



HAL
open science

Composite carbone/SnO₂ fluoré comme matériau d'électrode négative pour les accumulateurs lithium-ion

Charlotte Gervillie

► To cite this version:

Charlotte Gervillie. Composite carbone/SnO₂ fluoré comme matériau d'électrode négative pour les accumulateurs lithium-ion. Energie électrique. Université Paris sciences et lettres, 2020. Français. NNT : 2020UPSLM021 . tel-03105309

HAL Id: tel-03105309

<https://pastel.hal.science/tel-03105309>

Submitted on 11 Jan 2021

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.



THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ PSL

Préparée à Mines ParisTech

**Composite carbone/SnO₂ fluoré comme matériau
d'électrode négative pour les accumulateurs lithium-ion**

Soutenue par

Charlotte GERVILLIÉ

Le 24 Septembre 2020

Ecole doctorale n° 621

**Ingénierie des Systèmes,
Matériaux, Mécanique,
Énergétique**

Spécialité

**Énergétique et génie des
procédés**

Composition du jury :

Dominique, BÉGIN Directeur de recherche CNRS, ICPEES	<i>Président</i>
Laurence, CROGUENNEC Directrice de recherche CNRS, ICMCB	<i>Rapporteuse</i>
Cristina, IOJOIU Directrice de recherche CNRS, LEPMI	<i>Rapporteuse</i>
Katia, GUÉRIN ARAUJO-DA-SILVA Maître de conférence, ICCF	<i>Directrice de thèse</i>
Sandrine, BERTHON-FABRY Enseignante chercheure, PERSEE	<i>Directrice de thèse</i>

Remerciements

Cette thèse n'aurait pas pu se faire sans l'aide et le soutien d'un grand nombre de personnes dont l'intérêt scientifique et la générosité ont permis la réalisation de ce travail.

Je tiens tout d'abord à remercier l'entreprise Safran pour avoir financé cette thèse ainsi que le laboratoire PERSEE et l'institut de chimie de Clermont-Ferrand pour m'avoir accueillie pendant ces trois années.

Je remercie tous les membres de mon jury pour leur intérêt scientifique et pour la discussion passionnante et pertinente ayant fait suite à mon exposé. Merci à Laurence Croguennec et Cristina Iojoiu pour leur lecture minutieuse de mon mémoire ainsi que Dominique Bégin pour avoir accepté de présider ce jury de thèse.

Je souhaite exprimer ma grande gratitude à Katia Guérin Araujo-Da-Silva qui a su me partager sa curiosité scientifique et son implication pédagogique. Je la remercie également pour sa confiance et sa bienveillance qui m'ont aidé à avancer et à m'affirmer tout au long de ces trois années.

Je remercie également Sandrine Berthon-Fabry d'avoir permis cette collaboration et pour son accompagnement dans la réalisation de ces travaux de thèse.

Merci à Aurélie Boisard et Julien Labbé ainsi que toute l'équipe de Safran Tech de m'avoir accueillie dans leur entreprise avec toujours beaucoup de sympathie.

Le centre de recherche PERSEE des Mines ParisTech m'a accueilli pendant ma première année de thèse et j'en remercie tous ses membres. Pierre Ilibizian pour son aide au laboratoire, Suzanne Jacomet pour la microscopie électronique à balayage et Christian Beauger pour ses commentaires pertinents lors du séminaire des doctorants. Par ailleurs, je tiens à remercier tous les doctorants de l'équipe PERSEE : Alexis, Antoine, Kevin, Pedro, Di, Thomas, Simon, Pacco et Lluis. Plus que des collègues ils sont de vrais amis et je les remercie pour leur soutien.

Je remercie l'institut de chimie de Clermont-Ferrand de m'avoir par la suite accueillie. Merci à l'équipe électroch Fabien, Benoit, Nicolas, Marie, Yajun, Alexis, Morgane et Élodie. Je remercie également Malika El-Ghozi, Laurent Jouffret, Joël Cellier et Rodolphe Thirouard pour leur aide en diffraction des rayons X et pour l'identification d'une nouvelle espèce fluorée. Merci à Élodie Petit pour la spectroscopie Raman et la RMN. A Marc Dubois pour ses conseils scientifiques en RMN et RPE. Je tiens également à remercier Lawrence Frezet pour son aide dans la réalisation des caractérisations par RPE, BET et ATG. Finalement merci à tous les permanents de l'équipe matériaux inorganique pour avoir toujours aidé à trouver des réponses à mes questions.

Finalement, merci à mes amis de l'ECPM et d'ailleurs, merci à ma famille de m'avoir toujours bien entouré et surtout merci à Loïc pour son soutien indéfectible.

Table des matières

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I - BIBLIOGRAPHIE	5
I.1 LES ACCUMULATEURS ÉLECTROCHIMIQUES	6
I.1.1 <i>Grandeurs caractéristiques</i>	6
I.1.2 <i>Les différents systèmes de stockage</i>	7
I.1.3 <i>Accumulateurs pour les aéronefs</i>	8
I.2 LES BATTERIES LITHIUM-ION.....	10
I.2.1 <i>Principe de fonctionnement</i>	10
I.2.2 <i>Matériaux actifs d'électrode</i>	11
I.2.3 <i>Matériaux actifs d'électrode</i>	Erreur ! Signet non défini.
I.3 L'ÉTAIN COMME MATÉRIAU D'ÉLECTRODE NÉGATIVE.....	22
I.3.1 <i>Avantages et inconvénients des électrodes à base d'étain métallique</i>	22
I.3.2 <i>Avantages et inconvénients des électrodes à base de dioxyde d'étain SnO₂</i>	25
I.4 AMÉLIORATION DES PERFORMANCES DES ÉLECTRODES DE SnO ₂	27
I.4.1 <i>Nanostructuration du SnO₂</i>	27
I.4.2 <i>Confinement dans une matrice carbonée</i>	33
I.4.3 <i>Stabilisation des réactions de surface</i>	40
I.5 CONCLUSIONS DU CHAPITRE I	46
CHAPITRE II – LE DIOXYDE D'ÉTAIN : SYNTHÈSE, CARACTÉRISATION ET ÉVALUATION	47
II.1 SYNTHÈSE DE NANOSTRUCTURES DE SnO ₂	48
II.1.1 <i>Synthèses en autoclave : voies hydrothermales et solvothermales</i>	49
II.1.2 <i>Synthèse sol-gel</i>	55
II.2 DISCUSSION AUTOUR DES CARACTÉRISTIQUES PHYSICO-CHIMIQUES DU SnO ₂	56
II.2.1 <i>Influence de la méthode de synthèse</i>	57
II.2.2 <i>Influence du traitement thermique</i>	68
II.3 CARACTÉRISATIONS ÉLECTROCHIMIQUES	77
II.3.1 <i>Influence des caractéristiques physico-chimiques sur les performances électrochimiques</i>	77
II.3.2 <i>Influence du traitement thermique sur les performances électrochimiques</i>	84
II.4 CONCLUSION DU CHAPITRE II.....	90
CHAPITRE III – NANOCARBONES ET COMPOSITES	93
III.1 DISCUSSION AUTOUR DES NANOCARBONES.....	94
III.1.1 <i>Caractérisations structurales</i>	95
III.1.2 <i>Caractérisations morphologiques</i>	100
III.1.3 <i>Environnement chimique</i>	105
III.1.4 <i>Propriétés électrochimiques des nanocarbones</i>	107
III.1.5 <i>Conclusion sur les nanocarbones</i>	110
III.2 CHOIX DE LA MATRIÈRE CARBONÉE : IMPACT DE LA DIMENSIONNALITÉ DU CARBONE	111
III.2.1 <i>Synthèse de composites en autoclave</i>	112
III.2.2 <i>Caractérisations structurales</i>	113
III.2.3 <i>Caractérisations morphologiques</i>	118
III.2.4 <i>Environnement chimique</i>	124
III.2.5 <i>Analyse thermique</i>	127
III.2.6 <i>Performances électrochimiques des composites</i>	128
III.3 CONCLUSION DU CHAPITRE III.....	134
CHAPITRE IV – FLUORATION GAZ-SOLIDE DES COMPOSITES ET DE LEURS PRÉCURSEURS	137
IV.1 TYPES DE FLUORATION.....	138

