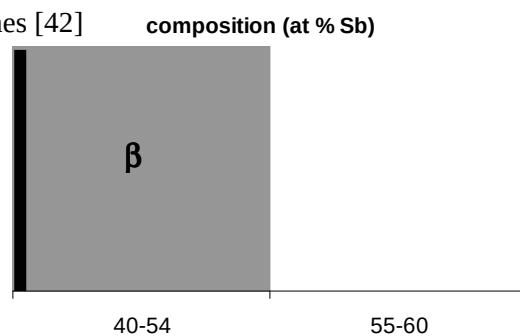
La découverte dans la nature de l'alliage Sn-Sb, appelé *stistaite* (qui contient 0,23% de Cu) a été initialement décrite comme une structure cubique faces centrées et aperçue comme une inclusion dans l'étain. Par ailleurs, récemment la phase solide β a été considérée comme étant du type rhomboédrique ($a_{\text{rho}} \sim 6,13 \text{ \AA}$, $\alpha \sim 89,6^\circ$) / hexagonal ($a_{\text{hex}} \sim 8,64 \text{ \AA}$, $a_{\text{hex}} \sim 10,675 \text{ \AA}$).

Ci-dessous sont présentées les propositions de composition de la phase solide du système Sn–Sb présentées par différents auteurs, depuis les années 30. Nous pouvons constater qu'une large diversité de phases solides qui ont été proposées, dont certains auteurs suggèrent que la phase solide Sn–Sb existe dans certains domaines de composition variable [3, 4], tandis qu'autres proposent des composés de composition bien définie [44, 45]. Récemment, la structure Sn–Sb a été re-étudiée et une structure du type rhomboédrique a été proposée [46].

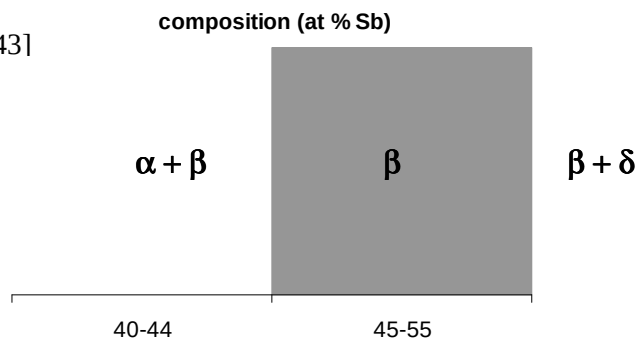
Guertler [42]



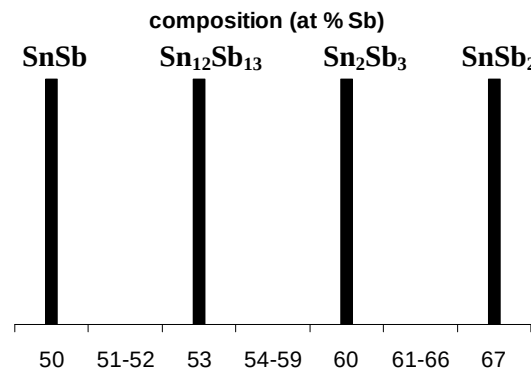
Bowen et Morris Jones [42]



Hägg et Hybinette [43]



Vassiliev et al [44]



Obendorff [45]

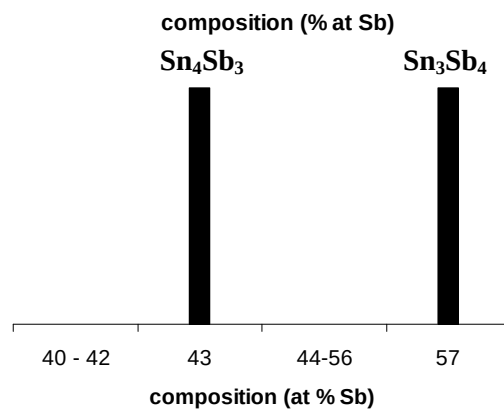


Figure I – 10. Diagrammes d'équilibre des phases du binaire Sn – Sb reportés dans la littérature [46].

I - 4.2.3. Les anodes à base d'alliage SnSb

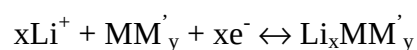
Plusieurs travaux ont été réalisés sur les composites Sn/SnSb car ils sont constitués de deux phases actives pouvant insérer du lithium à des potentiels différents et d'accommoder mieux les variations de volume observées. Par ailleurs, leur préparation sous la forme de films minces, des nanoparticules seules ou combinées à des supports carbonés permet également de faire face à ce type de problèmes.

Les composites Sn/SnSb ont été obtenus par différentes voies de synthèse :

- i) électrodeposition d'un film métallique sur une cathode, à partir d'une solution contenant des chlorures d'étain (SnCl_2) et d'antimoine (SbCl_3), $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, acide tartare et gélatine, sans agitation à 44°C , par passage d'un courant constant [47, 48] ;
- ii) réduction en milieu aqueux (basique) des chlorures d'étain (SnCl_2) et d'antimoine (SbCl_3) par NaBH_4 en présence d'un agent complexant (citrate) [49 - 52] ;
- iii) réduction en milieu alcoolique (glycol) des chlorures d'étain (SnCl_2) et d'antimoine (SbCl_3) par Zn [51, 52] ;
- iv) réduction de SnO_2 et de Sb_2O_3 par C, sous atmosphère inerte, en présence ou absence de NiO (la réduction de NiO conduit à la formation de Ni^0 qui facilite la percolation de la charge dans l'électrode lors des cycles successifs de charge / décharge) [53 - 55]

Les études ont montré que le lithium peut s'insérer dans ces composites intermétalliques de trois manières différentes :

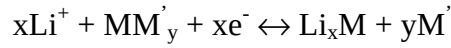
- i) réaction topotatique



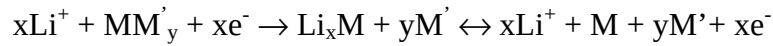
cette réaction conduit à l'insertion de petites quantités de lithium s'insérant dans les interstices du matériau hôte, ce qui conduit à des capacités massiques très faibles. Cette insertion s'accompagne d'une variation de volume très faible, ce qui permet d'obtenir des matériaux d'électrodes très stables en cyclage. Cette réaction est souvent détectée dans les premiers stades

d'insertion, comme dans Cu_6Sn_5 ou dans SnSb avec la formation de la phase Li_2CuSn [56, 57] ou dans $\text{Li}_{0,09}\text{SnSb}$ [48], respectivement.

- ii) insertion du lithium dans la partie active (M) de l'intermétallique conduit au déplacement de la phase inactive (M') de l'alliage MM' :

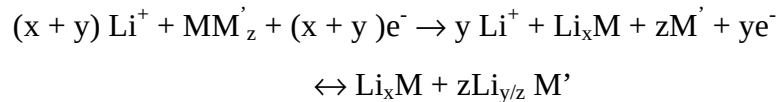


ou s'elle est irréversible



ces réactions ont généralement lieu dans les stades d'insertion plus riches des alliages Cu_6Sn_5 ou du type $\text{M}_2\text{M}'$ ($\text{M} = \text{Sn}, \text{Ge}$ ou Sb). Comme nous l'avions vu ces phases inactives ont deux rôles : i) éviter l'agréation de la phase active pendant le cyclage notamment dans le cas de l'étain ; et ii) empêcher les variations de volume très importantes par effet de dilution de la phase active ;

- iii) insertion du lithium dans la phase active (M) de l'intermétallique suivie d'un déplacement de l'autre phase active (M') de l'alliage MM'



ces réactions sont observées dans les alliages SnSb lors de la formation des stades plus riches d'insertion. Ces alliages présentent tous les avantages décrites pour Cu_6Sn_5 tout en possédant des capacités massiques plus importantes.

Le suivi par diffraction de rayons X de la transformation de l'alliage SnSb avec le cyclage montre que l'insertion et la désinsertion du lithium conduit à la détérioration de l'alliage SnSb et formation des phases Sn et Sb [49, 51].

Les faibles efficacités coulombiques observées lors de l'insertion du lithium dans les composites Sn/SnSb sont attribuées :

- i) à la présence d'oxydes métalliques (qui se forme lors de la réduction de sels d'étain en milieu aqueux) conduisant à une capacité irréversible importante due à la réduction des oxydes métalliques et à la formation de Li_2O . Le lavage avec une solution alcaline ou des solutions ayant un complexant peut diminuer leur formation ;
- ii) aux variations de volume observées lors de l'insertion du lithium dans le métal conduisant à la pulvérisation d'une partie de l'électrode et à la perte de contact électrique ;
- iii) à la réaction d'insertion et désinsertion du lithium dans les métaux qui peut être limitée par la cinétique et / ou par la diffusion des ions lithium dans les métaux et leurs alliages.

L'allure des courbes de charge / décharge du matériau d'électrode est influencée également par les paramètres courant et potentiel. Les études montrent que l'application d'un courant plus élevé conduit à la diminution de la capacité massique et de l'efficacité coulombique car la limite de potentiel est plus rapidement atteinte. Ceci paraît être lié à une faible diffusion du lithium dans l'étain, notamment dans les alliages Li-Sn moins riches en étain [59]. Par ailleurs, la diminution du limite supérieur de potentiel peut conduire à une plus faible efficacité coulombique car une partie du lithium ne peut pas se désinsérer de l'alliage Li-M [49]. Ces études montrent qu'il faut trouver un bon compromis entre les différents paramètres électrochimiques.

L'absence de plateaux de potentiel caractéristiques de l'insertion du lithium dans le métal sur les courbes de charge / décharge pour les poudres de taille nanométrique a été attribuée à leur faible cristallinité et / ou à l'existence de plusieurs stades d'insertion du lithium dans les nanoparticules conduisant à un potentiel « mixte » [49].

Afin d'améliorer la percolation de la charge entre les domaines métalliques on peut additionner un matériau carboné, ce qui fait augmenter l'efficacité coulombique du matériau d'électrode et permet de faire face aux variations de volume observées [60].

I - 5. Références Bibliographiques

1. R. A. Huggins, *Ionics*, 3 (1997) 245
2. L. Y. Beaulieu, K. W. Eberman, R. L. Turner, L. J. Krause, J. R. Dahn, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 4 (9) (2001) A137
3. Y. P. Wu, E. Rahm, R. Holze, *Electrochimica Acta*, 47 (2002) 3491
4. W. Choi, J. Y. Lee, H. S. Lim, *Electrochemistry Communications*, 6 (2004) 816
5. H. Sakaguchi, H. Honda, Y. Akasaka, T. Esaka, *Journal of Power Sources*, 119-121 (2003) 50
6. J. Xie, X. Zhao, G. Cao, Y. Zhong, M. Zhao, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 542 (2003) 1
7. H. Zhu-feng, Z. Zi-zhong, H. Mei-chun, Y. Yong, *Physical Chemistry Communications*, 6 (12) (2003) 47
8. C. M. Ionica, P. E. Lippens, J. O. Fourcade, J.-C. Jumas, IMLB 12 Meeting (2004) abstract 267
9. I. Rom, M. Wachtler, I. Papst, M. Schmied, J. O. Besenhard, F. Hofer, M. Winter, *Solid State Ionics*, 143 (2001) 329
10. H. Morimoto, S. Tobishima, H. Negishi, *Journal of Power Sources*, 146 (2005) 469
11. X.-W. Zhang, C. Wang, A. J. Appleby, *Journal of Power Sources*, 114 (2003) 121
12. A. H. Whitehead, J. M. Elliott, J. R. Owen, *Journal of Power Sources*, 81-82 (1999) 33
13. M. Suzuki, J. Suzuki, K. Sekine, T. Takamura, *Journal of Power Sources*, 146 (2005) 452
14. L. Y. Beaulieu, K. C. Hewitt, R. L. Turner, A. Bonakdarpour, A. A. Abdo, L. Christensen, K. W. Eberman, K. J. Krause, J. R. Dahn, *Journal of the Electrochemical Society*, 150 (2003) 149
15. T. Ohji, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 111 (11) (2003) 793
16. M. H. N. Beshai, S. K. Habib, A. M. Yassein, G. Saad, M. M. Hasab El-Naby, *Crystal Research Technology*, 34(1) (1999) 119
17. H.-J. Ahn, Y.-S. Kim, K.-W. Park, T.-Y. Seong, *Chemical Communications*, (2005) 43
18. W. H. Qi, *Physica B*, 368 (2005) 46

19. H. Jiang, K. Moon, H. Dong, F. Hua, C. P. Wong, *Chemical Physics Letters*, 429 (2006) 492
20. H. Zhao, C. Yin, H. Guo, W. Qiu, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (6) (2006) A281
21. P. Patel, S. Roy, I. L.-S. Kim, P. N. Kumta, *Materials Science and Engineering B*, 111 (2004) 237
22. Z. Chen, L. Christensen, J. R. Dahn, *Electrochemistry Communications*, 5 (2003) 919
23. I. Kim, G. E. Blomgren, P. N. Kumta, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (3) (2004) A44
24. J. Fan, T. Wang, C. Yu, B. Tu, Z. Jiang, D. Zhao, *Advanced Materials*, 16 (16) (2004) 1432
25. I. Grigoriant, I. Sominski, H. Li, I. Ifargan, D. Aurbach, A. Gedanken, *Chemical Communications*, (2005) 921
26. Y. Wang, J. Y. Lee, B.-H. Chen, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (4) (2004) A563
27. Y. Wang, J. Y. Lee, T. C. Deivaraj, *Journal of the Electrochemical Society*, 151 (11) (2004) A1804
28. G. X. Wang, J. Yao, H. K. Liu, S. X. Dou, J.-H. Ahn, *Journal of Metastable and Nanocrystalline Materials*, 15-16 (2003) 739
29. R. Alcántara, P. Lavela, G. F. Ortiz, J. L. Tirado, R. Stoyanova, E. Zhecheva, C. Merino, *Carbon* 42 (2004) 2153
30. W. X. Chen, J. Y. Lee, Z. Liu, *Electrochemistry Communications*, 4 (2002) 260
31. H. Li, Q. Wang, L. Shi, L. Chen, X. Huang, *Chemical Materials*, 14 (2002) 103
32. K. T. Lee, J. C. Lytle, N. S. Ergang, S. M. Oh, A. Stein, *Advanced Functional Materials*, 15 (4) (2005) 547
33. M. Egashira, H. Takatsuji, S. Okada, J. Yamaki, *Journal of Power Sources*, 107 (2002) 56
34. B. Veeraraghavan, A. Durairajan, B. Haran, B. Popov, R. Guidotti, *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (6) (2002) A675
35. I. Grigoriant, A. Soffer, G. Salitra, D. Aurbach, *Journal of Power Sources*, 146 (2005) 185
36. G. X. Wang, J.-H. Ahn, M. J. Lindsay, L. Sun, D. H. Bradhurst, S. X. Dou, H. K. Liu, *Journal of Power Sources*, 97-98 (2001) 211
37. R. A. Huggins, *Journal of Power Sources*, 81-82 (1999) 13

38. B. Jönsson, J. Ågren, *Materials Science and Technology*, 2 (1986) 913
39. W. Wolczynski, A. N. Kobylkin, *Crystal Research and Technology*, 22 (8) (1987) 1107
40. G. L. F. Powell, G. A. Colligan, A. W. Urquhart, *Metallurgical Transactions*, 2 (1971) 918
41. B. Predel, W. Schwermann, *Journal of the Institut of Metals*, 99 (1971) 169
42. E. G. Bowen, W. M. Jones, *Philosophical Magazine*, 12 (1931) 441
43. G. Hägg, A. G. Hybinette, *Philos. Mag. Ser.*, 7 (20) (1935) 913
44. V. Vassiliev, M. Lalaurain, J. Hertz, *Journal of Alloys and Compounds*, 247 (1997) 223
45. P. J. T. L. Oberndorff, A. A. Kodentsov, V. Vuorinen, J. K. Kivilahti, F. J. J. van Loo, *Berichte der Bunsen - Gesellschaft Physical Chemistry Chemical Physics*, 102 (1998) 1321
46. L. Norén, R. L. Withers, S. Schmid, F. J. Brink, V. Ting, *Journal of Solid State Chemistry*, 179 (2006) 404
47. J. Yang, M. Winter, J. O. Besenhard, *Solid State Ionics*, 90 (1996) 281
48. J. O. Besenhard, M. Watchler, M. Winter, R. Andreaus, I. Rom, W. Sitte, *Journal of Power Sources*, 81-82 (1999) 268
49. J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *Journal of the Electrochemical Society*, 146 (11) (1999) 4009
50. J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, O. Yamamoto, *Journal of Power Sources*, 90 (2000) 64
51. J. Yang, Y. Takeda, N. Imanishi, J. Y. Xie, O. Yamamoto, *Solid State Ionics*, 133 (2000) 189
52. H. Mukaibo, T. Osaka, P. Reale, S. Panero, B. Scrosati, M. Watchler, *Journal of Power Sources*, 132 (2004) 225
53. H. Li, L. Shi, Q. Wang, L. Chen, X. Huang, *Solid State Ionics*, 148 (2002) 247
54. A. Trifonova, M. Watchler, M. R. Wagner, H. Schroettner, Ch. Mitterbauer, F. Hofer, K.-C. Möller, M. Winter, J. O. Besenhard, *Solid State Ionics*, 168 (2004) 51
55. K. Wang, X. He, J. Ren, L. Wang, C. Jiang, C. Wan, *Electrochimica Acta*, 52 (2006) 1221
56. H. Guo, H. Zhao, X. Jia, W. Qiu, F. Cui, *Materials Research Bulletin*, 42 (2007) 836 K.

57. H. Zhao, D. H. L. Ng, Z. Lu, N. Ma, *Journal of Alloys and Compounds*, 395 (2005) 192
58. D. Kepler, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, *Electrochemical Solid State Letters*, 2 (1999) 307
59. M. Wachtler, M. Winter, J. O. Besenhard, *Journal of Power Sources*, 105 (2002) 151
60. S. A. Needham, G. X. Wang, H. K. Liu, *Journal of Alloys and Compounds*, 400 (2005) 234

CHAPITRE II

CHAPITRE II

PARTIE EXPERIMENTALE

Ce chapitre est consacré à la méthodologie de préparation des nanomatériaux et à la présentation des techniques expérimentales utilisées pour leur caractérisation et leur étude électrochimique.

II – 1. SYNTHÈSE CHIMIQUE

II - 1.1. Réduction d'halogénures métalliques

Dans ce travail, nous avons utilisé des systèmes du type NaH – RNa et du type LiH – ROLi, appelés « hydrures activés », capables de réduire des halogénures métalliques. Les systèmes réducteurs s'appuient sur le principe de l'activation agrégative.

II – 1.1.1. Le principe de l'activation agrégative

Lors de travaux de recherche, Caubère [1] s'est consacré à l'étude de l'activation agrégative (AA) des bases et des agents réducteurs.

Toutes les bases ioniques présentent des propriétés nucléophiles (N), basiques (B) ou réductrices (R) qui peuvent être modulées selon le degré d'interaction de la moitié anionique entre le contre - ion et le solvant.

Le terme « *super base* » est appliqué à des mélanges de deux ou de plusieurs bases, résultant dans la formation d'une nouvelle base avec des propriétés différentes de celles des bases individuelles. L'association de deux bases différentes, appelées $A_m^- M_m^+$ et $B_n^- M_n^+$ peut conduire à la formation d'un agrégat mixte soluble $\{A_m^- M_{m+n}^+ B_n^-\}_S$. Les propriétés de cette nouvelle espèce dépendent, en partie, de la nature différente des anions A^- et B^- qui conduit à une répartition inégale des cations M^+ entre les espèces anioniques et à une polarisation de l'agrégat. La modification de la distance inter-ionique et de l'état d'oxydation influence les propriétés nucléophiles (N), basiques (B) et réductrices (R). Toutefois, il faut aussi prendre en compte le rôle du solvant, toujours aprotique et plus ou moins polaire, qui d'une part solvate l'agrégat mixte en s'insérant et en affaiblissant les liaisons entre les différents constituants, conduisant à la dissociation des espèces qui constituent l'agrégat et, d'autre part, à la réorganisation / association et formation d'un nouvel agrégat. Souvent, l'une des bases est moins soluble dans le solvant que l'autre, ce qui conduit à l'apparition de systèmes hétérogènes. Supposons que l'espèce $B^- M^+$ est peu soluble, comme c'est le cas des hydrures NaH et LiH, et qu'elle n'est pas complètement transformée dans l'agrégat $\{A_m^- M_{m+n}^+ B_n^-\}_S$. Ainsi, la réactivité de l'agrégat soluble dépend de la capacité d'extraction de l'espèce $A^- M^+$ à

la surface du solide $B^- M^+$ et de la cinétique de formation de l'agrégat. L'espèce B^- constitue la partie active du réactif et la réaction entre le substrat organique (ou le sel métallique) et l'agrégat soluble $\{A_m^- M_{m+n}^+ B_n^-\}_s$ conduit à la libération de $A^- M^+$ qui extrait plus de $B^- M^+$ à la surface du solide. C'est un procédé catalytique, comme le montre la Figure II -1.

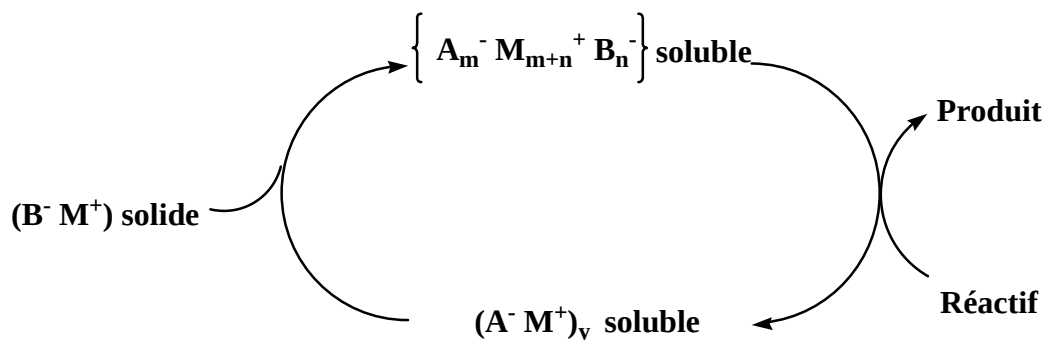


Figure II - 1. Procédé catalytique de formation d'une super base $\{A_m^- M_{m+n}^+ B_n^-\}$ par réaction d'une base très soluble $A^- M^+$ avec une base très peu soluble $B^- M^+$ (Schéma tiré de la référence [1]).

Ce procédé a initialement été appliqué à la réduction de molécules difficilement réduites par les techniques traditionnelles de chimie organique et s'est rapidement étendue à la réduction de sels métalliques précurseurs de particules utilisées en catalyse telles que le nickel, le palladium et le cobalt.

II – 1.1.2. Cas des hydrures activés

Utilisés dans ces solvants aprotiques peu polaires tels que le THF ou le dioxane, les hydrures activés LiH et NaH permettant la réduction dans des conditions douces de sels métalliques.

L'alcoolate associé à l'hydruire joue un double rôle :

a) L'alcoolate comme activant :

Les hydrures LiH et NaH ne sont pas solubles dans le THF. Si un alcool tel que *t*-BuOH est ajouté en défaut à ces hydrures, on forme un hydruire activé noté $[MH / t\text{-BuOM}]$ où $M = \text{Li}$ ou Na , par réduction acide-base entre l'hydruire et l'alcool.



L'agrégat $[\text{MH} / t\text{-BuOM}]$ est une dispersion colloïdale dans la « solubilité » est nettement supérieure à celle de l'hydruire seul dans le THF. L'emploi de cet hydruire activé permet d'accroître la cinétique de réduction des sels métalliques. Il semblerait également que le potentiel réducteur de l'hydruire dans l'agrégat $[\text{MH} / t\text{-BuOM}]$ soit exalté par rapport à l'hydruire MH utilisé seul.

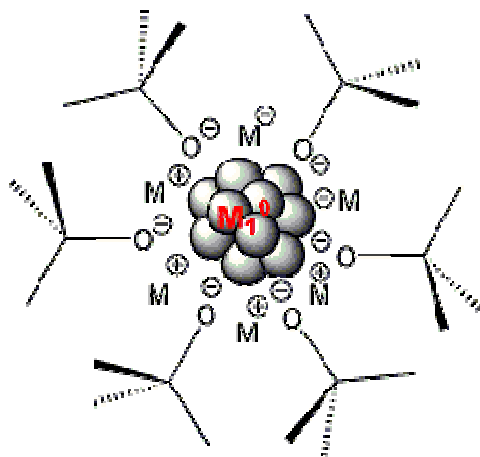
L'alcoolate peut également activer le sel métallique que l'on veut réduire. Lorsqu'un sel métallique M_1X_2 est ajouté au réducteur $[\text{MH} / t\text{-BuOM}]$ dans le THF, un échange de ligand $\text{X} \rightarrow t\text{-BuO}$ peut se produire et on forme alors *in situ* l'alcoolate métallique $\text{M}_1(t\text{-BuO})_2$. Cet alcoolate $\text{M}_1(t\text{-BuO})_2$ est généralement beaucoup plus soluble dans les solvants organiques que le sel M_1X_2 de départ, surtout si X est un halogène, et sa réduction par $[\text{MH} / t\text{-BuOM}]$ est donc facilitée.

b) L'alcoolate comme stabilisant :

Une fois que la réduction du sel métallique M_1X_2 aura débutée, des nanoparticules métalliques $\text{M}_1(0)$ commence à se former. Un alcoolate $t\text{-BuOM}$, par stabilisation électronique et stérique, entoure des particules néo-formées et empêche ainsi leur agrégation en des édifices plus volumineux.



$\text{M}_1(0) / 2 t\text{-BuOM}$ peut être représenté de la manière suivante :

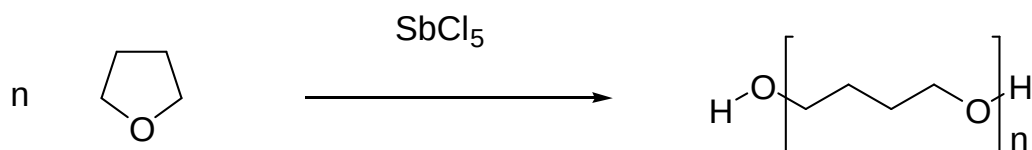


II – 1.1.3. La réduction de particules métalliques par les hydrures activés

S'inspirant de travaux de Caubère, deux brevets [2, 3] ont été déposés en 1999 et 2000 sur la préparation de particules ultrafines polymétalliques utilisables comme catalyseurs dans différentes réactions organiques. Les brevets revendiquent la réduction d'un mélange de sels en solution dans un solvant organique à l'aide d'un hydrure alcalin (LiH, NaH et KH) ou alcalino-terreux (CaH₂ et MgH₂), activé par un alcoolate aliphatique ou aromatique alcalin ou alcalino-terreux cette association a pour effet d'accélérer la réduction des sels métalliques par l'hydrure. L'anion des sels décrit dans le procédé peut être un halogénure, un acétate, un acétylacétonate ou un alcoolate. Les quantités relatives des sels utilisés dans la réduction sont choisies en fonction de la composition souhaitée pour les particules polymétalliques. Ces particules sont élaborées en prenant au moins un sel d'un métal ayant un potentiel de réduction standard $E_{M/M}^{0\ n+} > -1,18$ V (facile à réduire) et un autre sel d'un métal ayant un potentiel de réduction standard $E_{M/M}^{0\ n+} < -1,20$ V (difficile à réduire). Parmi les métaux difficiles à réduire, on trouve V, Zr, Ce, Ti, Hf et Al. Parmi les métaux plus faciles à réduire, nous comptons Ni, Co, Fe, Cu, Zn, Cd, Cr, Mn, Pd, Ag, Pt, Au, Bi et Sb, dont Pd, Ag, Pt et Au sont très faciles à réduire car ils possèdent un potentiel de réduction standard $E_{M/M}^{0\ n+} > +0,80$ V. Des particules polymétalliques comme Ni-Al ou Cu-Al ont été synthétisées par ce procédé.

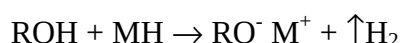
II – 1.2. Ordre d'addition des différents réactifs au milieu réactionnel

Les acides de Lewis (SbCl₅ et SnCl₄) réagissent violemment avec le THF pour donner lieu à la formation d'un polymère du type poly (éther tétraméthylène) glycol (PTMEG) aussi appelé polytétraméthylène oxyde (PTMO) ou polytétrahydrofurane (PTHF) [4, 5].

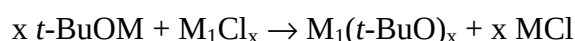


La croissance du polymère s'arrête quand l'équilibre thermodynamique est atteint ou quand un agent de terminaison est présent, tel qu'un alcoolate alcalin, des traces d'eau, de l'alcool, etc. Pour diminuer la contribution des sous produits de la réaction entre les halogénures métalliques et le solvant, nous avons généré l'alcoolate alcalin *in situ* qui une fois formé, empêche la croissance de chaînes longues de polymère. Une étude concernant la réactivité des sels d'antimoine avec le THF est présentée en détail dans l'Annexe I.

Les alcools réagissent facilement avec des hydrures alcalins (MH) pour donner lieu à la formation des alcoolates de sodium.



Par ailleurs, les alcoolates de métaux alcalins peuvent réagir avec les chlorures métalliques M_1Cl_x pour former des alcoolates métalliques, ce qui permet d'augmenter la solubilité de certains sels métalliques en milieu organique.



Une étude sur l'interaction entre les chlorures d'antimoine (SbCl_5 et SbCl_3) et les alcoolates alcalins t-BuONa et t-BuOLi commerciaux est présentée dans l'Annexe I.

II – 1.3. Conditions Expérimentales

Les particules métalliques ont été synthétisées sous atmosphère d'azote afin d'éviter la présence d'oxygène et d'eau, car certains réactifs et produits de réaction sont très sensibles à l'humidité et à l'oxygène ambiant. La verrerie utilisée a été séchée au préalable dans une étuve, puis balayée par un flux d'azote avant l'addition des réactifs. Par ailleurs, le solvant est distillé, séché puis conservé sur fil ou morceaux de sodium pour éviter une contamination par l'eau. L'hydruire de sodium, commercialisé par Fluka (60 à 65 % dans l'huile minérale) est lavé au THF avant l'utilisation, tandis que l'hydruire de lithium (> 95%) commercialisé par Aldrich a été utilisé comme il a été reçu. Le graphite UF4 (Le Carbone Lorraine, qui possèdent une surface spécifique voisine de 10 m²/g et est constitué de particules avec un

diamètre moyen égal à 6,4 μm [6]) a été dégazé sous vide et chauffé à 600 °C pendant 3 heures.

La Figure II - 2a décrit le montage expérimental utilisé lors de la synthèse des nanoparticules métalliques et des composites graphite-métal. L'hydruire alcalin est placé dans le réacteur, puis le solvant THF est ajouté et le mélange est chauffé jusqu'à la température de reflux du solvant (65°C). Ceci est possible grâce à un bain d'huile thermostaté. Ensuite, nous additionnons goutte à goutte l'alcool activant (*t*-BuOH) à l'aide d'une ampoule de Mariotte afin de former le complexe « hydruire activé » (NaH/*t*-BuONa ou LiH/*t*-BuOLi). Il faut 5 h pour activer l'hydruire de lithium, mais seulement 30 minutes pour l'hydruire de sodium.

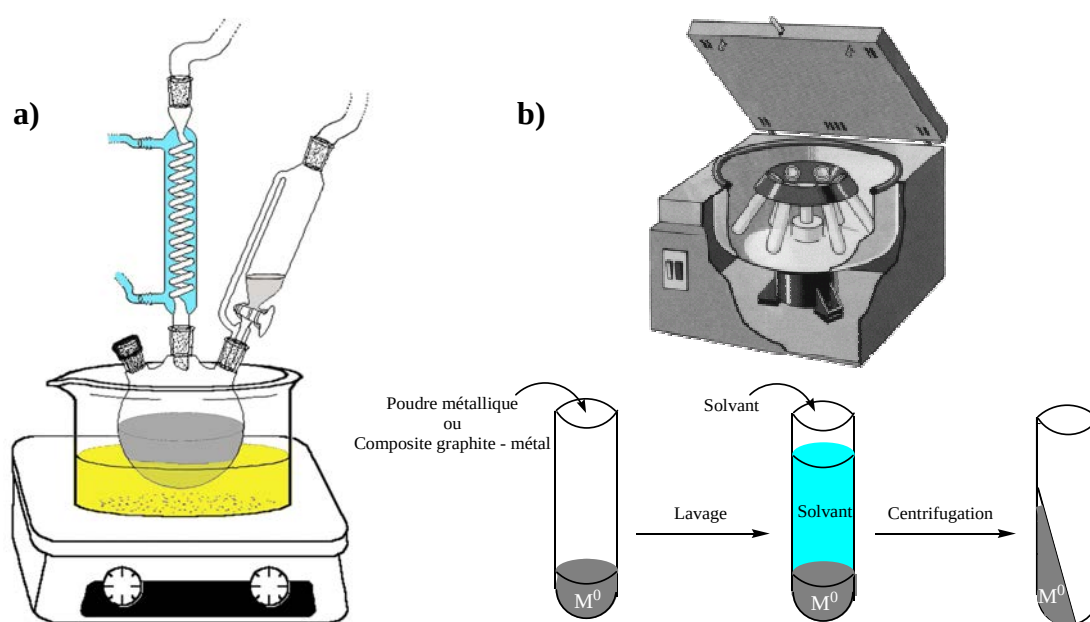


Figure II - 2. Préparation des particules métalliques ou des composites graphite - métal : a) Schéma de la synthèse conduite en présence d'un sel métallique, d'un hydruire activé par un alcoolate dans un solvant aprotique, en présence ou absence de graphite UF₄, sous atmosphère inerte; b) Purification par étapes successives de lavage et de centrifugation.

Après avoir préparé le complexe activé, le contenu du réacteur est refroidi à température ambiante, puis l'halogénure métallique est additionné. Il y a alors dégagement d'hydrogène attribuable à la réduction du sel métallique par l'hydruire alcalin. Dans le cas des composites graphite-métal, le graphite est additionné un peu avant le sel métallique (5 min). En fin de réaction, le solvant est évaporé à l'aide d'un évaporateur rotatif et la poudre obtenue, contenant les particules métalliques ou le composite graphite-métal, est récupérée. Cette poudre est, tout d'abord, lavée avec un excès d'éthanol, afin de détruire l'excès

d'hydruure alcalin, puis avec un excès d'eau, pour enlever le sel de sodium ou de lithium, sous-produits de la réaction. Ce mode opératoire a été utilisé dans la majorité des réductions à 2 exceptions près : i) les particules Pb^0 et des composites graphite – Pb^0 synthétisés à partir de PbI_2 qui ont été lavées uniquement à l'éthanol et ii) les particules de Pb^0 et des composites graphite- Pb^0 préparés à partir de $PbBr_2$, ont été lavées à l'éthanol et à l'acétonitrile. La poudre est récupérée par centrifugation et est séchée sous vide primaire.

Détails Expérimentaux des Synthèses :

Préparation des matériaux d'électrode

Graphite / Pb^0 par réduction d'halogénures de plomb par l'hydruure activé « NaH / *t*-BuONa » : à 0,57 g (40 mmol) de NaH lavé avec 20 ml de THF, on additionne 20 ml de THF et le mélange est chauffé à 65°C. On ajoute alors goutte à goutte 1,48 g (20 mmol) de *t*-BuOH pour former le complexe *t*-BuONa / NaH. Le mélange est maintenu à 65°C pendant 15 min. Après retour à température ambiante, on additionne d'abord 1,44g de graphite UF4 puis, après 5 min, 10 mmol de Pb(+2) ($PbCl_2$, $PbBr_2$ ou PbI_2) et le mélange est à nouveau porté à reflux. Les temps de réaction sont respectivement de 7, 1 et 2 h pour $PbCl_2$, $PbBr_2$ et PbI_2 .

Graphite / Pb^0 par réduction de $PbCl_2$ par l'hydruure activé « LiH / *t*-BuOLi » : à 0,96 g (40 mmol) de LiH, on additionne 20 ml de THF et le mélange est chauffé à 65°C. On ajoute alors goutte à goutte 1,48 g (20 mmol) de *t*-BuOH pour former le complexe *t*-BuOLi / LiH. Le mélange est maintenu à 65°C pendant 5 h. Après retour à température ambiante, on additionne d'abord 1,44g de graphite UF4 puis, après 5 min, 10 mmol de Pb(+2) ($PbCl_2$) et le mélange est à nouveau porté à reflux pendant 7 h.

Graphite / (1-x)Sn / (x)Sb par réduction d'halogénures d'étain et d'antimoine par l'hydruure activé « NaH / *t*-BuONa » : à x mmol de NaH (60 % ; 24g / mol ; x = 33, 36, 39, 42 et 45 mmol, calculée par rapport à la quantité d'ions chlorure et de *t*-BuOH plus 1 mmol d'excès d'hydruure pour protéger les nanoparticules SnSb) lavé avec 20 ml de THF, on additionne 20 ml de THF et le mélange est chauffé à 65°C. On ajoute alors goutte à goutte 1,48 g (20 mmol) de *t*-BuOH pour former le complexe *t*-BuONa / NaH. Le mélange est maintenu à 65°C pendant 15 min. Après retour à température ambiante, on additionne d'abord 1,44g de graphite UF4 (12g / mol ; 120mmol) puis y mmol de $SnCl_2$ (299,02 g / mol; y = 5, 6, 7, 8 et 9 mmol) sont additionnés 10 minutes avant l'ajout de z mmol de $SbCl_5$ (189,60 g / mol;

$z = 1, 2, 3, 4$ et 5 mmol) à une température proche de la température ambiante. La réaction a été laissée sous reflux pendant 1 h.

Graphite / $(1-x)\text{Sn}$ / $(x)\text{Sb}$ ($x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2$ et $0,1$) par réduction d'halogénures d'étain et d'antimoine par l'hydruire activé « $\text{LiH} / t\text{-BuOLi}$ »: à x mmol de LiH (8 g / mol ; $x = 33, 36, 39, 42$ et 45 mmol, calculée par rapport à la quantité d'ions chlorure et de $t\text{-BuOH}$ plus 1 mmol d'excès d'hydruire) on additionne 20 ml de THF et le mélange est chauffé à 65°C . On ajoute alors goutte à goutte $1,48$ g (20 mmol) de $t\text{-BuOH}$ pour former le complexe $t\text{-BuOLi} / \text{LiH}$. Le mélange est maintenu à 65°C pendant 5 h. Après retour à température ambiante, on additionne d'abord $1,44$ g de graphite UF_4 puis (12 g / mol ; 120 mmol) et y mmol de SnCl_2 ($299,02$ g / mol; $y = 5, 6, 7, 8$ et 9 mmol), en général, ont été additionnés 10 minutes avant l'ajout de z mmol de SbCl_5 ($189,60$ g / mol; $z = 1, 2, 3, 4$ et 5 mmol) à une température proche de la température ambiante. La réaction a été laissée sous reflux pendant 2h .

II – 2. TECHNIQUES DE CARACTERISATION

La deuxième partie est consacrée à la présentation des différentes techniques expérimentales utilisées pour caractériser les particules métalliques obtenues par réduction chimique, tels que Pb^0 et SnSb, ainsi que leurs composites, Pb/12C et $(1-x)Sn / (x)Sb / 12C$ ($x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2$ et $0,1$), formés lors de la réduction des sels métalliques en présence du graphite. Les caractérisations de base comme la Diffraction des Rayons X (DRX) et la Microscopie Electronique en Transmission (MET) ont été complétées par la Microscopie Electronique à Balayage équipée d'un Canon à Emission de Champ (FEG-MEB), la Spectroscopie de Photoélectrons X (XPS), la Spectroscopie Mössbauer en Transmission et l'Analyse Élémentaire.

Ensuite la technique de Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire en régime statique avec un analyseur de masse à temps de vol (ToF-SIMS) est présentée. Cette méthode a été utilisée pour étudier la nature de la matrice organique et son interaction avec les particules métalliques dans le cas des composites $Sn_{0,7}Sb_{0,3}/12C$ (rapport atomique théorique) préparés en présence des 2 complexes différents d'hydruure activé : « NaH / *t*-BuONa » et « LiH / *t*-BuOLi ». Le ToF-SIMS a permis d'étudier les réactions entre les sels d'antimoine ($SbCl_5$ et $SbCl_3$) et les autres composants du milieu réactionnel (solvant et alcoolates de sodium ou de lithium).

Finalement, dans la dernière partie, sont exposées les techniques électrochimiques, en modes potentiostatique et intensiostatique, utilisées pour étudier l'insertion des ions lithium dans les composites graphite – métal (Pb/12C et $(1-x)Sn / (x)Sb / 12C$ ($x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2$ et $0,1$)) préparés à partir des différents sels métalliques.

II – 2.1. Diffraction des Rayons X

II – 2.1.1. Préparation de l'échantillon

Les produits de synthèse se présentent sous forme de poudres. Ils sont transférés en sac à gants, sous atmosphère d'argon, dans des tubes en verre de Lindeman (1 à 0,5 mm de diamètre) d'abord obturés avec de la graisse Apiezon N, puis scellés à la flamme afin d'éviter leur exposition à l'air.

II – 2.1.2. Equipement

Les analyses ont été réalisées en utilisant un montage de Bragg-Brentano (Figure II - 3), (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 III - 4a). 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 III - 4b).

Tube à rayons X

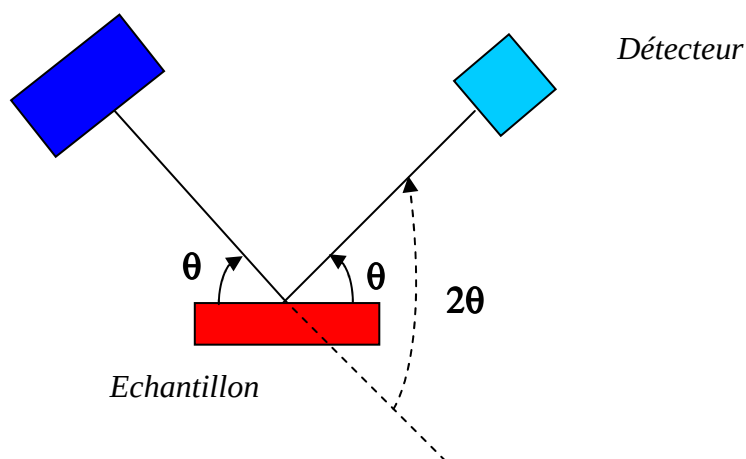


Figure II - 3. Définition des angles dans le montage de Bragg-Brentano.

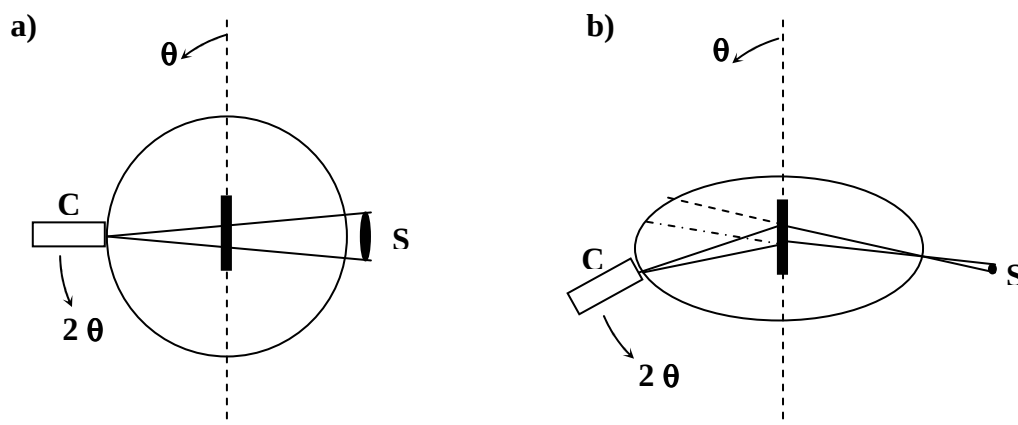


Figure II - 4. Montage de Bragg-Brentano : a) montage en transmission ; b) montage en réflexion (C = compteur ; S = source).

II – 2.1.3. Traitement des Résultats

Les diffractogrammes obtenus ont été traités à l'aide du programme EVA (logiciel DIFFRAC^{plus}) de la société Socabim. Ce programme permet à l'utilisateur de superposer les fiches de la base de données (représentées sous la forme de bâtons) au diffractogramme expérimental pour déterminer les fiches que lui correspondent le mieux. L'identification des phases cristallines est effectuée par comparaison avec les bases de données et le diagramme obtenu pour le produit inconnu est comparé de manière informatique à toutes les fiches de la base de données. La base de données la plus complète à l'heure actuelle est la Power diffraction file (PDF) de l'ICDD (ex-JCPDS : *Joint committee on powder diffraction standards*, ex- comité E4 de l'ASTM), avec plus de 150 000 fiches.

II – 2.2. Microscopie Electronique en Transmission

II – 2.2.1. Principe

La microscopie électronique en transmission est une méthode d'investigation qui permet de collecter des informations sur la structure et la composition chimique de l'échantillon. Le principal avantage de cette technique consiste dans l'obtention presque simultanée des informations dans l'espace réel (mode image) et réciproque (mode diffraction), par le biais des électrons élastiquement diffusés. Il est également possible d'effectuer des analyses chimiques (mode analyse) qualitatives et quantitatives tout en sélectionnant les électrons inélastiquement diffusés, c'est-à-dire ceux qui ont perdu de l'énergie par excitation des couches électroniques des atomes.

II – 2.2.2. Mode Image

En sélectionnant les électrons émis (situation A) ou les électrons diffusés/diffractés (situation B), par positionnement correct du diaphragme objectif, nous pouvons travailler en deux modes d'image : *i*) le mode champ clair, si les électrons diffusés/diffractés sont arrêtés (situation A) par le diaphragme objectif, et *ii*) le mode champ sombre, si, par contre, ce sont les électrons émis qui sont arrêtés par le diaphragme objectif (situation B).

La Figure II - 5a montre comment se forme une image en mode champ clair : la zone B diffuse plus que la zone A et l'image de la zone B est plus sombre car les électrons diffusés ont été arrêtés par le diaphragme objectif. En revanche, dans la Figure II - 5b d'une image en mode champ sombre, les électrons diffractés par des objets cristallisés sont sélectionnés par le diaphragme objectif et nous obtenons une image claire des cristaux en position de Bragg, tandis que le reste est sombre.

Pour conclure, après interaction du faisceau direct d'électrons avec l'échantillon, il y a un affaiblissement du faisceau direct car les électrons sont fortement diffusés par des espèces avec un nombre atomique (Z) élevé par les zones épaisses ou cristallines de l'échantillon. Tous ces facteurs contribuent à la formation de l'image. Ainsi, les zones sombres dans les micrographies prises dans le mode champ clair sont dues à l'arrêt par le diaphragme objectif de tous les électrons diffusés. Par contre, dans le mode champ sombre, le faisceau direct est arrêté par le diaphragme objectif tout en laissant passer les faisceaux diffractés.

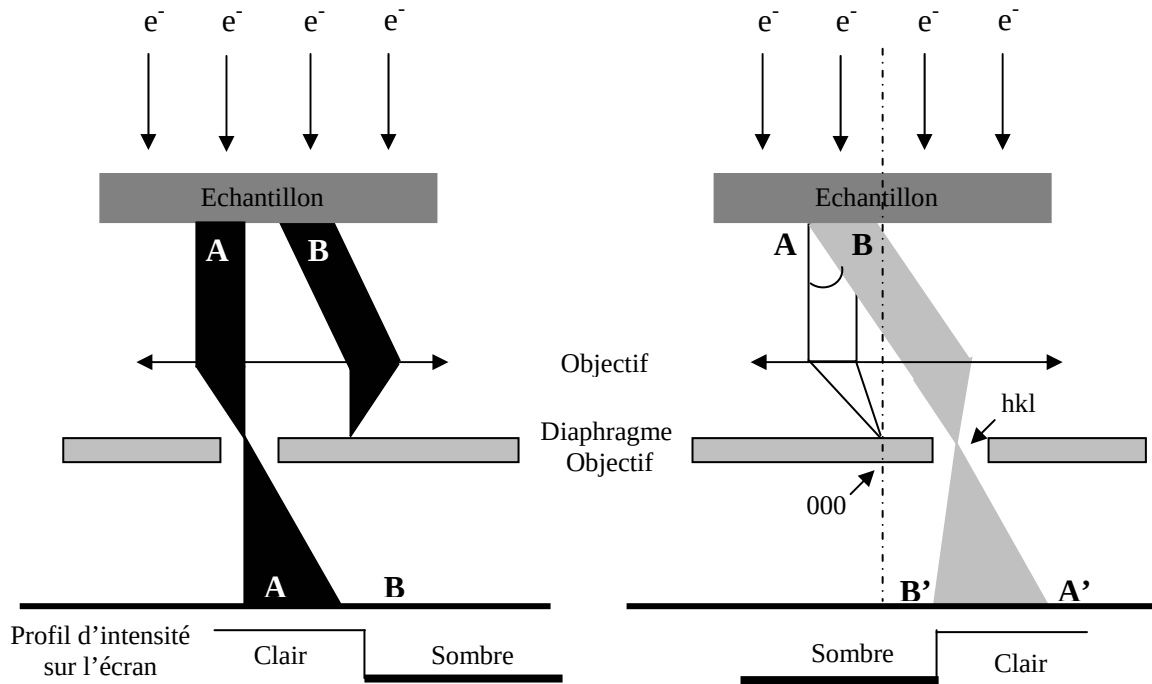


Figure II - 5. Imagerie en microscopie électronique à transmission : a) image en champ clair formé par le faisceau transmis ; b) image en champ sombre formé par le faisceau diffracté hkl.

II – 2.2.3. Mode Diffraction

En se plaçant dans le plan focal du faisceau et non plus dans le plan image (simplement en changeant la tension dans les lentilles électromagnétiques), nous obtenons une figure de diffraction semblable aux clichés de Laue obtenus lors de la diffraction de rayons X, et nous pouvons ainsi visualiser les directions dans lesquelles sont diffractés les électrons et caractériser les cristaux (organisation des atomes, orientation...) (Figure II - 6).

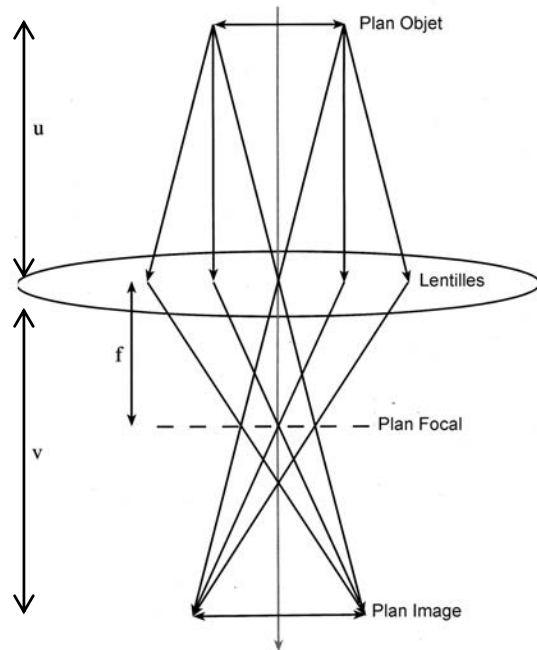


Figure II - 6. Représentation du faisceau optique (tiré de [7]).

La diffraction par MET utilise, en général, la microdiffraction sur une aire sélectionnée (en anglais, *SAED - Selected Area Electron Diffraction*) dont le diamètre de la sonde est égal à 200 nm. L'aspect des clichés de diffraction dépend de la nature cristalline du matériau. Ainsi, un diagramme d'anneaux diffus est observé pour des matériaux amorphes ou de taille nanométrique, tandis que des anneaux de diffraction concentriques bien définis sont observés lors de l'analyse des matériaux polycristallins. Les taches de diffraction sont observés si le matériau est monocristallin.

II – 2.2.4. 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.

II – 2.2.5. Mode d'Analyse

II – 2.2.5.1. Spectroscopie de dispersion d'énergie de photons X (EDXS)

L'EDXS est une technique qui permet d'analyser les photons X émis, lors d'un transfert d'énergie du faisceau d'électrons primaire (0,1 keV à 170 keV) – diffusion inélastique - et de l'ionisation des niveaux électroniques profonds des atomes de l'échantillon. Selon le niveau de l'électron éjecté et de l'électron remplaçant, différentes raies sont émises. Les photons émis sont désignés par des lettres majuscules (K, L, M...), représentant la couche qui a perdu un électron et une lettre grecque (α , β , γ ...) indiquant l'origine de l'électron remplaçant venu des couches électroniques supérieures. La technique donne accès aux éléments à partir de $Z = 6$ et possède une résolution de 130 eV. Cette technique a été utilisée pour quantifier la quantité d'étain et d'antimoine présente dans l'alliage Sn – Sb et pour tracer la cartographie X à partir des images STEM. Le Tableau II - 1, ci-dessous, présente les raies d'émission des rayons X caractéristiques de l'étain et de l'antimoine, en caractère gras nous avons mis en évidence la raie $L_{\alpha 1}$ qui a été choisie pour tracer la cartographie X. Les raies $L_{\alpha 1}$ des atomes Sn et Sb sont très voisines, proches de la limite de résolution de la technique. Les résultats quantitatifs et la cartographie X doivent donc être interprétés avec précaution.

Tableau II - 1. Raies d'émission des rayons X pour les niveaux L de l'antimoine (Sb) et de l'étain (Sn).

Elément	Raie	Energie (keV)	Intensité relative
Sb	L ₁	3,188	4
Sb	L _{α2}	3,595	11
<i>Sb</i>	L_{α1}	3,604	100
Sb	L _{β1}	3,843	61
Sb	L _{β2}	4,100	17
Sb	L _{γ1}	4,347	8
Sn	L _{α2}	3,435	11
<i>Sn</i>	L_{α1}	3,444	100
Sn	L _{β1}	3,662	60
Sn	L _{β2}	3,904	16
Sn	L _{γ1}	4,131	7

II – 2.2.6. Préparation des échantillons

Comme les produits synthétisés sont des poudres, nous avons choisi de les disperser dans un solvant inerte (THF dans le cas des produits non lavés et éthanol dans le cas des produits lavés) à l'aide d'ultrasons. Quelques gouttes de la suspension sont ensuite déposées sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe.

II – 2.2.7. Equipement

Les études ont été effectuées avec un microscope électronique à transmission CM20 (Philips 200 kV) équipé d'un spectromètre de pertes d'énergie d'électrons transmis (EELS) modèle GATAN 666 et d'un spectromètre de dispersion d'énergie des photons X (EDAX). Les échantillons analysés doivent être très minces, c'est-à-dire avoir une épaisseur inférieure à 0,2 µm pour pouvoir être traversés par le faisceau d'électrons.

II – 2.3. Microscopie Electronique à Balayage équipé d'un Canon à Emission de Champ

II – 2.3.1. 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).

II – 2.3.2. Préparation des échantillons

Les poudres ont été dispersées dans un solvant inerte (THF dans le cas des produits non lavés et éthanol dans le cas des produits lavés), à l'aide d'une pipette Pasteur. Quelques gouttes de la suspension sont ensuite déposées sur une plaque de cuivre recouverte d'un film d'or. Ce dernier évite que les pics du cuivre du support puissent masquer le spectre de fluorescence X collecté lors de l'analyse EDS. Puis les plaques de cuivre contenant le dépôt ont été collées avec de la laque d'argent (pour faciliter l'écoulement des charges) à un support métallique. Dans la plupart des cas, les poudres ont été observées telles qu'elles, sans qu'aucun film d'or ou de carbone amorphe n'ait été déposé au préalable.

II – 2.3.3. Equipement

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.

II – 2.4. Spectroscopie de Photoélectrons X

La spectroscopie de photoélectrons X (*X-ray Photoelectron Spectroscopy - XPS*), aussi appelée ESCA (*Electron Spectroscopy for Chemical Analysis*), est une technique de surface non destructive qui donne des informations sur la composition chimique (analyse élémentaire) et les états d'oxydation des premières couches atomiques de l'échantillon, soit sur l'équivalent de 5 à 8 nm d'épaisseur. Elle permet l'analyse de tous les atomes du tableau périodique à l'exception de H et He. Elle donne des informations sur les formes chimiques des éléments détectés (type de liaison, proportion oxyde/métal, etc.).

II – 2.4.1. Principe

Cette technique est basée sur l'effet photoélectrique (Figure II - 7a). Lors de l'irradiation d'un échantillon avec une énergie ($h\nu$) suffisamment élevée pour provoquer l'excitation de l'atome irradié, il y a ionisation de l'atome, suivie de l'émission d'un électron, appelé photoélectron, appartenant aux couches internes de l'atome. L'énergie nécessaire pour ioniser l'atome correspond à l'énergie de liaison des électrons dans les atomes et est caractéristique de chaque élément du tableau périodique. Par contre, l'électron éjecté laisse derrière lui une place vide dans l'orbitale d'origine, conduisant à la relaxation de l'atome (Figure III - 7b) et à la perte de l'excès d'énergie par émission de rayons X (fluorescence X) ou d'électrons Auger (Figure III - 7c).

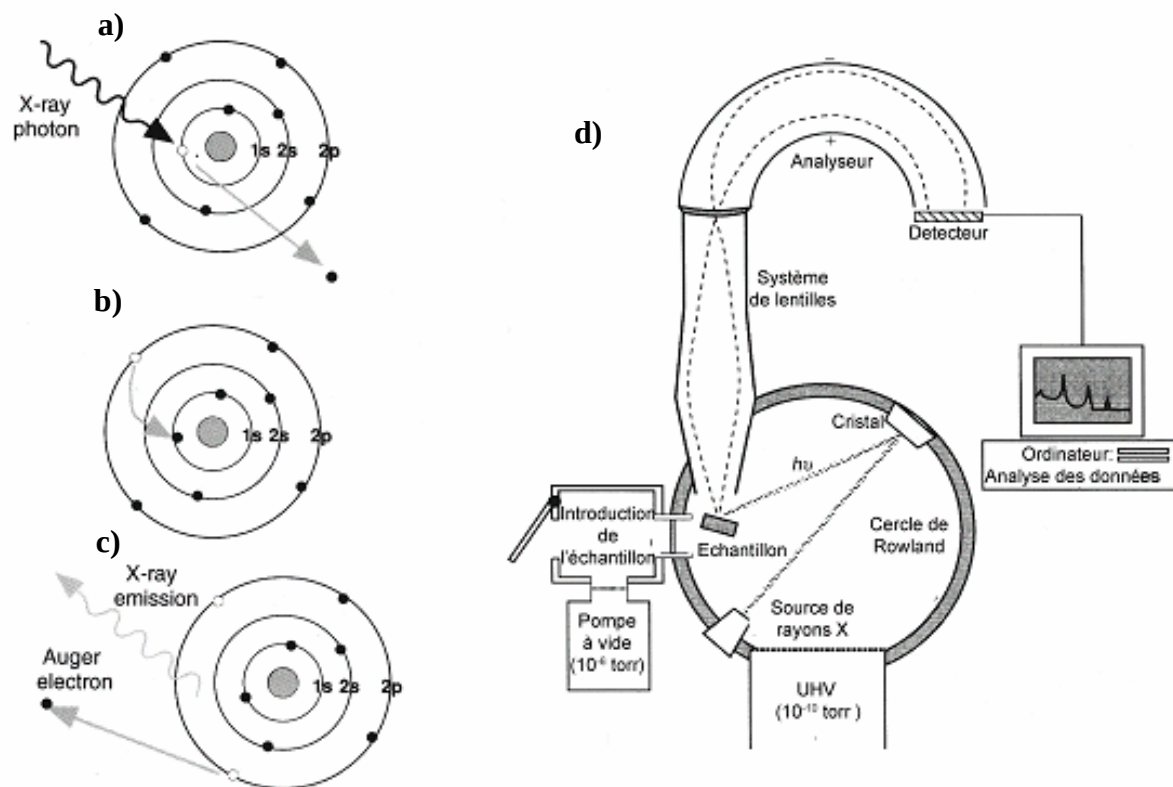


Figure II - 7. a) Ionisation de l'atome et éjection d'un photoélectron des couches internes de l'atome. b) Relaxation de l'atome excité par remplissage du trou par un électron de moindre énergie (couches externes de l'atome). c) Perte de l'excès d'énergie par émission de rayons X et/ ou d'électrons Auger. (d) Schéma d'un appareil XPS (adapté de [8]).

La différence entre l'énergie du faisceau incident et l'énergie cinétique de l'électron émis (photoélectron) permet de déterminer l'énergie de liaison des électrons dans les orbitales atomiques. La valeur de cette énergie de liaison est très dépendante de l'environnement chimique de l'atome excité. Quand celui-ci établit des liaisons chimiques avec d'autres

atomes, ceci se traduit par déplacement chimique de l'énergie de liaison. Ainsi, en changeant le nombre d'électrons dans la bande de valence ou de conduction, il y a une variation de l'effet de blindage électrostatique sur les électrons du cœur de l'atome. De cette façon, les déplacements chimiques sont importants car ils permettent de connaître l'état d'oxydation, l'environnement moléculaire et le nombre de coordination du matériau étudié.

Le spectre XPS est donc décrit par une succession de pics qui correspondent à une énergie de liaison donnée, d'où la possibilité de réaliser une analyse élémentaire.

II – 2.4.2. Préparation de l'échantillon

Les poudres ont été étalées sur un support métallique.

II – 2.4.3. Equipement

L'analyse XPS a été effectuée à une pression résiduelle de 10^{-9} mbar en utilisant un spectromètre « Kratos AXIS-Ultra Electron Energy Analyser » fonctionnant avec une source monochromatique de rayons X Al K α (1486,68 eV) ou Mg K K α (1253,6 eV). Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une source monochromatique Al K α . Toutes les énergies de liaison ont été calibrées par rapport au pic C1s (285 eV).

II – 2.5. Spectroscopie Mössbauer en Transmission

La spectroscopie Mössbauer en transmission est basée sur la résonance fluorescente sans recul de photons – gamma (γ). L'effet Mössbauer est observable sur des échantillons solides et ne concerne que quelques noyaux lourds du tableau périodique. Le spectromètre Mössbauer comprend une source de rayons γ qui se déplace avec une accélération constante entre deux vitesses extrêmes et l'énergie du rayonnement γ est modifiée par l'effet Doppler.

Cette technique a été utilisée pour fournir des informations supplémentaires sur la nature des interactions métal – graphite, la concentration relative et l'environnement local des espèces Sb et Sn présentes dans les produits bruts et lavés des composites 0.9Sn/0.1Sb/12C synthétisés par l'hydruire activé « LiH/*t*-BuOLi ». Par ailleurs, elle a aussi été utilisée pour caractériser les produits obtenus par réaction entre les chlorures d'antimoine (SbCl₅ et SbCl₃) et les différents constituants du milieu réactionnel (solvant et alcoolate).

II – 2.5.1. Principe

L'émission de radiation gamma par un atome se produit lors de l'excitation des niveaux nucléaires, conduisant d'abord au recul de l'atome émetteur et ensuite au recul de l'atome ayant absorbé la radiation γ (Figure II - 8a). Cependant, l'immobilisation des atomes lourds dans une matrice solide (qui empêche leur mouvement), ainsi que l'utilisation d'atomes à la fois lourds et émettant des rayons γ de très faible énergie (pendant l'excitation du noyau), permet l'émission d'une quantité de radiation γ identique à celle absorbée par l'échantillon, sans recul de l'atome, et l'observation de l'effet Mössbauer, c'est-à-dire la résonance des deux atomes (Figure II - 8b).

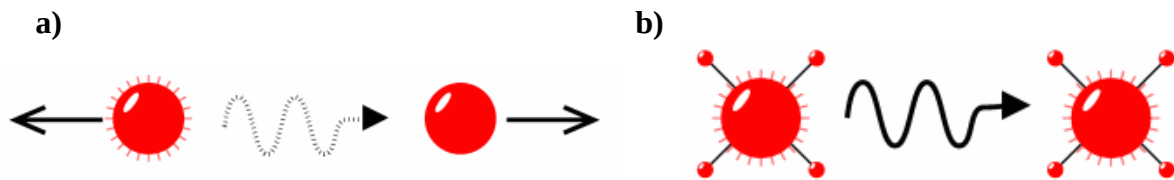


Figure II - 8. a) Atomes libres : il y a recul des atomes par émission et absorption de rayons γ . b) Atomes dans une matrice solide : il n'y a pas de recul des atomes par émission et absorption de rayons γ (tiré de [9]).

II – 2.5.2. Equipement

Le schéma de la Figure II - 9 montre un spectromètre Mössbauer en transmission. Un spectre Mössbauer typique donne des transitions nucléaires très fines, toutefois un détecteur de rayons γ n'est pas capable de résoudre des spectres aussi fins. Pour faire face à cette difficulté une source de rayons γ se déplace avec une accélération constante, ce qui conduit à une variation de l'énergie de la radiation γ par effet Doppler ($E_D = v/c E_\gamma$). Les spectres sont représentés en transmission relative (en %) en fonction la vitesse (en mm/s) de déplacement de la source.

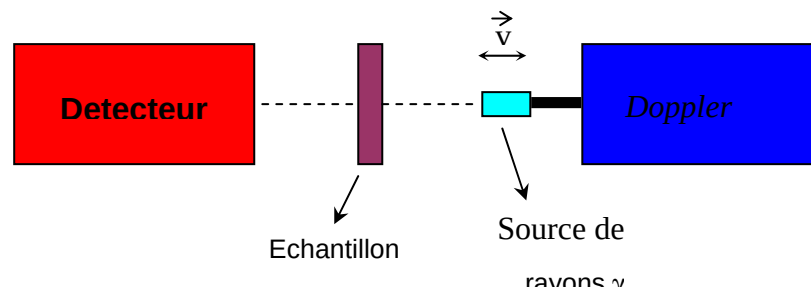


Figure II - 9. Schéma d'un spectromètre Mössbauer en transmission.

II – 2.5.3. Spectroscopie Mössbauer en transmission de ^{119}Sn

Les mesures de spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn (transition nucléaire $1/2 \leftrightarrow 3/2$) ont été effectuées à la température ambiante ou de l'azote liquide (77 K). La source de rayonnement γ , d'activité nominale 10mCi, est constituée d'une matrice BaSnO_3 contenant l'isotope ^{119}Sn dans un état excité métastable ($^{119\text{m}}\text{Sn}$). Tous les déplacements isomériques sont donnés par rapport à BaSnO_3 [10].

II – 2.5.4. Spectroscopie Mössbauer en transmission de ^{121}Sb

Les spectres Mössbauer de ^{121}Sb (transition nucléaire $5/2 \leftrightarrow 7/2$, dont les interactions quadripolaires entre le noyau et la densité électronique provoquent l'éclatement des niveaux $5/2$ et $7/2$ en 3 et 4 sous-niveaux, respectivement ; pour $\eta=0$, il y a 8 transitions permises tandis que pour $\eta \neq 0$, il y a 12 transitions) ont été obtenus à l'aide d'un spectromètre utilisant une source de rayonnement γ , d'activité nominale 0,5mCi, constituée de l'isotope $^{121\text{m}}\text{Sn}$ inclus dans une matrice BaSnO_3 . Les mesures ont été effectuées à la température de l'hélium liquide (4 K) [10].

II – 2.5.5. Paramètres analysés dans les spectres Mössbauer

Il y a deux paramètres à prendre en compte lors de l'analyse des spectres Mössbauer :

- i) le déplacement isomérique (δ) dont la valeur est déterminée par l'environnement électronique autour du noyau, pouvant informer sur l'état d'oxydation atomique de l'atome Mössbauer ; et
- ii) l'éclatement quadripolaire (Δ) qui est observé lorsqu'il y a polarisation des électrons de cœur de l'atome Mössbauer et distribution asymétrique de la structure électronique autour du noyau, par exemple, en vertu d'un remplissage partiel des orbitales de valence par des ligands interagissant avec l'atome Mössbauer [11].

II – 2.6. Spectrométrie de Masse à Ionisation Secondaire en Régime Statique (S-SIMS)

II – 2.6.1. Principe

La technique S-SIMS est basée sur la détection de particules chargées (ions secondaires) générées lors du bombardement d'une surface par un faisceau d'ions incidents (ions primaires). Le régime statique présente la particularité de faire usage d'un faisceau d'ions primaires de moyenne et basse énergie (1 à 50 keV) avec une densité atomique égale à 10^{15} atomes/cm². L'interaction du faisceau incident avec le matériau se traduit par une cascade de collisions, conduisant à la fois à l'implantation des particules primaires et à la pulvérisation de la cible sous forme de particules chargées (ions secondaires) ou non. Ce sont ces particules chargées (ionisées au cours du processus de pulvérisation ou parfois obtenues par post-ionisation des particules neutre pulvérisées) qui sont filtrées en masse (éventuellement en énergie), pour accéder à la composition de l'échantillon [12].

II – 2.6.2. Préparation de l'échantillon

Les poudres sont étalées sur des plaques de silicium, puis à l'aide d'un porte échantillons sont introduites dans le spectromètre ToF-SIMS.

II – 2.6.3. Equipement

L'analyse a été effectuée à l'aide d'un spectromètre Ion TOF SIMS III, équipé d'une source d'ions primaire argon, avec une énergie de 10 keV et un courant égal à 0.6 pA. Le silicium a été utilisé comme référence dans l'analyse par SIMS statique (Figure II - 10). Les spectres des ions positifs et négatifs ont été collectés à 3 endroits différents pour chaque échantillon, tandis que l'acquisition de chaque spectre a pris 3 minutes (l'aire balayée fait approximativement 6400 μm^2). La résolution de masse est égale à 6800 à la masse 29.

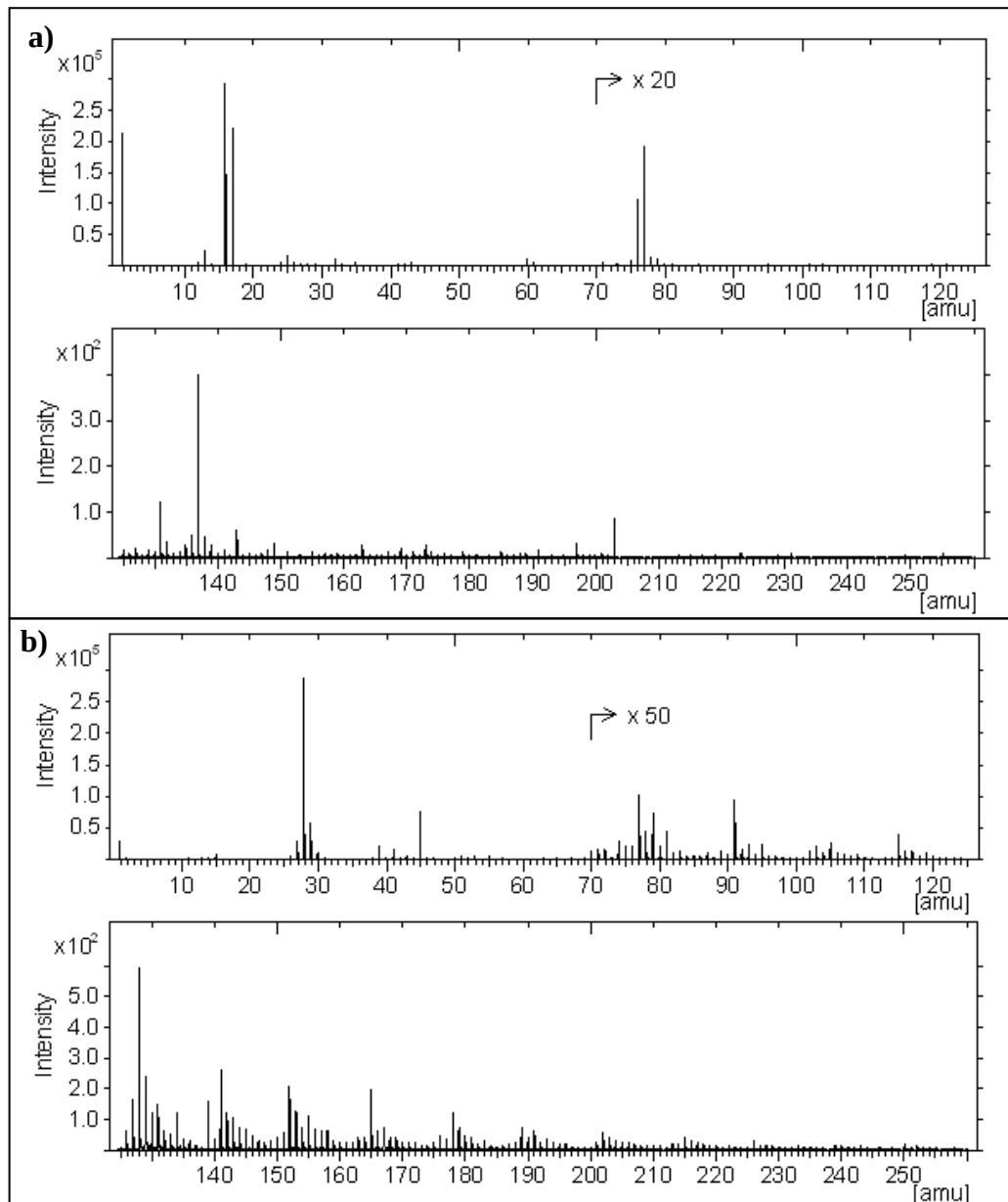


Figure II – 10. Spectres a) des ions négatifs et b) des ions positifs de ToF-SIMS de la référence silicium.

II – 2.7. Techniques électrochimiques

II – 2.7.1. Principe

Afin d'étudier la réaction d'insertion des ions lithium dans le matériau synthétisé, nous utilisons une demi-cellule dont l'électrode négative est une feuille de lithium métallique et l'électrode positive est le composite graphite-métal. La polarité est déterminée par la valeur du potentiel de réduction dans la série électrochimique. Le lithium métallique, dont le potentiel est inférieur à celui du composite graphite-métal, constitue l'électrode négative. Etant donné que les expériences sont effectuées dans une demi-cellule, pendant la décharge les atomes de lithium à la surface du lithium métallique se dissocient en cations Li^+ et en électrons. Les ions Li^+ diffusent dans l'électrolyte vers le composite graphite-métal et les électrons passent par le circuit électrique extérieur. En revanche, pendant la charge, le lithium se désinsère de la structure d'accueil et se déplace sous forme Li^+ vers l'électrode de lithium, où il se réduit en métal.

II – 2.7.2. Cellule électrochimique

La cellule électrochimique utilisée pour étudier l'insertion des ions lithium dans les composites graphite – métal est représentée sur la Figure II - 11. Elle est en verre pyrex et est constituée par deux électrodes, immergées dans l'électrolyte carbonate d'éthylène (EC) / LiClO_4 1,5 mol / kg :

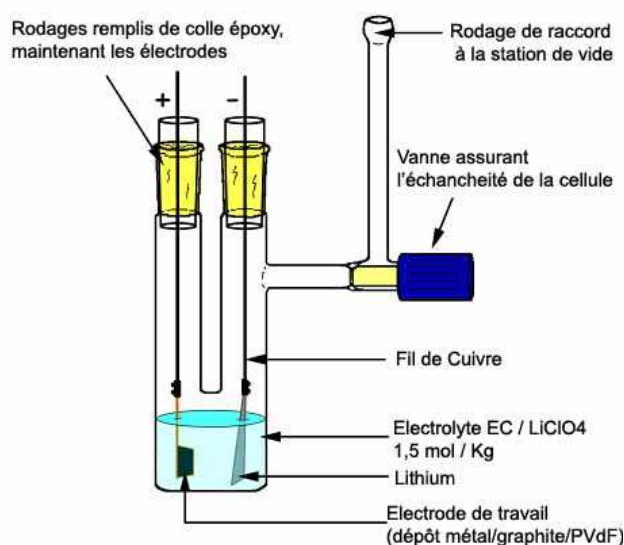


Figure III – 11. Cellule électrochimique utilisée pour tester le composite métal – graphite.

II – 2.7.3. Préparation de l'électrode de travail

L'électrode de travail est préparée à partir d'un composite graphite – métal (Pb/12C et $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x/12\text{C}$ ($x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2$ et $0,1$), qui constitue la masse active et de poly(fluorure de vinylidène) (PVdF) qui joue le rôle de liant.

Ainsi, une solution de 1-méthyl-2-pyrrolidone, contenant 95% (m/m) de matière électroactive (graphite – métal) et 5% (m/m) de PVdF, est préparée sous atmosphère d'argon et laissée sous agitation pendant 2 h. Ensuite, quelques gouttes de solution sont déposées à l'air, sur un collecteur de courant (Cu) chauffé, modérément, sur une plaque chauffante, jusqu'à l'évaporation totale du solvant. L'électrode, ainsi préparée, est dégazée sous vide primaire pendant quelques heures.

II – 2.7.4. Électrode de référence et contre - électrode

La contre – électrode, agissant aussi comme électrode de référence, est une feuille de lithium découpée à partir d'un ruban de lithium (Aldrich 99,9%), sous atmosphère d'argon en sac à gants. Tous les potentiels ont été mesurés par rapport au couple Li^+ / Li .

II – 2.7.5. Préparation de l'électrolyte

Le carbonate d'éthylène (Fluka $\geq 99\%$ GC) (EC) est dégazé sous vide primaire pendant une nuit. Ensuite, le sel de lithium, LiClO_4 (Aldrich $\geq 95\%$), est chauffé sous vide primaire à 150°C pendant 3 h pour éliminer les traces d'eau. Finalement, LiClO_4 est dissout dans le carbonate d'éthylène et l'électrolyte ainsi préparé est remis à dégazer sous vide primaire encore une nuit. L'électrolyte de molalité égale à $1,5 \text{ mol / kg}$ est liquide dans ce domaine de concentration.

II – 2.7.6. Méthodes électrochimiques

Les demi-cellules électrochimiques, assemblées sous atmosphère d'argon, sont d'abord dégazées sous vide primaire pendant une nuit. Les tests électrochimiques sont effectués à l'aide d'un potentiostat / galvanostat Mac Pile (Biologic) piloté par un microprocesseur. Les réactions d'insertion électrochimiques du lithium ont été étudiées par deux méthodes : potentiodynamique et intensiostatique.

II – 2.7.6.1. Méthode potentiodynamique

Cette technique consiste à appliquer une différence de potentiel entre l'électrode de travail et la référence. L'intensité de courant est enregistrée en fonction du potentiel appliqué. Les courbes obtenues permettent de mettre en évidence les états d'oxydation et réduction du système étudié. Les variations de potentiel se font pendant des intervalles de temps réguliers.

La paramétrisation de chaque voie voltampérométrique est réalisée à l'aide du dialogue du type présenté sur la Figure II - 12.

Cette méthode fait usage d'un pas de potentiel égal à 2,5 mV appliqué durant 0,033 h. Au bout de ce temps, le système se met en relaxation pendant 0,033 h. Par contre, la durée d'application du potentiel est conditionnée par d'autres paramètres tels que : i) la valeur du

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 x₀ = 0.000
Number of e⁻ transferred per intercalated ion: 1
(For $\Delta x = 1$, $\Delta Q = 0.466$ mAh)
 Δx max allowed on a sweep: 94.000 ($\Delta Q_{\text{max}} = 43.778$ mAh)
No amplifier
Do 40 sweep(s)
Relaxation: open circuit for 0.033h
or until $|\Delta U/\Delta t| < |\Delta U_0/\Delta t_0|/1$ or $|\Delta U/\Delta t| < 0.00$ mV/h
Record 1 init. pt. +1 pt./0.010V +1 final pt.
Scan U at -2.50mV/0.033h (odd) or 2.50mV/0.033h (even)
from U_{eq} to U = 0.020V (red) or to U = 2.800V (ox)
Reduce step duration to 10s if $|I_0| < 0.0000$ mA
Curtail step dur. if $|I| < |I_0|/10000$ or if $|I| < 0.0000$ m
Do the next sweep if $|\Delta Q| > \Delta Q_{\text{max}}$
Record/step 1 init. pt. +1 pt./0.0100mAh +1 final pt.

Figure II - 12. Paramétrisation d'une voie potentiostatique de l'appareil Mac Pile. I_0 correspond au courant moyen mesuré avant l'application du potentiel.

courant juste après application du potentiel (réduire à 10 s si $|I_0| < 0.0000\text{mA}$, ce qui n'est jamais atteint) ; ou ii) si au cours d'un pas de potentiel, l'intensité du courant I devient inférieure à $I_0 / 10000$ ($|I| < |I_0|/10000$ ou $|I| < 0.0000\text{mA}$), ce qui est difficilement atteint [13].

Le potentiel est balayé entre 0,020 V vs. Li^+ / Li avant le dépôt de lithium métallique et le potentiel de circuit ouvert (OCV) du système électrochimique avant cyclage.

Les points de la courbe potentiodynamique sont enregistrés tous les 0,010 V.

II – 2.7.6.2. Méthode intensiostatique

La méthode intensiostatique, appelée également galvanostatique, consiste à appliquer un courant constant entre l'électrode de travail et la contre – électrode. La perturbation conduit à un déplacement de la valeur du potentiel pendant le temps de l'expérience. La Figure II - 13 montre les paramètres qui ont été utilisés lors du cyclage d'une cellule en mode galvanostatique. Nous appliquons un courant, typiquement 10 μA durant un temps t (0,10 h), puis le système relaxe durant un temps Δt (0,25 h) fixé, au bout duquel un autre pas de courant est imposé pendant le temps choisi (0,10 h). L'intercalation se fait donc par pas successifs. Par contre, l'imposition du courant est stoppée lorsque le potentiel du système électrochimique s'écarte de plus de 0,200 V de la valeur du potentiel du système avant application du pas de courant. Si l'écart de potentiel est supérieur à 0,200 V, le système se met en relaxation ($|U_{\text{eq}} - U| > 0.200\text{V}$) [13]. Le faible écart de potentiel admis et la faible valeur de courant appliqué permettent de travailler dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique.

Par ailleurs, une fenêtre de potentiel est fixée, dont la limite inférieure de potentiel est égale à 0,020 V vs. Li / Li^+ , avant le dépôt de lithium métallique, et la limite supérieure est définie en prenant le potentiel de circuit ouvert (OCV) du système électrochimique avant cyclage.

Les points de la courbe galvanostatique sont enregistrés tous les 0,010 V.

Les valeurs de courant ont été calculées, par rapport à la masse électroactive des électrodes, ce qui correspond à environ 95% de la masse de dépôt.

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 II – 13. Paramétrisation d'une voie galvanostatique de l'appareil Mac Pile. U_{eq} est le potentiel atteint en fin de relaxation (avant l'application du courant).

II – 2.7.6.3 Calcul de la capacité théorique

La charge spécifique (capacité faradique) maximale correspondant aux différents composites a été calculée en utilisant l'équation :

$$C_{th} = \frac{n F * 1000}{M}$$

C_{th} : Charge spécifique massique (mAhg^{-1})
 n : nombre d'électrons échangés (équivalent au nombre de Li^+)
 F : constante de Faraday ($96500 \text{ C.mol}^{-1} = 96500 \text{ A.s.mol}^{-1}$)
 M : masse molaire du composite (g.mol^{-1})

Le tableau II - 2 présente les capacités spécifiques massiques et volumiques calculées pour les composites graphite / métal (Pb/12C et (1-x)Sn / (x)Sb / 12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1)) théoriquement formés lors de la synthèse utilisant l'hydruure activé par un alcoolate généré *in situ*.

Tableau II – 2. Capacité théorique massique (mAhg⁻¹) des composites graphite / métal lors de la formation des composés d'insertion les plus riches.

Composition	Masse Molaire Graphite/métal (g.mol ⁻¹)	Capacité massique (mAhg ⁻¹)	Capacité massique (mAhg ⁻¹)			
			Graphite	Métal		
				Pb	Sn	Sb
Li C ₆	72	372	372	-	-	-
Li ₆ PbC ₁₂	351	458	152	305	-	-
Li _{6,4} SnC ₁₂	262	654	204	-	450	-
Li ₅ SbC ₁₂	265	505	202	-	-	303
Li _{5,7} Sn _{0,5} Sb _{0,5} C ₁₂	263,5	579	203	-	223	152
Li _{5,84} Sn _{0,6} Sb _{0,4} C ₁₂	263,2	594	204	-	268	122
Li _{5,98} Sn _{0,7} Sb _{0,3} C ₁₂	262,9	609	204	-	314	92
Li _{6,12} Sn _{0,8} Sb _{0,2} C ₁₂	262,6	624	204	-	359	61
Li _{6,26} Sn _{0,9} Sb _{0,1} C ₁₂	262,3	639	204	-	404	31

II – 3. Références Bibliographiques

1. P. Caubère, *Chem. Rev.*, **93** (1993) 2317 – 2334.
2. J. – M. Dubois, F. Yves, T. Olivier, *PTC Int. Appl.*, WO 9915271 (1999) ; Chemical Abstract 1999, **130**: 254063
3. J. – M. Dubois, F. Yves, T. Olivier, *PTC Int. Appl.*, WO 2000023188 (2000) ; Chemical Abstract 2000, **132**:309993
4. A. A. Berlin, L. N. Turovskaya, N. G. Matveyeva, *Polymer Science U. S. S. R.* **18** 6 (1976) 1516
5. J. W. Kang, Y.- K. Han, *Bull. Korean Chem. Soc.* **18** 4 (1997) 433
6. G. Furdin, J. F. Mareche, A. Herold, PCT/EP1992/002317
7. Williams D. B., Carter C. B., “Transmission Electron Microscopy : a textbook for materials science”, Springer, New York, 1996
8. B. D. Ratner, D. G. Castner, “Electron Spectroscopy for Chemical Analysis”, Chapitre 3, “Surface Analysis – The Principal Techniques”, édité par J. C. Vickerman, John Wiley & Sons, 1997
9. <http://www.rsc.org/Membership/Networking/InterestGroups/MossbauerSpect>
10. C. M. Ionica, Thèse de l’Université Montpellier II, 2005
11. Dominic P. E. Dickson, Frank J. Berry, “Mössbauer spectroscopy”, édité par Cambridge University Press 1986
12. J. C. Vickerman, A. J. Swift, “Secondary Ion Mass Spectrometry – the Surface Mass Spectrometry”, Chapitre 5, “Surface Analysis – The Principal Techniques”, édité par J. C. Vickerman, John Wiley & Sons, 1997
13. MacPile User’s Manual de Biologic Science Instruments

CHAPITRE III

CHAPITRE III

PARTICULES DE PLOMB ET COMPOSITES GRAPHITE – PLOMB

Les métaux de la colonne 14 du tableau périodique (groupe V_a) forment avec le lithium des alliages riches du type Li_4M susceptibles d'être utilisés comme matériaux d'électrodes de batteries Li-ion. Toutefois, les importantes variations de volume observées pendant l'insertion du lithium dans ces métaux et la formation des phases de Zintl conduisent à leur pulvérisation et à la perte du contact électrique entre particules. C'est ainsi que la préparation de nanostructures de plomb capables d'accommoder ces variations de volume a été envisagée.

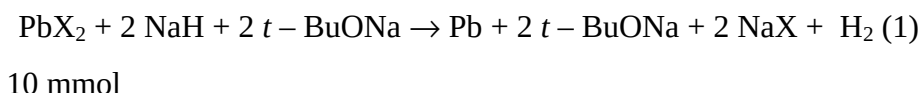
Dans ce chapitre seront exposées différentes préparations de nanoparticules de plomb utilisant la méthodologie d'activation agrégative qui permet la réduction de sels métalliques en nanoparticules tout en empêchant leur aggrégation. Des particules de plomb et des composites graphite / plomb ont ainsi pu être obtenus par réduction de sels de plomb par hydrures activés « MH / *t*-BuOM » ($M = Li$ et Na) dans des conditions douces de réduction.

III – 1. Synthèse de nanoparticules de plomb par réduction de sels de plomb par l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa »

Des essais comparatifs de réduction par l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa » de différents sels de plomb (acétate, sulfate, halogénures) ont été effectués. Dans le cas particulier du précurseur PbBr₂, nous avons étudié l'influence du temps de chauffage, du lavage (acétonitrile *versus* eau) et de la température sur la morphologie, la taille et la structure cristalline des nanoparticules de plomb.

III – 1.1. Influence de la nature de l'halogénure de plomb

La réduction des halogénures de plomb, PbX₂ (X = I, Br et Cl) en présence de l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa » dans le THF est présentée dans l'équation 1.



Selon la nature du précurseur métallique, la réaction à la température de reflux du THF a lieu pendant 2 h, 1 h et 7 h pour PbI₂, PbBr₂ et PbCl₂, respectivement.

III - 1.1.1. Caractérisation par DRX

Après synthèse, les particules de plomb obtenues par réduction des halogénures de plomb (PbI₂ et PbBr₂) sont caractérisées par diffraction de rayons X, en utilisant une source de Cu K α . Après réduction de ces halogénures par l'hydruire activé, nous observons l'apparition des pics de diffraction correspondant aux réflexions (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) et (422) de la structure cubique du plomb (groupe d'espace : Fm3m) (Figure III - 1). Par ailleurs, nous observons des réflexions caractéristiques des sels NaI et

NaBr qui se forment lors de la réduction des précurseurs de plomb. Les pics de diffraction du plomb ont la même allure indépendamment du précurseur de départ, le pic plus intense correspond à la réflexion (311) (JCPDS n° 03-1153).

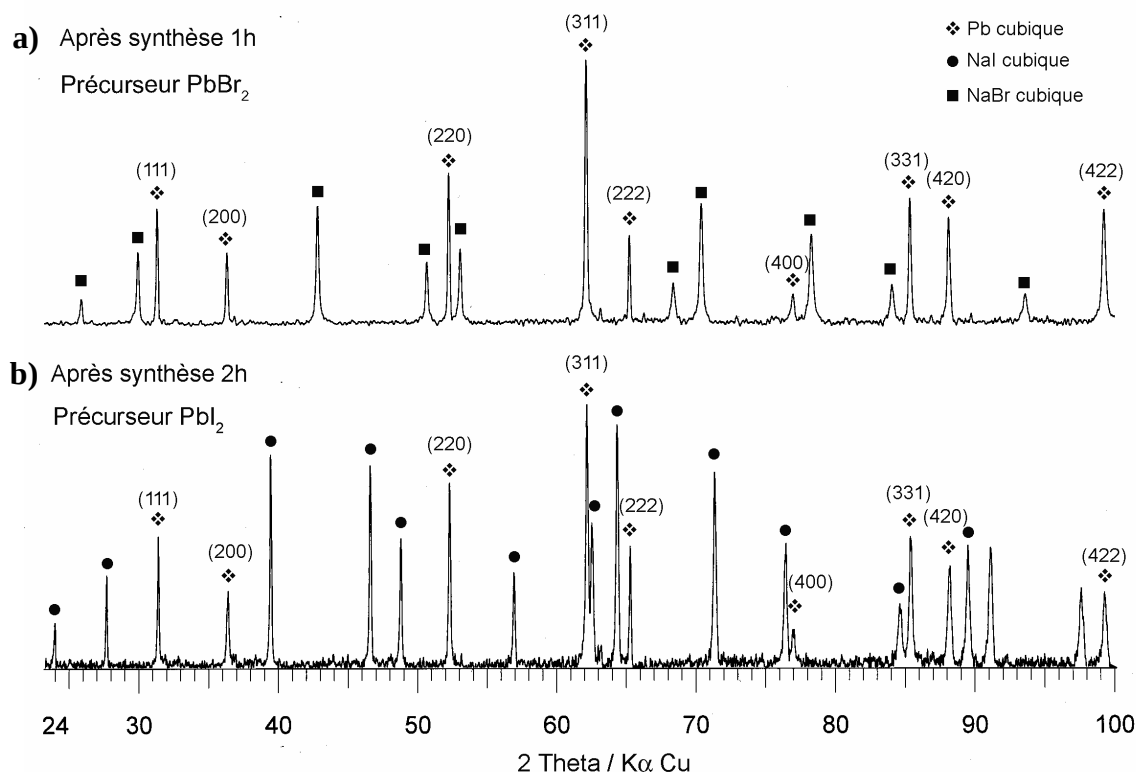


Figure III - 1. Diffractogrammes de rayons X des produits de réduction de a) PbBr_2 et b) PbI_2 par l'hydruire activé « NaH / t-BuONa ».

Lors de la réduction de PbCl_2 (10 mmol) avec 40 mmol de NaH / 20 mmol de *t*-BuOH (20 mmol de NaH réagissent avec *t*-BuOH pour donner 20 mmol de *t*-BuONa), nous n'avons pas pu observer de réflexions attribuables à la structure cubique du plomb métallique, ni à la structure de NaCl et à la structure de la matrice organique *t*-BuONa générée *in situ*.

Les réactifs NaH et PbCl_2 ne sont pas détectés non plus. La formation de NaCl devrait confirmer, de façon indirecte, la réduction de PbCl_2 et / ou la formation d'un complexe du type $[\text{Pb}(\text{t-BuO})_2]_n$ (Figure III - 2a) [1 - 4]. Par ailleurs, nous avons fait réagir PbCl_2 avec 20 mmol de l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa » généré *in situ* et nous avons retrouvé le même produit (Figure III - 2b). Dans les deux cas, les réflexions du Pb métallique sont absentes.

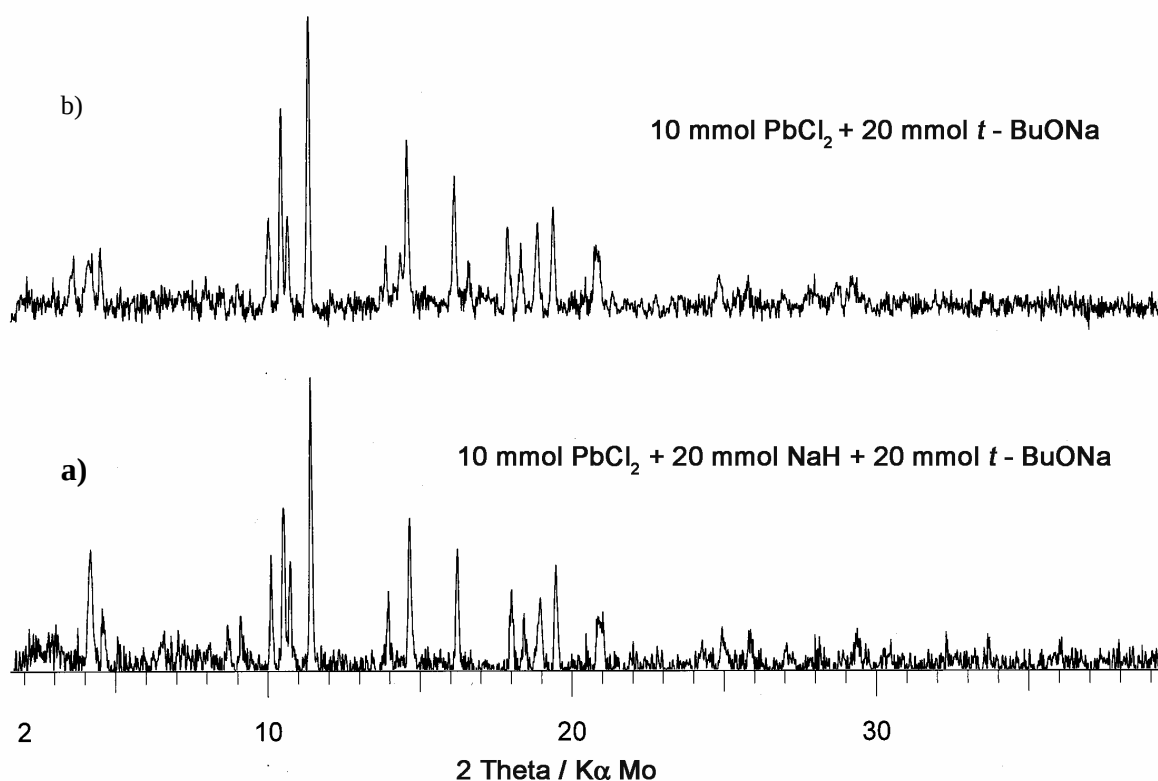
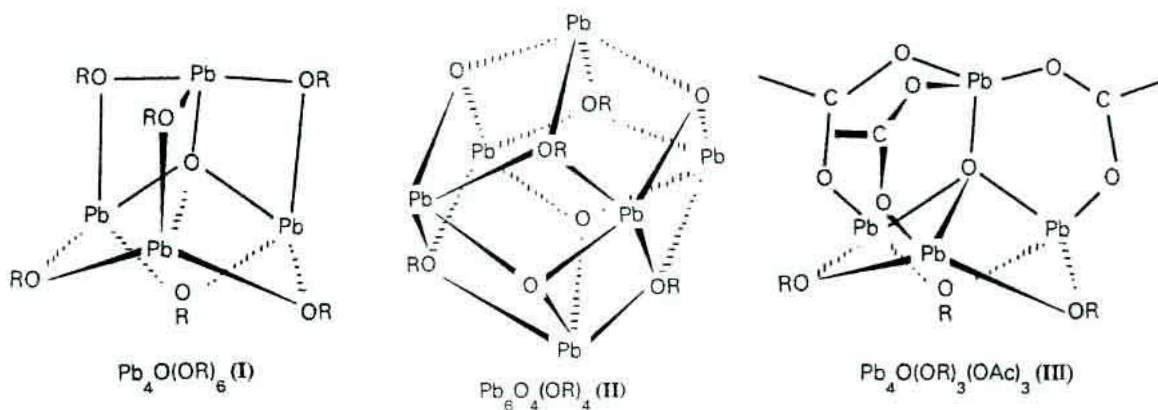
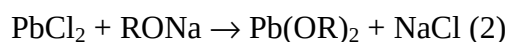


Figure III - 2. Diffractogrammes de rayons X des produits de la réduction de PbCl_2 avec: a) 20 mmol de NaH / 20 mmol NaH/*t*-BuONa et b) 20 mmol NaH / *t*-BuONa.

Selon Pfalzgraf, les alcoolates de plomb peuvent être obtenus par réaction de PbCl_2 ou $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ avec des alcools du type ROH ($\text{R} = \text{Et}$, *i*-Pr et *t*-Bu). Les produits de réaction connus sont l'alcoolate homoleptique $[\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ et des oxoalcoolates, comme $\text{Pb}_4\text{O}(\text{O}^t\text{Bu})_6$ (**I**) et $\text{Pb}_6\text{O}_4(\text{O}^t\text{Bu})_4$ (**II**). $\text{Pb}_4\text{O}(\text{O}^t\text{Bu})_6$ (**I**) est formé lorsque $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ réagit avec NaO^tBu dans le THF à reflux pendant 24 h [2]. Toutefois, la nature du groupement alkyle de l'alcoolate influe sur les produits de réaction formés car des acétates ou des oxoacétatealcoolates du type $\text{Pb}_4\text{O}(\text{OR})_3(\text{OAc})_3$ (**III**) sont également décrits. $[\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ et $\text{Pb}_4\text{O}(\text{O}^t\text{Bu})_6$ sont des solides blancs très sensibles à l'air et solubles dans les solvants habituels tels que l'hexane, le CH_2Cl_2 et le THF. $[\text{Pb}(\text{O}^t\text{Bu})_2]_2$ est très instable, donne lieu à une oligomérisation qui conduit à $\text{Pb}_4\text{O}(\text{RO})_6$ (**I**) ou $\text{Pb}_6\text{O}_4(\text{RO})_4$ (**II**). Ces complexes se forment aussi avec d'autres éléments de la colonne 14 du tableau périodique tel que l'étain (complexes $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OMe})_4$ et $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ sont connus [5, 6]).



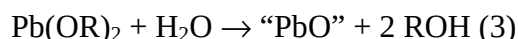
Les études précédentes par diffraction des rayons X (Figure III - 2) n'ayant pas permis de détecter de réflexions correspondant à NaCl ne semblent pas confirmer la formation d'alcoolates de plomb, selon la réaction traduite par l'équation 2.



Afin de confirmer de façon indirecte la formation d'alcoolates de Pb nous avons également étudié les produits issus de l'hydrolyse des hypothétiques alcoolates de Pb après traitement de PbCl_2 par :

- i) 20 mmol *t*-BuONa
- ii) 20 mmol NaH/ 20 mmol *t*-BuONa

Les alcoolates métalliques peuvent être facilement hydrolysés selon l'équation 3 [1].



Ainsi, le produit de la réduction de PbCl_2 par 20 mmol NaH/*t*-BuONa a été lavé à l'eau puis séché pendant quelques jours à l'étuve. L'analyse DRX a révélé la formation de $\text{Pb}_2\text{O}_2\text{Cl}$ comme principal produit d'hydrolyse (Figure III - 3a). Ces résultats paraissent indiquer qu'une réaction entre la matrice organique *t*-BuONa et l'halogénure métallique se produit. L'expérience a été répétée sur le produit de la réduction de PbCl_2 avec 20 mmol NaH et 20 mmol *t*-BuONa. L'analyse DRX a permis de mettre en évidence un mélange composé de $\text{Pb}_2\text{O}_2\text{Cl}$ et $\alpha\text{-PbO}$ (Figure III – 3b). L'exposition à l'air pendant 3 jours du produit de réduction de PbCl_2 avec 20 mmol NaH et 20 mmol *t*-BuONa conduit seulement à la formation de $\alpha\text{-PbO}$ (Figure III – 3c).

