



HAL
open science

Étude de nouveaux matériaux composites de type Si/Sn Ni/Al/C pour électrode négative de batteries lithium ion

Zineb Edfouf

► **To cite this version:**

Zineb Edfouf. Étude de nouveaux matériaux composites de type Si/Sn Ni/Al/C pour électrode négative de batteries lithium ion. Autre. Université Paris-Est, 2011. Français. NNT : 2011PEST1078 . tel-00673220

HAL Id: tel-00673220

<https://theses.hal.science/tel-00673220>

Submitted on 23 Feb 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



ÉCOLE DOCTORALE UNIVERSITÉ — PARIS-EST
Sciences, Ingénierie et Environnement



THÈSE

**Étude de nouveaux matériaux composites
de type Si/Sn-Ni/Al/C pour électrode
négative de batteries lithium ion**

Présentée par

Zineb EDFOUF

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Paris Est

Spécialité : Sciences des matériaux

Co-dirigée par : **Dr. Fermín CUEVAS** et **Dr. Michel LATROCHE**

Soutenue le 19 Décembre 2011

Devant le Jury :

M. Jean Claude JUMAS
M. Christian MASQUELIER
M. Pierre-Emmanuel LIPPENS
M. Christian JORDY
Mme. Fouzia CHERKAoui El Moursli
M. Fermín CUEVAS
M. Michel LATROCHE

ICGM-AIME, Montpellier (Président)
LRCS, Amiens (Rapporteur)
ICGM-AIME, Montpellier (Rapporteur)
SAFT, Bordeaux (Examineur)
Faculté des Sciences de Rabat (Examineur)
ICMPE-CMTR (Directeur de thèse)
ICMPE-CMTR (Directeur de thèse)

Remerciements

Tout d'abord, j'adresse un grand remerciement à mes co-directeurs de thèse pour leur remarquable disponibilité et leur grande gentillesse:

M. Michel LATROCHE, directeur de l'équipe Chimie Métallurgique des Terres Rares CMTR, pour m'avoir d'abord accueillie au sein de son laboratoire, puis encadrée pendant mes trois ans de thèse et aussi pour les multiples conseils qu'il m'a donné.

M. Fermín CUEVAS pour son intention particulière à l'égard de mon travail, pour sa rigueur et son aide précieuse à atteindre les objectifs établis, ainsi que pour ses qualités humaines.

Je tiens à remercier M. Christian JORDY et Georges CAILLON, ingénieurs à la Direction de la Recherche de SAFT, pour leur suivi appréciable et pour leur accueil au sein de la société SAFT-Batteries à Bordeaux. Qu'ils soient assurés de ma reconnaissance.

Ce travail de thèse n'aurait pas pu avoir lieu sans le soutien financier du CNRS et SAFT-batteries.

Je suis extrêmement honorée que M. Christian MASQUELLIER, Professeur au Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides LRCS à Amiens et M. Pierre Emmanuel LIPPENS, Directeur de Recherche au laboratoire d'Agrégats, Interfaces et Matériaux pour l'Energie AIME, aient accepté de juger ce travail et d'en être les rapporteurs.

Que M. Jean Claude JUMAS, Directeur de recherche à l'AIME à Montpellier et Mme. Fouzia CHERKAOUI EL MOURSLI, Directrice de recherche au laboratoire EBLIDE à Rabat reçoivent mes sincères gratitude pour avoir accepté d'être membres du jury de cette thèse.

Je remercie vivement Mme. Cécile FARIAUT GEORGES Maître de conférences à l'université Paris-Est pour toute son aide et son accompagnement à réaliser les analyses électrochimiques, mais également pour son appréciable amitié.

Mes remerciements vont également à toutes les personnes qui m'ont aidée à réaliser les différentes analyses :

Eric LEROY en microscopie électronique et en microsonde de Castaing.

Valérie LALANNE pour la préparation des échantillons MET.

Thierry HEZEQUE pour les analyses électrochimiques à la SAFT, Bordeaux.

Moulay Tahar SOUGRATI pour les analyses Mössbauer au laboratoire AIME à Montpellier.

Fabrice COUTURAS, Benjamin VILLEROY et Olivier ROULEAU pour leur aide précieuse et leur bonne humeur.

Une reconnaissance particulière à Dominique ALAIN pour son amabilité, son aide administrative et son efficacité.

Je remercie les chercheurs du CMTR : Jean Marc JOUBERT, Jean Claude CRIVELLO, Valérie PAUL-BONCOUR, Stéphane BASTIDE, Eric ALLENO, Claudia ZLOTEA et Claude GODART pour les discussions enrichissantes et Judith MONNIER pour sa gentillesse et son sourire permanent.

Je remercie tous les doctorants et post-doctorants du laboratoire CMTR : Lucille LEMORT, Hoda EMAMI MEIBODY SADAT, Khadidja YOUNSI, Junxian ZHANG, Safa CHEBAB, Aurore MASCARO, Marine PONTHEU, Delphine THIBAUT, Jocelyn PRIGENT, Khurram YAQOUB, et Mathieu PHEJAR, avec qui j'ai passé de très bons moments, je suis contente d'avoir rencontré de si bons amis.

Enfin, je prie de m'excuser auprès de tous ceux que j'ai pu oublier dans cette liste et que je tiens à remercier également.

Dédicaces

*Je dédie ce manuscrit à mes parents,
qui m'ont toujours soutenue jusqu'au bout
et sans qui je n'aurais pas réussi.*

*A mon Frère Youssef pour ses encouragements permanents et
sa bonne humeur.*

A tous les membres de ma famille.

A tous mes amis d'avoir été à mes côtés.

et à tous ceux qui m'aiment

Table des matières

Introduction générale	1
Bibliographie	6
Chapitre I : Recherche bibliographique et objectifs de l'étude	7
1. Les batteries Li-ion :	9
1.1 Concepts de base :	9
1.2 Un peu d'histoire :	11
1.3 Principe de fonctionnement :	14
2 Les cathodes :	17
3. Les électrolytes :	20
4. Les anodes :	22
4.1. Les carbones :	22
4.2. Les alliages Li-M :	24
Quels mécanismes réactionnels ?	24
Quels éléments utiliser ?	25
Quelles difficultés ?	28
4.3. Les systèmes binaires et ternaires et les matériaux composites :	29
4.3.1. Les systèmes binaires :	29
Les binaires avec un seul élément actif :	29
Les binaires avec deux éléments actifs :	30
Autres matériaux :	31
4.3.2. Les composites ternaires et multi-phasés :	31
Quel intérêt a le carbone ?	32
Quel intérêt a la structuration ?	32
5. Le broyage mécanique et la mécanosynthèse :	33
Quelle différence entre les deux ?	33
Pourquoi un tel succès ?	34
Comment ça marche ?	34
Les types de broyeurs :	36
Quels intérêts dans le domaine des batteries Li-ion ?	37
6. Le concept du matériau étudié et les objectifs à atteindre :	38
7. Bibliographie :	41

Chapitre II : Synthèse et caractérisation des matériaux étudiés..49

1. Introduction	52
1.1. Métallurgie des poudres	52
1.2. Mécanosynthèse	53
2. Caractérisation chimique et structurale	55
2.1. Les réactifs	55
2.1.1. Caractérisation structurale	55
2.1.2. Caractérisation morphologique.....	57
2.2. Intermétallique $Ni_{3,4}Sn_4$	59
2.2.1. Intermétallique $Ni_{3,4}Sn_4$ micrométrique.....	60
<i>i.</i> Caractérisation structurale par DRX.....	60
<i>ii.</i> Caractérisation chimique par microsonde	63
<i>iii.</i> Caractérisation structurale par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn	65
<i>iv.</i> Caractérisation morphologique par MET	66
2.2.2. $Ni_{3,4}Sn_4$ broyé sans carbone	67
<i>i.</i> Caractérisation structurale par DRX et affinement Rietveld en fonction du temps de broyage	67
<i>ii.</i> Etude morphologique par MEB après 20 h de broyage.....	70
2.2.3. $Ni_{3,4}Sn_4$ broyé avec carbone.....	71
<i>i.</i> Caractérisation structurale par DRX et affinement Rietveld en fonction du temps de broyage	71
<i>ii.</i> Etude morphologique par MEB après 20 h de broyage.....	73
2.2.4. Conclusions.....	75
2.3. Les matériaux composites	75
2.3.1. Les composites $Ni_{3,4}Sn_4 + Al$	75
2.3.1.1. Composites $Ni_{3,4}Sn_4 + Al$	75
<i>i.</i> Caractérisation structurale par DRX en fonction du temps de broyage.....	76
<i>ii.</i> Analyse Rietveld du composite broyé 20 h	76
2.3.1.2. Composite $Ni_{3,4}Sn_4 + Al + C$	77
<i>i.</i> Caractérisation structurale par DRX en fonction du temps de broyage.....	78
<i>ii.</i> Analyse Rietveld du composite broyé 20 h	78
2.3.1.3. Récapitulatif	79
2.3.2. Les composites $Ni_{3,4}Sn_4 + Si$	80
2.3.2.1. Composite $Ni_{3,4}Sn_4 + S$	81
<i>i.</i> Caractérisation structurale par DRX en fonction du temps de broyage.....	81
<i>ii.</i> Analyse Rietveld du composite broyé 20 h	82
<i>iii.</i> Caractérisation structurale par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn	85
<i>iv.</i> Détermination de la composition de la phase pseudo-binaire $Ni(Si_{1-x}Sn_x)_2$	87
<i>v.</i> Caractérisations microstructurale et chimique par microscopie MET	88
2.3.2.2. Composite $Ni_{3,4}Sn_4 + Si + C$	93
<i>i.</i> Caractérisation structurale par DRX en fonction du temps de broyage.....	93
<i>ii.</i> Analyse Rietveld du composite broyé 20 h	94
<i>iii.</i> Caractérisations microstructurale et chimique par microscopie MET.....	95
2.3.2.3. Récapitulatif	99
2.3.3. Les composites $Ni_{3,4}Sn_4 + Al + Si$	101
2.3.3.1. Composite $Ni_{3,4}Sn_4 + Al + Si101$	101
<i>i.</i> Caractérisation structurale par DRX en fonction du temps de broyage.....	101
<i>ii.</i> Analyse Rietveld du composite broyé 20 h	102
<i>iii.</i> Caractérisation structurale par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn	103
<i>iv.</i> Détermination de la composition de la phase pseudo-binaire $Ni(Si_{1-x}Sn_x)_2$	104
<i>v.</i> Caractérisation morphologique par microscopie MEB.....	110
<i>vi.</i> Caractérisations microstructurale et chimique par microscopie MET	111
2.3.3.2. Composite $Ni_{3,4}Sn_4 + Al + Si + C$	113
<i>i.</i> Caractérisation structurale par DRX en fonction du temps de broyage.....	114
<i>ii.</i> Analyse Rietveld du composite broyé 20 h	114
<i>iii.</i> Caractérisation structurale par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn	115
<i>iv.</i> Caractérisation morphologique par microscopie MEB.....	116
<i>v.</i> Caractérisations microstructurale et chimique par microscopie MET	118
2.3.3.3. Effet de la variation du taux de carbone	121

i.	Caractérisation structurale par DRX en fonction du temps de broyage.....	121
ii.	Analyse Rietveld du composite broyé 20 h	122
2.3.3.4.	Effet de l'augmentation de la durée de broyage	125
i.	Caractérisation structurale par DRX en fonction du temps de broyage.....	126
ii.	Analyse Rietveld du composite broyé 20 h	127
3.	Récapitulatif.....	129
4.	Bibliographie.....	131

Chapitre III : Caractérisation électrochimique des matériaux étudiés..... 132

1.	Méthodes expérimentales	134
1.1.	Les électrodes et les cellules électrochimiques	134
1.1.1.	Préparation des encres	134
1.1.1.1.	Composition des encres.....	134
1.1.1.2.	Préparation des encres	134
1.1.2.	Cellules bouton à deux et à trois électrodes	135
1.1.2.1.	Cellule bouton classique	135
1.1.2.2.	Cellule bouton avec électrode de référence.....	135
1.1.3.	Cellule type Swagelok®.....	136
1.1.4.	Cellule pour analyse in-situ	137
1.2.	Conditions des analyses électrochimiques	138
1.2.1.	Cyclage galvanostatique	138
1.2.2.	Voltamétrie cyclique	139
1.2.3.	Étude cinétique	139
1.3.	Analyses structurales in-situ et post mortem	140
2.	Caractérisation électrochimique.....	141
2.1.	Les réactifs.....	141
2.1.1.	L'élément Sn	141
2.1.1.1.	Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique.....	141
2.1.1.2.	Analyse par voltamétrie cyclique.....	142
2.1.2.	L'élément Si submicrométrique	143
2.1.2.1.	Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique.....	143
2.1.2.2.	Analyse par voltamétrie cyclique.....	144
2.1.3.	L'élément Al.....	145
2.1.3.1.	Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique.....	145
2.1.3.2.	Analyse par voltamétrie cyclique.....	146
2.1.4.	Carbone graphite	147
2.1.4.1.	Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique.....	147
2.1.5.	Noir de carbone	148
2.1.5.1.	Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique.....	149
2.2.	L'intermétallique Ni _{3,4} Sn ₄	149
2.2.1.	Intermétallique Ni _{3,4} Sn ₄ synthétisé par métallurgie des poudres	150
2.2.1.1.	Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique.....	150
2.2.1.2.	Analyse par voltamétrie cyclique.....	151
2.2.2.	Effet du broyage sans carbone.....	152
2.2.2.1.	Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique	152
2.2.2.2.	Analyse par voltamétrie cyclique.....	153
2.2.2.3.	Etude cinétique.....	154
2.2.3.	Effet du broyage avec carbone	154
2.2.3.1.	Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique.....	154
2.2.3.2.	Analyse par voltamétrie cyclique.....	155
2.2.3.3.	Etude cinétique.....	156
2.2.3.4.	Caractérisation morphologique au premier cycle par MEB ex-situ.	157
2.2.4.	Récapitulatif	158
2.3.	Les matériaux composites	163
2.3.1.	Les composites Ni _{3,4} Sn ₄ + Al	163

2.3.1.1. Composite $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al}$	163
<i>i.</i> Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique.....	163
<i>ii.</i> Analyse par voltamétrie cyclique.....	164
2.3.1.2. Composite $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al} + \text{C}$	164
<i>i.</i> Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique.....	165
<i>ii.</i> Analyse par voltamétrie cyclique.....	165
2.3.1.3. Récapitulatif.....	166
2.3.2. Les composites $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$	167
2.3.2.1. Composites $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$	167
<i>i.</i> Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique.....	167
<i>ii.</i> Analyse par voltamétrie cyclique.....	168
2.3.2.2. Composites $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{C}$	169
<i>i.</i> Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique.....	169
<i>ii.</i> Analyse par voltamétrie cyclique.....	170
2.3.2.3. Récapitulatif.....	171
2.3.3. Les composites $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$	172
2.3.3.1. Composites $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$	173
<i>i.</i> Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique.....	173
<i>ii.</i> Analyse par voltamétrie cyclique.....	174
<i>iii.</i> Etude des mécanismes réactionnels lors du premier cycle par DRX in-situ	175
<i>iv.</i> Etude des méca. réactionnels lors du premier cycle par spectroscopie Mössbauer in-situ	180
<i>v.</i> Etude cinétique	187
2.3.3.2. Composites $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$	188
<i>i.</i> Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique.....	188
<i>ii.</i> Analyse par voltamétrie cyclique.....	189
<i>iii.</i> Etude des mécanismes réactionnels lors du premier cycle par DRX in-situ	191
<i>iv.</i> Etude des méca. réactionnels lors du premier cycle par spectroscopie Mössbauer in-situ	194
<i>v.</i> Etude cinétique	202
<i>vi.</i> Etude de la morphologie d'électrode lors du premier cycle par MEB ex-situ	202
<i>vii.</i> Etude de la microstructure post-mortem par MET ex-situ.....	207
2.3.3.3. Effet de la variation du taux de carbone.....	209
2.3.3.4. Effet de l'augmentation de la durée de broyage.....	212
2.3.3.5. Récapitulatif.....	213
3. Bibliographie.....	215
Chapitre IV : Discussion	216
1. Effet de l'influence du carbone :	218
1.1. Effet de la nature de la matrice sur les performances électrochimiques :.....	219
1.1.1. La capacité :.....	219
1.1.2. La stabilité électrochimique:	222
1.1.3. La cinétique :	225
1.2. Inconvénients du carbone	226
1.2.1 Surface spécifique :.....	226
1.2.2 Influence sur le composé intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$:	227
2. Effet de l'aluminium sur la bonne performance des matériaux :	227
2.1 Influence sur le composé $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$:.....	228
2.2 Influence sur le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) :	228
3. Récapitulatif :	233
4. Bibliographie :	235
Conclusion générale et perspectives.....	236
Annexes.....	241

Introduction générale

Introduction générale

Le secteur énergétique est l'un des domaines les plus importants de nos jours. La production énergétique mondiale actuelle est principalement issue des méthodes de génération conventionnelles (85% de la consommation énergétique en 2007) [1] qui utilisent les combustibles fossiles comme le pétrole, le gaz et le charbon. Or, ces ressources sont limitées et approchent de l'épuisement à cause de la demande continue due à la croissance démographique mondiale et à l'émergence économique des pays en voie de développement. La flambée des prix des combustibles fossiles que connaît le monde actuel en est un résultat concret. De plus, il est prévu que la consommation énergétique de ces pays, dont la Chine l'Inde et le Brésil particulièrement, atteigne 70 % de la consommation mondiale en 2050, contre 30 % aujourd'hui [2]. La situation est d'autant plus inquiétante du point de vue environnemental. En effet, lors de ces dernières années, les changements climatiques liés au réchauffement de la planète sont de plus en plus notables. La température moyenne de l'air à la surface du globe a augmenté avec une vitesse de 0,13 °C/décennie pendant les 50 dernières années [2]. La cause en est l'accroissement de l'émission des gaz à effet de serre tels que le CO₂. Outre la production énergétique, le domaine du transport routier est également l'un des secteurs les plus polluants après le secteur industriel.

Ce bilan inquiétant ne peut qu'inciter la communauté scientifique à trouver des nouvelles solutions de génération d'énergie en adoptant des méthodes alternatives propres. Par conséquent, une modification fondamentale des schémas énergétiques mondiaux est nécessaire. Le sommet de Rio en 1992 et le protocole de Kyoto en 1997 ont ciblé la réduction des émissions du gaz carbonique. Pour ce faire, l'orientation vers les énergies renouvelables propres est primordiale, sachant qu'elles ne représentent aujourd'hui que 13 % de la production énergétique. Dans le domaine du transport, le remplacement des voitures actuelles par des voitures électriques hybrides (HEV) ou des voitures entièrement électriques (EV) est souhaité. Cela permettra une réduction considérable des émissions des gaz polluants voire leur complète suppression si la production de l'énergie est propre. Néanmoins, les énergies renouvelables telles que les énergies solaires, éoliennes, et maritimes sont pénalisées par leur intermittence et fournissent une densité d'énergie moins intéressante que celle des énergies fossiles. C'est pour cette raison que le stockage d'énergie est très important pour assurer une fourniture énergétique optimale et régulière. Malheureusement l'électricité qui est le vecteur énergétique le plus attractif de nos jours, souffre de l'insuffisance des performances actuelles des moyens de stockage, que ce soit pour des applications stationnaires (génération d'énergies propres) comme embarquées (voitures électriques). En effet, celles-ci se distinguent par une méthode de propulsion différente puisqu'elles utilisent des moteurs hybrides ou entièrement électriques contenant des accumulateurs électrochimiques rechargeables au lieu du moteur à explosion classique fonctionnant avec la combustion des fuels.

En plus des besoins de stockage électrique cités ci-avant (stationnaire et embarqué), la prolifération de la technologie électronique portable (ordinateurs, téléphones, caméscopes, appareils photos, baladeurs ...) requiert une forte utilisation des batteries rechargeables. Ces batteries doivent répondre à des spécificités bien précises telles qu'une haute densité d'énergie et une longue durée de vie pour un encombrement minimum et une légèreté maximum.

De nos jours, plusieurs types d'accumulateurs existent. Des batteries plomb-acide sulfurique, en passant par les batteries Nickel Cadmium (Ni-Cd) et Nickel Métal-Hydrure (Ni-MH), aux batteries Lithium ion (Li-ion), ces dispositifs balayent tous les domaines énergétiques, chacun ayant une spécificité précise. Les batteries plomb-acide sont les plus anciennes batteries rechargeables (1859 par Gaston PLANTÉ). Elles sont largement utilisées

pour le démarrage des moteurs des véhicules à combustion interne jusqu'à aujourd'hui. Les batteries Ni-Cd sont plus puissantes, et sûres (résistantes aux variations de température et aux chocs mécaniques) mais plus coûteuses. Elles sont utilisées dans les domaines industriels tels que l'aéronautique et les alimentations de secours en ferroviaire ou en télécommunication. Dans les ménages, ce type de batteries a été remplacé dans les années 1990 par les batteries Ni-MH à cause de la toxicité du cadmium et la difficulté à maîtriser sa récupération pour le recyclage, mais aussi grâce à la meilleure performance des nouvelles batteries Ni-MH. Ces dernières sont utilisées actuellement pour l'alimentation des moteurs électriques dans l'industrie automobile (Prius Toyota), ferroviaire (tramway de Nice) et dans quelques dispositifs électroniques portables. Depuis quelques années, les batteries Li-ion domine le marché [3]. Le diagramme sur la figure 1 montre l'évolution des ventes des différentes batteries depuis 1995 à 2008, ainsi que les prévisions jusqu'en 2015.

Le succès que connaît la batterie Li-ion est dû à plusieurs caractéristiques qui la distinguent des autres types de batteries rechargeables. Elle est capable de stocker plus d'énergie par unité de masse que les autres batteries, d'où sa légèreté. Elle a également l'avantage d'avoir un potentiel élevé qui atteint 3 à 5 V par cellule dans des électrolytes organiques, une haute capacité volumique qui la rend compacte et une longue durée de vie. En plus, elle a l'atout de ne pas avoir d'effet de mémoire et elle a une bonne capacité à des régimes élevés, ce qui fait augmenter son efficacité énergétique. Toutefois, cette batterie a aussi des inconvénients : Elle reste relativement chère en comparaison avec les autres batteries rechargeables du marché, elle a besoin d'un temps de charge assez long (3h), elle ne tolère pas les surcharges et les sur-décharges, elle contient des électrolytes organiques inflammables. Finalement, son autonomie actuelle doit être améliorée pour des applications nécessitant de hautes densités d'énergie telle que l'alimentation des voitures électriques.

Le besoin de surmonter ces limitations pousse divers pays au monde dont les pays européens, les Etats Unis d'Amérique, et l'Asie (Japon, Chine, Corée) à investir largement dans le domaine de la recherche et le développement des batteries Li-ion [4]. Leur but est de développer des batteries dont les caractéristiques répondent à la fois à tous les facteurs cruciaux que sont le coût, la sécurité, la durabilité, la puissance et la capacité. En effet, les batteries Li-ion actuelles sont utilisées largement dans le domaine électronique portable et fonctionnent bien. Toutefois, ces batteries contiennent des matériaux comme le cobalt qui est

un élément coûteux. Pour des applications nécessitant de plus hautes densités d'énergie, tel que le domaine automobile, le surdimensionnement de ces batteries pourraient conduire à des problèmes de sécurité. Ainsi, l'inflammabilité et la décomposition des électrolytes peut provoquer des explosions. Il est donc nécessaire de trouver de nouveaux matériaux thermiquement stables avec de hautes capacités. Un autre problème, est lié à l'expansion et la contraction volumique de certains matériaux contenus dans les électrodes, pendant la charge et la décharge de la batterie, menant à des fissures dans l'enveloppe de la batterie à long terme.

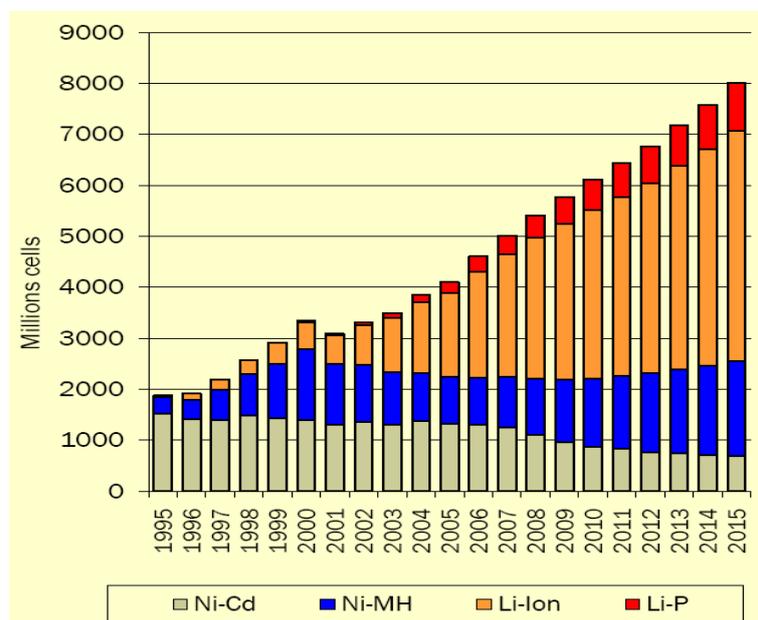


Figure 1 : Ventes mondiales en millions de cellules de batteries rechargeables Ni-Cd, Ni-MH, Li-ion et lithium polymère (Li-P) [5].

Ainsi, le domaine des matériaux se voit directement concerné par ces difficultés. Les scientifiques cherchent de nouveaux designs et concepts pour la batterie Li-ion pour tous ses composants : changement de type d'électrodes positives ou négatives contenant de nouveaux matériaux capacitifs, innovation dans la mise en forme et la structuration des matériaux des électrodes et finalement variation de la nature de l'électrolyte qui peut être liquide, solide ou gélifié.

Dans le présent mémoire, seront présentés les travaux issus d'une collaboration entre le laboratoire CMTR (Chimie des Matériaux et Terres Rares) de l'ICMPE (Institut de Chimie

et des Matériaux Paris-Est) et la société SAFT (premier concepteur, développeur et producteur mondial de batteries de haute technologie pour les applications de l'industrie et de la défense). L'étude consiste à élaborer, caractériser puis optimiser de nouveaux matériaux composites à base de silicium et d'alliage d'étain pour les électrodes négatives des batteries Li-ion. La compréhension des propriétés chimiques et microstructurales de ces matériaux ainsi que leurs propriétés électrochimiques est le but de ce travail. Ces nouveaux matériaux de composition globale $\text{Si}_x\text{Ni}_y\text{Sn}_z\text{Al}_u\text{C}_v$ ont fait l'objet d'un dépôt de brevet en 2010 [6].

Cette étude est développée en quatre parties. Dans le premier chapitre du manuscrit est exposé l'état de l'art des batteries Li-ion. Leur histoire et leur fonctionnement sont décrits. Une étude bibliographique est donnée, traitant des différents composants de la batterie et les matériaux utilisés. L'accent est mis particulièrement sur les matériaux des électrodes négatives, et nous traitons les différents types existants. Ce chapitre se conclut par une révision des études les plus récentes concernant les matériaux composites à base de silicium et d'étain ainsi que les diverses méthodes de mise en forme et de structuration exploitées dont la mécanosynthèse, permettant de situer notre approche pour la conception des nouveaux matériaux.

Les résultats expérimentaux de ce travail sont donnés dans les deux chapitres suivants. Dans le deuxième chapitre sont expliquées les méthodes de synthèse et sont donnés les résultats obtenus pour les caractérisations chimique et structurale des matériaux synthétisés. Le troisième chapitre concerne les résultats électrochimiques des mêmes matériaux. Pour les deux types de caractérisation structurale et électrochimique, nous avons d'abord analysé les composants réactifs qui servent à la synthèse des matériaux composites de type $\text{Si}_x/\text{Ni}_y\text{Sn}_z/\text{Al}_u/\text{C}_v$. Nous avons ensuite traité l'intermétallique binaire $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ qui a une importance cruciale pour la synthèse et les propriétés électrochimiques de nos composites, pour finir avec les différents types de composites $\text{Si}_x/\text{Ni}_y\text{Sn}_z/\text{Al}_u/\text{C}_v$ synthétisés.

Finalement, le quatrième chapitre s'applique à analyser et discuter les résultats expérimentaux obtenus lors des deux chapitres précédents, en réalisant une comparaison entre les propriétés microstructurales et les performances électrochimiques des différents composites.

Bibliographie :

- [1] CEA, Mémento sur l'énergie, Edition 2010.
- [2] AFH2-LD, Situation mondiale de l'énergie, Mémento de l'Hydrogène, fiche 2.1 (2007) 1-5.
- [3] R. J. Brodd, Lithium Ion Batteries, vol. Chapter 1, 2009. 1-7.
- [4] J. Tollefson, Charging up the future, Nature, 456 (2008) 436.
- [5] C. Pilot, Main Trends For The Rechargeable Battery Market Worldwide 2007-2015, Avicenne Développement (2008).
- [6] C. Jordy, G. Caillon, T. Hézèque, C. Audry, F. Cuevas, M. Latroche, "Composition de matière active pour électrode négative d'accumulateur lithium-ion." EP2239803 (2010), US2010270497(2010).

Chapitre I

Recherche bibliographique et objectifs de l'étude

Chapitre I

Recherche bibliographique et objectifs de l'étude

Avant toute étude, il est important d'avoir une connaissance globale sur le sujet traité du point de vue historique et technique. Ce chapitre a pour rôle de cerner plusieurs approches concernant les batteries Li-ion. Nous débuterons par l'histoire de leur découverte et le principe de leur fonctionnement, en allant jusqu'à leur développement par les technologies les plus avancées de nos jours (types de matériaux, techniques de mise en forme et de structuration). Ici, nous rapporterons les différentes formulations utilisées dans les électrodes et l'électrolyte et tout particulièrement celles qui composent les électrodes négatives. Un plus grand intérêt est consacré aux systèmes binaires, ternaires, intermétalliques et matériaux composites, dans le but de montrer leurs avantages et de pouvoir ensuite introduire le concept du matériau composite faisant l'objet de notre étude.

Chapitre I : Recherche bibliographique et objectifs de l'étude

1. Les batteries Li-ion :	9
1.1 Concepts de base :	9
1.2 Un peu d'histoire :	11
1.3 Principe de fonctionnement :	14
2. Les cathodes :	17
3. Les électrolytes :	20
4. Les anodes :	22
4.1. Les carbones :	22
4.2. Les alliages Li-M :	24
Quels mécanismes réactionnels ?	24
Quels éléments utiliser ?	25
Quelles difficultés ?	28
4.3. Les systèmes binaires et ternaires et les matériaux composites :	29
4.3.1. Les systèmes binaires :	29
Les binaires avec un seul élément actif :	29
Les binaires avec deux éléments actifs :	30
Autres matériaux :	31
4.3.2. Les composites ternaires et multi-phasés :	31
Quel intérêt a le carbone ?	32
Quel intérêt a la structuration ?	32
5. Le broyage mécanique et la mécanosynthèse :	33
Quelle différence entre les deux ?	33
Pourquoi un tel succès ?	34
Comment ça marche ?	34
Les types de broyeurs :	36
Quels intérêts dans le domaine des batteries Li-ion ?	37
6. Le concept du matériau étudié et les objectifs à atteindre :	38
7. Bibliographie :	41

1. Les batteries Li-ion :

1.1 Concepts de base :

Pour mieux introduire les batteries Li-ion, il est important de comprendre quelques définitions de base qui seront utiles tout au long de ce manuscrit. Tout d'abord, que veut-on dire par une cellule électrochimique ?

Une cellule électrochimique est un dispositif qui convertit l'énergie chimique en énergie électrique directement à travers des réactions d'oxydoréduction. Ces réactions ont lieu au niveau des électrodes qui baignent dans un électrolyte conducteur ionique et isolant électronique. On appelle l'électrode à laquelle se produit une réaction d'oxydation « anode » et celle à laquelle se produit une réaction de réduction « cathode ». Les matériaux d'électrodes doivent être de bons conducteurs électroniques et ioniques. Les électrodes sont connectées par un circuit électrique externe. Une cellule électrochimique est appelée pile si celle-ci fournit de l'énergie lors d'une réaction spontanée en circuit fermé, elle est par définition un générateur d'énergie, on dit que la cellule est en décharge. Au contraire dans le cas d'une réaction non spontanée, la cellule consomme de l'énergie, c'est le cas par exemple d'un électrolyseur, et d'un accumulateur en état de charge [1]. La figure 2 montre le fonctionnement d'une cellule électrochimique en état de charge et de décharge.

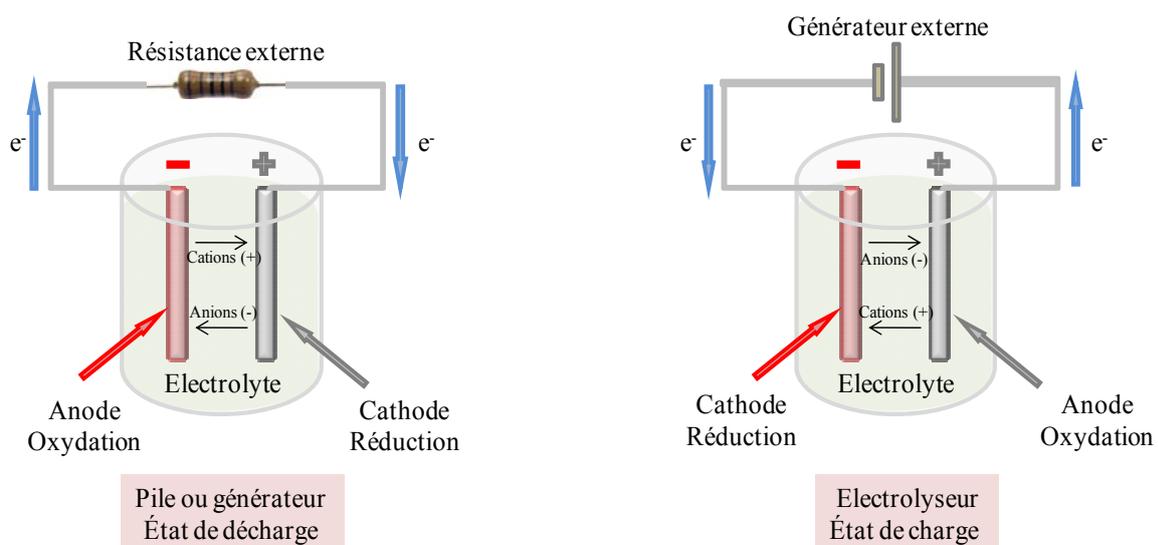


Figure 2 : Schéma de fonctionnement d'une cellule électrochimique en état de décharge (pile) et de charge (électrolyseur).

Comme il peut être remarqué sur la figure 2, l'électrode qui joue le rôle d'une anode lors de la décharge de la cellule électrochimique se transforme en cathode lors de la charge électrochimique de la cellule. Néanmoins, celle-ci garde la même polarité c'est-à-dire le potentiel électrochimique le plus bas, c'est la raison pour laquelle elle est couramment appelée électrode négative. De même, la contre électrode au potentiel le plus élevé est appelée électrode positive.

Les cellules rechargeables dites aussi générateurs secondaires, dont les réactions d'oxydoréduction sont réversibles, sont appelées accumulateurs. Ainsi, le terme « **batterie** » est défini comme étant l'ensemble de plusieurs accumulateurs rassemblés en série et/ou en parallèle.

A l'état d'équilibre (circuit ouvert), une différence de potentiel, appelé potentiel standard ΔE° , s'établit entre les deux électrodes. Quand la cellule électrochimique est en état de décharge (circuit fermé), les réactions d'oxydoréduction produites au niveau des électrodes génèrent une diminution d'enthalpie libre ΔG° qui est une énergie chimique qui dépend directement du potentiel standard ΔE° d'après l'équation (E1) [2] :

$$\Delta G^\circ = - n F \Delta E^\circ \quad (\text{E1})$$

avec, « n » le nombre d'électrons échangés par mole de réactif, « F » la constante de Faraday (96500 C ou 26,8 Ah), et ΔE° le potentiel thermodynamique d'équilibre (potentiel standard) calculé par l'équation de Nernst. L'équation (E1) exprime la conversion de l'énergie chimique en énergie électrique. Ainsi, la quantité d'électricité générée lors de cette décharge représente la capacité fournie par l'accumulateur. Celle-ci dépend de la quantité de matière présente dans l'électrode, elle est souvent exprimée en Coulombs ou en ampère-heure par gramme de matière active [3]. La capacité spécifique fournie par la matière active est donnée par :

$$C(\text{mAh/g}) = \frac{n \times F}{M} = \frac{I \times t}{m} \quad (\text{E2})$$

avec, « n » le nombre d'électrons échangés par mole du matériau, « M » la masse molaire du matériau actif en (g/mol), « m » la masse du matériau actif en (g) et I le courant électrique fourni en (mA) lors de la décharge qui dure un temps « t » en (h).

L'énergie d'une cellule électrochimique est la multiplication de la capacité de la cellule fois le potentiel standard de celle-ci :

$$E \text{ (Wh)} = C \text{ (Ah)} \times \Delta E^\circ \text{ (V)} \quad (\text{E3})$$

Cette valeur représente l'énergie maximale que peut fournir la cellule. Par conséquent, il est intéressant d'obtenir des tensions nominales élevées à circuit ouvert en état chargé. Nous définissons deux types d'énergie, spécifique et volumique de façon à ce que l'énergie spécifique soit l'énergie maximale fournie par unité de masse (Wh/g) du matériau actif, et l'énergie volumique soit celle fournie par unité de volume (Wh/l).

La puissance d'une cellule électrochimique est définie comme étant la quantité d'énergie que le matériau actif est capable de fournir ou de recevoir par unité de temps. Cette grandeur est exprimée en Watt, et peut être également normalisée à la masse du matériau actif (W/Kg) ou à son volume (W/l). La puissance est d'autant plus élevée que le temps de décharge est court et que sa résistance interne est faible. Cette caractéristique dépend de la vitesse à laquelle les réactions électrochimiques se produisent. Souvent le terme «régime» est utilisé pour déterminer la vitesse à laquelle se charge ou se décharge une cellule. Par exemple, un régime de C/10 en décharge correspond à la capacité maximale C fournie par le matériau actif en 10 h. Ainsi, la puissance d'une cellule est d'autant plus grande qu'elle est capable de se décharger à des régimes plus élevés. Si le matériau est puissant, il sera capable de délivrer la même capacité de décharge à un régime plus élevé. Par exemple, à un régime de 10 C, la décharge se fait en 6 minutes.

Une cellule électrochimique est également caractérisée par sa durée de vie. Une longue durée de vie est liée à la fourniture d'une capacité optimale et constante tout au long du cyclage électrochimique, c'est-à-dire une succession de charges et de décharges de la cellule.

1.2 Un peu d'histoire :

Si nous cherchons quel type de batterie est utilisé dans nos téléphones portables, nos ordinateurs portables, nos caméscopes, etc, ... nous trouverons sans doute des batteries Li-ion. Comment en sommes nous arrivés là ? Pourquoi un tel succès ?

Ce succès revient principalement à l'élément lithium, qui a de nombreuses caractéristiques avantageuses. D'abord, le lithium est l'élément chimique le plus réducteur vu le potentiel standard bas du couple Li^+/Li par rapport à l'électrode normale à hydrogène ($E^\circ = -3,05 \text{ V/ENH}$ à $25 \text{ }^\circ\text{C}$) [2]. Ceci a permis de réaliser des accumulateurs à haute densité d'énergie (Wh) avec une tension en circuit ouvert au delà de 4 V. En plus, le lithium est un très bon conducteur électrique et libère facilement son électron de valence ce qui fait de lui un bon matériau d'anode. Il est le plus léger des métaux, sa masse atomique est égale à $6,94 \text{ g/mol}$ et sa densité est de $0,534 \text{ g/cm}^3$ permettant de fournir des capacités massique et volumique très élevées : $3,86 \text{ Ah/g}$ et $2,08 \text{ Ah/cm}^3$ respectivement.

Les premières anodes au lithium sont relativement récentes. Un grand intérêt leur a été consacré à la fin des années 50 pour être utilisées comme électrodes dans les batteries au lithium primaires (batteries non rechargeables) qui représentaient de larges avantages en comparaison avec leurs concurrentes, surtout en terme de capacité, de durée de vie (de 5 à 10 ans) et de domaine opérationnel de température qui est assez large. Il existe plusieurs modèles d'anodes utilisées dans différentes applications en fonction de leur densité d'énergie [4], notamment pour caméras, montres, mémoires de sauvegarde et applications militaires.

Au début des années 70, les recherches sur les batteries secondaires au lithium ont vu le jour. Ces batteries contiennent une anode de lithium métallique et une cathode à base de matériau d'intercalation de l'ion Li^+ . Cette technologie est baptisée « Lithium métal » et offrait de multiples avantages telle qu'une haute densité d'énergie volumique et énergie spécifique atteignant les 400 Wh/l et 150 Wh/kg respectivement à température ambiante et un faible taux d'autodécharge. Pour l'électrode positive, il y a eu divers matériaux proposés qui intercalent réversiblement les cations Li^+ dans les sites interstitiels sans modification notable de la structure cristalline du composé hôte (réaction topotactique). D'abord, les chalcogénures de métaux comme les sulfures (MoS_2 , TiS_2) [5] et les sélénures (NbSe_3) [6] ont été utilisés. Puis sont venus les oxydes métalliques comme VO_x [7] et WO_3 générant des tensions de fonctionnement et des capacités plus élevées [8]. Finalement, en 1980, Goodenough et Mizushima ont proposé la famille des composés d'oxydes de métaux de transition lithiés Li_xMO_2 ($M = \text{Co}$ et Ni) [9] qui connaissent un grand succès jusqu'à nos jours grâce à leurs tensions de fonctionnement élevées. Mis à part ces matériaux d'intercalation qui ont été les plus utilisés pour les batteries secondaires au lithium, il en existe d'autres comme les

polymères dopés aux anions et conducteurs électroniques (polyacétyle, polypyrrole ou polyaniline...) [4]. Ces matériaux sont coûteux et pas très performants ce qui a diminué leur attractivité.

Dans les années 80, les batteries lithium métal ont été commercialisées pour la première fois pour des applications électroniques portables, mais ont été rapidement retirées du marché à cause des problèmes de sécurité. Malheureusement l'utilisation d'une anode au lithium métallique reste dangereuse vu sa haute réactivité avec l'électrolyte et surtout à cause des problèmes de la formation et de la croissance de dendrites de lithium à la surface de l'électrode négative. Celles-ci se forment dès les premiers cycles et s'intensifient après une dizaine de cycles. Elles finissent par traverser le séparateur causant des courts circuits internes et provoquant dans certains cas une explosion de la batterie. Des essais avec des séparateurs avec des propriétés mécaniques et thermiques améliorées ont été réalisés ce qui diminue le risque de court circuit mais aux dépens de la conductivité ionique. Cette technologie n'a pas connu beaucoup de succès. De nos jours, l'utilisation des électrolytes polymères a permis de relancer l'utilisation des électrodes en lithium métallique. Le groupe Bolloré utilise pour sa voiture électrique « Bluecar » une batterie lithium métal polymère « LMP ».

Pour résoudre les problèmes de sécurité, la recherche s'est orientée vers une nouvelle technologie qui vise le remplacement des électrodes négatives en lithium métallique par d'autres matériaux d'insertion de l'ion Li^+ . Le concept a été proposé puis développé par les équipes de Murphy [8] et de Scrosati [10]. La circulation du lithium entre les deux électrodes à l'état ionique résout le problème de la croissance dendritique. La technologie « Lithium-ion » a été adoptée largement après la proposition de l'intercalation électrochimique des ions lithium dans le carbone graphite par M. Armand en 1978 [11] et R. Yazami en 1983 [12]. En effet, le graphite est un matériau lamellaire capable d'intercaler les ions Li^+ de façon réversible. Il se caractérise par un potentiel proche du couple Li^+/Li ainsi qu'une bonne conductivité électronique ce qui lui confère la possibilité d'être un matériau d'anode intéressant. Toutes ces propriétés, en plus de son faible coût, ont conduit à la première commercialisation des batteries Li-ion (C/LiCoO_2) par Sony corporation en 1991 [13, 14]. Ces batteries ont connues un grand succès et continuent à équiper beaucoup d'appareils électroniques portables de nos jours.

Depuis lors, l'évolution des batteries Li-ion n'a pas cessé. Afin d'améliorer ses performances, une large activité de recherche et développement a lieu accompagnant les

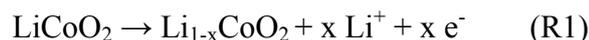
changements technologiques à travers ces années. Ainsi, plusieurs domaines ont été visés pour trouver de nouveaux concepts, approches, matériaux et techniques. Les détails sur ces avancements seront donnés dans la suite de ce chapitre lors de la description des différents composants de la batterie Li-ion. Expliquons d'abord le principe de son fonctionnement.

1.3 Principe de fonctionnement :

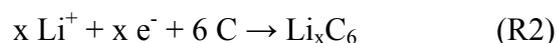
Le concept d'une cellule Li-ion est tout simple. Comme nous l'avons montré dans l'historique présenté ci-avant, la batterie Li-ion se caractérise par des électrodes négatives et positives toutes les deux formées par des matériaux d'intercalation du cation Li^+ . Nous allons baser notre explication sur la batterie Li-ion de type C/LiCoO₂. 'C' étant le carbone graphite et LiCoO₂ un composé à structure lamellaire. Un schéma illustrant le fonctionnement d'une cellule Li-ion « C/LiCoO₂ » est présenté sur la figure 3.

Il a été défini sur le principe de base que dans une cellule électrochimique l'anode est l'électrode qui subit une oxydation pendant la décharge. Dans une cellule Li-ion, par convention, celle-ci gardera le même nom «anode» même si elle subit une réduction pendant la charge et devient cathode. Pour raison de clarté, nous appellerons ici électrode négative l'électrode de plus bas potentiel et électrode positive celle qui a le potentiel le plus haut.

Ainsi, le carbone graphite dans la cellule sur la figure 3 représente l'électrode négative, et le LiCoO₂ est le matériau de l'électrode positive. L'électrolyte utilisé généralement est un sel de lithium (LiPF₆) dissous dans un mélange de solvants organiques non aqueux (par exemple : carbonate d'éthylène – diméthyle carbonate, EC-DMC). Entre les deux électrodes se trouve une couche de séparateur imbibée d'électrolyte. Lors de la charge de la cellule, les ions Li^+ sont extraits de l'électrode positive LiCoO₂ suivant la réaction d'oxydation électrochimique suivante :



Les ions Li^+ traversent l'électrolyte pour s'insérer entre les feuillets du carbone graphite suivant la réaction de réduction électrochimique :



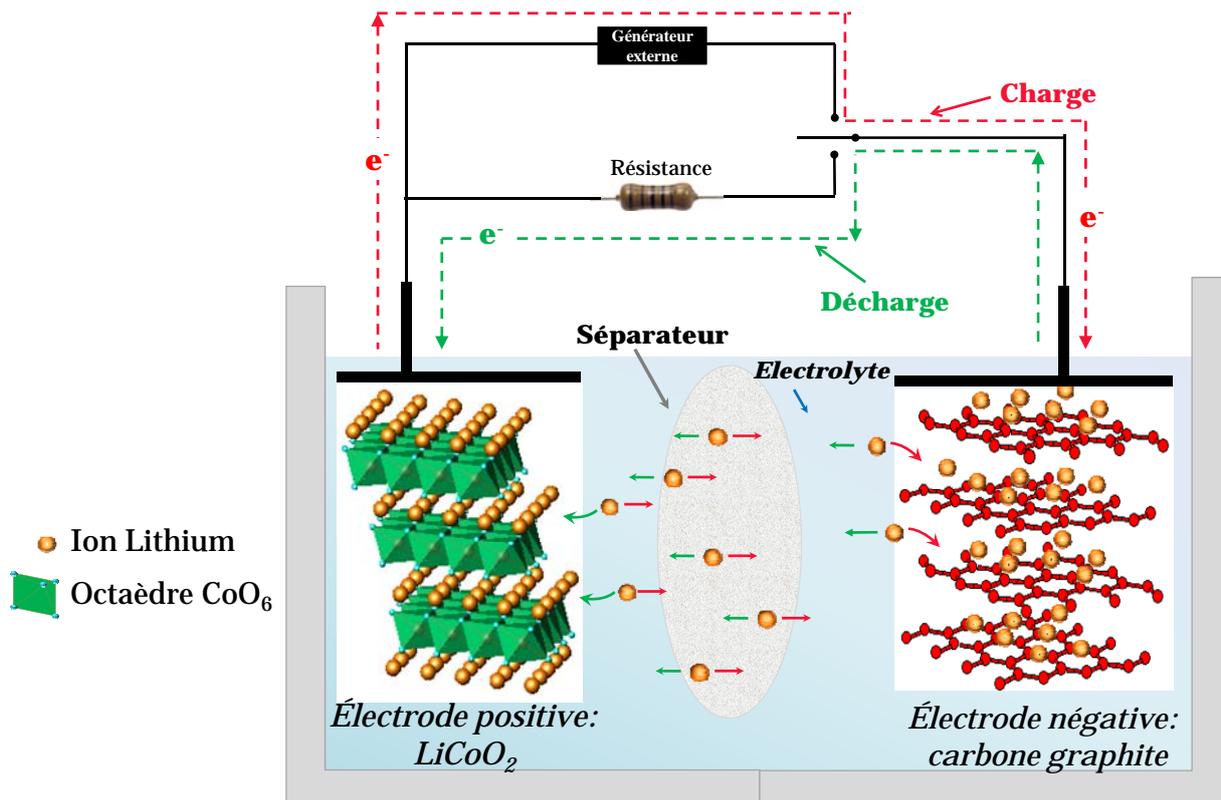


Figure 3 : Schéma illustrant le principe d'une cellule Li-ion en état de charge et de décharge. L'électrode négative est en feuillets de carbone graphite et l'électrode positive en $LiCoO_2$. Le sens de circulation des électrons et la diffusion des ions sont indiqués en rouge pour la charge et en vert pour la décharge.

Lors de la décharge, le processus inverse est réalisé spontanément de façon à désintercaler les ions Li^+ de l'électrode négative (carbone) et les insérer dans l'électrode positive ($LiCoO_2$). Les électrons produits circulent à travers le circuit électrique externe générant un courant électrique. Les réactions d'insertion et de désinsertion du lithium dans les deux électrodes sont topotactiques, ce qui implique une stabilité de la structure des matériaux d'électrodes et permet une longue durée de vie de la batterie.

Il a été prouvé par des analyses 7Li -RMN que le lithium intercalé dans le carbone graphite est sous forme ionique [14]. Par ailleurs, les liaisons de la structure du composé $LiCoO_2$ sont aussi ioniques. Par conséquent, il est clair que tout le lithium dans la cellule électrochimique est sous forme ionique et ne se trouve pas sous forme métallique. D'où l'appellation « lithium – ion ». Nous trouvons aussi l'appellation « Rocking-chair » qui provient du fait des allers-retours des ions Li^+ entre les deux électrodes, les ions sont donc basculés « Rocked » en langue anglaise.

Les matériaux présentés ici ne sont qu'un exemple. Il en existe bien d'autres qui composent les électrodes et l'électrolyte dans les batteries Li-ion actuelles. C'est pourquoi nous avons choisi de présenter un récapitulatif des différents matériaux de cathodes, d'anodes et des électrolytes possibles. Le choix de ces derniers se fait de façon à répondre à certaines exigences. Le matériau d'électrode doit avoir :

- Une enthalpie libre ΔG élevée (en valeur absolue) offrant une large différence de potentiels pour la cellule électrochimique.
- Une grande capacité massique et volumique à intercaler le lithium.
- Une bonne cyclabilité qui se traduit par une bonne stabilité électrochimique du matériau, en minimisant les changements structuraux lors de la charge et la décharge.
- Une excellente conductivité électronique qui diminue le risque d'échauffement résistif et qui permet de minimiser l'utilisation d'un second matériau conducteur.
- Une aptitude à la recharge rapide.
- Une faible solubilité vis-à-vis de l'électrolyte pour prévenir l'autodécharge et augmenter la durée de vie de la batterie.
- Une bonne performance dans un large domaine de température.
- Un faible coût et un caractère environnemental peu nocif.

L'électrolyte quant à lui doit être [15]:

- Un bon conducteur ionique et un isolant électronique dans le domaine de température requis.
- Capable de préserver une bonne stabilité de l'interface électrode/électrolyte lors des changements volumiques du matériau d'électrode, notamment une forte aptitude à reformer rapidement la couche passivante sur la surface d'électrode.
- Chimiquement stable aux températures de fonctionnement.
- Non inflammable et non explosif dans le cas d'un court circuit.
- Non toxique et peu cher.

2. Les cathodes :

Il existe plusieurs variétés de matériaux utilisés pour les électrodes positives pour batteries Li-ion. Quelques uns ont été évoqués lors de la description de la batterie rechargeable en lithium métallique dans la partie historique.

Les dichalcogénures de métaux de transition sont les premiers matériaux lamellaires utilisés comme cathodes pour batteries secondaires. Ils se caractérisent par une structure stable et une bonne conductivité électronique. Le plus populaire des chalcogénures est le TiS_2 qui a été largement étudié [5]. Il est léger et peu coûteux. D'autres chalcogénures de métaux ont également été étudiés comme NiPS_3 [16], NbSe_3 et MoS_2 [17].

Viennent ensuite les oxydes de métaux avec des structures rutile ou spinelle qui possèdent des canaux offrant des sites vacants pour l'insertion du lithium. Ces matériaux permettent d'obtenir un potentiel plus élevé dans la cellule. Nous trouvons parmi eux MoO_2 , MoO_3 [18], WO_2 et WO_3 qui ont été proposés dès les années 70. D'autres oxydes de métaux comme les oxydes de chrome Cr_2O_3 [19], de vanadium V_2O_5 [7] de manganèse MnO_2 [20] et de titane TiO_2 [21] ont été largement développés. Malheureusement, les oxydes de métaux de transition ne sont pas toujours de très bons conducteurs électroniques ce qui cause une polarisation intrinsèque qui mène à une perte en énergie et de puissance de la cellule électrochimique. En plus de la difficulté de diffusion du lithium et d'une capacité peu intéressante, ils peuvent également être très instables par rapport aux électrolytes ou encore coûteux et difficiles à synthétiser à l'échelle industrielle.

Par conséquent, la majorité des batteries Li-ion actuelles ont comme matériau d'électrode positive les oxydes de métaux de transition lithiés tels que LiCoO_2 . Ces matériaux, comme il a été cité auparavant, ont été proposés pour la première fois par Goodenough et Mizushima en 1980 [9]. L'insertion du lithium dans la structure des oxydes de métaux de transition permet d'augmenter la fenêtre de potentiel de la cellule électrochimique (jusqu'à 4,5 V par rapport au couple Li/Li^+) et de fournir par conséquent des énergies plus importantes. LiCoO_2 a une structure lamellaire où les ions lithium et cobalt occupent des sites octaédriques sur des couches alternées (figure 4). Ces sites sont placés dans des réseaux d'ions oxygène O^{2-} dont la structure est hexagonale [22]. Des capacités de l'ordre de 140 à 145 mAh/g ont été obtenues pendant plusieurs cycles [23]. Ce matériau ne présente pratiquement pas de problème. Néanmoins, vu le prix élevé du cobalt (qui représente 80% du

prix de la batterie) il a été proposé de le remplacer par Ni pour obtenir le composé LiNiO_2 qui lui présente une meilleure capacité spécifique (210 mAh/g à 4,2 V) et dont le coût est moins élevé. Toutefois, celui-ci n'a pas connu beaucoup de succès à cause de la difficulté de synthèse, de la mauvaise stabilité de la capacité au cours du cyclage [24] et de sa stabilité thermique moins intéressante. Pour surmonter ces limitations, la substitution partielle par un autre métal de transition a été testée. Ainsi sont apparus les composites lamellaires de type $\text{LiCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$ dans lesquels le cobalt est substitué partiellement par un métal ou plusieurs métaux de transition 'M' tels que le nickel ou le manganèse [25-27]. D'autres métaux comme l'aluminium ou le magnésium ont apporté une amélioration de la durée de vie ainsi que la stabilité thermique [23, 28-32].

Il existe un autre matériau intéressant LiMn_2O_4 de structure spinelle [33]. Ce composite est plus stable thermiquement et permet également l'augmentation du potentiel de la cellule [22]. De plus, Mn est un élément moins coûteux que Co ou Ni, abondant et sans danger pour l'environnement. En termes de structure, contrairement aux matériaux lamellaires où la diffusion de Li^+ se fait en deux dimensions, celle-ci a lieu en trois dimensions (figure 4). En effet la structure spinelle contient des tunnels à travers lesquels les ions lithium diffusent pour occuper des sites tétraédriques [34]. La capacité de ce matériau reste toutefois basse, elle atteint 120 mAh/g [35]. Aussi, le composite LiMn_2O_4 n'est pas stable électrochimiquement à cause de la déformation qu'il subit lors de l'insertion du lithium appelée distorsion « Jahn Teller », mais aussi à cause de son instabilité vis-à-vis de l'électrolyte (dissolution de Mn^{2+}) causant une chute drastique de la capacité lors du cyclage [36]. De multiples études ont été réalisées dans le but de surmonter ces problèmes telle que la substitution de Mn par d'autres éléments (Fe, Co, Ni, Mg, Ti, Ag, Cu,...) ou l'enrichissement de la composition par du lithium [37].

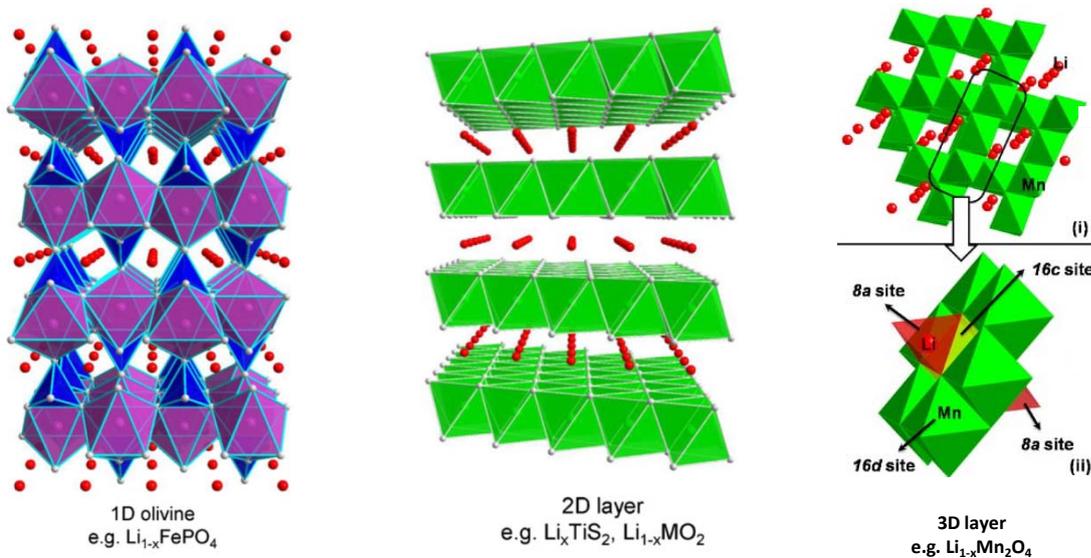


Figure 4 : Représentation de l'insertion du lithium dans des structures : 1D type Olivine (à gauche) lamellaires 2D (au milieu) et des structures 3D type spinelle (à droite). *Extraits des références [38] et [39]*

Les composés cités jusqu'ici ont surtout été utilisés pour les applications portables à faible stockage d'énergie. La communauté des batteries Li-ion se focalise sur un nouveau matériau pour cathode très prometteur : LiFePO_4 . Ce composé a été proposé par Padhi et coll. depuis les années 90 [40]. Il comporte des éléments naturellement abondants, pas chers et non toxiques et il a lui-même une excellente stabilité thermique. Il se caractérise par une structure olivine où les ions lithium se placent entre les octaèdres de FePO_4^- partageant leurs arêtes et leurs origines [41]. Le chemin de circulation des ions est étroit ce qui limite la diffusion des ions Li^+ [40] (figure 4). De plus, sa conductivité électrique est très faible. Malgré ces restrictions intrinsèques, ce matériau est capable de fournir une capacité à température ambiante égale à 110 mAh/g. Les études actuelles ont résolu ces problèmes en diminuant la taille des particules et en les enrobant avec des matériaux conducteurs [42]. LiFePO_4 atteint 167 mAh/g de nos jours [43] avec une très bonne stabilité de la capacité au cours du cyclage [44]. Il présente le matériau de cathode le plus prometteur : en juin 2009, Sony commercialise une nouvelle batterie Li-ion à base de LiFePO_4 , dont la capacité nominale atteint 1100 mAh à 0,2 C avec une rétention de 93 % de la capacité après 2000 cycles [45]. D'autres modifications structurales et une meilleure compréhension de la structure du composé LiFePO_4 , ont permis d'améliorer la cinétique avec de bonnes performances à un régime de 60 C [46].

3. Les électrolytes :

Quatre types d'électrolytes ont été étudiés jusqu'à aujourd'hui dans les batteries Li-ion :

- Electrolytes liquides
- Electrolytes gélifiés
- Electrolytes polymères
- Electrolytes céramiques

Les électrolytes liquides sont des solutions de sel de lithium dissous dans des solvants organiques. Ce sont les premiers à être utilisés dans les batteries Li-ion. Ils ont comme avantage d'être de très bons conducteurs ioniques ($> 10^{-3}$ S/cm) grâce à leur basse viscosité qui facilite la migration des ions Li^+ . Ils se caractérisent également par des potentiels d'oxydation et de réduction de 4,7 V et 1,3 V respectivement par rapport au couple Li/Li^+ [15]. Le sel le plus utilisé dans ce genre d'électrolyte est LiPF_6 compte tenu de sa bonne conductivité ionique, mais il existe d'autres sels comme LiBF_4 et LiClO_4 [47]. Les solvants sont généralement un ou plusieurs des composés organiques : carbonate de propylène (PC), carbonate d'éthylène (EC), diéthyle carbonate (DEC), diméthyle carbonate (DMC) ou éthyl-méthyle carbonate (EMC). Les électrolytes liquides organiques fonctionnent généralement bien mais leur problème majeur est l'inflammabilité.

D'après les lois thermodynamiques, il n'existe aucun électrolyte liquide stable électrochimiquement au contact des électrodes aux potentiels compris entre 0 V et 4,2 V [47]. En effet, une réaction entre l'électrode et l'électrolyte a toujours lieu causant la décomposition de l'électrolyte et formant une couche interfaciale solide/liquide appelée SEI (pour Solid-Electrolyte Interface) [48]. Les produits de cette réaction consomment du lithium, ce qui entraîne une perte de capacité surtout pendant le premier cycle (capacité irréversible). Toutefois, une fois formée, cette couche est passivante et assure la stabilité chimique du système lui offrant une longue durée de vie. Bien entendu, celle-ci doit être conductrice ionique pour assurer la mobilité des ions Li^+ . L'élasticité et la flexibilité sont également deux caractéristiques recherchées dans cette couche pour une meilleure adaptation lors des changements volumiques des électrodes [49].

Les électrolytes gélifiés sont des phases conductrices ioniques formées de sels (typiquement LiPF_6 ou LiBF_6) dissous dans un solvant organique, le tout fixé dans un polymère de masse moléculaire élevée (PVDF-HFP). Le polymère permet la fixation de la phase liquide pour éviter l'écoulement de celle-ci hors de l'accumulateur. Les propriétés des électrolytes gélifiés sont proches de celles des électrolytes liquides. Cependant la conductivité ionique dépend de la masse moléculaire du polymère utilisé. Les mêmes problèmes d'inflammabilité sont notés pour ces électrolytes [50].

Les électrolytes solides en polymère quant à eux, ont été créés spécialement à des fins sécuritaires, notamment lors des problèmes de formations dendritiques dans les piles secondaires « Li-métal ». En effet, non seulement ils bloquent la formation des dendrites car ils jouent le rôle d'un séparateur, mais aussi ils se distinguent par leur stabilité pyrophorique (non inflammable) grâce à leur caractère sec ne contenant pas de solvant. Ils se composent d'oxydes de polyéthylène (PEOs) auxquels des sels de lithium (LiPF_6 ou LiAsF_6) sont ajoutés [51]. En plus, ces électrolytes ont une bonne stabilité électrochimique dans la fenêtre de potentiel requise pour les batteries Li-ion. Le seul inconvénient est la conductivité ionique des ions Li^+ ($< 10^{-5}$ S/cm à température ambiante). Pour l'améliorer, l'introduction de particules d'oxydes comme Al_2O_3 , TiO_2 , SiO_2 ou ZrO_2 a été réalisée [52, 53]. Elle aide à amorphiser le matériau et faciliter l'extraction de l'ion Li^+ du sel, améliorant ainsi la conductivité ionique qui reste faible en comparaison de celle des solutions organiques liquides.

Grâce à la flexibilité et la légèreté des électrolytes polymères, les batteries lithium polymère (LPB's) ont été développées. Une mince couche d'électrolyte est utilisée facilitant la miniaturisation des batteries qui peuvent être pratiques pour des dispositifs électroniques micrométriques.

Finalement, les électrolytes céramiques sont des électrolytes solides inorganiques conducteurs ($> 10^{-4}$ S/cm). Ils se caractérisent par une large fenêtre de potentiel, une bonne stabilité chimique par rapport aux électrodes, une bonne conductivité ionique et pas de toxicité. Néanmoins, ce type d'électrolyte ne s'adapte pas aux changements volumiques des électrodes ce qui les a destinés à être utilisés uniquement dans des micro-accumulateurs contenant des électrodes à couches minces [15]. Des matériaux solides inorganiques comme $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$ [54, 55] ou $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ [56] ont été largement étudiés.

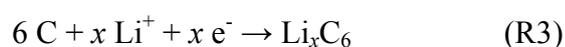
4. Les anodes :

Lors de la description du principe de fonctionnement de la batterie Li-ion, nous avons mentionné l'utilisation du carbone graphite comme matériau d'intercalation du lithium. Ce matériau est largement utilisé comme électrode négative dans les batteries Li-ion pour ses propriétés avantageuses. Dans cette partie de ce chapitre, nous avons choisi de présenter les différents types de carbones utilisés comme anode. Or, pour les applications de plus haute énergie et puissance, le carbone ne suffit plus. Les éléments du groupe 14 de la table périodique tels que le silicium et l'étain, semblent très prometteurs. Ils forment des alliages avec le lithium fournissant des capacités bien plus élevées que celles fournies par le carbone. Une description des nouveaux matériaux capacitifs est donnée dans ce qui suit.

4.1. Les carbones :

Le carbone est un élément abondant dans la nature. Il peut être produit facilement par plusieurs techniques peu coûteuses [3] et il se distingue par de nombreux avantages qui ont fait de lui un matériau phare pour les anodes dans les batteries Li-ion. Il possède une bonne conductivité électrique, une basse densité, une résistance à la corrosion adéquate, une faible expansion thermique, un faible coût et dans la plupart des cas, une haute pureté. De plus, la tension opérationnelle de ce matériau est basse, et sa durée de vie est très longue en comparaison avec d'autres matériaux anodiques d'intercalation ou de conversion utilisés comme anodes pour batteries Li-ion ($\text{Li}_x\text{Fe}_2\text{O}_3$ [57], Li_xWO_2 [58]).

Les performances électrochimiques de l'anode carbonée dépendent largement de la structure du carbone utilisé. Il existe en effet plusieurs types de structures dont la plus utilisée est celle du graphite. Celui-ci se présente sous forme de feuillets empilés en parallèle appelés « graphènes », qui se composent d'atomes de carbone arrangés en hexagones liés dans une configuration sp^2 . Les feuillets sont reliés entre eux par de faibles forces de type Van Der Waals. Pendant la réaction électrochimique du lithium avec le graphite à température ambiante, le cation Li^+ s'intercale entre les feuillets et partage son électron avec les atomes de carbone par une liaison ionique suivant la réaction :



fournissant une capacité spécifique théorique de 372 mAh/g pour $x = 1$. En pratique, ce matériau donne une capacité d'environ 350 mAh/g entre 0 et 0,3 V et a une très bonne tenue au cyclage.

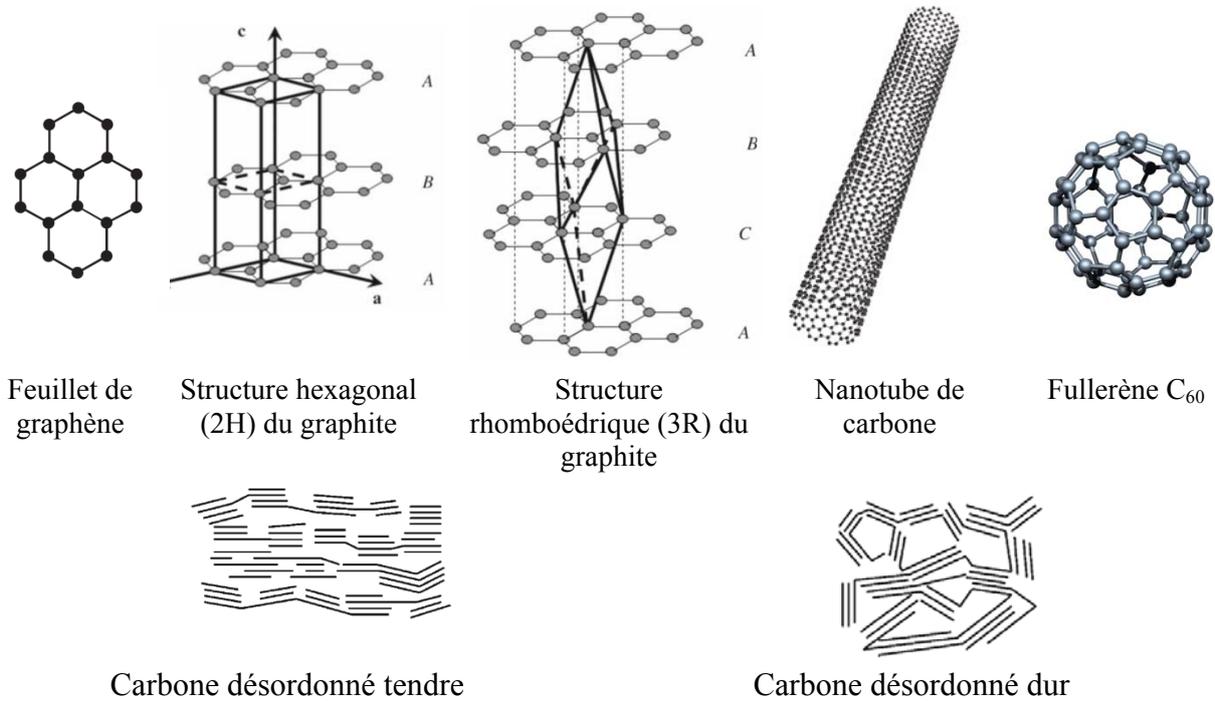


Figure 5 : Images montrant : un feuillet de graphène, les structures cristallines 2H et 3R du graphite, un nanotube de carbone, une sphère fullerène et des carbones désordonnés.

Suivant la superposition des feuillets de graphène, nous distinguons deux types de graphite. Le graphite hexagonal (2H) avec une structure ABAB (adéquat pour les anodes) et le rhomboédrique (3R) de structure ABCABC. Quand le lithium est inséré, la structure du graphite devient AA. Dans la nature, le graphite est un mélange des deux structures 2H et 3R avec une majorité de structure 2H. Par ailleurs, vu la faiblesse des forces de Van Der Waals, quelques feuillets glissent ou effectuent des rotations provoquant du désordre dans la structure et variant la distance inter-feuillets. Par conséquent, le processus d'intercalation du lithium est fortement conditionné par la distance inter-feuillets ($0,336 \text{ nm} < d_{002} < 0,361 \text{ nm}$) [59].

D'autres morphologies peuvent être également obtenues avec les feuillets de graphène comme des tubes (nanotubes de carbone) ou des sphères (fullerène ou carbone mésoporeux MCMB). Sur la figure 5 sont représentées quelques unes de ces structures.

Les carbones amorphes appelés carbones désordonnés [60] se présentent à leur tour sous deux formes; les carbones tendres et les carbones durs (figure 5). Les carbones durs ne

sont pas graphitisables, contrairement aux carbones tendres qui eux le sont à des températures élevées atteignant les 3000 °C. Les carbones durs sont intéressants puisqu'ils fournissent des capacités réversibles spécifiques comprises entre 300 et 900 mAh/g, mais l'hystérésis de potentiel entre la charge et la décharge est grande, la tenue de cyclage reste médiocre (à cause de la difficulté à récupérer le lithium des pores) et la capacité irréversible au premier cycle est plus importante que celle du graphite.

Dans le but d'améliorer la performance des carbones, plusieurs paramètres ont été modifiés. La capacité irréversible aux premiers cycles a été considérablement diminuée par l'utilisation des charbons en cokes, de poudres de graphites ou des fibres de carbone [61]. L'utilisation de 'semi-cokes'[62] ou des carbones désordonnés traités thermiquement [63] a montré une amélioration de la capacité réversible et une meilleure connaissance de la composition de la couche passivante (ou SEI) a été atteinte [64].

D'autres structures comme les nanotubes de carbone ou les graphites super-condensés sont en cours d'étude. Les premiers ont des propriétés électrochimiques et physiques intéressantes. Ils permettent une mobilité très élevée des ions Li^+ , des capacités de 830 mAh/g [65] et une grande flexibilité leur permettant d'être utilisés pour les batteries polymères. Ces matériaux sont encore chers pour pouvoir être largement commercialisés. Les graphites super-condensés quant à eux, contiennent des alliages Li_xC_2 pouvant fournir des capacités de l'ordre de 1116 mAh/g mais l'expérience a montré que la réversibilité de cette phase n'est pas assurée [66].

Parallèlement aux recherches sur les matériaux carbonés, d'autres matériaux alternatifs occupent une large activité de la recherche scientifique. Les alliages Li-M (M = Si, Sn, Al, Mg, Sb...) et les matériaux composites multiphasés sont les plus en vogue et sont présentés dans ce qui suit.

4.2. Les alliages Li-M :

- ***Quels mécanismes réactionnels ?***

Les matériaux anodiques qui forment des alliages avec le lithium se distinguent par deux types de mécanismes réactionnels électrochimiques différents. Dans le premier mécanisme le lithium réagit avec un métal ou un semi-conducteur pour former un composé

lithié. Cette réaction peut entraîner soit la formation d'une solution solide du lithium dans l'élément métallique ou semi-conducteur, soit la formation d'une nouvelle phase provoquant un changement structural. La réaction chimique qui décrit ce premier type de mécanisme s'écrit comme suit : $\text{Li} + x \text{M} \leftrightarrow \text{LiM}_x$ (R4) [67], avec M l'élément actif vis-à-vis du lithium.

Le deuxième mécanisme se caractérise par une réaction de **déplacement**, appelée aussi réaction de **conversion**. Dans ce cas, le matériau est généralement un intermétallique ou un oxyde de métal formé de deux éléments A et B. Le lithium réagit avec l'élément A alors que l'élément B est déplacé de la structure de la phase initiale : $\text{Li} + x \text{AB}_y \rightarrow \text{LiA}_x + xy \text{B}$ (R5). L'élément B peut être actif ou inactif vis-à-vis du lithium. S'il est actif la réaction de lithiation combine les deux réactions de déplacement puis d'alliage pour l'élément B comme suit : $2 \text{Li} + x \text{AB}_y \rightarrow \text{LiA}_x + \text{LiB}_{xy}$ (R6). Les éléments A et B réagissent alors à deux potentiels différents (tels que $E_B < E_A$ [68]). Parfois la réaction de déplacement peut être irréversible, ce qui mène à une perte de capacité au premier cycle et les réactions observées lors des cycles suivants deviennent des réactions d'alliage uniquement. Dans cette situation, l'élément B forme une sorte de matrice pouvant absorber les changements de volume lors de la lithiation et la délithiation de l'élément A.

Pour les réactions où la formation de solution solide a lieu, le profil de cyclage lors de la réaction avec le lithium résulte en une courbe décroissante en pente continue, alors que dans le cas où un changement structural est observé, des plateaux de potentiels se forment indiquant la coexistence de deux phases différentes.

• *Quels éléments utiliser ?*

Plusieurs éléments du tableau périodique forment des alliages avec le lithium fournissant des capacités spécifiques et volumiques variables [67, 69] (figure 6).

D'après le diagramme de la figure 6, les éléments les plus capacitifs sont Si, Ge, Sn, Pb, As, Ga, Sb, Bi, et Al. Toutefois, les études ont visé particulièrement quatre éléments : Si, Sn, Sb et Al. Le choix s'est fait suivant des critères de capacité, de coût, de taux de toxicité et d'abondance naturelle. La lithiation directe de ces éléments se fait suivant une réaction électrochimique d'alliage réversible. En plus de leurs capacités intéressantes, les alliages de lithium se caractérisent par des potentiels de formation (0,1 à 0,9 V) un peu plus élevés que celui du carbone (0,05 V) ce qui permet d'éviter le dépôt du lithium métallique comme cela arrive dans le cas du graphite. Dans les années 70, c'est le système Li-Al [67, 70] qui a attiré

le plus d'attention, mais il a été rapidement abandonné pour être remplacé par les deux éléments Si et Sn dont les capacités sont les plus élevées (tableau 1) [71]. En effet, Si et Sn fournissent des capacités spécifiques théoriques de 3600 mAh/g et 993 mAh/g correspondant à la formation des alliages $\text{Li}_{3,7}\text{Si}$ et $\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$ respectivement [72] (tableau 1).

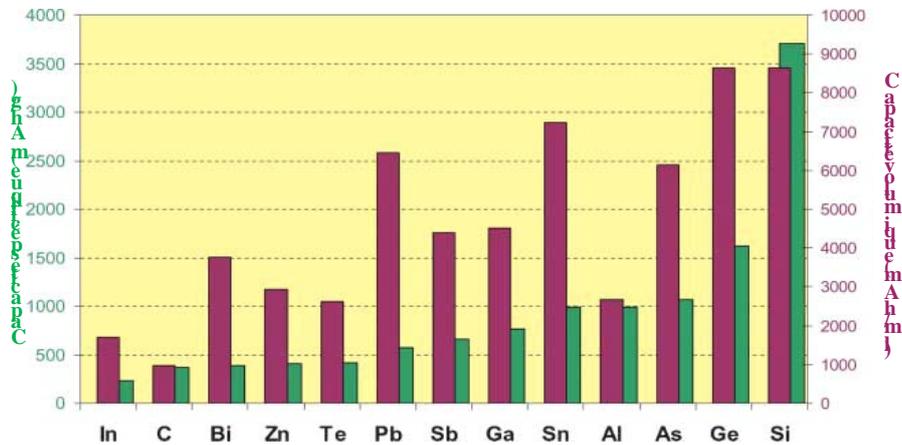


Figure 6 : Capacités spécifiques et volumiques des différents alliages Li-M. Extrait de la référence [69].

Matériaux	Carbone	Si	Sn	Al	Sb
Densité (g/cm^3)	2,25	2,33	7,29	2,7	6,7
Phase lithiée	LiC_6	$\text{Li}_{3,7}\text{Si}$	$\text{Li}_{4,4}\text{Sn}$	LiAl	Li_3Sb
Capacité spécifique théorique (mAh/g)	372	3600	993	993	660
Capacité volumique théorique (mAh/cm^3)	837	9786	7246	2681	4422
Variation de volume (%)	12	320	260	96	200
Potentiel du début de lithiation (V)	0,05	0,4	0,6	0,3	0,9

Tableau 1 : Comparaison des capacités spécifiques et volumiques théoriques, densité, taux de variation du volume et potentiel du début de lithiation de quelques éléments s'alliant au Li.[71]

Plusieurs études ont été réalisées sur la réaction électrochimique avec le lithium des éléments les plus capacitifs Si et Sn.

Un grand intérêt est porté sur l'élément Sn car il forme plusieurs alliages de compositions différentes avec le lithium : Li_2Sn_5 , LiSn , Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, Li_7Sn_2 et $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ [73-76]. Le tableau 2 expose les différents potentiels auxquels les sept alliages Li_xSn sont formés à température ambiante [73].

Potentiel / Li (V)	Valeur de x dans Li_xSn	Alliages Li_xSn connus dans ce domaine
0,380	3,5 à 4,4	Li_7Sn_2 et $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$
0,420	2,6 à 3,5	$\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$
0,485	2,33 à 2,63	Li_5Sn_2
0,530	0,7 à 2,33	Li_7Sn_3
0,660	0,4 à 0,7	LiSn et Li_2Sn_5

Tableau 2 : Potentiels de formation des alliages Li_xSn à température ambiante [73].

La réaction électrochimique de Sn avec Li se manifeste par des plateaux de potentiels dans le profil électrochimique (potentiel vs. capacité) correspondant à la coexistence de deux phases différentes Li_xSn sur le même plateau. Il a été montré que l'alliage le plus riche en lithium existant est $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, mais cette composition est difficile à atteindre [77] et l'observation de la phase Li_7Sn_2 à la fin de la lithiation est la plus courante [78].

Pour l'élément Si, la réaction électrochimique avec Li se traduit par la formation de quatre alliages $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, Li_7Si_3 , $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ et $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. Ces alliages ont été détectés par des analyses réalisées à haute température (415°C) qui montrent des plateaux de potentiel sur les profils électrochimiques de cyclage [76] (tableau 3). Toutefois, la réaction de Si avec le lithium par voie électrochimique à température ambiante montre un seul plateau vers 0,1 V (figure 7) [79]. Plusieurs groupes ont montré que la réaction de Si avec Li résulte en des phases Li-Si amorphes [80, 81]. Pendant la délithiation Si ne recristallise pas. D'autres part, il a été montré par deux groupes la formation d'un alliage $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ($x = 3,75$) cristallin à environ 0,5 V. Cette phase est la plus riche en lithium observée à température ambiante.

Potentiel / Li (V)	Valeur de x dans Li_xSi	Alliages Li_xSi connus
0,048	3,25 à 4,4	$\text{Li}_{22}\text{Si}_5$
0,150	2,33 à 3,25	$\text{Li}_{13}\text{Si}_4$
0,285	1,71 à 2,33	Li_7Si_3
0,345	0 à 1,77	$\text{Li}_{12}\text{Si}_7$

Tableau 3 : Potentiels de formation des alliages Li_xSi à 415°C [76].

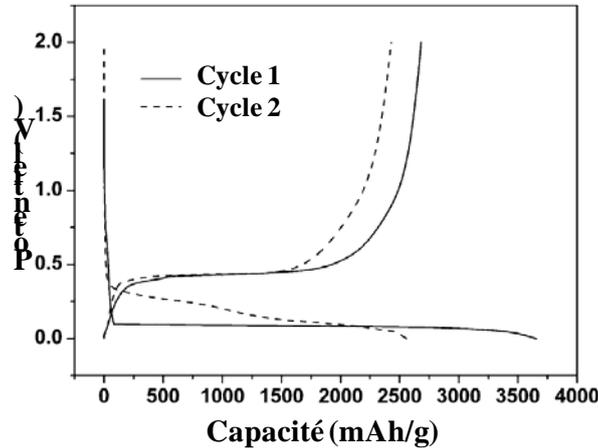


Figure 7 : Profils électrochimiques au premier et deuxième cycle de l'élément Si (poudre Aldrich, 325 mesh) montrant le large plateau à 0,1 V.

- ***Quelles difficultés ?***

L'utilisation de ces éléments en tant que matériaux anodiques a montré que leurs capacités chutent très vite après quelques cycles électrochimiques entraînant une très courte durée de vie de la batterie. Des études ont montré que cette mauvaise durée de vie est due aux très forts changements de volume du matériau lors de la lithiation et la délithiation pendant laquelle la matière se pulvérise provoquant une brusque chute de la capacité [75, 82-84]. Le volume initial de Si, par exemple, augmente de 320 % et celui de Sn de 260 % (tableau 1).

Plusieurs études ont traité les causes provoquant la chute de la capacité réversible, la première étant la perte de réactivité du matériau actif. En effet, après la pulvérisation du matériau, quelques zones de celui-ci se détachent de la matrice environnante et du collecteur de courant. Des observations par microscopie MEB ont confirmé cet effet [75]. Il est supposé que les fissures se forment surtout lors de la délithiation pendant laquelle le matériau subit des contraintes de traction [83]. Ainsi, les zones qui se déconnectent du réseau conducteur emprisonnent du lithium.

La deuxième raison causant la perte de la capacité est la formation de la couche passivante SEI. Celle-ci contrairement au cas du graphite n'est pas formée seulement lors du premier cycle, mais se renouvelle aussi lors des cycles suivants. C'est un processus dynamique accompagnant les variations du volume, ce qui pénalise la capacité globale de la batterie. Des analyses effectuées par HRTEM, FTIR et XPS ont montré que la couche SEI des alliages est différente de celle du carbone graphite [71, 85, 86]. Elle se compose principalement de Li_2CO_3 , des alkylcarbonates variés ROCO_2Li , de LiF , de Li_2O et de

polymères non conducteurs. La composition de celle-ci varie selon le type d'alliage utilisé [71].

D'autres facteurs comme la réduction de l'oxyde de surface au premier cycle, l'agglomération de la matière active pendant le cyclage, une lente diffusion du lithium dans le matériau ou encore le piègeage des ions Li^+ dans les défauts cristallographiques du matériau diminuent la capacité de la batterie.

Pour éviter les pertes de la capacité spécifique et améliorer les performances de l'anode, plusieurs solutions ont été proposées :

- 1- L'utilisation des systèmes binaires, ternaires, d'intermétalliques ou de matériaux composites.
- 2- L'ajout de carbone.
- 3- La structuration et la mise en forme : diminution de la taille des particules, utilisation de matériaux poreux, structuration sous forme de nanofils ...etc.

4.3. Les systèmes binaires et ternaires et les matériaux composites :

4.3.1. Les systèmes binaires :

Les systèmes binaires qui intéressent le domaine des batteries Li-ion se composent d'éléments métalliques ou semi-conducteurs. Le concept des intermétalliques comme matériaux d'anode pour les batteries Li-ion a été introduit puis largement étudié par Thackeray et coll. [87]. Dans un alliage binaire AB_y , l'élément A s'allie au lithium tandis que l'élément B joue le rôle de tampon. B représente un sous-réseau stable qui accommode les changements volumiques de l'élément A. Par conséquent, des réactions de déplacement puis d'alliage se produisent.

- **Les binaires avec un seul élément actif :**

Plusieurs types de systèmes binaires ont été étudiés. L'élément B est inactif vis-à-vis du lithium : il peut être Fe, Ni, Cu ou Nb. Les systèmes comme Cu_6Sn_5 [88-90], FeSn_2 [91], Al_5Fe [92], NiSi_2 [93, 94], Ni_3Sn_4 [95-99], FeSi [100], Cu_2Sb [101], CoSn et CoSn_2 [102-104] ont été largement étudiés. Certains de ces alliages ont montré une stabilité électrochimique intéressante en cyclage jusqu'à 25 cycles [89, 101, 105], vu la bonne conductivité du matériau

et la limitation des changements volumiques. Leurs capacités spécifiques restent toutefois relativement basses (entre 250 et 400 mAh/g). D'autres se caractérisent par de bonnes capacités spécifiques entre 400 et 1300 mAh/g, mais par une stabilité médiocre. Nous citons comme exemple NiSi [106]. La phase NiSi₂ quant à elle, est peu active vis-à-vis du lithium et montre une très grande irréversibilité dès le premier cycle [107]. Il a été montré que l'augmentation du taux de la phase NiSi₂ diminue la performance électrochimique d'un matériau contenant les deux phases NiSi et NiSi₂ et préparé par fusion dans un four à arc sous atmosphère mixte d'argon et d'hydrogène [107]. Pour l'amélioration des performances électrochimiques, des essais comme l'ajout du carbone graphite [94, 108], la nanostructuration par broyage mécanique [94, 108] ou encore la conception de matériaux poreux [109] ou de couches minces [110] ont été testés.

Les composés du système binaire intermétallique Ni-Sn montrent de bons résultats surtout en termes de stabilité. Il a été reporté que l'intermétallique Ni₃Sn₄ est le plus performant. Celui-ci préparé en couche mince sur un substrat en cuivre fournit une capacité de l'ordre de 600 mAh/g pendant une cinquantaine de cycles [110]. Dans cet intermétallique, Li réagit avec Sn pour former des alliages Li_xSn dont le plus riche détecté expérimentalement par voie électrochimique à température ambiante est le Li₇Sn₂, alors que Ni est extrait de la structure par réaction de déplacement. Il a été démontré par des analyses de spectroscopie Mössbauer et DRX ex-situ [95, 98, 99], que pendant la délithiation les atomes de Sn se relient à ceux de Ni pour reformer Ni₃Sn₄. D'autres méthodes de synthèse de cette phase ont été réalisées parmi lesquelles nous citons le broyage mécanique [96, 97, 99, 111], l'électrodéposition sur un substrat collecteur de courant en cuivre [96, 112] ou l'électrodéposition dans des macro-pores ordonnés préparés par moulage tridimensionnel [109, 113]. Cette dernière méthode a permis d'obtenir d'excellents résultats électrochimiques pour Ni₃Sn₄: 500 mAh/g pendant 200 cycles. Toutefois, les capacités obtenues et la stabilité électrochimique des phases Ni-Sn dépendent beaucoup de la morphologie de la matière active et donc de la méthode de préparation.