IV.1.1	Choix des paramètres de synthèses.....	138
IV.1.2	Mise en œuvre de la fluoration moléculaire gazeuse.....	140
IV.1.3	Mise en œuvre de la fluoration radicalaire.....	141
IV.2	ÉTUDE PRÉLIMINAIRE.....	141
IV.2.1	Fluoration du SnO ₂ commercial.....	142
IV.2.2	Fluoration des nanotubes de carbone multiparois commerciaux.....	159
IV.3	FLUORATION PAR F ₂ (G) DES COMPOSITES.....	169
IV.3.1	Fluoration de deux composites NC7100/SnO ₂	169
IV.3.2	Caractérisations physico-chimiques.....	170
IV.3.3	Conclusion.....	180
IV.4	FLUORATION PAR XEF ₂ (S) DES COMPOSITES.....	182
IV.4.1	Synthèses.....	182
IV.4.2	Caractérisations physico-chimiques.....	182
IV.4.3	Étude de la phase inconnue.....	194
IV.5	ÉLECTROCHIMIE DES COMPOSITES FLUORÉS.....	202
IV.5.1	Bilan des caractérisations physico-chimiques et leur lien avec l'électrochimie.....	202
IV.5.2	Mécanisme électrochimique.....	205
IV.5.3	Cyclabilité et puissance.....	210
IV.6	CONCLUSION DU CHAPITRE IV.....	215
	CONCLUSION ET PERSPECTIVES.....	217
	ANNEXES A – EXPÉRIENCES ANNEXES.....	227
A.1	CARACTÉRISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES ET PROPRIÉTÉS ÉLECTROCHIMIQUES DU MATÉRIAU SnO ₂ COMMERCIAL.....	227
A.2	FONCTIONNALISATION DES NC7100.....	232
A.3	PHÉNOMÈNE D'OXYDORÉDUCTION DANS LES CARBONES NON TRAITÉS THERMIQUEMENT.....	237
A.4	SPECTRES RAMAN DES COMPOSITES NON TRAITÉS THERMIQUEMENT.....	238
A.5	ANALYSES THERMOGRAVIMÉTRIQUES DES COMPOSITES NON TRAITÉS THERMIQUEMENT.....	241
A.6	INFLUENCE DE LA DENSITÉ DE COURANT SUR LES PERFORMANCES ÉLECTROCHIMIQUES DES COMPOSITES.....	242
A.7	CHOIX DE LA MATRICE CARBONÉE : ÉTUDE <i>POST-MORTEM</i> DES COMPOSITES AVEC 100 CYCLES.....	243
A.8	DISCUSSION SUR LA MÉTHODE DE SYNTHÈSE D'UN COMPOSITE NC7100/SnO ₂	247
A.9	FLUORATION DES COMPOSITES : ÉTUDE <i>POST-MORTEM</i>	260
	ANNEXES B – TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES.....	263
B.1	SYNTHÈSES.....	263
B.2	ADSORPTION D'AZOTE À 77 K.....	265
B.3	ANALYSES THERMOGRAVIMÉTRIQUES.....	266
B.4	CALCULS D'INCERTITUDES.....	266
B.5	CONDUCTIVITÉ ÉLECTRIQUE.....	267
B.6	DIFFRACTION DES RAYONS X.....	269
B.7	ÉLECTROCHIMIE.....	271
B.8	MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE.....	275
B.9	RÉSONANCE MAGNÉTIQUE NUCLÉAIRE.....	276
B.10	RÉSONANCE PARAMAGNÉTIQUE ÉLECTRONIQUE.....	277
B.11	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE À TRANSFORMÉE DE FOURIER.....	278
B.12	SPECTROSCOPIE RAMAN.....	279
B.13	SPECTROSCOPIE PHOTOÉLECTRONIQUE PAR RAYONS X.....	280
	RÉFÉRENCES 283	

Nomenclature

Liste des principaux acronymes

Acronyme	Signification anglaise	Signification française
ATR	<i>Attenuated Total Reflectance</i>	Réflectance totale atténuée
BET SSA	<i>Brunauer-Emmett-Teller Specific Surface Area</i>	Surface spécifique calculée par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller
CMC	<i>CarboxyMethyl Cellulose</i>	Carboxyméthylcellulose
CV	<i>Cyclic Voltammetry</i>	Voltammétrie cyclique
DFT	<i>Density functionnal theoretical calculation</i>	Théorie de la fonctionnelle de la densité
DMC	<i>DiMethyl Carbonate</i>	Carbonate de diméthyle
DRX		Diffraction des Rayons X
EC	<i>Ethylene Carbonate</i>	Carbonate d'éthylène
EDX		Spectrométrie à dispersion d'énergie
ENR		Energies renouvelables
FTIR	<i>Fourier Transform InfraRed spectroscopy</i>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB		Microscopie électronique à balayage
MET		Microscopie électronique en transmission
MWCNT	<i>Multi-Walled Carbon NanoTubes</i>	Nanotubes de carbone multiparois
NMP		N-Méthyl-2-pyrrolidone
OCV	<i>Open Circuit Voltage</i>	Tension en circuit ouvert
PC	<i>Propylene Carbonate</i>	Carbonate de propylène
PVDF	<i>PolyVinylidene Fluoride</i>	Polyfluorure de vinylidène
RMN		Résonance magnétique nucléaire
RPE		Résonance paramagnétique électronique
SEI	<i>Solid Electrolyte Interface</i>	Interface d'électrolyte solide
SWCNT	<i>Single-Walled (Carbon) Nanotubes</i>	Nanotubes de carbone simple paroi
VTOL	<i>Vertical Take-off and Landing</i>	Véhicule à décollage et atterrissage vertical
XPS	<i>X-Ray Photoelectron Spectrometry</i>	Spectrométrie photoélectronique X

Liste des principaux symboles

Symbole	Description	Unité
Å	Symbole de l'angström (10^{-10} mètres)	[m]
d_{hkl}	Distance interréticulaire : distance entre deux plans de la famille {hkl}	[nm]
δ	Déplacement chimique en RMN	[ppm]
Δm	Pourcentage de perte de masse en ATG	
FWHM	Largeur à mi-hauteur du pic considéré	
g	Facteur de Landé	
I_D/I_G	Rapport des intensités des bandes D et G en spectroscopie Raman	
L_a	Longueur de cohérence parallèlement aux plans de graphène. Calculée d'après la formule de Tuinstra et Koenig, par spectroscopie Raman	[nm]
L_c	Longueur de cohérence perpendiculairement aux plans de graphène. Calculée d'après la formule de Scherrer, par diffraction des rayons X	[nm]
λ	Longueur d'onde	[nm]
%m	Pourcentage massique	
M	Masse molaire	[g.mol ⁻¹]
n	Quantité de matière	mol
pH	Potentiel hydrogène	
ppm	Partie par million (0,0001 %)	[mg.kg ⁻¹]
ρ	Masse volumique	[kg.m ⁻³]
θ	Demi-angle de déviation en diffraction des rayons X	
u.a.	Unité arbitraire	
%vol	Pourcentage volumique	
\bar{X}	Valeur moyenne de X	

Introduction

En 2019, plus de 80 % de la consommation d'énergie primaire mondiale provient des ressources fossiles, dont 32 % de la consommation de pétrole [1]. Ces énergies fossiles sont à l'origine d'émissions de gaz à effet de serre tels que le CO₂, le CH₄ et le N₂O. En 2014, le cinquième rapport du Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'évolution du climat (GIEC) a permis d'établir clairement l'influence de l'augmentation de la concentration atmosphérique de ces gaz à effet de serre sur le système climatique. Le réchauffement climatique est sans équivoque et des changements sans précédent sont constatés. En conséquence, une réduction draconienne des émissions de gaz à effet de serre est nécessaire afin de limiter l'augmentation de la température à seulement 2 °C par rapport à l'ère préindustrielle [2].