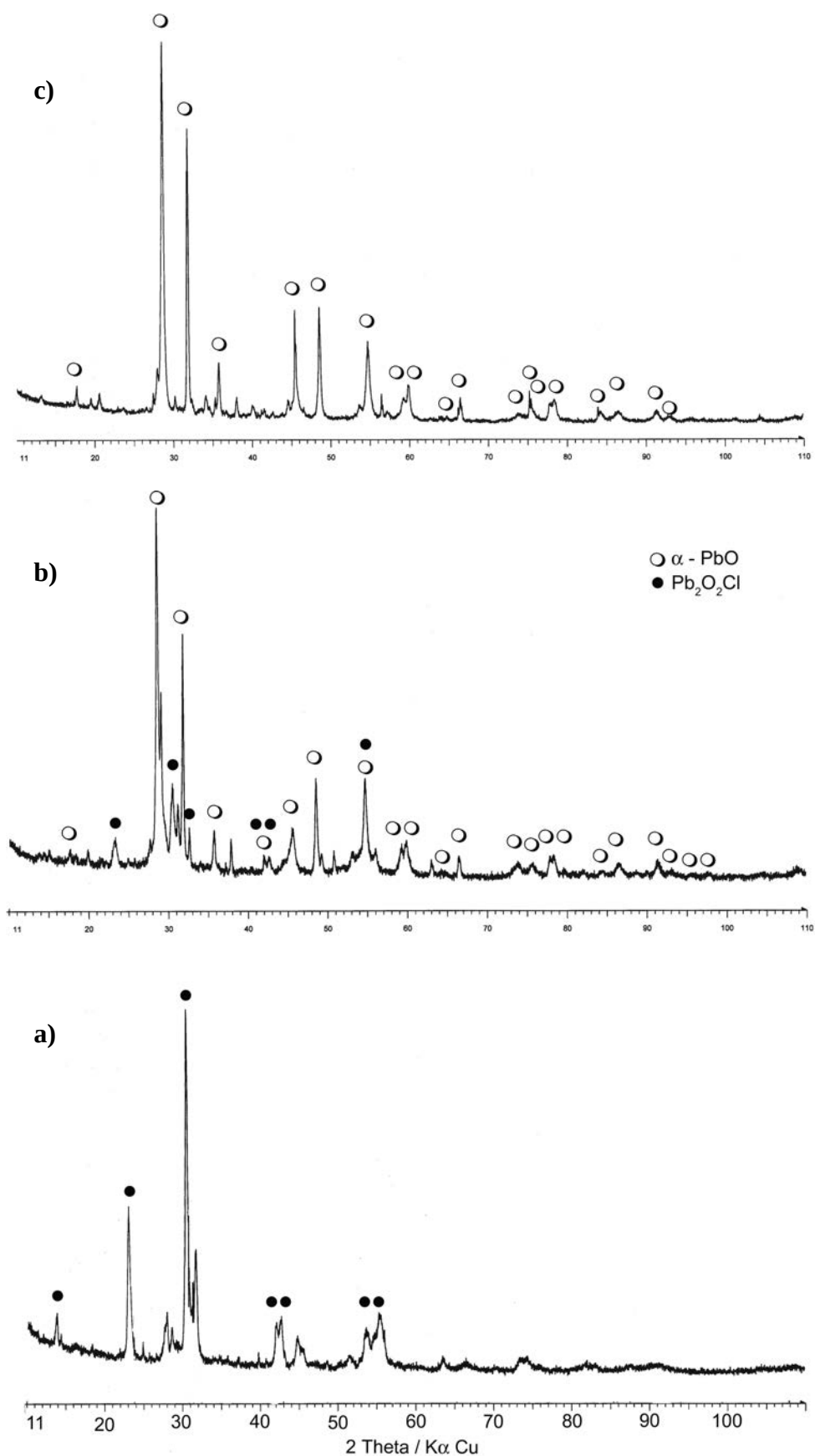


Figure III - 3. Diffractogrammes de rayons X des produits de réduction de PbCl_2 avec : a) 20 mmol $t\text{-BuON}$

a, suivi de lavage à l'eau et séchage à l'étuve ; b) 20 mmol NaH + 20 mmol $\text{NaH}/t\text{-BuONa}$ suivi de lavage à

III - 1.1.2. Caractérisation par microscopie électronique en transmission

Les particules préparées à partir des halogénures de plomb (PbI_2 , PbBr_2 et PbCl_2) par l'hydruire activé « NaH / t-BuONa » ont été observées au microscope électronique en transmission. La micrographie en champ clair de la Figure III - 4 montre que les particules de Pb^0 préparées à partir de PbI_2 ont des diamètres compris entre 80 et 200 nm. L'analyse chimique a permis de mettre en évidence le produit secondaire de la réduction NaI . Les particules préparées à partir de PbBr_2 (Figure III - 5a) ont une plus faible dispersion de taille comme le montre l'histogramme de la Figure III - 5d. Le diamètre moyen est de $6,0 \text{ nm} \pm 1,3$. La diffraction d'électrons a permis de caractériser ces nanoparticules comme étant du Pb métallique de structure cubique faces centrées (c.f.c.).

La micrographie en champ sombre, Figure III - 5b, montre les particules de $\text{Pb}(0)$ en position de diffraction et confirme la présence de Pb^0 et de NaBr , sous-produit de la réduction. Lors de la caractérisation par MET des particules préparées à partir de PbCl_2 (Figure III - 6), nous avons observé des particules de diamètre très faible (jusqu'à 2 nm). Par contre, la diffraction d'électrons n'a pas permis de montrer la présence de plomb métallique du fait de l'absence de la réflexion la plus intense du plomb (111) et de l'absence de réflexions de NaCl . Les résultats paraissent indiquer que la taille des particules décroît selon l'ordre $\text{PbI}_2 > \text{PbBr}_2 > \text{PbCl}_2$ (même si le Pb métallique n'a pu pas être identifié par DRX ou MET dans le cas de PbCl_2).

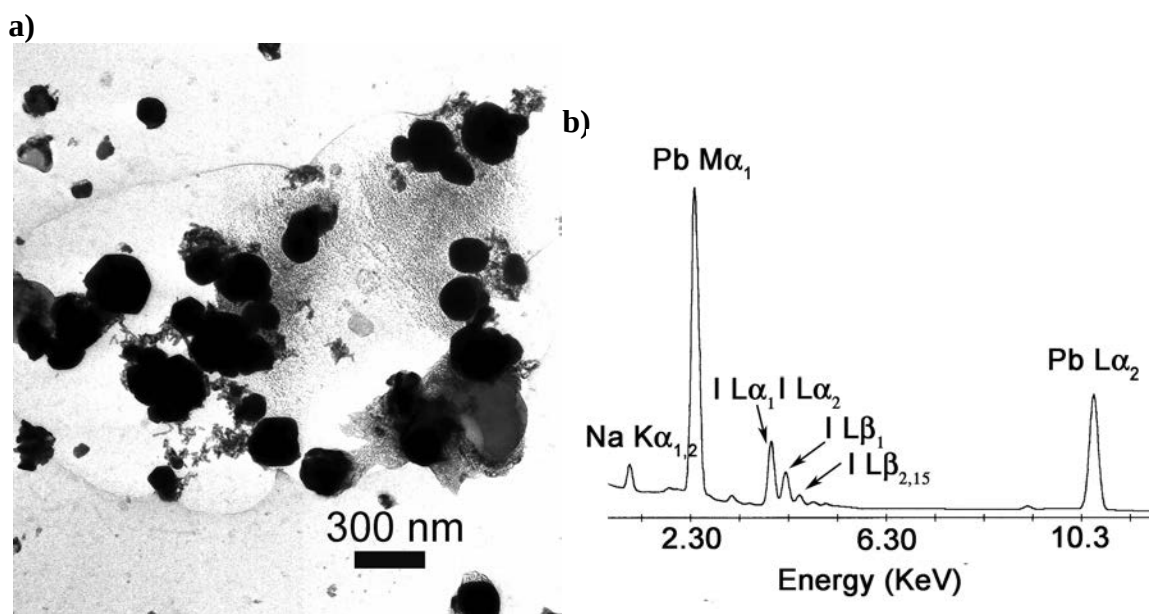


Figure III - 4. Particules de Pb^0 préparées à partir de PbI_2 après synthèse : a) Micrographie en champ clair ; et b) Spectre EDX.

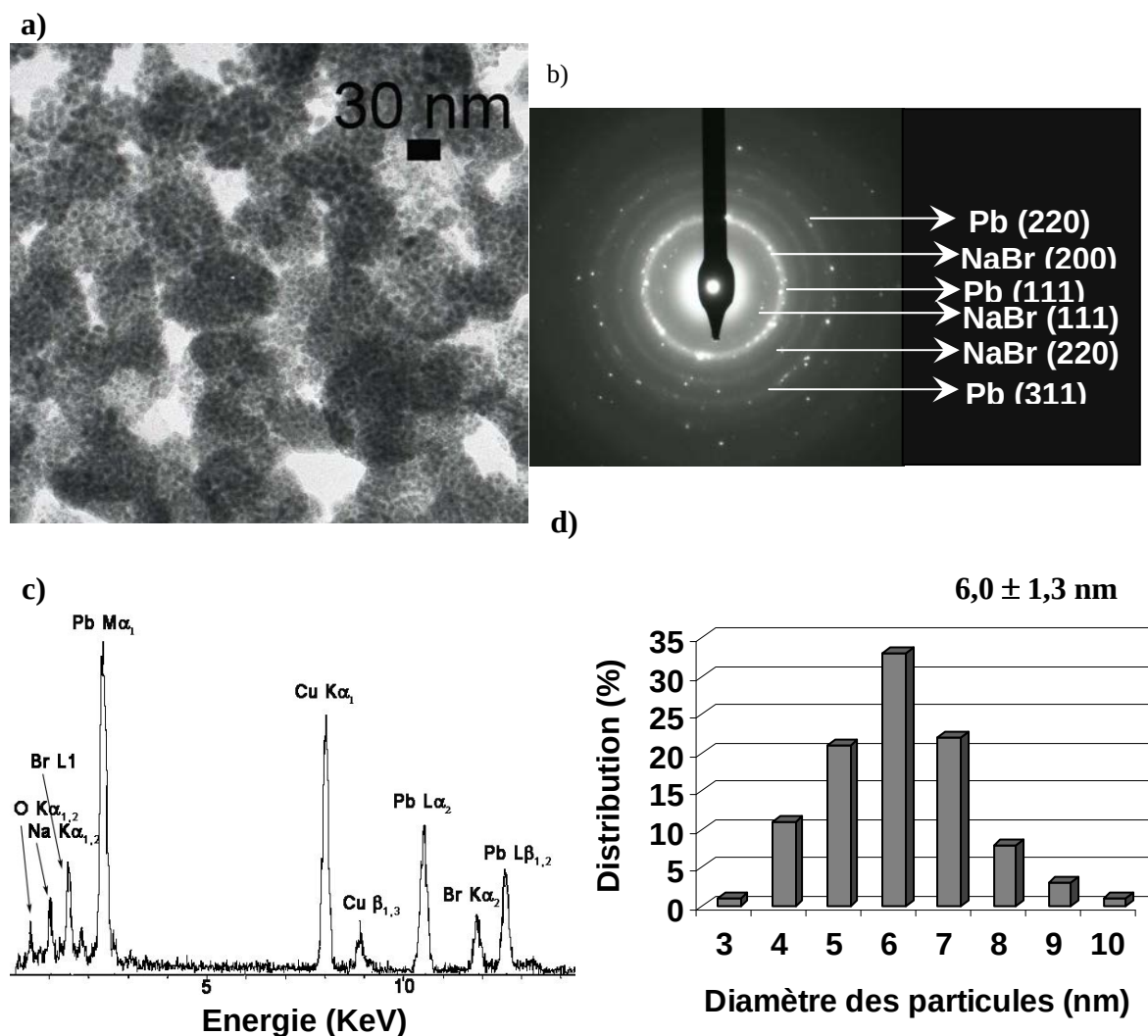


Figure III - 5. a) Micrographie en champ clair ; b) cliché de diffraction ; c) spectre EDXS ; et d) histogramme de répartition de taille des particules Pb⁰ obtenues par réduction de PbBr₂ pendant 1 h avec l'hydrure activé « NaH/t-BuONa ».

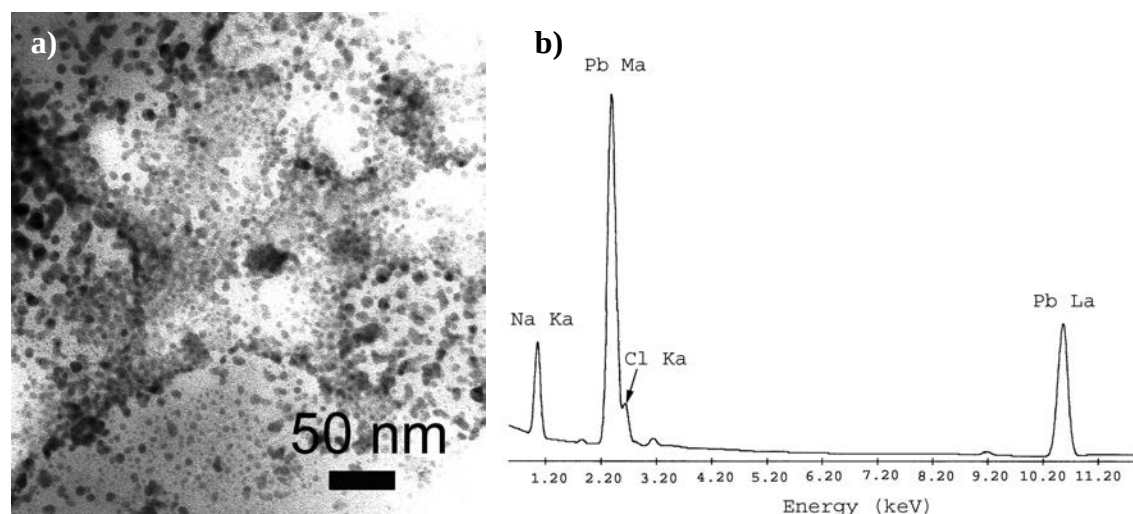


Figure III - 6. a) Micrographie en champ clair et b) spectre EDX du produit de la réduction de PbCl₂ par l'hydrure activé « NaH / t-BuONa ».

III - 1.1.3. Caractérisation par XPS

Les particules de plomb préparées à partir des différents halogénures de plomb ont été caractérisées par spectroscopie de photoélectrons X. Les Figures III - 7a, III - 7c et III - 7e montrent les spectres résultant d'un balayage de 1000 eV. L'intensité du bruit de fond augmente avec l'augmentation de l'énergie de liaison, car il y a un effet cumulatif de la perte d'énergie des photoélectrons qui ont subi des collisions, avant leur émission de la surface du solide. Pour étudier la composition des produits de la réduction des halogénures de plomb par NaH activé par l'alcoolate de sodium, des spectres successifs ont été tracés sur des régions de 20 eV pour chaque élément. Ces spectres ont permis d'identifier les éléments qui composent la surface de la poudre sur une épaisseur d'environ 10 nm et d'étudier la nature des liaisons chimiques.

L'analyse des poudres obtenues lors de la réduction des sels PbI_2 , PbBr_2 et PbCl_2 a respectivement permis d'identifier la présence de :

- sodium (Na 1s), oxygène (O 1s), carbone (C 1s), plomb (Pb 4f) et iode (I 3d_{5/2}), ce qui est en accord avec la formation des produits de réaction NaI et Pb^0 observés lors de la caractérisation par DRX (Figure III - 7a et Figure III - 7b)

- sodium (Na 1s), oxygène (O 1s), carbone (C 1s), plomb (Pb 4f) et bromure (Br 3d), ce qui est en accord avec la formation des produits de réaction NaBr et Pb^0 , observés lors de la caractérisation par DRX (Figure III - 7c et Figure III - 7d)

- sodium (Na 1s), oxygène (O 1s), carbone (C 1s), plomb (Pb 4f) et chlorure (Cl 2p) ; les produits de réaction NaCl et Pb^0 n'ont pas pu être observés lors de la caractérisation par DRX (Figure III - 7e et Figure III - 7f)

D'autre part, l'analyse détaillée des pics O 1s et C 1s et du doublet Pb 4f donnent des informations concernant l'environnement chimique, c'est-à-dire la nature des liaisons que ces éléments peuvent établir avec les autres atomes.

Ainsi, nous avons observé un éclatement du pic O 1s en 3 sous-pics, accompagné d'un déplacement chimique de l'énergie de liaison vers une valeur plus élevée, ce qui est attribué à la présence de liaisons du type H_2O , O-H et/ou O_2^- .

Par ailleurs, nous observons un pic large C 1s déplacé vers une valeur d'énergie plus élevée dû à la présence de liaisons du type C=O, C-H ou C-C.

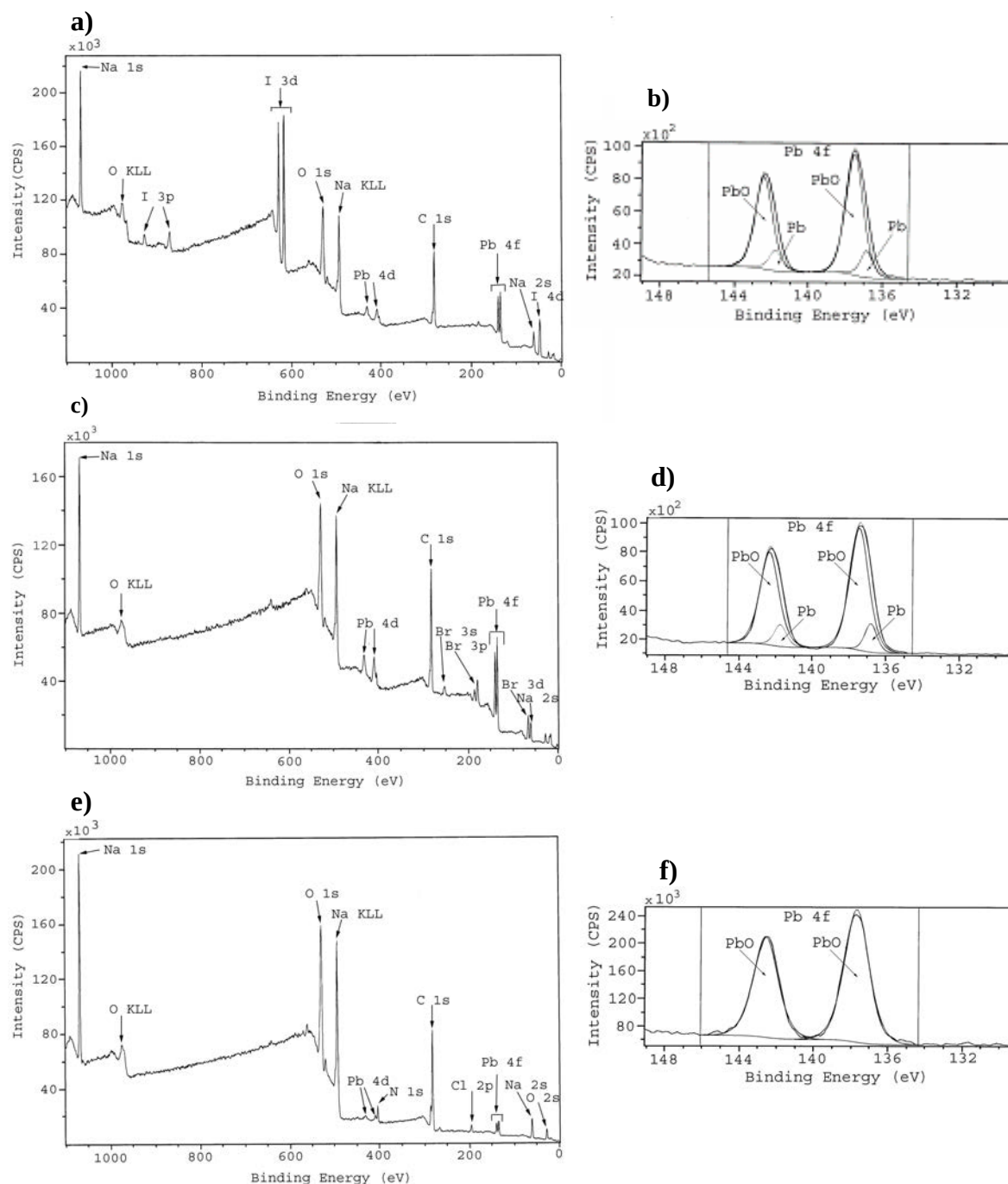


Figure III - 7. Spectres XPS et Pb 4f des particules de Pb⁰ préparées à partir de : a), b) PbI₂ ; c), d) PbBr₂ et e), f) PbCl₂, après synthèse.

Pour conclure, la réduction des sels PbI₂ et PbBr₂ conduit à l'apparition d'un doublet Pb 4f attribué d'une part à la présence de Pb métallique et d'autre part aux oxydes de plomb. L'intensité du pic dû aux oxydes de plomb augmente au fur et à mesure que la taille des particules décroît, pour les particules de plomb préparées à partir PbBr₂ et PbI₂. La réduction de PbCl₂ conduit uniquement à l'apparition d'un doublet attribué aux oxydes de plomb.

Tableau III – 1. Région Pb4f du spectre XPS des produits de la réduction des halogénures de plomb PbX₂ par l'hydruire activé « NaH / t-BuONa » après synthèse et avant lavage.

Halogénures de plomb	Analyse XPS du produit de la réduction de PbX ₂ par l'hydruire activé « NaH / t-BuONa »	
	Pb (% atomique)	PbO (% atomique)
PbI ₂	14,42	85,58
PbBr ₂	13,34	86,66
PbCl ₂	0	100

III – 1.2. Influence du lavage

Après synthèse, les particules sont lavées dans un solvant approprié de façon à permettre l'élimination des sous-produits de réaction tels que NaI et NaBr selon que le précurseur est PbI₂ ou PbBr₂. L'élimination des sels de sodium est accompagnée d'une détérioration d'une bonne partie de la matrice organique *t*-BuONa lors du lavage à l'éthanol (étape 1) et à l'eau (étape 2). Cette « détérioration » peut être considérée comme un échange de ligand à la surface des particules de Pb (équation 4).



L'échange de ligand conduit, dans la majorité des cas, à une agrégation des nanoparticules néo-formées et à la formation d'agrégats de particules possédant des tailles supérieures à celles des particules individualisées par la matrice organique *t* - BuONa générée *in situ* lors de la synthèse.

Nous avons essayé de solubiliser les sels de sodium (NaI et NaBr) dans plusieurs solvants, afin de trouver celui capable de solubiliser le sel de sodium et en même temps d'éviter l'agrégation des particules par modification de la matrice organique *t* - BuONa. Après quelques essais, nous avons choisi de laver les particules de plomb avec les solvants suivants : i) éthanol dans le cas des particules de plomb obtenues par réduction de PbI₂ et ii) éthanol et acétonitrile dans le cas des particules de plomb obtenues par réduction de PbBr₂.

III – 1.2.1. Caractérisation par DRX

Les particules de plomb obtenues lors de la réduction des précurseurs PbI_2 et PbBr_2 ont été caractérisées par diffraction de rayons X en utilisant une source de $\text{Cu K}\alpha$. Nous pouvons vérifier, qu'après synthèse, les pics de diffraction correspondant aux réflexions (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420) et (422) de la structure cubique du plomb (groupe d'espace : $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) sont présents, la raie la plus intense correspondant à la réflexion (311). Un lavage à l'éthanol a pour objectif de consommer l'excès de NaH (qui n'a pas pu être observé dans les diffractogrammes des produits obtenus après synthèse) et conduit également à une élimination complète du sel NaI [lors d'essais sur la solubilité des sels NaX ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ et I , nous avons pu constater que NaI est soluble dans l'éthanol (Figure III - 8), tandis que NaBr y est presque insoluble (Figure III - 9)]. Nous avons vérifié lors de ces essais que NaBr est plus soluble dans l'acétonitrile ; ceci a été confirmé par l'affaiblissement de l'intensité des réflexions de NaBr, lors de l'analyse par DRX (Figure III-9). Il faut également noter que dans les produits lavés à l'éthanol et à l'acétonitrile, la raie la plus intense sur le

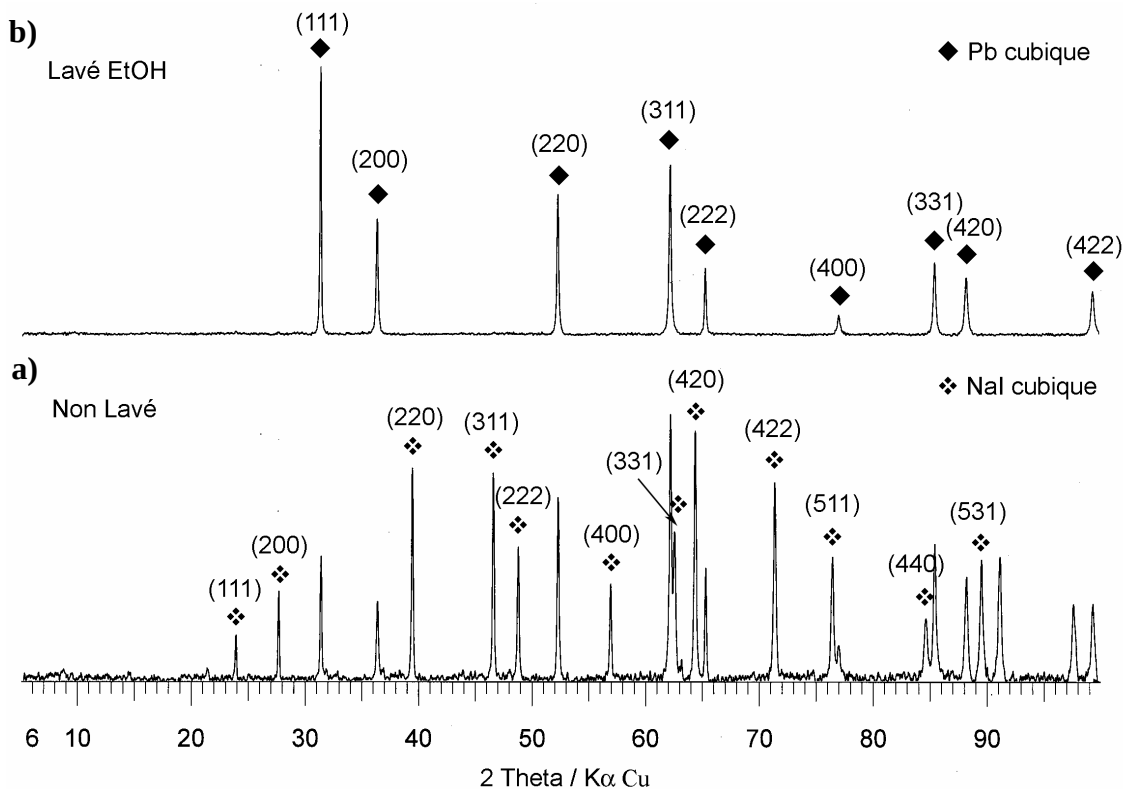


Figure III - 8. Diffractogrammes de rayons X des particules de Pb^0 préparées par réduction de PbI_2 l'hydrure activé « NaH / t-BuONa » : a) après synthèse et b) après lavage à l'éthanol.

diffractogramme est la raie (111), ce qui est attendu pour le plomb métallique, alors que la raie (311) était masquée dans le matériau brut.

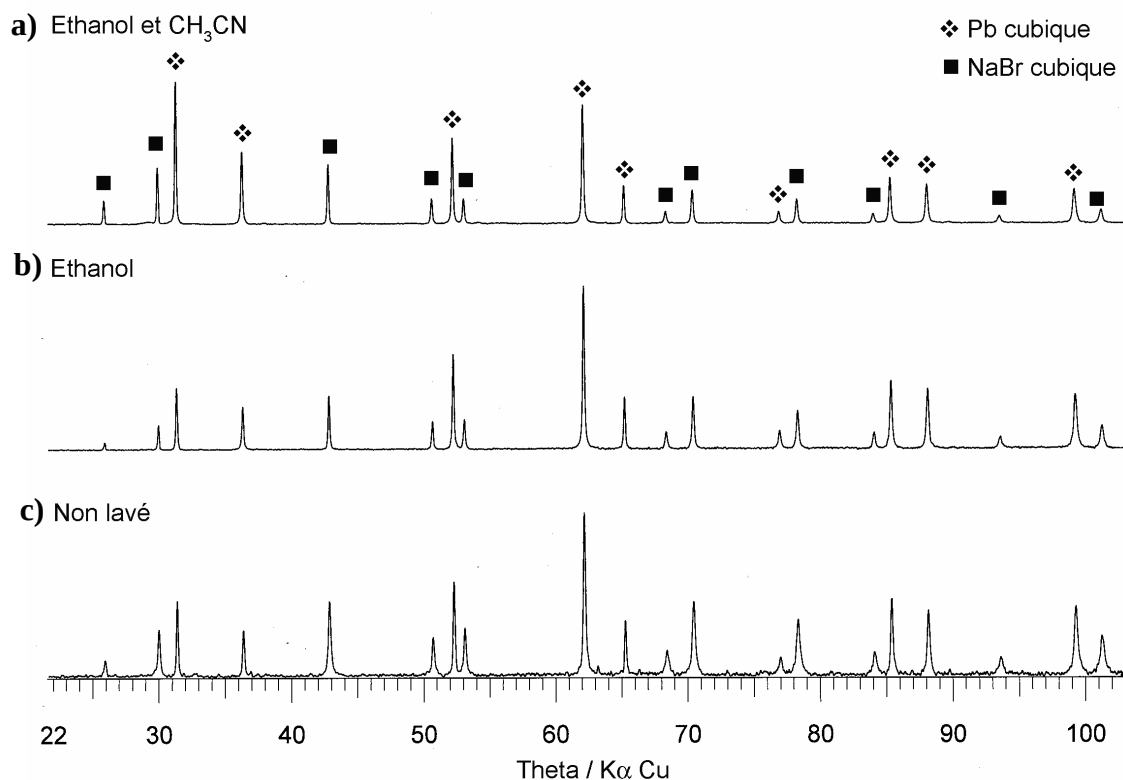


Figure III - 9. Diffractogrammes de rayons X des particules de Pb^0 préparées par la méthode NaH / *t*-BuONa à partir du $PbBr_2$: a) après synthèse ; b) après lavage à l'éthanol ; et c) après lavage à l'éthanol et à l'acétonitrile.

Le milieu réducteur est constitué de NaH (présent en quantité suffisante pour réduire l'halogénure de plomb et réagir avec *t*-BuOH) dispersé dans le THF. *t*-BuOH est ensuite introduit dans ce milieu de façon à former *t*-BuONa *in situ* à la température de reflux du solvant. Après avoir laissé refroidir le système, PbX_2 (X = I, Br et Cl) y est introduit. A ce moment, trois réactions peuvent se produire : 1) le précurseur de plomb réagit avec NaH activé une réaction d'oxydoréduction, PbI_2 étant le plus facilement réduit ($PbI_2 > PbBr_2 > PbCl_2$) ; 2) PbX_2 peut également former des complexes $[Pb(t-BuO)_2]_n$, qui sont réduits par NaH. NaH est un solide très peu soluble dans les solvants organiques et est un mauvais nucléophile envers les molécules organiques. Toutefois, l'introduction d'une petite quantité d'alcool (quantité catalytique) à l'avantage de dissoudre des petites quantités de NaH et de conduire à la formation d'un complexe d'hydruure activé « NaH/*t*-BuONa », qui est un puissant réducteur capable de réduire les molécules organiques et les sels. A chaque fois que

le complexe d'hydruide activé réduit le substrat, *t*-BuONa est régénéré et il est à nouveau disponible pour former un agrégat actif avec le reste de NaH (Figure III - 10). Nous pouvons donc faire l'hypothèse qu'une partie du sel PbX_2 est complexée par *t*-BuONa alors que l'autre partie réagit immédiatement avec NaH. Une partie du plomb complexé peut aussi être réduite par NaH, si ce complexe n'est pas très stable conduisant à la libération contrôlée de petites quantités de plomb. L'intensité variable des pics trouvés aux rayons X peut être attribuée à la manière dont les particules de plomb se sont formées, soit par réduction directe avec NaH soit par complexation avec *t*-BuONa puis réduction et permet d'expliquer que certaines directions de croissance soient privilégiées par rapport à direction 111.

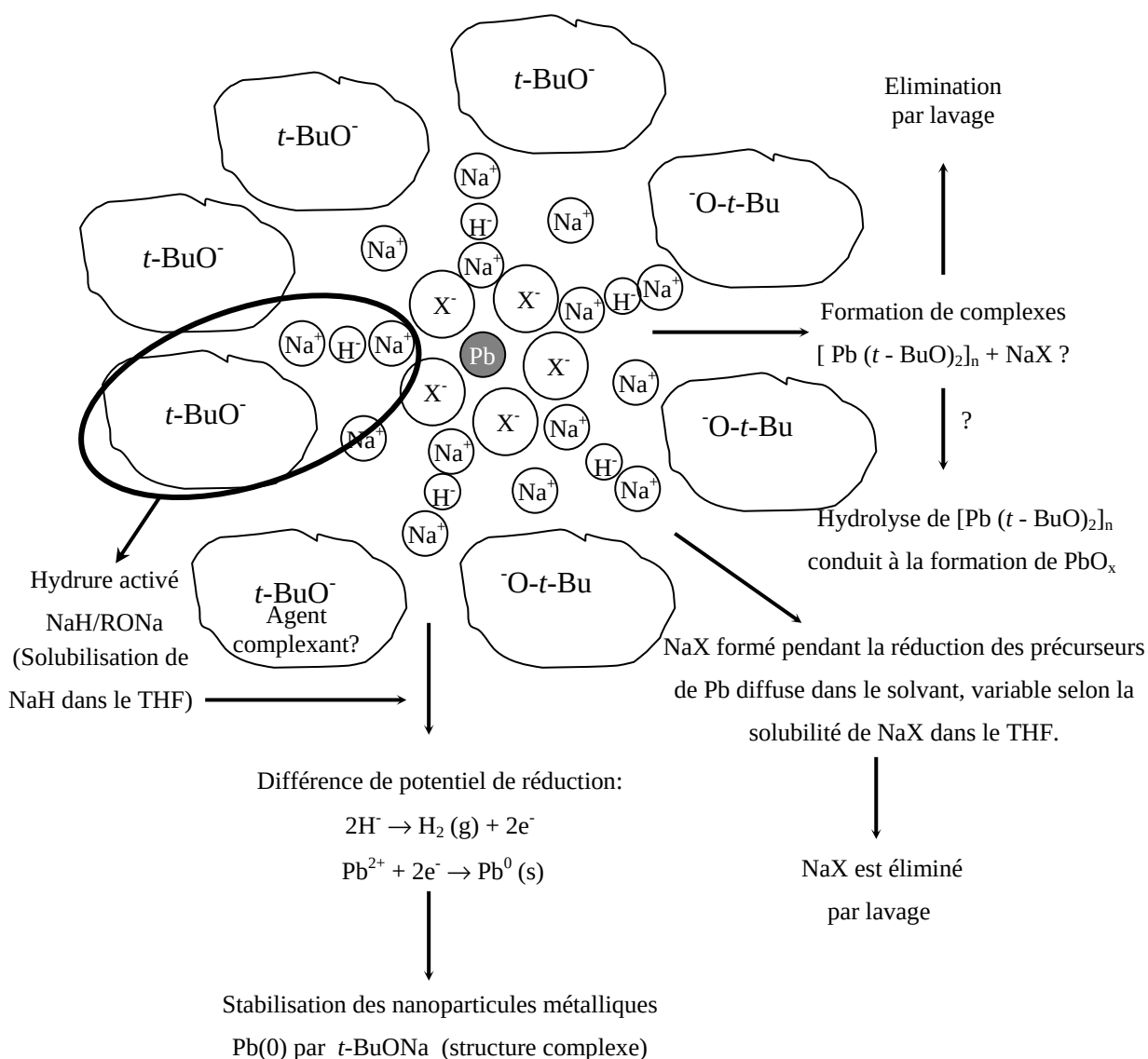


Figure III - 10. Schéma proposé pour expliquer la stabilisation des nanoparticules de plomb métallique par des ligands du type alcoolate. Réactions possibles entre les différents constituants du milieu réducteur ($X = Cl, Br \text{ et } I$).

II – 1.2.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (FEG - MEB)

Les particules de Pb^0 obtenues à partir de $PbBr_2$ et PbI_2 sont lavées à l'éthanol et sont observées au FEG-MEB (Figure III - 11 et Figure III - 12, respectivement).

L'image FEG-MEB de la Figure III - 11a et le spectre EDS de la Figure III - 11b montrent la présence des particules de plomb ou PbO (30,0 % atomique), de NaI (10,32% atomique) et de PbI_2 (4,5% atomique). Les particules obtenues par réduction de PbI_2 possèdent une très large dispersion de taille (leur diamètre varie entre 130 et 150 nm). La Figure III - 11c montre une autre région de l'échantillon où les particules de plomb sont entourées d'un film principalement constitué des éléments Na et O pouvant être attribué à $t-BuONa$. La présence de PbO et de NaI est également détectée. Les particules d'oxyde de plomb n'étant pas observées lors de l'analyse aux rayons X (voir Figure III - 8), l'oxydation pourrait de Pb^0 a sans doute eu lieu pendant la préparation des échantillons.

Sur les particules préparées à partir de $PbBr_2$ puis lavées à l'éthanol, Figures III - 12a et III - 12b, nous observons majoritairement un film organique et quelques particules de plomb possédant des diamètres compris entre 10 et 25 nm.

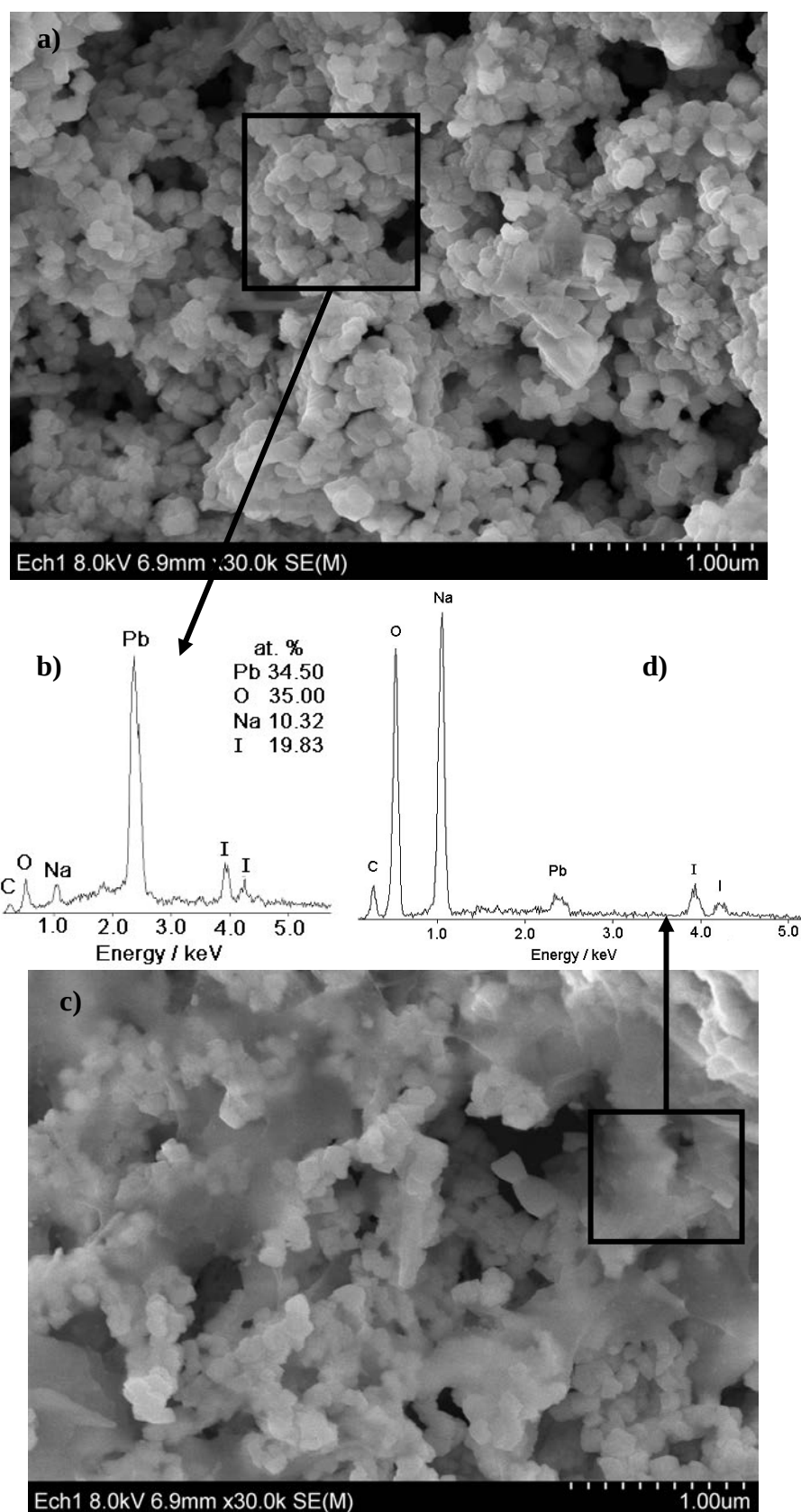


Figure III - 11. Particules de plomb synthétisées par réduction de PbI_2 avec l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa » après lavage à l'éthanol. Images d'électrons secondaires obtenues par FEG-MEB : a) particules de Pb^0 avec des tailles comprises entre 130 et 147 nm et b) spectre EDX; c) particules de Pb^0 recouvertes d'un film organique et d) spectre EDX.

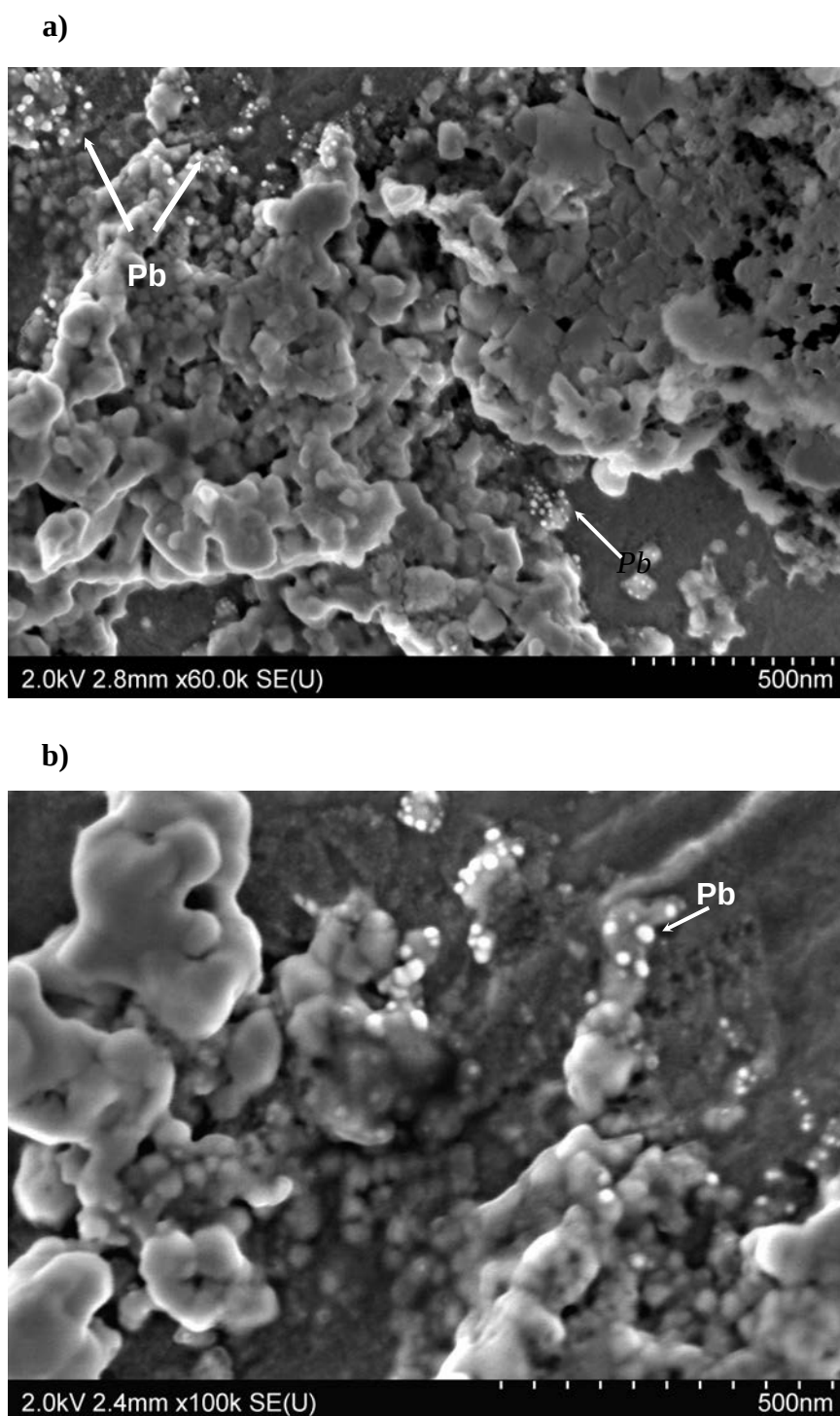


Figure III - 12. Particules de plomb synthétisées par réduction de PbBr_2 avec l'hydruire activé « $\text{NaH}/t\text{-BuONa}$ » et après lavage à l'éthanol. Images d'électrons secondaires obtenues par FEG-MEB : a) et b) particules de Pb^0 avec des diamètres compris entre 10 et 25 nm.

III – 1.2.3. Caractérisation par microscopie électronique en transmission

Nous avons étudié l'influence de différentes procédures de lavage sur la morphologie et la taille des nanoparticules obtenues par réduction de PbBr_2 avec l'hydruire activé « $\text{NaH} / t\text{-BuONa}$ » par microscopie électronique en transmission.

Les lavages ont été réalisés :

- i) à l'éthanol (Figure III - 13)
- ii) à l'éthanol et à l'acétonitrile (Figure III - 14)
- iii) à l'éthanol et à l'eau (Figure III - 15)

Nous avons constaté que tous les lavages conduisaient à agrégation des particules de plomb en raison de la détérioration de la matrice organique.

Le lavage à l'éthanol conduit, dans un premier temps, à l'apparition d'agrégats constitués de fines particules de plomb possédant un diamètre moyen de $5,3 \pm 1,2$ nm (Figure III - 13). Le lavage à l'éthanol et à l'acétonitrile conduit à une plus forte agrégation et à l'apparition de particules avec un diamètre voisin de 46 ± 11 nm organisées sous forme d'agrégats (Figure III - 14). Des nanostructures possédant des diamètres compris entre 200 et 300 nm ont pu être observées après lavage à l'éthanol et à l'eau (Figure III – 15).

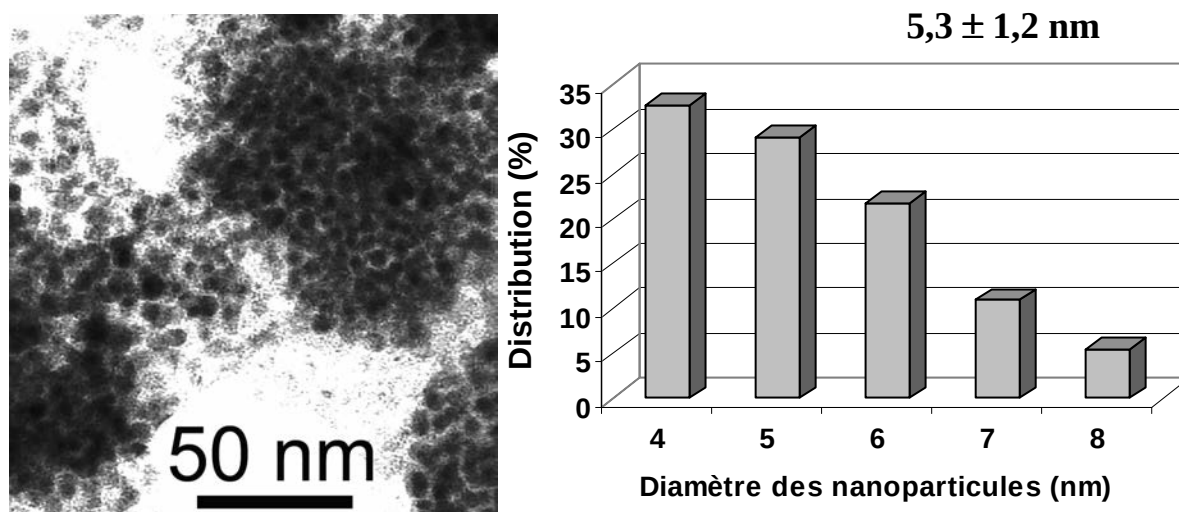


Figure III - 13. Micrographies en champ clair des particules de plomb synthétisées par réduction de PbBr_2 avec l'hydruire activé « $\text{NaH}/t\text{-BuONa}$ » et après lavage à l'éthanol.

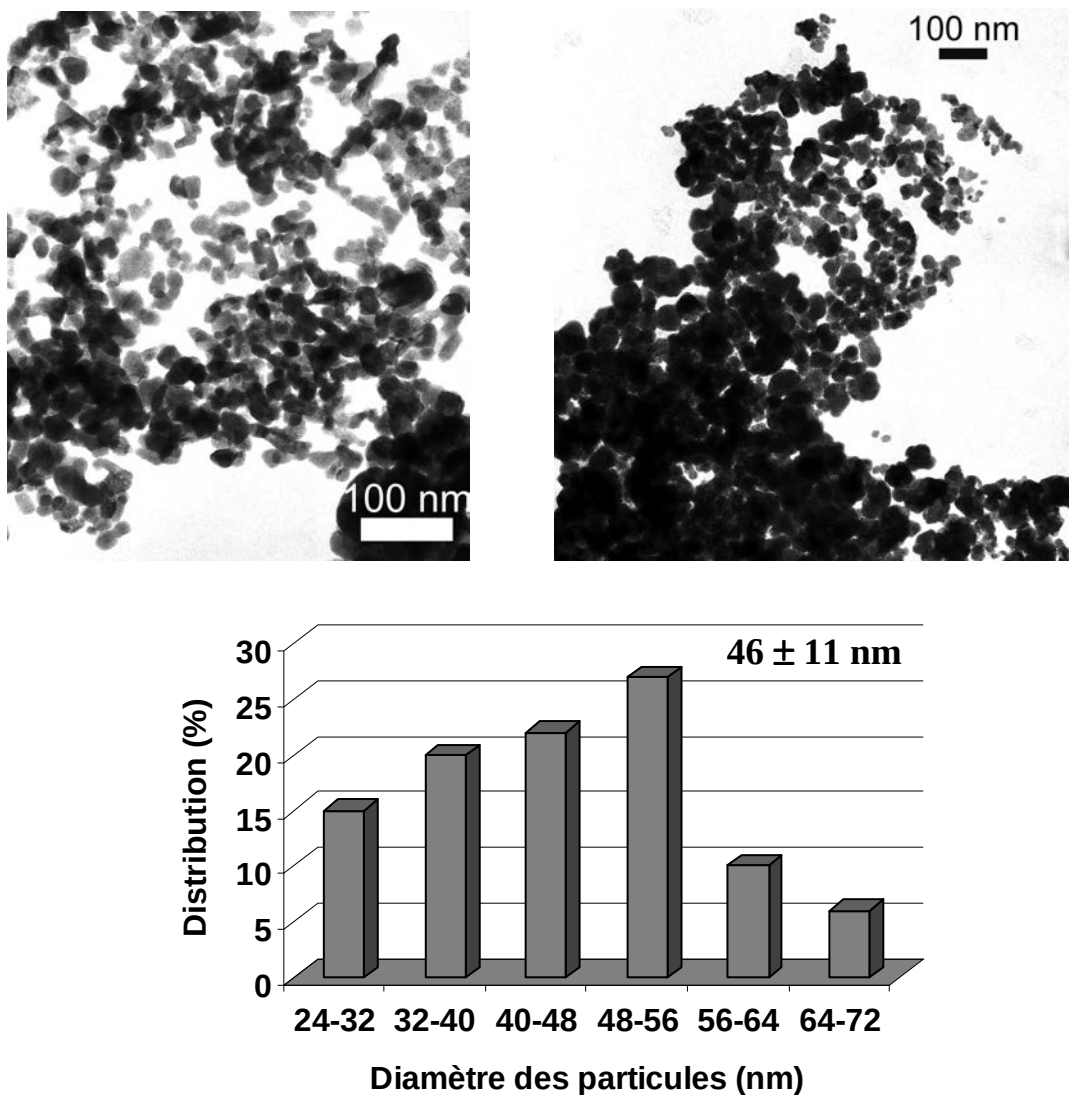


Figure III - 14. Micrographies de champ clair des particules de plomb obtenues après réduction de PbBr_2 par l'hydruire activé $\text{NaH}/t\text{-BuONa}$ et après lavage à l'éthanol et à l'acétonitrile.

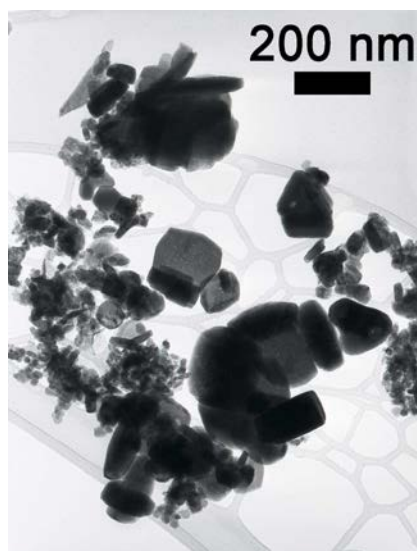


Figure III - 15. Micrographies en champ clair des particules de plomb obtenues après réduction de PbBr_2 par l'hydruire activé « $\text{NaH}/t\text{-BuONa}$ » et après lavage à l'éthanol et à l'eau.

III – 1.2.4. Mesures de supraconductivité

Après avoir caractériser et par microscopie électronique (MET et FEG-MEB) les particules de plomb issues de la réduction de PbI_2 et PbBr_2 avec l'hydruire activé « $\text{NaH} / t\text{-BuONa}$ » nous avons effectué des mesures de supraconductivité pour confirmer la nature métallique des nanoparticules lavées. La transition vers un état supraconducteur est observée en-dessous de la température critique (T_c) qui dans le cas du plomb est égale à 7,2 K. Nous avons également effectué des mesures sur un échantillon de plomb massif servant de modèle de référence. Les mesures ont été normalisées par rapport au plomb massif.

Les mesures d'aimantation ont été réalisées dans un magnétomètre SQUID (*superconducting quantum interference device*) de la marque MPMS. L'échantillon a été refroidi avec un champ magnétique nul (*zero – field - cooled $M - T$ curves*), jusqu'à 3 K puis les courbes d'aimantation ont été tracées tout en appliquant un champ magnétique (B^0) égal à 20 Oe pendant la phase de réchauffement de l'échantillon. La Figure III – 16 montre que la température critique de supraconductivité (T_c) est égale à $7,1 \pm 0,1$ K et qu'elle ne change pas avec la taille des particules [7, 8], ce qui paraît indiquer que la taille moyenne des particules est supérieure à la longueur de cohérence du plomb ($\xi = 87$ nm). Cependant, le profil des courbes d'aimantation de nos nanoparticules est différent de celui du plomb massif pour lequel la transition magnétique est discontinue. Ceci paraît indiquer que le champ magnétique pénètre plus facilement dans les nanoparticules que dans le plomb massif, dès que la longueur de pénétration de London du plomb ($\lambda_L = 39$ nm) est du même ordre de grandeur que la taille des nanoparticules [9,10].

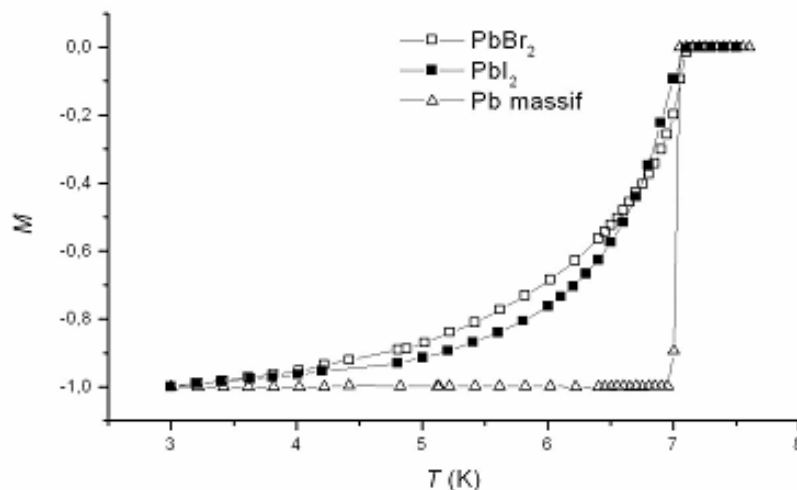


Figure III – 16. Courbes aimantation (M) vs température (T) du plomb massif et des nanoparticules préparées par réduction de PbBr_2 et PbI_2 avec l'hydruire activé « $\text{NaH} / t\text{-BuONa}$ ».

III – 1.3. Influence du temps de chauffage

Nous avons étudié l'effet du temps de chauffage (1, 3 et 5 h) sur la taille des nanoparticules de plomb préparées par réduction de PbBr_2 en présence de l'hydruire activé « $\text{NaH} / t\text{-BuONa}$ ». Nous avons constaté qu'après 3 h de chauffage la morphologie et la taille des particules ne sont presque pas modifiées, comme le montrent la micrographie en champ clair et l'histogramme de dispersion de taille ($8,0 \pm 1,2 \text{ nm}$) (Figure III – 17a). Toutefois, lors d'un chauffage plus prolongé, d'environ 5 h, il n'y a pas un changement de taille, mais les nanoparticules souffrent un peu d'aggrégation comme le montre les micrographies en champ clair et en champ sombre de la Figure III – 17b

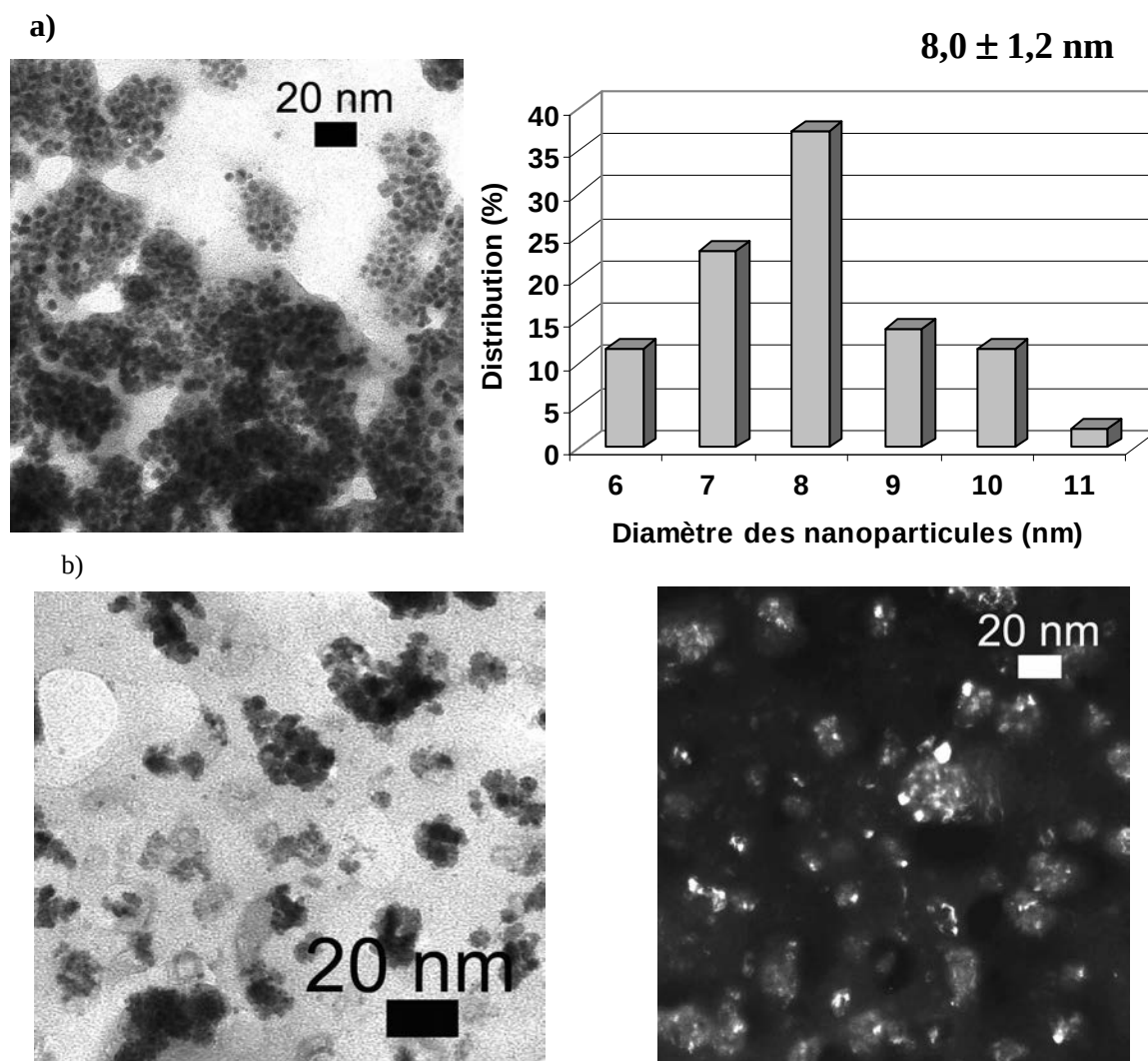
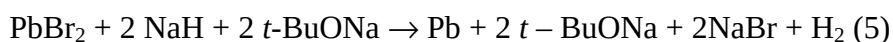


Figure III - 17. Influence du temps de chauffage sur la taille des particules de plomb obtenues après réduction de PbBr_2 par l'hydruire activé « $\text{NaH} / t\text{-BuONa}$ » : a) 3 h de chauffage et lavé à l'éthanol et b) 5 h de chauffage non lavé.

III – 1.4. Influence de la température

Nous avons également réalisé la réduction de PbBr_2 par la méthode $\text{NaH} / t\text{-BuONa}$ à basse température (0°C), en remplaçant le bain d'huile par un bain de glace. La réaction a été conduite pendant 7 h sous agitation, puis le produit de la réaction a été gardé au congélateur sans évaporation du solvant THF (équation 5).



Une goutte de produit brut placée sur une grille de cuivre recouverte d'un film de carbone amorphe est observée au microscope électronique en transmission. La Figure III - 18 montre l'aspect général d'un échantillon préparé par cette méthode. Nous remarquons que

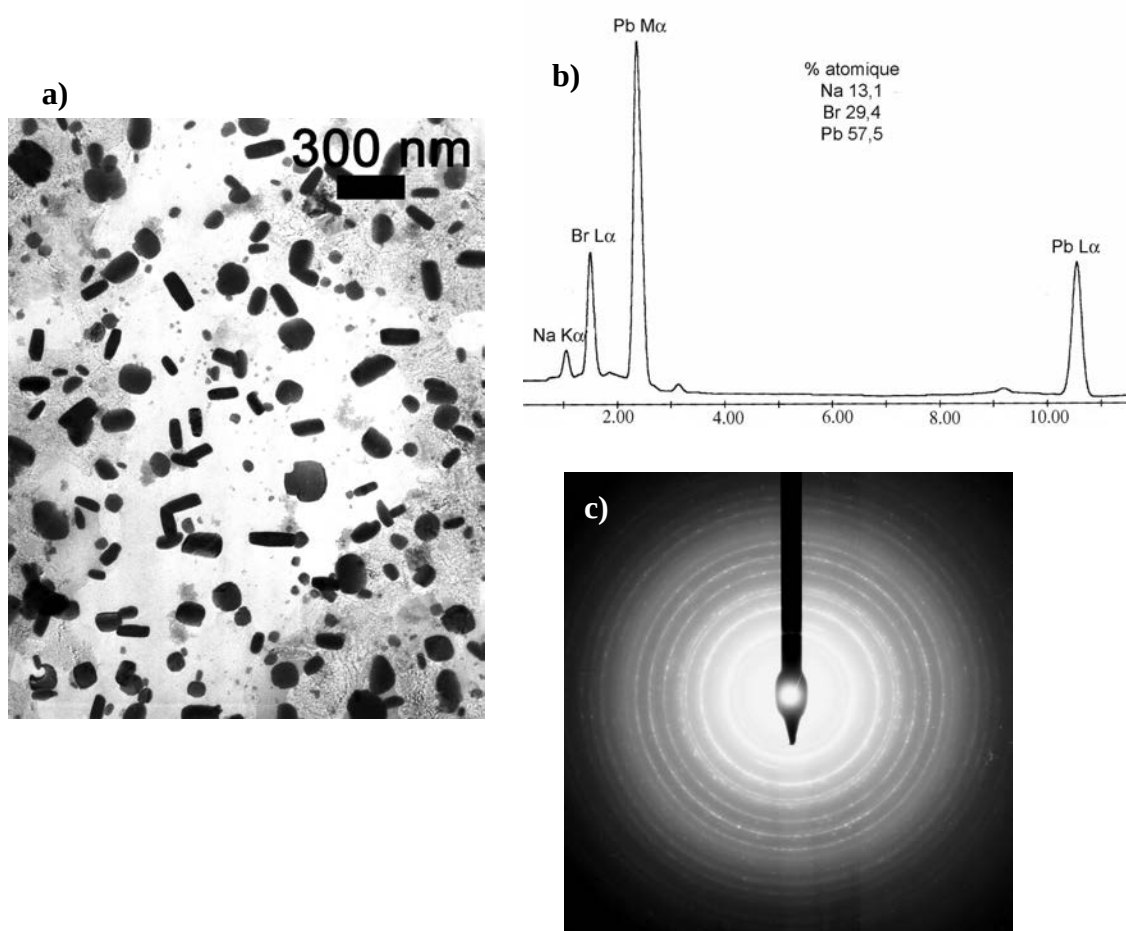
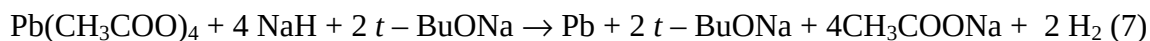
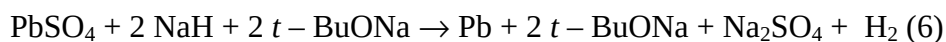


Figure III - 18. a) Micrographie en champ clair ; b) spectre EDXS ; et c) cliché de diffraction d'électrons des particules préparées à partir de PbBr_2 à 0°C .

l'échantillon semble constitué principalement de bâtonnets et de particules sphériques. Les bâtonnets font entre 150 à 200 nm de longueur et possèdent une largeur comprise entre 50 et 75 nm, tandis que les particules ont un diamètre compris entre 150 et 200 nm. Comme le diamètre des particules sphériques coïncide avec la longueur des bâtonnets, il semble que les bâtonnets soient des particules arrondies placées parallèlement au faisceau d'électrons. L'analyse EDX montre la présence de plomb, de sodium et de brome ; malgré nos efforts, l'analyse du cliché de diffraction d'électrons s'est avérée difficile et nous n'avons pas pu identifier la présence de plomb métallique.

III – 1.5. Autres précurseurs de plomb

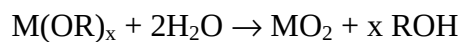
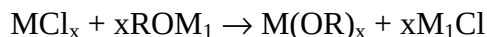
Nous avons essayé de réduire d'autres précurseurs de plomb, comme PbSO_4 et $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ avec l'hydruire activé « $\text{NaH} / t\text{-BuONa}$ » selon les réactions traduites par les équations 6 et 7:



III – 1.5.1. Caractérisation par DRX

Le diffractogramme des produits de réaction de PbSO_4 avec l'hydruire activé « $\text{NaH} / t\text{-BuONa}$ » est présenté sur la Figure III – 19. La présence de pics plus intenses est caractéristique de composés cristallins, dont la nature n'a pas pu être précisée. Les réflexions de Pb^0 et Na_2SO_4 n'ont pas pu être observées, rendant improbable la réaction 6. Le diffractogramme des produits de réduction de $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ est trop complexe pour être interprété.

Comme déjà signalé précédemment, les halogénures métalliques peuvent réagir avec l'alcoolate alcalin pour donner des alcoolates métalliques susceptibles de s'hydrolyser selon les équations suivantes :



Compte-tenu des difficultés d'interprétation du diffractogramme des rayons X concernant les produits de réduction de $PbSO_4$ et par analogie avec les réactions de formation et hydrolyse d'alcoolates métalliques, nous avons étudié ces produits après lavage à l'eau et après séchage. Leur analyse DRX a révélé la formation de α - PbO (Figure III – 20a). Par ailleurs, l'exposition à l'air pendant 3 jours de ces mêmes produits conduit à la formation de α - PbO (Figure III – 20b).

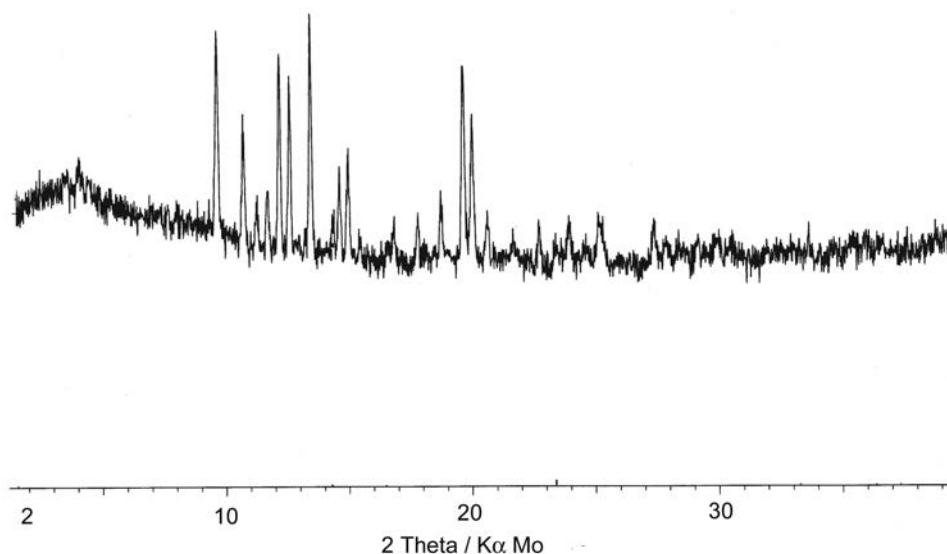


Figure III - 19. Diffractogramme de rayons X des produits de réduction de $PbSO_4$ avec 20 mmol NaH + 20 mmol *t*-BuONa.

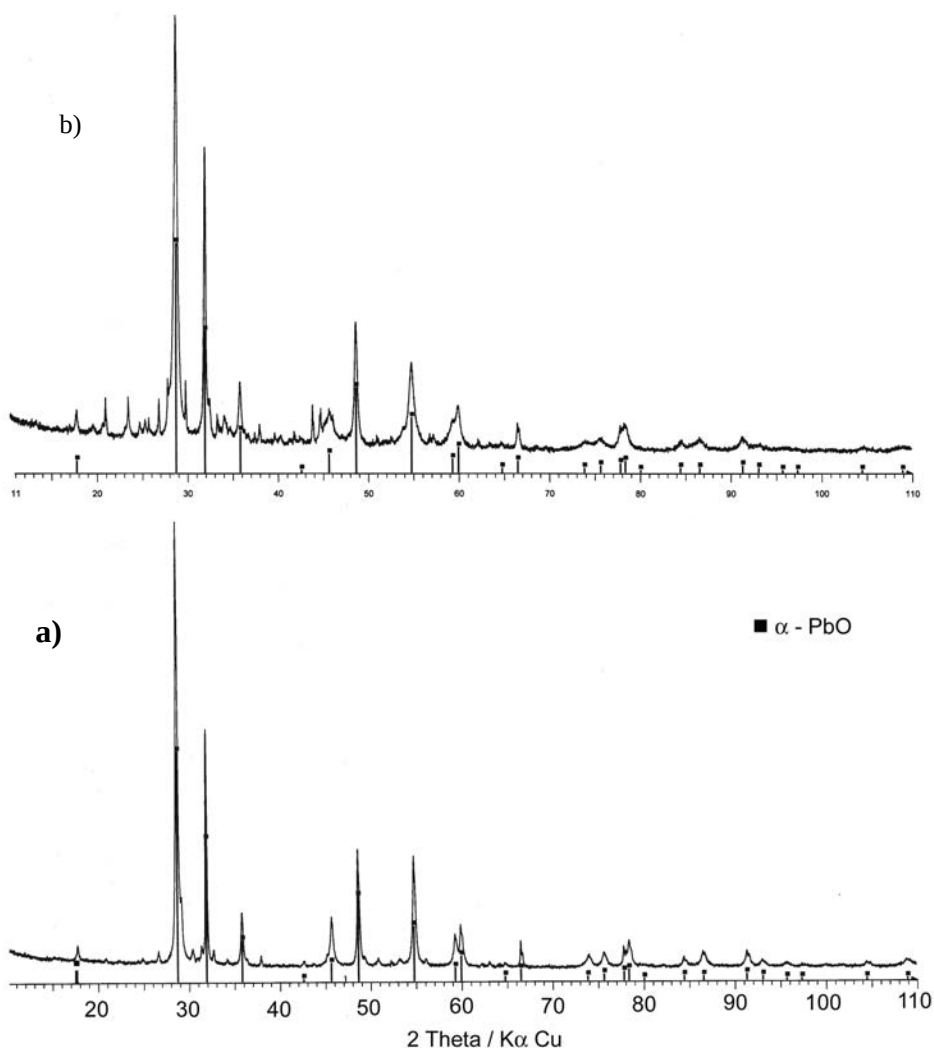


Figure III - 20. Diffractogrammes de rayons X des produits de réduction de PbSO_4 avec 20 mmol NaH / 20 mmol NaH/*t*-BuONa : a) après lavage à l'eau et séchage à l'étuve ; b) après exposition à l'air.

III – 1.6. Conclusion

Les diagrammes de rayons X et les résultats de microscopie électronique (MET et MEB-FEG) montrent qu'il est possible d'obtenir des nanostructures de plomb par réduction directe de PbBr_2 et de PbI_2 en faisant usage de l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa » dans le THF à reflux. Les nanoparticules de plomb obtenues par réduction de PbBr_2 possèdent des tailles plus faibles ($6,0 \pm 1,3$ nm) que celles obtenues à partir de PbI_2 , ce qui paraît être lié à une nucléation rapide et à une croissance lente des particules néo-formées. Nous pouvons constater qu'un temps de chauffage prolongé (1, 3 et 5 h) ne modifie presque pas leur taille

(section III – 1.3). Toutefois, le lavage conduit souvent à la modification et à l'élimination de la matrice organique *t*-BuONa ce qui entraîne l'inévitable agrégation des nanoparticules de plomb (section III – 1.2). Cet effet est plus accentué lorsque le lavage est effectué à l'eau, comme dans le cas des particules de plomb obtenues par réduction de PbBr_2 puis lavées à l'éthanol et à l'eau (Figure III - 15). Celles-ci présentent un diamètre deux ordres de grandeur supérieure (200 à 300 nm) par rapport à leur taille initiale, qui est d'environ $6 \pm 1,3$ nm. Lors de la synthèse, nous avons constaté que le diamètre des nanostructures de plomb obtenues par réduction de PbI_2 est largement supérieur à celui des particules obtenues à partir de PbBr_2 . Toutefois, le fait que NaI soit facilement éliminé par lavage à l'éthanol évite le lavage presque obligatoire à l'eau, empêchant la « détérioration » accentuée de la matrice organique *t*-BuONa et conduisant à une faible agrégation des particules. Les mesures de supraconductivité montrent de façon indirecte que les nanostructures de plomb possèdent des tailles du même ordre de grandeur que la longueur de pénétration de London, car les courbes d'aimantation présentent des transitions moins abruptes que dans le cas du plomb massif. Par ailleurs, la température critique de supraconductivité n'est pas affectée, ce qui est en accord avec la littérature [7, 8, 10].

La réduction de PbBr_2 effectuée à la température de reflux du THF conduit à la formation de nanoparticules de taille faible ($6,0 \pm 1,3$ nm), tandis que celle effectuée à basse température (bain de glace) donne lieu à l'apparition de particules arrondies de diamètres compris entre 150 et 200 nm et d'épaisseur comprise entre 50 et 75 nm. A une baisse de la température est associée une diminution de la solubilité du précurseur métallique dans le THF, conduisant à une plus faible saturation de la solution et à la formation d'un plus faible nombre de germes initiaux. Ces germes grandissent au fur et à mesure que plus de précurseur métallique se solubilise conduisant à la formation de nanoparticules possédant des diamètres plus importants.

Les essais effectués avec d'autres précurseurs de plomb (PbCl_2 , $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_4$ et PbSO_4) ont conduit à des réactions, vraisemblablement complexes, liées à la formation de structures complexes entre ces précurseurs et le système « NaH / *t*-BuONa ». Ainsi, la littérature montre que certains précurseurs de plomb ($\text{Pb}(\text{OAc})_2$, $\text{Pb}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_2$ et PbCl_2) peuvent réagir avec des alcoolates de sodium pour donner lieu à la formation d'alcoolates de plomb. $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ réagit avec *t*-BuONa, mais cette réaction non sélective donne lieu à la formation d'acétatoalcoolates $[\text{Pb}_4\text{O}(\text{OR})_3(\text{OAc})_3]$. Par ailleurs, les alcoolates de plomb $[\text{Pb}(t\text{-OBu})_2]_n$ peuvent se condenser donnant lieu à des oxoalcoolates $\text{Pb}_4\text{O}(t\text{-OBu})_6$ et $\text{Pb}_6\text{O}_4(t\text{-OBu})_4$. Etant donné la complexité des diagrammes de rayons X des produits de réduction,

nous n'avons pas pu faire l'attribution des raies de réflexion. Enfin, nous avons caractérisé les produits de l'hydrolyse, ce qui conduit à la formation de PbO et Pb₂O₂Cl.

III – 2. Etude de composites graphite / plomb obtenus par réduction de PbBr₂ et PbI₂ par hydrure activé « NaH / *t*-BuONa »

L'utilisation de composites graphite / oxydes de plomb comme matériaux d'électrode a été initialement étudiés par Sanchez [11 - 13]. Nous avons alors extrapolé nos études précédentes sur la réduction de PbBr₂ et PbI₂ par l'hydrure activé « NaH / *t*-BuONa » en additionnant du graphite UF₄ au milieu réactionnel afin d'obtenir des composites graphite/plomb. Ces matériaux ont été caractérisés par DRX, FEG-MEB et nous avons étudié leur comportement électrochimique par voltampérométrie et méthode galvanostatique.

III - 2.1. Caractérisation par DRX

Le diffractogramme du composite graphite / plomb préparé par réduction de PbI₂ par l'hydrure activé « NaH / *t*-BuONa » puis lavé à l'éthanol est présenté sur la Figure III - 22. Il montre la présence des réflexions (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331), (420), (422) correspondant à la structure cfc du plomb (Groupe d'espace : Fm3m ; *PCPDF* n° 04 – 0686) ; et des réflexions (002), (102), (110) et (112) correspondant à la structure hexagonale du graphite (Groupe d'espace : P6₃/mmc ; *PCPDF* n° 41 – 1487).

La Figure III – 23 montre le diffractogramme du composite graphite / plomb obtenu par réduction de PbBr₂ en présence de graphite UF₄ avec l'hydrure activé « NaH / *t*-BuONa » après lavage à l'éthanol et à l'eau. Les réflexions du plomb métallique de structure cfc sont présentes. Toutefois, le lavage conduit à la formation de composés dont les réflexions les plus intenses paraissent correspondre à la structure monoclinique de Pb₂O₃.

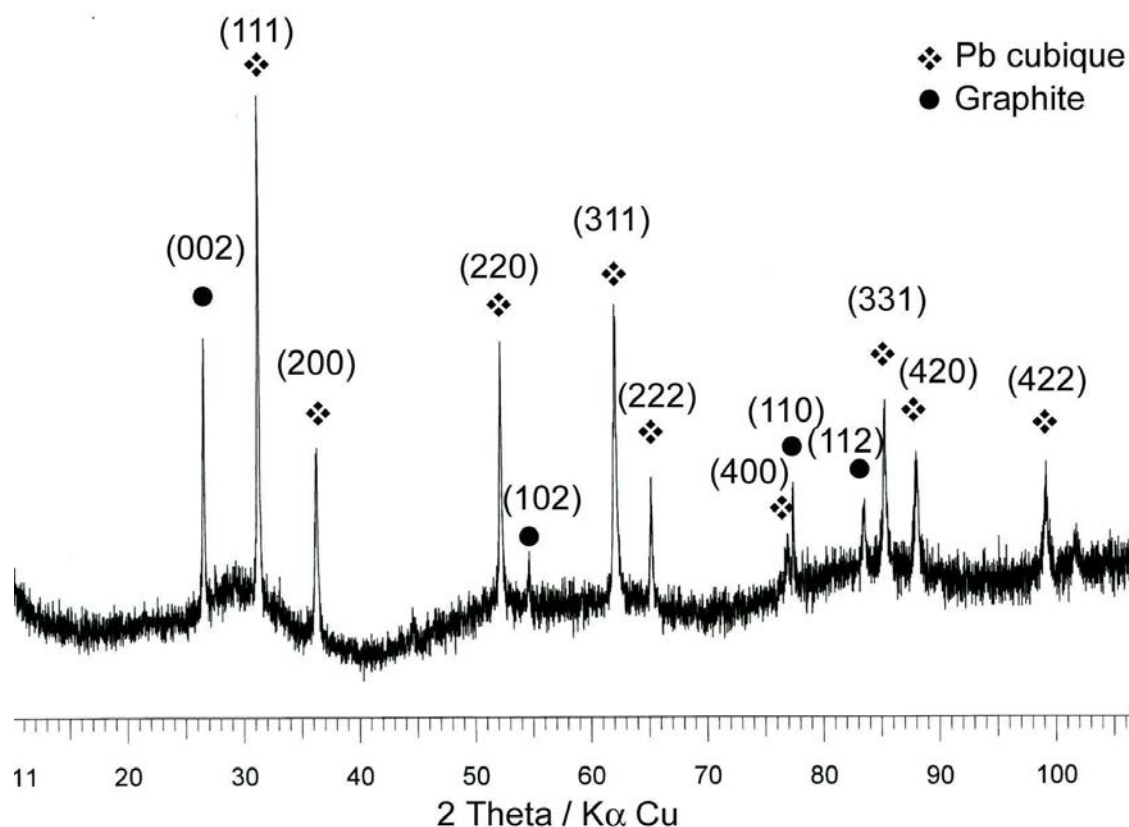


Figure III - 22. Diffractogramme de rayons X du composite graphite / plomb (Pb/12C) préparé par réduction de PbI_2 par l'hydruire activé « NaH / t-BuONa » et après lavage à l'éthanol.

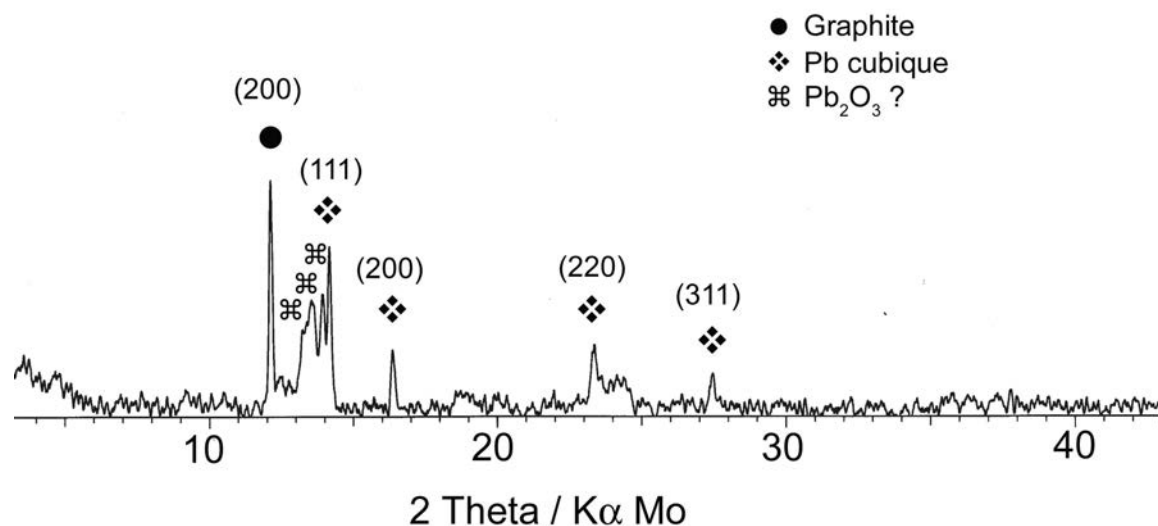


Figure III - 23. Diffractogramme des rayons X du composite graphite / plomb (Pb/12C) préparé par réduction de PbBr_2 par l'hydruire activé « NaH / t-BuONa » et après lavage à l'éthanol et à l'eau.

III – 2.2. Caractérisation par microscopie électronique à balayage (FEG-MEB)

Le composite graphite / plomb préparé à partir du précurseur PbI_2 en présence de graphite UF4 a été observé au FEG-MEB après lavage à l'éthanol (Figure III - 24). Les images montrent plusieurs nanostructures de plomb, comme des particules sphériques individualisées ayant soit des diamètres compris entre 200 et 250 nm (Figure III – 24a et Figure III - 24b), soit des diamètres proches de 1 μm (Figure III - 24c) et des amas de particules (Figure III - 24d) formant des films de plomb à la surface des feuillets de graphite. Les particules de plomb paraissent posées à la surface du graphite sans liaison apparente entre elles et le graphite.

Les images FEG-SEM de la Figure III - 25 montrent le composite graphite / plomb obtenu par réduction de PbBr_2 en présence de graphite puis lavé à l'éthanol et à l'acétonitrile. Les particules se présentent sous forme circulaire et ovoïde. Les premières ont un diamètre moyen d'environ 200 nm. Elles sont disposées de façon aléatoire sur les feuillets de graphite. Cet échantillon semble plus homogène que celui préparé à partir de PbI_2 .

Pour évaluer l'effet du lavage sur la forme et la taille des particules, nous avons également lavé le composite Pb/12C, obtenu à partir de la réduction de PbBr_2 en présence de graphite UF4, à l'éthanol et à l'eau (Figure III - 26). L'image FEG-SEM montre, dans ce cas, qu'il y a moins de particules à la surface du graphite et qu'elles se sont agglomérées en nanostructures ayant des tailles supérieures à 500 nm.

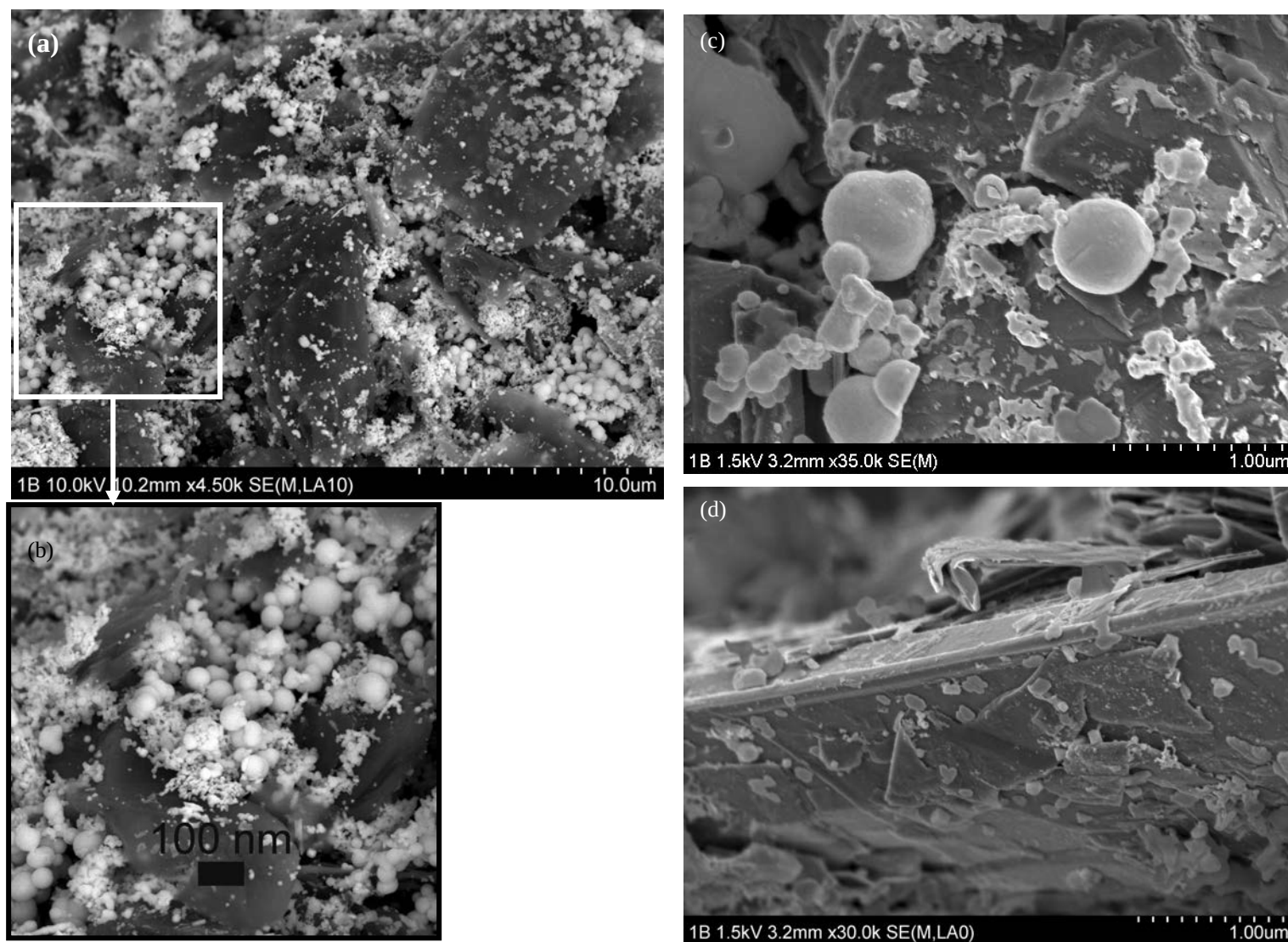


Figure III - 24. Images de FEG-SEM du composite Pb /12C préparé par réduction du PbI_2 , après lavage à l'éthanol.

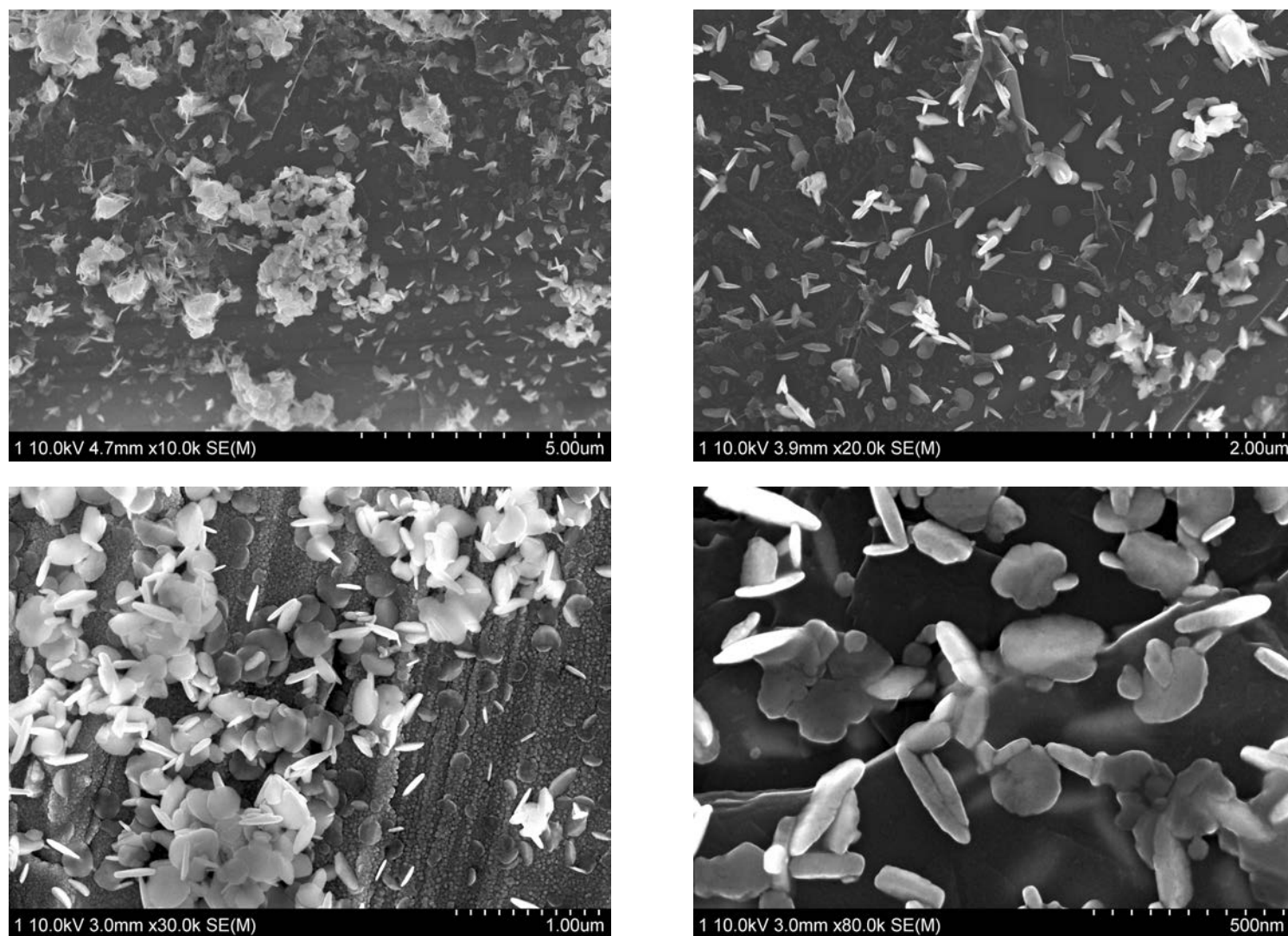


Figure III - 25. Images de FEG-SEM du composite Pb/12C préparé par réduction du PbBr_2 , après lavage à l'éthanol et à l'acétonitrile.

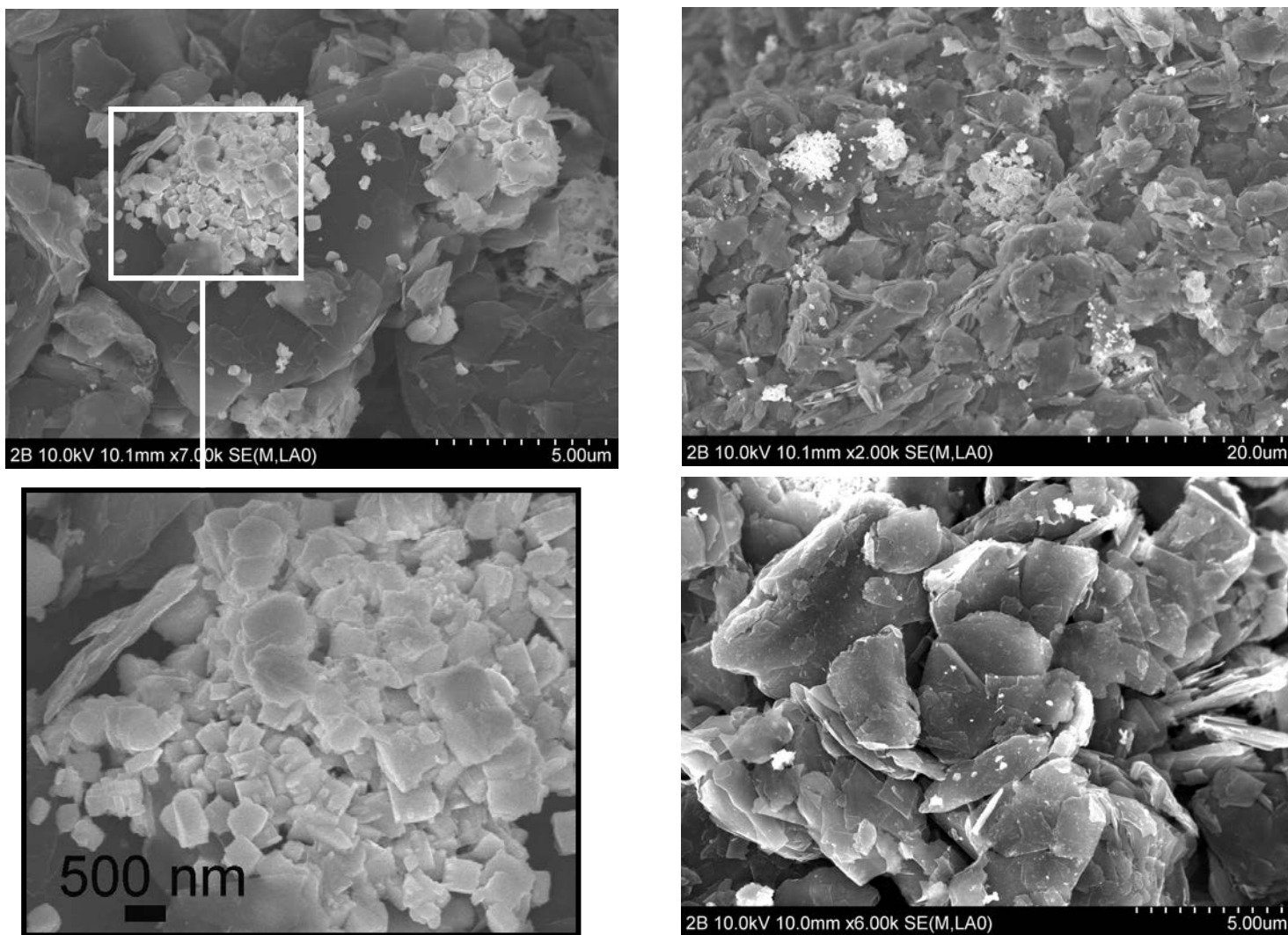


Figure III - 26. Images de FEG-SEM du composite Pb/12C préparé par réduction du PbBr_2 , après lavage à l'éthanol et à l'eau.

III – 2.3. Caractérisation électrochimique

La part de graphite et de métal dans les composites de composition théorique Pb/12C, obtenus par réduction de PbI₂ et de PbBr₂ en présence de graphite UF4 par l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa », a été estimée à partir de la quantité de carbone et de métal déterminée par analyse élémentaire (Tableau III – 2). Théoriquement, le composite Pb/12C possède une capacité massique de 407 mAhg⁻¹, si nous considérons la formation de Li₄Pb et de LiC₆, dont 254 mAhg⁻¹ sont dus au graphite et 153 mAhg⁻¹ sont en relation avec le plomb. Toutefois, lors du lavage il y a une perte de métal qui conduit à une diminution du rapport métal / carbone, même si la part de graphite est sur-estimée, car l'élément carbone appartient à fois au graphite et à la matrice organique (*t*-BuONa). D'ailleurs, un lavage plus poussé à l'éthanol et à l'eau du composite Pb / 22C (obtenu par réduction de PbBr₂ en présence de graphite UF4 par l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa ») conduit à une augmentation de la quantité de matière active dans l'échantillon. La part de matière inactive paraît être due aux halogénures de sodium (NaX, X = I, Br) et à l'oxygène appartenant à la matrice organique (*t*-BuONa).

Tableau III - 2. Résultats des analyses élémentaires correspondant aux matériaux de composition théorique Pb/12C obtenus par réduction de 10 mmols de PbX₂ et 120 mmols de graphite UF4 avec l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa ». ^a Dans la masse active est inclus l'élément carbone provenant à la fois du graphite et de la matrice organique.

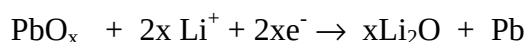
NaH / <i>t</i> -BuONa			
Composition Théorique Pb / C		Produit lavé Pb / C (% masse active ^a)	
Rapport atomique	Rapport massique	Rapport atomique	% massique (A. E.)
Pb / 12C (PbI ₂ / éthanol)	45 / 55	Pb / 19C	35,4 / 39,6 (75 %)
Pb / 12C (PbBr ₂ /CH ₃ CN)	45 / 55	Pb / 18C	40,0 / 41,7 (81 %)
Pb / 12C (PbBr ₂ /H ₂ O)	45 / 55	Pb / 22C	39,7 / 51,1 (90 %)

L'insertion des ions lithium dans les composites de composition théorique Pb/12C ont été étudiés par voltampérométrie, tandis que les courbes de charge et décharge ont permis d'estimer la capacité massique expérimentale des composites lavés. Les analyses élémentaires effectuées ont permis d'établir une valeur de capacité massique réelle des échantillons après lavage, comme le montre le Tableau III – 3.

Table III – 3. Capacité massique réelle (déterminée par analyse élémentaire) des composites Pb/12C obtenus par réduction de PbX₂ en présence de graphite UF4 par l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa ».

Composition théorique	Composition réelle	Capacité massique réelle (mAhg ⁻¹)		
		Total	Graphite	Pb
Pb/12C (PbI ₂ / éthanol)	Pb / 19 C	441	196	244
Pb/12C (PbBr ₂ / CH ₃ CN)	Pb / 18 C	443	190	253
Pb/12C (PbBr ₂ / H ₂ O)	Pb / 22C	436	209	226

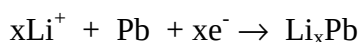
L'étude électrochimique des composites plomb / graphite montre que lors du balayage du potentiel en réduction, plusieurs pics paraissent liés à la réduction des oxydes de plomb (Pb₃O₄, PbO₂ et α-PbO et β-PbO). Selon Barriga et al. [14], le pic à 1,8 V serait dû au changement de l'état de valence du Pb (IV) en Pb (II) de Pb₃O₄ et les pics de réduction compris entre 1,68 V et 1,36 V seraient attribués à la conversion Pb (II) → Pb (0). Lorsque les oxydes métalliques sont réduits, il se forme du plomb métallique et Li₂O, selon la réaction suivante



Après réduction des oxydes métalliques, il y a formation de la couche de passivation SEI (*Solid Electrolyte Interface*) vers 0,7 V suite à la réduction du carbonate d'éthylène (EC).

L'insertion du lithium dans le plomb se fait dans le domaine de potentiels compris entre 0,50 et 0,35 V conduisant à la formation des alliages Li - Pb (LiPb et Li₁₀Pb₃), comme le

montre l'équation suivante et selon le diagramme de phase Li - Pb (voir Figure I – 6). L'alliage la plus riche, Li₄Pb, doit se former à une valeur inférieure à 0,35 V.



Toutefois, Pearson [15] a suggéré la formation de 6 espèces intermétalliques (LiPb, Li₅Pb₂, Li₃Pb, Li₁₀Pb₃, Li₇Pb₂ et Li_{4,4}Pb), alors que Huggins [16] a identifié 4 plateaux de potentiel (0,60 ; 0,44 ; 0,37 et 0,29 V) avec une composition variable Li_xPb avec 0 < x < 4,5 ; par ailleurs, Sánchez [11] a observé, lors du premier cycle, 3 processus d'électrode : un pic faible à 0,7 et deux autres à 0,45-0,35 V et à 0,2 V. La diversité de résultats est attribuée aux contributions cinétiques inhérentes à la technique de voltampérométrie cyclique car un changement des conditions de cyclage, notamment la variation de la vitesse de balayage, peut conduire au déplacement du potentiel de pic vers des valeurs plus ou moins négatives et au recouvrement des processus d'électrode. Par ailleurs, en comparant les potentiels de réduction des composés de plomb étudiés par Sánchez [11], nous avons constaté que les valeurs de potentiel de pic sont plus négatives si le plomb est plus oxydé, dans cet ordre : Pb(IV) > Pb(II) > Pb(0), comme le montre le tableau III - 4.

Tableau III - 4. Dépendance de la valeur du potentiel d'insertion et de désinsertion pic avec l'état d'oxydation du plomb dans le matériau d'électrode [11].