- ***Les binaires avec deux éléments actifs :***

Il est par ailleurs intéressant d'utiliser des systèmes binaires dont les deux éléments réagissent électrochimiquement avec Li. Les systèmes binaires Sn-Si [84, 114], Sn-Sb [115], Al-Sn [116, 117], Ag-Si [118] ou Ag-Sn [119] ont été étudiés. Comme il a été expliqué auparavant, les deux éléments réagissent à des potentiels différents, ce qui permet à l'un

d'accommoder les variations volumiques de l'autre à des temps séparés. Des résultats intéressants ont été obtenus. Par exemple, le composé amorphe $\text{Si}_{0,66}\text{Sn}_{0,34}$ fournit une capacité de 800 mAh/g avec une stabilité relativement bonne [72]. Toutefois, vu la capacité de lithiation très élevée des deux éléments, une grande expansion volumique est malgré tout remarquée provoquant une mauvaise stabilité électrochimique. Pour éviter cet effet, il a fallu limiter la fenêtre de potentiel de lithiation à des valeurs correspondant à la formation d'un des deux éléments actifs. La morphologie de l'électrode a également un grand impact sur la performance électrochimique des matériaux dans ce cas.

- **Autres matériaux :**

Une autre approche comparable au mécanisme de lithiation des intermétalliques consiste à utiliser des oxydes de métaux de transition M_xO_y . Le lithium réagit réversiblement avec l'oxygène pour former la phase Li_2O qui forme une matrice dans laquelle l'élément M est dispersé sous forme de nanoparticules métalliques M^0 suivant la réaction: $\text{M}_x\text{O}_y + 2y \text{Li} \leftrightarrow x \text{M}^0 + y \text{Li}_2\text{O}$ (R7) qui est une réaction de conversion. Ce mécanisme a été proposé par Poizot et coll. [120]. La réaction est accompagnée également par la formation réversible d'une couche polymère gélatinisée qui enrobe le matériau. La phase M_xO_y est reformée après délithiation. L'élément M peut être Cr, Fe, Co, Ni, Cu, etc. Les deux oxydes de cobalt CoO et Co_3O_4 [121] ont été testés fournissant des capacités élevées de l'ordre de 700 à 800 mAh/g. Puis de nombreux matériaux ont été étudiés, parmi lesquels nous citons NiO [122], FeO [123], Fe_2O_3 [124, 125], CuO [123], Cu_2O [126] et Cr_2O_3 [127]. Malgré une bonne stabilité électrochimique de ces matériaux (100 % de rétention de la capacité après 100 cycles pour CoO [121]), leur potentiel de fonctionnement reste relativement élevé (supérieur à 1 V vs Li^+/Li) en plus d'une polarisation intrinsèque d'environ 1 V. Ces inconvénients les rendent inadaptés pour des applications dans les batteries Li-ion. D'autres systèmes ayant le même mécanisme réactionnel montrent une réactivité semblable à celle des oxydes: les matériaux à base de phosphores CoP_3 [128] $\text{Sn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ et Sn_2ClPO_4 [129], les nitrures GeN [130], les fluorures NiF_2 [131], les sulfures FeS [132] et les hydrures MgH_2 [133, 134].

4.3.2. Les composites ternaires et multi-phasés :

Dans le but d'optimiser les deux propriétés essentielles, capacité réversible et durée de vie, pour un fonctionnement satisfaisant d'une électrode négative, l'utilisation de matériaux composites multiphasés a été proposée. L'idée est de disperser finement un matériau actif dans une seconde phase qui jouera le rôle d'une matrice accommodatrice des changements de

volume, tout en assurant un contact électronique entre les particules. Pour cette raison, la matrice doit assurer un transfert rapide des charges électroniques et ioniques et doit maintenir une bonne stabilité microstructurale globale de l'anode. De même, cette matrice permettra d'espacer les particules actives pour contrer une éventuelle agglomération lors du cyclage. Comme les systèmes binaires, la matrice d'un matériau composite multiphasé peut être active ou inactive vis-à-vis du lithium. Elle peut être sous forme d'une phase intermétallique, d'un oxyde ou même d'un matériau céramique [71]. Plusieurs éléments peuvent être utilisés à la fois. Des systèmes ternaires comme Si-Ti-N [135], Si-Ti-B [136], Si-Al-Sn [137], Sn-Sb-C [138], Ni-Sn-Sb [139], Sn-Mn-C [140], Ag-Sn-Sb [141] ont été étudiés. D'autres systèmes multi-élémentaires comme Sn-Co-M-C avec M un métal de transition (Ni, Fe, Ti, V ou Mn) ont également été testés [142]. Ils se caractérisent par une très bonne stabilité atteignant une centaine de cycles avec des capacités variables selon la nature de M . Citons encore le système Si-Co-Cu-Cr-Al-C préparé par mécanosynthèse qui fournit une capacité de 600 mAh/g stable pendant une cinquantaine de cycles.

- ***Quel intérêt a le carbone ?***

L'ajout du carbone dans la matrice montre souvent des améliorations notables des performances électrochimiques. En effet, comme il a été cité auparavant, le carbone facilite la conductivité entre les différentes phases du composite mais accommode aussi les variations volumiques lors du cyclage. Les matrices carbonées sont préparées soit par broyage mécanique [94, 114], soit par enrobage du matériau actif [143, 144] ou par accrochage du matériau actif sur les feuillets de graphène [138, 145-147], sur des microbilles de carbone mésoporeux (MCMB) [85] ou encore sur des nanotubes de carbone [148] ou par méthode sol-gel pour des matrices en gel carboné [149]. Les performances électrochimiques des matériaux sont nettement améliorées. Par exemple, une capacité de 1900 mAh/g est obtenue avec une bonne stabilité atteignant les 100 cycles pour du Si déposé sur des feuillets de graphite par CVD [146].

- ***Quel intérêt a la structuration ?***

Les méthodes de préparation citées jusqu'ici sont des méthodes qui permettent de contrôler la microstructure du matériau. Comme celle-ci a un impact important sur les performances électrochimiques, un grand intérêt lui a été consacré. La priorité est donnée à la diminution de la taille des particules à l'échelle nanométrique [85, 150-152]. Celle-ci prévient l'agrégation de la matière active mais réduit aussi la longueur de diffusion de l'ion Li^+

permettant ainsi d'obtenir une cinétique plus rapide. Il a été démontré également que les fissures sont moins importantes dans une particule nanométrique puisque les mécanismes de rupture sont modifiés à cette échelle. Toutefois, la réduction de la taille des particules n'élimine pas complètement la chute de la capacité réversible [82, 153].

D'autres architectures de structuration tout aussi intéressantes ont été imaginées. Les matériaux poreux [113, 154], les nanofils [155, 156] et les nanotubes [157] se caractérisent par la présence de zones libres qui accommodent le gonflement de la matière active quand elle s'allie au lithium, permettant une « respiration » de celle-ci. Des résultats très intéressants ont été obtenus [158], mais le coût de préparation est encore très élevé pour que ces matériaux soient étendus à l'échelle commerciale.

Comme cela peut être remarqué, il existe une multitude de méthodes de préparation permettant d'obtenir des microstructures variées. Ici, nous nous intéressons plus particulièrement au broyage mécanique et à la mécanosynthèse comme méthodes de nanostructuration et de synthèse en considérant les multiples avantages qu'offrent ces deux techniques.

5. Le broyage mécanique et la mécanosynthèse :

- *Quelle différence entre les deux ?*

Il existe une nuance entre les deux nominations « broyage mécanique » et « mécanosynthèse ». Le broyage mécanique est un procédé de préparation des matériaux sous forme de poudre permettant la réduction de la taille des particules par la fracture des grains grâce à l'énergie mécanique qui leur est transmise pendant la collision des billes en mouvement. L'effet du broyage mécanique est différent selon la ductilité du matériau et la forme des particules. Ainsi, celles-ci sont facilement cassables si elles sont fragiles et auront tendance à être déformées ou agglomérées dans le cas d'un matériau mou comme l'étain. De même une particule sphérique est moins facilement cassée vu sa disposition à être éjectée par les deux billes par rapport à une particule allongée qui elle reste bloquée. Le broyage mécanique permet également de réduire la cristallinité d'un matériau et peut même produire son amorphisation.

La mécanosynthèse quant à elle, est une technique de synthèse par broyage mécanique qui consiste à mélanger des poudres de différents métaux ou d'alliages ou de composites pour les faire réagir entre eux moyennant une haute énergie. Elle permet de transformer l'énergie mécanique en énergie chimique. Ainsi, des réactions se produisent entre les différentes phases présentes grâce aux fractures puis soudages répétés des particules qui multiplient les interfaces favorisant la diffusion des éléments à l'échelle atomique et par conséquent l'apparition de nouvelles phases avec une bonne homogénéisation du mélange.

Le temps requis pour une mécanosynthèse est typiquement plus élevé que dans un broyage mécanique.

- ***Pourquoi un tel succès ?***

La mécanosynthèse a été développée aux Etats Unis par John Benjamin et coll. en 1970 pour la préparation d'un alliage à base de Ni [159, 160]. De nos jours, cette technique est devenue très utilisée pour la synthèse de divers matériaux (composés, alliages, etc ...) [160]. Elle répond aux besoins technologiques actuels surtout dans le domaine des nanomatériaux et des matériaux métastables. Elle offre la possibilité de faire des synthèses à température ambiante, avec ou sans solvants et a l'avantage de produire des phases métastables non obtenues par les méthodes conventionnelles comme les synthèses à hautes températures. Elle permet également de diminuer la taille des particules à une échelle nanométrique et de faire des traitements de surface, tel que le revêtement des particules d'une poudre par du carbone [161]. De plus c'est un procédé aisé, relativement peu coûteux et qui permet de réaliser des matériaux en 3 dimensions et, si besoin, en grande quantité (40 kg).

- ***Comment ça marche ?***

Il suffit de placer la ou les poudre(s) à broyer avec les proportions désirées dans une jarre, généralement en acier inoxydable ou en agate, avec des billes de la même nature. La taille des particules doit être évidemment inférieure à celle des billes. Le mouvement des billes, suivant des trajectoires variables, résulte en des collisions entre elles emprisonnant les particules et provoquant la déformation plastique, la fracture puis l'agglomération des particules de la poudre sous les contraintes de chocs. La figure 8 schématise ces trois phénomènes lors de la collision de deux billes au sein d'une jarre. Ces trois phénomènes sont répétés plusieurs fois tout au long du broyage jusqu'à atteindre une taille critique pour laquelle la tension de surface des particules est supérieure à la force nécessaire pour la fracture. Une stabilisation de la taille des particules est donc observée.

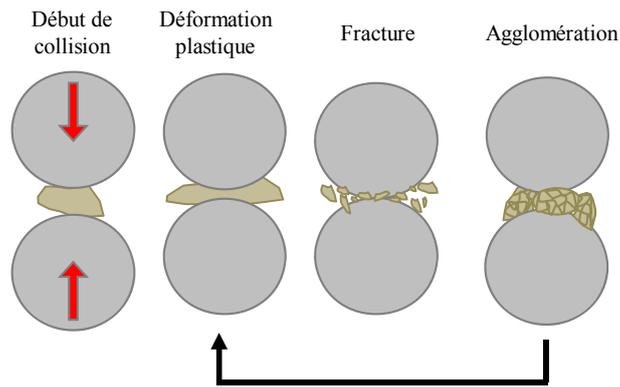


Figure 8 : Schéma illustrant la déformation, la fracture et l'agglomération d'une particule entre deux billes en collision lors d'un broyage mécanique, la flèche noire montre la répétition des trois phénomènes.

Le contrôle de la morphologie, de la microstructure, de l'état de cristallinité, de l'état de division et des phases désirées est possible grâce à la panoplie de paramètres à varier :

- Type de broyeur : il en existe plusieurs différenciés par le mouvement qu'ils effectuent soit vibratoire, planétaire ou même en forme de boucles (Spex).
- Vitesse de broyage : l'augmentation de la vitesse de rotation fait augmenter automatiquement celle des billes au sein de la jarre. Toutefois, il faut trouver une vitesse adéquate pour laquelle les billes retombent au fond de la jarre et interagissent avec la totalité de la poudre.
- Temps de broyage : c'est un des paramètres les plus importants, il dépend de la vitesse du broyage, de la température d'opération, et du rapport massique billes/poudre. Des temps courts de broyage sont généralement souhaités vu le risque de contamination de la poudre par le matériau de la jarre.
- Taille des billes : l'énergie du broyage augmente avec l'augmentation de la taille des billes. Un mélange de différentes tailles de billes est possible, cela permet de diminuer l'agglomération de la poudre.
- Atmosphère au sein de la jarre : il est possible de choisir différentes atmosphères inertes ou réactives selon le besoin. Pour éviter l'oxydation ou la contamination des poudres, il est commun d'utiliser de l'argon ou de l'hélium alors que par exemple, pour synthétiser des hydrures, de l'hydrogène est introduit dans la jarre de broyage.
- Rapport massique billes/poudres : ce rapport est inversement proportionnel au temps de broyage pour obtenir des produits de broyage semblables. En effet, plus il y a de

billes, plus des chocs se produisent augmentant l'énergie de fracture dans la jarre et plus vite les éventuelles réactions chimiques ont lieu.

- Remplissage de la jarre : il faut laisser un volume libre pour le mouvement des billes. Typiquement un remplissage de la moitié de la jarre est réalisé.
- Choix de l'agent de contrôle : sous forme de lubrifiants, des agents comme le carbone, des alcools, ou des produits organiques peuvent être ajoutés pour diminuer l'effet de l'agglomération surtout pour les matériaux mous.

Pour des traitements longs de broyage, l'état cristallin ou amorphe du matériau broyé dépend largement de l'énergie générée au sein de la jarre. Dans des conditions « douces », il est plus probable de produire un matériau amorphe alors que dans des conditions plus énergétiques la température de la jarre augmente favorisant la diffusion des atomes et la réorganisation des défauts induits par le broyage pour la production d'un matériau cristallin. Ces paramètres dépendant de la nature du matériau et de sa texture, il faut trouver un compromis entre les différents paramètres pour obtenir la texture désirée.

- ***Les types de broyeurs :***

Il existe plusieurs types de broyeurs différenciés par leur capacité de broyage et par leur mouvement. Parmi les plus connus nous trouvons le broyeur d'agitation SPEX qui permet un mouvement en boucle en forme de 8 de la jarre réalisant simultanément le mélange et le broyage de la poudre à haute énergie. Le broyeur attriteur consiste à faire tourner un tambour horizontal avec des petites billes qui retombent au fond pour broyer la poudre, les vitesses élevées ne sont pas avantageuses dans ce type de broyeurs puisqu'elles fixent les billes sur les parois. Un agitateur est parfois ajouté dans le broyeur attriteur afin d'augmenter l'énergie du broyage. Finalement le broyeur planétaire est un des plus répandus. C'est un broyeur équipé d'un plateau rotatif sur lequel sont placées des jarres qui effectuent un mouvement giratoire inverse à celui du plateau. La figure 9 montre une image d'un broyeur planétaire et le mouvement des billes au sein de la jarre. Des interactions de chocs ou de frictions ont lieu en fonction du rapport de la vitesse des jarres (ω) par rapport à celle du plateau (Ω). Si $\omega/\Omega < 1$, la bille suit une trajectoire aléatoire et les chocs sont majoritaires, alors que si $\omega/\Omega > 1$, la bille est éjectée vers la paroi sur laquelle elle effectue une trajectoire circulaire par une interaction de friction.



Figure 9 : Broyeur planétaire Fritsch P7 et image illustrant le mouvement des billes dans la jarre.

• **Quels intérêts dans le domaine des batteries Li-ion ?**

Le broyage mécanique permet d'optimiser l'électro-activité et par conséquent les performances électrochimiques des matériaux d'électrodes par [162]:

- 1- La réduction de la taille des particules permettant la réduction de la distance de diffusion des ions Li^+ à travers les particules et donc une lithiation rapide du matériau (figure 10).
- 2- La création de nouvelles interfaces et surfaces facilitant la formation de nouveaux alliages grâce à une meilleure diffusion à l'échelle atomique et par conséquent une meilleure homogénéisation.
- 3- La création des déformations, des défauts locaux et des vides qui peuvent être des sites de stockage de Li dans certains cas (graphite désordonné).
- 4- L'amorphisation de certains matériaux comme Si.

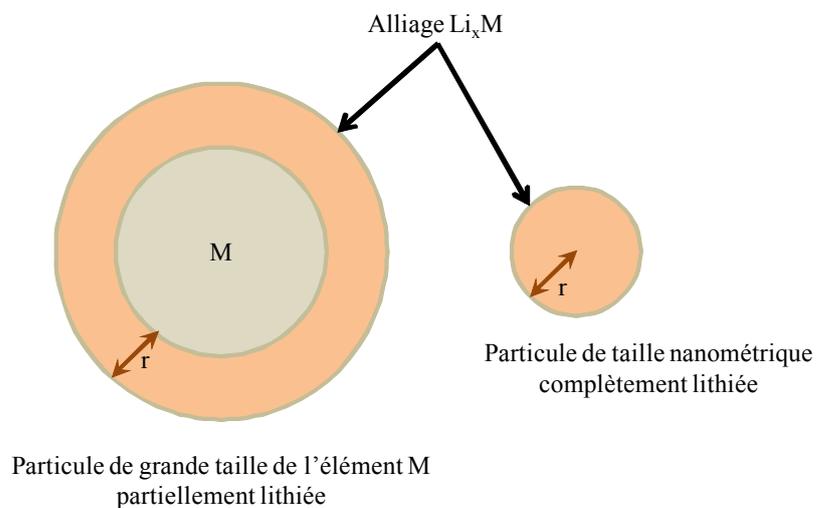


Figure 10 : Relation entre la taille d'une particule et la diffusion des ions Li^+ à travers cette particule.

- 5- Le traitement de surface par revêtement avec des agents lubrifiants comme le carbone qui améliore la conductivité électronique et ionique de certains matériaux tel que FeF_2 de nature isolante mais qui fournit une capacité de 850 mAh/g après avoir été broyé avec des poudres de carbone [163].

Toutefois, l'inconvénient majeur du broyage mécanique pour les matériaux des électrodes pour les batteries Li-ion est l'augmentation de la surface spécifique qui est généralement indésirable car elle provoque l'accroissement de la couche SEI qui consomme des ions Li^+ et amplifie la capacité irréversible.

6. Le concept du matériau étudié et les objectifs à atteindre :

Le sujet de cette thèse porte sur l'étude de nouveaux matériaux composites contenant les éléments Si, Ni, Sn, Al et C. L'idée est de placer les particules de Si dans une matrice nanostructurée et multi-élémentaire formée des éléments Sn, Ni et C principalement et Al en plus petite quantité. Un schéma de la microstructure désirée du matériau est donné sur la figure 11.

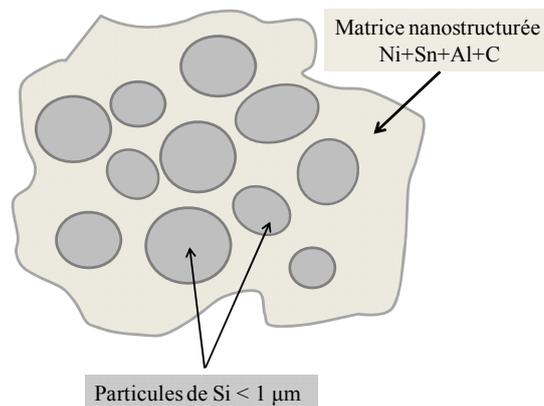


Figure 11 : Schéma illustrant la microstructure désirée pour le matériau $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{Ni}_u\text{C}_v$

Dans ce matériau, Si et Sn représentent les éléments capacitifs tandis que Ni et C sont utilisés pour accommoder les changements de volume contribuant à la prévention de la pulvérisation de la matière active. Ils sont utiles aussi pour leur caractère conducteur électronique et ionique puisqu'ils facilitent le transport du lithium dans l'électrode [110].

L'élément Al, en petite quantité, aide à amorphiser le composite. Cette amorphisation s'avère être bénéfique pour la performance électrochimique de la batterie et sa durée de vie d'après des études faites par Hatchard et coll. au Canada [137].

Par conséquent, la matrice aura trois rôles principaux :

- Accommodation des variations de volumes des particules de Si.
- Amélioration de la conductivité électronique et ionique du matériau.
- Augmentation de la capacité totale du matériau car elle contient elle-même l'élément actif Sn.

L'élaboration du composite de type $\text{Si}_x\text{Sn}_y\text{Al}_z\text{Ni}_u\text{C}_v$ est réalisée en deux étapes : par métallurgie des poudres suivie d'un broyage mécanique.

La première étape consiste à préparer un précurseur intermétallique à base de Sn et de Ni dans le but d'éviter l'utilisation directe de l'élément Sn dans le broyage à cause de sa haute ductilité. La présence de Sn métallique peut aussi provoquer la dégradation de l'électrode au cours du cyclage (problème d'agglomération et risque de pulvérisation avec le cyclage électrochimique) alors qu'un composé intermétallique Ni-Sn permet d'avoir une meilleure tenue comme il a été reporté par plusieurs études citées précédemment. Le composé intermétallique Ni_3Sn_4 a été choisi pour ses relativement bonnes performances électrochimiques.

La deuxième étape est le broyage mécanique qui vise à mélanger les différents éléments restants avec le précurseur Ni_3Sn_4 préparé auparavant pour former un matériau composite homogène et nanostructuré. Cette étape non seulement permet de diminuer la taille des particules mais a l'avantage d'augmenter les interfaces entre les particules facilitant ainsi la diffusion du lithium lors du cyclage comme il a été cité dans le paragraphe précédent. Elle permet aussi de créer des vides et des pores au sein du matériau qui aident à amortir les variations du volume lors du cyclage électrochimique [94].

Divers matériaux composites sont synthétisés. Tout d'abord, des composites sans aluminium, sans silicium ou sans carbone sont étudiés. Finalement, le composite le plus complet du point de vue chimique avec une composition atomique nominale $\text{Ni}_{0,14}\text{Sn}_{0,16}\text{Si}_{0,31}\text{Al}_{0,04}\text{C}_{0,35}$ est étudié. Dans ce composite, le Si représente à peu près 50 at % des éléments en excluant le carbone, et le carbone représente 10 % massiques des mêmes

éléments. Les différents matériaux composites sont comparés entre eux pour pouvoir déterminer le rôle de chaque élément dans le composite.

Les deux aspects structural et électrochimique font l'objet de la caractérisation de nos matériaux. D'abord les réactifs seront analysés séparément dans le but de comprendre leur contribution dans les matériaux composites, puis le précurseur $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et finalement les différents matériaux composites synthétisés. La structure cristallographique est déterminée par diffraction des rayons X (DRX), l'analyse chimique est réalisée par microsonde (EPMA) et spectroscopie Mössbauer ^{119}Sn , la morphologie et la microstructure par les microscopies électroniques à balayage (MEB) et à transmission (MET). Quant aux performances électrochimiques, des méthodes de cyclage galvanostatique, potentiostatique et des mesures cinétiques sont appliquées pour mesurer les capacités spécifiques, évaluer la durée de vie et la cinétique de chaque matériau. Les mécanismes réactionnels des différents matériaux vis-à-vis du lithium sont déterminés par voltammétrie cyclique (VC), DRX et Mössbauer in-situ pendant le premier cycle galvanostatique. D'autres analyses morphologiques en début et en fin de cyclage sont également effectuées.

Finalement, des aspects comme le rôle du taux de carbone et celui du temps de broyage sont également étudiés.

Ainsi, l'objectif principal de ce travail est de réussir à synthétiser, à caractériser et à comprendre le comportement de ces nouveaux matériaux composites de façon à ce qu'ils aient une capacité réversible spécifique supérieure à 750 mAh/g et une capacité irréversible inférieure à 15 % de la capacité totale. Ils doivent aussi se caractériser par une durée de vie supérieure à 200 cycles avec une perte d'énergie spécifique inférieure à 20 %.

7. Bibliographie :

- [1] D. Devilliers, E. Mahé, Cellules électrochimiques: aspects thermodynamiques et cinétiques, L'actualité Chimique, <http://culturesciences.chimie.ens.fr/DevillierMahe.pdf> (2003).
- [2] D. Linden, Handbook of Batteries, vol. 3rd edition: McGraw Hill, 2002.
- [3] R. A. Huggins, Advanced Batteries: Springer, 2009.
- [4] T. B. Reddy, S. Hossain, in: M.-H. Handbooks Ed., Handbook of Batteries, vol. Chapter 34, 2002, pp. 1- 62.
- [5] M. S. Whittingham, The Role of Ternary Phases in Cathode Reactions, Journal of Electrochemical Society, 123 (1976) 315.
- [6] J. N. Carides, D. W. Murphy, Equilibrium Properties of Lithium/Niobium Selenide Nonaqueous Secondary Cells, Journal of Electrochemical Society, 124 (1977) 1309.
- [7] D. W. Murphy, P. A. Christian, F. J. DiSalvo, J. N. Carides, Vanadium Oxide Cathode Materials for Secondary Lithium Cells, Journal of Electrochemical Society, 126 (1979) 497.
- [8] D. W. Murphy, P. A. Christian, "Solid State Electrodes for High Energy Batteries," in *Science*, vol. 205, 1979, pp. 651.
- [9] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x < 1$): A new cathode material for batteries of high energy density, Materials Research Bulletin, 15 (1980) 783-789.
- [10] M. Lazzari, B. Scrosati, A Cyclable Lithium Organic Electrolyte Cell Based on Two Intercalation Electrodes, Journal of Electrochemical Society, 127 (1980) 773.
- [11] M. Armand, Phd thesis, Grenoble, (1978).
- [12] R. Yazami, P. Touzain, A reversible Graphite Lithium Negative Electrode for Electrochemical Generators, J. Power Sources, 9 (1983) 365-371.
- [13] T. Nagaura, K. Tozawa, Progress in Batteries and Battery Materials, vol. 10, 1991.
- [14] Y. Nishi, The Development of Lithium Ion Secondary Batteries, The Chemical Record, 1 (2001) 406.
- [15] J. B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for Rechargeable Li Batteries, Chem. Mater., 22 (2010) 587-603.
- [16] A. Le Méhauté, G. Ouvrard, R. Brec, J. Rouxel, Insertion de lithium la structure lamellaire NiPS_3 , Materials Research Bulletin, 12 (1977) 1191-1197.
- [17] K. M. Abraham, Status Of Rechargeable Positive Electrodes For Ambient Temperature Lithium Batteries, J. Power Sources, 7 (1981) 1-43.
- [18] L. Campanel, MoO_3 - New Electrode Material For Nonaqueous Secondary Battery Applications, Journal of Electrochemical Society, 118 (1971) 1905.
- [19] J. O. Besenhard, R. Schöllhorn, Chromium Oxydes as Cathodes For Secondary High Energy Density Lithium Batteries, J. Electrochem. Soc., 124 (1977) 968-971.
- [20] S. Sarciaux, A. Le Gal La Salle, A. Verbaere, Y. Piffard, D. Guyomard, g-MnO for Li batteries 2 Part II. Some aspects of the lithium insertion process into g-MnO and 2 electrochemically lithiated g-Li MnO compounds, J. Power Sources, 81-82 (1999) 661-665.
- [21] K. Kanamura, K. Yuasa, Z. Takehara, Diffusion of Lithium In The TiO_2 Cathode of Lithium Battery, J. Power Sources, 20 (1987) 127-134.
- [22] M. Yoshio, H. Noguchi, in: M. Yoshio, R. J. Brodd, A. Kozawa (Eds.), Lithium-Ion Batteries Science and Technologies, vol. 1, Springer. Saga, 2009, pp. 9-48.
- [23] M. Broussely, P. Biensan, B. Simon, Lithium insertion into host materials: the key to succes for Li ion batteries, Electrochemica Acta, 45 (1999) 3-22.
- [24] M. Broussely, F. Perton, P. Biensan, J. M. Bodet, J. Labat, A. Lecerf, C. Delmas, A. Rougier, J. P. Pérès, Li_xNiO_2 , a promising cathode for rechargeable lithium batteries, J. Power Sources, 54 (1995) 109-114.
- [25] C. Delmas, M. Ménétrier, L. Croguennec, I. Saadoune, A. Rougier, C. Poullerie, G. Prado, M. Grüne, L. Fournès, An overview of the $\text{Li}(\text{Ni}, \text{M})\text{O}_2$ systems: syntheses, structures and properties, Electrochemica Acta, 45 (1999) 243-253.
- [26] I. Saadoune, C. Delmas, On the $\text{Li}_x\text{Ni}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ System, Journal of Solid State Chemistry, 136 (1998) 8-15.

- [27] R. Alcántara, P. Lavela, J. L. Tirado, R. Stoyanova, E. Zhecheva, Changes in Structure and Cathode Performance with Composition and Preparation Temperature of Lithium Cobalt Nickel Oxide, *Journal of Electrochemical Society*, 145 (1998) 730.
- [28] G. Ceder, Y. M. Chiang, D. R. Sadoway, M. K. Aydinol, Y. I. Jang, B. Huang, Identification of cathode materials for lithium batteries guided by first-principles calculations, *Nature*, 392 (1998) 694-696.
- [29] Y. I. Jang, B. Huang, H. Wang, G. R. Maskaly, G. Ceder, D. R. Sadoway, Y. M. Chiang, H. K. Liu, H. Tamura, Synthesis and characterization of $\text{LiAl}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ and $\text{LiAl}_y\text{Ni}_{1-y}\text{O}_2$, *J. Power Sources*, 81-82 (1999) 589-593.
- [30] M. Guilmard, "Étude de matériaux d'électrodes positives dérivées de LiNiO_2 pour batteries Li-ion - Compréhension du mécanisme de dégradation thermique des phases désintercalées." Université de Bordeaux, 2002.
- [31] M. Broussely, P. Biensan, F. Bonhomme, P. Blanchard, S. Herreyre, K. Nechev, R. J. Staniewicz, *J. Power Sources*, 146 (2005) 90-96.
- [32] G. Sarre, P. Blanchard, M. Broussely, *J. Power Sources*, 127 (2004) 65-71.
- [33] M. M. Thackeray, M. F. Mansuetto, J. B. Bates, Structural stability of LiMn_2O_4 electrodes for lithium batteries, *J. Power Sources*, 68 (1997) 153-158.
- [34] Y. Z. Min, Z. L. Cheng, Structure and electrochemical properties of LiMn_2O_4 , *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17 (2007) 659-664.
- [35] X. Li, Y. Xu, Spinel LiMn_2O_4 active material with high capacity retention, *Applied Surface Science*, 253 (2007) 8592-8596.
- [36] K. Y. Chung, K. B. Kim, Investigations into capacity fading as a result of a Jahn Teller distortion in 4V LiMn_2O_4 thin film electrodes, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 3327-3337.
- [37] R. J. Gummow, A. De Kock, M. M. Thackeray, Improved capacity retention in rechargeable 4V lithium/lithium-manganese oxide (spinel) cells, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 59-67.
- [38] J. B. Goodenough, Y. Kim, Challenges for Rechargeable Li Batteries, *Chem. Mater.*, 22 (2010) 587-603.
- [39] B. Xua, S. Menga, Factors affecting Li mobility in spinel LiMn_2O_4 , A first-principles study by GGA and GGA+U methods, *J. Power Sources*, 195 (2010) 4971-4976.
- [40] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough, Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries, *Journal of Electrochemical Society*, 144 (1997) 1188.
- [41] R. A. Huggins, in: Springer Ed., *Advanced Batteries*, Springer, 2009.
- [42] N. Ravet, Y. Chouinard, J. F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, M. Armand, Electroactivity of natural and synthetic triphylite, *J. Power Sources*, 97-98 (2001) 503-507.
- [43] B. Jin, H. B. Gu, Preparation and characterization of LiFePO_4 cathode materials by hydrothermal method, *Solid State Ionics*, 178 (2008) 1907-1914.
- [44] G. T. K. Fey, T. L. Lu, Morphological characterization of LiFePO_4/C composite cathode materials synthesized via a carboxylic acid route, *J. Power Sources*, 178 (2008) 807-814.
- [45] G. Li, "High-power Lithium Ion Secondary Battery Using Olivine-type Lithium Iron Phosphate as the Cathode Material," presented at IMLB, Montréal, (2010), Abstract 325.
- [46] G. Ceder, R. Malik, "Unusual kinetics and nanosize effects on the first order phase transformation in LiFePO_4 ," presented at IMLB, Montréal, (2010), Abstract 327.
- [47] G. M. Ehrlich, in: D. Linden, T. B. Reddy (Eds.), *Handbook of Batteries*, vol. 3rd edition, McGraw hill, 2002.
- [48] P. Verma, P. Maire, P. Novak, A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 6332-6341.
- [49] D. Aurbach, Electrode-solution interactions in Li-ion batteries: a short summary and new insights, *J. Power Sources*, 119-121 (2003) 497-503.
- [50] J. Y. Song, Y. Y. Wang, C. C. Wan, Review of gel-type polymer electrolytes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 77 (1999) 183-197.
- [51] M. Armand, Polymer solid electrolytes - An overview, *Solid State Ionics*, 9 & 10 (1983) 745-754.
- [52] F. Croce, G. B. Appetecchi, L. Persi, B. Scrosati, Nanocomposite polymer electrolytes for lithium batteries, *Nature*, 394 (1998) 456.

- [53] F. Croce, R. Curini, A. Martinelli, L. Persi, F. Ronci, B. Scrosati, R. Caminiti, Physical and chemical properties of nanocomposite polymer electrolytes, *Letters to Nature* (1999).
- [54] K. Takada, N. Aotani, S. Kondo, Electrochemical behaviors of Li^+ ion conductor, $\text{Li}_3\text{PO}_4\text{-Li}_2\text{S-SiS}_2$, *J. Power Sources*, 43 (1993) 135-141.
- [55] N. Machida, H. Maeda, H. Peng, T. Shigematsu, All-Solid-State Lithium Battery with $\text{LiCo}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$ Fine Powder as Cathode Materials with an Amorphous Sulfide Electrolyte, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A688-A693.
- [56] T. Minami, A. Hayashi, M. Tatsumisago, Recent progress of glass and glass-ceramics as solid electrolytes for lithium secondary batteries, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 2715-2720.
- [57] H. Morimoto, S. Tobishima, Y. Lizuka, Lithium intercalation into $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ obtained by mechanical milling of $\alpha\text{-FeOOH}$, *J. Power Sources*, 146 (2005) 315-318.
- [58] A. K. Sleight, W. R. McKinnon, Structure and electrochemistry of Li_xWO_2 , *Solid State Ionics*, 45 (1991) 67-75.
- [59] Z. Ogumi, H. Wang, in: M. e. A. Yoshio Ed., *Lithium Ion Batteries*, Springer science. Kyoto, 2009, pp. 49-73.
- [60] R. E. Franklin, Crystallite growth in graphitizing and non graphitizing carbons, *Proceedings of The Royal Society of London Series*, 209 (1951) 196.
- [61] K. Zaghib, R. Yazami, M. Broussely, Chemical passivation of lithiated graphitized mesocarbon fibers, *J. Power Sources*, 68 (1997) 239-241.
- [62] R. Yazami, M. Deschamps, High reversible capacity carbon-lithium negative electrode in polymer electrolyte, *J. Power Sources*, 54 (1995) 411-415.
- [63] T. Zheng, W. R. McKinnon, J. R. Dahn, Hysteresis during Lithium Insertion in Hydrogen-Containing Carbons, *Journal of Electrochemical Society*, 143 (1996) 2137.
- [64] M. Dollé, S. Grugeon, B. Beaudoin, L. Dupont, J. M. Tarascon, In situ TEM study of the interface carbon/electrolyte, *J. Power Sources*, 97-98 (2001) 104-106.
- [65] D. M. Hernandez-Lugo, F. Mendoza, K. Uppireddi, C. Cabrera, B. R. Weiner, G. Morell, "Adhesion of Single Wall Carbon Nanotubes to a copper substrate by means of a Self-Assembly Monolayer as lithium-ion battery anodes," presented at IMLB, Montréal, (2010)
- [66] R. Yazami, From Rome to Como: 20 years of active research on carbon-based electrodes for lithium batteries at INP Grenoble, *J. Power Sources*, 97-98 (2001) 33-38.
- [67] A. N. Dey, Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971) 1547.
- [68] W. J. Zhang, Lithium insertion/extraction mechanism in alloy anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 196 (2010) 877-885.
- [69] D. Larcher, S. Beattie, M. Morcrette, K. Edström, J. C. Jumas, J. M. Tarascon, Recent findings and prospects in the field of pure metals as negative electrodes for Li-ion batteries, *J. Mater. Chem.*, 17 (2007) 3759-3772.
- [70] B. M. L. Rao, R. W. Francis, H. A. Christopher, Lithium-Aluminium Electrode, *Journal of Electrochemical Society*, 124 (1977) 1490.
- [71] W. J. Zhang, A review of the electrochemical performance of alloy anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 196 (2011) 13-24.
- [72] L. Y. Beaulieu, K. C. Hewitt, R. L. Turner, A. Bonakdarpour, A. A. Abdo, L. Christensen, K. W. Eberman, L. J. Krause, J. R. Dahn, The Electrochemical Reaction of Li with Amorphous Si-Sn Alloys, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A149-A156.
- [73] J. Wang, I. D. Raistrick, R. A. Huggins, Behavior of Some Binary Lithium Alloys as Negative Electrodes in Organic Solvent-Based Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* (1986) 457- 460.
- [74] K. Hirai, T. Ichitsubo, T. Uda, A. Miyazaki, S. Yagi, E. Matsubara, Effects of volume strain due to Li-Sn compound formation on electrode potential in lithium-ion batteries, *Acta Mater.*, 56 (2008) 1539-1545.
- [75] A. Ulus, Y. Rosenberg, L. Burstein, E. Peled, Tin Alloy-Graphite Composite Anode for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 149 (2002) A635-A653.
- [76] R. A. Huggins, Lithium alloy negative electrodes, *J. Power Sources*, 81-82 (1999) 13-19.
- [77] J. R. Dahn, I. A. Courtney, O. Mao, Short-range Sn ordering and crystal structure of $\text{Li}_{4.4}\text{Sn}$ prepared

- by ambient temperature electrochemical methods, *Solid State Ionics*, 111 (1998) 289–294.
- [78] S. Naille, "Électrodes négatives de batteries Li-ion : Les intermétalliques de l'étain, mécanismes et interfaces," in *Thèse*. Montpellier, 2008.
- [79] C. M. Park, J. H. Kim, H. Kim, H.-J. Sohn, Li-alloy based anode materials for Li secondary batteries, *The Royal Society of Chemistry*, 39 (2010) 3115–3141.
- [80] H. Li, X. Huang, L. Chen, G. Zhou, Z. Zhang, D. Yu, Y. J. Mo, N. Pei, The crystal structural evolution of nano-Si anode caused by lithium insertion and extraction at room temperature *Solid State Ionics*, 135 (2000) 181–191.
- [81] A. Netz, R. A. Huggins, W. Weppner, The formation and properties of amorphous silicon as negative electrode reactant in lithium systems *J. Power Sources*, 95–100 (2003) 119–121.
- [82] J. Wolfenstine, Critical grain size for microcracking during lithium insertion, *J. Power Sources*, 79 (1999) 111–113.
- [83] L. Y. Beaulieu, K. W. Eberman, R. L. Turner, L. J. Krause, J. R. Dahn, Colossal reversible volume changes in lithium alloys, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4 (2001) A137-A140.
- [84] L. Y. Beaulieu, T. D. Hatchard, A. Bonakdarpour, M. D. Fleischauer, J. R. Dahn, Reaction of Li With Alloy Thin Films Studied by In situ AFM, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A1457-A1464.
- [85] H. Li, L. Shi, W. Lu, X. Huang, L. Chen, Studies on Capacity Loss and Capacity Fading of Nanosized SnSb Alloy Anode for Li-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.*, 148 (2001) A915-A922.
- [86] H. Li, X. Huang, L. Chen, Direct Imaging of the Passivating Film and Microstructure of Nanometer-Scale SnO Anodes in Lithium Rechargeable Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 1 (1998) 241-243.
- [87] M. M. Thackeray, J. T. Vaughey, L. M. L. Fransson, Recent Developments in Anode Materials for Lithium Batteries, *Journal of The Minerals, Metals and Materials Society*, 54 (2002) 20-23.
- [88] S. Naille, R. Dedryvère, H. Martinez, S. Leroy, P. E. Lippens, J.-C. Jumas, D. Gonbeau, XPS study of electrode/electrolyte interfaces of Cu_6Sn_5 electrodes in Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 174 (2007) 1086-1090.
- [89] K. D. Kepler, J. T. Vaughey, M. M. Thackeray, Copper–tin anodes for rechargeable lithium batteries: an example of the matrix effect in an intermetallic system, *J. Power Sources*, 81-82 (1999) 383-387.
- [90] J. Zhang, P. He, Y. Xia, Electrochemical kinetics study of Li-ion in Cu_6Sn_5 electrode of lithium batteries by PITT and EIS, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 624 (2008) 161-166.
- [91] C. Q. Zhang, J. P. Tu, X. H. Huang, Y. F. Yuan, S. F. Wang, F. Mao, Preparation and electrochemical performances of nanoscale FeSn_2 as anode material for lithium ion batteries, *J. Alloys Compd.*, 457 (2008) 81-85.
- [92] M. J. Lindsay, G. X. Wang, H. K. Liu, Al-based anode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 119-121 (2003) 84-87.
- [93] Z. S. Wen, S. Ji, J. Sun, F. Tian, R. Tian, J. Xie, Mechanism of lithium insertion into NiSi_2 anode material for lithium ion batteries, *Rare Metals*, 25 (2006) 77.
- [94] M. S. Park, Y. M. Kang, S. Rajendran, H. S. Kwon, J. Y. Lee, Si-Ni-Carbon composite synthesized using high energy mechanical milling for use as an anode in lithium ion batteries, *Mater. Chem. Phys.*, 100 (2006) 496-502.
- [95] K. K. D. Ehinon, S. Naille, R. Dedryvère, P.-E. Lippens, J.-C. Jumas, D. Gonbeau, Ni_3Sn_4 Electrodes for Li-Ion Batteries: Li-Sn Alloying Process and Electrode/Electrolyte Interface Phenomena, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 5388-5398.
- [96] X. Q. Cheng, P. F. Shi, Electroless Cu-plated Ni_3Sn_4 alloy used as anode material for lithium ion battery, *J. Alloys Compd.*, 391 (2005) 241-244.
- [97] H. Y. Lee, S. W. Jang, S. M. Lee, S. J. Lee, H. K. Baik, Lithium storage properties of nanocrystalline Ni_3Sn_4 alloys prepared by mechanical alloying, *J. Power Sources*, 112 (2002) 8-12.
- [98] S. Naille, R. Dedryvère, D. Zitoun, P. E. Lippens, Atomic scale characterization of tin based intermetallic anodes, *J. Power Sources*, 189 (2009) 806-808.

- [99] S. Naille, C. M. Ionica-Bousquet, F. Robert, F. Morato, P. E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, Sn-based intermetallic materials Performances and mechanisms, *J. Power Sources*, 174 (2007) 1091-1094.
- [100] G. X. Wang, L. Sun, D. H. Bradhurst, S. Zhong, S. X. Dou, H. K. Liu, Innovative nanosize lithium storage alloys with silica as active centre, *J. Power Sources*, 88 (2000) 278-281.
- [101] T. Sarakonsri, C. S. Johnson, S. A. Hackney, M. M. Thackeray, Copper-tin anodes for rechargeable lithium batteries: an example of the matrix effect in an intermetallic system, *J. Power Sources*, 153 (2006) 319-327.
- [102] N. Tamura, M. Fujimoto, M. Kamino, S. Fujitani, Mechanical stability of Sn-Co alloy anodes for lithium secondary batteries, *Electrochimica Acta*, 49 (2004) 1949-1956.
- [103] J. Hassoun, G. Mulas, S. Panero, B. Scrosati, Ternary Sn-Co-C Li-ion battery electrode material prepared by high energy ball milling, *Electrochem. Commun.*, 9 (2007) 2075-2081.
- [104] J. Hassoun, S. Panero, G. Mulas, B. Scrosati, An electrochemical investigation of a Sn-Co-C ternary alloy as a negative electrode in Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 171 (2007) 928-931.
- [105] D. G. Kim, H. Kim, H.-J. Sohn, T. Kang, Nanosized Sn-Cu-B alloy prepared by chemical reduction for secondary lithium batteries, *J. Power Sources*, 104 (2002) 221-225.
- [106] G. X. Wang, L. Sun, D. H. Bradhurst, S. Zhong, S. X. Dou, H. K. Liu, Nanocrystalline NiSi alloy as an anode material for lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.*, 306 (2000) 249-252.
- [107] Z. Wang, W. H. Tian, X. H. Liu, Y. Li, X. G. Li, Nanosized Si-Ni alloys anode prepared by hydrogen plasma-metal reaction for secondary lithium batteries, *Mater. Chem. Phys.*, 100 (2006) 92-97.
- [108] M. S. Park, Y. J. Lee, S. Rajendran, M. S. Song, H. S. Kim, J. Y. Lee, Electrochemical properties of Si/Ni alloy-graphite composite as an anode material for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 5561-5567.
- [109] L. Huang, H. B. Wei, F. S. Ke, X. Y. Fan, J. T. Li, S. G. Sun, Electrodeposition and lithium storage performance of three-dimensional porous reticular Sn-Ni alloy electrodes, *Electrochim. Acta*, 54 (2009) 2693-2698.
- [110] H. Mukaibo, T. Mommaa, T. Osaka, Changes of electro-deposited Sn-Ni alloy thin film for lithium ion battery anodes during charge discharge cycling., *J. Power Sources*, 146 (2005) 457-463.
- [111] I. Amadei, S. Panero, B. Scrosati, G. Cocco, L. Schiffini, The Ni₃Sn₄ intermetallic as a novel electrode in lithium cells, *J. Power Sources*, 143 (2005) 227-230.
- [112] J. Hassoun, S. Panero, B. Scrosati, Electrodeposited Ni-Sn intermetallic electrodes for advanced lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 160 (2006) 1336-1341.
- [113] S. W. Woo, N. Okada, M. Kotobuki, K. Sasajima, H. Munakata, K. Kajihara, K. Kanamura, Highly patterned cylindrical Ni-Sn alloys with 3-dimensionally ordered macroporous structure as anodes for lithium batteries, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 8030-8035.
- [114] N. L. Rock, P. N. Kumta, Synthesis and characterization of electrochemically active graphite-silicon-tin composite anodes for Li-ion applications, *J. Power Sources*, 164 (2007) 829-838.
- [115] H. Zhao, C. Yin, H. Guo, J. He, W. Qiu, Y. Li, Studies of the electrochemical performance of Sn-Sb alloy prepared by solid-state reduction, *J. Power Sources*, 174 (2007) 916-920.
- [116] R. Hu, M. Zeng, C. Y. V. Li, M. Zhu, Microstructure and electrochemical performance of thin film anodes for lithium ion batteries in immiscible Al-Sn system, *J. Power Sources*, 188 (2009) 268-273.
- [117] R. Z. Hu, L. Zhang, X. Liu, M. Q. Zeng, M. Zhu, Investigation of immiscible alloy system of Al-Sn thin films as anodes for lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.*, 10 (2008) 1109-1112.
- [118] L. Lacroix-Orio, M. Tillard, C. Belin, Synthesis, crystal and electronic structure of Li₁₃Ag₅Si₆, a potential anode for Li-ion batteries, *Solid State Sciences*, 10 (2007) 5 -11.
- [119] E. Rönnebro, J. Yin, A. Kitano, M. Wada, T. Sakai, Comparative studies of mechanical and electrochemical lithiation of intermetallic nanocomposite alloys for anode materials in Li-ion batteries, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 2749-2757.
- [120] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, B. Beaudoin, J. M. Tarascon, Nano-sized transition-metaloxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries, *Nature*, 407 (2000) 496-499.

- [121] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, B. Beaudoin, J. M. Tarascon, Réactivité et réversibilité électrochimiques d'oxydes de cobalt vis-à-vis du lithium, *Chimie de l'Etat solide et Cristallographie*, 3 (2000) 681-691.
- [122] L. Zhong, X. L. Wang, X. H. Xia, C. D. Gu, J. Y. Xiang, J. Zhang, J. P. Tu, Self-assembled sandwich-like NiO film and its application for Li-ion batteries, *J. Alloys Compd.*, 509 (2011) 3889-3893.
- [123] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J. M. Tarascon, Searching for new anode materials for the Li-ion technology: time to deviate from the usual path, *J. Power Sources*, 97-98 (2001) 235-239.
- [124] E. Hosono, S. Fujihara, I. Honma, M. Ichihara, H. Zhou, Fabrication of Nano/Micro Hierarchical Fe₂O₃/Ni Micrometer-Wire Structure and Characteristics for High Rate Li Rechargeable Battery, *Journal of Electrochemical Society*, 153 (2006) A 1273- A 1278.
- [125] P. C. Wang, H. P. Ding, T. Bark, C. H. Chen, Nanosized α -Fe₂O₃ and Li-Fe composite oxide electrodes for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 6650-6655.
- [126] L. J. Fu, J. Gao, Q. Cao, L. C. Yang, Y. P. Wu, R. Holze, H. Q. Wu, Preparation of Cu₂O particles with different morphologies and their application in lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 174 (2007) 1197-1200.
- [127] L. Dupont, S. Laruelle, S. Grugeon, C. Dickinson, W. Zhou, J. M. Tarascon, Mesoporous Cr₂O₃ as negative electrode in lithium batteries: TEM study of the texture effect on the polymeric layer formation, *J. Power Sources*, 175 (2008) 502-509.
- [128] R. Alcántara, J. L. Tirado, J.-C. Jumas, L. Monconduit, J. Olivier-Fourcade, Electrochemical reaction of lithium with CoP₃, *J. Power Sources*, 109 (2002) 308-312.
- [129] Z. Edfouf, M. J. Aragon, B. Leon, C. Perez Vicente, J. L. Tirado, Tin Phosphate Electrode Materials Prepared by the Hydrolysis of Tin Halides for Application in Lithium Ion Battery, *The Journal of Physical Chemistry C*, 113 (2009) 5316-5323.
- [130] N. Pereira, M. Balasubramanian, L. Dupont, J. McBreen, L. C. Klein, G. G. Amatucci, The Electrochemistry of Germanium Nitride with Lithium, *J. Electrochem. Soc.*, 150 (2003) A1118-A1128.
- [131] H. Zhang, Y. N. Zhou, Q. Sun, Z. W. Fu, Nanostructured nickel fluoride thin film as a new Li storage material, *Solid State Sciences*, 10 (2008) 1166-1172.
- [132] K. Takada, K. Iwamoto, S. Kondo, Lithium iron sulfide as an electrode material in a solid state lithium battery, *Solid State Ionics*, 117 (1999) 273-276.
- [133] Y. Oumellal, A. Rougier, J. M. Tarascon, L. Aymard, 2LiH + M (M= Mg, Ti): New concept of negative electrode for rechargeable lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 192 (2009) 698-702.
- [134] W. Zaïdi, Y. Oumellal, J. P. Bonnet, J. Zhang, F. Cuevas, M. Latroche, J. L. Bodet, L. Aymard, Carboxymethylcellulose and carboxymethylcellulose-formate as binders in MgH₂-carbon composites negative electrode for lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 196 (2011) 2854-2857.
- [135] I. S. Kim, P. N. Kumta, G. E. Blomgren, Si/TiN Nanocomposites Novel Anode Materials for Li-ion Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 3 (1999) 493-496.
- [136] I. S. Kim, G. E. Blomgren, P. N. Kumta, Nanostructured Si/TiB₂ Composite Anodes for Li-Ion Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6 (2003) A157-A161.
- [137] T. D. Hatchard, J. M. Topple, M. D. Fleischauer, J. R. Dahn, Electrochemical performance of SiAlSn films prepared by combinatorial sputtering, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6 (2003) A129-A132.
- [138] S. Chen, P. Chen, M. Wu, D. Pan, Y. Wang, Graphene supported Sn-Sb@carbon core-shell particles as a superior anode for lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 1302-1306.
- [139] H. Guo, X. F. Lin, Y. S. Chen, Synthesis and electrochemical performance of novel nanosized Sn₂SbNi composite, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 20 (2010) s253-s256.
- [140] L. Y. Beaulieu, J. R. Dahn, The Reaction of Lithium with Sn-Mn-C Intermetallics Prepared by Mechanical Alloying, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 3237-3241.

- [141] E. Rönnebro, J. Yin, A. Kitano, M. Wada, S. Tanase, T. Sakai, Reaction Mechanism of a $\text{Ag}_{36.4}\text{Sb}_{15.6}\text{Sn}_{48}$ Nanocomposite Electrode for Advanced Li-Ion Batteries, *Journal of Electrochemical Society*, 152 (2005) A152-A157.
- [142] P. P. Ferguson, M. L. Martine, A. E. Georges, J. R. Dahn, Studies of tin-transition metal-carbon and tin-cobalt-transition metal-carbon negative electrode materials prepared by mechanical attrition, *J. Power Sources*, 194 (2009) 794-800.
- [143] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, T. Umeno, N. Dimov, Z. Ogumi, Carbon-Coated Si as a Lithium-Ion Battery Anode Material, *Journal of Electrochemical Society*, 149 (2002) A1598-A1603.
- [144] N. Dimov, S. Kugino, M. Yoshio, Carbon-coated silicon as anode material for lithium ion batteries: advantages and limitations, *Electrochimica Acta*, 48 (2003) 1579-1587.
- [145] F. Nobili, M. Mancini, S. Dsoke, R. Tossici, R. Marassi, Low-temperature behavior of graphite-tin composite anodes for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 195 (2010) 7090-7097.
- [146] M. Holzapfel, H. Buqa, F. Krumeich, P. Novak, F. M. Petrat, C. Veit, Chemical Vapor Deposited Silicon/Graphite Compound Material as Negative Electrode for Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 8 (2005) A516-A520.
- [147] A. M. Wilson, J. R. Dahn, Lithium Insertion in Carbons Containing Nanodispersed Silicon, *Journal of Electrochemical Society*, 142 (1995) 326.
- [148] W. X. Chen, J. Y. Lee, Z. Liu, The nanocomposites of carbon nanotube with Sb and $\text{SnSb}_{0.5}$ as Li-ion battery anodes, *Carbon*, 41 (2003) 959-966.
- [149] J. Niu, J. Y. Lee, Improvement of Usable Capacity and Cyclability of Silicon-Based Anode Materials for Lithium Batteries by Sol-Gel Graphite Matrix, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 5 (2002) A107-A110.
- [150] J. Yang, M. Wachtler, M. Winter, J. O. Besenhard, Sub-Microcrystalline Sn and Sn-SnSb Powders as Lithium Storage Materials for Lithium-Ion Batteries, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2 (1999) 161-163.
- [151] J. Yang, M. Winter, J. O. Besenhard, Small particle size multiphase Li-alloy anodes for lithium-ion batteries, *Solid State Ionics*, 90 (1996) 281-287.
- [152] J. O. Besenhard, J. Yang, M. Winter, Will advanced lithium-alloy anodes have a chance in lithium-ion batteries?, *J. Power Sources*, 68 (1997) 87-90.
- [153] J. Wolfenstine, D. Foster, J. Read, W. K. Behl, W. Luecke, Experimental confirmation of the model for microcracking during lithium charging in single-phase alloys, *J. Power Sources*, 87 (2000) 1-3.
- [154] R. Lv, J. Yang, J. Wang, Y. NuLi, Electrodeposited porous-microspheres Li-Si films as negative electrodes in lithium-ion batteries, *J. Power Sources*, 196 (2011) 3868-3873.
- [155] R. Xu, J. Wang, Q. Li, G. Sun, E. Wang, S. Li, J. Gu, M. Ju, Porous cobalt oxide (Co_3O_4) nanorods: Facile syntheses, optical property and application in lithium-ion batteries, *Journal of Solid State Chemistry*, 182 (2009) 3177-3182.
- [156] N. S. Hieu, J. C. Lim, J. K. Lee, Free-standing silicon nanorods on copper foil as anode for lithium-ion batteries, *Microelectronic Engineering*, Article in press (2011) doi:10.1016/j.mee.2011.03.142.
- [157] L. Li, X. Yin, S. Liu, Y. Wang, L. Chen, T. Wang, Electrospun porous SnO_2 nanotubes as high capacity anode materials for lithium ion batteries, *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 1383-1386.
- [158] R. Krishnan, T. M. Lu, N. Koratkar, Functionally Strain-Graded Nanoscoops for High Power Li-Ion Battery Anodes, *J. Am. Chem. Soc.*, Nano letters (2010).
- [159] J. S. Benjamin, Dispersion Strengthened Superalloys by Mechanical Alloying, *Metallurgical Transactions*, 1 (1970) 2943.
- [160] C. Suryanarayana, Mechanical alloying and milling, *Progress in Materials Science*, 46 (2001) 1-184.
- [161] S. Moon, P. Muraligharan, D. K. Kim, Carbon coating by high-energy milling and electrochemical properties of LiMnPO_4 obtained in polyol process, *Ceramics International*, Article in press (2011) doi:10.1016/j.ceramint.2011.05.042.
- [162] J. M. Tarascon, M. Morcrette, J. Saint, L. Aymard, R. Janot, On the benefits of ball milling within the field of rechargeable Li-based batteries, *Comptes Rendus Chimie*, 8 (2005) 17-26.

- [163] N. Pereira, F. Badway, M. Wartelsky, S. M. Gunn, G. G. Amatucci, "Iron Oxyfluoride Nanocomposites as High Energy Density Cathode Materials for Lithium Batteries," presented at 214th ECS Meeting, Honolulu, (2008)

Chapitre II

Synthèse et
caractérisation structurale
des matériaux étudiés

Chapitre II

Synthèse et caractérisation structurale des matériaux étudiés

Ce chapitre débute par la description des méthodes de préparation des composites qui se fait en deux étapes successives : par métallurgie des poudres (MP) et par broyage mécanique (BM). L'explication de ces deux méthodes et leurs conditions expérimentales sont données en introduction.

La deuxième partie de ce chapitre, concerne les résultats des caractérisations morphologique, structurale et chimique des différents matériaux. Les résultats de ces analyses seront donnés d'abord pour :

- les réactifs : Sn, Si submicrométrique, Al, le carbone graphite et le noir de carbone. Il est toujours intéressant avant d'étudier un système complexe de

faire une étude préliminaire sur les éléments qui le constituent. Ces réactifs font partie des ou de quelques uns des composites multi-phasés.

Ensuite pour :

- le précurseur intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$. Compte tenu de son importance dans la composition et les propriétés de nos matériaux composites, une étude détaillée lui est consacrée. Il est analysé avant et après le broyage pour étudier l'effet de ce dernier sur la microstructure. Le broyage est réalisé avec et sans l'ajout du carbone.

Finalement pour :

- Les trois composites multiphasés de type $\{\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al}\}$, $\{\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}\}$ et $\{\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}\}$. L'utilisation d'un seul élément en plus de l'intermétallique dans les deux premiers composites permet de comprendre et de définir le rôle qu'a chacun de ces éléments dans la composition et la microstructure du composite final $\{\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}\}$. De même chaque composite est broyé avec et sans carbone pour montrer l'impact de ce dernier.

Des résultats sont également donnés pour des essais qui ont pour but d'étudier l'effet de la variation du taux de carbone ainsi que l'augmentation de la durée de broyage sur le composite final $\text{Ni}_{0,14}\text{Sn}_{0,16}\text{Si}_{0,31}\text{Al}_{0,04}\text{C}_{0,35}$.

Chapitre II : synthèse et caractérisation structurale des matériaux étudiés

1. Introduction :	52
1.1 Métallurgie des poudres :	52
1.2 Mécanosynthèse :	53
2. Caractérisations chimique et structurale :	55
2.1. Les réactifs :	55
2.1.1 Caractérisation structurale :	55
2.1.2 Caractérisation morphologique :	57
2.2. L'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$:	59
2.2.1. Intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ micrométrique :	60
2.2.2. $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé sans carbone :	67
2.2.3. $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ avec carbone :	71
2.2.4. Conclusions :	75
2.3. Les matériaux composites :	75
2.3.1. Les composites $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al}$:	75
2.3.2. Les composites $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$:	80
2.3.3. Les composites $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al} + \text{Si}$:	101
3. Récapitulatif:	129
4. Bibliographie :	131

1. Introduction :

Dans le chapitre précédent, il a été mentionné que le précurseur intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ est préparé préalablement par métallurgie des poudres (MP). Cette étape évite de broyer Sn métallique à cause de sa haute ductilité, mais également permet de profiter des bonnes propriétés électrochimiques de $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ (chapitre I). Cet intermétallique sera le matériau de base des composites étudiés auquel sont ajoutés d'autres éléments comme Si, Al et C. Les composites sont préparés ensuite par broyage mécanique (BM) du composé $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et des poudres élémentaires. Les conditions expérimentales et les étapes à suivre pour les deux méthodes de synthèse sont expliquées ci-après.

1.1 Métallurgie des poudres :

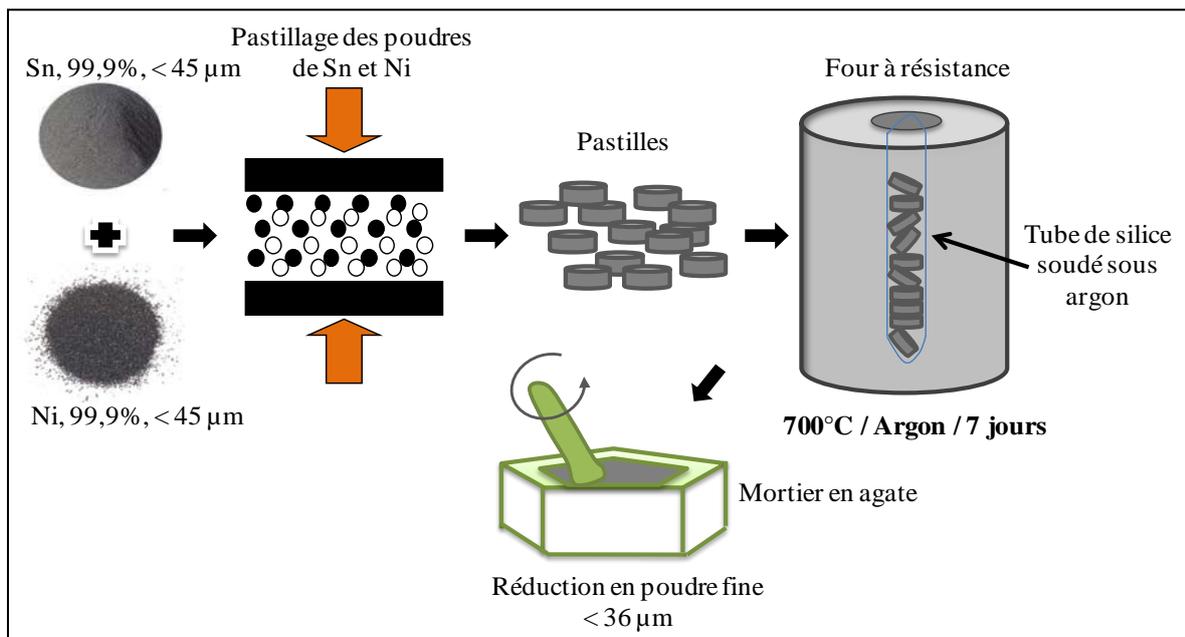


Figure 12 : Préparation du précurseur intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ par métallurgie des poudres.

Les poudres des éléments Ni (99,9 %, <math>< 45 \mu\text{m}</math>, Cerac) et Sn (99,9 %, <math>< 45 \mu\text{m}</math>, Alfa-Aesar) ont été pesées avec un rapport atomique respectif de 3,4 / 4, puis mélangées intimement sous atmosphère contrôlée d'argon dans une boîte à gants. Le mélange des deux poudres est ensuite pressé sous forme de pastilles métalliques à l'aide d'une presse dans le but

d'assurer un bon contact entre les particules des deux éléments Ni et Sn. Les pastilles sont placées dans un tube de silice scellé sous atmosphère d'argon pour subir un traitement thermique dans un four à résistance à 700 °C pendant une semaine. Après ce traitement, les pastilles sont réduites en poudre à l'aide d'un mortier en agate, puis tamisées à 36 µm. Sur la figure 12 sont illustrées les étapes de la préparation du précurseur intermétallique par métallurgie des poudres. La poudre fine du précurseur intermétallique est prête à être broyée mécaniquement pour l'élaboration des composites.

1.2 Mécanosynthèse :

Cette méthode représente la seconde étape de la synthèse. Elle permet de préparer les matériaux composites, ou dans le cas du précurseur $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé seul, de réduire la cristallinité par broyage mécanique. Trois types de composites ont été élaborés à base de la poudre du précurseur intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$. En plus de cet intermétallique, le premier composite contient la poudre de l'élément Al (99 %, < 75 µm, Aldrich), le deuxième composite contient la poudre de l'élément Si (99,9 %, < 1 µm) et le troisième composite contient la poudre des deux éléments Al et Si. Pour chacune des trois compositions citées précédemment, un broyage avec et sans carbone est réalisé. Dans le tableau 4 sont détaillés les réactifs pour les différents composites avec les compositions nominales correspondantes en fractions atomiques et massiques.

Les poudres sont introduites dans une jarre de broyage en acier trempé, d'un volume de 35 ml avec des billes de 7 mm de diamètre en acier inoxydable. Le rapport massique billes / poudre est de 5 / 1. La jarre est fermée sous atmosphère d'argon dans une boîte à gants. Le broyage mécanique est réalisé dans un broyeur planétaire de type Fritsch P7 contenant deux jarres. La vitesse de rotation du plateau a été fixée à 600 tr/min. Le broyage est effectué en quatre étapes (1 h, 5 h, 10 h et 20 h) avec une pause de 20 minutes toutes les heures pour permettre le refroidissement de la jarre. Un prélèvement d'environ 50 milligrammes est effectué à chaque étape pour l'analyse DRX. La figure 13 montre les différentes étapes du broyage mécanique des composites. Les mêmes conditions de broyage sont respectées pour tous les composites réalisés.

La poudre broyée 20 h est finalement réduite à la main avec un mortier en agate sous atmosphère d'argon puis tamisée à une taille $< 36 \mu\text{m}$ pour un conditionnement de mise en forme des électrodes.

Types des matériaux broyés	Réactifs	Composition nominale en fractions atomiques	Composition nominale en fractions massiques
Précurseur $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$	$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$	$\text{Ni}_{0,47}\text{Sn}_{0,53}$	$\text{Ni}_{0,3}\text{Sn}_{0,7}$
	$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et carbone	$\text{Ni}_{0,25}\text{Sn}_{0,29}\text{C}_{0,46}$	$\text{Ni}_{0,27}\text{Sn}_{0,63}\text{C}_{0,1}$
$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$	$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et Si	$\text{Ni}_{0,23}\text{Sn}_{0,27}\text{Si}_{0,5}$	$\text{Ni}_{0,22}\text{Sn}_{0,54}\text{Si}_{0,24}$
	$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$, Si et carbone	$\text{Ni}_{0,15}\text{Sn}_{0,18}\text{Si}_{0,32}\text{C}_{0,35}$	$\text{Ni}_{0,2}\text{Sn}_{0,49}\text{Si}_{0,21}\text{C}_{0,1}$
$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al}$	$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et Al	$\text{Ni}_{0,42}\text{Sn}_{0,47}\text{Al}_{0,11}$	$\text{Ni}_{0,3}\text{Sn}_{0,67}\text{Al}_{0,03}$
	$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$, Al et carbone	$\text{Ni}_{0,24}\text{Sn}_{0,27}\text{Al}_{0,06}\text{C}_{0,43}$	$\text{Ni}_{0,27}\text{Sn}_{0,6}\text{Al}_{0,03}\text{C}_{0,1}$
$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$	$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$, Si et Al	$\text{Ni}_{0,21}\text{Sn}_{0,25}\text{Si}_{0,48}\text{Al}_{0,06}$	$\text{Ni}_{0,22}\text{Sn}_{0,52}\text{Si}_{0,24}\text{Al}_{0,02}$
	$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$, Si, Al et carbone	$\text{Ni}_{0,14}\text{Sn}_{0,16}\text{Si}_{0,31}\text{Al}_{0,04}\text{C}_{0,35}$	$\text{Ni}_{0,2}\text{Sn}_{0,47}\text{Si}_{0,21}\text{Al}_{0,02}\text{C}_{0,1}$

Tableau 4 : Liste des échantillons broyés avec les réactifs utilisés et les compositions nominales en pourcentages atomiques et massiques correspondants.

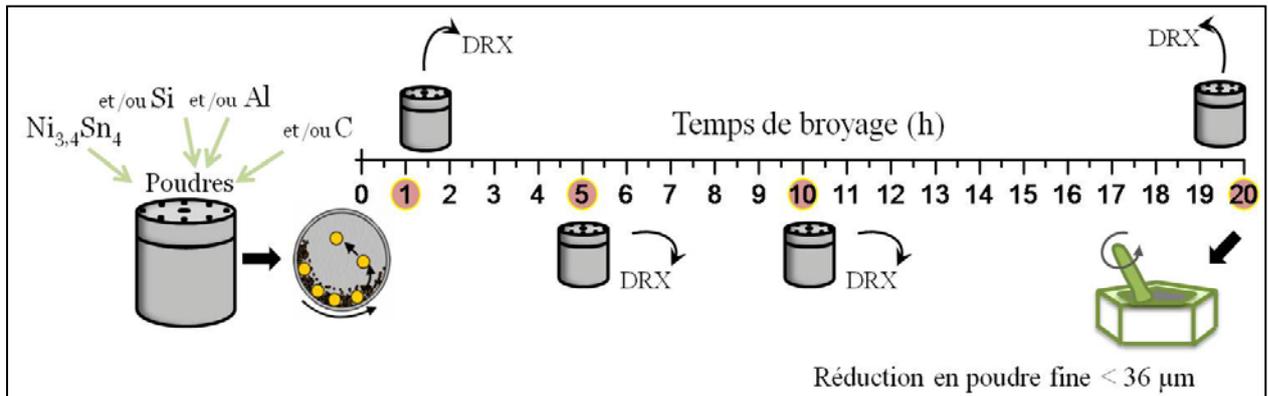


Figure 13 : Les différentes étapes du broyage mécanique des composites.

2. Caractérisations chimique et structurale :

2.1. Les réactifs :

Les réactifs ont été analysés à l'état identique auquel ils ont été utilisés dans la synthèse des composites. Dans ce qui suit, sont donnés les résultats obtenus pour chaque type d'analyse.

2.1.1 Caractérisation structurale :

La caractérisation structurale est réalisée par analyse DRX sur les poudres. Les conditions standard auxquelles les mesures ont été réalisées sont détaillées dans l'annexe à la fin de ce manuscrit. L'ajustement des diffractogrammes obtenus est réalisé par la méthode Rietveld à l'aide du Logiciel FullProf [1]. Le groupe d'espace, le diffractogramme obtenu ainsi que les paramètres de maille de chaque réactif sont listés dans le tableau 5. Nous comparons les paramètres de maille obtenus dans notre cas avec ceux de la littérature.

La poudre de Sn que nous utilisons est sous la forme allotropique β -Sn qui cristallise dans une symétrie quadratique avec le groupe d'espace $I4_1/amd$. Il existe une deuxième forme allotropique α -Sn de structure cubique à faces centrées avec le groupe d'espace $Fd\bar{3}m$, mais cette forme allotropique est rare vu sa lente cinétique de formation même si la température de transition est à 13,2 °C. Nous utilisons également deux types de poudres de Si ayant des tailles de particules différentes. Les deux poudres de Si cristallisent dans la symétrie cubique avec un groupe d'espace $Fd\bar{3}m$. Les paramètres de maille sont les mêmes pour les deux poudres dans la précision de la mesure. Ni et Al ont également tous les deux une symétrie cubique avec un groupe d'espace $Fm\bar{3}m$. Le graphite cristallise dans une symétrie hexagonale comme il a été reporté dans le premier chapitre avec un groupe d'espace $P6_3/mmc$. Quant au noir de carbone que nous utilisons, celui-ci est un carbone désordonné. Il montre une composante amorphe avec une bosse dans le diffractogramme entre $25^\circ < 2\theta < 40^\circ$ et une contribution nanocristalline avec deux pics caractéristiques du carbone graphite avec des paramètres de maille légèrement plus élevés.

Réactifs	Symétrie et groupe d'espace	Diffractogrammes	Rietveld		Littérature	
			a (Å)	c (Å)	a (Å)	c (Å)
β -Sn	Quadratique $I4_1/amd$		5,830 (2)	3,180 (2)	5,838	3,181
					[2, 3]	
Si submicro	Cubique $Fd\bar{3}m$		5,426 (3)	-	5,426	-
					[4]	
Ni	Cubique $Fd\bar{3}m$		3,522 (2)	-	3,523	-
					[5]	
Al	Cubique $Fm\bar{3}m$		4,050 (2)	-	4,051	-
					[6]	

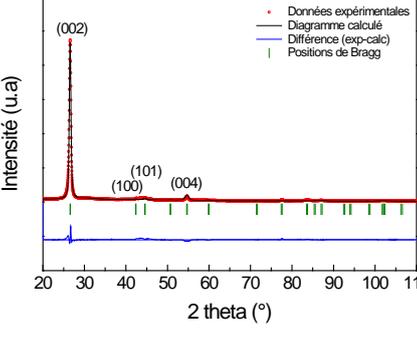
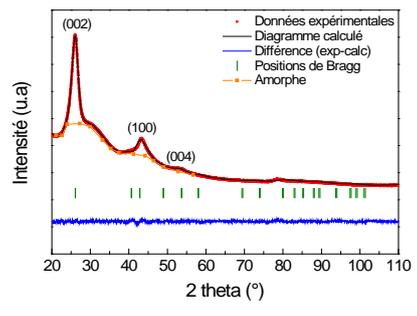
Graphite	Hexagonale $P6_3/mmc$		2,464 (4)	6,714 (6)	2,463	6,714
[7]						
Noir de carbone	Amorphe + Hexagonale $P6_3/mmc$		2,564 (7)	6,833 (5)	2,463	6,714
[7]						

Tableau 5 : Diffractogrammes DRX et leurs analyses Rietveld des éléments réactifs. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs.

Les paramètres de maille mesurés pour les différents réactifs par analyse Rietveld concordent avec ceux publiés dans la littérature. Remarquons également d'après les analyses DRX effectuées, qu'aucun des échantillons ne contient des impuretés de nature cristalline (limite de détection à ~ 1 m%).

2.1.2 Caractérisation morphologique :

Nous nous sommes intéressés à la morphologie et la distribution de taille des particules de silicium compte tenu de l'impact que nous montrerons plus tard de ces paramètres sur les performances électrochimiques des matériaux.

Des observations par microscopie électronique à balayage (MEB) ont été réalisées sur de la poudre de Si submicrométrique (figure 14). Trois différents agrandissements sont donnés. Le Si submicro est sous forme d'une poudre peu compacte constituée de filaments connectés entre eux qui ont une taille de moins d'un micron.

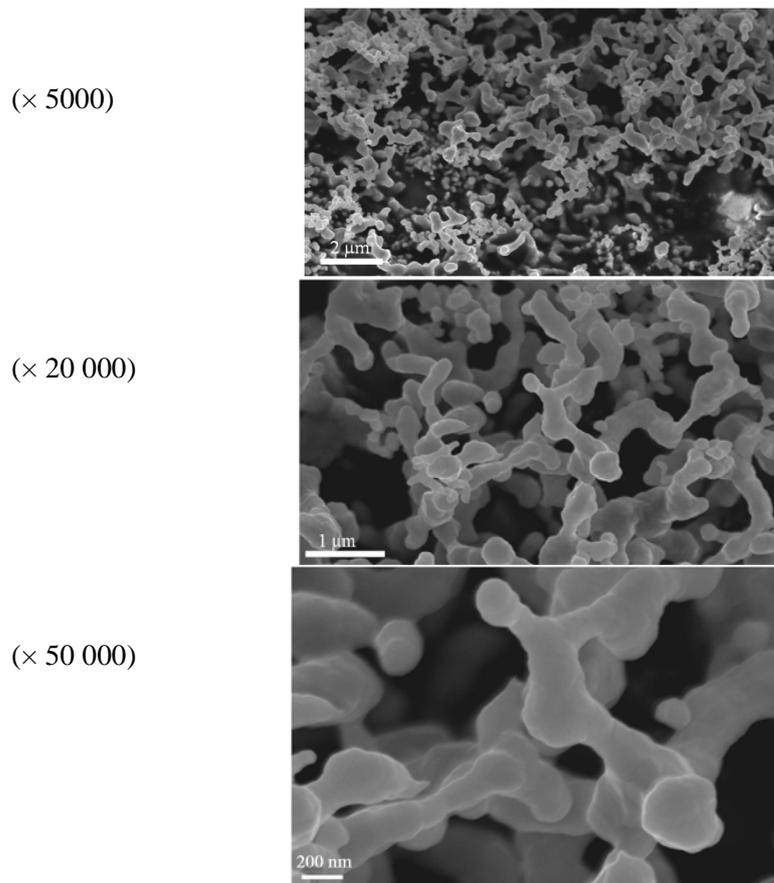


Figure 14 : Images MEB en mode de détection des électrons secondaires de la poudre de Si submicro avec trois agrandissements différents ; 5 000 fois, 20 000 fois et 50 000 fois.

Pour compléter cette étude, une analyse par microscopie électronique à transmission (MET) ainsi que des analyses chimiques dans le mode EFTEM (Electron Filtered Transmission Electron Microscopy) ont été réalisées. La figure 15 montre les images MET en champ clair ainsi qu'en mode EFTEM. Une forme ronde à ovale caractérise les particules de cette poudre. L'image de l'analyse EFTEM montre une très légère oxydation de surface des particules.

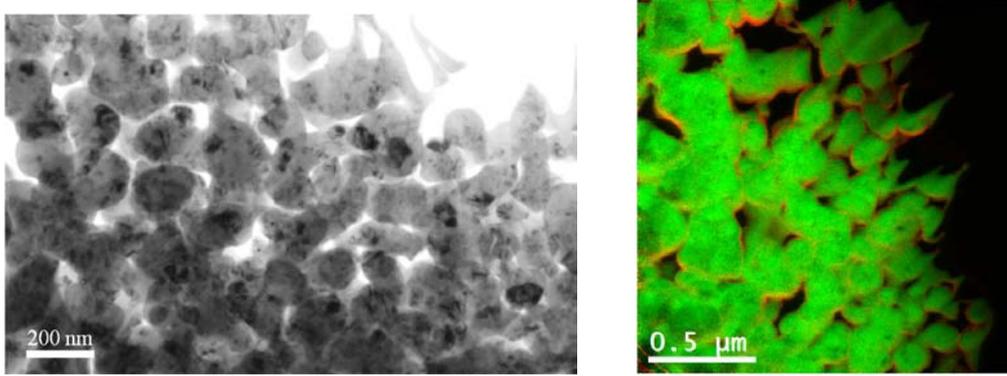


Figure 15 : Images MET en champ clair (haut), images des analyses EFTEM (milieu), et histogramme de distribution de la taille des particules (bas) pour la poudre Si submicrométrique.

2.2. L'intermétallique $Ni_{3,4}Sn_4$:

Contrairement au composé intermétallique Ni_3Sn_4 souvent synthétisé par d'autres groupes, notre précurseur intermétallique $Ni_{3,4}Sn_4$ est légèrement plus riche en Ni. En effet, en comparaison avec le diagramme de phase binaire Sn-Ni établie par P. Nash et coll. [8] en 1990 (figure 16), la phase Ni-Sn la plus riche en Sn reportée se trouve dans la région d'homogénéité de 56 à 57 at. % de Sn à température ambiante, soit une valeur de x dans $Ni_{3+x}Sn_4$ comprise entre 0,02 et 0,14. Or, en prenant un rapport stœchiométrique Ni/Sn égal à 3/4 et en synthétisant l'intermétallique par métallurgie des poudres, nous obtenons un matériau biphasé contenant la phase $Ni_{3,09(2)}Sn_4$ et la phase Sn métallique. Une deuxième synthèse a été réalisée en élaborant un composé de stœchiométrie plus élevée en Ni ($x = 0,4$ dans $Ni_{3+x}Sn_4$, soit 54 at. % en Sn) (paragraphe 1.1: métallurgie des poudres). Cette synthèse résulte en une phase pure $Ni_{3,4}Sn_4$ qui est en accord avec les données structurales publiées par S. Furuseth [9] en 1986 qui définit le domaine d'homogénéité entre 52,6 et 56,5 at. % de Sn à température ambiante soit la valeur de x entre 0,08 et 0,6. Ainsi, notre résultat est en désaccord avec le diagramme de phase de Nash et coll. [8].

Dans ce qui suit, nous montrons la caractérisation structurale du précurseur intermétallique après sa synthèse par métallurgie des poudres, puis lors de son broyage avec et sans carbone.

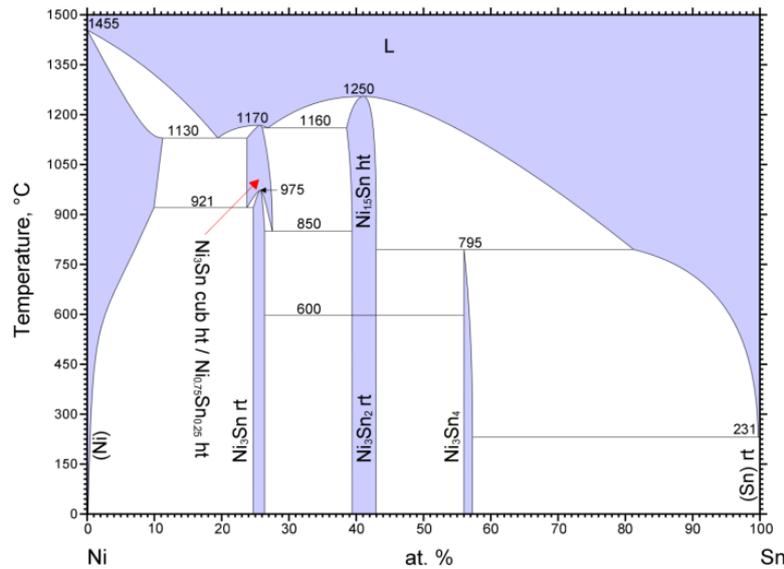


Figure 16 : Diagramme de phase du système binaire Ni-Sn publié par Nash et coll. [8].

2.2.1. Intermétallique $Ni_{3,4}Sn_4$ micrométrique :

i. Caractérisation structurale par DRX :

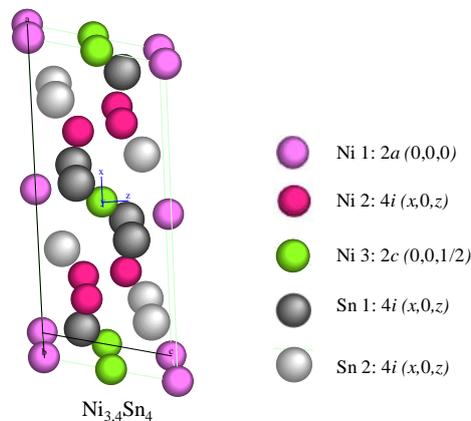


Figure 17 : Accommodation de la surstœchiométrie x (atomes en vert) dans le composé intermétallique $Ni_{3+x}Sn_4$.

Le composé $Ni_{3,4}Sn_4$ cristallise dans la symétrie monoclinique, avec le groupe d'espace $C2/m$ et les paramètres de maille suivants $a = 12,371(2) \text{ \AA}$, $b = 4,0690(6) \text{ \AA}$, $c = 5,210(7) \text{ \AA}$ et $\beta = 104,06(1)^\circ$ et un volume de maille $V = 254,40(6) \text{ \AA}^3$ pour $x = 0,39$ dans $Ni_{3+x}Sn_4$ d'après les données structurales publiées par S. Furuseth et coll. [9]. Dans la symétrie du groupe d'espace $C2/m$, les atomes de Sn occupent deux différents sites $4i(x,0,z)$, et les atomes Ni occupent les sites $2a(0,0,0)$, $4i(x,0,z)$ et partiellement le site $2c(0,0,1/2)$. Sur

la figure 17, est représentée la structure de la maille élémentaire de la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$. Les atomes en vert dans la structure représentent le site $2c$, sur lequel se produit la surstœchiométrie en Ni, notée x .

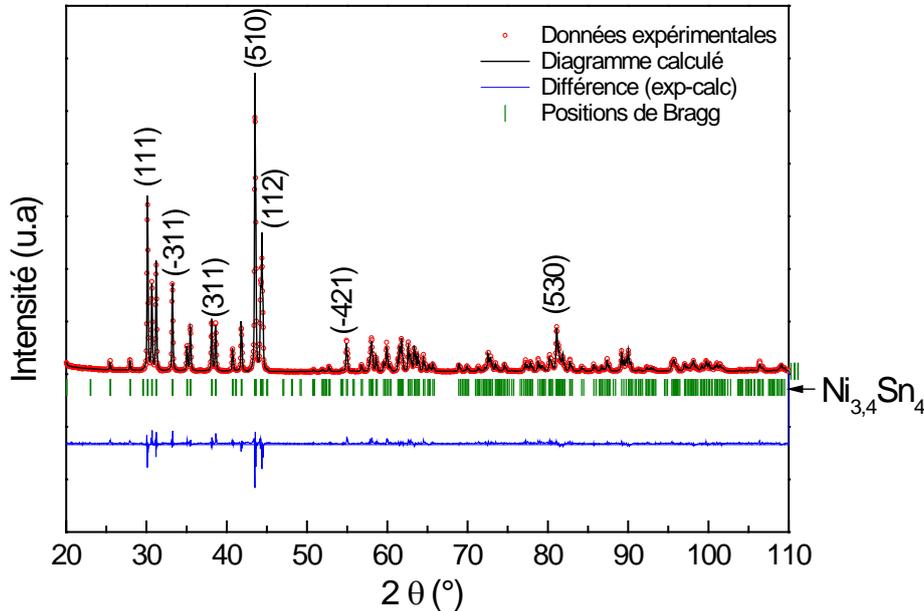


Figure 18 : Diffractogramme analysé par la méthode Rietveld du précurseur intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$.

Des analyses DRX ont été réalisées sur le précurseur intermétallique après la synthèse par métallurgie des poudres. Le diffractogramme obtenu a été ajusté avec la méthode Rietveld en débutant l'affinement avec les paramètres de maille et les coordonnées atomiques donnés par S. Furuseth et coll. [9]. La figure 18 montre le diffractogramme analysé par la méthode Rietveld et les résultats de l'affinement sont listés dans le tableau 6.

Remarquons d'abord que l'intermétallique obtenu est monophasé et bien cristallisé. Aucune impureté de nature cristalline n'est détectée. L'analyse par la méthode Rietveld montre la présence d'une phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ pure dont la structure est en accord avec celle publiée par S. Furuseth et coll. [9]. Toutefois, les paramètres de maille obtenus sont légèrement différents de ceux publiés pour le composé $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ dans la référence [9]. En effet le volume de la maille est plus élevé. Ceci pourrait indiquer une surstœchiométrie x plus élevée dans notre cas. La détermination de la valeur de x dans $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ peut être réalisée par deux façons différentes : soit par affinement de la structure cristallographique, soit à partir des paramètres de maille établis par Furuseth pour la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$.

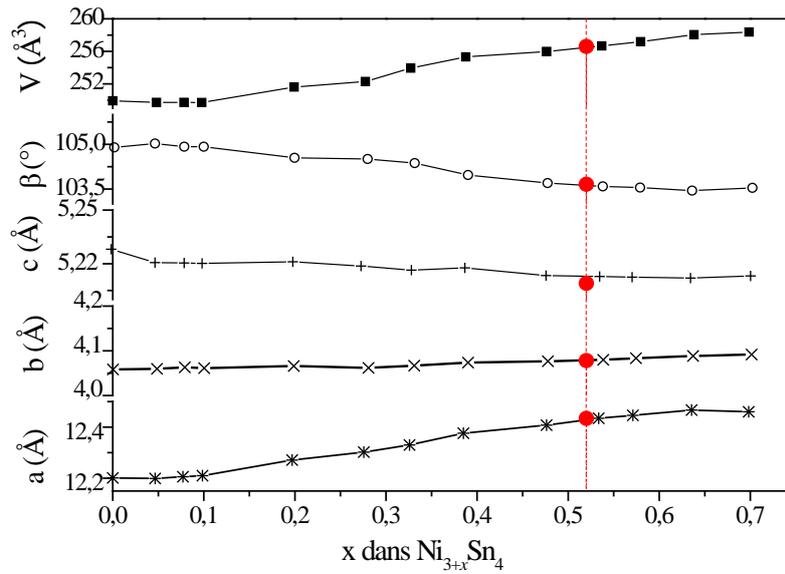


Figure 19 : Paramètres de maille de la phase $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$ étudiée par S. Furuseth et al. [9] pour différentes valeurs de x . En points rouges sont transposés les paramètres expérimentaux obtenus pour notre échantillon, la valeur de x correspondrait à 0,52.