La Figure 1 est issue des données de l'Agence Internationale de l'Énergie (IEA – International Energy Agency). À l'échelle mondiale, la production d'électricité et de chaleur, l'industrie et le transport sont les principaux émetteurs de CO₂. Afin de diminuer ces émissions, tous ces secteurs doivent converger vers des systèmes d'efficacité énergétique (réseaux intelligents pour le mix énergétique, isolation des bâtiments résidentiels, optimisation énergétique pour le transport, etc.) et de sobriété énergétique (économies d'énergie dans tous les secteurs, changements des comportements, etc.). En parallèle, le développement des énergies bas carbone est complémentaire à ces deux piliers de la transition énergétique, d'autant plus que l'électrification est un vecteur privilégié de ce changement.

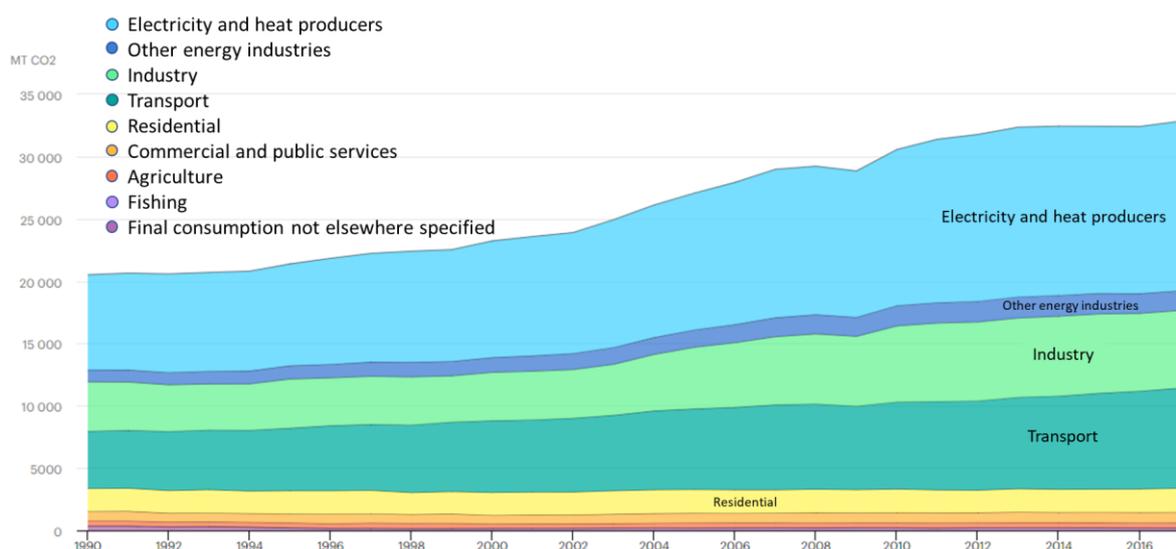


Figure 1 : Émission de CO₂ par secteur de 1990 à 2017 dans le monde (source : International Energy Agency).

Dans ce contexte, le stockage électrochimique est un atout quasi incontournable dans plusieurs secteurs.

Par exemple, la perspective d'un accroissement de l'utilisation d'énergies renouvelables nécessite de disposer de systèmes de stockages efficaces pour pallier leur intermittence. Cependant en 2019 les batteries ne représentaient que 1% du stockage pour le réseau électrique mondial [3].

Par ailleurs, pour le transport, l'objectif de réduction de notre dépendance aux énergies fossiles passe par l'électrification. Le pétrole s'est imposé comme combustible pour l'industrie du transport grâce à sa densité énergétique importante et sa facilité de stockage.

Le stockage électrique à haute densité d'énergie est une façon de conserver ces atouts tout en réduisant les émissions du secteur du transport. Néanmoins, cette réduction par l'électrification doit s'accompagner impérativement d'une décarbonation du mix énergétique.

Dans ce contexte, l'entreprise Safran, spécialisée dans la propulsion aéronautique, mutualise les compétences d'acteurs académiques et industriels afin d'explorer les pistes prometteuses en matière de propulsion électrique. Au cœur de ces technologies, la batterie est l'élément limitant l'application de la propulsion électrique aux avions commerciaux. Même en possédant des batteries de 1000 Wh.kg^{-1} , un vol longue distance d'un Airbus A380 nécessiterait d'embarquer 170 tonnes de batteries – sachant que la masse maximale au décollage est de 80 tonnes pour ce type d'avion. Pour ces raisons, les technologies de propulsion électrique développées ont pour le moment comme applications des plateformes légères et nouvelles : drones, taxis volants et véhicules à décollage et atterrissage vertical (VTOL : *Vertical Take-off and Landing*) [4–6].

Pour ce type d'objet, à l'horizon 2025, les spécifications batteries sont par exemple pour un véhicule 4 places de type VTOL tout électrique commercialisé par la société Uber Elevate : à l'échelle de la cellule, une énergie spécifique de 400 Wh.kg^{-1} et à l'échelle du système batterie, une énergie nominale de 140 kWh [7]. Actuellement, les batteries lithium-ion sont les systèmes de stockage électrochimique dont l'énergie massique est la plus haute ($170 - 250 \text{ Wh.kg}^{-1}$) en comparaison avec les accumulateurs au plomb, Ni-Cd et NiMH [8].

Afin d'augmenter la densité d'énergie des accumulateurs lithium-ion, la conception de nouveaux matériaux d'électrodes positives et négatives est nécessaire. Si l'électrode positive est actuellement limitante en ce qui concerne la densité d'énergie, un gain important peut être obtenu grâce à des améliorations de l'électrode négative – électrode qui sera au cœur de cette thèse. En effet, l'augmentation des capacités spécifiques du matériau d'électrode négative permet d'obtenir des dépôts d'électrodes plus minces, par conséquent le nombre de couches d'électrodes par cellule augmente et un gain important de masse peut être obtenu [9].

Depuis les années 90, le graphite est largement utilisé dans les électrodes négatives pour les accumulateurs lithium-ion. Malgré ses propriétés électrochimiques inégalées en matière de conductivité et de réversibilité, différents inconvénients – problèmes de sécurités et capacité gravimétrique limitée – poussent les chercheurs à lui trouver des alternatives.

Parmi elles, le dioxyde d'étain – noté SnO_2 – a suscité un grand intérêt pour le stockage d'énergie en raison de sa capacité théorique bien supérieure à celle du graphite [10]. La réaction électrochimique du lithium avec le SnO_2 est illustrée schématiquement dans la Figure 2, dont les équations de réaction sont les suivantes :



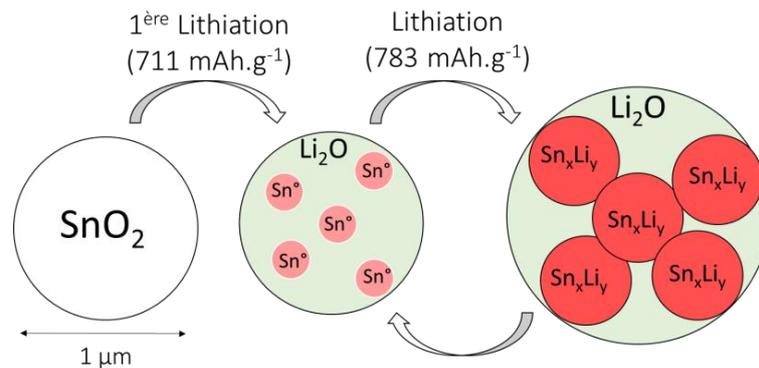


Figure 2 : Illustration schématique du mécanisme de conversion et d'alliage du dioxyde d'étain.