Matériau d'électrode (États d'oxydation du plomb)	Potentiel d'insertion de Li⁺ dans le Pb⁰ (E / V)	Potentiel de désinsertion de Li⁺ du Pb⁰ (E / V)
Pb (IV)	0,48; 0,23	0,67; 0,54
Pb (II)	0,50; 0,30; 0,10	0,66; 0,56; 0,25; 0,16; 0,10
Pb (0)	0,55; 0,35; 0,12	0,64; 0,52; 0,43; 0,36; 0,25; 0,16; 0,10

L'analyse du Tableau III - 4 montre que l'insertion de Li⁺ dans les matériaux à base de plomb (IV) se fait à des valeurs du potentiel plus basses que dans le cas des matériaux d'électrode obtenus à partir de Pb(II) ou Pb(0). Par ailleurs, les potentiels d'insertion de Li⁺ dans le plomb à l'état de valence Pb(II) ou Pb(0) ne paraissent pas être modifiés par l'état d'oxydation du plomb dans le matériau d'électrode, mais que, par contre le nombre de pics de

désinsertion de Li^+ augmente quand le matériau d'électrode de départ est du plomb à l'état d'oxydation (0). Les résultats obtenus par les différents auteurs, suggèrent que l'environnement chimique du plomb modifie les propriétés d'insertion et désinsertion du lithium.

Après s'être inséré dans le plomb, le lithium s'intercale dans le graphite aux potentiels 200 mV, 101 mV et 77 mV caractéristiques des transitions de phases d'intercalation du graphite UF_4 [17].

III – 2.3.1. Composite de composition théorique Pb/12C obtenu par réduction de PbI_2 en présence de graphite UF_4 par l'hydrure activé « NaH / *t*-BuONa »

Les résultats d'analyse élémentaire du produit lavé indiquent que la composition réelle est Pb/19C, montrant qu'il y a une perte de métal lors du lavage à l'éthanol, comme indiqué dans le Tableau III – 2. Toutefois, la quantité de matière inactive est très importante constituant environ 25 % de la matière totale de l'échantillon.

La Figure III - 27 montre les voltampérogrammes relatifs au composite Pb/19C. Lors du premier cycle de réduction, nous observons une première vague constituée de 4 processus d'électrode correspondant aux potentiels de pic 1,84 V, 1,68 V, 1,50 V et 1,36 V qui paraissent être en relation avec la réduction des oxydes de plomb (Pb_3O_4 , PbO_2 et α -PbO et β -PbO), éventuellement, formés pendant la préparation du matériau d'électrode. Ce type de réaction est normalement irréversible, cependant nous observons qu'elle se poursuit encore pendant au moins les 5 premiers cycles, avec toutefois un affaiblissement de l'intensité du courant correspondant. Puis, nous observons une légère augmentation du courant faradique, vers 0,76 V, qui est attribuée à la formation de la couche de passivation SEI.

Les deux pics de réduction présents vers 0,5 V et 0,21 V paraissent être associés à l'insertion du lithium dans le plomb métallique avec formation des alliages riches en lithium, LiPb et $\text{Li}_{10}\text{Pb}_3$, ce qui paraît être en accord avec la présence de Pb (IV), éventuellement formé pendant l'élaboration du matériau d'électrode. Ces résultats confirment les études effectuées sur l'insertion de lithium dans les matériaux obtenus à partir de Pb(IV) [11].

Lors de l'inversion du balayage du potentiel dans le sens de l'oxydation, les deux pics observés à 0,15 et 0,23 V correspondent à la désintercalation du lithium du graphite UF4 [17], tandis que les deux pics suivants, très intenses, vers 0,57 V et 0,68 V sont attribués à la désinsertion du lithium du plomb métallique. Ces derniers présentent des pics de potentiel proches des matériaux d'électrodes préparés à partir de Pb (IV) [11]. Ensuite, deux pics de plus faible intensité sont également observés vers 1,18 V et 2,05 V, qui pourraient être en relation avec l'oxydation du plomb métallique, car lors de l'inversion du sens du potentiel, nous remarquons la réapparition des pics de réduction de l'oxyde de plomb vers 1,40 V. D'ailleurs, les processus d'électrode associés à la réduction et à l'oxydation des oxydes de plomb sont visibles dans les premiers cycles et paraissent être responsables de la stabilité de l'anode Pb/19C, lors des cycles successifs de charge / décharge. Ainsi, à partir du 15^{ème} cycle, la diminution accentuée de l'intensité du courant associé aux processus d'insertion du lithium dans le composite Pb/19C, est accompagnée de la disparition des pics correspondant à la réduction et à l'oxydation du plomb. Le dernier cycle montre clairement une dégradation importante de l'ensemble des matériaux actifs de l'électrode.

Les courbes de charge et décharge de la Figure III – 28 montrent que lors du premier cycle, la capacité réversible du composite Pb/19C est égale à 420 mAhg^{-1} , dont 139 mAhg^{-1} correspondent à la part de graphite, 160 mAhg^{-1} sont dus au plomb et 121 mAhg^{-1} sont relation avec un courant d'oxydation ayant lieu entre 0,6 V et 2,6 V, ce qui peut être associé à la re-oxydation du plomb métallique. La capacité réversible du premier cycle est proche de la valeur de 441 mAhg^{-1} estimée à partir des résultats d'analyse élémentaire, tandis que celle correspondant à la part de graphite et de métal est plus basse (196 mAhg^{-1} pour le graphite et 244 mAhg^{-1} pour le plomb), comme le montre le Tableau III – 3. Si nous corrigeons la capacité réversible du premier cycle par rapport à la quantité de matière inactive (25 %), en prenant en-compte tous les processus d'électrode ayant lieu dans le domaine de potentiel compris entre 0,02 et 2,60 V, nous constatons qu'elle augmente d'un quart donnant lieu à une capacité réversible de 525 mAhg^{-1} , ce qui est largement au-dessus de la valeur de capacité calculée à partir des données d'analyse élémentaire. Toutefois, en ne considérant que les processus d'électrodes liés au graphite et au plomb, nous observons que la capacité réversible augmente de 299 mAhg^{-1} jusqu'à 373 mAhg^{-1} , ce qui continue d'être inférieure à la valeur de capacité massique estimée par analyse élémentaire (Tableau III - 3).

Dans le premier cycle, la capacité irréversible est égale à 256 mAhg^{-1} et puis elle décroît rapidement pour s'annuler à partir du cinquième cycle (Figure III - 28).

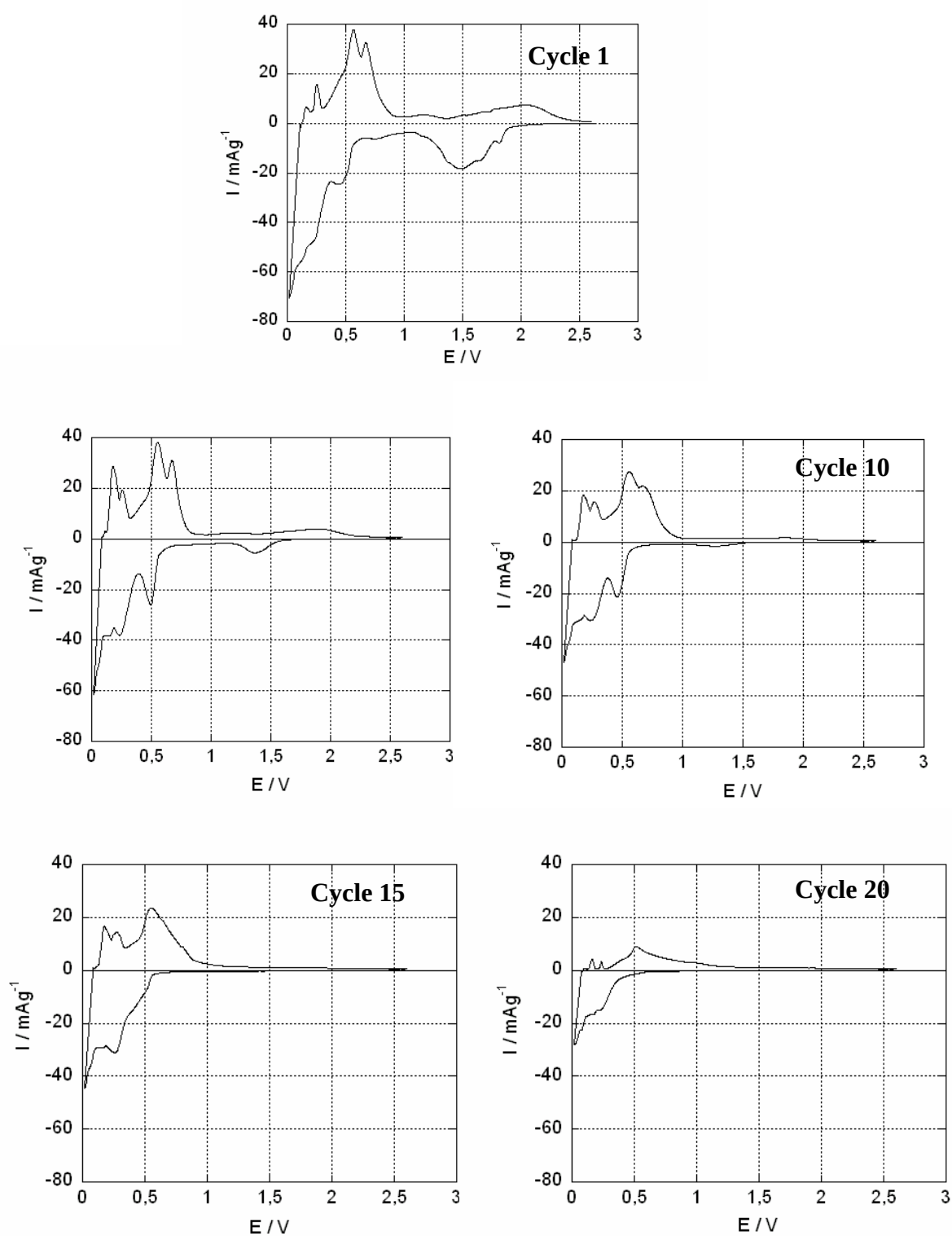


Figure III - 27. Etude voltampérométrique du composite Pb/12C, préparé à partir de PbI_2 puis lavé à l'éthanol, dans l'électrolyte EC / LiClO_4 1,5 mol / Kg, en imposant des sauts de potentiel égaux à 2,5 mV pendant 2 min suivis d'une relaxation pendant 2 min.

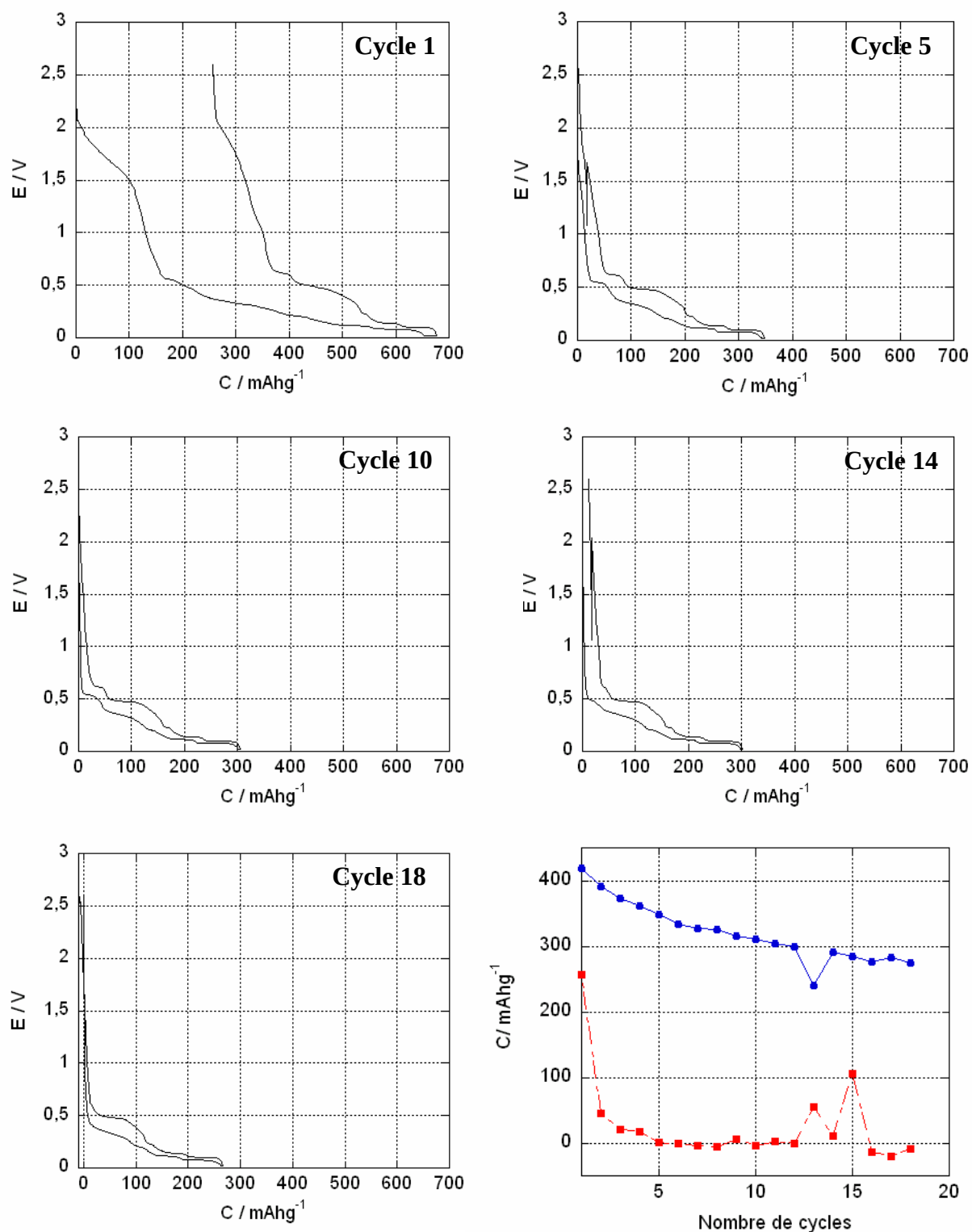


Figure III - 28. Courbes de charge / décharge du composite Pb/12C préparé par réduction de PbI_2 par l'hydruire activé « $\text{NaH} / t\text{-BuONa}$ », lavé à l'éthanol et à l'eau, dans l'électrolyte EC / LiClO_4 1,5 mol / Kg, en imposant un courant égal à $7,6 \mu\text{A} / \text{mg}$ pendant 0,25 h suivi d'une relaxation de 0,10 h.

III – 2.3.2. Composite de composition théorique Pb/12C obtenu par réduction de PbBr_2 en présence de graphite UF4 par l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa »

Le composite Pb/22C, obtenu par réduction de PbBr_2 par l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa » puis lavé à l'éthanol et à l'eau possède une capacité massique réelle égale à 398 mAhg^{-1} selon les résultats d'analyse élémentaire (Tableau III – 2). Par ailleurs, le composite Pb/22C présente seulement 10 % matière inactive en comparaison avec le composite Pb/19C obtenu par réduction de PbI_2 en présence de graphite UF4 qui possède 25 % de matière inactive.

Par ailleurs, les courbes de réduction et d'oxydation sont beaucoup mieux structurées qu'avec le composite Pb/19C (réduction de PbI_2 en présence de graphite UF4) (Figure III - 29). Les pics sont fins et caractéristiques de composés cristallisés. Les deux premiers pics de réduction à 1,62 et 1,45 V pourraient être associés, comme pour le système précédent, à la réduction des oxydes de plomb avec la formation de Pb^0 et de Li_2O . La couche de passivation se forme vers 0,73 V, suivie de l'apparition de 2 pics très intenses à 0,50 V et 0,27 V attribués à l'insertion du lithium dans le Pb^0 , en partant d'un matériau d'électrode contenant du Pb(IV), comme dans le cas du composite étudié précédemment. D'ailleurs, le diffractogramme de rayons X de la Figure III – 23 paraît suggérer la formation de Pb_2O_3 et la présence d'un plomb à l'état de valence (III). Ensuite, à plus bas potentiel apparaissent les 2 pics caractéristiques de l'intercalation du lithium dans le graphite. Lors de l'inversion du sens de balayage de potentiel, le lithium se désinsère du graphite et 3 pics distincts apparaissent en oxydation. A potentiel plus élevé, nous observons 2 pics à 0,54 et à 0,63 V attribués à la désinsertion du lithium des alliages lithium-plomb.

A partir du deuxième cycle, la dégradation de l'électrode se poursuit avec des courants associés aux différentes transformations et, notamment, celles liées au système Pb/Li.

Les courbes galvanostatiques de charge et décharge de la Figure III - 30 montrent que, lors du premier cycle, la capacité réversible est de 283 mAhg^{-1} , dont 143 mAhg^{-1} sont associés au graphite, 100 mAhg^{-1} sont en relation avec le plomb et environ 47 mAhg^{-1} sont associés à des processus en oxydation. Par ailleurs, les résultats d'analyse élémentaire montrent que la capacité réelle du composite Pb/22C est de 436 mAhg^{-1} , dont 209 mAhg^{-1} et 226 mAhg^{-1} sont liés à la fois au graphite et au plomb. Nous pouvons constater que la capacité expérimentale

est largement en-dessous de la capacité réelle. Si nous corrigeons la capacité expérimentale par rapport à la masse inactive (10 %), elle devient égale à 311 mAhg^{-1} qui est une valeur plus faible que celle estimée par analyse élémentaire. Toutefois, au bout du deuxième cycle il y a une forte dégradation de l'électrode due à sa mauvaise tenue mécanique.

III – 2.4. Conclusion

PbBr_2 et de PbI_2 ont été réduits en présence de graphite UF_4 avec l'hydruire activé « $\text{NaH} / t\text{-BuONa}$ » puis lavés afin d'éliminer les sous-produits de réaction NaX ($\text{X} = \text{Br}$ et I). Les composites graphite / métal sont constitués de nanoparticules de plomb dispersées sur le support carboné sans liaison apparente entre elles et le graphite (section III – 2.2.). L'extraction d'une partie des nanoparticules de plomb de la surface des feuillets de graphite, lors du lavage, conduit à un rapport C / Pb supérieur à 12. Par ailleurs, la partie de matière inactive est plus importante lorsque le lavage n'est pas très poussé, comme dans le cas du composite obtenu par réduction de PbI_2 en présence de graphite (Tableau III - 2). Les nanoparticules de plomb sont facilement oxydées lors de leur exposition à l'air. Les voltampérogrammes des électrodes graphite / Pb montrent des ondes attribuées à la réduction des oxydes de plomb et deux paires de pics caractéristiques de l'insertion / désinsertion du lithium du plomb ($\text{Li}_{10}\text{Pb}_3$ et LiPb). Un épaulement observé après (insertion) et avant (désinsertion) le pic lié à l'alliage $\text{Li}_{10}\text{Pb}_3$ peut être attribué à l'alliage Li_4Pb . Les composites Pb / 19C obtenus à partir de PbI_2 possèdent, lors du premier cycle, des capacités proches des valeurs théoriques ; toutefois, le faible ancrage des particules métalliques à la surface du graphite conduit à une dégradation de la tenue en cyclage.

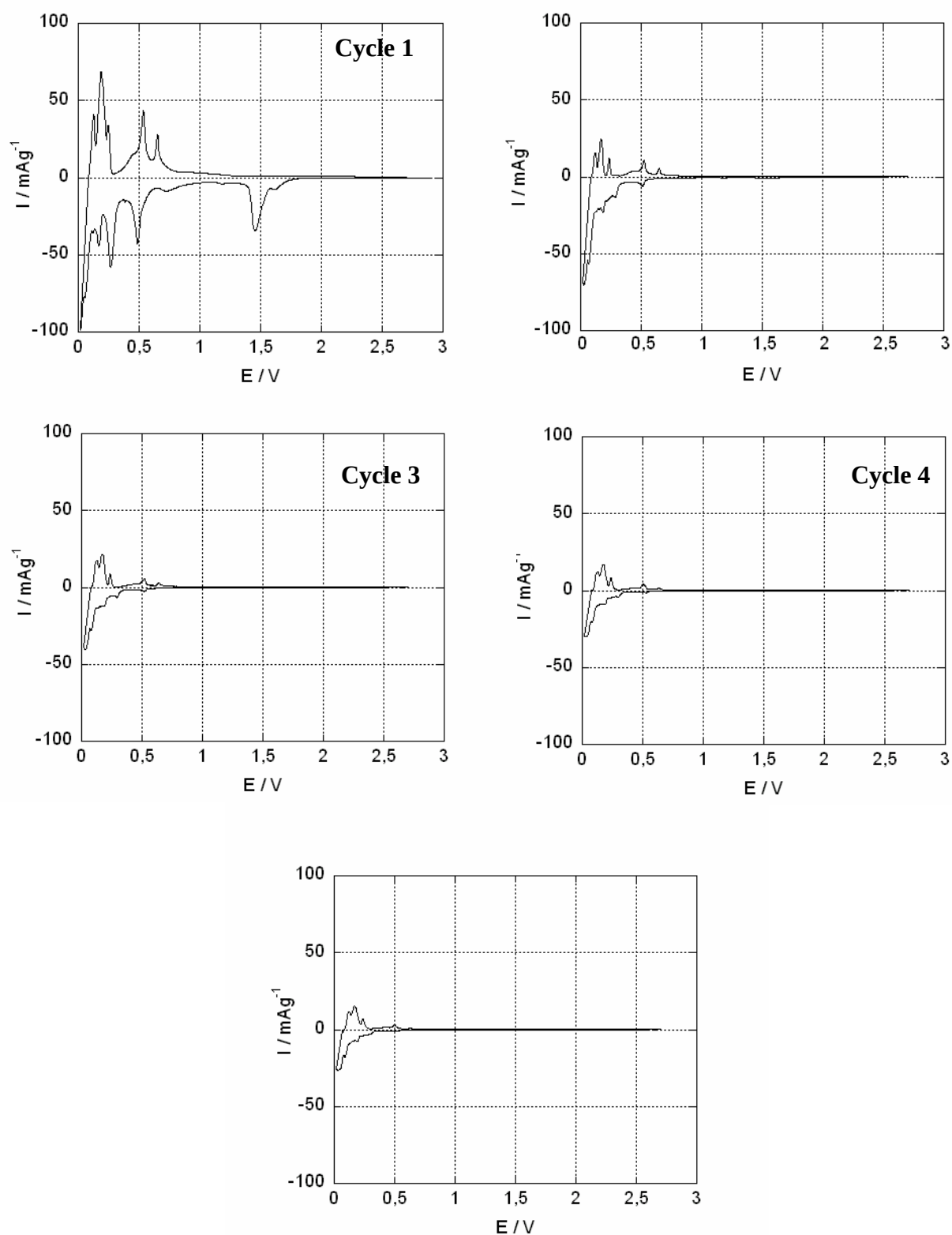


Figure III - 29. Etude voltampérométrique du composite Pb/12C, préparé à partir de PbBr_2 puis lavé à l'éthanol et l'eau, dans l'électrolyte EC / LiClO_4 1,5 mol / Kg, en imposant des sauts de potentiel égaux à 2,5 mV pendant 2 min suivis d'une relaxation pendant 2 min.

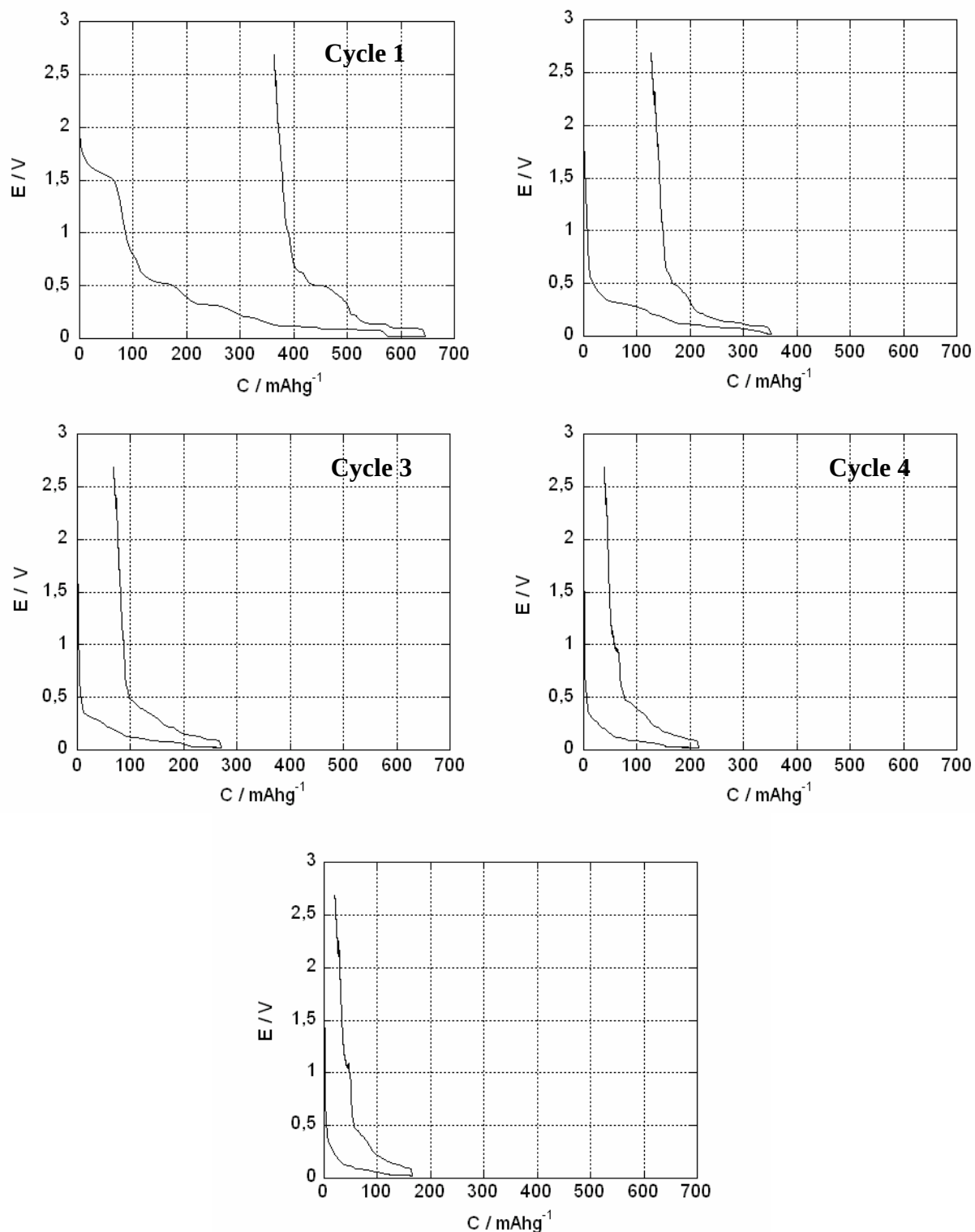
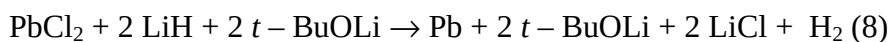


Figure III - 30. Courbes de charge / décharge du composite Pb/12C préparé à partir de PbBr₂, lavé à l'éthanol et l'eau, dans l'électrolyte EC / LiClO₄ 1,5 mol / Kg, en imposant un courant égal à 7,9 $\mu\text{A} / \text{mg}$ pendant 0,25 h suivi d'une relaxation de 0,10 h.

III – 3. Nanoparticules de plomb obtenues après réduction de PbCl₂ par l'hydrure activé « LiH / *t*-BuOLi »

Nous avons vu lors de la réduction des halogénures de plomb par l'hydrure activé « NaH / *t*-BuONa », que nous pouvions obtenir des nanoparticules de plomb avec une structure cubique face centrées à partir de la réduction des précurseurs PbI₂ et PbBr₂. Après synthèse, les résultats montrent que la morphologie et la taille des particules sont dépendantes de la nature des précurseurs. Le diamètre des particules obtenues à partir de l'iodure et du bromure de plomb est lié au rayon atomique de l'halogénure lié au plomb et donc au caractère covalent de la liaison Pb – X. Ceci peut être lié à la plus faible énergie de la liaison Pb – X qui est donc plus sensible à la réduction par l'hydrure activé. Les caractérisations par DRX et diffraction d'électrons n'ont pas permis de prouver la réduction par l'hydrure activé « NaH / *t*-BuONa » de PbCl₂ en Pb⁰. Nous avons alors essayé de réduire PbCl₂ avec l'hydrure activé « LiH / *t*-BuOLi ».

L'équation 8 présente la réaction de réduction de PbCl₂ par l'hydrure activé « LiH / *t*-BuOLi » dans le THF de PbCl₂ ont été utilisées.



Cette réaction a été effectuée à la température de reflux du THF pendant 7 h de chauffage comme dans le cas la réduction par « NaH / *t*-BuONa ».

III - 3.1. Caractérisation par DRX

Le composite graphite/plomb obtenu par réduction de PbCl_2 a été caractérisé par diffraction de rayons X, en utilisant une source de $\text{Mo K}\alpha$ (Figure III - 31). Après synthèse, ce composite présente des pics de diffraction de rayons X correspondant aux réflexions : (111), (200), (220) et (311) de la structure cubique du plomb (groupe d'espace : $\text{Fm}\overline{3}\text{m}$). Par contre, les réflexions de LiCl sont absentes, ce qui peut être dû à leur petite taille ou à leur caractère amorphe. A noter que, le pic de diffraction le plus intense correspond à la réflexion (111) du plomb et non plus à la réflexion (311) comme dans le cas des particules de plomb préparées à l'aide de l'hydruire activé « $\text{NaH} / t\text{-BuONa}$ ».

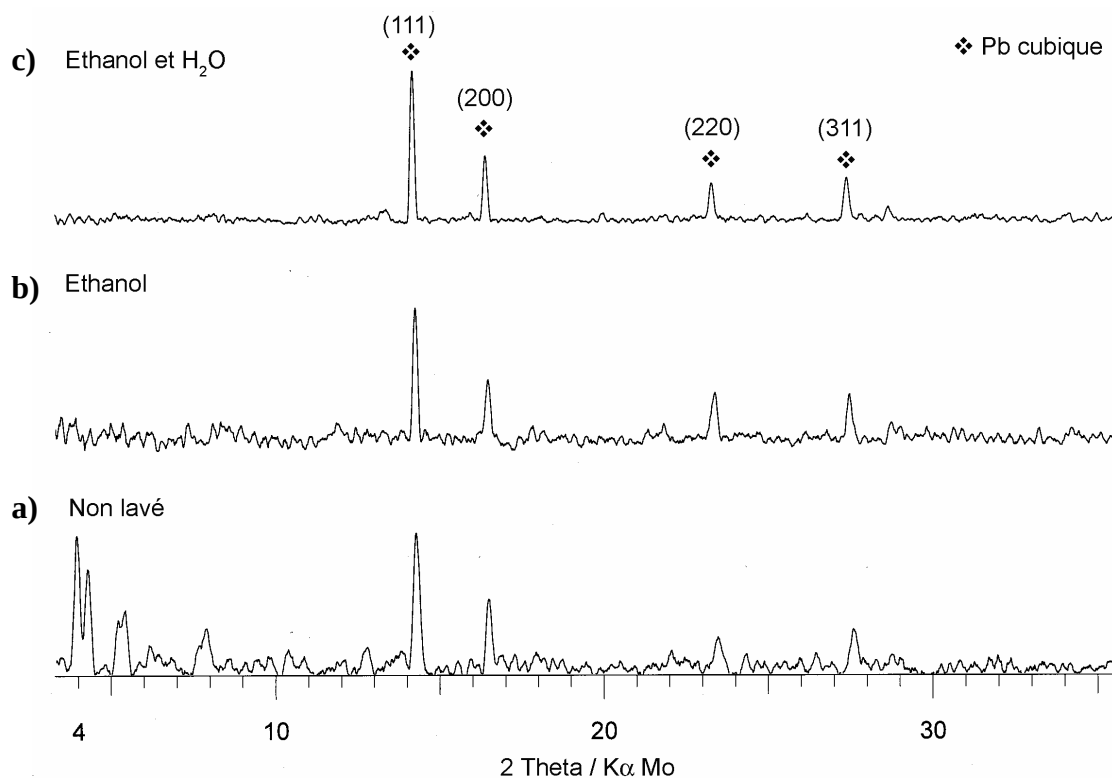


Figure III - 31. Diffractogramme de rayons X des particules de Pb^0 obtenues par réduction de PbCl_2 par l'hydruire activé « $\text{LiH} / t - \text{BuOLi}$ » : a) après synthèse ; b) après lavage à l'éthanol ; et c) après lavage à l'éthanol et à l'eau.

III - 3.2. Caractérisation par microscopie électronique en transmission

Les particules de plomb obtenues après réduction de PbCl_2 par l'hydruure activé par $t\text{-BuOLi}$ généré *in situ* ont été observées au microscope électronique en transmission. L'échantillon apparaît comme majoritairement constitué d'agrégats de petites particules d'environ 200 nm de diamètre. Des formes allongées sont aussi présentes. L'agrandissement de l'image TEM de la Figure III - 32a montre un nanofil d'environ 20 nm de largeur. Le cliché de diffraction électronique indique que les agrégats sont constitués de plomb métallique

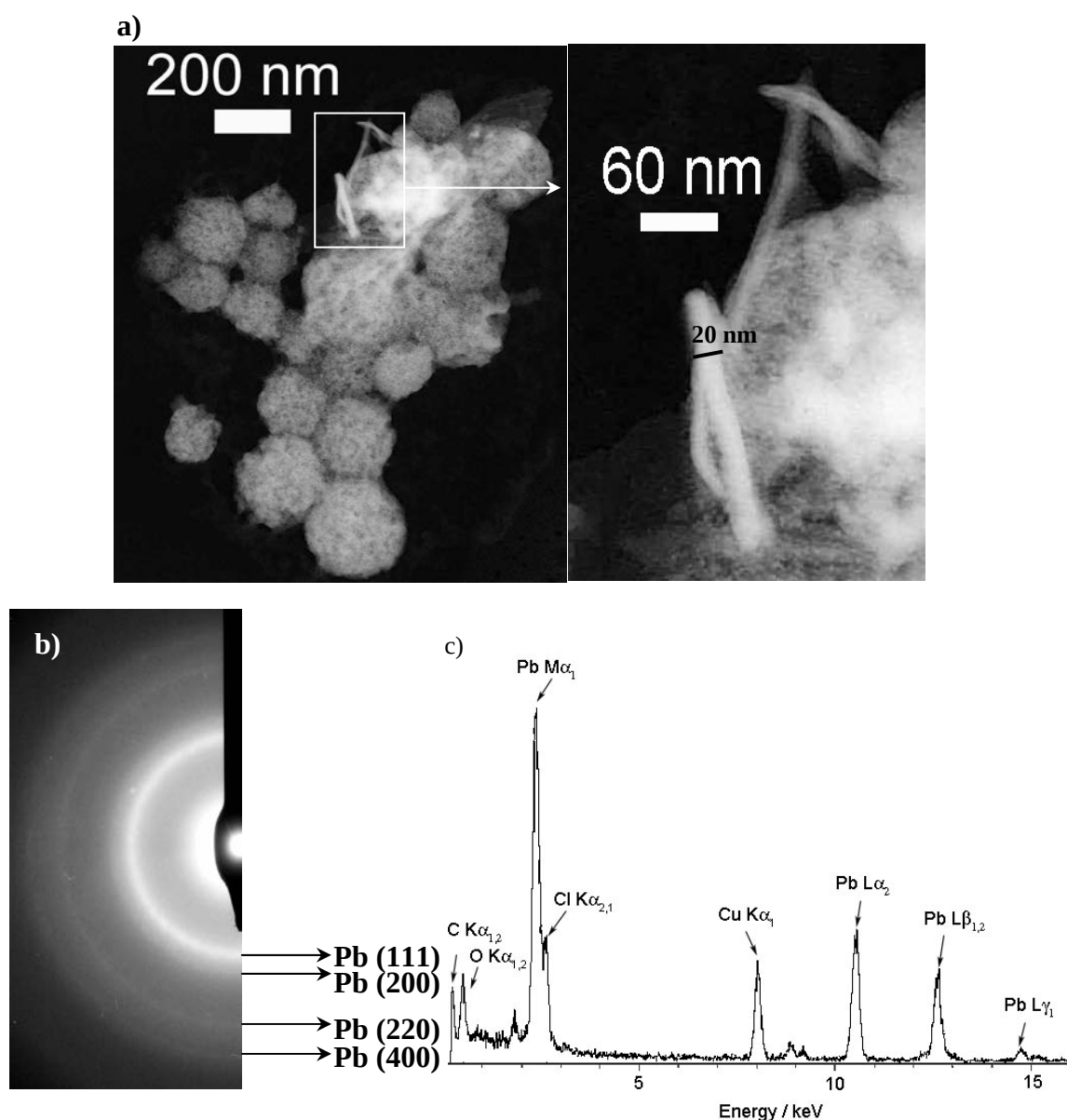


Figure III - 32. a) Micrographie en champ clair des particules de Pb^0 après synthèse et b) détail d'une aiguille de Pb^0 ; c) cliché de diffraction électronique ; et c) spectre EDX.

identifié par les réflexions (111), (200), (220) et (311) de sa structure cubique faces centrées (Figure III - 32b). Le spectre EDX montre la présence dans l'échantillon des éléments plomb, chlore, oxygène, carbone et cuivre. Ces deux derniers éléments sont contenus dans la grille porte-échantillon du microscope. L'oxygène provient de l'oxydation superficielle du plomb car la préparation de l'échantillon pour l'analyse MET est faite à l'air. L'élément chlore peut provenir soit de PbCl_2 qui n'a pas réagi soit de LiCl formé pendant la réduction du sel de plomb.

Après lavage à l'éthanol, nous observons la croissance de plusieurs fils de plomb à

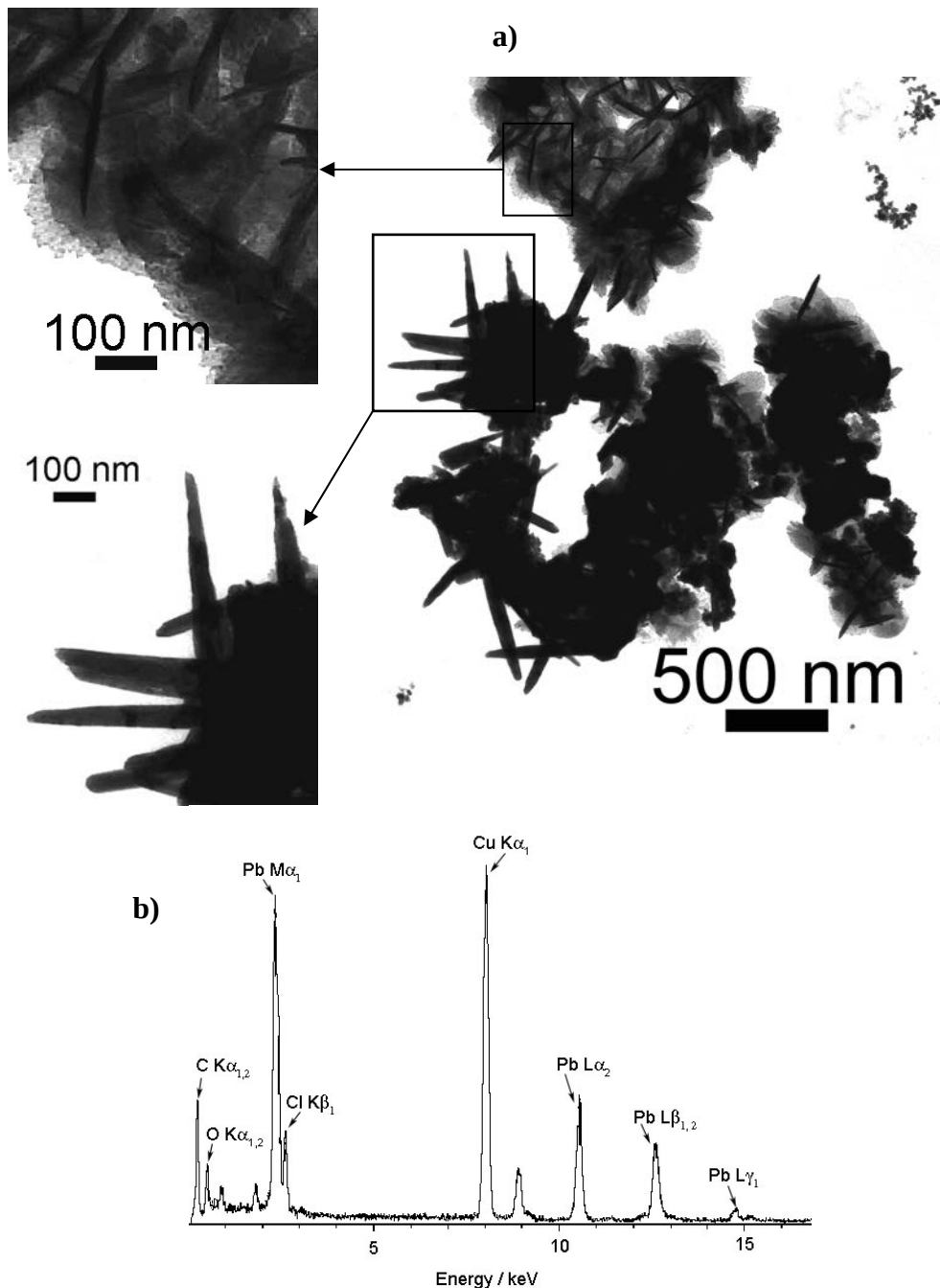


Figure III - 33. a) Micrographie en champ clair des particules de Pb^0 après lavage à l'éthanol et b) spectre EDX des nanofils de Pb^0 .

partir des agrégats, comme le montre la Figure III - 33a. Comme précédemment, le spectre EDXS indique la présence des éléments plomb, oxygène, chlore, carbone et cuivre (Figure III – 33b). Les nanofils sont enrobés de petites particules de plomb qui paraissent participer à leur croissance par « Ostwald ripening ». Ainsi, dans les premiers instants, il y a formation de plusieurs petites particules. Certaines grandissent en détriment des plus petites. Ainsi, les cristaux les plus petits nourrissent les cristaux les plus grands ce qui se traduit par une déplétion des particules de petite taille autour des plus grands cristaux.

Après lavage à l'eau, la plupart des nanoparticules se transforment en fils de plomb aplatis en forme de ceintures (Figure III - 34). La micrographie en champ clair (Figure III – 34a) montre que l'échantillon est constitué de nanostructures de plomb qui font entre 50 et 100 nm de largeur et entre 1 et 1,5 μm de longueur. La microanalyse X par dispersion d'énergie (EDX) révèle la présence de plomb, oxygène, chlore, carbone et cuivre (Figure III - 34b). Les deux derniers éléments sont contenus dans la grille porte-échantillon.

Dans le produit lavé à l'éthanol et à l'eau, la formation des aiguilles de plomb est mise en évidence (Figure III - 34). Celles-ci, bien individualisées, coexistent avec quelques particules de taille d'environ 360 nm. Il apparaît que le lavage à l'éthanol et à l'eau ne conduit pas seulement à l'élimination de LiH, LiCl et d'une partie de la matrice organique mais aussi à des transformations importantes au niveau de la morphologie et de la taille des particules de plomb.

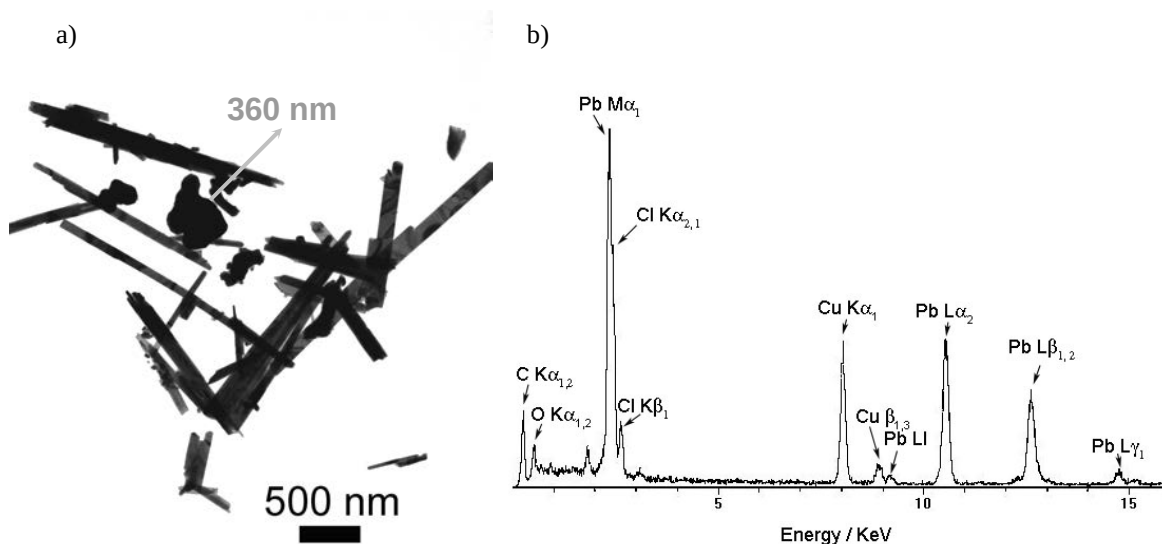
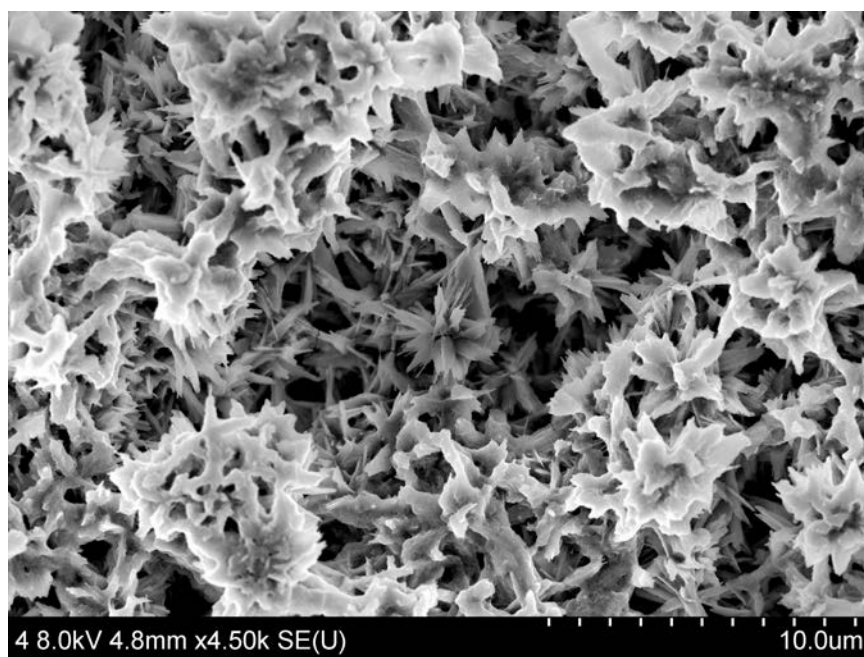


Figure III - 34. a) Micrographie en champ clair des particules de Pb^0 après lavage à l'éthanol et à l'eau; et b) spectre EDX des aiguilles de Pb^0 .

III – 3.3. Caractérisation par FEG - MEB

La Figure III - 35a montre des images FEG-SEM du composite. Des structures sphériques, ayant un diamètre de 2 μm , constituées de plusieurs fils de plomb partant du centre peuvent être observées. Les fils de plomb sont liés entre eux par des forces faibles, probablement du type van der Waals comme suggéré dans la littérature dans ce genre de structures [18 - 20]. La dimension des nanostructures observées par microscopie électronique en transmission (Figure III - 32) est considérablement plus petite, que celle trouvée par microscopie électronique à balayage (Figure III – 35). Cette différence d'échelle pourrait être associée à la façon dont les échantillons sont préparés pour l'analyse. Pour l'analyse MET, l'échantillon est d'abord dispersé par ultra-sons puis une goutte de la suspension est prélevée et déposée sur la grille support du microscope. Le plomb étant très dense, les particules de plomb de taille micrométrique restent dans le fond du pilulier, tandis que les agrégats constitués de particules de taille nanométrique se trouvent plutôt en suspension. L'analyse FEG-SEM semble donc plus représentative du type de particules présentes dans l'échantillon, mais les observations MET montrent que les agrégats de petites particules peuvent co-exister dans l'échantillon. Ces structures particulières de plomb et d'oxyde de plomb ont déjà été rapportées dans la littérature [18 – 20].

a)



b)

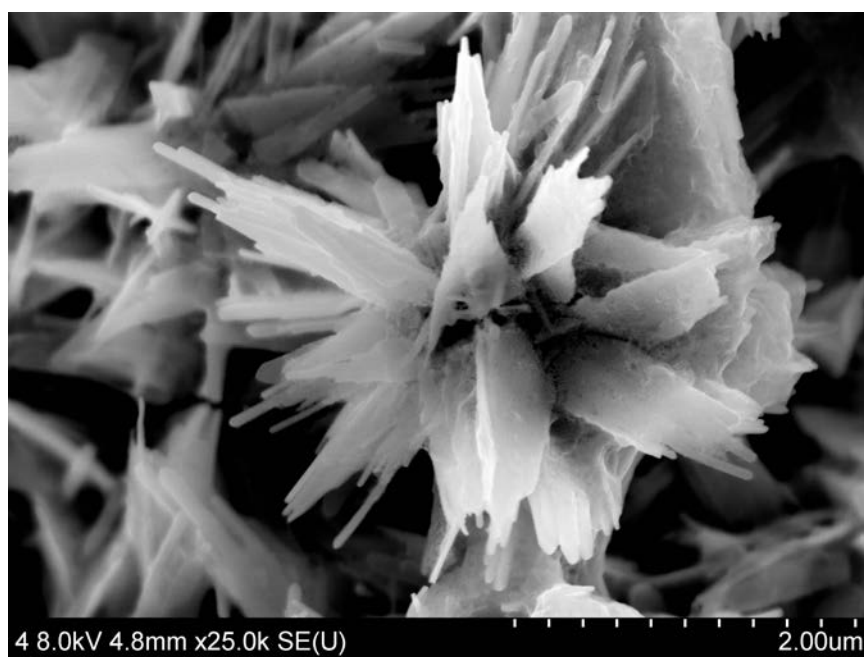


Figure III - 35. Images FEG-SEM des nanostructures de Pb^0 après synthèse.

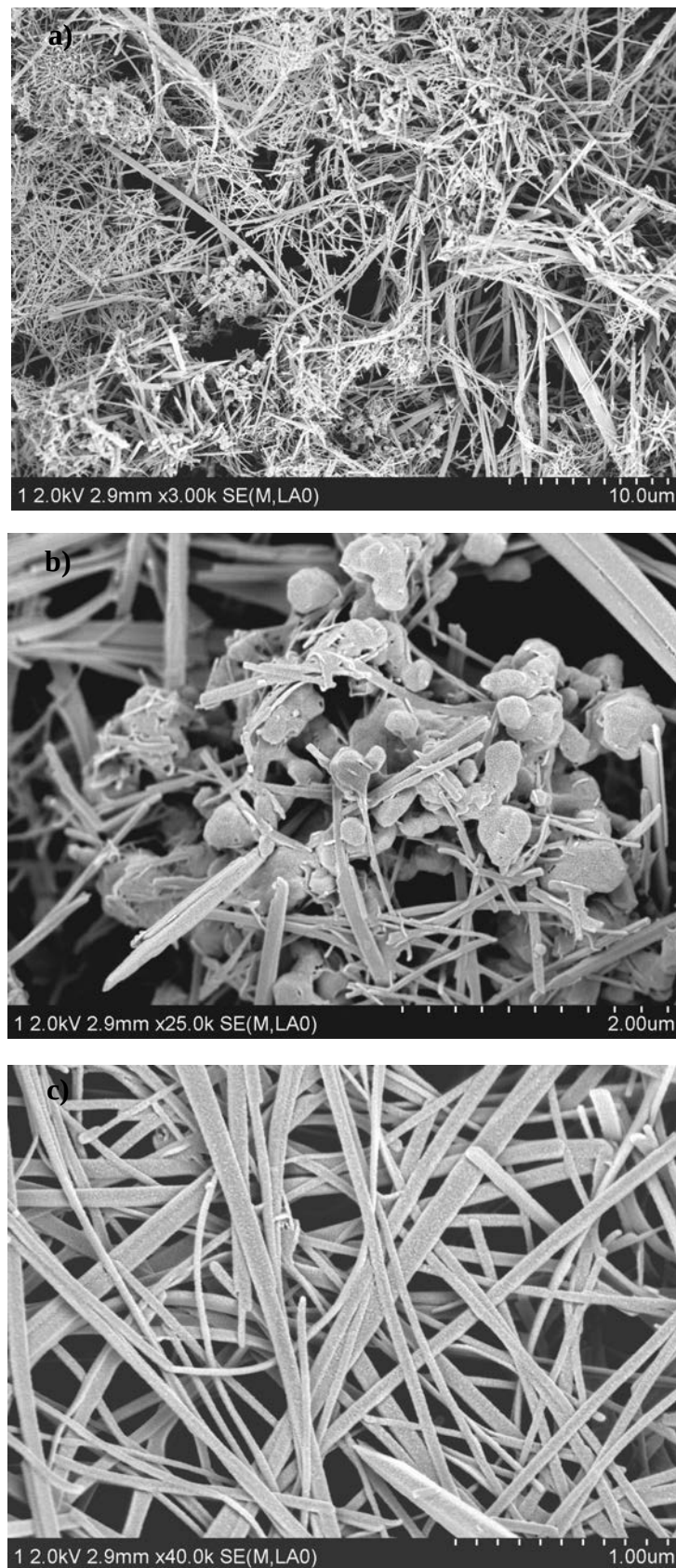


Figure III - 36. Images FEG-SEM des fils de Pb⁰ après lavage à l'éthanol et à l'eau.

III – 3.4. Caractérisation par XPS

La Figure III - 37 montre les spectres XPS des nanostructures de plomb obtenues par réduction de PbCl_2 par l'hydruire activé « LiH/t-BuOLi » avant et après lavage à l'éthanol et à l'eau.

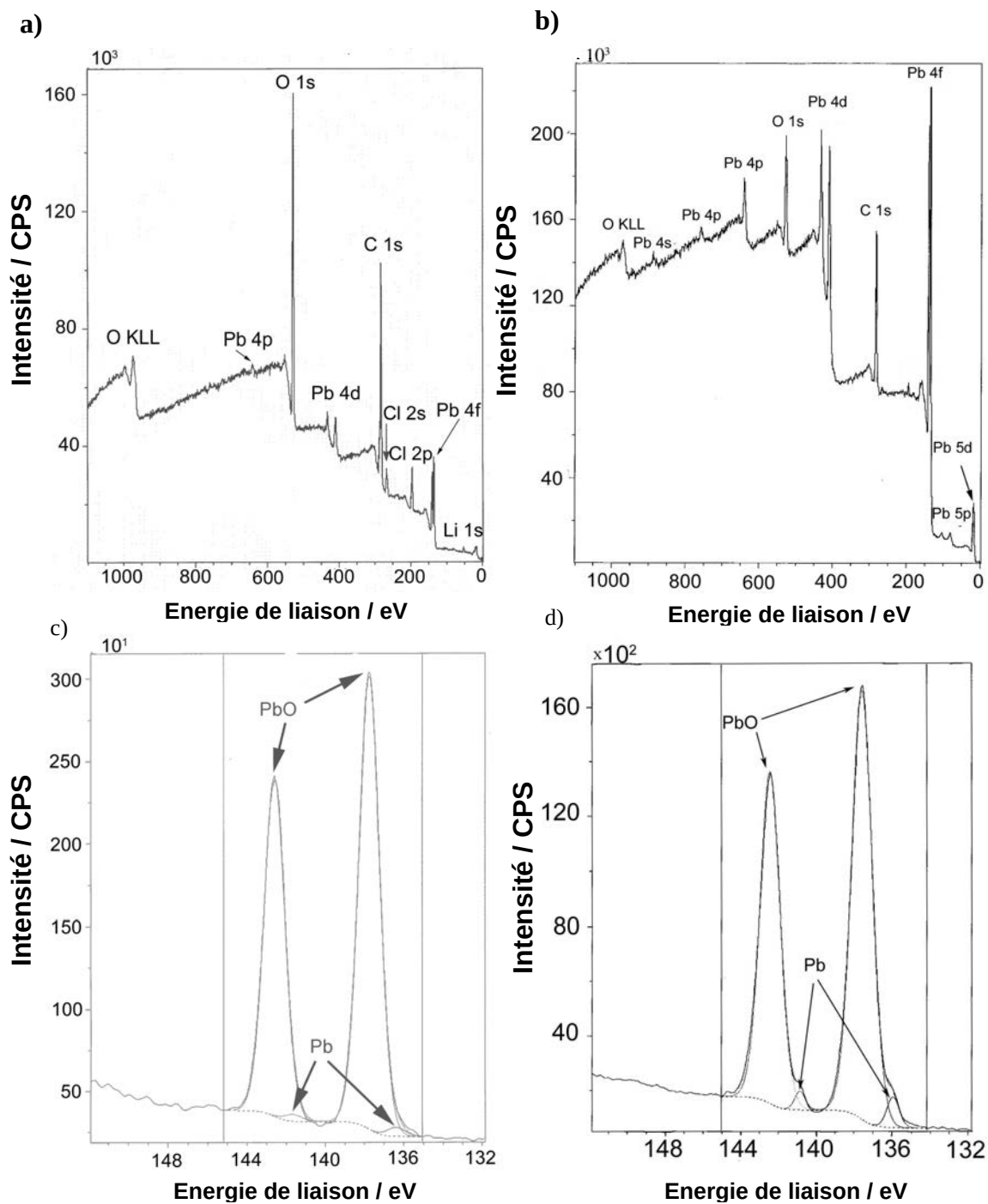


Figure III - 37. Spectre XPS et $\text{Pb } 4f$ des particules de Pb^0 préparées à partir de PbCl_2 : a) et c) non lavé ; b) et d) lavé à l'éthanol et à l'eau

L'analyse par XPS de ces produits montre que l'échantillon non lavé contient les éléments suivants : oxygène, carbone, chlore, lithium et plomb. Toutefois, lors du lavage à l'éthanol et à l'eau, il y a une diminution de la quantité de lithium et chlore présents dans l'échantillon et une légère augmentation de la proportion de plomb. Par ailleurs, la quantité de carbone demeure très importante. Les résultats sont présentés dans le Tableau III – 5 et Tableau III - 6.

Tableau III – 5. Analyse XPS des produits de la réduction de PbCl_2 par l'hydrure activé « LiH / t-BuOLi » avant et après lavage à l'éthanol et à l'eau.

Pics	Analyse XPS du produit de la réduction de PbCl_2 par l'hydrure activé « LiH / t-BuOLi »	
	Non lavé (% atomique)	Lavé à l'éthanol et à l'eau (% atomique)
O 1s	23,72 (531,4 eV)	19,35 (530,6 eV)
C 1s	55,36 (284,6 eV)	68,97 (284,6 eV)
Cl 2p	3,66 (198,1 eV)	1,61 (197,3 eV)
Pb 4f	1,27 (137,7 eV)	9,94 (137,5 eV)
Li 1s	15,99 (55,0 eV)	0,13 (55,1 eV)

Nous avons étudié la région $\text{Pb}4f$ du spectre XPS des produits avant (Figure III – 37c) et après lavage (Figure III – 37d).

Le produit non lavé présente une paire de pics correspondant aux orbitales $\text{Pb } 4f_{7/2}$ et $\text{Pb } 4f_{5/2}$ du plomb métallique (136,3 eV et 141,6 eV) et de l'oxyde de plomb (137,7 eV et 142,5 eV). La proportion d'oxyde de plomb est largement supérieure à la quantité de plomb métallique, comme le montre le spectre de la Figure III – 37c. Toutefois, un lavage à l'éthanol et à l'eau fait augmenter l'intensité des pics correspondant aux orbitales $\text{Pb } 4f_{7/2}$ et $\text{Pb } 4f_{5/2}$ du plomb métallique par rapport à ceux de l'oxyde de plomb. Nous pouvons formuler des hypothèses pour expliquer cette augmentation du signal de $\text{Pb}(0)$:

- i) soit une partie de l'oxyde de plomb PbO présent à la surface des particules est éliminé par lavage ;
- ii) soit les alcoolates de Pb(+2) présents dans le milieu sont entraînés par l'éthanol et l'eau.

Tableau III – 6. Région Pb4f du spectre XPS des produits de la réduction de PbCl₂ par l'hydruire activé « LiH / t-BuOLi » avant et après lavage à l'éthanol et à l'eau.

Pics	Analyse XPS du produit de la réduction de PbCl ₂ par l'hydruire activé « LiH / t-BuOLi »	
	Non lavé (% atomique)	Lavé à l'éthanol et à l'eau (% atomique)
Pb 4f 7/2 (met.)	1,00 (136,3 eV)	2,36 (135,9 eV)
Pb 4f 7/2 (ox.)	56,69 (137,7 eV)	54,98 (137,6 eV)
Pb 4f 5/2 (met.)	0,75 (141,6 eV)	1,19 (140,89 eV)
Pb 4f 5/2 (ox.)	41,56 (142,5 eV)	41,47 (142,47 eV)

III – 3.5. Mesures de supraconductivité

Des mesures de supraconductivité d'aimantation ont été effectuées sur les nanoceintures de plomb obtenues après réduction de PbCl_2 par l'hydruire activé « $\text{LiH} / t\text{-BuOLi}$ ». Dans les mêmes conditions que celles décrites pour les particules de Pb obtenues à partir de PbI_2 et PbBr_2 . La Figure III – 38 montre que la température critique T_c est ici encore égale à $7,1 \pm 0,1$ K. Ceci paraît indiquer que la taille moyenne des particules est supérieure à la longueur de cohérence du plomb ($\xi = 87$ nm). Cependant, l'allure de la courbe d'aimantation est différente de celle du plomb massif, ce qui paraît une fois de plus indiquer que le champ magnétique pénètre plus facilement dans les ceintures de plomb que dans le plomb massif.

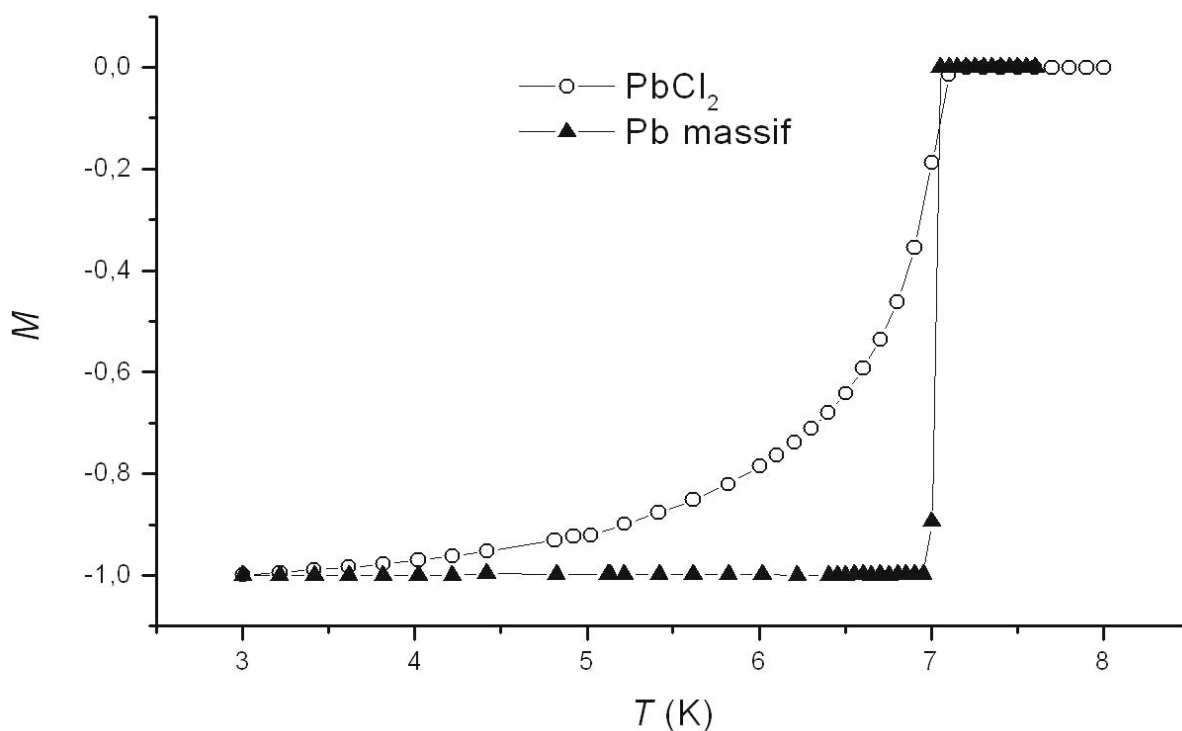


Figure III – 38. Courbes aimantation (M) vs température (T) du plomb massif et des nanoparticules préparées par réduction de PbCl_2 par l'hydruire activé « $\text{LiH} / t\text{-BuOLi}$ ».

III – 4. Composites graphite / plomb obtenus par réduction de PbCl_2 par l'hydruire activé « $\text{LiH}/t\text{-BuOLi}$ »

Nous avons préparé des composites graphite / plomb par réduction de PbCl_2 en présence de l'hydruire activé « $\text{LiH} / t\text{-BuOLi}$ » en utilisant les mêmes conditions expérimentales décrites pour la préparation des particules de plomb.

III – 4.1. Caractérisation par DRX

La Figure III - 39 montre plusieurs diffractogrammes du composite graphite–plomb obtenu par réduction de PbCl_2 avec « $\text{LiH}/t\text{-BuOLi}$ ». Le composite présente des pics correspondant aux réflexions (111), (200), (220) et (311) de la structure c.f.c. du plomb et la réflexion (002) du graphite. L'absence des réflexions de LiCl peut être liée à la petite taille ou au caractère amorphe de ce composé. Après lavage à l'eau, il apparaît un pic pouvant être attribué à des oxydes de plomb (PbO).

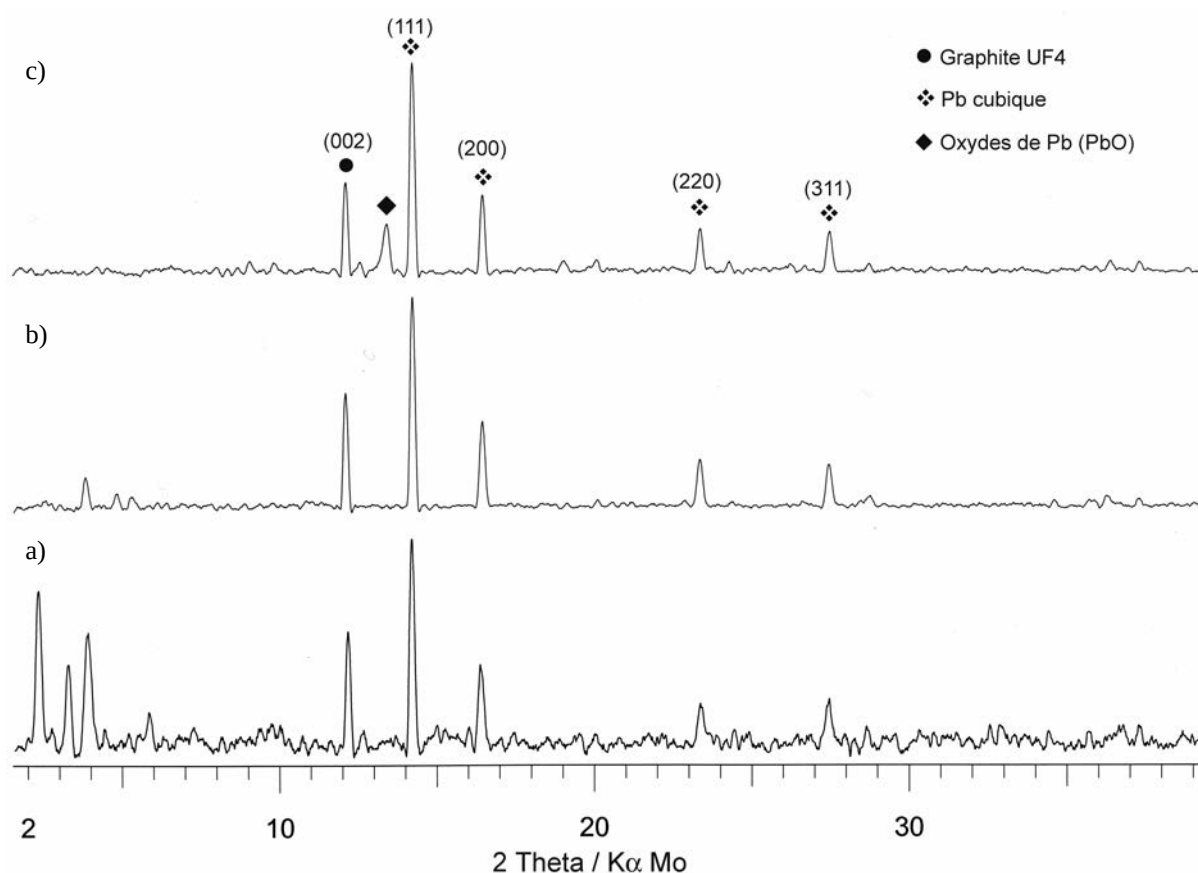


Figure III - 39. Diffractogrammes de rayons X des particules de Pb^0 obtenues par réduction de PbCl_2 par l'hydruire activé « $\text{LiH} / t\text{-BuOLi}$ », en présence de graphite: a) après synthèse ; b) après lavage à l'éthanol ; c) après lavage à l'éthanol et à l'eau.

III – 4.2. Caractérisation par microscopie électronique en transmission

La Figure III – 40 montre l'aspect du composite Pb / 12C obtenu après réduction de PbCl_2 par l'hydruure activé « LiH / *t*-BuOLi » en présence du graphite UF4. Après synthèse, le composite graphite / plomb se présente sous la forme d'agrégats sphérique constitués de petites particules de diamètre compris entre 150 et 250 nm, à partir desquels des fils fins de plomb paraissent se former. Dans l'échantillon lavé à l'éthanol (Figure III - 41), les agrégats de particules très fines (entre 5 et 8 nm) sont organisées en structure filiforme.

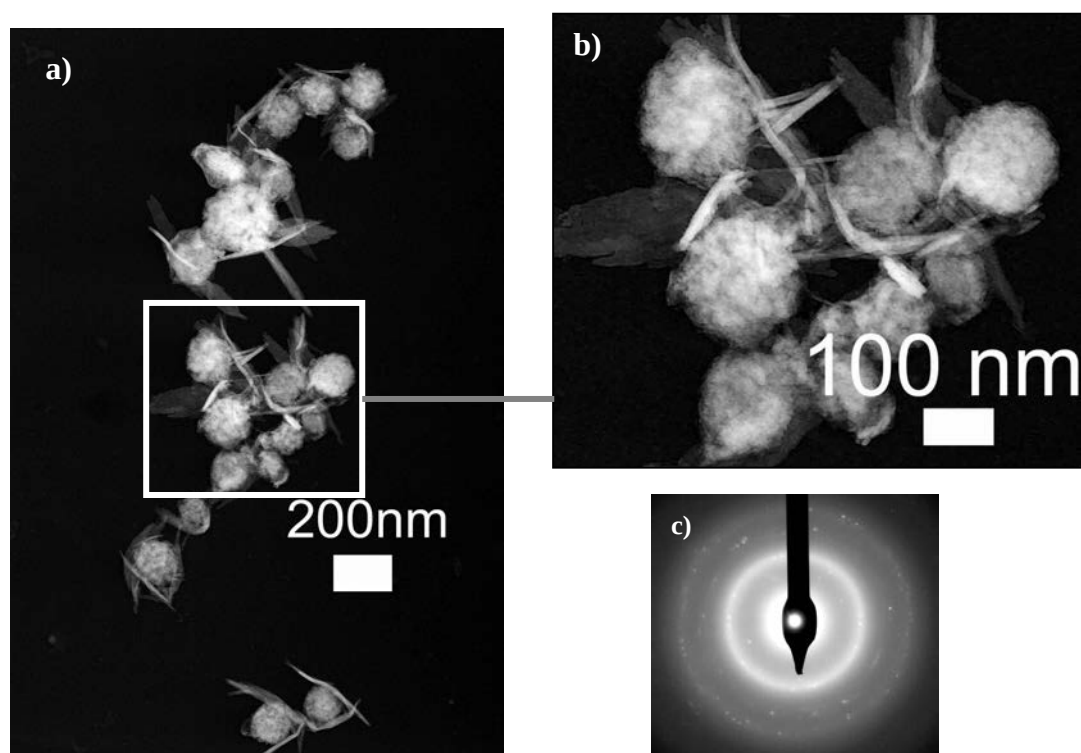


Figure III - 40. Micrographies en champ clair du composite Pb/12C préparé par réduction de PbCl_2 en présence de graphite UF4: a) non lavé; et b) lavé à l'éthanol.

Les micrographies présentées dans la Figure III - 42 correspondent au produit obtenu après 7 h de chauffage à reflux et après lavage à l'éthanol et à l'eau. L'échantillon est constitué principalement d'aiguilles de plomb individualisées (Figure III - 42a) et d'aiguilles de plomb déposées sur le graphite (Figure III - 42b). Les aiguilles de plomb individualisées possèdent des largeurs comprises entre 50 et 115 nm, les plus grandes faisant 3 μm de

longueur. L'observation d'aiguilles superposées indique que leur épaisseur est faible. La Figure III - 42b montre les aiguilles de plomb à la surface des feuillets de graphite.

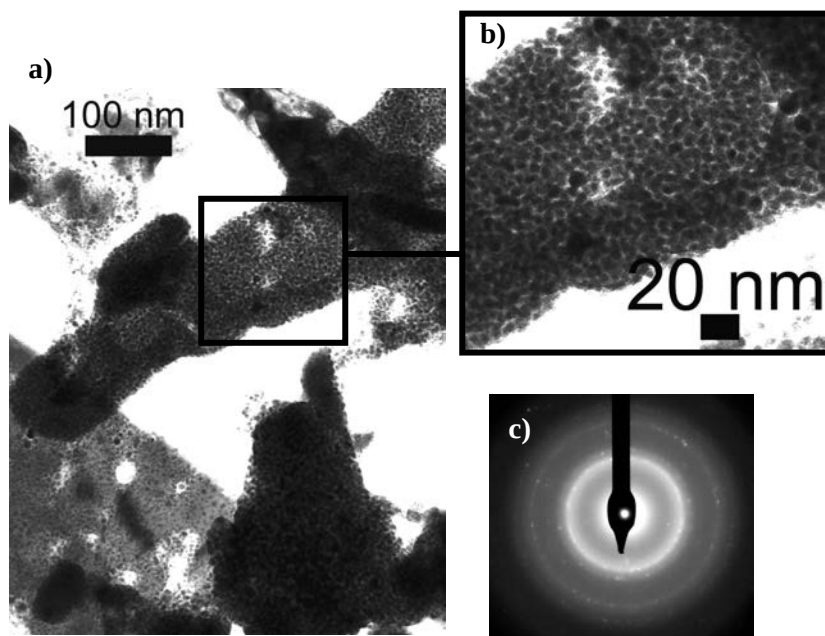


Figure III - 41. Micrographies en champ clair du composite Pb/12C préparé par réduction de PbCl_2 en présence de graphite UF4: a) non lavé; et b) lavé à l'éthanol.

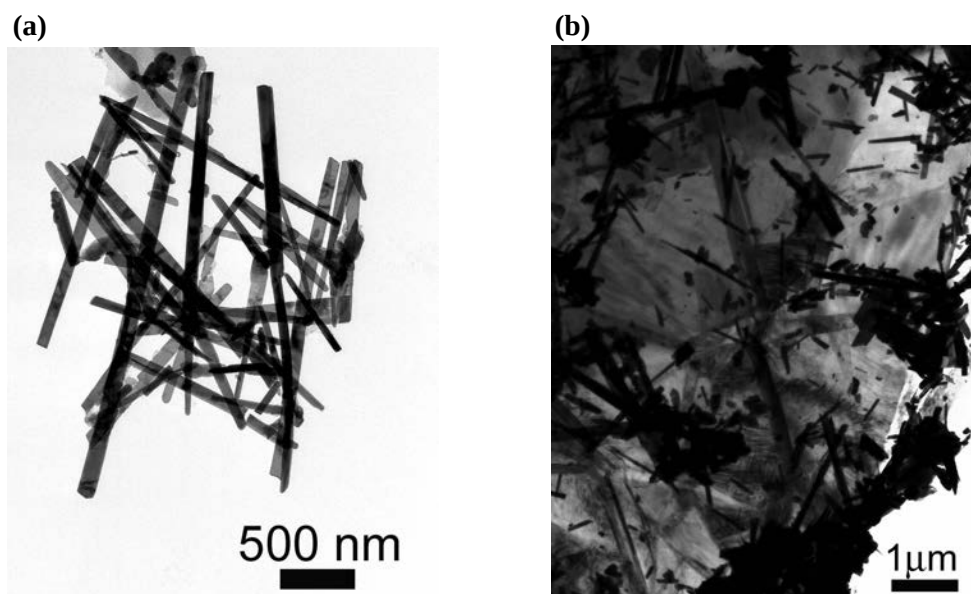


Figure III - 42. Micrographies en champ clair du composite Pb/12C après lavage à l'éthanol et à l'eau : a) Fils de Pb^0 ; et b) Fils de Pb^0 déposés sur le graphite UF4.

III – 4.3. Caractérisation par FEG - MEB

Les micrographies FEG-MEB présentées dans la Figure III - 43 ont été obtenues sur les produits de réduction de PbCl_2 par $\text{LiH}/t\text{-BuOLi}$, en présence de graphite et après lavage à l'éthanol et à l'eau. Comme déjà indiqué précédemment, le lavage permet non seulement l'élimination des produits secondaires de réaction (LiCl) mais aussi la croissance de fils de plomb.

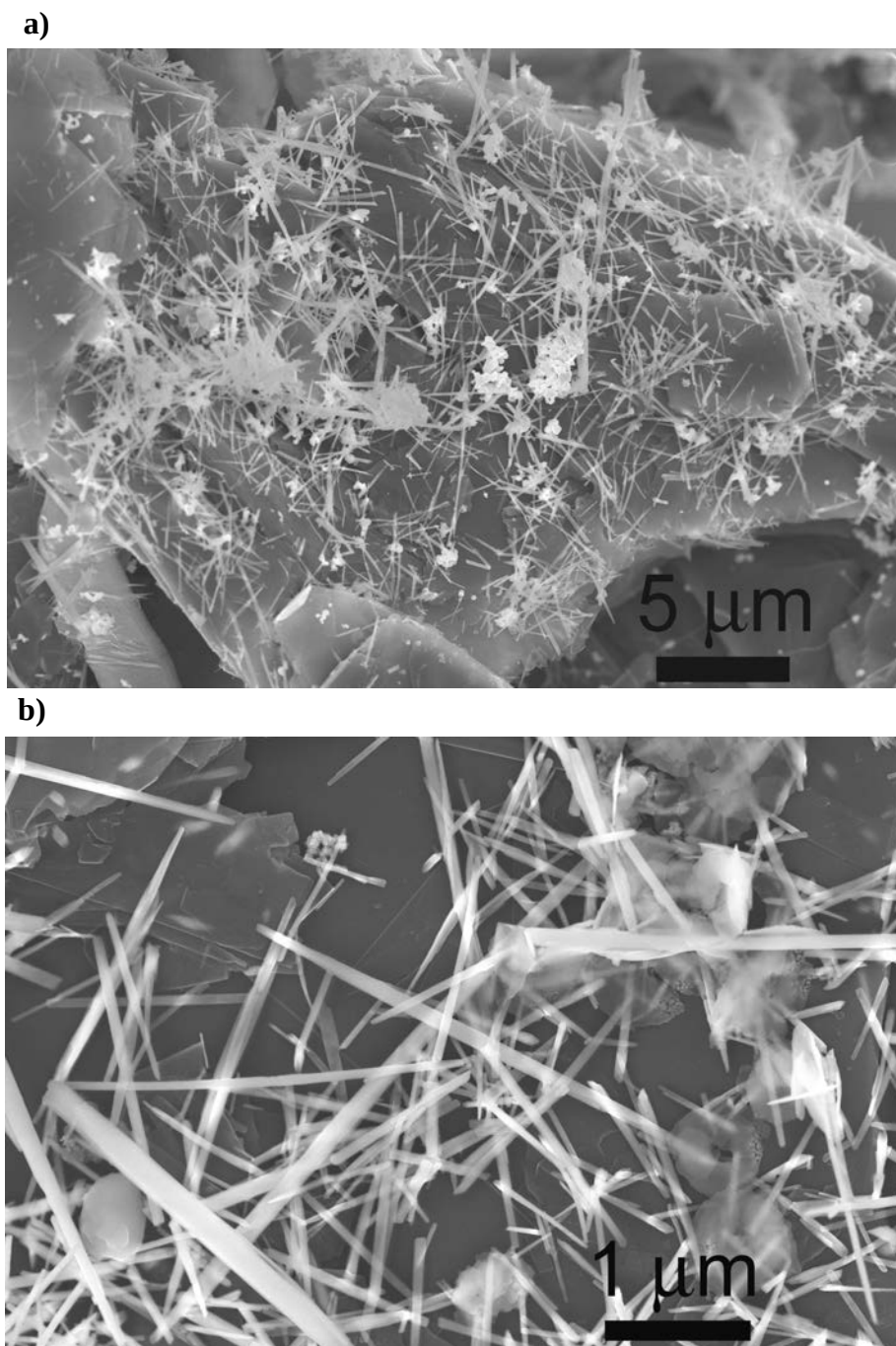


Figure III - 43. Images FEG-SEM du composite Pb/12C après lavage à l'éthanol et à l'eau : a) et b) Fils de Pb^0 déposés sur le graphite UF4.

III – 4.4. Caractérisation Electrochimique

Le Tableau III – 7 montre les résultats d'analyse élémentaire du composite de composition théorique Pb/12C obtenu par réduction de PbCl₂ en présence de graphite UF4 par l'hydrure activé « LiH / *t*-BuOLi ». Nous pouvons constater que lors du lavage, il y a perte de métal (Pb), ce qui fait augmenter la part de graphite dans nos échantillons conduisant à la formation du composite Pb / 36C. Par ailleurs, nous observons que la part de matière active est égale à 96 % (seulement 4 % sont dus à la présence de matière inactive). La capacité massique estimée par analyse élémentaire est de 392 mAhg⁻¹, dont 251 mAhg⁻¹ sont dus au graphite et 141 mAhg⁻¹ sont liés au métal, comme le montre le Tableau III – 8. Cette valeur est légèrement inférieure à la valeur calculée pour les composites obtenus à partir d'autres halogénures de plomb par l'hydrure activé « NaH / *t*-BuONa » (voir résultats en italique).

Tableau III - 7. Résultat de l'analyse élémentaire du matériau de composition théorique Pb/12C obtenu par réduction de 10 mmoles de PbCl₂ et 120 mmoles de graphite UF4 avec l'hydrure activé « LiH / *t*-BuOLi ». ^a Dans la masse active est inclus l'élément carbone provenant à la fois du graphite et de la matrice organique.

LiH / <i>t</i>-BuOLi			
Composition Théorique Pb / C		Produit lavé Pb / C (% masse active ^a)	
Rapport atomique	Rapport massique	Rapport atomique	% massique (A. E.)
Pb / 12C (PbCl ₂ / H ₂ O)	45 / 55	Pb / 36C	31 / 65 (96 %)

Tableau III – 8. Capacité massique réelle (déterminée par analyse élémentaire) des composites Pb/12C obtenus par réduction de PbX_2 en présence de graphite UF4 par l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa » (en italique) et « LiH / *t*-BuOLi ».

Composition théorique	Composition réelle	Capacité massique réelle (mAhg ⁻¹)		
		Total	Graphite	Pb
<i>Pb/12C (PbI₂ / éthanol)</i>	<i>Pb / 19C</i>	441	196	244
<i>Pb/12C (PbBr₂ / CH₃CN)</i>	<i>Pb / 18C</i>	443	190	253
<i>Pb/12C (PbBr₂ / H₂O)</i>	<i>Pb / 22C</i>	436	209	226
Pb/12C (PbCl ₂ / H ₂ O)	Pb / 36C	420	251	168

Les voltampérogrammes du composite Pb / 36C de la Figure III – 44 montrent les mêmes processus d'électrode que lors de l'étude des composites Pb/19C et Pb/18C, obtenus par réduction de PbI₂ et PbBr₂ en présence de graphite UF4 à l'aide de l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa ».

Les pics peuvent être attribués à l'activité électrochimique des oxydes de plomb, du plomb et du graphite. Ainsi, lors de la première réduction, les trois pics présents à 1,60 V, 1,5 V et 1,36 V correspondent à la réduction irréversible des oxydes de plomb probablement formés pendant le lavage à l'eau du matériau et l'élaboration du matériau d'électrode. Après lavage à l'eau, le diffractogramme de la Figure III – 35 présente une réflexion intense attribuée à PbO.

L'épaule observé vers 0,7 V correspond à la décomposition de l'électrolyte carbonate d'éthylène / LiClO₄ avec formation du film de passivation sur le graphite et le plomb.

A plus bas potentiel, plusieurs pics intenses se superposent. Ils peuvent être attribués à la formation des alliages lithium-plomb et à l'intercalation du lithium dans le graphite UF4. Pendant la première réduction, il est possible de distinguer quatre transformations vers 0,53 V, 0,46 V, 0,31 V et 0,24 V correspondant à la formation des alliages lithium-plomb. Toutefois, pour les composites graphite-plomb préparés par la méthode NaH / *t*-BuONa, seulement deux transformations sont observées :

- i) deux pics larges centrés à 0,44 V et à 0,21 V dans le cas du composite préparé à partir de PbI₂ et puis lavé à l'éthanol.

- ii) deux pics fins, un à 0,50 V et l'autre à 0,27 V, dans le cas du composite préparé à partir de PbBr_2 , puis lavé à l'éthanol et l'eau.

En prenant en compte les valeurs de potentiel de pic décrits dans le Tableau III-1 et les voltampérogrammes des composites plomb/graphite préparés par l'hydrure « $\text{NaH} / t\text{-uONa}$ », nous faisons l'hypothèse que leur comportement électrochimique est dépendant de la couche d'oxydation entourant les particules de plomb. Par ailleurs, il faut tenir compte de la nature du précurseur de plomb et de la façon dont le composite graphite-plomb est lavé. Les particules de plomb préparées à partir de PbBr_2 puis lavées à l'éthanol et à l'eau paraissent être enrobées principalement de plomb (II) car deux pics sont observés à 0,50 V et 0,27 V, ayant des valeurs très proches des matériaux d'électrode à base de PbO étudiés par Sanchez (0,50 V et 0,30 V). Par ailleurs, les particules obtenues par réduction de PbI_2 puis lavées à l'éthanol paraissent être constituées de plomb (IV) car, lors du premier cycle, les valeurs de pic sont proches de celles données dans la littérature pour l'oxyde de plomb PbO_2 (0,46 V et 0,23 V). Le pic large observé vers 2 V en oxydation paraît confronter cette hypothèse. Ainsi, le matériau d'électrode obtenu par l'hydrure activé « $\text{LiH} / t\text{-BuOLi}$ » paraît être constitué au départ de plomb aux degrés d'oxydation (IV) et (II) car deux paires de pics sont observées : l'une à 0,46 V et 0,24 V (plomb IV) et l'autre à 0,53 V et 0,31 V (plomb II). Lors du cinquième cycle, il y a un léger déplacement des valeurs de pics et seuls les pics à 0,45 V et à 0,27 V sont observables. Après formation des alliages lithium-plomb, le lithium s'insère dans le graphite à partir de 0,20 V.

Le balayage de potentiel en oxydation montre d'abord deux pics correspondant à la désinsertion du lithium du graphite puis un épaulement à 0,41 V suivi de trois pics situés à 0,50 V, 0,53 V et 0,65 V. Ces derniers sont attribués à la désinsertion du lithium des alliages lithium-plomb. Toutefois, avec le cyclage, le courant associé à ces processus d'électrode diminue d'intensité et au cinquième cycle, on distingue seulement deux pics à 0,53 V et à 0,65 V, comme dans le cas de particules de plomb cyclées à partir des oxydes de plomb (IV). Cependant les pics relatifs à l'insertion du lithium dans le plomb et le graphite diminuent d'intensité au cours du cyclage.

Les observations précédemment effectuées en microscopie électronique à balayage indiquent que les aiguilles de plomb sont déposées à la surface du graphite, sans toutefois qu'il y ait une vraie liaison chimique entre ces particules métalliques et le graphite. Cette absence de liaison semble être responsable de la dégradation du matériau durant le cyclage.

Les courbes galvanostatiques de la Figure III - 45 montrent que lors du premier cycle apparaît un palier vers 1,5 V attribué à la réduction des oxydes de plomb, suivi de quatre

paliers situés entre 0,6 V et 0,2 V. Ces résultats sont en accord avec les données voltampérométriques. Par la suite, deux plateaux bien définis sont observés à bas potentiel et attribués aux transformations des stades d'intercalation du graphite.

Les courbes de charge et décharge indiquent que la capacité réversible du premier cycle est égale à 239 mAhg^{-1} , dont 150 mAhg^{-1} sont dus au graphite, 63 mAhg^{-1} en relation avec le plomb et 26 mAhg^{-1} liés à un courant d'oxydation. Nous constatons que la capacité réversible est plus faible que celle calculée à partir des données d'analyse élémentaire (292 mAhg^{-1}) et que le graphite cycle à 60 % et le métal à 44 % sur le total de masse active. Si nous corrigeons la capacité réversible par rapport à matière inactive, nous observons une augmentation de la capacité jusqu'à 248 mAhg^{-1} . Ces résultats montrent que la capacité réversible est plus faible que pour les composites préparés par l'hydruire activé « NaH / t-BuONa », par contre, la capacité irréversible du premier cycle est seulement de 100 mAhg^{-1} ce qui est beaucoup plus faible par comparaison avec les composites étudiés précédemment. La capacité réversible décroît régulièrement avec le nombre de cycles pour atteindre 164 mAhg^{-1} après 20 cycles. Cette diminution de capacité affecte à la fois le graphite et le plomb comme le montrent les voltampérogrammes et les courbes de charge/décharge galvanostatiques des Figures III – 44 et III – 45.

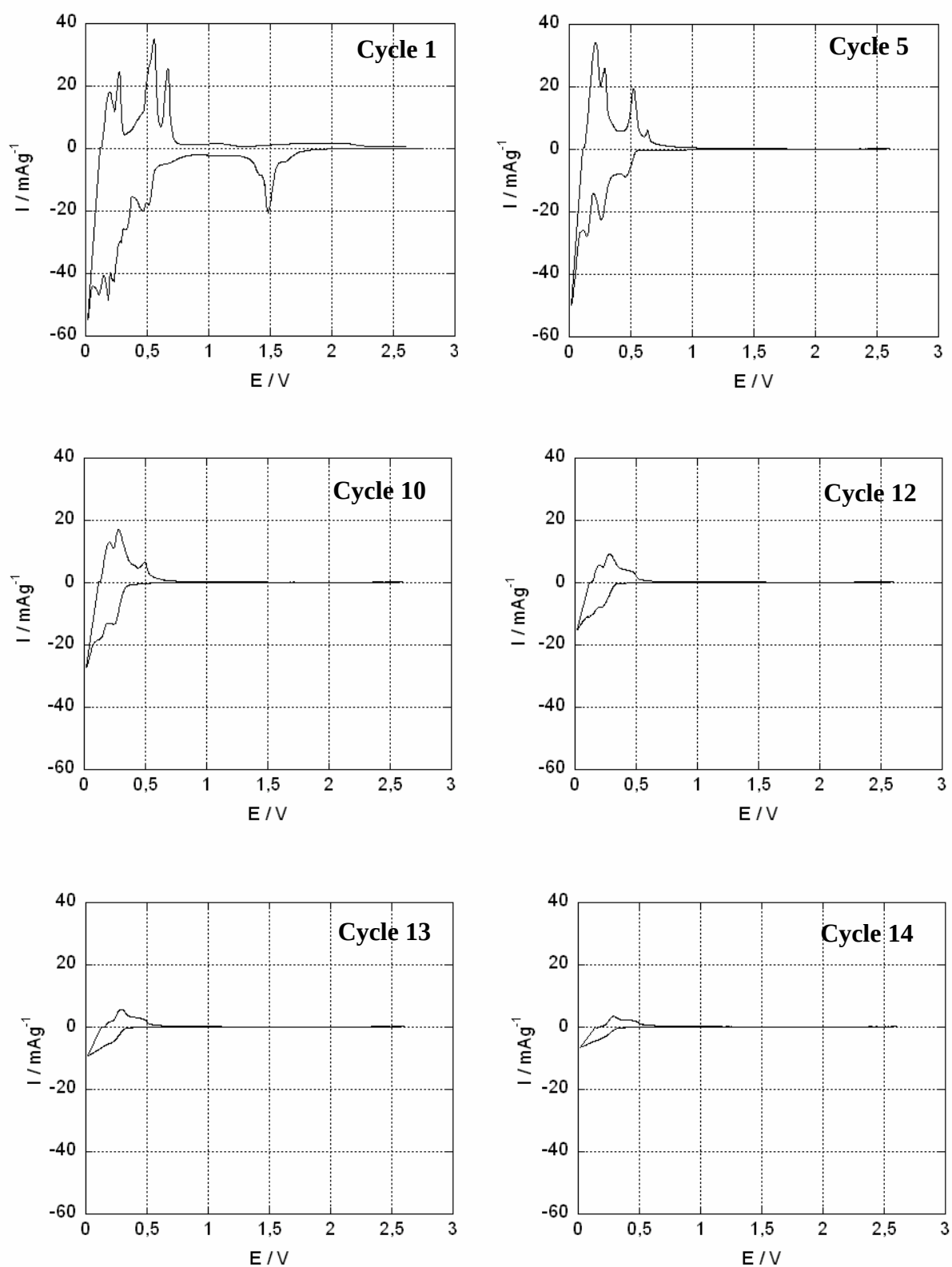


Figure III - 44. Voltampérogrammes du composite Pb/12C préparé par réduction de PbCl_2 avec $\text{LiH}/t\text{-BuOLi}$ et après lavé à l'éthanol et à l'eau, dans l'électrolyte $\text{EC} / \text{LiClO}_4$ 1,5 mol / Kg, en imposant des sauts de potentiel égaux à 2,5 mV pendant 2 min suivis d'une relaxation pendant 2 min.

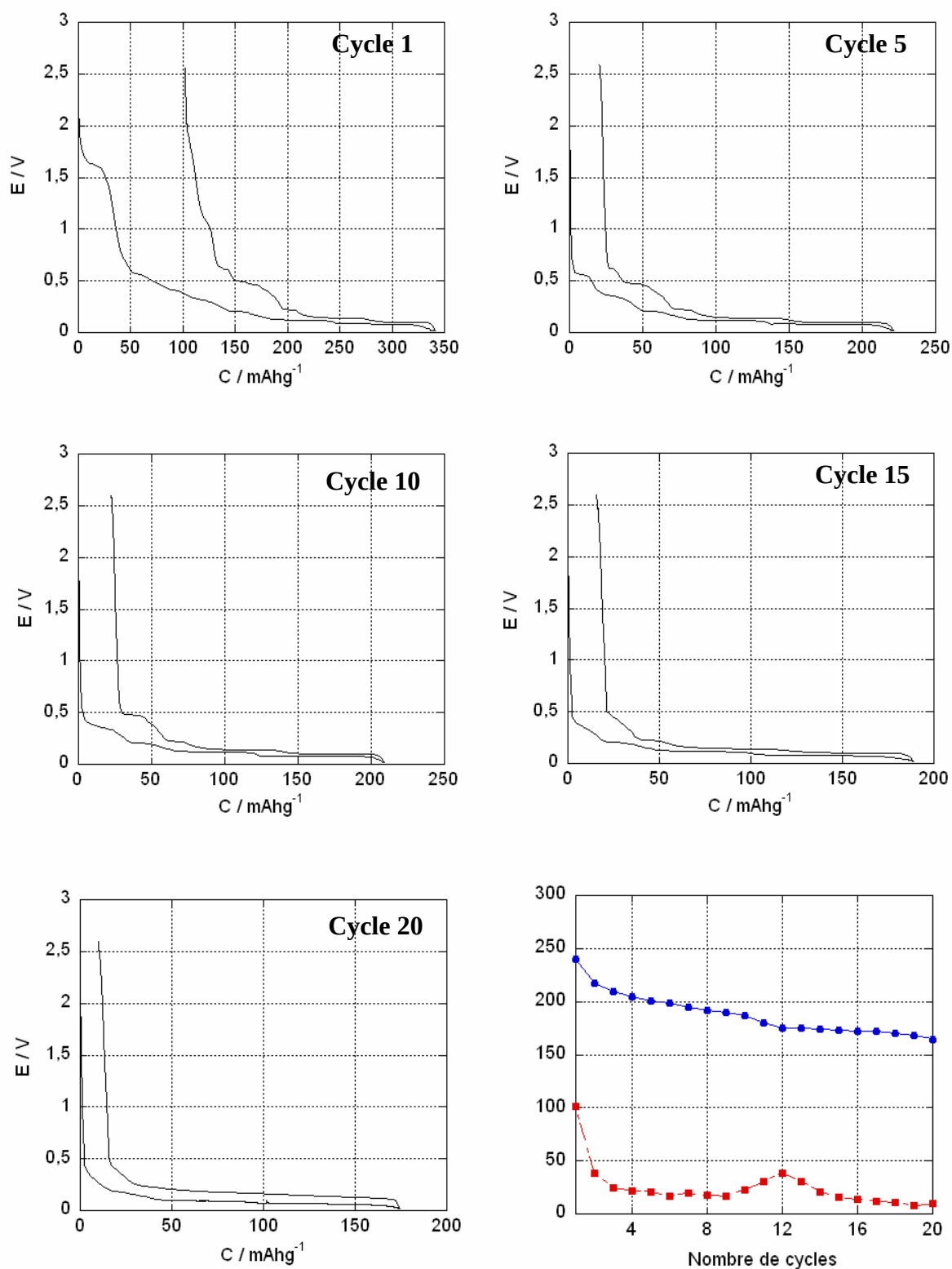


Figure III - 45. Courbes de charge / décharge du composite Pb/12C préparé par réduction de PbCl_2 avec $\text{LiH}/t\text{-BuOLi}$, lavé à l'éthanol et à l'eau, dans l'électrolyte $\text{EC} / \text{LiClO}_4$ 1,5 mol / Kg, en imposant un courant égal à $10\mu\text{A} / \text{mg}$ pendant 2 min suivi d'une relaxation de 2 min. Capacités réversible et irréversible du composite Pb/12C.

III – 4.5. Conclusion

Des nanoparticules de plomb ont pu être obtenues par réduction de PbCl_2 dans le THF par l'hydruire activé « $\text{LiH} / t\text{-BuOLi}$ ». Elles sont anisotropes apparaissant sous la forme d'aiguilles après synthèse, puis sous forme de ceintures après lavage (Figure III - 36). Avant lavage, les nanostructures filiformes paraissent être tenues ensembles par des forces faibles. Le lavage désolidarise ces structures et conduit d'une part à la formation de ceintures plus ou moins épaisses et longues et, d'autre part, à l'apparition de particules rondes aux extrémités des fils de plomb. Celles-ci apparaissent lorsque les « boules de fils de plomb » sont détruites par le lavage, comme l'indique le passage de la Figure III – 35 à la Figure III – 36. Les particules rondes paraissent alimenter la croissance des ceintures de plomb. En même temps, le lavage ne désolidarise pas complètement tous les fils de plomb ce qui conduit à la formation de ceintures avec des largeurs très différentes. L'addition d'un support carboné ne change pas le mécanisme de formation des nanoparticules de plomb ou la forme des nanoparticules déposées sur la surface du graphite, toutefois la longueur des ceintures de plomb est plus faible, ceci peut être lié à une limitation de la croissance des ceintures de plomb et une fragilité plus accentuée lors de la présence d'un support carboné.

Le composite graphite / plomb obtenu par réduction de PbCl_2 , en présence du graphite, par l'hydruire activé est caractérisé par un rapport $\text{C} / \text{Pb} = 36$ ce qui correspond à une capacité théorique massique de 420 mAhg^{-1} , tandis que les composites graphite / plomb issus de la réduction de PbI_2 et de PbBr_2 possèdent, respectivement, des rapports égaux à $\text{C} / \text{Pb} = 19$ et à $\text{C} / \text{Pb} = 22$ et des capacités massiques de 441 mAhg^{-1} et de 436 mAhg^{-1} (Tableau III - 9). L'analyse élémentaire montre que le lavage à l'éthanol et à l'eau conduit à une perte plus importante de métal dans les composites préparés par l'hydruire activé « $\text{LiH} / t\text{-BuOLi}$ », que dans ceux préparés par l'hydruire activé « $\text{NaH} / t\text{-BuONa}$ ». Par ailleurs, lors du cyclage la capacité massique expérimentale au premier cycle est plus faible que dans les composites précédents (Tableau III - 10).

La faible liaison du plomb au support carboné paraît être l'une des raisons pour laquelle le lavage entraîne une perte considérable de métal, conduisant à une capacité massique plus faible que celle correspondant au composite $\text{Pb}/12\text{C}$. Par ailleurs, la capacité massique expérimentale est inférieure à celle calculée par analyse élémentaire semblant indiquer qu'une partie du plomb ne participe pas au cyclage. Ce plomb « inactif » pourrait

être soit combiné dans des sous-produits résiduels soit inaccessible d'un point de vue électrique.

Tableau III – 9. Capacité massique expérimentale (déterminée par la méthode galvanostatique) des composites Pb / 12C.

Composition réelle	Capacité massique expérimentale (mAhg ⁻¹)					
	Total		Graphite		Pb	
	Cycle 1	Cycle 20	Cycle 1	Cycle 20	Cycle 1	Cycle 20
Pb / 19C (PbI ₂ / éthanol)	420	-	139	-	160	-
Pb / 22C (PbBr ₂ / H ₂ O)	283	-	143	-	100	-
Pb / 36C (PbCl ₂ / H ₂ O)	239	164	150	-	63	-

Tableau III – 10. Capacités massiques théorique, réelle (déterminée par analyse élémentaire), expérimentale (déterminée par méthode galvanostatique) et corrigée par rapport à la masse inactive contenue dans les composites de composition théorique Pb/12C obtenus par réduction de PbX₂ en présence de graphite UF4 par l'hydrure activé « MH / *t*-BuOM ».