Paramètres de maille				V (\AA^3)	Positions atomiques			Positions	Occu. _{Ni}	
a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	β ($^\circ$)		x	y	z			
					Sn 1	0,426 (7)	0	0,696 (9)	4i	2
					Sn 2	0,176 (1)	0	0,820 (8)	4i	2
12,434	4,078	5,209	103,668	256,6 (9)	Ni 1	0	0	0	2a	1
(3)	(1)	(2)	(9)		Ni 2	0	0	0,5	2c	0,43 (6)
					Ni 3	0,212 (2)	0	0,340 (2)	4i	2

Tableau 6 : Résultats de l'analyse Rietveld sur le diffractogramme du précurseur $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ après synthèse par MP : Paramètres de maille, volume de la maille, positions atomiques de Sn et Ni (groupe d'espace $C 2/m$) et leurs occupations. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs.

L'affinement structural permet d'établir le taux d'occupation de Ni dans les sites $2c$ qui est égal à $x = 0,43(6)$. D'autre part, les paramètres de maille de notre composé peuvent être transposés sur les courbes établies par Furuseth et coll. [9] reliant ces paramètres à la valeur de x dans $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$. Ainsi, comme il est montré sur la figure 19, la valeur de x qui correspond à nos résultats expérimentaux est de 0,52.

ii. Caractérisation chimique par microsonde :

Une analyse chimique quantitative par microsonde de Castaing (EPMA) a été réalisée sur l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ dans le but d'établir la composition et la distribution des phases. La description et les conditions expérimentales de cette technique sont données en annexe. Le

tableau 7 montre une image BSE (électrons rétrodiffusés) de la microstructure de l'intermétallique observé par microsonde ainsi que les résultats obtenus en pourcentages atomiques. Cette analyse est réalisée directement sur la pastille après le traitement thermique. Sur l'image, deux différentes régions apparaissent. La région grise représente l'intermétallique $Ni_{3,4}Sn_4$ et est homogène (contraste uniforme sur toute la zone grise) ce qui prouve que l'échantillon est monophasé. Les régions noires sont des porosités. Les rares points blancs sont attribués à l'oxyde d'étain.

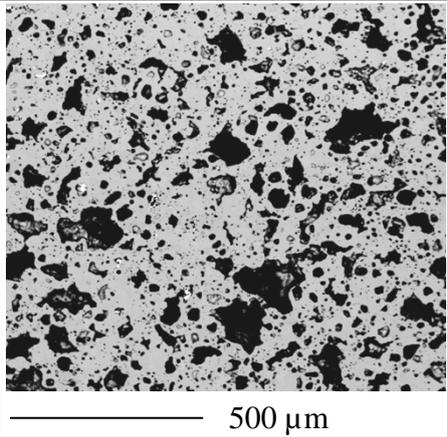
	Pourcentage atomique moyen (at. %)		Rapport de Sn/Ni	x dans $Ni_{3+x}Sn_4$
	Sn	Ni	1,13 (3)	0,54 (10)
	53,088 (5)	46,911 (5)		

Tableau 7 : Image BSE de l'intermétallique $Ni_{3,4}Sn_4$ par microsonde de Castaing (EPMA) et les résultats des analyses correspondants en pourcentages atomiques. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs.

En guise de comparaison avec les résultats obtenus par DRX, le tableau 8 donne les différentes valeurs de x dans la phase intermétallique $Ni_{3+x}Sn_4$ obtenues par affinement structurale et par microsonde.

x Taux d'occupation Rietveld	x paramètres de maille transposée à Furuset	x microsonde EPMA
0,43 (6)	0,52 (1)	0,54 (10)

Tableau 8 : Comparaison des valeurs de x dans $Ni_{3+x}Sn_4$ obtenus par différentes méthodes d'analyses. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs.

D'après le tableau 8 la valeur de x obtenue par transposition aux résultats de Furuset est en très bon accord avec celle obtenue par microsonde de Castaing (EPMA). Nous avons donc obtenu un composé intermétallique de composition $Ni_{3,5(1)}Sn_4$. Nous avons également réalisé plusieurs autres intermétalliques $Ni_{3+x}Sn_4$ de même composition nominale au cours de cette thèse et les valeurs de x varient entre 0,42 et 0,61. Ces valeurs restent dans le domaine

d'homogénéité de la phase. La différence de composition en Ni entre les échantillons peut être due à une légère perte de Sn lors de la préparation, notamment pendant le pastillage, qui cause la fusion d'une partie de la poudre de Sn sous l'effet de la pression. Néanmoins, du moment que nous obtenons des composés monophasés, cette différence est acceptable. Nous continuerons donc à appeler cet intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ suivant la stœchiométrie nominale établie au départ.

iii. Caractérisation structurale par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn :

La spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn a été réalisée à température ambiante pour s'assurer de la structure et de la pureté de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$. La figure 20 montre le spectre ajusté par le logiciel FullHam* de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et dans le tableau 9 sont donnés les paramètres hyperfins obtenus par ajustement du spectre expérimental. Celui-ci consiste en deux composantes sous forme de doublets en accord avec les deux différents sites de l'atome Sn (deux sites 4i) dans la structure cristalline monoclinique de cette phase de groupe d'espace $C2/m$. Ces deux composantes sont centrées à un même déplacement isomérique de $\sim 1,95$ mm/s avec deux éclatements différents (0,77 et 1,42 mm/s). La contribution des deux doublets est égale à 50 % pour chaque composante. Les paramètres hyperfins sont proches de ceux obtenus par d'autres groupes pour la phase non enrichie en Ni, Ni_3Sn_4 [10] (tableau 9) avec une légère différence due à l'enrichissement de notre phase en Ni qui fait varier l'environnement électronique local des atomes de Sn dans la structure.

La spectroscopie Mössbauer montre également que l'intermétallique est monophasé. Aucune impureté contenant l'élément Sn (par exemple SnO_2) n'a été détectée. Ces résultats confirment et complètent ceux obtenus par les analyses DRX.

* Je remercie Dr R. P Hermann pour l'utilisation de son programme d'ajustement Fullham.

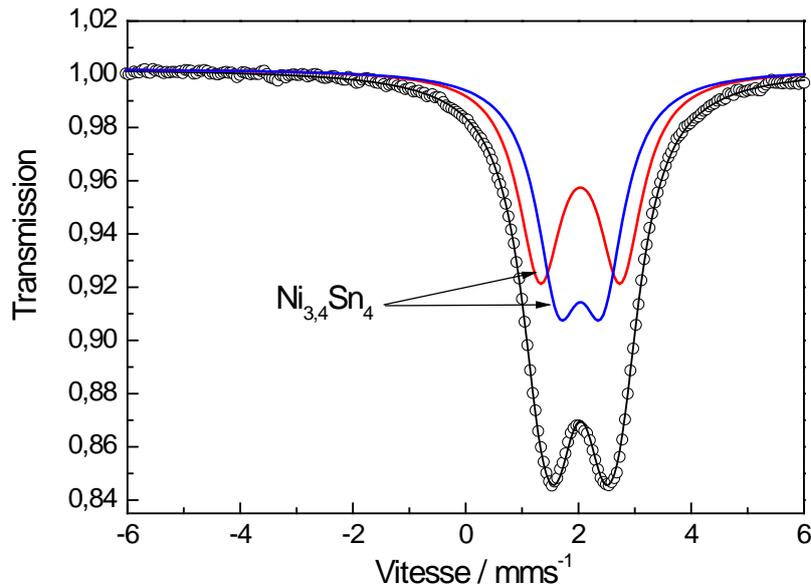


Figure 20 : Spectre Mössbauer de ^{119}Sn enregistré à température ambiante pour l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ après synthèse par MP. L'ajustement du spectre expérimental se fait avec deux composantes correspondant aux deux sites $4i$ de Sn dans la structure cristalline monoclinique.

Phase	Sites	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	C.S. %
$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$	$4i_1$	1,95 (1)	0,77 (5)	50
CMTR	$4i_2$	1,94 (1)	1,42 (6)	50
Ni_3Sn_4	$4i_1$	2,01 (4)	0,70 (6)	50
[10]	$4i_2$	2,02 (4)	1,18 (6)	50

Tableau 9 : Paramètres hyperfins correspondant aux résultats de l'ajustement du spectre Mössbauer de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$: le déplacement isomérique δ (mm/s), l'éclatement quadripolaire Δ (mm/s) et la contribution spectrale C.S. (%) pour les deux sites de Sn dans la structure du préalliage $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ de symétrie monoclinique et de groupe d'espace $C 2/m$. Une comparaison avec les paramètres hyperfins obtenus dans la référence [10] de la phase Ni_3Sn_4 est donnée. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs.

iv. Caractérisation morphologique par MEB :

Après traitement thermique, la poudre est broyée à la main à l'aide d'un mortier en agate puis tamisée à $< 36 \mu\text{m}$. L'observation de cette poudre par microscopie électronique à balayage (MEB) (figure 21), montre des particules de taille micrométrique variant entre 5 et $36 \mu\text{m}$ (histogramme, figure 21) avec une taille moyenne de $14 \mu\text{m}$ et un écart type de $10 \mu\text{m}$. Les surfaces des particules sont planes dues à la fracture mécanique montrant que le matériau est fragile. Des débris du broyage de moins d'un micron sont aussi présents sur les différentes particules de la poudre.

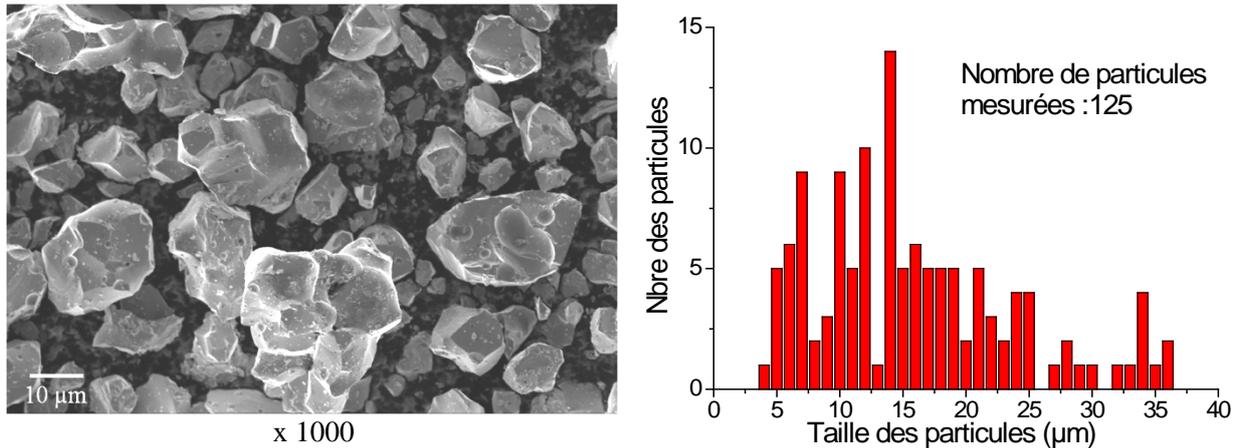


Figure 21 : Image MEB en mode de détection des électrons secondaires de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ synthétisé par MP et tamisé à $< 36 \mu\text{m}$ et l'histogramme montrant la distribution de la taille des particules.

Il a été signalé lors de l'étude bibliographique que la nanostructuration des matériaux a une grande influence sur leurs performances électrochimiques. C'est pour cette raison que nous étudions dans ce chapitre l'effet du broyage mécanique sur la structure de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$. Deux types de broyages sont réalisés, avec et sans carbone. Ce dernier est utilisé en tant qu'agent lubrifiant.

2.2.2. $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé sans carbone :

i. Caractérisation structurale par DRX et analyse Rietveld en fonction du temps de broyage :

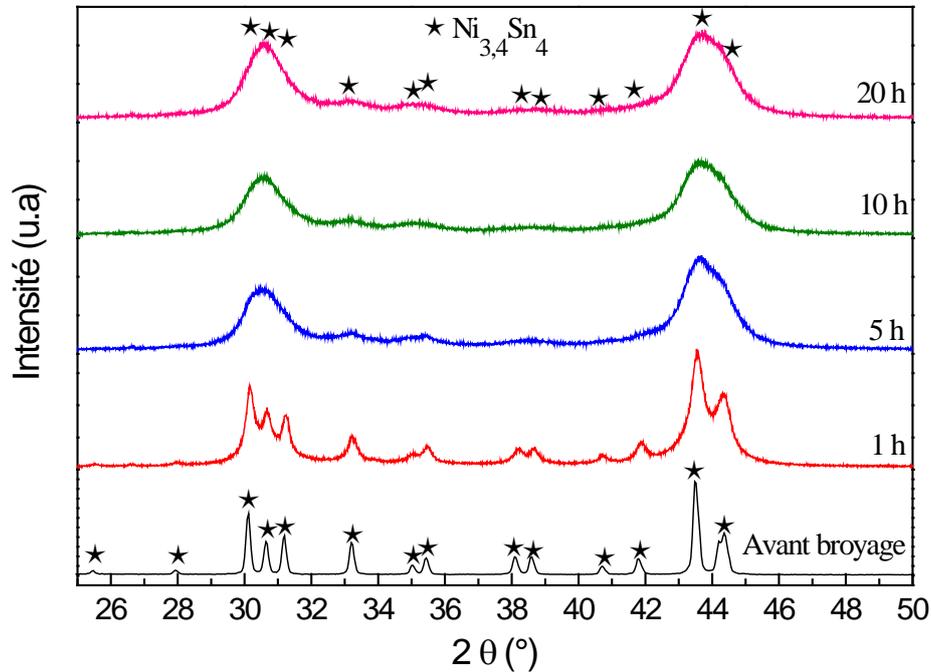


Figure 22 : Analyse DRX en fonction du temps de broyage de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé sans carbone.

L'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ est broyé sans carbone suivant les conditions expérimentales décrites précédemment (partie 1.2. mécanosynthèse). Des analyses de DRX en fonction du temps de broyage ont été réalisées. Les diffractogrammes obtenus sont comparés sur la figure 22. Pendant le broyage mécanique, les raies de diffraction de la structure de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ s'élargissent considérablement après 1 h de broyage indiquant la diminution de la taille des cristallites. La phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ est préservée tout au long du broyage jusqu'à 20 h. L'ajustement Rietveld du diffractogramme à 20 h de broyage et les résultats de l'affinement des structures sont données respectivement sur la figure 23 et le tableau 10.

La qualité de l'ajustement sur la figure 23 n'est pas très bonne. Cela montre que la structure de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ subit des transformations notables. Il est probable que la maille cristallographique subisse une distorsion très forte pendant le broyage mécanique.

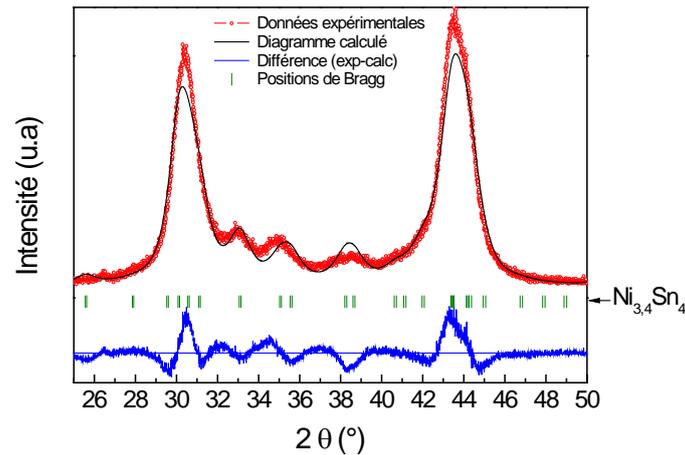


Figure 23 : Diffractogramme ajusté par analyse Rietveld de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé 20 h sans carbone.

L'ajustement des diffractogrammes par la méthode Rietveld permet d'étudier l'évolution de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage. Pour se faire, la fonction de profil « Thompson-Cox-Hastings pseudo-Voigt » a été choisie, cette fonction étant la convolution des deux fonctions Gaussienne et Lorentzienne. La largeur du pic de la composante Lorentzienne H_L permet la détermination de la taille des cristallites, en utilisant la formule de Scherrer (E4) :

$$H_L(\Delta 2\theta) = \frac{k\lambda}{D_V \cos \theta} \quad (\text{E4})$$

avec D_V la taille des cristallites, λ la longueur d'onde des rayons X et k une constante égale à $2/\pi$ en considérant la forme des cristallites sphérique. Les résultats de l'analyse Rietveld pour les échantillons broyés à des temps différents sont donnés dans le tableau 10.

La figure 24 montre l'évolution de chacun des paramètres de maille et du volume de la maille en fonction du temps de broyage ainsi que la diminution de la taille des cristallites. Les paramètres a , b , et β subissent une augmentation avec le temps de broyage, tandis que le paramètre c diminue. La taille des cristallites diminue considérablement au cours des cinq premières heures de broyage puis se stabilise. Remarquons que l'augmentation du volume se fait subitement entre 1 h et 5 h de broyage au moment où la nanostructuration devient notable. Le volume se stabilise au delà de 5 h de broyage. La raison pour laquelle le broyage induit une augmentation du volume de la maille n'est toujours pas connue.

Temps de broyage	Paramètres de maille					D_v (nm)
	a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)	V (Å ³)	
0 h	12,435(3)	4,078(1)	5,209(2)	103,67(2)	256,69(9)	143 (1)
1 h	12,431(5)	4,082(2)	5,211(2)	103,83(3)	256,73 (2)	12,6 (1)
5 h	12,464(2)	4,097(4)	5,208(4)	103,90(6)	258,14(5)	6,7 (1)
10 h	12,458(2)	4,099(5)	5,206(4)	103,99(8)	257,97(5)	6,6 (1)
20 h	12,461(2)	4,101(5)	5,202(4)	104,02(9)	257,99(6)	6,6 (1)

Tableau 10 : Paramètres de maille, volume de maille et tailles des cristallites de l'intermétallique $Ni_{3,4}Sn_4$ broyé sans carbone à différents temps de broyage. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs.

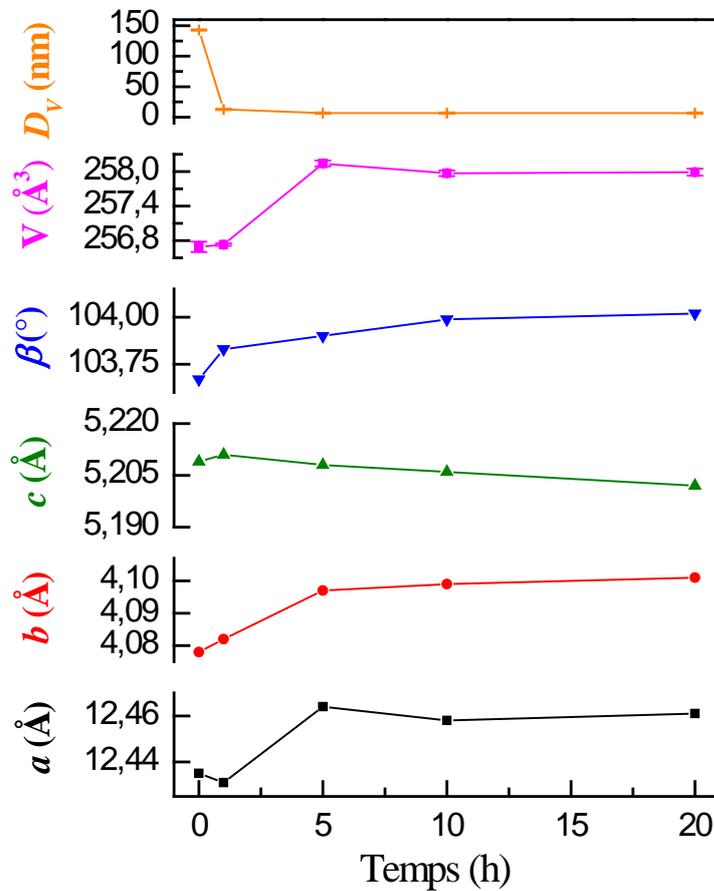


Figure 24 : Evolution des paramètres de maille, du volume de la maille et de la taille des cristallites en fonction du temps de broyage pour l'intermétallique $Ni_{3,4}Sn_4$ broyé sans carbone.

ii. Etude morphologique par MEB après 20 h de broyage :

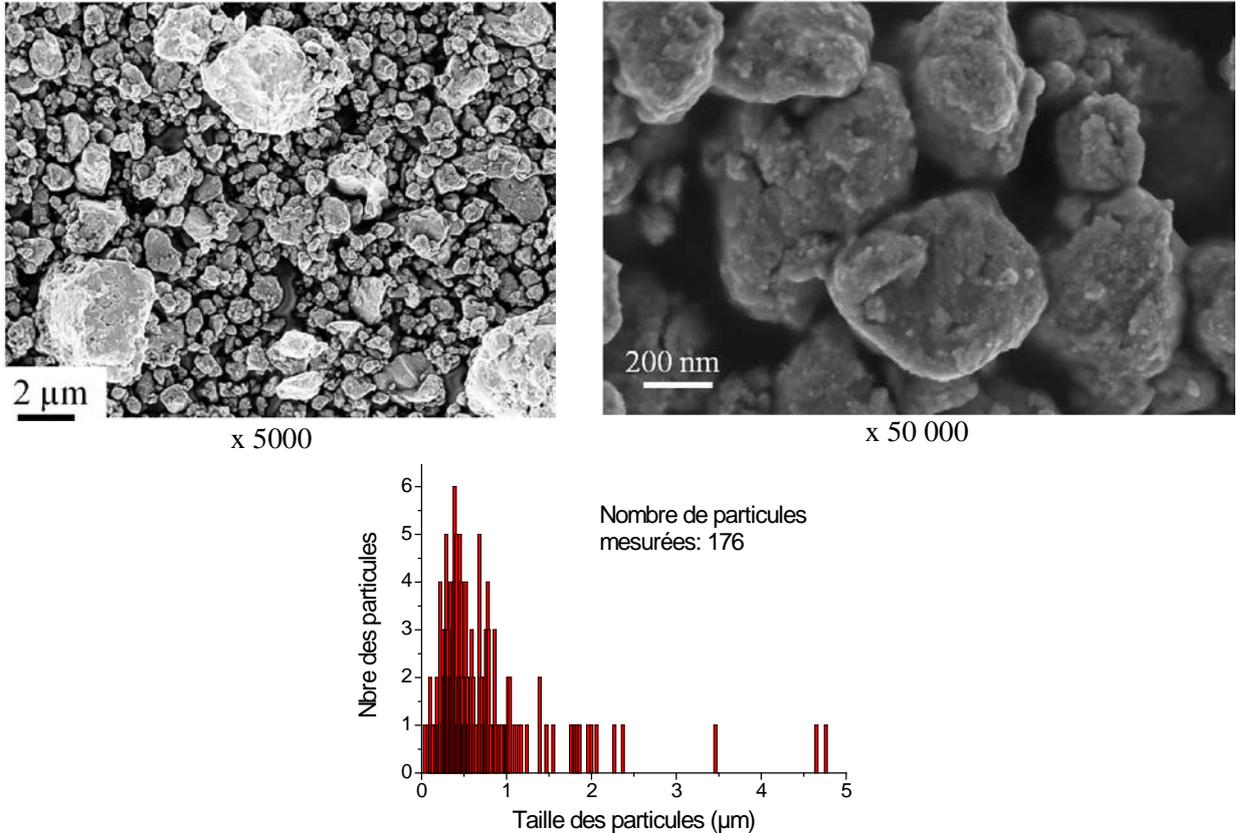


Figure 25 : Image MEB en mode de détection des électrons secondaires de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé 20 h sans carbone et l'histogramme montrant la distribution de la taille des particules.

Sur la figure 25 sont données les images MEB en mode de détection des électrons secondaires de la poudre de l'intermétallique après 20 h de broyage sans carbone à deux agrandissements différents, ainsi que l'histogramme de distribution des tailles des particules dans la poudre. L'image agrandie 5000 fois montre un ensemble de particules de différentes tailles. L'image de plus fort agrandissement (50 000 fois) met en évidence l'état aggloméré de ces particules. Celles-ci sont des agglomérats denses. D'après l'histogramme, la taille des particules varie entre 0,03 et 4,8 μm avec une moyenne de 0,55 μm et un écart type de 0,5 μm. D'autres particules de plus grande taille existent, atteignant parfois une dizaine de microns. Malgré cette agglomération, la taille des particules est considérablement réduite en comparaison avec le matériau avant broyage qui comptait des particules d'une trentaine de microns (figure 21). L'agglomération et la densification des particules broyées sont dues au phénomène de soudage à froid répété qui a lieu lors du broyage mécanique. En réalité la taille

des particules non agglomérées est bien plus petite. D'autre part, la taille des cristallites déterminée par la méthode Rietveld citée auparavant est de l'ordre de 6 nm bien inférieure à la taille des particules broyées ce qui confirme l'effet du soudage à froid et de l'agglomération.

2.2.3. $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ avec carbone :

Un deuxième broyage semblable au précédent a été réalisé en ajoutant 10 m% de noir de carbone comme agent lubrifiant.

i. *Caractérisation structurale par DRX et analyse Rietveld en fonction du temps de broyage :*

La figure 26 montre les diffractogrammes obtenus en fonction du temps de broyage, et les résultats de l'analyse Rietveld de ces diffractogrammes sont donnés dans le tableau 11. Le diffractogramme à 20 h de broyage ajusté par analyse Rietveld est donné sur la figure 27.

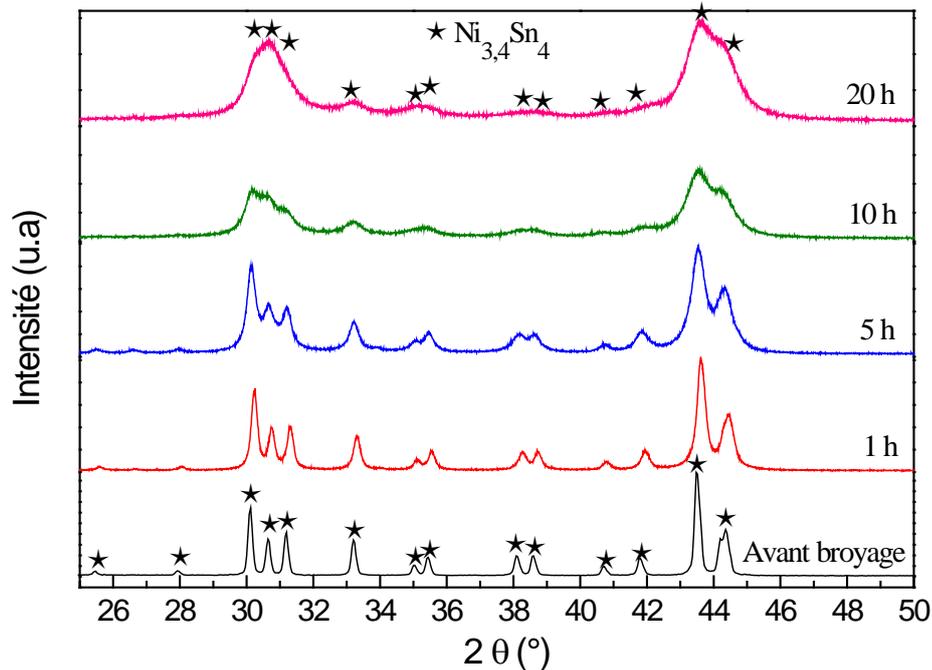


Figure 26 : Analyse DRX en fonction du temps de broyage de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé avec carbone.

La structure de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ est préservée tout au long du broyage mécanique. Toutefois, à 20 h de broyage (figure 27) la maille cristallographique subit une distorsion due au broyage mécanique. Aucune raie de carbone n'est détectée même avant le

broyage. Un élargissement des pics moins important que pour le broyage sans carbone est observé surtout avant 10 h de broyage. Nous en déduisons que la diminution de la taille des cristallites est ralentie par la présence du carbone. Pour confirmer ce phénomène, la figure 28 montre la variation de la taille des cristallites obtenue par analyse Rietveld en fonction du temps de broyage, ainsi que les paramètres de maille. En effet, la taille des cristallites diminue graduellement en présence de carbone pour atteindre après 20 h de broyage une valeur de 8 nm proche de celle du broyage sans carbone (6 nm). Quant aux paramètres de maille, ils suivent la même tendance que dans le cas sans carbone, mais ralentie dans le temps. Ces observations montrent que la diminution de la taille des cristallites et l'augmentation du volume de maille dues au broyage mécanique sont retardées en présence d'un lubrifiant comme le carbone. Néanmoins, les propriétés structurales des poudres broyées avec et sans carbone sont très semblables après 20 h de broyage.

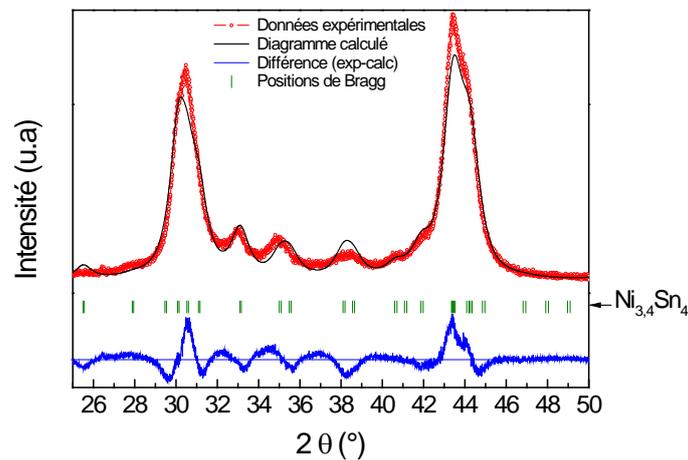


Figure 27 : Diffractogramme ajusté par analyse Rietveld de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé 20 h avec carbone.

Temps de broyage	Paramètres de maille					V (\AA^3)	D_v (nm)
	a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	β ($^\circ$)			
0 h	12,435(3)	4,078(1)	5,209(2)	103,67(9)	256,69(9)	143 (1)	
1 h	12,420(2)	4,076(1)	5,209(1)	103,77(9)	256,17(1)	36 (1)	
5 h	12,433(1)	4,079(1)	5,209(2)	103,74(2)	256,64(2)	18 (1)	
10 h	12,469(1)	4,091(1)	5,211(1)	103,87(4)	258,10(3)	10 (1)	
20 h	12,481(1)	4,093(4)	5,207(1)	103,88(7)	258,22(4)	8 (1)	

Tableau 11 : Paramètres de maille, volume de maille et tailles des cristallites de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé avec carbone à différents temps de broyage. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs.

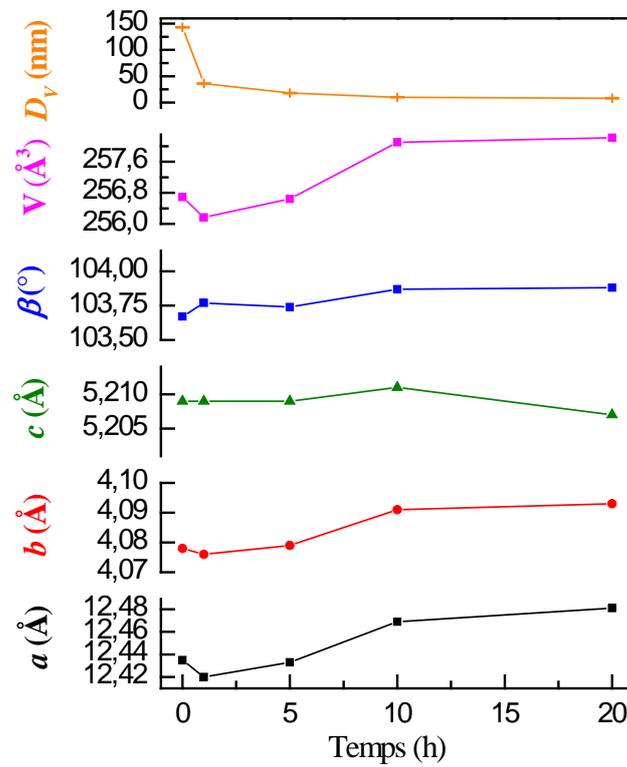


Figure 28 : Evolution des paramètres de maille, volume de la maille et la taille des cristallites en fonction du temps de broyage pour l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé avec carbone.

ii. Etude morphologique par MEB après 20 h de broyage :

L'observation de la poudre de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ après broyage de 20 h avec carbone a été effectuée par MEB en mode de détection des électrons secondaires avec deux différents agrandissements (figure 29). Remarquons d'abord que la taille des particules observée pour l'agrandissement de 5000 fois est plus petite que dans le cas du broyage sans carbone (figure 25).

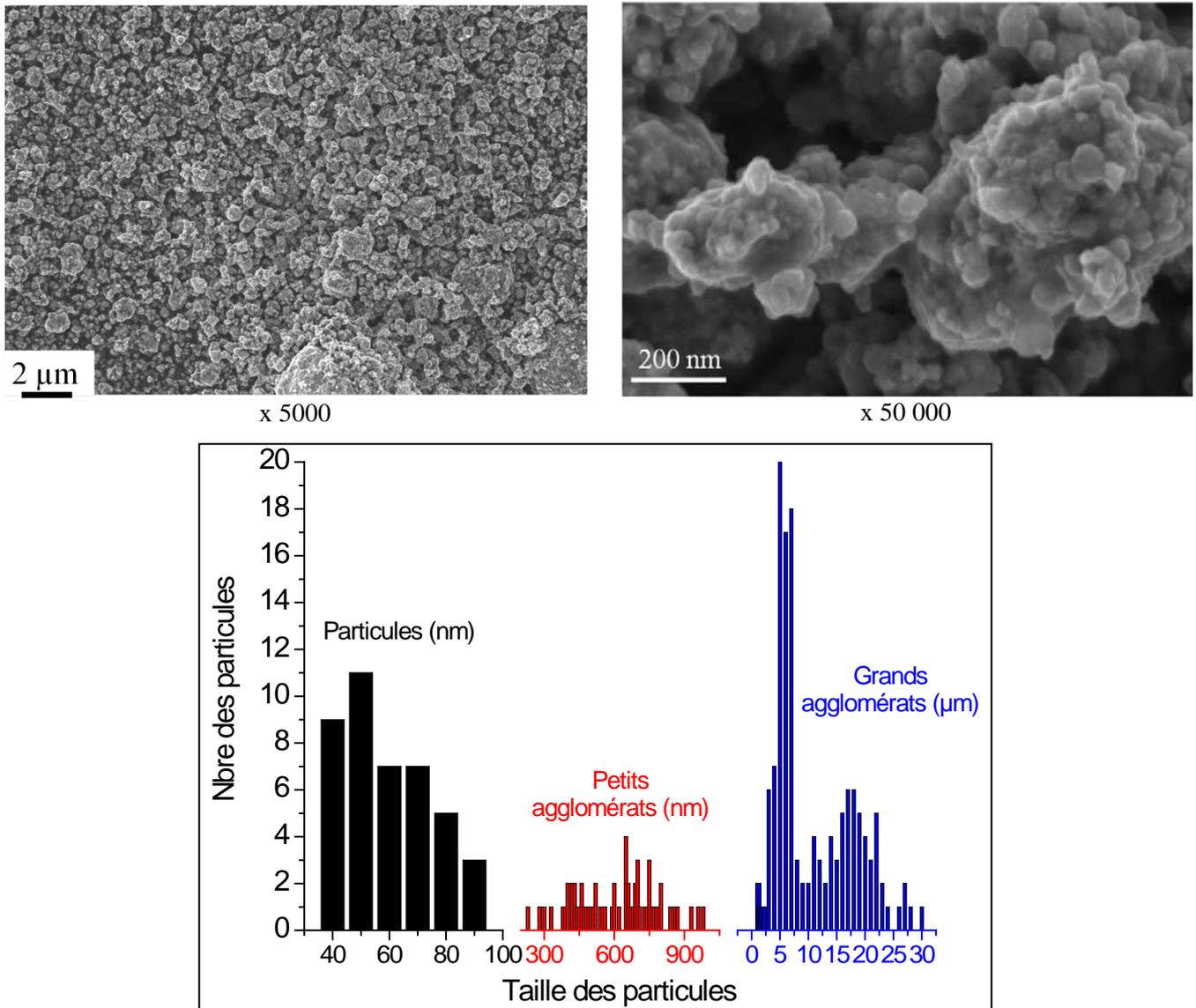


Figure 29 : Image MEB en mode de détection des électrons secondaires de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé 20 h avec carbone et l'histogramme montrant la distribution de la taille des particules.

Les images à fort agrandissement des petites particules montrent que celles-ci sont elles mêmes sous formes d'agglomérats de particules quasi-sphériques. D'autres images (non présentées ici) montrent la présence de plus gros agglomérats d'une dizaines de microns. Par conséquent, les particules de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé avec carbone ont une taille moyenne de 60 nm et forment des agglomérats de deux tailles différentes dénommés petits ($< 1 \mu\text{m}$) et grands (entre 1 et 30 μm) agglomérats et dont la distribution de taille est donnée sur l'histogramme de la figure 29. Notons que ces agglomérats sont moins denses que dans le cas du broyage sans carbone. Nous supposons que le carbone entoure les particules de l'intermétallique lui permettant d'être plus dispersé avec une taille plus petite. Quant aux

crystallites dont la taille est définie par DRX à 8 nm, celle-ci est huit fois plus petite que la taille moyenne des petites particules mesurées.

2.2.4. Conclusions :

La caractérisation chimique et structurale de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ préparé par métallurgie des poudres montre que les composés synthétisés sont monophasés. Leur stœchiométrie varie entre 0,42 et 0,61. Ces composés sont légèrement plus riches en Ni que ceux normalement obtenus par d'autres groupes de recherche.

Nous avons par ailleurs étudié l'effet du broyage sur la structure et la morphologie du composé $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$. Le broyage mécanique diminue considérablement la taille des particules et des cristallites. Après broyage pendant 20 h, des agglomérats homogènes et denses d'une taille inférieure à 2 μm sont obtenus. Ces agglomérats contiennent des cristallites de taille 6 nm.

L'ajout du carbone comme agent lubrifiant lors du broyage mécanique permet de ralentir le phénomène de soudage à froid. Après 20 h de broyage, la poudre obtenue est bien dispersée malgré la présence d'agglomérats de tailles variées mais ceux-là sont beaucoup moins denses que ceux de la poudre broyée sans carbone. La taille finale des cristallites est de 8 nm.

2.3. *Les matériaux composites :*

Plusieurs matériaux composites ont été élaborés par mécanosynthèse en utilisant comme réactifs l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ obtenu par MP et des poudres des éléments. Ici, sont donnés les résultats de la caractérisation structurale des composites par différentes techniques.

2.3.1. Les composites $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al}$:

2.3.1.1 Composite $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al}$:

Un mélange des deux poudres $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ micrométrique et Al a été réalisé avec la composition nominale atomique $\text{Ni}_{0,42}\text{Sn}_{0,47}\text{Al}_{0,11}$. Les conditions de broyage citées auparavant ont été respectées.

i. Caractérisation structurale par DRX en fonction du temps de broyage :

Les diffractogrammes obtenus à température ambiante à différents temps de broyage sont représentés sur la figure 30.

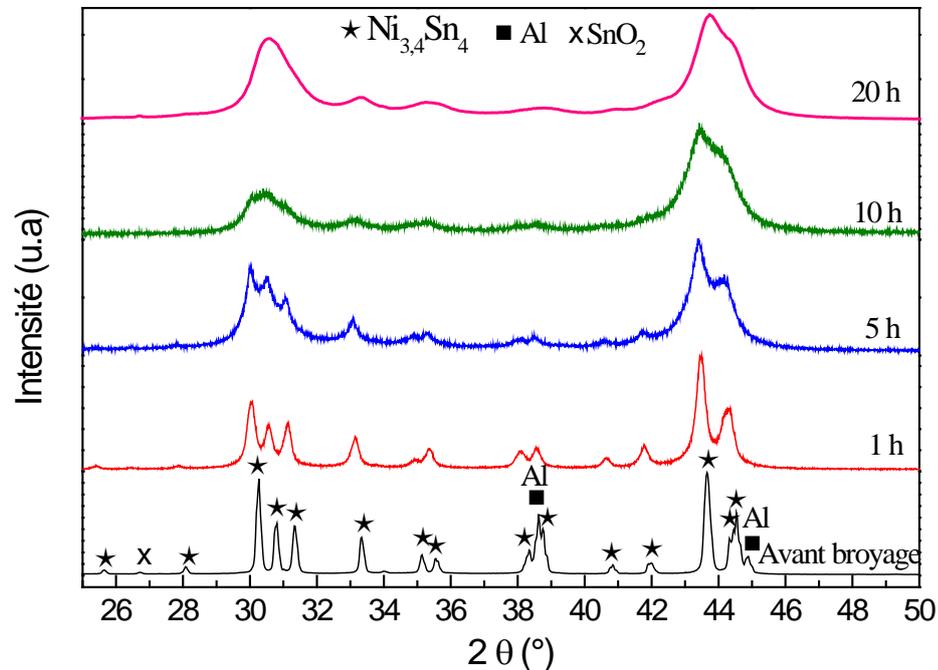


Figure 30 : Analyse DRX en fonction du temps de broyage du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al}$) broyé sans carbone. Les pics appartenant aux phases $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ (étoiles), Al (carrés noirs) et SnO_2 (croix) sont identifiés.

Les diffractogrammes montrent une phase majoritaire $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ qui est préservée le long du broyage mécanique mais accompagnée d'un élargissement important des pics. Avant le broyage, les pics correspondant à la phase Al sont visibles. La diffraction des rayons X ne nous permet pas de tirer de conclusions sur l'évolution de Al au cours du broyage, dû à sa faible quantité et à l'élargissement des pics de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$. La présence d'une petite quantité de SnO_2 est remarquée dans la poudre non broyée, l'oxydation de Sn se produit lors de l'exposition de la poudre à l'air pour les analyses DRX.

ii. Analyse Rietveld du composite broyé 20 h :

Le diffractogramme obtenu après 20 h de broyage a été ajusté par la méthode Rietveld (figure 31) pour quantifier les phases présentes dans le composite et déterminer les paramètres de maille de ces phases (tableau 12). Le diffractogramme à la fin du broyage montre des pics

élargis qui peuvent être indexés par la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$. Les pics de Al ne sont plus visibles après une heure de broyage et ne peuvent être inclus dans l'ajustement du diffractogramme.

L'affinement montre que les paramètres de maille de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ nanostructuré subissent une légère augmentation après le broyage. Ce phénomène a été préalablement remarqué pour le composé intermétallique broyé seul dont le volume de maille augmente légèrement après broyage mécanique. La taille des cristallites dans ce composite a été mesurée et est de l'ordre de 6 nm.

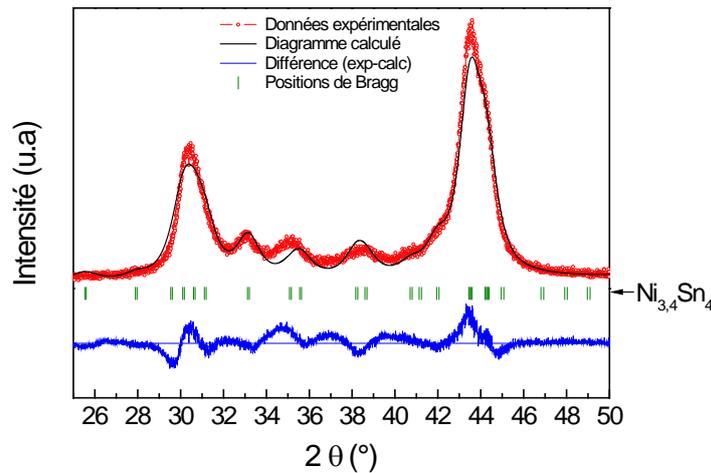


Figure 31 : Diffractogramme ajusté par la méthode Rietveld du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al}$) broyé sans carbone après 20 h de broyage.

Phases	Paramètres de maille		$V (\text{Å}^3)$	m%	% mol
$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$	$a (\text{Å})$	12,460 (3)	257,03 (8)	100	100
	$b (\text{Å})$	4,098 (7)			
	$c (\text{Å})$	5,190 (9)			
	$\beta (^\circ)$	104,15 (2)			

Tableau 12 : Résultats de l'analyse Rietveld du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al}$) broyé sans carbone après 20 h de broyage. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs.

2.3.1.2 Composite $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al} + \text{C}$:

Un deuxième composite semblable au précédent a été réalisé en ajoutant 10 m% de noir de carbone. La composition nominale en pourcentage atomique de ce composite est $\text{Ni}_{0,24}\text{Sn}_{0,27}\text{Al}_{0,06}\text{C}_{0,43}$.

i. Caractérisation structurale par DRX en fonction du temps de broyage :

La figure 32 compare les diffractogrammes obtenus à différents temps de broyage.

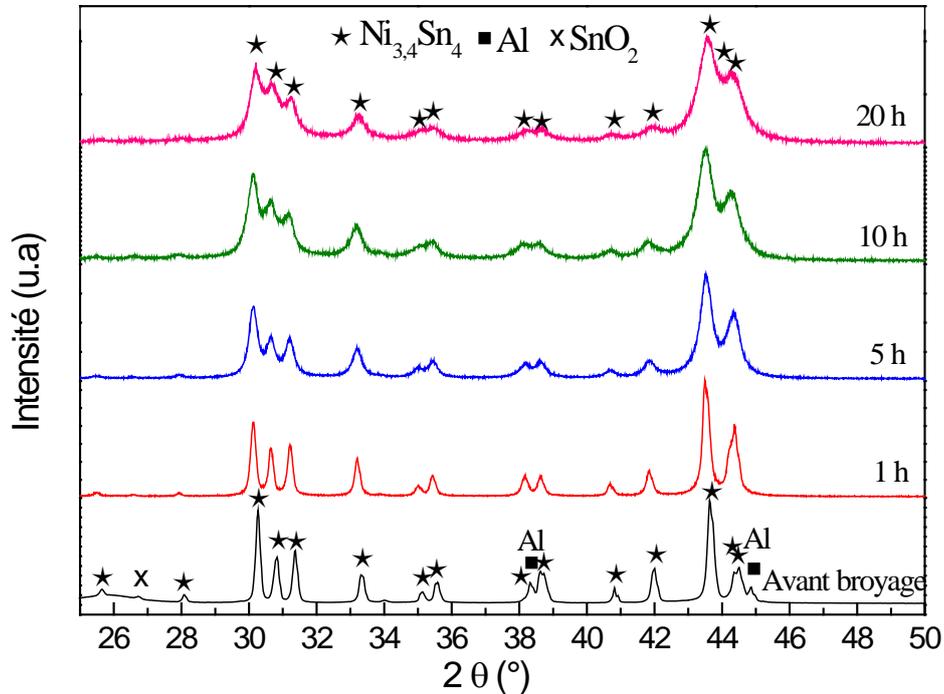


Figure 32 : Analyse DRX en fonction du temps de broyage du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone.

L'ajout du carbone nous permet de réaliser une nanostructuration graduelle. En comparaison avec le composite broyé sans carbone (figure 30), nous remarquons que l'état cristallin de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ est mieux préservé dans le cas du broyage avec carbone.

ii. Analyse Rietveld du composite broyé 20 h :

L'analyse par la méthode Rietveld a été réalisée sur le diagramme de la poudre après 20 h de broyage. Comme dans le cas du composite sans carbone, nous avons ajusté le diffractogramme avec la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ uniquement car Al n'est plus visible après 1 h de broyage. Le diffractogramme ajusté et les résultats obtenus sont donnés sur la figure 33 et le tableau 13 respectivement. Nous supposons que le carbone est stable et garde sa proportion initiale de 10 m%.

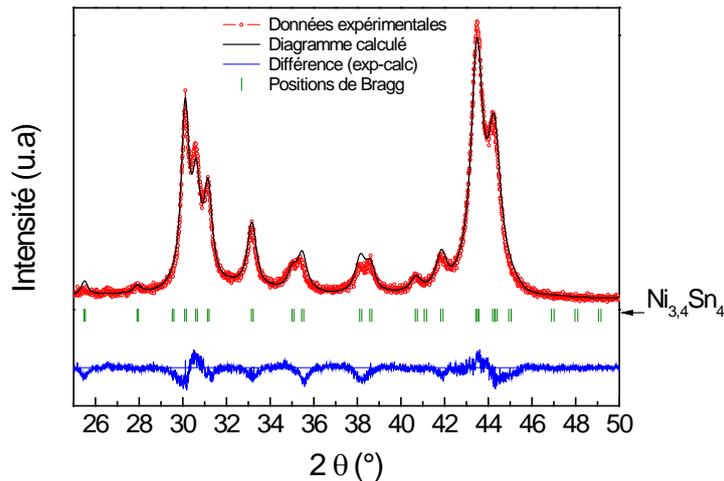


Figure 33 : Diffractogramme ajusté par la méthode Rietveld du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone après 20 h de broyage.

Phases	Paramètres de maille		V (Å^3)	m. %	% mol
$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$	a (Å)	12,453 (2)	257,42 (4)	90	54
	b (Å)	4,087 (5)			
	c (Å)	5,210 (7)			
	β ($^\circ$)	103,77 (7)			
C	Amorphe			10	45

Tableau 13 : Résultats de l'analyse Rietveld du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone après 20 h de broyage. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs.

Après broyage mécanique, les paramètres de maille du composé intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ augmentent légèrement. La taille des cristallites a été mesurée et est de l'ordre de 15 nm. Comme dans le cas du composite sans carbone, une présence négligeable d'oxyde stannique SnO_2 est remarquée. Le carbone quant à lui n'a pas été détecté car il s'amorphise après le broyage.

2.3.1.3 Récapitulatif :

Quelle est l'influence du carbone sur la structure du composite lors du broyage mécanique ? Pour répondre à cette question, une comparaison des deux poudres après 20 h de broyage est réalisée (figure 34).

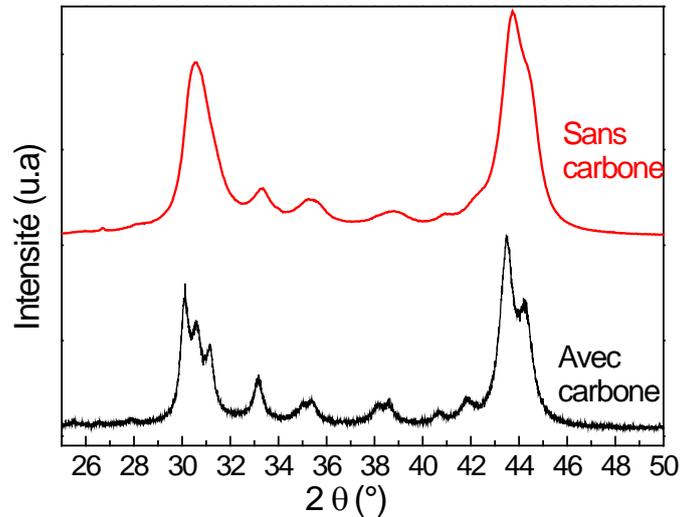


Figure 34 : Comparaison des diffractogrammes DRX des deux poudres du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al}$) broyé 20 h avec et sans carbone.

Dans le cas du carbone, le composé intermétallique reste plus cristallin. En effet, les pics sont plus fins. Par conséquent, le carbone permet de diminuer la taille des particules de la poudre tout en gardant un état cristallin relativement élevé (15 nm). La taille des cristallites est plus grande que celle du composite broyé sans carbone (6 nm).

En résumé, le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al}$) broyé avec ou sans carbone conserve la phase majoritaire $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ cristalline. Toutefois, la taille des cristallites est plus grande en présence du carbone. Quant à l'aluminium, les résultats DRX ne nous permettent pas de conclure dans quel état il se trouve. Celui-ci pourrait être dissous dans la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ ou encore pourrait avoir réagi avec cette phase pour produire une phase Ni-Al de basse cristallinité.

2.3.2. Les composites $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$:

Un deuxième type de composites a été synthétisé en utilisant la poudre de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ micrométrique et celle de Si submicrométrique. L'influence structurale du carbone lors du broyage mécanique est également étudiée sur ce composite.

2.3.2.1 Composite $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$:

Un broyage mécanique de 20 h suivant les conditions définies auparavant a été effectué sur le mélange de poudres ayant pour composition nominale $\text{Ni}_{0,23}\text{Sn}_{0,27}\text{Si}_{0,5}$.

i. Caractérisation structurale par DRX en fonction du temps de broyage :

Sur la figure 35 sont comparés les diffractogrammes des analyses DRX en fonction du temps de broyage.

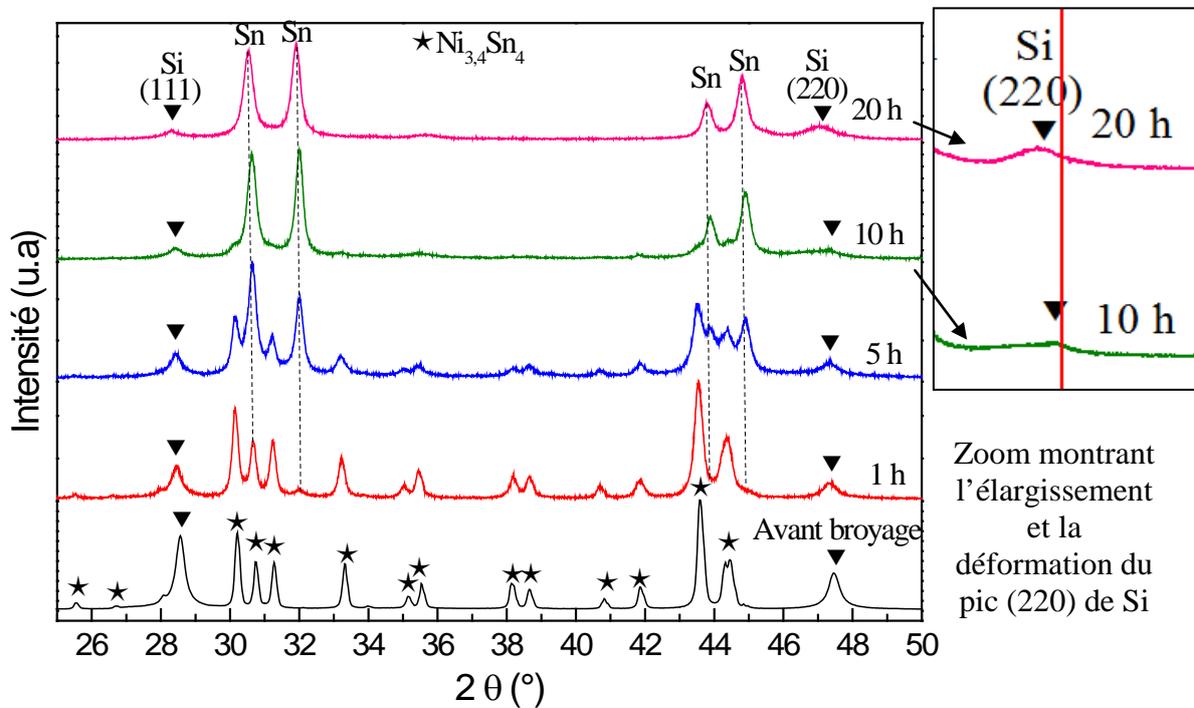


Figure 35 : Analyse DRX en fonction du temps de broyage du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ + Si) broyé sans carbone. Le cadre à droite de l'image montre un agrandissement sur le pic de Si (220) à 10 h et 20 h du broyage.

Le diffractogramme avant le broyage mécanique montre la présence de deux phases, $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et Si bien cristallisées. A partir de la première heure de broyage mécanique, l'apparition de nouveaux pics de diffraction est remarquée. Ces pics correspondent à la phase quadratique β -Sn, dont l'intensité augmente aux dépens de celle de la phase intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ pendant le broyage mécanique. Après 20 h, la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ disparaît complètement et seulement les deux phases Si et β -Sn sont présentes. Notons également que l'intensité des pics de la phase Si diminuent, ils s'élargissent et subissent une déformation, surtout pour le pic (220) à $47,3^\circ$ (zoom figure 35). Il est par conséquent clair qu'une réaction chimique a lieu lors de la mécanosynthèse.

Pour comprendre le mécanisme réactionnel qui a lieu lors de la mécanosynthèse et déterminer les phases présentes après le broyage mécanique, nous avons analysé par la méthode Rietveld le diffractogramme après 20 h de broyage.

ii. Analyse Rietveld du composite broyé 20 h :

Nous supposons, d'après nos observations sur ce composite, que les phases cristallines présentes sont uniquement Si et β -Sn. La figure 36 montre le diffractogramme ajusté avec ces deux phases.

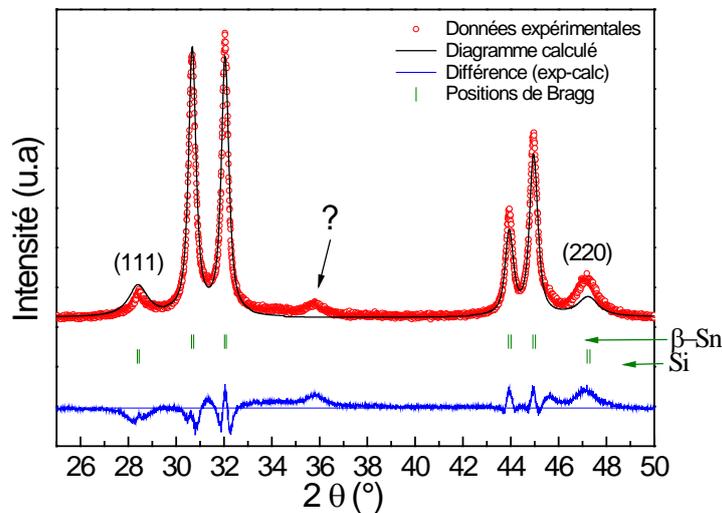
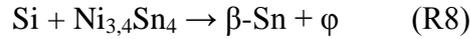


Figure 36 : Diffractogramme du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) broyé 20 h sans carbone ajusté par méthode Rietveld avec les deux phases Si et β -Sn.

D'après la figure 36, il existe plusieurs anomalies. Notons d'abord que les profils des pics correspondant à la phase β -Sn ne sont pas bien affinés à cause d'un problème d'anisotropie sur la largeur des pics. Ensuite, pour la phase Si, l'intensité relative des deux pics (111) et (220) est inversée entre les données expérimentales et les valeurs calculées. En effet, expérimentalement, le pic (220) est largement plus intense que le pic (111) tandis que le contraire est attendu pour la structure cristalline de Si. D'autre part, il existe un pic supplémentaire (marqué par une flèche) ne correspondant ni à β -Sn ni à Si. Ce pic, assez large, indique la présence d'une nouvelle phase de basse cristallinité, produite lors de la mécanosynthèse. Ces observations montrent qu'*a priori*, le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) broyé sans carbone contient en plus des deux phases β -Sn et Si d'autres phases de basse cristallinité voire amorphes.

Du fait que les intensités des pics des deux phases Si et $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ diminuent lors de la mécanosynthèse, nous en déduisons, que ces deux dernières réagissent ensemble. Elles produisent la phase $\beta\text{-Sn}$ et une ou des nouvelles phases de basse cristallinité suivant la réaction :



telle que φ soi(en)t la(es) phase(s) de basse cristallinité contenant l'élément Ni. Puisque Si est majoritaire dans la composition nominale du composite, les phases les plus susceptibles de s'être formées sont les phases NiSi_2 et la phase NiSi d'après le diagramme de phase binaire Ni-Si (figure 37) [11].

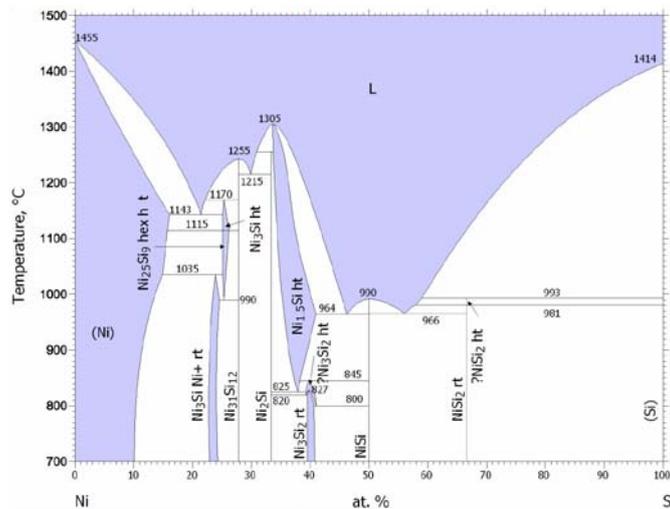


Figure 37 : Diagramme de phases binaire des éléments Ni-Si [11].

La phase NiSi_2 cristallise dans une symétrie cubique, avec le groupe d'espace $Fm\bar{3}m$ et le paramètre de maille $a = 5,406 (1) \text{ \AA}$ [12]. Remarquons que la structure de NiSi_2 est proche de celle de Si et sa diffraction résulte en un diffractogramme proche de celui de Si. Nous avons effectué une simulation à l'aide du logiciel FullProf, des diffractogrammes des composés NiSi_2 et Si en guise de comparaison (figure 38). Dans la simulation, nous avons supposé que les phases sont nanostructurées en prenant des largeurs de raie à mi-hauteur élevées. Les deux diffractogrammes sont bien similaires. Toutefois, une légère différence est observée au niveau de l'intensité relative entre les deux premiers pics (111) et (220). L'intensité relative du pic (220) par rapport au pic (111) est plus grande pour la phase NiSi_2 que pour Si. L'inversion de l'intensité relative des pics (111) / (220) observée dans la figure 36 peut être attribuée à la formation de la phase NiSi_2 aux dépens de la phase Si.

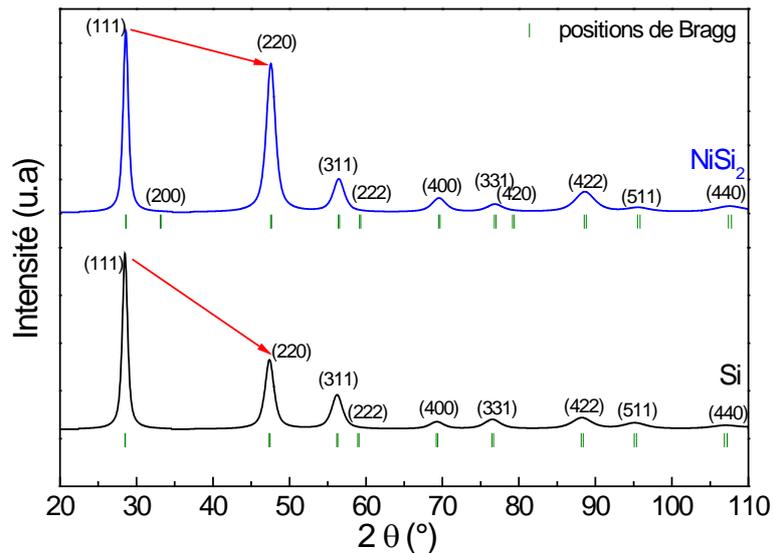


Figure 38 : Simulation des phases Si et NiSi₂ nanostructurées par le logiciel FullProf. Les flèches en rouge indiquent la différence d'intensité entre les deux premiers pics.

Revenons maintenant à la figure 36 où nous avons observé un pic supplémentaire à 36°. Celui-ci correspond à la phase NiSi. La phase NiSi cristallise dans une symétrie orthorhombique avec le groupe d'espace *Pnma* et les paramètres de maille a (Å) = 5,193 (2), b (Å) = 3,333 (2) et c (Å) = 5,628 (3) [13]. Sur la figure 39 est représenté le diffractogramme du composite (Ni_{3,4}Sn₄ + Si) broyé sans carbone ajusté avec les quatre phases Si, β-Sn, NiSi et NiSi₂. Les résultats de l'analyse Rietveld sont donnés dans le tableau 14.

La qualité de l'affinement est bien meilleure prouvant la présence de ces quatre phases. Les paramètres de maille des phases β-Sn et NiSi sont respectivement proches des paramètres des phases pures (tableau 5) et de la référence [13]. Ceux des deux phases Si et NiSi₂ ont été fixés respectivement à 5,43 Å (valeur obtenue par l'affinement avant broyage mécanique) et à 5,406 Å [13]. La quantification des phases montre qu'il ne reste que 24 mol % de Si au lieu de 50 mol % avant broyage. Pour les trois phases produites, la phase β-Sn est la majoritaire à 30 mol %, suivie par NiSi à 27 mol % et finalement NiSi₂ à 19 mol %.

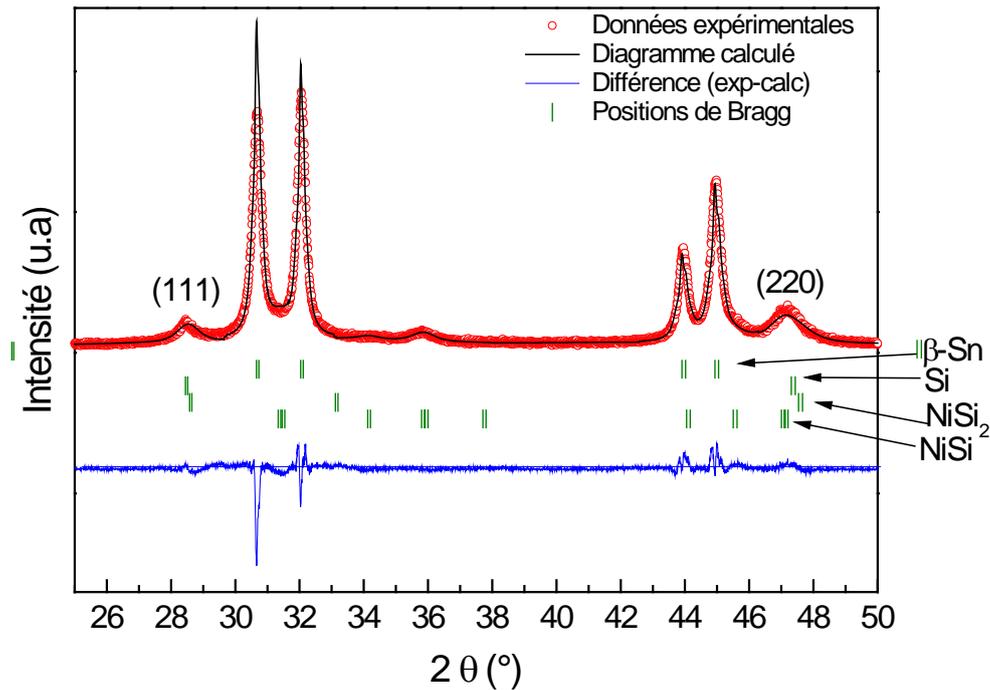


Figure 39 : Diffractogramme du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) broyé 20 h sans carbone ajusté par méthode Rietveld avec les quatre phases Si, $\beta\text{-Sn}$, NiSi et NiSi_2 .

Phases	Paramètres de maille	V (Å^3)	% m	% mol	
$\beta\text{-Sn}$	a (Å)	5,828 (2)	108,01 (7)	49 (1)	30 (1)
	c (Å)	3,180 (1)			
Si	a (Å)	5,430	160,10	9 (1)	24 (1)
NiSi_2	a (Å)	5,406	157,99	10 (1)	19 (1)
NiSi	a (Å)	5,251 (2)	98,41 (9)	32 (1)	27 (1)
	b (Å)	3,298 (2)			
	c (Å)	5,683 (3)			

Tableau 14 : Résultats de l'analyse Rietveld du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) broyé 20 h sans carbone. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs.

Pour compléter les résultats obtenus par DRX, une analyse par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn a été réalisée.

iii. Caractérisation structurale par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn :

Le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) broyé 20 h sans carbone a été analysé par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn à température ambiante. Le spectre ajusté par le logiciel Fullham est présenté sur la figure 40 et les résultats de l'affinement sont listés dans le tableau 15. Le

spectre est sous forme d'un doublet très asymétrique. Il a été ajusté par trois phases, dont deux principales correspondant à la phase β -Sn avec un doublet centré à 2,56 mm/s et une seconde phase ajustée par un doublet centré à 2,04 mm/s. Les paramètres hyperfins de cette phase diffèrent de ceux de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ (tableau 9) montrant que cette phase ne correspond pas à un reste du composé $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ qui n'aurait pas réagi pendant le broyage. La troisième contribution est celle de l'oxyde stannique SnO_2 .

Par ailleurs, les analyses DRX montrent la présence de la phase NiSi_2 . Si nous supposons que cette phase peut inclure l'élément Sn par la formation d'une phase métastable pseudo binaire* $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ dans laquelle quelques atomes de Si sont substitués par l'élément Sn, elle sera détectable par spectroscopie Mössbauer.

Les pourcentages atomiques des phases ont été calculés à l'aide des contributions relatives obtenues par l'ajustement du spectre Mössbauer et en tenant compte des facteurs Lamb-Mössbauer f qui sont de 0,05 pour β -Sn, de 0,2 pour la phase pseudo-binaire et de 0,5 pour l'oxyde stannique SnO_2 . La phase majoritaire β -Sn est présente à 87 mol %, suivie par la phase pseudo binaire à 12 mol % et 1 mol% de SnO_2 .

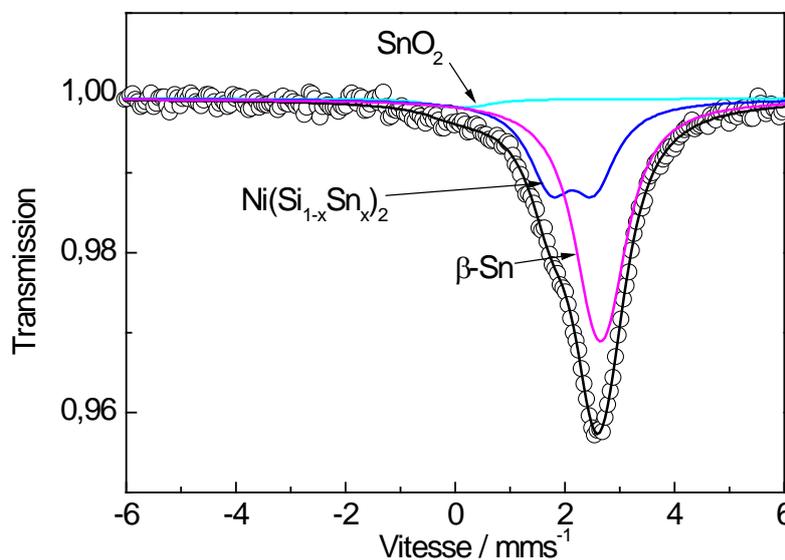


Figure 40 : Spectre Mössbauer de ^{119}Sn enregistré à température ambiante pour le composite $(\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si})$ broyé 20 h sans carbone.

* Cette phase a été produite uniquement lors de la mécanosynthèse. Sa synthèse par une méthode classique de métallurgie n'a pas été possible.

Ainsi cette technique confirme les résultats obtenus par les analyses DRX et permet de préciser la nature de la phase produite par la mécanosynthèse.

Composite	Phases	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	C.R. %	Quantité relative mol %
(Ni _{3,4} Sn ₄ + Si)	β -Sn	2,56	0,29	62 (2)	87 (5)
Après broyage mécanique	Ni(Si _{1-x} Sn _x) ₂	2,04 (2)	0,79 (2)	36 (2)	12 (1)
	SnO ₂	0,00	0,52	3 (1)	1 (1)

Tableau 15 : Paramètres Mössbauer de ¹¹⁹Sn du spectre du composite (Ni_{3,4}Sn₄ + Si) broyé 20 h sans carbone, enregistré à température ambiante. Déplacement isomérique par rapport à BaSnO₃ (δ), éclatement quadripolaire (Δ), contribution relative (C.R.) et pourcentage atomique des phases. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs.

iv. Détermination de la composition de la phase pseudo-binaire Ni(Si_{1-x}Sn_x)₂:

Quelle est la composition chimique exacte de cette phase pseudo binaire ? Pour ce faire, un deuxième ajustement du diffractogramme du composite (Ni_{3,4}Sn₄ + Si) broyé 20 h sans carbone a été réalisé en incluant l'élément Sn sur le site de Si dans la structure de la phase NiSi₂. La figure 41 montre le diffractogramme ajusté et le tableau 16 les résultats obtenus par analyse Rietveld.

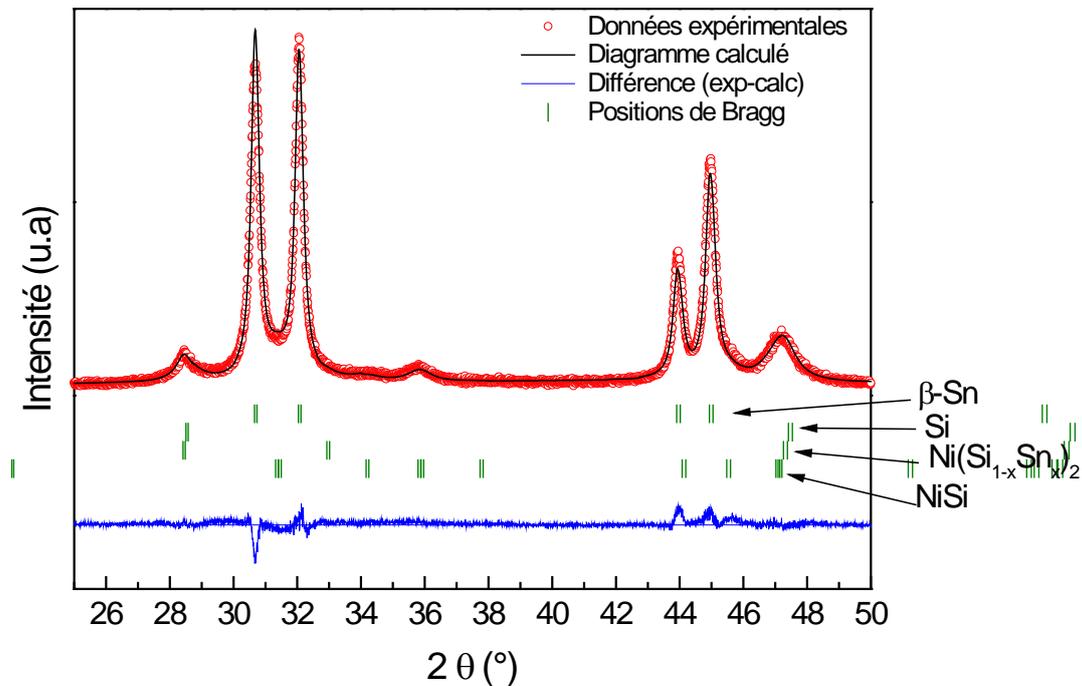


Figure 41 : Diffractogramme du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) broyé 20 h sans carbone ajusté par méthode Rietveld avec les quatre phases Si, $\beta\text{-Sn}$, NiSi et $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$.

Phases	Paramètres de maille	$V(\text{Å}^3)$	% m	% mol	
$\beta\text{-Sn}$	a (Å)	5,828 (2)	108,01 (5)	52 (1)	31 (1)
	c (Å)	3,180 (1)			
Si	a (Å)	5,430	160,10	14 (1)	35 (1)
$\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$	a (Å)	5,434 (1)	160,43 (5)	6 (1)	11 (1)
	a (Å)	5,245 (2)			
NiSi	b (Å)	3,297 (2)	98,44 (1)	28 (1)	23 (1)
	c (Å)	5,691 (4)			

Tableau 16 : Résultats de l'analyse Rietveld du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) broyé 20 h sans carbone. Le diffractogramme est ajusté avec les quatre phases Si, $\beta\text{-Sn}$, NiSi et $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$.

La qualité de l'affinement est bien meilleure. Les pics correspondant aux deux phases Si et $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ sont dans ce cas très bien ajustés. Cette fois, le paramètre de maille de Si a été fixé à 5,43 Å mais celui de la phase pseudo binaire a été affiné. Ce dernier est supérieur à celui de la phase NiSi_2 pure (5,406 Å). Le volume de maille augmente également à 160,43 (5) Å³ au lieu de 157,98 Å³, montrant la présence d'atomes plus volumineux dans la maille ($r_{\text{Si}} = 1,10$ Å et $r_{\text{Sn}} = 1,45$ Å [14]). Le taux de substitution x dans la structure $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ est déterminé par analyse Rietveld à $x = 0,22$ (6). Soit une phase $\text{Ni}(\text{Si}_{0,78}\text{Sn}_{0,22})_2$.

v. **Caractérisations microstructurale et chimique par microscopie MET :**

La microstructure du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) après broyage sans carbone a été observée par microscopie MET. La figure 42 montre des images en champ clair du composite à deux agrandissements différents (figure 42-A et -B) et une image à haute résolution (figure 42-C).

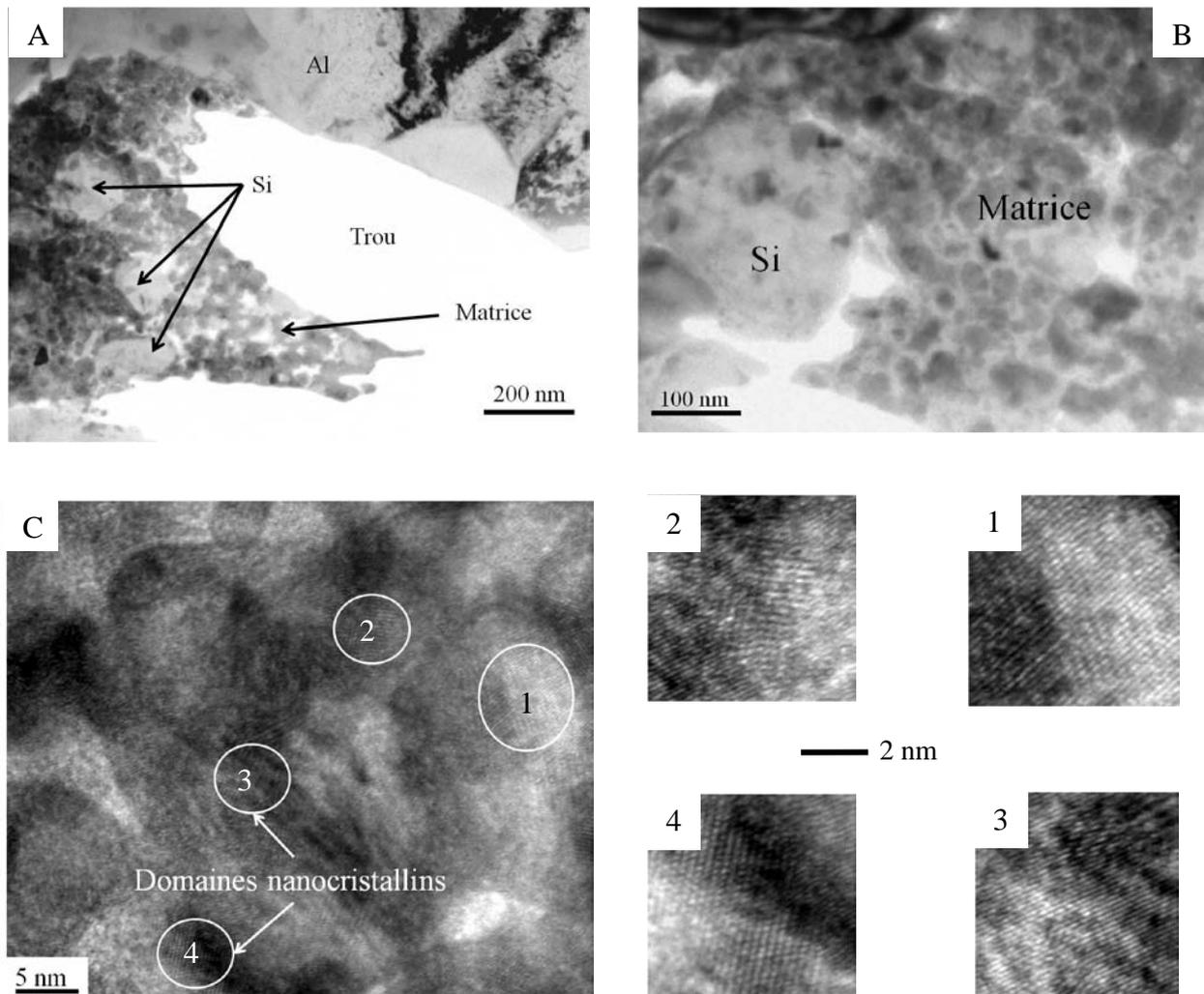


Figure 42 : Images MET en champ clair (A et B), image à haute résolution en mode HRTEM (C) accompagnée de la FFT inverse montrant les domaines nanocristallins (1, 2, 3, 4) dans la matrice du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) broyé 20 h sans carbone.

L'aspect général de la microstructure du composite sur l'image A de la figure 42, montre des particules de Si entourées par une matrice nanostructurée. En champ clair, les particules de Si sont plus claires que la matrice car la densité électronique de Si est plus basse que celle des deux éléments Ni et Sn contenus dans la matrice. Le large domaine de

Al que nous observons en haut de l'image provient de l'enrobage qui a servi à préparer l'échantillon pour l'observation MET. L'image B de plus fort agrandissement, montre une particule de Si entourée par la matrice. Celle-ci possède deux tonalités différentes, dont la plus foncée prend des formes arrondies. L'image C à plus haute résolution, confirme la présence de ces formes arrondies dans la matrice et montre également l'existence de domaines nanocristallins. Nous pouvons mieux observer ces domaines sur les agrandissements effectués par la transformée de Fourier inverse à droite de l'image C. Ainsi, nous pouvons schématiser la microstructure du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) broyé sans carbone comme il est montré sur la figure 43. La mesure de la taille des particules de Si sur différentes images ainsi que celle des particules de fort contraste dans la matrice résulte en deux histogrammes (figure 43).

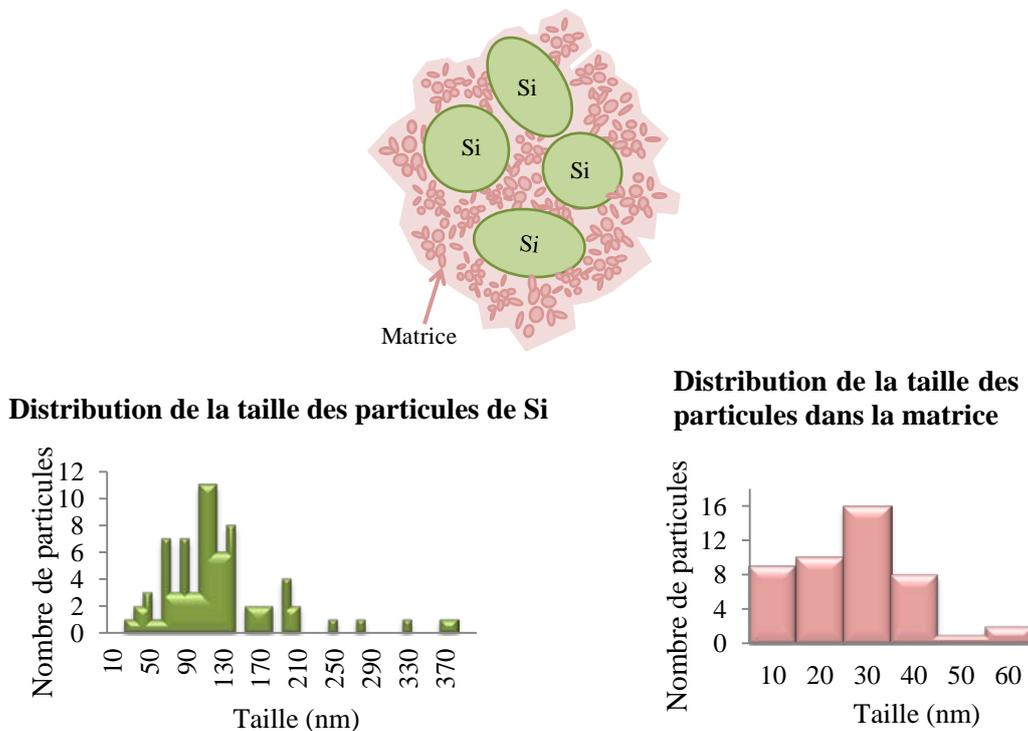


Figure 43 : Schéma de la microstructure du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) broyé sans carbone et histogrammes montrant la distribution de la taille des particules de Si et de celles contenues dans la matrice.

La taille des particules de Si varie entre 30 et 380 nm, avec une moyenne de taille de 120 nm et un écart type de 50 nm. Cette mesure a été faite sur 80 particules. Quant aux

particules se trouvant dans la matrice, elles ont une taille plus petite variant entre 10 et 60 nm avec une moyenne de 30 nm et un écart type de 20 nm, sur 43 particules mesurées.

Pour connaître la distribution des éléments dans le composite, des analyses chimiques par MET-EDX ont été réalisées. Une cartographie des éléments, qui donne une information qualitative sur leur nature, est donnée sur la figure 44. Elle confirme que les particules sont bien du Si entouré principalement par les deux éléments Ni et Sn mais aussi par l'élément Si qui se trouve hors des particules. Le voisinage proche des particules de Si est très inhomogène. Ces particules sont parfois entourées de Ni et d'autres fois par Sn (flèches blanches). L'inhomogénéité autour des particules provient des chocs que celles-ci endurent pendant le broyage mécanique ce qui change leur environnement intime. D'autre part les zones riches en Sn (zones très intenses en haut à droite sur la cartographie de Sn) ne coïncident pas avec les deux autres éléments, ce qui indique la présence de nano-domaines de Sn pur correspondant à la phase métallique β -Sn détectée par les autres méthodes de caractérisation DRX et spectroscopie Mössbauer.

Une deuxième analyse MET-EDX est réalisée sur la matrice du composite dans le but de mieux visualiser la distribution de l'élément Si dans celle-ci. La figure 45 confirme la présence de Si dans la matrice hors particules, ce qui prouve que Si réagit bien lors du broyage mécanique et qu'il diffuse dans la matrice. Toutefois, l'aspect de celle-ci est inhomogène. Il est par conséquent difficile dans ce cas de s'assurer que les deux éléments Si et Ni se corrèlent pour prouver la présence des phases de type Ni-Si détectées par les autres méthodes de caractérisation. L'élément Sn est anti-corrélé avec l'élément Ni, il est extrait de la structure $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$. Par ailleurs, remarquons les traces de Fe qui proviennent très probablement d'une contamination par les outils du broyage.

Des analyses chimiques ponctuelles et linéaires sur la matrice ont également été réalisées. Malheureusement la nature exacte des phases qui forment la matrice de type NiSi ou $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ n'a pas pu être déterminée. Les résultats obtenus sont très différents d'un point à l'autre et ceci à cause de l'inhomogénéité de la matrice ou plus probablement de l'empilement de plusieurs phases sur l'épaisseur de l'échantillon.

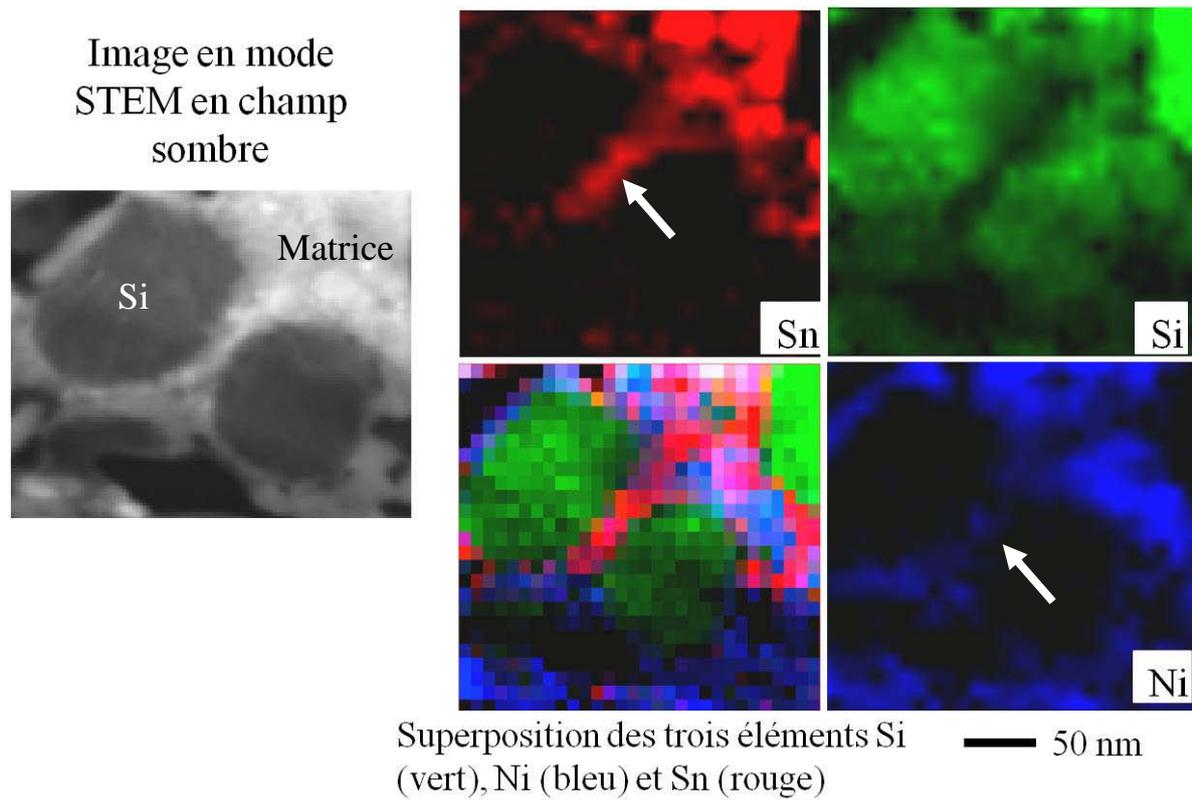


Figure 44 : Cartographie des éléments Si, Ni et Sn présents dans le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) broyé sans carbone.