Au cours de la première étape de réaction électrochimique, le SnO_2 réagit avec le lithium pour former de l'étain métallique et de l'oxyde de lithium (Li_2O) amorphe (Équation 1) [11]. Par la suite, l'étain formé lors de la conversion sera engagé dans un processus d'oxydoréduction (Équation 2), pouvant former, avec le lithium, différents alliages avec un rapport maximum de 4,4 atomes de lithium pour un atome d'étain [12,13]. L'oxyde de lithium sert de tampon pour limiter les importants changements de volume liés à la formation de ces alliages. Cependant, les contraintes liées aux changements de volume, même atténuées par la matrice Li_2O , restent néfastes pour l'électrode. Les conséquences pour le matériau sont l'apparition de fissures, la pulvérisation et finalement la perte de contact électronique de l'électrode.

En parallèle, une partie de l'électrolyte se réduit pour former à la surface de l'électrode négative une couche d'oxydes, de fluorures et de carbonates et consomme une partie du lithium. Cette couche est appelée interface solide électrolyte – SEI, *solid electrolyte interface* – et joue le rôle de barrière de diffusion pour les solvants de l'électrolyte et d'isolant électrique. Elle favorise au contraire la diffusion exclusive des ions lithium permettant d'améliorer la durée de vie de l'accumulateur lorsqu'elle est stable. Cependant, la couche de SEI sur les électrodes à base d'étain n'empêche pas la formation d'une couche de passivation stable empêchant la réduction de l'électrolyte et une grande partie des produits de réaction se redissout dans l'électrolyte. Cette instabilité d'interface est encore aggravée par les phénomènes de pulvérisation des particules d'étain de l'électrode, conduisant à la régénération continue d'une surface d'étain fraîche et l'augmentation progressive de la surface active, engendrant une consommation d'électrons supplémentaire non réversible [14].

Les problématiques principales étudiées dans ce manuscrit peuvent alors être résumées sous la forme de deux questions simples :

- **Comment limiter les changements de volume liés à la formation des alliages Li-Sn dans les électrodes de SnO_2 ?**
- **Comment améliorer la stabilité de l'interface solide électrolyte des électrodes de SnO_2 ?**

Profitant de l'expertise des deux laboratoires académiques PERSEE de Mines ParisTech et l'ICCF, cette thèse s'inscrit dans un cadre de recherche partenariale orientée sur l'étude des électrodes négatives à base de dioxyde d'étain.

Le Chapitre I de la thèse s'attache à présenter le contexte bibliographique de l'étude. Après la présentation d'un état de l'art sur les accumulateurs et les matériaux les constituant, le chapitre se concentre sur les avantages et les inconvénients des électrodes à base d'étain dans

les accumulateurs lithium-ion. Puis, les voies d'améliorations possibles des électrodes à base de SnO₂ sont présentées.

Le Chapitre II se concentre sur la synthèse, la compréhension et l'amélioration des performances de nanostructures de dioxyde d'étain. Pour le SnO₂, de nombreux points tels que la formation de l'interface solide électrolyte, la réversibilité du mécanisme et l'impact des paramètres physico-chimiques sur ce mécanisme sont également discutés. Ces problématiques ont motivé le choix de travailler dans un premier temps sur le SnO₂ seul. L'objectif est de mieux comprendre l'influence des propriétés intrinsèques de ce matériau (dimensionnalité, état de surface, etc.), sur son mécanisme électrochimique et ses limitations.

Tout d'abord, plusieurs méthodes de synthèse sont mises en œuvre afin d'obtenir des nanoparticules de SnO₂ de taille et de texture variées. Puis les particules sont caractérisées dans les mêmes conditions pour corrélérer les caractéristiques physico-chimiques aux propriétés électrochimiques. Dans la littérature, les performances du SnO₂ ont été majoritairement reliées aux propriétés de texture (taille des particules et surface spécifique (SSA)) du matériau. En plus de ces paramètres, nous nous sommes concentrés sur l'environnement de l'étain dans le SnO₂ en utilisant la RMN à l'état solide (Résonance magnétique nucléaire) ¹¹⁹Sn, la RPE (Résonance paramagnétique électronique) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Dans le Chapitre III, une autre stratégie permettant d'améliorer la durée de vie des électrodes SnO₂ est évaluée. En effet, le SnO₂ peut être mélangé à une matrice souple conductrice pouvant contenir l'expansion volumique. Les composés carbonés sont ainsi souvent envisagés du fait de leurs nombreuses nanostructures conductrices.

Dans ce travail de thèse, trois nanostructures carbonées particulières de dimensionnalités 0D, 1D et 2D sont étudiées afin d'apprécier l'impact de la dimensionnalité sur les caractéristiques physico-chimiques du composite et les performances électrochimiques qui en découlent. Dans un premier temps, le Chapitre III est consacré à la caractérisation fine des trois nanostructures carbonées choisies puis dans un second temps à leur mise en œuvre sous la forme de composites et leur évaluation en électrochimie.

Finalement dans le Chapitre IV, afin d'améliorer l'interface entre le matériau et l'électrolyte, les composites obtenus dans le Chapitre III sont fluorés par un procédé gaz/solide, en utilisant deux types de fluoration, l'une moléculaire F₂(g) et l'autre radicalaire XeF₂(s).

Dans une première partie, l'effet de la fluoration de surfaces d'un SnO₂ et d'un carbone est explicité. Puis dans une deuxième partie, l'influence de l'agent fluoration ainsi que l'influence des défauts structuraux des composites sur les caractéristiques physico-chimiques sont étudiées. Pour chaque matériau, l'impact de la fluoration sur l'électrochimie est discuté.

En conclusion, la démarche et l'originalité de la thèse sont synthétisées afin de vérifier si les problématiques principales posées en introduction ont pu être résolues. Par ailleurs, cette partie restitue l'apport de la thèse dans un contexte plus industriel. Finalement, plusieurs points n'ayant pas été abordés sont cités afin de fournir des perspectives d'approfondissement et d'amélioration à la thèse.

Chapitre I - Bibliographie

Ce chapitre présente dans une première partie un état de l'art sur les accumulateurs lithium-ion. Puis, l'étude se recentre sur les problématiques liées aux électrodes à base d'étain et le choix de travailler avec le dioxyde d'étain.

Finalement, les stratégies pour améliorer les performances électrochimiques des électrodes à base de SnO_2 comme électrode négative pour les accumulateurs lithium-ion sont présentées.

I.1 Les accumulateurs électrochimiques

Les systèmes de stockage électrochimique tendent à devenir omniprésents dans notre environnement : qu'ils soient pour le stockage stationnaire des énergies renouvelables ou pour le transport électrique, mais aussi pour l'alimentation en énergie de tous les appareils électroniques comme les téléphones et ordinateurs portables.

Les batteries, les piles et les supercondensateurs sont des systèmes électrochimiques capables de stocker de l'énergie électrique grâce à des réactions chimiques. Parmi ces dispositifs électrochimiques, les batteries sont des systèmes secondaires rechargeables (accumulateurs) pouvant délivrer/stocker de l'électricité grâce aux matériaux constituant leurs électrodes pouvant être le siège de réactions d'oxydoréduction réversibles.

I.1.1 Grandeurs caractéristiques

Les grandeurs caractéristiques permettant de comparer les performances de différentes cellules sont détaillées ci-dessous. Les valeurs typiques de ces grandeurs sont données dans le cas d'un accumulateur lithium-ion [8].

Tension de la cellule – La tension de cellule (ou force électromotrice : f.é.m.) est définie comme la différence des potentiels d'oxydoréduction du couple oxydant/réducteur mis en jeu dans l'accumulateur. Il s'exprime en volt et est défini par rapport à une référence.