Composition (Rapport atomique théorique) (Percuteur/ Lavage)	Capacité massique (mAhg ⁻¹)			
	Théorique	Réelle (masse active %)	Expérimentale (cycle 1)	Corrigée par rapport à la masse inactive (%) (cycle 1)
Pb/12C (Pb/19C) (PbI ₂ / éthanol)	458	441 (75 %)	420	525 (+ 25 %)
Pb/12C (Pb/22C) (PbBr ₂ / H ₂ O)	458	436 (91 %)	283	308 (+ 9 %)
Pb/12C (Pb/36C) (PbCl ₂ / H ₂ O)	458	420 (96 %)	239	248 (+ 4 %)

III – 5. Références Bibliographiques

1. D. C. Bradley, *Chemical Review*, 89 (1989) 1317
2. R. Papiernik, L. G. H. Pfalzgraf, M. C. Massiani, *Inorganica Chimica Acta*, 165 (1989) 1
3. R. C. Mehrotra, A. K. Rai, A. Jain, *Polyhedron*, 10 (1991) 1103
4. R. Papiernik, L. G. H. Pfalzgraf, M. C. Massiani, *Polyhedron*, 10 (1991) 1657
5. N. Holligsworth, G. A. Horley, M. Mazhar, M. F. Mahon, K. C. Molloy, P. W. Haycock, C. P. Myers, G. W. Critchlow, *Applied Organometallic Chemistry*, 20 (2006) 687
6. G. Prabusankar, B. Jousseume, T. Toupance, H. Allouchi, *Angewandte Chemie International Edition*, 45 (8) (2006) 1255
7. X. Lu, G. Zhang, W. Wang, X. Li, *Angewandte Chemie International Edition*, 46 (2007) 5772
8. X. Lu, W. Wang, G. Zhang, X. Li, *Advanced Functional Materials*, 17 (2007) 2198
9. C. C. Yang, F. C. Tsao, S. Y. Wu, W.-H. Li, K. C. Lee, *Journal of Low Temperature Physics*, 131 (3/4) (2003) 349
10. P. J. Huang, M. K. Chung, C. C. Yang, W.-H. Li, *Chinese Journal of Physics*, 44 (1) (2006) 62
11. M. Martos, J. Morales, L. Sánchez, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 615
12. M. Martos, J. Morales, L. Sánchez, R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, J. R. Ramos Barrado, *Electrochimica Acta*, 46 (2001) 2939
13. N. Chelali, L. Zerroual, A. Hammouche, A. Kahoul, J. Guitton, *Solid State Ionics*, 91 (1996) 289
14. C. Barriga, S. Mafi, L. Peraldo-Bicelli, C. Malitesta, *Journal of Power Sources*, 18 (1991) 353
15. W. B. Pearson, *A Handbook of Lattice Spacing and Structures of Metal and Alloys*, Pergamon, London, 1958, 717
16. R. A. Huggins, *Ionics*, 3 (1997) 245
17. A. Naji, Thèse de l'Université de Nancy I (1998)
18. Z. W. Pan, Z. R. Dai, Z. L. Wang, *Applied Physics Letters*, 80 (2002) 309
19. Y. Wang, X. Jiang, T. Herricks, Y. Xia, *Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 8631
20. H. Zhang, M. Zuo, G. Li, S. Tan, S. Zhang, *Nanotechnology*, 16 (2005) 3115

CHAPITRE IV

CHAPITRE IV

PARTICULES SnSb

ET

COMPOSITES (1-x) Sn / (x) Sb / 12 C

(x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1)

Ce chapitre prolonge des études antérieures effectuées sur les systèmes graphite /métal obtenus par réduction d'halogénures métalliques par hydrure activé par un alcoolate alcalin généré *in situ*.

Lors de la préparation des particules d'antimoine par les hydrures NaH et LiH activés par *t*-BuONa et par *t*-BuOLi générés *in situ*, il a été constaté que l'agent réducteur influence la taille, la morphologie et la structure cristalline des particules synthétisées [1]. Ainsi, la réduction de SbCl₅ à l'aide de l'agent réducteur NaH activé par *t*-BuONa conduit à la formation de NaCl cristallin et des particules d'antimoine(0) amorphe qui ne pouvaient pas être détectées par diffraction des rayons X. Toutefois, la présence d'antimoine métallique a été mise en évidence après traitement thermique permettant l'augmentation de la taille des particules et de leur cristallinité. La synthèse effectuée en présence du réducteur LiH activé par *t*-BuOLi conduit immédiatement à la formation de particules d'antimoine, facilement détectées par diffraction des rayons X, de nature polycristalline (structure rhomboédrique) présentes sous la forme d'agrégats constitués de particules d'environ 20 nm. Parallèlement, des études concernant la réduction de chlorures d'étain, comme SnCl₂ et SnCl₄ [2], ont été effectuées en utilisant comme agent réducteur NaH activé par *t*-BuONa. Lors de la réduction de SnCl₂, il a été observé qu'après 15 minutes de réaction, il était possible de détecter la formation d'étain tétragonal et de NaCl par diffraction des rayons X. Par contre, la réduction de SnCl₄ dans les mêmes conditions ne permettait pas de détecter la présence d'étain métallique. Il a notamment été montré que le temps de chauffage était un paramètre important qui influençait la taille, la morphologie et la structure cristalline des particules d'étain. Même après 1 h de réduction à chaud, les particules sont amorphes et subnanométriques. Une augmentation du temps de reflux conduit à la croissance des nucleus d'étain formés dans les

premiers instants et à l'apparition de particules d'étain cristallin de structure tétragonale. Un lavage des particules d'étain à l'éthanol et à l'eau permet l'élimination de l'agent stabilisateur *t*-BuONa et à l'inévitable agrégation et coalescence des particules d'étain.

Ces études en milieu organique ont permis d'envisager la préparation de particules métalliques en présence d'un support carboné, comme le graphite naturel (Ceylan ou UF4), qui peut servir de point d'ancrage pour les particules d'antimoine ou d'étain de petites tailles. C'est dans ce contexte que le système graphite/antimoine [3], obtenu par réduction du composé d'intercalation $C_{24}SbCl_5$ de stade II ou $C_{12}SbCl_5$ de stade I avec NaH activé et le système graphite/étain [4, 5] préparé par réduction directe des chlorures d'étain en présence de graphite par NaH/*t*-BuONa ont été préparés.

Par ailleurs, des études utilisant KC_8 - composé d'intercalation du graphite de stade I – comme agent réducteur ont été réalisés pour la préparation des systèmes graphite/étain [6], graphite/antimoine [7, 8], graphite/bismuth [7], graphite/arsenic [7] et graphite/silicium. Les systèmes graphite/antimoine ont également été préparés par réduction du composé d'insertion $C_{12}SbCl_5$ de stade I (préparé par la technique tube à deux boules) avec la vapeur de césium [9], et par co-intercalation en ayant recours à la réaction d'un alliage du type métal alcalin-antimoine, comme l'alliage Cs-Sb, avec le graphite en poudre conduisant à la formation du composé d'intercalation du graphite – césium – antimoine de stade III [10].

Commençons par les systèmes graphite/antimoine. Lors de leur préparation, l'antimoine se dépose sous la forme d'un film amorphe constitué de particules de taille inférieure à 5 nm à la surface du graphite. Pendant le lavage à l'éthanol et à l'eau les particules d'antimoine s'agrègent et coalescent. Il est possible de retrouver des amas de particules isolées ou des films d'antimoine amorphe sur le graphite. Seul le composé d'insertion $C_{12}SbCl_5$ de stade I réduit par la vapeur de césium conduit à l'apparition d'agrégats d'antimoine cristallin. Ces composites ont été testés comme matériaux d'électrode. Le tableau IV – 1 montre les capacités réversibles et irréversibles obtenues lors du cyclage des systèmes antimoine-graphite. Nous constatons que les capacités réversibles expérimentales sont très proches de leurs valeurs théoriques, mais ces matériaux souffrent d'une forte capacité irréversible dans le premier cycle de charge/décharge.

Tableau IV – 1. Capacités spécifiques des systèmes graphite/antimoine préparés par différentes méthodes de réduction.

Système graphite/antimoine	Capacité réversible (mAhg ⁻¹)		Capacité irréversible du 1 ^{er} cycle (mAhg ⁻¹)
	Théorique	Expérimentale	
C ₁₂ SbCl ₅ réduit par NaH / <i>t</i> -BuONa	492	420	-
SbCl ₅ réduit par KC ₈	420	420 (dont 80 sont dus au Sb)	400
C ₁₂ SbCl ₅ de stade I réduit avec la vapeur de césium	504	490 (dont 160 sont dus au Sb)	-
Composé d'intercalation graphite – césium – antimoine de stade III	572	700 (0 - 2 V) 550 (0 - 1 V)	1200

Lors de la thèse de L. Balan, le système graphite/étain a été étudié. Les composites graphite/étain ont été préparés par réduction de SnCl₂ ou de SnCl₄ en présence du graphite UF4 avec l'hydruire NaH activé par *t*-BuONa. La réduction de SnCl₂ par l'hydruire activé conduit à la formation de particules métalliques d'étain de diamètre voisin de 6 nm. Une fois les particules lavées à l'éthanol et à l'eau, il y a formation à leur surface d'un oxyde d'étain identifié comme étant Na₂SnO₃. Cependant, une forte agglomération des particules métalliques (jusqu'à 50 nm) après lavage à l'éthanol et à l'eau est observée en raison de la détérioration de la matrice organique. La réduction de SnCl₄ à l'aide du système NaH/*t*-BuONa conduit, dans un premier temps, à la formation de particules amorphes possédant un diamètre d'environ 4 nm dispersées dans la matrice organique. Le lavage à l'éthanol et à l'eau conduit à l'agglomération et à la coalescence des particules métalliques : formation de particules ayant des diamètres proches de 24 nm. La diffraction des rayons X a permis de mettre en évidence la formation à la fois de particules d'étain et d'oxyde d'étain SnO₂ après lavage.

La réduction de SnCl₂ à l'aide de KC₈ dans le THF conduit à formation d'étain métallique de structure tétragonale (apparition de particules de taille nanométrique et diamètre compris entre 25 et 30 nm ou sous la forme de grands amas). Ces systèmes ont été testés comme matériaux d'électrode. Le Tableau IV – 2 montre que les composites préparés à

partir de l'étain possèdent une capacité de stockage d'ions lithium inférieure à celle prévue théoriquement. Par ailleurs, la capacité irréversible reste aussi très importante.

Tableau IV – 2. Capacités spécifiques des systèmes graphite/étain préparés par différentes méthodes de réduction.

Système graphite/étain	Capacité réversible (mAhg ⁻¹)		Capacité irréversible du 1 ^{er} cycle (mAhg ⁻¹)
	Théorique	Expérimentale	
SnCl ₂ réduit par NaH/ <i>t</i> -BuONa	650	650 (cycle 1) 500 (cycle 20)	400
SnCl ₄ réduit par NaH / <i>t</i> -BuONa	650	630 (cycle 1) 415 (cycle 20)	400
SnCl ₂ réduit par KC ₈	609	440 (cycle 1) 489 (cycle 20)	600

L'étude des systèmes graphite/antimoine et graphite/étain a montré que les charges spécifiques se stabilisaient, après plusieurs cycles, mais que, par contre, les capacités expérimentales observées pour le système graphite/antimoine étaient beaucoup plus proches des valeurs théoriques que celles dans le cas du système graphite/étain. Ces observations ont suggéré que du fait que les températures de fusion de Sb et Sn étaient très différentes (T_F (Sb) = 631°C ; T_F (Sn) = 231°C), il était probable que la coalescence des nanoparticules d'étain contenues dans le système graphite/étain était favorisée contrairement aux particules de Sb, au cours du cyclage. Le système graphite/étain contiendrait alors de l'étain sous forme de nanoparticules, mais aussi sous forme d'agrégats. Il a donc été suggéré que ces agrégats se comportaient en cyclage comme les échantillons massifs et que l'insertion/désinsertion du lithium dans ces agrégats conduisait, avec le cyclage, à leur effritement, à une consommation d'électrolyte par formation de la SEI (*Solid Electrolyte Interphase*) et, par conséquent, à une perte du contact électrique générant ainsi une capacité irréversible élevée.

C'est dans ce contexte que la préparation des systèmes graphite/SnSb, mettant en œuvre à la fois de l'étain et de l'antimoine, a été envisagée. L'antimoine aurait pour effet de durcir l'alliage SnSb empêchant la coalescence des particules en cyclage et, en même temps,

permettrait l'insertion d'une plus grande quantité d'ions lithium dans l'alliage SnSb conduisant à des matériaux d'électrode possédant une densité d'énergie plus élevée que les métaux isolés. Lors de la préparation des nanoparticules de SnSb à l'aide de l'hydruire activé NaH/*t*-BuONa [11], la formation de l'alliage SnSb et de NaCl a été montré par analyse de diffraction des rayons X. Par ailleurs, les observations au microscope électronique en transmission ont montré la formation de particules sphériques de diamètre voisin de 5 nm correspondant à la structure rhomboédrique de l'alliage β - SnSb à l'état amorphe uniformément dispersées dans la matrice organique. Après les lavages à l'éthanol et à l'eau, les particules s'agrégent et des nanocristaux de 7,0 nm de diamètre ont été observés. L'agrégation est une conséquence de la détérioration de la matrice organique *t*-BuONa qui entoure les particules et maintient leur individualité. Les particules sont cependant beaucoup plus cristallines après lavage à l'éthanol et à l'eau comme montré par la diffraction des électrons. L'analyse XPS a également montré que la surface des particules était légèrement oxydée et qu'elle était essentiellement constituée d'atomes d'antimoine car le rapport Sb/Sn était égal à 8. L'étain serait donc réduit en premier pour conduire à des nanoparticules de Sn^0 stabilisées par la matrice organique *t*-BuONa. Puis, dans un deuxième temps, il y aurait réduction des ions antimoine et formation d'atomes de Sb^0 qui diffuseraient dans la structure cristalline de Sn^0 pour former l'alliage SnSb comme proposé dans le Schéma IV - 1.

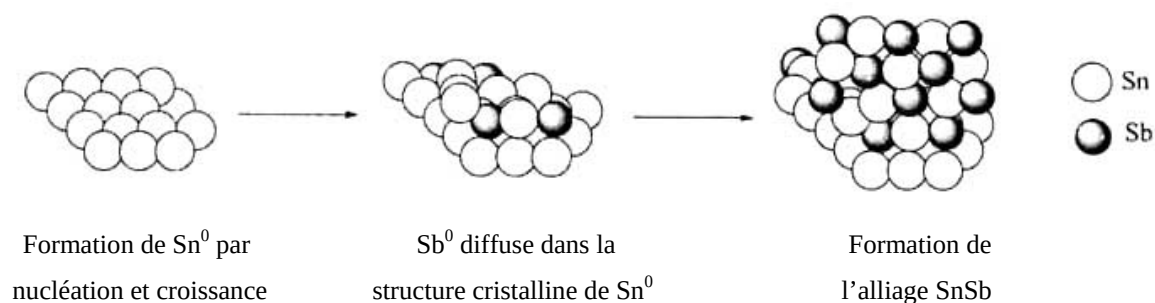


Schéma IV – 1. Mécanisme de formation des nanoparticules d'alliage SnSb [13].

Les premiers résultats paraissaient indiquer que les particules d'alliage SnSb présentaient quelques similitudes avec les particules d'antimoine préparées en milieu organique. Après synthèse, les nanoparticules d'alliage SnSb possèdent un diamètre proche de 5 nm et un caractère amorphe comme les particules d'antimoine. Par contre, elles se distinguaient des nanoparticules d'antimoine car elles étaient détectables par diffraction des rayons X à toute les étapes de la caractérisation (après synthèse, lavage à l'éthanol et lavage à

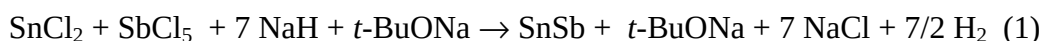
l'eau) et avaient un caractère cristallin après lavage, comme l'ont montré les observations effectuées au microscope électronique en transmission. Les nanoparticules de SnSb souffriraient cependant moins d'agrégation lors du lavage que les nanoparticules d'antimoine ou d'étain préparés par voie organique.

IV – 1. Synthèse de nanoparticules d'alliage SnSb

Dans la continuité des études effectués sur les alliages SnSb, nous avons réalisé la co-réduction de SnCl₂ et SbCl₅ en présence de l'hydruire activé « NaH/*t*-BuONa » en jouant sur le temps de chauffage et l'ordre d'addition des précurseurs au milieu réducteur. Par ailleurs, nous avons étudié l'influence de la nature de l'agent réducteur et du lavage - filtration *versus* centrifugation - sur la morphologie, la taille et la structure cristalline des nanoparticules de l'alliage SnSb.

IV – 1.1. Influence du temps de chauffage

L'équation 1 décrit la réduction des chlorures d'antimoine et d'étain en présence de l'hydruire activé NaH/*t*-BuONa dans le THF. Le précurseur SnCl₂ (5 mmol) est additionné 5 minutes avant l'ajout de SbCl₅ (5 mmol) à température ambiante, selon la réaction globale:



Afin d'étudier l'influence du temps de chauffage sur la taille des particules de l'alliage SnSb, la réaction a été stoppée au bout de 1 h, 6 h ou 24 h. L'analyse par diffraction des rayons X des produits de la réaction, Figure V – 1, révèle la présence de NaCl, de l'alliage SnSb et de l'agent réducteur NaH, additionné en léger excès lors de la synthèse pour protéger les nanoparticules de l'oxydation. L'augmentation du temps de chauffage conduit d'une part à la diminution de l'intensité des réflexions dues à NaH et, d'autre part, à une légère augmentation de l'intensité des réflexions de l'alliage SnSb. Au bout de 24 h de chauffage il est possible de détecter la présence de quelques réflexions dues à l'antimoine (Figure IV – 1c).

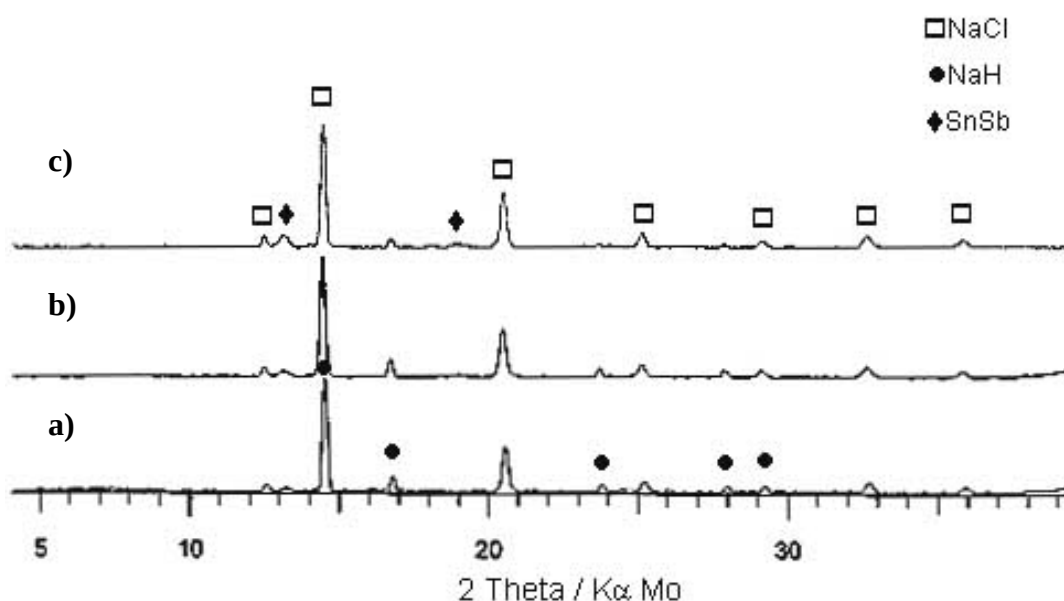


Figure IV – 1. Caractérisation par DRX des produits de la réduction de SnCl_2 et de SbCl_5 en fonction du temps de chauffage par l'hydruire activé NaH / $t\text{-BuONa}$ par ajout de SnCl_2 5 minutes avant SbCl_5 : a) 1 h ; b) 6 h ; c) 24 h.

Les particules d'alliage SnSb préparées après 24 h de chauffage ont été observées au microscope électronique en transmission (Figure IV - 2). Le système obtenu est constitué de particules dispersées présentant un diamètre inférieur à 2 nm (Figure IV - 2a). L'incidence d'un faisceau d'électrons provoque la croissance des particules qui atteignent un diamètre compris entre 2,6 et 4,6 nm, comme le montre la micrographie en champ clair et l'histogramme de la Figure IV – 2c. Par ailleurs, le cliché de diffraction électronique, Figure IV – 2b, met en évidence un anneau diffus caractéristique de la réflexion (101) de l'alliage SnSb de structure amorphe mais également la réflexion (202) de la structure cubique de NaCl. L'analyse par EDXS montre que les régions plus riches en NaCl, Figure IV - 2d, contiennent des particules constituées majoritairement d'étain comme l'indique le rapport $\text{Sn/Sb} = 2$, tandis que les zones moins riches en NaCl, Figure IV - 2e, sont constituées de particules dont la composition reste proche de $\text{Sn/Sb} = 1,25$. Par ailleurs, l'analyse EDX paraît indiquer que les particules sont entourées par la matrice organique $t\text{-BuONa}$ qui empêche leur agrégation lors de la synthèse. Toutefois, un temps de chauffage plus long ne paraît pas influencer la

taille des particules d'alliage SnSb, des tailles voisines de $4,7 \pm 0,1$ nm ont été trouvées après une heure de chauffage dans des travaux antérieurs effectués au laboratoire [11].

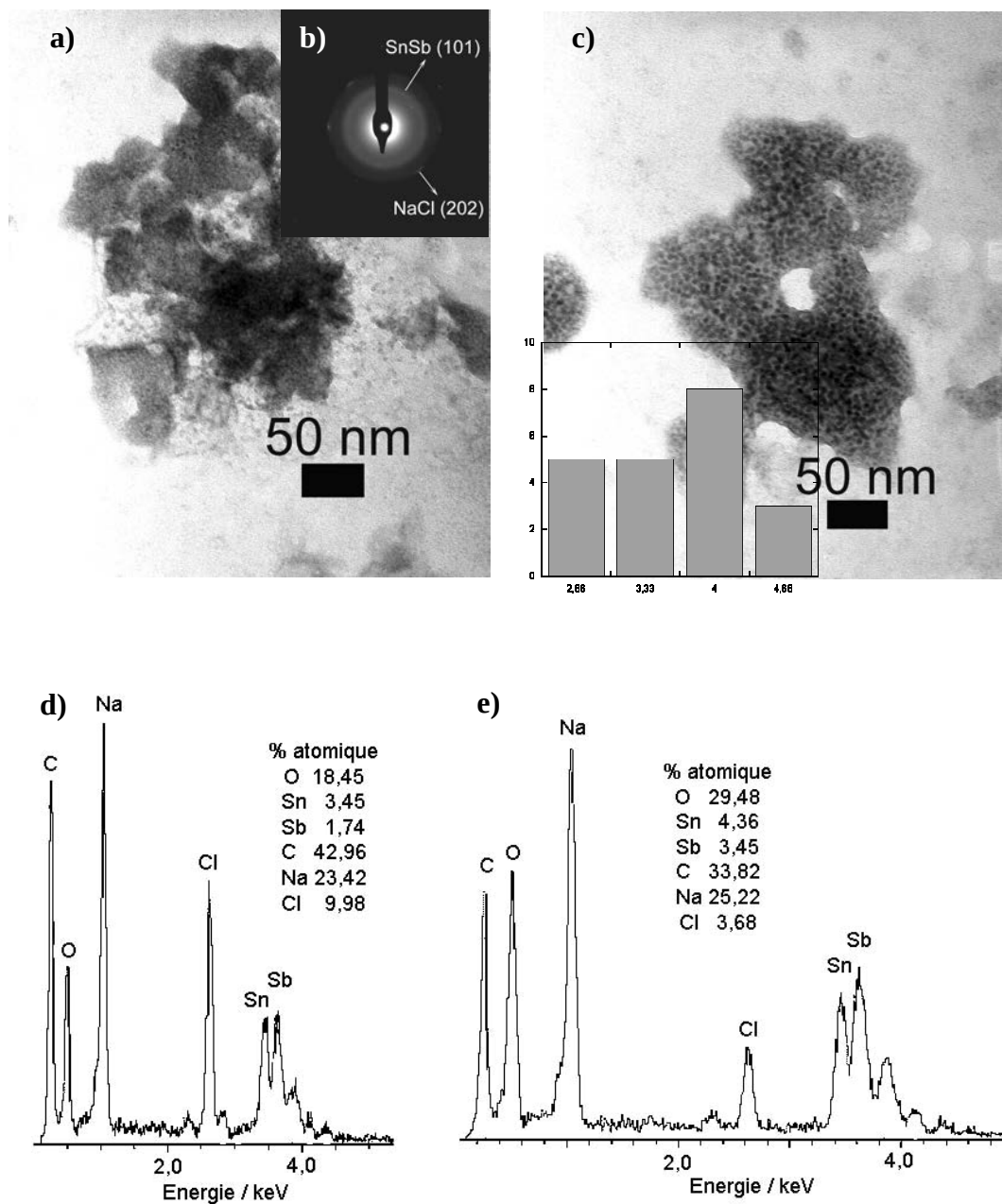


Figure IV – 2. Particules d'alliage SnSb préparées par co-réduction de SnCl_2 et de SbCl_5 pendant 24 h de chauffage : a) micrographie en champ clair ; b) cliché de diffraction d'électrons ; c) micrographie en champ clair, après maintien sous le faisceau d'électrons ; d) et e) spectres EDX.

IV – 1.2. Influence de l'ordre d'addition des précurseurs métalliques au milieu réducteur

La Figure IV - 3 montre l'effet de l'ordre d'addition des précurseurs métalliques au milieu réducteur sur la structure cristalline des particules de l'alliage SnSb. Les particules de l'alliage SnSb ont été préparées à l'aide de l'hydruire activé NaH / *t*-BuONa pendant 1 h de chauffage, en additionnant SbCl₅ 5 minutes avant SnCl₂, afin ces résultats avec des travaux précédemment réalisés au laboratoire [11].

Après synthèse, nous constatons que les réflexions caractéristiques de NaCl et de NaH sont présentes, ainsi qu'un pic large attribué à la réflexion (101) de l'alliage SnSb de structure rhomboédrique (Figure IV – 3a). Le lavage avec un excès d'éthanol, Figure IV - 3b, conduit à l'élimination de NaH. Après lavage à l'eau (Figure IV – 3c), la réflexion la plus intense de Sn tétragonal (101) est visible.

Après lavage à l'éthanol et à l'eau, de nouvelles réflexions apparaissent : l'étain (101) tétragonal ; l'antimoine (012), (110), (202) et (122) rhomboédrique superposées aux réflexions de l'alliage SnSb (101), (110), (021) (113) rhomboédrique respectivement, et les réflexions (015) et (113) de l'antimoine rhomboédrique qui apparaissent séparées sur le

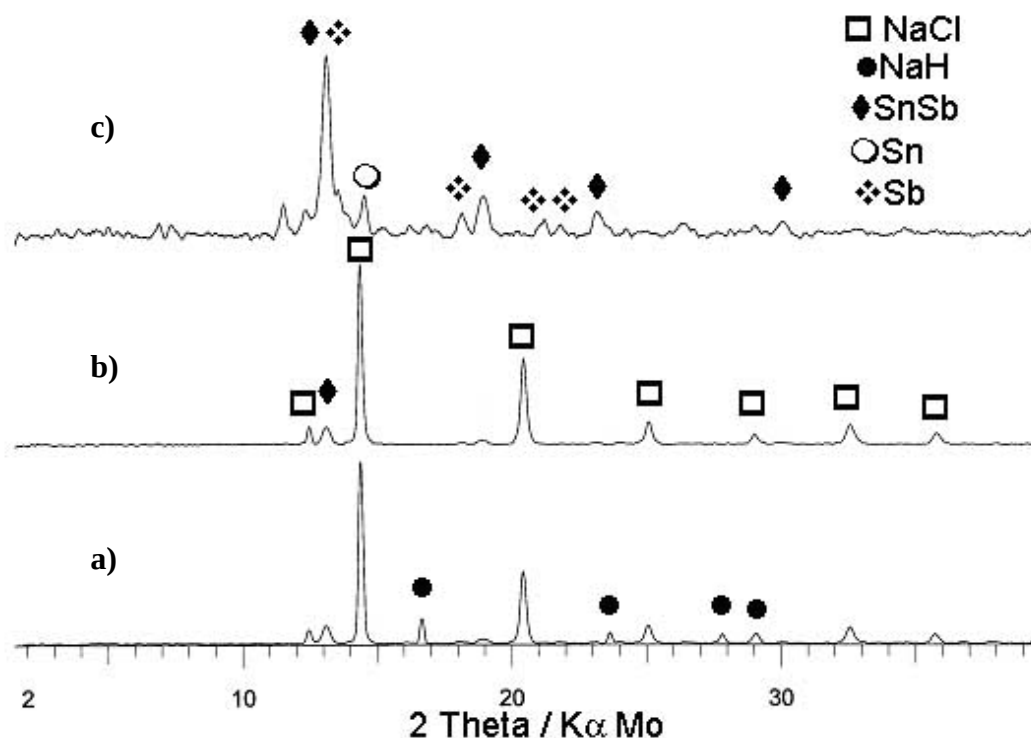


Figure IV – 3. Caractérisation par DRX du produit de la réduction de SnCl₂ et de SbCl₅ par la méthode NaH / *t*-BuONa pendant 1 h de chauffage, en additionnant SbCl₅ avant SnCl₂: a) avant lavage; b) après lavage avec un excès d'éthanol et récupération de la poudre par centrifugation; c) après lavage avec un excès d'eau et récupération de la poudre par centrifugation.

diffractogramme de la Figure IV - 3c.

Nous avons également caractérisé les particules avant lavage par microscopie électronique en transmission. Les micrographies en champ clair de la Figure IV - 4 montrent que le système obtenu est constitué de particules dispersées présentant un diamètre inférieur à 2 nm et de NaCl dont la longueur de face est inférieure à 200 nm. Le cliché de diffraction électronique, Figure IV – 4e, met en évidence un anneau diffus de SnSb (101) caractéristique de son caractère amorphe, ainsi que les réflexions (200), (220) et (222) de NaCl. L'analyse par EDX, Figure IV – 4f, montre qu'il y a un excès d'atomes de Cl par rapport à la quantité d'atomes de Na, et que le rapport Sn/Sb = 1,3 comme dans le cas des nanoparticules préparées pendant 24 h de chauffage (voir EDX de la Figure IV - 2).

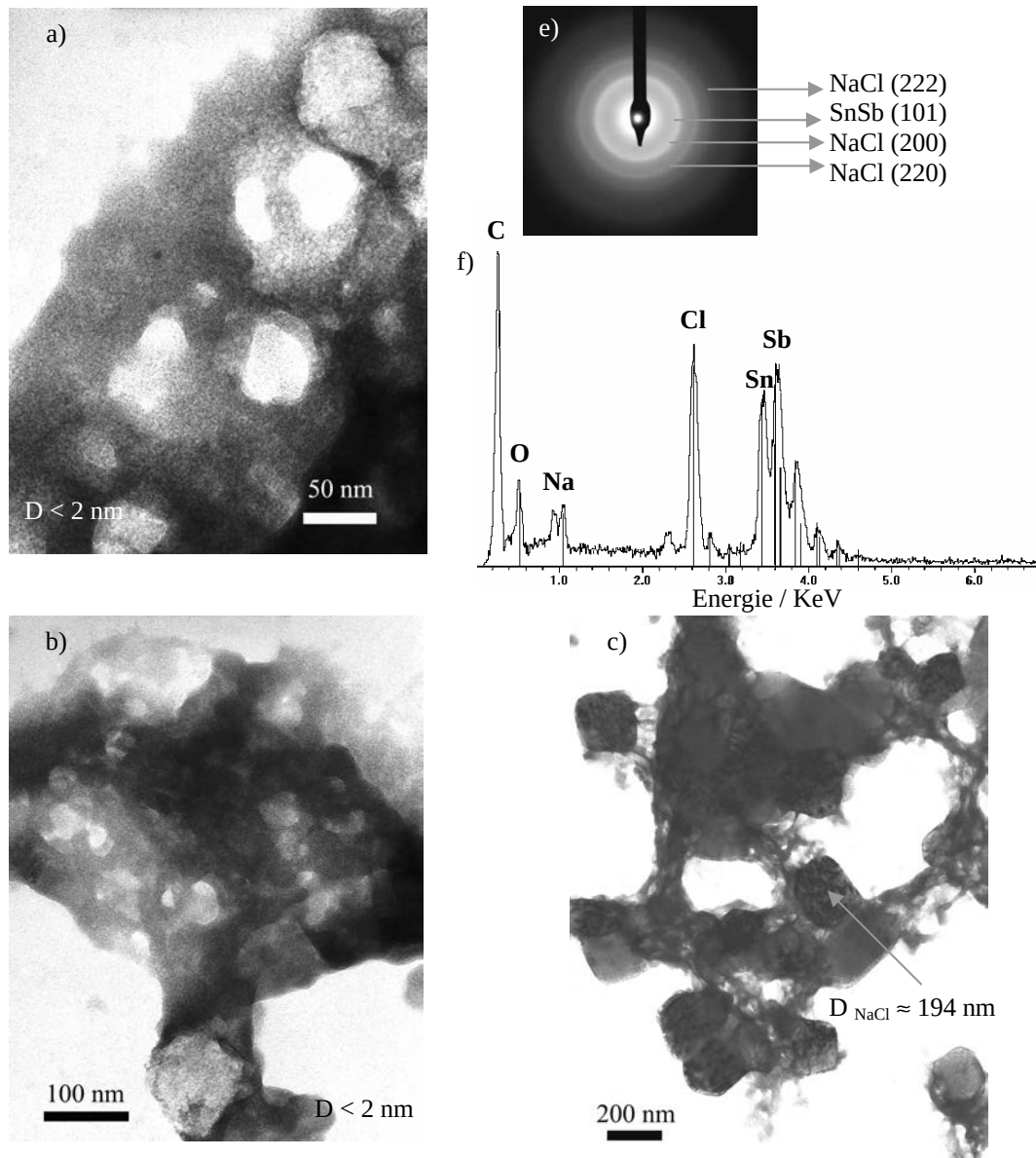
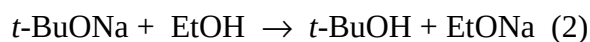


Figure IV – 4. Particules d'alliage SnSb préparées par co-réduction de SbCl_5 et de SnCl_2 pendant 1 h de chauffage en additionnant SbCl_5 avant SnCl_2 : a), b) et c) micrographies en champ clair; d) spectre EDX; e) cliché de diffraction d'électrons.

IV – 1.3. Influence du lavage

Après lavage à l'éthanol et à l'eau, les particules préparées pendant 1 h et 24 h de chauffage ont été caractérisées par diffraction des rayons X. La Figure IV - 5 montre l'effet du lavage sur la structure cristalline des particules obtenues au bout de 1 h de chauffage. On peut vérifier qu'avant lavage, Figure IV - 5a, les réflexions caractéristiques de NaCl, de NaH sont présentes ainsi que la réflexion la plus intense de l'alliage SnSb de structure rhomboédrique. Toutefois, après lavage à l'éthanol, nous constatons l'apparition de réflexions à des petits angles probablement liés à l'échange dans la matrice organique du ligand $t\text{-BuO}^-$ par le ligand EtO^- comme le montre l'équation 2.



Cet échange peut également avoir lieu sur les alcoolates de Sn et de Sb présents dans le milieu. Le lavage à l'éthanol et à l'eau ne conduit pas à la disparition complète de NaCl. Par ailleurs, des réflexions attribuées à des oxydes d'antimoine de type Sb_2O_4 apparaissent lors du lavage à l'eau, tandis que la matrice organique EtONa est complètement éliminée.

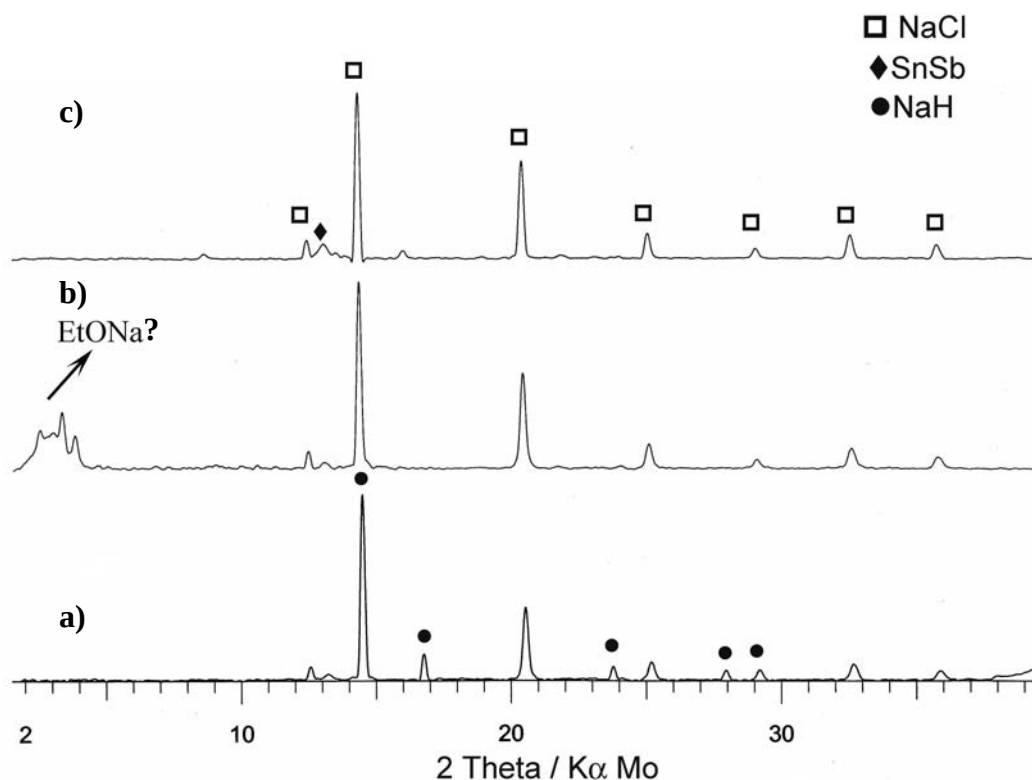


Figure IV – 5. Caractérisation par DRX du produit de la réduction de SnCl_2 et de SbCl_5 par la méthode NaH / $t\text{-BuONa}$ pendant 1 h de chauffage: a) avant lavage; b) après lavage à d'éthanol ; et c) après lavage à l'éthanol et l'eau.

Les particules de SnSb chauffées pendant 24 h ont été lavées à l'éthanol et à l'eau en utilisant deux approches différents : i) lavage avec une faible quantité d'éthanol et d'eau et ii) lavage avec un excès d'éthanol et d'eau. La Figure IV - 6 montre l'effet de la procédure de lavage sur la structure cristalline des particules obtenues au bout de 24 h de chauffage.

Après lavage avec une petite quantité d'éthanol et d'eau, il n'y a presque pas de modification de l'aspect du diffractogramme par rapport à celui du produit non lavé, comme le montre la Figure IV – 6b. Toutefois, un lavage avec un large excès de solvant, Figure IV – 6c, met en évidence l'apparition de nouvelles réflexions attribuées à: Sn^0 (200), (101), (220), (211) tetragonal; Sb^0 (012), (110), (202), (122) et (009) rhomboédrique superposées aux réflexions de SnSb (101), (110), (021), (113) et (104) respectivement, et la réflexion (104) de Sb^0 rhomboédrique qui apparaît isolée sur le diffractogramme.

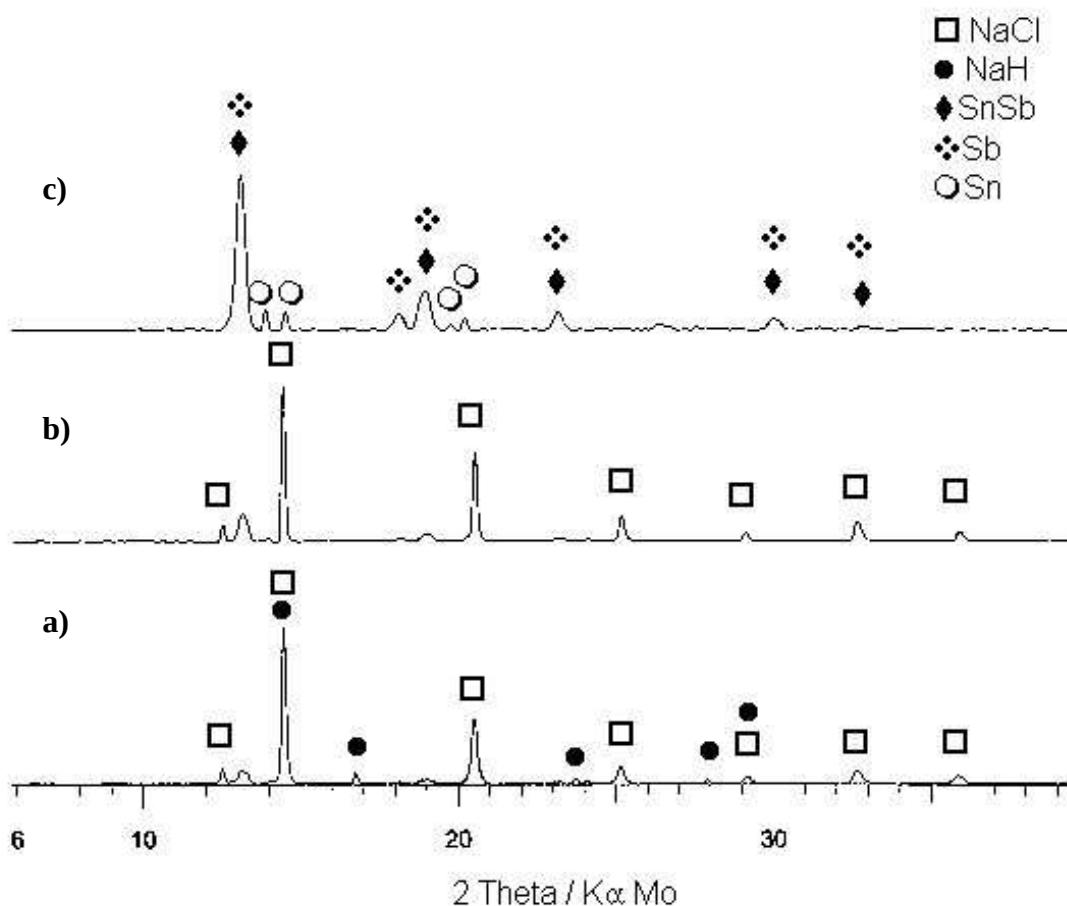
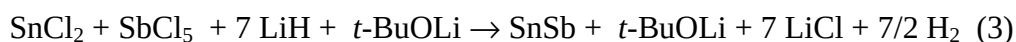


Figure IV – 6. Caractérisation par DRX du produit de la réduction de SnCl_2 et de SbCl_5 par l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa » pendant 24 h de chauffage: a) avant lavage; b) après lavage avec une très petite quantité d'éthanol et à d'eau et récupération de la poudre par filtration; c) après lavage avec un excès d'éthanol et d'eau et récupération de la poudre par centrifugation.

IV – 1.4. Influence de la nature de l'agent réducteur

Nous avons étudié l'influence de la nature de l'agent réducteur sur la morphologie, la taille et la structure cristalline des particules de l'alliage SnSb. Nous avons préparé à l'aide de l'hydruire activé « LiH/t-BuOLi » des particules de l'alliage SnSb pendant 2 h de chauffage. L'équation 3 montre les produits de réaction attendus lors de la réduction de SnCl₂ et SbCl₅. Comme précédemment, SnCl₂ a été additionné 5 minutes avant l'ajout de SbCl₅.



Le diffractogramme du produit brut, Figure IV – 7a, montre les réflexions (111), (200), (220) et (311) caractéristiques de la structure cubique de LiCl, alors que les réflexions caractéristiques de l'hydruire LiH sont absentes. Par ailleurs, nous observons d'une part un pic large très intense attribué à la réflexion (101) de la structure rhomboédrique de l'alliage SnSb et, d'autre part, des réflexions moins intenses, telles que (110), (012), (202), (113) et (104). Celles-ci sont accompagnées de réflexions attribuées à la structure rhomboédrique de

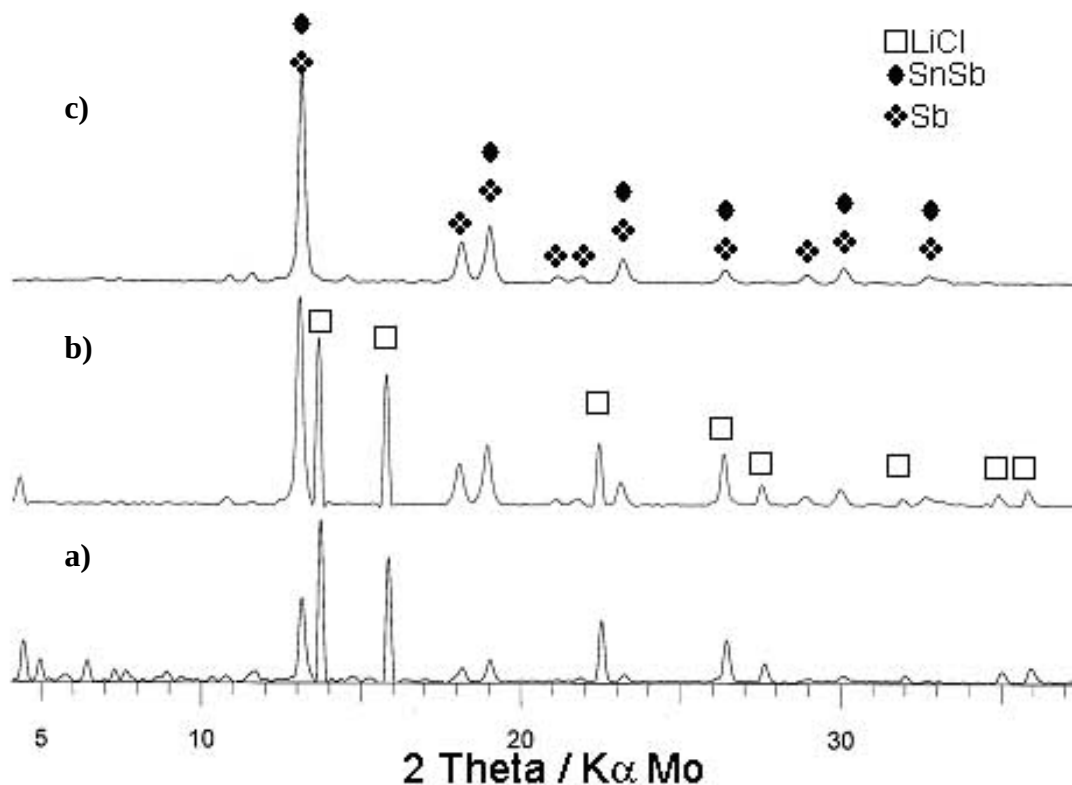


Figure IV – 7. Caractérisation par DRX du produit de la réduction de SnCl₂ et de SbCl₅ par la méthode LiH / t-BuOLi pendant 2 h de chauffage: a) avant lavage; b) après lavage avec un excès d'éthanol; c) après lavage avec un excès d'éthanol et d'eau.

l'antimoine. Après lavage avec un excès d'éthanol et d'eau, il n'y a pas de changement de la structure cristalline des particules de l'alliage SnSb ou Sb, Figure IV - 7c.

Après synthèse, les particules de l'alliage SnSb ont été caractérisées au microscope électronique en transmission. La Figure IV – 8 montre l'aspect de l'échantillon avant la procédure de lavage. Le système obtenu est constitué de particules dispersées présentant un diamètre inférieur à 2 nm. Le cliché de diffraction électronique met en évidence un anneau (101) diffus caractéristique de SnSb amorphe, ainsi que les réflexions (111), (200), (220) et (311) de LiCl cubique. L'analyse par EDXS semble indiquer que les particules sont majoritairement constituées de Sn car un rapport Sn/Sb=2 a été trouvé. Par ailleurs, nous n'avons pas détecté la présence d'antimoine cristallin en accord avec l'analyse par diffraction des rayons X.

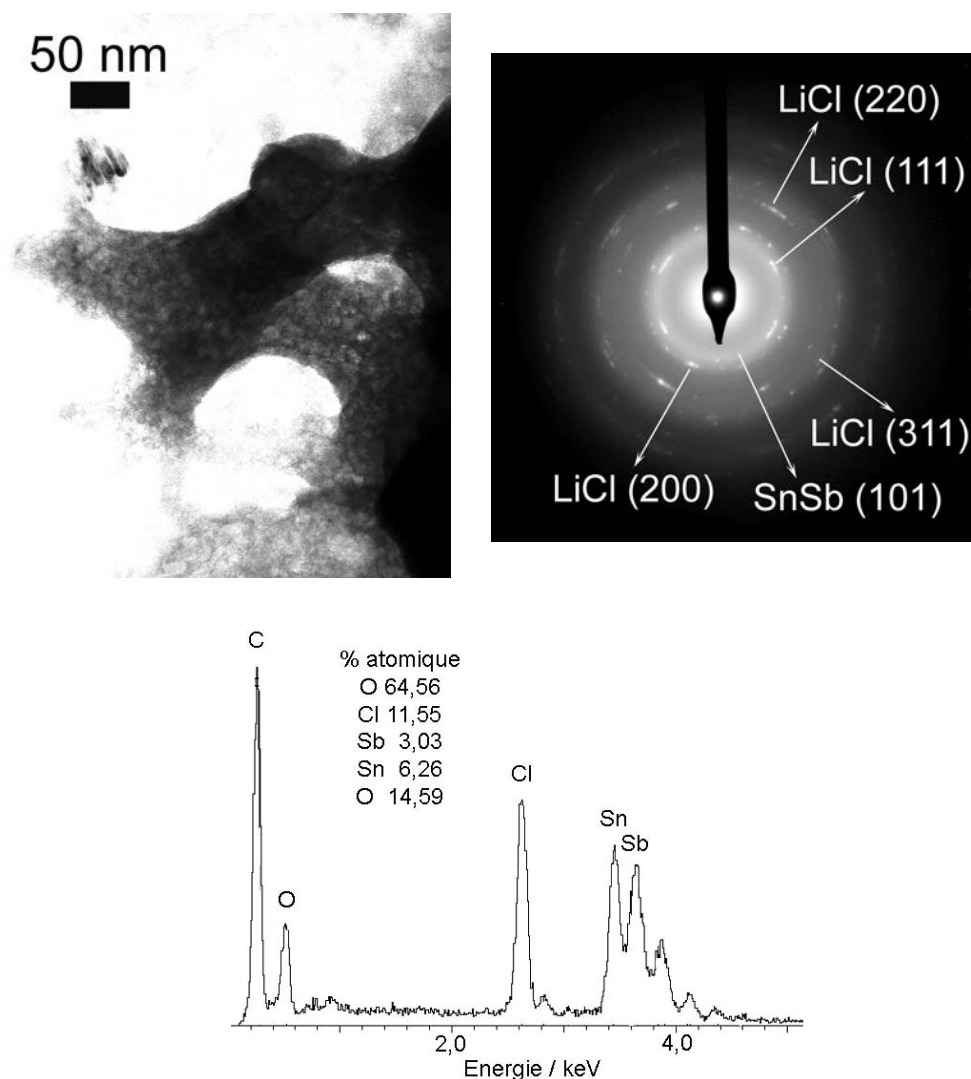


Figure IV – 8. Particules de l'alliage SnSb préparées avec l'hydruide activé LiH/t-BuOLi : a) micrographie en champ clair ; b) cliché de diffraction d'électrons ; et c) spectre EDX.

IV – 1.5. Conclusion

La co-réduction de SbCl_5 et de SnCl_2 par l'hydruire activé « MH / *t*-BuOM » (M = Na ou Li) conduit à la formation de nanoparticules d'alliage SnSb.

Les études sur l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa » ont montré que la durée de chauffage n'influençait pratiquement pas la taille des nanoparticules. Ainsi, après 24 h de chauffage, les nanoparticules ne font que quelques nanomètres de diamètre et sont uniformément dispersées dans la matrice organique. L'inversion de l'ordre d'addition des précurseurs métalliques ne semble pas affecter les produits obtenus car des particules d'un diamètre inférieur à 2 nm sont détectées. Par contre, dans les 2 cas, le lavage conduit à la ségrégation des phases Sb et Sn à partir de l'alliage SnSb, comme le montrent les diffractogrammes des produits lavés par centrifugation obtenus après 24 h de chauffage et par réduction préalable de SbCl_5 puis de SnCl_2 .

Les études menées sur l'hydruire activé « LiH / *t*-BuOLi » montrent que l'alliage SnSb et l'antimoine métallique se forment après synthèse. Le lavage conduit à l'élimination des sous-produits de réaction (LiCl).

IV – 2. Composites (1-x) Sn / (x) Sb / 12 C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1)

Les électrodes massives ou de granulométrie micrométrique constituées d'éléments des colonnes 14 et 15 du tableau périodique après l'intercalation du lithium donnaient lieu à des variations de volume importantes, ce qui conduisait à la pulvérisation et à la perte tout contact électrique avec le collecteur de courant et rendait leur utilisation rédhitoire. Afin d'éviter ou de diminuer ces effets, des études ont été entreprises pour diminuer la granulométrie des espèces actives et les disperser dans des matrices actives ou inactives capables d'absorber les variations de volume subies par la phase insérée. C'est, dans ce contexte, que les propriétés électrochimiques des systèmes $(1-x)\text{Sn} / (x)\text{Sb} / 12\text{C}$ ($x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2$ et $0,1$), mettant en œuvre à la fois de l'étain et de l'antimoine, seront ici étudiées. La composition x est un paramètre important qui va contrôler les propriétés

mécaniques des nanoparticules tout en empêchant l'agrégation des particules d'alliage SnSb pendant le cyclage et favorisant ainsi une bonne tenue en cyclage.

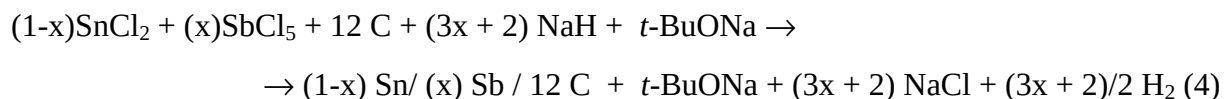
Les composites (1-x)Sn / (x)Sb / 12C sont issus de la co-réduction de SnCl_2 et de SbCl_5 avec un hydruure activé du type MH / *t*-BuOM (M = Na ou Li) généré *in situ*. La réduction chimique a lieu en présence d'un support carboné afin de faciliter l'ancrage des particules Sn, Sb et d'alliage SnSb sur les feuillets de graphite. Le support carboné est un graphite naturel, le graphite UF4 (Le Carbone Lorraine) (Chapitre II, section 1.3). Le graphite possède des orbitales *p* et sp^2 hybridées. Les orbitales sp^2 sont engagées dans les liaisons σ covalentes C-C qui constituent les plans de graphène, tandis que l'orbitale *p*, perpendiculaire à la surface des feuillets de graphite forme l'orbitale π délocalisée de part et d'autre du graphène est responsable de la conductivité électrique du graphite. Sur les feuillets externes du graphite, ces orbitales *p*, dites pendantes, sont très réactives et peuvent établir des liaisons avec différents groupements oxygénés ou non. Une interaction entre le graphite et des éléments présentant une chimie de covalence comme Sb ou Sn n'est donc pas à exclure. Nous avons montré dans le chapitre III que lors de la préparation des composites graphite/plomb, les particules métalliques de plomb ne s'accrochaient pas à la surface du graphite, ce qui paraît confirmer que les éléments à caractère métallique prononcé n'établissaient pas de liaisons chimiques avec les orbitales libres de la surface du graphite.

Les composites (1-x)Sn/(x)Sb/12C obtenus dans cette méthode ont été caractérisés par différentes techniques :

- a) la diffraction des rayons X permettant de détecter la présence des phases cristallines correspondantes à des particules dont la longueur de cohérence est plus grande que la longueur d'onde des rayons X ;
- b) la microscopie électronique en transmission pour étudier la morphologie, la composition chimique, le caractère cristallin des particules (1-x)Sn/(x)Sb et leur distribution sur les feuillets de graphite.
- c) la microscopie électronique à balayage pour étudier la morphologie et composition chimique des particules (1-x)Sn/(x)Sb et leur dispersion sur les feuillets de graphite.
- d) la spectroscopie Mössbauer pour évaluer les états d'oxydation des métaux et la nature des interactions métal – graphite et métal - matrice organique.

IV – 2.1. Composites de composition théorique (1-x)Sn/(x)Sb/12 C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) obtenus par réduction de SnCl₂ et de SbCl₅ en présence de graphite UF4 par l'hydrure activé « NaH / t-BuONa »

Les composites de composition théorique (1-x) Sn / (x) Sb / 12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) ont été préparés par réduction de SnCl₂ et de SbCl₅, en additionnant SnCl₂ avant SbCl₅, à l'aide de l'hydrure activé « NaH/t-BuONa » en présence de graphite UF4 en faisant varier les concentrations (1-x) de SnCl₂ et (x) SbCl₅ de (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) et en conservant les autres paramètres de réaction constants (solvant et température). L'équation 4 présente le bilan global de la réaction :



Il faut noter que les compositions données dans les titres sont des compositions théoriques basées sur les proportions des réactifs mis en jeu pour la synthèse. Ainsi, la réduction de (1-x) moles de SnCl₂ et (x) moles de SbCl₅ en présence de 12 moles de graphite conduit à un matériau de composition théorique (1-x) Sn / (x) Sb / 12 C. L'étain et l'antimoine sont ici considérés soit, comme éléments isolés (Sn⁰, Sb⁰ et SnSb), soit comme éléments engagés dans des complexes avec les solvants ou les alcoolates (Annexe I) soit enfin comme espèces oxydées. Les lavages successifs à l'éthanol puis à l'eau de ces matériaux se traduisent à la fois par des modifications de composition des matrices organiques (échange t-BuONa → EtONa) et par des dissolutions de complexes dans lesquels sont engagés Sn et Sb. Les analyses élémentaires effectuées sur les produits bruts et lavés ont montré que le lavage entraîne une diminution importante des concentrations relatives [(Sn) + (Sb)] / C. Compte-tenu du nombre important d'échantillons analysés, toutes les analyses élémentaires n'ont pu être effectuées. Les composés pour lesquels les analyses ne sont pas effectuées auront, par convention la composition théorique basée sur les proportions de réactifs mis en jeu pendant la synthèse. Pour les autres composés, les compositions déduites des analyses seront considérées.

Tableau IV - 1. Résultats des analyses élémentaires correspondant aux matériaux de composition théorique (1-x) Sn / (x) Sb / 12 C obtenus par réduction de (1-x) moles de SnCl₂ et (x) moles de SbCl₅ (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) avec l'hydruide activé « NaH / *t*-BuONa ». ^a Dans la masse active est inclus l'élément carbone provenant à la fois du graphite et de la matrice organique.

MH / <i>t</i> -BuOM Composition Théorique Sn / Sb / C		NaH / <i>t</i> -BuONa			
		Produit brut		Produit lavé	
		Sn / Sb / C (% masse active ^a)		Sn / Sb / C (% masse active ^a)	
Rapport atomique	Rapport massique	Rapport atomique	% massique (A. E.)	Rapport atomique	% massique (A. E.)
0,6 / 0,4 / 12	27 / 18 / 55	0,77 / 0,23 / 20	10,3/3,14/27,6 (41 %)	0,53 / 0,46 / 61	6,09/5,5/71,7 (83 %)
0,7 / 0,3 / 12	31 / 14 / 55	0,73 / 0,26 / 12	14,3/5,29/23,7 (43 %)	0,63 / 0,36 / 90	16,4/2,63/64,7 (72 %)
0,9 / 0,1 / 12	40 / 5 / 55	0,80 / 0,19 / 18	15,8/3,87/37,2 (57 %)	0,84 / 0,15 / 37	14,5/2,68/65,2 (82 %)

IV - 2.1.1. Caractérisation par DRX

Les composites (1-x) Sn/ (x) Sb / 12 C ont été caractérisés par diffraction des rayons X en utilisant une source de Mo K α . Après synthèse, ils présentent des pics de diffraction correspondant aux réflexions : (002), (101), (004), (110) et (112) de la structure hexagonale du graphite UF4 (groupe d'espace : P6₃/mmc ; fiche *PCPDF* 41 - 1487) ; (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) et (420) de la structure cubique de NaCl (groupe d'espace : Fm3m ; fiche *PCPDF* 05 - 0628) ; (111), (200), (220), (311) et (222) de la structure cubique de NaH (groupe d'espace : Fm3m ; *PCPDF* 76 - 0171). Un pic large à 2 θ ~ 3° présent après 1h de chauffage, mais disparaissant lors d'un chauffage prolongé (24 h) pourrait être attribué à la matrice organique *t*-BuONa ou des alcoolates métalliques. On observe aussi un pic large et de faible intensité correspondant à la réflexion (101) de la structure rhomboédrique (groupe d'espace R3m ; fiche *PCPDF* 33 - 0118) de l'alliage SnSb. Lors du lavage à l'éthanol et à

l'eau, les pics de diffraction attribués à la matrice organique *t* - BuONa disparaissent, ainsi que les pics correspondant à NaH. Les composites (1-x) Sn/ (x) Sb / 12 C présentent aussi des modifications au niveau de leur composition lors du lavage, ainsi :

a) le diffractogramme du composite de composition théorique 0,5Sn/0,5Sb/12C lavé, Figure IV – 9, présente des pics correspondant aux réflexions (101), (012) et (110) de la structure rhomboédrique de l'alliage SnSb, des pics individualisés correspondant aux réflexions (104) de la structure de l'antimoine rhomboédrique (groupe d'espace R3m ; fiche *PCPDF* 35 - 0732), des pics communs à la structure rhomboédrique de l'alliage SnSb ; et un pic de faible intensité correspondant à NaCl. Les pics de diffraction du graphite deviennent plus intenses par rapport au produit non lavé ;

b) le diffractogramme du composite de composition théorique 0,6Sn/0,4Sb/12C lavé, Figure IV - 10, présente des pics correspondants aux réflexions (101), (012) et (110) de la structure rhomboédrique de l'alliage SnSb, un pic de très faible intensité correspondant à la réflexion (104) de la structure de l'antimoine rhomboédrique (groupe d'espace R3m ; fiche *PCPDF* 35 - 0732) et certainement, la présence de la réflexion la plus intense (012) de l'antimoine masquée par la réflexion la plus intense (101) de l'alliage SnSb. Bien que, l'intensité des réflexions de NaCl diminue de façon considérable, celles-ci sont encore détectables après lavage à l'éthanol et à l'eau. Les pics de diffraction du graphite UF4 deviennent plus apparents, comparé au produit non lavé ;

c) le diffractogramme du composite de composition théorique 0,7Sn/0,3Sb/12C lavé, Figure IV - 11, montre aussi les réflexions (101), (012) et (110) de la structure rhomboédrique de l'alliage SnSb, un nouveau pic de diffraction de faible intensité à $2\theta = 11,5^\circ$ et des réflexions plus intenses, par rapport au composite 0,6Sn/0,4Sb/12C lavé, correspondant à NaCl.

d) le diffractogramme du composite de composition théorique 0,8Sn/0,2Sb/12C lavé, Figure IV - 12, présente les réflexions de l'alliage SnSb, des pics de diffraction de faible intensité correspondant aux réflexions (200), (101), (220) et (221) de la structure tétragonale de l'étain (groupe d'espace : $I4_1/amd$ (141) ; *PCPDF* 04 – 0673), et les réflexions (101), (110), (002), (210), (112), (211), (202) correspondant à la structure tétragonale de l'oxyde hydroxyde d'étain ($Sn_6O_4(OH)_4$) (groupe d'espace : $P4_2/c$ (114) ; *PCPDF* 76 - 0171). Le composite 0,8Sn/0,2Sb/12C lavé, Figure V – 3, présente des réflexions résiduelles très intenses correspondant à NaCl, par comparaison avec les composites 0,7Sn/0,3Sb/12C et 0,6Sn/0,4Sb/12C lavés.

e) le diffractogramme du composite de composition théorique 0,9Sn/0,1Sb/12C lavé à l'éthanol et l'eau, Figure IV - 4, présente, la réflexion (101) de la structure rhomboédrique de l'alliage SnSb, des pics de diffraction de faible intensité correspondant aux réflexions (200) et (101) de la structure tétragonale de l'étain et les réflexions (101), (110), (210), (112), (211), (202) de la structure tétragonale de l'oxyde hydroxyde d'étain (Sn₆O₄(OH)₄). Le composite 0,9Sn/0,1Sb/12C lavé présente des réflexions résiduelles correspondant à NaCl.

Tableau IV – 2. Tableau résumé de la caractérisation par diffraction des rayons X des composites de composition théorique (1-x)Sn / (x)Sb / 12C 12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) préparés par réduction de SnCl₂ et SbCl₅ par l'hydruire activé « NaH / t-BuONa ».

Composition théorique	Diffraction des Rayons X	
	Non lavé	Lavé à l'éthanol et à l'eau
0,5Sn/0,5Sb/12C	Graphite ; NaCl ; SnSb	Graphite ; NaCl (faible) ; SnSb
0,6Sn/0,4Sb/12C	Graphite ; NaCl ; SnSb	Graphite ; NaCl (faible) ; SnSb ; Sb?
0,7Sn/0,3Sb/12C	Graphite ; NaCl ; SnSb	Graphite ; NaCl (faible) ; SnSb
0,8Sn/0,2Sb/12C	Graphite ; NaCl ; SnSb	Graphite ; NaCl (plus intenses) ; SnSb ; Sn ; Sn ₆ O ₄ (OH) ₄
0,9Sn/0,1Sb/12C	Graphite ; NaCl ; SnSb	Graphite ; NaCl (résiduel) ; SnSb ; Sn ; Sn ₆ O ₄ (OH) ₄

Le diffractogramme du composite de composition théorique 0,6Sn/0,4Sb/12C lavé met bien en évidence les réflexions de l'alliage SnSb sans toutefois exclure celles de l'antimoine, dont les positions se superposent ou sont très proches de celles de l'alliage. Les pics de diffraction correspondant à l'oxyde hydroxyde d'étain, commencent à apparaître dans le composite 0,7Sn/0,3Sb/12C (pic de diffraction à $2\theta = 11,5^\circ$) et deviennent plus intenses quand la quantité d'étain augmente (cas des composites 0,8Sn/0,2Sb/12C et 0,9Sn/0,1Sb/12C). Dans le cas du composite 0,8Sn/0,2Sb/12C, l'intensité de ces pics devient plus importante que celle de l'alliage SnSb et de β -Sn. Une réaction entre l'alcoolate *t*-BuONa (ou de NaOH, par réaction de l'eau avec Na) et SnCl_2 est probablement à l'origine de la formation de $(t\text{-BuO})_x\text{Sn}$ qui, par hydrolyse lors du lavage conduit, à la formation de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$. Cette hypothèse a été étudiée lors de l'étude de l'effet des matrices organiques *t*-BuONa et *t*-BuOLi et du solvant THF sur les chlorures d'étain et d'antimoine (résultats des chlorures d'antimoine exposés dans l'Annexe I). Le Tableau IV –2 résume les structures cristallines détectées lors de l'analyse DRX des composites (1-x)Sn / (x)Sb / 12C 12C ($x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2$ et $0,1$) obtenus par réduction de SnCl_2 et SbCl_5 par l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa ». Ces structures résultent d'une agrégation des nanoparticules pendant la synthèse et lors du lavage à l'éthanol et à l'eau.

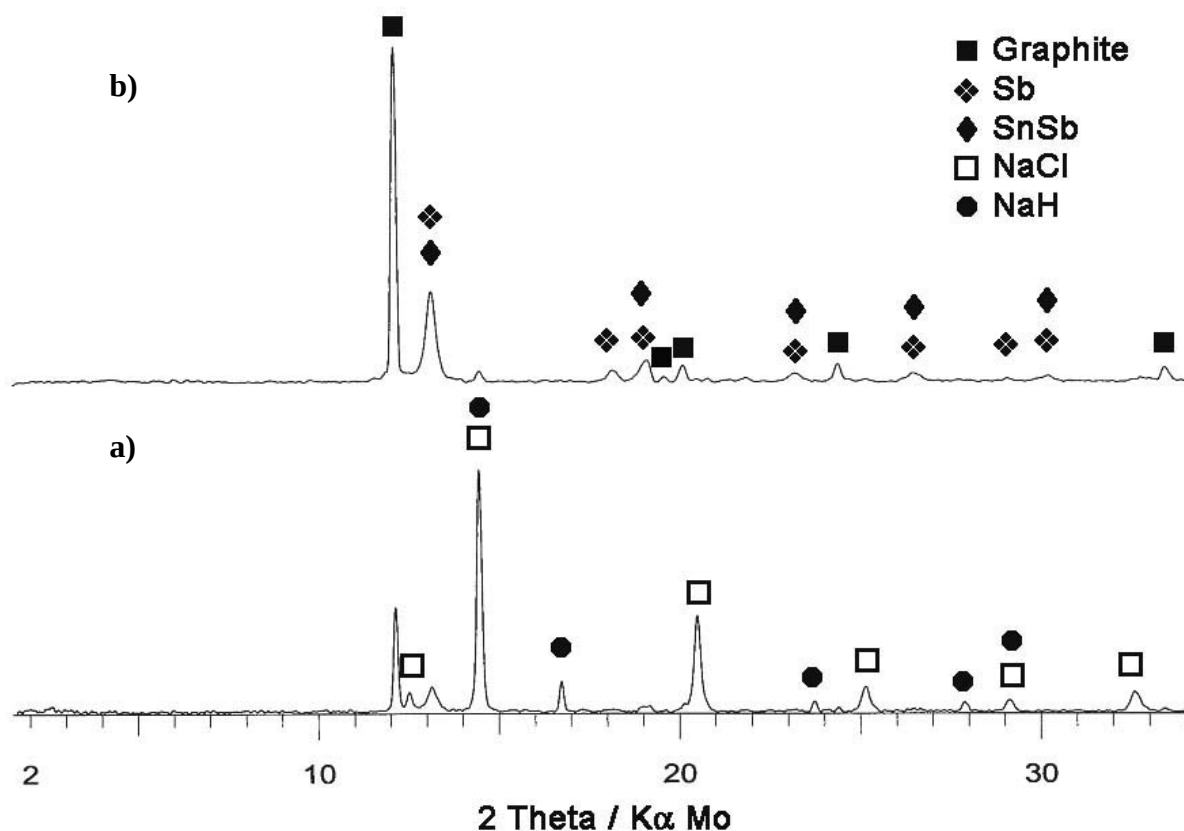


Figure IV – 9. Diffractogramme du composite 0,5Sn / 0,5Sb / 12C obtenu par « NaH / *t*-BuONa » après 24 h de chauffage : a) après aynthèse et b) après lavage à l'éthanol et à l'eau.

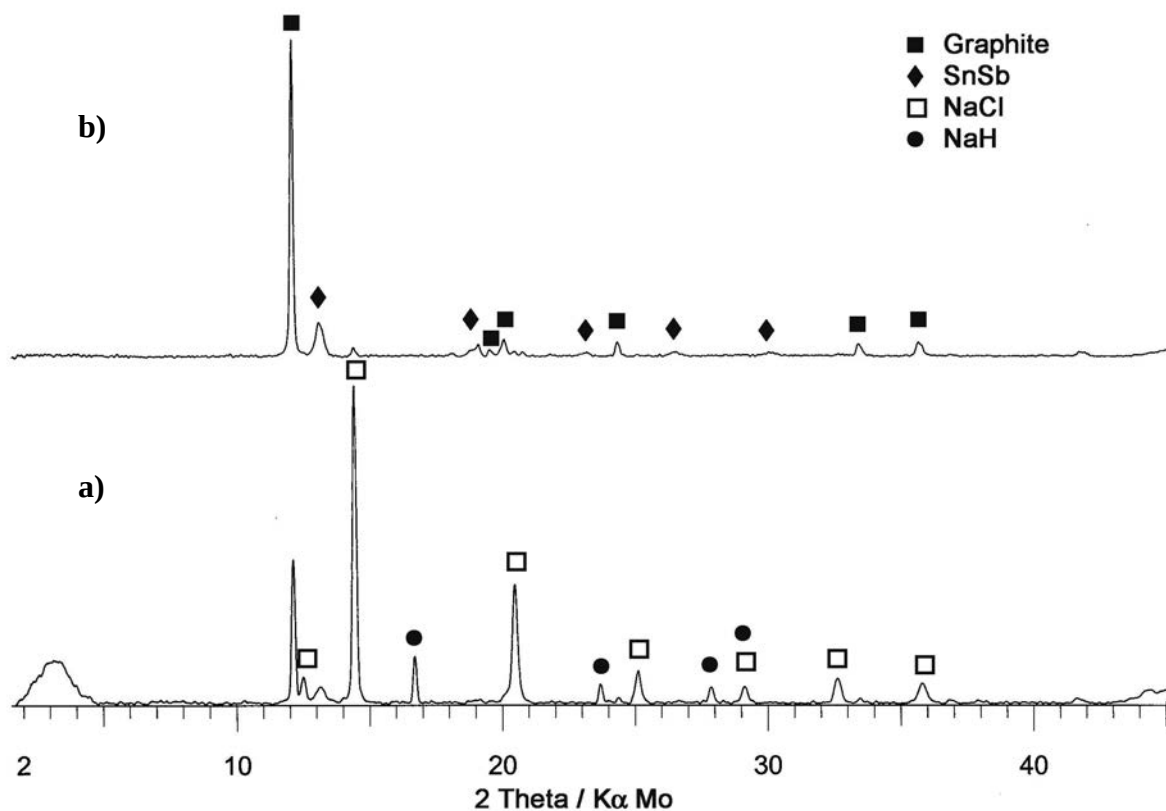


Figure IV – 10. Diffractogramme du composite 0,6Sn/0,4Sb/12C obtenu par « NaH / *t*-BuONa » après 1 h de chauffage : a) après synthèse ; b) après lavage à l'éthanol et à l'eau.

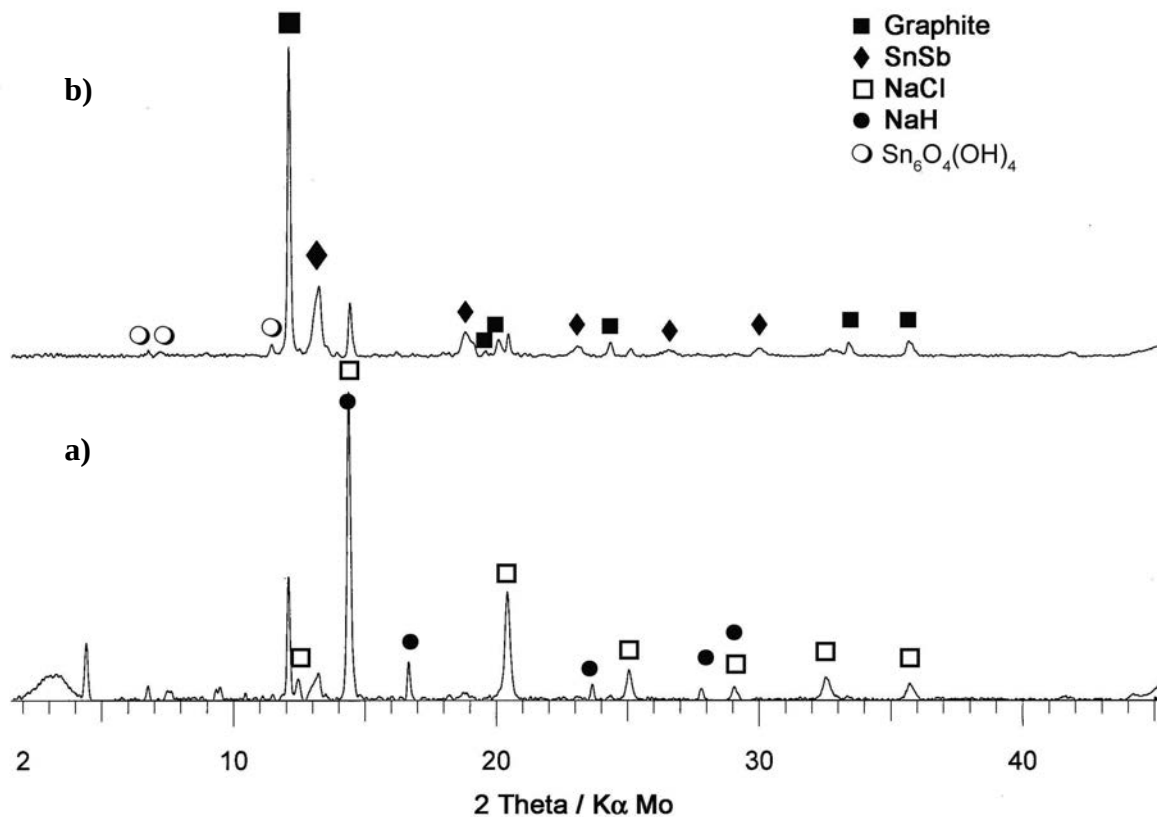


Figure IV – 11. Diffractogramme du composite 0,7Sn/0,3Sb/12C obtenu par « NaH / *t*-BuONa » après 1 h de chauffage : a) après synthèse ; b) après lavage à l'éthanol et à l'eau.

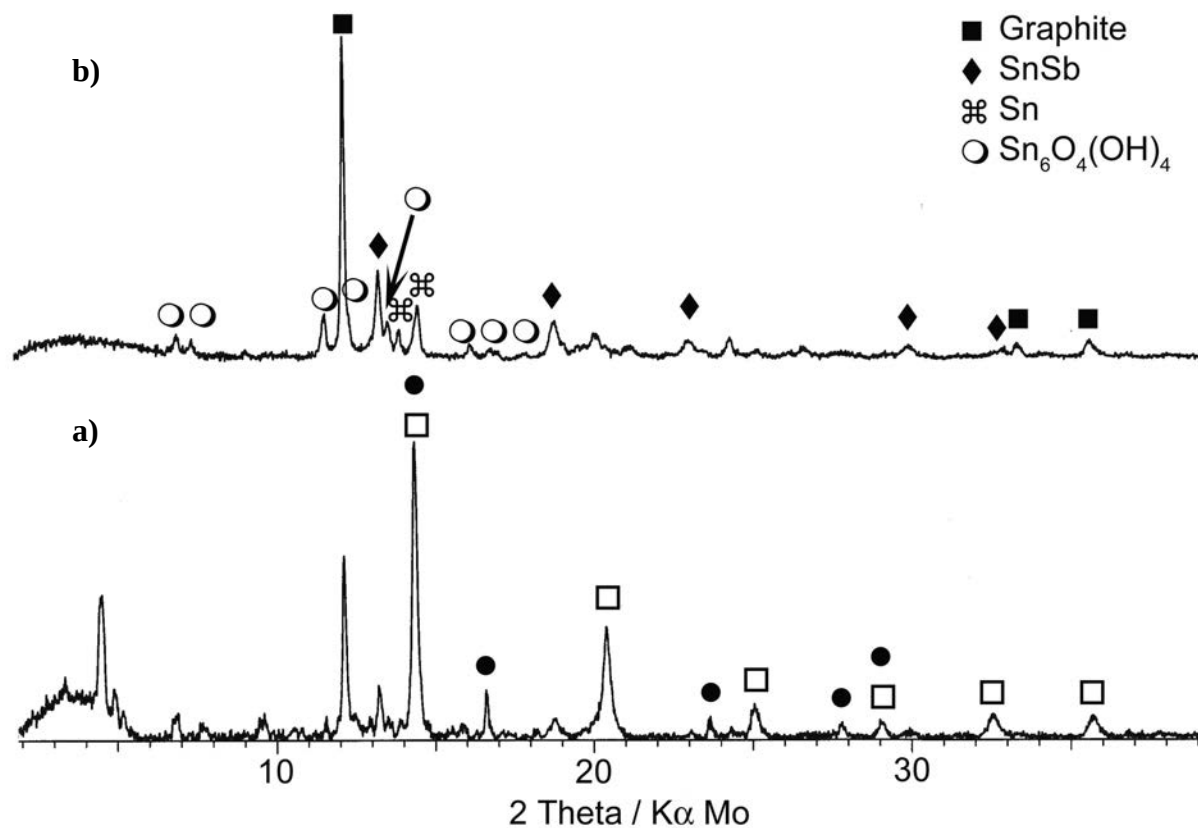


Figure IV – 12. Diffractogramme du composite 0,8Sn/0,2Sb/12C obtenu par « NaH / *t*-BuONa » après 1 h de chauffage : a) après synthèse ; b) après lavage à l'éthanol et à l'eau.

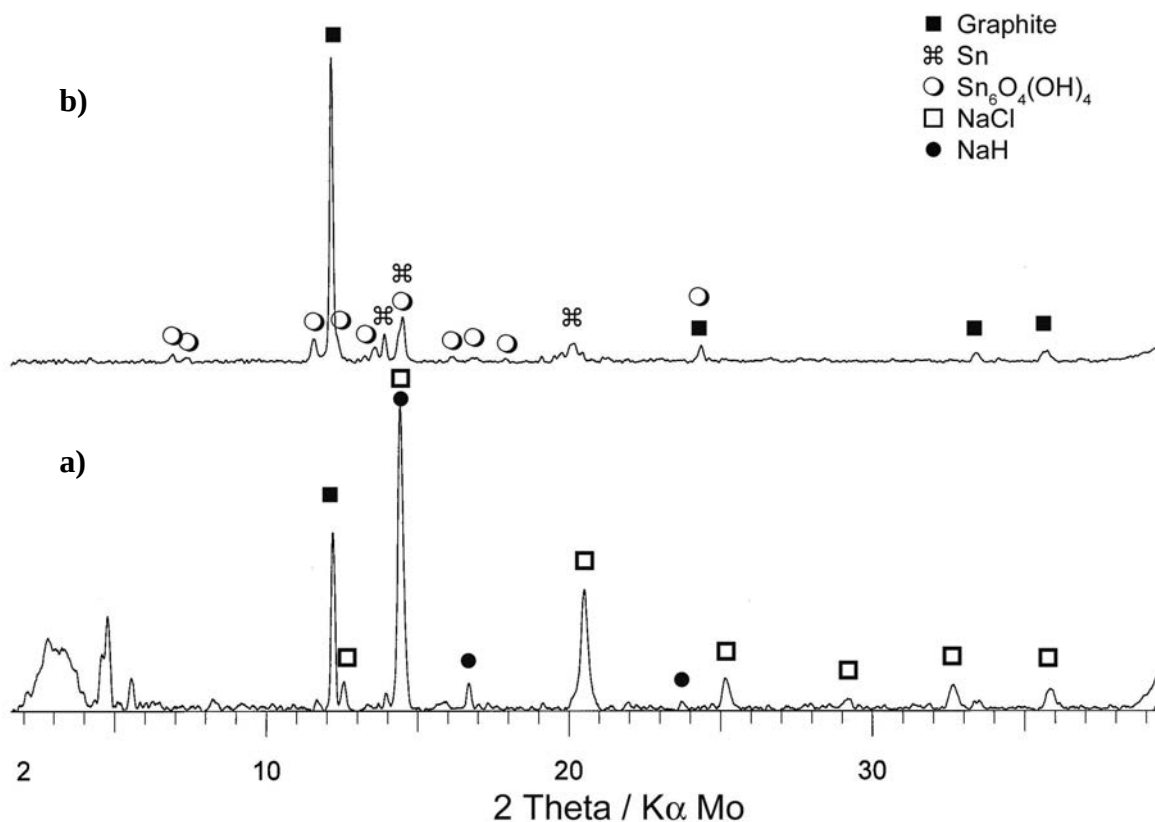


Figure IV – 13. Diffractogramme du composite 0,9Sn/0,1Sb/12C obtenu par « NaH / *t*-BuONa » après 1 h de chauffage : a) après synthèse ; b) après lavage à l'éthanol et à l'eau.

IV - 2.1.2. Caractérisation par Microscopie Electronique en Transmission

Un suivi par microscopie électronique en transmission de l'état des matériaux a été réalisé :

- i) après 24 h de chauffage à la température de reflux du THF (66°C) dans le cas du composite 0,5Sn/0,5Sb/12C et lavage à l'éthanol et à l'eau;
- ii) après 1 heure de chauffage dans le cas des composites du type (1-x)Sn / (x)Sb / 12C (x = 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) et lavage à l'éthanol et à l'eau.

L'examen des composites (1-x)Sn / (x)Sb / 12C a pour objectif de détecter des altérations de la morphologie et de la structure des compositions (1-x)Sn / (x)Sb après lavage du produit brut en fonction de la quantité d'antimoine introduite dans le système.

Ci-dessous, nous allons présenter en détail les observations effectuées par microscopie électronique en transmission qui ont permis de conclure sur l'hétérogénéité des échantillons préparés par réduction des précurseurs métalliques à l'aide de l'hydruire activé « NaH / t-BuONa » pour les composites de composition théorique (1-x)Sn/(x)Sb/12C (X = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1).

IV - 2.1.2.1. Composite 0,5Sn/0,5Sb/12C

La Figure IV - 14 montre des micrographies en MET du composite de composition théorique 0,5Sn/0,5Sb/12C préparé par réduction de SnCl₂ et SbCl₅ en présence du graphite avec l'hydruire activé « NaH / t-BuONa » pendant 24h de chauffage et après lavage à l'éthanol et à l'eau. Bien que majoritairement dépourvus de particules métalliques, les feuillets de graphite peuvent supporter sur leurs bords des agrégats constitués de particules métalliques (Figure IV – 14a) et des particules de très petite taille (Figure IV – 14b). Les spectres EDX (Figure IV – 14c et Figure IV – 14d) montrent que les particules déposées sur les feuillets de graphite des Figures IV – 14a et IV - 14b, respectivement, sont majoritairement constituées d'antimoine, avec des rapports Sb/Sn égaux à 3,6 et à 1,3, respectivement. La présence d'oxygène associé à ces particules peut être attribuée à la matrice organique EtONa ou à l'oxydation des particules pendant leur transfert du porte échantillon vers le microscope électronique.

Par ailleurs, nous observons des petites particules d'environ 15 nm organisées sous la forme de films déposées sur les feuillets de graphite, comme le montrent les micrographies en champ clair et en champ sombre des Figures IV – 15a et IV – 15b. Une cartographie X du film de particules est présentée dans la Figure IV – 16. Elle montre que le film est constitué des éléments suivants : antimoine, étain et oxygène. Ces éléments sont uniformément dispersés. La présence d'oxygène suggère que les petites particules sont entourées par une pellicule de matériau oxydé qui maintient l'individualité des particules même après lavage à l'éthanol et puis à l'eau.

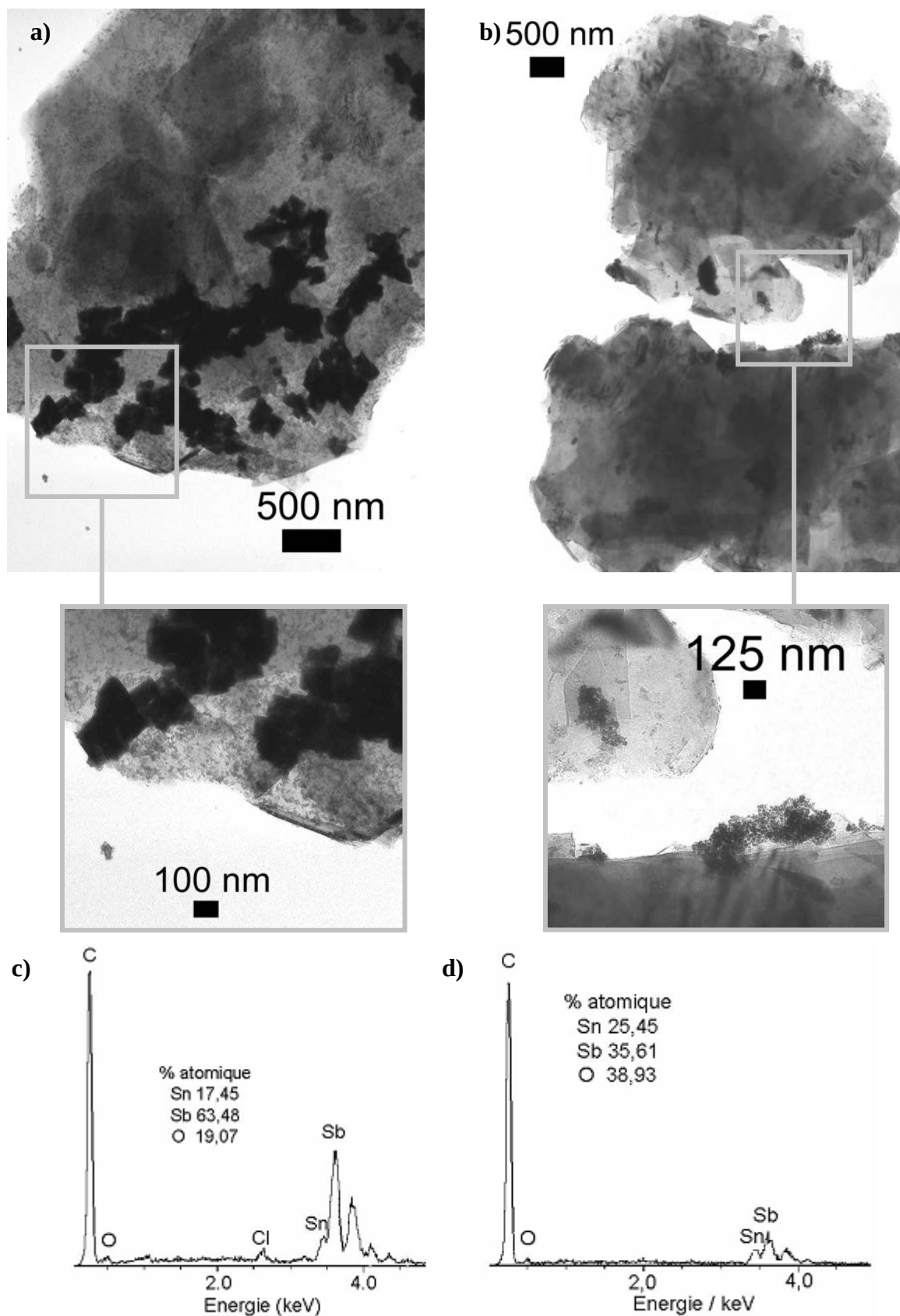


Figure IV - 14. a) et b) Micrographies en champ clair des feuillets de graphite partiellement recouverts de particules riches en Sb et SnSb ; c) et d) spectres EDX du composite de composition théorique 0,5Sn/0,5Sb/12C.

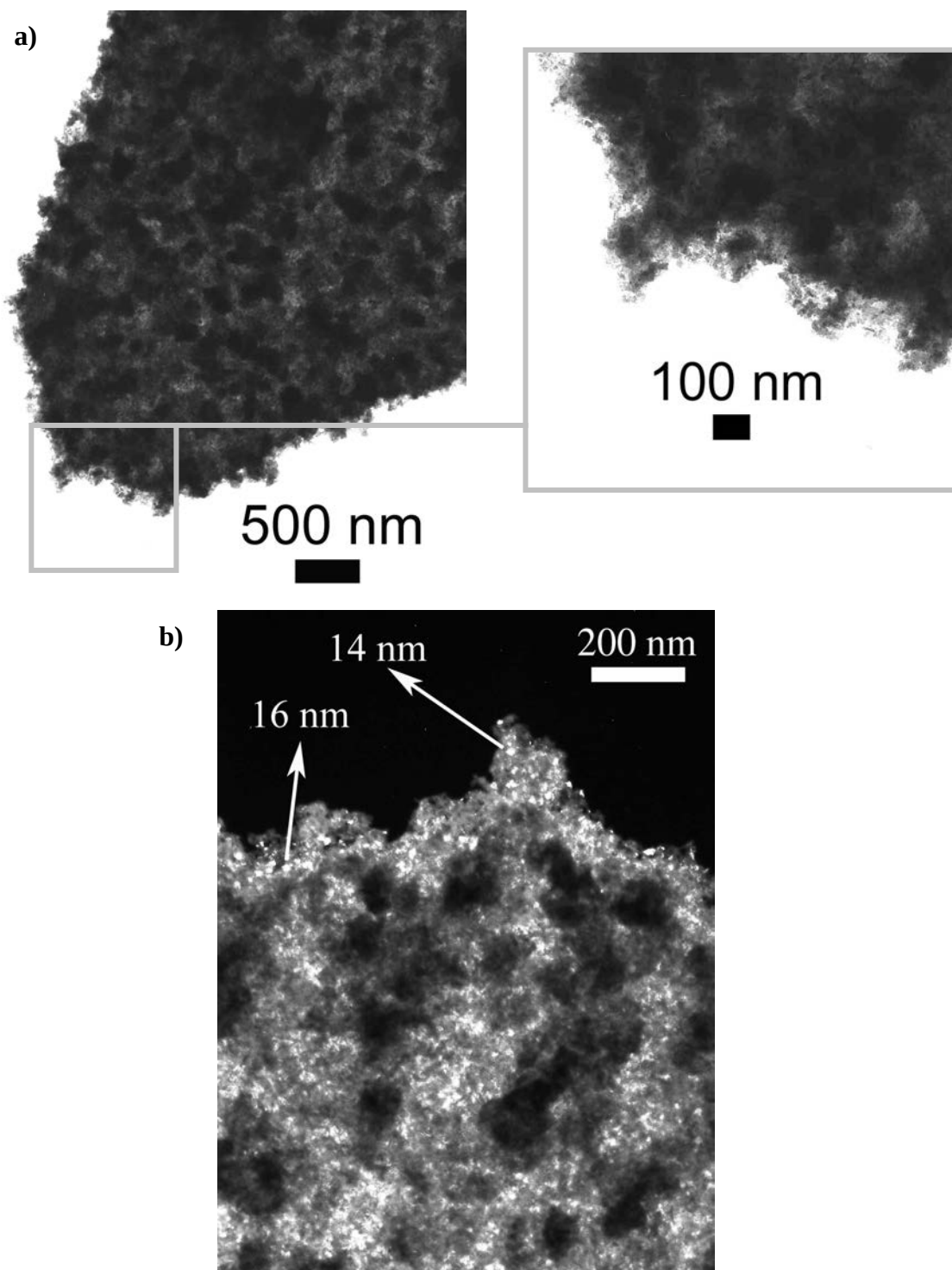


Figure IV - 15. Micrographies en champ : a) clair et b) sombre du composite de composition théorique 0,5Sn / 0,5Sb / 12C.

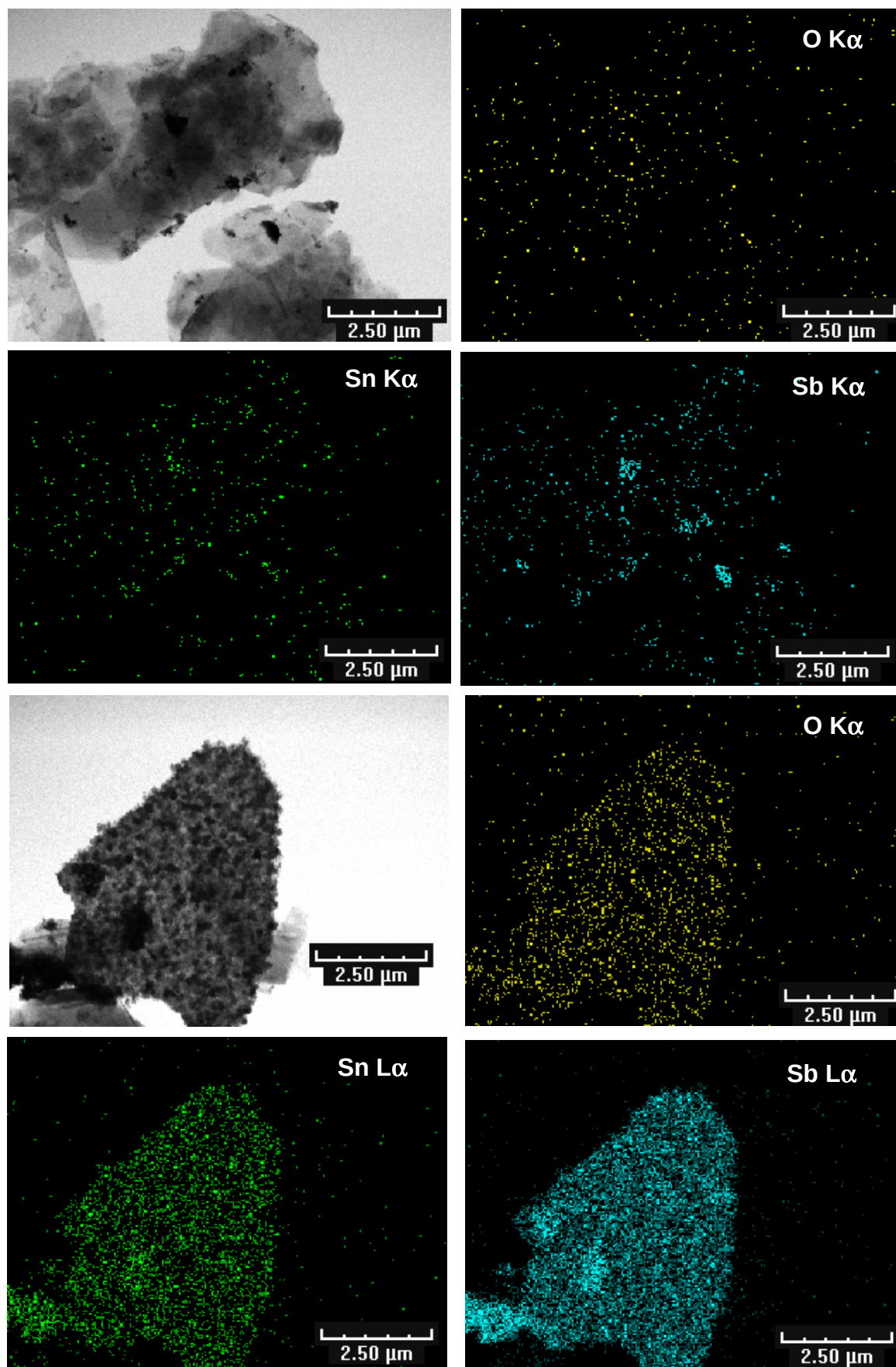


Figure IV - 16. Cartographie X du composite de composition théorique 0,5Sn / 0,5Sb / 12C.

IV - 2.1.2.2. Composite 0,6Sn/0,4Sb/12C

Les Figures IV – 17 et IV - 18 montrent des micrographies en champ clair et une cartographie X, respectivement, du composite de composition théorique 0,6Sn/0,4Sb/12C. Comme nous l'avons déjà mentionné, la plupart des feuillets de graphite sont dépourvus de particules. Nous avons cependant choisi de montrer des micrographies où certains feuillets isolés sont partiellement recouverts d'un dépôt de particules métalliques. La micrographie en champ clair de la Figure IV – 17a montre un film de particules localisé sur le bord extérieur du graphite essentiellement constitué de SnSb, Sn, NaCl et de la matrice organique EtONa. Le rapport Sn/Sb est égal à 1,5 comme l'indique le spectre EDX (Figure IV – 17b). La formation d'oxydes lors de synthèse et du lavage du composite n'est pas visible par DRX car les diffractogrammes des rayons X (Figure IV - 10) montrent que les réflexions correspondant aux oxydes métalliques sont absentes. Par contre, l'élimination de NaCl par lavage s'avère difficile car ce sel est partie intégrante du film de particules métalliques, comme le montre le diffractogramme de rayons X (Figure IV - 10) et le spectre EDX (Figure IV – 17b).

Par ailleurs, nous avons sélectionné une micrographie en champ clair (Figure IV – 17c) d'un feuillet de graphite totalement recouvert d'un film contenant de l'étain, de l'antimoine et de l'oxygène, dont le rapport Sn/Sb est égal à 1. L'oxygène ne paraît pas provenir de la matrice organique EtONa, car l'élément Na n'est pas présent dans le spectre EDX (Figure IV – 17d). Le film paraît être constitué de particules possédant des tailles comprises entre 30 et 60 nm. Une analyse par diffraction d'électrons prise de la surface du graphite recouvert du film (Figure IV – 17e) montre un anneau large de diffraction correspondant à la réflexion (101) de la structure rhomboédrique de SnSb ($a = 4,3255$; $c = 5,3465$; R3m) et commun à la réflexion 012 de la structure rhomboédrique de Sb ($a = 4,307$; $c = 11,273$; R3m). Toutefois, le rapport Sn/Sb = 1 estimé par analyse EDX (Figure IV – 17d) paraît indiquer que nous nous trouvons en présence de l'alliage SnSb. La cartographie X (Figure IV - 18) vient renforcer cette conclusion car l'étain et l'antimoine sont uniformément distribués.