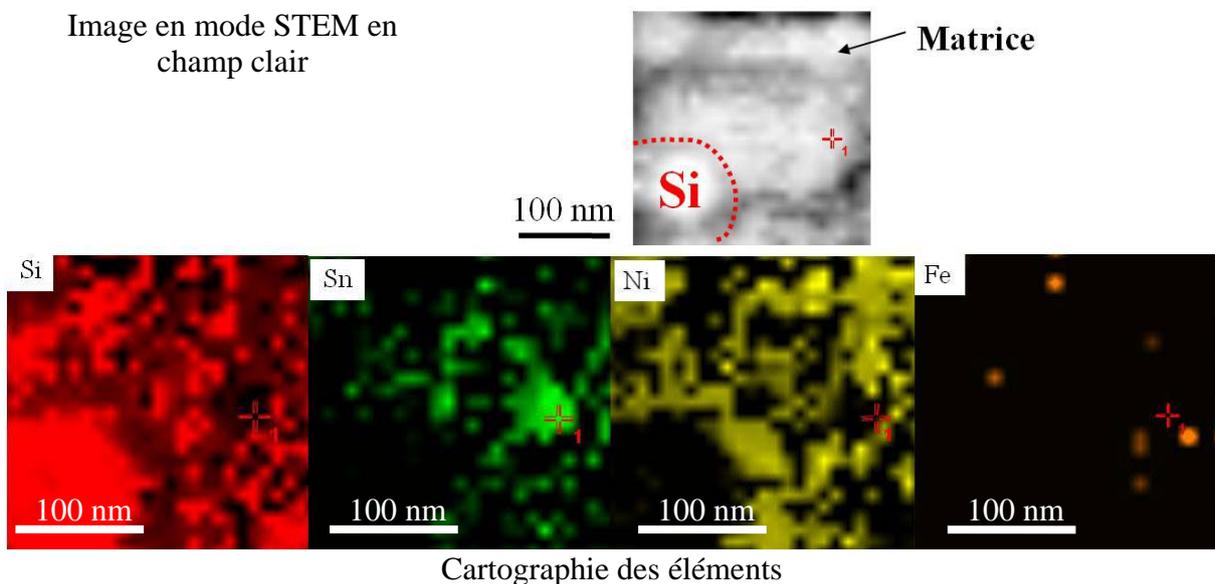


Figure 45 : Image STEM en champ clair de la matrice du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) broyé sans carbone et cartographie des éléments Si, Sn, Ni et Fe.

2.3.2.2 Composition $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{C}$:

Dans le même but d'étudier l'influence du carbone lors du broyage mécanique, 10 m. % de noir de carbone ont été ajoutés aux réactifs $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et Si lors de la synthèse d'un composite ayant pour composition nominale $\text{Ni}_{0,15}\text{Sn}_{0,18}\text{Si}_{0,32}\text{C}_{0,35}$.

i. Caractérisation structurale par DRX en fonction du temps de broyage :

Les diffractogrammes collectés en fonction du temps de broyage avec carbone du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{C}$) sont présentés sur la figure 46.

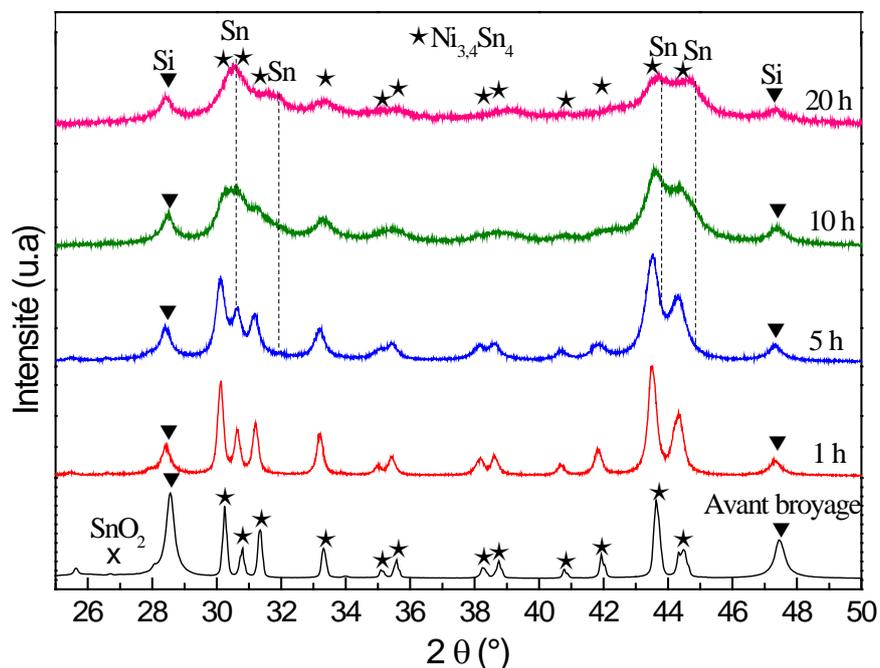


Figure 46 : Analyse DRX en fonction du temps de broyage du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{C}$) broyé avec carbone.

La poudre avant le broyage mécanique montre la présence de deux phases principales $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et Si avec quelques traces d'oxyde stannique SnO_2 . Le carbone ajouté se manifeste par une bosse au début du diffractogramme, peu remarquable. L'intensité des pics de Si diminue après 1 h grâce à l'homogénéisation de la poudre et reste stable tout au long du broyage, avec un léger élargissement des pics. Remarquons qu'en présence de carbone, la structure de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ est préservée jusqu'à la fin de la mécanosynthèse. Malgré la préservation de la phase majoritaire $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$, la phase métallique $\beta\text{-Sn}$ est toutefois présente mais en petite quantité en comparaison avec le composite sans carbone. Nous pouvons en

conclure que la présence du carbone lors du broyage mécanique du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{C}$) permet de diminuer considérablement la réaction qui se produit entre les deux phases $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et Si.

ii. *Analyse Rietveld du composite broyé 20 h :*

Le diffractogramme après 20 h de broyage mécanique a été ajusté par analyse Rietveld (figure 47). Les résultats obtenus sont présentés dans le tableau 17. Le carbone est supposé stable et garde sa proportion initiale de 10 m%.

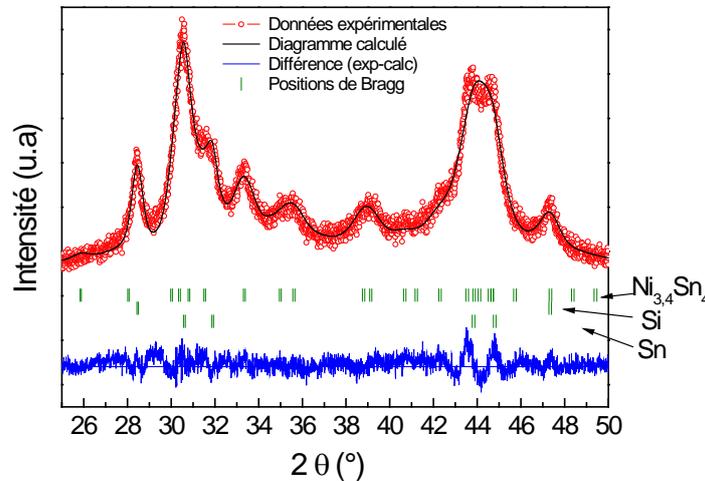


Figure 47 : Diffractogramme ajusté par la méthode Rietveld du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{C}$) broyé avec carbone après 20 h de broyage.

Phases	Paramètres de maille		V (Å^3)	% m	% mol
$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$	a (Å)	12,304 (5)	251,88 (2)	54 (1)	25 (1)
	b (Å)	4,058 (5)			
	c (Å)	5,211 (2)			
	β ($^\circ$)	104,53 (2)			
Si	a (Å)	5,434 (2)	160,44 (9)	23 (1)	34 (1)
$\beta\text{-Sn}$	a (Å)	5,844 (3)	109,28 (8)	13 (1)	5 (1)
	c (Å)	3,199 (2)			
C	Amorphe			10	36

Tableau 17 : Comparaison des résultats de l'analyse Rietveld pour le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{C}$) broyé avec carbone après 20 h de broyage. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs

Après un broyage de 20 h, les phases initiales Si, $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ sont toujours présentes avec en plus 5 mol % de la phase métallique $\beta\text{-Sn}$ produite par une légère réaction entre les deux premières phases. Le silicium représente la phase majoritaire en pourcentage molaire. Il est

probablement surestimé par la présence d'une phase secondaire de type NiSi_2 non incluse dans l'analyse Rietveld. Le carbone n'a pas été détecté car celui-ci est amorphe. Nous supposons qu'il est pur. Ces résultats nous confirment que le carbone joue un rôle important dans la préservation de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$. Le carbone n'empêche pas complètement la réaction entre Si et le composé intermétallique, mais a un effet retardant car la quantité de $\beta\text{-Sn}$ augmente progressivement avec le temps du broyage mécanique (figure 46).

iii. Caractérisations microstructurale et chimique par microscopie MET :

L'observation de la microstructure du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{C}$) a été réalisée par microscopie MET. Les images en champ clair à deux agrandissements différents ainsi qu'une image à haute résolution de la matrice en mode HRTEM sont présentées sur la figure 48.

L'image A de la figure 48 montre une microstructure semblable à celle du composite broyé sans carbone. Celle-ci est sous forme de particules de Si de tonalité claire, entourées par une matrice avec deux tonalités différentes. Ce contraste provient de la présence de deux phases dans la matrice avec deux densités électroniques diverses : le carbone (clair) et la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ (foncée) d'après les résultats de DRX. Contrairement au composite sans carbone, les particules de tonalité sombre n'ont pas de forme définie et leur taille ne peut donc pas être mesurée (ces particules sont arrondies dans le cas du composite sans carbone, image B, figure 42). La schématisation de la microstructure du composite est présentée sur la figure 49. La mesure de la taille des particules de Si sur un total de 37 particules a permis d'établir un histogramme de distribution de taille (figure 49). La taille des particules du Si est inhomogène, elle varie entre 60 et 250 nm avec une moyenne de 155 nm et un écart type de 60 nm.

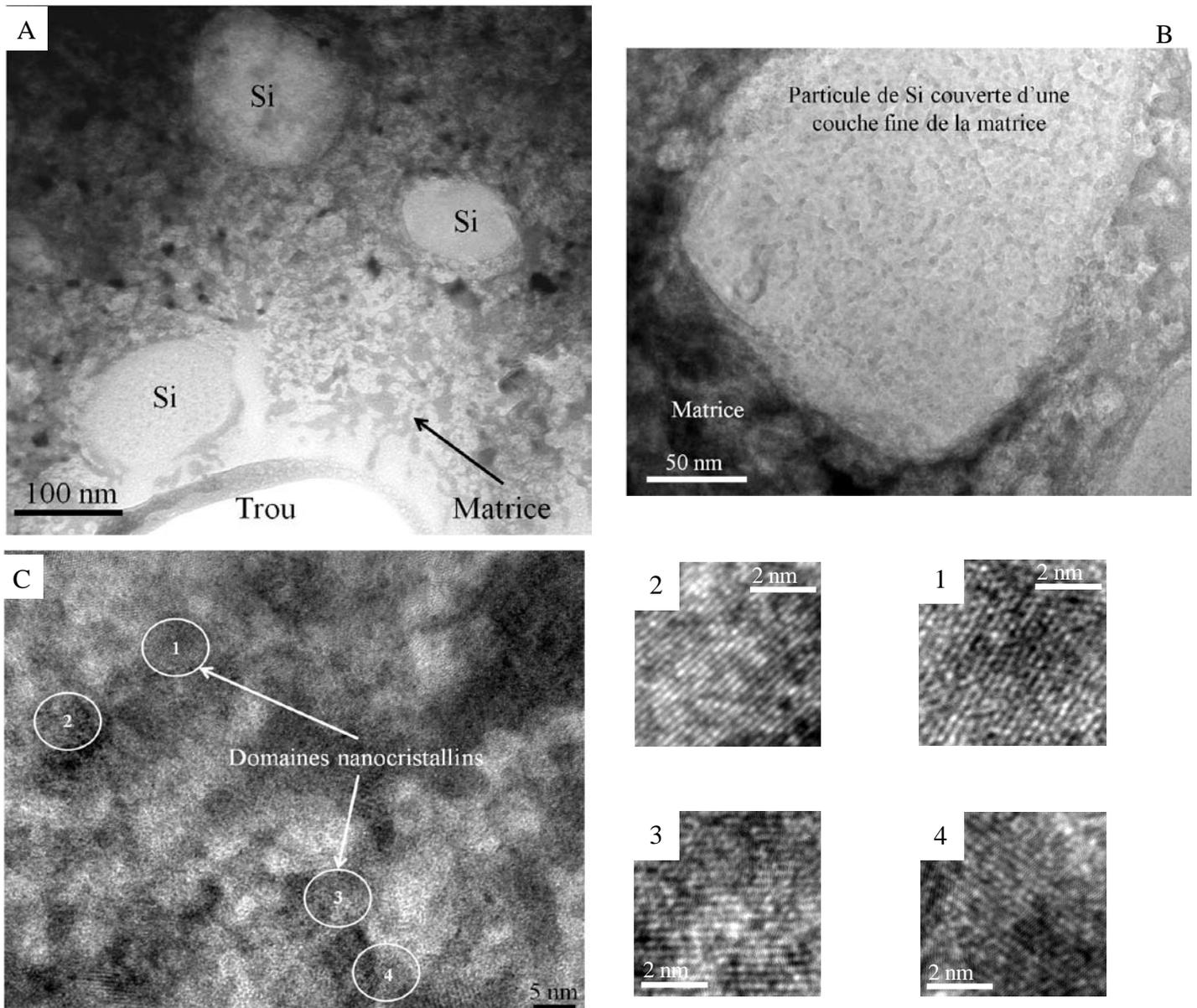


Figure 48 : Images MET en champ clair (A et B), image à haute résolution en mode HRTEM (C) accompagnée de FFT inverse montrant les domaines nanocristallins (1, 2, 3, 4) dans la matrice du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{C}$) broyé 20 h avec carbone.

L'image B (figure 48) montre une grande particule de Si entourée de la matrice et légèrement couverte par une fine couche de la matière constituant la matrice. Remarquons que la zone intermédiaire Si-matrice au bord de la particule de Si est sous forme d'un film inhomogène de quelques nanomètres. Pour une meilleure observation de la microstructure de la matrice, une image à haute résolution est présentée sur la figure 48 (image C). Aucune forme définie n'est reconnaissable sur l'image. Toutefois, nous pouvons relever deux tonalités différentes confirmant la présence de deux phases. Des domaines nanocristallins sont aussi

présents ; des cristallites d'une taille variant entre 5 et 10 nm sont observés sur les agrandissements effectués grâce à la transformée de Fourier inverse à droite de l'image C.

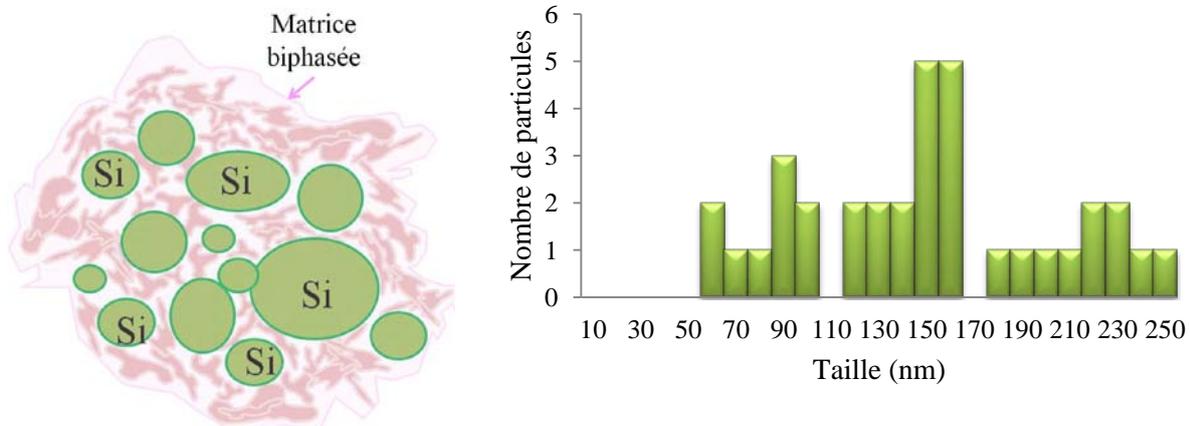


Figure 49 : Schéma de la microstructure du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{C}$) broyé avec carbone et histogramme montrant la distribution de la taille des particules de Si.

Des analyses chimiques EDX ont été réalisées sur ce composite. La figure 50 montre la cartographie des éléments Si, Ni et Sn. Malheureusement, la cartographie de l'élément C est difficile à obtenir car pendant l'analyse un dépôt de carbone se produit à cause du faisceau électronique et fausse la localisation du carbone présent dans l'échantillon.

Image en mode STEM
en champ sombre

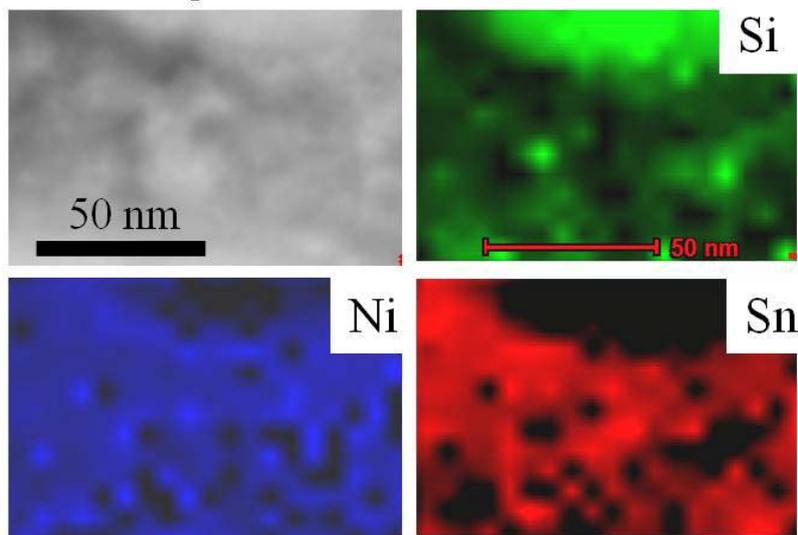


Figure 50 : Cartographie des éléments Si, Ni et Sn présents dans le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{C}$) broyé avec carbone.

La zone analysée correspond à une partie d'une particule de Si et son proche environnement. Dans la matrice les deux éléments Ni et Sn se corrént, bien que l'élément Ni soit mieux dispersé que l'élément Sn. Quant au Si, celui-ci se trouve également en petite quantité dans la matrice hors de la particule principale. Ces remarques sont en accord avec les résultats des analyses DRX qui montrent une préservation de la phase $Ni_{3,4}Sn_4$ avec une légère réaction de celle-ci avec Si. La présence de Si dans la matrice peut aussi être due aux débris des particules de Si cassées lors du broyage mécanique.

Une analyse chimique linéaire par EDX a été réalisée entre deux particules de Si pour déterminer la distribution des éléments (figure 51). Sur cette figure sont présentés l'image en champ sombre de la zone analysée ainsi que le profil des pourcentages massiques des différents éléments en fonction de la position située sur la ligne d'analyse (indiquée par la flèche blanche).

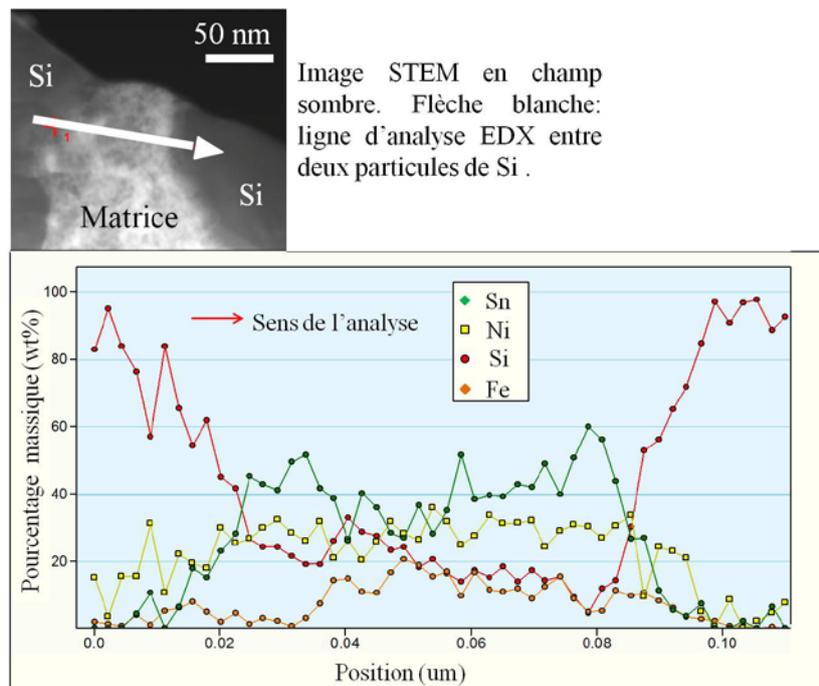


Figure 51 : Analyse EDX des éléments Sn, Si, Ni et Fe présents entre deux particules de Si dans le composite ($Ni_{3,4}Sn_4 + Si + C$) broyé avec carbone.

Tout d'abord, notons que les deux particules de tonalité sombre sont des particules de Si atteignant 100 m % et coïncidant avec les extrémités de la ligne d'analyse. Entre ces deux particules se trouve l'élément Sn avec un pourcentage moyen ~ 45 m %, Ni ~ 30 m %, Fe ~ 10 m % et finalement Si variant entre 5 m % et 30 m %.

En calculant les pourcentages atomiques de Sn et Ni sur un des points analysés au milieu de la courbe de la figure 51 (le point le plus homogène), on obtient la phase $Ni_{3,35}Sn_4$ qui s'approche de la phase $Ni_{3,4}Sn_4$ observée par analyses DRX et spectroscopie Mössbauer. Toutefois, il est évident que ces résultats sont approximatifs et il est très difficile de déterminer avec précision la composition exacte des phases présentes dans la matrice par cette méthode. La présence de l'élément Fe provient d'une contamination de la jarre de broyage. Cette analyse donne un pourcentage atomique moyen de Fe de 11 at % dans la matrice qui n'est pas négligeable. Pendant le broyage mécanique avec carbone, nous avons constaté que la surface intérieure de la jarre et les billes n'étaient pas couvertes (et donc pas protégées) ce qui augmente le risque de contamination par le fer, d'où le taux plus élevé dans le composite avec carbone.

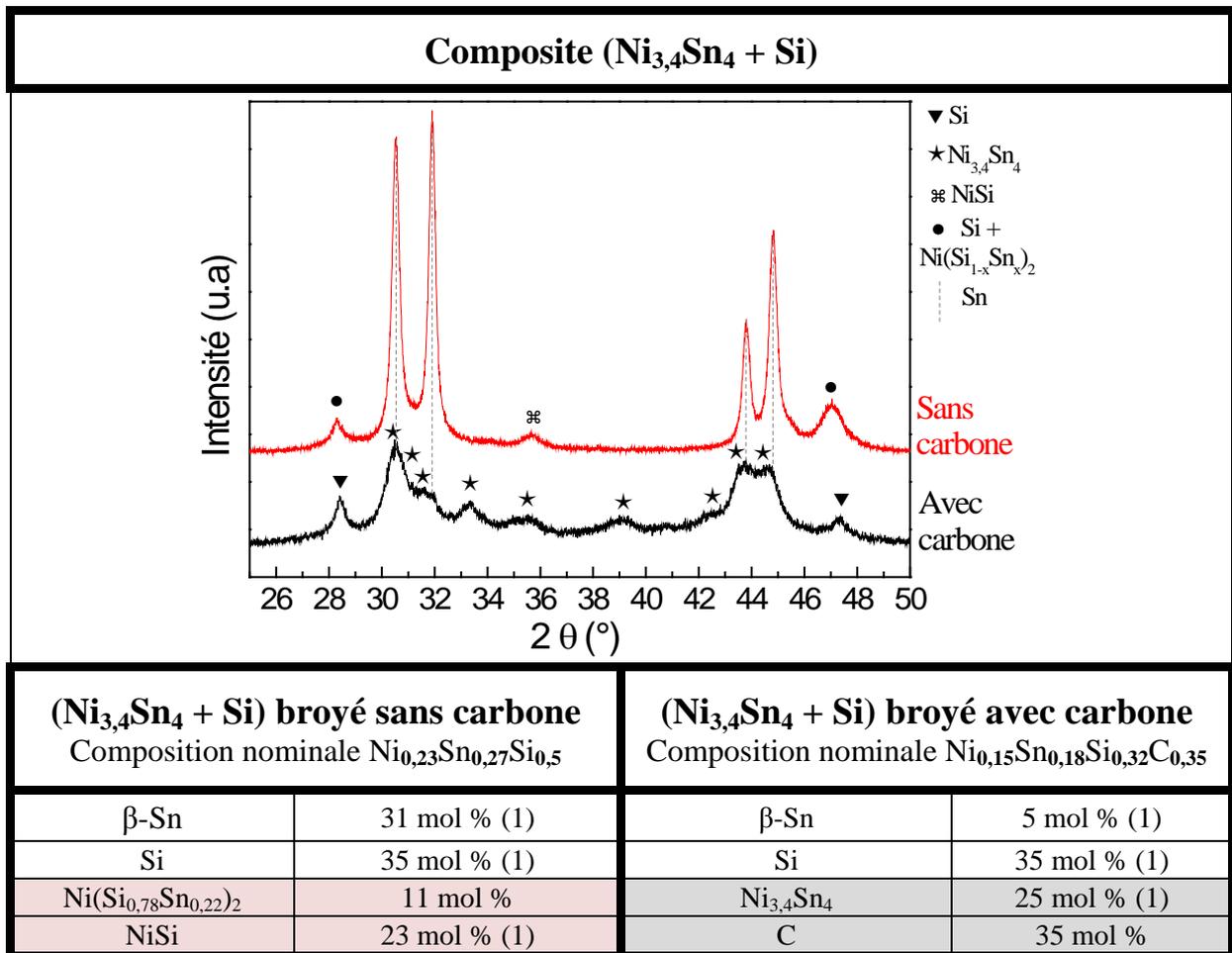
2.3.2.3 Récapitulatif :

Le composite ($Ni_{3,4}Sn_4 + Si$) a une nature de phases différente selon l'utilisation du carbone ou non pendant le broyage mécanique.

L'énergie mécanique lors de la mécanosynthèse sans carbone provoque une réaction chimique de surface entre le Si et la phase $Ni_{3,4}Sn_4$ tandis que l'ajout du carbone retarde considérablement cette réaction en préservant les phases initiales. Une comparaison des résultats obtenus pour les deux composites ($Ni_{3,4}Sn_4 + Si$) broyés avec et sans carbone est donnée dans le tableau 18. Les microstructures globales des deux composites après 20 h de broyage avec ou sans carbone se ressemblent. Tous les deux se composent de particules de Si d'une forme ronde à ovale bien définie entourées par une matrice nanostructurée et multiélémentaire contenant les Si, Sn et Ni. Toutefois, la composition de ces deux matrices est très différente. Celle-ci est composée de la phase métallique β -Sn, NiSi et la phase pseudo binaire $Ni(Si_{0,78}Sn_{0,22})_2$ pour le composite sans carbone et elle est sous une forme dense, tandis que pour le composite avec carbone la matrice est formée essentiellement de carbone et de la phase principale $Ni_{3,4}Sn_4$, ce qui la rend moins dense.

Le carbone a par conséquent un rôle primordial pendant la mécanosynthèse. Il agit comme une barrière empêchant la réaction entre Si et $Ni_{3,4}Sn_4$. De ce fait, nous supposons que le carbone se place autour des particules de ces deux phases et retarde la réaction.

Malheureusement nous n'avons pas pu observer sa distribution dans la matrice par les analyses chimiques EDX.



Pourcentages expérimentaux des phases contenues dans chaque composite après broyage de 20h avec et sans carbone.

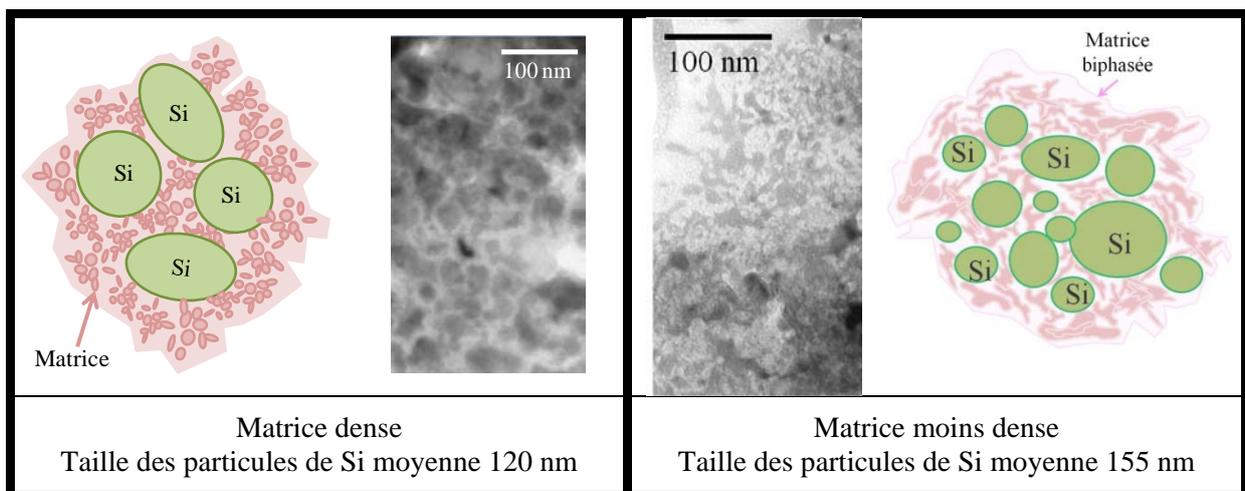


Tableau 18 : Récapitulatif des résultats de la caractérisation structurale des deux composites (Ni_{3,4}Sn₄ + Si) broyés avec et sans carbone.

2.3.3. Les composites $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al} + \text{Si}$:

2.3.3.1 Composite $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al} + \text{Si}$:

Le composite contenant tous les éléments, ayant pour composition nominale $\text{Ni}_{0,21}\text{Sn}_{0,25}\text{Si}_{0,48}\text{Al}_{0,06}$ a été synthétisé dans les mêmes conditions de broyage établies auparavant.

i. Caractérisation structurale par DRX en fonction du temps de broyage :

Les diffractogrammes en fonction du temps de broyage sont comparés sur la figure 52.

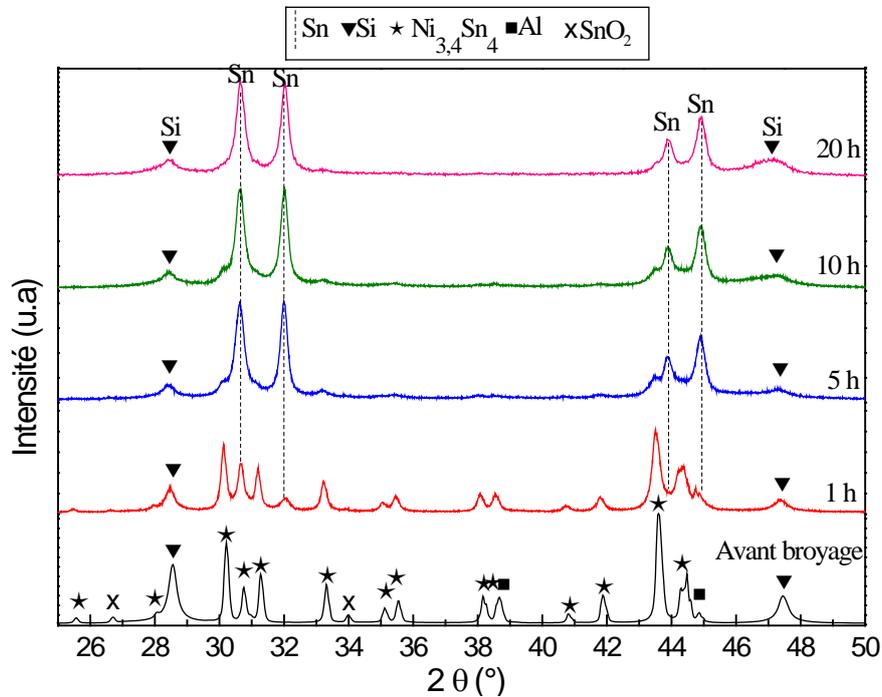


Figure 52 : Analyse DRX en fonction du temps de broyage du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al} + \text{Si}$) broyé sans carbone.

Le mélange des réactifs avant le broyage mécanique contient les phases $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$, Si, Al et des traces de SnO_2 . Comme le broyage est sans carbone la réaction entre les deux phases $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et Si est favorable et se produit dès le début. Au cours du broyage mécanique l'intensité des pics de la phase β -Sn augmente, tandis que les pics de la phase Si diminuent en intensité et s'élargissent. La phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$, ne disparaît pas complètement. Pour étudier la

composition détaillée de ce composite, nous avons fait une analyse Rietveld après 20 h de broyage mécanique.

ii. *Analyse Rietveld du composite broyé 20 h :*

Le diffractogramme après 20 h de broyage mécanique sans carbone du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al} + \text{Si}$) a été ajusté (figure 53). Les résultats de l'affinement sont comparés dans le tableau 19.

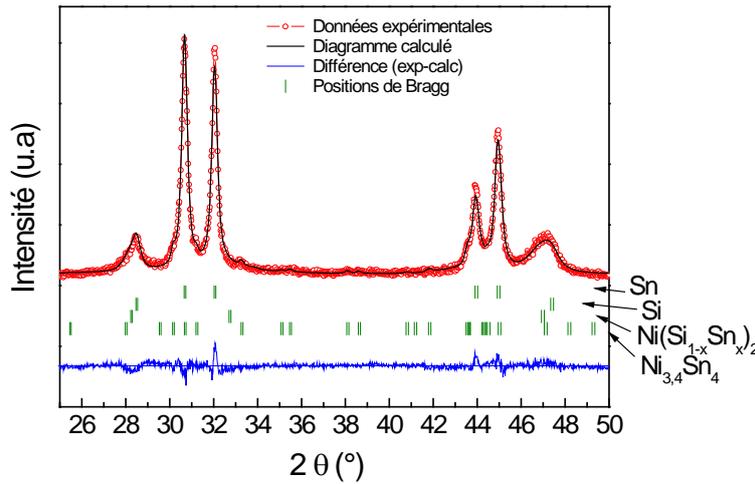


Figure 53 : Diffractogramme ajusté par l'analyse Rietveld du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé 20 h sans carbone.

Phases	Paramètres de maille		V (\AA^3)	% m	% mol
$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$	a (\AA)	12,436 (6)	256,25 (2)	5 (1)	4 (1)
	b (\AA)	4,072 (2)			
	c (\AA)	5,205 (2)			
	β ($^\circ$)	103,56 (4)			
Si	a (\AA)	5,426 (1)	160	15 (1)	35 (1)
$\beta\text{-Sn}$	a (\AA)	5,828 (3)	108,1 (1)	55 (1)	32 (1)
	c (\AA)	3,182 (2)			
$\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$	a (\AA)	5,472 (2)	163,84 (8)	25 (1)	29 (1)

Tableau 19 : Résultats de l'analyse Rietveld du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé 20 h sans carbone. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs.

Après mécanosynthèse, le composite contient en majorité les phases cristallines $\beta\text{-Sn}$ et Si en plus de la phase pseudo-binaire métastable $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$. Cette phase est présente en plus grande quantité dans ce composite avec Al que dans le composite sans Al. Remarquons

aussi que la phase intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ ne réagit pas entièrement, une quantité de 4 mol % est toujours présente à la fin de la mécanosynthèse.

iii. Caractérisation structurale par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn :

La figure 54 montre le spectre collecté par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn à température ambiante du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé 20 h sans carbone. Les résultats de l'affinement sont listés dans le tableau 20.

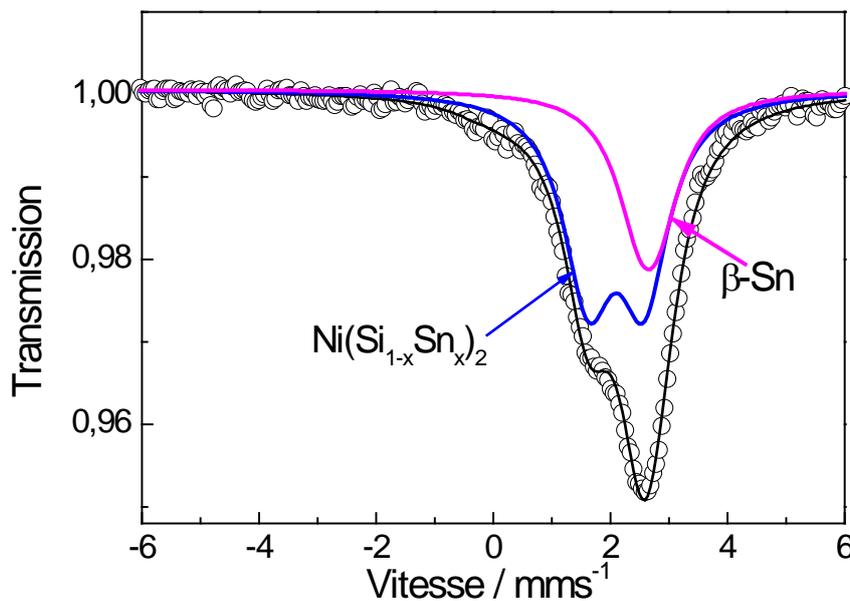


Figure 54 : Spectre Mössbauer de ^{119}Sn enregistré à température ambiante pour le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé 20 h sans carbone.

Composite	Phases	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	C.R. %	Quantité relative mol %
($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) Après broyage mécanique de 20 h	$\beta\text{-Sn}$	2,56	0,29	33 (1)	66 (3)
	$\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$	2,00 (8)	0,95 (9)	65 (9)	33 (3)
	SnO_2	0,0 (1)	0,52	2 (1)	1 (1)

Tableau 20 : Paramètres Mössbauer de ^{119}Sn du spectre du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé 20 h sans carbone, enregistré à température ambiante. Déplacement isomérique par rapport à BaSnO_3 (δ), éclatement quadripolaire (Δ), contribution relative (C.R.) et pourcentage atomique des phases. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs.

Le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) se caractérise par un spectre asymétrique ajusté par trois contributions. Un doublet centré à 2,56 mm/s correspondant à la phase $\beta\text{-Sn}$, un doublet centré à 2 mm/s montrant la présence d'une phase-pseudo binaire métastable $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ et un singlet minoritaire centré à 0 mm/s correspondant à l'oxyde stannique SnO_2 . La phase

$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ n'a pas été introduite dans l'ajustement compte tenu de sa structure complexe et son faible facteur f . La quantification des phases a été réalisée par correction des contributions relatives des phases par les facteurs f correspondants soit $f_{\text{Sn}} = 0,05$, $f_{\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2} = 0,2$ et $f_{\text{SnO}_2} = 0,5$. Les quantités des deux phases $\beta\text{-Sn}$ et $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ sont presque égales. En comparaison avec le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) sans aluminium (tableau 15), nous remarquons que le rapport des contributions des deux phases $\beta\text{-Sn}$ et $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ est très différent. Il en résulte une production plus importante de la phase $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ en présence de l'élément Al (33 mol% contre 12 mol% sans Al). Ceci s'explique par l'absence de la phase secondaire NiSi lors du broyage avec Al.

iv. Détermination de la composition de la phase pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$:

Pour déterminer la composition de la phase pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ dans ce composite, nous procédons par deux méthodes.

La première correspond à l'affinement de la structure de la phase $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ par la méthode Rietveld. Le taux de substitution déterminé est égal à $x = 0,14$ (2) soit une phase $\text{Ni}(\text{Si}_{0,86}\text{Sn}_{0,14})_2$. De plus, le volume de la maille est de $161,7$ (2) \AA^3 ce qui est supérieur au volume de la phase NiSi_2 pure qui est de 158\AA^3 . Ceci montre bien la présence de la substitution de Si par Sn, plus volumineux.

La deuxième méthode se base sur les résultats de la caractérisation par spectroscopie Mössbauer.

Nous avons remarqué dans les études précédentes que l'augmentation du temps de broyage favorise la réaction entre les deux phases Si et $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ produisant davantage de phase $\beta\text{-Sn}$ et de phase pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$. Dans le but d'avoir une quantité plus importante de cette dernière, nous avons réalisé un broyage plus long jusqu'à 40 h et sans carbone du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$). Les résultats des analyses DRX en fonction du temps de broyage sont donnés sur la figure 55.

La réaction entre Si et la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ se produit comme prévu dès le début du broyage. Il est intéressant de remarquer que les pics de la phase $\beta\text{-Sn}$ gagnent en intensité jusqu'à 10 h de broyage puis s'élargissent tandis que les pics de Si et ceux de la phase pseudo-binaire s'intensifient. Comme il est très difficile de différencier les structures très

proches des deux phases Si et $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ par DRX, la spectroscopie Mössbauer a été utilisée. La figure 56 compare les différents spectres Mössbauer en fonction du temps de broyage.

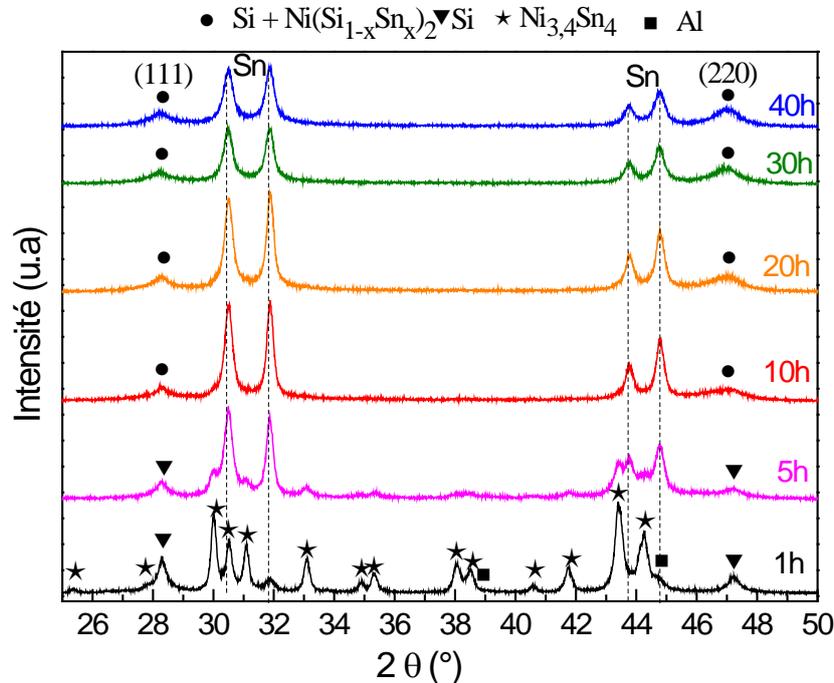


Figure 55 : Diffractogrammes DRX du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé sans carbone en fonction du temps de broyage entre 1 h et 40 h.

La figure 56 montre que les spectres subissent des transformations notables lors du broyage mécanique. Une première constatation concerne la nette diminution de l'absorption au début du broyage (entre 1 h et 10 h) comme on peut le voir sur la Figure 57. Au delà de 10 h de broyage, l'absorption varie très peu indiquant l'absence de modification structurale pour des broyages plus longs.

Pour une quantité d'étain et une température constantes, la diminution de l'absorption ne peut être due qu'à une diminution du facteur Lamb-Mössbauer. On peut donc conclure que lors du broyage, le matériau de départ ayant un facteur f élevé ($f(\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4) \sim 0,2$), est transformé en matériau possédant un facteur f plus faible. Ceci est en accord avec la formation de l'étain métallique β -Sn dont le facteur f est de l'ordre de 0,05 (4 fois plus faible que celui de $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$).

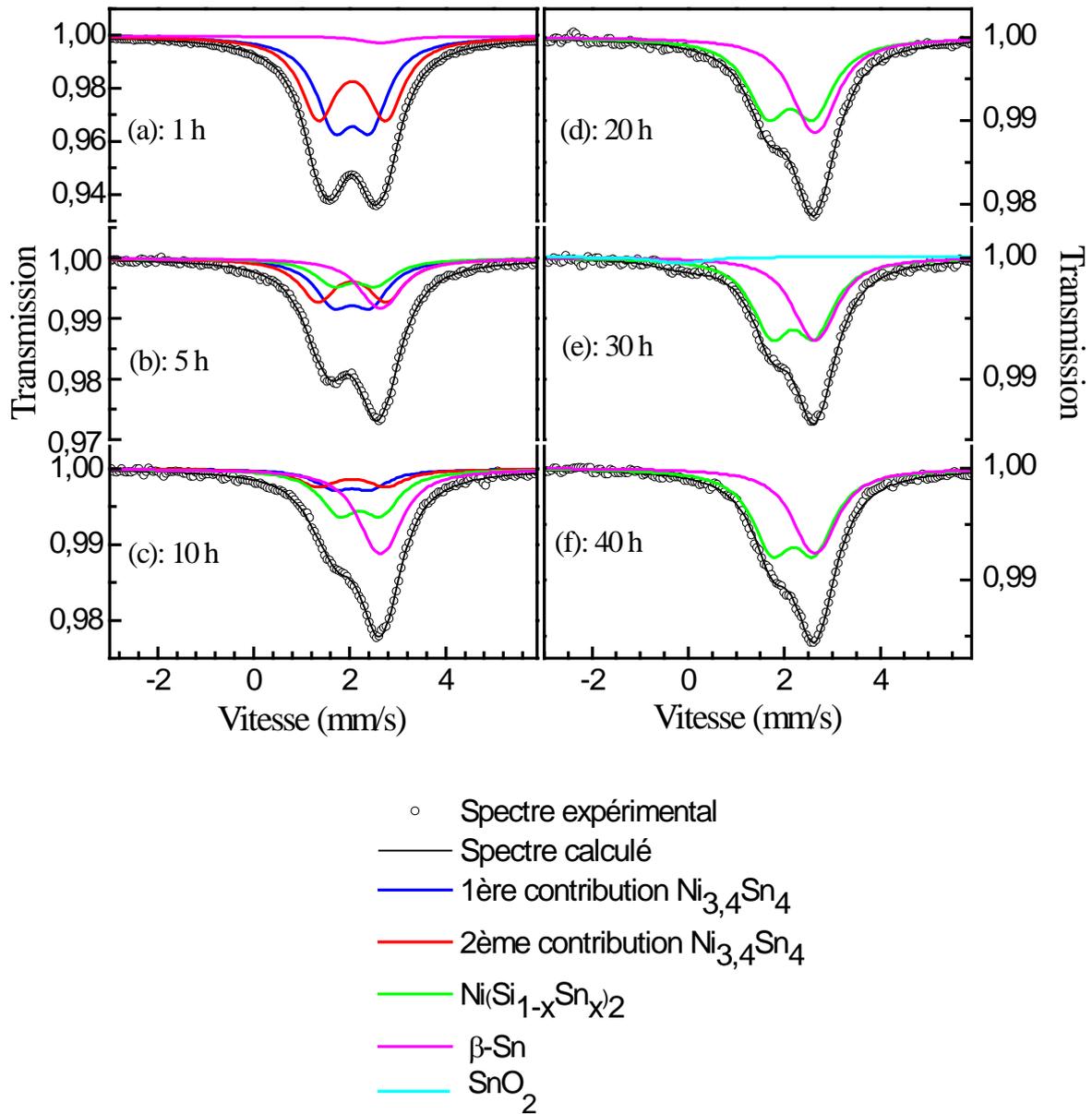


Figure 56 : Spectres Mössbauer de ^{119}Sn des composites broyés (a) 1 h, (b) 5 h, (c) 10 h, (d) 20 h, (e) 30 h et (f) 40 h. Spectres obtenus à température ambiante.

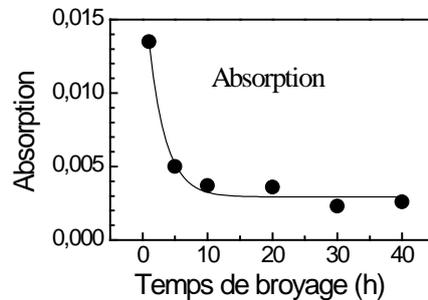


Figure 57 : Evolution de l'absorption en fonction de la durée du broyage.

Les spectres ont été ajustés par le logiciel Fullham avec la contribution de quatre phases β -Sn, $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$, SnO_2 et $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ dont les paramètres hyperfins sont proches de ceux de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$. L'ajustement de ces spectres peut se faire de différentes façons mais seule la méthode présentée ici est parfaitement compatible avec les résultats de DRX. Nous avons choisi d'ajuster la contribution de la phase $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ avec un seul doublet car il n'existe qu'un seul site cristallographique pour le Si dans la structure NiSi_2 . Dans le modèle d'ajustement, les paramètres hyperfins des phases β -Sn et $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ sont fixés aux valeurs des phases pures tandis que les paramètres de la phase pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ sont ajustés. Dans les trois spectres de 1 h à 10 h, on observe qu'au fur et à mesure du broyage le pic de β -Sn grandit au détriment de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$. L'apparition nette de la phase pseudo binaire se fait au bout de 5 h de broyage. A partir de 20 h, la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ est presque entièrement consommée et l'étain métallique β -Sn a une contribution spectrale d'environ 43 % et les 57 % restants sont dus à l'intermétallique pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$. Ces contributions correspondent à des pourcentages molaires de 75 mol % et 25 mol % respectivement pour β -Sn et $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$. Ces proportions sont quasi stables lors des 20 h de broyage suivantes. Quant à la contribution de la phase SnO_2 , observée après 30 h de broyage, elle est négligeable et ne sera pas prise en compte dans la discussion qui suit.

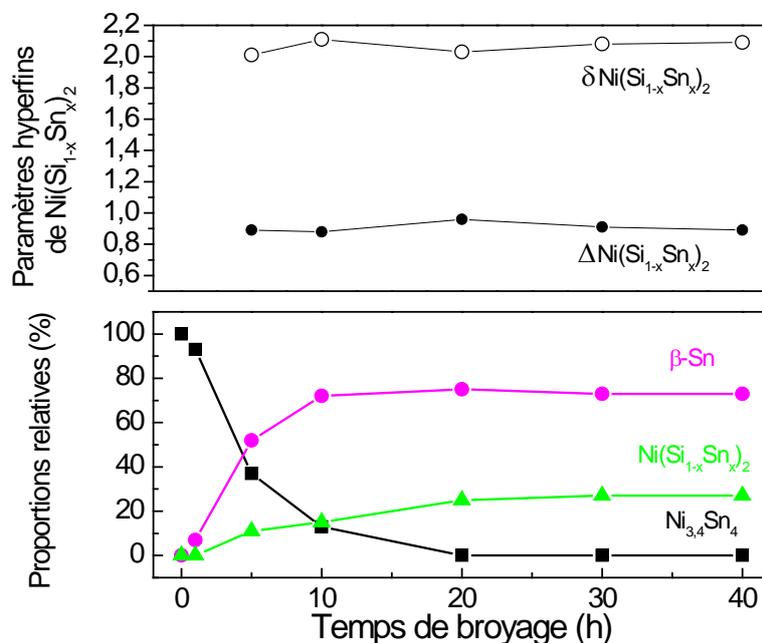


Figure 58 : Evolution des paramètres Mössbauer en fonction du temps de broyage.

L'évolution des paramètres hyperfins de la phase pseudo binaire ainsi que l'évolution des proportions relatives des trois espèces contenant l'élément Sn sont illustrées par la Figure 58 et le tableau 21. Les différences des facteurs f ont été prises en compte dans la détermination des proportions relatives. Les paramètres hyperfins de la phase pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ varient très peu pendant le broyage aussi, nous les considérons comme quasi stables.

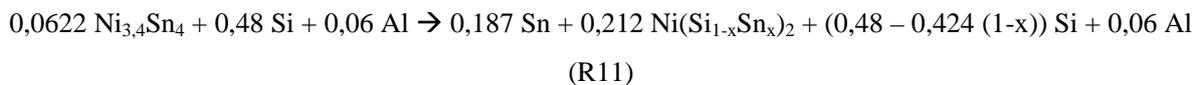
Pour déterminer la contenance en Sn dans la phase pseudo binaire nous pouvons proposer une réaction globale pour des temps de broyages supérieurs à 20 h en partant de la composition nominale du départ $\text{Ni}_{0,21}\text{Sn}_{0,25}\text{Si}_{0,48}\text{Al}_{0,06}$ et en tenant compte des pourcentages molaires obtenus par spectroscopie Mössbauer (75 mol % de β -Sn et 25 mol % de $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$), soit la réaction (R9):



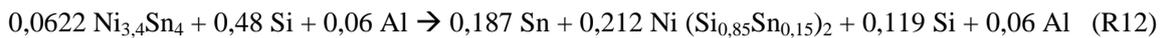
Or, le bilan sur l'élément Sn par spectroscopie Mössbauer donne les proportions molaires suivantes :



Ces proportions ne sont justes que pour l'élément Sn. Si nous supposons que tout l'élément Ni est contenu dans la phase pseudo binaire, la proportion réelle de cette phase sera de $y = 0,212$ moles. La réaction (R9) devient :



Nous déduisons des réactions (R10) et (R11) des deux éléments Sn et Ni la valeur de $x = 0,146$ que nous arrondissons à $x = 0,15$ (1). D'où la réaction (R12):

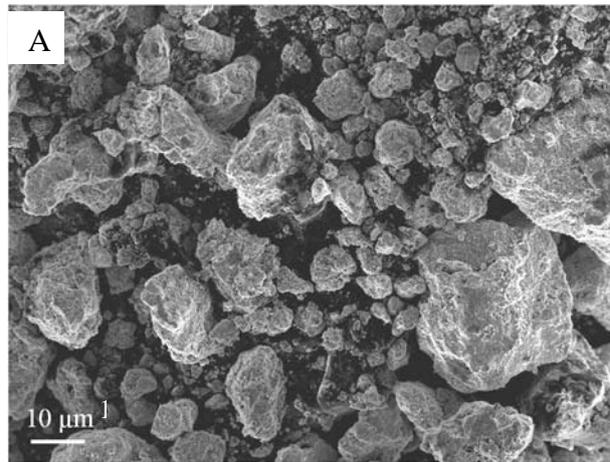


Nous obtenons donc une phase pseudo binaire de composition $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$ avec un taux de substitution $x = 0,15$ (1). Cette valeur est en accord avec celle obtenue par la première méthode par analyse Rietveld qui donne $x = 0,14$ (2).

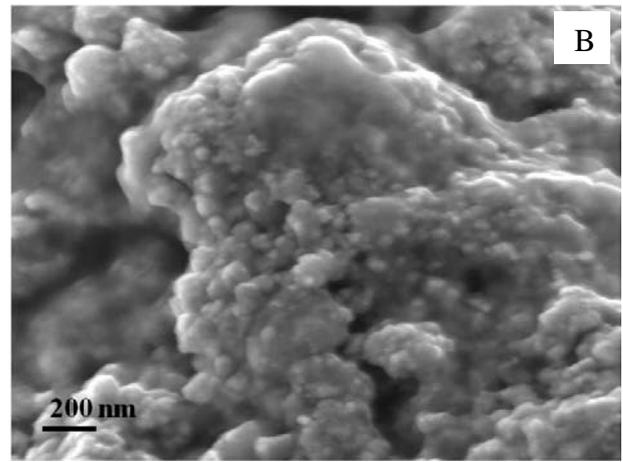
Cette expérience, nous a permis non seulement de déterminer la composition de la phase pseudo binaire mais aussi de suivre l'évolution de la formation de cette phase lors du broyage mécanique.

Temps (h)	Phases	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	C.S (%)	Quantité relative mol (%)
Intermétallique	Ni_{3,4}Sn₄	1,95 (1)	0,77 (1)	50 (1)	100 (01)
		1,95 (1)	1,42 (1)	50 (1)	
1	Ni _{3,4} Sn ₄	1,95	0,77	49 (1)	93 (1)
		1,95	1,43	49 (1)	
5	Ni _{3,4} Sn ₄	1,95	0,77	35 (1)	37 (2)
		1,95	1,43	35 (1)	
	β -Sn	2,56	0,29	16 (1)	52 (3)
10	Ni _{3,4} Sn ₄	1,95	0,77	18,5 (3)	13 (1)
		1,95	1,43	18,5 (3)	
	β -Sn	2,56	0,29	34 (5)	72 (4)
20	Ni(Si _{1-x} Sn _x) ₂	2,11 (1)	0,88	29 (5)	15 (1)
	β -Sn	2,56	0,29	43 (1)	75 (4)
30	Ni(Si _{1-x} Sn _x) ₂	2,03 (2)	0,96 (2)	57 (1)	25 (2)
	β -Sn	2,56	0,29	59 (2)	73 (4)
	Ni(Si _{1-x} Sn _x) ₂	2,08 (2)	0,91 (2)	38 (2)	27 (2)
40	SnO ₂	0,0	0,52	3 (1)	< 1
	β -Sn	2,56	0,29	60 (3)	73 (4)
40	Ni(Si _{1-x} Sn _x) ₂	2,09 (2)	0,89 (3)	40 (3)	27 (2)
	β -Sn	2,56	0,29	60 (3)	73 (4)

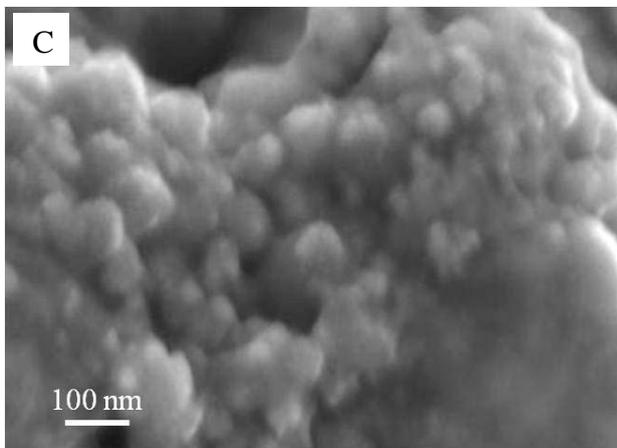
Tableau 21 : Paramètres hyperfins correspondant aux résultats de l'ajustement des spectres Mössbauer du composite (Ni_{3,4}Sn₄ + Si +Al) broyé sans carbone en fonction du temps de broyage entre 1 h et 40 h : le déplacement isomérique δ (mm/s), l'éclatement quadripolaire Δ (mm/s), la contribution spectrale C.S. (%) et la quantité relative (mol %). Une comparaison avec les paramètres hyperfins obtenus pour l'intermétallique pur Ni_{3,4}Sn₄ est donnée. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs.

v. *Caractérisation morphologique par microscopie MEB:*

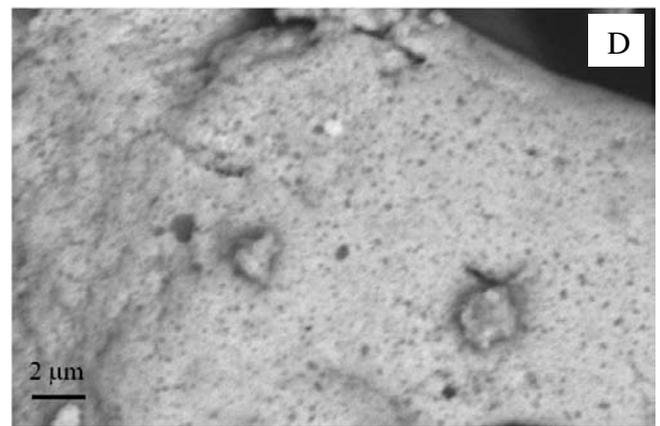
Mode électrons secondaires (1000 fois)



Mode électrons secondaires (40 000 fois)



Mode électrons secondaires (zoom)



Mode BSE (5000 fois)

Figure 59 : Images MEB en mode de détection électrons secondaires (A, B et C) et en mode BSE électrons rétrodiffusés (image D) du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé 20 h sans carbone.

Dans la figure 59 sont présentées les images de la microscopie MEB du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé 20 h sans carbone, en mode de détection des électrons secondaires images (A, B, C) et en mode d'électrons rétrodiffusés, image D. La poudre est sous forme de larges agglomérats de quelques dizaines de microns très compacts. Les images B et C de plus forts agrandissements montrent un état de matière dense dans lequel nous pouvons observer des particules sphériques placées dans une matrice. L'analyse par mode BSE (image D) montre que la densité électronique des particules de Si (attribuée aux zones foncées) est inférieure à celle de la matrice qui se compose, d'après les analyses DRX et Mössbauer, des phases $\beta\text{-Sn}$, $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$ et Al. Les analyses chimiques des éléments par EDX n'ont pas

pu être réalisées à cause de la basse résolution spatiale de cette technique, de l'ordre d'un micromètre, en comparaison avec la structure nanométrique du matériau.

D'autre part, comme les analyses de DRX et la spectroscopie Mössbauer montrent une présence élevée de la phase β -Sn à l'état cristallin, nous pouvons penser qu'elle est présente dans la matrice en formant des domaines micrométriques. Cette hypothèse n'est pas avérée car ces domaines de Sn ne sont pas observés dans l'image BSE. Ceci indique que la phase Sn n'est pas agglomérée et se trouve donc dans des domaines nanométriques.

vi. Caractérisations microstructurale et chimique par microscopie MET:

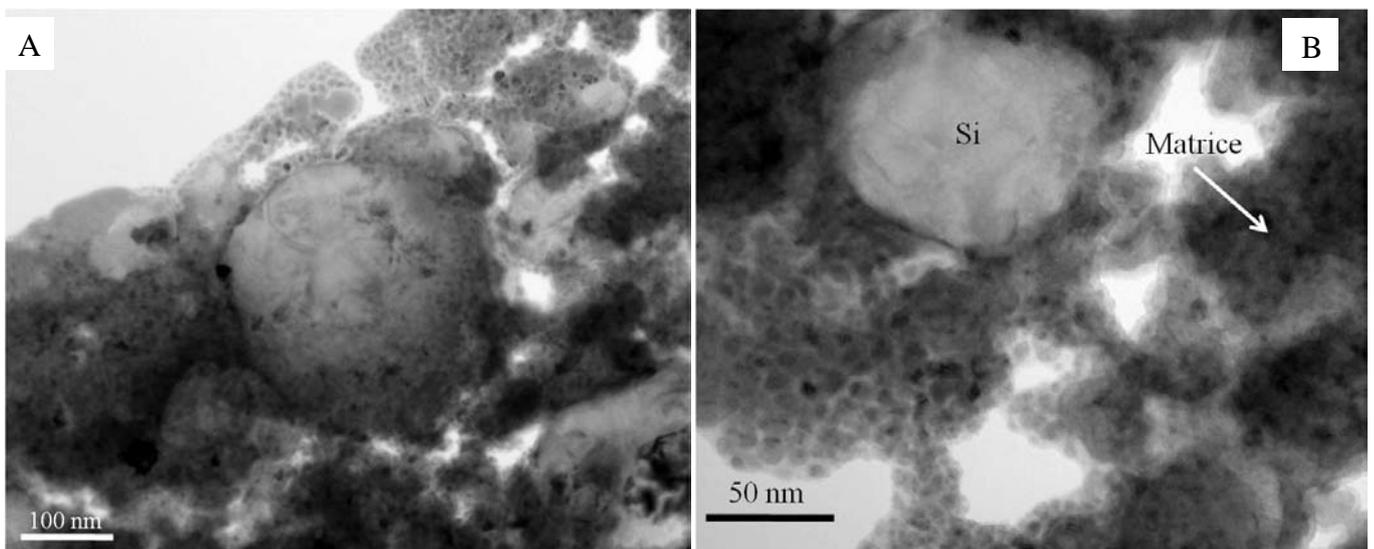


Figure 60 : Images MET en champ clair du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé 20 h sans carbone.

Sur la figure 60 sont présentées les images MET en champ clair de l'échantillon ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé 20 h sans carbone. Ces images montrent une particule de Si placée dans une matrice nanostructurée contenant des domaines de forme arrondie. La microstructure est semblable à celle du composite ne contenant pas l'élément Al, et broyé sans carbone (image B figure 42). La mesure de la taille de 33 particules de Si et des domaines arrondis dans la matrice donne les histogrammes de la figure 61. La taille des particules de Si varie entre 50 et 280 nm avec une taille moyenne de 90 nm et un écart type de 50 nm. Les domaines arrondis de la matrice ont une taille beaucoup plus basse variant entre 5 et 17 nm avec une taille moyenne de 9 nm et un écart type de 5 nm sur 131 particules mesurées.

Remarquons que la matrice dans ce composite contient des domaines de taille trois fois plus petits que ceux de la matrice du composite sans Al.

Pour une meilleure caractérisation du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé sans carbone, une analyse EDX a été réalisée. La figure 62 montre la cartographie des différents éléments contenus dans ce composite. Cette cartographie inclut quelques particules de Si entourées par la matrice.

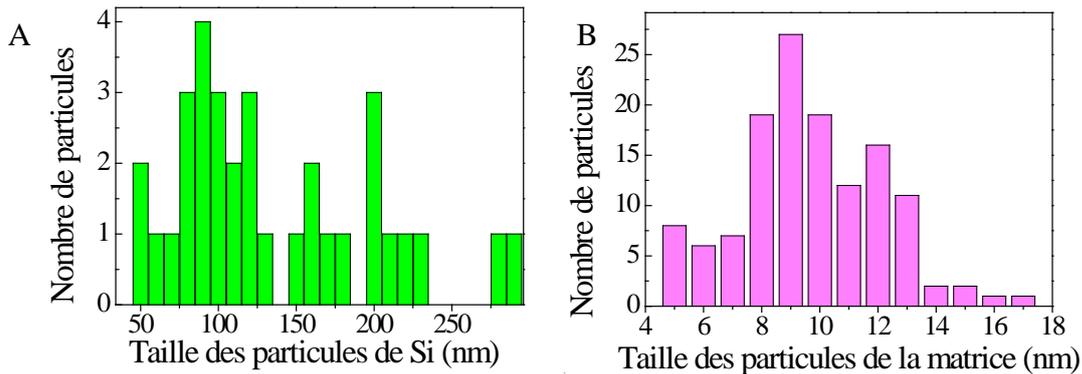


Figure 61 : Histogrammes montrant la distribution de la taille des particules de Si (A) et celles de la matrice (B) dans le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé sans carbone.

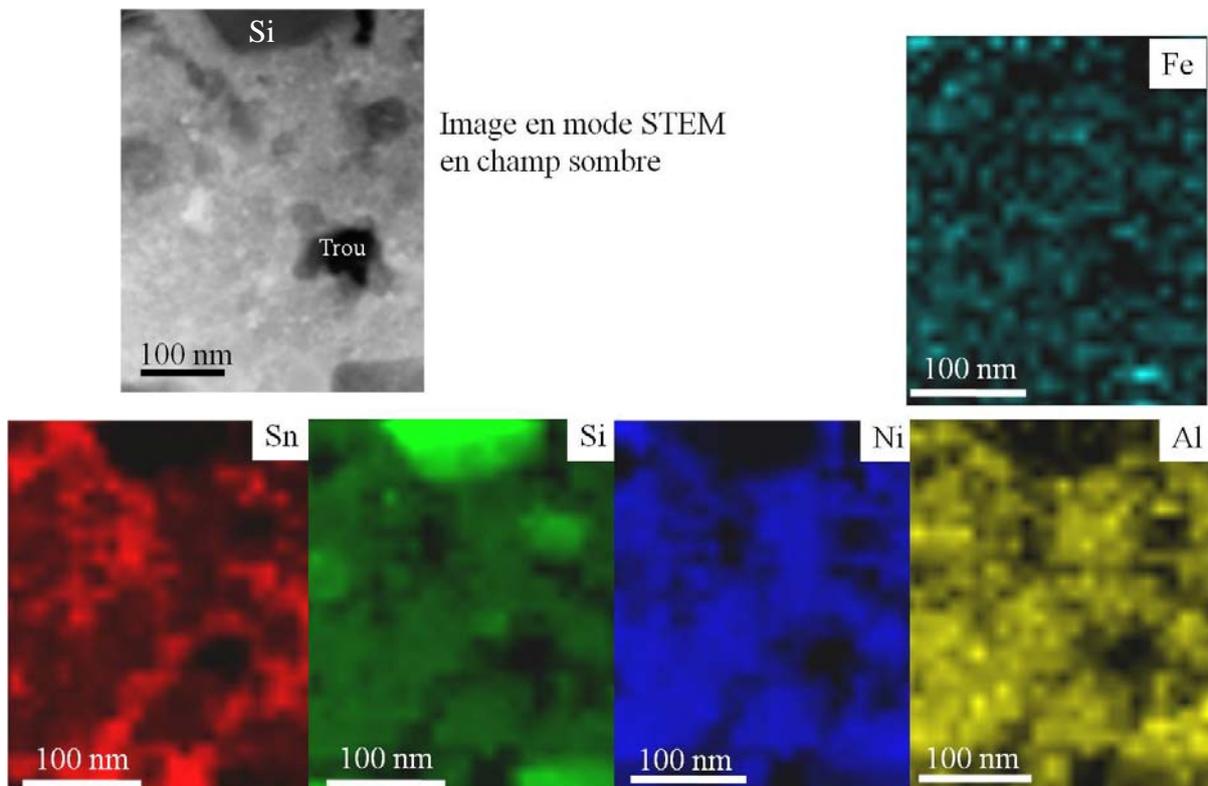


Figure 62 : Cartographie des éléments Si, Ni, Sn, Al et Fe présents dans le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé sans carbone.

La cartographie des éléments montre que la matrice est multiélémentaire. Elle contient tous les éléments du composite en plus de l'élément Fe qui provient d'une contamination par les outils du broyage. D'autres analyses semblables ont montré que la matrice est homogène : tous les éléments y sont bien dispersés à une échelle nanométrique. L'élément Si se trouve aussi dans la matrice et se corrèle parfaitement avec l'élément Ni. Quant à l'élément Sn, il se trouve plus concentré dans des zones isolées en parfaite anti-corrélation avec les éléments Si et Ni et moins concentré dans les mêmes zones que ces deux derniers éléments. Ceci est en accord avec la présence d'une phase Ni-Si-Sn pauvre en étain. L'élément Al est aussi bien dispersé dans la matrice. Ces observations sont en accord avec les résultats de la caractérisation structurale par DRX et spectroscopie Mössbauer.

Un deuxième type d'analyse par le mode EFTEM (microscopie électronique à transmission en énergie filtrée) a été réalisé. La figure 63 montre la cartographie des éléments collectée par cette méthode ainsi qu'une image de leur superposition. Les mêmes observations faites auparavant sont aussi valides dans ce cas. La disposition de Sn métallique dans des zones isolées est mieux observée.

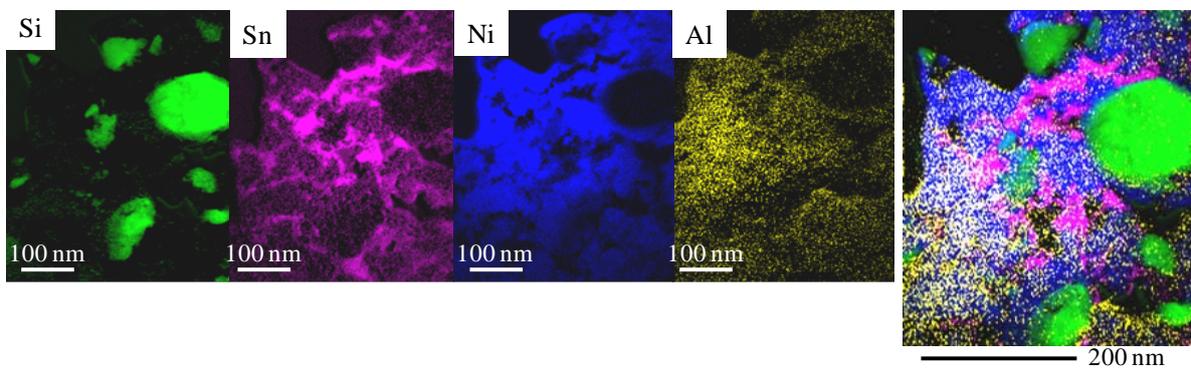


Figure 63 : Cartographie des éléments Si, Sn, Ni et Al et leur superposition dans le composite $(\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al})$ broyé sans carbone par méthode EFTEM.

2.3.3.2 Composite $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al} + \text{Si} + \text{C}$:

Comme convenu, l'ajout de 10 m% massique de carbone dans le mélange de poudre a été réalisé pour étudier l'effet du carbone sur la microstructure du composite. Nous avons essayé deux types de carbone pendant le broyage mécanique, le noir de carbone et le carbone graphite. Les résultats sont très semblables pour ces deux carbonés. C'est pour cette raison

que nous avons choisi de n'en présenter ici qu'un seul : le carbone graphite. La composition nominale du composite broyé avec carbone est $\text{Ni}_{0,14}\text{Sn}_{0,16}\text{Si}_{0,31}\text{Al}_{0,04}\text{C}_{0,35}$.

i. Caractérisation structurale par DRX en fonction du temps de broyage :

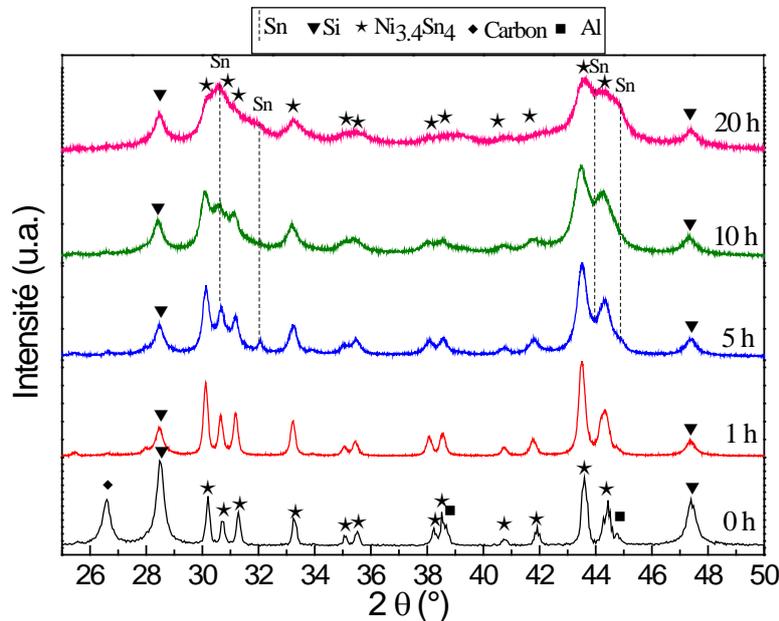


Figure 64 : Analyse DRX en fonction du temps de broyage du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al} + \text{Si} + \text{C}$) broyé avec carbone.

La figure 64 compare les diffractogrammes DRX collectés à différents temps de broyage mécanique avec du carbone. Avant le broyage mécanique toutes les phases $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$, Si, Al et le carbone qui composent le matériau sont détectées. Après une heure de broyage, le carbone s'amorphise complètement. La phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ est préservée grâce à la présence du carbone jusqu'à la fin de la synthèse, avec une légère production de la phase $\beta\text{-Sn}$ à partir de 5 h de broyage.

ii. Analyse Rietveld du composite broyé 20 h :

L'analyse Rietveld a été faite sur le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al} + \text{Si} + \text{C}$) après 20 h de broyage mécanique avec carbone (figure 65). Les résultats de l'affinement sont donnés dans le tableau 22. Après 20 h de broyage mécanique, les phases $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et Si sont préservées. La production de la phase $\beta\text{-Sn}$ est très légère de l'ordre de 1 % molaire, cinq fois plus petite que dans le composite sans Al. Les pics d'Al après broyage ne sont plus visibles.

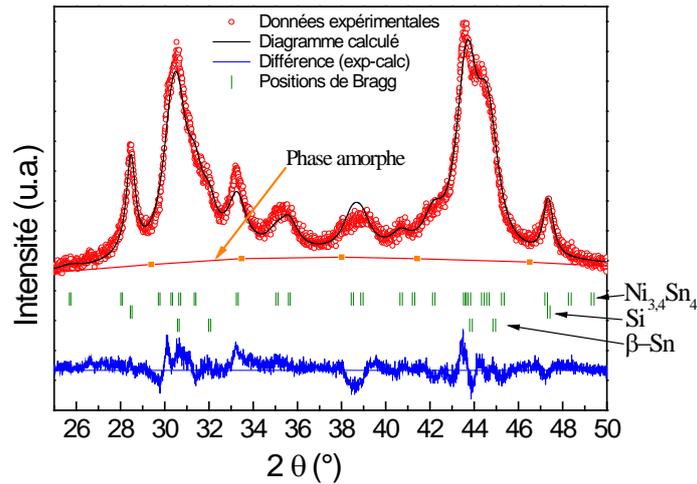


Figure 65 : Diffractogramme ajusté par la méthode Rietveld du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé 20 h avec carbone.

Phases	Paramètres de maille		V (\AA^3)	% m	% mol
$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$	a (\AA)	12,398 (5)	253,90 (4)	66 (1)	32 (1)
	b (\AA)	4,063 (3)			
	c (\AA)	5,200 (5)			
	β ($^\circ$)	104,24 (7)			
Si	a (\AA)	5,430 (3)	160,09 (2)	20 (1)	31 (1)
$\beta\text{-Sn}$	a (\AA)	5,841 (1)	108,62 (4)	4 (1)	1 (1)
	c (\AA)	3,183 (7)			
C	Amorphe			10	36

Tableau 22 : Résultats de l'analyse Rietveld pour les poudres du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé 20 h avec carbone. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs.

iii. Caractérisation structurale par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn :

Le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone a été analysé par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn à température ambiante. Le spectre obtenu est représenté sur la figure 66 et les paramètres hyperfins dans le tableau 23.

En accord avec les résultats DRX, la spectroscopie Mössbauer montre que le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé 20 h avec carbone contient majoritairement (à 81 mol%) la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$, peu de $\beta\text{-Sn}$ (18 mol%) et des traces de SnO_2 . Les pourcentages atomiques de ces phases sont calculés comme précédemment en considérant en plus le facteur Lamb-Mössbauer de $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ qui est égal à 0,2.

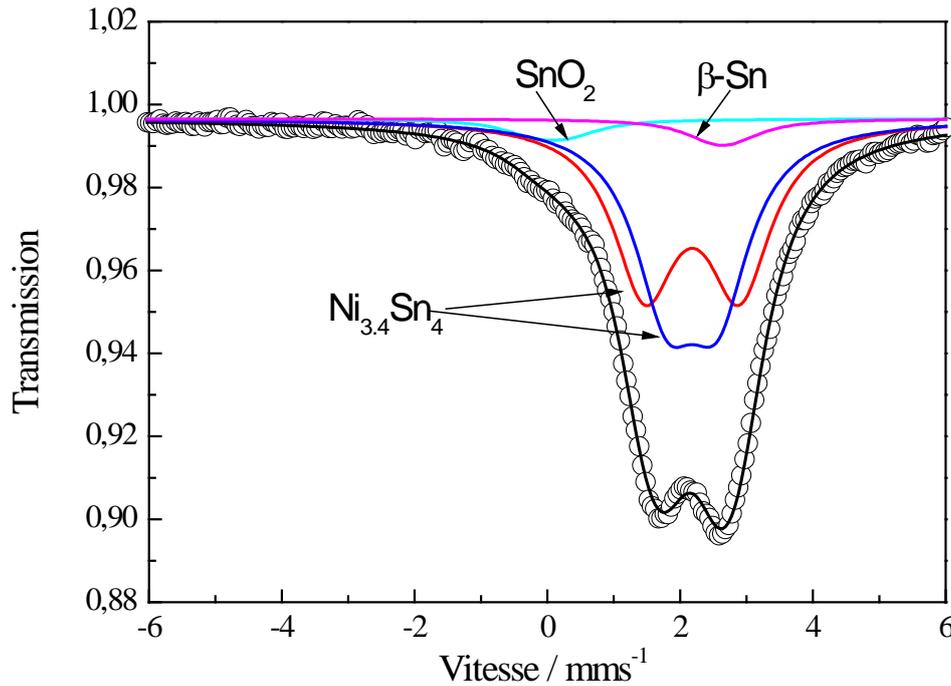


Figure 66 : Spectre Mössbauer de ^{119}Sn enregistré à température ambiante pour le composite $(\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C})$ broyé 20 h avec carbone.

Composite	Phases	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	C.R. %	Quantité relative mol %
$(\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C})$ Après broyage mécanique	$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ $4i_1$	2,09 (2)	0,77	46 (2)	40,5 (2)
	$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ $4i_2$	2,09 (2)	1,42	46 (2)	40,5 (2)
	$\beta\text{-Sn}$	2,56	0,29	5 (2)	18 (1)
	SnO_2	0,00	0,52	3 (2)	1 (1)

Tableau 23 : Paramètres Mössbauer de ^{119}Sn du spectre du composite $(\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C})$ broyé 20 h avec carbone, enregistré à température ambiante. Déplacement isomérique par rapport à BaSnO_3 (δ), éclatement quadripolaire (Δ), contribution relative (C.R.) et pourcentage atomique des phases. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs.

iv. Caractérisation morphologique par microscopie MEB:

La figure 67 montre les images des analyses MEB effectuées sur le composite $(\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C})$ broyé 20 h avec du graphite. L'image A en mode de détection des électrons secondaires montre que le matériau est sous forme d'agglomérats moins denses que ceux du matériau broyé sans carbone (image A, figure 59). L'image B du même mode avec un plus fort agrandissement met en évidence la microstructure qui est sous forme de particules sphériques de Si enrobées dans une matrice. La taille de ces particules de Si varie entre 20 nm

et 380 nm avec une moyenne de 150 nm et un écart type de 100 nm (histogramme D, figure 67).

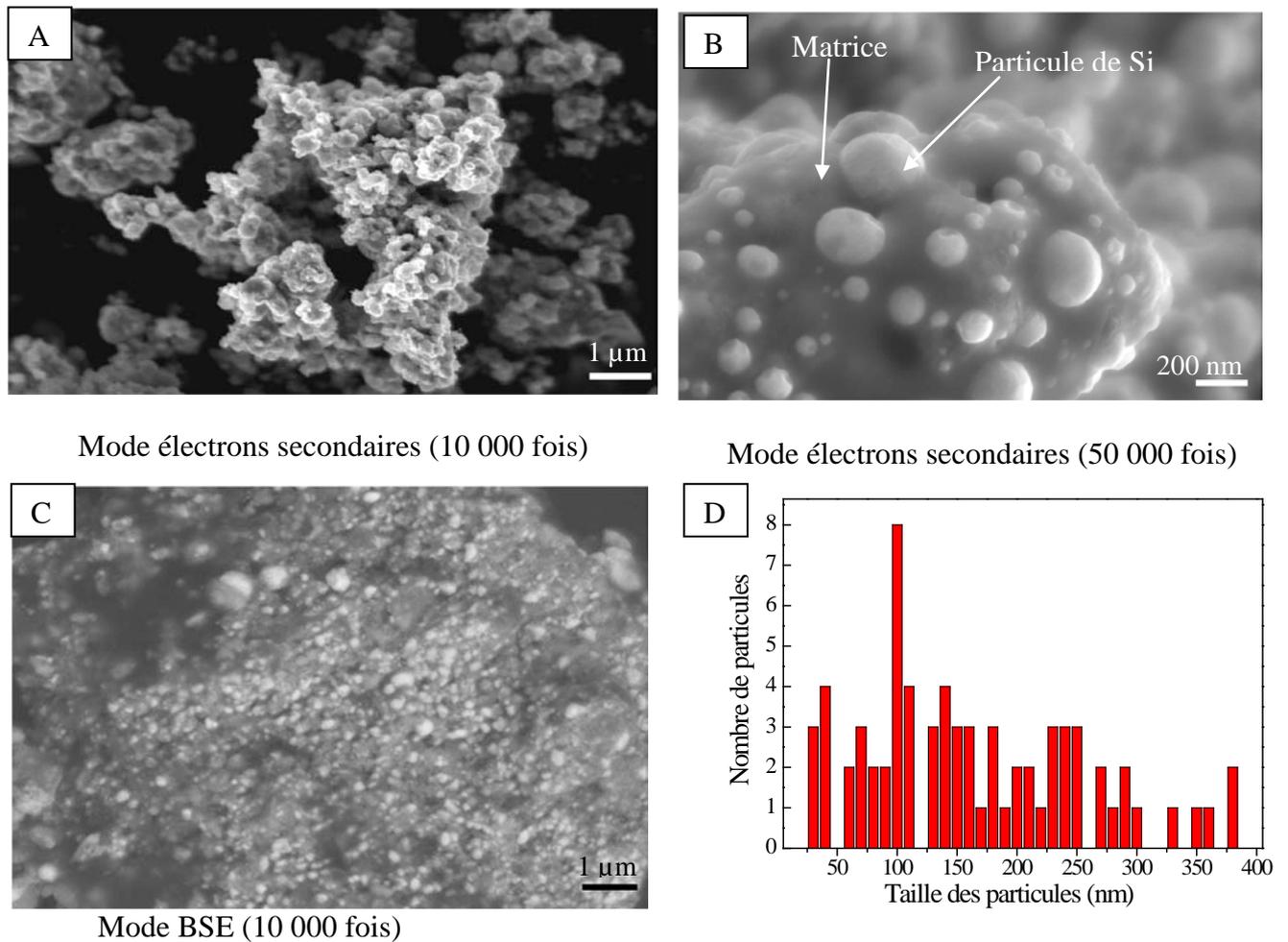


Figure 67 : Images MEB en mode de détection électrons secondaires (A et B) et en mode BSE électrons rétrodiffusés (image C). Distribution de tailles des particules de Si (histogramme D) du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé 20 h avec carbone

L'observation de l'échantillon a été également réalisée à l'aide du mode de détection des électrons rétrodiffusés (BSE) (image C). Le contraste correspond à la différence des densités électroniques de telle façon que les régions constituées par les éléments les plus lourds ont la tonalité la plus claire. L'analyse montre que les particules sphériques observées ont une tonalité différente de celle de la matrice dans laquelle elles sont placées. Ces particules sont du Si et la matrice se compose principalement de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$. D'après les analyses DRX et Mössbauer, celle-ci devrait avoir une tonalité plus claire et les particules de Si plus sombre. Toutefois, la tonalité des particules est plus claire que celle de la matrice, ce

qui indique que le carbone occupe un large volume dans la matrice et diminue sa densité électronique permettant aux particules de Si de briller plus et de donner par conséquent un effet visuel inverse à celui attendu.

v. ***Caractérisations microstructurale et chimique par microscopie MET:***

Le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé 20 h avec le carbone graphite a été observé par microscopie MET (figure 68). Cette technique confirme les observations faites lors des analyses MEB. En effet, ce composite a une microstructure semblable à celle du composite sans carbone. Toutefois, la forme de la matrice est différente. Celle-ci ne contient pas de nano-domaines de forme arrondie comme ceci a pu être remarqué pour les échantillons sans carbone, mais des particules nanométriques n'ayant pas de forme définie (image B). Cet effet est dû à la composition de la matrice qui est complètement différente entre les composites avec et sans carbone. Ainsi, dans le cas du broyage sans carbone, la phase $\beta\text{-Sn}$ se forme produisant une matrice plus compacte que dans le cas du broyage avec carbone, où les deux phases majoritaires sont $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et le carbone ce qui allège la matrice. Ce phénomène a été déjà remarqué pour les composites ne contenant pas d'Al. Finalement, l'image C de la figure 68 montre une image à haute résolution (HRTEM) de la matrice. Des domaines nanocristallins ont pu être observés d'une taille moyenne de 5 nm, prouvant la nanostructuration de la matrice lors du broyage mécanique.

La distribution des différents éléments dans le composite a été déterminée par deux méthodes de caractérisation chimique en mode EDX et en mode EFTEM. La méthode en mode EFTEM a permis en plus de visualiser la distribution de l'élément carbone ce qui n'était pas réalisable par mode EDX à cause de la contamination carbonée sous le faisceau électronique. Les résultats de l'analyse EFTEM sont donnés sur la figure 69, et ceux du mode EDX sur la figure 70.

Les images EFTEM montrent que la distribution des éléments est globalement homogène dans le composite. Nous pouvons facilement remarquer l'emplacement de deux particules de Si dans une matrice multiélémentaire. Nous distinguons également une meilleure distribution des éléments C et Al que dans le composite sans Al (figure 45). En effet le carbone se trouve majoritairement dans la matrice; il entoure la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et coïncide dans plusieurs zones avec Al. Ces remarques ont pu être déduites de la superposition des

signaux de deux éléments (non présentée sur ce manuscrit). Concernant les éléments Ni et Al, ceux-là entourent les particules de Si dans la matrice. L'élément Sn se trouve dispersé dans la matrice d'une façon moins homogène que le Ni et forme ainsi des zones relativement plus intenses que d'autres.