Dans les accumulateurs, la tension de chaque électrode est définie en prenant comme référence la réaction élémentaire $Li \rightarrow Li^+ + e^-$. Le potentiel standard du couple Li^+/Li est égal à -3,05 V par rapport à l'électrode standard à hydrogène (ESH). Par exemple, le graphite a un potentiel de 0,05 V (vs Li^+/Li) et celui du NMC ($LiNi_{0,33}Mn_{0,33}Co_{0,33}O_2$) est de 3,70 V. La tension d'un accumulateur NMC/Graphite est alors d'environ 3,7 V.

Capacité – La capacité d'une batterie est la quantité de charges électriques qu'elle peut restituer, pour un régime de courant donné, une tension d'arrêt et une température définie. Elle s'exprime en Ah (ampère heure) ou en C (coulomb). La capacité absolue correspond à l'intégration de l'intensité par rapport au temps.

Les capacités massiques ($Ah.kg^{-1}$) et capacités volumiques ($Ah.L^{-1}$) sont calculées en divisant respectivement la valeur de capacité par la masse ou le volume du matériau actif.

Par exemple, la capacité gravimétrique théorique du NMC est de $280 mAh.g^{-1}$, celle du graphite est $372 mAh.g^{-1}$. La capacité de l'électrode positive est inférieure à celle de la négative, les masses d'électrodes doivent donc être équilibrées dans la batterie.

Densité d'énergie massique ou volumique – L'énergie de la batterie, en Joule (J) ou en watt-heure (Wh), correspond à l'intégrale de la puissance par rapport au temps. Dans le cas d'un régime galvanostatique, elle est calculée en multipliant la capacité par la tension. La densité d'énergie massique ($Wh.kg^{-1}$) ou volumique ($Wh.L^{-1}$) correspond respectivement à la quantité d'énergie stockée par unité de masse ou de volume.

En théorie, la densité d'énergie du matériau NMC est alors de $1036 Wh.kg^{-1}$. La densité d'énergie peut être calculée à partir du matériau jusqu'au pack batterie, chaque étape considérant plus d'éléments inactifs chimiquement et donc plus de masse. En conséquence, pour les accumulateurs lithium-ion la densité d'énergie est en moyenne de $250 Wh.kg^{-1}$.

Densité de puissance – La puissance de la batterie correspond à la multiplication de l'intensité par la tension à chaque instant t . La densité de puissance ou puissance spécifique est la puissance que peut fournir l'accumulateur par unité de masse ou de volume, elle quantifie l'aptitude à fournir plus ou moins rapidement de l'énergie. Elle s'exprime en $W.kg^{-1}$ ou $W.L^{-1}$.

Cyclabilité – La cyclabilité caractérise la durée de vie en cyclage de l'accumulateur. C'est généralement le nombre de cycles de charge/décharge qu'il effectue sans perdre plus de 20% de capacité. Les accumulateurs lithium-ion ont généralement une cyclabilité de plus de 1000 cycles.

Efficacité coulombique – L'efficacité coulombique est exprimée en pourcentage, elle correspond à la fraction d'énergie électrique stockée dans l'accumulateur pendant la charge qui est récupérable pendant la décharge. Un cyclage parfaitement réversible se traduit par un rendement coulombique de 100 %, valeur dont il faut pouvoir s'approcher au maximum. Pour les accumulateurs lithium-ion, elle est généralement supérieure à 95 %.

I.1.2 Les différents systèmes de stockage

En 1805, Johann Ritter découvre le principe de l'accumulateur grâce à un empilement de disques de cuivre avec des disques de carton imprégnés de chlorure de sodium. En 1859, Gaston Planté conçoit le premier accumulateur au plomb. Ces batteries permettent de fournir un courant de grande intensité malgré leur faible énergie massique en raison de la masse du plomb élevée. Dans les années 1900, s'enchaînent le développement des technologies des batteries nickel (Ni-Cd, Ni-MH ...) et des batteries plomb acide. Commercialisés pour la première fois en 1980, les accumulateurs au lithium, dont l'électrode négative est du lithium métal, sont venus remplacer les anciennes technologies des accumulateurs au plomb et les accumulateurs nickel-cadmium. Ces deux derniers types d'accumulateurs sont très fiables, mais ont une densité d'énergie relativement faible (Tableau 1) et des propriétés moins intéressantes que le lithium :

- Le lithium est le métal le plus électropositif, son potentiel standard est situé à $-3,045V$ par rapport à une électrode standard d'hydrogène ;
- Le lithium est le métal le plus léger ($M=6,941 \text{ g.mol}^{-1}$ et $\rho=0,53 \text{ g.cm}^{-3}$) ce qui lui confère une capacité spécifique très élevée.

Cependant, l'utilisation de lithium métal comme électrode négative est limitée par les problèmes de sécurité causés par la réduction des ions lithium sous forme de dépôt de lithium métallique sur la surface de l'électrode négative. Ce dépôt présentant des dendrites de lithium peut conduire à des courts-circuits internes [15]. C'est pour pallier ce phénomène que deux technologies majeures ont été développées, l'utilisation d'un électrolyte polymère afin de limiter la croissance des dendrites (accumulateur lithium-ion polymère (Li-Po) [16]) et, la modification de l'électrode négative (accumulateur lithium-ion (Li-ion)). Ainsi en 1991, Sony commercialise pour la première fois un accumulateur lithium-ion constitué d'une électrode positive en $LiCoO_2$ et d'une électrode négative en graphite avec une densité d'énergie de 90 Wh.kg^{-1} . Depuis, de nombreux matériaux, électrolytes et technologies d'électrode ont été développés afin d'améliorer les performances des accumulateurs lithium-ion [17]. Depuis une dizaine d'années, la plupart des véhicules électriques développés par les constructeurs

utilisent une batterie lithium-ion. C'est le cas par exemple de la Renault Zoé [18] et des voitures de la marque Tesla [19]. Le groupe Bolloré a choisi la technologie lithium métal polymère (LMP®) pour la Blue Car, utilisée notamment par le service d'autopartage Autolib [20]. Une comparaison de certaines des technologies d'accumulateurs est proposée dans le Tableau 1.

Tableau 1 : Comparaison des différents types d'accumulateurs [8,21].

	Énergie massique (Wh.kg ⁻¹)	Énergie volumique (Wh.L ⁻¹)	Tension (V vs Li ⁺ /Li)	Cyclabilité
Plomb	35	70	2,0	200-250
Ni-Cd	60	100	1,2	400-500
NiMH	80	240	1,2	400-500
Li-ion	250	400	3,6	>1000

Actuellement, au regard de l'utilisation exponentielle de la technologie lithium-ion, le lithium est devenu le centre de l'attention des industriels et des pays consommateurs [22]. Même si le scénario de l'épuisement des réserves n'est pas à craindre, la position géographique des ressources en lithium est concentrée et exploitée par un nombre restreint d'acteurs. L'Argentine, la Bolivie et le Chili détiennent plus de 70% des réserves mondiales de lithium et pourraient rendre la production dépendante de chaînes d'approvisionnement instables [23]. De plus, le carbonate de lithium dont est extrait le lithium se trouve dans des zones désertiques sur des plateaux à haute altitude. Son extraction est donc difficile et a un impact environnemental important. Pour pallier ces problèmes, de nouvelles technologies ont été étudiées : des accumulateurs échangeant des ions plus abondants sur la terre (Na⁺, Mg²⁺ ...) [24].

Par ailleurs, d'autres technologies moins avancées industriellement, mais faisant l'objet d'une recherche abondante, car pouvant potentiellement surpasser les performances des accumulateurs lithium-ion peuvent être citées. Par exemple, les technologies lithium-soufre (énergie massique théorique de 2567 Wh.kg⁻¹) ou Li-air (énergie massique théorique de 3505 Wh.kg⁻¹ en milieu non aqueux et 3582 Wh.kg⁻¹ en milieu aqueux) [25].