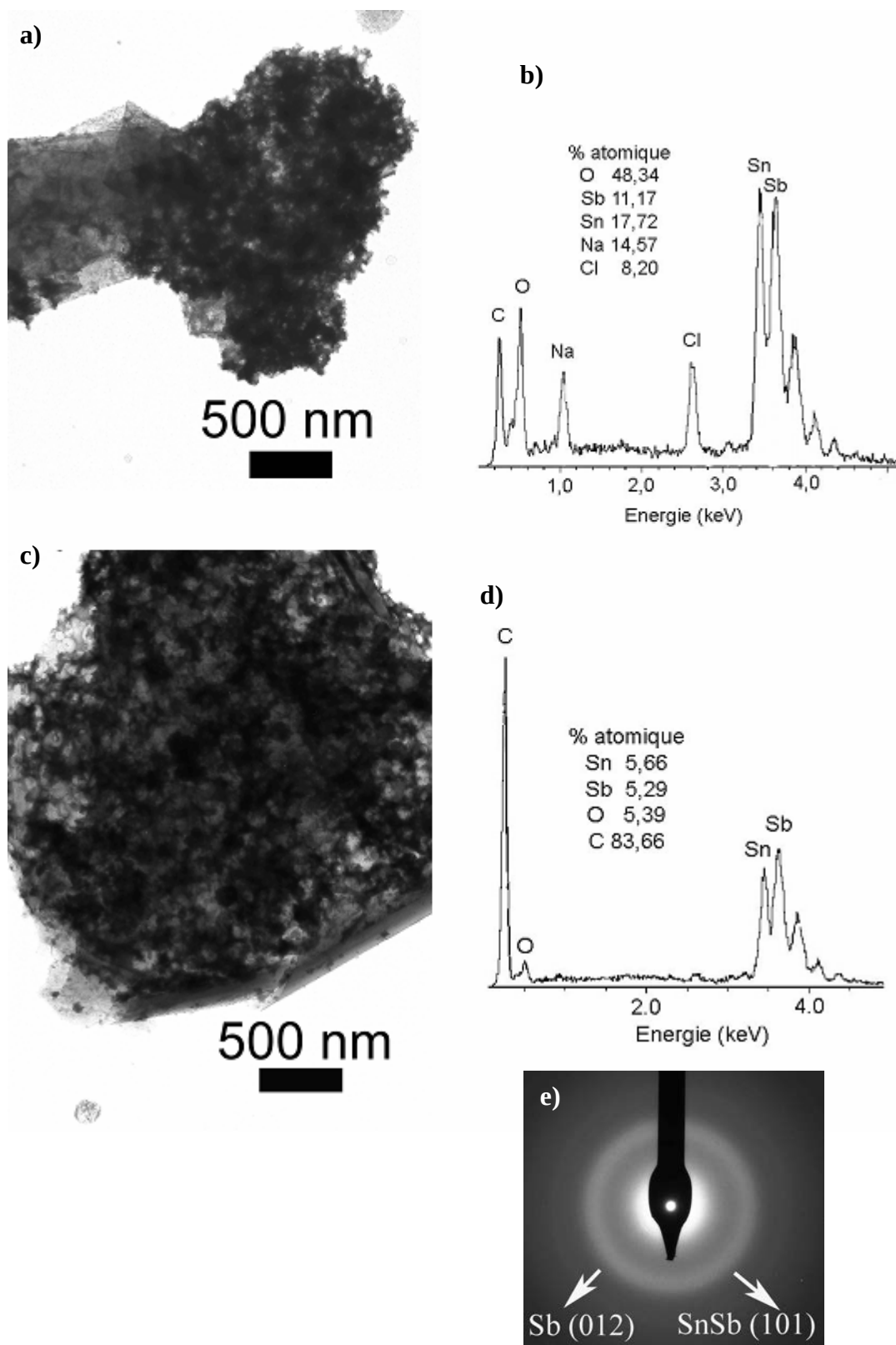


Figure IV - 17. a) et c) Micrographies en champ clair ; b) et d) spectres EDX et f) cliché de diffraction d'électrons du composite de composition théorique 0,6Sn/0,4Sb/12C.

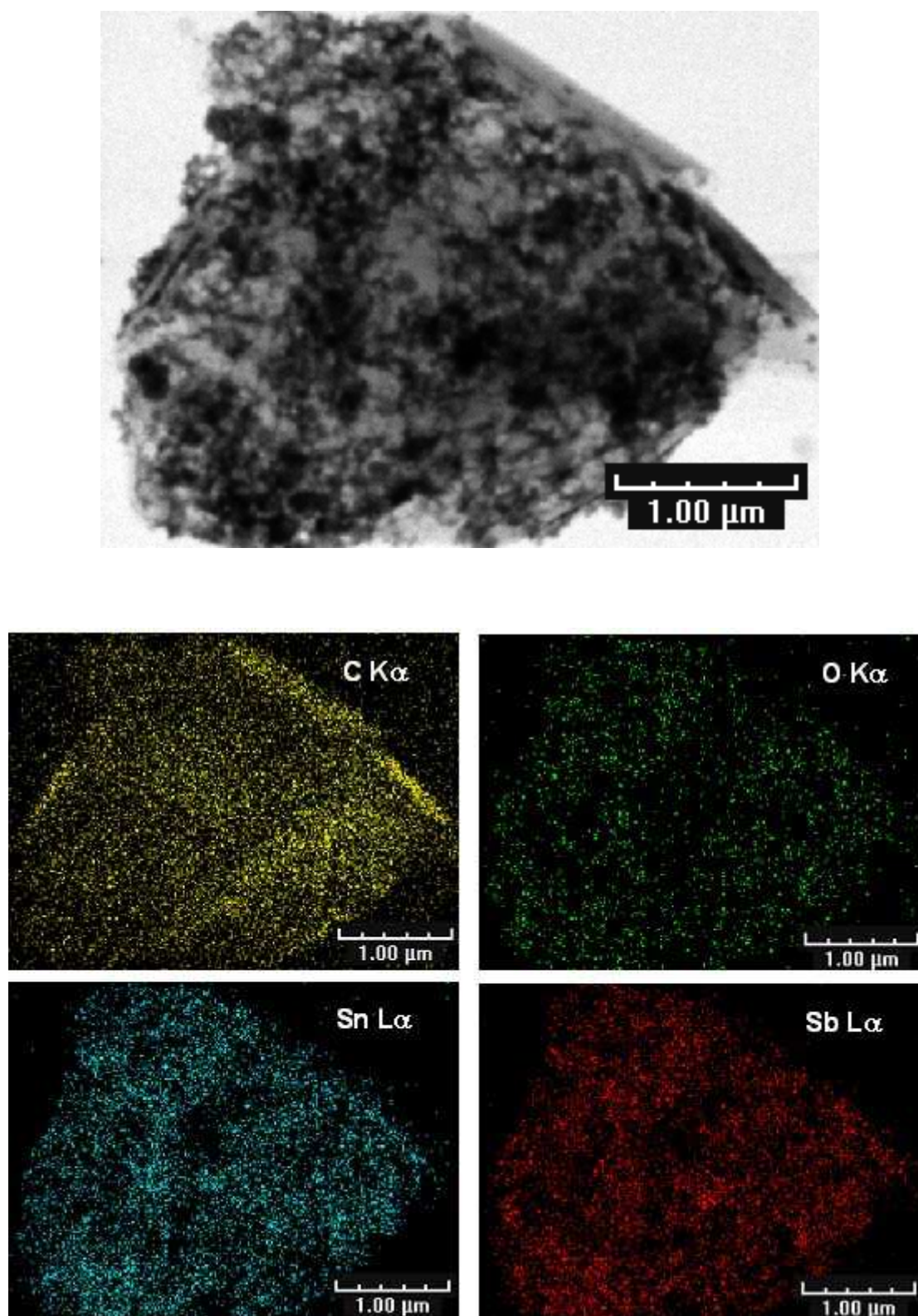


Figure IV - 18. a) Micrographie en champ clair; b) cliché de diffraction d'électrons et d) cartographie X du composite de composition théorique 0,6Sn/0,4Sb/12C

IV - 2.1.2.3. Composite 0,7Sn/0,3Sb/12C

Les Figures IV - 19 et IV - 20 montrent des micrographies en MET et des spectres EDX du composite de composition théorique 0,7Sn/0,3Sb/12C. La Figure IV -19a montre un film de particules situé au bord d'un feuillet de graphite. Les particules qui constituent le film possèdent des diamètres compris entre 25 et 40 nm et sont majoritairement constituées d'antimoine, comme le montre le rapport Sb/Sn = 1,5 obtenu par analyse EDX (Figure IV - 19d). Le cliché de diffraction d'électrons (Figure IV - 19c) montre la présence d'anneaux de diffraction correspondants aux réflexions de la structure rhomboédrique de SnSb et de Sb. Ceci paraît indiquer que les particules sont constituées d'alliage SnSb et de Sb⁰. Les particules peuvent également se trouver sur les feuillets de graphite sous la forme d'agrégats d'environ 120 nm (Figure IV - 19b). La Figure IV - 20 montre que ces agrégats de particules déposées sur les feuillets (Figure IV - 20a) sont constitués de particules de très petites tailles comprises entre 10 et 20 nm (Figure IV - 20b). L'analyse EDXS a révélé la présence des éléments Sn, Sb, Na, Cl, O et C, le rapport Sn/Sb = 1 (Figure IV - 20c). Nous avons effectué une cartographie X à la fois des particules situées sur le bord d'un feuillet de graphite (Figure IV - 21a) et des particules organisées sous la forme d'agrégats (diamètre d'environ 120 nm) et déposées sur les feuillets de graphite (Figure IV - 21b). La cartographie de la Figure IV - 21a montre clairement que les nanoparticules se situant au bord des feuillets de graphite ou à leur surface sont à la fois constituées d'antimoine et d'étain. L'élément carbone paraît correspondre essentiellement au support carboné de graphite. Une observation plus attentive nous permet de voir un agrégat plus riche en étain parmi les nanoparticules situées au bord du feuillet. Par ailleurs, les particules organisées sous forme d'agrégats (Figure IV -21b) sont constituées de particules de très petites tailles (10 à 20 nm) à la fois d'étain et d'antimoine. L'oxygène est associé aux particules métalliques et au graphite.

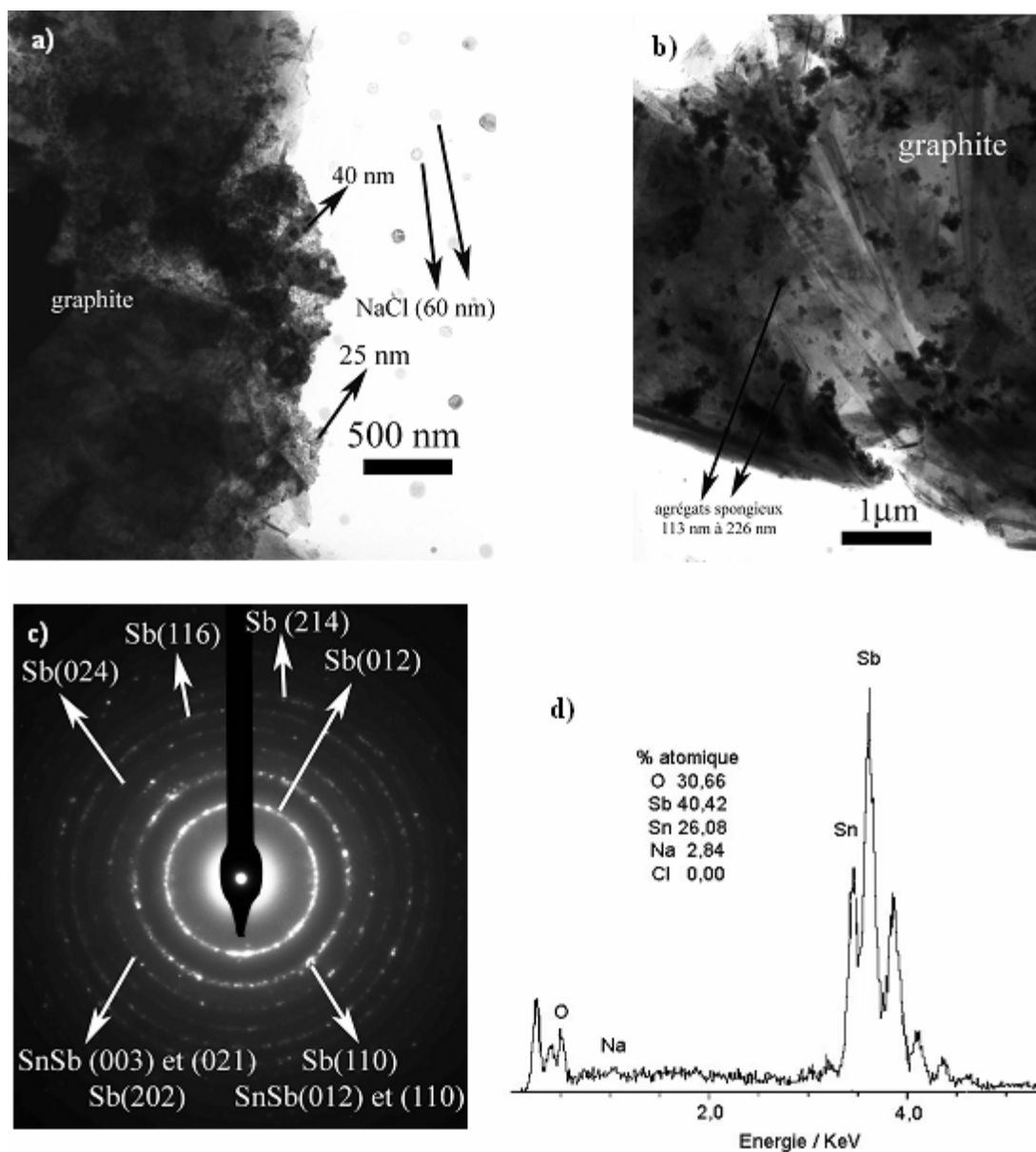


Figure IV - 19. a) et b) Micrographies en champ clair; c) cliché de diffraction d'électrons et d) spectre EDX du composite de composition théorique 0,7Sn/0,3Sb/12C.

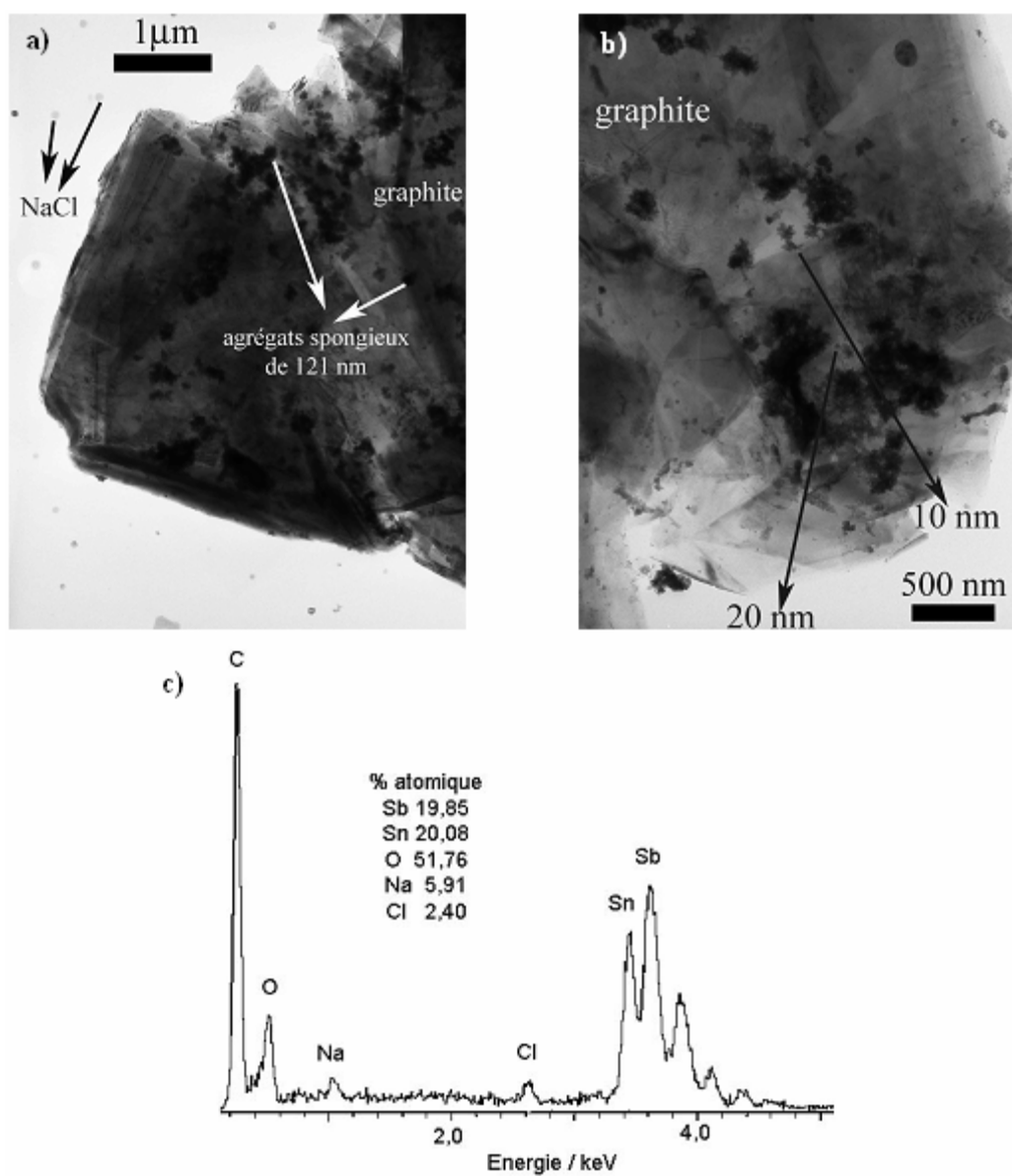


Figure IV – 20. a) et b) Microphotographies en champ clair et c) spectre EDX du composite de composition théorique 0,7Sn/0,3Sb/12C.

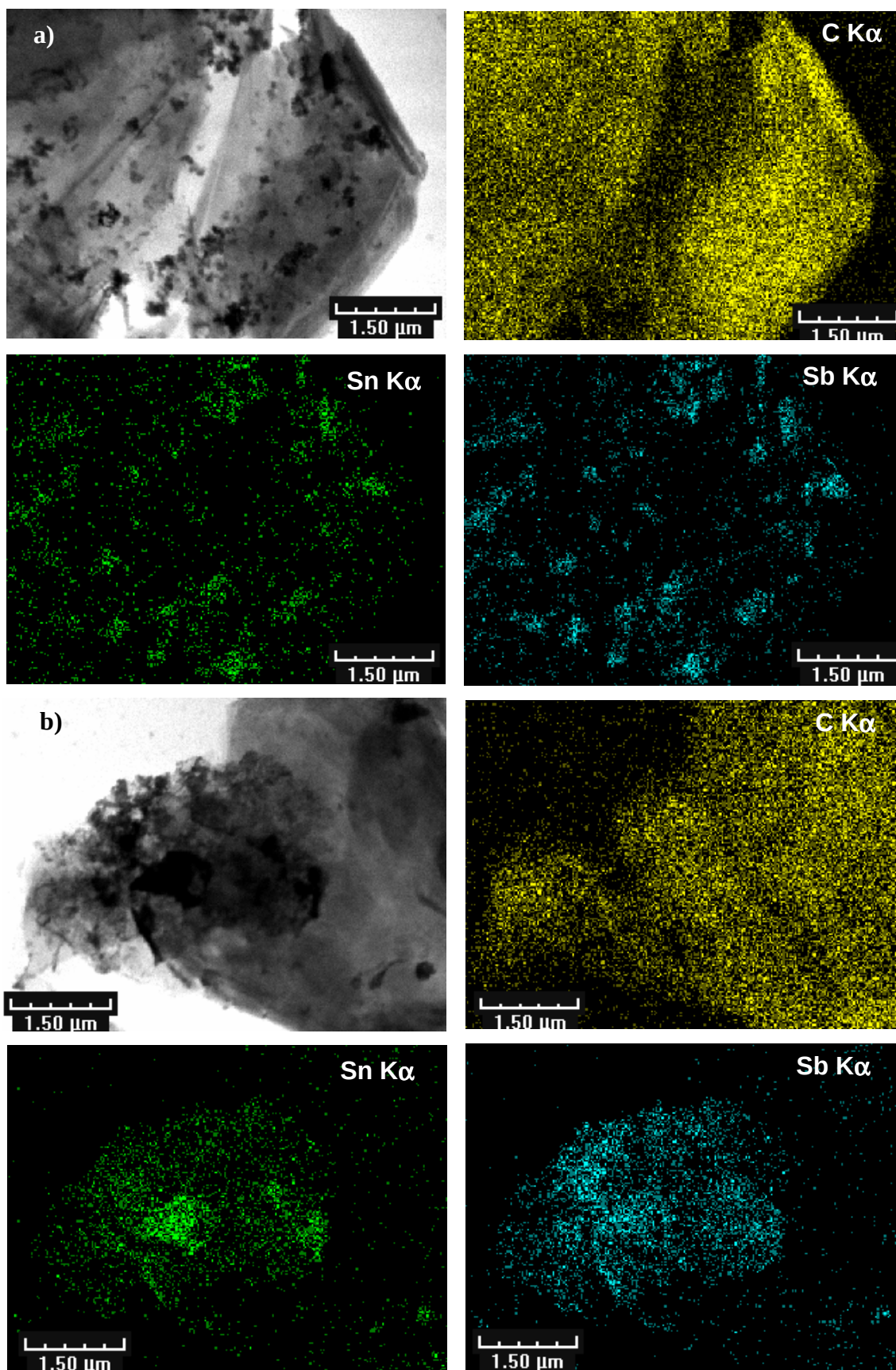


Figure IV - 21. Cartographie X du composite de composition théorique 0,7Sn/0,3Sb/12C : a) particules métalliques déposées sur le graphite ; b) particules métalliques sur le bord extérieur du graphite.

IV – 2.1.2.4. Composite 0,8Sn/0,2Sb/12C

Les Figures IV – 22 et IV – 23 montrent, respectivement, les micrographies MET et les spectres EDX du composite de composition théorique 0,8Sn/0,2Sb/12C. Nous constatons que la diminution de la quantité d'antimoine introduite dans le système, s'accompagne d'un changement de la morphologie et de la taille des particules métalliques à la fois celles déposées sur les feuillets de graphite et celles qui sont isolées. Comme le montrent les micrographies en champ clair de la Figure IV – 22, les particules peuvent se trouver sous la forme d'un film (Figure IV – 22b), apparaître individualisées et dispersées à la surface du graphite (Figure IV – 22a, Figure IV – 22d et Figure IV – 22e) ou être libres (Figure IV – 22c). Les particules dispersées à la surface du graphite peuvent être sphériques avec des diamètres compris entre 20 et 35 nm (Figure IV – 22d) ou autres formes géométriques avec des tailles comprises entre 45 et 60 nm (Figure IV – 22a) et entre 85 et 190 nm (Figure IV – 22d). L'analyse EDX (Figure IV – 23a) du film de particules situé sur le bord du graphite (Figure IV – 22b) montre que les particules paraissent correspondre à l'alliage SnSb, car le rapport Sn/Sb = 1. Une analyse des particules de la Figure IV – 22c montre, par contre, qu'elles sont essentiellement constituées d'étain et d'oxygène (le rapport Sn/O égal à 0,73, comme l'indiqué sur le spectre EDX de la Figure IV – 23b, très proche du rapport Sn/O = 0,75 correspondant à la formation de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ détecté par diffraction des rayons X (voir Figure IV – 12)).

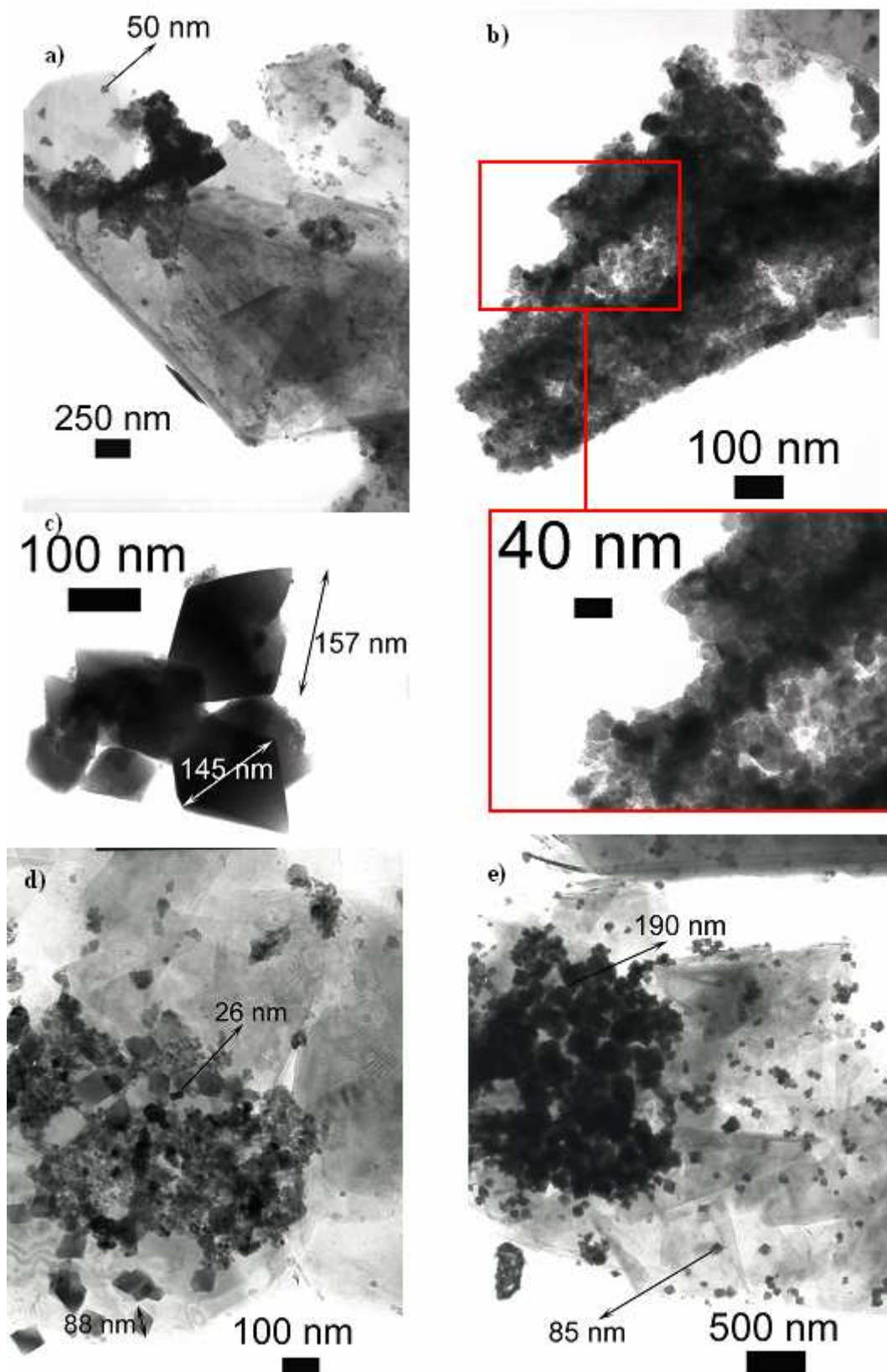


Figure IV - 22. Micrographies en champ clair du composite de composition théorique 0,8Sn/0,2Sb/12C.

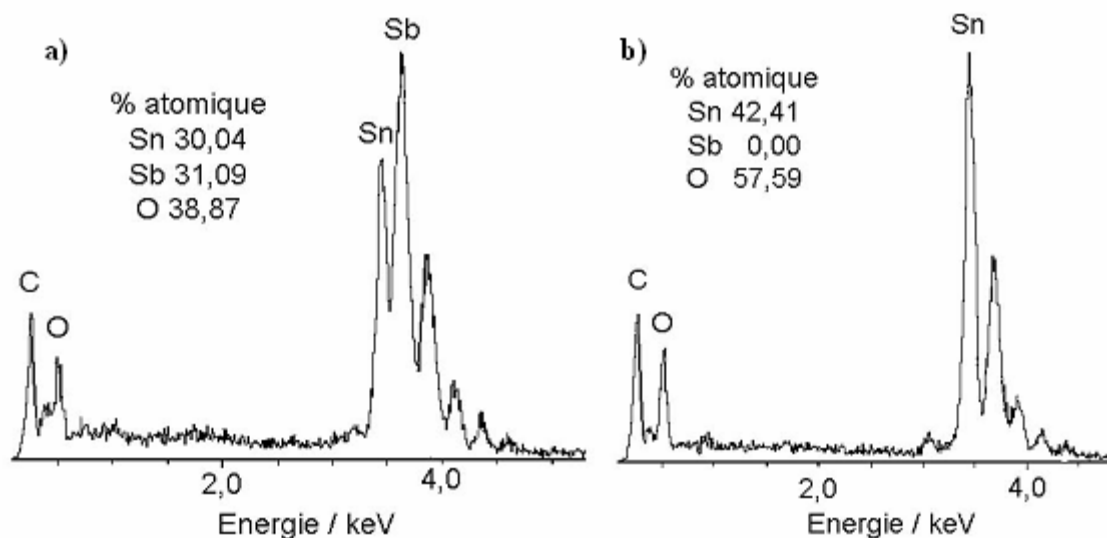


Figure IV - 23. Spectres EDX du composite de composition théorique 0,8Sn/0,2Sb/12C : a) particules SnSb correspondant à la micrographie de la Figure V - 21b) ; b) particules de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ correspondant à la micrographie de la Figure V - 21c).

IV – 2.1.2.5. Composite 0,9Sn/0,1Sb/12C

La Figure IV - 24 montre des micrographies en champ clair et des spectres EDX des particules métalliques déposées sur les bords des feuillets de graphite dans le cas du composite de composition théorique 0,9Sn/0,1Sb/12C.

La Figure IV – 24a montre un feuillet de graphite recouvert d’amas de particules faisant presque 1 μm de largeur. Les particules individualisées possèdent des diamètres compris entre 60 et 70 nm. L’analyse par EDX (Figure IV – 24c) indique que les amas contiennent de l’étain et de l’antimoine (le rapport Sn/Sb = 25 (96,25 % atomique de Sn et 3,75 % atomique de Sb)). Un dépôt de particules de taille comprise entre 14 et 28 nm est observé au bord d’un feuillet de graphite (Figure IV – 24b). Nous constatons que cet amas de particules de très petite taille contient plus d’antimoine avec un rapport Sb/Sn = 2,4 (Figure IV – 24d).

La Figure IV – 25 montre des micrographies en champ clair des agrégats de particules de très petites tailles (Figure IV – 25a et Figure IV – 25c) et des feuillets de graphite partiellement recouverts de particules de formes variées. Une analyse par EDX de l’amas de particules de la Figure IV – 25a montre qu’il est constitué de NaCl et de nanoparticules dont

la composition correspond au rapport Sn/Sb = 13 (93% atomique de Sn et 7% atomique de Sb) (Figure IV – 25d). Nous constatons, par ailleurs, la présence de composés oxygénés qui peuvent provenir de la matrice *t*-BuONa ou de l'oxydation de l'étain. Malheureusement, les proportions de ces éléments n'ont pas été calculées lors de l'analyse par EDX. Par contre, le diffractogramme des rayons X paraît indiquer que la structure cristalline $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ peut être à l'origine des composés oxygénés détectés par spectroscopie EDX.

Les échantillons préparés par réduction des sels d'antimoine et d'étain avec l'hydrure activé « NaH / *t*-BuONa » possèdent des particules se trouvant souvent sur les bords du graphite, dispersées de forme aléatoire et en très faible quantité.

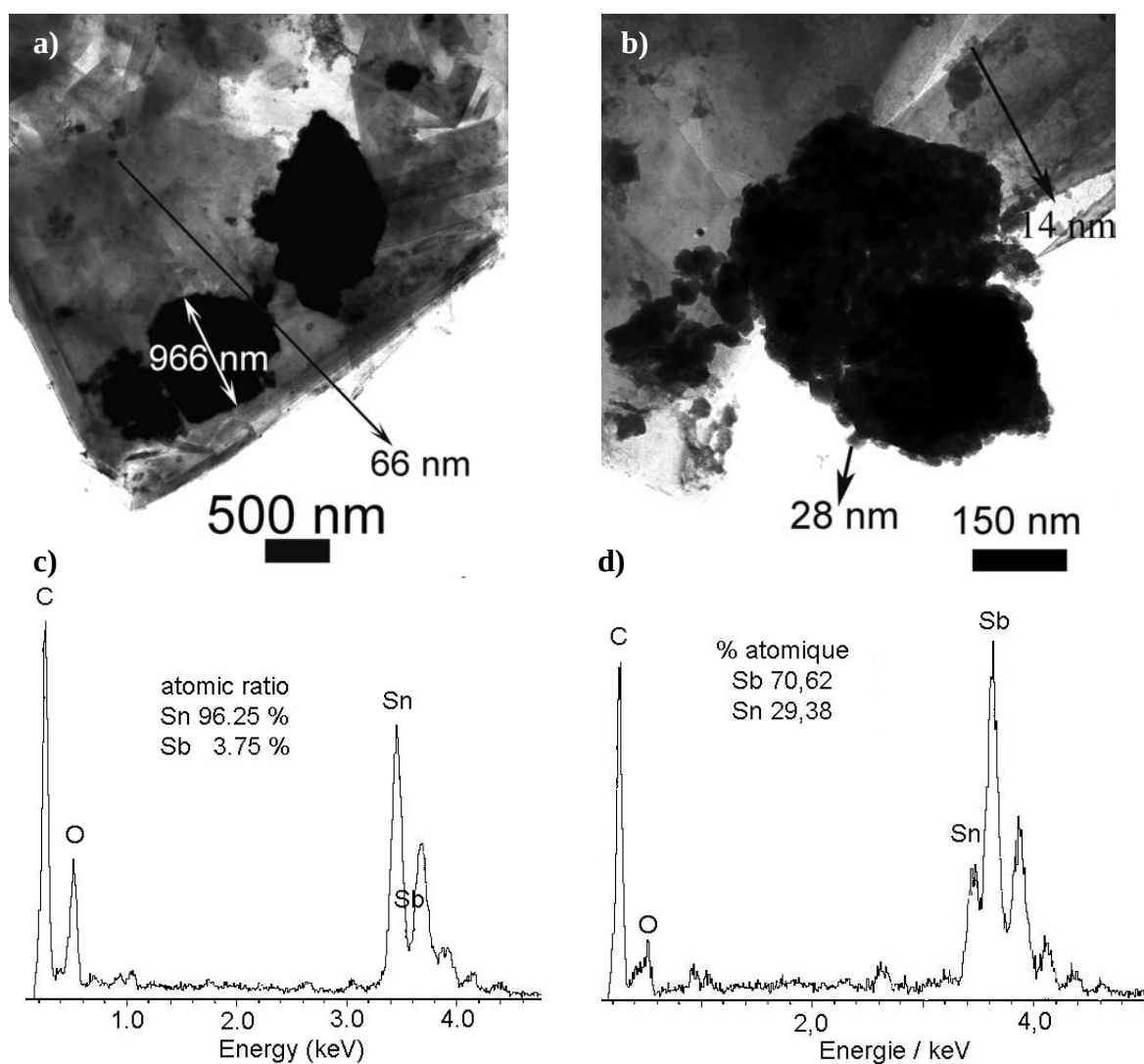


Figure IV - 24. a) et b) Micrographies en champ clair et c) et d) spectres EDX du composite de composition théorique 0,9Sn/0,1Sb/12C.

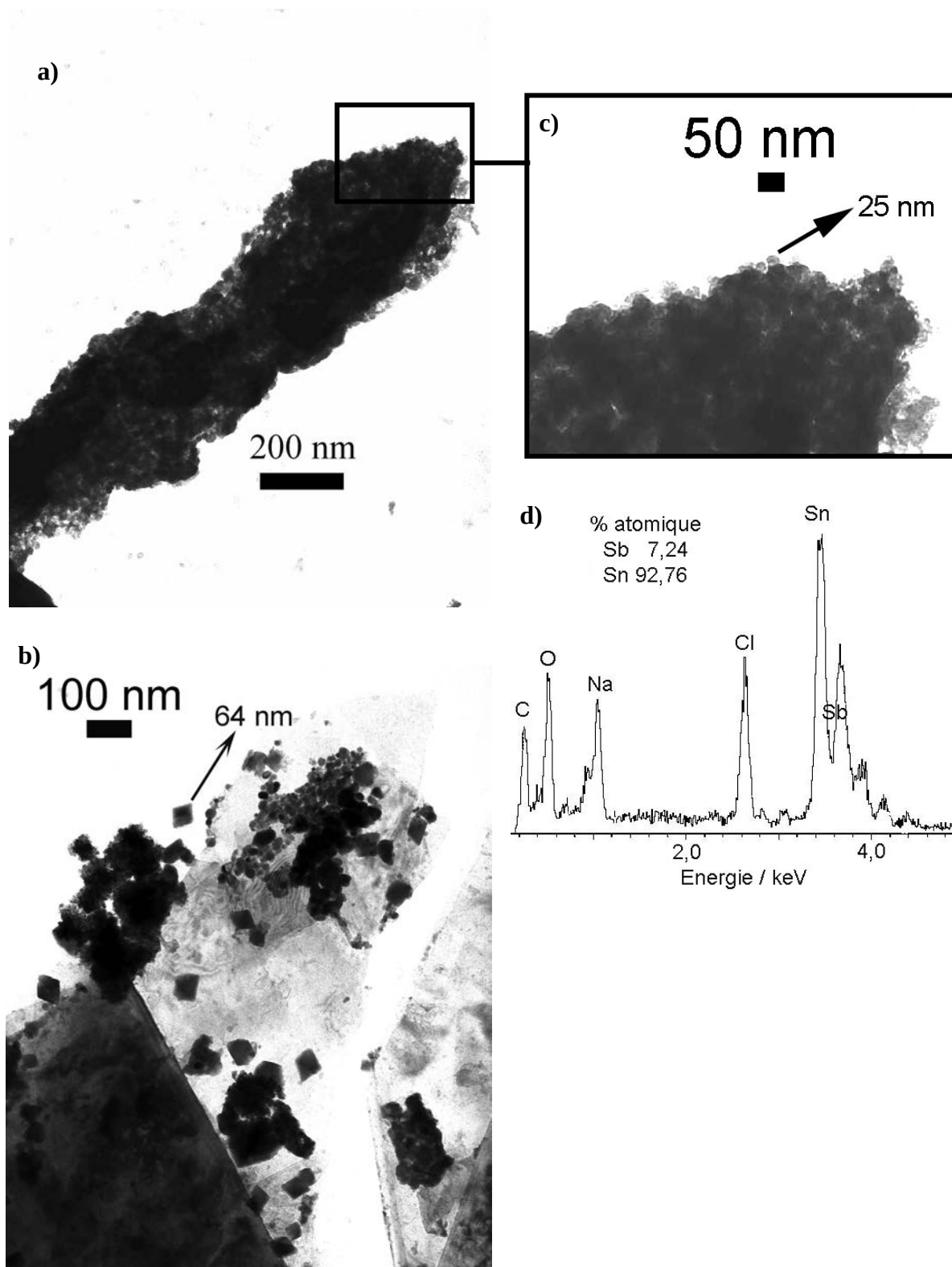


Figure IV - 25. a) et b) Micrographies en champ clair ; c) détail et d) spectre EDX du composite de composition théorique 0,9Sn/0,1Sb/12C.

Le Tableau IV – 3 met en relation les observations effectuées par MET avec les structures cristallines observées par DRX.

Tableau IV – 3. Tableau résumé de la caractérisation par diffraction des rayons X et MET des composites de composition théorique (1-x)Sn / (x)Sb / 12C 12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) préparés par réduction de SnCl₂ et SbCl₅ par l'hydruure activé « NaH / *t*-BuONa ».

Composition théorique	Composite lavé à l'éthanol et à l'eau			
	DRX	MET		
		Taille (nm)	Particules	Rapport Sb / Sn
0,5Sn/0,5Sb/12C	Graphite ; NaCl (faible) ; SnSb	15	film SnSb/Sb	3 et 1,5
0,6Sn/0,4Sb/12C	Graphite ; NaCl (faible) ; SnSb ; Sb?	-	film SnSb	1
0,7Sn/0,3Sb/12C	Graphite ; NaCl (faible) ; SnSb	-	SnSb	-
0,8Sn/0,2Sb/12C	Graphite ; NaCl (plus intenses) ; SnSb ; Sn ; Sn ₆ O ₄ (OH) ₄	-	film SnSb Sn ₆ O ₄ (OH) ₄	1 0,76
0,9Sn/0,1Sb/12C	Graphite ; NaCl (résiduel) ; SnSb ; Sn ; Sn ₆ O ₄ (OH) ₄	-	Amas de Sn/Sb, riches en Sb ou Sn	-

Les composites de composition théorique (1-x)Sn / (x)Sb / 12C (x = 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) préparés par réduction de sels de SnCl₂ et de SbCl₅ avec l'hydruure activé « NaH / *t*-BuONa » sont à la fois constitués de feuillets de graphite presque dépourvus de particules métalliques et d'amas de particules métalliques isolées. Par ailleurs, l'analyse EDX a permis de mettre en évidence que le rapport Sn/Sb est indépendant des quantités de SnCl₂ et de SbCl₅ utilisées pendant la synthèse, ce qui montre que les échantillons sont très hétérogènes du point de vue chimique. Cette hétérogénéité chimique se reflète dans la morphologie et la taille des particules métalliques contenues dans l'échantillon. Ainsi, nous trouvons des particules de Sn⁰, d'alliage SnSb, et des particules Sn/Sb très riches en Sb ou Sn. Nous constatons, au fur et à mesure que la quantité d'antimoine dans les particules est plus importante, que leur taille diminue et qu'elles se trouvent plus souvent attachées à la surface des feuillets de graphite, pouvant même former des films. Par ailleurs, les particules d'étain isolées ou déposées sur les feuillets de graphite ont tendance à adopter des formes géométriques particulières. Par

ailleurs, l'oxygène est souvent associé à l'étain (les rapports Sn/O estimés par EDXS sont proches de 0,75 comme dans le cas de la formation de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ souvent détecté lors de l'analyse DRX).

IV- 2.1.3. Caractérisation par FEG-MEB

La Figure IV - 24 montre l'aspect général du composite de composition théorique 0,9Sn/0,1Sb/12C lors de l'analyse par MEB-FEG. La Figure IV – 24a montre que les feuillets de graphite sont presque dépourvus de particules métalliques individualisées et qu'elles ont tendance à s'organiser sous la forme d'amas avec des tailles comprises entre 400 et 600 nm. Par ailleurs, nous avons mesuré quelques particules attachées à la surface du graphite et nous avons constaté qu'elles font entre 30 et 40 nm de diamètre, comme le montre la Figure IV – 24b.

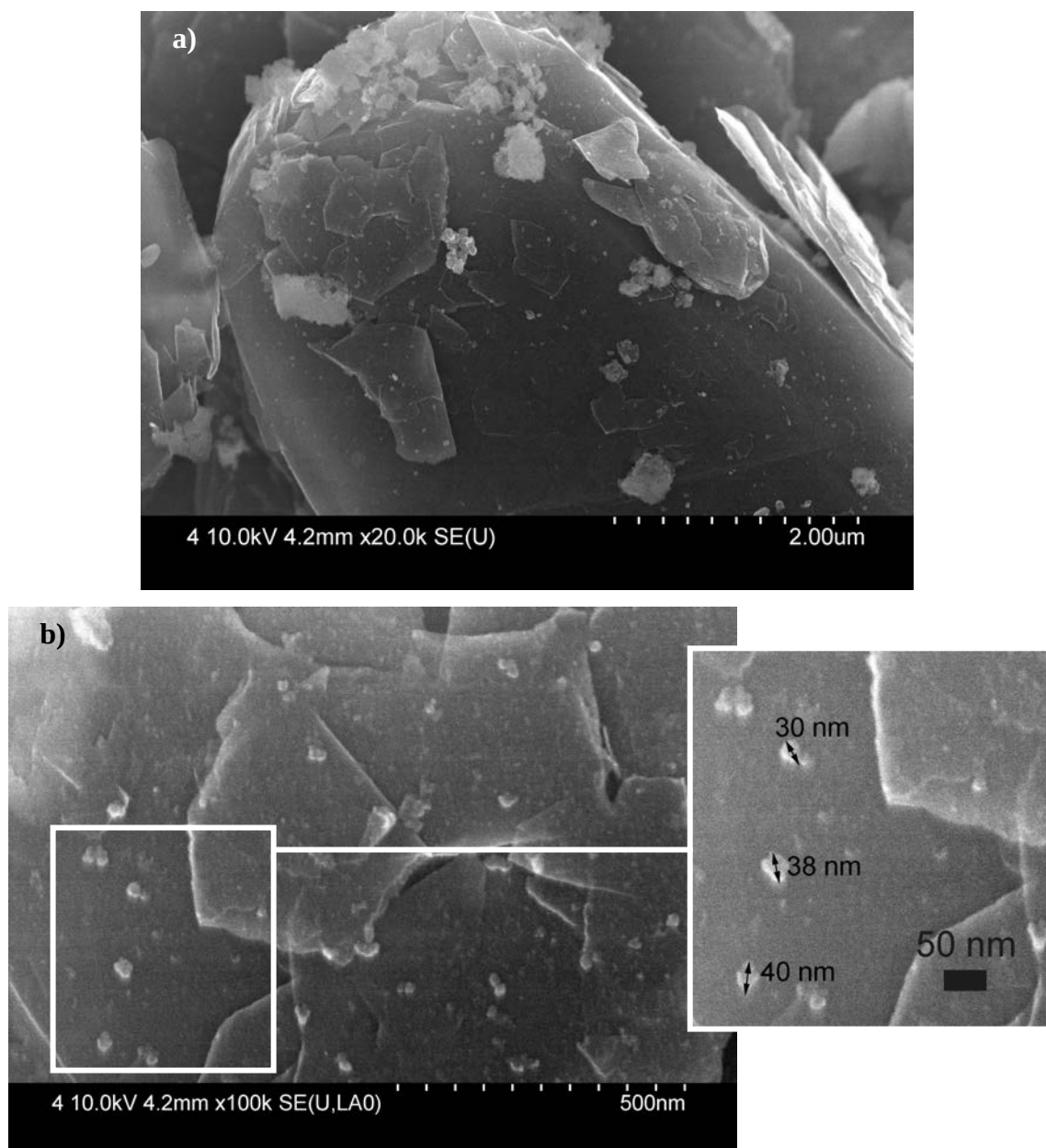


Figure IV – 24. Images SEM-FEG du composite de composition théorique 0,9Sn/0,1Sb/12C.

IV– 2.1.4. Etude électrochimique des composites (1-x)Sn / (x)Sb / 12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) obtenus par réduction de SnCl₂ et de SbCl₅ en présence de graphite UF4 par l'hydrure activé « NaH / t-BuONa »

L'insertion électrochimique de lithium dans les composites de composition théorique (1-x)Sn / (x)Sb / 12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) a été étudiée par voltampérométrie. Les courbes de charge et décharge galvanostatique ont permis d'estimer la capacité massique expérimentale des composites bruts et lavés à l'éthanol et à l'eau. Les analyses élémentaires de ces composites ont permis d'établir la valeur des capacités massiques réelles de nos échantillons après lavage, comme le montre le Tableau IV - 4. Nous pouvons constater que la quantité de métal dans l'échantillon diminue avec le lavage, ce qui fait augmenter la part de graphite dans l'échantillon (en considérant que toute la matrice organique t-BuONa a été éliminée lors du lavage à l'éthanol et à l'eau). Cependant, les échantillons contiennent entre 20 à 30 % de matière inactive vraisemblablement dus aux éléments chlore, sodium et oxygène appartenant à la fois au sel NaCl et à la matrice organique.

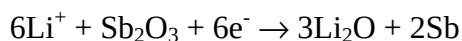
Tableau IV – 4. Capacité massique réelle (déterminée par analyse élémentaire) des composites (1-x)Sn/(x)Sb/12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) obtenus par réduction de SnCl₂ et de SbCl₅ en présence de graphite UF4 par l'hydrure activé « NaH / t-BuONa ».

Composition Théorique	Composition Réelle	Capacité massique réelle (mAhg ⁻¹)			
		Totale (masse active %)	Graphite	Métal	
				Sn	Sb
0,6Sn/0,4Sb/12C	0,53Sn/0,46Sb/61C	437 (83 %)	320	73	44
0,7Sn/0,3Sb/12C	0,63Sn/0,36Sb/90C	421 (72 %)	335	62	24
0,8Sn/0,2Sb/12C	-	-	-	-	-
0,9Sn/0,1Sb/12C	0,84Sn/0,15Sb/37C	493 (82 %)	295	175	22

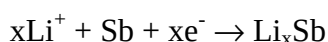
Lors de l'étude de l'insertion du lithium dans ces composites, nous constatons l'apparition des réactions liées à la réduction des oxydes et des oxyde hydroxydes d'étain (SnO, SnO₂ et Sn₆O₄(OH)₄) [12, 13] et des oxydes d'antimoine (Sb₂O₃ et Sb₂O₅) dans la gamme de potentiels compris entre 1,4 et 1 V, ce qui peut être traduit par les équations



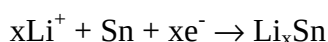
La forme oxyde hydroxyde d'étain, Sn₆O₄(OH)₄, peut être vue comme une forme hydratée de SnO, donc nous pouvons donc l'écrire de la façon suivante 6SnO.2H₂O.



L'insertion du lithium se fait, dans un premier temps dans l'antimoine donnant lieu à l'apparition de deux pics à des potentiels voisins de 0,82 et 0,77 V. Ces processus sont associés à la formation des alliages Li₂Sb et Li₃Sb, comme le montre l'équation suivante. L'insertion du lithium dans l'antimoine se fait en même temps que la formation de la couche de passivation SEI.



Après l'insertion du lithium dans l'antimoine, l'insertion du lithium dans l'étain se produit dans le domaine de potentiels compris entre 0,6 et 0,35 V correspondant à la formation des alliages Li-Sn (LiSn, Li₇Sn₂ et Li₂₂Sn₅), comme le montre l'équation suivante.



L'alliage SnSb ne paraît pas se comporter comme un composé de composition définie, car seule des pics de potentiel attribués à l'étain et à l'antimoine ont été détectés.

L'insertion du lithium dans le graphite est obtenue pour des valeurs de potentiel inférieures à 0,2 V conduisant à la formation du composé d'insertion LiC₆.

IV – 2.1.4.1. Composite de composition théorique 0,5Sn/0,5Sb/12C

La Figure IV - 25 montre le comportement électrochimique du composite de composition théorique 0,5Sn/0,5Sb/12C étudié par voltampérométrie cyclique. La première réduction met en évidence trois transformations se produisant avant l'insertion de Li^+ dans le graphite à des potentiels inférieurs à 0,2 V. La première apparaît à 1,33 V et peut être attribuée à la réduction des oxydes métalliques (Sb_2O_5 , Sb_2O_3 , SnO_2 ou SnO) avec la formation de Li_2O , de Sb^0 et de Sn^0 . Les processus suivants ont lieu à 0,84 V et 0,76 V et sont normalement attribués à la formation des alliages Li_2Sb et Li_3Sb . Il n'est pas possible d'observer la formation de la couche de passivation qui se produit à partir de potentiels proches de 0,8 V. L'important courant négatif observé entre 0,6 V et 0,2 V est vraisemblablement lié à l'insertion de Li^+ dans Sn et à la formation des alliages LiSn , Li_7Sn_2 et $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$.

Pendant l'oxydation, on observe d'abord la désinsertion de Li^+ intercalé dans le graphite jusqu'à 0,38 V, puis 2 processus vers 0,5 V et 0,65 V qui peuvent être associés à la désinsertion de Li^+ dans les alliages Li/Sn. Ensuite, il y a désinsertion de Li^+ des alliages Li/Sb à 0,97 V et 1,09 V. Au cours des cycles suivants, l'intensité des pics relatifs à ces diverses transformations diminue fortement avant de se stabiliser à partir du 5^{ème} cycle.

La Figure IV - 26 présente les courbes galvanostatiques du composite de composition théorique 0,5Sn/0,5Sb/12C en imposant un courant égal à $10 \mu\text{A}\text{mg}^{-1}$ de matière active. L'analyse de ces courbes permet d'évaluer l'évolution des capacités réversibles et irréversibles avec l'augmentation du nombre de balayages. Nous pouvons constater que la capacité réversible expérimentale obtenue au premier cycle, égale à 381 mAhg^{-1} , chute jusqu'à 180 mAhg^{-1} au bout de 18 cycles. Le matériau ne paraît pas être très stable.

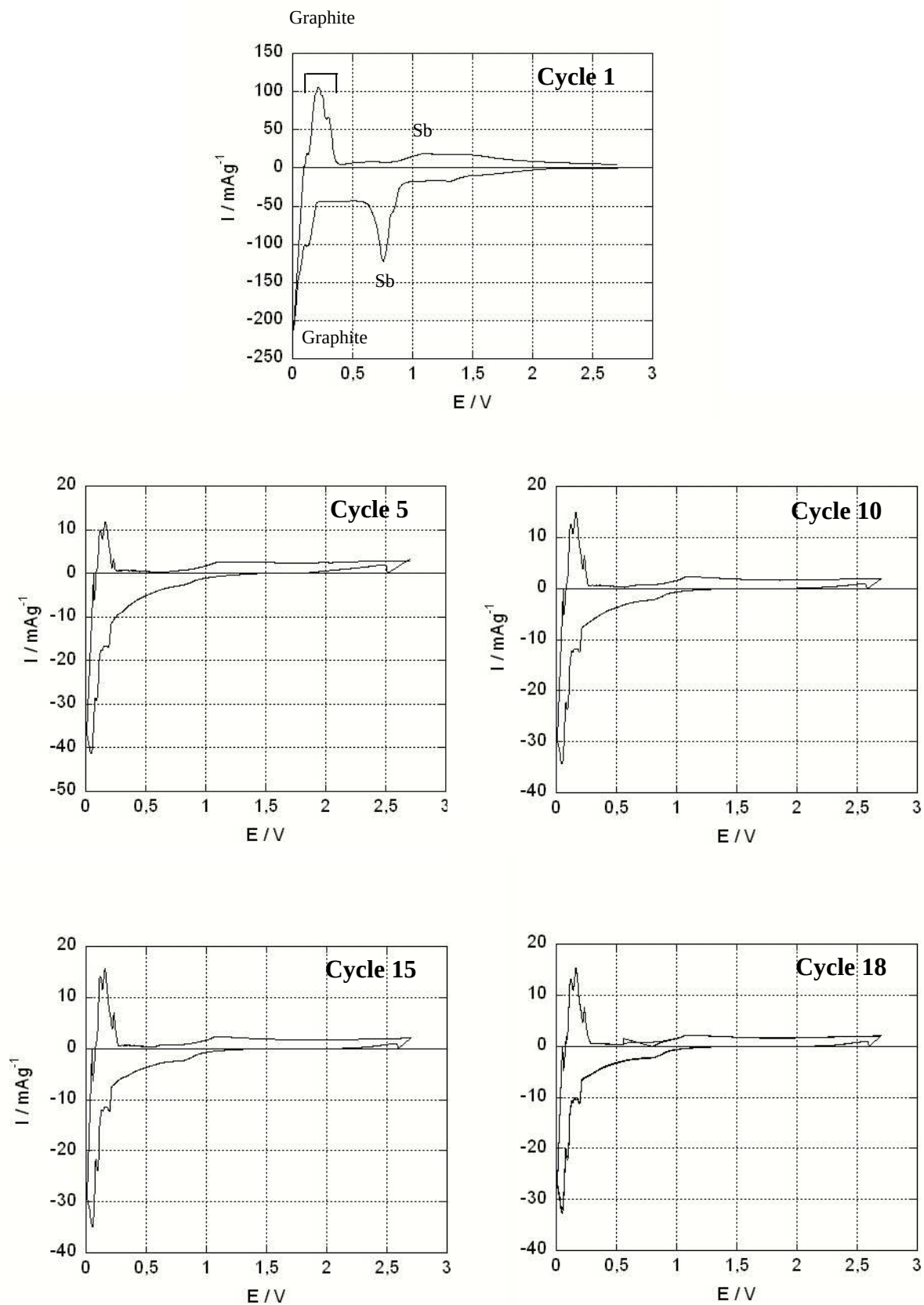


Figure IV – 25. Etude voltampérométrique du composite 0,5Sn/0,5Sb/12C (après 24 h de chauffage) dans l'électrolyte EC / LiClO_4 1,5 mol / Kg, en imposant des sauts de potentiel égaux à 2,5 mV pendant 2 min suivis d'une relaxation pendant 2 min.

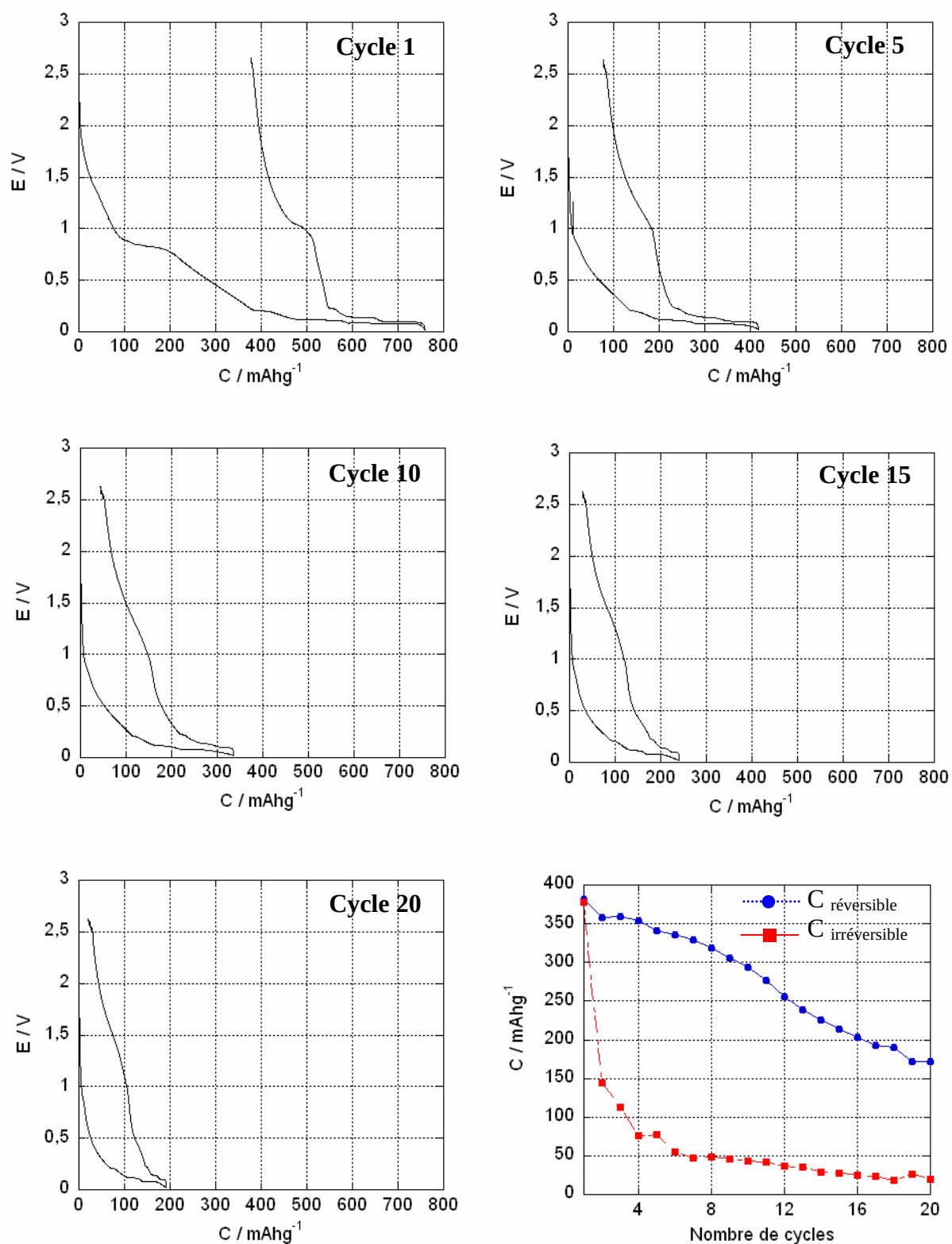


Figure IV – 26. Courbes de charge / décharge du composite 0,5Sn/0,5Sb/12C (après 24 h de chauffage) dans l'électrolyte EC / LiClO₄ 1,5 mol / Kg, en imposant un courant égal à 10 μ A / mg pendant 6 min suivi d'une relaxation d'environ 10 s. Capacité réversible et irréversible du composite 0,5Sn/0,5Sb/12C.

IV – 2.1.4.2. Composite de composition théorique 0,6Sn/0,4Sb/12C

Lors de l'analyse élémentaire nous avons constaté que le composite de composition 0,53Sn/0,46Sb/61C possédant une capacité massique égale à 437 mAhg^{-1} se formait, dont 320 mAhg^{-1} , 73 mAhg^{-1} et 44 mAhg^{-1} dus au graphite, à l'étain et à l'antimoine, respectivement.

Lors de la première réduction, 3 pics sont observés successivement à 0,85 V ; 0,78 V et 0,14 V (Figure IV - 27). Aux potentiels les plus positifs, le lithium s'insère dans l'antimoine avec formation possible des alliages Li_2Sb et Li_3Sb . Le profil de la courbe paraît indiquer qu'il y a superposition de deux processus d'électrode. La couche de passivation due à la décomposition de l'électrolyte sur le matériau carboné et l'alliage métallique devrait aussi se produire vers 0,8 V. Le dernier pic est caractéristique de l'insertion de lithium dans les feuillets de graphite, le composé d'insertion le plus riche en lithium est LiC_6 .

Lors de l'oxydation, il y a désinsertion de lithium du graphite et de l'antimoine, cette dernière-ci se traduisant par l'apparition de pics de potentiel voisins de 0,96 V et 1,06 V. Bien que l'alliage SnSb existe dans le matériau étudié (voir diffractogramme de la Figure IV – 10), aucun pic correspondant à l'insertion de lithium dans Sn n'a pu être observé, si ce n'est la présence d'un courant négatif entre environ 0,6 V et 0,2 V. Le courant positif correspondant n'est pas présent. A noter que les résultats de caractérisation structurale mettent en évidence la présence d'une raie large correspondant à la réflexion la plus intense de l'alliage SnSb (101) et de l'antimoine (012). Toutefois, les micrographies MET et les spectres EDX paraissent indiquer qu'il y a formation d'un film d'alliage SnSb à la surface du graphite, plus au moins riche en étain. Par ailleurs, le potentiel de pic attribué à l'insertion du lithium dans l'antimoine ne permet pas de préciser, si cette insertion se produit dans Sb libre ou / et dans Sb engagé dans l'alliage SnSb. L'intensité des pics de charge / décharge du graphite et surtout celui attribué à Sb diminue avec le nombre de cycles : de 70 à 25 mAg^{-1} pour le graphite et de 10 à $1,5 \text{ mAg}^{-1}$ pour Sb.

Les courbes galvanostatiques de charge et décharge de la Figure IV – 28 montrent que lors de la première réduction le matériau présente une capacité réversible proche de 383 mAhg^{-1} , dont 280 mAhg^{-1} sont dus au graphite et 70 mAhg^{-1} liés à l'antimoine et à l'étain (même si nous n'avons pas pu observer des paliers caractéristiques de l'insertion du lithium dans l'étain), puis nous observons une remontée de pente entre 1,1 et 2,6 V correspondant à 50 mAhg^{-1} . Nous pouvons constater que la capacité massique correspondant au métal est plus basse que celle prévue par analyse élémentaire (117 mAhg^{-1}), tandis que pour le graphite nous

observons une légère baisse par rapport à la valeur estimée par analyse élémentaire (320 mAhg^{-1}), comme le montre le Tableau IV - 4. Au bout de 20 cycles, la capacité correspondant à la part du graphite décroît légèrement jusqu'à 250 mAhg^{-1} , tandis que celle de l'antimoine et de l'étain baisse jusqu'à 47 mAhg^{-1} . Par ailleurs, nous pouvons constater une baisse de la valeur de capacité correspondant à la remontée de pente entre 1,1 et 2,6 V jusqu'à 33 mAhg^{-1} (capacité du 20^{ème} cycle = 330 mAhg^{-1}). Tout au long du cyclage, nous constatons l'absence de paliers caractéristiques de l'insertion du lithium dans l'étain, ce qui paraît indiquer qu'une partie de l'étain est engagée dans l'alliage SnSb et qu'il cycle dans la même fenêtre de potentiel de l'antimoine. Ceci pourrait expliquer l'absence de processus d'électrode associés à l'insertion du lithium dans l'étain lors de l'étude par voltampérométrie.

Par ailleurs, la capacité massique estimée à partir des résultats de l'analyse élémentaire indique que le composite est constitué de 83 % de masse active et 17 % de masse inactive. Comme lors du premier cycle, la capacité massique expérimentale est égale à 383 mAhg^{-1} . Si nous corrigeons par rapport à la quantité de matière inactive la capacité expérimentale corrigée est égale à 448 mAhg^{-1} , une valeur légèrement au-dessus de la capacité réelle estimée pour le composite 0,53Sn/0,46Sb/61C (Tableau IV - 4).

Lors du premier cycle, la capacité irréversible est égale à 170 mAhg^{-1} , ce qui peut être liée à la formation de la couche de passivation. Cette capacité irréversible décroît avec le nombre de cycles et s'annule à partir du 6^{ème} cycle. L'insertion / désinsertion de lithium dans le graphite se produit sans hystérésis aux plus bas potentiels, avec apparition des plateaux de potentiel correspondant aux différents stades d'insertion. En revanche, l'insertion du lithium dans Sb, seul ou incorporé dans l'alliage, se traduit par une rupture de pente à 0,9 V et 1,0 V, en réduction et oxydation, respectivement.

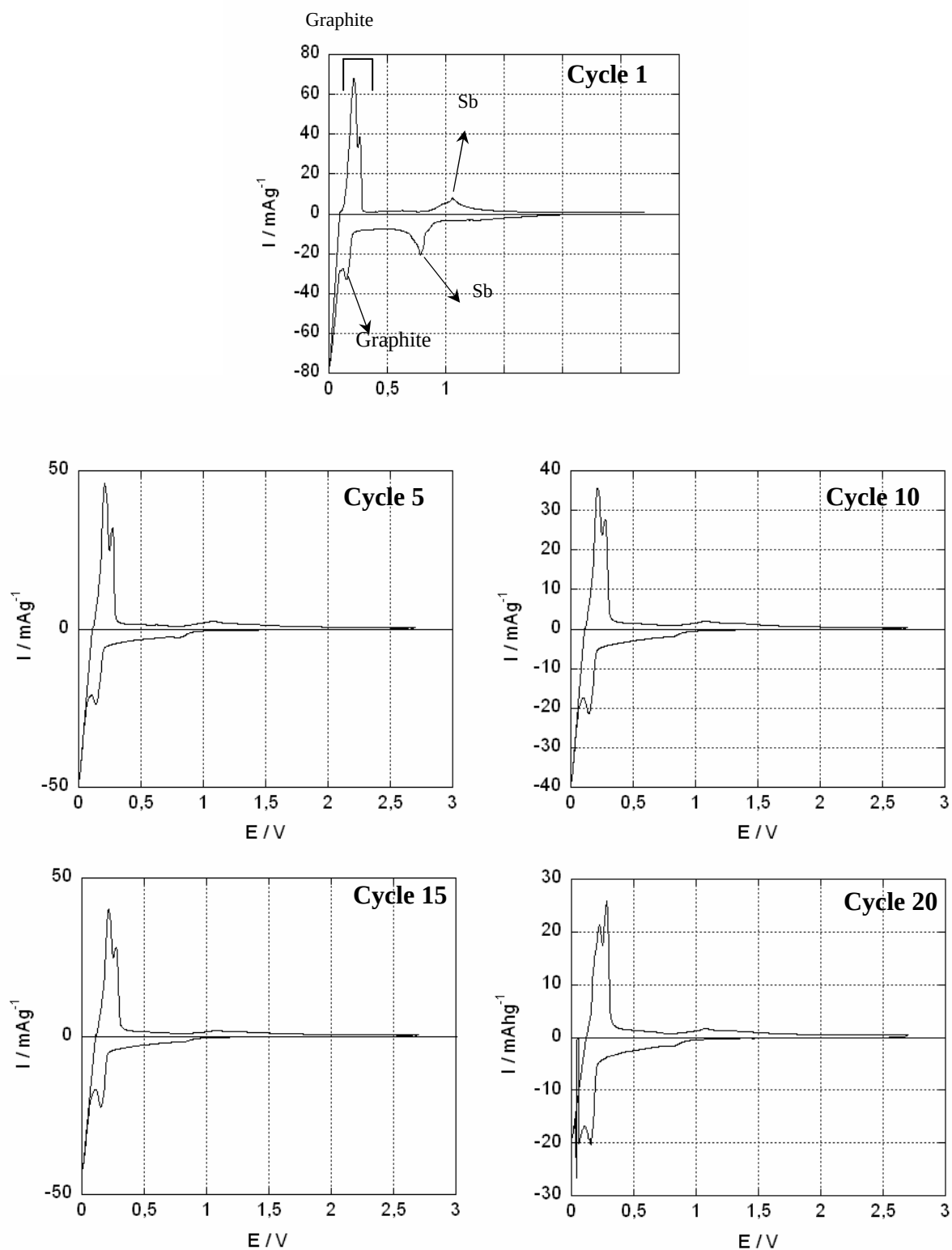


Figure IV – 27. Etude voltampérométrique du composite 0,6Sn/0,4Sb/12C dans l'électrolyte EC / LiClO₄ 1,5 mol / Kg, en imposant des sauts de potentiel égaux à 2,5 mV pendant 2 min suivis d'une relaxation pendant 2 min.

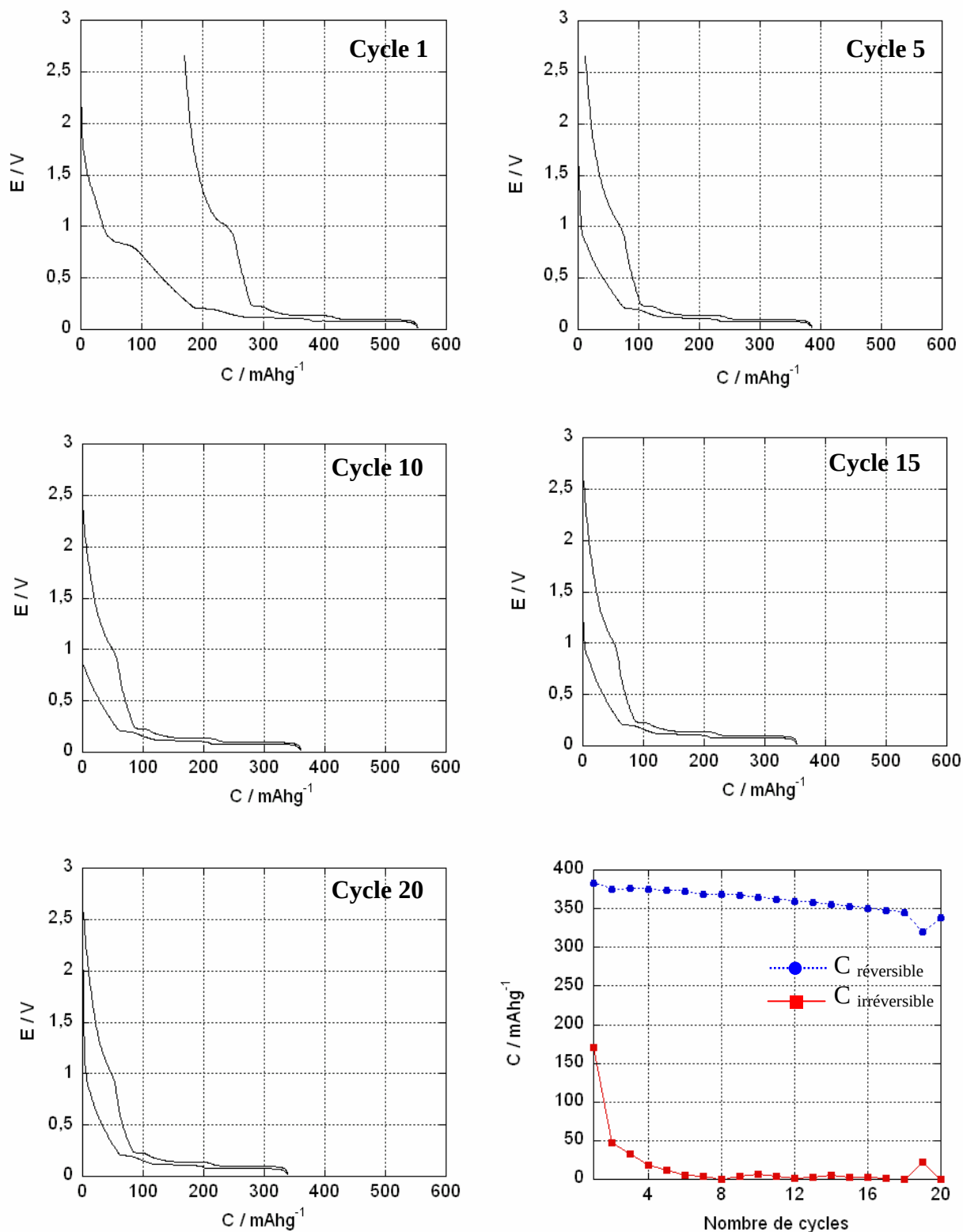


Figure IV – 28. Courbes de charge / décharge du composite 0,6Sn/0,4Sb/12C dans l'électrolyte EC / LiClO₄ 1,5 mol / Kg, en imposant un courant égal à 9,79 μ A / mg pendant 2 min suivi d'une relaxation pendant 2 min. Capacité réversible et irréversible du composite 0,6Sn/0,4Sb/12C.

IV – 2.1.4.3. Composite de composition théorique 0,7Sn/0,3Sb/12C

Les résultats d'analyse élémentaire indiquent la composition réelle 0,63Sn/0,36Sb/90C, montrant ainsi qu'une grande partie du métal est perdue lors du lavage à l'éthanol et à l'eau, comme le montre le Tableau IV – 4.

Les courbes voltampérométriques de la Figure IV – 29 montrent, lors du premier cycle, 4 ondes de réduction correspondant aux potentiels de pic 1,22 V, 0,71V, 0,54 V et 0,13 V. Le premier pic paraît être dû à la réduction d'oxydes métalliques, parmi lesquels l'espèce cristalline $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ identifiée par diffraction des rayons X (voir diffractogramme de la Figure IV - 11). Le potentiel de pic estimé pour la deuxième onde de réduction est déplacé vers des valeurs légèrement plus négatives, en comparaison avec le potentiel d'insertion de lithium dans l'antimoine isolé ou engagé dans l'alliage SnSb observé pour le composite de composition théorique 0,6Sn/0,4Sb/12C (voir Figure IV - 26). Ceci pourrait indiquer que les alliages Li_2Sb et Li_3Sb se font plus difficilement, en relation avec la présence d'alliage SnSb et d'antimoine métallique dans l'échantillon (voir diffractogramme de la Figure IV – 11 et cliché de diffraction électronique de la Figure IV – 19c). Le troisième pic de réduction qui apparaît à 0,54 V est de très faible intensité et paraît être dû à l'insertion de lithium dans l'étain isolé ou engagé dans l'alliage SnSb avec formation des alliages LiSn , Li_7Sn_2 et $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$. L'insertion du lithium dans le graphite avec formation du composé d'insertion LiC_6 est ensuite observée aux bas potentiels.

Au cours de l'oxydation, on observe l'apparition successive de 6 pics à 0,21 V, 0,28 V, 0,50 V, 0,63V, 1,05 V et 1,10 V. Les 2 premiers pics correspondent à la désinsertion du lithium inséré dans le graphite, tandis que le pic à 0,50 V de faible intensité paraît être dû soit à la désinsertion de lithium dans l'étain métallique soit dans une forme d'étain dans un environnement oxygéné. Pour le moment, cette dernière hypothèse est privilégiée, car il semble exister une corrélation entre la quantité de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ et l'apparition de processus d'électrode dans ce domaine de potentiel. Au potentiel 0,63 V, on observe un pic un peu plus intense suivi de deux autres de plus faible intensité. Ils paraissent être dus à la désinsertion de lithium des alliages $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, Li_7Sn_2 , et LiSn . Les pics suivants à plus haut potentiel sont attribués à la désinsertion du lithium des alliages Li_3Sb et Li_2Sb à 1,05 V et 1,10 V, respectivement.

Au cours du cyclage, l'insertion - désinsertion du lithium dans les métaux et le graphite devient de plus en plus difficile et on observe une diminution de l'intensité de courant spécifique accompagnée d'un déplacement du potentiel dans le sens négatif pour les processus de réduction et d'un déplacement du potentiel dans le sens positif pour les processus d'oxydation.

Les courbes galvanostatiques de charge et décharge de la Figure IV - 30 montrent que lors de la première réduction, le matériau présente une capacité réversible de 398 mAhg^{-1} , dont 220 mAhg^{-1} sont dus au graphite, 100 mAhg^{-1} correspondent à la part d'antimoine et d'étain et 78 mAhg^{-1} sont en relation avec un courant d'oxydation ayant lieu entre 1,1 et 2,6 V. La capacité réversible du premier cycle est plus basse que la capacité massique estimée par analyse élémentaire correspondant à la totalité de la masse active (421 mAhg^{-1}) et à la part du graphite (335 mAhg^{-1}), tandis que celle liée à l'étain et à l'antimoine est bien supérieure à celle calculée (86 mAhg^{-1}) à partir des résultats de l'analyse élémentaire, comme le montre le Tableau IV – 4. La capacité irréversible au premier cycle est égale à 180 mAhg^{-1} ce qui paraît être dû à des réactions irréversibles liées à la réduction d'espèces oxygénées entre 2 V et 0,9 V et à la formation de la couche de passivation. La capacité irréversible devient nulle à partir du cinquième cycle, comme dans le cas du composite de composition théorique $0,6\text{Sn}/0,4\text{Sb}/12\text{C}$. Par contre, on observe aussi que l'insertion – désinsertion de lithium dans le graphite se fait aussi difficilement à partir du cinquième cycle. Au bout du 20^{ème} cycle nous observons une chute de la capacité réversible jusqu'à 277 mAhg^{-1} , dont 183 mAhg^{-1} correspondent à la part du graphite et 78 mAhg^{-1} sont liés à l'étain et à l'antimoine. Les valeurs de capacité montrent que la chute de capacité totale est principalement due à une perte de capacité au niveau du graphite.

Par ailleurs, il apparaît que seulement 71 % de la masse d'échantillon est électroactive, l'oxygène, le chlore et le sodium présents dans la matrice organique et NaCl contribuant pour 29 % de matière inactive. Si nous corrigeons la capacité réversible par rapport à la masse inactive, nous retrouvons une valeur de 513 mAhg^{-1} , qui est largement supérieure à la valeur de 421 mAhg^{-1} calculée par analyse élémentaire.

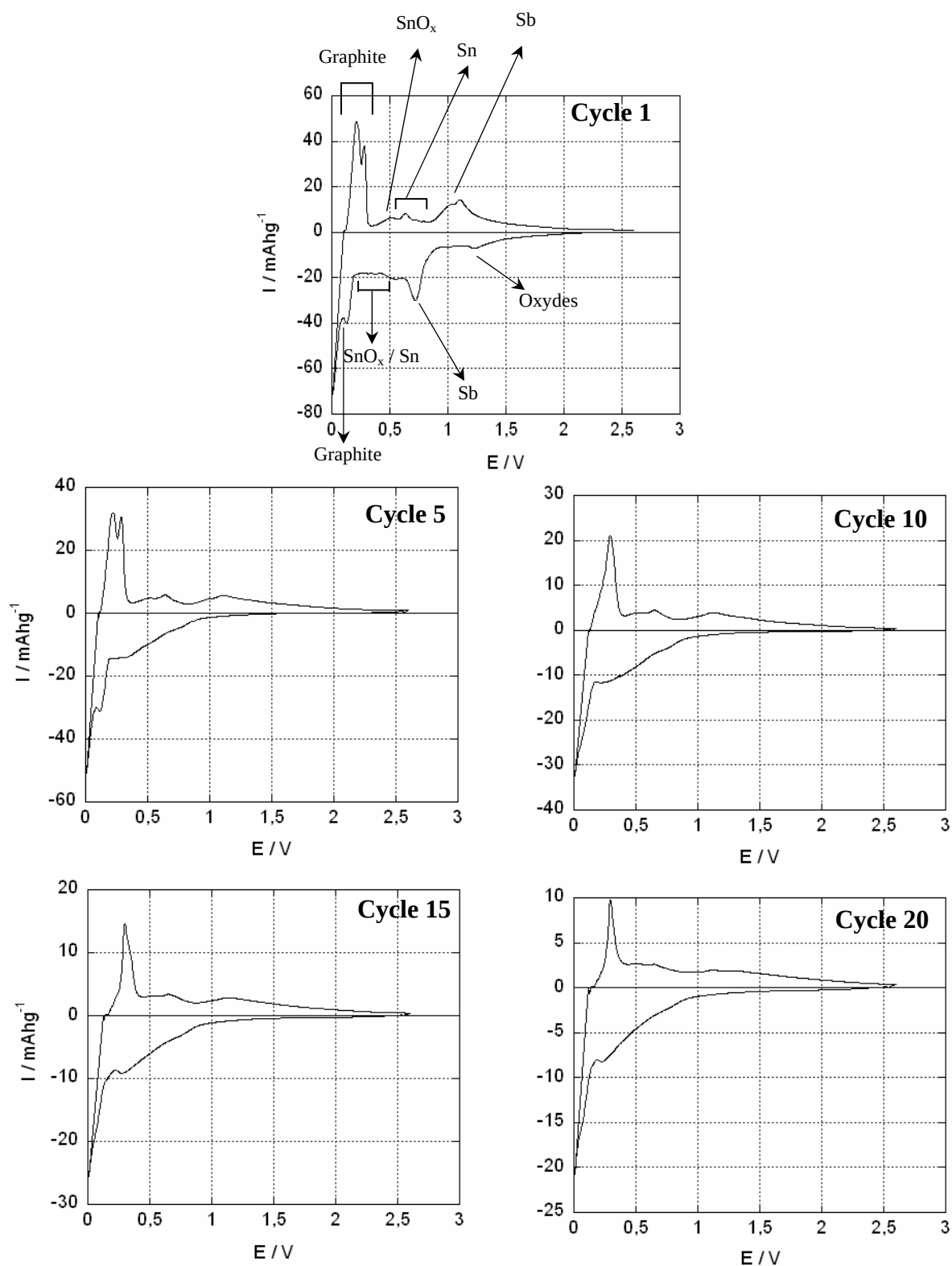


Figure IV – 29. Etude voltampérométrique du composite 0,7Sn/0,3Sb/12C dans l'électrolyte EC / LiClO₄ 1,5 mol / Kg, en imposant des sauts de potentiel égaux à 2,5 mV pendant 2 min suivis d'une relaxation pendant 2 min.

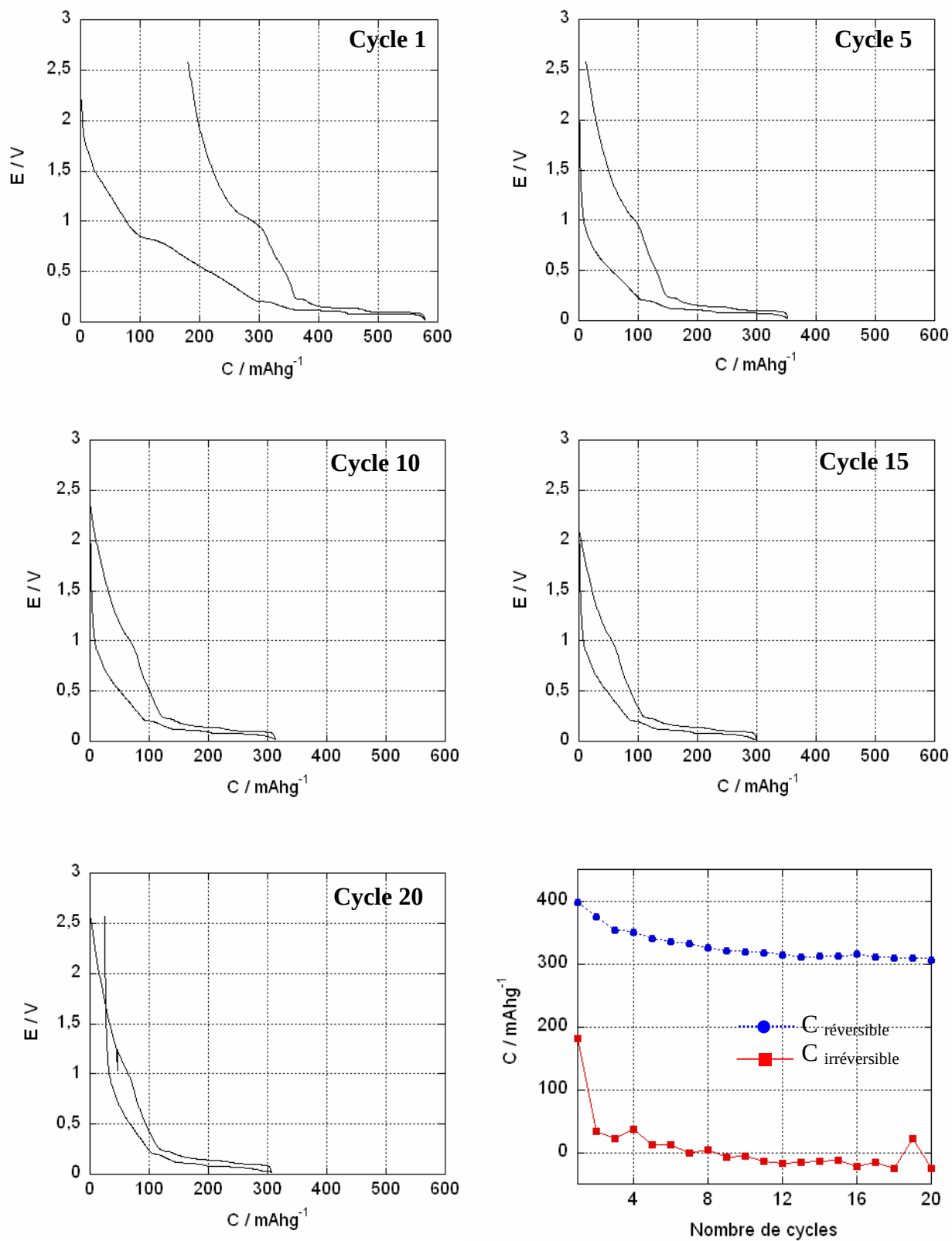


Figure IV – 30, Courbes de charge / décharge du composite 0,7Sn/0,3Sb/12C dans l'électrolyte EC / LiClO₄ 1,5 mol / Kg, en imposant un courant égal à 8,77 μ A / mg pendant 2 min suivi d'une relaxation pendant 2 min. Capacités réversible et irréversible du composite 0,7Sn/0,3Sb/12C.

IV – 2.1.4.4. Composite de composition théorique 0,8Sn/0,2Sb/12C

Le comportement du composite de composition théorique 0,8Sn/0,2Sb/12C a été caractérisé par voltampérométrie comme le montre la courbe de la Figure IV – 31. Nous observons l'apparition de plusieurs ondes de réduction à 1,23 V, 0,72 V, 0,56 V et un courant de réduction intense entre 0,42 et 0,20 V, suivi des deux potentiels de pic à 0,16 V et 0,06 V. La première réduction paraît être due à la réduction des composés oxygénés tels que $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ détecté par DRX, comme le montre le diffractogramme de la Figure IV – 12. Le pic large observé à 0,72 V paraît être en relation avec l'antimoine isolé ou engagé dans l'alliage SnSb et formation des alliages Li-Sb (Li_2Sb et Li_3Sb), tandis que le pic à 0,56 V et le courant de réduction observé entre 0,42 et 0,20 V paraît être lié l'étain isolé, engagé dans l'alliage SnSb ou dans un environnement oxygéné et formation d'alliages de Li-Sn (LiSn , Li_7Sn_2 et $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$). Les pics aux plus bas potentiels correspondent à l'insertion de lithium dans le graphite. Lors de l'oxydation 9 processus d'électrode apparaissent à 0,11 V, 0,18 V, 0,23 V, 0,33 V, 0,50 V, 0,62 V, 0,72 V, 1,0 V et 1,1 V. Les trois premiers peuvent être attribués à la désinsertion de lithium dans le composé d'insertion LiC_6 . Les trois suivants dont les pics apparaissent à 0,33 V, 0,50 V et 0,62 V peuvent être dus à la désinsertion de lithium dans l'étain seul ou dans un environnement oxygéné. La désinsertion de lithium des alliages Li_3Sb et Li_2Sb semble se produire ensuite à 1 V et 1,1 V, comme attendu dans ce type de composites.

Les courbes galvanostatiques de charge et décharge de la Figure IV – 32 montrent que lors de la première réduction, le matériau présente une capacité réversible de 400 mAhg^{-1} , dont environ 222 mAhg^{-1} sont dus au graphite, 97 mAhg^{-1} liés au métal (91 mAhg^{-1} pour Sn et 26 mAhg^{-1} pour Sb) et 60 mAhg^{-1} attribués à des processus d'oxydation ayant lieu entre 1,1 et 2,7 V. Par ailleurs, la capacité irréversible estimée est égale à 225 mAhg^{-1} lors du premier cycle et puis elle diminue de forme accentuée jusqu'à une valeur presque nulle. La capacité réversible chute aussi elle fortement au cours du cyclage, ce qui paraît être en relation avec une perte de contact électrique.

Malheureusement, nous n'avons pas des données d'analyse élémentaire du composite de composition théorique 0,8Sn/0,2Sb/12C.

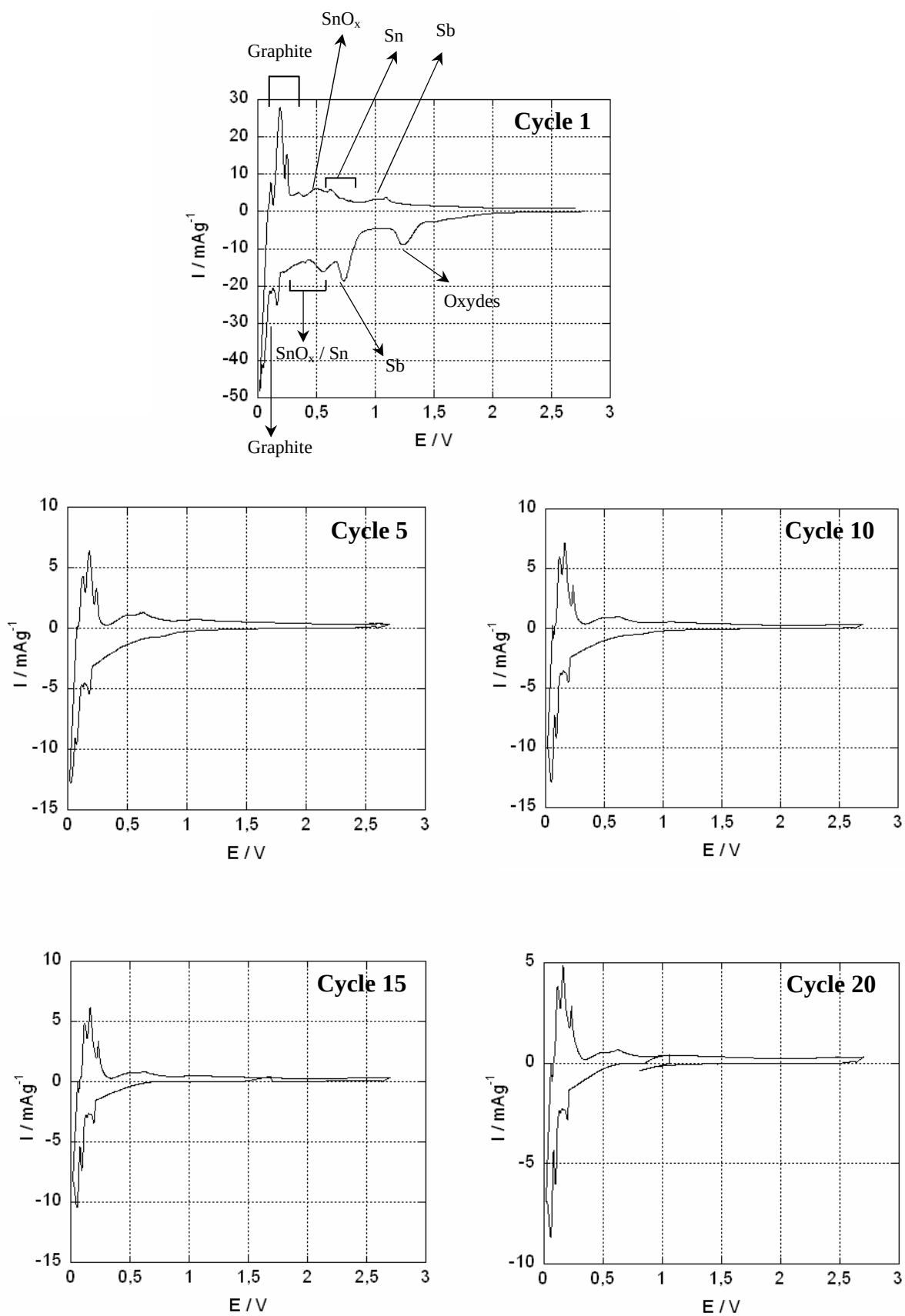


Figure IV – 31. Etude voltampérométrique du composite 0,8Sn/0,2Sb/12C dans l'électrolyte EC / LiClO₄ 1,5 mol / Kg, en imposant des sauts de potentiel égaux à 2,5 mV pendant 2 min suivis d'une relaxation pendant 2 min.

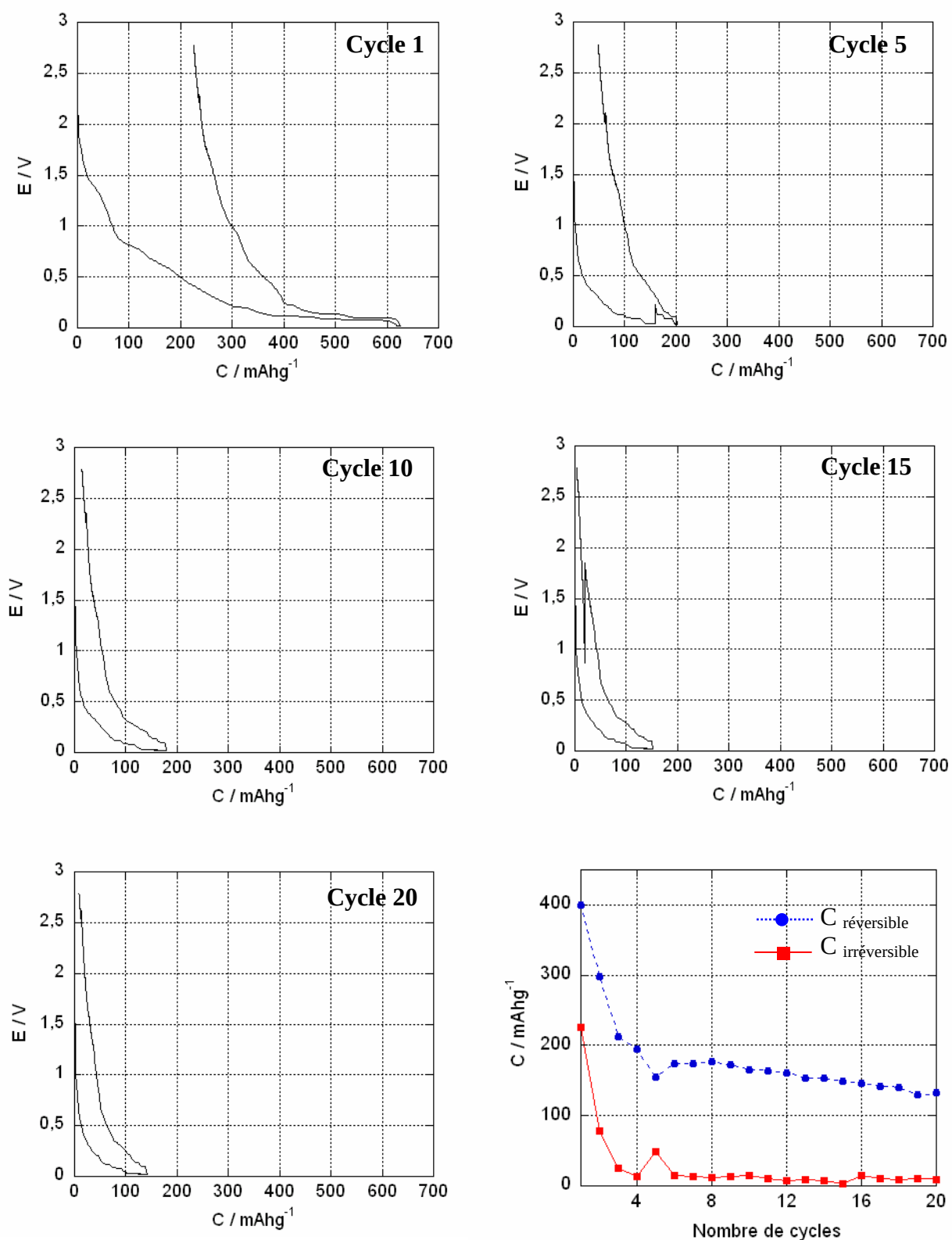


Figure IV – 32. Courbes de charge / décharge du composite 0,8Sn/0,2Sb/12C préparé par « NaH/t-BuONa », lavé à l'éthanol et l'eau, dans l'électrolyte EC / LiClO₄ 1,5 mol / Kg, en imposant un courant égal à 10,0 $\mu\text{A} / \text{mg}$ pendant 0,25 h min suivi d'une relaxation pendant 0,10 h. Capacité réversible et irréversible du composite 0,8Sn/0,2Sb/12C.

IV – 2.1.4.5. Composite de composition théorique 0,9Sn/0,1Sb/12C

Le lavage à l'éthanol et à l'eau du composite de composition théorique 0,9Sn/0,1Sb/12C se traduit par une perte considérable de métal conduisant à la composition réelle 0,84Sn/0,15Sb/37C (Tableau IV – 4).

L'étude par voltampérométrie montre que, lors de la première réduction, 6 pics sont observés successivement à 1,29V ; 0,85 V ; 0,67 V ; 0,55 V ; 0,40 V et 0,33 V, avant l'insertion du lithium dans le graphite et formation du composé LiC_6 (Figure IV - 33). Le premier pic de réduction paraît être dû à la réduction des oxydes d'étain, parmi lesquels l'espèce cristalline $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ identifiée par diffraction des rayons X (voir Figure IV - 13). Par ailleurs, vers 0,85 V, l'insertion du lithium dans l'antimoine et la formation de la couche de passivation SEI se produisent simultanément. A plus bas potentiel apparaissent 4 processus d'électrode liés à l'insertion de lithium dans l'étain.

Lors de l'oxydation, il y a désinsertion de lithium du graphite, de l'étain et de l'antimoine. La désinsertion du lithium de l'étain se traduit par l'apparition de pics de potentiel voisins de 0,55 V et 0,60 V. Ainsi, le processus d'oxydation qui surgit à 0,5 V paraît être associé à la réduction qui a lieu à 0,40 V et 0,33 V, tandis que le potentiel d'oxydation qui apparaît à 0,60 V paraît être dû aux processus de réduction à 0,67 V et 0,55 V. La présence d'oxyde hydroxyde d'étain conduit à l'apparition d'une onde d'oxydation vers 0,5 V plus prononcée observée lors du cyclage des matériaux suivants : i) 2 h de réduction de SnCl_4 en présence du graphite UF_4 par l'hydrure activé « NaH / *t*-BuONa » [5] et ii) SnCl_2 réduit par KC_8 [6]. Par contre, les potentiels d'oxydation 0,62 V ; 0,73 V et 0,87 V, paraissent être dus à de l'étain métallique ou cristallin, car ils sont souvent observés dans les composites obtenus par réduction de SnCl_2 par l'hydrure activé « NaH / *t*-BuONa » [4]. À un potentiel proche de 1 V, se produit la désinsertion de lithium de l'antimoine. L'intensité des pics de charge / décharge diminue avec le nombre de cycles : de 50 à 10 mAhg^{-1} pour le graphite et de 15 à 5 mAhg^{-1} pour l'étain après 5 cycles. On observe que le processus d'oxydation à 0,5 V subsiste même au bout de 20 cycles, tandis que les processus dus l'étain métallique ou cristallin disparaissent au cours du cyclage.

Les courbes galvanostatiques de charge et décharge de la Figure IV – 34 montrent, que lors du premier cycle, le matériau présente une capacité réversible proche de 414 mAhg^{-1} , dont 211 mAhg^{-1} sont dus au graphite, 111 mAhg^{-1} sont liés à l'étain (83 mAhg^{-1}) et à l'antimoine (28 mAhg^{-1}) et 92 mAhg^{-1} sont en relation avec un courant d'oxydation qui

apparaît entre 1,1 et 2,7 V. Par ailleurs, la capacité massique calculée à partir des résultats de l'analyse élémentaire montre qu'elle devrait être égale à 493 mAhg^{-1} , dont 295 mAhg^{-1} liés au graphite et 197 mAhg^{-1} en relation avec la partie métallique d'étain (175 mAhg^{-1}) et d'antimoine (22 mAhg^{-1}), comme le montre le Tableau IV - 4. Nous constatons que la capacité expérimentale présente une valeur inférieure à la valeur attendue et que l'étain cycle moins bien que l'antimoine, si nous comparons les capacités massiques de l'étain et de l'antimoine avec celles calculées à partir des données de l'analyse élémentaire. Par ailleurs, la capacité irréversible égale à 220 mAhg^{-1} est liée à des pertes irréversibles dues à la formation de la couche de passivation. Cette capacité irréversible décroît avec le nombre de cycles et se stabilise à partir du 5^{ème} cycle vers les valeurs comprises entre 30 et 10 mAhg^{-1} . Au cours du cyclage, la capacité réversible chute jusqu'à atteindre une valeur égale à 168 mAhg^{-1} , au 20^{ème} cycle, dont 80 mAhg^{-1} sont dus au graphite, 53 sont liés à l'étain (46 mAhg^{-1}) et à l'antimoine (7 mAhg^{-1}) et 26 mAhg^{-1} sont liés à des processus d'oxydation ayant lieu entre 1,1 et 2,7 V.

Les analyses élémentaires montrent que le composite 0,84Sn/0,15Sb/37C contient 82 % de matière active et 18 % de matière inactive. Si nous corrigeons la capacité massique du premier cycle par rapport à la masse inactive, celle-ci devrait être d'environ 488 mAhg^{-1} , ce qui est légèrement en-dessous de la valeur 493 mAhg^{-1} calculée à partir des données d'analyse élémentaire.