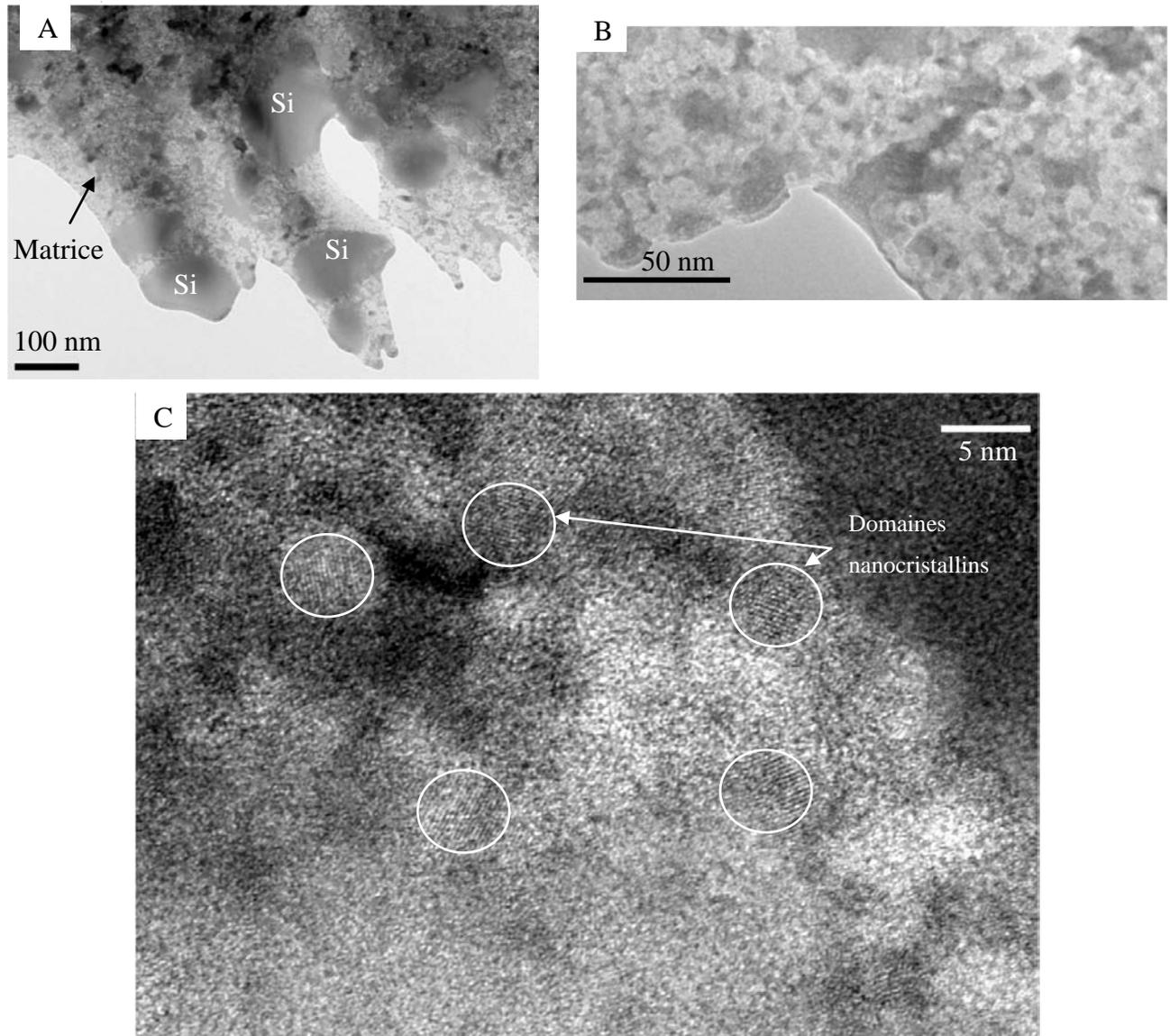


Figure 68 : Images MET en champ clair du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé 20 h avec carbone graphite. A : vue globale, B : image de la matrice et C : image en haute résolution de la matrice montrant les domaines nanocristallins.

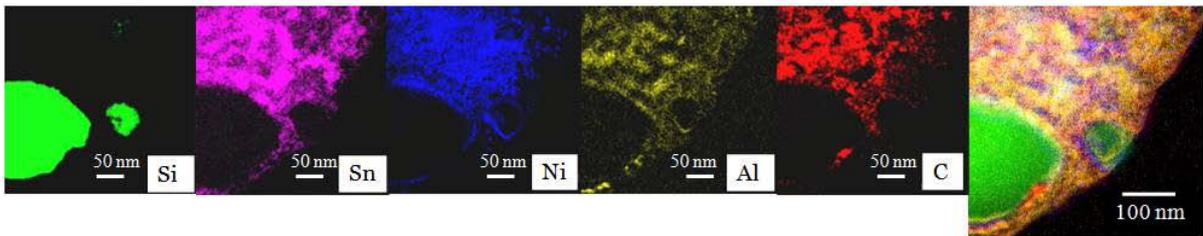


Figure 69 : Cartographie des éléments Si, Sn, Ni, Al et C et leur superposition dans le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone par méthode EFTEM.

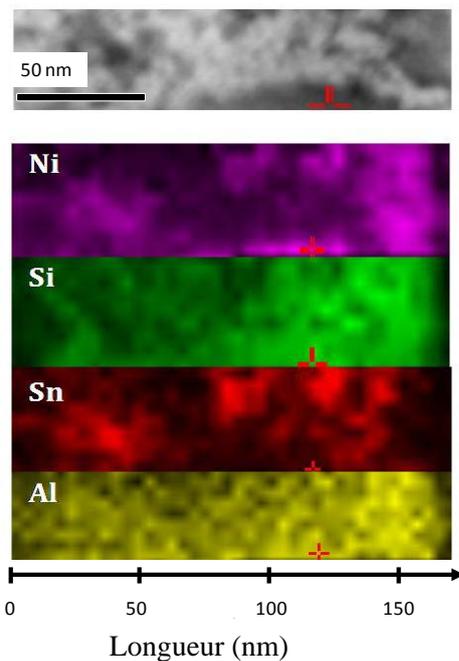


Figure 70 : Images STEM de la matrice du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone, et cartographie des éléments par analyse EDX.

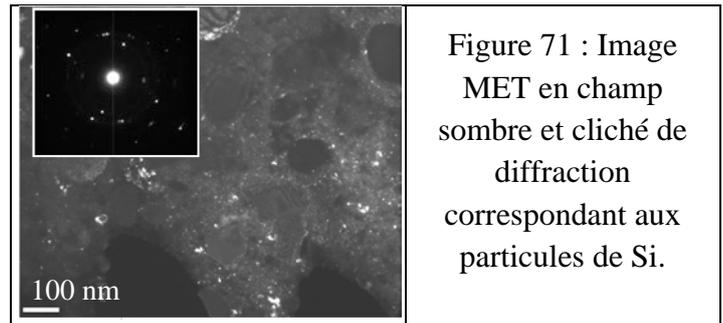


Figure 71 : Image MET en champ sombre et cliché de diffraction correspondant aux particules de Si.

Les analyses EDX de la matrice (figure 70) sont en bon accord avec les résultats en mode EFTEM. Les deux techniques sont complémentaires.

Les éléments Ni et Sn coïncident dans la majorité des zones, en accord avec la présence de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$. L'élément Ni est toutefois distribué d'une façon plus homogène. Le Si est également présent dans la matrice, ce qui n'a pas pu être observé par EFTEM. Cela est confirmé par l'image MET à champ sombre (figure 71) où nous pouvons observer des nanocristallites de Si correspondant au cliché de diffraction (en image interne). La présence de ces nanoparticules de Si dans la matrice est attribuée à la fracture de celui-ci pendant le broyage mécanique avec carbone en de très fines particules et non pas à la réaction du Si comme cela a été noté dans le cas du composite sans carbone.

2.3.3.3 Effet de la variation du taux de carbone:

D'après les études précédentes nous avons bien compris que l'ajout de 10 m % de carbone dans le mélange des poudres pendant le broyage mécanique a une très grande influence sur la composition finale du composite. La nature des phases contenues dans le composite est complètement différente que l'on utilise du carbone ou non. Les observations par microscopie ont montré que le carbone enrobe la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et l'empêche de réagir avec Si, préservant ainsi la nature de la matrice souhaitée.

Quel effet aura la variation de la quantité de carbone sur la microstructure du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) ? Pour le savoir, deux composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) à 5 m % et 15 m % de carbone de compositions nominales atomiques respectives $\text{Ni}_{0,17}\text{Sn}_{0,20}\text{Si}_{0,38}\text{Al}_{0,04}\text{C}_{0,21}$ et $\text{Ni}_{0,10}\text{Sn}_{0,125}\text{Si}_{0,235}\text{Al}_{0,03}\text{C}_{0,51}$ ont été synthétisés dans les conditions de broyage habituelles.

i. Caractérisation structurale par DRX en fonction du temps de broyage :

Sur la figure 72 sont comparés les résultats des analyses de DRX des deux composites cités ci-avant en fonction du temps de broyage.

Les diffractogrammes du composite broyé avec 5 m % de carbone graphite montrent que les pics de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ diminuent avec le temps de broyage sans disparaître complètement. A partir de 5 h de broyage, la phase $\beta\text{-Sn}$ commence à se former (lignes en pointillés sur la figure 72-A). L'intensité des pics de Si diminue avant 5 h de broyage puis se stabilise. La différence entre ce composite et celui sans carbone est toutefois une préservation importante de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ dans la matrice.

Le composite broyé avec un taux de carbone graphite plus élevé (15 m%) montre une préservation encore plus importante de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ (figure 72-B). Il se peut toutefois qu'une petite quantité de $\beta\text{-Sn}$ soit produite après 20 h de broyage qu'on ne distingue pas à cause de l'élargissement des pics, mais cette quantité reste négligeable devant la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$.

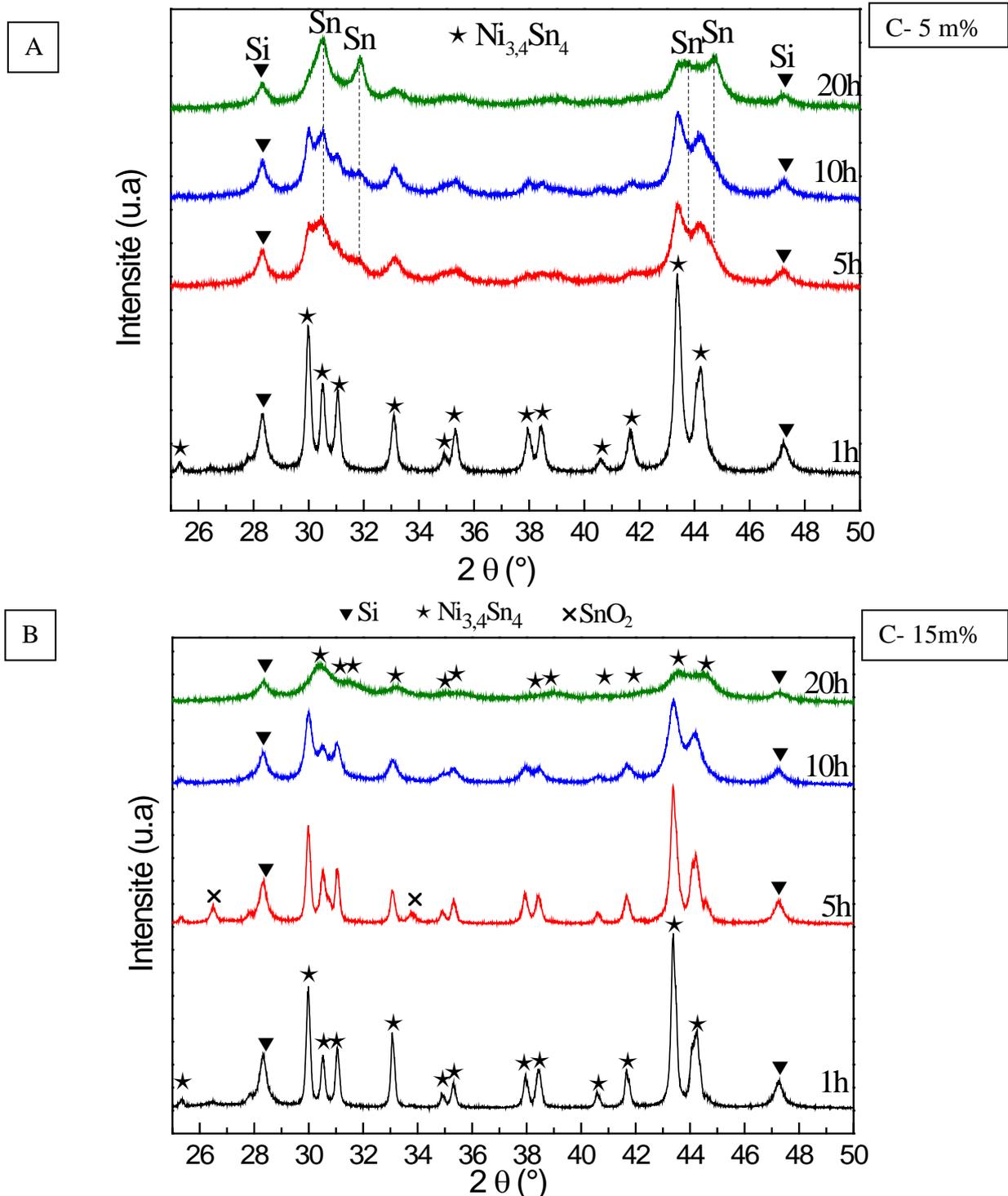


Figure 72 : Analyse de DRX des composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) à 5 m % (A) et à 15 m % de carbone (B) en fonction du temps de broyage.

ii. *Analyse Rietveld du composite broyé 20 h :*

Une comparaison des résultats de l'analyse Rietveld sur les trois diffractogrammes des composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyés à 5 m %, 10 m % et 15 m % de carbone graphite est donnée sur la figure 73 et le tableau 24.

Les diffractogrammes ont été ajustés avec trois phases cristallines $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$, Si et Sn. Les paramètres de maille obtenus pour ces phases correspondent aux valeurs des références. Les pourcentages des phases dans le tableau 24 incluent les valeurs nominales du carbone ajouté en supposant que celui-ci est pur et stable. Pour une meilleure comparaison des pourcentages des phases, le taux de carbone ajouté peut être exclu. Sur la figure 74, nous évaluons le pourcentage de la phase $\beta\text{-Sn}$ (taux de carbone exclu) dans les composites broyés avec différents taux de carbone.

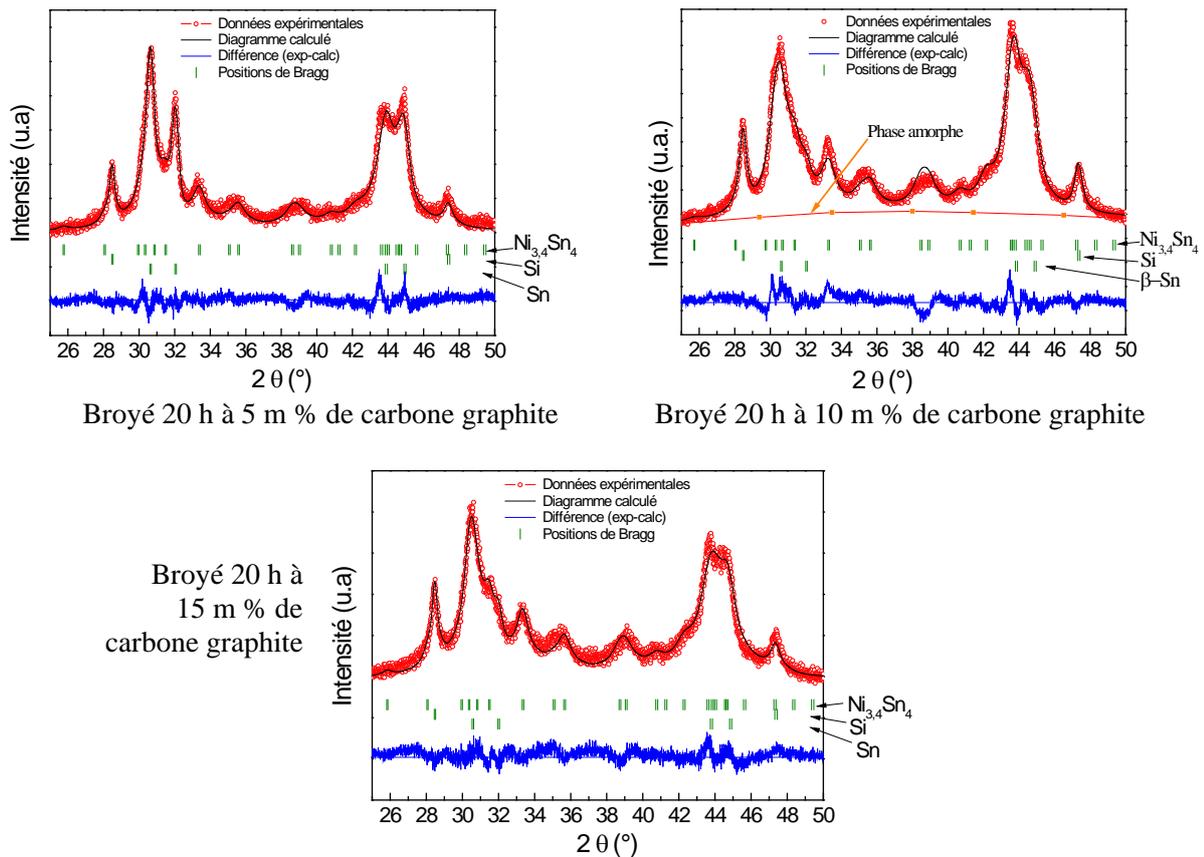


Figure 73 : Comparaison des diffractogrammes ajustés par analyse Rietveld des composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyés avec à 5 m %, 10 m % et 15 m % de carbone graphite.

Taux de carbone	Phases	Paramètres de maille				V (Å ³)	% m	% mol
		a (Å)	b (Å)	c (Å)	β (°)			
5 m %	Ni _{3,4} Sn ₄	12,416(1)	4,076 (3)	5,210 (4)	103,8 (5)	252,15 (2)	73 (1)	45 (1)
	Si	5,428 (4)	-	-	-	159,76 (5)	13 (1)	27 (1)
	β -Sn	5,841 (1)	-	3,183 (7)	-	108,33 (4)	9 (1)	4 (1)
	C			Amorphe			5	24%
10 m %	Ni _{3,4} Sn ₄	12,398 (5)	4,063 (3)	5,200 (5)	104,24 (7)	253,90 (4)	66 (1)	32 (1)
	Si	5,430 (3)	-	-	-	160,09 (2)	20 (1)	31 (1)
	β -Sn	5,841 (1)	-	3,183 (7)	-	108,62 (4)	4 (1)	1 (1)
	C			Amorphe			10	36
15 m %	Ni _{3,4} Sn ₄	12,391 (1)	4,060 (1)	5,210 (2)	104,37 (2)	254,52 (2)	68 (1)	29 (1)
	Si	5,445 (1)	-	-	-	161,42 (5)	15 (1)	21 (1)
	β -Sn	5,863 (3)	-	3,193 (2)	-	109,74 (9)	2 (1)	1 (1)
	C			Amorphe			15	49

Tableau 24 : Comparaison des résultats de l'analyse Rietveld des composites (Ni_{3,4}Sn₄ + Si + Al + C) broyés avec à 5 m %, 10 m % et 15 m % de carbone graphite. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs. Les pourcentages de C correspondent aux valeurs nominales.

D'après la figure 74, le taux de la phase β -Sn diminue avec l'augmentation du taux de carbone, indiquant que le carbone empêche bien la réactivité entre les phases Ni_{3,4}Sn₄ et Si. Remarquons que seulement 5 m % de carbone permettent déjà une préservation de 89 mol% des phases réactives. A 15 m % de carbone, la préservation est complète puisqu'on ne produit que des traces (1 mol %) de la phase β -Sn.

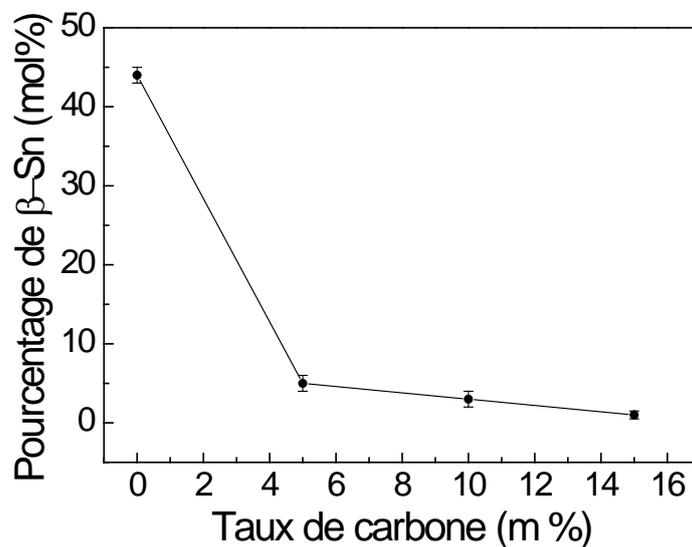


Figure 74 : L'évolution des pourcentages de la phase β -Sn en fonction du taux de carbone.

On peut conclure que plus il y a de carbone dans le composite, moins la réaction entre Si et la phase intermétallique Ni_{3,4}Sn₄ se produit. Ceci montre que le carbone recouvre et protège les particules des différentes phases.

Une analyse MET en mode EFTEM a été réalisée sur l'échantillon à 15 m % de carbone graphite. Les cartographies des éléments C et Si ont montré que le carbone se trouve bien dispersé dans la matrice et enrobe les particules de Si (figure 75).

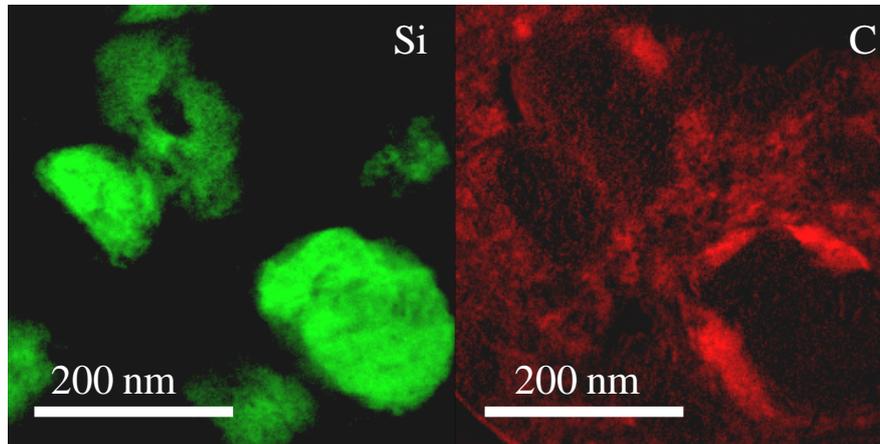


Figure 75 : cartographie des deux éléments C et Si dans le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec 15 m % de carbone graphite. L'élément carbone enrobe les particules de Si.

2.3.3.4 Effet de l'augmentation de la durée de broyage:

Est-ce que le taux de carbone est le seul moyen de préserver les phases initiales dans la matrice du composite ou existent-ils d'autres paramètres intéressants à exploiter ?

Le temps de broyage est l'un des paramètres importants à faire varier lors de la synthèse des composites afin de les optimiser. Pour cette raison, un broyage long de 40 h du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec 10 m % de carbone graphite a été réalisé. L'étude structurale de ce dernier est présentée dans ce qui suit.

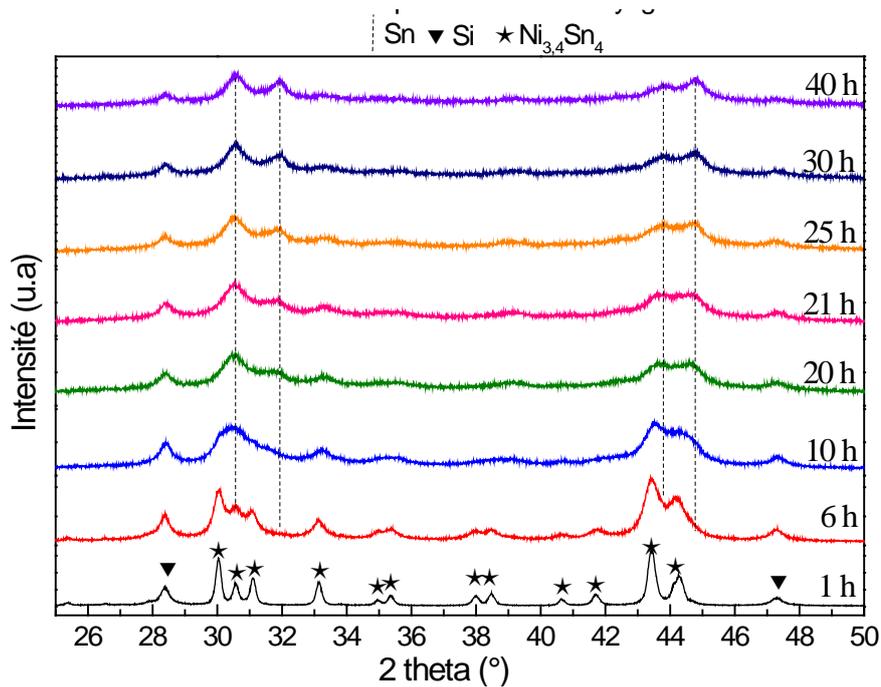
i. *Caractérisation structurale par DRX en fonction du temps de broyage :*

Figure 76 : Comparaison des diffractogrammes du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone en fonction du temps de broyage entre 0 et 40 h.

La comparaison des diffractogrammes DRX en fonction du temps de broyage est présentée sur la figure 76. Entre 1 h et 20 h de broyage, nous retrouvons la même évolution que celle observée auparavant pour le même échantillon. Un élargissement important des pics est remarqué, avec la préservation de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$, et une légère production de la phase $\beta\text{-Sn}$. L'augmentation du temps de broyage favorise la production de la phase $\beta\text{-Sn}$ comme cela peut être observé par l'évolution des 4 pics de cette phase indiqués par les lignes en pointillés sur la figure 76. En effet, nous remarquons une inversion de l'intensité des deux pics situés vers 44° qui montre que la phase $\beta\text{-Sn}$ devient de plus en plus intense. Les pics correspondant à la phase Si diminuent en intensité et s'élargissent avec le broyage. Le deuxième pic indiqué sur la figure à 47° est à peine détectable après 40 h de broyage.

ii. **Détermination et quantification des phases par méthode Rietveld :**

Le diffractogramme du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé 40 h avec carbone a été ajusté par la méthode Rietveld. Sur la figure 77 et le tableau 25 sont donnés les résultats de cet affinement en comparaison avec les deux composites broyés 20 h avec et sans carbone.

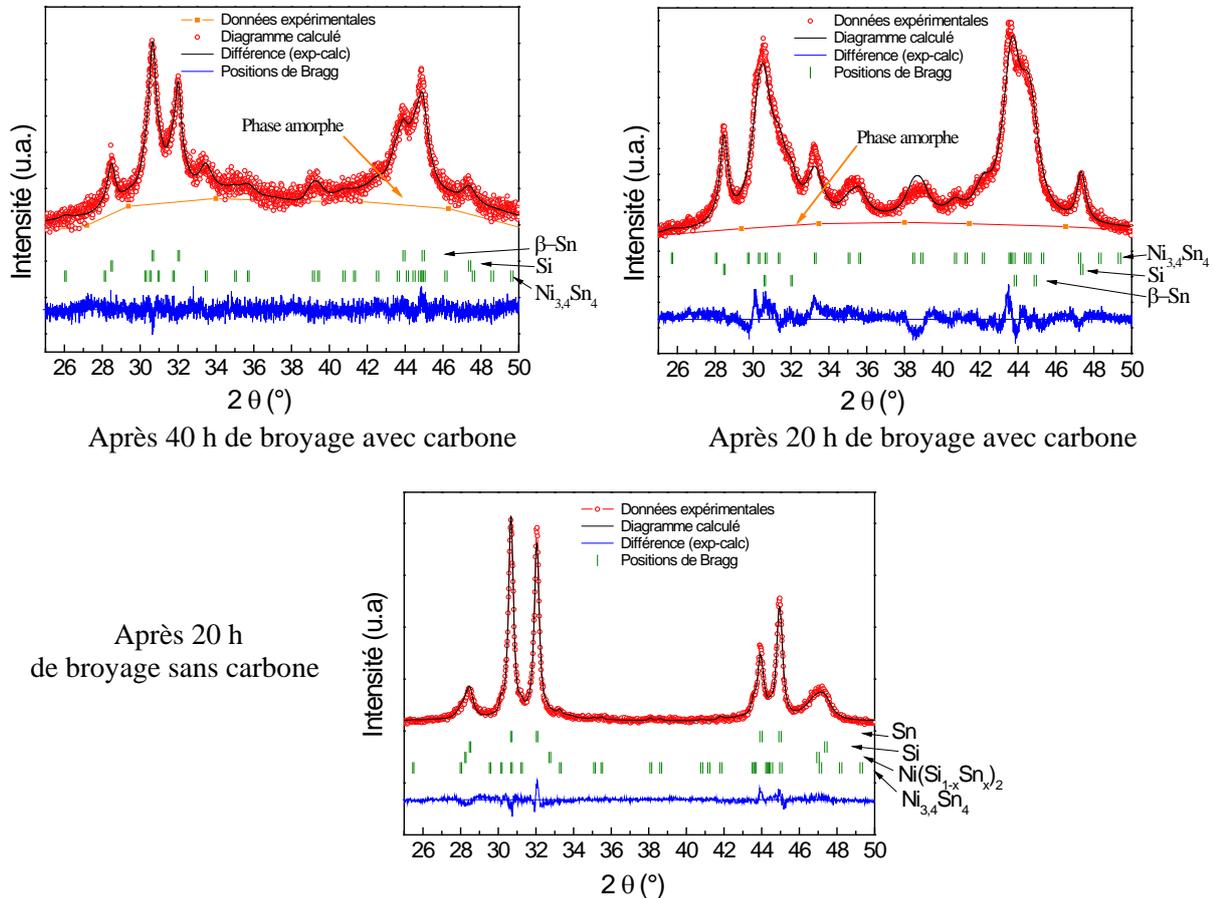


Figure 77 : Comparaison des diffractogrammes ajustés par analyse Rietveld des composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé 40 h et 20 h avec carbone graphite et ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé 20 h sans carbone.

Remarquons que le composite broyé 40 h contient plus de phase amorphe (bosse entre 25° et 50°) que le composite broyé 20 h. Malgré la production importante de la phase $\beta\text{-Sn}$, le composite broyé 40 h avec carbone contient encore 22 mol % de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ contrairement au composite broyé sans carbone dans lequel seulement 4 mol % de cette phase est préservée après 20 h de broyage uniquement.

Revenons maintenant au temps de broyage. Il est clair que l'augmentation du temps de broyage favorise la réaction entre les deux phases $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et Si produisant de plus en plus de

β -Sn. La figure 78 montre l'évolution des taux de β -Sn en fonction du temps de broyage (taux de carbone exclu). Ce phénomène résulte du renouvellement des interfaces à cause des fractures continues des particules, ce qui leur fait perdre leur couche protectrice de carbone. Ainsi les phases réactives se retrouvent de nouveau en contact l'une contre l'autre.

Temps de broyage	Phases	Paramètres de maille				V (\AA^3)	% m	% mol
		a (\AA)	b (\AA)	c (\AA)	β ($^\circ$)			
40 h avec C	Ni _{3,4} Sn ₄	12,213(8)	5,203 (3)	5,203 (3)	104,82 (3)	248,14 (2)	43 (1)	22 (1)
	Si	5,427 (2)	-	-	-	159,83 (1)	18 (1)	29 (1)
	β -Sn	5,831 (2)	-	3,184 (1)	-	108,29 (6)	29 (1)	11 (1)
	C			Amorphe			10	38
20 h avec C	Ni _{3,4} Sn ₄	12,398 (5)	4,063 (3)	5,200 (5)	104,24 (7)	253,90 (4)	66 (1)	32 (1)
	Si	5,430 (3)	-	-	-	160,09 (2)	20 (1)	31(1)
	β -Sn	5,841 (1)	-	3,183 (7)	-	108,62 (4)	4 (1)	1 (1)
	C			Amorphe			10	36
20 h sans C	Ni _{3,4} Sn ₄	12, 436 (6)	4,072 (2)	5,205 (2)	103,56 (4)	256,25 (2)	5 (1)	4 (1)
	Si	5,426 (1)	-	-	-	160	15 (1)	35 (1)
	β -Sn	5,828 (3)	-	3,182 (2)	-	108,10 (1)	55 (1)	32 (1)
	Ni(Si _{1-x} Sn _x) ₂	5,472 (2)	-	-	-	163,84 (8)	25	29

Tableau 25 : Comparaison des résultats de l'analyse Rietveld des composites (Ni_{3,4}Sn₄ + Si + Al +C) broyé 40 h et 20 h avec carbone et (Ni_{3,4}Sn₄ + Si + Al) broyé 20 h sans carbone. Entre parenthèses sont donnés les écarts type pour les derniers chiffres significatifs.

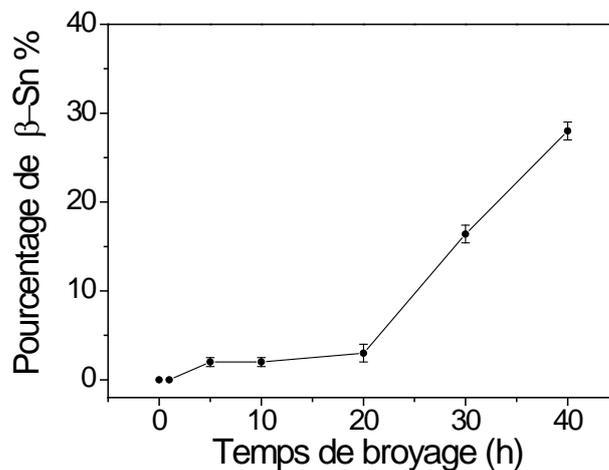


Figure 78 : Evolution des pourcentages de la phase β -Sn en fonction du temps de broyage.

3. Récapitulatif:

Le composite final ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) montre des propriétés structurales très intéressantes. Malgré un comportement global semblable au composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) sans Al, il garde plusieurs différences structurales et chimiques que nous discuterons dans le dernier chapitre de ce manuscrit. Nous résumons ici les résultats obtenus par les méthodes de caractérisation (tableau 26).

Il est à retenir que :

- Pendant le broyage sans carbone la réaction entre Si et la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ se produit avec une production de la phase métallique $\beta\text{-Sn}$ et une deuxième phase métastable pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$ qui a pu être déterminée par la combinaison des résultats des analyses de DRX et spectroscopie Mössbauer.
- Les effets du carbone sont les mêmes que sur le composite sans Al. Le carbone enrobe les particules de Si et $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et les empêche de réagir l'une avec l'autre. Cet effet est notable même à petite quantité (5 m %). L'augmentation du taux de carbone dans le composite à 15 % diminue cette réactivité. Il permet également d'obtenir une matrice moins dense.
- Le temps de broyage avec ou sans carbone favorise le renouvellement des interfaces entre les phases et augmente le taux de réactivité au sein du composite.

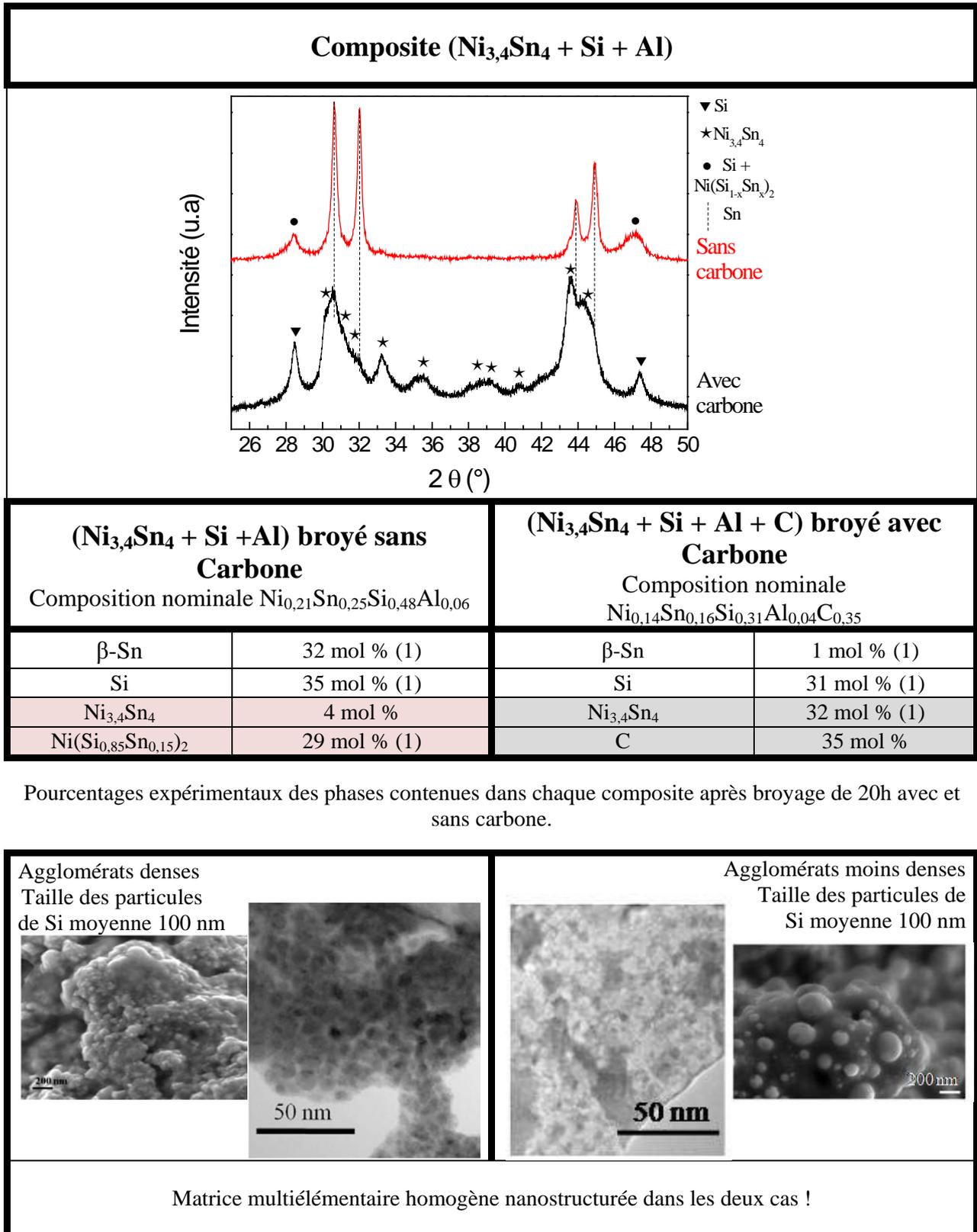


Tableau 26 : Comparaison récapitulative des résultats de la caractérisation structurale des deux composites (Ni_{3,4}Sn₄ + Si + Al) broyés avec et sans carbone.

4. Bibliographie :

- [1] J. Rodríguez-Carvajal, Fullprof: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis, *Physica B*, 192 (1993) 55-69.
- [2] E. Rönnebro, J. Yin, A. Kitano, M. Wada, T. Sakai, Comparative studies of mechanical and electrochemical lithiation of intermetallic nanocomposite alloys for anode materials in Li-ion batteries, *Solid State Ionics*, 176 (2005) 2749-2757.
- [3] C. Schmetterer, H. Flandorfer, K. W. Richter, U. Saeed, M. Kauffman, P. Roussel, H. Ipsen, A new investigation of the system Ni-Sn, *Intermetallics*, 15 (2007) 869-884.
- [4] A. V. Morozkin, Dy-Sb-Si system at 1100 K and ternary intermetallic phases in the Dy-Sb-Si and Gd-Sb-Si systems, *J. Alloys Compd.*, 358 (2003) L6-L8.
- [5] M. Hajjaji, Solid solubility of hafnium in nickel, *J. Alloys Compd.*, 274 (1998) 185-188.
- [6] N. Muts, R. Gladyshevskii, E. Gladyshevskii, Crystal structures of the compounds PrAl_2Si_2 , $\text{Pr}_3\text{Al}_4\text{Si}_6$ and PrAlSi_2 , *J. Alloys Compd.*, 402 (2005) 66-69.
- [7] Y. H. Xiong, S. Yang, C. S. Xiong, H. L. Pi, J. Zhang, Z. M. Ren, Y. T. Mai, W. Xu, G. H. Dai, S. J. Song, J. Xiong, L. Zhang, Z. C. Xia, S. L. Yuan, Preparation and characterization of CBN ternary compounds with nano-structure, *Physica B*, 382 (2006) 151-155.
- [8] P. Nash, A. Nash, in: T. B. Massalski Ed., *Binary Alloy Phase Diagrams*, vol. 3, 2nd ed, 1990, pp. 2863-2864.
- [9] S. Furuseth, H. Fjellvag, Structural Properties of $\text{Ni}_{3+x}\text{Sn}_4$, *Acta Chem. Scand.*, A 40 (1986) 695-700.
- [10] S. Naille, C. M. Ionica-Bousquet, F. Robert, F. Morato, P. E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, Sn-based intermetallic materials Performances and mechanisms, *J. Power Sources*, 174 (2007) 1091-1094.
- [11] P. Nash, A. Nash, *Binary Alloy Phase Diagrams*, second edition, vol. 3, T.B. Massalski ed. Ohio: ASM International, 1990. 3859-2861.
- [12] F. A. Sidorenko, L. A. Miroshnikov, P. V. Gei'd, Characteristic Features of the Energy Spectrum of the Higher Silicide of Nickel, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 13 (1968) 775-777.
- [13] K. W. Richter, Crystal Structure and Phase Relations of $\text{Ni}_{13+/-x}\text{Al}_y\text{Si}_{9-y}$, *J. Alloys Compd.*, 338 (2002) 43-50.
- [14] J. C. Slater, Atomic Radii in Crystals, *Journal of Chemical Physics*, 41 (1964) 3199.

Chapitre III

Caractérisation électrochimique des matériaux étudiés

Chapitre III

Caractérisation électrochimique des matériaux étudiés

Après une caractérisation structurale et morphologique des matériaux, une caractérisation électrochimique s'avère primordiale dans le cadre d'une étude de matériaux pour les électrodes négatives d'une batterie Li-ion.

Dans ce chapitre seront données d'abord, les méthodes expérimentales utilisées lors de la caractérisation électrochimique des matériaux, puis les différents résultats obtenus. Nous suivrons le même ordre que dans le chapitre II : une caractérisation des matériaux réactifs sera discutée en premier lieu, suivie par celle de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ synthétisé par métallurgie des poudres puis après broyage et finalement celles des trois types de composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al}$), ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) et ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al} + \text{Si}$) broyés avec et sans carbone.

Chapitre III : Caractérisation électrochimique des matériaux étudiés

1. Méthodes expérimentales :	134
1.1 Les électrodes et les cellules électrochimiques :	134
1.1.1 Préparation des encres et des électrodes :	134
1.1.2 Cellules type bouton à deux et à trois électrodes :	135
1.1.3 cellules type Swagelok [®] :	136
1.1.4 Cellules pour analyses in-situ:	137
1.2 Conditions des analyses électrochimiques :	138
1.2.1. Cyclage galvanostatique :	138
1.2.2. Voltammétrie cyclique :	139
1.2.3. Etude cinétique :	139
1.3 Analyses structurales in-situ et post mortem :	140
2. Caractérisation électrochimique :	141
2.1. Les réactifs :	141
2.1.1. L'élément Sn :	141
2.1.2. L'élément Si submicrométrique :	143
2.1.3. L'élément Al :	145
2.1.4. Carbone graphite :	147
2.1.5. Noir de carbone :	148
2.2. L'intermétallique Ni _{3,4} Sn ₄ :	149
2.2.1. Intermétallique Ni _{3,4} Sn ₄ synthétisé par métallurgie des poudres :	150
2.2.2. Effet du broyage sans carbone :	151
2.2.3. Effet du broyage avec carbone :	154
2.2.4. Récapitulatif :	158
2.3. Les matériaux composites :	162
2.3.1. Les composites Ni _{3,4} Sn ₄ + Al :	162
2.3.1.1 Composite Ni _{3,4} Sn ₄ + Al :	162
2.3.1.2 Composite Ni _{3,4} Sn ₄ + Al +C :	163
2.3.1.3 Récapitulatif:	165
2.3.2. Les composites Ni _{3,4} Sn ₄ + Si:	166
2.3.3. Les composites Ni _{3,4} Sn ₄ + Si + Al:	171
3. Bibliographie :	215

1. Méthodes expérimentales :

1.1 Les électrodes et les cellules électrochimiques :

1.1.1 Préparation des encres et des électrodes :

1.1.1.1 Composition des encres :

L'encre est constituée d'un mélange homogène de 40 m % de matériau actif tamisé inférieur à 36 μm , de 30 m % de noir de carbone sous forme de suspension aqueuse (4 m % de C dans H_2O) et de 30 m % de liant CMC (Carboxy-Méthyle Cellulose). Le noir de carbone améliore la conductivité électrique de l'électrode, alors que le liant est utilisé pour avoir de meilleures propriétés mécaniques et faciliter l'adhésion de l'encre sur la feuille de cuivre servant de substrat et collecteur de courant.

1.1.1.2 Préparation des encres :

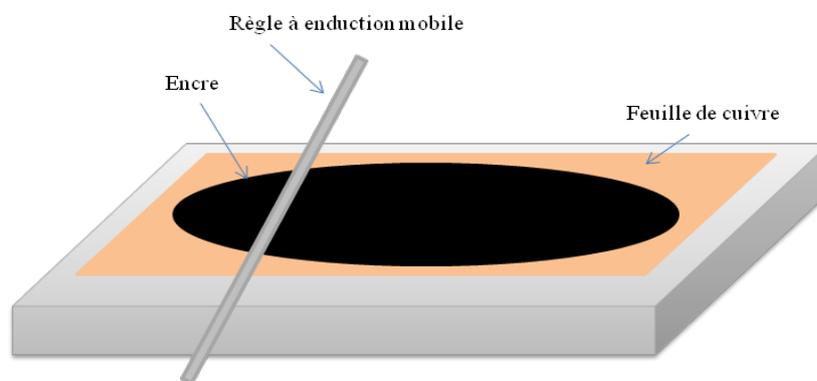


Figure 79: Schéma montrant l'enduction de la feuille de cuivre par l'encre.

L'encre est obtenue en dispersant les composants cités ci-avant en un mélange homogène qui est par la suite enduit sur les feuilles de cuivre puis séché à l'air ambiant. L'épaisseur de la feuille enduite est calculée suivant la densité du matériau actif ainsi que le taux de matière sèche contenue dans l'encre utilisée, dans le but d'avoir un grammage de 2 mg/cm^2 sur l'électrode finale. Cette épaisseur doit être homogène sur toute la feuille enduite. La Figure 79 schématise l'enduction d'une encre sur une feuille de cuivre.

1.1.2 Cellules type bouton à deux et à trois électrodes :

Tous les matériaux actifs étudiés dans ce manuscrit ont été testés électrochimiquement vis-à-vis du lithium métal en tant que contre électrode. Deux types de cellules ont été utilisés : cellule bouton et cellule de type Swagelok[®] dont les montages sont décrits ici.

1.1.2.1 Cellules bouton classique :

L'empilement est composé d'une électrode d'étude, une contre électrode négative et deux types de séparateurs. L'électrode d'étude est une rondelle de 18 mm de diamètre, coupée sur la feuille de cuivre enduite préalablement d'encre et séchée. Les séparateurs sont microporeux de type membrane polyoléfine *Celgard* et d'un feutre de polyoléfine non tissé *Viledon*. Ils sont imbibés de 50 μ l de l'électrolyte LiPF_6 (1M) dissous dans une solution organique mixte : carbonate d'éthyle (EC) / carbonate de propylène (PC) / diméthyle carbonate (DMC) de proportions volumiques respectives (1:1:3, v/v/v). La contre électrode négative est en lithium métallique. Le tout est positionné entre deux cales en acier inoxydable maintenu par un ressort. Le sertissage de la cellule se fait sous une atmosphère d'argon en boîte à gants. Les cellules bouton sont réalisées au laboratoire de recherche Li-ion au sein de l'entreprise SAFT à Bordeaux.

1.1.2.2 Cellules type bouton avec électrode de référence :

L'électrode de référence est une lame fine en acier inoxydable, électriquement isolée en son milieu par un film en Kapton, et sur laquelle un morceau de lithium métallique est fixé mécaniquement à son extrémité (figure 80-A). Il est à noter que la différence entre le montage classique et celui avec l'électrode de référence se fait au niveau des séparateurs. Comme il est représenté sur le schéma (figure 80- B), les séparateurs sont positionnés de chaque côté de l'électrode de référence. Celle-ci est maintenue par le joint isolant qui permet de l'immobiliser sur le couvercle inférieur. Pour assurer l'étanchéité de la cellule bouton, une goutte de colle est déposée à la sortie de l'électrode de référence. L'électrode de référence a été ajoutée dans l'empilement précédent dans le but de réaliser des mesures cinétiques de l'électrode d'étude sans être limité par la contre électrode.

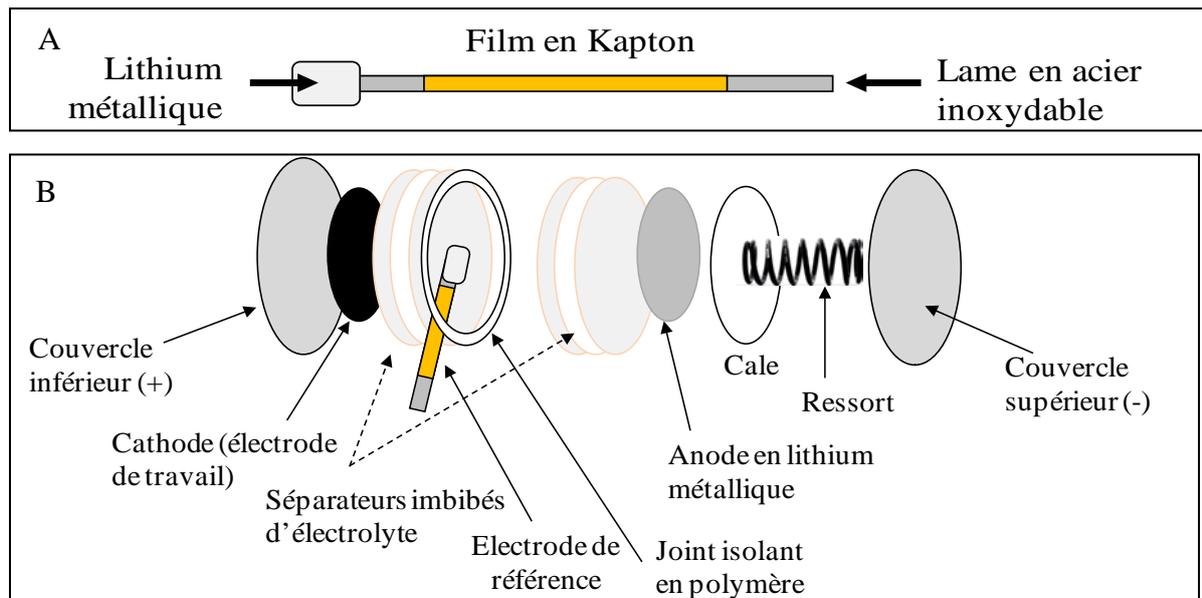


Figure 80 : Schéma de l'électrode de référence utilisée (A), et son emplacement dans une cellule bouton (B).

1.1.3 cellules type Swagelok[®]:

Comme il peut être observé sur l'image de figure 81-A, une cellule Swagelok[®] est composée de deux types de matériaux : une partie en plastique (corps, raccords et joints) et une deuxième métallique (plongeurs collecteurs de courant). Entre les plongeurs métalliques sont placées les deux électrodes séparées par deux couches de fibre de verre poreux (*GF/A – Whatman*) imbibées d'électrolyte. Un schéma éclaté des différents éléments de la cellule est donné sur la figure 81-B.

Notons que les mêmes matériaux sont utilisés dans ce cas comme dans la cellule bouton, notamment la feuille de cuivre, l'électrolyte et le lithium métallique. Seuls les séparateurs diffèrent. Tout le montage est réalisé sous atmosphère d'argon dans la boîte à gants. Les cellules Swagelok[®] sont montées et analysées au laboratoire CMTR.

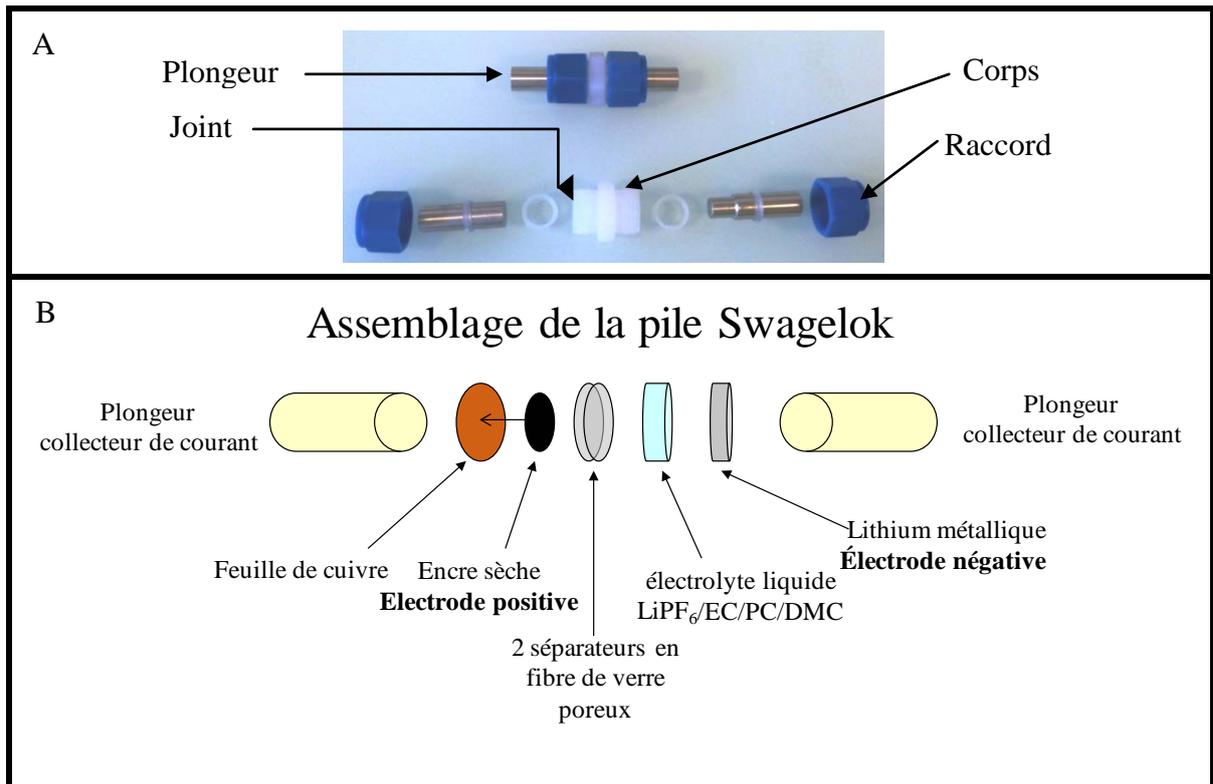


Figure 81 : image illustrant les différentes pièces de la cellule Swagelok[®] (A) et schéma éclaté de l'empilement dans une cellule Swagelok[®] (B).

1.1.4 Cellules pour analyses in-situ:

Les analyses DRX et Mössbauer in-situ nécessitent un montage de cellule adapté pour le passage des rayons X et γ respectivement à travers la cellule pour atteindre la matière active durant l'analyse. A cette fin, une nouvelle cellule a été conçue la première fois par J.-B. Leriche au laboratoire LRCS d'Amiens, et est actuellement utilisée par d'autres groupes de recherche. Cette cellule est munie d'une fenêtre en béryllium qui absorbe peu les rayons utilisés et sur laquelle est déposé directement le matériau actif. Une description de la cellule est donnée sur la figure 82 [1].

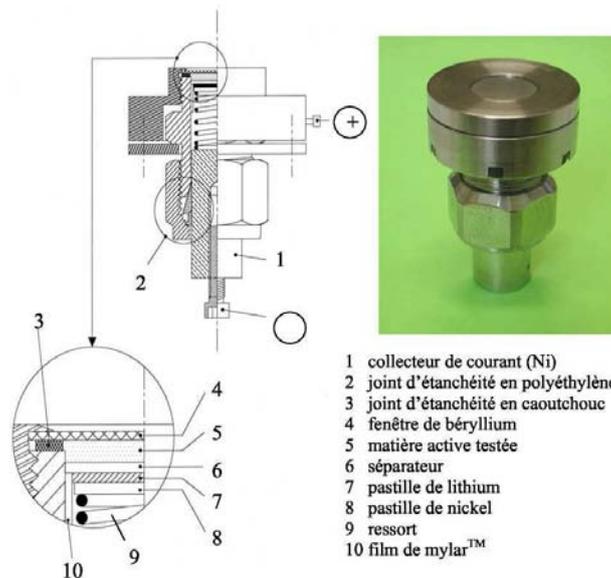


Figure 82 : Description de la cellule utilisée pour les analyses de DRX et spectroscopie Mössbauer in-situ. Image issue de la référence [1]

1.2 Conditions des analyses électrochimiques :

1.2.1. Cyclage galvanostatique :

Les matériaux étudiés ont tous subi des tests de cyclage galvanostatique à l'aide d'un potentiostat VMP3 de Biologic[®]. Les conditions de cyclage diffèrent selon la nature de la cellule. Pour les cellules boutons testées à SAFT les conditions suivantes ont été appliquées :

- Le premier cycle d'activation se fait dans une fenêtre de potentiel entre 0 V et 2 V par rapport au lithium à un régime de C/50.
- Le deuxième cycle entre 0,01 V et 2 V à un régime de C/50. Le choix du potentiel de coupure permet d'éviter l'électrodéposition du lithium sur l'électrode de travail.
- Le troisième cycle entre 0,07 V et 2 V à C/50. Cette fenêtre de potentiel est choisie pour allonger la durée de vie du matériau.
- Les cycles suivants sont entre 0,07 V et 2 V à un régime plus rapide de C/10 ou C/5. Tous les 20 cycles, deux cycles de référence sont appliqués à un régime de C/50 (identique au troisième cycle).

Dans ce manuscrit, pour simplification, ne seront présentées que les capacités fournies lors des premiers cycles et les cycles de référence à C/50.

Pour les cellules Swagelok[®] cyclées au laboratoire CMTR, les conditions de cyclage sont les mêmes pour tous les cycles. La fenêtre de potentiel se situe entre 0,07 V et 2 V à un régime de C/50.

Les courants appliqués dépendent de la masse de la matière active et du régime choisi (capacité / nombre d'heures) suivant la relation :

$$I \text{ (A)} = \frac{C \text{ (Ah/g)}}{t \text{ (h)}} \times m \text{ (g)} \quad (\text{E5})$$

avec 'I' le courant appliqué, 'C' la capacité spécifique en (Ah/g) délivrée pendant le temps 't' durant une lithiation ou une délithiation en (h) et 'm' la masse de la matière active (composite et noir de carbone inclus dans l'encre) en (g).

1.2.2. Voltammétrie cyclique :

Des tests de voltammétrie cyclique ont été effectués sur la majorité des matériaux étudiés à une vitesse de 0,1 mV/s dans une fenêtre de potentiel entre 0 V et 1,3 V.

1.2.3. Etude cinétique :

La capacité fournie par les matériaux dans une fenêtre de potentiel donnée dépend du régime. Autrement dit, le temps pendant lequel une batterie fournit un courant imposé dépend des propriétés cinétiques du matériau actif. Ainsi, l'aptitude à la décharge rapide des matériaux a été évaluée par des tests cinétiques en mode galvanostatique avec différents régimes. Des régimes du plus rapide 20 C (ou délithiation en 3 min) au plus lent, à C/10 (ou délithiation en 10 h) ont été appliqués lors de la délithiation après avoir activé le matériau par 5 cycles galvanostatiques lents à un régime de C/50. Entre deux régimes successifs, une relaxation du potentiel est appliquée pour atteindre l'état d'équilibre. Sur la figure 83 est représenté un exemple des profils du courant et du potentiel en fonction du temps à deux régimes différents lors du test cinétique. Les capacités obtenues à chaque régime sont ensuite comparées.

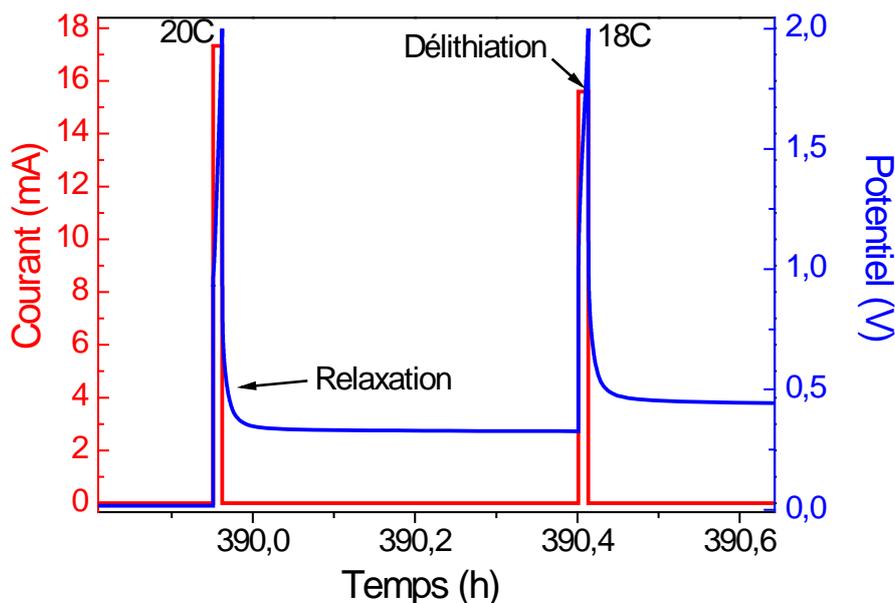


Figure 83 : Exemple du profil électrochimique du test cinétique appliqué aux matériaux à deux régimes de délithiation différents (20 C et 18 C).

1.3 Analyses structurales *in-situ* et *post mortem* :

Les mécanismes réactionnels vis-à-vis du lithium pendant le 1^{er} cycle galvanostatique des matériaux les plus intéressants ont été analysés *in-situ* par deux méthodes de caractérisation structurales : l'analyse DRX et la spectroscopie Mössbauer ¹¹⁹Sn. Des cellules avec fenêtre de béryllium comme décrites précédemment ont été utilisées.

Le dépôt de l'encre sur la fenêtre étant insuffisant compte tenu de la faible quantité de la matière active qu'il contient, il a été préférable de préparer un mélange en poudre et de le déposer directement sur la fenêtre. Ce mélange contient 55 m % de matière active (composite), 25 m % de noir de carbone et 20 m % du liant CMC mélangé manuellement à l'aide d'un mortier en agate pendant quelques minutes pour l'homogénéisation.

Le cyclage galvanostatique est fait avec un potentiostat de type VMP3 de *Biologic*[®]. Les analyses DRX *in-situ* sont réalisées avec un diffractomètre PHILIPS X'Pert MPD 0-20 équipé d'un détecteur X'celerator et d'un générateur en cuivre avec un filtre de nickel.

La spectroscopie Mössbauer est réalisée à température ambiante avec une source de rayon γ de type $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$ et le déplacement isomérique est donné par rapport à la référence standard BaSnO_3 .

D'autre part, des observations morphologiques ex-situ de l'électrode pendant le premier cycle par MEB et post-mortem par MET ont également été réalisées. Les conditions expérimentales sont détaillées dans l'annexe de ce manuscrit.

2. Caractérisation électrochimique :

2.1. Les réactifs :

La caractérisation électrochimique des matériaux réactifs a été réalisée par cyclage galvanostatique et voltammétrie cyclique. Nous détaillons ici les résultats obtenus en capacité, en durée de vie et en réactivité de l'élément vis-à-vis du lithium.

2.1.1. L'élément Sn :

2.1.1.1 *Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique :*

La poudre de Sn micrométrique ($\leq 44 \mu\text{m}$) a été testée en cyclage galvanostatique dans une cellule de type Swagelok au laboratoire CMTR. Le régime de cyclage est de C/50, entre 0,07 V et 2 V, en supposant que la capacité spécifique théorique est de 993 mAh/g pour la formation de $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$, suivant la réaction $\text{Sn} + 4,4 \text{Li} \rightarrow \text{Li}_{4,4}\text{Sn}$. La figure 84-A montre les profils du premier et 4^{ème} cycle de l'élément Sn.

Le profil de la première lithiation est formé de trois zones distinctes : La première est une chute rapide de potentiel jusqu'à 1 V. La deuxième entre 1 et 0,42 V correspond à la formation de la couche SEI et à l'activation du matériau. La troisième est un pseudo-plateau légèrement décroissant entre 0,42 V et la fin de la lithiation à 0,07 V qui correspond à la formation progressive des alliages intermétalliques Li_xSn . Les plateaux correspondant à la formation des alliages Li_xSn ne sont visibles qu'au deuxième cycle, ils sont réversibles et se dessinent mieux après quelques cycles. A titre d'exemple le cycle 4 a été choisi. Pendant la

lithiation, trois plateaux sont observés: a- 0,68 V, b- 0,56 V et c- entre 0,45 V et 0,3 V. Ces plateaux correspondent à la formation des alliages suivants : a- Li_2Sn_5 et LiSn , b- Li_7Sn_3 et c- Li_5Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, Li_7Sn_2 et $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$.

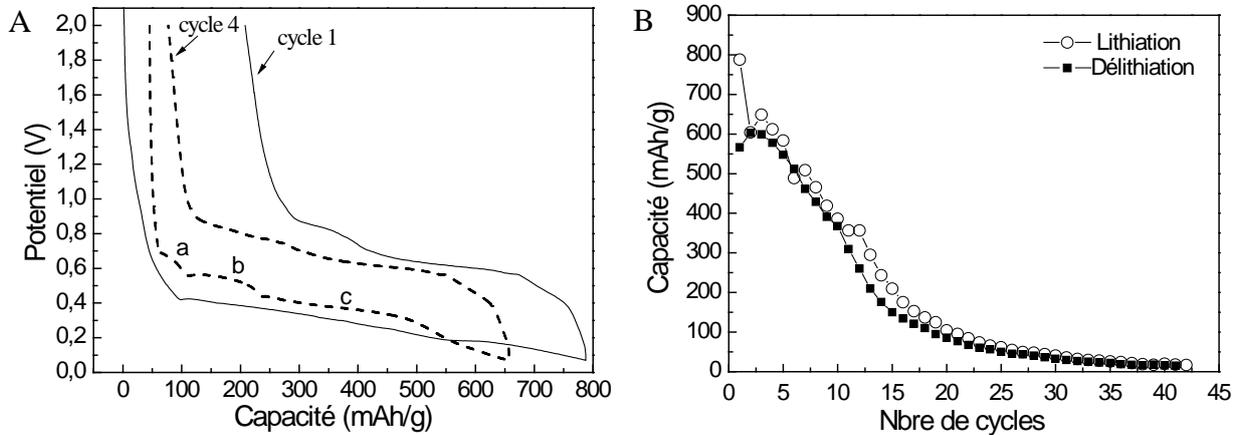


Figure 84 : (A) Profils des premier et 4^{ème} cycles électrochimiques de l'élément Sn. (B) Capacité en fonction du nombre de cycles lors du cyclage galvanostatique de Sn.

La figure 84-B montre l'évolution des capacités de lithiation et de délithiation de l'élément Sn en fonction du nombre de cycles. Le premier cycle fournit une capacité de charge de 788 mAh/g et de décharge de 567 mAh/g avec une capacité irréversible de 28 %. La capacité chute par la suite rapidement au cours du cyclage. Ceci est attribué à la forte expansion volumique de l'élément Sn causant des pertes de contacts électriques entre les particules et le collecteur de courant pendant le cyclage et par conséquent une perte de capacité.

2.1.1.2 Analyse par voltammétrie cyclique :

Une caractérisation complémentaire des mécanismes électrochimiques est réalisée par voltammétrie cyclique. La figure 85 montre les profils du 1^{er} au 20^{ème} cycle.

La voltammétrie cyclique montre la présence de plusieurs pics. La capacité continue d'augmenter jusqu'au 5^{ème} cycle vu l'intensification des pics indiquant l'activation graduelle du matériau, puis diminue considérablement (cycle 20) indiquant la perte en capacité réversible. La première lithiation est différente des suivantes. Pendant les lithiations ultérieures, les pics sont situés à 0,67 V, 0,51 V et un pic intense à 0,37 V en accord avec les potentiels des plateaux sur le profil du cyclage galvanostatique. Les pics de la délithiation se

situent à quatre potentiels différents 0,5 V, 0,64 V, 0,73 V et 0,83 V indiquant la délithiation d'au moins quatre alliages. Les alliages les plus probables de se former sont respectivement Li_2Sn_5 ou LiSn , Li_7Sn_3 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$ ou Li_5Sn_2 et Li_7Sn_2 . Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par R. Hu et Coll. [2].

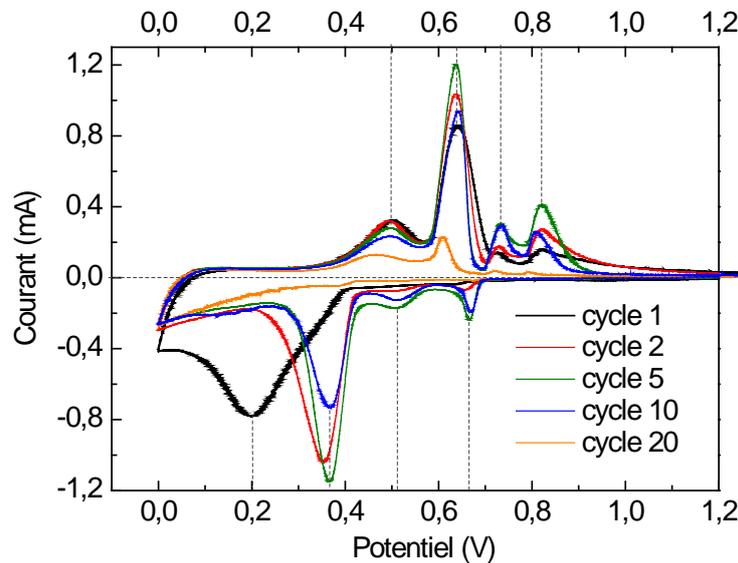


Figure 85 : Voltammétrie cyclique de l'élément Sn (44 μm) à 0,1 mV/s.

2.1.2. L'élément Si submicrométrique :

2.1.2.1 *Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique :*

La poudre de Si submicrométrique ($\leq 1 \mu\text{m}$) a été analysée dans les mêmes conditions que la poudre de Sn en supposant que la capacité spécifique théorique de Si dans la fenêtre de potentiel 2 à 0,07 V est égale à 3100 mAh/g. Cette capacité correspond à la formation de l'intermétallique $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$, suivant la réaction $\text{Si} + 3,25 \text{Li} \rightarrow \text{Li}_{3,25}\text{Si}$.

Le profil du premier cycle est présenté sur la figure 86-A. Le large plateau indiquant la formation des alliages $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ et $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ [3] est situé entre 150 et 70 mV (potentiel de coupure). L'alliage $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$ dont la formation se produit à 0,01 V n'a sans doute pas été formé car nous avons arrêté la lithiation à 0,07 V. Le profil du deuxième cycle est différent, celui-ci est globalement lisse, mais contient une inflexion vers 0,25 V qui différencie deux pseudo-plateaux. Finalement, nous notons que la valeur de la capacité réversible lors du deuxième cycle est légèrement réduite.

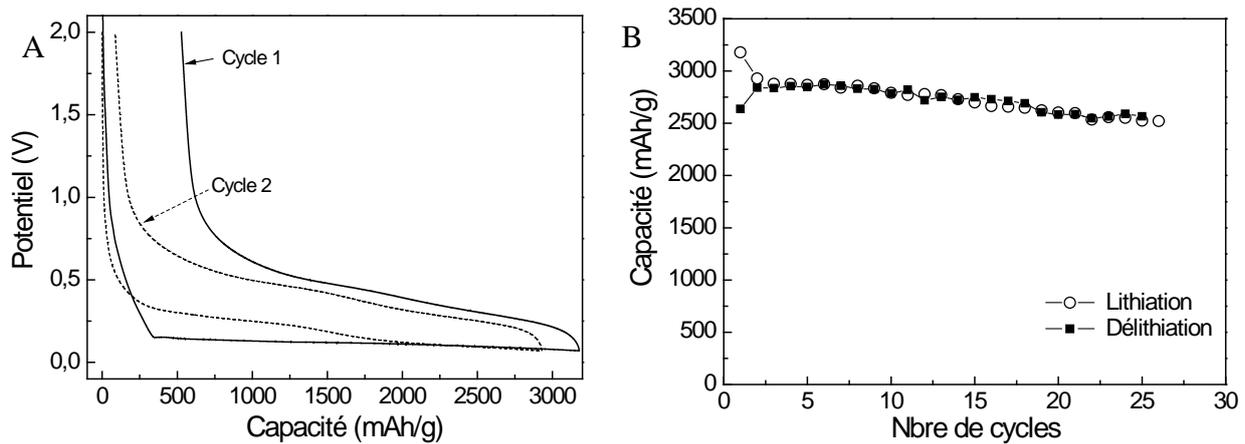


Figure 86 : (A) Profils du 1^{er} et 2^{ème} cycles électrochimiques de l'élément Si submicrométrique. (B) Capacité en fonction du nombre de cycles lors du cyclage galvanostatique de Si submicrométrique.

La figure 86-B montre l'évolution des capacités réversibles de lithiation et de délithiation du Si submicrométrique. Lors de la première lithiation une capacité de 3178 mAh/g est obtenue, la première délithiation est de 2637 mAh/g. La capacité irréversible au premier cycle est donc de 17 %. Une perte de 0,66 %/cycle est mesurée sur 27 cycles traduisant une mauvaise cyclabilité. Néanmoins celle-ci est bien meilleure que dans le cas du Si micrométrique [4].

2.1.2.2 Analyse par voltammétrie cyclique :

Pour déterminer les potentiels auxquels les alliages Li_xSi se forment, une voltammétrie cyclique a été réalisée (figure 87). Le pic irréversible présent à 0,69 V indique le début de la formation de la couche SEI et aux modifications structurales (telles que l'amorphisation de Si) au premier cycle. Les cycles suivants se caractérisent par la présence de deux pics larges lors de la lithiation se situant à 0,28 V et 0,21 V. Ces potentiels indiquent la formation des alliages $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$, $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$ et $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$. La décomposition de ces alliages se fait à 0,35 V puis à 0,5 V. Remarquons que l'intensité des pics s'élève au fur et à mesure du cyclage. Ce phénomène est lié à l'activation progressive du matériau. A titre de comparaison, les résultats de la V.C sont en accord avec ceux obtenus par Wang et Coll. [5] et par Park et Coll. [6].

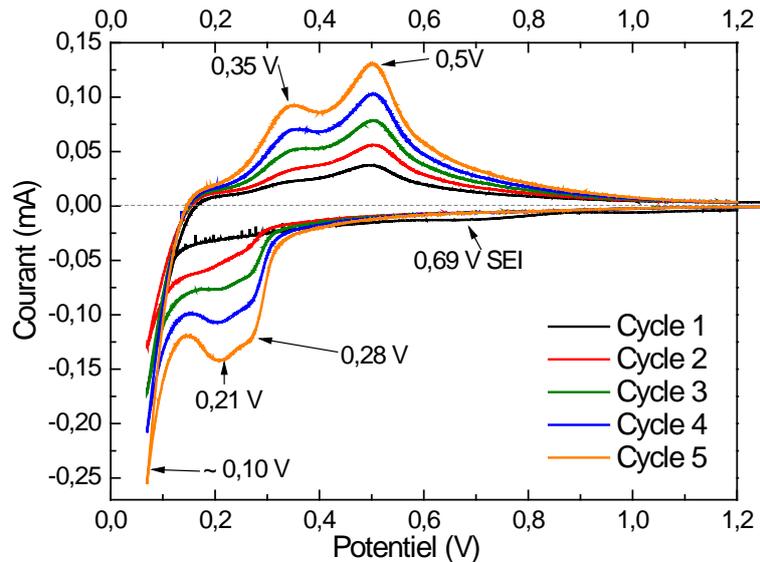


Figure 87 : Voltammétrie cyclique de l'élément Si submicrométrique à 0,1 mV/s.

2.1.3. L'élément Al :

Les mêmes analyses ont été effectuées sur la poudre d'Al (75 μm). Le régime de cyclage est à C/50 en supposant que la capacité théorique d'Al est égale à 993 mAh/g correspondant à la formation de l'alliage LiAl suivant la réaction $\text{Al} + \text{Li} \rightarrow \text{LiAl}$.

2.1.3.1 *Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique :*

La figure 88-A montre le profil du premier cycle galvanostatique. Lors de la lithiation nous distinguons quatre régions. La première montre une chute rapide de potentiel jusqu'à 1 V. La deuxième, entre 1 et 0,2 V sous forme d'une pente dont la chute est moins rapide, correspond à l'activation du matériau et à la formation de la couche SEI. La troisième est sous forme d'un large plateau (a) à 0,29 V et la dernière région est caractérisée par une pente (b) débutant à 0,27 V. Ces deux dernières régions sont aussi observées lors de la délithiation. Elles donnent lieu à un plateau court à 0,224 V et un large plateau à 0,415 V. Le plateau de la région (a) correspond à la formation de l'alliage AlLi [7]. Dans la région (b) la formation d'un deuxième alliage plus riche en lithium doit avoir lieu.

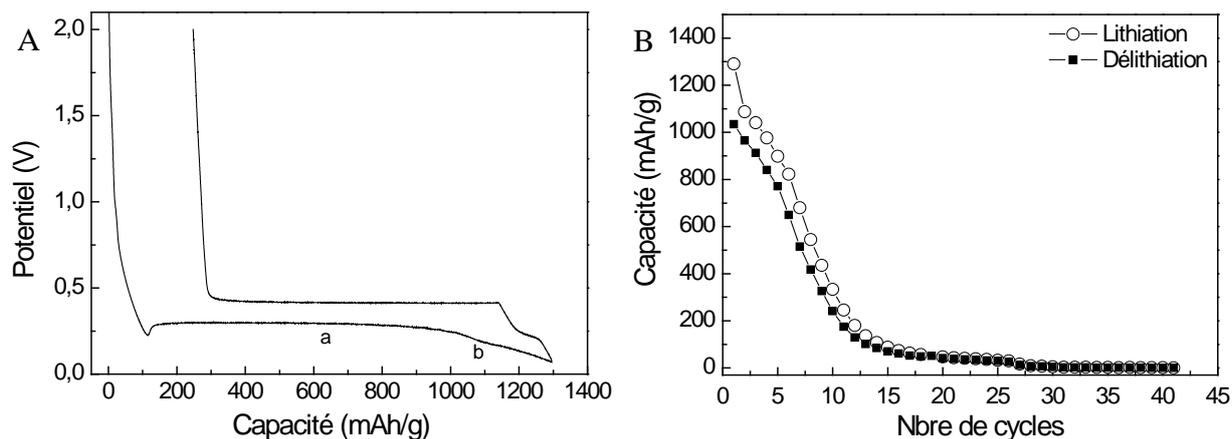


Figure 88 : (A) Profil du 1^{er} cycle électrochimique de l'élément Al. (B) Capacité en fonction du nombre de cycles lors du cyclage galvanostatique d'Al.

Sur la figure 88-B la capacité d'Al à la première lithiation est de 1290 mAh/g et est de 1034 mAh/g pour la délithiation ce qui résulte en une capacité irréversible de 19,8 %. La capacité de délithiation est supérieure à la capacité théorique estimée à 993 mAh/g, ce qui indique la formation d'une petite quantité d'un alliage plus riche en Li que LiAl. Il a été reporté la formation de l'alliage Li_9Al_4 lors du cyclage d'un Al nanostructuré en nanobâtonnets [8]. La formation de cet alliage pourrait correspondre à la réaction observée dans la région (b) (figure 88-A). Remarquons que la capacité réversible chute très rapidement après quelques cycles. Cette chute peut être due à la lente extraction de l'ion Li^+ lors de la délithiation à cause du coefficient de diffusion de Li^+ qui est très faible dans l'alliage LiAl [9], mais aussi à la perte du contact électrique liée aux fortes variations du volume lors du cyclage.

2.1.3.2 Analyse par voltammétrie cyclique :

Sur la figure 89, le pic de lithiation est large. Il peut être le résultat de la contribution de deux pics adjacents, ce qui confirmerait l'observation faite sur les profils de cyclage (région a et b, formation de deux alliages différents LiAl et Li_9Al_4 , figure 88). La largeur du pic peut être aussi attribuée au coefficient de diffusion faible de Li^+ dans l'alliage LiAl pendant la délithiation comme il a été mentionné auparavant. Le potentiel de délithiation est autour de 0,5 V. Ce potentiel est légèrement supérieur à celui rapporté dans la littérature [9, 10] et au cyclage galvanostatique ci-avant. Remarquons également qu'il y a une forte

hystérésis entre la lithiation et la délithiation du matériau. Ceci est attribué à une cinétique lente pendant la délithiation du matériau.

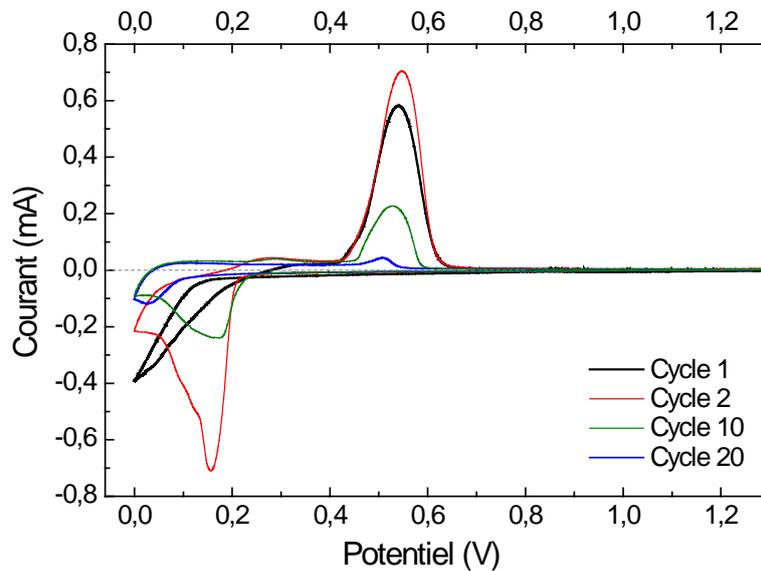


Figure 89 : Voltammétrie cyclique de l'élément Al à 0,1 mV/s.

2.1.4. Carbone graphite :

Une analyse galvanostatique du graphite seul nous permet de connaître la quantité de capacité fournie par celui-ci. Ce graphite est celui utilisé dans les broyages mécaniques des composites.

La préparation de l'encre a été différente pour le carbone en comparaison avec les autres matériaux composites. Le graphite étant conducteur, l'encre réalisée ne contient pas de suspension de carbone. Nous avons dispersé 70 m % de graphite en poudre dans le solvant (eau) avec 30 m % de CMC (l'eau a été ajoutée graduellement à la poudre).

2.1.4.1 Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique :

La capacité spécifique estimée est de 300 mAh/g d'après des résultats expérimentaux communiqués par la SAFT pour un régime de C/50.

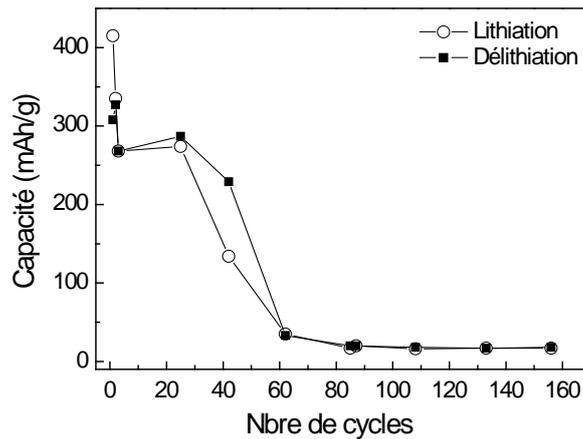


Figure 90 : Capacité en fonction du nombre de cycles lors du cyclage galvanostatique du graphite.

Sur la figure 90, la capacité lors de la première charge est de 415 mAh/g et celle de décharge 308 mAh/g, il en résulte une capacité irréversible lors du premier cycle de 26 %. La capacité irréversible attribuée à la formation de la SEI, est assez élevée en raison de la grande surface spécifique du carbone graphite utilisé (29,4 m²/g). La capacité chute rapidement lors des premiers cycles à une valeur moyenne de 275 mAh/g puis se stabilise sur une dizaine de cycles puis se dégrade à nouveau après 25 cycles. De plus, l'absence de noir de carbone associée à la quantité élevée de liant n'est pas favorable à une longue durée de vie.

Notons que le graphite utilisé pour la synthèse des composites est broyé. Lors du broyage, le graphite s'amorphise et perd ses propriétés structurales, ce qui diminue encore sa capacité. Par conséquent, nous ne prendrons pas en compte la contribution de celui-ci dans les capacités évaluées pour les composites broyés avec carbone.

2.1.5. Noir de carbone :

Contrairement au carbone graphite, le noir de carbone est utilisé dans l'encre et contribue à la capacité totale mesurée. La préparation de l'encre dans ce cas s'est faite avec 70 m% de noir de carbone et 30 m% du liant CMC.

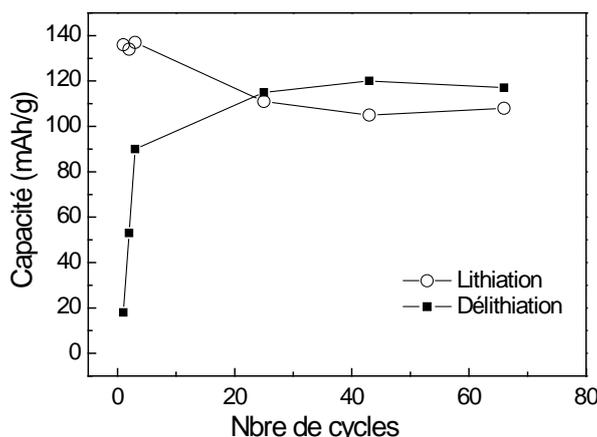
Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique :

Figure 91 : Capacité en fonction du nombre de cycles lors du cyclage galvanostatique du noir de carbone.

Nous avons choisi une capacité spécifique égale à 100 mAh/g, d'après des mesures anciennement réalisées par SAFT, pour la détermination du courant appliqué à un régime de C/50. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 91.

Comme il peut être observé, la capacité à la première charge est de 136 mAh/g mais à la décharge celle-ci n'est plus que de 18 mAh/g. Il est possible qu'une grande quantité de Li^+ soit restée piégée dans le carbone en plus de la quantité nécessaire pour former la SEI. En effet, on remarque une augmentation en capacité lors des 2^{ème} et 3^{ème} cycles pour se stabiliser à une moyenne de 115 mAh/g. Cette valeur de capacité réversible sera prise en compte pour les prochains calculs de la capacité des composites. Nous l'arrondissons à 110 mAh/g.

Dans les études électrochimiques qui suivent, il est nécessaire de faire la différence entre le carbone broyé dans les composites dont la capacité est négligeable (10 mAh/g) et le carbone ajouté dans l'encre dont la capacité est de l'ordre de 110 mAh/g.

2.2. L'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$:

Cet alliage intermétallique a été analysé après sa synthèse par métallurgie des poudres puis après le broyage avec et sans carbone. Nous verrons ici l'intérêt de la nanostructuration et l'effet de l'ajout de carbone sur les performances électrochimiques de $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$.

2.2.1. Intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ synthétisé par métallurgie des poudres :

2.2.1.1 Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique :

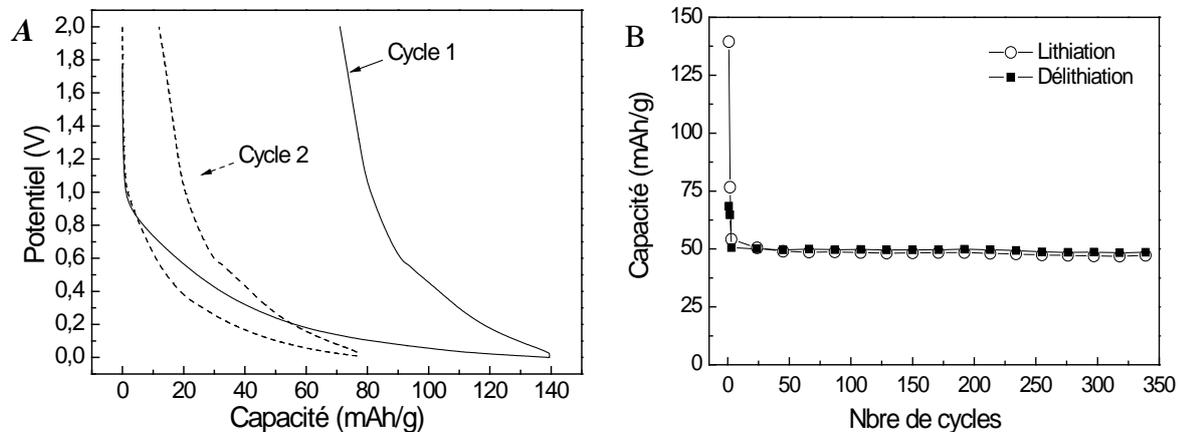


Figure 92 : (A) Profils du 1^{er} et 2^{ème} cycle électrochimique de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ non broyé. (B) Capacité en fonction du nombre de cycles lors du cyclage galvanostatique.