I.1.3 Accumulateurs pour les aéronefs

Afin d'améliorer l'efficacité et la fiabilité des avions, les systèmes d'énergies secondaires hydrauliques et pneumatiques tendent à être remplacés par des systèmes électriques. L'énergie hydraulique, actuellement privilégiée pour faire fonctionner de nombreux dispositifs dans les avions, présente pourtant plusieurs inconvénients. Les circuits hydrauliques ont besoin de beaucoup de maintenance et le fluide hydraulique est corrosif et inflammable [26].

Les technologies électriques ont de nombreux avantages en ce qui concerne leurs coûts énergétiques : elles sont bien plus optimisées et elles ne consomment que ce dont elles ont besoin contrairement aux circuits hydrauliques par exemple qui nécessitent de maintenir une pression. Elles sont aussi beaucoup plus faciles à réparer et maintenir. Elles sont moins lourdes et permettent la suppression de réseaux complexes de tuyauterie. Enfin, elles permettent d'utiliser un peu moins de kérosène ce qui est positif à la fois d'un point de vue économique et environnemental [27].

Si les avions tendent à s'électrifier, les batteries sont généralement utilisées comme systèmes de secours. Quelques systèmes batteries utilisés dans l'aéronautique sont cités ci-dessous :

- Batteries nickel-cadmium 28 V utilisées en grande majorité dans les avions comme batteries de secours ou batteries pour le démarrage du groupe auxiliaire de puissance (APU) permettant d'alimenter les différents systèmes de bord lorsque l'avion est au sol ;
- Batteries Li-ion 28 V utilisées dans le B787 en remplacement des batteries NiCd 28V classiques ;
- Batteries Li-ion utilisées dans l'A380 comme système de secours de l'éclairage.
- Supercondensateurs utilisés dans l'A380 (comme système d'ouverture d'urgence des portes de l'avion) ;
- Systèmes hybrides électriques & hydrauliques (EHA : Electro-Hydrostatic Actuator) ou 100% électriques (EMA : Electro-Mechanical Actuator) compacts pour remplacer les actionneurs hydrauliques [28].

D'ici quelques années, le premier stade d'hybridation des moteurs espéré est de 20% à 30% de propulsion ce qui permettrait une nette réduction de la consommation du carburant. Dans le cas d'un système de propulsion 100% électrique, seuls les avions avec des structures composites légères peuvent y prétendre. De nombreuses entreprises (Airbus, Uber, Ehang, Volocopter) travaillent à l'électrification de petits avions et drones ainsi qu'à la conception de nouveaux véhicules pour la mobilité aérienne urbaine.

Dans ce contexte, les véhicules à décollage et atterrissage vertical (VTOL) suscitent un intérêt croissant de la part des acteurs du secteur de l'aéronautique. Par exemple, les spécifications techniques du VTOL 100 % électrique le A3 Vahana de Airbus sont présentées en Figure 3.

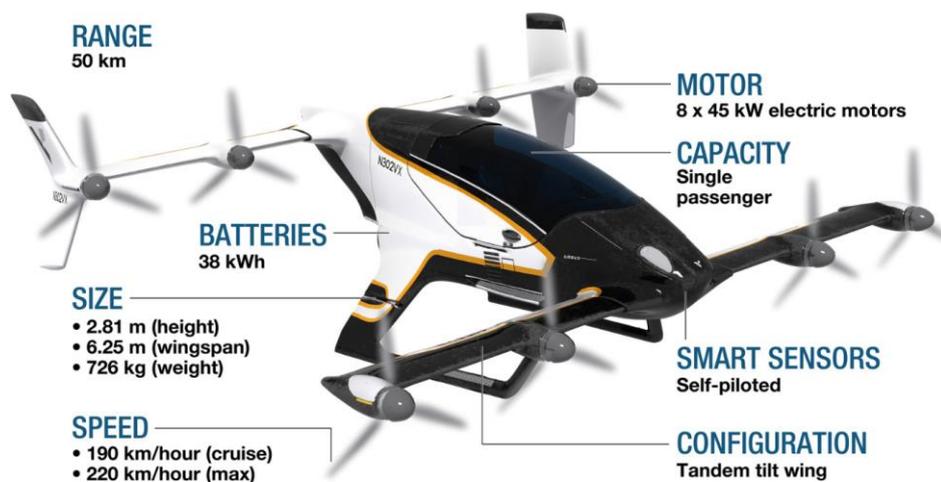


Figure 3 : Spécifications techniques du VTOL A3 Vahana de Airbus [29].

En 2019, la société Uber en partenariat avec Bell présente lors du CES (Consumer Electronic Show) à Las Vegas son premier taxi/drone. Bell confie à la société Safran la tâche de motoriser l'avion. Ce prototype de VTOL est appelé "Nexus". Safran propose une propulsion hybride (un turbogénérateur et une batterie fournissent de l'énergie). Pour les applications du VTOL Uber, l'énergie spécifique requise des cellules de la batterie est de 400 Wh.kg^{-1} . Les VTOLs

électriques seront composés de batteries d'une énergie nominale de 140 kWh pour un avion de 4 personnes [7].

Les spécifications des batteries pour les taxis volants dépendent des fabricants [30]. Par exemple, le E-Hang 184 (qui est également décrit comme un drone capable de transporter des passagers) doit être équipé d'un bloc de batteries d'une énergie de 14,4 kWh, soit 21,6 Wh à l'échelle de la cellule, d'une durée de vie de 1000 cycles à 1C et d'un taux de charge maximal de 3C [31].

I.2 Les batteries lithium-ion

I.2.1 Principe de fonctionnement

Les accumulateurs Li-ion, Li-métal ou Li-Po fonctionnent tous sur le même principe, mais les matériaux d'électrodes ou l'électrolyte utilisés sont différents. Dans un accumulateur au lithium, le lithium est présent sous la forme d'un ion dans l'électrolyte ou dans l'anode. L'accumulateur est un générateur électrochimique capable de transformer réversiblement l'énergie chimique en énergie électrique [32]. Cette énergie chimique provient des réactions d'oxydo-réduction impliquant les matériaux d'électrodes positives et négatives. L'accumulateur va permettre de transférer les ions et électrons des structures hôtes des électrodes négatives et positives. Les matériaux d'électrodes idéaux doivent remplir plusieurs critères [33] :

- Conductivité électronique élevée ;
- Stabilité chimique ;
- Rapidité de diffusion du Li^+ ;
- Bas cout et sans toxicité ;
- Sites cristallographiques permettant l'accueil réversible d'ions lithium ;
- Sécurité.

La Figure 4 présente le fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion classique. Ils sont généralement constitués d'une électrode négative, d'une électrode positive, d'un séparateur imbibé d'un électrolyte. L'électrolyte est composé de sel de lithium (par exemple LiPF_6) dissous dans un mélange de solvants organiques de type carbonates (par exemple mélange carbonate d'éthylène (EC), carbonate de diméthyle (DMC) et carbonate de propylène (PC)).

Lorsqu'un accumulateur est en décharge, les ions lithium se désintercalent de la matrice de graphite et se déplacent à travers l'électrolyte vers l'oxyde métallique, les électrons traversant le circuit externe dans la direction opposée.

Lorsqu'un accumulateur est en charge, les ions font le chemin inverse, les électrons étant fournis par le circuit extérieur. Ce type d'accumulateurs est appelé "rocking chair" [34]. L'insertion et l'extraction du lithium sont aussi appelées lithiation et délithiation.