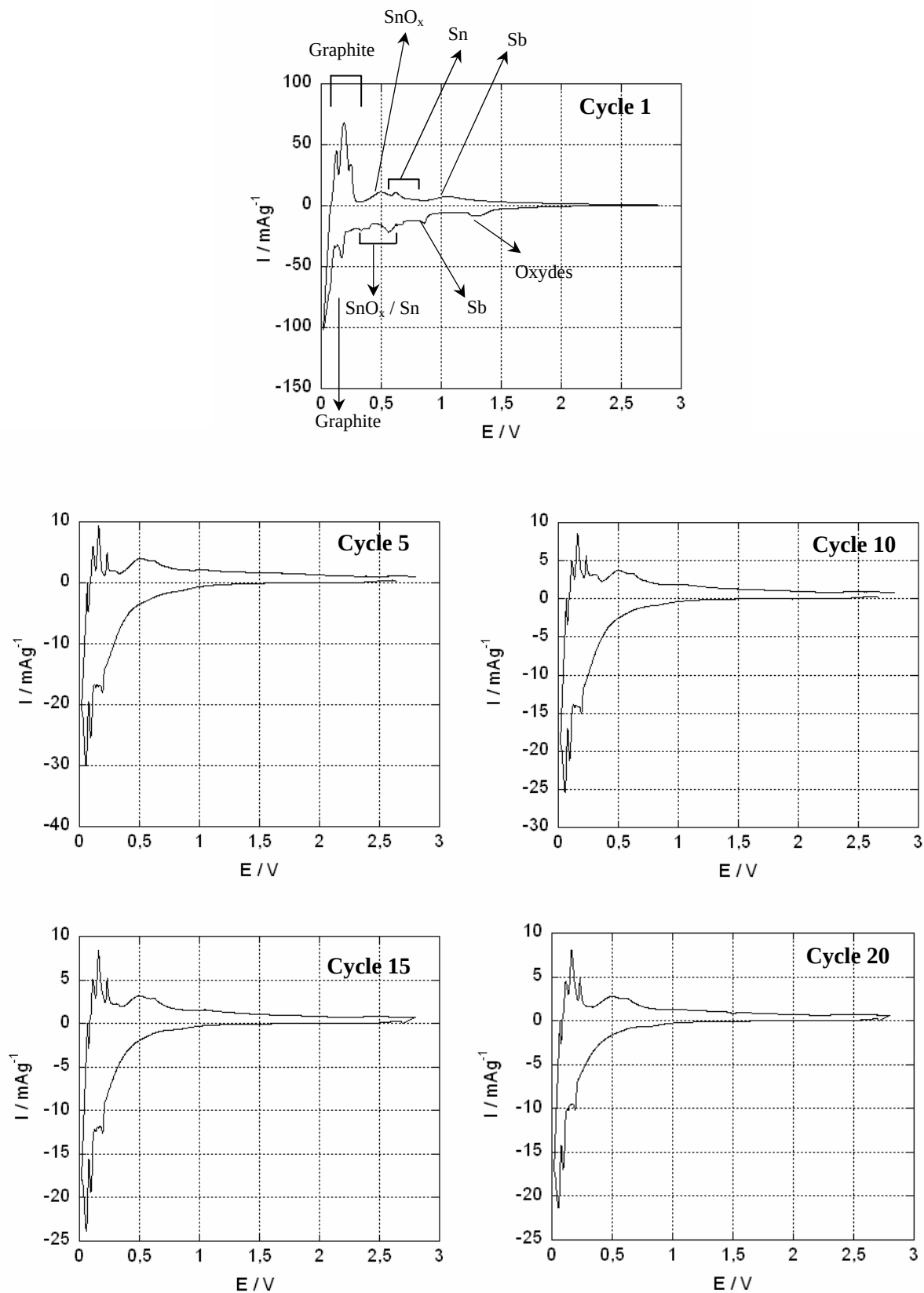


Figure IV – 33. Etude voltampérométrique du composite 0,9Sn/0,1Sb/12C préparé par *t*-BuONa / NaH, lavé à l'éthanol et l'eau, dans l'électrolyte EC / LiClO₄ 1,5 mol / Kg, en imposant des sauts de potentiel égaux à 2,5 mV pendant 2 min suivis d'une relaxation pendant 2 min.

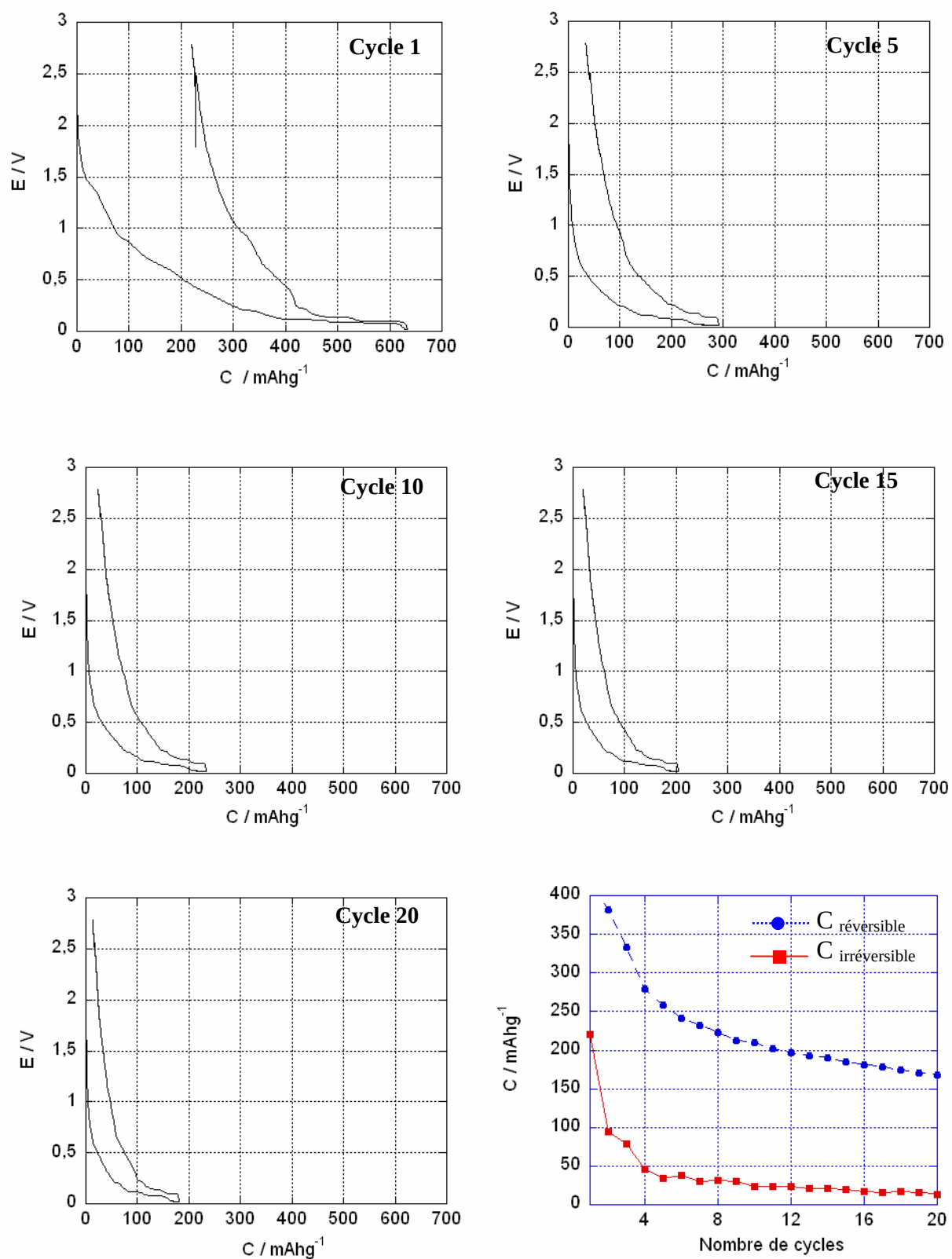
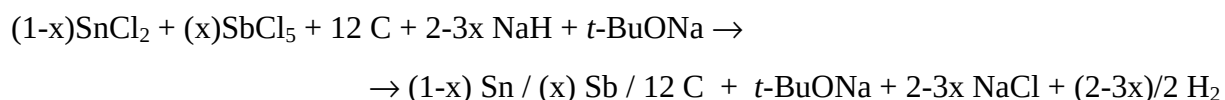


Figure IV – 34. Courbes de charge / décharge du composite 0,9Sn/0,1Sb/12C dans l'électrolyte EC / LiClO₄ 1,5 mol / Kg, en imposant un courant égal à 10,2 μ A / mg pendant 2 min suivi d'une relaxation pendant 2 min. Capacité réversible et irréversible du composite 0,9Sn/0,1Sb/12C.

2.1.5. - Conclusion

La synthèse des composites de composition théorique (1-x)Sn / (x)Sb / 12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) par réduction de SnCl₂ et de SbCl₅, en présence de graphite UF4, à l'aide de l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa » conduit à la formation de nanoparticules d'alliage SnSb et de NaCl, comme le montrent les analyses DRX. Ceci paraît confirmer que la réaction suivante se produit :



Des traces de NaH résiduel sont aussi observées après synthèse et des réflexions présentes aux petits angles qui peuvent être liées à la présence d'une matrice organique du type *t*-BuONa.

Le lavage à l'éthanol et à l'eau provoque l'élimination de NaH et la modification et l'élimination d'une partie de la matrice organique (*t*-BuONa), ce qui entraîne la perte d'une partie considérable de métal, comme l'indiquent les analyses élémentaires (Tableau IV - 1), faisant ainsi augmenter la proportion de carbone dans nos échantillons. Le suivi de la procédure de lavage par DRX montre que l'eau élimine la majorité de NaCl sans toutefois le faire complètement disparaître. Presque tous les échantillons contiennent l'alliage SnSb. Les analyses DRX n'ont cependant pas permis de détecter sa présence dans le composite 0,9Sn / 0,1Sb / 12C. Le composite de composition théorique 0,5Sn / 0,5 / 12C chauffé pendant 24 h contient également de l'antimoine et l'alliage SnSb, comme l'alliage SnSb préparé pendant 24 h. Le lavage fait disparaître les réflexions aux petits angles et dans le cas des composites de composition théorique (1-x)Sn / (x)Sb / 12C (x = 0,3 ; 0,2 et 0,1) fait apparaître des réflexions liées à Sn₆O₄(OH)₄ et pour les deux dernières compositions les réflexions dues à Sn.

Les observations effectuées par microscopie électronique montrent, qu'après lavage, les feuillets de graphite sont presque dépourvus de nanoparticules. Celles-ci ont tendance à s'agréger pour former des amas. L'agrégation semble être favorisée par le faible accrochage des nanoparticules au support carboné et par l'élimination de la matrice organique dans laquelle les nanoparticules néo-formées sont dispersées (et « accrochées » à des complexes organiques ?). Par ailleurs, nous trouvons tout type de particules : Sn, alliage SnSb, particules Sn / Sb dans les échantillons indépendamment des quantités d'antimoine et d'étain introduites

dans le système. L'étain combiné à l'antimoine a tendance à former des films sur la surface du graphite, tandis que l'étain isolé adopte des formes géométriques particulières. Par ailleurs, l'antimoine favorise l'ancrage de l'alliage SnSb et des particules Sn/Sb au graphite, sans toutefois permettre le recouvrement de la totalité de la surface du graphite, comme le montre le grand nombre de feuillets de graphite « vides » observés dans ces conditions de synthèse et de lavage.

L'analyse élémentaire de nos échantillons a montré qu'ils possèdent entre 20 à 30 % de matière inactive (hors les 5 % PVdF additionnés) et a permis d'estimer leur capacité massique réelle. Lors du cyclage, nous pouvons constater qu'aucun processus d'électrode ne correspondant à l'insertion du lithium dans l'alliage SnSb, mais qu'au contraire, les 2 processus d'électrode observés correspondent à l'insertion séparée dans l'antimoine (0,8 – 0,7 V) et dans l'étain (0,6 – 0,35 V). Par ailleurs, un processus de réduction irréversible vers 1,3 V est caractéristique des échantillons contenant $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$, comme les composites de composition théorique $(1-x)\text{Sn} / (x)\text{Sb} / 12\text{C}$ ($x = 0,3 ; 0,2$ et $0,1$).

Les études électrochimiques montrent que les composites cyclent en-dessous de la valeur de capacité réelle (comparer le Tableau IV – 4 avec Tableau IV – 6). Toutefois, lors du premier cycle, les capacités massiques expérimentales paraissent croître légèrement avec l'augmentation de la quantité d'étain dans le composite, comme le montre le Tableau IV - 5. Au bout du 20^{ème} cycle, nous observons une chute de la capacité réversible qui s'accroît avec l'augmentation de la concentration d'étain dans le système, comme pour les composites de composition théorique $0,8\text{Sn}/0,2\text{Sb}/12\text{C}$ et $0,9\text{Sn}/0,1\text{Sb}/12\text{C}$. Par ailleurs, nous pouvons constater que le métal et que le graphite ne cyclent pas en totalité, en prenant en compte les données d'analyse élémentaire, à l'exception du cas du composite de composition théorique $0,7\text{Sn}/0,3\text{Sb}/12\text{C}$ dont une valeur de capacité expérimentale associée au métal est plus élevée par rapport à la capacité calculée, celle-ci étant attribuée à l'hétérogénéité chimique des échantillons mise en évidence par MET. Nous avons constaté, par ailleurs, lors de la préparation des électrodes, que l'adhésion du dépôt (95 % composite + 5 % PVdF) au collecteur de courant (plaque de cuivre) n'est pas très bonne, ce qui influence la qualité du cyclage des composites, notamment dans le cas des composites de composition théorique $0,8\text{Sn}/0,2\text{Sb}/12\text{C}$ et $0,9\text{Sn}/0,1\text{Sb}/12\text{C}$. Par ailleurs, les interactions faibles entre les particules métalliques et les feuillets de graphite contribuent également à diminuer les performances en cyclage de nos échantillons.

Tableau IV – 5. Capacité massique expérimentale (déterminée par méthode galvanostatique) des composites (1-x)Sn/(x)Sb/12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) obtenus par réduction de SnCl₂ et de SbCl₅ en présence de graphite UF4 par l'hydruire activé « NaH / t-BuONa ».

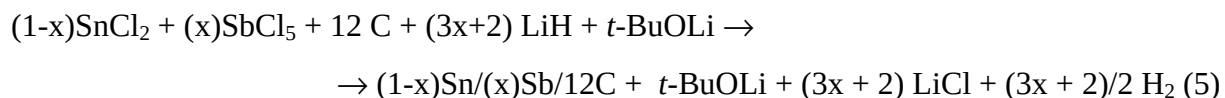
Composition Théorique	Capacité massique expérimentale (mAhg ⁻¹)							
	Totale (0,02 V à OCV)		Graphite		Métal			
					Cycle 1		Cycle 20	
	Cycle 1	Cycle 20	Cycle 1	Cycle 20	Sn	Sb	Sn	Sb
0,5Sn/0,5Sb/12C	381	-	-	-	-	-	-	-
0,6Sn/0,4Sb/12C	383	330	280	250	70		47	
0,7Sn/0,3Sb/12C	398	277	220	183	100		78	
0,8Sn/0,2Sb/12C	400	-	222	-	91	26	-	-
0,9Sn/0,1Sb/12C	414	168	211	80	83	28	46	7

Tableau IV – 6. Capacités massiques théorique, réelle (déterminée par analyse élémentaire), expérimentale (déterminée par méthode galvanostatique) et corrigée par rapport à la masse inactive contenue dans les composites de composition théorique (1-x)Sn/(x)Sb/12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) obtenus par réduction de SnCl₂ et de SbCl₅ en présence de graphite UF4 par l'hydruire activé « NaH / t-BuONa ».

Composition Théorique (rapport atomique)	Capacité massique (mAhg ⁻¹)			
	Théorique	Réelle (masse active %)	Expérimentale (cycle 1)	Corrigée par rapport à la masse inactive (%) (cycle 1)
0,5Sn/0,5Sb/12C	578	-	381	-
0,6Sn/0,4Sb/12C	593	437 (83 %)	383	448 (+ 17 %)
0,7Sn/0,3Sb/12C	608	421 (72 %)	398	513 (+ 28 %)
0,8Sn/0,2Sb/12C	623	-	400	-
0,9Sn/0,1Sb/12C	638	493 (82 %)	414	488 (+ 18 %)

IV – 2.2. Composites de composition théorique (1-x)Sn/(x)Sb/12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) obtenus par réduction de SnCl₂ et de SbCl₅ en présence de graphite UF4 par l'hydruire activé « LiH / *t*-BuOLi »

Les composites de composition théorique (1-x)Sn/(x)Sb/12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) ont été obtenus après 2 h de réduction de SbCl₅ et de SnCl₂ en présence de graphite UF4 avec l'hydruire activé « LiH / *t*-BuOLi ». Les conditions de réaction sont identiques à celles utilisées précédemment pour l'obtention des composites (1-x)Sn/(x)Sb/12C à l'aide de l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa », à l'exception de temps plus longs pour la préparation de l'alcoolate *t*-BuOLi et pour la réduction des sels métalliques. La réactivité plus faible de LiH vis-à-vis de *t*-BuOH et des sels métalliques a motivé cette approche. L'équation 5 montre la réaction qui conduit à la formation du composite (1-x)Sn / (x)Sb / 12C :



Nous avons lavé à l'éthanol et à l'eau les composites afin de favoriser l'élimination des sous-produits de réaction comme LiCl. Les composites lavés et séchés sous vide primaire ont été caractérisés par DRX, MET et FEG-MEB.

Tableau - 8. Résultats des analyses élémentaires correspondant aux matériaux de composition théorique (1-x)Sn/(x)Sb/12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) obtenus par réduction de (10-x) moles de SnCl₂ et (x) moles de SbCl₅ (x = 5 ; 4 ; 3 ; 2 et 1) en présence de graphite UF4 par l'hydrure activé « LiH / t-BuOLi ». ^a Dans la masse active est inclus l'élément carbone provenant à la fois du graphite et de la matrice organique.

MH / t-BuOM Composition théorique Sn / Sb / C		LiH / t-BuOLi			
		Produit brut		Produit lavé	
		Sn / Sb / C (% masse active ^a)		Sn / Sb / C (% masse active ^a)	
Rapport atomique	Rapport massique	Rapport atomique	% massique (A. E.)	Rapport atomique	% massique (A. E.)
0,6 / 0,4 / 12	27 / 18 / 55	0,80 / 0,19 / 27	11,7/32,8/39,9 (54 %)	0,51 / 0,48 / 61	5,72/5,5/69,9 (81 %)
0,7 / 0,3 / 12	31 / 14 / 55	0,81 / 0,18 / 29	9,96/2,31/36,4 (49 %)	0,59 / 0,40 / 40	10,2/7,23/71,5 (89 %)
0,8 / 0,2 / 12	36 / 9 / 55	0,84 / 0,15 / 22	15,8/3,05/42,1 (61 %)	0,59 / 0,40 / 80	6,1/4,19/83,7 (94 %)
0,9 / 0,1 / 12	40 / 5 / 55	0,83 / 0,16 / 16	19,3/4,0/37,3 (61 %)	0,89 / 0,10 / 39	16,4/2,0/73,7 (92 %)

IV - 2.2.1. Caractérisation par DRX

Les systèmes (1-x)Sn / (x)Sb / 12C préparés à partir de l'hydrure activé « LiH / t – BuOLi » ont été caractérisés par diffraction des rayons X, en utilisant une source de Cu K α , afin de mieux distinguer les réflexions de l'alliage SnSb et celles de l'antimoine. Ainsi, après synthèse, les composites présentent des pics de diffraction correspondant aux réflexions (002), (101), (004), (110) et (112) de la structure hexagonale du graphite UF4 et aux réflexions (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) et (420) de la structure cubique de LiCl. Celles correspondant aux réflexions de l'agent réducteur LiH sont absentes, par rapport à l'hydrure alcalin NaH, ce qui peut être dû à leur petite taille ou à leur caractère amorphe. Par ailleurs, il n'a pas été possible de détecter aux petits angles les réflexions dues à la matrice organique t – BuOLi.

Après synthèse, on vérifie que les produits bruts correspondant aux composites (1-x)Sn / (x)Sb / 12C présentent des différences au niveau de leur composition, ainsi :

a) le diffractogramme du composite 0,5Sn/0,5Sb/12C non lavé, Figure IV - 35, montre un pic correspondant à la réflexion (101) de la structure de l'alliage SnSb (groupe d'espace R3m ; fiche *PCPDF* 33 - 0118). La source de Mo K α ne permet pas de bien résoudre les pics de diffraction de l'alliage SnSb et de l'antimoine.

b) le diffractogramme du composite 0,6Sn/0,4Sb/12C non lavé, Figure IV - 36, montre clairement un pic correspondant à réflexion (101) de la structure rhomboédrique de l'alliage SnSb (groupe d'espace R3m ; fiche *PCPDF* 33 - 0118) et un autre pic plus intense correspondant à la réflexion (012) de la structure rhomboédrique de l'antimoine (groupe d'espace R3m ; fiche *PCPDF* 35 - 0732).

c) le diffractogramme du composite 0,7Sn/0,3Sb/12C non lavé, Figure IV - 37, présente les réflexions (101), (012), (110), (003), (012), (202), (113), (411), (104) et (122) de la structure rhomboédrique de l'alliage SnSb, alors que les pics de diffraction de l'antimoine ne sont pas observés. Par contre, on détecte les réflexions (200), (101), (220), (211) et (301) correspondant à la structure tétragonale de l'étain.

d) le diffractogramme du composite 0,8Sn/0,2Sb/12C non lavé, Figure IV - 38, présente lui, aussi, les réflexions de l'alliage SnSb ainsi que des pics correspondant à l'étain.

e) le diffractogramme du composite 0,9Sn/0,1Sb/12C non lavé, Figure IV – 39, montre un pic large et de faible intensité correspondant à la réflexion (101) de l'alliage SnSb ainsi que des pics caractéristiques de l'étain tétragonal.

Après lavage à l'eau et à l'éthanol, les réflexions de l'alliage SnSb apparaissent clairement sur les diffractogrammes obtenus à partir des composites (1-x)Sn / (x)Sb / 12C lavés :

a) le diffractogramme du composite 0,5Sn/0,5Sb/12C lavé présente les réflexions de l'alliage SnSb et du graphite.

b) le diffractogramme du composite 0,6Sn/0,4Sb/12C lavé montre, en plus, des réflexions de l'antimoine, des pics de diffraction de faible intensité attribués à l'étain. Ces derniers n'avaient pu être détectés sur les produits non lavés.

c) les diffractogrammes des composites 0,7Sn/0,3Sb/12C et 0,8Sn/0,2Sb/12C présentent clairement les raies de l'étain et leur intensité augmente avec l'accroissement de la concentration d'étain dans le composite.

d) le diffractogramme du composite 0,9Sn/0,1Sb/12C présente des pics attribués à l'oxyde hydroxyde d'étain.

Dans tous les composites, le lavage à l'éthanol et à l'eau se traduit par une disparition complète de LiCl.

Ci-dessous est présenté un résumé des structures cristallines détectées lors de la caractérisation par DRX des échantillons préparés par réduction de SnCl_2 et de SbCl_5 en présence de graphite par l'hydruire activé « LiH / *t*-BuOLi » (Tableau IV - 9).

Table IV – 9. Tableau résumé de la caractérisation par diffraction des rayons X des composites de composition théorique $(1-x)\text{Sn} / (x)\text{Sb} / 12\text{C}$ ($x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2$ et $0,1$) préparés par réduction de SnCl_2 et de SbCl_5 par l'hydruire activé « LiH / *t*-BuOLi ».

Composition théorique	Diffraction des Rayons X	
	Non lavé	Lavé à l'éthanol et à l'eau
0,5Sn/0,5Sb/12C	Graphite ; LiCl ; SnSb	Graphite ; SnSb
0,6Sn/0,4Sb/12C	Graphite ; LiCl ; SnSb ; Sb	Graphite ; SnSb ; Sb
0,7Sn/0,3Sb/12C	Graphite ; LiCl ; SnSb ; Sn	Graphite ; SnSb ; Sn
0,8Sn/0,2Sb/12C	Graphite ; LiCl ; SnSb ; Sn	Graphite ; SnSb ; Sn
0,9Sn/0,1Sb/12C	Graphite ; LiCl ; SnSb ; Sn	Graphite ; SnSb ; Sn ; $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$

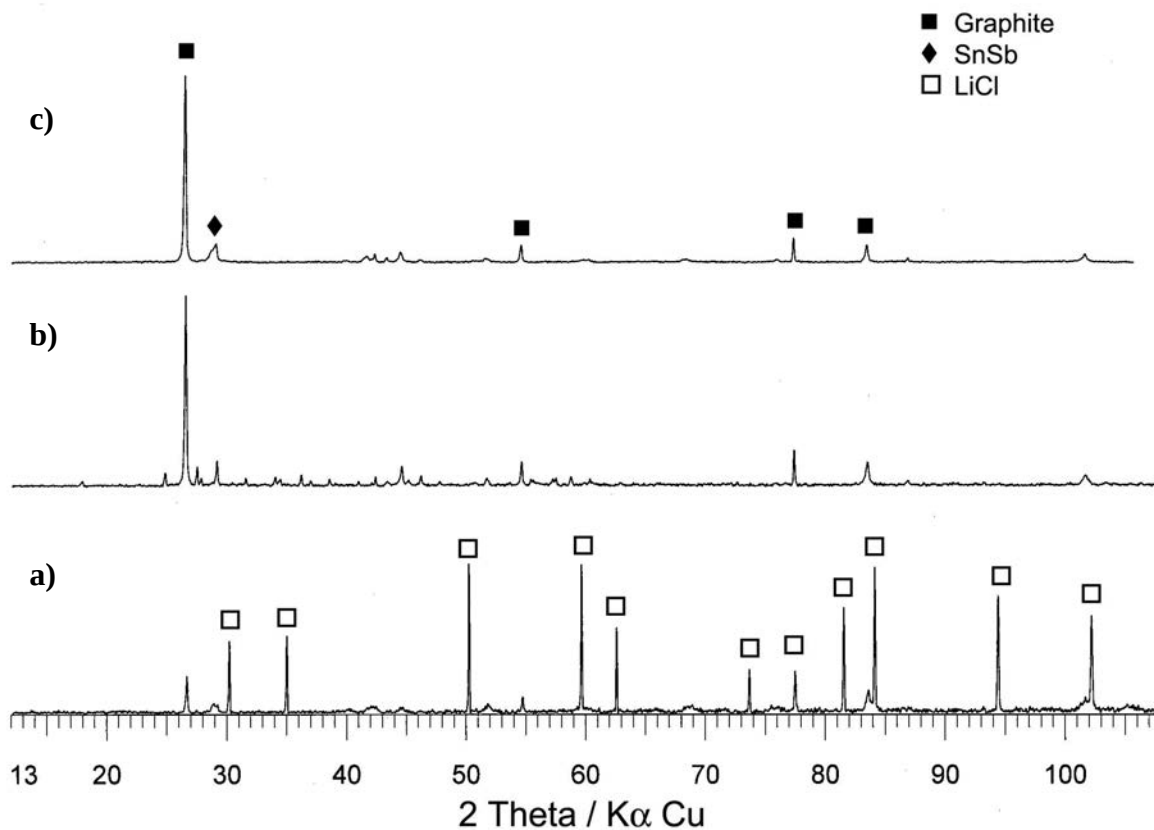


Figure IV – 35. Diffractogramme du composite 0,5Sn/0,5Sb/12C obtenu par « LiH / *t*-BuOLi » après 2 h de chauffage : a) après synthèse ; b) après lavage à l'éthanol et à l'eau.

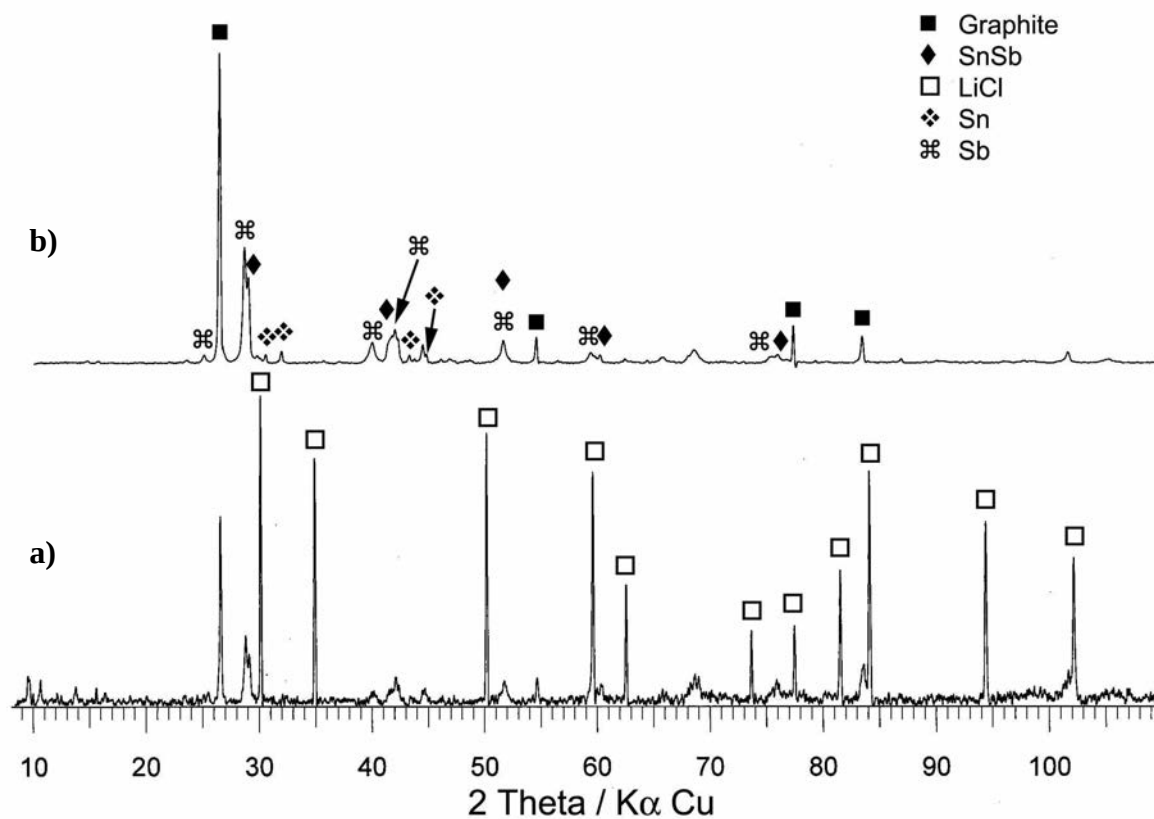


Figure IV – 36. Diffractogramme du composite 0,6Sn/0,4Sb/12C obtenu par LiH / *t*-BuOLi pendant 2 h de chauffage : a) après synthèse ; b) après lavage à l'éthanol et à l'eau.

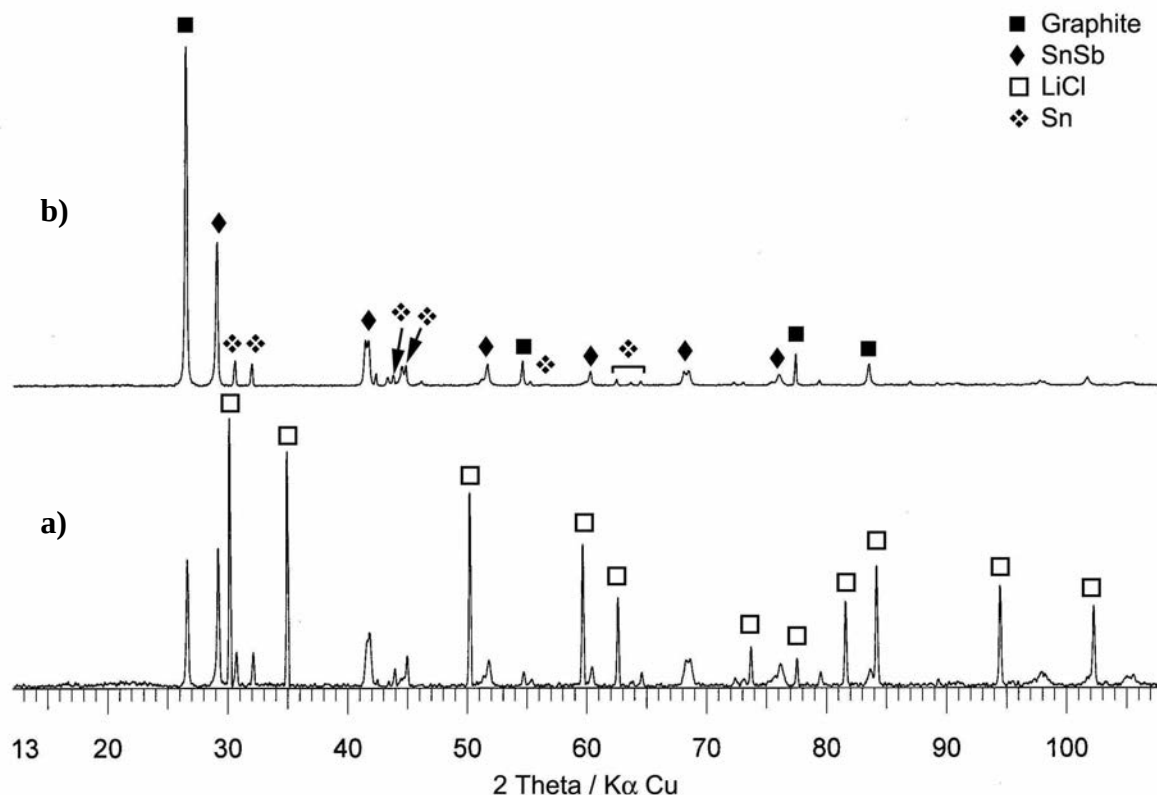


Figure IV – 37. Diffractogramme du composite 0,7Sn/0,3Sb/12C obtenu par « LiH / *t*-BuOLi » après 2 h de chauffage : a) après synthèse ; b) après lavage à l'éthanol et à l'eau.

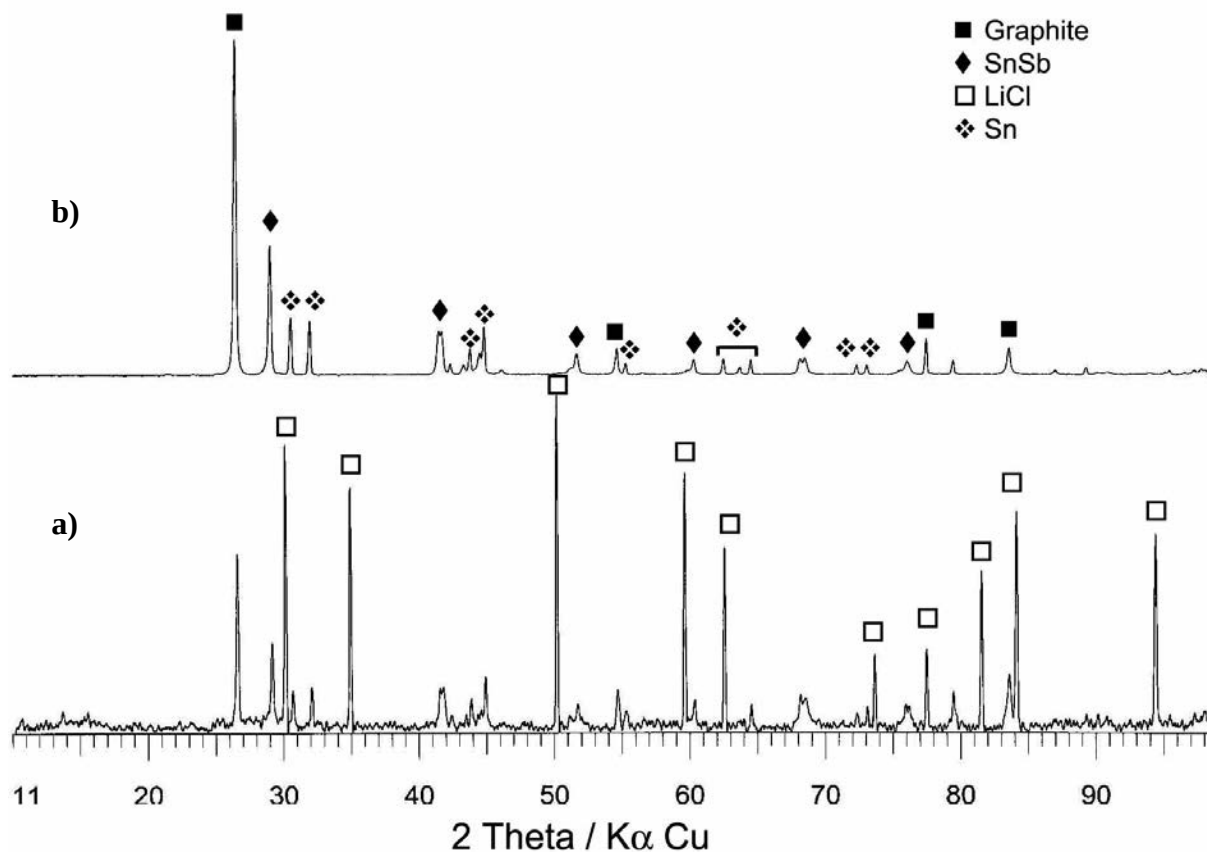


Figure IV – 38. Diffractogramme du composite 0,8Sn/0,2Sb/12C obtenu par « LiH / *t*-BuOLi » après 2 h de chauffage : a) après synthèse ; b) après lavage à l'éthanol et à l'eau.

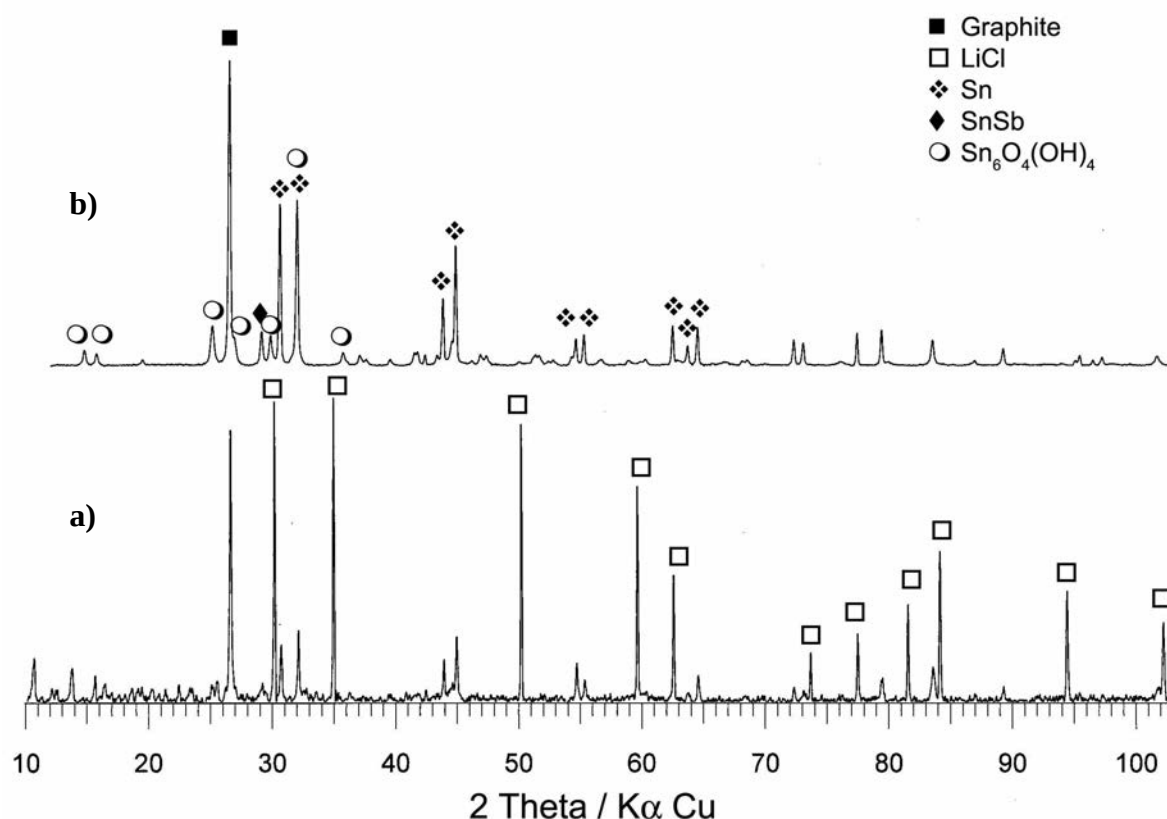


Figure IV – 39. Diffractogramme du composite 0,9Sn/0,1Sb/12C obtenu par « LiH / *t*-BuOLi » après 2 h de chauffage : a) après synthèse ; b) après lavage à l'éthanol et à l'eau.

IV - 2.2.2. Caractérisation par Microscopie Electronique en Transmission

Les composites de composition théorique (1-x)Sn / (x)Sb / 12C ($x = 0,4 ; 0,3 ; 0,2$ et $0,1$) préparés par réduction des sels SnCl_2 et SbCl_5 en présence de graphite par l'hydruire activé « LiH / *t*-BuOLi » présentent un aspect très homogène, qui se traduit à la fois par une dispersion régulière des particules métalliques et par un bon recouvrement de la surface des feuillets de graphite. Par ailleurs, la taille des particules métalliques semble diminuer avec l'augmentation de la quantité d'étain introduite dans le système sous la forme de SnCl_2 . Lors de la réduction des sels de SnCl_2 et de SbCl_5 en présence de graphite par l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa », nous avons constaté que la taille des particules métalliques paraissait diminuer quand la quantité d'antimoine augmentait et qu'elles pouvaient atteindre des diamètres compris entre 10 et 20 nm. Par contre, l'aspect très hétérogène des composites

préparés à l'aide de l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa » n'a pas permis de comprendre tout de suite l'influence de l'antimoine sur la taille des particules métalliques. Cependant, lors de l'analyse par MET des échantillons préparés par réduction des sels métalliques en présence de graphite par l'hydruire activé « LiH / *t*-BuOLi », nous avons constaté, d'une part, que l'antimoine facilite l'accrochage des particules Sn/Sb aux feuillets de graphite et, d'autre part, que la taille des particules accrochées au graphite diminue au fur et à mesure qu'on décroît la quantité d'antimoine introduite dans le système car il y a moins d'antimoine qui s'allie à l'étain et celui qui reste donne lieu à des particules plus petites. Nous constatons que l'étain a tendance à coalescer pour donner des particules de tailles plus importantes (voire micrométriques) et que les atomes d'antimoine ne diffusent pas facilement dans la structure de l'étain. Ainsi, les éléments étain et antimoine paraissent avoir des effets opposés sur la taille des particules. Si l'antimoine a pour effet de diminuer de taille des particules métalliques (1-x)Sn/(x)Sb, l'étain, au contraire, paraît favoriser l'augmentation de la taille des particules. De cette façon, le rapport Sn/Sb et la miscibilité de l'antimoine dans l'étain paraît déterminer la taille finale des particules attachées aux feuillets de graphite. Par ailleurs, nous avons constaté que le lavage ne semble pas conduire à une agrégation très poussée des particules comme dans le cas des composites préparés à l'aide de l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa ». Ceci est probablement dû à un plus fort accrochage des particules à la surface des feuillets de graphite lors de la réduction des sels métalliques en présence de graphite par l'hydruire activé « LiH / *t*-BuOLi ». Malgré la bonne dispersion des particules à la surface des feuillets de graphite, nous n'avons pas pu empêcher la formation d'amas de particules métalliques de taille micrométrique et facilement détectés par DRX. En vertu d'une plus grande homogénéité des échantillons préparés, nous avons effectué des mesures de dispersion de taille des particules attachées à la surface du graphite dans le cas des composites de composition théorique 0,6Sn/0,4Sb/12C, 0,7Sn/0,3Sb/12C et 0,8Sn/0,2Sb/12C.

IV - 2.2.2.1. Composite 0,5Sn/0,5Sb/12C

La Figure IV – 40 montre des micrographies en champ clair et des spectres EDX du composite de composition théorique 0,5Sn/0,5Sb/12C obtenu par réduction de SnCl_2 et de SbCl_5 par l'hydruire activé « $\text{LiH} / t\text{-BuOLi}$ » et après lavage à l'éthanol et à l'eau. La Figure IV – 40a montre un feuillet de graphite recouvert d'un film de particules de diamètres compris entre 15 et 30 nm. Le cliché de diffraction d'électrons montre un anneau large attribué à la réflexion (012) de l'antimoine et à la réflexion (101) de l'alliage SnSb. Toutefois, une analyse par spectroscopie EDX montre que le rapport Sb/Sn est égal à 1 ce qui paraît suggérer que le film est essentiellement constitué des particules d'alliage SnSb. Par ailleurs, nous observons la présence des éléments oxygène et carbone. Le premier est attribué à la présence de composés oxygénés (matrice organique ou oxydes métalliques), tandis que le deuxième correspond au support carboné (graphite UF4). Par ailleurs, nous avons observé la présence de formes irrégulières avec un aspect fondu (Figure IV – 41a et Figure IV – 41b), dont l'analyse par spectroscopie EDX (Figure IV – 41c) a révélé qu'elles étaient à la fois constituées d'étain et d'antimoine, possédant un rapport Sb/Sn proche de 1,1.

Les résultats montrent que pour des particules de composition chimique similaire (particules d'alliage SnSb), leur accrochage au support carboné paraît être une étape cruciale empêchant l'agrégation des particules pendant la synthèse et le lavage et permettant un bon contrôle de la taille et de la forme des particules. Comme nous l'avons montré, les particules sur les supports carbonés sont plus petites que celles non accrochées aux feuillets de graphite.

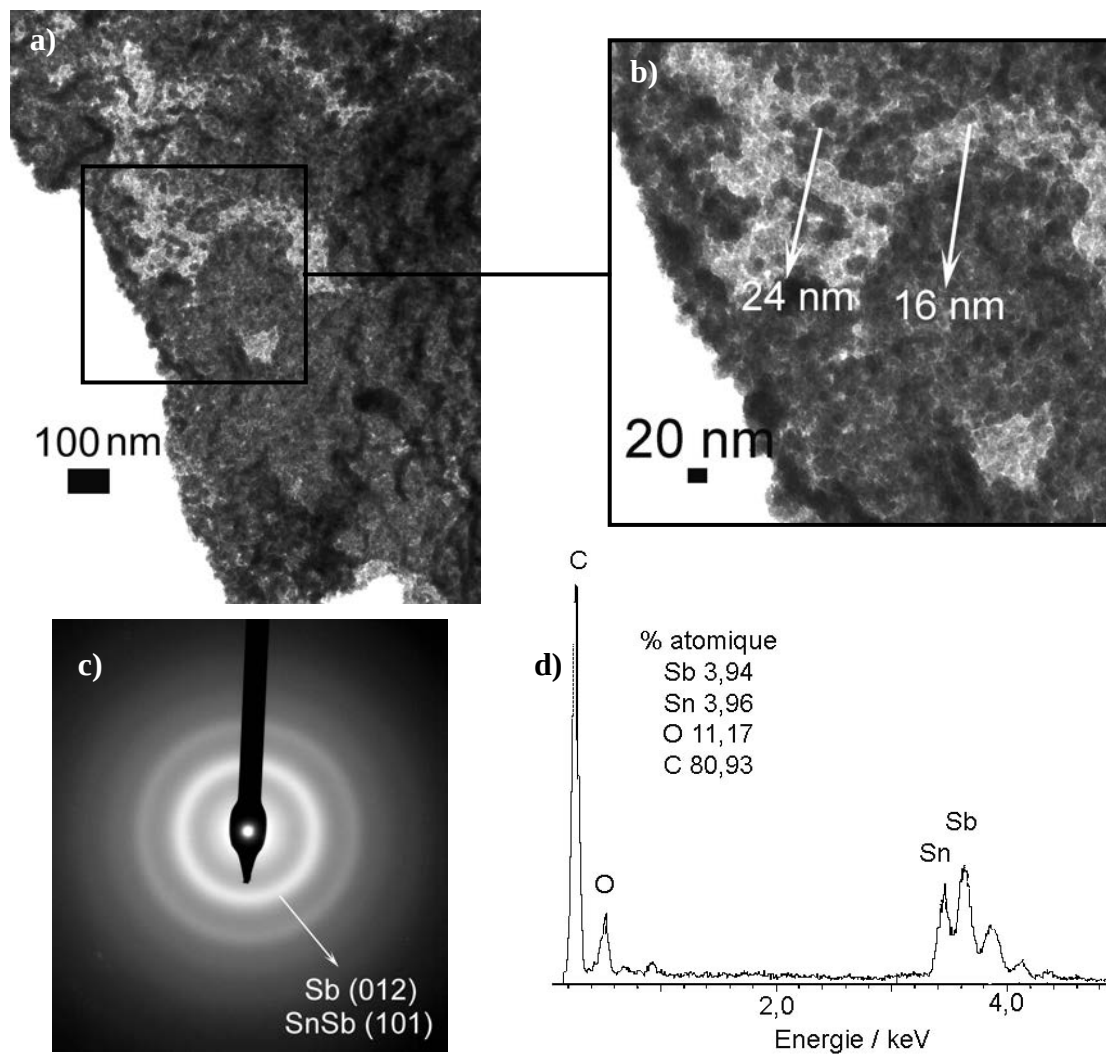


Figure IV – 40, a) Micrographie en champ clair ; b) détail de la micrographie ; c) cliché de diffraction d'électrons et d) spectre EDX du composite 0,5Sn/0,5Sb/12C.

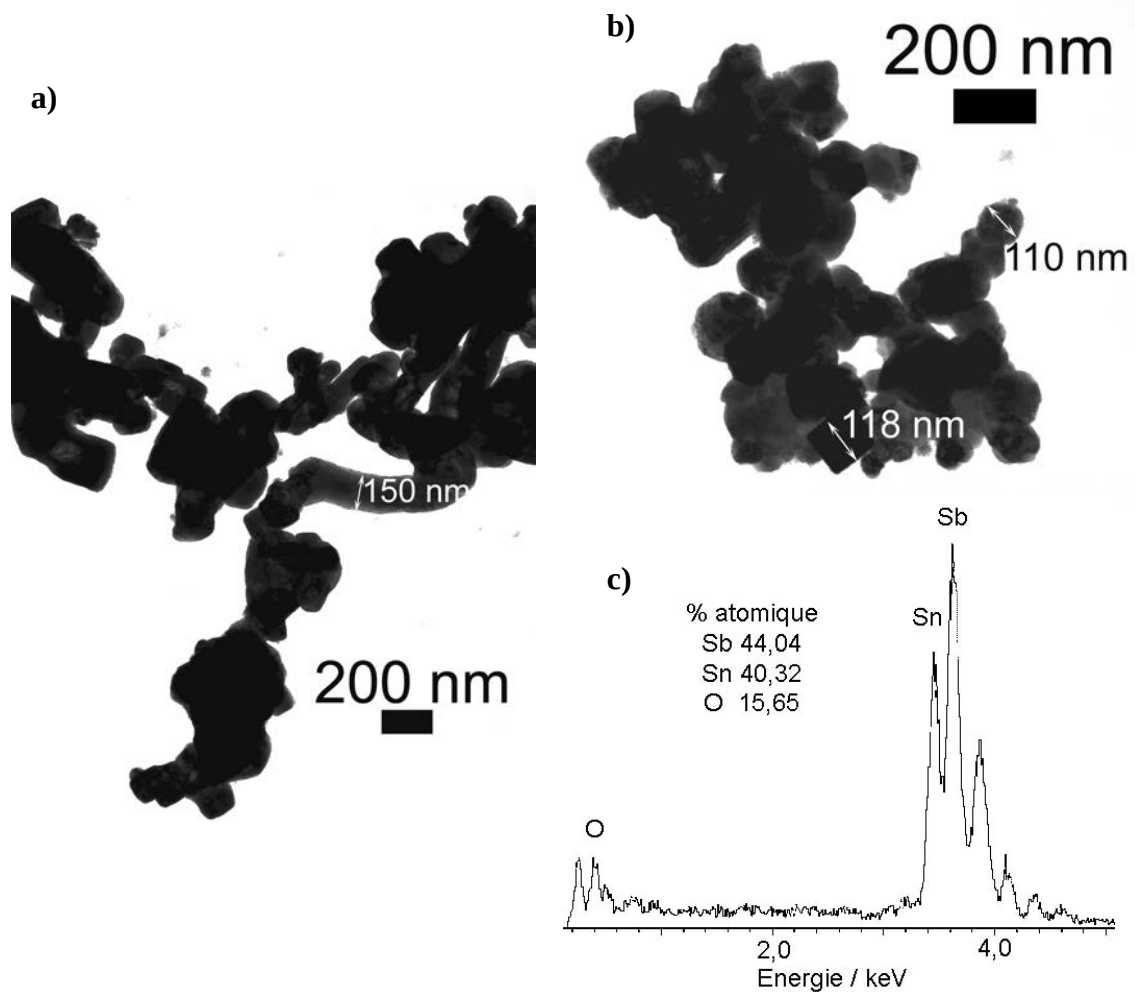


Figure IV – 41. a) et b) Micrographies en champ clair des particules métalliques SnSb ; et c) spectre EDX des particules métalliques SnSb correspondant au composite 0,5Sn/0,5Sb/12C.

IV - 2.2.2.2. Composite 0,6Sn/0,4Sb/12C

Lors de l'observation au MET du composite de composition théorique 0,6Sn/0,4Sb/12C, nous constatons la présence de particules métalliques accrochées aux feuillets de graphite, comme le montre la micrographie en champ clair de la Figure IV – 42c. Une analyse des particules montre qu'elles sont constituées majoritairement d'antimoine comme l'indique le rapport Sb/Sn = 11,5 obtenu par analyse EDX (Figure IV – 42b). Ces observations confirment les résultats de DRX qui montraient à la fois la présence d'alliage SnSb et d'antimoine (voir diffractogrammes de la Figure IV - 36). Par ailleurs, on peut noter l'existence de particules possédant des diamètres d'environ 86 ± 11 nm comme représenté sur l'histogramme de dispersion de taille de la Figure IV – 42a.

Au bord de feuillets de graphite, nous observons un amas de particules constitué majoritairement d'antimoine (Sb/Sn = 4,3 analyse par EDXS de la Figure IV – 42e). Cependant, un cliché de diffraction d'électrons de l'amas de particules montre la présence des réflexions correspondant à l'alliage SnSb et à l'antimoine métallique. Ces résultats sont en accord avec les diffractogrammes présentés dans la Figure IV – 36. L'analyse par spectroscopie EDX a révélé la présence d'autres éléments tels que l'oxygène, le carbone et l'azote, ce dernier pouvant provenir d'une contamination pendant la synthèse, probablement à cause de la réactivité des composés lithiés avec l'atmosphère d'azote utilisée pendant la synthèse des composites.

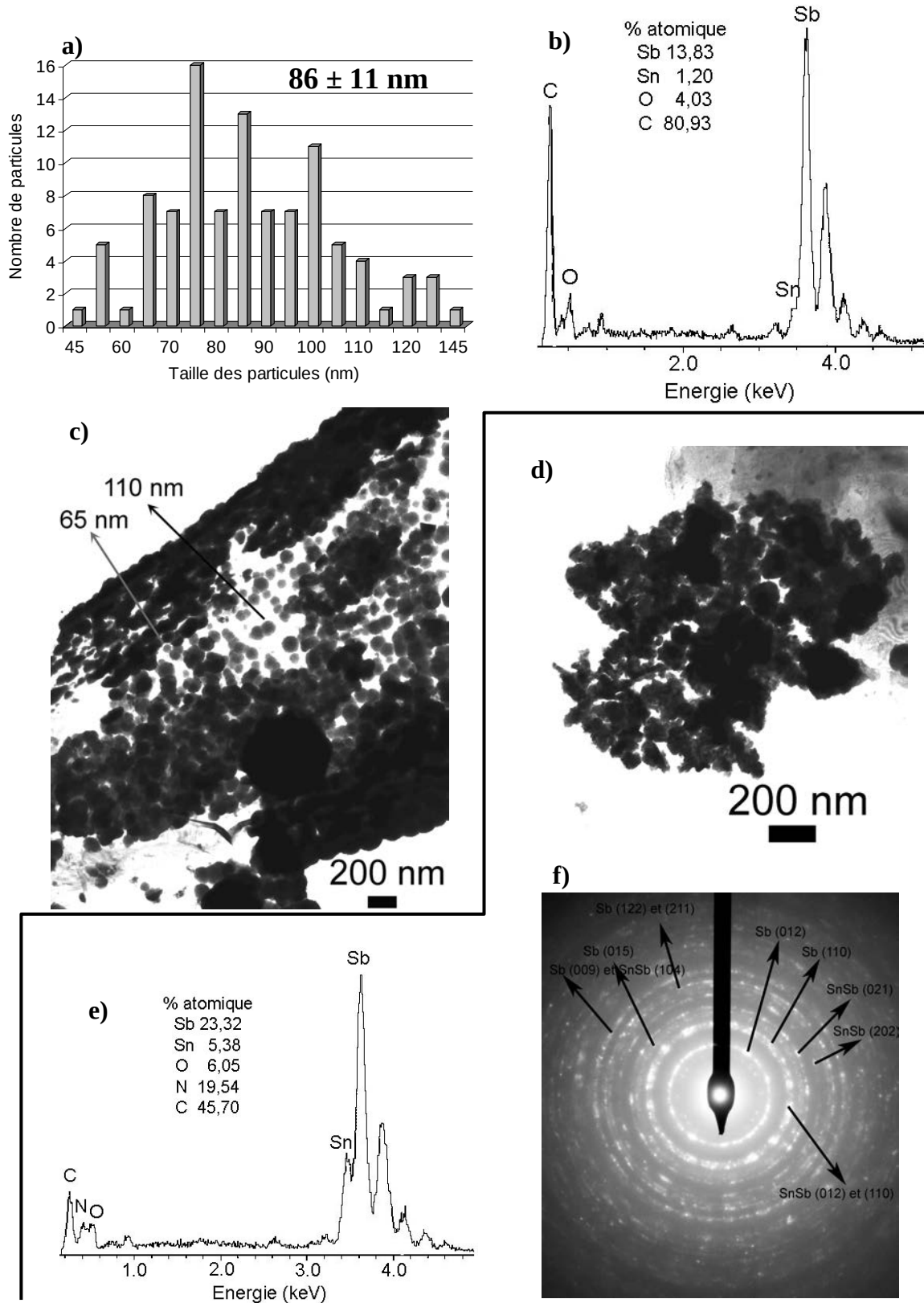


Figure IV – 42. a) Histogramme de dispersion de taille ; b) spectre EDX et c) micrographie en champ clair des particules métalliques dispersées à la surface du graphite ; d) micrographie en champ clair ; e) spectre EDX et f) cliché de diffraction d'électrons des particules métalliques dans les bords du graphite correspondant au composite 0,6Sn/0,4Sb/12C.

IV - 2.2.2.3. Composite 0,7Sn/0,3Sb/12C

Le composite de composition théorique 0,7Sn/0,3Sb/12C contient des nanoparticules accrochées à la surface du graphite et des amas de particules de taille micrométrique, comme le montre la Figure IV – 43.

Les nanoparticules dispersées à la surface du graphite (Figure IV – 43a) possèdent des diamètres compris entre 50 et 62 nm (56 ± 6 nm), comme le montre l'histogramme de répartition de taille de la Figure IV – 43c. Une analyse des nanoparticules par EDXS (Figure IV – 43b) montre qu'elles sont constituées des éléments suivants : C, O, Sn et Sb. Le rapport Sb/Sn est égal à 4,8. Par ailleurs, le cliché de diffraction d'électrons des nanoparticules révèle seulement la présence des anneaux de diffraction caractéristiques de l'alliage SnSb. Ces résultats sont en accord avec les résultats de DRX (voir Figure IV – 37). La concentration en composés oxygénés est très importante.

La Figure IV – 43e montre des agrégats de particules riches en étain, pour lesquels le spectre EDX de la Figure IV – 43f, donne un rapport Sn/Sb = 1.

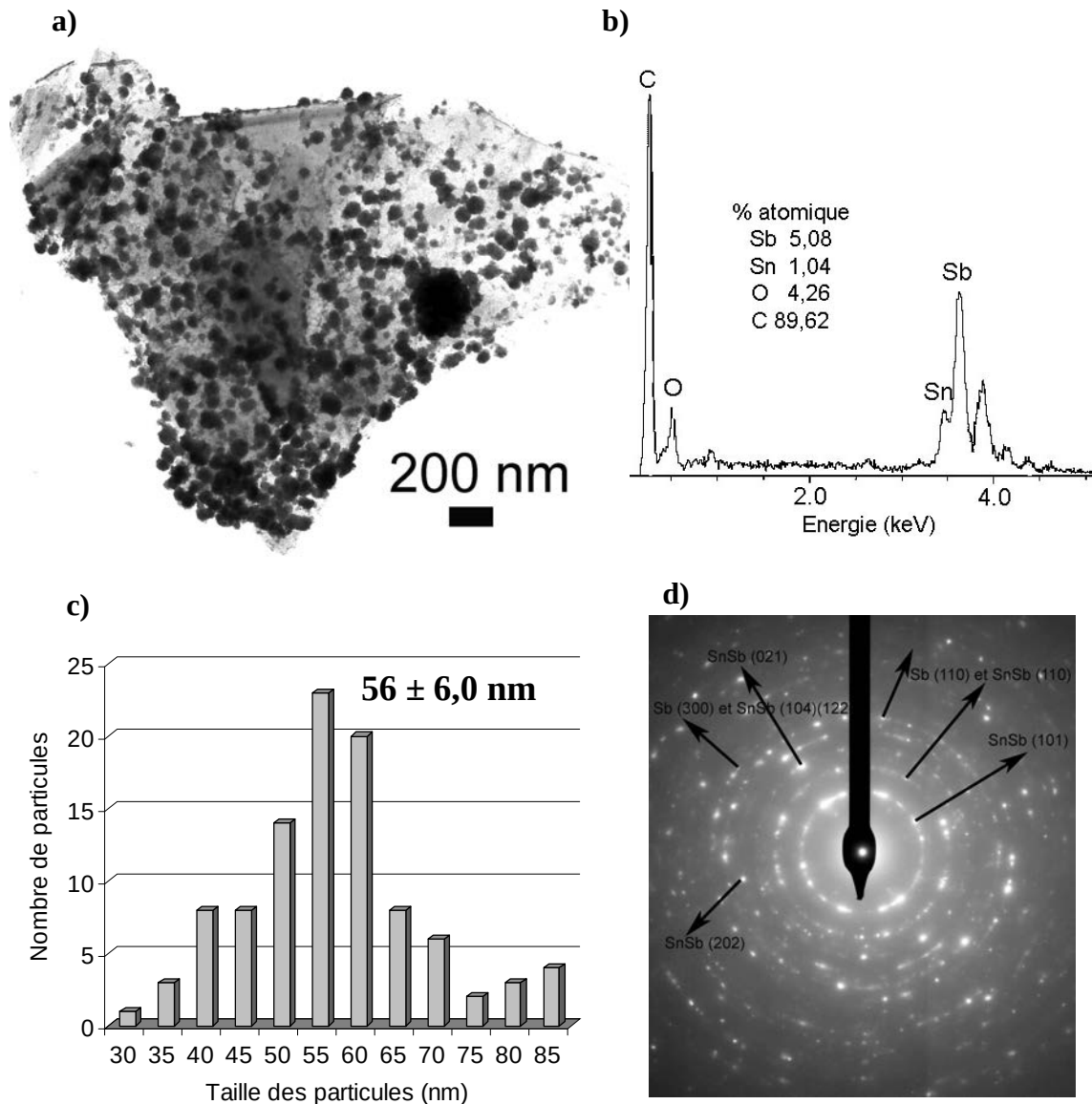


Figure IV – 43. a) Micrographie en champ clair ; b) spectre EDX ; c) histogramme de répartition de taille et d) cliché de diffraction d'électrons des particules métalliques dispersées sur les feuillets de graphite correspondant au composite 0,7Sn/0,3Sb/12C.

IV - 2.2.2.4. Composite 0,8Sn/0,2Sb/12C

La Figure IV – 44 montre des micrographies MET et des spectres EDX du composite de composition théorique 0,8Sn/0,2Sb/12C. Une fois de plus, nous constatons que les particules peuvent se trouver sous la forme d'amas ou de nanoparticules dispersées à la surface du graphite.

La Figure IV – 44a montre un amas de métal possédant une forme irrégulière d'aspect fondu. L'analyse par spectroscopie EDX a révélé la présence d'antimoine et d'étain (le rapport Sb/Sn est égal à 1,43). Ces formes irrégulières ont été observées lors de l'analyse par MET du composite de composition théorique 0,5Sn/0,5Sb/12C (voir Figure IV - 41).

Les micrographies en champ clair de la Figure IV – 44c et de la Figure IV – 44f montrent des particules de très petite taille accrochées à la surface du graphite. Une analyse par spectroscopie EDX montre qu'elles sont constituées d'antimoine, d'étain et d'oxygène (le rapport Sn/Sb est égal à 1,3), ce qui paraît indiquer qu'il y a formation de l'alliage SnSb dans un environnement d'étain. Les particules accrochées à la surface du graphite possèdent des diamètres d'environ $27 \pm 7,0$ nm, comme le montre l'histogramme de répartition de taille de la Figure IV – 44d.

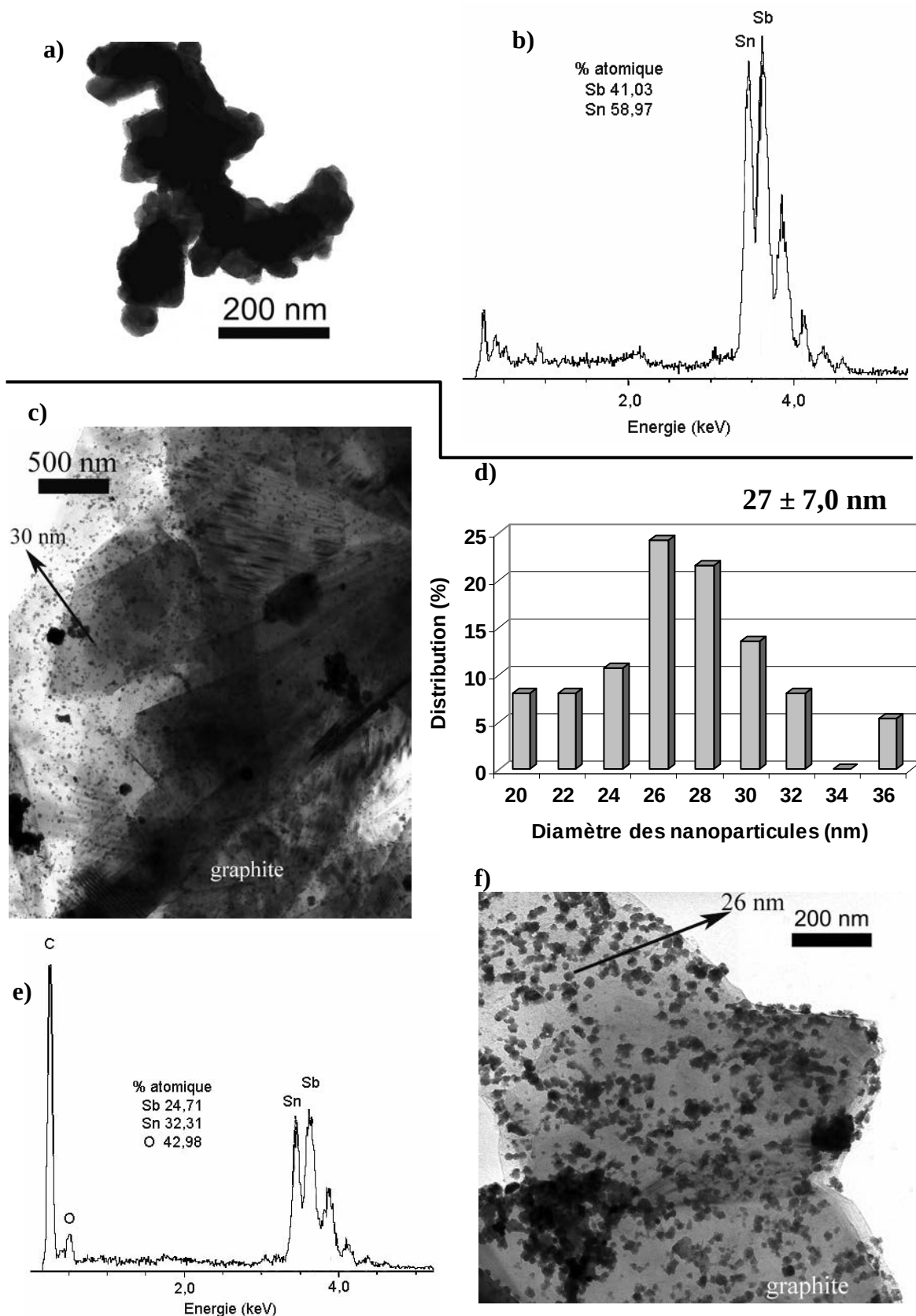


Figure IV – 44. a) Micrographie en champ clair et b) spectre EDX de particules métalliques ; et c) et f) micrographies en champ clair, b) histogramme de répartition de taille et c) spectre EDX des particules métalliques déposées sur le graphite correspondant au composite 0,8Sn/0,2Sb/12C.

IV - 2.2.2.5. Composite 0,9Sn/0,1Sb/12C

La Figure IV - 45 présente des micrographies MET et des spectres EDX du composite de composition théorique 0,9Sn/0,1Sb/12C après lavage à l'éthanol et l'eau. La Figure IV – 45a met en évidence des nanoparticules organisées sous la forme de fils et déposées à la surface du graphite. La Figure IV – 45b montre le détail d'un filament de nanoparticules constitué d'étain, d'antimoine et d'oxygène pour lequel le spectre EDX de la Figure IV – 45c, donne un rapport Sb/Sn égal à 2,7. Par ailleurs, la Figure IV – 45d indique que la surface du graphite est recouverte à la fois d'un film de nanoparticules d'une dizaine de nanomètres et de particules d'aspect carré d'environ 86 nm. L'analyse par spectroscopie EDX (Figure IV – 45f) donne un rapport Sb/Sn = 1 semblant indiquer que le film superficiel correspond à l'alliage SnSb. Cependant, l'oxygène paraît être associé à l'alliage SnSb dans le rapport O/SnSb = 5,6. Le spectre EDX de la Figure IV – 45e montre que les particules d'aspect géométrique déposées sur la surface du graphite sont majoritairement constituées d'étain.

Par ailleurs, la cartographie X de la Figure IV – 46 indique que l'étain et l'antimoine sont uniformément distribués dans les filaments et les particules métalliques.

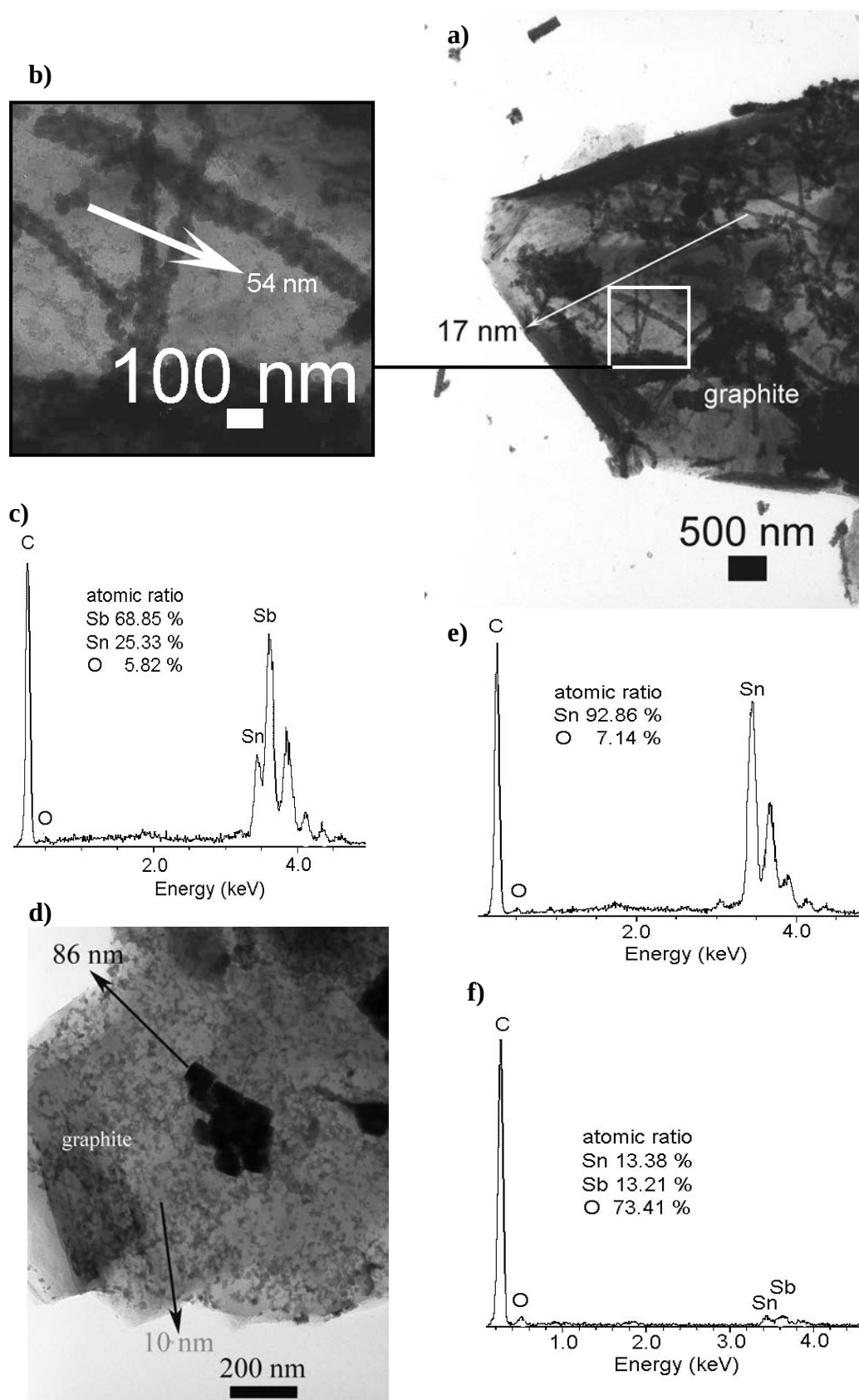


Figure IV – 45. a) Micrographie en champ clair et b) détail des particules métalliques ; et c) et d) spectre EDX des particules métalliques déposées sur le graphite correspondant au composite de composition théorique 0,9Sn/0,1Sb/12C.

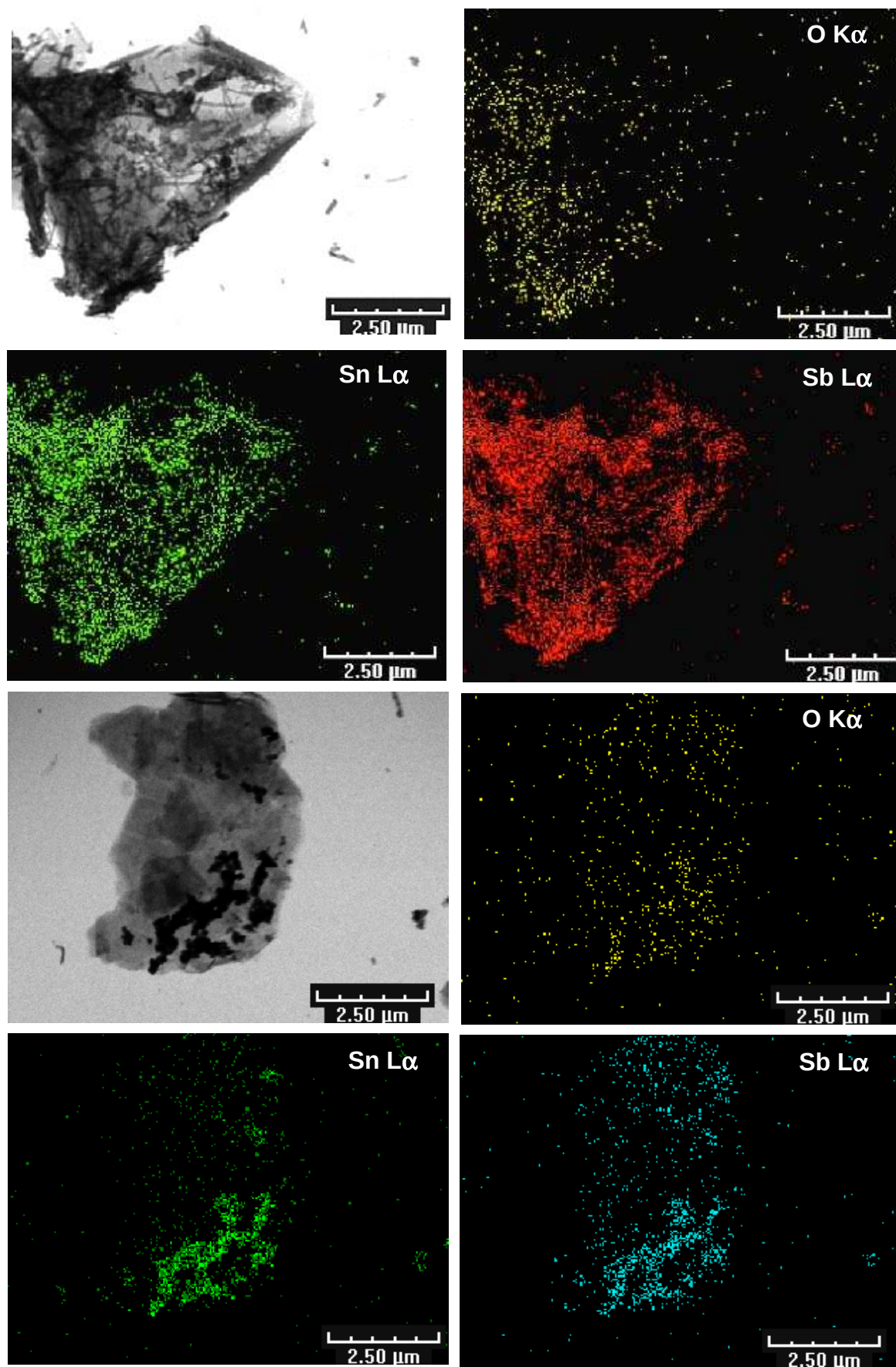


Figure IV – 46. Cartographie X du composite de composition théorique 0,9Sn/0,1Sb/12C.

Table IV – 10. Tableau résumé de la caractérisation par diffraction des rayons X et MET des composites de composition théorique (1-x)Sn / (x)Sb / 12C 12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) préparés par réduction de SnCl₂ et SbCl₅ par l'hydruure activé « LiH / t-BuOLi »

Composition théorique	Composite lavé à l'éthanol et à l'eau			
	DRX	MET		
		Taille (nm)	Particules Accrochés au graphite	Rapport Sb / Sn
0,5Sn/0,5Sb/12C	Graphite ; SnSb	15 – 30	SnSb	1,1
0,6Sn/0,4Sb/12C	Graphite ; SnSb ; Sb	86 ± 11	SnSb / Sb	4,3
0,7Sn/0,3Sb/12C	Graphite ; SnSb ; Sn	56 ± 6	SnSb	1
0,8Sn/0,2Sb/12C	Graphite ; SnSb ; Sn	27 ± 7	SnSb	1,4 – 1,3
0,9Sn/0,1Sb/12C	Graphite ; SnSb ; Sn ; Sn ₆ O ₄ (OH) ₄	-	SnSb / SnO _x	2,7

IV – 2.2.3. Caractérisation par FEG - MEB

Les composites 0,7Sn/0,3Sb/12C, 0,8Sn/0,2Sb/12C et 0,9Sn/0,1Sb/12C lavés à l'éthanol et à l'eau ont été caractérisés à l'aide d'une microscopie électronique à balayage équipé d'un canon à effet de champ (FEG-SEM). Les micrographies montrent à la fois la présence de nanoparticules dispersées sur les feuillets de graphite et des amas de particules (Figure IV – 47, Figure IV – 48 et Figure IV - 49).

Le composite 0,7Sn/0,3Sb/12C présente une bonne dispersion de nanoparticules à la surface du graphite avec un diamètre moyen d'environ 47 ± 13 nm, ce qui est en accord avec les valeurs trouvés par MET (56 ± 6,0 nm).

Pour le composite 0,8Sn/0,2Sb/12C les nanoparticules possèdent un diamètre moyen de 35 ± 5,7 nm proche du diamètre mesuré par MET (27 ± 7,0 nm).

Nous n'avons pas mesuré la taille des nanoparticules du composite 0,9Sn/0,1Sb/12C observées par MEB car elles sont légèrement agrégées dans des petits amas.

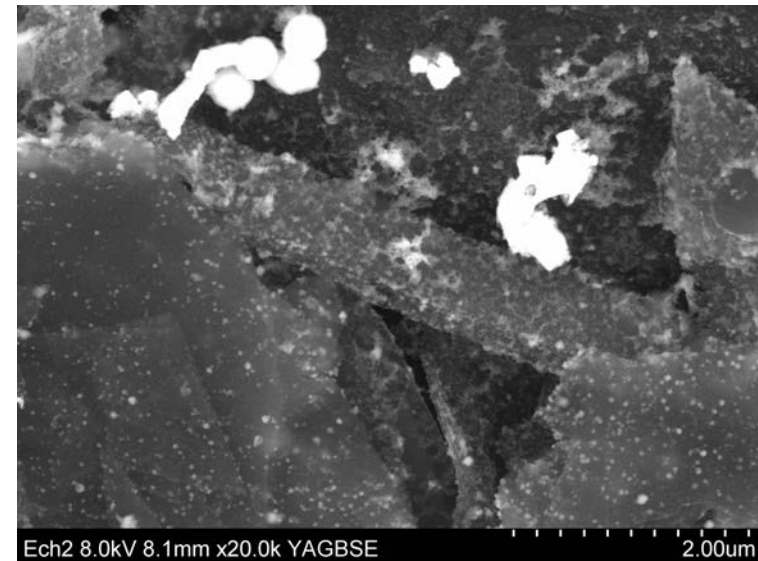
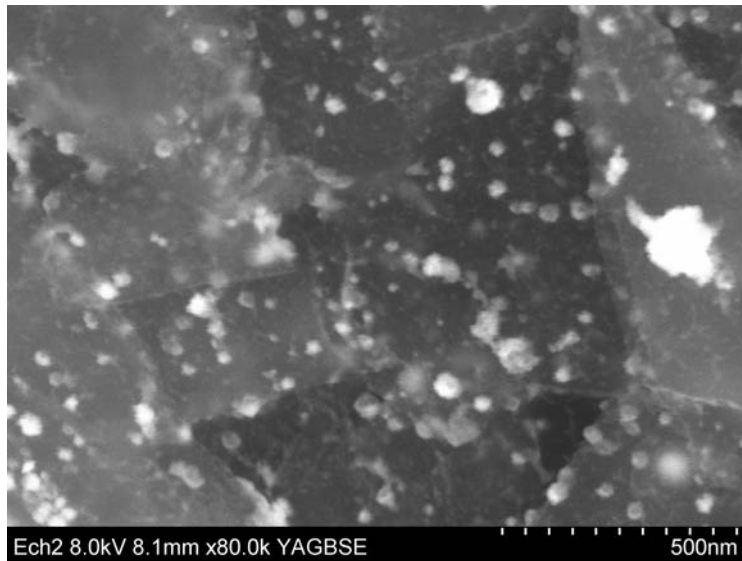
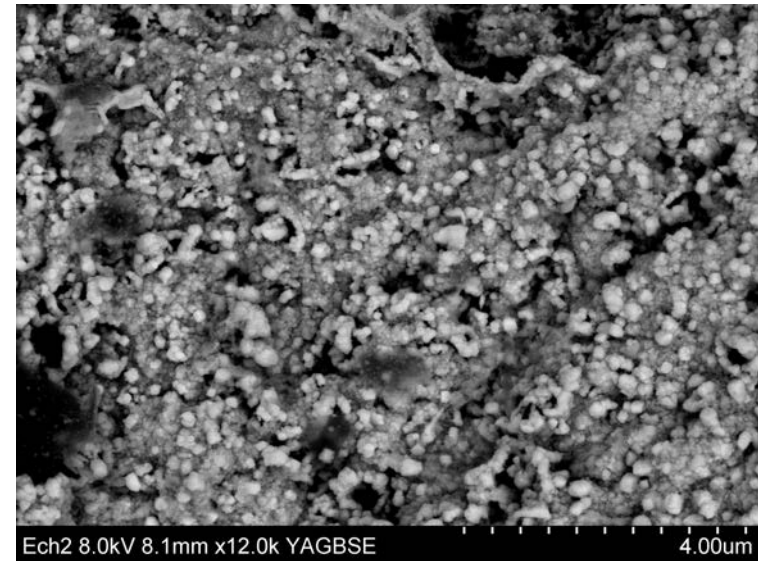
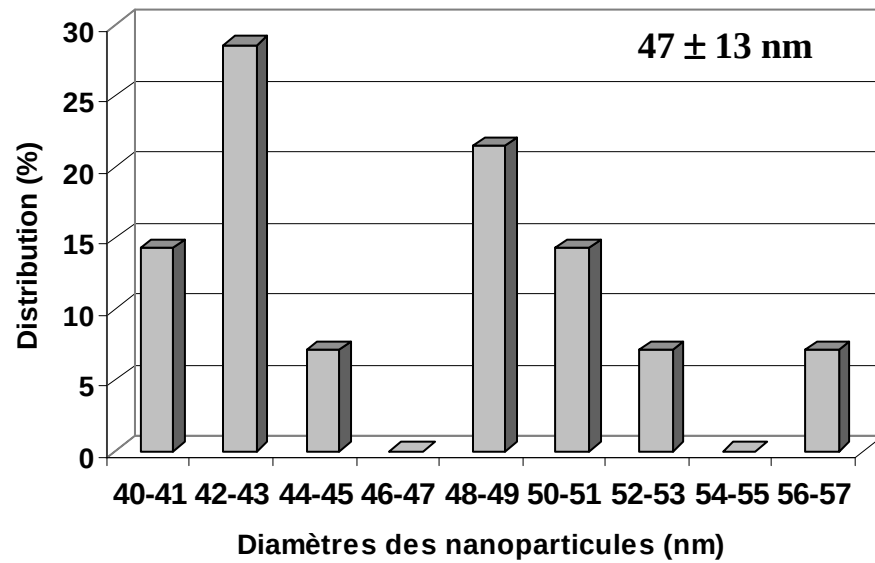


Figure IV – 47. Images SEM-FEG du composite 0,7Sn/0,3Sb/12C

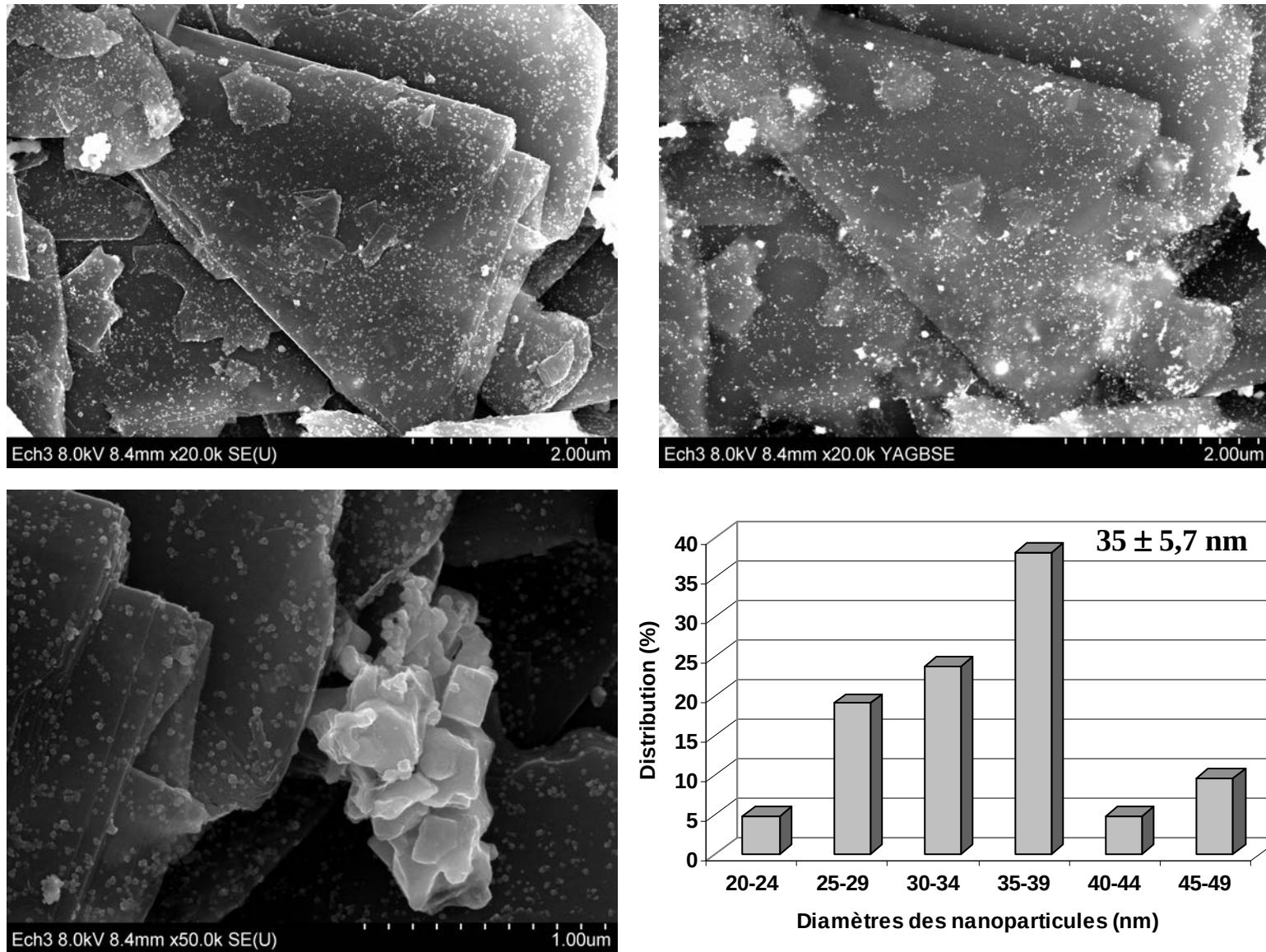


Figure IV – 48. Images SEM-FEG du composite 0,8Sn/0,2Sb/12C

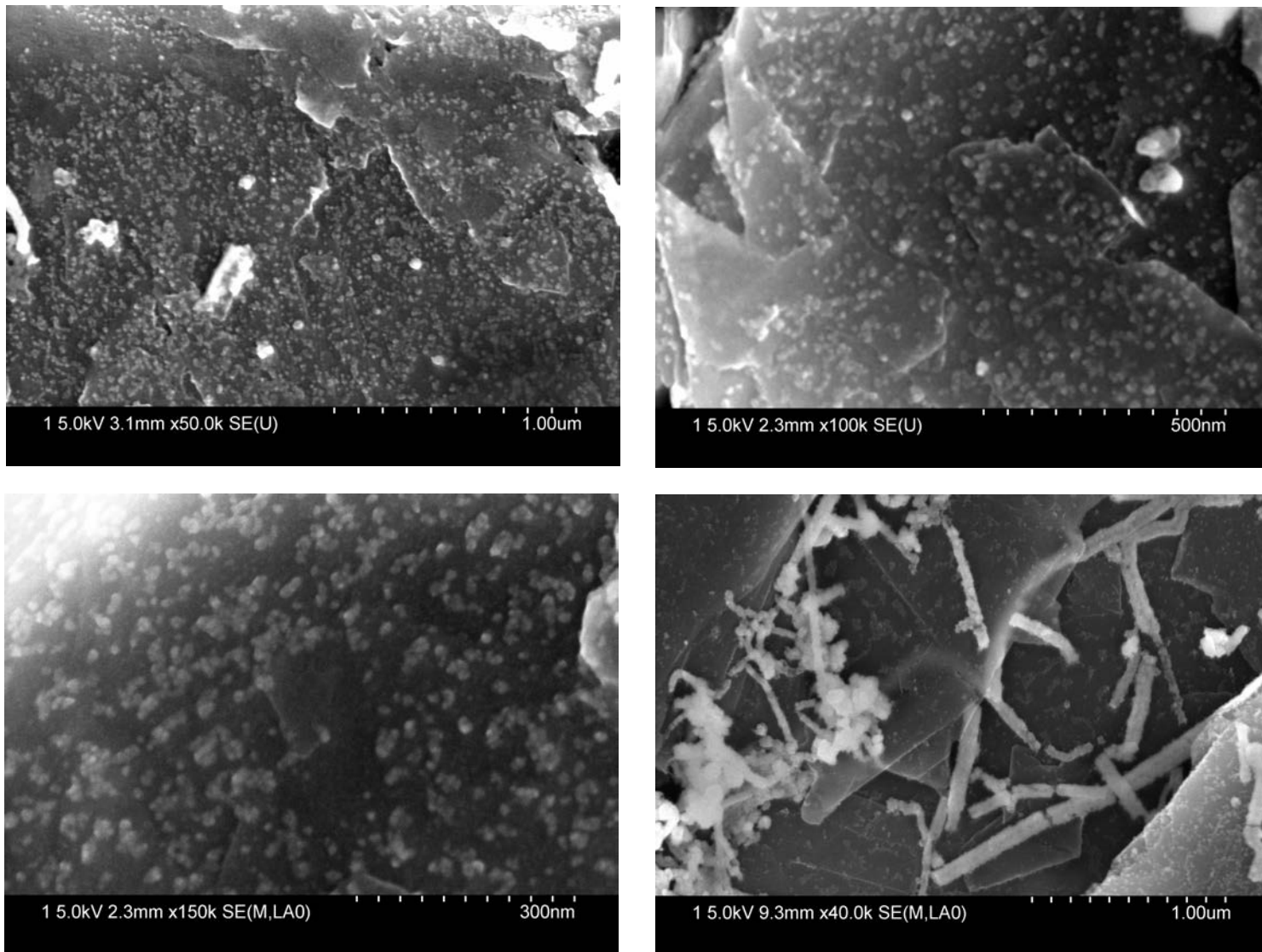


Figure IV – 49. Images SEM-FEG du composite 0,9Sn/0,1Sb/12C

IV – 2.2.4. Caractérisation par Spectroscopie Mössbauer

IV – 2.2.4.1. Composite 0,9Sn/0,1Sb/12C

Nous allons présenter des résultats des mesures préliminaires de spectroscopie Mössbauer effectuées par Monsieur J.-C. Jumas et Madame J. Olivier Fourcade du Laboratoire des Agrégats Moléculaires et Matériaux Inorganiques (LAMMI) de l'Université de Montpellier.

La Figure IV – 50 montre les spectres Mössbauer ^{121}Sb enregistrés pour le composite de composition théorique 0,9Sn/0,1Sb/12C après synthèse, lavage à l'éthanol et lavage à l'éthanol et à l'eau. Les mesures ont été effectuées par rapport à la référence BaSnO_3 , ensuite les valeurs ont été rapportées à la référence InSb ($\delta \text{ InSb} = -8,70 \text{ mm/s}$ par rapport à la source $\text{Ba}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$), comme le montre le Tableau IV - 11. Les trois échantillons paraissent présenter 2 bandes d'absorption caractéristiques de l'antimoine au degré d'oxydation 0 (δ entre -11,32 et -11,82 mm/s par rapport à la source $\text{Ba}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$) et de l'antimoine V ($\delta = 0 \text{ mm/s}$ rapport par rapport à la source $\text{Ba}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$). Ainsi, lors de la synthèse l'espèce d'antimoine majoritaire paraît être l'antimoine à l'état d'oxydation (0), comme le montre le déplacement isomérique (δ) de $-2,60 \text{ mm/s}$ (Tableau IV - 11), voisin de celui observé pour l'antimoine élémentaire ($\delta = -3,25 \text{ mm/s}$ et $\Delta = +3,2 \text{ mm/s}$ par rapport à InSb) (Figure IV - 51). Par contre, les éclatements quadripolaires sont plus importants en valeur absolue que ceux associés à l'antimoine élémentaire ($\Delta = +3,2 \text{ mm/s}$), comme le montre le Tableau IV – 11 et la Figure IV - 50, une fois que les valeurs se situent entre +15 et +17 mm/s, ce qui paraît être en relation avec la formation d'une espèce plus covalente. Ces observations semblent montrer que Sb^{5+} de SbCl_5 est réduit jusqu'au degré d'oxydation 0 et qu'il reste en interaction avec la matrice organique. La matrice organique se comporterait comme un donneur d'électrons [14, 15].

La deuxième espèce correspondant à l'antimoine V paraît être du type Sb_2O_5 ($\delta = +8,9 \text{ mm/s}$ et $\Delta = 0 \text{ mm/s}$ par rapport à InSb), car elle possède un déplacement isomérique compris entre + 8,80 et + 9,11 mm/s (Figure IV – 51) et un éclatement quadripolaire égal à 0 mm/s, ce qui peut être en relation avec une espèce d'oxydation de surface ou une espèce d'accrochage entre SbCl_5 et la matrice organique (*t*-BuONa) ou le solvant THF [14, 15]. Toutefois, les mesures de spectroscopie Mössbauer ^{121}Sb des produits de la réaction entre SbCl_5 et la

matrice organique (*t*-BuOLi) dans le THF, n'ont pas pu montrer la formation de l'espèce Sb(V). Le lavage à l'éthanol et à l'eau paraît conduire à une diminution de l'espèce Sb(0) dans l'échantillon et une augmentation relative de l'espèce Sb(V).

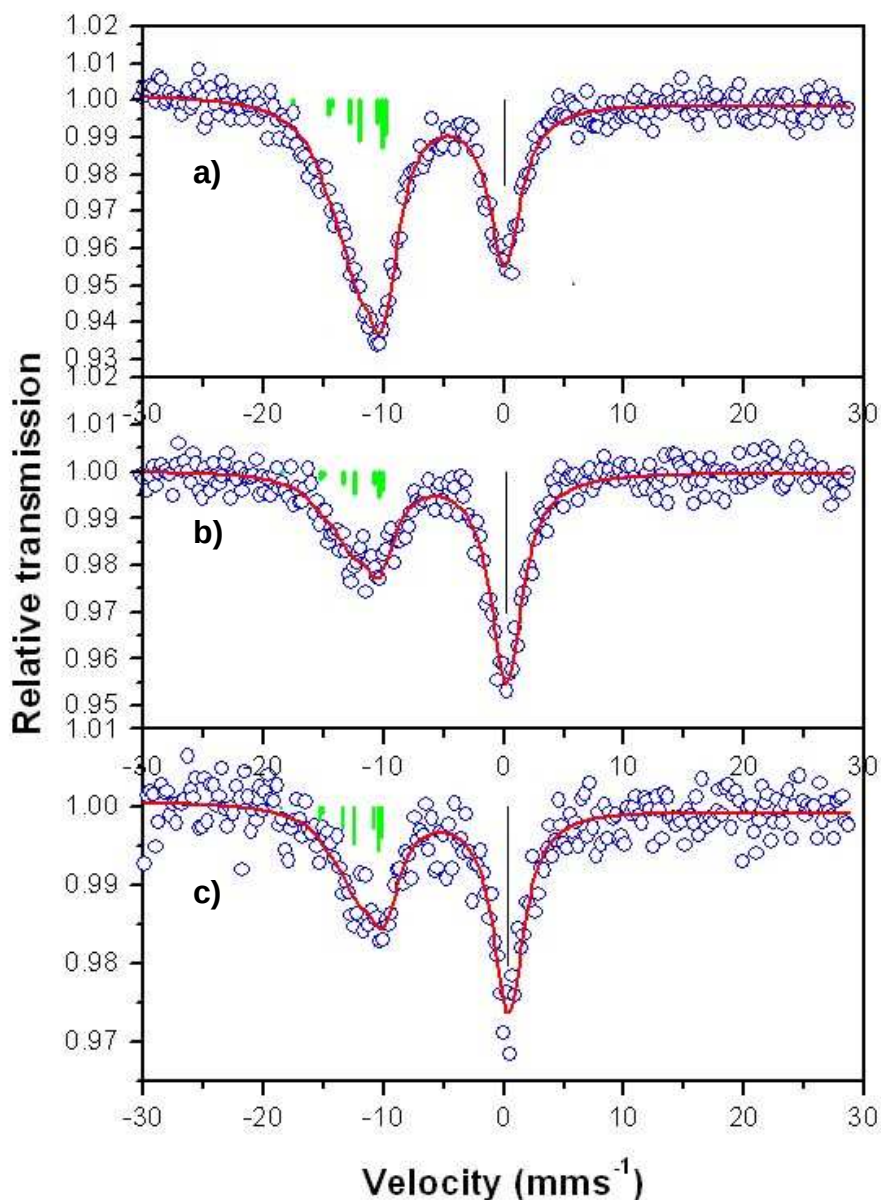


Figure IV – 50. Spectres Mössbauer de ^{121}Sb enregistrés pour l'échantillon $\text{Sn}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{C}_{12}$ à différentes étapes de purification : a) non lavé ; b) lavé à l'éthanol et c) lavé à l'éthanol et à l'eau ($\delta \text{InSb} = -8,70 \text{ mm/s}$ relative à la source $\text{Ba}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$).

Tableau IV – 11. Paramètres correspondant aux spectres Mössbauer de ^{121}Sb enregistrés à température ambiante de l'échantillon $0,9\text{Sn}/0,1\text{Sb}/12\text{C}$, préparé à l'aide de l'hydruire LiH activé par *t*-BuOLi généré *in situ* : déplacement isomérique par rapport à InSb (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur à mi-hauteur (Γ), contribution relative (%), absorption (%) et attribution des espèces.

	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Contribution (%)	Absorption (%)	Attribution
Sn_{0,9}Sb_{0,1}C₁₂/LiH	- 2.70 (5)	+ 15.6 (6)	1.7 (1)	68.6	7	Sb ⁰ accroché
Non lavé	+ 8.80 (5)	-	1.7 (1)	31.4		Sb ^V - O
Sn_{0,9}Sb_{0,1}C₁₂/LiH	- 3.1 (1)	+ 17 (1)	1.63 (3)	42.	5	Sb ⁰ accroché
Lavé EtOH	+ 8.92 (4)	-	1.63 (3)	58.		Sb ^V - O
Sn_{0,9}Sb_{0,1}C₁₂/LiH	-2.6 (2)	+ 16 (2)	1.57 (5)	47.	3	Sb ⁰ accroché
Lavé EtOH/H₂O	+ 9.11 (7)	-	1.57 (5)	53.		Sb ^V - O

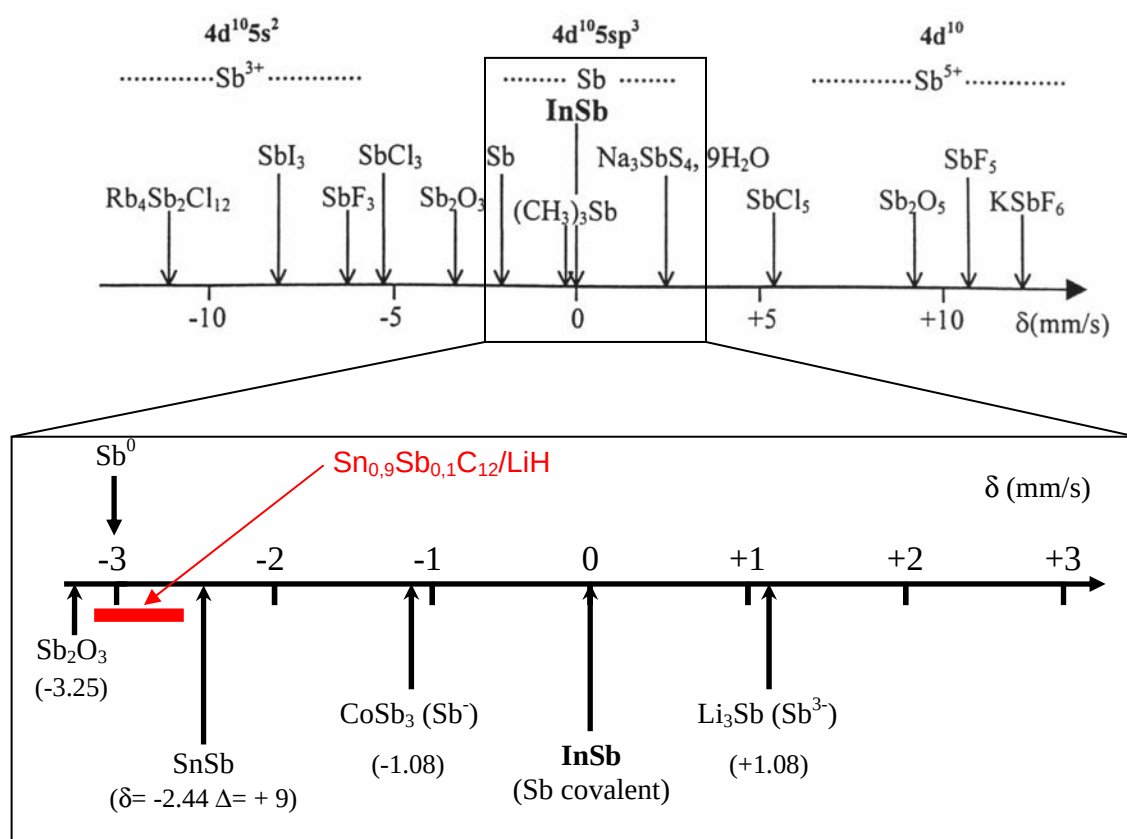


Figure IV - 51. Diagramme déplacement isomérique (δ) des espèces Sb (référence InSb).