Les performances électrochimiques de l'intermétallique non broyé ($\phi 6 \mu\text{m}$) sont présentées sur la figure 92. Le cyclage galvanostatique est réalisé sous un régime de C/50 dans une cellule Swagelok. Il est à noter que les valeurs de la capacité présentées dans cette figure ne sont pas corrigées de la capacité fournie par le carbone (110 mAh/g). Si nous appliquons cette correction, la capacité réversible obtenue est presque nulle.

Le profil du premier cycle de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ non broyé (Figure 92-A) est lisse et décroissant lors de la lithiation. Aucun plateau de lithiation de Sn n'est détecté. La capacité fournie lors du premier cycle est très faible par rapport à la capacité spécifique estimée à 695 mAh/g pour la formation de $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ suivant la réaction électrochimique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + 17,6 \text{Li} \rightarrow 0,8 \text{Li}_{22}\text{Sn}_5 + 3,4 \text{Ni}$. Le profil du deuxième cycle est aussi lisse et la capacité chargée chute à 75 mAh/g (51 % de celle du premier cycle). La capacité irréversible est très élevée. D'autre part, la capacité réversible sur les cycles suivants (figure 92-B) est très stable mais très basse, 46 mAh/g, pendant plus de 320 cycles.

2.2.1.2 Analyse par voltammétrie cyclique :

La figure 93 montre quelques cycles sélectionnés de la voltammétrie cyclique effectuée sur l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ non broyé à 0,1 mV/s.

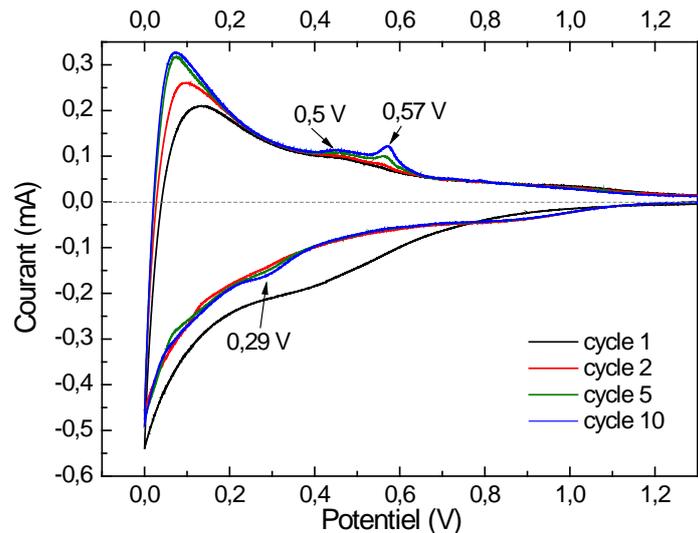


Figure 93 : Voltammétrie cyclique de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ non broyé à 0,1 mV/s.

Les cycles montrent un seul pic très faible lors de la lithiation à $\sim 0,29$ V et deux autres à 0,5 V et 0,57 V pendant la délithiation. Ces deux potentiels de délithiation correspondraient à la décomposition électrochimique des deux alliages intermétalliques Li_7Sn_2 et Li_5Sn_2 respectivement. Notons que ces pics sont très faibles en intensité. Cette analyse montre que Sn réagit bien avec Li pour former des intermétalliques Li_xSn malgré l'absence des plateaux de potentiels sur les profils de cyclage (figure 92-A).

Comment réagit cet intermétallique s'il est nanostructuré par broyage mécanique ? Nous avons constaté lors de l'étude structurale (chapitre II) que le broyage mécanique réduit considérablement la taille des particules et des cristallites dans $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$. Pour tester les performances électrochimiques de l'intermétallique nanostructuré, des études sur les deux intermétalliques broyés avec et sans carbone ont été réalisées et sont présentées dans ce qui suit.

2.2.2. Effet du broyage sans carbone :

2.2.2.1 *Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique :*

La capacité spécifique théorique de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ est estimée à 695 mAh/g pour la formation de l'alliage $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$. L'analyse est réalisée dans une cellule bouton.

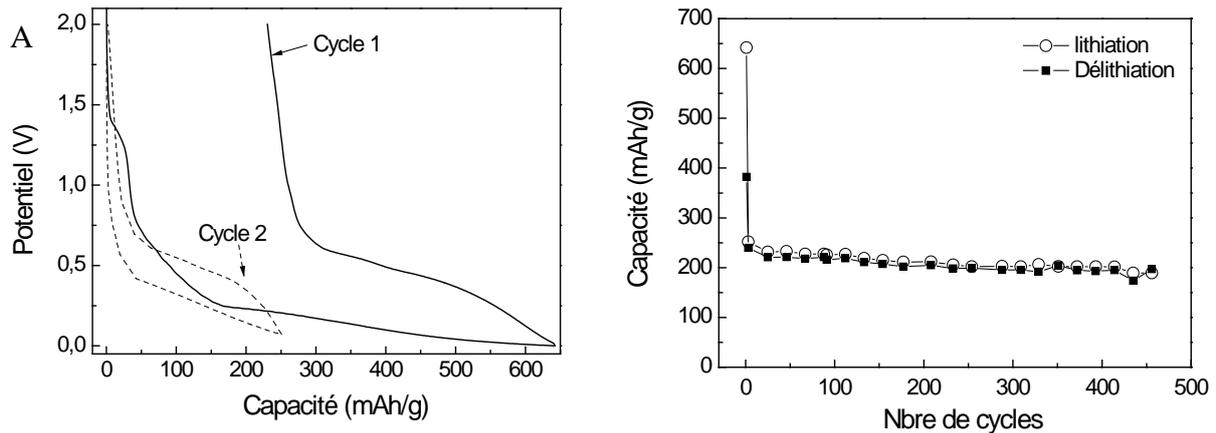


Figure 94 : (A) Profils du 1^{er} et 2^{ème} cycle électrochimique de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé sans carbone. (B) Capacité en fonction du nombre de cycles lors du cyclage galvanostatique.

Sur la figure 94-A, sont montrés les profils de cyclage au premier et au deuxième cycle. Pendant la lithiation du premier cycle, une première marche de potentiel peut être observée à 1,3 V. Elle correspondrait à la réduction irréversible d'une couche superficielle d'oxyde pouvant avoir été formée pendant la préparation des encres [11]. Une deuxième pente apparaît à un potentiel de 0,78 V correspondant à la formation de la couche SEI. Finalement, l'apparition d'un pseudo-plateau de lithiation (pente décroissante) est observée à partir de 0,25 V. Le deuxième cycle montre une perte importante de capacité. L'absence de plateaux de lithiation de l'élément Sn indiquerait que la réaction du lithium avec $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ n'est pas accompagnée d'une libération de Sn métallique [12]. La figure 94-B montre une capacité à la première lithiation de 642 mAh/g. La capacité irréversible au premier cycle est de 40 %, ce qui est une valeur très élevée. Ensuite la capacité se stabilise à une valeur moyenne de 190 mAh/g avec une perte très faible de 0,04 %/cycle. Cette excellente stabilité de la capacité réversible est obtenue pour plus de 450 cycles. Néanmoins, la valeur de la capacité est faible en comparaison avec la valeur théorique estimée à 695 mAh/g.

D'après des analyses par spectroscopie Mössbauer sur le même intermétallique réalisé par Ehinon et collaborateurs [11], il a été montré que l'alliage Li_7Sn_2 est formé et n'est précédé par la formation d'aucun autre type d'alliage Li-Sn. L'alliage le plus riche en lithium $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ n'a pas été détecté. Aussi il a été remarqué que la totalité de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ n'a pas réagi avec le lithium. Ces deux dernières remarques expliquent la basse capacité obtenue en comparaison avec la capacité théorique estimée. Néanmoins notons que la capacité moyenne obtenue par l'intermétallique broyé nanostructuré est dans notre cas 4 fois plus

grande que celle fournie par l'intermétallique à l'état micrométrique après synthèse par métallurgie des poudres, d'où l'intérêt de la nanostructuration.

2.2.2.2 Analyse par voltammétrie cyclique :

Sur la figure 95, lors de la première délithiation, nous pouvons distinguer deux pics superposés indiquant la décomposition d'alliages intermétalliques. A partir du deuxième cycle, un pic à environ 0,3 V pendant la lithiation apparaît et s'intensifie avec le cyclage. Ce pic est assez large indiquant la coexistence de deux ou plusieurs phases à la fois ou une cinétique lente due à une diffusion lente du lithium dans l'intermétallique. Toutefois, deux pics en délithiation à 0,5 V et 0,6 V sont maintenant bien distincts, ils sont attribués à la décomposition des deux alliages Li_7Sn_2 et Li_5Sn_2 par comparaison à la voltammétrie cyclique d'étain (figure 85).

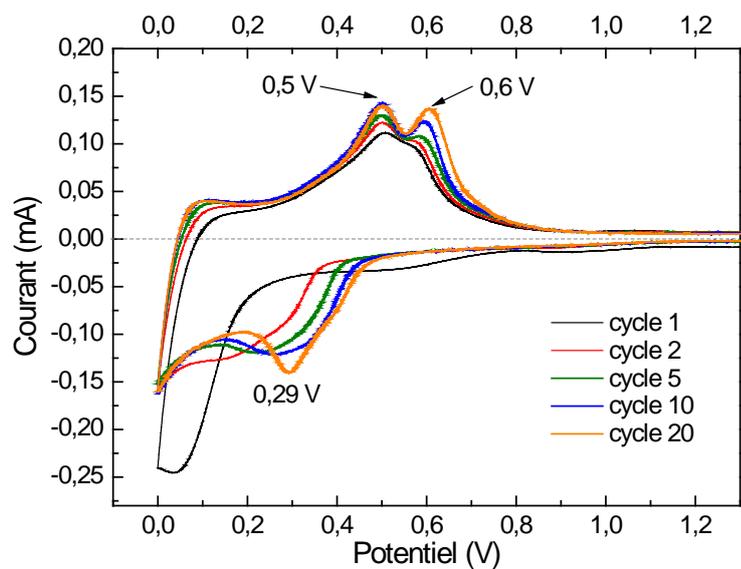


Figure 95 : Voltammétrie cyclique de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé sans carbone à 0,1 mV/s.

2.2.2.3 Etude cinétique :

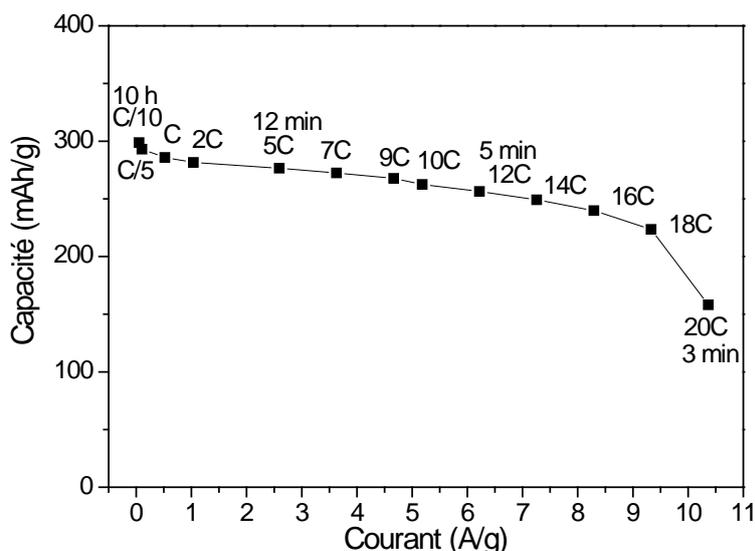


Figure 96 : Courbe de capacité en fonction du courant appliqué sur l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé sans carbone.

Une étude cinétique a été réalisée suivant les conditions décrites dans le paragraphe 1.2.3 de ce chapitre. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 96 qui montre que cet intermétallique est puissant. En 4 minutes, il fournit 80 % de la capacité qu'il délivre en 10 h. Ce comportement met en évidence la bonne conductivité du lithium dans l'intermétallique broyé sans carbone et élimine l'hypothèse faite sur le paragraphe précédent concernant la diffusion lente de Li dans l'intermétallique. Par conséquent, cette propriété présente l'un des avantages de l'utilisation de $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ nanostructuré comme matrice d'un composite.

2.2.3. Effet du broyage avec carbone :

2.2.3.1 Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique :

La capacité spécifique théorique estimée pour l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé avec carbone est à 695 mAh/g pour la formation de $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ suivant la réaction $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + 17,6 \text{Li} \rightarrow 0,8 \text{Li}_{22}\text{Sn}_5 + 3,4 \text{Ni}$. Nous avons négligé la contribution du carbone broyé dans le composite (10 m%).

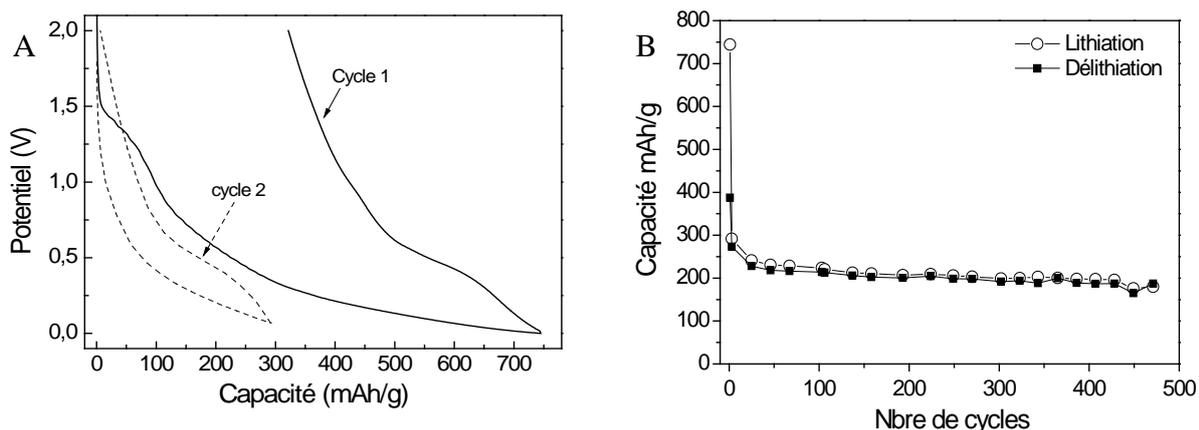


Figure 97 : (A) Profils du 1^{er} et 2^{ème} cycle électrochimique de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé avec carbone. (B) Capacité en fonction du nombre de cycles lors du cyclage galvanostatique.

Sur la figure 97-A, le premier cycle a une allure lisse pendant la lithiation. Il contient une dérive vers les bas potentiels, puis un pseudo-plateau pendant la délithiation vers 0,5 V. Le deuxième cycle est encore plus lisse et montre très peu de capacité. La figure 97-B montre une capacité à la première charge de 744 mAh/g. Une capacité irréversible importante (48 %) est notée à la première décharge. A partir du deuxième cycle la valeur de la capacité se stabilise à 200 mAh/g avec une perte très faible de 0,06 %/cycle. Cette bonne stabilité est obtenue pour 470 cycles. La capacité réversible est légèrement supérieure à celle obtenue pour l'intermétallique broyé sans carbone.

2.2.3.2 Analyse par voltammétrie cyclique :

La voltammétrie cyclique de l'intermétallique broyé avec carbone (figure 98) montre un pic réversible à partir du deuxième cycle à environ 0,3 V. Le comportement électrochimique de l'intermétallique broyé avec carbone est semblable à celui broyé sans carbone (figure 95), avec deux pics de délithiation à 0,5 V et à 0,6 V. La seule différence réside dans la forme du profil de la voltammétrie cyclique qui est plus carrée dans le cas de l'intermétallique avec carbone témoignant d'un comportement capacitif. La lithiation du premier cycle est aussi très différente entre les deux intermétalliques, cela est attribué à la différence de nature de surface des particules dans les deux matériaux.

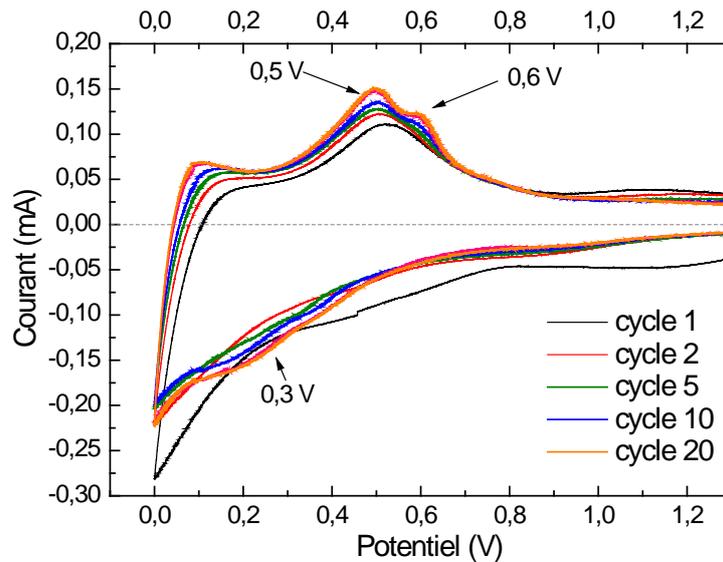


Figure 98 : Voltammétrie cyclique de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé avec carbone à 0,1 mV/s.

2.2.3.3 Etude cinétique :

Le même test cinétique a été effectué sur l'intermétallique broyé avec carbone comme celui broyé sans carbone. Les résultats sont présentés sur la figure 99.

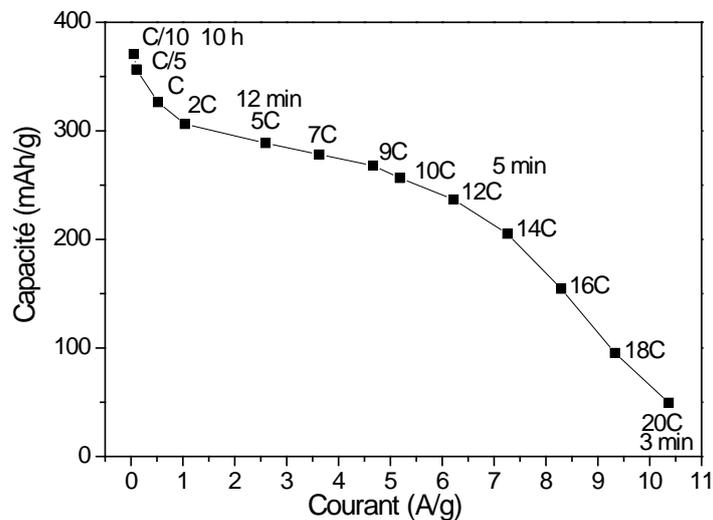


Figure 99 : Courbe de capacité en fonction du courant appliqué sur l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé avec carbone.

Comme nous pouvons le voir sur la courbe cinétique, la pente est accentuée montrant que ce matériau n'est pas très puissant. Nous distinguons deux régions, une première entre C/10 et 10 C où l'augmentation du régime fait perdre relativement peu de capacité et une deuxième région entre 10 C et 20 C, où le matériau perd notablement sa capacité.

2.2.3.4 Caractérisation morphologique au premier cycle par MEB ex-situ:

L'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé avec carbone a été analysé lors d'un cycle galvanostatique pendant lequel des arrêts ont été réalisés à des potentiels précis pour l'observation morphologique des électrodes par MEB. Les potentiels choisis sont représentés par des points sur le profil de cyclage (figure 100).

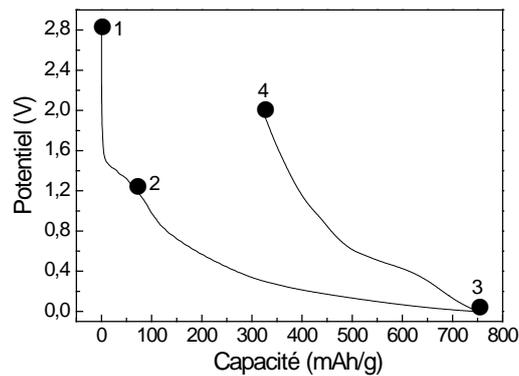


Figure 100 : Profil du premier cycle galvanostatique de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé avec carbone, indiquant les points de fonctionnement pour lesquels l'analyse MEB ex-situ a été effectuée.

Le point 1 correspond à l'électrode avant lithiation et le point 2 au plateau se trouvant entre 1,3 V et 1,2 V, attribué à la réduction de l'oxyde superficiel. Le point 3 est l'électrode à la fin de la lithiation et finalement, le point 4 à la fin de la délithiation.

Les images MEB des différents points avec les agrandissements 5000 fois, 25 000 fois et 100 000 fois, sont présentées sur la figure 101.

La morphologie de l'électrode avant lithiation (encre enduite sur collecteur de courant en cuivre), montre la présence de particules sphériques légèrement agglomérées et des fissures dues au séchage de l'encre. Les plus grands agrandissements montrent que la texture est aérée. À 1,2 V, on remarque que le matériau reste aéré mais les fissures sont moins larges. La morphologie de ce matériau est semblable à celle du matériau avant le cyclage. Notons qu'à ce potentiel seulement une première réaction irréversible se produit correspondant à la réduction de l'oxyde sur la surface. À la fin de la lithiation (point 3), l'électrode devient compacte en raison de l'augmentation du volume du composite après l'introduction du lithium. Le plus fort agrandissement (100 000 fois) montre un aspect poreux. Ce film poreux

qui s'est formé sur la surface de l'électrode est très probablement la couche SEI. Celle-ci est poreuse et permet le transport des ions lithium à travers elle.

Finalement, après la délithiation, le matériau reprend sa forme initiale de particules sphériques légèrement agglomérées mais de taille inhomogène : présence de fines et de plus grandes particules. Ceci peut être le résultat de quelques particules qui n'ont pas été complètement délithiées et expliquerait la grande capacité irréversible mesurée. Quelques zones ont gardé la porosité apparue lors de l'état lithié, ce qui confirme que c'est un phénomène irréversible attribuable à l'existence de la couche SEI.

Ainsi, la microscopie MEB met en évidence les transformations morphologiques qui ont lieu sur l'électrode pendant le cyclage permettant parfois de visualiser les phénomènes électrochimiques comme la formation de la couche SEI.

2.2.4. Récapitulatif :

Les propriétés électrochimiques du composé intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ sont différentes selon qu'il est broyé ou non, avec ou sans carbone. A travers cette étude nous avons pu étudier chaque cas séparément et nous en retenons les résultats suivants :

- Une capacité moyenne d'environ 200 mAh/g à un régime de C/50 pour les matériaux broyés. cette capacité est basse par rapport à la valeur spécifique théorique estimée à 695 mAh/g d'après la réaction attendue :
$$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + 17,6 \text{ Li} \rightarrow 0,8 \text{ Li}_{22}\text{Sn}_5 + 3,4 \text{ Ni}$$
- Une excellente tenue au cyclage dépassant les 500 cycles.
- Une réactivité du composé vis-à-vis du lithium réversible : formation de deux types d'alliages intermétalliques Li_5Sn_2 et Li_7Sn_2 .

Néanmoins, il existe beaucoup d'autres différences que nous allons discuter dans ce paragraphe. Pour ce faire, un tableau récapitulatif des performances électrochimiques des trois matériaux est donné (tableau 27) en plus d'une figure comparative des trois profils des premiers cycles (figure 102).

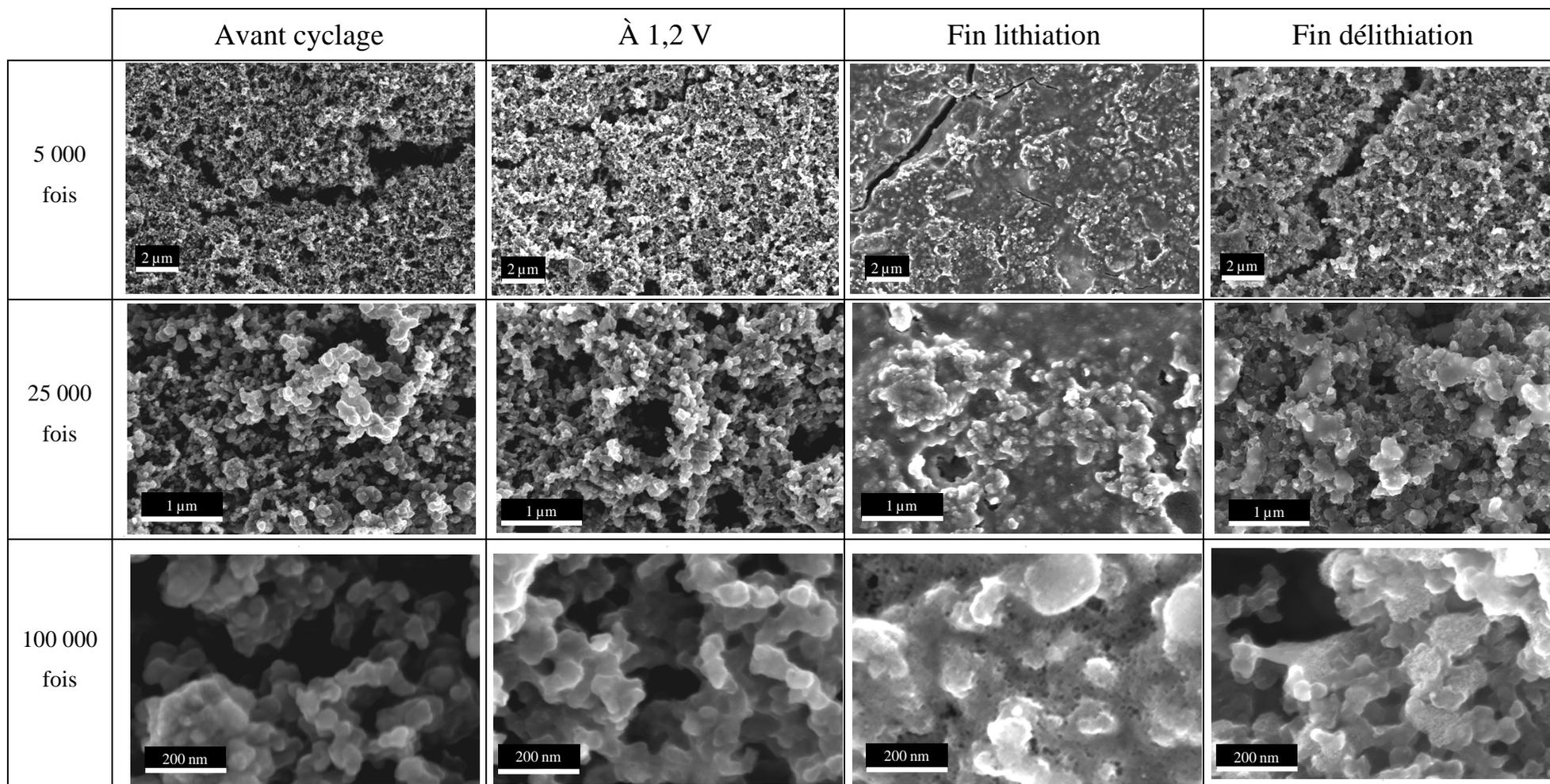


Figure 101 : Comparaison des images MEB ex-situ de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé avec carbone à différents potentiels de cyclage et à différents agrandissements.

Intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$	Performances électrochimiques				Capacité moyenne du 3 ^{ème} au dernier cycle (mAh/g)
	Cap. 1 ^{ère} lithiation (mAh/g)	Cap. 1 ^{ère} délithiation (mAh/g)	Cap. Irréversible (%)	Perte/cycle (%)	
Non broyé	139	68	51	0,04	46
Broyé sans carbone	642	382	40	0,04	190
Broyé avec carbone	744	387	48	0,06	200

Tableau 27 : Comparaison des performances électrochimiques de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ non broyé et broyés avec et sans carbone.

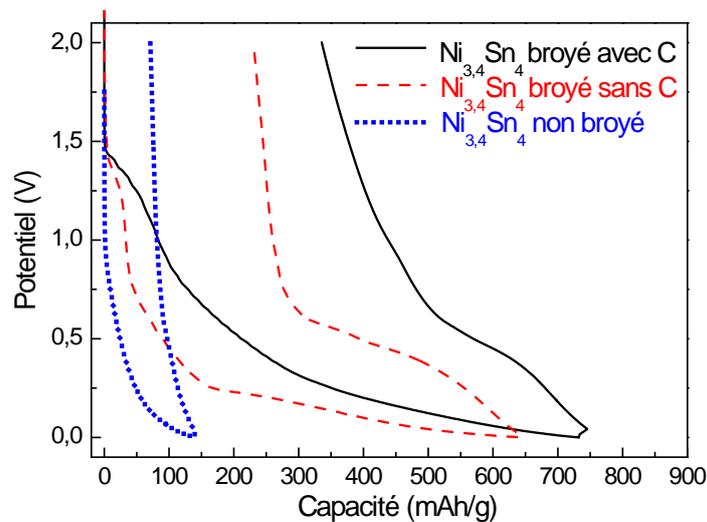


Figure 102 : Comparaison des trois profils des premiers cycles galvanostatiques des intermétalliques $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ non broyé et broyés avec et sans carbone.

Le tableau montre très clairement que la capacité fournie dès le premier cycle est très faible pour l'intermétallique non broyé. Sa capacité irréversible est très élevée par rapport à la capacité moyenne réversible. Ces mêmes remarques peuvent aussi être déduites du profil électrochimique en comparaison avec les deux autres intermétalliques broyés. Ce matériau n'est donc pas convenable pour être utilisé en tant que matériau d'électrode dans un état micrométrique juste après la synthèse par métallurgie des poudres.

Comparons maintenant les deux échantillons broyés avec et sans carbone. Celui avec carbone fournit une capacité légèrement plus élevée. Remarquons que la capacité irréversible est plus importante dans le cas du broyage avec carbone. En terme de polarisation, l'intermétallique avec carbone est plus polarisé en accord avec les remarques précédemment faites sur le profil carré des courbes de voltammétrie cyclique (figure 98).

Quant aux performances cinétiques, le carbone paraît ralentir la diffusion de l'ion Li^+ dans l'électrode. En effet, la pente de la courbe de la densité de courant en fonction du potentiel de l'intermétallique avec carbone est plus grande que celle de l'intermétallique sans carbone (figure 103). Cette barrière contre le transport du lithium a été remarquée également sur le profil carré de la voltammétrie cyclique (figure 98) et sur les profils de cyclage (figure 102).

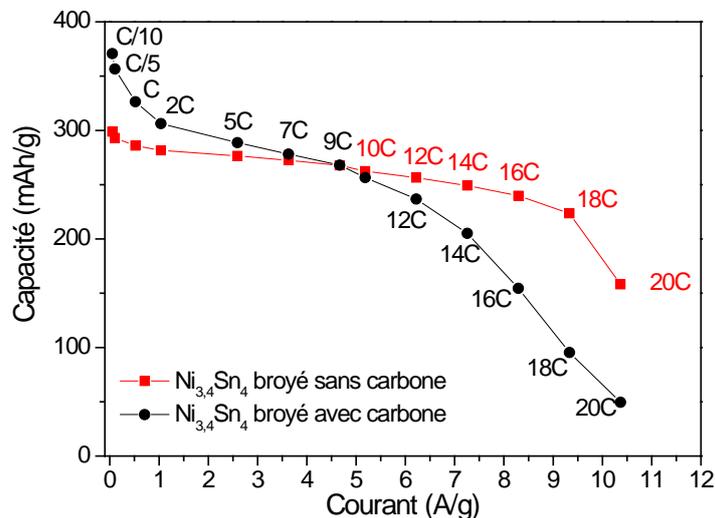


Figure 103 : Comparaison des deux profils cinétiques des intermétalliques $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyés avec et sans carbone.

Pour résumer, la nanostructuration de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ a un effet très notable. Elle permet d'augmenter la capacité fournie d'un facteur 4. Le carbone quant à lui, augmente légèrement la capacité réversible mais amplifie la capacité irréversible qui est indésirable et paraît ralentir la diffusion ionique dans le matériau. Ainsi, le carbone joue un rôle négatif quand il est broyé avec l'intermétallique seul.

2.3. Les matériaux composites :

Après avoir évalué les performances électrochimiques de l'intermétallique seul, nous allons ajouter l'élément Al puis Si pour comprendre le rôle de chacun sur le fonctionnement électrochimique des composites avant de rassembler tous les éléments dans le composite final.

2.3.1. Les composites $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al}$:

2.3.1.1 Composite $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al}$:

i. Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique :

La capacité spécifique théorique du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al}$) broyé sans carbone est estimée à 695 mAh/g, en considérant les réactions :

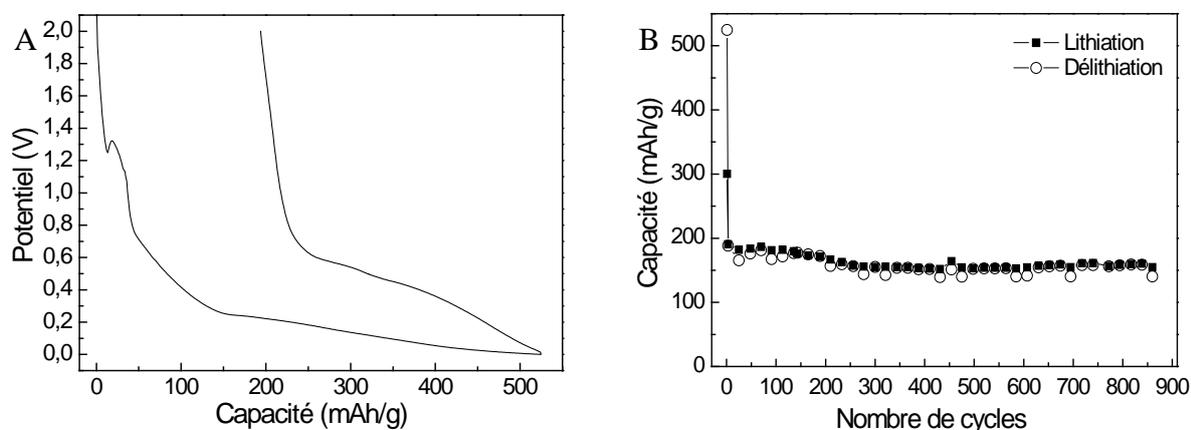
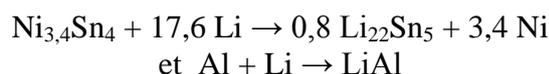


Figure 104 : (A) Profil du 1^{er} cycle électrochimique du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al}$) broyé sans carbone. (B) Capacité en fonction du nombre de cycles lors du cyclage galvanostatique.

Le profil de cyclage de ce composite (figure 104-A) ressemble à celui de l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé seul (figure 94-A). Pendant la lithiation, la première zone attribuée à l'activation du matériau se trouve entre 0,7 V et 0,25 V. La deuxième zone débute à 0,25 V et va jusqu'à la fin de la lithiation. Cette zone est attribuée à la formation des alliages Li_xSn . Pendant la délithiation, un large plateau est présent entre 0,25 V et 0 V.

La figure 104-B montre que la capacité initiale de la lithiation est de 525 mAh/g. La capacité irréversible est de 43 %. La capacité se stabilise pendant les cycles suivants à une valeur moyenne de 160 mAh/g avec une décroissance de 0,03 %/cycle. Cette capacité est plus faible que celle obtenue par l'intermétallique seul (sans Al) broyé sans carbone (190 mAh/g). Toutefois, remarquons l'excellente stabilité de cette capacité pendant le cyclage atteignant les 900 cycles.

ii. *Analyse par voltammétrie cyclique :*

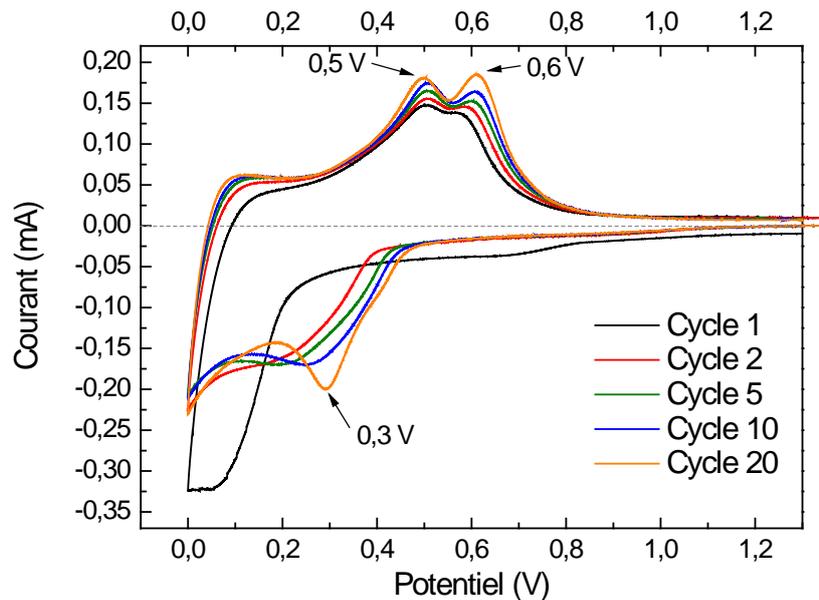


Figure 105 : Voltammétrie cyclique du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al}$) broyé sans carbone à 0,1 mV/s.

La voltammétrie cyclique du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al}$) broyé sans carbone (figure 105) montre un comportement identique à celui de l'intermétallique seul broyé sans carbone (figure 95). Les pics indiquant la décomposition des deux alliages Li_7Sn_2 et Li_5Sn_2 sont aussi présents. Aucun signal de l'élément Al n'a été identifié.

2.3.1.2 Composite $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al} + \text{C}$:

Ici nous évaluons l'effet du carbone sur les performances électrochimiques du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al} + \text{C}$).

i. Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique :

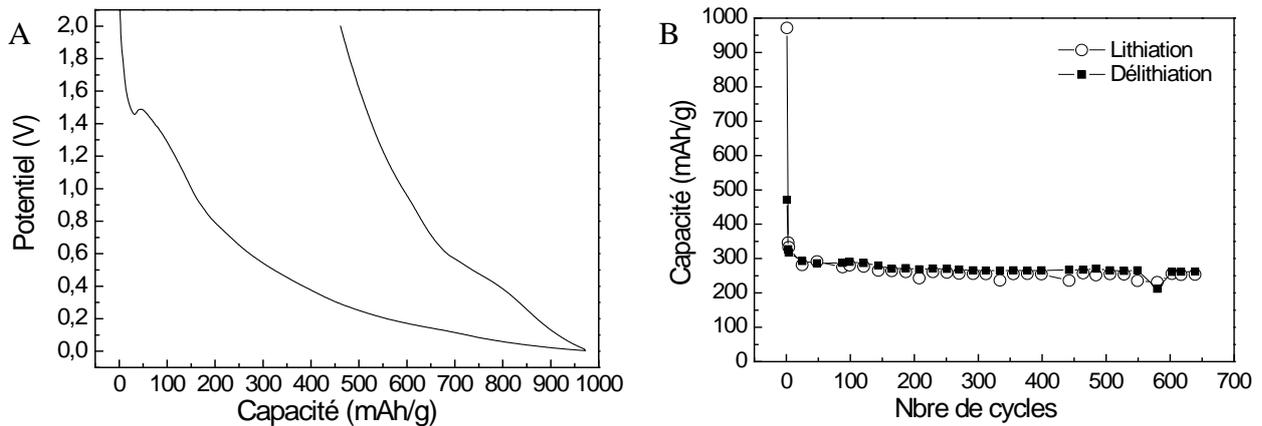


Figure 106 : Profil du 1^{er} cycle électrochimique du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone (A) et capacité en fonction du nombre de cycles lors du cyclage galvanostatique (B).

La forme du profil (figure 106-A) est identique à celle obtenue pour l'intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ broyé avec carbone et sans Al (figure 104-A). Les remarques concernant l'augmentation de la polarisation entre les réactions anodiques et cathodiques, et la valeur élevée de la capacité irréversible au premier cycle sont valables aussi pour le composite présent.

Comme illustré sur la figure 106-B, la capacité de lithiation au premier cycle est très élevée par rapport à celle du composite sans carbone. Cela veut dire que le carbone ajouté utilise une grande quantité de Li pour la formation de la couche passivante SEI à sa surface. Bien entendu cette capacité est irréversible et elle est de l'ordre de 52 %. La capacité réversible se stabilise à 270 mAh/g. Cette valeur est la plus élevée de toutes celles obtenues pour les matériaux broyés. Encore une fois, la stabilité est excellente sur 650 cycles avec une perte de 0,03%/ cycle.

ii. Analyse par voltammétrie cyclique :

La voltammétrie cyclique sur la figure 107 est identique à celle obtenue pour l'intermétallique broyé avec carbone (figure 98). Il n'est pas possible de déceler la formation des alliages Li-Al, si elle a lieu, car les pics sont très élargis.

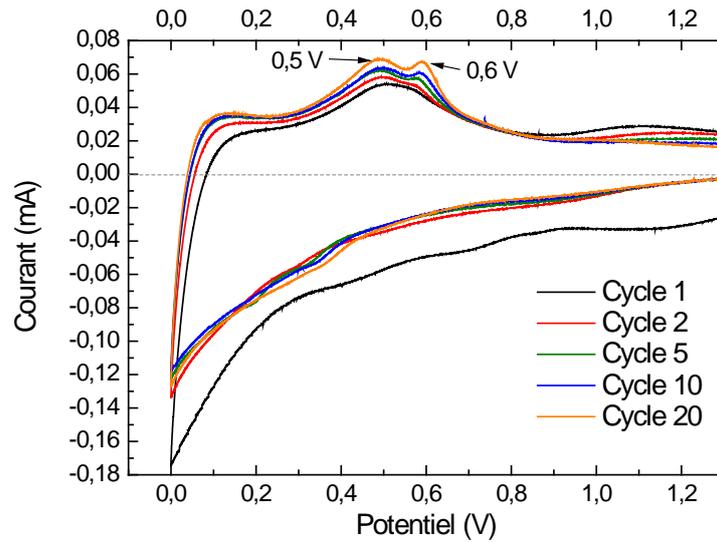


Figure 107 : Voltammétrie cyclique du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone à $0,1 \text{ mV/s}$.

2.3.1.3 Récapitulatif:

De manière générale, le comportement électrochimique des deux composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al}$) et ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al} + \text{C}$) est très semblable à celui des intermétalliques seuls. Le tableau 28 compare les performances électrochimiques de ces deux composites.

Composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al}$)	Performances électrochimiques				Capacité moyenne (mAh/g)
	Cap. 1 ^{ère} lithiation (mAh/g)	Cap. 1 ^{ère} délithiation (mAh/g)	Cap. Irréversible (%)	Perte/cycle (%)	
Broyé sans carbone	525	300	43	0,03	160
Broyé avec carbone	972	471	52	0,05	270

Tableau 28 : Comparaison des performances électrochimiques des composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Al}$) broyés avec et sans carbone.

La combinaison du carbone et de l'aluminium en plus de l'intermétallique permet d'augmenter la valeur moyenne de la capacité réversible de celui-ci. Elle est de 35 % supérieure à la valeur moyenne de la capacité de l'intermétallique seul (200 mAh/g). Si Al est ajouté à l'intermétallique sans carbone, le matériau fournit une capacité moins intéressante (160 mAh/g). Toutefois, les inconvénients du carbone sont conservés : large capacité irréversible et grande polarisation. La contribution de l'aluminium est difficilement

discernable dans ce cas. Nous pouvons uniquement déduire des résultats de cyclage que l'aluminium a un effet négatif sur l'intermétallique broyé sans carbone mais paraît être bénéfique quand le carbone est ajouté.

Quant à la stabilité de la capacité réversible, celle-ci est excellente pour les deux composites étudiés.

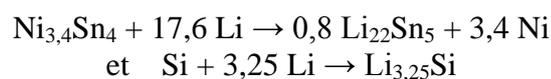
2.3.2. Les composites Ni_{3,4}Sn₄ + Si:

2.3.2.1 Composite Ni_{3,4}Sn₄ + Si :

Nous avons pu voir les caractéristiques structurales de ce composite (chapitre II) dans lequel la nature de la matrice change pendant la mécanosynthèse sans carbone par la réaction des deux phases Ni_{3,4}Sn₄ et Si résultant en une phase métallique β-Sn, une phase NiSi et une phase pseudo-binaire Ni(Si_{0,78}Sn_{0,22})₂. Ici, nous évaluons les performances électrochimiques de ce composite.

i. Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique :

La capacité spécifique théorique du composite (Ni_{3,4}Sn₄ + Si) broyé sans carbone est estimée à 1280 mAh/g en considérant les réactions suivantes :



Il est facile d'observer sur le profil du premier cycle (figure 108-A), surtout pendant la délithiation, la présence de plateaux entre 0,6 V et 0,8 V attribués à la décomposition des alliages intermétalliques Li_xSn (figure 84), montrant que la phase β-Sn présente dans la matrice est active vis-à-vis du lithium. Ces plateaux sont réversibles lors des cycles suivants. Toutefois, l'aspect général du profil est complexe et il est difficile de déceler la contribution de la phase pseudo-binaire Ni(Si_{0,78}Sn_{0,22})₂ ou celle de NiSi. Quant à l'élément Si, il se manifeste par le long plateau de lithiation à très bas potentiel proche de 0 V (figure 86). La figure 108-B montre qu'à la première lithiation une capacité de 1082 mAh/g est atteinte. Pendant la délithiation une capacité irréversible de 22 % de la capacité initiale est observée.

Remarquons que la perte de la capacité lors du cyclage est continue et de 0,49 %/cycle, ce qui est une valeur élevée comparée à l'objectif de moins 0,1 %/cycle (correspondant à une durée de vie supérieure à 200 cycles). Après 120 cycles, la capacité chute à une valeur de 270 mAh/g.

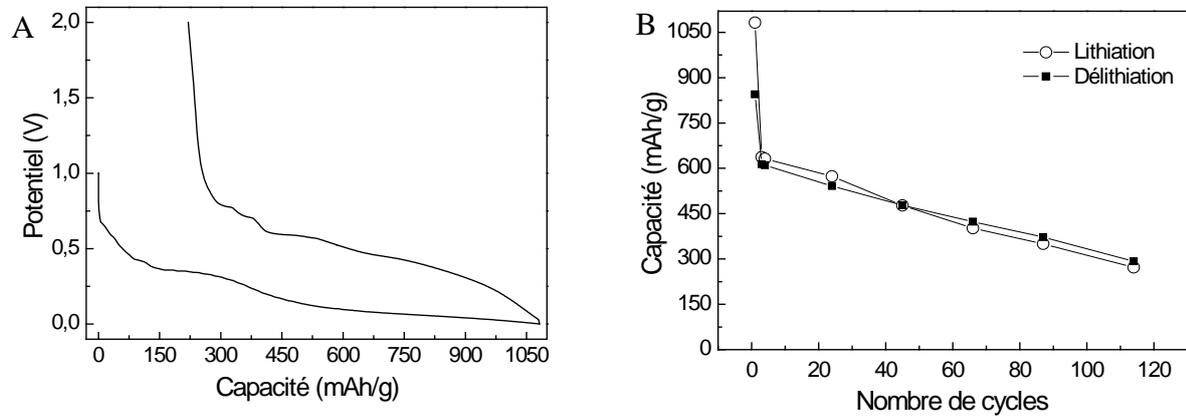


Figure 108 : (A) Profil du 1^{er} cycle électrochimique du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) broyé sans carbone. (B) Capacité en fonction du nombre de cycles lors du cyclage galvanostatique.

Nous en concluons que les performances électrochimiques de ce composite ne sont pas favorables pour être utilisé comme matériau d'électrode de batterie Li-ion de hautes performances.

ii. Analyse par voltammétrie cyclique :

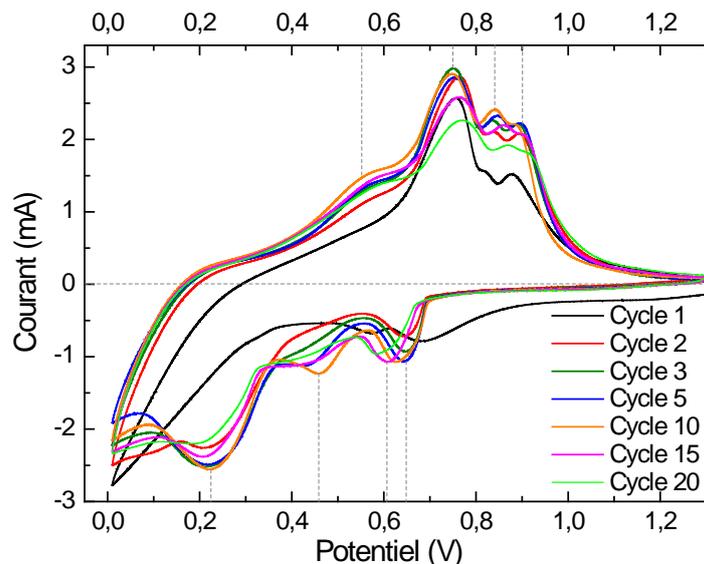


Figure 109 : Voltammétrie cyclique du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) broyé sans carbone à 0,1 mV/s.

Les courbes obtenues par la voltammétrie cyclique du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) broyé sans carbone, montrent la présence de plusieurs pics. A partir de la deuxième lithiation les signatures de la lithiation de Sn se manifestent comme suit : un premier pic apparaît pendant la lithiation à 0,64 V. Celui-ci est dû à la formation d'un alliage Li_xSn dont la composition doit être proche de Li_2Sn_5 . Ce pic est réversible jusqu'au 5^{ème} cycle, puis il se déplace vers un potentiel légèrement plus bas à 0,61 V montrant la formation d'un alliage plus riche en lithium. Un deuxième pic de lithiation apparaît également à partir du 5^{ème} cycle à un potentiel de 0,46 V. Ces observations peuvent indiquer qu'il y a des changements pendant le cyclage, d'où la variation du potentiel des pics assignés à l'élément Sn. Un pic pendant la lithiation à potentiel plus bas (0,22 V) est remarqué. Il est dû à la lithiation de l'élément Si. Lors de la délithiation, des pics aux potentiels 0,55 V, 0,74 V, 0,84 V et 0,9 V apparaissent avec de légères variations pendant le cyclage. Le dernier pic de délithiation à 0,9 V pourrait correspondre à la contribution de la phase pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{0,78}\text{Sn}_{0,22})_2$. Nous pouvons remarquer la diminution des intensités des pics à partir du 15^{ème} cycle à cause de la perte de capacité que subit ce composite en fonction du cyclage.

2.3.2.2 Composite $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{C}$:

Rappelons que ce composite, contrairement à celui sans carbone, contient en majorité la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ dans sa matrice avec une petite quantité de Sn métallique.

i. Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique :

La capacité spécifique théorique est estimée à la même valeur que le composite sans carbone en supposant que les 10 m % de carbone ajouté au composite pendant le broyage ne participent pas à la capacité globale, soit une capacité théorique de 1280 mAh/g.

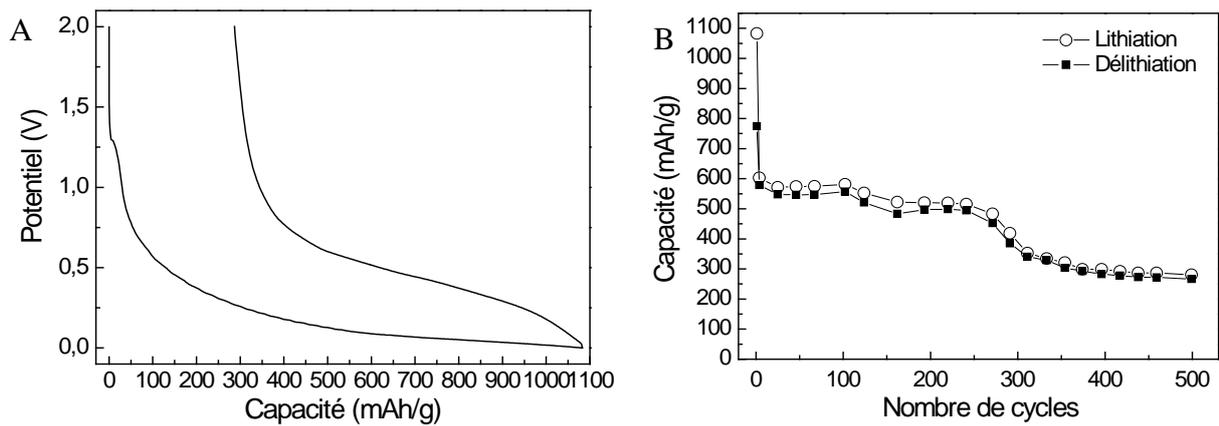


Figure 110 : (A) Profil du 1^{er} cycle électrochimique du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) broyé avec carbone. (B) Capacité en fonction du nombre de cycles lors du cyclage galvanostatique.

Le profil du premier cycle galvanostatique (figure 110-A) est très lisse et décroissant pendant la lithiation, un pseudo plateau est présent à partir de 0,1 V correspondant à la lithiation de Si. Ce pseudo plateau est réversible pendant la délithiation.

La capacité initiale de lithiation est à 1083 mAh/g. 28 % de cette capacité est perdue lors de la délithiation sous forme de capacité irréversible. Sur la figure 110-B nous remarquons que la capacité se stabilise sur trois paliers. Un premier qui dure environ 100 cycles à une moyenne de 550 mAh/g, un deuxième pendant 200 cycles à une valeur moyenne de 450 mAh/g. Finalement, une chute de capacité plus importante est notée après 250 cycles qui se stabilise sur un troisième palier atteignant les 500 cycles à une valeur de 300 mAh/g. La raison pour laquelle ces chutes de capacités ont lieu n'est toujours pas connue.

ii. Analyse par voltammétrie cyclique :

Le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{C}$) broyé avec carbone a été analysé par voltammétrie cyclique (figure 111). Lors de la délithiation au premier cycle, trois épaulements sont observés et sont réversibles pour les cycles suivants aux potentiels 0,56 V, 0,71 V et 0,87 V. Ils sont attribués à la délithiation respective des alliages Li_xSi pour le premier pic et Li_xSn pour les trois pics dont le premier se superpose avec celui de Si. Remarquons que la forme des cycles est plus carrée dans le cas du composite avec carbone et que les courbes sont lisses et parfaitement réversibles.

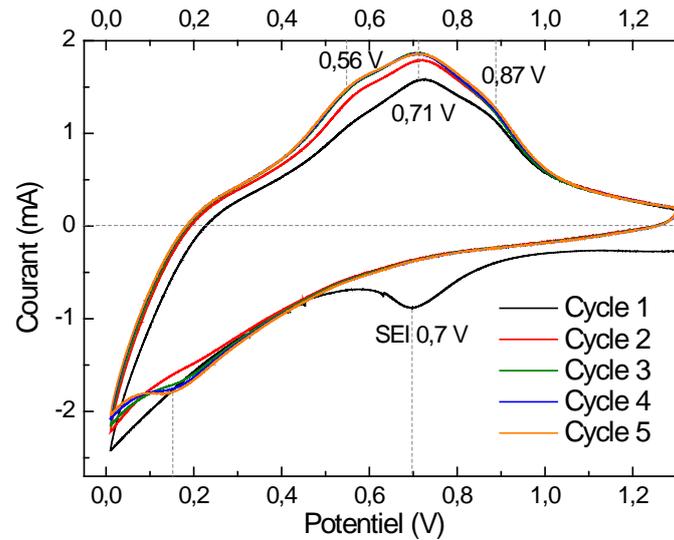


Figure 111 : Voltammétrie cyclique du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{C}$) broyé avec carbone à $0,1 \text{ mV/s}$.

2.3.2.3 Récapitulatif :

Composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$)	Performances électrochimiques				Forme de la courbe de cyclage	Capacité moyenne (mAh/g)
	Cap. 1 ^{ère} lithiation (mAh/g)	Cap. 1 ^{ère} délithiation (mAh/g)	Cap. Irréversible (%)	Perte/cycle (%)		
Broyé sans carbone	1082	845	22	0,49	plateaux	-
Broyé avec carbone	1083	774	28	0,10	lisse	430

Tableau 29 : Comparaison des performances électrochimiques des composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) broyés avec et sans carbone.

La caractérisation électrochimique du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) montre que les performances varient selon l'utilisation du carbone ou non pendant le broyage mécanique. Les deux composites donnent une valeur de capacité égale pendant la première lithiation mais dès la première délithiation, la valeur de la capacité irréversible varie (tableau 29). Celle-ci est plus importante dans le cas de l'utilisation du carbone qui induit une surface spécifique plus élevée ($3,5 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le composite avec carbone contre $1,4 \text{ m}^2/\text{g}$ pour le composite sans carbone)*. Quant à la stabilité de la capacité en cyclage, elle est mauvaise pour le composite sans carbone, et elle s'améliore considérablement pour le composite avec carbone. Ainsi pour

* Mesures des surfaces spécifiques des deux composites réalisées par la méthode BET.

le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) le carbone est bénéfique puisqu'il permet d'améliorer la stabilité de la capacité réversible.

D'autre part, la réactivité des deux composites vis-à-vis du lithium est différente. La comparaison des courbes de voltammétrie cyclique des deux composites met en évidence cette variation (figure 112). En effet, le composite sans carbone montre des pics témoignant de la réactivité de Si et de la phase Sn ainsi qu'une indication de la réactivité de la phase pseudo-binaire dans la matrice, alors que la courbe du composite avec carbone est plus lisse et montre la contribution de l'élément Si et Sn contenue dans $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$.

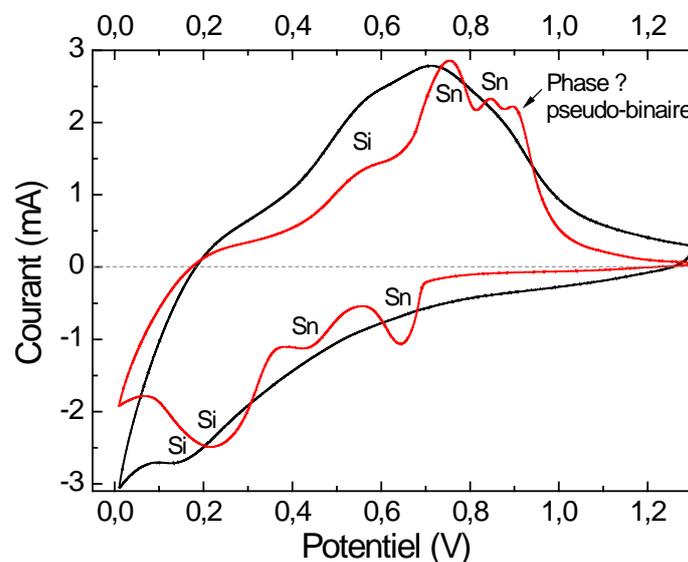


Figure 112 : Comparaison des courbes de voltammétrie cyclique des deux composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) broyés avec et sans carbone au 5^{ème} cycle à 0,1 mV/s.

2.3.3. Les composites $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$:

Ces composites sont les plus complets puisqu'ils contiennent tous les éléments et par conséquent ce sont ceux qui nous intéressent le plus dans cette étude. Ainsi des caractérisations complémentaires ont été réalisées pour mieux comprendre leur fonctionnement électrochimique. Deux composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) avec et sans carbone de compositions nominales atomiques respectives $\text{Ni}_{0,14}\text{Sn}_{0,16}\text{Si}_{0,31}\text{Al}_{0,04}\text{C}_{0,35}$ et $\text{Ni}_{0,21}\text{Sn}_{0,25}\text{Si}_{0,48}\text{Al}_{0,06}$ ont été analysés par différentes méthodes de caractérisation électrochimique et structurale dans le but de comprendre leurs mécanismes réactionnels vis-à-vis du lithium.

2.3.3.1 Composite $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$:

Rappelons que ce composite broyé sans carbone est formé de la phase métallique $\beta\text{-Sn}$, de la phase pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$ dans la matrice et de la phase Si sous forme de particules nanométriques.

i. Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique :

La capacité spécifique théorique du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé sans carbone est estimée à 1280 mAh/g suivant les réactions :

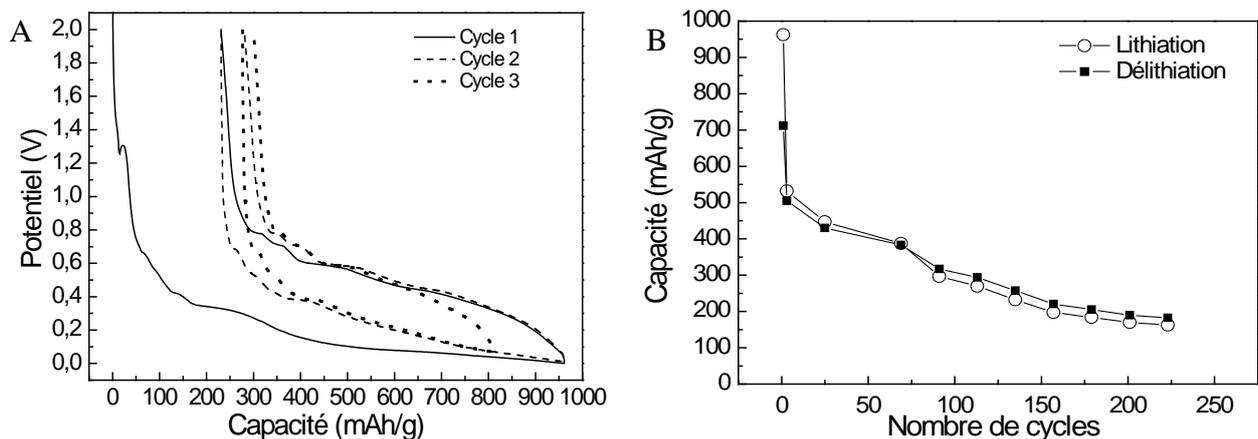
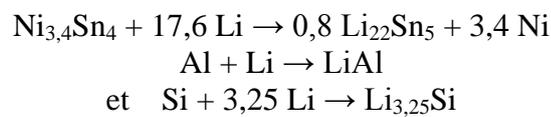


Figure 113 : (A) Profil des trois premiers cycles électrochimiques du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé sans carbone. (B) Capacité en fonction du nombre de cycles lors du cyclage galvanostatique.

Les profils des trois premiers cycles du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé sans carbone sont comparés sur la figure 113-A. Les plateaux qui apparaissent lors de la lithiation (entre 0,8 V et 0,1 V) et délithiation (entre 0,6 V et 0,9 V) correspondent à la formation et décomposition des alliages Li_xSn . Le large plateau débutant à 0,1 V est attribué à la formation des alliages Li_xSi . Ce profil ressemble à celui du composite sans aluminium étudié auparavant ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) (figure 108). Les cycles suivants montrent la réversibilité des plateaux correspondant aux alliages Li_xSn et fournissent moins de capacité.

Ce composite donne une capacité à la première lithiation de 949 mAh/g (figure 113-B). Il en perd 24 % pendant la délithiation sous forme de capacité irréversible. Nous pouvons remarquer qu'il y a une chute continue de la capacité en fonction du cyclage de 0,28%/cycle en moyenne.

ii. Analyse par voltammétrie cyclique :

La voltammétrie cyclique du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé sans carbone est donnée sur la figure 114.

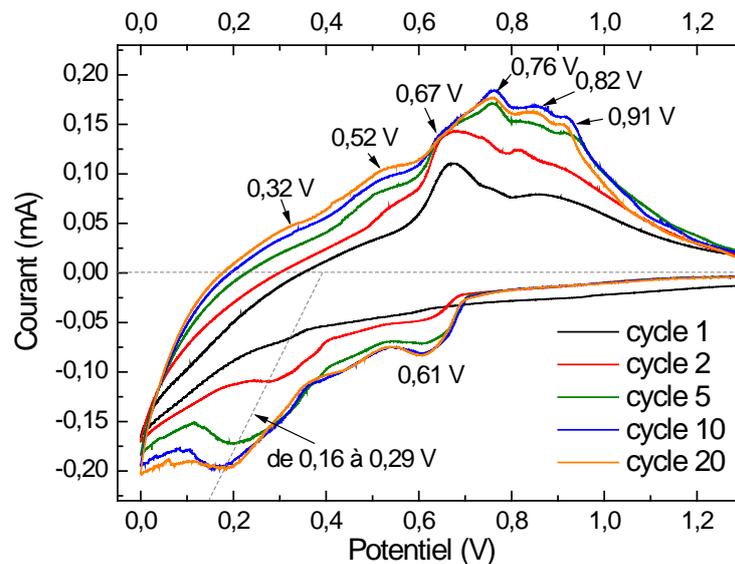


Figure 114 : Voltammétrie cyclique du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé sans carbone à 0,1 mV/s.

Au premier cycle trois pics apparaissent pendant la délithiation indiquant la décomposition des trois alliages intermétalliques Li_5Sn_2 , Li_7Sn_3 et LiSn ou Li_2Sn_5 . Seulement la matrice contenant l'élément Sn réagit avec le lithium. Aucune contribution de l'élément Si attendue en délithiation à 0,32 V ou à 0,52 V n'est détectée. A partir du deuxième cycle, un pic à 0,61 V apparaît puis s'intensifie. Il correspond à la lithiation de Sn. Lors de la délithiation 5 pics à 0,52 V, 0,67 V, 0,76 V, 0,82 V et 0,91 apparaissent indiquant la décomposition respective des alliages Li_7Sn_2 , Li_5Sn_2 , Li_7Sn_3 , LiSn et Li_2Sn_5 . Le pic de délithiation à 0,91 V peut être la contribution de la phase pseudo-binaire. La réaction de Sn avec Li est réversible. D'autre part, sur la partie de lithiation un deuxième pic apparaît progressivement vers 0,29 V du à la réaction de Si pour la formation de l'alliage $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$. Ce pic se déplace vers des potentiels plus bas (0,16 V) au fur et à mesure du cyclage montrant

que des alliages Li_xSi plus riches en lithium se forment. D'après la littérature [3], ces potentiels de formation correspondraient aux alliages $\text{Li}_{14}\text{Si}_6$, Li_5Si_2 et $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$. Leur décomposition est visible sur les deux épaulements à 0,32 V et à 0,52 V. Il est à noter que les pics de lithiation à bas potentiels sont très larges et contiennent probablement la contribution de l'élément Sn qui forme ces alliages Li_xSn les plus riches en lithium.

Ainsi, cette analyse nous a permis de mettre en évidence la réactivité des différents éléments contenus dans le composite dont les particules de Si et la matrice. Vu le régime rapide de cette analyse en comparaison avec le cyclage galvanostatique, les alliages Li_xSn et Li_xSi les plus riches en lithium ne se forment qu'à partir du deuxième cycle, voire plus pour Li_xSi . Ce phénomène est en accord avec les courbes mesurées en mode galvanostatique puisque sur la figure 113, le pic de 1^{ère} lithiation est beaucoup plus polarisé que celui relatif à la lithiation du 2^{ème} cycle, ce qui se traduit par une lithiation en mode voltammétrique se produisant à un potentiel plus faible. La lithiation initiale des phases les plus riches en lithium nécessite de baisser le potentiel d'arrêt en charge voltammétrique à des valeurs négatives. La lithiation à des potentiels négatifs cause néanmoins des réactions parasites (formation de lithium métal) et n'a donc pas été réalisée.

iii. Etude des mécanismes réactionnels lors du premier cycle par DRX in-situ :

Dans le but de compléter l'étude de caractérisation des réactions de lithiation qui ont lieu lors du premier cycle galvanostatique, nous avons réalisé une analyse DRX in-situ. Le premier cycle galvanostatique a été fait à un régime de C/50. La figure 115 montre le profil de cyclage galvanostatique durant lequel l'analyse a été effectuée. Un diffractogramme est collecté toutes les heures. Le premier point (OCV) représenté sur le profil de la figure 115 est enregistré à circuit ouvert. Le point 55 correspond à la fin de la lithiation à 0 V et le point 92 à la fin de la délithiation à 2 V. Nous rappelons que ce test est réalisé sur la cellule spéciale pour les analyses in-situ et que le matériau actif est déposé sous forme de poudre sur la fenêtre de béryllium. Le profil de cyclage obtenu est identique à celui obtenu par le même composite en cellule classique. Une discontinuité est présente aux environs de 1,3 V correspondant à la réduction de l'oxyde de surface. Sur les figures 116 et 117 sont représentées les évolutions des diffractogrammes collectés in-situ pendant la lithiation et la délithiation respectivement.

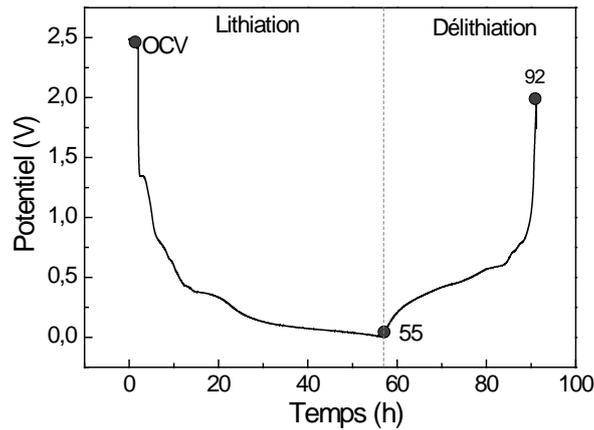


Figure 115 : Profil du premier cycle galvanostatique du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé sans carbone pendant lequel les analyses DRX in situ ont été réalisées.

Pendant la lithiation, les premiers diffractogrammes montrent la structure initiale du composite, soit les deux phases $\beta\text{-Sn}$ et Si. La raie de la phase pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$ est confondue avec celle du Si (Chapitre II). Au fur et à mesure de la lithiation, nous remarquons une perte d'intensité pour les pics des deux phases $\beta\text{-Sn}$ et Si, puis leur disparition respective. La phase $\beta\text{-Sn}$ réagit en premier à partir de 0,65 V donnant lieu à des alliages Li_xSn qui s'enrichissent graduellement en lithium jusqu'à la fin de la lithiation. Des diffractogrammes individuels à différentes étapes du cyclage sont donnés sur la figure 118. Le premier diffractogramme en circuit ouvert (A), montre en plus des phases citées auparavant, quatre pics dus à la diffraction de la cellule électrochimique. Ils sont invariables pendant le cyclage.

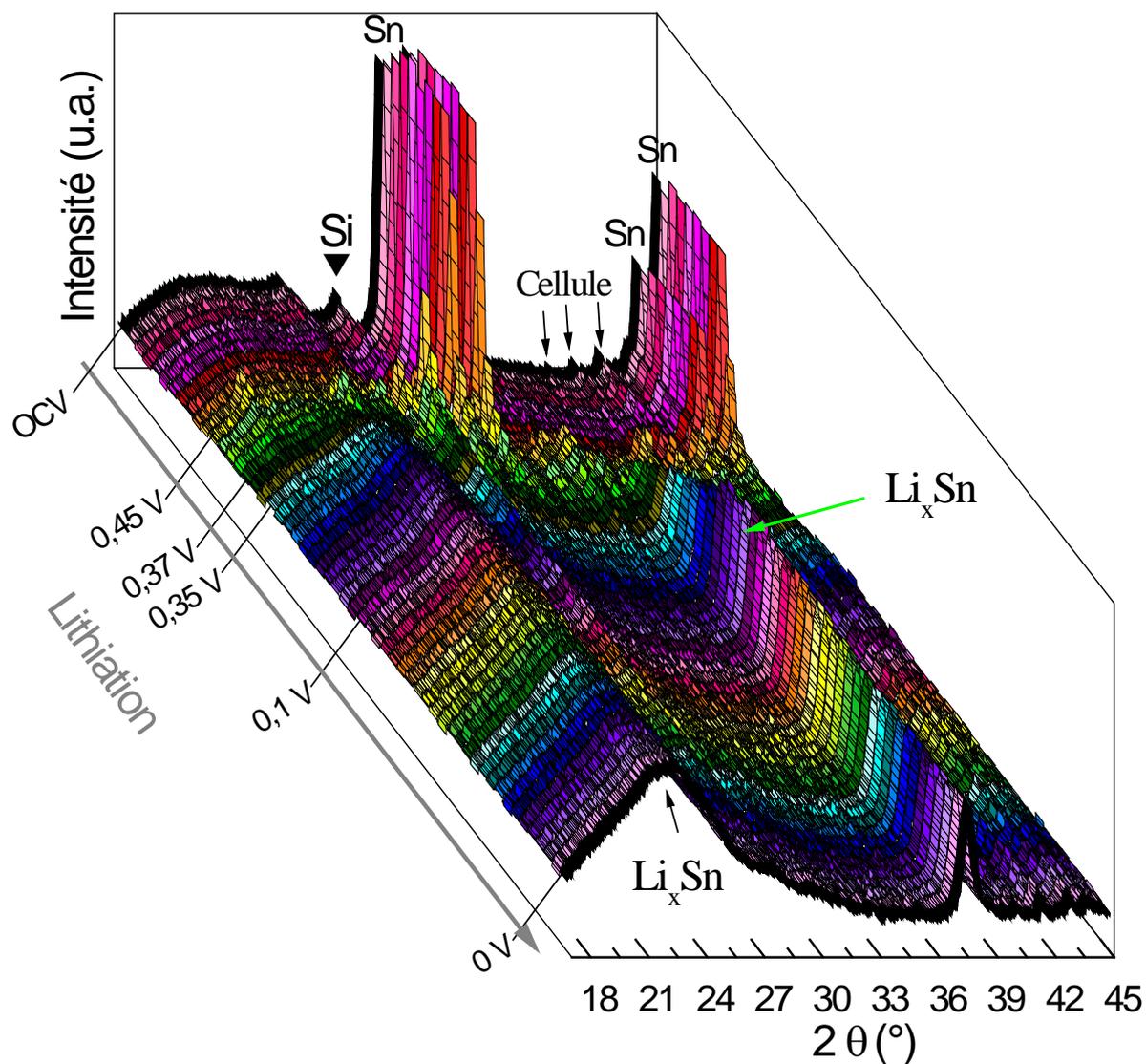


Figure 116 : Diffractogrammes DRX obtenus par les analyses in-situ du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé sans carbone. Représentation en 3D de la lithiation. Les couleurs choisies sont uniquement dans le but de différencier visuellement les différents diffractogrammes.

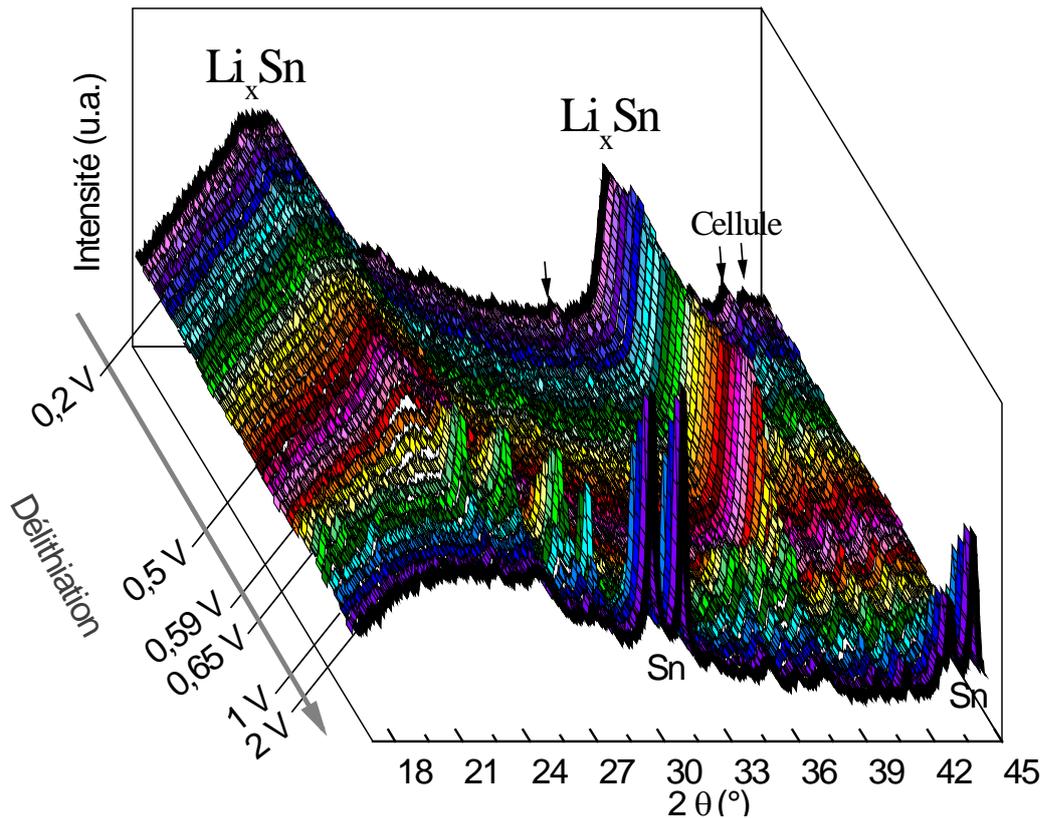


Figure 117 : Diffractogrammes DRX obtenus par les analyses in-situ du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé sans carbone. Représentation en 3D de la délithiation. Les couleurs choisies sont uniquement dans le but de différencier visuellement les différents diffractogrammes.

A 0,45 V lors de la lithiation (118-B), les pics de la phase β -Sn diminuent considérablement en intensité et deux nouvelles phases apparaissent. Ces phases sont dues à la réaction de Sn avec Li et dont les structures sont attribuées à Li_2Sn_5 et LiSn , les deux alliages moins riches en lithium. La phase LiSn remplace ensuite graduellement la phase Li_2Sn_5 tandis que la phase β -Sn disparaît (C). A partir de 0,35 V jusqu'à la fin de la lithiation (de D à F) de nouveaux alliages Li_xSn plus riches en lithium apparaissent. Malheureusement, il est impossible de les distinguer sachant que leurs diagrammes de diffraction sont très semblables et que les pics les plus importants, se situant aux environs de 22° et 38° , sont tous communs entre les différentes phases Li_xSn . D'autre part, nous n'avons pas remarqué la présence des phases Li_xSi . Ces phases sont généralement de nature amorphe [4].

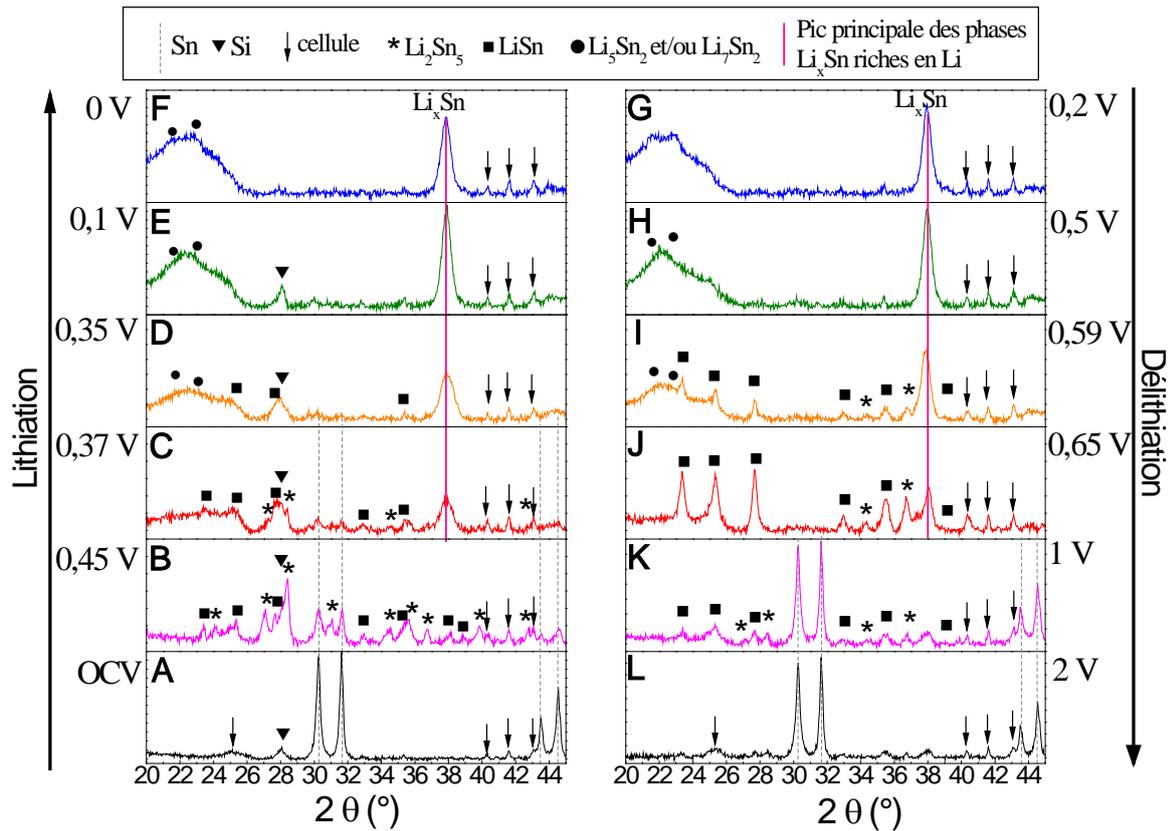


Figure 118 : Comparaison des diffractogrammes DRX obtenus par les analyses in-situ du composite ($\text{Ni}_{13,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé sans carbone. De (A) à (F) lithiation et de (G) à (L) délithiation.

Revenons maintenant à la figure 117 qui met en évidence la réversibilité de la réaction de lithiation. Effectivement, les phases Li_xSn disparaissent graduellement à partir de 0,59 V lors de la délithiation et la phase $\beta\text{-Sn}$ est reproduite à la fin du cycle. La figure 118 confirme ces résultats. Les alliages les plus riches en lithium disparaissent pour donner place aux phases moins riches LiSn puis Li_2Sn_5 (de G à J sur figure 118). La phase $\beta\text{-Sn}$ se reconstitue quand le potentiel de la cellule approche les 1 V. Remarquons que le dernier diffractogramme (L) montre que la phase Li_2Sn_5 ne disparaît pas complètement après délithiation témoignant d'une perte de contact électrique d'une partie du matériau actif et expliquant la capacité irréversible élevée que montre ce composite lors du premier cycle. Si, quant à lui, reste amorphe et n'apparaît pas par analyse de DRX, à la fin de la délithiation (L).

Ces résultats confirment ceux obtenus par la voltammétrie cyclique. Les potentiels obtenus sont proches pour les deux techniques pour la lithiation et la délithiation. Ainsi, cette

technique permet de mettre en évidence la formation et la décomposition des différentes phases lithiées Li_xSn ainsi que la réaction électrochimique de l'élément Si.

iv. Etude des mécanismes réactionnels lors du premier cycle par spectroscopie Mössbauer in-situ :

Les mécanismes réactionnels du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé sans carbone ont été également évalués par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn in-situ à température ambiante.

La poudre d'électrode, formée de 55 m% du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé sans carbone, 25 m% de noir de carbone et 20 m% de CMC a été analysée avant cyclage électrochimique. Le spectre résultant (figure 119) montre un doublet asymétrique. Il est ajusté par deux sous spectres correspondant aux deux phases $\beta\text{-Sn}$ et $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$, centrés respectivement à 2,56 (1) mm/s et 2,13 (1) mm/s (tableau 30). La quantification des deux phases résulte en un pourcentage de 75 mol% de la phase $\beta\text{-Sn}$ et 25 mol% de la phase pseudo-binaire corrigés avec les facteurs Lamb Mössbauer f de 0,05 et 0,2 pour les deux phases respectivement.

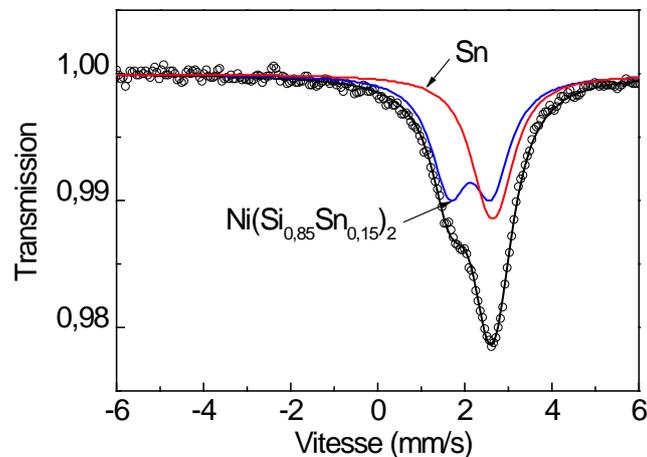


Figure 119 : Spectre Mössbauer ^{119}Sn de la poudre d'électrode dont 55 m% du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé sans carbone, 25 m% de noir de carbone et 20 m% de CMC.

Poudre d'électrode	Phases	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	C.R. %	Quantité relative mol %
55 m% Composite (Ni _{3,4} Sn ₄ + Si +Al)	β -Sn	2,56 (1)	0,29 (1)	43	75 (1)
Broyé sans carbone + 25 m% Noir de carbone + 20 m% liant CMC	Ni(Si _{0,85} Sn _{0,15}) ₂	2,13 (1)	0,96 (1)	57	25 (1)

Tableau 30 : Paramètres Mössbauer de ¹¹⁹Sn du spectre de la poudre d'électrode du composite (Ni_{3,4}Sn₄ + Si +Al) broyé 20 h sans carbone, enregistré à température ambiante. Déplacement isomérique par rapport à BaSnO₃ (δ), éclatement quadripolaire (Δ), contribution relative (C.R.) et pourcentage atomique des phases.

Ensuite la poudre a été introduite dans la cellule spéciale pour analyse in-situ puis a été analysée à température ambiante par spectroscopie Mössbauer ¹¹⁹Sn lors du premier cycle galvanostatique. Le profil du premier cycle avec les points auxquels les analyses ont été effectuées est présenté sur la figure 120. Un spectre est enregistré toutes les quatre heures. Ces spectres ont été ajustés avec les contributions suivantes :

- Un doublet non résolu dont les paramètres hyperfins (déplacement isomérique I.S. (mm/s) et éclatement quadripolaire Q.S. (mm/s)) ont été fixés aux valeurs de la phase β -Sn.
- Un doublet dont les paramètres hyperfins (I.S. et Q.S.) ont été contraints aux valeurs de la phase pseudo-binaire Ni(Si_{0,85}Sn_{0,15})₂.
- Deux doublets correspondant à la phase Li_xSn qui se forme lors de la lithiation du composite. Pour les deux premiers spectres, x prend la valeur de 1 pour la formation de la phase LiSn, alors que pour les spectres suivants nous avons choisi $x = 3,5$ équivalent à la formation de la phase Li₇Sn₂. Le choix de la phase Li₇Sn₂ est une approximation basée sur la valeur du déplacement isomérique. A cela s'ajoute le fait qu'il est difficile de distinguer les différentes phases lithiées souvent présentes au même moment. Les paramètres hyperfins (I.S. et Q.S.) de la phase LiSn ont été fixés à un I.S. de 2,4 mm/s et Q.S. de 0,43 et 0,91 mm/s. Pour la phase Li₇Sn₂, les deux déplacements isomériques I.S. des deux doublets ont été fixés (1,85 et 1,96 mm/s) alors que les éclatements quadripolaires Q.S. ont été laissés libres en fin de la délithiation et contraints le reste du temps à 0,23 et 0,91 mm/s.

- La largeur à mi hauteur a été contrainte à être identique pour les quatre sous-spectres. Les spectres obtenus et l'absorption spectrale sont présentés sur la figure 121.

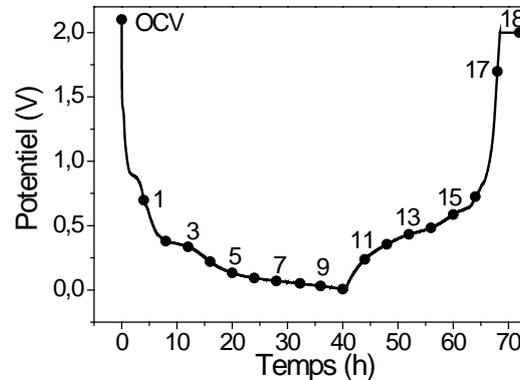


Figure 120 : Profil du premier cycle galvanostatique du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé sans carbone pendant lequel les analyses Mössbauer in-situ ont été réalisées. Les points correspondent aux temps où les spectres ont été collectés.

L'évolution des spectres (figure 121-A) montre clairement que le composite subit des transformations structurales. Le spectre asymétrique au début du cyclage est plus intense à droite qu'à gauche. Cette asymétrie s'inverse complètement à la fin de la lithiation puis revient à son état initial à la fin de la délithiation montrant la réversibilité de la réaction. Sur la figure 121-B, sont donnés quelques spectres ajustés avec la contribution des phases $\beta\text{-Sn}$, Li_xSn et $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$. Ces spectres montrent clairement la formation des phases Li_7Sn_2 au détriment des deux phases $\beta\text{-Sn}$ et $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$ pendant la lithiation (spectres 3 et 10). La réversibilité de cette réaction est montrée après délithiation sur le spectre 18.