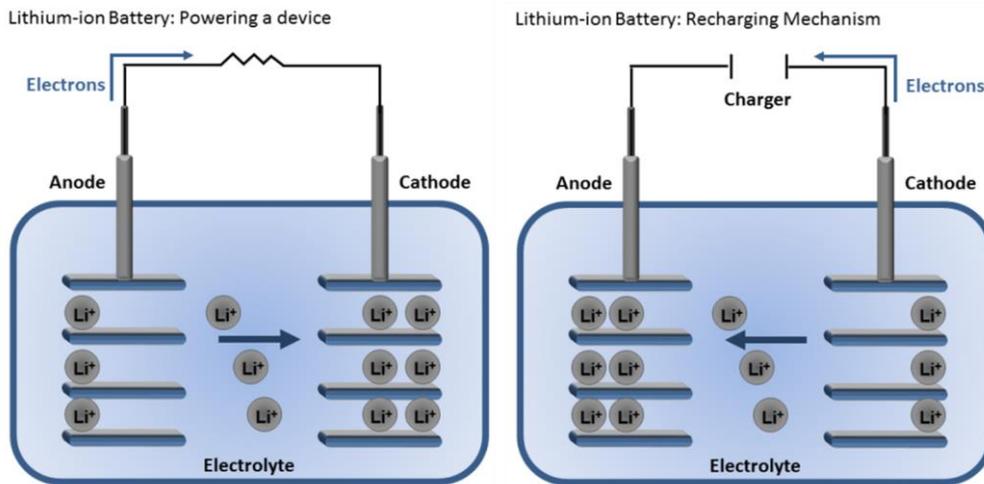


Figure 4 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-ion lors du phénomène de décharge (gauche) et de charge (droite) [35].

I.2.2 Matériaux actifs d'électrode

La densité d'énergie massique libérée lors des réactions d'oxydoréduction est proportionnelle à la différence de potentiel entre les deux électrodes et la quantité de lithium qui sera insérée dans le matériau actif d'électrode par unité de masse. Les performances des accumulateurs sont directement liées aux propriétés intrinsèques des matériaux qui les composent.

Le potentiel de la cellule et la capacité vont dépendre des matériaux d'électrode positive et négative comme indiqué dans la Figure 5. L'électrode négative doit avoir un potentiel le plus proche possible de $0 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ – sans pour autant conduire à la formation de dendrites – et la positive un potentiel haut et le plus proche possible de $4,5 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ limite de stabilité de l'électrolyte.

La durée de vie et la cyclabilité dépendent de la nature de l'interface entre les électrodes et l'électrolyte et entre les électrodes et le collecteur. Trouver la combinaison la plus performante électrode/électrolyte/électrode nécessite l'utilisation sélective de matériaux et l'optimisation de l'électrolyte afin de comprendre au mieux les interfaces et de pouvoir les contrôler [36].

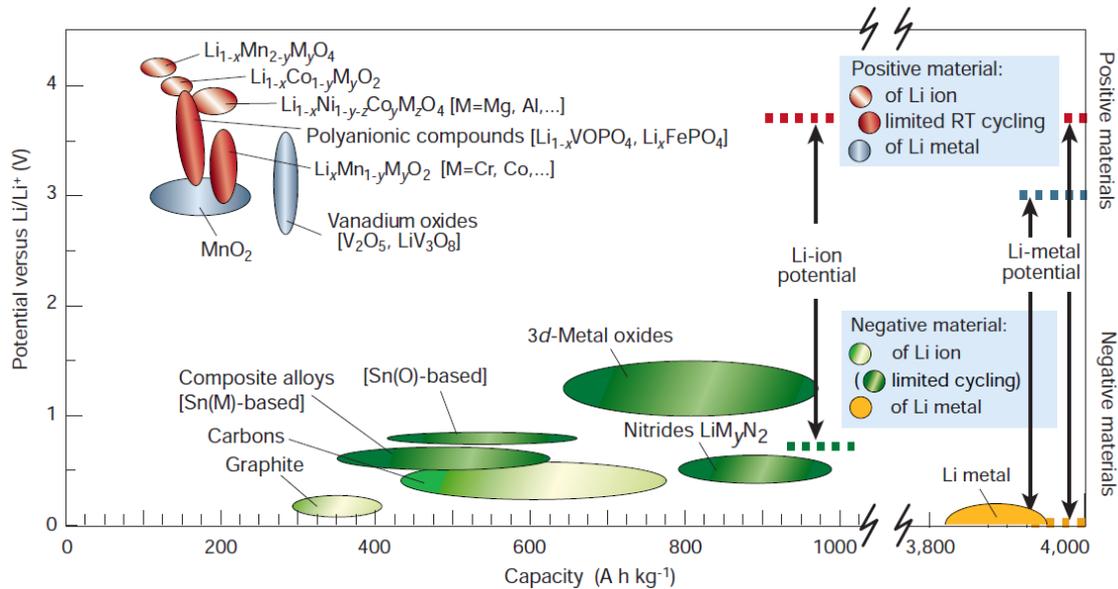


Figure 5 : Tension par rapport à la capacité pour les matériaux d'électrodes négatives et positives actuelles et futures [36].

À l'échelle du matériau, la découverte de nouveaux matériaux actifs électrochimiquement n'est qu'une première étape lorsqu'il se présente sous la forme d'une poudre. Ce matériau doit ensuite être intégré dans une formulation constituée généralement d'un liant et d'un conducteur électronique pour mettre en forme l'électrode correspondante. Cette électrode doit elle-même avoir une porosité et une épaisseur définie. Ensuite, l'électrolyte devra s'adapter au matériau et finalement les interfaces devront être maîtrisées.

I.2.2.a Principaux mécanismes

Plusieurs types de mécanismes mis en jeu lors de la réaction électrochimique du matériau avec le lithium sont possibles. La Figure 6 présente les trois grands types de matériaux d'électrodes. Les matériaux dits « d'insertion » sont les matériaux « historiques » des batteries Li-ion. Leur structure permet l'insertion du lithium dans des sites interstitiels vacants de la structure cristalline hôte. Dans le cas où l'ion est intercalé dans un composé lamellaire, la réaction est dite d'intercalation. La réaction d'insertion peut être homogène lorsque les ions lithium s'insèrent sans modifier la structure cristalline du matériau. Ou hétérogène, lorsque deux phases sont présentes simultanément pendant la lithiation. Ces matériaux ont une capacité limitée par le nombre de sites interstitiels présents dans le matériau.

Les réactions d'alliages impliquent la formation d'une ou plusieurs nouvelles phases avec le lithium. La capacité théorique pouvant être atteinte par ces systèmes est très importante, mais des changements de volume liés à la formation des nouvelles phases posent des problèmes importants pour la durée de vie de ces électrodes.

Finalement, les réactions de conversion sont un compromis entre capacité et changement de volume. Les mécanismes d'insertions, d'alliages et conversions seront détaillés par la suite dans le cas des électrodes négatives.