La Figure IV – 52 montre des spectres de Mössbauer ^{119}Sn des 3 étapes de purification de l'échantillon après synthèse, après lavage à l'éthanol et lavage à l'éthanol et à l'eau. Les

mesures effectuées paraissent indiquer l'apparition de 3 bandes pour le composite après synthèse et après lavage à l'éthanol et à l'eau, tandis que pour le produit lavé à l'éthanol seule une bande d'absorption est observée. Le composite à l'état brut présente deux bandes dans le domaine de l'étain IV ($-0,2 \text{ mm/s} < \delta < 0,5 \text{ mm/s}$), dont l'une d'entre elles paraît être caractéristique de l'étain IV-1 de type SnO_2 supporté ($-0,2 \text{ mm/s} < \delta < 0,2 \text{ mm/s}$ et $0,2 \text{ mm/s} < \Delta < 0,8 \text{ mm/s}$) et d'une espèce d'étain IV de type SnO_2 ($\delta = 0,7 \text{ mm/s}$ et $\Delta = 1,7 \text{ mm/s}$) et l'autre bande paraît correspondre à l'étain II-1 de type Sn-O-M ($2,7 \text{ mm/s} < \delta < 3,2 \text{ mm/s}$ et $1 \text{ mm/s} < \Delta < 2,5 \text{ mm/s}$). Ainsi, après synthèse, l'espèce étain IV-1 ($\delta = 0,06 \text{ mm/s}$ et $\Delta = 0,51 \text{ mm/s}$) paraît être l'espèce majoritaire (71 %) appartenant au domaine des oxydes, comme le montre le déplacement isomérique compris entre $-0,2 \text{ mm/s} < \delta < 0,5 \text{ mm/s}$ et en-même temps une espèce supportée en faible interaction avec le support, comme le montre l'éclatement quadripolaire compris entre $0,3 \text{ mm/s} < \Delta < 0,8 \text{ mm/s}$. Par ailleurs, seulement 8 % de l'espèce d'étain IV de type SnO_2 ($\delta = 0,7 \text{ mm/s}$ et $\Delta = 1,7 \text{ mm/s}$) est présente dans l'échantillon (Tableau IV - 12). Cette espèce se situe au-delà du domaine des oxydes ($-0,2 < \delta < 0,2 \text{ mm/s}$) et du domaine des chlorures ou des groupements covalents ($0,3 \text{ mm/s} < \delta < 0,5 \text{ mm/s}$) et elle a un éclatement quadripolaire plus grand que les espèces à l'environnement hétérogène de l'étain dans le solide et que les espèces accrochées par une liaison forte avec le support qui possèdent, en général, un éclatement quadripolaire compris entre $1,1 < \Delta < 1,4 \text{ mm/s}$ (Figure IV - 53). Par ailleurs, un doublet d'étain II-1 de type Sn-O-M (M = Sb) ($\delta = 3,07 \text{ mm/s}$ et $\Delta = 1,83 \text{ mm/s}$) se trouve à 21 % et se situe à la frontière des oxydes covalents ($2,6 \text{ mm/s} < \delta < 3,0 \text{ mm/s}$) et des oxychlorures ($3,0 \text{ mm/s} < \delta < 3,4 \text{ mm/s}$), avec un éclatement quadripolaire plus élevé, ce qui est attribué à l'environnement hétérogène de l'étain ou à l'interaction forte avec le support. Le lavage à l'éthanol de l'échantillon conduit à l'apparition d'une seule bande d'absorption correspondant à l'espèce d'étain IV-1 de type SnO_2 supporté ($\delta = 0,01 \text{ mm/s}$ et $\Delta = 0,56 \text{ mm/s}$), cette fois avec un éclatement quadripolaire caractéristique des groupements covalents. La disparition des espèces d'étain IV de type SnO_2 accroché ou de l'étain II-1 de type Sn-O-M (M = Sb) paraît être liée à l'absorption plus accentuée de la bande d'étain IV-1 qui masque les autres espèces d'étain (Figure IV - 52). Par ailleurs, le lavage à l'éthanol et à l'eau paraît conduire à la re-apparition des bandes d'absorption caractéristiques de l'étain II-1 de type Sn-O-Sb ($\delta = 3,0 \text{ mm/s}$ et $\Delta = 1,4 \text{ mm/s}$) (26 %), cette fois-ci avec un éclatement caractéristique d'une espèce à environnement hétérogène de l'étain ou d'une espèce accrochées avec une liaison forte avec le support. Le spectre enregistré présente une grande dispersion de points et des valeurs faibles d'absorption. L'espèce d'étain IV-1 de type SnO_2

supporté ($\delta = 0,04$ et $\Delta = 0,5$) correspond à 74 % de l'échantillon. Le lavage ne paraît pas modifier beaucoup la nature ou les proportions des espèces présentes dans l'échantillon, si nous comparons l'échantillon non lavé avec celui lavé à l'éthanol et à l'eau. La présence de IV-1 de type SnO_2 supporté, lors du lavage à l'éthanol, paraît être liée à un changement de ligand $t\text{-BuONa} \rightarrow \text{EtONa}$.

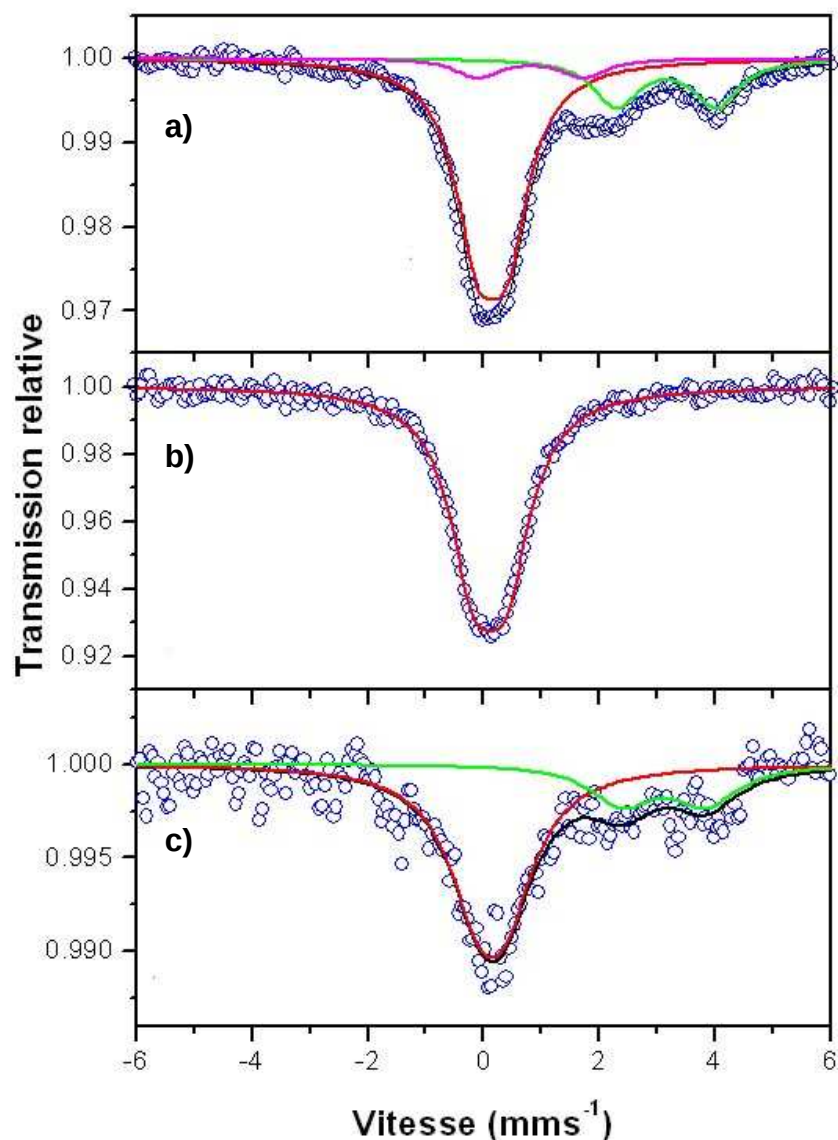


Figure IV - 52. Spectres Mössbauer de ^{119}Sn enregistrés pour l'échantillon $\text{Sn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{C}_{12}$ à différentes étapes de purification : a) non lavé ; b) lavé à l'éthanol et c) lavé à l'éthanol et à l'eau (référence BaSnO_3).

Tableau IV - 12. Paramètres correspondant aux spectres Mössbauer de ^{119}Sn enregistrés à température ambiante de l'échantillon $\text{Sn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{C}_{12}$, préparé à l'aide de l'hydruure LiH activé par *t*-BuOLi généré *in situ* : déplacement isomérique par rapport à BaSnO_3 (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur à mi-hauteur (Γ), contribution relative (%), absorption (%) et attribution des espèces.

	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	Γ (mm/s)	Contribution (%)	Absorption (%)	Attribution
$\text{Sn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{C}_{12}/\text{LiH}$ Non lavé	0,06 (2)	0,51 (2)	0,93 (8)	71	3.21	$\text{SnO}_2 - 1$
	0,7 (1)	1.7 (1)	0,93 (8)	8		$\text{SnO}_2 (?)$
	3.07 (5)	1.83 (6)	0,93 (8)	21		$\text{Sn}^{\text{II}} - \text{O} - \text{Sb}$
$\text{Sn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{C}_{12}/\text{LiH}$ Lavé EtOH	0,01 (1)	0,56 (1)	1.02 (2)	100	7.74	$\text{SnO}_2 - 1$
$\text{Sn}_{0,9}\text{Sb}_{0,1}\text{C}_{12}/\text{LiH}$ Lavé EtOH/H_2O	0,04 (6)	0,5 (1)	1.3 (2)	74	1.38	$\text{SnO}_2 - 1$
	3.0 (1)	1.4 (1)	1.3 (2)	26		$\text{Sn}^{\text{II}} - \text{O} - \text{Sb}$

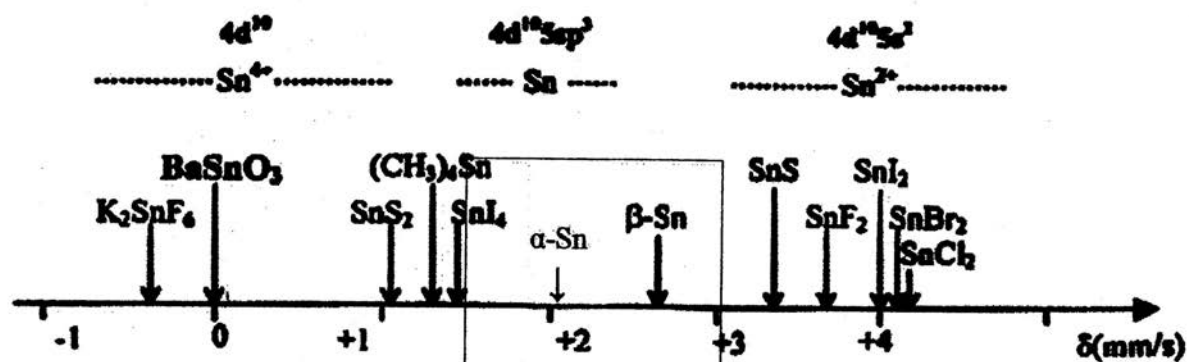


Figure IV - 53. Diagramme déplacement isomérique (δ) des espèces Sn (référence BaSnO_3).

IV – 2.2.5. Etude électrochimique des composites (1-x)Sn / (x)Sb / 12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) obtenus par réduction de SnCl₂ et SbCl₅ en présence de graphite par l'hydrure activé « LiH / t-BuOLi »

L'insertion électrochimique du lithium dans les composites de composition théorique (1-x)Sn / (x)Sb / 12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) a été étudiée par voltampérométrie et par potentiométrie galvanostatique. La voltampérométrie permet d'étudier les processus réversibles d'électrode liés à l'insertion du lithium à la fois dans le métal et le graphite et les processus irréversibles associés à la réduction des oxydes métalliques et de l'électrolyte conduisant à la formation de la couche de passivation (SEI – *Solid Electrolyte Interphase*). Par ailleurs, l'étude galvanostatique informe sur la capacité massique expérimentale des matériaux d'électrode et leur stabilité en cyclage.

Table IV – 13. Capacité massique réelle (déterminée par analyse élémentaire) des composites (1-x)Sn / (x)Sb / 12C lors de la formation des composés d'insertion les plus riches.

Composition théorique	Composition réelle	Capacité massique réelle (mAhg ⁻¹)			
		Total (% masse active)	Graphite	Métal	
				Sn	Sb
0,6Sn/0,4Sb/12C	0,51Sn/0,48Sb/61C	390 (81 %)	320	70	45
0,7Sn/0,3Sb/12C	0,59Sn/0,40Sb/40C	467 (89 %)	299	114	54
0,8Sn/0,2Sb/12C	0,59Sn/0,40Sb/80C	427 (94 %)	332	65	30
0,9Sn/0,1Sb/12C	0,89Sn/0,1Sb/39C	489 (92 %)	298	177	14

IV – 2.2.5.1. Composite de composition théorique 0,5Sn/0,5Sb/12C

La Figure IV - 54 montre le comportement électrochimique du composite de composition théorique 0,5Sn/0,5Sb/12C. La première réduction en mode voltampérométrie met en évidence quatre transformations se produisant avant l'insertion de Li^+ dans le graphite à des potentiels inférieurs à 0,2 V. La première apparaissant à 1,36 V est attribuée à la réduction des oxydes Sb_2O_4 , Sb_2O_3 et SnO_2 , ce qui conduit à la formation de Li_2O , de Sb^0 et de Sn^0 . Les processus suivants situés à 0,85 V et 0,78 V peuvent être attribués à la formation des alliages Li_2Sb et Li_3Sb . Ces pics masquent ceux liés à la formation de la couche de passivation se situant en dessous de 0,8 V.

Les courbes de charge et décharge de la Figure IV - 55 montrent que, lors du premier cycle, la capacité massique réversible est égale à 441 mAhg^{-1} , dont 183 mAhg^{-1} sont dus au graphite, 142 mAhg^{-1} liées au métal (Sn et Sb) et 116 mAhg^{-1} paraissent être associés à un courant d'oxydation. L'absence de données d'analyse élémentaire ne nous permet pas d'établir une comparaison avec la composition réelle du composite et de corriger cette valeur par rapport à la quantité de matière active et inactive présente dans l'échantillon. Toutefois, nous pouvons constater que la capacité expérimentale se situe en-dessous de 578 mAhg^{-1} , qui correspond à la capacité théorique estimée pour le composite de composition 0,5Sn/0,5Sb/12C. La capacité irréversible dans le premier cycle est de 433 mAhg^{-1} et, avec le cyclage, elle diminue d'intensité sans toutefois s'annuler. Par ailleurs, nous pouvons constater que la capacité réversible est stable tout au long du cyclage, souffrant une légère diminution pour atteindre la valeur de 399 mAhg^{-1} au 20^{ème} cycle (166 mAhg^{-1} et 125 mAhg^{-1} pour le graphite et le métal, respectivement). L'utilisation de LiH au lieu de NaH conduit à une amélioration significative de la capacité réversible et de la stabilité de l'électrode.

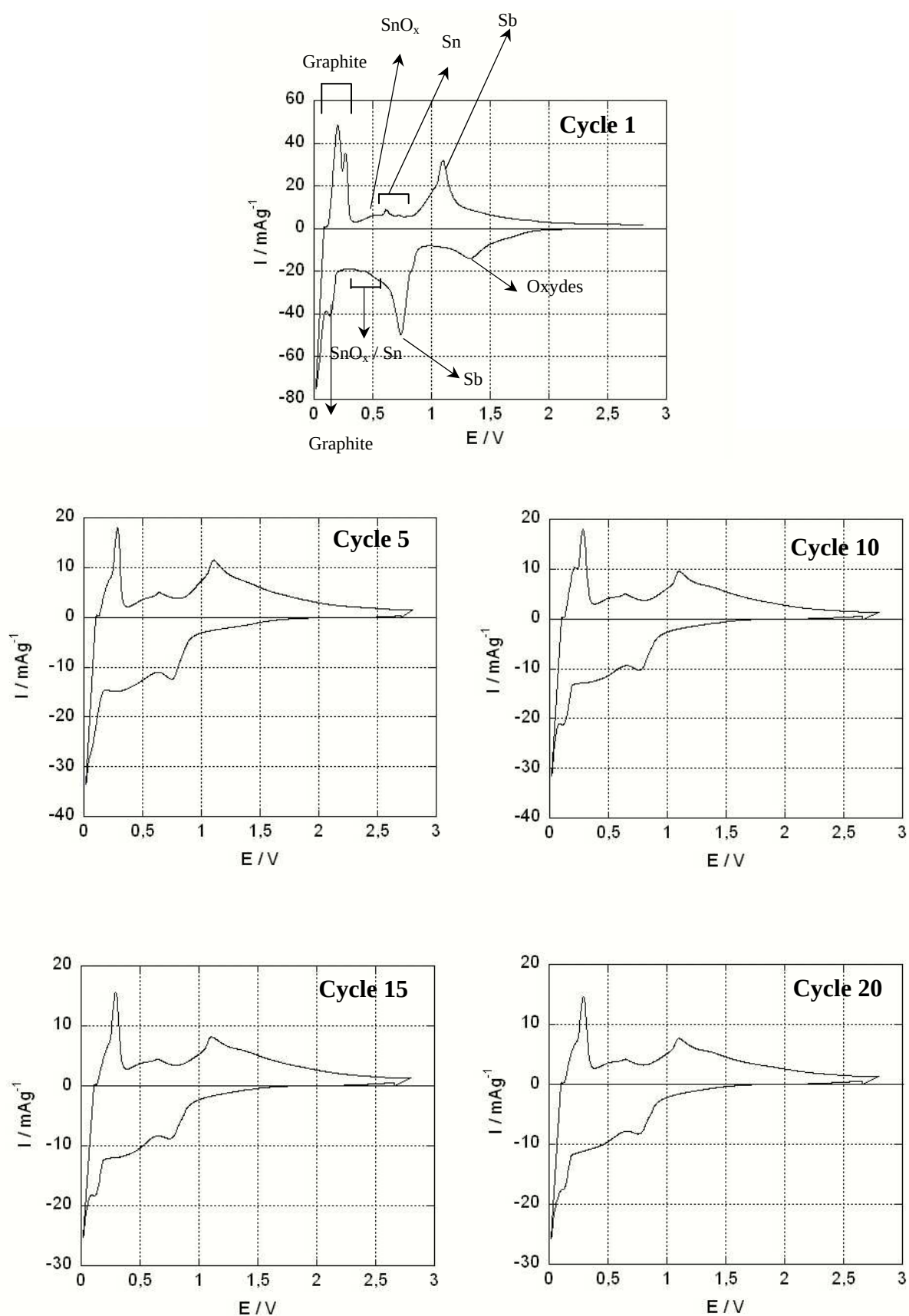


Figure IV – 54. Voltampérogrammes du composite 0,5Sn/0,5Sb/12C obtenu par « LiH / *t*-BuOLi » généré *in situ*, lavé à l'éthanol et à l'eau, dans l'électrolyte EC / LiClO₄ 1,5 mol / Kg, en imposant des sauts de potentiel égaux à 2,5 mV pendant 2 min suivis d'une relaxation pendant 2 min (cellule swagelock).

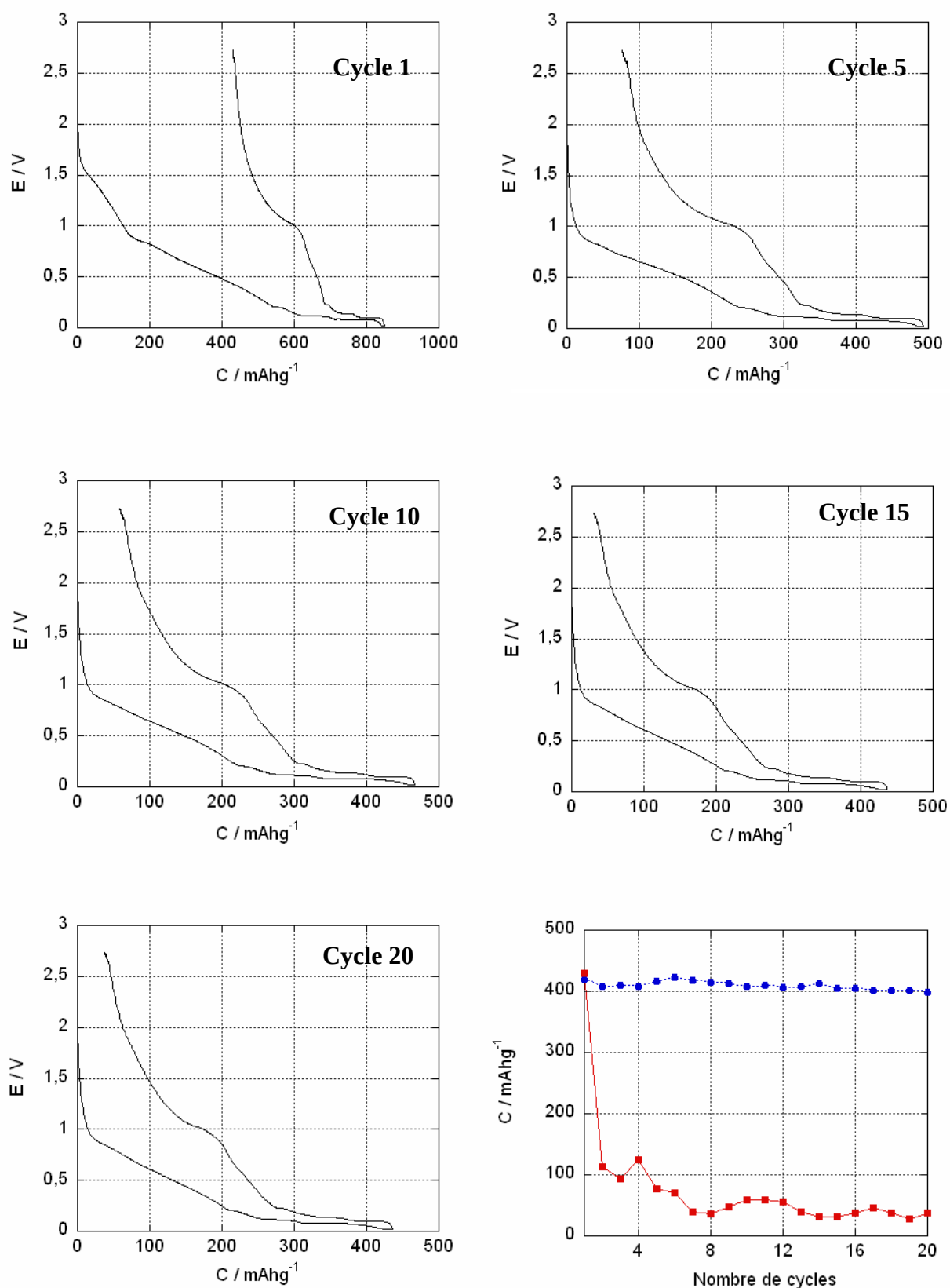


Figure V – 55. Courbes de charge / décharge du composite 0,5Sn/0,5Sb/12C obtenu par « LiH / *t*-BuOLi » généré *in situ*, lavé à l'éthanol et à l'eau, dans l'électrolyte EC / LiClO₄ 1,5 mol / Kg, en imposant un courant égale à 10 μ A / mg pendant 6 min suivis d'une relaxation pendant 10 s. Capacités réversible et irréversible du composite 0,5Sn/0,5Sb/12C.

IV – 2.2.5.2 Composite de composition théorique 0,6Sn/0,4Sb/12C

L'analyse élémentaire du composite de composition théorique 0,6Sn/0,4Sb/12C montre que le lavage à l'éthanol et à l'eau conduit à une forte perte de métal ce qui fait artificiellement augmenter la part de graphite dans le composite dont la composition devient 0,51Sn/0,48Sb/61C.

L'étude par voltampérométrie fait apparaître lors de la première réduction plusieurs pics à 1,36 V, 0,82 V, 0,77 V, 0,45 V, 0,16 V, 0,12 V et 0,04 V (Figure IV – 56). Le premier peut être attribué à la réduction d'oxydes métalliques, tandis que ceux apparaissant à 0,82 V et à 0,77 V sont dus à la formation des alliages Li_3Sb et Li_2Sb . On observe ensuite un palier de courant jusqu'à l'apparition d'un pic de faible intensité vers 0,45 V, correspondant à la formation des alliages d'étain. Les 3 derniers pics sont caractéristiques de l'intercalation de lithium dans le graphite avec formation du composé le plus riche LiC_6 .

Pendant l'oxydation, on observe l'apparition successive de 6 pics à 0,13 V, 0,20 V, 0,26 V, 0,50V, 0,61 V et 1,07 V. Les 3 premiers correspondent à la désinsertion de lithium du graphite, tandis que le pic large et de faible intensité à 0,50 V pourrait être du à la désinsertion de lithium dans une espèce d'étain dans un environnement oxygéné [13, 14]. Le pic présent à 0,61 V est suivi de deux autres peu intenses liés à la désinsertion de lithium des alliages Li-Sn. Ces processus sont suivis de la désinsertion de lithium des alliages Li_3Sb et Li_2Sb à 1,07 V. Les voltampérogrammes de la Figure IV - 56 montrent que le système 0,51Sn/0,48Sb/61C est stable en cyclage.

Les courbes galvanostatiques de charge et décharge de la Figure IV – 57 montrent, que lors de la première réduction, le matériau présente une capacité réversible proche de 434 mAhg^{-1} , dont environ 213 mAhg^{-1} sont dus au graphite, 120 mAhg^{-1} au métal (Sn et Sb) et 101 mAhg^{-1} liées à un courant d'oxydation. Par ailleurs, le calcul de la capacité massique réelle à partir des données d'analyse élémentaire montre qu'elle est de 390 mAhg^{-1} , dont 320 mAhg^{-1} relatifs au graphite et 115 mAhg^{-1} liés au métal (70 mAhg^{-1} pour l'étain et 45 mAhg^{-1} pour l'antimoine), comme le montre le Tableau IV - 9. Nous pouvons constater que la capacité massique expérimentale est supérieure à la valeur calculée à partir des données d'analyse élémentaire. Celles-ci montrent que le composite 0,51Sn/0,48Sb/61C contient 81 % de masse active et 19 % de matière inactive. Si nous corrigeons la capacité massique expérimentale par rapport à la quantité de matière inactive présente dans l'échantillon, nous

pouvons constater que la capacité augmente fortement pour atteindre une valeur de 516 mAhg⁻¹, largement supérieure à celle déduite de l'analyse élémentaire (390 mAhg⁻¹)

Par ailleurs, la capacité irréversible égale à 328 mAhg⁻¹ lors du premier cycle diminue ensuite régulièrement avec le cyclage sans toutefois s'annuler.

Après 20 cycles, le matériau cycle avec une capacité réversible de 442 mAhg⁻¹ dont 216 mAhg⁻¹ pour le graphite, 104 mAhg⁻¹ pour le métal (Sn et Sb) et 125 mAhg⁻¹ attribués à des processus d'oxydation qui ont lieu entre 1,1 et 2,7 V. La capacité réversible est stable tout au long du cyclage, bien que la capacité irréversible résiduelle à 2,7 V et égale à 50 mAhg⁻¹ soit toujours présente.

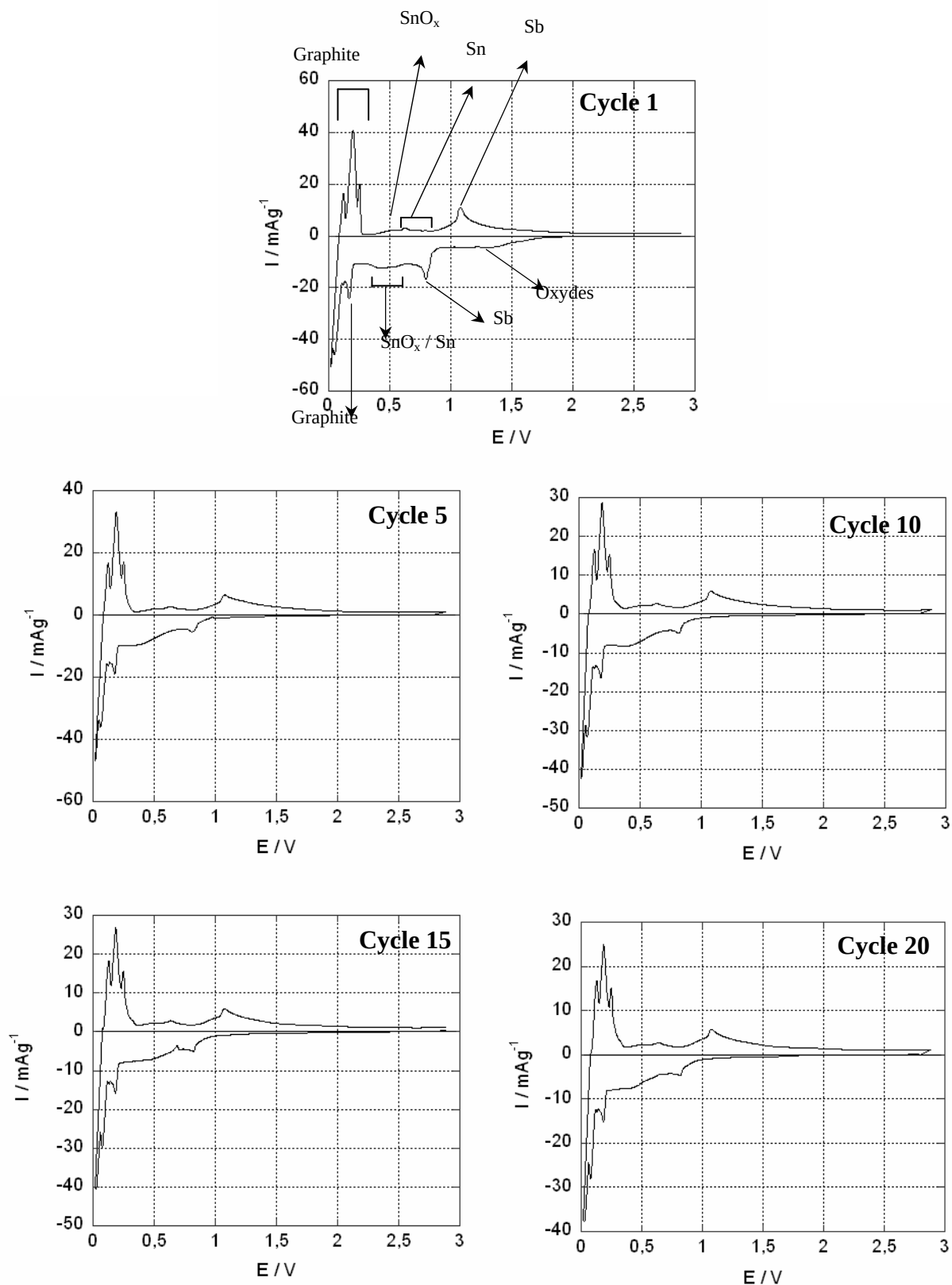


Figure IV – 56. Voltampérommes du composite 0,6Sn/0,4Sb/12C obtenu par LiH / *t*-BuOLi généré *in situ*, lavé à l'éthanol et à l'eau, dans l'électrolyte EC / LiClO_4 1,5 mol / Kg, en imposant des sauts de potentiel égaux à 2,5 mV pendant 2 min suivis d'une relaxation pendant 2 min.

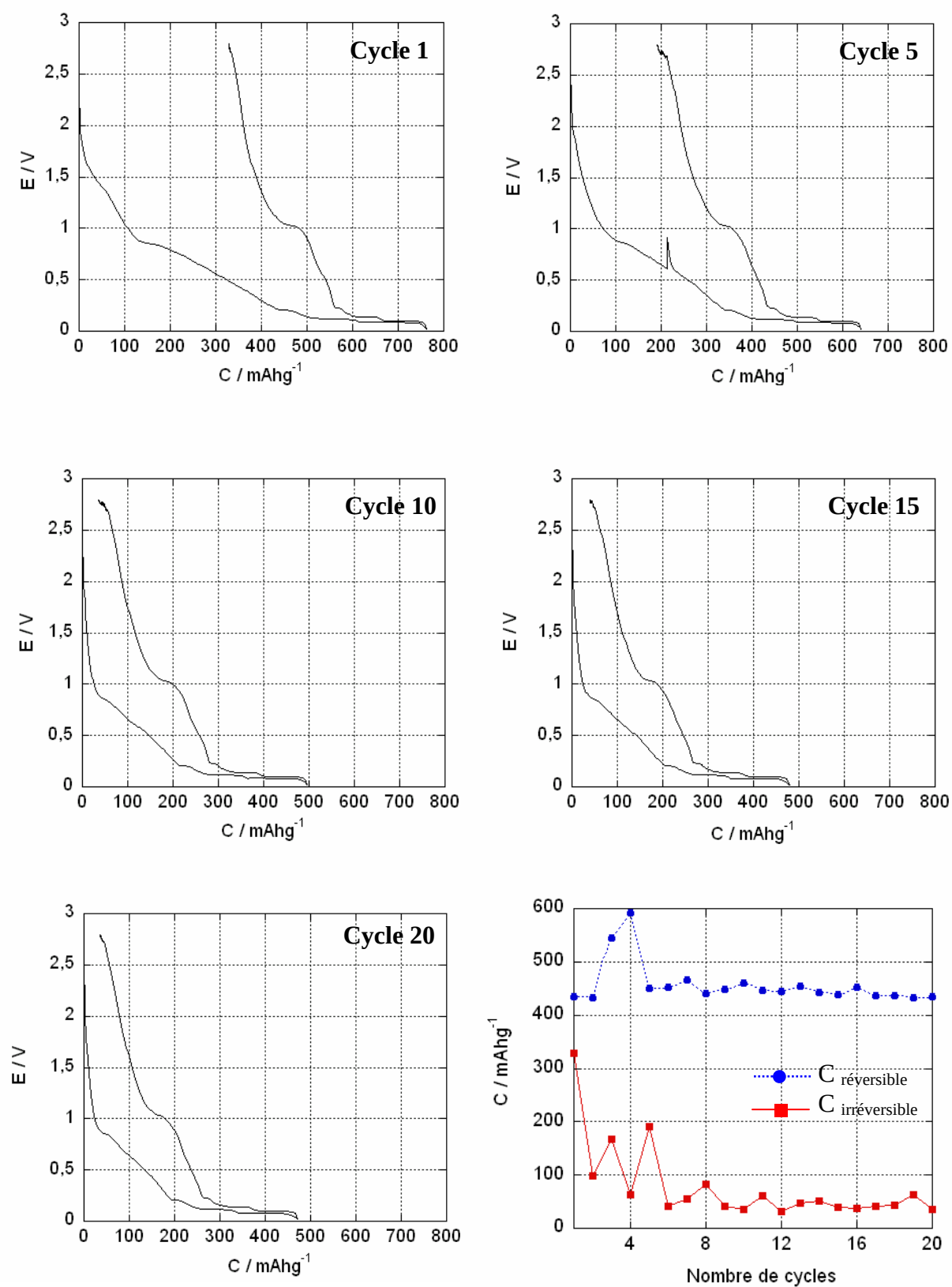


Figure IV – 57. Courbes de charge / décharge du composite 0,6Sn/0,4Sb/12C obtenu par LiH / *t*-BuOLi généré *in situ*, lavé à l'éthanol et à l'eau, dans l'électrolyte EC / LiClO₄ 1,5 mol / Kg, en imposant un courant égale à 9,4 μ A / mg pendant 0,25 h suivis d'une relaxation pendant 0,1 h. Capacités réversible et irréversible du composite 0,6Sn/0,4Sb/12C.

IV – 2.2.5.3 Composite de composition théorique 0,7Sn/0,3Sb/12C

Ici encore, le lavage se traduit par une perte de métal et l'analyse élémentaire donne, pour le composite, la composition 0,59Sn/0,40Sb/40C et une proportion de 89 % de matière active et 11 % de matière inactive.

L'étude par voltampérométrie fait apparaître, lors de la réduction, 7 processus d'électrode à 1,05 V (oxydes métalliques), 0,87 V, 0,82 V (formation des alliages Li_2Sb et Li_3Sb), 0,62 V, 0,50 V, 0,37 V (formation des alliages Li-Sn) et 0,14 V (LiC_6) (Figure IV – 58).

Pendant l'oxydation, apparaissent 8 processus d'électrode à 0,21 V, 0,27 V, 0,47 V, 0,63 V, 0,73 V, 0,80 V, 1,03 V et 1,11 V. Au départ, il y a désinsertion de lithium du graphite à 0,21 V et 0,27 V, suivi d'un palier de courant éventuellement dû à la désinsertion de lithium des composés oxygénés d'étain. La désinsertion de lithium des alliages Li-Sn se fait aux potentiels de pic 0,63 V, 0,73 V et 0,80 V, tandis que la désinsertion de lithium des alliages d'antimoine, Li_3Sb et Li_2Sb , se produit à 1,03 V et 1,11 V. Le système 0,59Sn/0,40Sb/40C est stable au cours du cyclage.

Par ailleurs, les courbes de charge et décharge de la Figure V - 59 montrent que, lors de la première réduction, le matériau présente une capacité réversible expérimentale égale à 427 mAhg^{-1} , dont 220 mAhg^{-1} sont dus au graphite, 158 mAhg^{-1} liées au métal et 116 mAhg^{-1} en relation avec un courant d'oxydation entre 1,1 et 2,7 V. La capacité calculée à partir des résultats d'analyses élémentaire est égale à 467 mAhg^{-1} , dont 299 mAhg^{-1} relatifs au graphite et 168 mAhg^{-1} dus au métal (Sn et Sb), comme le montre le Tableau IV - 9. La comparaison de ces valeurs de capacité expérimentale et calculée, montrent que le graphite cycle moins bien que le métal, les efficacités coulombiques étant de 73% pour le graphite et de 94 % pour le métal. Toutefois, comme une partie du carbone provient de la matrice organique, la capacité massique réelle calculée pour le graphite est sur estimée. En considérant que dans le produit brut 25 % du carbone provient de la matrice organique et 75 % du carbone est lié au graphite, le rapport graphite / matrice organique est égal à 3. Si après lavage, un tiers du carbone provenant de la matrice organique est éliminé la capacité massique est de 280 mAhg^{-1} pour le graphite et de 210 mAhg^{-1} pour le métal (143 mAhg^{-1} pour Sn et 67 mAhg^{-1} pour Sb). La diminution du taux de carbone dans le composite affecte peu la valeur de capacité massique du graphite, contrairement à celle du métal. Il apparaît donc que le graphite cycle au

maximum à 78 % de sa capacité maximale indiquant qu'une partie du graphite ne paraît pas être accessible au lithium et que le métal cycle dans tous les cas à au moins 75 % de sa valeur théorique.

Après correction du taux de matière inactive dans le composite (11 %), la capacité réversible est voisine de 473 mAhg⁻¹.

La capacité irréversible, égale à 542 mAhg⁻¹ lors du premier cycle, diminue ensuite de façon continue sans toutefois s'annuler. La capacité réversible est stable au cours du cyclage. Après 20 cycles, elle est de 472 mAhg⁻¹, dont 210 mAhg⁻¹ sont pour le graphite, 165 mAhg⁻¹ pour le métal et 110 mAhg⁻¹ associés à des processus d'oxydation d'origine indéterminée.

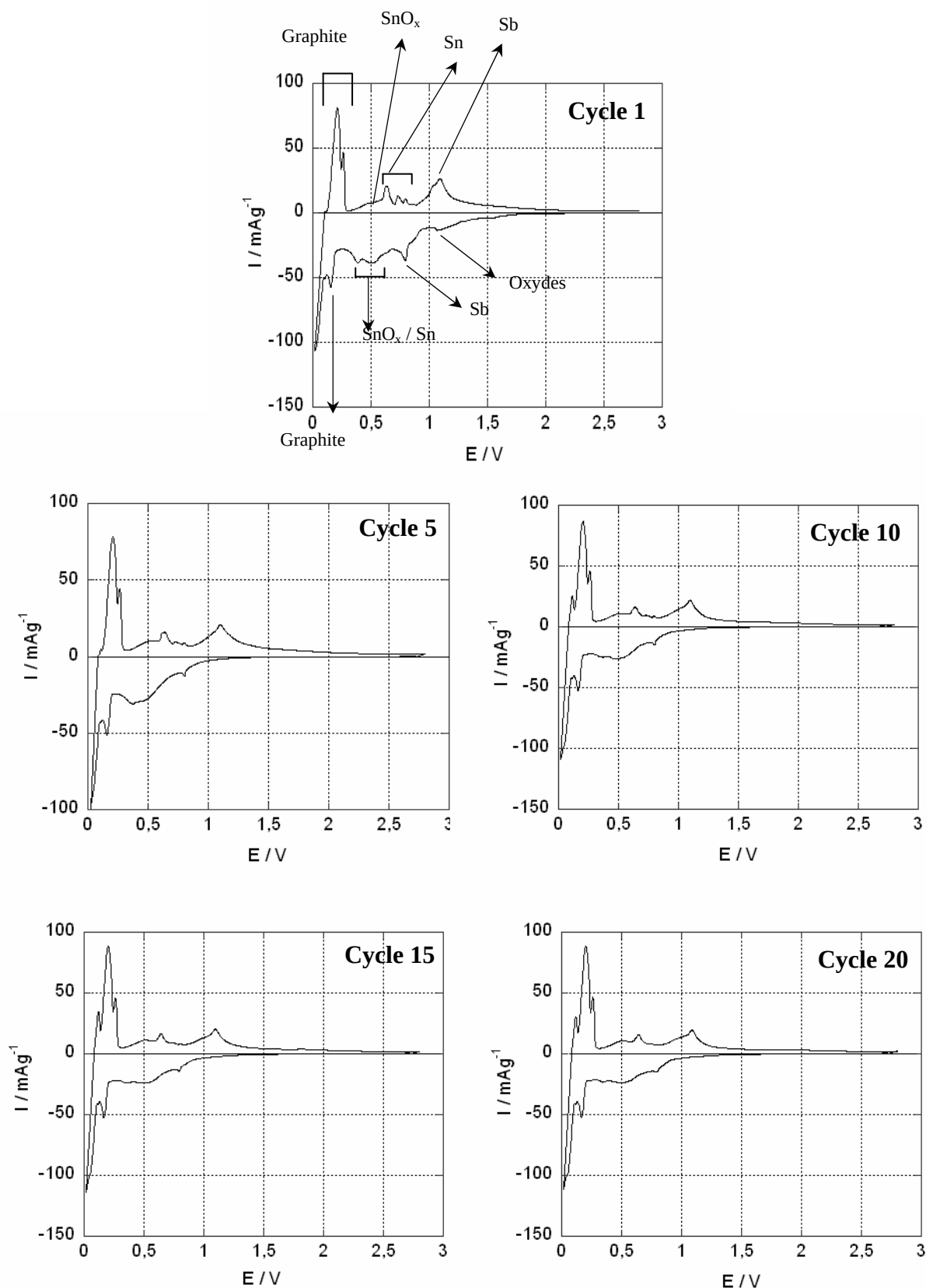


Figure V – 58. Voltampérogrammes du composite 0,7Sn/0,3Sb/12C obtenu par LiH / *t*-BuOLi généré *in situ*, lavé à l'éthanol et à l'eau, dans l'électrolyte EC / LiClO₄ 1,5 mol / Kg, en imposant des sauts de potentiel égaux à 2,5 mV pendant 2 min suivis d'une relaxation pendant 2 min.

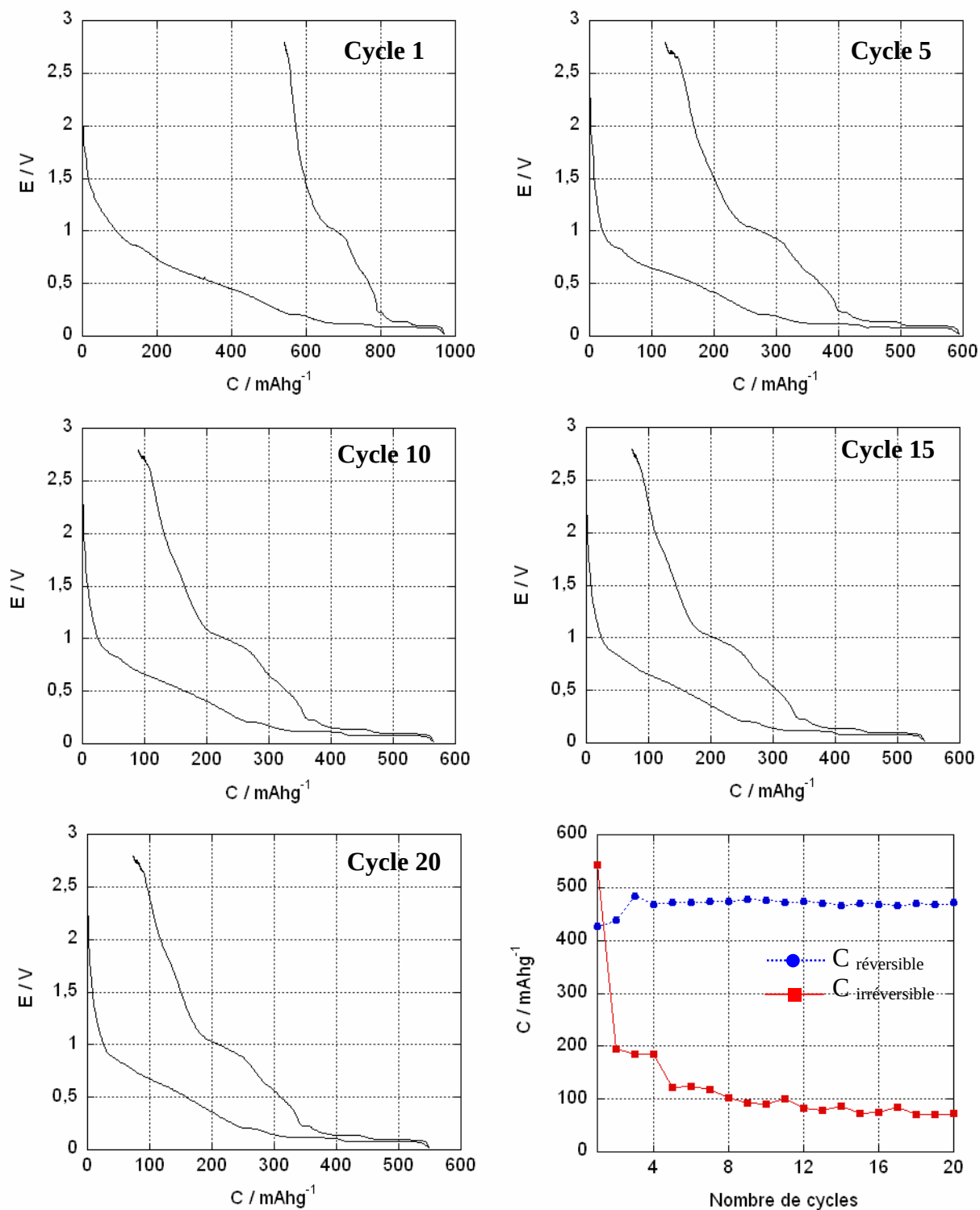


Figure V – 59. Courbes de charge / décharge du composite 0,7Sn/0,3Sb/12C obtenu par « LiH / *t*-BuOLi » généré *in situ*, lavé à l'éthanol et à l'eau, dans l'électrolyte EC / LiClO₄ 1,5 mol / Kg, en imposant un courant égale à 9,9 μ A / mg pendant 0,25 h suivis d'une relaxation pendant 0,10 h. Capacités réversible et irréversible du composite 0,7Sn/0,3Sb/12C.

IV – 2.2.5.4. Composite de composition théorique 0,8Sn/0,2Sb/12C

L'analyse élémentaire du composite lavé conduit pour la masse active (94 %) à la composition 0,59Sn/0,40Sb/80C. Les voltampérogrammes de la Figure V – 60 sont comparables à ceux décrits pour les autres compositions.

Lors de l'oxydation, 8 potentiels de pics sont détectés à 0,21 V, 0,25 V, 0,50 V, 0,62 V, 0,73 V, 0,87 V, 1,01 V et 1,08 V. Les 2 premiers pics sont dus à la désinsertion de lithium du graphite, tandis que les pics à 0,62 V, 0,73 V et 0,87 V sont dus à la désinsertion de lithium des alliages $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, Li_7Sn_2 , et LiSn . Ces processus sont précédés d'un large pic centré vers 0,50 V, qui pourrait être lié à la désinsertion de lithium de l'étain dans un environnement oxygéné. Finalement, à des potentiels plus positifs, on observe la désinsertion de lithium des alliages d'antimoine.

Les courbes galvanostatiques de la Figure V – 61 montrent que le composite présente une capacité réversible de 310 mAhg^{-1} , lors du premier cycle. Cette capacité augmente pour se stabiliser à partir du 5^{ème} cycle autour de 398 mAhg^{-1} . Nous constatons qu'une partie de cette capacité est liée au graphite (233 mAhg^{-1}) et au métal (70 mAhg^{-1} pour Sn et 37 mAhg^{-1} pour Sb) et que l'autre est liée à des réactions d'oxydation (58 mAhg^{-1}) ayant lieu entre 1,0 et 2,7 V. Les résultats d'analyse élémentaire indiquent que la capacité massique réelle est de 427 mAhg^{-1} , dont 332 mAhg^{-1} sont liés au graphite et 95 mAhg^{-1} au métal (65 mAhg^{-1} pour Sn et 30 mAhg^{-1} pour Sb), comme le montre le Tableau IV - 9. Nous pouvons constater que la capacité massique expérimentale est légèrement inférieure à la valeur calculée à partir des données d'analyse élémentaire. Par ailleurs, le graphite cycle en-dessous de la capacité estimée, tandis que le métal cycle dans sa totalité avec une valeur légèrement supérieure à celle calculée à partir des données d'analyse élémentaire. Si nous corrigeons la capacité massique expérimentale par rapport à la quantité de masse inactive (6 %), elle augmente légèrement pour atteindre une valeur de 421 mAhg^{-1} proche de la valeur réelle.

Par ailleurs, la capacité irréversible du premier cycle est de 760 mAhg^{-1} , puis elle décroît fortement lors du deuxième cycle, sans toutefois s'annuler au cours du cyclage.

Au bout de 20 cycles nous constatons que la capacité est stable avec une valeur proche de 432 mAhg^{-1} , dont 262 mAhg^{-1} sont dus au graphite, 58 mAhg^{-1} sont liés à Sn, 37 mAhg^{-1} en relation avec Sb et 75 mAhg^{-1} lié à des réactions d'oxydation (1,0 – 2,7 V). Nous pouvons constater que le métal cycle mieux que le graphite.

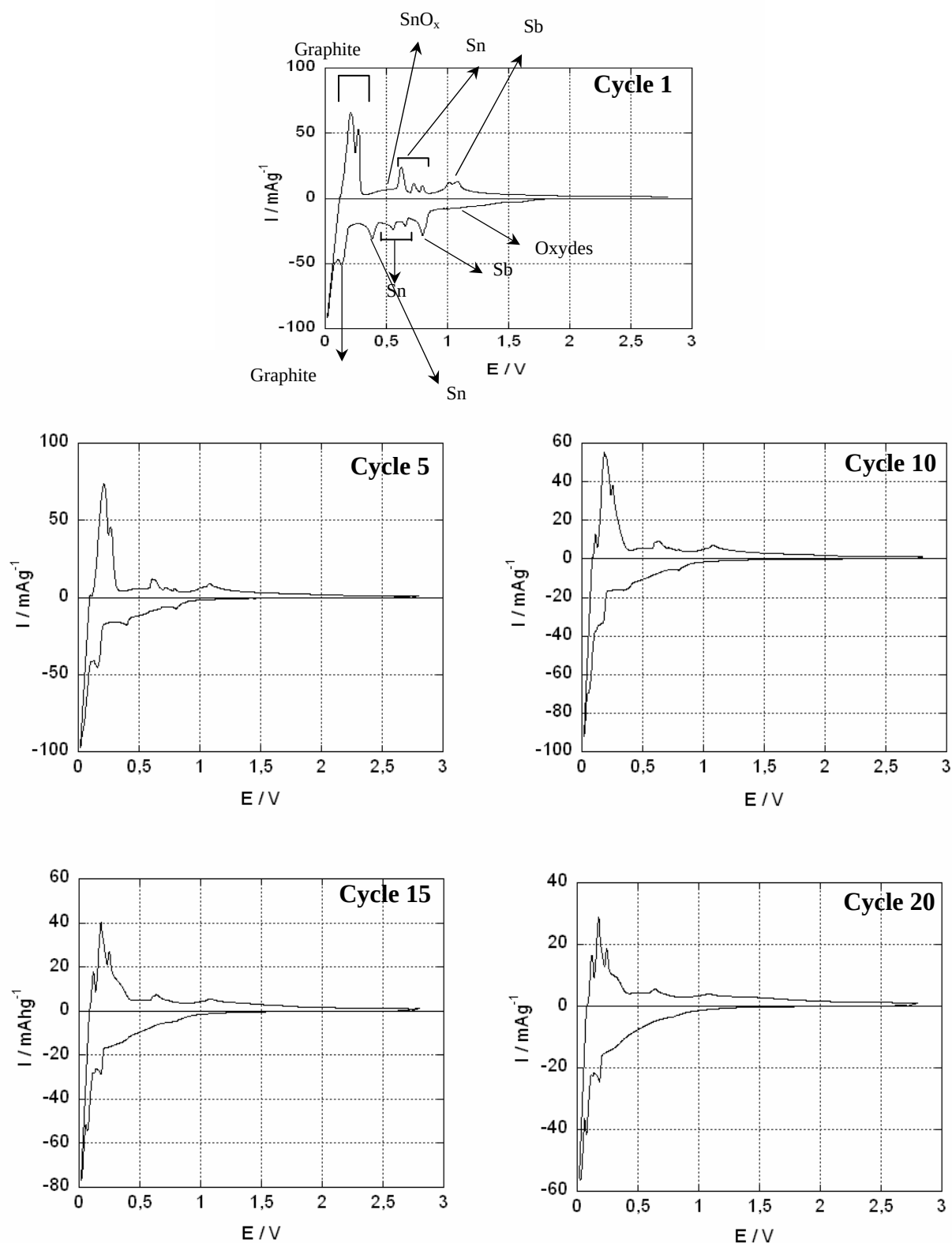


Figure V – 60, Voltampérogrammes du composite 0,8Sn/0,2Sb/12C obtenu par « LiH / *t*-BuOLi » généré *in situ*, lavé à l'éthanol et à l'eau, dans l'électrolyte EC / LiClO₄ 1,5 mol / Kg, en imposant des sauts de potentiel égaux à 2,5 mV pendant 2 min suivis d'une relaxation pendant 2 min.

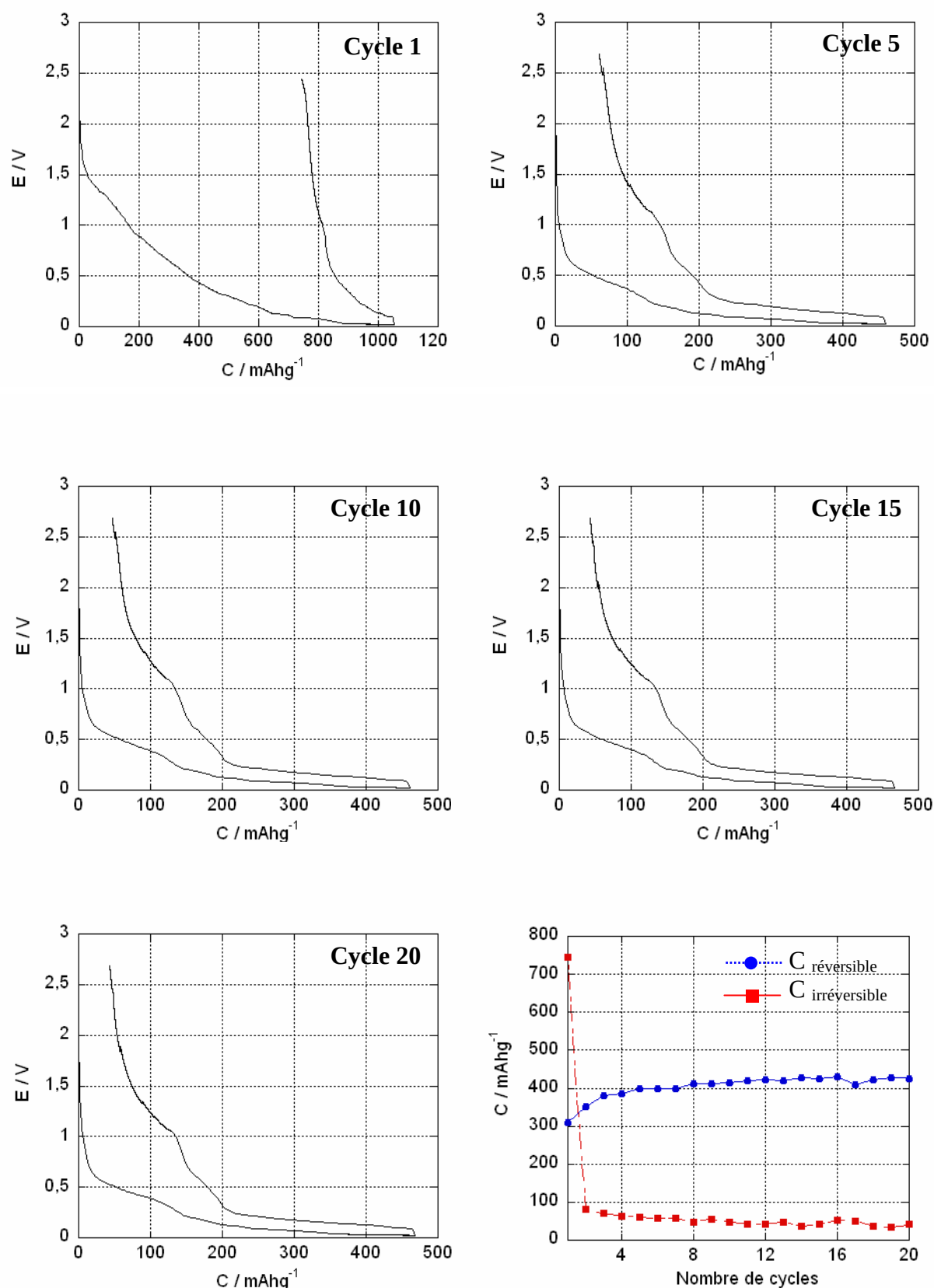


Figure V – 61. Courbes de charge / décharge du composite 0,8Sn/0,2Sb/12C obtenu par « LiH / *t*-BuOLi » généré *in situ*, lavé à l'éthanol et à l'eau, dans l'électrolyte EC / LiClO₄ 1,5 mol / Kg, en imposant un courant égal à 10,0 μ A / mg pendant 0,25 h suivi d'une relaxation pendant 0,1 h. Capacité réversible et irréversible du composite 0,8Sn/0,2Sb/12C.

IV – 2.2.5.5. Composite de composition théorique 0,9Sn/0,1Sb/12C

L'analyse élémentaire du composite lavé de composition 0,89Sn/0,10Sb/39C indique qu'il contient 92 % de matière active. Le lavage entraîne ici encore une partie significative de métal par rapport au carbone.

Les voltampérogrammes de la Figure IV – 62 mettent en évidence, lors du premier cycle, 6 pics de réduction à 1,23 V, 0,80 V, 0,62 V, 0,53 V, 0,35 V et 0,22 V, avant l'insertion du lithium dans le graphite. Le premier pic de réduction peut être attribué à la réduction de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ identifié par diffraction des rayons X (voir diffractogramme de la Figure IV - 39). Le pic apparaissant à 0,80 V peut être dû à la formation des alliages Li-Sb et de la couche de passivation SEI. Ensuite, les 4 processus à 0,62 V, 0,53 V, 0,35 V et 0,22 V peuvent être associés à l'insertion de lithium dans l'étain isolé ou engagé dans l'alliage SnSb ou dans une espèce oxygénée d'étain.

La désinsertion du lithium de l'étain se traduit par des pics voisins de 0,53 V, 0,65 V, 0,75 V et 0,80 V. Le processus d'oxydation à 0,53 V semble associé aux réductions qui ont lieu à 0,35 V et à 0,22 V, tandis que les pics d'oxydation à 0,65 V, 0,75 V et 0,80 V paraissent être en relation avec les pics réduction à 0,62 V, 0,53 V et 0,35 V. La désinsertion du lithium de l'antimoine se produit vers 1V.

Lors du cinquième cycle, nous observons seulement un palier de réduction qui débute vers 0,32 V et la disparition des pics aux potentiels 0,62 V, 0,53 V et 0,35 V qui sont en relation avec l'insertion du lithium dans l'étain métallique. Seuls, le pic de réduction à 0,32 V et les pics d'oxydation à 0,53 V et 0,63 V liés à l'étain se maintiennent après plusieurs cycles, même si leur intensité diminue.

Les courbes galvanostatiques de charge et décharge de la Figure IV – 63 obtenues lors de la première réduction, montrent que le matériau présente une capacité réversible expérimentale proche de 532 mAhg^{-1} , dont environ 220 mAhg^{-1} dus au graphite, 200 mAhg^{-1} sont liés au métal (Sn et Sb) et 90 mAhg^{-1} en relation avec des processus ayant lieu entre 1,1 et 2,4 V. La capacité massique réelle calculée à partir des données d'analyse élémentaire est de 489 mAhg^{-1} pour le composite 0,89Sn/0,10Sb/39C, dont 298 mAhg^{-1} et 191 mAhg^{-1} sont attribués au graphite et au métal, respectivement, comme le montre le Tableau IV – 9. Nous constatons une fois de plus que le graphite cycle moins bien que le métal, avec des efficacités coulombiques de 73 % et de 104 % pour le graphite et pour le métal, respectivement. Si nous prenons en compte que 25 % du carbone contenu dans l'échantillon est lié à la matrice

organique (en admettant qu'elle n'est pas éliminée lors du lavage), nous constatons que, dans le pire des cas, nous avons le composite 0,89Sn/0,10Sb/29C et que la capacité du graphite chute à 278 mAhg⁻¹ et celle du métal augmente jusqu'à 244 mAhg⁻¹, ce qui conduirait à une efficacité coulombique de 79 % dans les meilleurs des cas pour le graphite et de seulement 82 % pour le métal. Ces résultats montrent que la plupart du métal paraît cycliser, mais que le graphite ne cycle pas dans sa totalité.

En ne tenant compte que de la quantité de matière active (92 %), la capacité réversible du premier cycle serait égale à 574 mAhg⁻¹ ce qui est largement au-dessus de la capacité expérimentale observée.

La capacité irréversible est voisine de 643 mAhg⁻¹ au premier cycle, puis au cours du cyclage chute sans toutefois s'annuler. Après le 20^{ème} cycle elle est encore égale à 64 mAhg⁻¹. Si nous prenons en compte les données d'analyse élémentaire (voir Tableau IV - 13) et les résultats de spectroscopie Mössbauer (voir Tableau IV – 11 et IV - 12) nous constatons que le composite 0,89Sn/0,10Sb/39C contient de l'étain réparti pour 74 % de Sn(IV) et 26 % de Sn(II) et de l'antimoine pour 53 % de Sb(V), ceci correspond aux fractions atomiques suivantes : 0,66 Sn(IV), 0,23 Sn(II) et 0,053 Sb(V). Le calcul de la charge dépensée pour réduire ces éléments oxydés à l'état métallique correspond à 120 mAhg⁻¹ pour Sn(IV), 21 mAhg⁻¹ pour Sn(II) et 12 mAhg⁻¹ pour Sb(V), ce qui fait un total de 153 mAhg⁻¹. Par ailleurs, la charge utilisée pour former la couche de passivation SEI à la surface du graphite est estimée à 90 mAhg⁻¹. Ainsi, la capacité irréversible due à la réduction des oxydes métalliques et à la formation de SEI sur le graphite serait de 243 mAhg⁻¹, ce qui correspond à 38 % de la capacité irréversible totale. Le complément de capacité irréversible pourrait être attribué à la formation de SEI sur les métaux sans exclure des réactions secondaires concernant les sous-produits organiques résiduels.

Nous observons que la capacité expérimentale est stable tout au long du cyclage. Au cycle 20, elle est de 534 mAhg⁻¹, dont 250 mAhg⁻¹ sont liés au graphite, 215 mAhg⁻¹ sont en relation avec le métal et 80 mAhg⁻¹ dus à des processus ayant lieu entre 1,1 et 2,4 V. Nous pouvons une fois de plus constater que le graphite cycle moins bien que le métal, qui lui il cycle dans sa totalité.

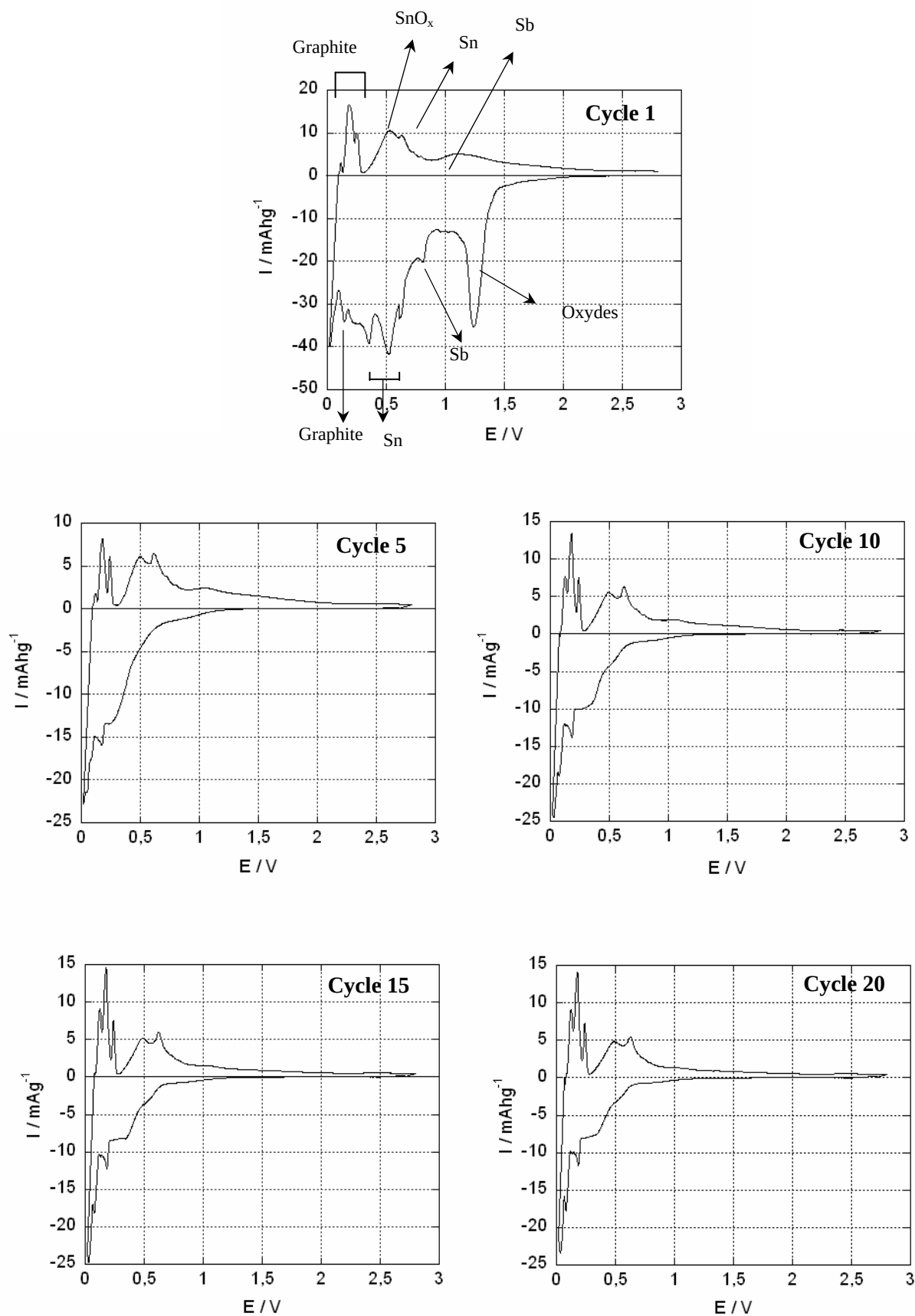


Figure V – 62. Voltampérométries du composite 0,9Sn/0,1Sb/12C obtenu par LiH / *t*-BuOLi généré *in situ*, lavé à l'éthanol et à l'eau, dans l'électrolyte EC / LiClO_4 1,5 mol / Kg, en imposant des sauts de potentiel égaux à 2,5 mV pendant 2 min suivis d'une relaxation pendant 2 min.

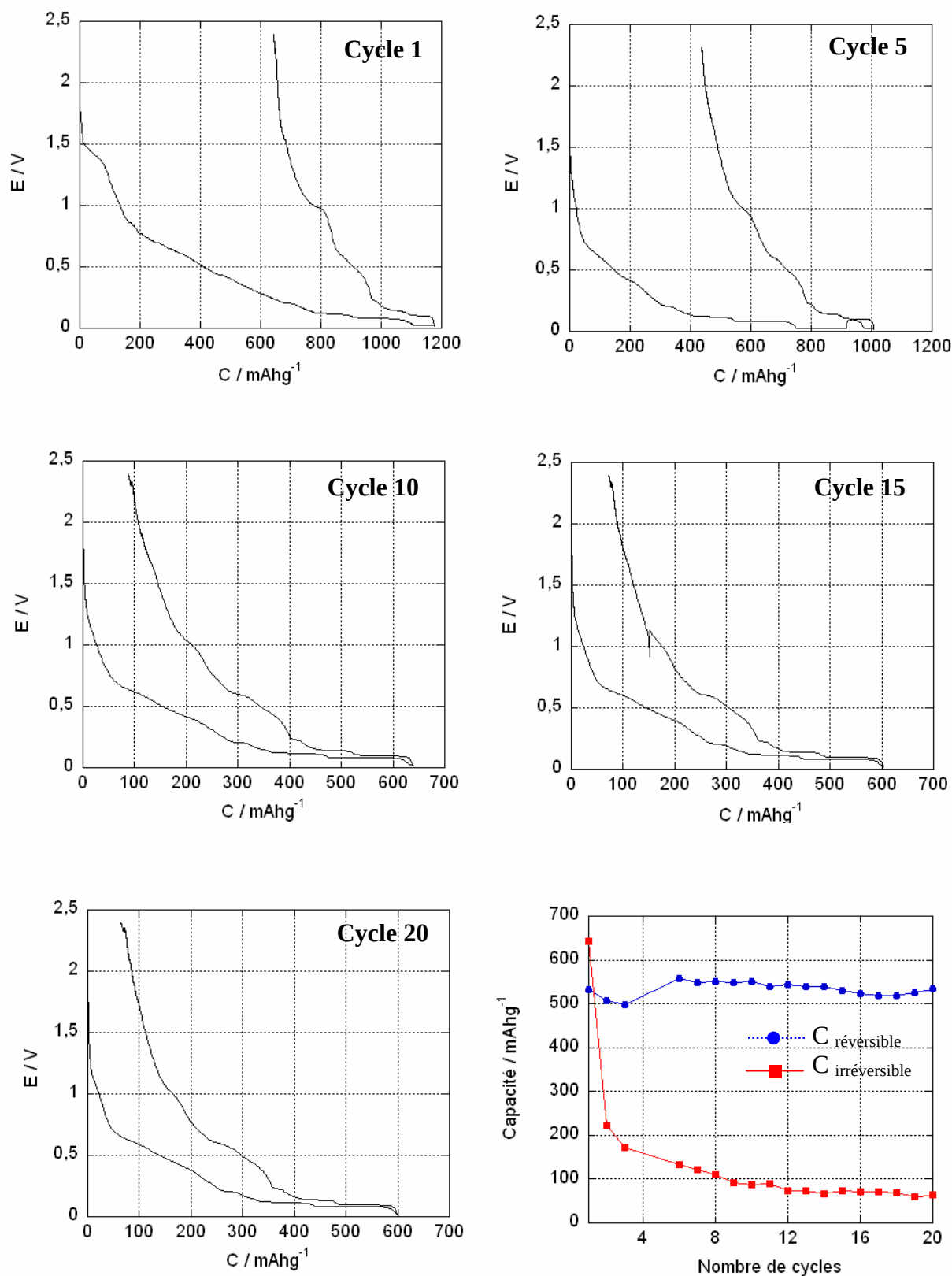


Figure V – 63. Courbes de charge / décharge du composite 0,9Sn/0,1Sb/12C obtenu par « LiH / *t*-BuOLi » généré *in situ*, lavé à l'éthanol et à l'eau, dans l'électrolyte EC / LiClO₄ 1,5 mol / Kg, en imposant un courant égal à 10,0 μ A / mg pendant 0,25 h suivi d'une relaxation pendant 0,1 h. Capacité réversible et irréversible du composite 0,9Sn/0,1Sb/12C.

IV – 2.2.6. Conclusion

Comme pour les composites Sn / Sb / graphite préparés par « NaH / *t*-BuONa » la réduction de SnCl₂ et SbCl₅ en présence de graphite par l'hydruire activé « LiH / *t*-BuOLi », conduit à la formation de l'alliage SnSb. Selon la quantité d'antimoine introduite dans le milieu réducteur, d'autres particules telles que Sb, Sn et Sn₆O₄(OH)₄ sont également présentes (Tableau IV - 9). Le lavage conduit à l'élimination des sous-produits de réaction, tel que LiCl. Contrairement à la méthode décrite dans la section IV - 2.1, l'hydruire activé LiH n'a pas pu être détecté par DRX.

L'observation au microscope électronique en transmission montre, qu'à la différence des composites préparés par l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa », la plupart des feuillets de graphite sont recouverts de nanoparticules uniformément dispersées à leur surface, ce qui rend les échantillons plus homogènes par rapport au cas précédent. L'antimoine paraît jouer un rôle important dans l'ancrage des particules à la surface du graphite comme nous l'avons déjà observé pour les films de SnSb et Sn/Sb riches en antimoine obtenus lors de la préparation des composites Sn / Sb / graphite par « NaH / *t*-BuONa » et dans les composites Sb/12C préparés au laboratoire [8, 9]. Contrairement aux composites à base d'antimoine préparés par la voie « NaH / *t*-BuONa », les nanoparticules Sn/Sb se trouvent bien individualisées et leur taille paraît diminuer avec l'augmentation de la quantité d'étain introduite dans le système. Par ailleurs, nous pouvons constater que les nanoparticules sont bien accrochées à la surface du graphite, ce qui leur permet de mieux résister à l'agrégation et à coalescence des nanoparticules lors d'un lavage poussé à l'éthanol et à l'eau suivi de centrifugation. Toutefois, les analyses élémentaires montrent qu'il y a une perte de métal lors du lavage, comme le montrent les valeurs de capacité réelle du Tableau IV – 13. Maintenant, si nous les comparons avec celles du Tableau IV – 4 (capacités réelles des composites Sn / Sb / graphite obtenus par « NaH / *t*-BuONa »), nous constatons qu'il n'y a pas une grande différence au niveau des compositions. Toutefois, les composites préparés par « LiH / *t*-BuOLi » présentent une meilleur tenue en cyclage et possèdent des valeurs de capacité plus proches des valeurs de capacité réelle. Ce comportement électrochimique paraît être lié à un meilleur accrochage des espèces métalliques à la surface du graphite, ce qui empêche leur agrégation pendant le cyclage et garantit une efficacité coulombique élevée pour le métal. Cependant le recouvrement des feuillets de graphite par des nanoparticules a ses inconvénients : i) le

graphite est moins accessible à l'insertion du lithium, comme le montrent les valeurs de capacité expérimentale du graphite lors du premier cycle (comparer Tableau IV – 13 au Tableau IV – 14) ; et ii) la capacité irréversible est plus élevée, car le rapport surface / volume est plus grand.

En comparaison avec les composites préparés par « NaH / *t*-BuONa », ceux-ci présentent une capacité irréversible au premier cycle plus élevée qui baisse sans toutefois s'annuler, ce qui fait d'eux de mauvais candidats pour l'application comme anodes de batteries Li-ion.

Par ailleurs, les poudres préparées à partir des composites Sn / Sb / graphite par « LiH / *t*-BuOLi » sont plus fines, ce qui facilite l'étalement du mélange composite, PVdF et NMP sur le collecteur de courant cuivré et permet d'obtenir des électrodes plus homogènes.

Tableau IV – 14. Capacité massique expérimentale (déterminée par la méthode galvanostatique) des composites (1-x)Sn / (x)Sb / 12C. * Pour le composite de composition théorique 0,8Sn/0,2Sb/12C nous avons enregistré les valeurs du 5^{ème} cycle.

Composition théorique	Capacité massique expérimentale (mAhg ⁻¹)							
	Total (0,02 V à OCV)		Graphite		Métal			
					Cycle 1		Cycle 20	
	Cycle 1	Cycle 20	Cycle 1	Cycle 20	Sn	Sb	Sn	Sb
0,5Sn/0,5Sb/12C	441	399	183	166	142		125	
0,6Sn/0,4Sb/12C	434	442	213	216	120		104	
0,7Sn/0,3Sb/12C	427	472	220	210	158		165	
0,8Sn/0,2Sb/12C	398*	432	233*	262	70*	37*	58	37
0,9Sn/0,1Sb/12C	532	534	220	250	200		215	

Tableau IV – 15. Capacités massiques théorique, réelle (déterminée par analyse élémentaire), expérimentale (déterminée par méthode galvanostatique) et corrigée par rapport à la masse inactive contenue dans les composites de composition théorique (1-x)Sn/(x)Sb/12C (x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2 et 0,1) obtenus par réduction de SnCl₂ et de SbCl₅ en présence de graphite UF4 par l'hydruire activé « NaH / t-BuONa ». * Pour le composite de composition théorique 0,8Sn/0,2Sb/12C nous avons enregistré la valeur de capacité du 5^{ème} cycle.

Composition Théorique (rapport atomique)	Capacité massique (mAhg ⁻¹)			
	Théorique	Réelle (masse active %)	Expérimentale (cycle 1)	Corrigée par rapport à la masse inactive (%) (cycle 1)
0,5Sn/0,5Sb/12C	578	-	441	-
0,6Sn/0,4Sb/12C	593	390 (81 %)	434	516 (+ 19 %)
0,7Sn/0,3Sb/12C	608	467 (89 %)	427	473 (+ 11 %)
0,8Sn/0,2Sb/12C	623	427 (94 %)	398*	421 (+ 6 %)*
0,9Sn/0,1Sb/12C	638	489 (92 %)	532	574 (+ 8 %)

IV – 3. Etude préliminaire du composite de composition théorique 0,9Sn/0,1Sb/12C obtenu par réduction de SbCl_x et SnCl_2 par LiH / *t*-BuOLi (commercial ou généré *in situ*) et LiH

Les composites (1-x)Sn / (x) Sb / 12C ($x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2$ et $0,1$) préparés par réduction de SnCl_2 et SbCl_5 en présence de graphite par l'hydruire activé « LiH / *t*-BuOLi » généré *in situ* présentent des feuillets de graphite recouverts des nanoparticules métalliques bien dispersées et accrochées à leur surface. Ces composites se sont révélés plus prometteurs que ceux préparés à partir de « NaH / *t*-BuONa », malgré la valeur de capacité irréversible élevée et la perte de métal observée lors du lavage à l'éthanol et à l'eau.

Les résultats obtenus paraissent indiquer qu'il y a plusieurs facteurs qui peuvent être à l'origine de l'interaction forte nanoparticules / feuillet et de la distribution homogène des nanoparticules à la surface du graphite :

- i) la paire l'agent réducteur / matrice organique (« LiH / *t*-BuOLi »). Est-il nécessaire de la générer *in situ* ? Est-ce que les produits de réduction sont différents lorsque nous utilisons une matrice commerciale ?
- ii) l'agent réducteur LiH. Sans matrice organique est-il possible d'obtenir des nanoparticules métalliques tout en permettant un bon accrochage à la surface des feuillets de graphite ?
- iii) la source d'antimoine. Est-ce qu'en partant de sources différentes d'antimoine nous obtenons des nanoparticules de SnSb ?

Afin de répondre à ces questions nous avons synthétisé le composite de composition théorique 0,9Sn/0,1Sb/12C dans des conditions expérimentales différentes. Ici nous présentons des résultats qui peuvent donner des pistes sur le rôle de la source d'antimoine, de l'agent réducteur et de la matrice organique (*in situ* vs. commerciale) dans la préparation de ce type de composites. Les analyses DRX et MET ont permis de caractériser les produits formés et d'apporter une lumière sur ces questions.

IV – 3.1. Synthèse des composites de composition théorique 0,9Sn/0,1Sb/12C

IV – 3.1.1. Source d'antimoine : SbCl₃

La synthèse du composite 0,9Sn/0,1Sb/12C par réduction de SbCl₃ et de SnCl₂ a été réalisée en présence de graphite UF4. Nous avons utilisé d'une part SbCl₃ comme source d'antimoine, car ce réactif ne réagit avec THF à la température ambiante (voir *Annexe I*), et nous avons maintenu SnCl₂, comme source d'étain métallique, car nous avons pu constater, par ailleurs, que SnCl₂ ne réagit pas avec le solvant THF (thèse C. Mercier). Les réactions ont été réalisées en présence de :

- i) l'hydruire activé « LiH / *t*-BuOLi » généré *in situ* ;
- ii) 10 mmol de *t*-BuOLi commercial suivi de l'addition de LiH (formation de l'hydruire activé « LiH / *t*-BuOLi ») ;
- iii) l'agent réducteur LiH.

IV – 3.1.2. Source d'antimoine : SbCl₅

Nous avons réalisé le même type de réactions tout en partant cette fois de SbCl₅, pour cela nous avons utilisé:

- i) l'hydruire activé « LiH / *t*-BuOLi » généré *in situ* (résultats de DRX et de MET dans les sections IV – 2.2.1 et IV – 2.2);
- ii) 10 mmol de *t*-BuOLi commercial suivi de l'adition de LiH.

Nous n'avons pas effectué cette réaction sans matrice organique, car les sels d'antimoine et d'étain doivent être additionnés au THF avant l'addition de l'agent réducteur. Les études exposées dans l'Annexe I montrent que SbCl₅ réagit violemment avec le solvant, ce qui a pesé sur le choix des réactions.

Toutes les réactions se sont déroulées pendant 2 h, sauf celle effectuée en absence de matrice organique qui a duré 4 h.

IV – 3.2. Caractérisation des composites de composition théorique 0,9Sn/0,1Sb/12C

IV – 3.2.1. Caractérisation par DRX

IV – 3.2.1.1. Source d'antimoine : SbCl₃

Les diagrammes de rayons X des composites 0,9Sn/0,1Sb/12C obtenus à partir de l'hydruire activé « LiH / *t*-BuOLi » généré *in situ* présentent plusieurs produits de réduction : SnSb rhomboédrique, Sn(0) tétragonal, graphite et LiCl. Cependant, le lavage à l'éthanol et à l'eau conduit à la formation de l'oxyde hydroxyde d'étain (Sn₆O₄(OH)₄) (Figure IV - 65).

Lorsque la matrice organique générée *in situ* est remplacée par *t*-BuOLi commercial nous n'observons plus d'oxyde hydroxyde d'étain dans les produits lavés. Nous trouvons des pics très intenses attribués à Sn(0) tétragonal, ainsi que des pics moins intenses attribués à la forme rhomboédrique de l'alliage SnSb (Figure IV - 66).

La suppression de la matrice organique conduit majoritairement à la formation de Sn(0) tétragonal. Nous n'avons pas observé de pics attribués à l'alliage SnSb (Figure IV - 67). Ces particules d'alliage sont amorphes ou trop petites pour être détectées par l'analyse DRX.

Lorsque nous préparons par réaction acide / base entre LiH et *t*-BuOLi l'hydruire activé « LiH / *t*-BuOLi », le réacteur est ouvert plusieurs fois (introduction de LiH, ajout de THF, addition d'alcool et rinçage). Ces ouvertures peuvent être à l'origine d'une arrivée d'eau dans le milieu réactionnel (même si la réaction est réalisée sous courant d'azote). Cette eau peut réagir avec LiH pour former de la lithine LiOH. LiOH, plus nucléophile que *t*-BuOLi, peut facilement attaquer SnCl₂, former Sn(OH)₂ qui est à l'origine de l'oxyde hydroxyde d'étain Sn₆O₄(OH)₄.

Ces entrées d'atmosphère sont minimisées avec *t*-BuOLi commercial (addition rapide *t*-BuOLi solide à LiH dans le THF) puis du sel SnCl₂.

Ces détails expérimentaux pourraient permettre d'expliquer la formation de Sn₆O₄(OH)₄ lorsque la réduction est conduite avec la matrice « LiH / *t*-BuOLi » générée *in situ*.

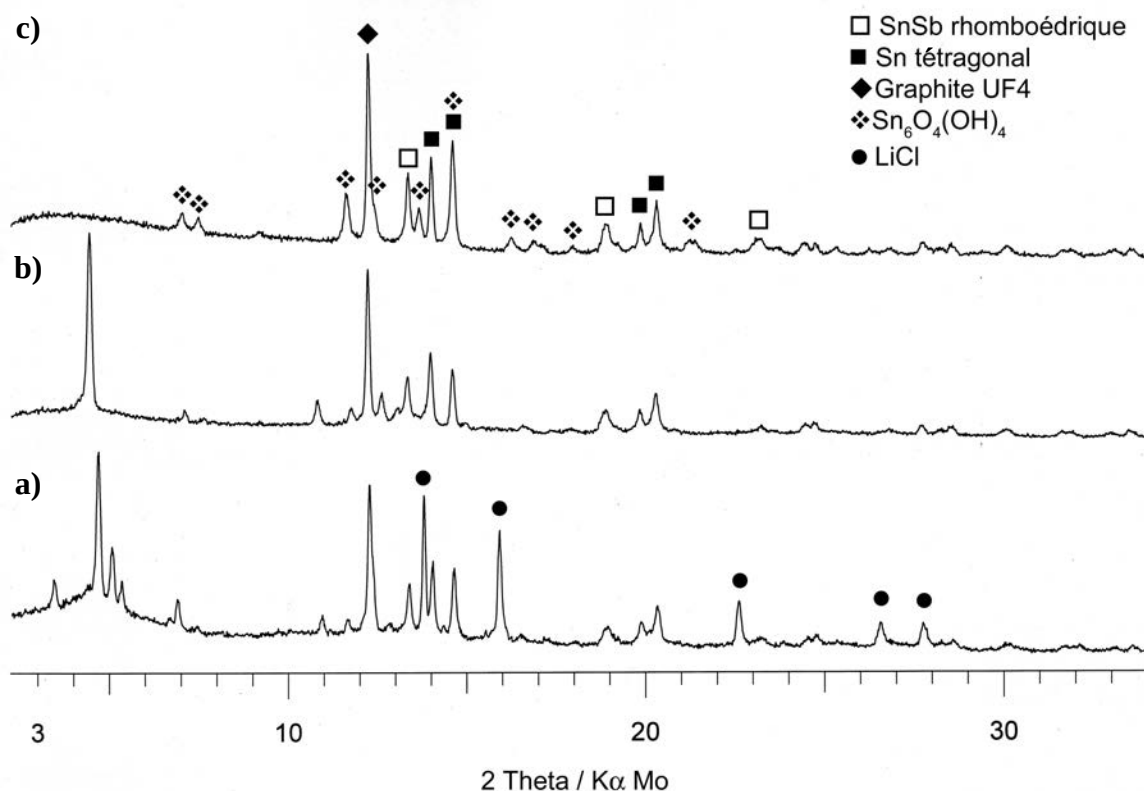


Figure IV - 65. Composite 0,9Sn/0,1Sb/12C synthétisé par co-réduction de SnCl_2 et SbCl_3 en présence de graphite avec LiH / $t\text{-BuOLi}$ généré *in situ*. a) après synthèse; b) lavé à l'éthanol ; c) lavé à l'éthanol et à l'eau.

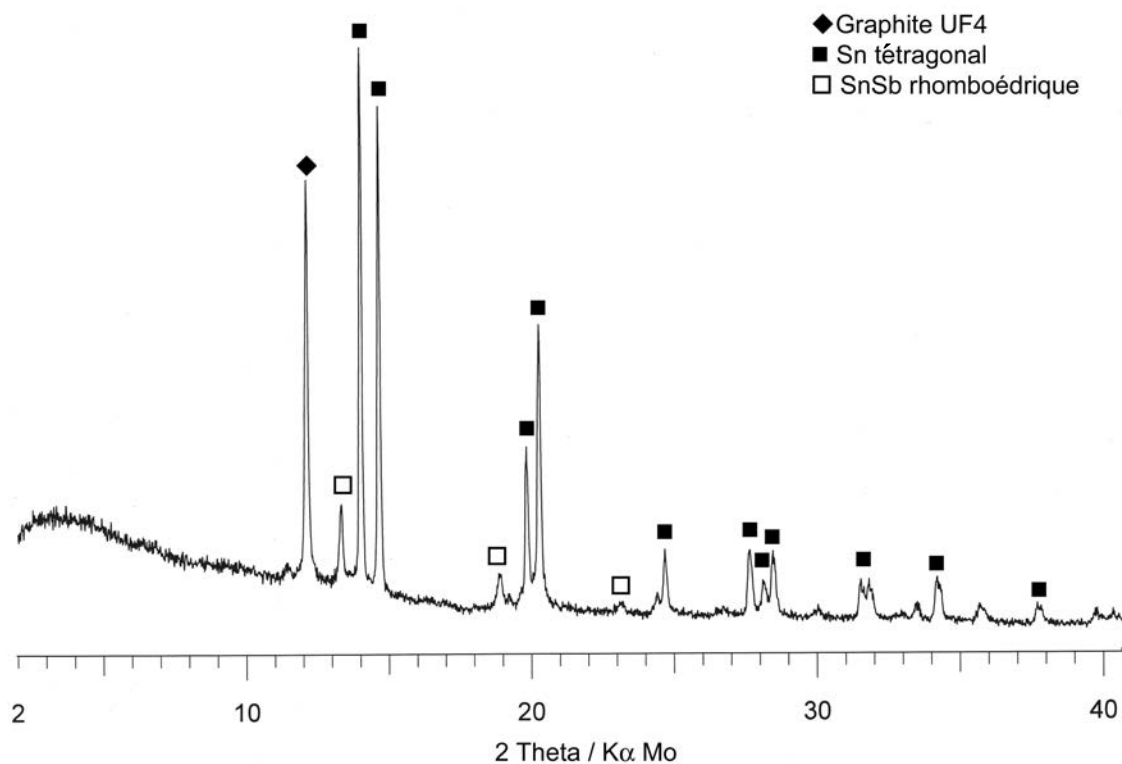


Figure IV - 66. Composite 0,9Sn/0,1Sb/12C synthétisé par co-réduction de SnCl_2 et SbCl_3 en présence de graphite avec LiH / $t\text{-BuOLi}$ commercial après lavage à l'éthanol et à l'eau.

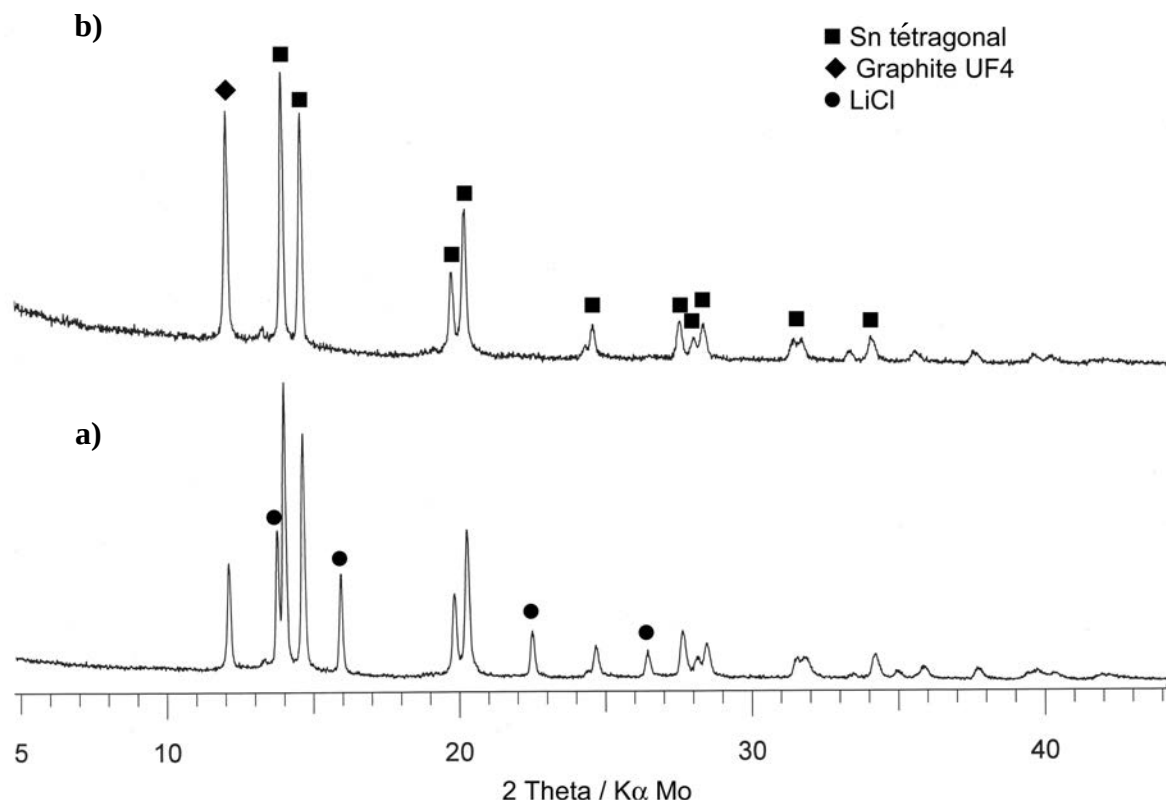


Figure IV - 67. Composite 0,9Sn/0,1Sb/12C synthétisé par co-réduction de SnCl_2 et SbCl_3 en présence de graphite avec LiH : a) après synthèse; b) lavé à l'éthanol et à l'eau.

IV – 3.2.1.2. Source d'antimoine : SbCl_5

La méthode à l'hydruure activé conduit à la formation de plusieurs produits de réduction : SnSb rhomboédrique, Sn(0) tétragonal et LiCl cubique. Le lavage à l'éthanol et à l'eau, entraîne la formation de l'oxyde hydroxyde d'étain ($\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$) (voir Figure IV – 39 de la section IV – 2.2.1).

Le remplacement de la matrice générée *in situ* par *t*-BuOLi commercial conduit à la disparition de l'oxyde hydroxyde d'étain et à l'apparition de pics attribués à Sn(0) tétragonal et à l'alliage SnSb (Figure IV - 68). Ces résultats sont tout à fait comparables à ceux obtenus lors de la réduction de SbCl_3 et SnCl_2 avec ce système réducteur. Les pics de l'alliage SnSb sont toutefois un peu plus intenses que ceux obtenus lors de la réaction faite avec SbCl_3 .

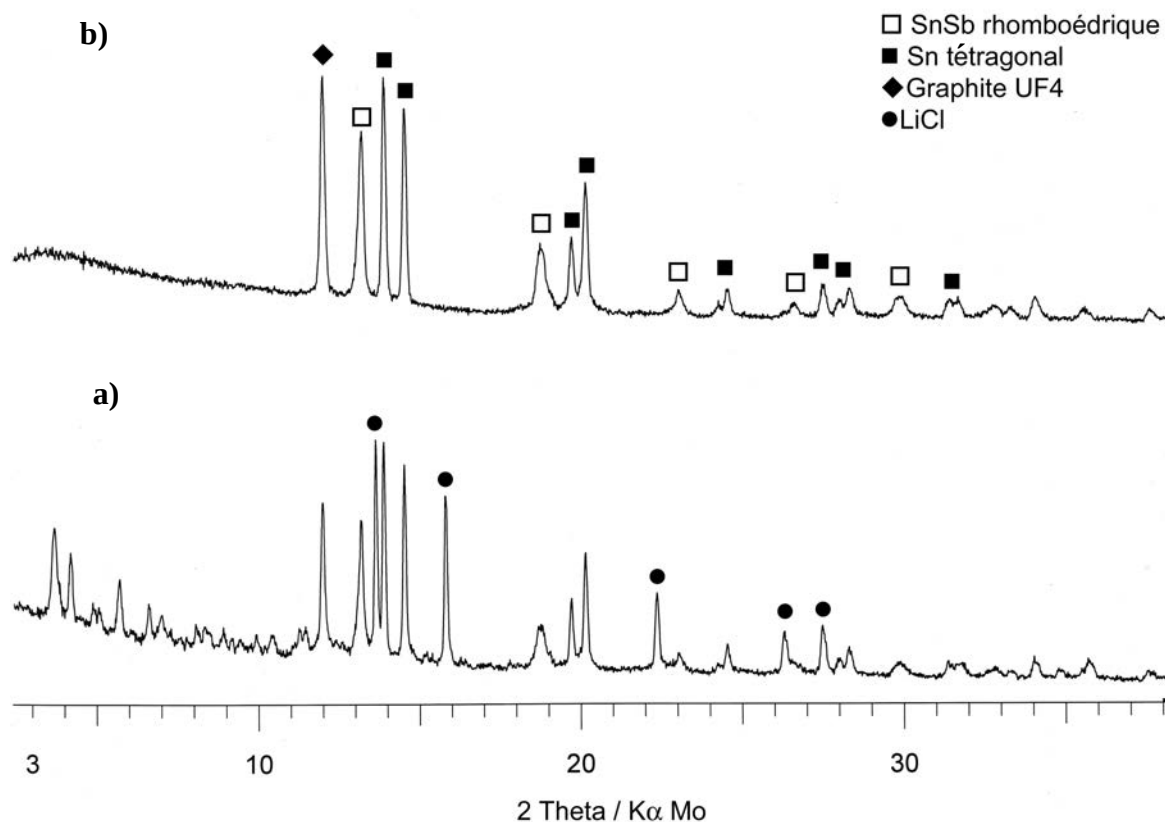


Figure IV - 68. Composite 0,9Sn/0,1Sb/12C synthétisé par co-réduction de SnCl_2 et SbCl_5 en présence de graphite avec LiH / *t*-BuOLi commercial : a) non lavé ; b) lavé à l'éthanol et à l'eau.

IV – 3.2.2. Caractérisation par MET

Lors de l'analyse MET du produit non lavé, nous avons observé la formation de particules de formes et de compositions différentes : particules en forme d'étoile correspondant à l'alliage SnSb (Figure IV - 69a), particules sphériques de Sb/SnSb accrochées aux feuillets de graphite (Figure IV - 69b), et de particules carrées de Sn (Figure IV - 69c). Les particules accrochées au support de graphite sont celles qui présentent une meilleure dispersion, tandis que celles enrobées par la matrice organique souffrent un peu d'agrégation, comme le montrent les Figures IV - 69a et IV - 69c.

Nous avons observé les particules après lavage à l'éthanol et à l'eau (Figure IV - 70). Les particules accrochées au graphite ne sont pas très modifiées par le lavage et nous avons pu détecter globalement le même genre de particules, soit Sn métallique (grandes particules),

SnSb (sur les bords du graphite) et des particules constituées majoritairement de Sb accrochées aux feuillets de graphite.

IV – 3.2.3. Caractérisation par MEB - FEG

Nous avons observé au FEG-MEB les particules du composite 0,9Sn/0,1Sb/12C préparé par co-réduction du SnCl_2 et du SbCl_5 dans le THF par LiH / *t*-BuOLi commercial et après lavage à l'éthanol et à l'eau (Figure IV – 71a et 71b). Nous avons pu constater que les particules sont bien dispersées sur les feuillets de graphite et qu'elles font environ 50 nm en diamètre. Nous n'avons pas pu effectuer une analyse EDS, car il n'y a pas assez de matière dans une particule.

Par ailleurs, nous avons comparé les résultats obtenus au FEG-MEB avec ceux obtenus au MET (Figures IV – 71c et 71d) et nous avons pu constater une bonne correspondance entre ces deux techniques de caractérisation. Le spectre EDX (Figure IV - 71e) suggère que les particules sont essentiellement constituées d'antimoine.

Le composite 0,9Sn/0,1Sb/12C préparé par co-réduction de SnCl_2 et de SbCl_3 avec le réducteur LiH en l'absence de *t*-BuOLi, après lavage à l'éthanol et l'eau, a été caractérisé par MEB-FEG. La Figure IV – 72 montre que les nanoparticules sont bien dispersées à la surface du graphite et qu'elles possèdent un diamètre moyen de 50 nm (certaines particules ont des tailles allant jusqu'à 80 nm). Ces résultats indiquent que les nanoparticules métalliques se déposent à la surface du graphite mais nous ignorons leur composition chimique.