D'après la figure 122, nous pouvons distinguer 5 régions suivant la variation de l'absorption générale. Ces régions sont séparées par des lignes en pointillés et indiquées par les notations R1 à R5. Dans la première région, nous remarquons une nette augmentation de l'absorption indiquant la consommation de la phase $\beta\text{-Sn}$ au détriment des alliages Li_xSn , sachant que l'absorption dépend directement du facteur Lamb Mössbauer f et que le facteur f de la phase $\beta\text{-Sn}$ (0,05) est inférieur à celui des alliages Li_xSn qui est estimé à 0,11. La deuxième région montre une stabilité de l'absorption. Cet effet résulte de la compétition entre les variations d'absorption opposées qui ont lieu entre la région 1 et la région 3. En effet, dans la région 3 on observe une nette diminution de l'absorption. Cette diminution est due à la consommation de la phase pseudo-binaire dont le facteur f est supérieur à celui de Li_xSn . A la fin de la région 3 la lithiation du matériau se termine.

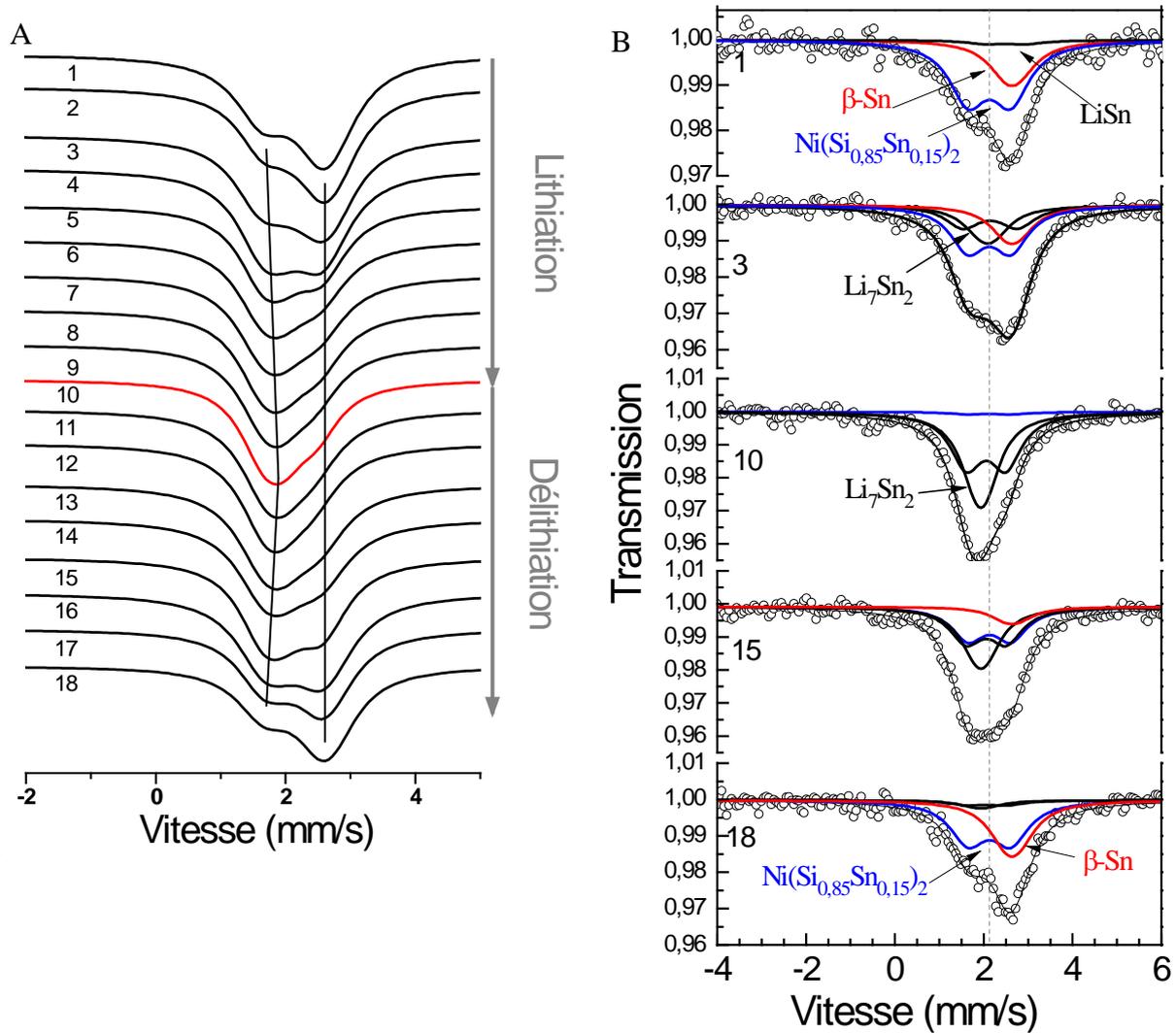


Figure 121 : (A) Spectres Mössbauer obtenus lors de l'analyse in-situ du composite $(\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al})$ broyé sans carbone. (B) Spectres sélectionnés ajustés avec les phases β -Sn, Li_xSn et $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$.

Dans la région 4, l'absorption ré-augmente montrant la délithiation du matériau et par conséquent la réapparition de la phase pseudo-binaire. Finalement l'absorption revient à une valeur proche de celle observée initialement ce qui suggère que la phase β -Sn sur la région 5 se forme de manière reproductible. La valeur initiale de l'absorption n'est pas récupérée en raison de la production de phases nanométriques. En effet, le facteur f diminue avec l'augmentation de la surface spécifique suivant la relation :

$$f = (1-\alpha)f_{\text{massif}} + \alpha f_{\text{surface}} \quad \text{avec} \quad f_{\text{surface}} < f_{\text{massif}}$$

Ainsi, si la surface spécifique du matériau augmente, par des effets de nanostructuration α augmente diminuant la valeur globale de f .

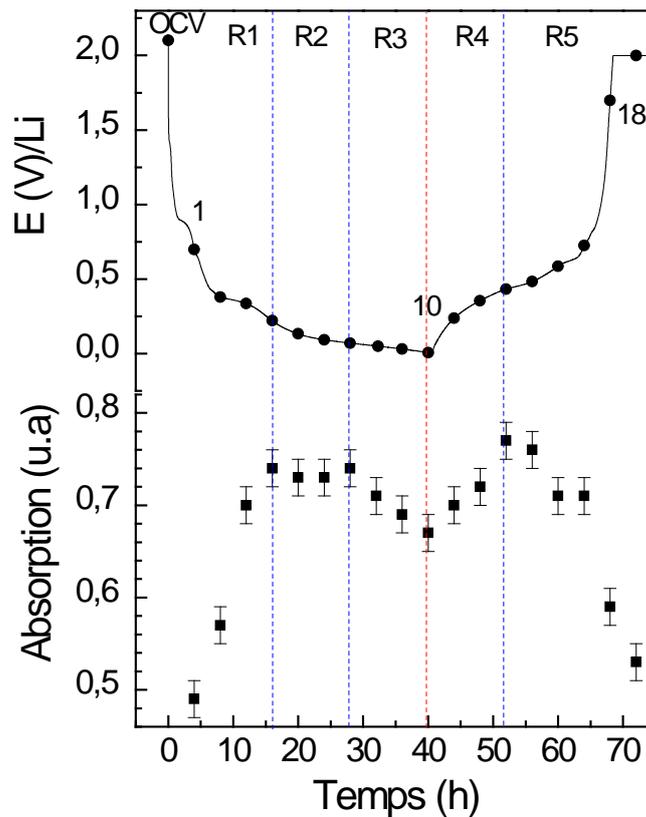


Figure 122 : Evolution de l'absorption et des paramètres hyperfins obtenus par ajustement des spectres Mössbauer ^{119}Sn au cours du premier cycle lors de l'analyse in-situ du composite $(\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al})$ broyé sans carbone.

Pour s'assurer des remarques précédentes, une détermination des quantités molaires relatives de chaque phase a été réalisée. Nous savons que les contributions relatives des composantes obtenues par ajustement des spectres (valeurs des aires des pics) ne rendent pas directement compte des quantités relatives de chaque phase dans le composite. Afin de déterminer ces quantités, il faut tenir compte des facteurs Lamb Mössbauer f de chaque phase. Soit, f_1 ($\beta\text{-Sn}$) = 0,05 et nous faisons les approximations pour les deux autres phases f_2 ($\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$) = 0,2 et f_3 (Li_xSn) = 0,11.

Soient A_1 , A_2 et A_3 les aires des pics de résonance des trois phases présentes, f_1 , f_2 et f_3 leurs facteurs Lamb-Mössbauer et n_1 , n_2 et n_3 les nombres d'atomes d'étain par unité de surface (air des pics) dans ces trois phases, nous avons : $A_1 = k.n_1.f_1$; $A_2 = k.n_2.f_2$ et $A_3 = k.n_3.f_3$ avec k une constante englobant plusieurs paramètres liés à la source et aux

conditions d'enregistrement des spectres (équations valables dans l'approximation de l'absorbeur fin) [13].

On en déduit la quantité relative d'étain dans chaque phase, telle que :

$$n_1 = \frac{f_2 f_3 A_1}{f_1 f_2 A_3 + f_1 f_3 A_2 + f_2 f_3 A_1}, \quad n_2 = \frac{f_1 f_3 A_2}{f_1 f_2 A_3 + f_1 f_3 A_2 + f_2 f_3 A_1}$$

et

$$n_3 = \frac{f_1 f_3 A_2}{f_1 f_2 A_3 + f_1 f_3 A_2 + f_2 f_3 A_1}$$

avec

$$A_1 + A_2 + A_3 = 1$$

Ainsi nous obtenons les quantités relatives de chaque phase en fraction molaire en fonction du cyclage électrochimique comme représenté sur la figure 123 et le tableau 31. Cette figure nous confirme les conclusions déduites de l'absorption spectrale. En effet, la phase β -Sn réagit en premier produisant une phase Li_xSn . La diminution de la quantité de β -Sn et l'augmentation de la phase lithiée sont très bien corrélées. La réactivité de la phase β -Sn s'accroît entre les deux potentiels 0,22 V et 0,07 V jusqu'à épuisement tandis que la quantité de la phase pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$ se stabilise dans ce domaine. Entre 0,07 V et 0 V, la production des phases lithiées Li_xSn est essentiellement due à la réactivité de la phase pseudo-binaire qui s'épuise à son tour à la fin de la lithiation.

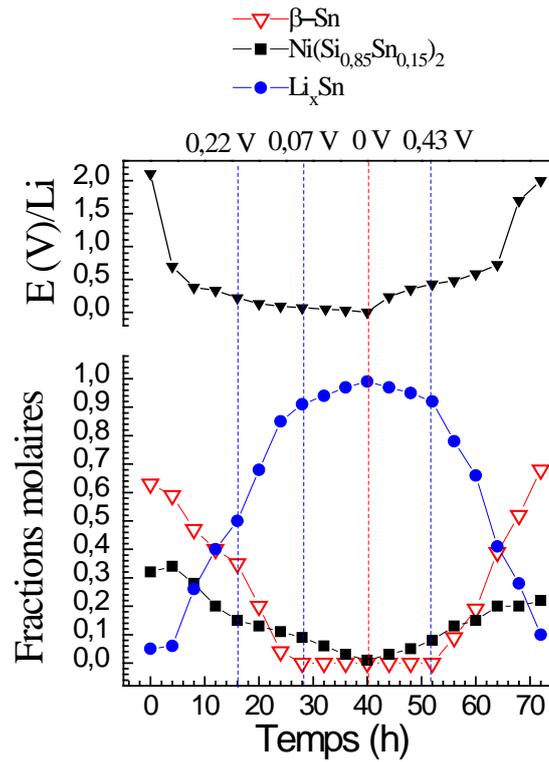


Figure 123 : Fractions molaires des phases β -Sn , $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$ et Li_xSn présentes dans le composite $(\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al})$ broyé sans carbone déterminées par spectroscopie Mössbauer ^{119}Sn in-situ à température ambiante.

Numéro de spectre	Contributions relatives			Fractions molaires			
	β -Sn	$\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$	Li_xSn	β -Sn	$\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$	Li_xSn	
OCV	0	0,43	0,57	0	0,63	0,32	0,00
Lithiation	1	0,28	0,65	0,06	0,59	0,34	0,06
	2	0,22	0,53	0,25	0,47	0,28	0,26
	3	0,20	0,40	0,40	0,40	0,20	0,40
	4	0,18	0,31	0,51	0,35	0,15	0,50
	5	0,09	0,24	0,66	0,20	0,13	0,68
	6	0,02	0,20	0,78	0,04	0,11	0,85
	7	0,00	0,12	0,83	0,00	0,09	0,91
	8	0,00	0,17	0,88	0,00	0,06	0,94
	9	0,00	0,06	0,94	0,00	0,03	0,97
	10	0,00	0,02	0,98	0,00	0,01	0,99
Délithiation	11	0,00	0,06	0,94	0,00	0,03	0,97
	12	0,00	0,10	0,90	0,00	0,05	0,95
	13	0,00	0,15	0,85	0,00	0,08	0,92
	14	0,04	0,24	0,72	0,09	0,13	0,78
	15	0,09	0,29	0,62	0,19	0,15	0,66
	16	0,20	0,39	0,41	0,39	0,20	0,41
	17	0,28	0,42	0,30	0,52	0,20	0,28
	18	0,39	0,50	0,11	0,68	0,22	0,10

Tableau 31: Fractions molaires des phases β -Sn , $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$ et Li_xSn présentes dans le composite $(\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al})$ broyé sans carbone déterminées par spectroscopie Mössbauer ^{119}Sn in-situ à température ambiante.

Lors de la délithiation, la réversibilité de la réaction est en partie observée. Nous remarquons d'abord une reconstitution de la phase pseudo-binaire jusqu'à 0,43 V puis l'apparition de la phase β -Sn. La quantité relative de la phase pseudo-binaire reconstituée est inférieure à la quantité relative initiale. De plus, la phase lithiée Li_xSn ne disparaît pas complètement comme cela a été remarqué sur les résultats des DRX in-situ. Ces résultats sont en accord avec la valeur élevée de la capacité irréversible au premier cycle lors des analyses électrochimiques galvanostatiques du même composite (figure 113).

La distinction entre la formation des différents alliages Li_xSn s'avère être difficile d'autant plus que le matériau étudié présente un spectre Mössbauer de paramètres hyperfins proches de ceux des alliages ce qui rend les spectres peu résolus. Toutefois cette technique permet de mettre en évidence la réversibilité de la réaction de lithiation de la phase pseudo binaire, ce qui n'a pas été possible pour les autres méthodes de caractérisation.

v. Etude cinétique :

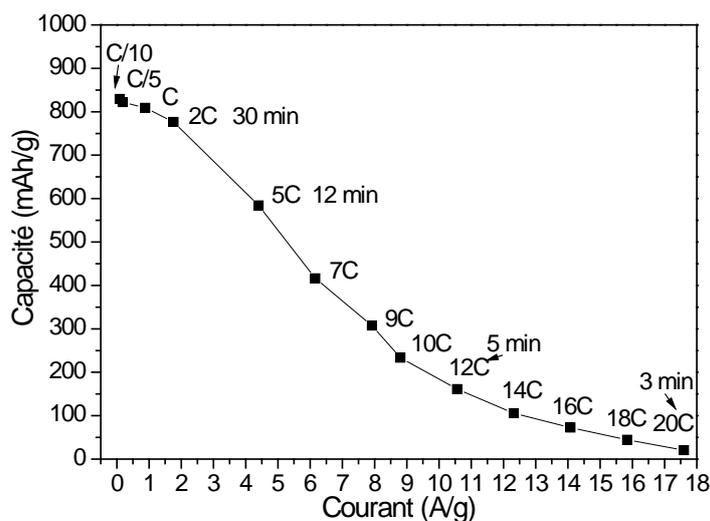


Figure 124 : Courbe de capacité en fonction du courant appliqué sur le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé sans carbone.

Les résultats obtenus de l'analyse cinétique sont présentés sur la figure 124. D'après la courbe obtenue, il est clair que ce composite n'est pas puissant. La capacité chute très rapidement sous effet d'une augmentation du courant appliqué. Néanmoins, une capacité acceptable est obtenue avec un régime de 2C où seulement une perte de 6 % est notée par rapport à la capacité obtenue à un régime lent de C/10.

2.3.3.2 Composite $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$:

Le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé avec carbone est le composite complet contenant tout les éléments. Nous avons fait dans le chapitre II une étude structurale qui a révélé une microstructure sous forme de particules de Si enrobées par une matrice composée majoritairement de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et du carbone. Nous nous intéressons ici aux performances électrochimiques qui seront analysées par plusieurs méthodes de caractérisation.

i. Etude des propriétés électrochimiques par cyclage galvanostatique :

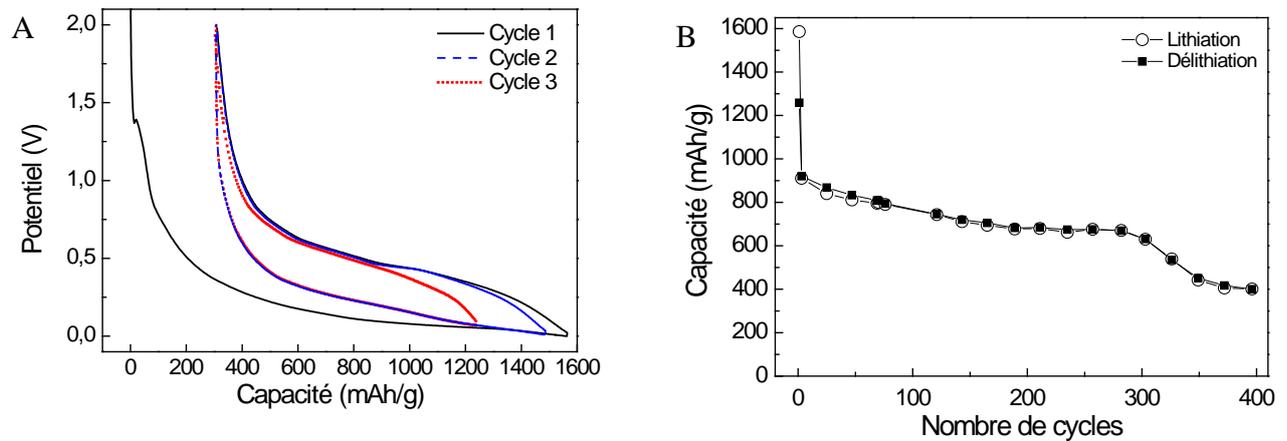
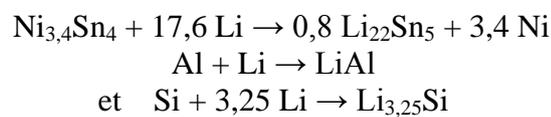


Figure 125 : (A) Profil des trois premiers cycles électrochimiques du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone. (B) Capacité en fonction du nombre de cycles lors du cyclage galvanostatique.

La capacité spécifique théorique de ce composite est estimée à 1280 mAh/g en supposant que le carbone broyé contenu dans la matrice est très peu actif vis-à-vis du lithium et que les réactions estimées sont les suivantes :



La figure 125 montre qu'à la première lithiation une valeur de 1586 mAh/g est atteinte. Lors de la première lithiation (figure 125-A) la courbe potentiel vs. capacité comporte deux régions. La première est celle de l'activation du matériau et la deuxième montre un plateau incliné légèrement décroissant se situant entre 0,5 V et 0 V. Ce plateau peut être le résultat de la lithiation des deux phases Si et $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$. En effet, le Si nanométrique

forme les alliages Li_xSi à bas potentiel dont majoritairement $\text{Li}_{12}\text{Si}_7$ à 0,1 V. De plus, la lithiation de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ a été étudiée auparavant et montre également que le plateau de lithiation se trouve en dessous de 0,5 V. Pendant la première délithiation, une capacité de 1259 mAh/g est fournie avec une perte de 20,6 % de la capacité de lithiation initiale. Remarquons aussi, que le profil est lisse sur les trois cycles représentés et qu'il y a une bonne réversibilité entre le deuxième et le troisième cycle. Le pseudo plateau à bas potentiel est présent sur tous les cycles indiquant la réversibilité de la réaction des deux phases $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et Si avec Li.

Lors du cyclage, la capacité réversible a une valeur moyenne de 920 mAh/g (figure 125-B). Il est à noter que cette valeur de capacité est la plus élevée des capacités obtenues pour tous les composites étudiés jusqu'à maintenant. La stabilité est bonne avec une perte de 0,14 %/cycle jusqu'à 280 cycles. Au-delà nous remarquons une chute rapide de capacité vers les 300 cycles puis elle se stabilise à une moyenne de 400 mAh/g jusqu'à 400 cycles.

Vu les bonnes performances de ce composite, nous avons réalisé des études complémentaires pour pouvoir comprendre les mécanismes réactionnels qui ont lieu lors du cyclage électrochimique. Les résultats obtenus sont discutés dans ce qui suit.

ii. Analyse par voltammétrie cyclique :

La figure 126 montre les profils obtenus par voltammétrie cyclique du premier au 15^{ème} cycle. Les pics caractéristiques de la réaction des différents éléments apparaissent à partir du deuxième cycle pendant la délithiation et deviennent plus intenses avec le cyclage. Les flèches indiquant les pics, sont associées chacune à un élément ou à l'ensemble des éléments actifs contenus dans le composite. Cela montre la contribution des différentes phases à la capacité totale du matériau. La figure 127 est une superposition des différentes courbes de voltammétrie cyclique des éléments Si submicrométrique, Sn et Al mettant en évidence la correspondance des différents pics obtenus dans le composite avec ceux des matériaux élémentaires. D'après ce résultat, il est bien clair que tout le matériau est actif vis-à-vis du lithium (particules de Si et matrice multiélémentaire qui les entoure), ce qui explique la capacité élevée obtenue pour ce composite.

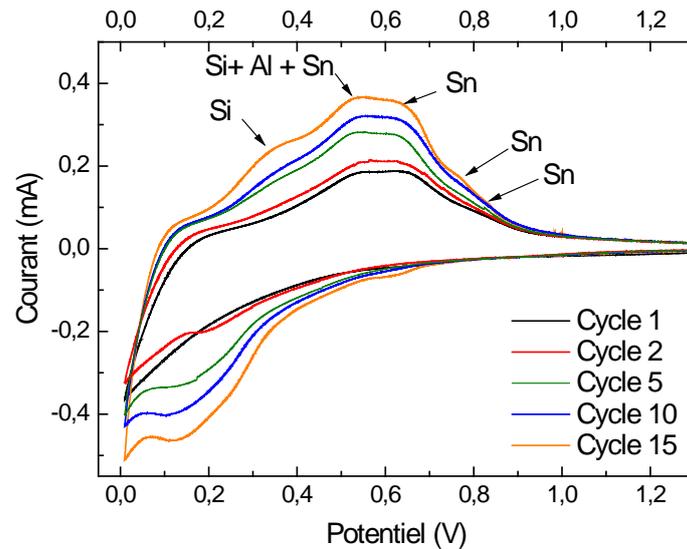


Figure 126 : Voltammétrie cyclique du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone à $0,1 \text{ mV/s}$.

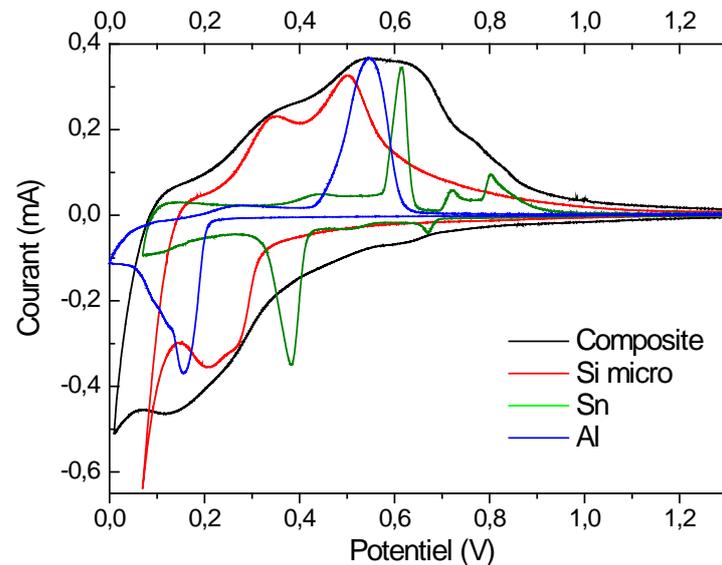


Figure 127 : Superposition des courbes de voltammétrie cyclique des éléments, Si submicrométrique, Sn et Al en comparaison avec celle du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone.

iii. Etude des mécanismes réactionnels lors du premier cycle par DRX in-situ :

Pour compléter les résultats obtenus par les analyses de voltammétrie cyclique, nous avons choisi de faire des analyses de DRX in-situ pendant le premier cycle.

Le profil du premier cycle galvanostatique pendant lequel l'analyse DRX a été réalisée est présenté sur la figure 128 et les diffractogrammes obtenus sont comparés sur la figure 129.

Le point OCV sur le profil électrochimique correspond au diffractogramme enregistré en circuit ouvert. Les chiffres 1, 18 et 33 correspondent respectivement au premier diffractogramme collecté (~1 V), à la fin de la lithiation (0 V) et à la fin de la délithiation (2V). Un diffractogramme est enregistré tous les deux heures.

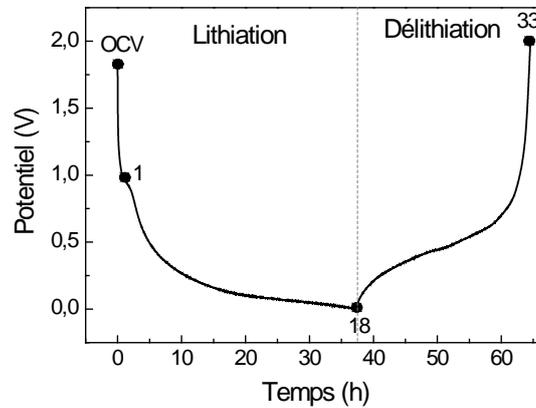


Figure 128 : Profil du premier cycle galvanostatique du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone, pendant lequel l'analyse DRX in-situ a été réalisée. Le point OCV correspond au spectre enregistré à circuit ouvert. Les numéros 1, 18 et 33 correspondent respectivement au premier spectre collecté, à la fin de la lithiation et à la fin de la délithiation.

Sur la figure 129, du fond vers l'avant, les diffractogrammes correspondent respectivement à la lithiation puis la délithiation progressive du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone. Les premiers diffractogrammes montrent la structure initiale du composite qui se compose majoritairement des phases $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et Si. D'autres pics apparaissent sur les diffractogrammes aux angles 2θ : $35,3^\circ$, $40,2^\circ$ et $41,4^\circ$, qui correspondent à la diffraction du matériau de la cellule électrochimique.

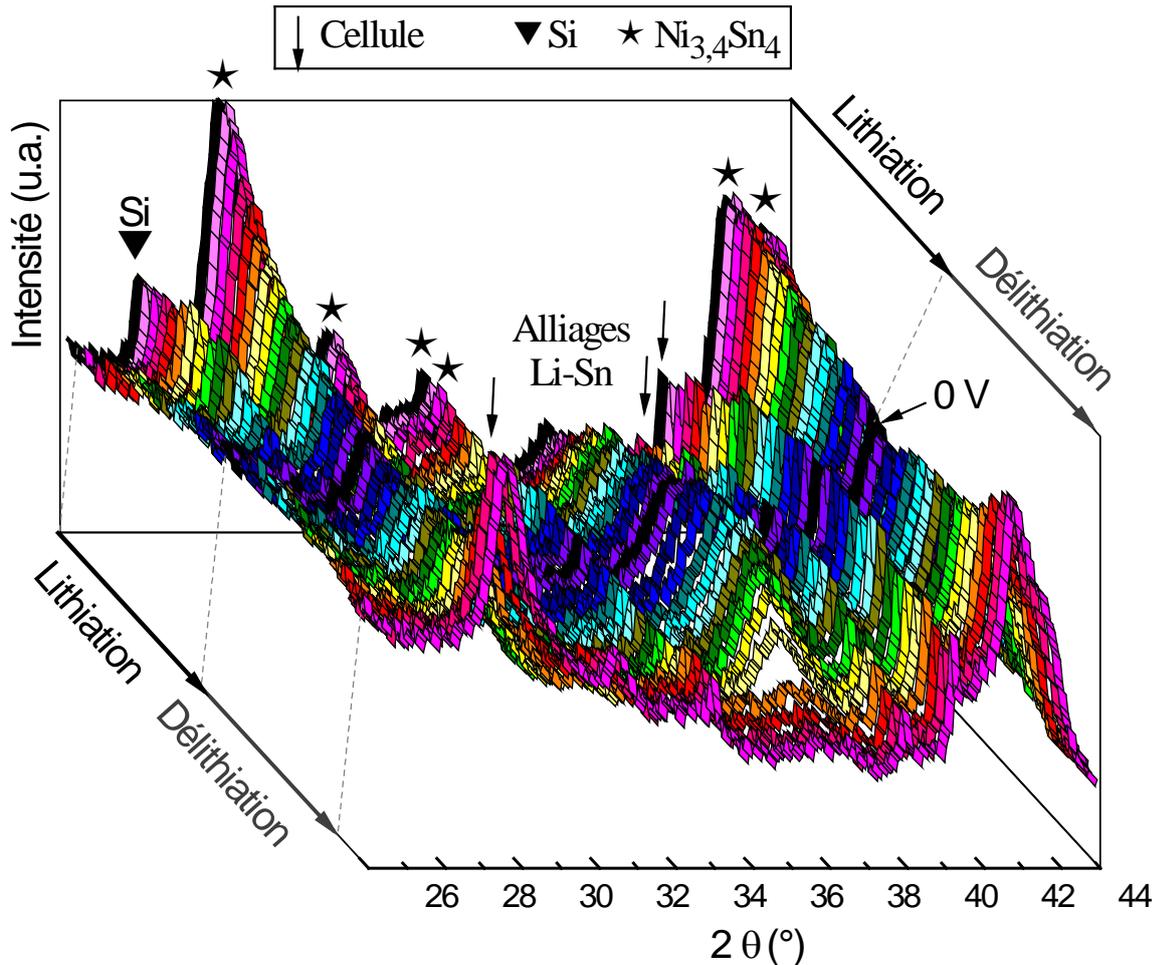


Figure 129 : Diffractogrammes DRX obtenus par les analyses in-situ du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone. Représentation en 3D.

Des transformations de phase peuvent être observées lors de cette analyse in-situ. En premier lieu, les pics de la phase Si au début du diffractogramme perdent en intensité progressivement pour disparaître à la fin de la lithiation. Pendant la délithiation, ces pics ne se reconstituent pas. Ainsi, il est bien clair que Si réagit avec le lithium dès le premier cycle, il forme des alliages amorphes pendant la lithiation et lors de la délithiation. Le Si ne recristallise pas et par conséquent n'apparaît pas en DRX. D'autre part, les raies de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ perdent en intensité. Cette perte est bien visible sur les deux pics se situant à $29,9^\circ$ et 43° . Quant au pic se trouvant à 38° , il paraît se déplacer vers des angles adjacents (plus petits) et gagne en intensité pendant la lithiation. Ce phénomène est dû à la formation de nouveaux alliages intermétalliques Li_xSn dont l'emplacement des pics est proche de celui de $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ à 38° donnant cette impression de déplacement. Ces transformations sont réversibles. En effet, lors de la délithiation les pics correspondant aux alliages Li_xSn

disparaissent tandis que les pics de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ regagnent en intensité. Pour une meilleure caractérisation, nous comparons dans la figure 130, les diffractogrammes les plus intéressants lors de la lithiation et la délithiation.

Quatre diffractogrammes à 0,1 V (figure 130-A), à 0 V pour la lithiation au premier cycle (figure 130-B), à 2 V pour la fin de la délithiation au premier cycle (figure 130-C) et à 0,1 V pendant la lithiation au deuxième cycle (figure 130-D) sont comparés au diffractogramme du composite avant lithiation. Pour la première comparaison (A) à 0,1 V, la diminution de l'intensité des pics de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ est confirmée et l'apparition des alliages Li_xSn est visible. A 0 V, les pics correspondant aux alliages Li_xSn s'intensifient davantage, ces phases correspondraient à la formation d'alliages Li_xSn riches en lithium allant de Li_5Sn_2 à la phase Li_7Sn_2 à la fin de la lithiation (B). Il est toutefois très difficile de déterminer l'évolution des phases Li_xSn qui se forment vu leur coexistence en potentiel et leur superposition en domaine angulaire. D'autre part, remarquons que le Si ne réagit qu'au dessous de 0,1 V (B). Après la délithiation à 0 V (C), nous remarquons la disparition des alliages Li_xSn et la reconstitution de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ dont les intensités sont moins importantes qu'avant la lithiation. Il est probable que la délithiation de cette phase ne soit pas complète. Finalement, la dernière comparaison (D) est réalisée lors de la lithiation au deuxième cycle. Elle permet de montrer que les réactions sont réversibles et que la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ réagit de nouveau avec le lithium pour produire les alliages Li_xSn .

A la différence du composite sans carbone (figure 118), il est difficile de faire la distinction entre les différentes phases lithiées. Nous ne remarquons pas de formation de composés intermétalliques Li_xSn pauvres en lithium tels que LiSn ou Li_5Sn_2 pour lesquels la structure est différente. Il est donc très difficile de comparer ces résultats avec ceux obtenus par la voltammétrie cyclique.

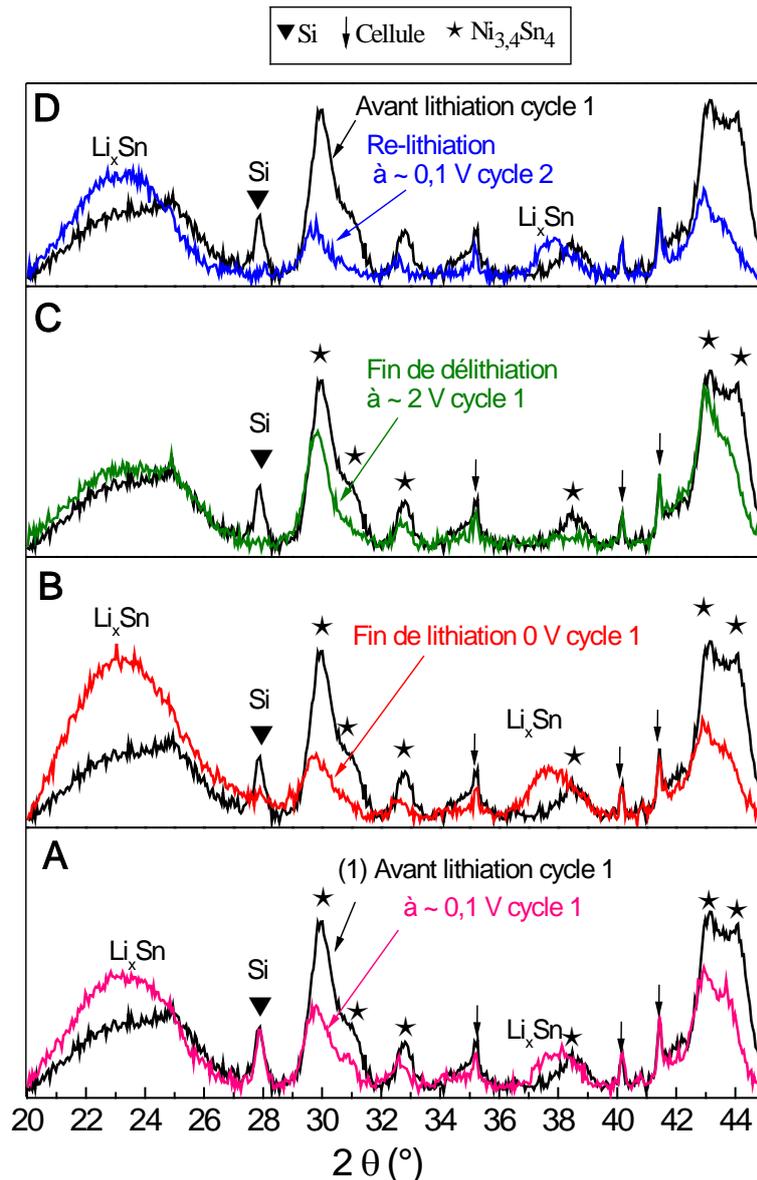


Figure 130 : Comparaison des diffractogrammes DRX obtenus par les analyses in-situ du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone. (A) OCV et 0,1 V. (B) OCV et 0 V. (C) OCV et 2 V. (D) OCV et 0,1V (2^{ème} cycle).

iv. Etude des mécanismes réactionnels lors du premier cycle par spectroscopie Mössbauer in-situ :

La poudre d'électrode constituée de 55 m% du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone, de 25 m% de noir de carbone et de 20 m% du liant CMC a été analysée avant cyclage électrochimique par spectroscopie Mössbauer ^{119}Sn à température ambiante. La figure 131 montre le spectre obtenu et le tableau 32 le résultat de l'ajustement.

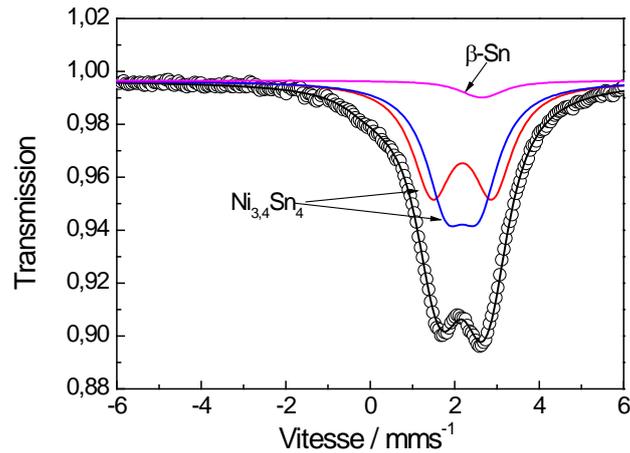


Figure 131 : Spectre Mössbauer ^{119}Sn à température ambiante de la poudre d'électrode dont 55 m% du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone, 25 m% de noir de carbone et 20 m% de CMC.

Le spectre présente un doublet légèrement asymétrique. Il peut être ajusté par deux doublets dont les paramètres hyperfins correspondent à ceux de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et un doublet non résolu pour la phase $\beta\text{-Sn}$. La phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ est majoritaire (tableau 32).

Poudre d'électrode	Phases	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	C.R. %	Quantité relative mol %
55 m% Composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) Broyé avec carbone + 25 m% Noir de carbone + 20 m% liant CMC	$\beta\text{-Sn}$	2,56 (1)	0,29 (1)	3	11 (1)
	$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$	2,09 (1)	0,77 (1)	48,5	44,5 (1)
		2,09 (1)	1,42 (1)	48,5	44,5 (1)

Tableau 32 : Paramètres Mössbauer de ^{119}Sn du spectre de la poudre d'électrode du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone, enregistré à température ambiante. Déplacement isomérique par rapport à BaSnO_3 (δ), éclatement quadripolaire (Δ), contribution relative (C.R.) et pourcentage atomique des phases.

Une étude des mécanismes réactionnels par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn in-situ a été réalisée lors du premier cycle galvanostatique à un régime de C/50 de cette même poudre d'électrode à température ambiante. Les spectres ont été collectés toutes les 40 minutes, mais une meilleure statistique est obtenue pour 3 h et 20 min d'accumulation de données. Le profil de cyclage muni des points de potentiels auxquels correspondent les spectres enregistrés est présenté sur la figure 132. L'évolution des spectres obtenus ainsi que l'ajustement de quelques spectres sélectionnés sont présentés sur la figure 133.

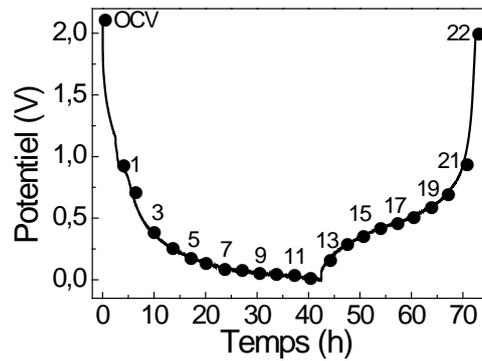


Figure 132 : Profil du premier cycle galvanostatique du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone pendant lequel les analyses Mössbauer in-situ ont été réalisées. Les points correspondent aux spectres collectés.

La figure 133-A représente les ajustements des spectres (ajustés comme expliqué ci-dessous) permettant de visualiser les transformations globales lors de la lithiation et la délithiation du matériau d'électrode. En effet, les lignes qui ont été ajoutées, montrent une diminution des déplacements isomériques lors de la lithiation puis une augmentation lors de la délithiation. Le spectre rouge correspond à la limite entre la lithiation et la délithiation.

Ces spectres ont été ajustés par les contributions suivantes (figure 133-B):

- Deux sous-spectres pour la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ dont les paramètres hyperfins I.S. (mm/s) et Q.S. (mm/s) sont fixes.
- Un doublet correspondant à une phase lithiée moyenne Li_xSn dont les paramètres hyperfins sont affinés.
- Une largeur à mi hauteur identique est contrainte pour tous les sous-spectres.

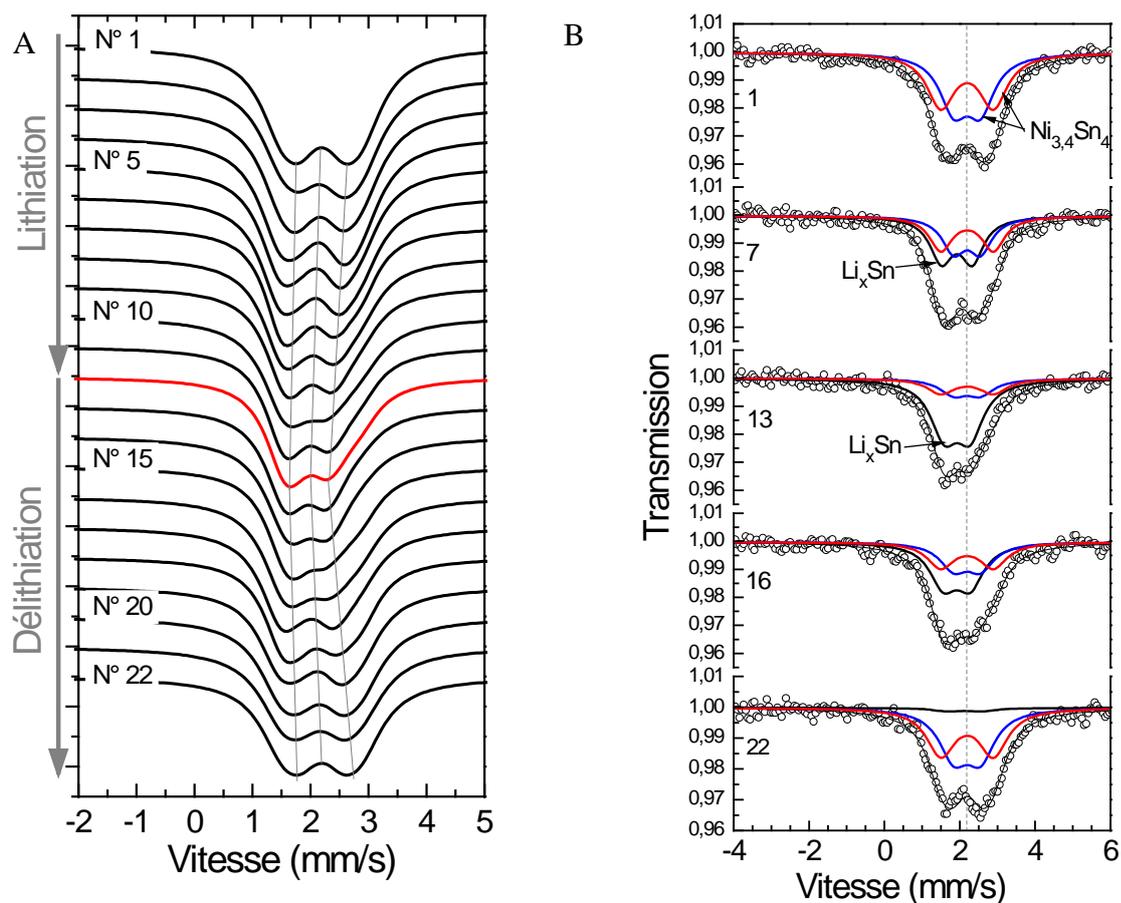


Figure 133 : (A) Spectres Mössbauer in-situ en fonction du cyclage électrochimique du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone. (B) Spectres sélectionnés ajustés avec les deux phases $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et Li_xSn moyen montrant la lithiation et la délithiation de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$.

Nous avons choisi de montrer quelques spectres ajustés (figure 133-B) sur lesquels nous pouvons voir clairement la réaction de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$. Les deux doublets (sous spectres en rouge et bleu) de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ perdent en intensité au détriment de la phase lithiée Li_xSn (en noir) jusqu'au spectre N° 13 correspondant à la fin de la lithiation. On remarque que la réaction n'est pas complète car une partie de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ reste visible. Lors de la délithiation, on remarque l'effet contraire prouvant la réversibilité du système.

Sur la figure 134 sont comparés les paramètres hyperfins résultant de l'ajustement des spectres avec les valeurs de l'absorption spectrale en fonction du temps de cyclage électrochimique. Les résultats détaillés de l'ajustement sont donnés sur le tableau 33. Nous distinguons 4 régions d'évolutions différentes désignées R1 à R4 sur la figure 134. Dans la première région, une diminution du déplacement isomérique de la phase lithiée Li_xSn est remarquable témoignant de l'enrichissement de l'alliage Li_xSn qui est le résultat de la

lithiation de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$. Toutefois, les valeurs de l'absorption augmentent ce qui est contradictoire à cet effet car le facteur Lamb Mössbauer f de la phase Li_xSn est supposé être inférieur à celui de $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ (0,2). Cette contradiction pourrait être expliquée par la réaction de la quantité d'étain présente dans le composite (11 %) mais également par des phénomènes concurrents comme la réduction de l'oxyde de surface.

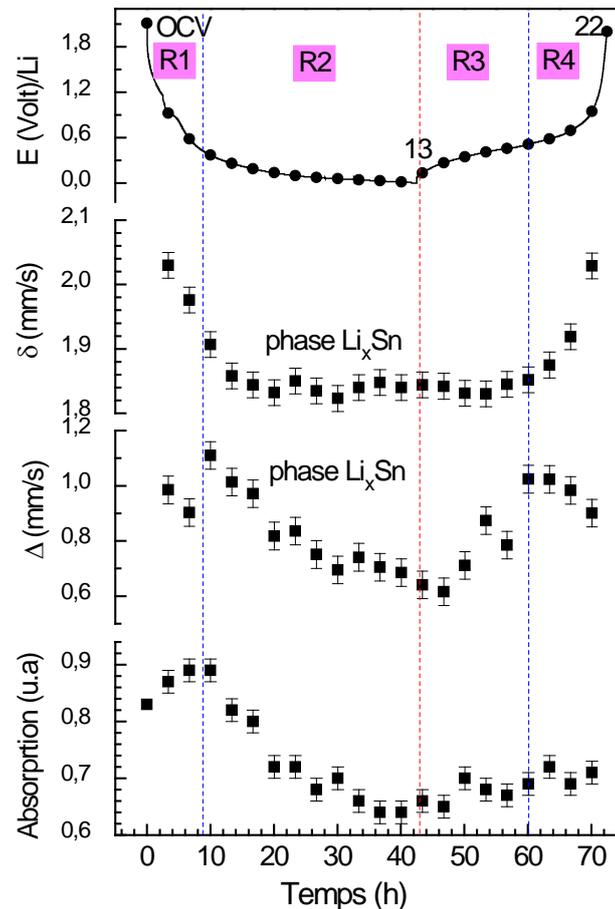


Figure 134 : Paramètres hyperfins et absorption spectrale obtenus par ajustement des spectres lors de l'analyse Mössbauer ^{119}Sn in-situ à température ambiante du composite $(\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C})$ broyé avec carbone.

Dans la deuxième région, l'éclatement quadripolaire et l'absorption diminuent considérablement tandis que le déplacement isomérique reste stable. Cette remarque indique l'enrichissement progressif de la phase Li_xSn en lithium. Dans les régions 3 et 4, nous observons une évolution inverse des paramètres hyperfins en accord avec la réversibilité du processus sans grande modification. Quant à l'absorption, elle n'augmente que légèrement. Cette évolution de l'absorption peut être expliquée par l'état nanométrique de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ reformée électrochimiquement dont le facteur f est moins important à cause d'une surface spécifique plus grande comme il a été expliqué pour le composite sans carbone.

Spectres	Phases	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	C.R. (%)	Quant. rel. (mol %)	Spectres	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	C.R. (%)	Quant. rel. (mol %)
1	Li _x Sn	-	-	0	0	12	1,84	0,69	63	76
	Ni _{3,4} Sn ₄	2,22	0,77	50	100		2,22	0,77	18,5	24
		2,22	1,42	50			2,22	1,42	18,5	
2	Li _x Sn	2,03	0,98	14	23	13	1,84	0,64	64	76
	Ni _{3,4} Sn ₄	2,22	0,77	43	77		2,22	0,77	18	24
		2,22	1,42	43			2,22	1,42	18	
3	Li _x Sn	1,90	1,11	18	28	14	1,84	0,62	61	74
	Ni _{3,4} Sn ₄	2,22	0,77	41	72		2,22	0,77	19,5	26
		2,22	1,42	41			2,22	1,42	19,5	
4	Li _x Sn	1,86	1,01	26	39	15	1,83	0,71	56	70
	Ni _{3,4} Sn ₄	2,22	0,77	37	61		2,22	0,77	22	30
		2,22	1,42	37			2,22	1,42	22	
5	Li _x Sn	1,84	0,97	33	47	16	1,83	0,87	45	59
	Ni _{3,4} Sn ₄	2,22	0,77	33,5	53		2,22	0,77	27,5	41
		2,22	1,42	33,5			2,22	1,42	27,5	
6	Li _x Sn	1,83	0,82	35	50	17	1,85	0,78	40	55
	Ni _{3,4} Sn ₄	2,22	0,77	32,5	50		2,22	0,77	30	45
		2,22	1,42	32,5			2,22	1,42	30	
7	Li _x Sn	1,85	0,84	39	54	18	1,85	1,02	31	45
	Ni _{3,4} Sn ₄	2,22	0,77	30,5	46		2,22	0,77	34,5	55
		2,22	1,42	30,5			2,22	1,42	34,5	
8	Li _x Sn	1,84	0,75	48	63	19	1,87	1,02	26	39
	Ni _{3,4} Sn ₄	2,22	0,77	26	37		2,22	0,77	37	61
		2,22	1,42	26			2,22	1,42	37	
9	Li _x Sn	1,82	0,69	50	65	20	1,92	0,98	14	23
	Ni _{3,4} Sn ₄	2,22	0,77	25	35		2,22	0,77	43	77
		2,22	1,42	25			2,22	1,42	43	
10	Li _x Sn	1,84	0,74	52	66	21	2,03	0,90	13	21
	Ni _{3,4} Sn ₄	2,22	0,77	24	34		2,22	0,77	43,5	79
		2,22	1,42	24			2,22	1,42	43,5	
11	Li _x Sn	1,85	0,70	57	71	22	2,03	0,90	33	6
	Ni _{3,4} Sn ₄	2,22	0,77	21,5	29		2,22	0,77	33,5	94
		2,22	1,42	21,5			2,22	1,42	33,5	

Tableau 33 : Paramètres Mössbauer de ¹¹⁹Sn des spectres collectés à température ambiante de la poudre d'électrode du composite (Ni_{3,4}Sn₄ + Si + Al + C) broyé 20 h avec carbone. Déplacement isomérique par rapport à BaSnO₃ (δ), éclatement quadripolaire (Δ), contribution relative (C.R.) et pourcentage atomique des phases.

Une quantification des phases présentes dans le matériau d'électrode a été réalisée. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure 135 et le tableau 33.

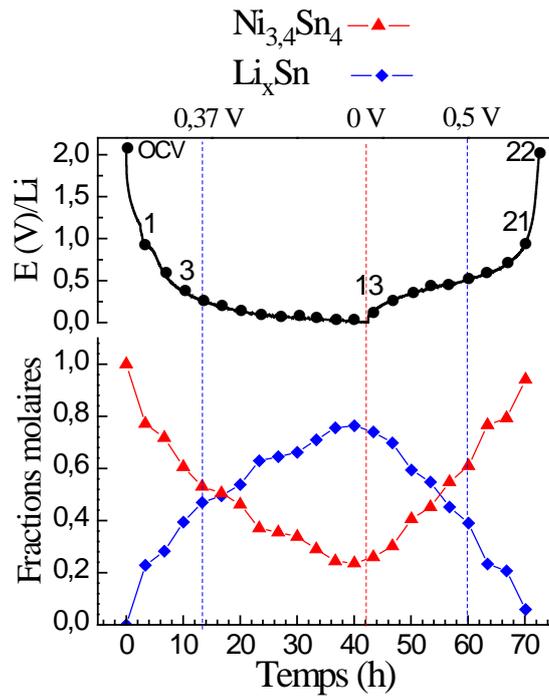


Figure 135 : Fractions molaires des phases $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et Li_xSn présentes dans le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone déterminées par spectroscopie Mössbauer ^{119}Sn in-situ à température ambiante.

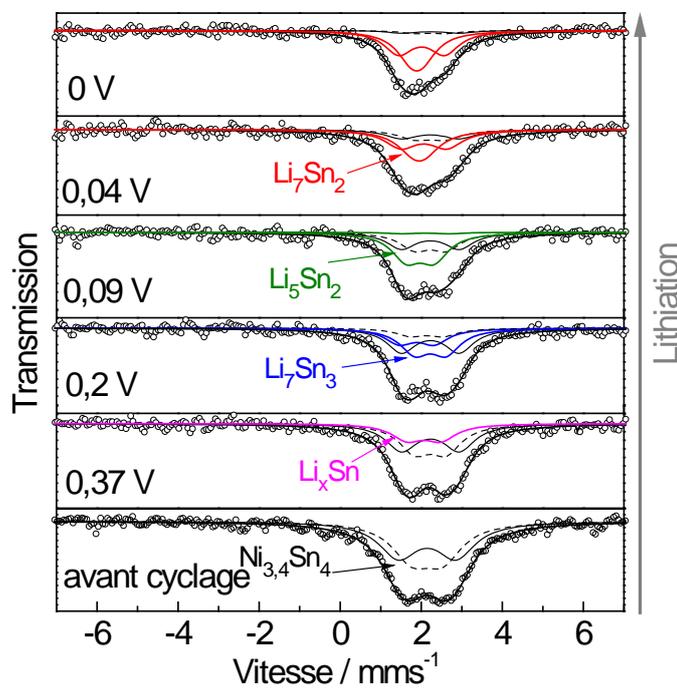


Figure 136 : Sélection de quelques spectres Mössbauer ^{119}Sn in-situ à température ambiante du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone, ajustés par les phases $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$, Li_xSn moyen, Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 et Li_7Sn_2 .

Potentiel (V)	Phases	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	C.R. (%)	Quantité relative (mol %)
OCV	Li _x Sn	0,00	0,00	0,00	0
	Ni _{3,4} Sn ₄	2,22	0,77	0,50	100
0,37	Li _x Sn	2,07	0,83	0,22	30
	Ni _{3,4} Sn ₄	2,22	0,77	0,39	70
	Ni _{3,4} Sn ₄	2,22	1,42	0,39	
0,2	Li ₇ Sn ₃	2,14	0,82	0,11	41
	Li ₇ Sn ₃	1,89	0,86	0,21	
	Ni _{3,4} Sn ₄	2,22	0,77	0,34	59
	Ni _{3,4} Sn ₄	2,22	1,42	0,34	
0,09	Li ₅ Sn ₂	1,94	0,70	0,43	56
	Li ₅ Sn ₂	2,07	1,20	0,22	
	Ni _{3,4} Sn ₄	2,22	0,77	0,27	44
0	Ni _{3,4} Sn ₄	2,22	1,42	0,27	
	Li ₇ Sn ₂	1,89	0,28	0,45	93
	Li ₇ Sn ₂	2,01	1,13	0,45	
	Ni _{3,4} Sn ₄	2,22	0,77	0,05	7
	Ni _{3,4} Sn ₄	2,22	1,42	0,05	

Tableau 34 : Paramètres Mössbauer de ¹¹⁹Sn des spectres collectés à température ambiante de la poudre d'électrode du composite (Ni_{3,4}Sn₄ + Si + Al + C) broyé avec carbone. Déplacement isomérique par rapport à BaSnO₃ (δ), éclatement quadripolaire (Δ), contribution relative (C.R.) et pourcentage atomique des phases.

La quantification des phases montre que la quantité de Ni_{3,4}Sn₄ diminue avec le cyclage lorsque la quantité de Li_xSn augmente et vice-versa. Cette évaluation confirme que pendant la lithiation la phase Ni_{3,4}Sn₄ réagit avec le lithium produisant la phase lithiée Li_xSn. La réaction est bien réversible puisque la quantité de Ni_{3,4}Sn₄ est reformée après délithiation.

Cette analyse est approximative puisqu'elle a été faite en supposant la présence d'un alliage moyen Li_xSn qui ne nous permet pas de reconnaître les différents alliages Li-Sn formés lors du cyclage. Tous les spectres ne sont pas faciles à ajuster par des phases précises à cause de la coexistence de plusieurs de ces phases au même moment et la ressemblance de leurs spectres. Nous avons toutefois réussi à ajuster quelques spectres avec les phases Li₇Sn₃, Li₅Sn₂ et Li₇Sn₂ pendant la lithiation. Les spectres ajustés sont présentés sur la figure 136. Il est à noter que l'ajustement avec des phases précises modifie les contributions relatives des phases et par conséquent les fractions molaires de celles-ci. Les résultats de l'affinement sont présentés sur le tableau 34.

Cette analyse montre la présence majoritaire de la phase Li₇Sn₃ aux environs de 0,2 V, de la phase Li₅Sn₂ à 0,09 V et la formation de la phase Li₇Sn₂ à la fin de la lithiation. Il sera plus prudent de se fier à ces dernières analyses pour déterminer la quantité de la phase Ni_{3,4}Sn₄ qui n'a pas réagi à la fin de lithiation et qui est de l'ordre de 7 mol% au lieu de

25 mol% pour l'ajustement avec Li_xSn moyen. Cet effet est probablement dû à une quantité de poudre de l'électrode qui n'a pas été en contact avec l'électrolyte.

v. *Etude cinétique :*

Sur la figure 137 il est bien clair d'après la courbe obtenue des capacités de délithiation fournies pour différents régimes que la puissance de ce composite est très intéressante. En effet, le matériau est capable de fournir jusqu'à un régime de 14 C, qui équivaut à une délithiation en 4 min et 17 s, 90 % de la capacité totale réversible. Au-delà, la puissance du matériau est moins intéressante. Ce résultat indique que la diffusion ionique au sein du matériau est très élevée.

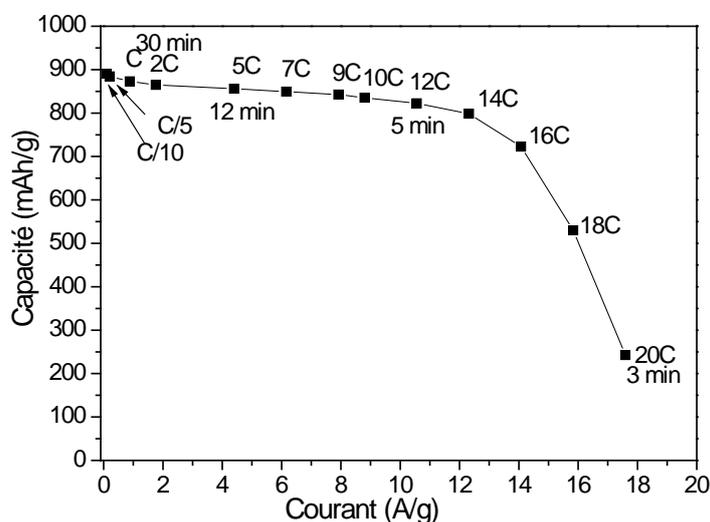


Figure 137 : Courbe de capacité en fonction du courant appliqué sur le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone.

vi. *Etude de la morphologie d'électrode lors du premier cycle par MEB ex-situ :*

Nous avons voulu suivre l'évolution de la morphologie de l'électrode pendant le premier cycle électrochimique. Pour ce faire, des observations ex-situ de l'électrode ont été réalisées par microscopie électronique à balayage MEB. Les analyses sont faites aux potentiels suivants (figure 138):

- 1- Avant lithiation (électrode vierge).

- 2- Sur le plateau de lithiation à 0,1 V.
- 3- Sur le plateau de lithiation à 0,05 V.
- 4- A la fin de la lithiation à 0 V.
- 5- Après délithiation à 2 V.

Sur le profil de cyclage ci-dessous (figure 138), les points auxquels les électrodes ont été analysées sont marqués et numérotés de 1 à 5. Chaque point correspond à une cellule différente. Les analyses ont été faites ex-situ.

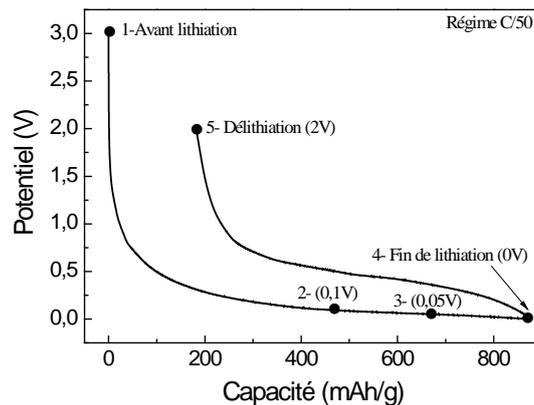


Figure 138 : Profil du premier cycle électrochimique et les points de potentiel auxquels les analyses ex-situ ont été réalisées.

Les images MEB de l'électrode à différentes étapes du premier cycle sont présentées sur la figure 139. Les électrodes sont formées par des particules arrondies agglomérées. Nous ne pouvons pas faire de différence entre la matière active, le carbone et le liant qui composent les électrodes. Les particules observées sont sans doute un mélange de tous ces matériaux, montrant que l'encre est bien homogène. La morphologie des électrodes ne change pas considérablement après la lithiation, mise à part une légère augmentation de la taille des particules. La microstructure consiste toujours en particules arrondies rassemblées en agglomérats après la lithiation et la délithiation au premier cycle.

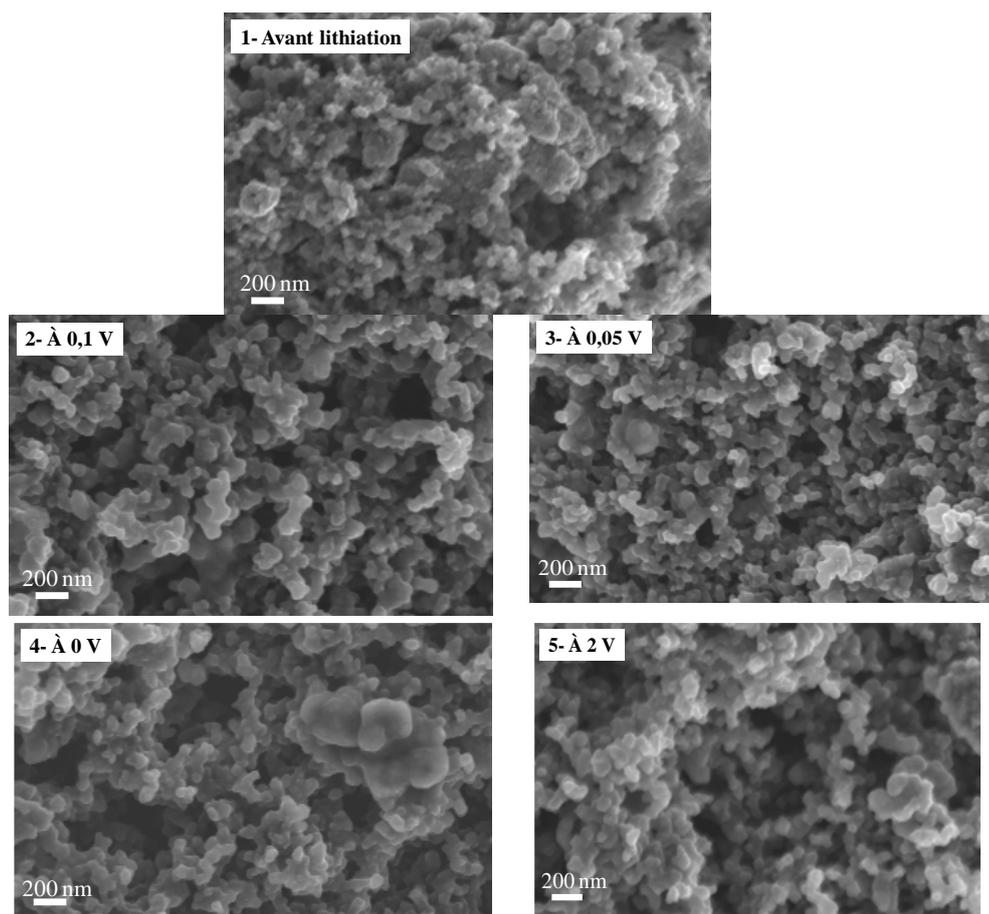


Figure 139 : Comparaison des images MEB ex-situ du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone à différents potentiels pendant le premier cycle électrochimique. Agrandissement de 25 000 fois.

Ainsi, contrairement au composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{C}$) observé dans les analyses précédentes où une densification du matériau est bien remarquée dès la première lithiation (figure 101), dans le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) la morphologie ne change que très légèrement.

Nous avons par la suite observé une électrode de ce composite après 50 cycles à l'état délithié. Cette analyse est réalisée pour mieux observer l'effet du cyclage répété sur l'électrode. La figure 140 montre les images de cette électrode à deux différents agrandissements.

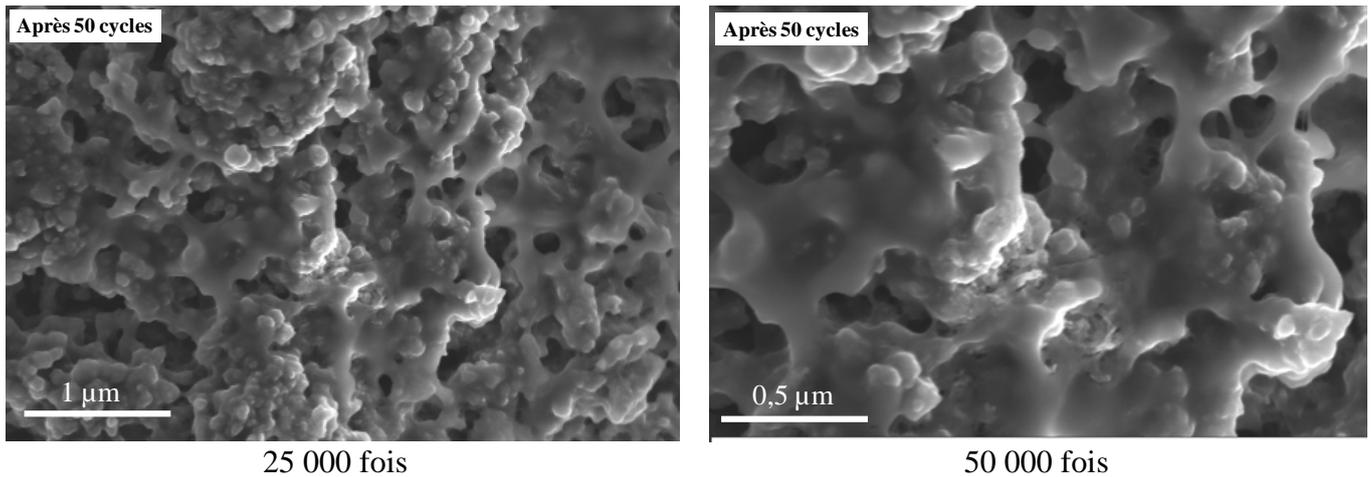


Figure 140 : Images MEB d'une électrode cyclée 50 cycles à un régime de C/50 du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone.

Après 50 cycles, le matériau subit des transformations morphologiques. Celui-ci paraît plus compact et une sorte de matrice liante couvre les particules sphériques. Cette couche qui s'est formée est plus visible sur l'image agrandie 50 000 fois. Elle est due probablement à un dépôt continu de la couche SEI lors du cyclage. Ce dépôt n'est pas visible lors du premier cycle mais il l'est au bout de quelques dizaines de cycles.

Par conséquent, nous avons évalué la consommation du lithium au cours du cyclage de ce composite. La quantité de la capacité irréversible accumulée au long des n cycles est définie comme suit :

$$C_i^{\text{irréversible cumulée}} = \frac{\sum_{i=1}^n (L_i - D_i)}{L_1} \quad (\text{E5})$$

avec L_i la capacité de lithiation au cycle i et D_i la capacité de délithiation au cycle i . Cette variable renseigne sur la quantité de lithium consommée pour la formation de la couche SEI et d'autres phénomènes possibles comme la consommation de l'électrolyte non restitué lors de la délithiation due à la perte de contacts électrique.

Un schéma expliquant l'évaluation de la consommation du lithium au sein de la pile est donné sur la figure 141. Sur la figure 142, les courbes expérimentales de la capacité irréversible cumulée et la capacité irréversible à chaque cycle sont représentées et comparées à la capacité de délithiation fournie par le composite. La capacité irréversible au premier cycle est la plus élevée, elle est de l'ordre de 20 %. Cette capacité reste stable lors des cycles

suivants à une valeur faible proche de 0 %, tandis que la capacité irréversible cumulée augmente légèrement pendant le cyclage indiquant le renouvellement continu de la couche SEI. Cela explique la couche observée sur l'électrode après 50 cycles par microscopie MEB. Cette tendance est soutenue jusqu'à 280 cycles après lesquels une chute de capacité importante est remarquée. Celle-ci, comme on peut le voir clairement sur la figure 142, est accompagnée d'une augmentation de la consommation du lithium.

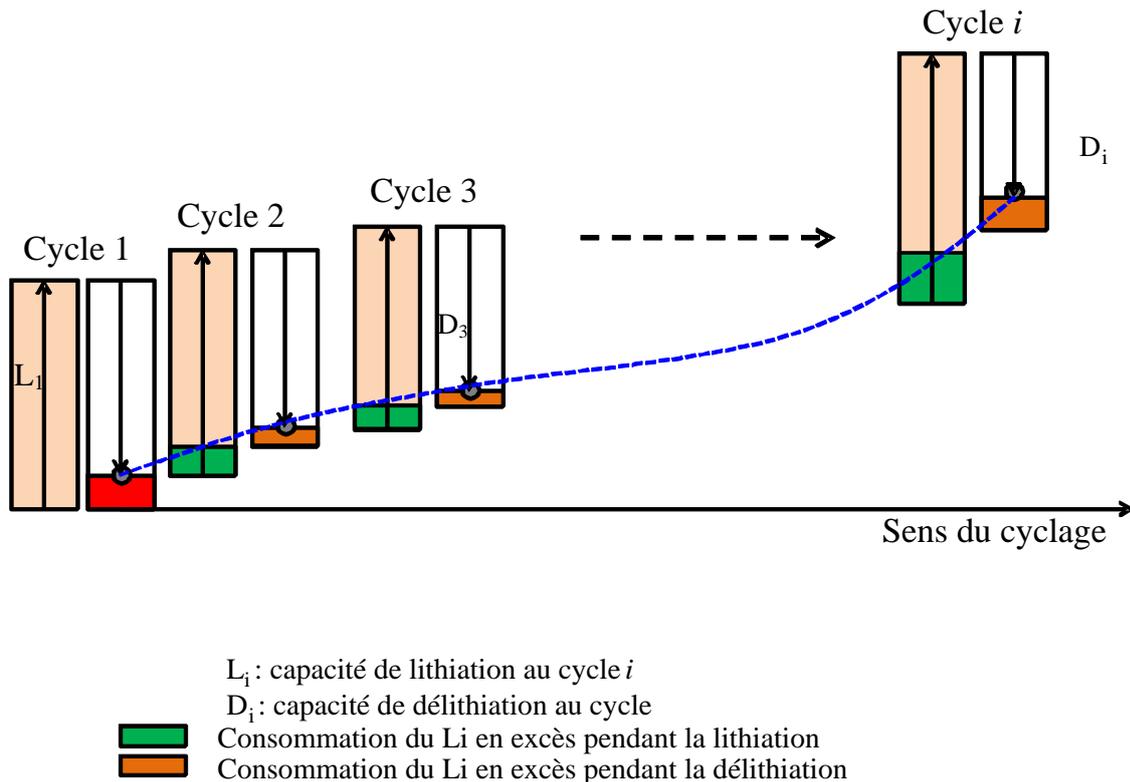


Figure 141 : Schéma expliquant l'évaluation de la consommation du lithium au sein de la cellule pour le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone.

Ainsi, cette analyse nous a permis de confirmer l'apparition de la couche SEI et son renouvellement, mais aussi à comprendre un phénomène de vieillissement de la cellule après un cyclage important. Dans ce contexte, nous avons voulu observer l'état de l'électrode après les 400 cycles effectués par ce matériau. Dans ce qui suit, nous discutons les résultats d'une analyse microstructurale post-mortem réalisée par microscopie MET ex-situ.

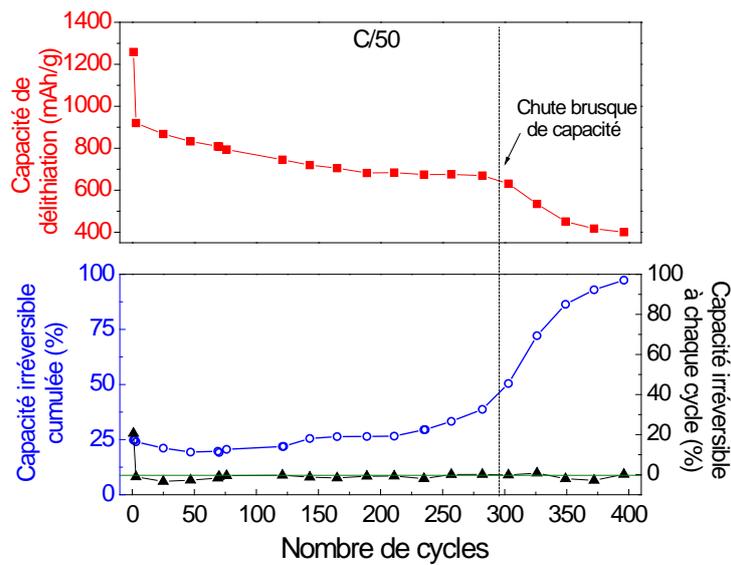


Figure 142 : Comparaison de l'état de consommation du lithium dans la cellule et la capacité de décharge du matériau composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone.

vii. Etude de la microstructure post-mortem par MET ex-situ :

La poudre de l'électrode cyclée plus de 400 cycles du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone a été grattée du support en cuivre après avoir été rincée à la DMC pour être analysée par microscopie MET. Les images des particules analysées en champ clair sont présentées sur la figure 143.

Les images MET montrent une microstructure différente de celle du composite de départ qui était sous forme de particules de Si nanométriques entourées par une matrice multiélémentaire. Après le cyclage électrochimique de 400 cycles, nous observons des particules de différentes formes et compositions. En effet les trois images de la figure 143 représentent des exemples de particules de l'électrode cyclée. Des particules d'une centaine de nanomètres (entre 300 nm et 900 nm) sont couvertes d'une deuxième microstructure ayant des particules de petite taille variant entre 4 et 14 nm avec une taille moyenne de 8 nm. Des analyses ponctuelles ont montré que les grandes particules sont du silicium alors que les petites contiennent les éléments Sn et Ni. Ainsi après 400 cycles, le matériau perd sa cohésion, les particules de Si se détachent de la matrice mais conserve son caractère biphasé ($\text{Si} + \text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$).

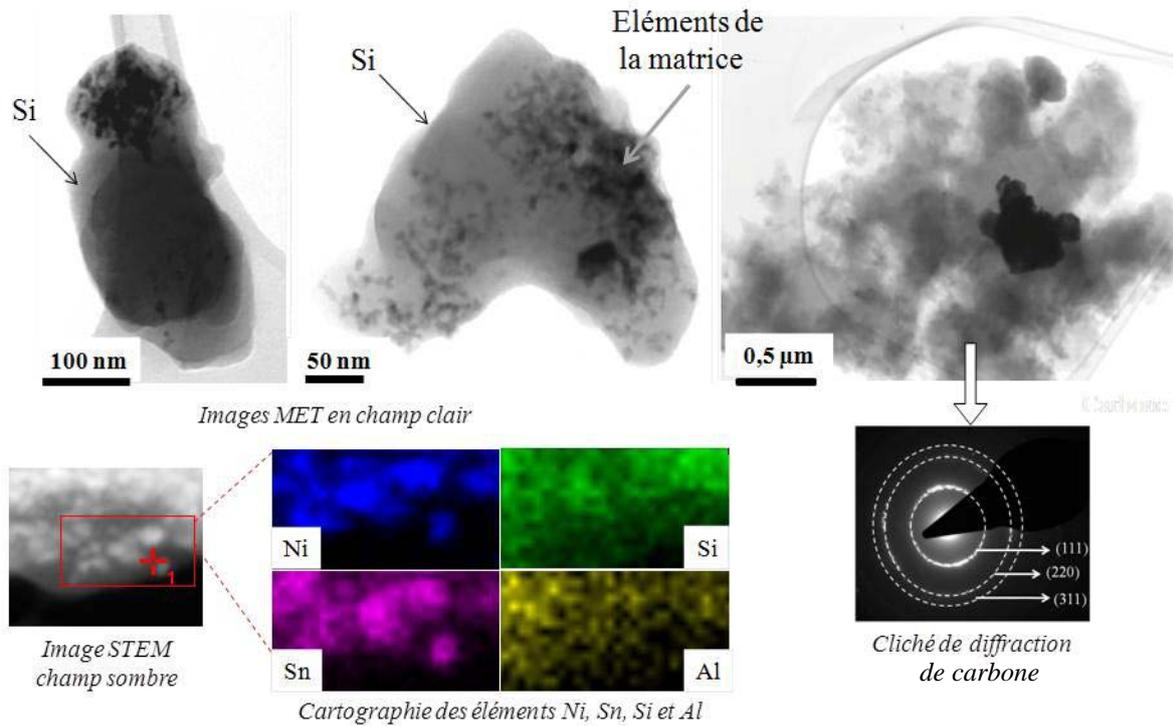


Figure 143 : Images MET post mortem en champ clair de l'électrode du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyé avec carbone, analyse EDX et cartographie des éléments Ni, Si, Sn et Al et cliché de diffraction électronique réalisé sur une zone du matériau.

Pour mieux caractériser ce matériau, une analyse EDX a été réalisée sur une zone d'une particule. La cartographie des éléments est donnée sur la figure 143. En effet, ces particules contiennent les deux éléments Ni et Sn qui se corrént parfaitement sur la cartographie. Cette parfaite superposition indiquerait la présence de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ qui se trouve préservée. Les éléments Si et Al sont bien dispersés sur toute la zone analysée.

La troisième image MET en champ clair (à droite), montre une microstructure complètement différente sous forme de mousse. Un cliché de diffraction a été réalisé sur le composite avec carbone et montre la structure du graphite. Après l'analyse, la zone sous le faisceau électronique s'évapore témoignant de la fragilité de ce matériau, ce qui nous laisse supposer qu'il s'agit de produits de décomposition de l'électrolyte, appuyant les résultats obtenus par les méthodes de caractérisation utilisées ci-avant.

Ainsi, le matériau de l'électrode post mortem a une microstructure très différente de celle déterminée avant le cyclage. Les particules nanométriques qui couvrent les grandes particules de Si sont composées d'après la cartographie par EDX de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$. Cette phase est réversible durant le cyclage tandis que les particules de Si perdent leur forme

initiale, se détachent de la matrice et se coalescent pour former de plus larges particules. Ces transformations que subissent les particules de Si pourraient expliquer le besoin de renouvellement de la couche passivante SEI, qui se produit dès lors qu'il y a une nouvelle surface.

2.3.3.3 Effet de la variation du taux de carbone:

Les deux composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyés avec 5 m% et 15 m% de carbone graphite ont été testés par cyclage galvanostatiques sous les conditions habituelles. Les profils des premiers cycles de ces composites en comparaison avec le composite à 10 m% de carbone et celui broyé sans carbone sont présentés sur la figure 144-A et les capacités obtenues pour la lithiation et la délithiation en fonction du nombre de cycles sont données sur la figure 144-B. Sur le tableau 35, nous détaillons et comparons les résultats électrochimiques de ces quatre matériaux.

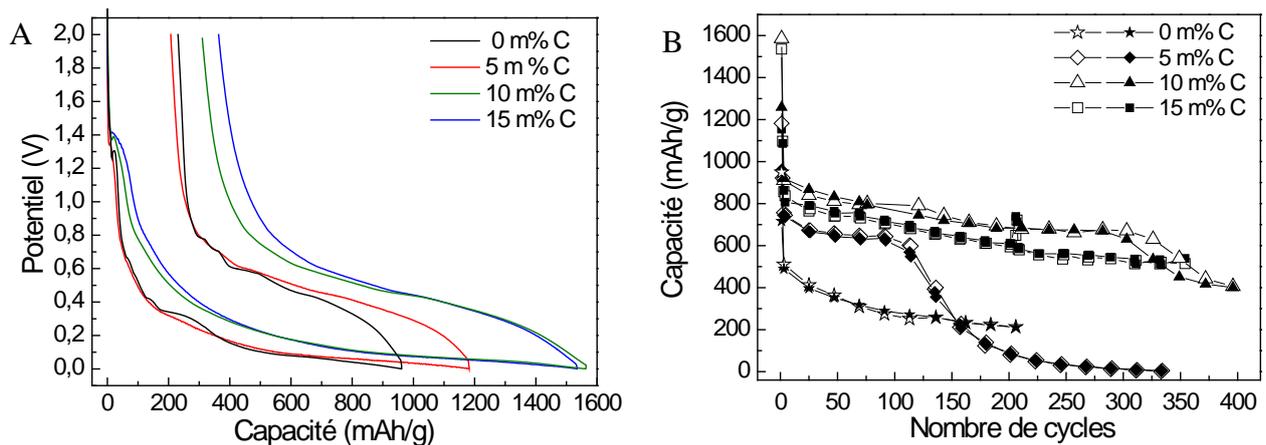


Figure 144 : (A) Comparaison des profils des premiers cycles électrochimiques des composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyés avec 0 m%, 5 m%, 10 m% et 15 m% de carbone graphite.

(B) Capacités en fonction du nombre de cycles lors du cyclage galvanostatique. Les signes vides correspondent à la lithiation et les pleins à la délithiation.

Les profils des composites contenant différents taux de carbone sont tous lisses et ne contiennent pas de plateaux caractéristiques à la différence du composite sans carbone. Il est à remarquer d'après ces profils que les capacités des premières lithiations varient selon le taux de carbone contenu. Plus on ajoute de carbone, plus la capacité irréversible est importante.

Performances électrochimiques								
Taux de carbone	1 ^{ère} lithiation (mAh/g)	1 ^{ère} délithiation (mAh/g)	Cap. Irréversible au 1 ^{er} cycle (%)	Max. de cycles atteint	Perte / cyc. (%)	Capacité 25 ^{ème} cyc. (mAh/g)	Capacité 200 ^{ème} cyc. (mAh/g)	Etat de stabilité de la cellule
0 m%	949	717	24	206	0,28	397	211	Décroissante
5 m%	1182	962	19	334	0,30	669	90	Décroit après 100 cycles
10 m%	1586	1259	20	425	0,14	868	684	Légèrement décroissante
15 m%	1535	1154	25	355	0,11	791	610	Légèrement décroissante

Tableau 35: Comparaison des performances électrochimiques des composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyés avec 0 m%, 5 m%, 10 m% et 15 m% de carbone graphite.

D'après la figure 144-B et le tableau 35, de manière générale, les composites les plus riches en carbone sont les plus performants en terme de capacité et de stabilité électrochimique. Pour les composites pauvres en carbone, la capacité de la première lithiation du composite contenant 5 m% de carbone graphite est supérieure à celle du composite sans carbone mais reste inférieure à celle des composites avec plus forte teneur en carbone. Ceci est attribué à une diminution de la quantité de Si dans le composite qui réagit pendant le broyage mécanique. Néanmoins, pendant les 100 premiers cycles, la stabilité du composite à 5 m% est bien meilleure que celle du composite sans carbone. Cette quantité de carbone permet vraisemblablement de ralentir la coalescence des particules au sein du composite. D'après ces observations, il est bien clair qu'une quantité de 5 m% de carbone graphite a des effets positifs sur les performances électrochimiques du composite mais reste insuffisante car une chute brusque de la capacité réversible a lieu après 100 cycles.

Le composite à 15 m% de carbone graphite fournit une capacité à la première charge légèrement inférieure à celle du composite ne contenant que 10 m% de carbone. Toutefois cette différence de capacité entre les deux composites à différents taux de carbone n'est pas significative par rapport à la dispersion des mesures liée aux conditions de préparation de l'encre, des électrodes et des cellules.

Sur la figure 145 nous représentons la capacité irréversible au premier cycle et la perte par cycle obtenue par chacun des composites en fonction de la quantité du carbone graphite ajoutée. Remarquons que la capacité irréversible est plus importante, de l'ordre de 25 %, pour les deux composites contenant 0 m% et 15 m% de carbone, et de l'ordre de 20 m% pour les composites intermédiaires. L'augmentation de cette capacité irréversible pour le composite le plus riche en carbone graphite peut être expliquée par l'augmentation de la surface spécifique due au carbone. Alors que pour le composite sans carbone, la capacité irréversible se rapporte non seulement à la formation de la couche SEI mais aussi à la réduction des oxydes de surface. Ces oxydes sont plus importants dans ce composite à cause de la présence de la phase β -Sn plus susceptible d'être oxydée. D'autre part, l'augmentation du taux de carbone est bénéfique pour la tenue au cyclage de l'électrode pour toute quantité de carbone ajoutée.

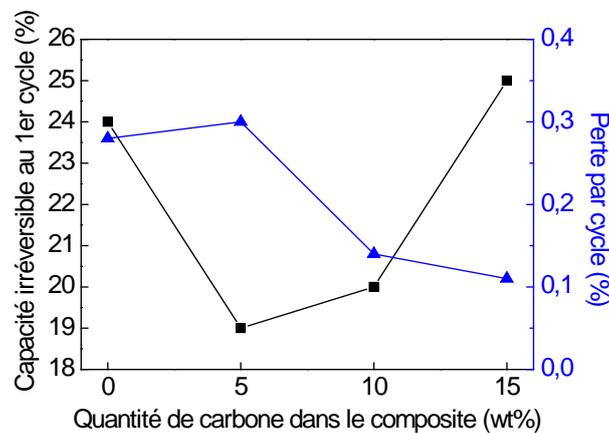


Figure 145 : Evolution de la capacité irréversible au premier cycle et la perte par cycle en fonction de la quantité de carbone graphite ajoutée aux composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyés avec 0 m%, 5 m%, 10 m% et 15 m% de carbone graphite.

Ainsi, il est préférable d'augmenter le taux de carbone dans le composite vu la bonne stabilité électrochimique obtenue, même si la capacité irréversible au premier cycle augmente provoquant une légère diminution de la capacité réversible moyenne. Il est à noter, toutefois, que l'optimum obtenu est pour un pourcentage de carbone de 10 m% pour une bonne stabilité et une capacité irréversible basse.

2.3.3.4 Effet de l'augmentation de la durée de broyage :

Le temps de broyage est un paramètre important dans l'étude d'optimisation du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$). Ici nous évaluons les caractéristiques électrochimiques de ce composite synthétisé par broyage mécanique pendant 40 h.

Sur la figure 146-A sont comparés les profils des premiers cycles des deux composites broyés avec carbone pendant 20 h et 40 h ainsi que le composite broyé sans carbone pendant 20 h. La figure 146-B compare les courbes de capacité en fonction du nombre de cycles pour les mêmes composites et le tableau 36 donne les résultats détaillés de l'analyse électrochimique.

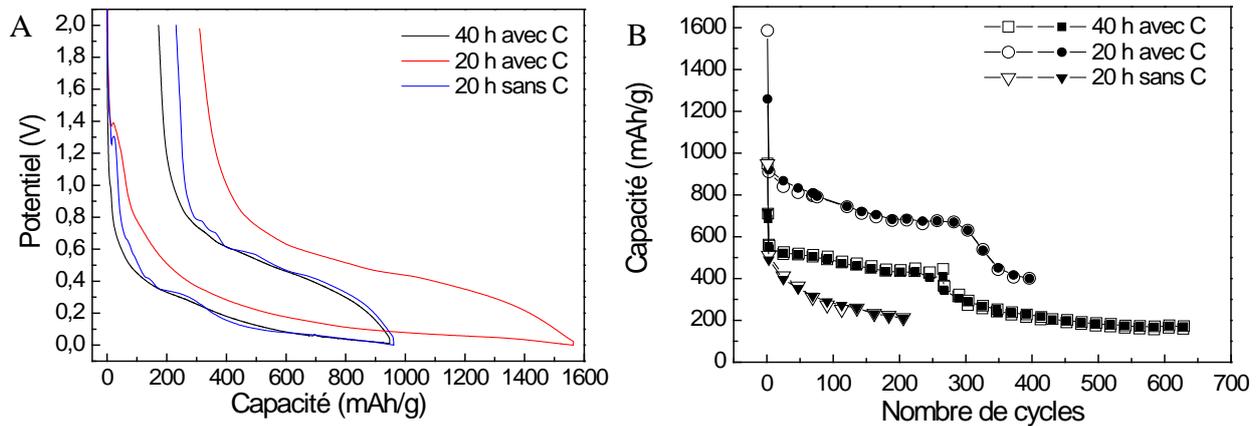


Figure 146 : (A) Comparaison des profils des premiers cycles électrochimiques des composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyés 20 h et 40 h et le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé sans carbone pendant 20h. (B) Les capacités en fonction du nombre de cycles lors du cyclage galvanostatique des mêmes composites. Les signes vides correspondent à la lithiation et les pleins à la délithiation.