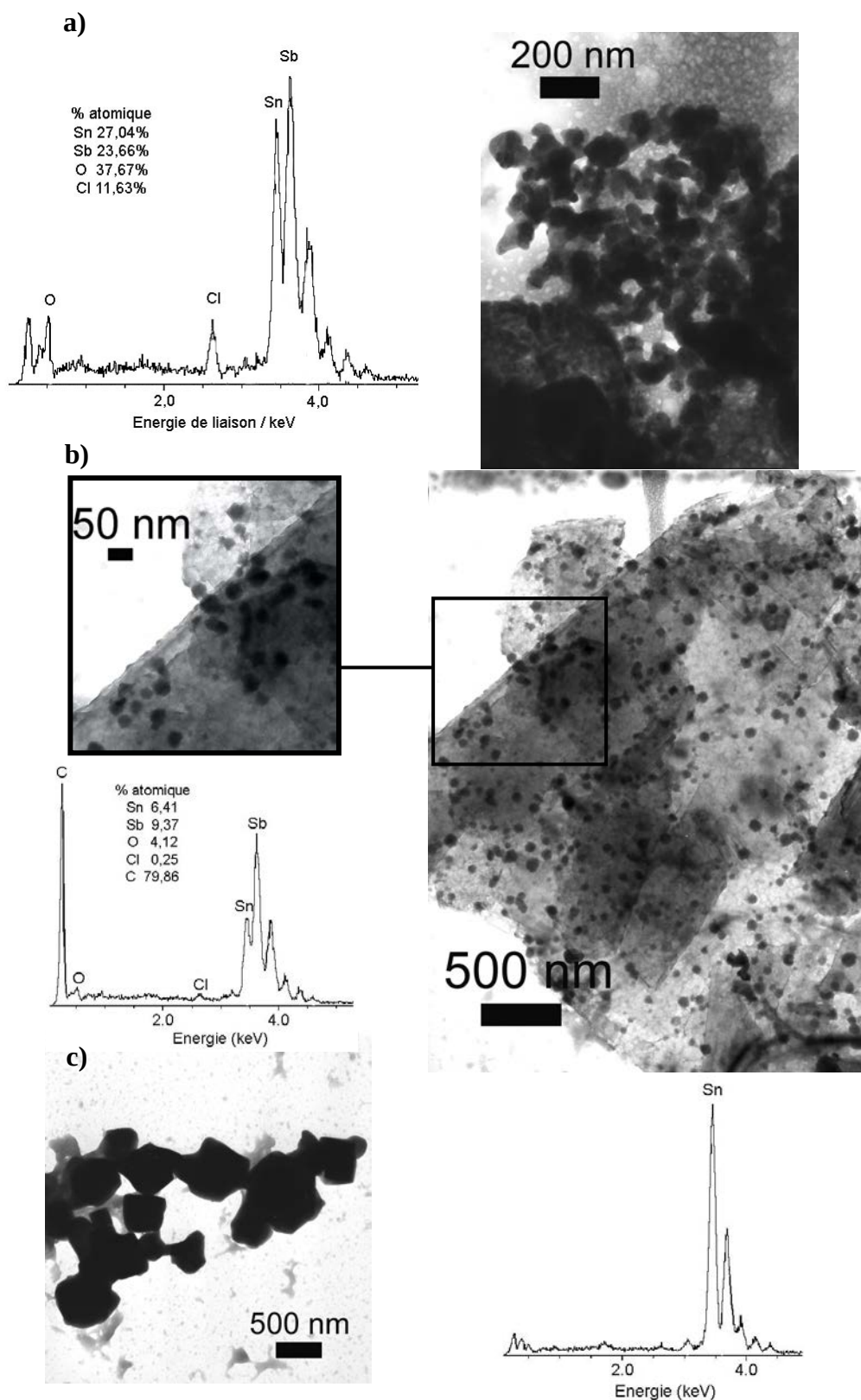


Figure IV – 69. Micrographies en champ clair et spectres EDX du composite 0,9Sn/0,1Sb/12C après synthèse par co-réduction de SnCl_2 et SbCl_5 en présence de graphite avec LiH / *t*-BuOLi commercial : a) particules SnSb ; b) particules majoritairement composées de $\text{SbSn}_{0,68}$ (c'est-à-dire de Sb/SnSb); et c) particules d'étain dans la matrice organique.

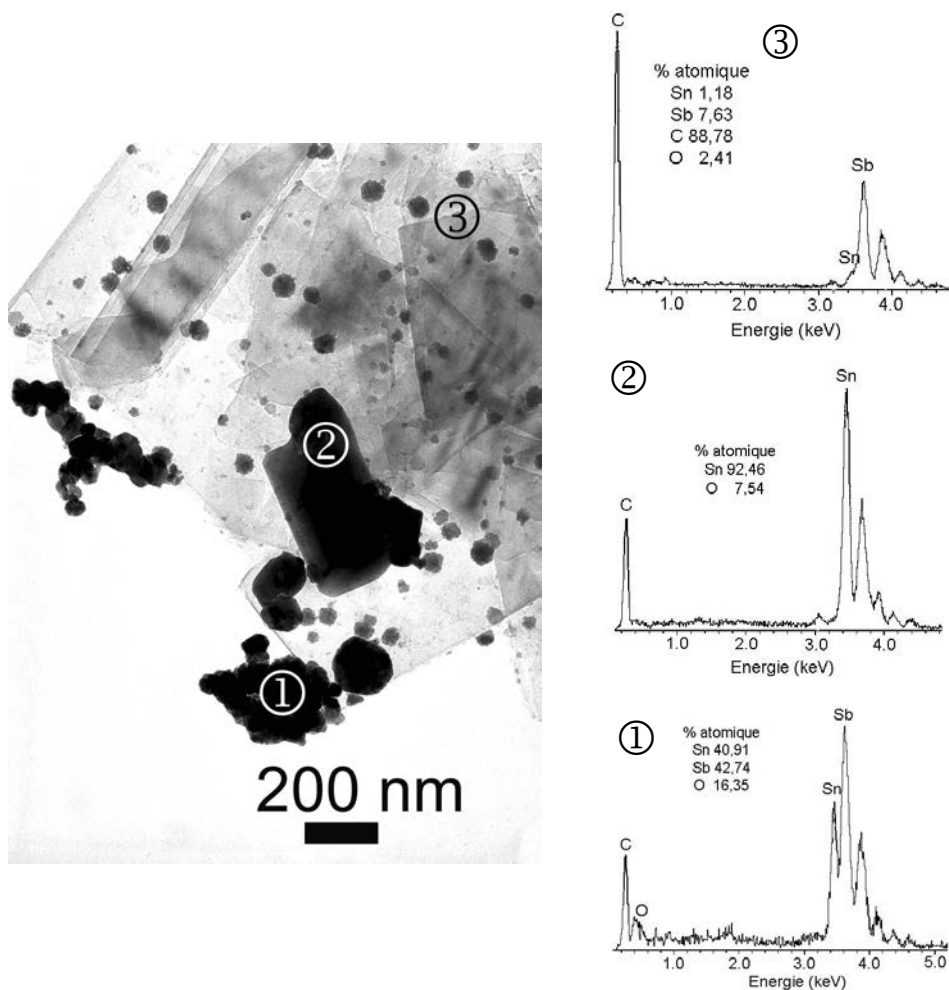


Figure IV – 70. Micrographie de champ clair et spectres EDX du composite 0,9Sn/0,1Sb/12C synthétisé par co-réduction de SnCl_2 et SbCl_5 en présence de graphite avec LiH / *t*-BuOLi commercial, après lavage à l'éthanol et à l'eau.

IV – 3.3. Conclusion

Cette étude préliminaire montre que la nature chimique des nanoparticules dépend de la nature du système réducteur. L'hydruire activé « LiH / *t*-BuOLi » généré *in situ* conduit à la formation de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$, SnSb et Sn. Par contre, l'ajout de *t*-BuOLi commercial à LiH conduit à l'apparition de SnSb et Sn, tandis qu'en l'absence de matrice organique il se forme Sn (et peut être l'alliage SnSb). Les observations MET indiquent que les nanoparticules déposées à la surface du graphite sont du type Sn / Sb riches en antimoine, ce qui paraît une fois de plus confirmer que les particules l'étain combinées à l'antimoine sont plus souvent de la taille nanométrique et favorablement attachées à la surface du graphite.

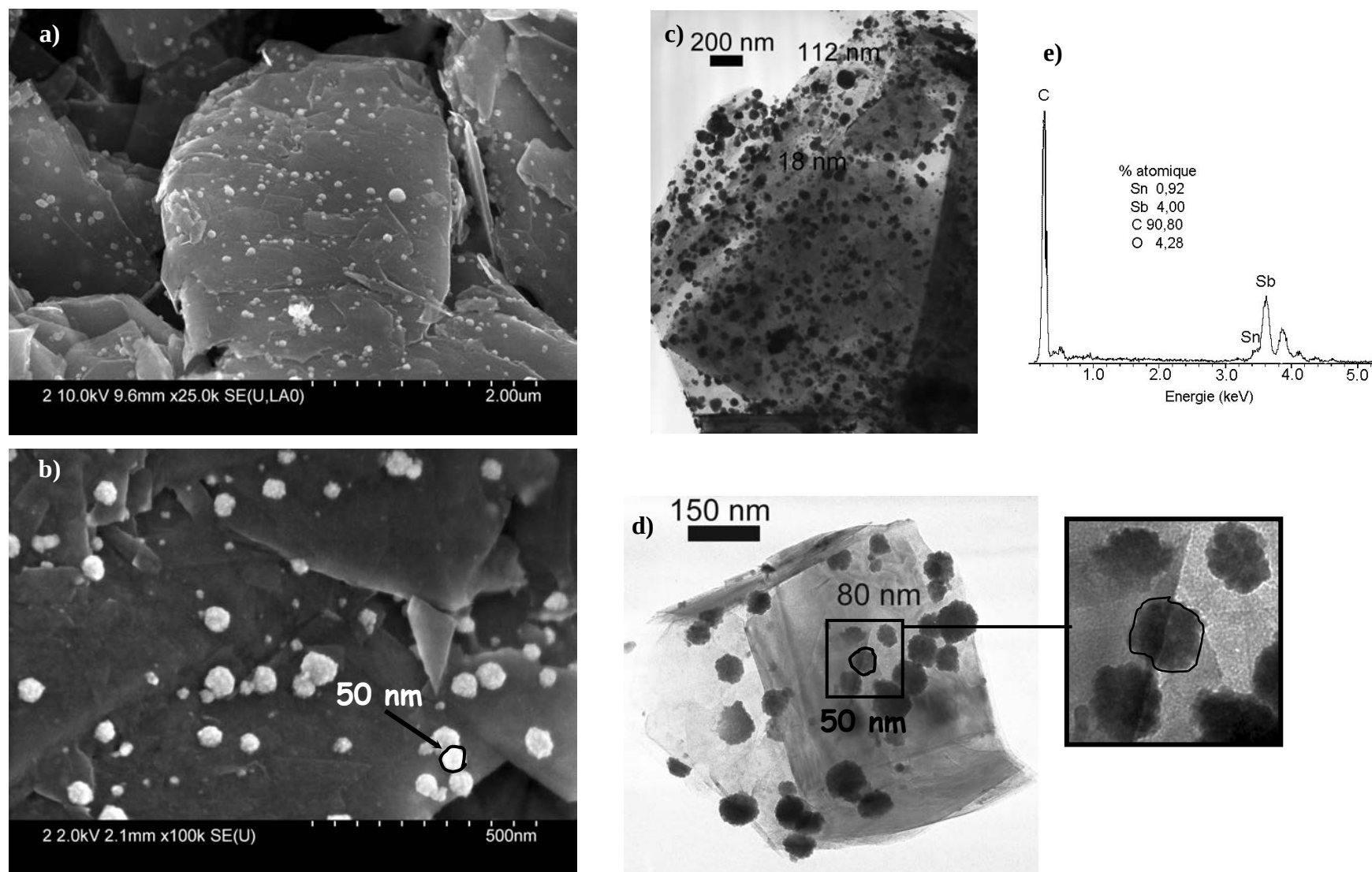


Figure IV - 71. a), b) Images de FEG-SEM; c), d) Micrographies en champ clair ; e) spectre EDX du composite 0,9Sn/0,1Sb/12C préparé par co-réduction de SnCl_2 et SbCl_5 avec LiH / *t*-BuOLi commercial, après lavage à l'éthanol et l'eau.

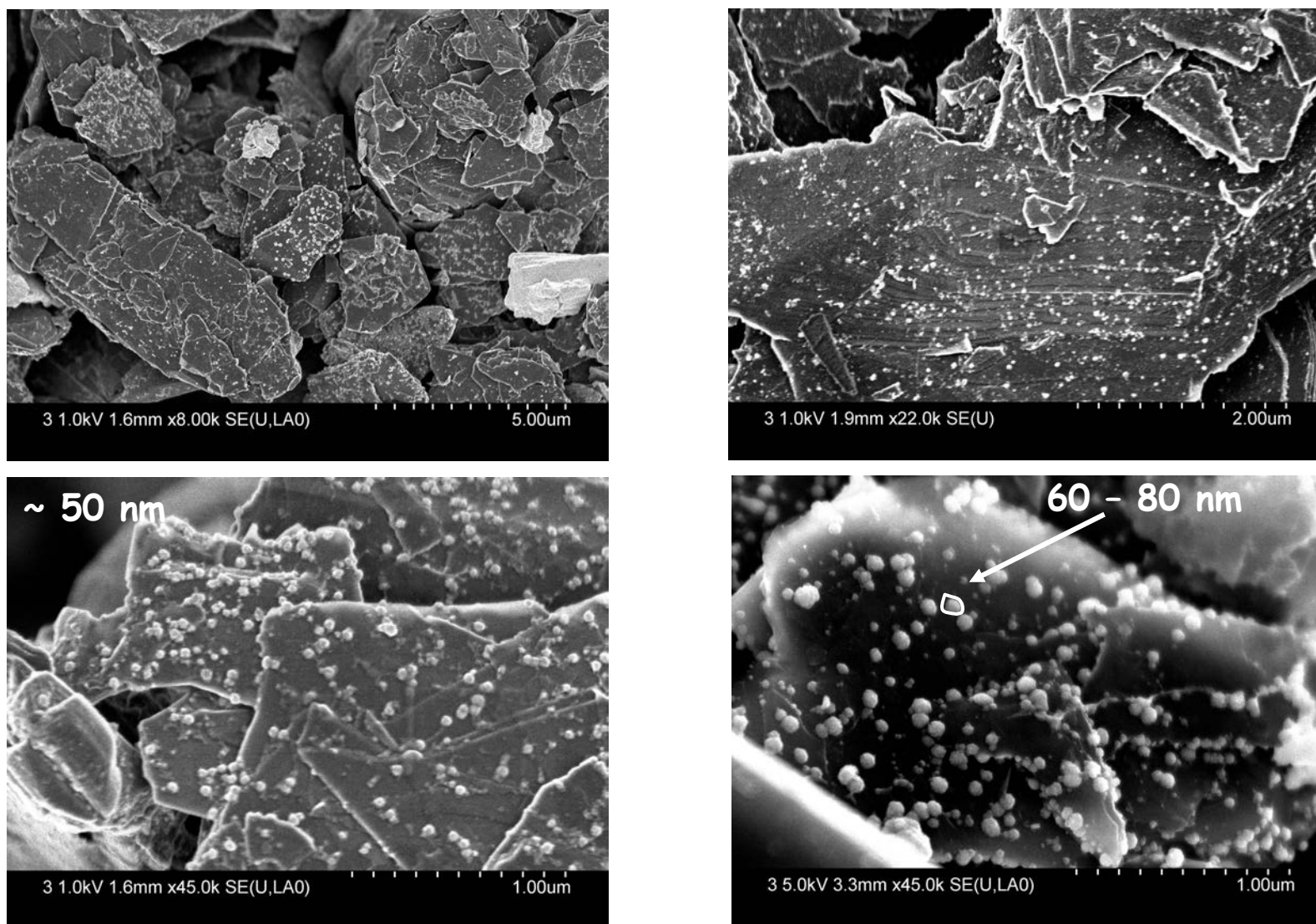


Figure IV - 72. Images de FEG-SEM du composite 0,9Sn/0,1Sb/12C préparé par co-réduction de SnCl_2 et de SbCl_3 avec le réducteur LiH en l'absence de $t\text{-BuOLi}$ et après lavage à l'éthanol et l'eau.

IV – 4. Références bibliographiques

1. A. Dailly, R. Schneider, D. Billaud, Y. Fort, J. Ghanbaja, *Journal of Nanoparticle Research* 5 (2003) 389
2. L. Balan, R. Schneider, D. Billaud, J. Ghanbaja, *Nanotechnology* 16 (2005) 1153
3. A. Dailly, J. Ghanbaja, P. Willmann, D. Billaud, *Journal of Power Sources* 136 (2004) 281
4. L. Balan, R. Schneider, P. Willmann, D. Billaud, *Journal of Power Sources* 51 (2006) 3385
5. L. Balan, R. Schneider, J. Ghanbaja, P. Willmann, D. Billaud, *Journal of Power Sources* 161 (2006) 587
6. L. Balan, J. Ghanbaja, P. Willmann, D. Billaud, *Carbon* 43 (2005) 2311
7. A. Dailly, L. Balan, J. Ghanbaja, P. Willmann, D. Billaud, *Carbon* 43 (2005) 1001
8. L. Balan, J. Ghanbaja, P. Willmann, D. Billaud, *Electrochimica Acta* 48 (2003) 977
9. A. Dailly, J. Ghanbaja, P. Willmann, D. Billaud, *Journal of Power Sources* 125 (2004) 70
10. A. Dailly, P. Willmann, D. Billaud, *Electrochimica Acta* 48 (2002) 271
11. L. Balan, R. Schneider, D. Billaud, J. Lambert, J. Ghanbaja, *Materials Letters* 59 (2005) 2898
12. K. Lin, X. Wang, *Tsinghua Science and Technology*, 10 (5) (2005) 554
13. J. Santos-Peña, T. Brousse, L. Sánchez, J. Morales, D. M. Schleich, , *Journal of Power Sources*, 97-98 (2001) 232
14. D. Billaud, J.-C. Jumas, P. Willmann, L. Balan, A. Dailly, J. Olivier-Fourcade, C. Nabais, *Proceedings of the International Meeting on Lithium Batteries 2006*, Biarritz, France, 18-23 Juin 2006, Abstract No. 273.
15. L. Balan, A. Dailly, R. Schneider, D. Billaud, P. Willmann, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, *Hyperfine Interactions* 165 (2005) 101

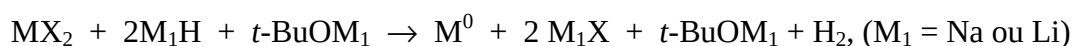
CONCLUSION

CONCLUSION

Dans ce travail, nous avons réalisé la synthèse de nanoparticules d'éléments capables de s'allier au lithium en vue de leur utilisation comme électrodes négatives de batteries Li-ion. La méthode utilisée a consisté à réduire des halogénures par hydrures alcalins activés en milieu alcoolique. Cette réduction, effectuée en présence de graphite a conduit à des composites graphite / métal dont les caractéristiques structurales et morphologiques ont été évaluées en fonction de différents paramètres expérimentaux : nature de l'hydruire réducteur, température, temps de réaction et nature de l'halogénure. Les travaux antérieurs réalisés au laboratoire sur les systèmes graphite – antimoine et graphite – étain avaient montré qu'il était possible d'obtenir dans les deux cas des capacités réversibles stabilisées en cyclage.

Des différences étaient cependant apparues entre ces deux systèmes : les nanoparticules d'antimoine, de taille sub-nanométrique apparaissaient comme dispersées à la surface du graphite et semblaient résister à la coalescence et à l'agrégation. Au contraire, les particules d'étain apparaissaient soit sous forme des nanoparticules mais surtout comme des agrégats de tailles variables, semblant indiquer une interaction avec le graphite plus faible que dans le cas des particules d'antimoine. Ces différences de comportement avaient été liées, en première hypothèse, au caractère plus métallique de l'étain, rendant plus difficile une interaction de nature partiellement covalente entre les particules et le graphite. Les températures de fusion très différents de Sb (630 °C) et Sn (231 °C) tendent naturellement aussi à favoriser une coalescence et agrégation des particules d'étain. Notre travail s'inscrit donc dans la continuité des études précédentes et concerne l'étude des composites graphite – plomb et graphite – Sn / Sb. Dans le premier cas, le caractère métallique du plomb devrait conférer au composite des propriétés électrochimiques médiocres, renforcées par une température de fusion faible. Dans le deuxième cas, il s'agissait de vérifier, à partir des composites Sn / Sb différentes, si l'effet d'ancrage bénéfique de Sb au graphite pouvait être conservé dans le cas des systèmes Sn / Sb.

Dans un premier temps nous avons montré qu'il est possible d'obtenir des nanoparticules de plomb de par réduction directe d'halogénures de plomb (PbX_2 , X = I, Br et Cl) à l'aide de l'hydruire activé « $\text{M}_1\text{H} / t\text{-BuOM}_1$ » dans le THF à reflux selon la réaction :



Les études effectuées sur d'autres précurseurs de plomb (acetates et sulfates de plomb) ont montré que le choix du précurseur métallique est crucial pour la réussite de la réaction, car la formation d'alcoolates métalliques paraît, dans certains cas, être favorisée au détriment de la réduction par l'hydrure activé « NaH / *t*-BuONa ».

Une étude de l'influence du temps de chauffage et du lavage sur la taille des nanoparticules de Pb obtenues par réduction de PbBr₂ a montré que le temps de chauffage ne modifie presque pas la taille des nanoparticules formées. Toutefois, le lavage dont l'objectif est d'abord l'élimination des sous-produits de réaction tels que M₁X conduit aussi à la modification et à l'élimination de la matrice organique *t*-BuOM₁. Ceci entraîne l'agrégation des nanoparticules accrochées à cette matrice organique, comme l'ont montré les études effectuées par microscopie électronique. Cet effet est moins prononcé lorsque les nanoparticules de plomb ne sont pas lavées à l'eau, empêchant une détérioration accentuée de la matrice organique et une forte agrégation des nanoparticules, comme lorsque nous avons utilisé l'acétonitrile dans le cas de PbBr₂ ou l'éthanol dans le de PbI₂.

Des composites graphite / plomb ont pu également être élaborés par cette méthode de réduction, tout en introduisant du graphite lors de la réduction des sels métalliques dans le milieu organique. Les composites obtenus ont été lavés puis des études électrochimiques ont été effectués. Le composite Pb / 19C obtenu à partir de PbI₂ possède, lors du premier cycle, une capacité proche de la valeur théorique estimée par analyse élémentaire ; toutefois le faible ancrage des particules métalliques à la surface du graphite conduit à une dégradation de la tenue en cyclage. À noter que le composite Pb/22C obtenu par réduction de PbBr₂ souffre d'une très mauvaise performance dès le premier cycle, ce qui paraît être lié aux effets néfastes du lavage qui entraîne une très forte agrégation et extraction des nanoparticules. Une interaction entre le plomb et la surface des feuillets de graphite paraît être à l'origine de cette faible performance électrochimique. Par ailleurs, les nanoparticules de plomb ont tendance à s'oxyder ce qui fait apparaître sur les voltampérogrammes des ondes attribuées à la réduction des oxydes de plomb. L'insertion et la désinsertion du lithium du plomb fait apparaître deux pics et un épaulement caractéristiques de la formation des alliages Li-Pb entre 0,6 et 0,35 V vs. Li⁺/Li.

Les nanoparticules de plomb obtenues par réduction de PbCl₂ à l'aide de l'hydrure active « LiH / *t*-BuLi » sont anisotropes et apparaissent sous forme de ceintures lors du lavage. Ces structures apparaissent également lorsque le matériau carboné est introduit dans le milieu réducteur, conduisant à leur déposition à la surface des feuillets de graphite sous la forme de ceintures moins longues. Ceci paraît être en relation avec une limitation de la

croissance et / ou une fragilité accrue des ceintures provoquée par le support carboné. Ce composite présente une capacité massique très faible lors du premier cycle, par rapport à la capacité massique calculée à partir des données d'analyse élémentaire. La faible liaison carbone-métal paraît une fois de plus être à l'origine de ces performances électrochimiques médiocres.

Dans un deuxième temps nous avons réduit des sels d'antimoine (SbCl_5) et d'étain (SnCl_2) dans le milieu réducteur « MH / *t*-BuOM » afin d'obtenir l'alliage SnSb. Nous avons également étudié l'effet du temps de chauffage et l'inversion de l'ordre d'addition des précurseurs métalliques sur la taille et structure des nanoparticules. Nous avons constaté qu'en utilisant l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa », l'augmentation de la durée de chauffage ou de l'ordre d'addition des sels métalliques ne change pas la taille des nanoparticules. Par contre, le lavage conduit à la ségrégation des phases Sn et Sb à partir de l'alliage SnSb pour les particules obtenues au bout de 24 h de chauffage. Dans le cas de l'hydruire activé « LiH / *t*-BuOLi » l'alliage SnSb et l'antimoine métallique se forme après synthèse et le lavage conduit seulement à l'élimination de LiCl.

En vue à la préparation de matériaux d'électrode contenant de l'alliage SnSb, nous avons synthétisé plusieurs composites $(1-x)\text{Sn} / (x)\text{Sb} / 12\text{C}$ en faisant varier le paramètre x entre 0,5 et 0,1, de façon à obtenir un durcissement de l'étain par l'antimoine, tout en profitant des bas potentiels d'insertion du lithium dans l'étain.

Les composites $(1-x)\text{Sn} / (x)\text{Sb} / 12\text{C}$ obtenus par réduction de SbCl_5 et SnCl_2 par l'hydruire activé « NaH / *t*-BuONa » en présence de graphite ont été lavés puis caractérisés par DRX, MET et électrochimie.

Le suivi de la réaction par DRX montre que les échantillons contiennent l'alliage SnSb, à l'exception de $0,9\text{Sn}/0,1\text{Sb}/12\text{C}$. Par contre, le lavage fait apparaître des pics attribués à $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$ pour les composites plus riches en étain, tels que $0,7\text{Sn}/0,3\text{Sb}/12\text{C}$, $0,8\text{Sn}/0,2\text{Sb}/12\text{C}$ et $0,9\text{Sn}/0,1\text{Sb}/12\text{C}$.

Les études de microscopie électronique ont montré que les composites $(1-x)\text{Sn} / (x)\text{Sb} / 12\text{C}$ lavés possèdent des feuillets de graphite presque dépourvus de nanoparticules, celles-ci se présentant soit sous la forme d'alliage SnSb soit de particules Sn/Sb plus ou moins riches en antimoine. Par ailleurs, l'étain combiné à l'antimoine a tendance à former des films à la surface du graphite, sans toutefois permettre le recouvrement de la totalité du graphite. Ces observations montrent que le lavage à l'éthanol et à l'eau conduit à l'agrégation des nanoparticules en raison d'un faible accrochage des nanoparticules au support carboné d'autant plus favorisé par élimination de la matrice organique. L'analyse élémentaire de nos

échantillons vient corroborer ces observations, car le lavage entraîne une partie du métal faisant augmenter la part de carbone.

La caractérisation des composites $(1-x)\text{Sn} / (x)\text{Sb} / 12\text{C}$ par électrochimie montre qu'il n'y pas des processus d'électrode correspondant à l'insertion du lithium dans l'alliage SnSb, mais qu'au contraire l'insertion du lithium se fait dans un premier temps dans l'antimoine (0,8 – 0,7 V) puis dans l'étain (0,60 – 0,35 V). Le processus irréversible vers 1,3 V paraît être associé à la réduction de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$.

Les capacités massiques expérimentales des composites $(1-x)\text{Sn} / (x)\text{Sb} / 12\text{C}$ se situent en-dessous des valeurs de capacités estimées à partir des données d'analyse élémentaire, ce qui paraît être en relation avec la formation d'agrégats de particules métalliques qui ont tendance à coalescer lors du cyclage. D'ailleurs, la tenue en cyclage est relativement faible, voire très médiocre dans le cas des composites 0,8Sn/0,2Sb/12C et 0,9Sn/0,1Sb/12C. L'hétérogénéité chimique des échantillons alliée à un faible ancrage des particules aux feuillets de graphite paraît être à l'origine de leur faible performance électrochimique.

Les composites $(1-x)\text{Sn} / (x)\text{Sb} / 12\text{C}$ préparés à l'aide de l'hydruire activé « LiH / *t*-BuOLi » présentent quelques différences par rapport à ceux préparés par la voie « NaH / *t*-BuONa ». D'une part, nous constatons qu'ils sont plus homogènes du point de vue morphologique et que les nanoparticules sont bien dispersées et accrochées à la surface des feuillets de graphite. D'autre part, ils possèdent un comportement électrochimique plus performant qui se traduit par une meilleure tenue en cyclage et une valeur de capacité massique expérimentale plus proche de la valeur de capacité massique estimée à partir des données d'analyse élémentaire. Vraisemblablement, le comportement électrochimique et la morphologie des échantillons sont étroitement liés. Ainsi, nous estimons qu'un meilleur accrochage des espèces métalliques aux feuillets de graphite, empêche leur agrégation lors du cyclage et permet une efficacité coulombique élevée pour le métal. Cependant, le recouvrement des feuillets de graphite par un dépôt filmogène de nanoparticules présente deux inconvénients majeurs : i) le graphite est moins accessible au lithium ; et ii) la capacité irréversible est plus élevée en vertu du plus grand rapport surface / volume. En effet, les composites préparés par la voie « LiH / *t*-BuOLi » présentent des capacités irréversibles plus élevées au premier cycle. Celles-ci diminuent en outre avec le cyclage sans toutefois s'annuler.

Notre travail a ainsi montré que deux facteurs contribuent à l'amélioration des propriétés électrochimiques des éléments métalliques s'alliant au lithium :

- i) le premier concerne l'influence de la taille des particules : les particules d'échelle nanométrique paraissent favoriser une meilleure tenue en cyclage ;
- ii) le deuxième facteur est lié aux interactions métal – graphite. L'alliage SnSb ou les particules Sn / Sb (plus ou moins riches en antimoine) ont tendance à s'accrocher à la surface des feuillets de graphite, sous forme soit de films soit de nanoparticules. Ces interactions paraissent s'opposer aux effets de variations volumiques accompagnant l'insertion du lithium et favoriser une bonne tenue en cyclage.

Dans la dernière partie nous présentons des études préliminaires de ToF-SIMS effectués sur composite de composition théorique 0,7Sn/0,3Sb/12C, dans une tentative de mieux cerner le rôle de la méthode de réduction sur les interactions graphite – métal et sur la taille des particules. Par ailleurs, nous avons introduit des modifications de synthèse de la voie « LiH / t-BuOLi », concernant le composite 0.9Sn/0.1Sb/12C, pour essayer de comprendre le rôle de l'antimoine (SbCl_5 vs. SbCl_3), de la matrice organique (commerciale vs. *in situ*) et de l'agent réducteur (LiH seul) sur les interactions graphite – métal.

Ces études par ToF-SIMS semblent indiquer que la matrice organique t-BuOLi possède une structure chimique plus complexe que celle de t-BuONa. Ceci peut être lié à la condensation des alcoolates alcalins observée pour t-BuOLi ; d'autre part, les nanoparticules métalliques du composite 0,7Sn/0,3Sb/12C, préparé par la voie LiH, paraissent être en interaction avec la matrice organique t-BuOLi et / ou le graphite, comme le montrent les fragments organométalliques du type CH_xM ($\text{M} = \text{Sn}$ ou Sb) des spectres d'ions positifs des produits lavés. Ces observations paraissent indiquer que l'accrochage des espèces à la surface du graphite est favorisé pour les composites préparés en présence de la matrice t-BuOLi.

Les premières études par DRX sur le composite 0,9Sn/0,1Sb/12C montrent que la nature chimique des particules change avec la nature de la matrice organique. Ainsi, la matrice générée *in situ* conduit à la formation de $\text{Sn}_6\text{O}_4(\text{OH})_4$, SnSb et Sn, alors que la matrice commerciale conduit à l'apparition de SnSb et Sn ; par ailleurs, en l'absence de matrice organique, il se forme essentiellement Sn. Les observations MET paraissent indiquer que les nanoparticules déposées à la surface du graphite sont du type Sn / Sb riches en antimoine, ce qui semble une fois de plus confirmer que les particules l'étain combinées à l'antimoine sont plus souvent plus proches de la taille nanométrique et favorablement attachées à la surface du graphite.

Des études par spectroscopie de Mössbauer sont actuellement en cours pour mieux comprendre la nature des interactions graphite – métal et métal – matrice organique et le rôle de la nature de la matrice organique dans l'accrochage des particules aux feuillets de graphite.

Pour améliorer les capacités massiques des composites graphite / métal, il paraît essentiel d'exploiter d'autres voies de synthèse permettant d'augmenter le nombre de nanoparticules ancrées au graphite, car celles-ci résistent mieux au lavage souffrant moins d'aggrégation et étant moins entraînées par lavage. Les études préliminaires sur le mécanisme de réduction des précurseurs métalliques paraissent également indiquer que les chlorures d'antimoine réagissent facilement avec les alcoolates alcalins pour donner lieu à des complexes métalliques, comme le montre la formation des chlorures alcalins détectés par DRX. Le fait que les réactions de complexation et de réduction des chlorures d'antimoine conduisent au même sous-produit de réaction MCl ($M = Na$ ou Li) ne permettent pas de déterminer avec certitude le terminaison de la réaction de réduction. Afin d'éliminer cette ambiguïté, il faudrait choisir un agent stabilisant conduisant à un sous produit de complexation différent de celui formé au cours de la réduction, tout en favorisant une bonne dispersion et l'ancrage des nanoparticules à la surface du graphite.

ANNEXE I

ANNEXE I

ETUDE DU MECANISME DE REDUCTION CHIMIQUE

Hydrure activé par un alcoolate généré in situ

Les composites $(1-x)\text{Sn} / (x)\text{Sb} / 12\text{C}$ ($x = 0,5 ; 0,4 ; 0,3 ; 0,2$ et $0,1$) ont été obtenus par réduction de SnCl_2 et SbCl_5 par l'hydrure activé « MH / $t\text{-BuOM}$ » ($M = \text{Na} ; \text{Li}$) 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 (voir Chapitre II – Partie Expérimentale). Le lavage final des particules à l'éthanol et à l'eau transforme et élimine la matrice organique ($t\text{-BuOM}$) ce qui conduit 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 (voir Chapitres III et IV, analyse élémentaire). Afin de trouver l'origine de cette perte de métal dans le composite, nous avons étudié la réactivité des différentes sources d'antimoine (SbCl_3 et SbCl_5) avec les autres composants du milieu réactionnel à savoir :

- 1) THF ;
- 2) THF / $t\text{-BuOM}$ ($M = \text{Na} ; \text{Li}$) commercial ;
- 3) THF / $t\text{-BuONa}$ généré *in situ*.

La réactivité des précurseurs d'étain avec le solvant et l'agent dispersant (commercial et généré *in situ*) a été étudiée dans le cadre de la thèse de doctorat de C. Mercier.

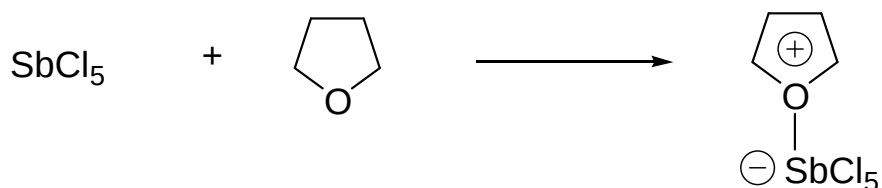
1. Réactivité des halogénures d'antimoine avec le milieu réactionnel

Au cours de cette thèse, nous avons utilisé SbCl_5 comme source d'ions antimoine pour la synthèse des composites $\text{Sn}_{1-x}\text{Sb}_x$ / graphite. Toutefois, nous avons décidé d'inclure SbCl_3 dans cette étude afin de déterminer de manière plus générale l'interaction des halogénures d'antimoine commerciaux avec les constituants du milieu réactionnel. Les produits de réaction ont été caractérisés par diffraction de rayons X et spectroscopie Mössbauer.

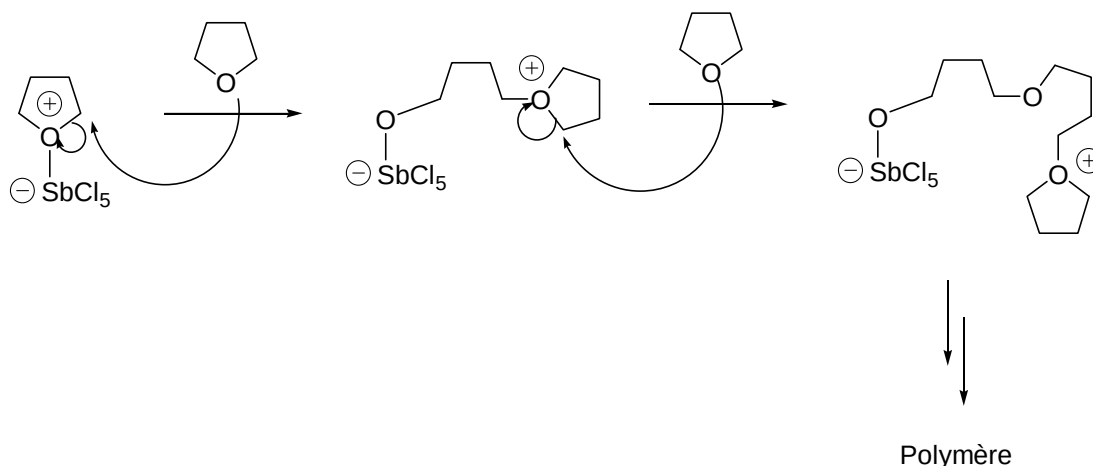
1.1. Réactions entre les chlorures d'antimoine et le solvant

Le THF est un solvant peu polaire ($\epsilon_r = 7,58$) et aprotique puisqu'il est incapable de donner 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 le diéthyl éther très utilisé en chimie organique, le THF possède un point d'ébullition plus élevé ($T_e = 66^\circ\text{C}$) 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 $-3,2$ V et $1,6$ V vs ECS (*électrode au calomel saturée*) [1].

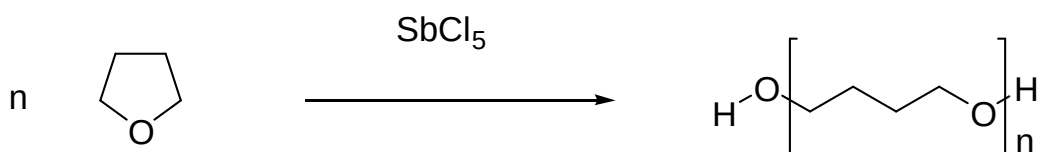
SbCl_5 est un acide de Lewis qui peut complexer un doublet non liant de l'atome d'oxygène du THF et former un ion oxonium.



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 polytétrahydrofurane (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.

1.1.1. Comportement du THF vis-à-vis des chlorures d'antimoine

Nous avons commencé pour étudier la réactivité du chlorure d'antimoine SbCl_5 avec le THF. L'addition de 10 mmoles de ce composé au THF à température ambiante déclenche immédiatement une augmentation très importante de la température et la formation de fumées blanches. Au bout de quelques minutes, nous observons la formation d'un produit très visqueux de couleur noire. La réaction est arrêtée au bout de 30 minutes.

L'addition à température ambiante de SbCl_3 10 mmoles à 20 ml de THF donne une solution incolore et homogène. L'évaporation du THF à l'aide d'un évaporateur rotatif conduit à l'apparition d'un liquide visqueux et brun au fond du réacteur Schlenk. Ce produit noir n'avait pas été observé dans le réacteur avant évaporation. Nous pensons que le bain marie de l'évaporateur ($T \approx 40^\circ\text{C}$) a déclenché la polymérisation du THF.

1.1.2. Caractérisation des produits de réaction

1.1.2.1. Caractérisation par DRX

Le produit de la réaction entre SbCl_5 et le THF a été analysé par DRX après un long temps de dégazage (Figure 1). Nous avons obtenu un solide très hygroscopique s'hydratant et se liquéfiant facilement au contact de l'air. Le diagramme de rayons X présente un nombre élevé de réflexions intenses qui n'ont pu être indexées à partir des fichiers ASTM.

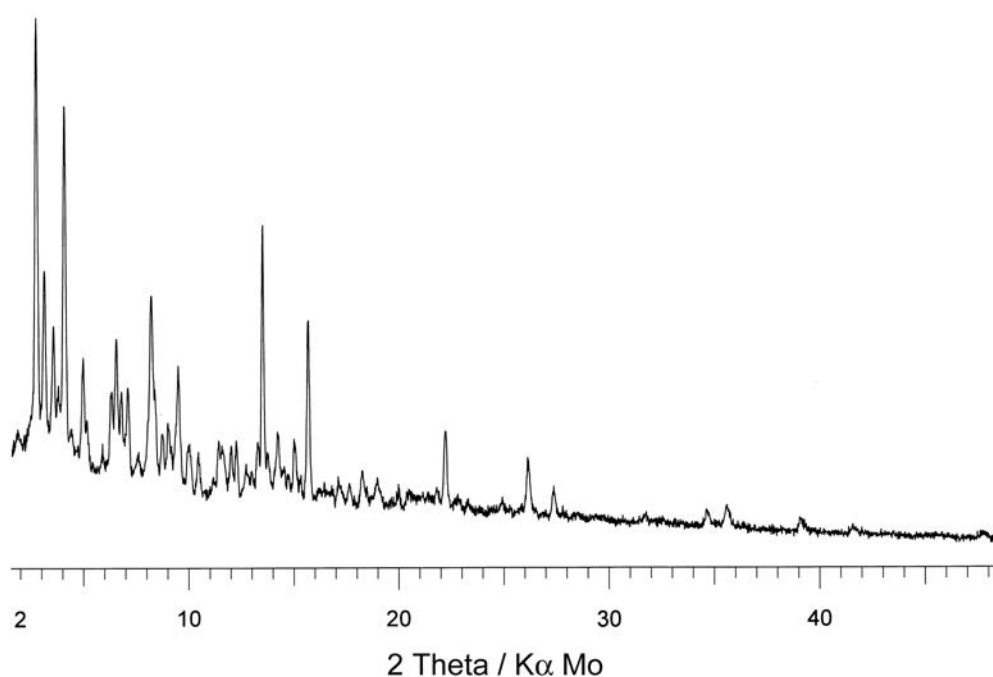


Figure 1. Produit de la réaction de SbCl_5 avec le THF.

1.1.2.2. Caractérisation par Spectroscopie Mössbauer de ^{121}Sb

Le spectre Mössbauer de la Figure – 2 montre deux bandes d'absorption. La plus intense correspond à 88% de Sb sous forme de SbCl_5 modifié comme l'indique la valeur importante de l'éclatement quadripolaire ($\Delta = -7,4$) (Tableau – 1). 12% de Sb apparaissent sous forme de SbCl_3 avec un éclatement quadripolaire supérieur en valeur absolue à 10 ($\delta = -4,8$ et $\Delta = -12$), ce qui peut-être liée à des interactions THF / Sb(III) en raison d'un effet donneur d'électrons du THF.

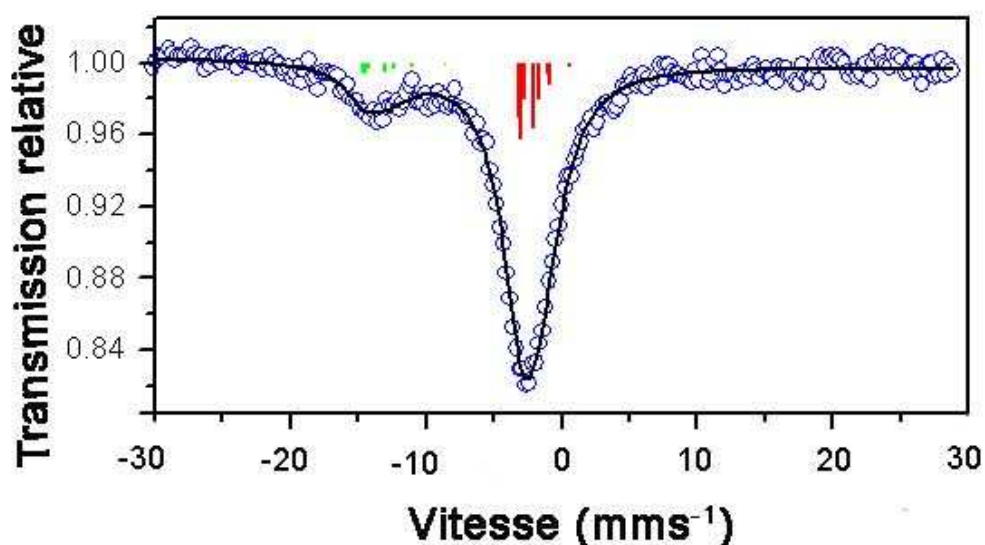


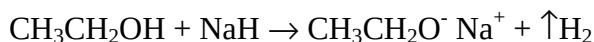
Figure - 2. Spectres Mössbauer de ^{121}Sb enregistrés pour du système SbCl_5 / THF (- 8,70 mm/s relative à la source $\text{Ba}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$).

Tableau - 1. Paramètres correspondant aux spectres Mössbauer de ^{121}Sb enregistrés à température ambiante du système SbCl_5 / THF : déplacement isomérique par rapport à InSb (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur à mi-hauteur (Γ), contribution relative (%) et attribution des espèces.

	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	η	Γ (mm/s)	Contribution (%)	Attribution
$\text{SbCl}_5 + \text{THF}$	- 4.8 (1)	- 12 (2)	-	1.82 (8)	12.	SbCl_3 modifié
	+ 6.36 (2)	- 7.4 (5)	-	1.82 (8)	88.	SbCl_5 modifié

1.2. Réactions entre les chlorures d'antimoine et l'agent stabilisateur alcoolate

Les alcoolates alcalins sont facilement obtenus par réaction entre un alcool et un métal alcalin (M = Li, Na et K) ou un hydruure alcalin (MH). En faisant réagir l'éthanol avec Na ou NaH, la conversion en éthoxyde de sodium est quasi totale (99%).



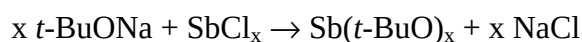
La réactivité avec des alcools avec les métaux alcalins augmente lorsqu'on passe de Li à Na puis à K.

Les alcools primaires, plus acides que les secondaires et les tertiaires, réagissent la plus facilement avec les métaux alcalins et les hydruures alcalins.



Les groupements alkyle R par effet donneur d'électrons, accroissent la basicité de l'alcoolate, ce qui se traduit par une augmentation de leur pKa [pKa (C₂H₅ONa)= 16 ; pKa ((CH₃)₃CONa)= 18].

Les alcoolates alcalins peuvent également réagir avec les chlorures métalliques tels que SbCl₅ et SbCl₃ pour donner des alcoolates métalliques [4].



1.2.1. Comportement des alcoolates commerciaux vis-à-vis des chlorures d'antimoine

Nous avons étudié la réactivité des chlorures d'antimoine vis-à-vis de deux alcoolates alcalins (*t*-BuOM ; M = Na ou Li). *t*-BuONa a soit été acheté chez Fluka soit préparé par réaction de *t*-BuOH avec NaH. La seule source de *t*-BuOLi que nous avons utilisée pour ces essais est le *t*-BuOLi commercial.

1.2.1.1. Cas de *t*-BuONa

La dispersion de *t*-BuONa commercial (Fluka, pureté > 97%) dans le THF conduit à une solution jaune très claire. Lors de l'addition de SbCl₅, il y a libération de chaleur (réaction très exothermique). Le milieu réactionnel est alors porté à la température de reflux du solvant pendant 30 minutes. La solution prend une teinte gris – brun.

L'addition de SbCl₃ à la solution d'alcoolate de sodium conduit à une réaction très violente qui se traduit par une élévation de la température au sein du réacteur et par la libération d'une fumée blanche. La réaction a, à nouveau, été portée à reflux pendant 30 minutes. Après cette période, il y a formation d'une poudre blanche en suspension. Lors de l'évaporation du solvant, un changement de couleur peut être observée (formation d'une poudre jaune clair).

1.2.1.2. Cas de *t*-BuOLi

La matrice organique *t*-BuOLi (Aldrich, pureté = 97%) est solubilisée dans le THF, puis SbCl₅ est additionné à la solution. Une élévation de la température au sein du avec formation d'une solution brune se produit alors. Le milieu réactionnel est maintenu à 66 °C pendant 30 minutes. Le produit récupéré après évaporation du THF est un solide pâteux et brun.

L'ajout de SbCl₃ à la solution de *t*-BuOLi dans le THF conduit seulement à une légère augmentation de la température. Après 30 minutes à la température de reflux du solvant, nous obtenons un précipité blanc. L'évaporation du THF conduit à la formation d'un produit blanc spongieux.

1.2.2. Comportement des alcoolates générés *in situ* vis-à-vis des chlorures d'antimoine

1.2.2.1. Cas de *t*-BuONa

SbCl₃ ou SbCl₅ sont additionnés à la matrice *t*-BuONa préparée par réaction de *t*-BuOH avec l'équivalent de NaH dans le THF. A la fin de l'addition, le milieu réactionnel est chauffé à 66 °C pendant 15 minutes.

1.2.3. Caractérisation des produits issus de la réaction des chlorures d'antimoine avec *t*-BuOM

1.2.3.1. Caractérisation par DRX

Les Figures 3, 4 et 5 décrivent les diagrammes de rayons X issus des réactions

- i) SbCl₅ + *t*-BuONa commercial ;
- ii) SbCl₃ + *t*-BuONa commercial et généré *in situ*
- iii) SbCl₃ + *t*-BuOLi généré *in situ*

Dans les deux premiers cas, la présence de NaCl a été mise en évidence. Dans le dernier cas, nous avons observé la formation de LiCl et de produits cristallins de paramètre de maille élevé.

Ces résultats montrent clairement que l'alcoolate *t*-BuOM (M = Li ou Na) peut réagir avec SbCl₅ ou SbCl₃ pour former des alcoolates métalliques. Si tous les chlorures ont substitués par *t*-BuO⁻, nous pouvons leur attribuer les structures Sb(*t*-BuO)₃ et Sb(*t*-BuO)₅.

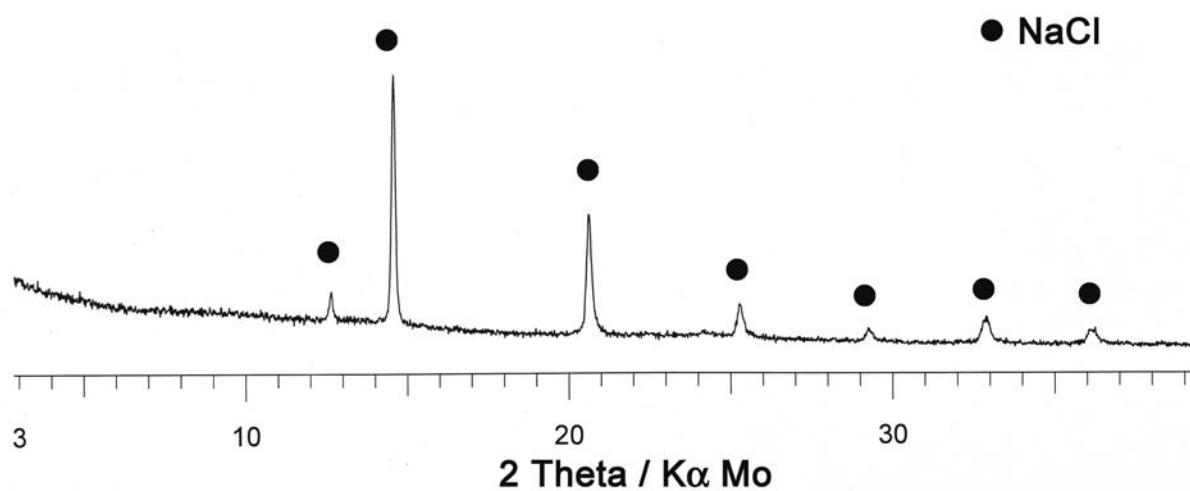


Figure - 3. Produit de la réaction de SbCl_5 avec $t\text{-BuONa}$ commercial dans le THF.

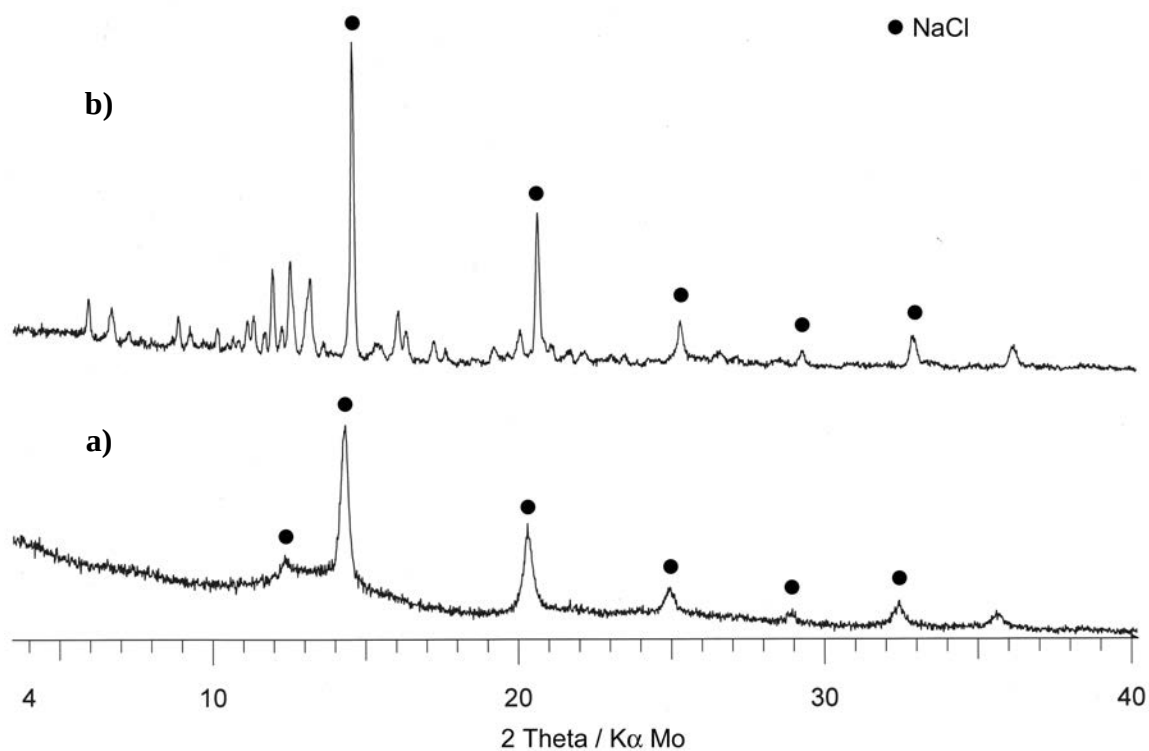


Figure - 4. a) Produit de la réaction de SbCl_3 avec $t\text{-BuONa}$ commercial dans le THF ; b) Produit de la réaction de SbCl_3 avec $t\text{-BuONa}$ généré *in situ* dans le THF.

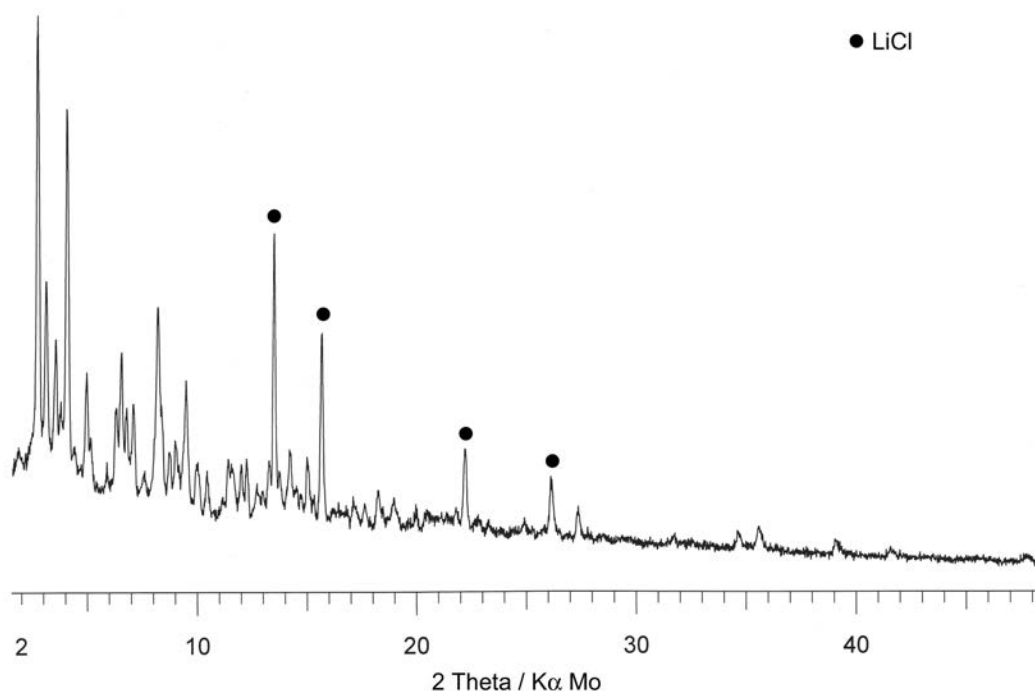


Figure - 5. Produit de la réaction du SbCl_3 avec le $t\text{-BuOLi}$ généré *in situ* dans le THF.

1.2.3.2. Caractérisation par Spectroscopie Mössbauer de ^{121}Sb

La Figure-6 et le Tableau-2 décrivent le résultat de l'addition de la matrice organique $t\text{-BuOM}$ ($\text{M} = \text{Na} ; \text{Li}$) commerciale au mélange $\text{SbCl}_5 / \text{THF}$. Nous constatons l'apparition de 2 bandes d'absorption très intenses, la première correspondant à l'état d'oxydation Sb(III) et la seconde à Sb(V) dans le cas de la matrice $t\text{-BuONa}$ et une autre paire de bandes d'absorption correspondant à Sb(0) et Sb(III) dans le cas de la matrice $t\text{-BuOLi}$.

Si on ajoute $t\text{-BuONa}$ au mélange $\text{SbCl}_5 / \text{THF}$, nous constatons que 73% de Sb(V) sont réduits conduisant à l'apparition d'espèces du type $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ accroché ($\delta = -5,75$ et $\Delta = +14,0$) possédant des éclatements quadripolaires importants, ce qui correspond à un environnement asymétrique et à la formation d'un Sb(III) du type accroché en forte interaction avec THF. Par ailleurs, il reste seulement 27% d'espèces à l'état oxydé Sb(V) du type Sb_2O_5 ($\delta = +8,55$ et $\Delta = 0$) qui peuvent être en interaction avec la matrice organique $t\text{-BuONa}$ formant des complexes plus symétriques du type alcoolate d'antimoine.

L'ajout de $t\text{-BuOLi}$ au mélange $\text{SbCl}_5 / \text{THF}$ provoque la réduction de SbCl_5 en $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ de type modifié (46 %) ($\delta = -5,83$ et $\Delta = +16,0$) de même nature que Sb(III) trouvé

dans le système SbCl_5 / THF, mais avec une valeur absolue d'éclatement quadripolaire plus élevée. Le résultat paraît indiquer que $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ est en forte interaction avec le THF. Par ailleurs, 54 % d'antimoine se trouvent à l'état d'oxydation (0) du type accroché ($\delta = -2,64$ et $\Delta = +12,0$), comme le montre la valeur de déplacement isomérique proche de $\text{Sb}(0)$ et l'éclatement quadripolaire élevé. Ces résultats paraissent indiquer que $\text{Sb}(0)$ est accroché à la matrice organique, comme pour le produit obtenu par réduction de SbCl_5 par l'hydruire activé « NaH / $t\text{-BuONa}$ » [5, 6]. Pour le moment nous n'avons pas d'explication à l'apparition de $\text{Sb}(0)$ dans les systèmes SbCl_5 / THF / $t\text{-BuOLi}$.

La Figure-7 et le Tableau-2 montrent l'effet de l'addition de la matrice organique $t\text{-BuOM}$ ($M = \text{Na}$; Li) au système SbCl_3 / THF. L'addition de $t\text{-BuONa}$ au mélange SbCl_3 / THF conduit à l'apparition de 97 % d'antimoine sous forme de $\text{Sb}^{\text{III}}\text{Cl}_3$ accroché ($\delta = -5,30$ et $\Delta = +15,7$) et de seulement 4 % d'antimoine sous la forme oxydée $\text{Sb}(\text{V})$ ($\delta = +8,8$ et $\Delta = 0$). L'addition de $t\text{-BuOLi}$ au mélange SbCl_3 / THF conduit à la formation de SbCl_3 modifié ($\delta = -4,46$ et $\Delta = +16,4$) avec un déplacement isomérique proche de celui de $\text{Sb}(\text{III})$ dans le cas du système SbCl_5 / THF, mais avec une valeur d'éclatement quadripolaire plus importante (ce qui est attribué à une interaction forte avec la matrice organique ou avec le THF).

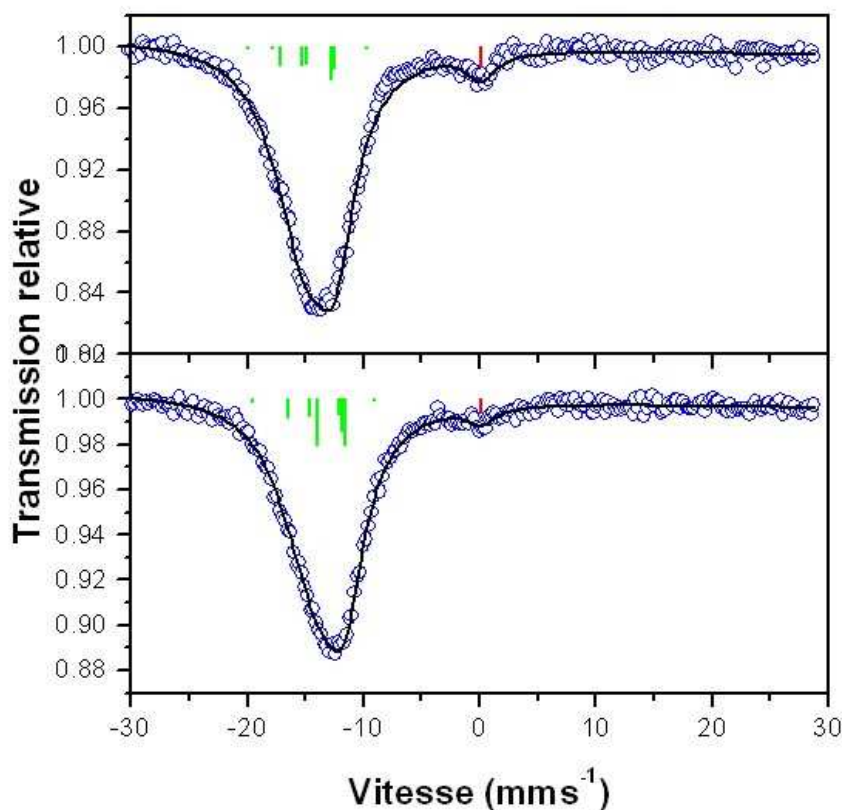


Figure - 7. Spectres Mössbauer de ^{121}Sb enregistrés pour les systèmes : a) SbCl_3 / THF / $t\text{-BuONa}$ commercial ; et b) SbCl_3 / THF / $t\text{-BuOLi}$ commercial (source $\text{Ba}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$).

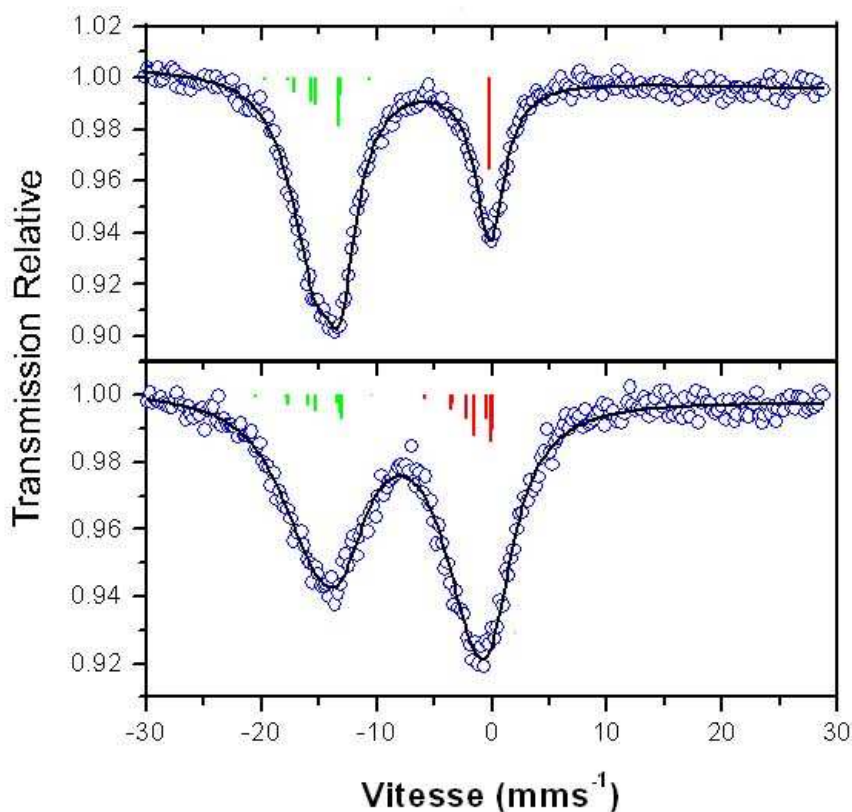


Figure - 6. Spectres Mössbauer de ^{121}Sb enregistrés pour les systèmes : a) SbCl_5 / THF / $t\text{-BuONa}$ commercial ; et b) SbCl_5 / THF / $t\text{-BuOLi}$ commercial (source $\text{Ba}^{121\text{m}}\text{SnO}_3$).

Tableau 2. Paramètres correspondant aux spectres Mössbauer de ^{121}Sb enregistrés à température ambiante des systèmes SbCl_5/THF ; $\text{SbCl}_5/\text{THF}/t\text{-BuONa}$; $\text{SbCl}_5/\text{THF}/t\text{-BuOLi}$; $\text{SbCl}_3/\text{THF}/t\text{-BuONa}$ et $\text{SbCl}_3/\text{THF}/t\text{-BuOLi}$: déplacement isomérique par rapport à InSb (δ), éclatement quadripolaire (Δ), largeur à mi-hauteur (Γ), contribution relative (%) et attribution des espèces.

	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	η	Γ (mm/s)	Contribution (%)	Attribution
$\text{SbCl}_3 + \text{THF}$	- 5.30 (2)	+ 15.7 (3)	0.46 (5)	2.72 (8)	96.	SbCl_3
+ $t\text{-BuONa}$	+ 8.8 (1)	-	-	1.50 (8)	4.	$\text{Sb}^{\text{V}} - \text{O}$
$\text{SbCl}_5 + \text{THF}$	- 5.75 (3)	+ 14.0 (4)	0.45 (7)	1.92 (9)	73	SbCl_3
+ $t\text{-BuONa}$	+ 8.55 (3)	-	-	1.50 (8)	27	$\text{Sb}^{\text{V}} - \text{O}$
$\text{SbCl}_3 + \text{THF}$	- 4.46 (2)	+ 16.4 (3)	0.22 (8)	2.89 (8)	97.	SbCl_3 modifié
+ $t\text{-BuOLi}$	+ 8.8 (1)	-	-	1.56 (5)	3.	$\text{Sb}^{\text{V}} - \text{O}$
$\text{SbCl}_5 + \text{THF}$	- 5.83 (7)	+ 16 (2)	0.3 (4)	4.3 (5)	46.	SbCl_3
+ $t\text{-BuOLi}$	- 2.64 (4)	+ 12 (1)	-	3.5 (2)	54.	Sb^0

1.3. 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
4. A. Maillard, A. Deluzarche, J. – C. Maire, L. Havas, *Bull. Soc. Chim. Fr.* **10** (1965) 2962
5. D. Billaud, J.-C. Jumas, P. Willmann, L. Balan, A. Dailly, J. Olivier-Fourcade, C. Nabais, *Proceedings of the International Meeting on Lithium Batteries 2006*, Biarritz, France, 18-23 Juin 2006, Abstract No. 273
6. L. Balan, A. Dailly, R. Schneider, D. Billaud, P. Willmann, J. Olivier-Fourcade, J.-C. Jumas, *Hyperfine Interactions* 165 (2005) 101

ANNEXE II

ANNEXE II

Etude qualitative et préliminaire sur l'interaction matrice organique - (1-x) Sn / (x)Sb / 12C (x = 0,7)

1. Spectres ToF-SIMS des ions négatifs

Les spectres des ions négatifs paraissent indiquer que les matrices organiques *t*-BuOLi et *t*-BuONa ont une composition différente. La formation d'ions de masses moléculaires élevées dans le spectre de ToF-SIMS de la Figure 1 suggère que la matrice *t*-BuOLi est organisée sous la forme d'agrégats.

La Figure 2 décrit le spectre négatif ToF-SIMS de la matrice *t*-BuONa pour $m/z = 0 - 490$. Les pics d'ions moléculaires $m/z = 255$; 279 et 281 observés avec *t*-BuOLi sont absents suggérant que la synthèse de *t*-BuONa génère assemblages de masses plus faibles et de structures plus simples.

Les poudres du composite 0,7Sn/0,3Sb/12C dispersées dans la matrice organique *t*-BuOLi ont été analysées après synthèse et purification (Figures 3 et 4). De nouveaux pics moléculaires ioniques à des valeurs entre $m/z = 150$ et 160, paraît être dû à l'interaction entre le composite 0,7Sn/0,3Sb/12C et *t*-BuOLi. La purification du composite 0,7Sn/0,3Sb/12C dispersé dans la matrice *t*-BuOLi conduit à une légère diminution de l'intensité des pics sans modification de l'allure du spectre, comme le montre la Figure 4.

Le spectre ToF-SIMS des ions négatifs du composite 0,7Sn/0,3Sb/12C et *t*-BuONa a été enregistré avant et après purification (Figures 5 et 6). Le composite après synthèse présente des pics moléculaires ioniques aux valeurs $m/z = 137$; 139; 153 et 155 ce qui paraît également être dû à l'interaction entre le composite 0,7Sn/0,3Sb/12C et la matrice *t*-BuONa. Après purification les pics $m/z = 153$ et 155 augmente d'intensité.

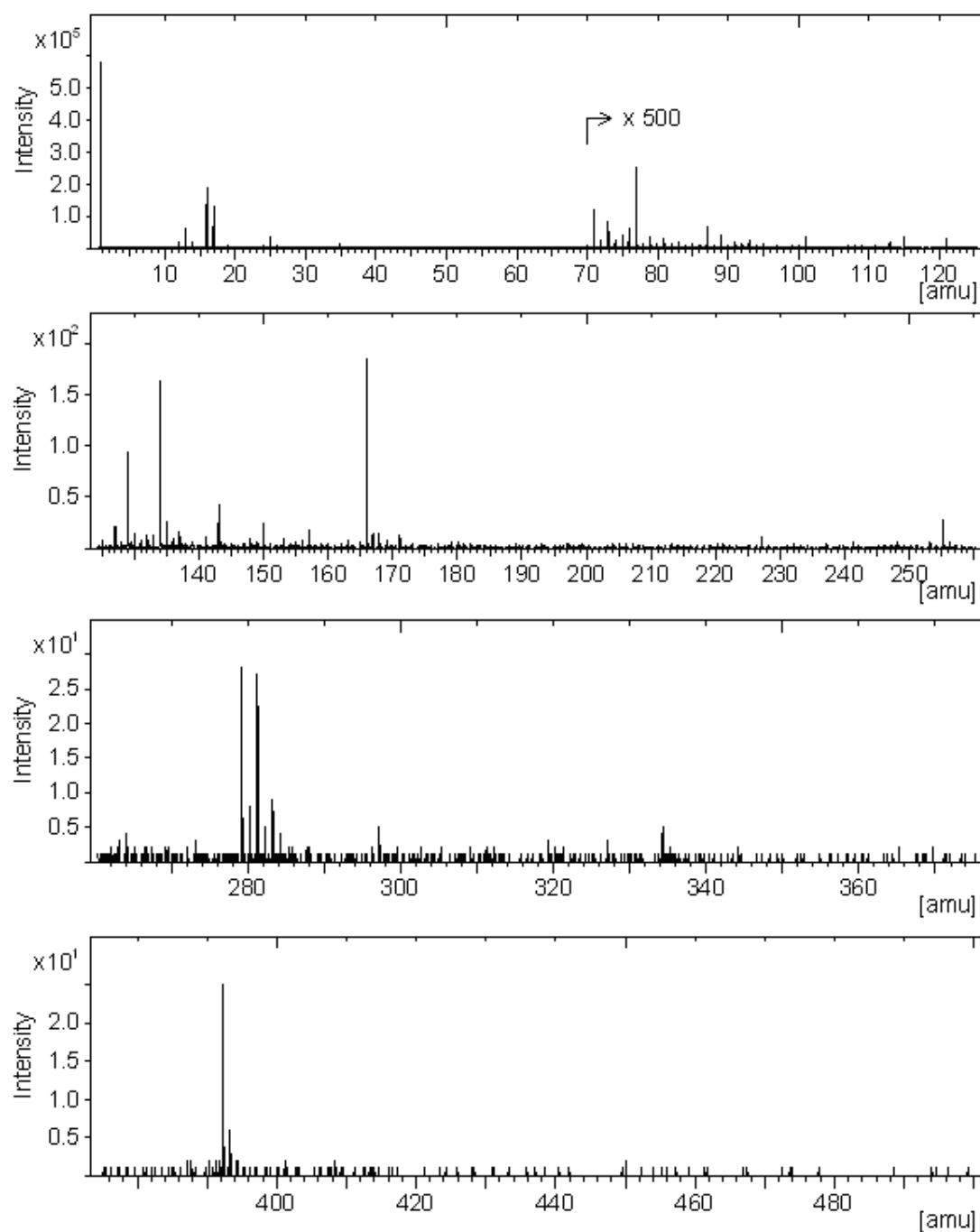


Figure 1. Spectre ToF-SIMS des ions négatifs de la matrice *t*-BuOLi.

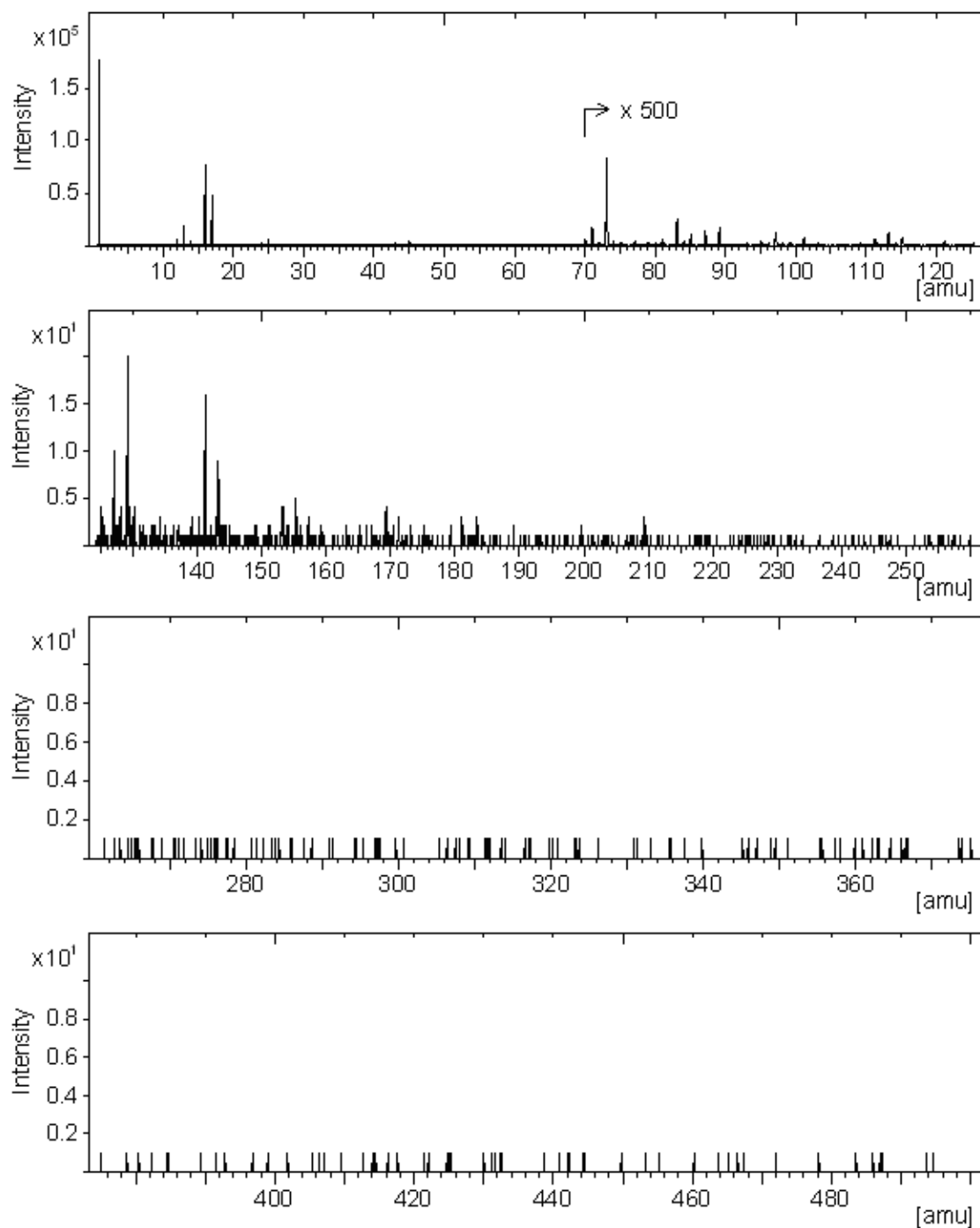


Figure 2. Spectre ToF-SIMS des ions négatifs de la matrice *t*-BuONa.

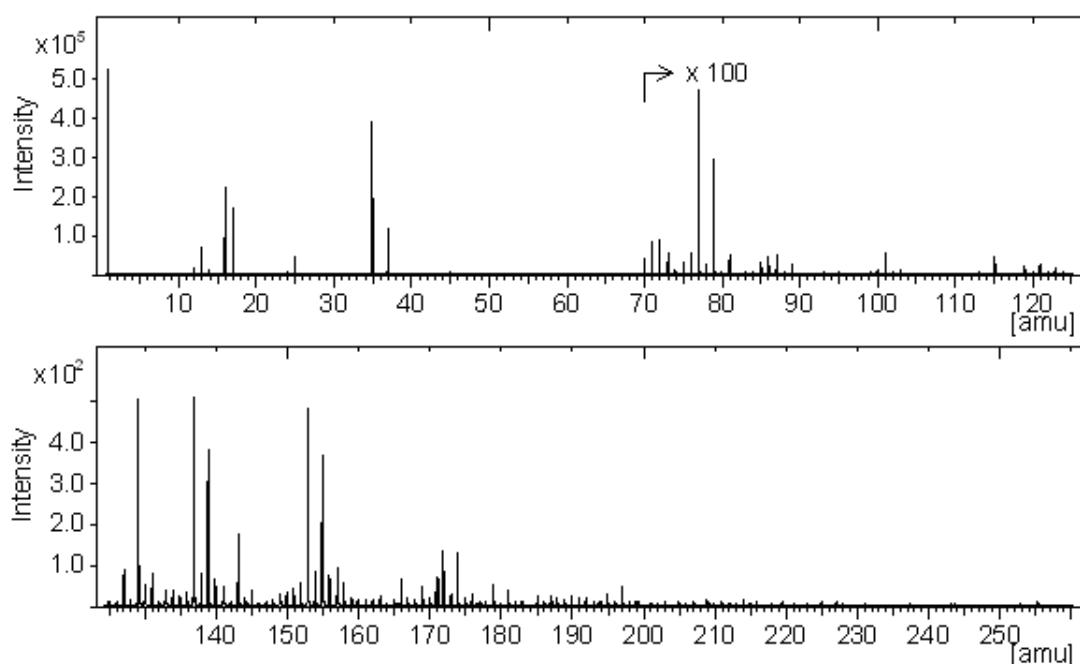


Figure 3: Spectre ToF – SIMS des ions négatifs du composite 0,7Sn/0,3Sb/12C préparé par la méthode t-BuOLi / LiH.

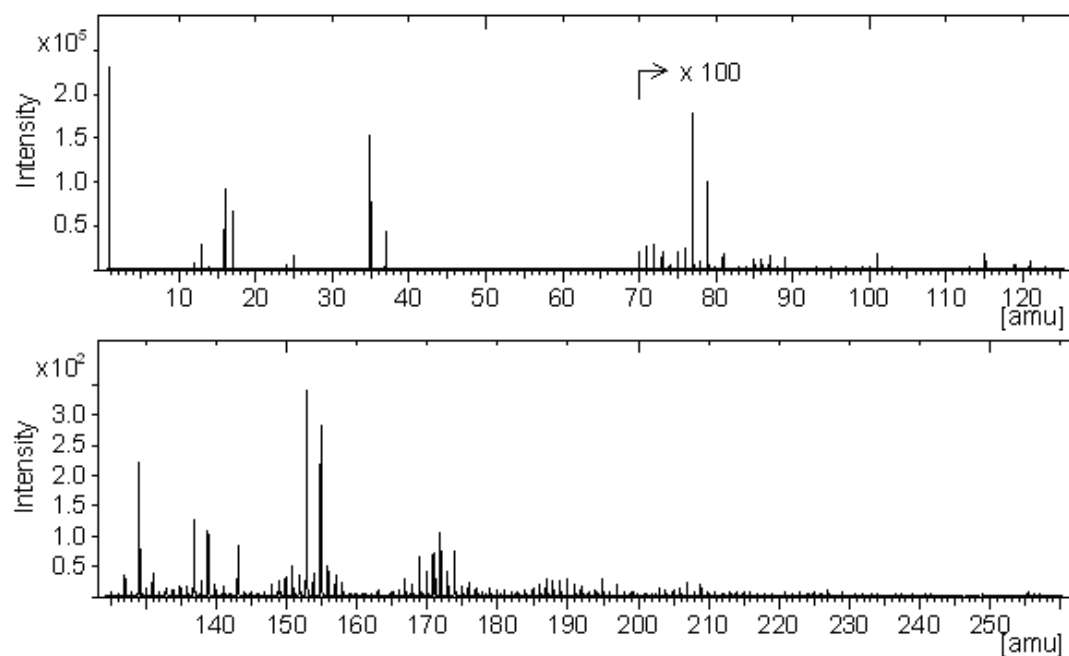


Figure 4: Spectre ToF – SIMS des ions négatifs du composite 0,7Sn/0,3Sb/12C préparé par la méthode t-BuOLi / LiH, après lavage à l'éthanol et à l'eau.

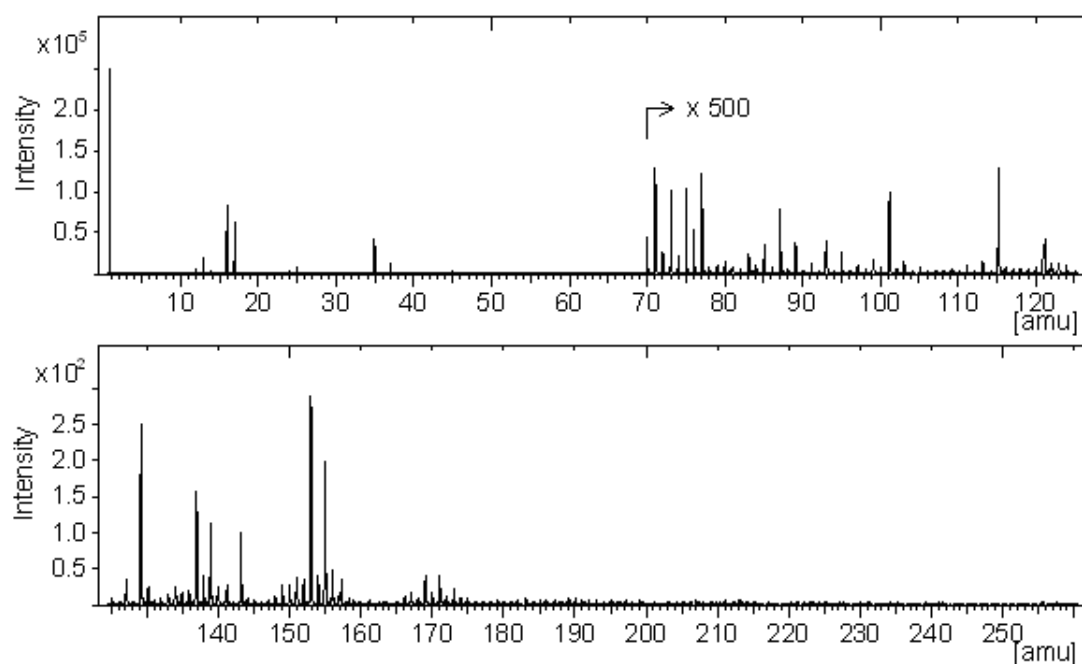


Figure 5 : Spectre ToF – SIMS des ions négatifs du composite 0,7Sn/0,3Sb/12C préparé par la méthode *t*-BuONa / NaH.

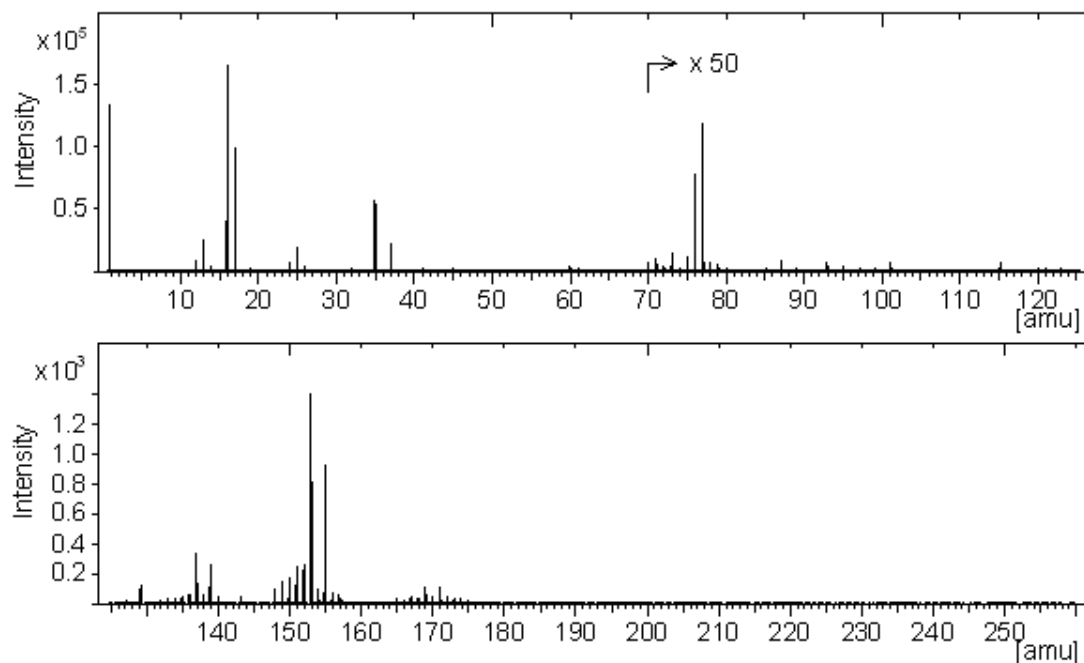


Figure 6 : Spectre ToF – SIMS des ions négatifs du composite 0,7Sn/0,3Sb/12C préparé par la méthode *t*-BuONa / NaH, après lavage à l'éthanol et à l'eau.

2. Spectres ToF-SIMS des ions positifs

Les mesures ToF-SIMS pour le composite 0,7Sn/0,3Sb/12C / matrice *t*-BuOLi, ont montré la présence de fragments d'ions moléculaires à: $m/z = 115$, 116 et 117 ($C_6H_{11}O_2^+$, $C_6H_{12}O_2^+$ et $C_6H_{13}O_2^+$); $m/z = 128$ et 129 ($C_7H_{12}O_2^+$ et $C_7H_{13}O_2^+$); $m/z = 141$ et 143 ($C_8H_{13}O_2^+$ et $C_8H_{15}O_2^+$); et finalement à $m/z = 250$ ($C_{16}H_{26}O_2^+$), que nous supposons être dus à l'assemblage de la matrice organique. La présence de Sn et Sb métallique a été confirmée par l'apparition de pics très intenses à m/z entre 118 et 124 , correspondant aux formes isotopiques de l'étain et de l'antimoine. Les éléments métalliques paraissent être attachés à la matrice organique car il a été possible d'identifier des pics d'ions moléculaires comme le CH_x^ySn , CH_x^ySb et $C_zH_xO^ySn$ le spectre de la Figure 7. Après lavage, l'intensité des pics diminue, comme le montre la Figure 8.

Le spectre ToF-SIMS des ions positifs du composite 0,7Sn/0,3Sb/12C préparé par la méthode *t*-BuONa / NaH (Figure 9), montre l'absence de pics entre $m/z = 138$ et 150 . Une légère diminution de l'intensité des pics des ions moléculaires correspondant aux isotopes de l'étain et de l'antimoine est également observée. Après lavage, les pics des ions moléculaires correspondant à $m/z = 150 - 160$ disparaissent complètement (Figure 10).

**ANNEXE II - Etude qualitative et préliminaire sur l'interaction matrice
organique - (1-x) Sn / (x)Sb / 12C (x = 0,7**

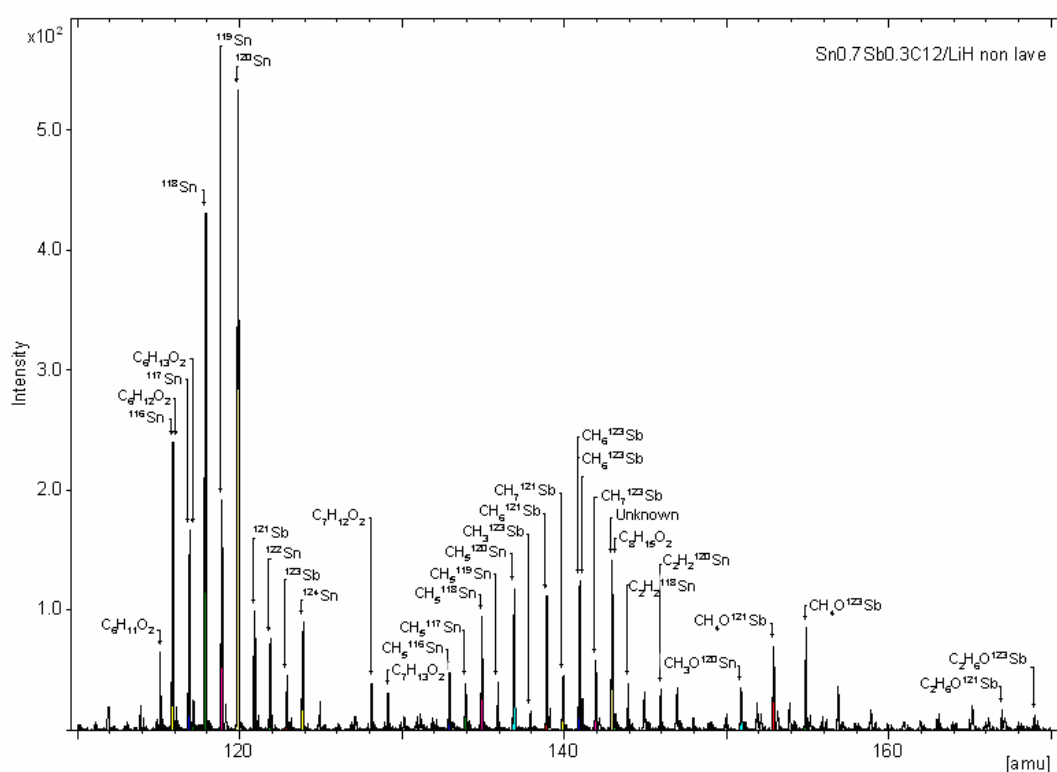


Figure 7. Spectre ToF – SIMS des ions positifs du composite 0,7Sn / 0,3Sb / 12C préparé par la méthode « LiH / *t*-BuOLi », après synthèse.

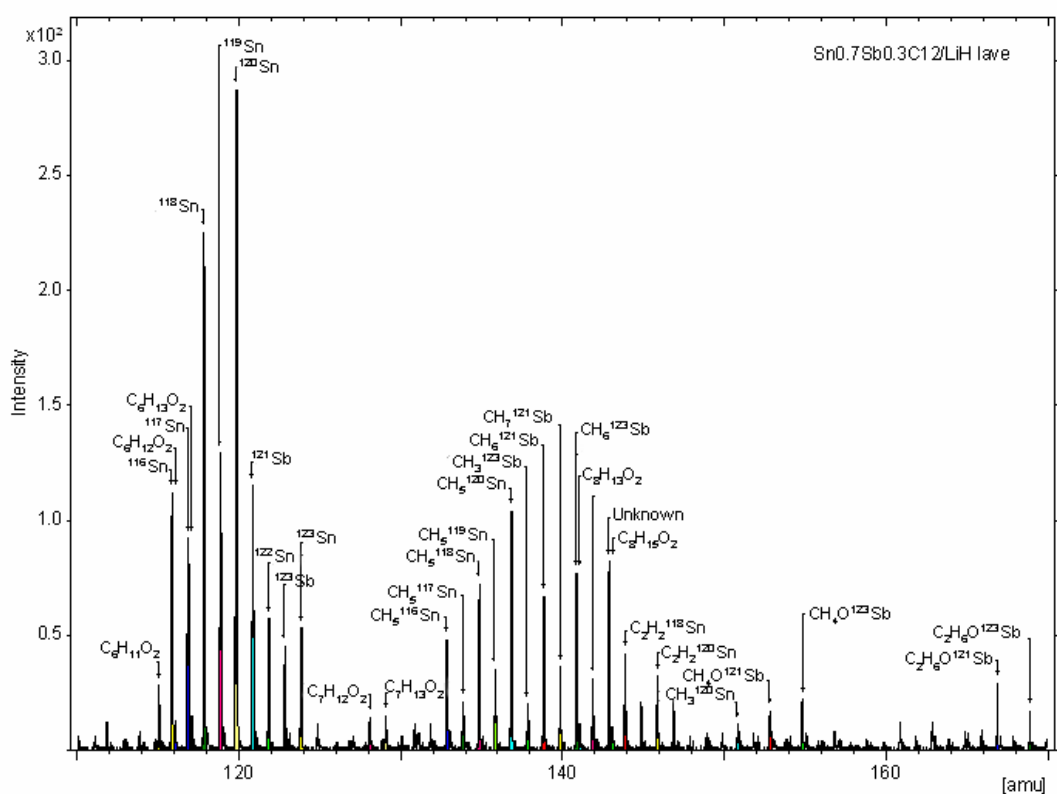


Figure 8. Spectre ToF – SIMS des ions positifs du composite 0,7Sn / 0,3Sb / 12C préparé par la méthode « LiH / *t*-BuOLi », après lavage à l'éthanol et à l'eau.

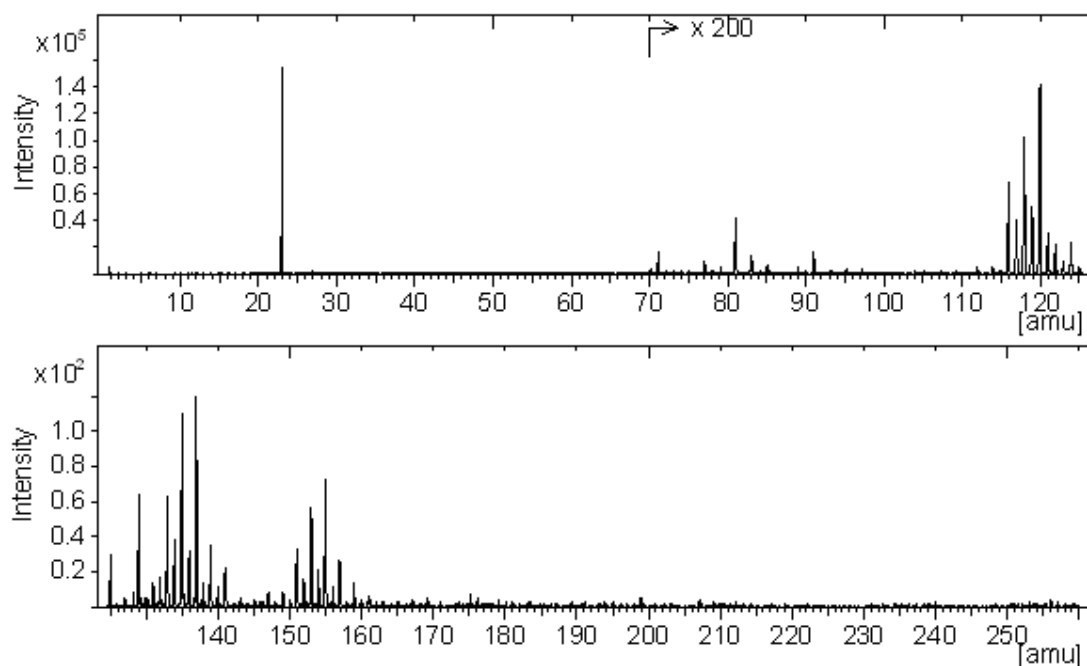


Figure 9. Spectre ToF – SIMS des ions positives du composite 0,7Sn / 0,3Sb / 12C préparé par la méthode « NaH / *t*-BuONa », après synthèse.

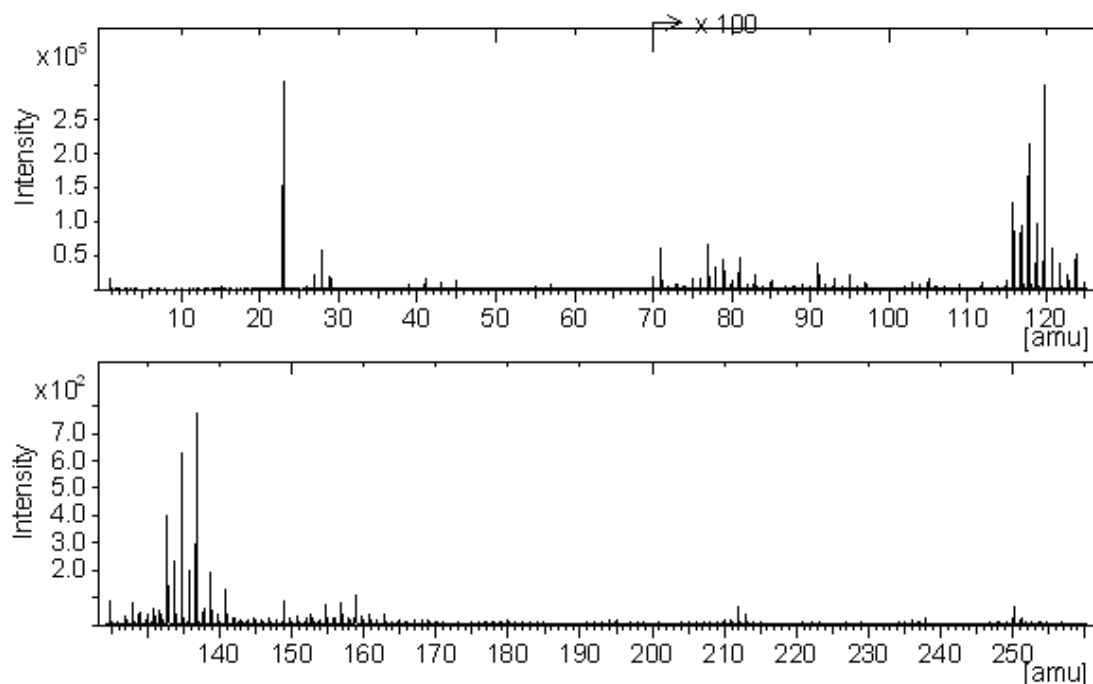


Figure 10. Spectre ToF – SIMS des ions positives du composite 0,7Sn / 0,3Sb / 12C préparé par la méthode « NaH / *t*-BuONa », après lavage à l'éthanol et à l'eau.

3. Conclusion

Les analyses de SIMS statique ont été effectuées afin de déterminer s'il avait des différences structurales et chimiques importantes entre les matrices *t*-BuONa et le *t*-BuOLi qui pourraient influencer des paramètres comme la taille des particules, leurs domaines cristallins et leur accrochage aux feuillets de graphite. Les résultats obtenus montrent que la matrice « LiH / *t*-BuOLi » a tendance à former des agrégats de masse moléculaire importante (des pics entre $m/z = 200$ et 500 apparaissent lors de la traçage du spectre ToF-SIMS des ions négatifs). La préparation du composite 0,7Sn/0,3Sb/12C par réduction des sels d'étain et d'antimoine en présence de graphite par l'hydruire activé « LiH / *t*-BuOLi » paraît favoriser l'interaction entre des espèces métalliques avec la matrice organique et améliorer l'ancrage des espèces métalliques à la surface du graphite (résultat en adéquation avec les observations MET et FEG-MEB). Cette matrice à proximité de la surface du graphite semble par contre être liée à la capacité irréversible observée lors des études électrochimiques.

RESUME

Cette étude s'inscrit dans le cadre de la recherche de nouvelles électrodes négatives de batteries à ions lithium ayant des capacités supérieures à celles du graphite. La synthèse de nouveaux matériaux d'électrode, constitués de nanoparticules métalliques de plomb ou d'alliage étain/antimoine déposées sur le graphite, consiste à réduire des halogénures métalliques, en présence de graphite, à l'aide d'un hydrure alcalin (NaH ou LiH) activé par un alcoolate généré *in situ*. Les caractéristiques structurales et morphologiques des différents systèmes graphite – métal sont ici étudiées par DRX, MET et MEB afin de mieux comprendre les mécanismes susceptibles d'intervenir lors de l'insertion de lithium. Le système graphite - plomb est étudié dans le but d'appréhender l'importance des interactions graphite - métal sur les performances électrochimiques. En effet, le caractère métallique du plomb paraît conduire à un faible ancrage des nanoparticules au support carboné et à des performances médiocres de ces matériaux comme électrodes négatives de batteries Li-ion. L'investigation systématique des composites graphite/(1-x)Sn/(x)Sb en fonction de la teneur en antimoine montre que le caractère semi-métallique de l'antimoine conduit à une amélioration des propriétés mécaniques et d'ancrage des nanoparticules de l'alliage SnSb au graphite. L'étude structurale et morphologique en fonction de la nature de l'hydrure montre que LiH comparé à NaH conduit à des composites plus homogènes, dont les particules, mieux accrochées à la surface du graphite, présentent une meilleure tenue en cyclage et des capacités massiques plus élevées.

MOTS CLES

Batteries Li-ion, nanocomposites, Pb, alliage SnSb, graphite, électrochimie