Performances électrochimiques

Temps de broyage	1 ^{ere} lithiation (mAh/g)	1 ^{ere} délithiation (mAh/g)	Capa. Irréversible au 1 ^{er} cycle (%)	Max. de cycles atteint	Perte/ cyc. (%)	Capacité 25 ^{eme} cyc. (mAh/g)	Capacité 200 cyc. (mAh/g)	Etat de stabilité de la cellule
40h avec C	950	710	25	629	0,11	522	432	Assez stable
20h avec C	1586	1259	20	311	0,14	868	684	Légèrement décroissante
20h sans C	949	717	24	245	0,28	397	211	Décroissante

Tableau 36: Comparaison des performances électrochimiques des composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$) broyés 20 h et 40 h et le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) broyé sans carbone pendant 20h.

Le profil du premier cycle du composite broyé 40 h ne contient aucun plateau caractéristique de potentiel. C'est un profil lisse ressemblant à celui du composite broyé 20 h avec carbone.

Néanmoins le composite broyé 40 h fournit une capacité au premier cycle du même ordre que celle obtenue par le composite broyé 20 h sans carbone.

Comme il peut être remarqué sur la figure 146-B et sur le tableau 36, le temps de broyage prolongé diminue de 40 % la valeur de la capacité réversible fournie par le composite en comparaison avec le composite broyé seulement 20 h. Les capacités fournies pendant les premiers cycles sont comparables à celles du composite broyé sans carbone. Toutefois, la stabilité du matériau broyé 40 h est améliorée jusqu'à 250 cycles par rapport aux deux autres composites. Les temps de broyage supérieurs à 20 h sont donc défavorables pour la capacité électrochimique du matériau, mais améliorent la stabilité de la capacité réversible pour un certain nombre de cycles.

2.3.3.5 Récapitulatif :

Nous avons étudié les performances électrochimiques des deux composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) et ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$), en terme de capacité, de leur réactivité vis-à-vis du lithium lors du cyclage électrochimique et de la cinétique de l'ion Li^+ dans chacun des deux matériaux. Pour mettre en évidence la différence entre ces deux composites broyés avec et sans carbone, nous les comparons dans ce qui suit (figure 147 et tableau 37).

Les constatations suivantes peuvent être faites :

- La capacité fournie par le composite avec carbone vaut le double de celle fournie par le composite sans carbone.
- La capacité irréversible est plus importante dans le composite sans carbone.
- La stabilité de la capacité réversible en fonction du nombre de cycle est deux fois meilleure dans le composite avec carbone (figure 147-A). Toutefois il a été constaté que la diminution même réduite mais continue de la capacité pendant le cyclage électrochimique vient du renouvellement continu de la couche SEI. Cette couche a été observée par microscopie électronique et une étude sur la quantité du lithium consommé le prouve. Quant à la chute brutale après 280 cycles, celle-ci peut être due à une désagrégation du matériau qui provoquerait une création de nouvelles surfaces non passivées et qui induirait d'une part une

perte de contacts électriques et par conséquent chute de capacité et d'autre part une augmentation de la décomposition d'électrolyte.

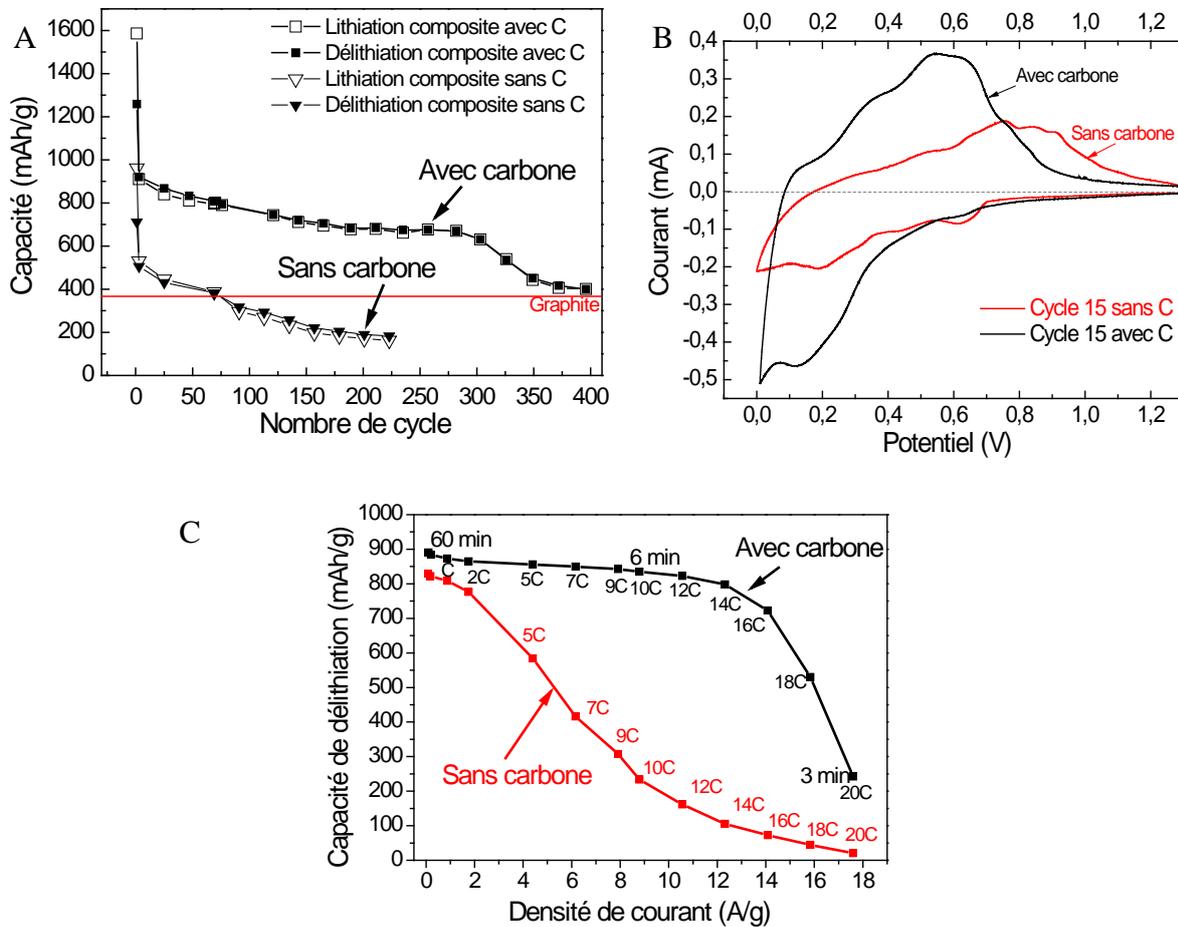


Figure 147 : Comparaison des performances électrochimiques des deux composites $(Ni_{3,4}Sn_4 + Si + Al)$ et $(Ni_{3,4}Sn_4 + Si + Al + C)$ broyés avec et sans carbone. (A) Cyclage galvanostatique. (B) Voltammétrie cyclique. (C) Cinétique.

Performances électrochimiques

Composite	1 ^{ere} charge (mAh/g)	1 ^{ere} décharge (mAh/g)	Cap. irréversible au 1 ^{er} cycle (%)	Max de cycles atteint	Perte / cyc. (%)	Capacité 25 ^{eme} cyc. (mAh/g)	Capacité 200 cyc. (mAh/g)	Etat de stabilité de la cellule
sans C	949	717	24	206	0,28	397	211	Décroissante
avec C	1586	1259	20	311	0,14	868	684	Légèrement décroissante

Tableau 37: Comparaison des performances électrochimiques des composites $(Ni_{3,4}Sn_4 + Si + Al)$ et $(Ni_{3,4}Sn_4 + Si + Al + C)$ broyés avec et sans carbone.

- La réactivité des deux composites est différente vis-à-vis du lithium (figure 147-B). La voltammétrie cyclique montre que la réactivité de Sn dans le composite sans carbone est plus accentuée en comparaison avec Si tandis que ce dernier est plus actif pour le composite avec carbone. La réactivité de Sn est variable d'un cycle à l'autre dans le composite sans carbone. Ceci indique un léger changement structural lors du cyclage pouvant être une des causes de la chute de capacité. Par contre, une excellente réversibilité des réactions de lithiation dans le cas du composite avec carbone est démontrée.
- Les analyses in-situ par DRX ou par Mössbauer montrent que dans les deux cas, la matrice et les particules de Si réagissent. Nous avons pu suivre la formation des alliages Li_xSn formés lors du cyclage électrochimique. La réactivité est réversible et une reconstitution des phases initiales est observée. Nous avons également pu prouver la réactivité de la phase pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ avec le lithium dans le cas du composite sans carbone.
- Dans les deux cas une distinction des alliages Li_xSn formés a pu être réalisée. Pour le composite sans carbone, l'apparition des phases pauvres en lithium Li_2Sn_5 , LiSn et Li_7Sn_3 a lieu avant la formation des phases Li_5Sn_2 et Li_7Sn_2 à la fin de lithiation. Pour le composite avec carbone, la formation de phase Li_7Sn_3 prend place puis viennent les phases plus riches Li_5Sn_2 et Li_7Sn_2 .
- Le silicium quant à lui réagit avec le lithium puis s'amorphise dès le premier cycle. La composition des alliages Li_xSi n'a pu être déterminée.
- La diffusion de l'ion Li^+ est plus rapide dans le composite avec carbone en comparaison de celui sans carbone résultant en une excellente cinétique (figure 147-C).

Nous pouvons déduire des constatations ci-avant que le carbone a une influence importante sur les performances électrochimiques des composites. Une amélioration très importante est réalisée lors de l'utilisation du carbone. Nous discuterons la relation entre la structure des matériaux et leurs performances électrochimiques dans le chapitre IV qui suit.

3. Bibliographie :

- [1] Y. Oumellal, "Réactivité électrochimique des hydrures métalliques vis-à-vis du lithium: Electrodes négatives pour batteries Li-ion - Stockage gazeux de l'hydrogène," L'UNIVERSITE DE PICARDIE JULES VERNE, Amiens, (2009), pp. 221.
- [2] R. Hu, M. Zeng, C. Y. V. Li, M. Zhu, Microstructure and electrochemical performance of thin film anodes for lithium ion batteries in immiscible Al-Sn system, *J. Power Sources*, 188 (2009) 268-273.
- [3] B. A. Boukamp, G. C. Lesha, R. A. Huggins, All-Solid Lithium Electrodes with Mixed-Conductor Matrix, *Journal of Electrochemical Society*, 128 (1981) 725-729.
- [4] U. Kasavajjula, C. Wang, A. J. Appleby, Nano- and bulk-silicon-based insertion anodes for lithium-ion secondary cells, *J. Power Sources*, 163 (2007) 1003-1039.
- [5] W. Wang, N. K. Prashant, Reversible high capacity nanocomposite anodes of Si/C/SWNTs for rechargeable Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 172 (2007) 650-658.
- [6] M. S. Park, Y. J. Lee, S. Rajendran, M. S. Song, H. S. Kim, J. Y. Lee, Electrochemical properties of Si/Ni alloy-graphite composite as an anode material for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 5561-5567.
- [7] Z. Chen, J. Qian, X. Ai, Y. Cao, H. Yang, Electrochemical performances of Al-based composites as anode materials for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 54 (2009) 4118-4122.
- [8] M. Au, S. McWhorter, H. Ajo, T. Adams, Y. Zhao, G. J., Free standing aluminum nanostructures as anodes for Li-ion rechargeable batteries, *J. Power Sources*, 195 (2010) 3333-3337.
- [9] Y. Hamon, T. Brousse, F. Jousse, P. Topart, P. Buvat, D. M. Schleich, Aluminum negative electrode in lithium ion batteries, *J. Power Sources*, 97-98 (2001) 185-187.
- [10] M. J. Lindsay, G. X. Wang, H. K. Liu, Al-based anode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources*, 119-121 (2003) 84-87.
- [11] K. K. D. Ehinon, S. Naille, R. Dedryvère, P.-E. Lippens, J.-C. Jumas, D. Gonbeau, Ni₃Sn₄ Electrodes for Li-Ion Batteries: Li-Sn Alloying Process and Electrode/Electrolyte Interface Phenomena, *Chem. Mater.*, 20 (2008) 5388-5398.
- [12] H. Y. Lee, S. W. Jang, S. M. Lee, S. J. Lee, H. K. Baik, Lithium storage properties of nanocrystalline Ni₃Sn₄ alloys prepared by mechanical alloying, *J. Power Sources*, 112 (2002) 8-12.
- [13] C. Janot, L'effet Mössbauer et ses applications à la physique du solide et à la métallurgie physique, vol. 8. Nancy, 1972.

Chapitre IV

Discussion

Chapitre IV

Discussion

Jusqu'ici nous avons traité séparément les propriétés structurales et électrochimiques des matériaux composites. Nous avons différencié ces propriétés selon les éléments ajoutés avant broyage (Si, Al ou C) au composé intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$. Mais quel est réellement l'impact de chacun de ces éléments sur les performances électrochimiques des composites après le broyage ? Dans ce chapitre, nous discutons les résultats obtenus dans les deux chapitres précédents en faisant le lien entre les propriétés structurales et électrochimiques pour une meilleure compréhension et synthèse.

Les questions suivantes se posent :

- Quel est le rôle du carbone ? quels sont ses avantages et ses inconvénients ?
- La nature de la matrice a-t-elle un lien avec les performances électrochimiques du composite ?
- Quel effet a l'aluminium sur l'ensemble des propriétés des composites ?

Chapitre IV : Discussion

1. Effet de l'influence du carbone :	218
1.1 Effet de la nature de la matrice sur les performances électrochimiques :	219
1.1.1. La capacité :	219
1.1.2. La stabilité électrochimique:	222
1.1.3. La cinétique :	225
1.2 Inconvénients du carbone :	226
1.2.1 Surface spécifique :	226
1.2.2 Influence sur le composé intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$:	227
2. Effet de l'aluminium sur la bonne performance des matériaux :	227
2.1 Influence sur le composé $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$:	228
2.2 Influence sur le composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) :	228
3. Récapitulatif :	233
4. Bibliographie :	235

1. Effet de l'influence du carbone :

L'utilisation du carbone avait comme but au départ d'améliorer la conductivité électronique du matériau mais également d'être utilisé comme agent lubrifiant permettant de réduire davantage la taille des particules pendant le broyage mécanique et éviter l'agglomération du matériau. Néanmoins, d'après les études que nous avons effectuées sur nos composites, nous avons découvert que le carbone a autres propriétés intéressantes.

La première est l'**amortissement** des chocs mécaniques lors du broyage. Ce phénomène est mis en évidence lors du broyage du composé intermétallique avec carbone pour lequel la taille des cristallites de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ diminue lentement en fonction du temps de broyage alors qu'elle diminue brusquement lors du broyage sans carbone (figures 24 et 28 chapitre II) . Toutefois, le carbone n'a pas d'influence sur la taille finale des cristallites de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ car elle est du même ordre (~ 7 nm) après 20 h de broyage avec ou sans carbone. L'effet de l'amortissement a été également prouvé pour les autres matériaux étudiés.

La deuxième propriété est la **lubrification**. En effet, la taille des agglomérats dans les composites avec carbone est plus petite que dans les composites sans carbone (figures 59 et 67 chapitre II).

Le carbone compte comme troisième propriété la **dispersion**. La densité apparente des matériaux avec carbone est plus basse que dans les matériaux sans carbone (tableaux récapitulatif 18 et 26, chapitre II).

Finalement, le carbone joue le rôle d'une **barrière** de protection contre les réactions chimiques lors du broyage. Cette propriété est très importante. Le carbone se place aux interfaces entre les deux phases Si et $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ empêchant leur réaction. De ce fait, en fonction de la présence du carbone ou non, deux natures de matrices peuvent se former (nous traiterons le cas des composites complets ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$) avec et sans carbone):

- ▶ En présence de carbone la matrice est composée de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$, du carbone et de traces des phases $\beta\text{-Sn}$ et de $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$.
- ▶ En absence de carbone la matrice est composée majoritairement de la phase $\beta\text{-Sn}$ et de la phase pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$.

Il est toutefois nécessaire de préciser que cette propriété n'est pas durable avec le temps de broyage. Plus le temps de broyage augmente et moins le carbone protège les différentes phases de réagir les unes avec les autres.

1.1 Effet de la nature de la matrice sur les performances électrochimiques :

Nous avons vu lors de la comparaison des performances électrochimiques des deux composites avec et sans carbone (chapitre III), que celles-ci sont bien meilleures en présence du carbone. Ici nous expliquons les raisons pour lesquelles le composite avec carbone présente de très bonnes performances électrochimiques.

1.1.1. La capacité :

Une grande partie de la capacité globale du matériau est fournie par l'élément Si. Cet élément étant le plus capacitif dans le matériau (3100 mAh/g), sa proportion dans le mélange est très importante. Or, dans le composite sans carbone, une partie du Si est consommée en réagissant avec la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ pour produire la phase pseudo binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$. Par conséquent, la quantité de Si pur dans le composite avec carbone est plus importante que dans celui sans carbone d'où la valeur plus élevée de la capacité globale (tableau 38).

Nature de la matrice	m% de Si déterminé par analyse Rietveld	Capacité de délithiation au 1 ^{er} cycle (mAh/g)	Capacité de délithiation au 25 ^{ème} cycle (mAh/g)
$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{C}$	22	1586	868
$\beta\text{-Sn} + \text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$	15	949	397

Tableau 38 : Influence de la nature de la matrice sur la capacité fournie par le composite.

D'autre part, la nature des phases dans la matrice, est aussi décisive de la valeur de la capacité globale. Les analyses in-situ des deux composites avec et sans carbone (chapitre III) montrent que la matrice, quelle que soit sa nature, réagit avec le lithium lors du premier cycle, et ce pour les deux composites avec et sans carbone. Ce résultat a été vérifié par les deux

méthodes d'analyse DRX et spectroscopie Mössbauer ^{119}Sn qui prouvent que les matrices sont actives au moins au premier cycle.

Pour évaluer la valeur de la capacité fournie par chaque matrice, nous supposons que toutes les phases de la matrice réagissent entièrement lors du premier cycle et fournissent des capacités de l'ordre de celles des phases pures obtenues lors de leurs analyses individuelles. Soient la phase nanostructurée $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ pour le composé broyé avec carbone et les phases $\beta\text{-Sn}$ et $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$ pour le composé broyé sans carbone. Calculons les capacités estimées $C_{\text{estimée}}^{\zeta}$ pour ces deux composites, à partir des capacités expérimentales de délithiation au premier cycle de chaque phase C_{exp}^{ζ} et leurs pourcentages obtenus par analyse Rietveld $m\%_{\zeta}$, tel que :

$$C_{\text{estimée}}^{\zeta} = \sum_{\text{phases } \zeta} C_{\text{exp}}^{\zeta} \times m\%_{\zeta} \quad (\text{E6})$$

Les capacités des phases sont toutes des valeurs expérimentales (chapitre II) sauf pour la phase pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$ qui n'a pas pu être testée individuellement car cette phase est métastable*. La valeur qui lui est attribuée est une valeur approximative obtenue pour le composé NiSi_2 étudié par Wen et Coll. [1]. Nous avons choisi les capacités de délithiation du premier cycle pour éviter la partie capacitive irréversible due à la formation de la couche SEI.

Dans le tableau 39 nous comparons les capacités estimées ci-avant aux valeurs des capacités expérimentales obtenues par les composites et aux valeurs des capacités spécifiques calculées à partir des pourcentages des différents éléments comme suit :

$$C_{\text{calculée}}^{\text{élem}} = \sum_{\text{éléments } i} \frac{x \times F}{M_i} \times m\%_i \quad (\text{E7})$$

avec x le nombre des atomes de lithium dans les alliages Li_xSn ou Li_xSi , F la constante de Faraday, M_i la masse atomique de chaque élément i ($i=\text{Si}$, Sn ou Al) et $m\%_i$ le pourcentage massique de chaque élément dans la composition nominale du composite.

* La synthèse de la phase pseudo binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$ par méthodes de métallurgie (four à induction et recuit) classique n'a pas pu être réalisée.

Pour le composite sans carbone, la comparaison des valeurs des capacités estimées et expérimentales dans le tableau 39 montre que ces deux valeurs sont proches. Nous en déduisons que la réactivité de l'ensemble de ces phases dans le composite sans carbone se fait identiquement à la réactivité individuelle de chaque phase. Toutefois, cette valeur reste inférieure à la capacité estimée des éléments qui vaut presque le double si on estime que chaque élément actif vis-à-vis du lithium réagit entièrement dans la phase où il est inclus. Cette perte de capacité provient principalement de la phase pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$ qui contient l'élément Si. Celui-ci réagit différemment quand il est inclus dans cette phase par rapport à l'état élémentaire.

Composite	Phases	Capa. 1 ^{ère} délithiation des phases (mAh/g)	m % des phases	$C_{calculée}^{élé}$ (mAh/g)	$C_{estimée}^{\zeta}$ (mAh/g)	Capacité du composite expérimentale mesurée (mAh/g)
Sans C	$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$	382	5	1280	776	717
	$\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$	200	25			
	Si	2637	15			
	$\beta\text{-Sn}$	567	55			
Avec C	$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$	382	73	1280	884	1259
	$\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$	200	< 1			
	Si	2637	22			
	$\beta\text{-Sn}$	567	4			

Tableau 39 : Comparaison des capacités estimées et expérimentales dans les composites broyés avec et sans carbone. Les pourcentages du composite avec carbone sont corrigés de la proportion du carbone de 10 m%.

Pour le composite avec carbone, l'effet inverse est remarqué. La valeur estimée à partir des pourcentages des phases et de leurs capacités mesurées est bien inférieure à la valeur mesurée expérimentalement. Celle-ci est plutôt proche de la valeur calculée à partir des éléments. Cela indiquerait que les éléments actifs des phases contenues dans le composite avec carbone, réagissent toutes avec le lithium en fournissant des capacités proches de celles fournies par les éléments individuellement. Rappelons que la capacité théorique pour ce composite a été calculée en supposant la formation des deux alliages $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ et $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$. Puisque le composite avec carbone est formé principalement des phases Si et $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$, nous pouvons supposer que Sn dans la phase intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ réagit avec le lithium pour former un alliage de type $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$. Toutefois, les analyses Mössbauer ^{119}Sn in-situ ont montré la formation de l'alliage Li_7Sn_2 seulement (figure 136, chapitre III). Cela suppose que la

capacité du composite provient de l'élément Si qui formerait en plus de l'alliage $\text{Li}_{13}\text{Si}_4$ un deuxième alliage plus riche en lithium $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$. Cela explique la haute capacité de ce composite en comparaison de celui sans carbone.

On en déduit que la réactivité de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ avec le lithium est différente quand celle-ci est utilisée seule ou incluse dans un composite. Il est probable, que sa bonne réactivité dans le composite est liée à la nanostructure de celui-ci et à la présence des autres éléments comme le carbone, le silicium ou l'aluminium.

Ainsi, il est démontré que la matrice influence la valeur de la capacité globale fournie par le composite. Qu'en est-il de la stabilité électrochimique ?

1.1.2. La stabilité électrochimique:

Mise à part la valeur de la capacité, la nature de la matrice peut également influencer la stabilité de cette capacité le long du cyclage. Encore une fois, le composite avec carbone se caractérise par une stabilité bien meilleure que le composite sans carbone.

L'étude électrochimique sur le composé intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ synthétisé par métallurgie des poudres suivi du broyage pendant 20 h a montré que la stabilité électrochimique de ce composé est très intéressante (figure 94, chapitre III). Effectivement, malgré une capacité moyenne relativement faible le long du cyclage (200 mAh/g), celle-ci reste très stable pendant au moins 500 cycles. Ce résultat est exceptionnel. Il est probablement dû à la surstœchiométrie en Ni qui permet d'accommoder davantage les variations de volume quand l'atome Sn réagit avec le lithium suivant la réaction :



De plus, cette réaction est réversible lors de la délithiation et la réversibilité est assurée tout au long du cyclage. Il est possible que l'excédent en Ni aide à la reformation de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ lors de la délithiation. Malheureusement, nous n'avons pas de preuve expérimentale de la réaction proposée pour la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ cyclée seule. Il sera donc intéressant de réaliser des analyses in-situ ou ex-situ par DRX, Mössbauer de ^{119}Sn et également par des mesures magnétiques qui dévoileront la présence de Ni s'il se libère lors de la lithiation de $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$. Par ailleurs, il est important de rappeler que nous n'avons jamais observé lors des analyses

effectuées par DRX in-situ sur le composite avec carbone, la présence de Ni après délithiation du composite. Cela indique que si Ni est produit, il doit être sous forme amorphe.

L'ajout du carbone à ce composé intermétallique n'a aucune influence sur sa stabilité électrochimique. La bonne stabilité de ce composé intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ est la raison pour laquelle sa présence dans la matrice de notre composite est importante et par conséquent améliore notablement sa stabilité.

En plus de la stabilité de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$, nous avons remarqué lors des observations par microscopie MET (figure 69, chapitre II) que la présence du carbone permet de réduire la densité apparente de la matrice par son effet dispersant. Cette propriété est aussi importante pour la stabilité électrochimique car l'espace entre particules permet à son tour d'accommoder les expansions de volume des différentes phases.

D'autre part, les analyses in-situ par DRX (figure 129, chapitre III) et les analyses de voltamétrie cyclique du composite avec carbone (figure 127, chapitre III) montrent que les deux phases $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et Si réagissent avec Li à des potentiels différents. Cette alternance de potentiel a été citée dans la bibliographie (chapitre I) comme étant intéressante pour assurer la stabilité électrochimique au sein d'un matériau composite.

Dans le cas du composite sans carbone, la nature de la matrice est bien différente. Elle contient d'abord en majorité la phase $\beta\text{-Sn}$. Les analyses de microscopie électronique montrent que cette phase est nanométrique et bien dispersée dans la matrice (figure 63, chapitre II). Toutefois il est connu que pendant le cyclage électrochimique cette phase a tendance à coalescer. Par conséquent, le changement de volume des particules est plus important causant des fissures dans la matière et une perte de connectivité électrique, puis une chute progressive de la capacité. La matrice contient aussi la phase pseudo binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$. Pour comprendre le comportement électrochimique de cette phase, nous la comparons à la phase non substituée NiSi_2 . Les quelques études qui ont été faites sur le composé NiSi_2 ont montré, dans un cas, que le composé est inactif vis-à-vis du lithium [2]. Dans une autre étude menée par Wen et coll., il a été montré que NiSi_2 réagit avec le lithium pendant le premier cycle. Toutefois, sa réaction résulte en un composé NiSi_{2-y} suivant la réaction [1]:



D'après ces auteurs, la structure de NiSi_{2-y} serait très semblable à celle de NiSi_2 et est difficile à distinguer par DRX. Malheureusement, une large capacité irréversible résulte de cette réaction de conversion et le composé NiSi_{2-y} formé serait passif vis-à-vis du lithium et resterait cristallin pendant le cyclage.

Il est très probable que ce comportement soit similaire à celui de la phase pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$ présente dans notre composite. En effet, si nous observons les diffractogrammes de l'analyse DRX in-situ du composite sans carbone (figure 148), nous remarquons que le pic (220) diminue légèrement pendant la lithiation mais reste présent même à 0 V (figure 148-A). Rappelons que ce pic est commun aux deux phases Si et $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$. Sa diminution est le résultat de la réaction de l'élément Si avec Li. Pendant la délithiation, l'intensité du pic (220) reste stable (figure 148-B).

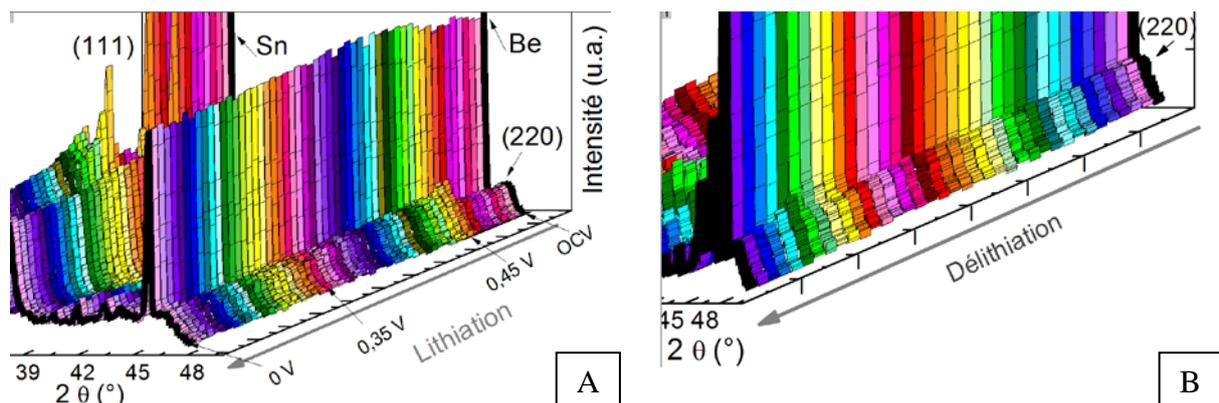


Figure 148 : Zoom sur l'évolution du pic (220) de Si et de la phase pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$ lors des analyses DRX in-situ du composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al}$). (A) Lithiation : le pic (220) diminue légèrement. (B) Délithiation, le pic (220) reste stable.

Ces remarques peuvent indiquer qu'en effet la phase pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$ réagit avec le lithium pendant le premier cycle produisant des intermétalliques de type Li_xSn (la réaction de Sn dans la phase pseudo binaire est prouvée par la spectroscopie ^{119}Sn Mössbauer in-situ figure 121, chapitre III), et une phase $\text{NiSi}_{1,7}$ passive vis-à-vis du lithium. Nous pouvons donc imaginer le mode de réaction de la phase pseudo-binaire comme suit:



Nous avons montré par spectroscopie Mössbauer ^{119}Sn in-situ que la phase pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$ est reformée après délithiation. Toutefois, ces mécanismes sont uniquement des propositions et une étude plus profonde sur la réactivité de la phase pseudo-binaire vis-à-vis du lithium est nécessaire. D'autres méthodes de caractérisation (spectroscopie XPS, RMN,...) seraient souhaitables.

Nous en concluons que deux causes sont à l'origine de la perte de la capacité lors du cyclage du composé sans carbone : la coalescence de Sn contenu dans la matrice tout au long du cyclage et la non réactivité de la phase $\text{NiSi}_{1,7}$ après réaction de la phase pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$ pendant le premier cycle.

Ainsi, nous avons montré comment la nature de la matrice de nos composés peut influencer sa stabilité électrochimique.

1.1.3. La cinétique :

L'étude de la cinétique électrochimique sur les deux composites contenant tous les éléments broyés avec et sans carbone montre que la diffusion de l'ion Li^+ dans le matériau est plus rapide dans le composite avec carbone. A partir de ce résultat, on pourrait imaginer que la nature de la matrice en est la cause, et que la diffusion de Li^+ dans la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et le carbone est bien plus rapide que dans la phase $\beta\text{-Sn}$ et la phase pseudo-binaire. Dans notre cas il nous est très difficile d'expliquer ce phénomène, car nous ne disposons pas à ce jour de toutes les données nécessaires. La diffusion du lithium ne dépend pas uniquement de la nature de la matrice mais aussi de celle des interfaces. Une étude plus approfondie est donc indispensable.

1.2 Inconvénients du carbone :

Le carbone montre de nombreux avantages comme nous avons pu le constater dans la discussion qui précède. Néanmoins, lors des études des différents matériaux (chapitre II et III), le carbone présente aussi deux inconvénients majeurs.

1.2.1 Surface spécifique :

Il est connu que le carbone a une large surface spécifique (29,4 m²/g dans notre cas). Ainsi, il est normal que son ajout au mélange de poudres augmente la surface spécifique de l'ensemble, non seulement à cause de la contribution de sa propre surface mais aussi par son effet lubrifiant qui permet de réduire la taille des particules et d'augmenter la surface spécifique de l'ensemble. Comme exemple, nous citons le composite (Ni_{3,4}Sn₄ + Si) dont la surface spécifique passe de 1,4 m²/g quand il est broyé sans carbone à 3,5 m²/g au broyage avec carbone. D'autre part, plus la surface spécifique d'un matériau est élevée et plus le lithium est consommé sous forme de capacité irréversible lors des premiers cycles électrochimiques. Cette capacité est consommée pour passiver les surfaces des matériaux et correspond à la formation de la couche SEI (Surface Electrolyte Interface) (chapitre I).

Effectivement, nous avons remarqué pour la majorité de nos matériaux que la capacité irréversible augmente avec l'ajout du carbone. Le tableau 40 compare les capacités irréversibles aux premiers cycles, obtenues pour les différents matériaux. Cette tendance est valable pour tous les matériaux sauf pour le matériau complet (Ni_{3,4}Sn₄ + Al + Si) broyé avec 10 m% de C. La haute valeur de la capacité irréversible remarquée sur le composite sans carbone, peut être expliquée par la contribution d'autres facteurs comme la formation d'une phase irréversible NiSi_{2-y} ou la réduction d'oxydes de surface.

En général, plus basse est la surface spécifique d'un matériau, moins il y a de capacité irréversible. Il faut donc trouver des solutions pour diminuer la surface spécifique du matériau tout en conservant une quantité suffisante de carbone pour assurer les bonnes performances électrochimiques. Dans ce contexte, il faut aussi se rappeler que plus la quantité de carbone est élevée plus la stabilité de la capacité est meilleure. Cette propriété est d'autant plus importante que le matériau sera utilisé face à une électrode positive dont la quantité de lithium est limitée.

Matériaux	Capacités irréversibles aux premiers cycles (%)	
	Broyé sans carbone	Broyé avec carbone
Ni _{3,4} Sn ₄	40	48
Ni _{3,4} Sn ₄ + Al	43	52
Ni _{3,4} Sn ₄ + Si	22	28
Ni _{3,4} Sn ₄ + Al + Si + 5 m% C	-	19
Ni _{3,4} Sn ₄ + Al + Si / (10 m% C)	24	20
Ni _{3,4} Sn ₄ + Al + Si + 15 m% C	-	25

Tableau 40 : Comparaison des capacités irréversibles aux premiers cycles pour les différents matériaux étudiés.

1.2.2 Influence sur le composé intermétallique Ni_{3,4}Sn₄ :

L'ajout du carbone au composé intermétallique Ni_{3,4}Sn₄ a plus d'inconvénients que d'avantages. En effet, malgré une légère augmentation de la capacité moyenne du matériau (de 190 à 200 mAh/g), la polarisation de celui-ci augmente notablement avec l'ajout du carbone. Malheureusement, l'augmentation de la polarisation est aussi source de perte de capacité.

Il a été également remarqué que l'intermétallique broyé avec carbone montre une cinétique moins bonne à hauts régimes de délithiation en comparaison avec celle du matériau broyé sans carbone. Cela est peut être du à la modification des interfaces entre les deux phases C et Ni_{3,4}Sn₄, qui ralentit la diffusion du lithium. Cet effet est inversé dans le cas du composite complet, lorsque non seulement les interfaces sont modifiées par la présence de carbone mais aussi la nature des phases de la matrice.

2. Effet de l'aluminium sur la bonne performance des matériaux :

Malgré la petite quantité d'élément Al dans les matériaux, son influence est notable. Des études faites par Hatchard et coll. sur des couches minces [3] (chapitre I) montrent que l'ajout de l'élément Al dans un alliage Si-Sn permet de faciliter l'amorphisation du matériau, d'augmenter sa capacité totale et d'améliorer sa tenue au cyclage. Dans cette étude, nous avons remarqué d'autres effets de l'aluminium sur le composite que nous éclaircissons ici.

Nous discutons comment Al modifie la microstructure des composites et par conséquent leurs performances électrochimiques.

2.1 Influence sur le composé $Ni_{3,4}Sn_4$:

La structure de la phase $Ni_{3,4}Sn_4$ est préservée lors du broyage mécanique du composé intermétallique seul ou avec Al. Les analyses DRX ne nous permettent pas de distinguer l'influence de Al sur la structure de $Ni_{3,4}Sn_4$ à cause de la qualité des diffractogrammes après broyage et de leur affinement difficile. Par contre, nous avons pu distinguer quelques différences lors des analyses électrochimiques. L'organigramme sur la figure 149 résume les résultats électrochimiques obtenus.

	Sans carbone	Avec carbone
Sans Al	190 mAh/g	200 mAh/g
Avec Al	160 mAh/g	270 mAh/g

$Ni_{3,4}Sn_4$

Figure 149 : Organigramme montrant l'influence de Al sur la capacité moyenne du composé $Ni_{3,4}Sn_4$.

Il est clair que l'influence de Al sur l'intermétallique $Ni_{3,4}Sn_4$ dépend de la présence du carbone. La combinaison du carbone et de l'élément Al permet d'augmenter considérablement la capacité de l'intermétallique $Ni_{3,4}Sn_4$ (augmentation de 42 %) alors que l'ajout d'Al seul, au même composé intermétallique diminue la capacité de celui-ci (diminution de 16%).

2.2 Influence sur le composite ($Ni_{3,4}Sn_4 + Si$) :

Commençons d'abord par la comparaison des différences structurales des composites ($Ni_{3,4}Sn_4 + Si$) après 20 h de broyage sans carbone, avec et sans Al. La comparaison des diffractogrammes DRX des deux composites est donnée sur la figure 150.

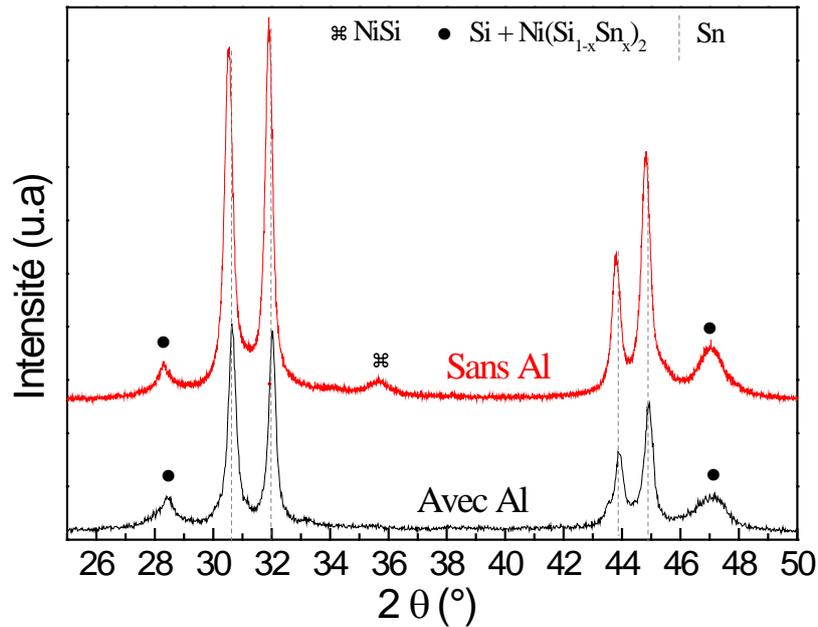


Figure 150 : Comparaison des deux diffractogrammes des composites $(\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si})$ broyés sans carbone, avec et sans Al.

Composite $(\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si})$		Composite $(\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al})$	
Phases	mol%	Phases	mol%
$\beta\text{-Sn}$	31	$\beta\text{-Sn}$	32
Si	35	Si	35
$\text{Ni}(\text{Si}_{0,78}\text{Sn}_{0,22})_2$	11	$\text{Ni}(\text{Si}_{0,85}\text{Sn}_{0,15})_2$	29
NiSi	23	$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$	4

Tableau 41: Comparaison des composition des deux composites $(\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si})$ broyés sans carbone avec et sans Al.

La caractérisation des deux composites a montré que la proportion des phases présentes est différente (tableau 41). D'abord, dans le composite sans Al, nous notons la présence de la phase NiSi en plus de la phase pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$. Ensuite, le taux de substitution x de Si par Sn dans la phase pseudo-binaire semble varier selon que l'on utilise Al ou non. En effet, dans le composite sans Al, le taux est de 0,22(6) contre 0,15(1) pour le composite avec Al.

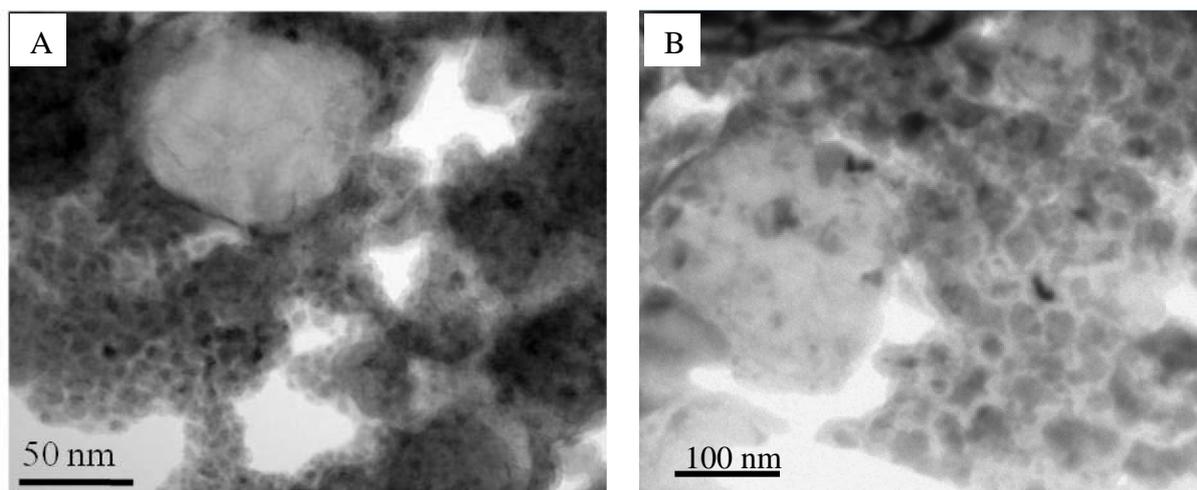


Figure 151 : Images MET en champ clair : Comparaison des microstructures des deux composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) (A) avec Al et (B) sans Al.

D'autre part, les images MET des deux composites avec et sans Al montrent que l'ajout de l'aluminium permet de réduire la taille des particules de la matrice (figure 151). Dans l'échantillon avec Al, la taille de ces particules est inférieure ou égale à 10 nm alors que dans l'échantillon sans Al, celles-ci dépassent cette taille pour atteindre une vingtaine de nanomètres. De plus les analyses chimiques par STEM de la matrice des deux composites (figure 152) montrent que la présence d'Al permet de l'homogénéiser. En effet, la dispersion des éléments contenus dans le composite est bien meilleure lorsqu'Al est présent.

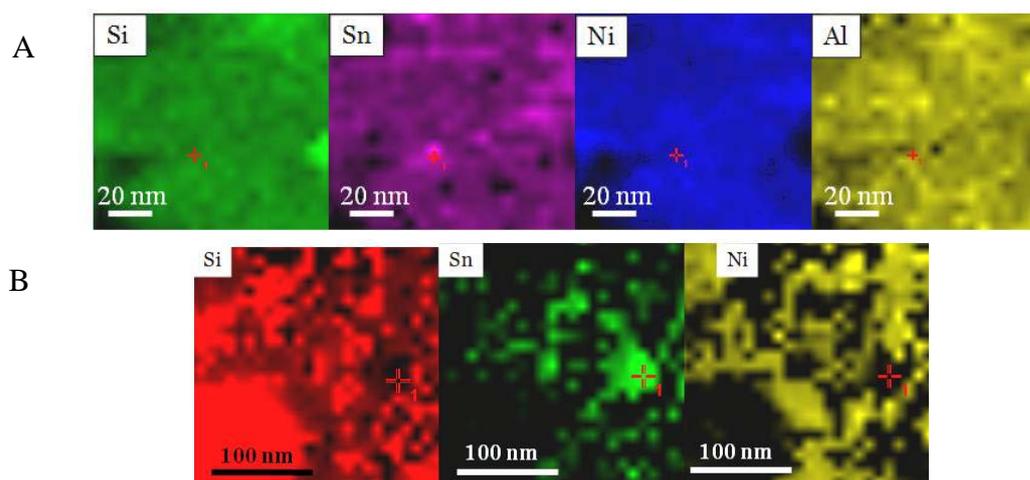


Figure 152 : Comparaison des analyses STEM réalisées sur les matrices des deux composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si}$) (A) avec Al et (B) sans Al.

Comparons maintenant les composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{C}$) broyés avec carbone, avec et sans Al. La figure 153 et le tableau 42 montrent respectivement les diffractogrammes DRX de ces deux composites et les pourcentages des phases obtenus par leur analyse Rietveld. Nous remarquons clairement que la quantité de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ dans le composite sans Al est inférieure à celle dans le composite avec Al. Cela se traduit par la réaction de 16 mol% de la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ avec Si dans le composite sans Al et en la production de 5 mol% de la phase $\beta\text{-Sn}$ (contre 1 mol% dans le composite avec Al) et probablement une phase pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ non incluse dans l'ajustement Rietveld. Le pourcentage de la phase Si évalué par l'analyse Rietveld est par conséquent surestimé à cause de la présence de cette phase pseudo-binaire dont la structure est proche de celle de Si (chapitre II). Ainsi, nous en déduisons que la présence de Al ralentit la réaction entre les deux phases $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et Si en présence de carbone.

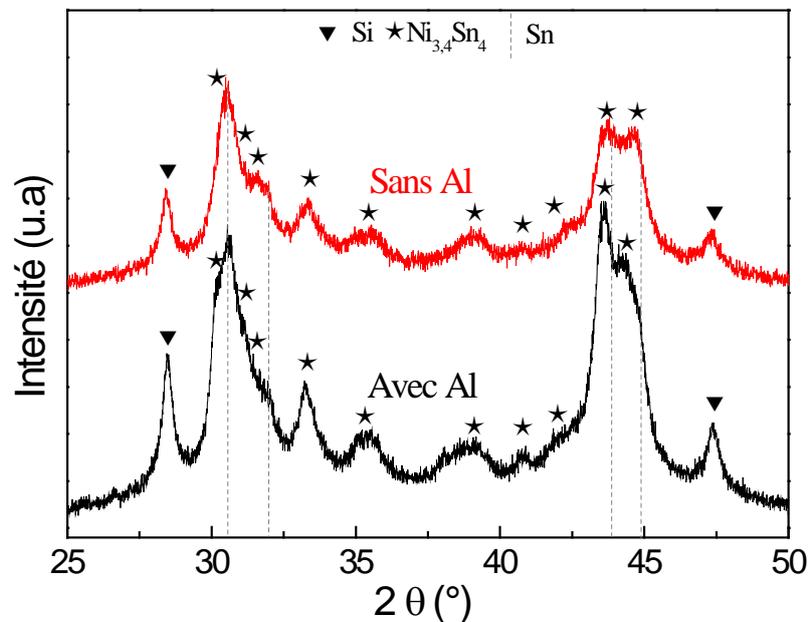


Figure 153 : Comparaison des deux diffractogrammes des composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{C}$) broyés avec carbone, avec et sans Al.

Composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{C}$)		Composite ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{Al} + \text{C}$)	
Phases	mol%	Phases	mol%
$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$	25 (1)	$\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$	32 (1)
Si	34 (1)	Si	31 (1)
$\beta\text{-Sn}$	5 (1)	$\beta\text{-Sn}$	1 (1)
C	36	C	36

Tableau 42 : Comparaison des composition des deux composites ($\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4 + \text{Si} + \text{C}$) broyés avec carbone, avec et sans Al.

Nous comparons par la suite les résultats des analyses électrochimiques de ces quatre composites (figure 154 et tableau 43). Al a un effet bénéfique quand il est accompagné du carbone. En effet, la capacité fournie par le composite avec carbone et avec Al est la plus élevée. Cela vient sans doute de la meilleure distribution des éléments dans le composite, notamment grâce à la bonne homogénéisation de la matrice, mais aussi à la haute préservation de la phase $Ni_{3,4}Sn_4$ dans la matrice en comparaison avec le composite sans Al. Ce dernier perd de ses performances malgré le peu de Sn produit (5 mol%).

Performances électrochimiques							
	1 ^{ère} lithiation (mAh/g)	1 ^{ère} délithiation (mAh/g)	Cap. Irrév. au 1 ^{er} cycle (%)	Max de cycles atteint	Perte / cyc. (%)	Capacité 25 ^{ème} cyc. (mAh/g)	Capacité 200 cyc. (mAh/g)
-	1082	845	22	115	0,49	527	-
C	1083	774	28	506	0,10	500	517
Al	949	717	24	206	0,28	397	211
C+ Al	1586	1259	20	311	0,14	868	684

Tableau 43: Comparaison des performances électrochimiques des composites ($Ni_{3,4}Sn_4 + Si$) broyés avec et sans carbone et avec et sans Al.

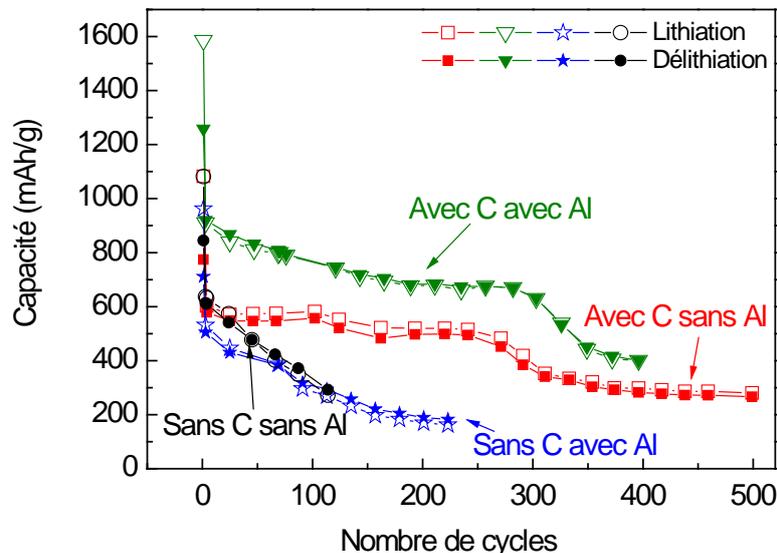


Figure 154 : Comparaison des capacités en fonction du nombre de cycles pour les composites ($Ni_{3,4}Sn_4 + Si + C$) broyés avec carbone avec et sans Al.

Dans le cas des composites sans carbone, Al n'a pas d'effet notable. La nature de la matrice, même si elle est très différente entre ces deux cas, ne change guère le résultat électrochimique du matériau. Il est même évident que la présence de Al dans le composite

sans carbone diminue ses performances électrochimiques. Rappelons que nous avons eu le même effet sur le composé intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$.

Ce résultat indique que les deux matrices se comportent de la même manière c'est-à-dire qu'ils ne réagissent pas avec le lithium pour les deux composites sans carbone avec et sans Al. Pour comprendre ces mécanismes, nous avons comparé nos résultats avec des études réalisées par d'autres groupes sur la lithiation des deux phases NiSi et NiSi_2 . Les résultats de ces études diffèrent d'une étude à l'autre. Pour certains, les deux phases NiSi et NiSi_2 sont inactives [2]. Cela n'est pas vrai pour la phase pseudo-binaire de type NiSi_2 dans notre cas, comme nous avons pu le montrer auparavant (figure 123, chapitre III). Par contre pour la phase NiSi dans le composite sans Al, il est possible que cela soit vérifié car nous n'avons aucune preuve expérimentale de la réactivité de cette phase avec le lithium. D'autres présumant que la phase NiSi réagit avec le lithium, en produisant les composés Li_xSi et Ni [4]. D'autres encore montrent que la réaction de la phase NiSi résulte en des phases Li_xSi amorphes et la phase Ni_2Si et que la réaction est complètement réversible [5]. Il est clair que nous ne pouvons pas conclure facilement sur la réactivité de la phase NiSi dans nos composites. Pour cette raison des méthodes de caractérisations complémentaires s'avèrent nécessaires.

Grâce à ces comparaisons, nous voyons qu'Al a une influence sur la composition et la microstructure des matériaux et par conséquent leurs performances électrochimiques. La combinaison du carbone et de l'aluminium permet d'améliorer les performances des matériaux alors que l'ajout d'Al seul, sans carbone, diminue la capacité.

3. Récapitulatif :

Pour récapituler nous proposons l'organigramme de la figure 155 dans lequel sont donnés les résultats structuraux et électrochimiques : les phases présentes dans chaque composite final, la capacité moyenne et l'état de sa stabilité électrochimique. Les phases réactives sont présentées au milieu de l'organigramme. L'ajout du carbone est indiqué sur les flèches.

Nous en concluons que la présence du carbone est très importante pendant le broyage mécanique. Il a comme rôle l'amortissement, la lubrification, la dispersion et le ralentissement de la réaction entre les deux réactifs $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et Si. Il permet par conséquent d'augmenter la capacité globale du matériau composite et d'améliorer sa stabilité électrochimique. Ces effets sont dus à la différenciation de deux types de matrices dont nous avons expliqué l'influence sur les performances électrochimiques :

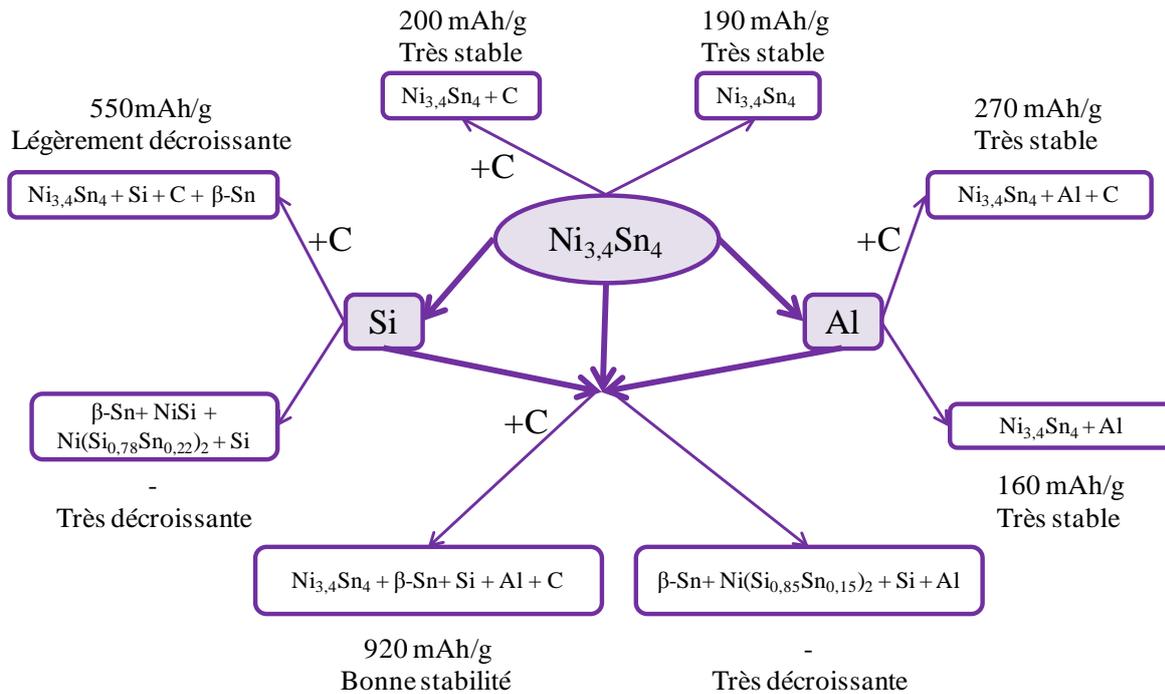


Figure 155 : Organigramme liant les résultats structuraux et électrochimiques des différents composites.

- La matrice carbonée contient la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$: cette phase se caractérise par son excellente stabilité et sa réaction avec le lithium est complètement réversible. Son association avec le carbone dans le composite permet d'avoir une très bonne cinétique électrochimique. Si l'élément Al est ajouté, la capacité globale du matériau est sensiblement améliorée. Elle atteint une moyenne de 920 mAh/g avec une bonne stabilité jusqu'à 300 cycles.
- La matrice sans carbone contient la phase $\beta\text{-Sn}$ et la phase pseudo-binaire $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$. Si Al est absent, la phase NiSi est aussi présente en plus des phases précédentes. La réactivité de ces phases avec le lithium n'est pas très bonne. La phase $\beta\text{-Sn}$ coalesce et fait chuter la capacité. Le silicium de la phase pseudo-binaire reste

inactif (possibilité de former un composé de formulation $\text{NiSi}_{1,7}$) et la phase NiSi est peu être aussi inactive. Ainsi, une quantité de l'élément Si se trouve condamnée, d'où la basse capacité réversible des matériaux sans carbone et leur très mauvaise stabilité électrochimique en comparaison avec les composites avec carbone.

Quant à l'élément Al, il a comme rôle de faciliter la nanostructuration, de permettre une meilleure homogénéisation de la matrice, de favoriser la formation de la phase pseudo-binaire de type $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ au lieu de la phase NiSi dans le composite sans carbone, et d'empêcher la réaction entre les deux phases $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et Si dans le composite avec carbone. Les résultats électrochimiques sont améliorés par la présence d'Al uniquement quand il est associé au carbone.

4. Bibliographie :

- [1] Z. S. Wen, S. Ji, J. Sun, F. Tian, R. Tian, J. Xie, Mechanism of lithium insertion into NiSi_2 anode material for lithium ion batteries, *Rare Metals*, 25 (2006) 77.
- [2] M. S. Park, Y. J. Lee, S. Rajendran, M. S. Song, H. S. Kim, J. Y. Lee, Electrochemical properties of Si/Ni alloy-graphite composite as an anode material for Li-ion batteries, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 5561-5567.
- [3] T. D. Hatchard, J. M. Topple, M. D. Fleischauer, J. R. Dahn, Electrochemical performance of SiAlSn films prepared by combinatorial sputtering, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 6 (2003) A129-A132.
- [4] G. X. Wang, L. Sun, D. H. Bradhurst, S. Zhong, S. X. Dou, H. K. Liu, Nanocrystalline NiSi alloy as an anode material for lithium-ion batteries, *J. Alloys Compd.*, 306 (2000) 249-252.
- [5] W. R. Liu, N. L. Wu, D. T. Shieh, H. C. Wu, M. H. Yang, C. Korepp, J. O. Besenhard, M. Winter, Synthesis and Characterization of Nanoporous NiSi-Si Composite Anode for Lithium-Ion Batteries, *Journal of electrochemical Society*, 154 (2007) 97-102.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives

Cette étude s'inscrit dans le cadre d'une recherche sur de nouveaux matériaux composites à base de silicium et de composés intermétalliques d'étain pour servir d'électrodes négatives dans les batteries Li-ion.

Ce travail avait comme objectifs principaux, la synthèse de composites de type $Ni_xSn_ySi_zAl_uC_v$ et leur caractérisation structurale et électrochimique. Le cahier des charges établi par SAFT et CMTR prévoyait que les matériaux synthétisés fournissent une capacité spécifique réversible d'au moins 750 mAh/g et une capacité irréversible inférieure à 15 % de la capacité totale. Leur durée de vie devait être supérieure à 200 cycles.

Pour répondre à ce cahier des charges, nous avons commencé par définir le concept de notre matériau composite, qui consiste à entourer des particules de Si par une matrice intermétallique multiélémentaire et nanostructurée de composition $Ni_{3,4}Sn_4 + Al + C$. Le concept a été défini en s'appuyant sur une étude bibliographique complète. Cette étude nous a permis d'abord de nous familiariser avec le domaine des batteries Li-ion, puis de comprendre leur fonctionnement et les différents matériaux qui les composent. Notre attention s'est portée sur les matériaux d'anode et particulièrement sur les systèmes binaires, ternaires et les matériaux composites. Nous avons montré par cette étude bibliographique l'importance des éléments comme Si et Sn pour apporter de la capacité au matériau de l'électrode en formant des alliages avec le lithium. D'autre part, la présence d'éléments secondaires actifs comme Al

et C ou inactifs comme Ni vis-à-vis du lithium, permet d'améliorer la durée de vie en accommodant les changements de volume importants que subissent les éléments les plus capacitifs (Si et Sn) lors de leur lithiation et délithiation.

Nous avons ensuite choisi la mécanosynthèse comme méthode la mieux adaptée pour obtenir une structure homogène et nanométrique du matériau composite et pour produire une quantité importante du matériau pour d'éventuelles applications industrielles.

Ainsi, nous avons réussi à synthétiser un matériau de composition nominale atomique $\text{Ni}_{0,14}\text{Sn}_{0,16}\text{Si}_{0,31}\text{Al}_{0,04}\text{C}_{0,35}$, ayant une microstructure sous forme de particules nanométriques de Si entourées par une matrice très homogène et nanostructurée. La matrice est composée principalement par la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$, de carbone et de quelques traces de la phase $\beta\text{-Sn}$. Ce composite fournit une capacité moyenne de 920 mAh/g avec une bonne stabilité jusqu'à 300 cycles et une excellente puissance de décharge mais une capacité irréversible au premier cycle de 20 %. Ce matériau a fait l'objet d'un dépôt de brevet et des résultats très satisfaisants ont été obtenus.

Ces bonnes performances électrochimiques proviennent de la présence des particules nanométriques de Si qui fournissent une forte capacité. Elles sont dues également à la phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ qui se caractérise par une excellente stabilité électrochimique et au carbone qui joue plusieurs rôles, l'ensemble étant combiné dans une structure nanostructurée et homogène. Dans ce manuscrit, nous avons montré que le carbone est un lubrifiant et dispersant qui permet la diminution de la taille des particules en formant des agglomérats moins denses et par conséquent des matériaux de plus grande densité apparente lors de la synthèse du composite par broyage mécanique. Cet effet de nanostructuration permet de multiplier les interfaces sur lesquelles le lithium réagit d'où la meilleure cinétique électrochimique et la haute capacité. Le carbone se place également d'une manière homogène dans la matrice du composite, recouvrant les différentes particules des phases présentes. Il les protège de réagir les unes avec les autres lors du broyage en préservant les deux phases importantes Si et $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ pour la capacité et la stabilité électrochimique. Si le carbone est absent lors du broyage, ces deux phases réagissent entre elles, produisant des phases de type NiSi, $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ et la phase $\beta\text{-Sn}$, dont les performances électrochimiques sont mauvaises en terme de cyclabilité (problème de coalescence). Ces effets ont été dévoilés par des méthodes

de caractérisation complémentaires et puissantes comme la diffraction des rayons X, la spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn , la microscopie électronique MET et MEB et les analyses chimiques par EDX et EFTEM. Les performances électrochimiques ont été mesurées par des cyclages galvanostatiques, par voltamétrie cyclique et des mesures cinétiques.

Le lien entre la microstructure des composites et leurs performances électrochimiques a été discuté. Nous avons défini deux types de matrices selon que l'on utilise du carbone pour le broyage ou non. Une matrice dont les phases majoritaires sont le composé intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ et le carbone et une matrice sans carbone avec les phases majoritaires $\beta\text{-Sn}$ et $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ dont nous avons pu déterminer la composition. La réactivité des différentes phases contenues dans les composites a été analysée par deux méthodes in-situ : la DRX et le Mössbauer de ^{119}Sn . Nous avons montré que les phases Si et $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ contenues dans le composite avec carbone réagissent avec le lithium pendant le cyclage électrochimique. La phase $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ produit un alliage Li_7Sn_2 lors de la lithiation et se reconstitue lors de la délithiation. Toutefois, la détermination des mécanismes réactionnels dans le composite sans carbone a été difficile. Nous avons donné des propositions de réactions électrochimiques pouvant avoir lieu mais nous n'avons que peu de preuves expérimentales appuyant nos propositions. D'autres méthodes de caractérisation s'avèrent nécessaire. Par exemple, il serait intéressant d'utiliser des méthodes comme la RMN du solide des isotopes ^7Li et ^6Li pour caractériser les alliages lithiés qui se forment pendant la lithiation des matériaux sans carbone. Ces analyses complèteraient les études de voltamétrie cyclique. La spectroscopie XPS, la spectroscopie Raman ou les analyses EXAFS seraient également bienvenues.

Nous avons aussi mis en évidence le rôle de chaque élément contenu dans le composite final. En plus du carbone dont le rôle est très important, un des éléments les plus intéressants est l'aluminium. Il s'est avéré d'après nos études que l'Al a une grande influence sur les matériaux composites malgré sa petite quantité (4 at%). Celui-ci permet une meilleure nanostructuration et homogénéisation de la matrice. Les performances électrochimiques du composite sont améliorées si l'élément Al est présent avec le carbone, sinon ces performances baissent. L'effet d'Al sur les composites est prouvé par des observations expérimentales. Toutefois, nous n'avons pas réussi à déterminer sous quelle forme il se trouve dans le composite. Est-il inséré dans la structure de $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ dans le cas du broyage avec carbone ou

dans celle de $\text{Ni}(\text{Si}_{1-x}\text{Sn}_x)_2$ dans le composite sans carbone? La seule information que nous avons sans aucun doute est qu'il est bien dispersé dans la matrice du composite.

Finalement, certains paramètres de synthèse du composite ont été étudiés : le temps de broyage et le taux de carbone lors du broyage. Nous avons montré que l'augmentation du temps de broyage est un paramètre défavorable pour le comportement électrochimique du composite. Une grande perte de capacité est observée mais une meilleure stabilité a pu être obtenue. Toutefois, des analyses de composites broyés à des temps inférieurs à 20 h n'ont pas été menées. Cette expérience serait intéressante à exploiter pour une application industrielle puisqu'il est favorable d'économiser le temps de synthèse. Quant à l'augmentation du taux de carbone, les résultats des caractérisations structurale et électrochimique montrent que plus de carbone nous ajoutons lors du broyage, plus les phases Si et $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ sont préservées.

D'autres modifications pourront être faites pour optimiser le matériau. Nous proposons par exemple la variation du taux des éléments dans le composite. Particulièrement l'augmentation de la quantité de Si et d'Al. On pourrait également optimiser les conditions de broyage en jouant sur la vitesse de rotation du plateau et le rapport billes/poudres. Finalement, le changement de la composition d'un des réactifs de broyage pourrait être intéressante à exploiter, comme l'utilisation d'un composé intermétallique de type Sn-Fe ou Cu-Sn au lieu du composé $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$.

Malgré les bonnes performances électrochimiques atteintes par le composite final et la compréhension des différents phénomènes qui y sont liés, notre matériau présente une problématique. Lors de la caractérisation de ce matériau, nous avons remarqué un phénomène de déposition de couches SEI. Ce phénomène est consommateur de lithium de façon irréversible et pénalise le bon fonctionnement de la batterie en termes de stabilité électrochimique.

D'autre part, les phénomènes d'instabilité de l'interface composite/électrolyte devront être mieux compris. Une identification et une quantification des espèces formant la couche SEI pourront être réalisées. La compréhension des interactions entre cette couche et le matériau composite doit être étudiée. Comme techniques de caractérisation, nous proposons la

spectroscopie XPS et la nano-sonde Auger. Une deuxième solution serait d'utiliser de nouveaux types d'électrolytes et d'étudier leur stabilité vis-à-vis du matériau composite.

Enfin, pour que le composite objet de cette étude puisse aboutir dans une réelle application industrielle, une optimisation globale de la batterie devrait être faite. Dans ce but, l'optimisation de la technologie d'électrode, dont la quantité et la nature du liant, et des tests du matériau face à une électrode positive en cellule complète s'avèrent nécessaires.

Annexes

Les différentes techniques de caractérisation

Annexes : Les techniques de caractérisation

I. Méthodes de caractérisation structurale.....	244
Annexe 1	244
Les diffractions des rayons X (DRX)	244
Annexe 2	245
Microsonde de Castaing.....	245
Annexe 3	247
Spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn	247
Annexe 4	248
Microscopie électronique à balayage (MEB)	248
Annexe 5	249
Microscopie électronique à transmission (MET).....	249
II. Méthodes de caractérisation électrochimique	252
Annexe 6	252
Cyclage galvanostatique	252
Annexe 7	253
Voltammétrie cyclique (V.C.)	253

I. Méthodes de caractérisation structurale

Annexe 1

Les diffractions des rayons X (DRX)

L'analyse par diffraction des rayons X est une technique très puissante, non destructive qui permet de déterminer les phases cristallines présentes dans un matériau. Nous nous intéressons dans cette étude à la diffraction des poudres uniquement.

Cette technique consiste à projeter un faisceau monochromatique de rayons X (radiations électromagnétiques) vers un matériau cristallin dont la distance interréticulaire (distance entre les plans atomiques) est du même ordre que la longueur d'onde des rayons X. Ce faisceau projeté crée une oscillation du nuage électronique des atomes entraînant l'émission d'un nouveau rayonnement élastique, et la diffraction se produit par l'interférence des différents rayons émis dans l'espace.

La diffraction résulte en des raies de différentes intensités, observables seulement si l'interférence est constructive entre les rayons diffusés. Cela revient à remplir la condition de Bragg exprimée mathématiquement par l'équation (E_{A1}):

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin\theta \quad (E_{A1})$$

avec λ la longueur d'onde des rayons X, d_{hkl} la distance interréticulaire du cristal et θ l'angle entre le plan atomique du cristal et le rayon X incident (figure A1).

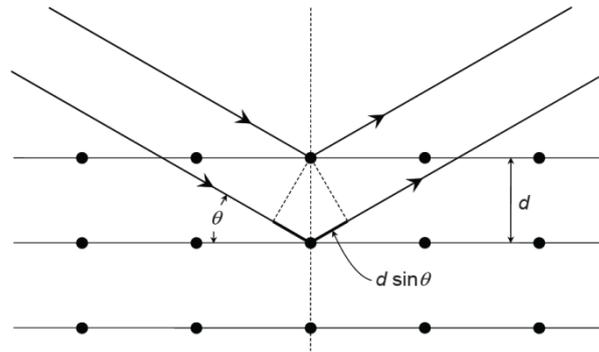


Figure A1 : Principe de la diffraction des rayons X par un réseau cristallin.

Puisque la distance d_{hkl} diffère selon la nature du cristal et par conséquent la valeur de l'angle θ d'après l'équation (E_{A1}), une multitude de diffractogrammes différents existent, chacun caractérisant une phase cristalline.

Dans le présent travail, les poudres des composites ont été analysées par un diffractomètre de type Bruker AXS D8 dans une géométrie θ - θ , équipé d'un monochromateur arrière en graphite qui permet de s'affranchir du bruit de fond. Le diffractomètre est équipé d'une anticathode en cuivre pour l'émission des rayons X de longueur d'onde moyenne 1,5406 Å.

Les diffractogrammes expérimentaux obtenus ont été ajustés par la méthode Rietveld qui consiste à simuler un diagramme théorique et le comparer aux données expérimentales grâce à la méthode des moindres carrés. Cette méthode permet de s'assurer des phases présentes dans l'échantillon, d'affiner les paramètres de maille, les positions atomiques et les taux d'occupation des sites par différents types d'atomes. Le logiciel Fullprof a été utilisé dans notre cas.

Annexe 2

Microsonde de Castaing

L'analyse par microsonde de Castaing (EPMA) permet de déterminer la composition d'un échantillon. Cette méthode permet d'établir les pourcentages atomique et massique des

phases présentes dans l'alliage, leur abondance et leur distribution. La résolution spatiale de l'analyse est de l'ordre du micromètre.

Le principe consiste à bombarder des électrons sur une zone de l'échantillon. Les électrons cèdent une partie de leur énergie cinétique et arrachent des électrons qui se retrouvent alors dans un état excité dans l'atome. Ensuite, un électron d'une couche supérieure vient prendre la place de l'électron manquant, redonnant à l'atome son état énergétique initial. La conservation de l'énergie se traduit par l'émission d'un photon d'énergie égale à la transition, donc dans le domaine des rayons X.

Cette méthode est caractéristique de la nature de l'élément et est indépendante de son environnement chimique. Cette condition est réalisée en choisissant des transitions profondes dans les niveaux énergétiques atomiques de type K ou L.

L'analyse du rayonnement émis par l'échantillon se fait par dispersion de longueur d'onde de façon à orienter le rayonnement X émis vers un monocristal qui à son tour diffracte les photons X suivant la loi de Bragg et renvoie vers le détecteur une seule longueur d'onde. Le cristal utilisé, ainsi que son orientation angulaire par rapport à l'échantillon et à la cible étant parfaitement connus, cette longueur d'onde est également connue.

La préparation des échantillons à analyser s'est faite en enrobant un morceau d'échantillon dans de l'alliage de Wood*. Le tout est poli sur des papiers au carbure de silicium de taille de grains décroissante, puis sur un feutre imbibé de poudre de diamant. La taille des particules utilisée pour le dernier polissage est 0,25 μm , l'échantillon ayant alors l'aspect d'un miroir et ne fausse pas les analyses par d'éventuels reliefs qui peuvent interagir avec le rayonnement réémis.

La microsonde utilisée dans le laboratoire CMTR est équipée d'une camera SX 100.

* Alliage de Wood : bismuth 50 m%, plomb 25 m%, étain 12,5 m% et cadmium 12,5 m%.

Annexe 3

Spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn

La spectroscopie Mössbauer est une technique d'étude nucléaire basée sur l'émission et l'absorption d'un rayonnement gamma par des noyaux sans effet de recul. Les photons sont produits par une source radioactive contenant des noyaux métastables qui passent d'un état excité à l'état fondamental. Ces photons peuvent être absorbés par des noyaux du même isotope se trouvant dans l'état fondamental.

Cette technique non destructive permet d'obtenir des informations importantes sur les propriétés électroniques des liaisons chimiques, telles que la configuration électronique et l'environnement local de l'atome actif analysé ainsi que son état magnétique.

L'analyse du spectre collecté se fait en vérifiant le nombre, la position et les intensités relatives des pics obtenus. La distribution des charges autour du noyau est influencée par des champs électrique et magnétique créés par le nuage d'électrons autour de l'atome étudié mais aussi par ceux des atomes autour. Cette distribution des charges résulte en trois interactions hyperfines définies comme les paramètres Mössbauer comme suit :

- ***Le déplacement isomérique*** : Il mesure le décalage d'énergie de la transition entre la source et l'absorbeur, traduisant donc la différence de densité électronique entre les deux. Il est exprimé avec les unités d'une vitesse (mm / s) par rapport à un matériau de référence (BaSnO_3 pour ^{119}Sn dans notre étude). Le déplacement isomérique dépend principalement de la densité électronique s au niveau du noyau. Il donne donc des informations sur la structure électronique de la couche de valence : les états d'oxydation, de spin et de liaisons chimiques.
- ***L'éclatement quadripolaire*** : est un dédoublement symétrique des niveaux énergétiques nucléaires dû à l'interaction entre les électrons et le moment quadripolaire non nul des noyaux ayant un spin nucléaire $I > 1/2$, pour lesquels la distribution de charge nucléaire est de symétrie non sphérique. Ce paramètre informe sur l'environnement du noyau et les liaisons avec les atomes.

- **L'éclatement magnétique** : résulte du couplage entre le moment magnétique du noyau et un champ magnétique appliqué au noyau, pouvant être externe, ou interne dans le cas de composés ferromagnétiques.

Dans cette étude la détermination des paramètres Mössbauer a été réalisée en ajustant les spectres par une somme de fonctions Lorentziennes qui est ajustée sur les données expérimentales par une méthode non linéaire de moindres carrés. Les spectres ont été collectés à température ambiante avec un spectromètre de type EG&G d'accélération constante utilisant une source de radiations γ de type $\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$. Le déplacement isomérique est donné par rapport à BaSnO_3 qui est utilisé comme référence standard.

Annexe 4

Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est utilisée essentiellement pour observer la surface et la morphologie des échantillons en se basant sur les interactions électrons-matière. Ces images sont formées principalement à l'aide des émissions électroniques de surface, soient les électrons secondaires et les électrons rétrodiffusés.

Chacun de ses rayonnements peut être utilisé pour réaliser l'image correspondante qui contient des informations spécifiques. Pour les électrons rétrodiffusés, les images contiennent des contrastes dus à la différence de la composition chimique de l'échantillon (contraste chimique). Les atomes de nombre atomique faible paraissent plus sombres. Quant aux images formées par les électrons secondaires, elles permettent d'observer le relief de l'échantillon et par conséquent sa morphologie (contraste topographique).

Les échantillons de cette étude ont été analysés dans un microscope de type SEM-FEG LEO 1530.

Annexe 5

Microscopie électronique à transmission (MET)

La microscopie électronique à transmission MET se base sur l'étude du comportement des électrons lorsqu'ils sont transmis à travers un matériau très mince. Comme les électrons ont une largeur d'onde inférieure aux photons, l'observation de la structure interne du matériau avec une résolution atomique devient possible. Le microscope électronique à transmission permet une magnification d'un million de fois supérieure à celle d'un microscope optique classique. Cette technique permet donc d'observer la taille des particules, leur forme, leur morphologie et leur composition. La microscopie à haute résolution permet en plus de déterminer la structure cristallographique des phases contenues dans l'échantillon.

L'interaction du faisceau électronique avec le matériau provoque l'ionisation des atomes qui émettent à leur tour des rayons X avant de revenir à leur état fondamental. L'analyse EDX consiste à étudier ces rayonnements X en utilisant des détecteurs adaptés. L'énergie du rayonnement émis est caractéristique de la nature chimique de l'échantillon et permet donc de faire une analyse élémentaire chimique. Puisque la résolution spatiale est de quelques nanomètres, des cartographies élémentaires peuvent être réalisées. Cette analyse peut être quantifiée permettant de connaître la proportion de chaque élément dans la zone observée. Toutefois, elle n'est pas dépourvue d'artefacts, les détecteurs ne mesurant pas seulement les rayons X venant de la zone irradiée mais aussi des alentours.

L'analyse EFTEM (Electron filtered TEM) est une analyse élémentaire plus précise. Elle permet d'obtenir des cartographies des éléments grâce à la filtration des électrons ayant une énergie cinétique élastique réémis par l'échantillon après avoir été exposé au faisceau électronique lors de l'analyse MET. La sélection se fait suivant l'énergie élastique des électrons réémis par l'échantillon caractéristique de chaque élément chimique.

Dans cette étude les différents échantillons ont été analysés par un microscope Tecnai F20, avec une tension d'accélération de 200 KV, une résolution ponctuelle de 0,24 nm et un angle de tilt de $\pm 70^\circ$. Le microscope est équipé, d'un canon à émission de champ (FEG), d'un dispositif de balayage (STEM), d'un détecteur EDX (EDAX R-TEM Sapphire)

et d'un spectromètre de perte d'énergie des électrons (GIF 2001). Grâce à ces dispositifs des images à champs clair et sombre ont été réalisées, ainsi que des cartographies des éléments par mode EDX et EFTEM.

La préparation des échantillons à analyser s'est faite suivant la nature de l'échantillon. Deux types d'échantillons ont été analysés : 1- les poudres de composites et 2- les matériaux d'électrode post-mortem. La figure A1 montre une schématisation des deux types de

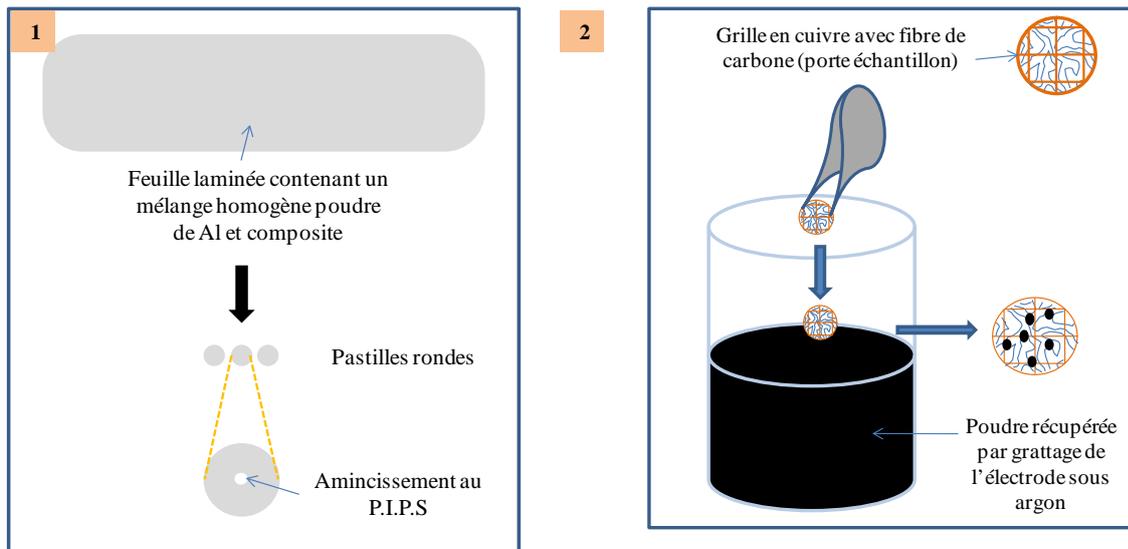


Figure A2 : Schéma explicatif de deux différentes préparations des échantillons pour analyse MET.
préparations des poudres.

La première préparation (case (1) à gauche figure A2) consiste à mélanger d'une façon homogène l'échantillon à analyser avec de la poudre d'aluminium dans le but de bien disperser celui-ci (50 mg de l'échantillon + 200 mg de Al). Le mélange homogène est ensuite laminé à température ambiante pour produire une feuille fine dans laquelle on découpe des pastilles de 3 mm de diamètre. Les pastilles sont amincies à l'aide des ions d'argon dans le « P.I.P.S », un amincisseur ionique de type GATAN. L'observation au microscope se fait sur les bords des trous créés sur la pastille métallique.

La deuxième façon de préparation est plus simple. Vu la finesse de la poudre, il a suffit de la mettre en contact avec une grille de cuivre contenant des fibres de carbone. Des

particules y sont restées collées. La préparation s'est faite dans la boîte à gants sous atmosphère d'argon.

II. Méthodes de caractérisation électrochimique

Annexe 6

Cyclage galvanostatique

Le mode galvanostatique consiste à imposer un courant constant d'intensité I et à suivre l'évolution du potentiel V aux bornes de la batterie au cours du temps t . La mesure se fait en mode dynamique, c'est-à-dire que l'on ne laisse pas le temps au matériau d'électrode de revenir à l'équilibre thermodynamique.

Un courant de réduction, de valeur négative par convention, est imposé à la batterie jusqu'à ce que la différence de potentiel aux bornes de la batterie atteigne une valeur limite minimale fixée V_{\min} . Ensuite, le courant est inversé jusqu'à la valeur limite maximale fixée V_{\max} .

Il est intéressant d'associer à un processus électrochimique par la variation de la différence de potentiel (ou potentiel mesuré par rapport à l'électrode de Li métal) en fonction de la quantité de lithium x ayant réagi par mole de matériau actif ou en fonction de la capacité C (Ah). En effet, si une solution solide se forme lors de la réaction du lithium, le système reste monophasé et l'on observe une décroissance continue du potentiel. Au contraire, s'il y a formation de phases intermédiaires ou de composés définis (système biphasé ou multiphasé), le potentiel d'équilibre doit rester constant tout au long du processus, on observe alors un plateau. De plus cette technique permet de calculer les capacités de lithiation, délithiation et les capacités irréversibles de chaque cycle et d'étudier leur évolution tout le long du cyclage.

Dans cette étude, les tests ont été réalisés sur des potentiostats multicanaux de type VMP3 de Biologic.

Annexe 7

Voltammétrie cyclique (V.C.)

L'analyse par voltammétrie cyclique est une analyse potentiodynamique qui consiste à varier le potentiel dans un intervalle limité et d'étudier le comportement du courant en fonction du potentiel. Les analyses en voltammétrie cyclique permettent de comprendre les phénomènes et les mécanismes électrochimiques d'oxydo-réduction se produisant pendant la lithiation et la délithiation du matériau actif au niveau de l'interface des électrodes.

Ainsi pendant la lithiation dans notre étude, le potentiel est balayé des valeurs les plus hautes de potentiel aux valeurs les plus basses. Ensuite, la même fenêtre de potentiel est balayée dans le sens inverse et la délithiation se produit. Le système électrochimique est formé d'une électrode de travail, une contre électrode et une référence. Le potentiel est mesuré entre l'électrode de référence et l'électrode de travail et le courant est mesuré entre l'électrode de travail et la contre-électrode. Des pics d'intensité en fonction du potentiel apparaissent lorsqu'une réaction électrochimique prend place. La largeur des pics et leur forme dépendent du nombre de phases qui se forment et de la cinétique de la réaction. Ainsi, les pics larges correspondent à des cinétiques lentes, ou à la superposition de deux pics ou plus.

Dans notre étude l'électrode de travail est constituée de notre matériau actif, la contre électrode et l'électrode de référence sont en lithium pur. Les analyses sont réalisées sur un potentiostat de type VMP3 de Biologic.

Étude de nouveaux matériaux composites de type Si/Sn-Ni/Al/C pour électrode négative de batteries lithium ion

Ce mémoire est consacré à l'étude de nouveaux matériaux composites de type Si/Sn-Ni/Al/C pour former des électrodes négatives de batteries lithium ion. La microstructure de ces matériaux se présente sous la forme de nanoparticules de Si enrobées dans une matrice conductrice constituée de carbone et du composé intermétallique $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$. La nanostructure et la composition du matériau composite lui confèrent de très bonnes performances en termes de capacité réversible, de stabilité électrochimique, et de cinétique de réaction.

La mécanosynthèse a été choisie comme méthode d'élaboration. Les propriétés structurales et chimiques du composite ont été déterminées par analyses DRX, par microscopies électroniques MET et MEB, par analyses EDX et EFTEM et par spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn . La caractérisation électrochimique a été réalisée par cyclage galvanostatique et par voltammétrie cyclique. La réactivité de ces matériaux envers le lithium a été étudiée par analyses DRX et spectroscopie Mössbauer de ^{119}Sn in-situ.

Ce mémoire détaille les résultats structuraux et électrochimiques obtenus pour différents matériaux composites basés sur $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ en ajoutant les éléments C, Al et Si. Une étude des mécanismes réactionnels lors du broyage mécanique ainsi que pendant le cyclage électrochimique a été effectuée et le rôle des différents éléments a été mis en évidence. Enfin, une discussion sur l'influence de la microstructure sur les performances électrochimiques des matériaux composites est donnée.

Les meilleures performances électrochimiques sont obtenues pour le composite de composition nominale $\text{Ni}_{0,14}\text{Sn}_{0,17}\text{Si}_{0,32}\text{Al}_{0,04}\text{C}_{0,35}$. Il présente une capacité réversible de 920 mAh/g avec une très bonne stabilité sur 280 cycles. Le matériau possède une excellente cinétique de délithiation : 90% de la capacité peut être délivrée en moins de 5 minutes. La capacité irréversible (20%) reste toutefois élevée et doit être encore améliorée en stabilisant l'interface solide/électrolyte (SEI).

Mots clés : Batterie lithium ion, matériau composite, silicium, étain, carbone, électrode négative, matériau nanostructuré.

This study is devoted to novel Si/Sn-Ni/Al/C composite materials used as negative electrode for lithium-ion batteries. The microstructure of the composite consists of Si nanoparticles embedded in a matrix made of conductive carbon and $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ intermetallic compound. The nanostructure and composition of the composite material lead to excellent properties regarding reversible capacity, electrochemical stability, and reaction kinetics.

Mechanical alloying has been chosen as the synthesis method. The structural and chemical properties of the composites have been determined by XRD analysis, by electron microscopy TEM and SEM, by EDX and EFTEM analysis and ^{119}Sn Mössbauer spectroscopy. The electrochemical characterization was carried out by galvanostatic cycling and cyclic voltammetry. Lithium reactivity of these composites was studied by in-situ XRD analysis and ^{119}Sn Mössbauer spectroscopies.

This manuscript details the structural and electrochemical results obtained from various composite materials based on $\text{Ni}_{3,4}\text{Sn}_4$ by adding C, Al and Si elements. Reaction mechanisms during mechanical alloying and during electrochemical cycling have been investigated and the role of each element has been identified. Finally, a discussion on the influence of the composite microstructure on its electrochemical performance is given.

The best electrochemical properties are obtained for the composite material with nominal composition $\text{Ni}_{0,14}\text{Sn}_{0,17}\text{Si}_{0,32}\text{Al}_{0,04}\text{C}_{0,35}$, which has a reversible capacity of 920 mAh/g and a very good stability of 280 cycles. Excellent kinetics delithiation is obtained: 90% of the capacity can be delivered in less than 5 minutes. However, the irreversible capacity (20 %) remains high and should be improved by stabilizing the solid/electrolyte interface (SEI).

Keywords: Lithium-ion batteries, composite material, silicon, tin, carbon, negative electrode, nanostructured material.