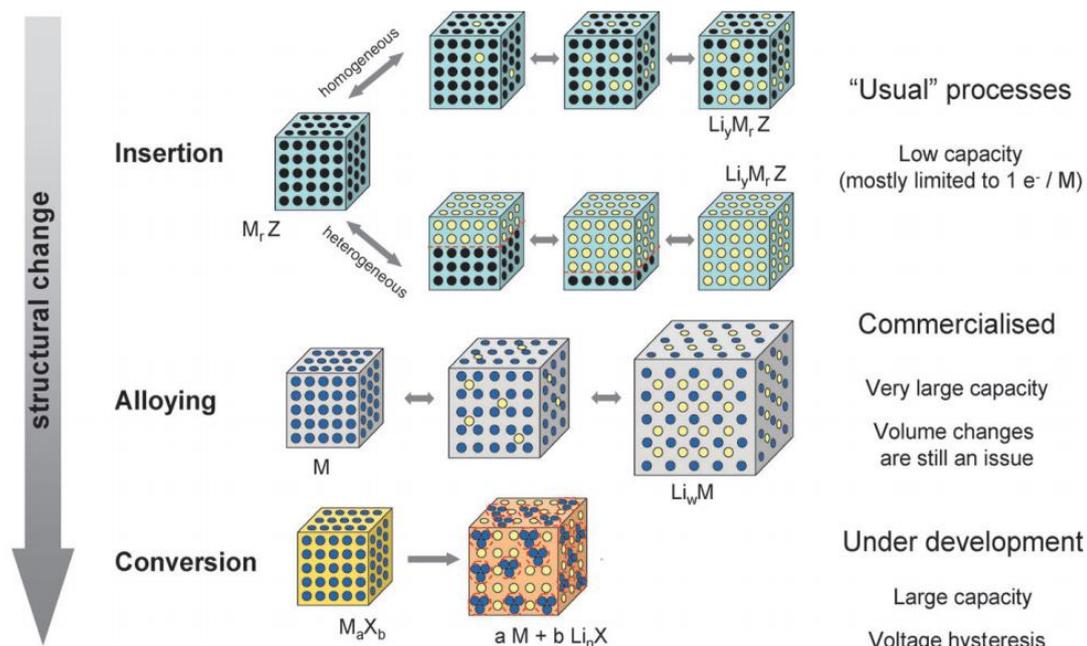


Figure 6 : Mécanisme mis en jeu dans les matériaux d'électrodes, les disques noirs représentent les lacunes dans la structure cristallographique, les cercles bleus les atomes de métal et les cercles jaunes le lithium [37]

Selon le mécanisme électrochimique, les matériaux ont des profils de potentiel en fonction de la concentration de lithium très différents [38].

Ainsi, s'il n'y a pas de changement de phase, le potentiel de la réaction varie en fonction de la concentration en lithium. En conséquence, la quantité de lithium en fonction du potentiel de ce type de matériau sera caractérisée par la présence d'une pente "douce". Ce type de réaction est appelée *solution solide*.

S'il y a un changement de phase, pour un système binaire, deux phases co-existent. Le potentiel est indépendant de la concentration, un plateau sera observé sur le profil électrochimique de ce type de systèmes. Ce type de mécanisme est appelé *addition*.

Finalement, lors d'une réaction de *conversion* par exemple d'un oxyde le potentiel d'équilibre de la réaction est indépendant de la composition globale en raison de la présence de trois phases. Ainsi, un plateau de potentiel distinct est attendu sur le profil de tension.

En conséquence, le mécanisme électrochimique des matériaux peut être étudié et compris grâce à l'observation de la courbe du potentiel en fonction de la quantité de lithium.

1.2.2.b Matériaux d'électrode positive

Actuellement, les capacités spécifiques des systèmes électrochimiques sont limitées par celles de l'électrode positive. Les matériaux d'électrodes positives peuvent stocker le lithium grâce à un mécanisme d'intercalation et de désintercalation topotactique. L'excellente réversibilité de ce mécanisme et l'absence de changements de volume confèrent à ces matériaux une excellente durée de vie [39]. Les trois grandes classes de matériaux d'électrode positive sont :

- Les composés lamellaires de type $LiMO_2$ ($M = Co$ et/ou Ni et/ou Mn et/ou Al). Le $LiCoO_2$ fut développé par J.B. Goodenough dans les années 80. Cette classe de

matériau est toujours utilisée comme électrode positive pour les accumulateurs lithium-ion [40]. Les oxydes lamellaires sont avantageux pour des applications où une haute densité d'énergie est requise. Cependant, les principaux inconvénients de ce matériau sont liés au prix, à la rareté du cobalt, sa faible température de stabilité, sa toxicité et sa perte importante de capacité à des courants élevés. La substitution d'une partie du cobalt par du nickel, du manganèse et de l'aluminium permet d'obtenir des matériaux moins coûteux, avec une capacité importante et plus stable.

- Les composés de structure spinelle LiM_2O_4 ($\text{M}=\text{Mn}, \text{Ni}$) sont des cas particuliers de composés lamellaires [41]. Les travaux sur les structures spinelles ont permis d'optimiser la composition et la structure de LiNiO_2 pour atteindre de bonnes performances électrochimiques. Le manganèse étant plus abondant et moins coûteux, l'oxyde de manganèse LiMn_2O_4 a été très étudié. Il permet d'atteindre une capacité de 120 mAh.g^{-1} mais les déformations subies par sa maille lors du cyclage limitent son application [42].

Malheureusement les oxydes souffrent tous d'un problème de stabilité thermique. En effet, l'oxygène présent dans le matériau peut être libéré lorsque la batterie est chauffée entraînant une réaction exothermique pouvant conduire à la combustion de la batterie [43]. Une troisième classe de matériaux d'électrode plus stable thermique a été développée :

- Les structures ouvertes de type olivine, par exemple, LiFePO_4 [44]. Le LFP a une capacité inférieure aux autres matériaux de positive, mais a l'avantage d'être peu cher en comparaison avec les autres matériaux de cathode. De plus, l'utilisation du LFP ne pose pas de problèmes de sécurité et le matériau est stable à haute température ($300 \text{ }^\circ\text{C}$).

D'autres types de matériaux polyanioniques comme les phosphates, les silicates ou les borates sont étudiés afin de réussir à obtenir des matériaux d'électrodes positives à haute densité d'énergie [8]. Un résumé des propriétés électrochimiques de quelques matériaux d'électrodes positives est proposé dans le Tableau 2.

Tableau 2 : Comparaison de différents matériaux d'électrode positive [8].

	Formule chimique	Capacité théorique (Ah.kg^{-1})	Capacité commerciale (Ah.kg^{-1})	Tension nominale (V)	Énergie massique (Wh.kg^{-1})
NCA	$\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$	280	190	3,7	703
LCO	(LiCoO_2)	275	155	3,9	604
NMC	$(\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2)$	280	170	3,7	629
LMO	$(\text{LiMn}_2\text{O}_4)$	150	120	4,1	492
LFP	(LiFePO_4)	170	160	3,4	544

En conclusion, la densité d'énergie est conditionnée par l'électrode positive, et de nombreux problèmes se posent pour l'augmenter. D'une part, un manque d'électrolytes permettant de travailler à de hauts potentiels n'a pu être développé ($> 4,5 \text{ V}$), ce qui limite l'utilisation de matériaux travaillant à très hauts potentiels. D'autre part, avec les matériaux actuels, la réaction électrochimique est limitée à l'échange d'un électron par métal de transition, ce qui limite la capacité. En pratique, la différence de capacité entre les deux électrodes peut être

compensée par une différence d'épaisseur des électrodes. Cependant, si l'électrode positive est trop épaisse la cinétique d'insertion/désinsertion du lithium sera impactée [45].

I.2.2.c Matériau d'électrode négative

I.1.1.a.i. Le Graphite

Depuis les années 90, le graphite est largement comme matériau d'électrode négative pour les batteries lithium-ion. Il possède des propriétés électrochimiques inégalées, en matière de conductivité et de réversibilité face à l'insertion du lithium sur de nombreux cycles. Cependant, de nombreux inconvénients poussent les chercheurs à essayer de le remplacer. En effet, l'insertion du lithium dans l'électrode de graphite se fait à un potentiel proche de celui du lithium – 0,05 V vs Li^+/Li . Or la tension de la pile peut diminuer par rapport à cette tension théorique en raison d'un phénomène de polarisation due au transfert de charges à l'interface solide-électrolyte (SEI), à la résistante électrique des différents éléments de la batterie et aux effets de concentrations de l'électrolyte. Cet effet étant d'autant plus important que la densité de courant appliquée à l'accumulateur est élevée. Ainsi, à de fortes densités de courant, les ions lithium peuvent se réduire pour former du lithium métallique sur la surface de l'électrode négative. Ce dépôt se fait sous la forme de dendrites pouvant traverser l'électrolyte et créer un court-circuit interne engendrant des problèmes de sécurité. De plus, la structure en feuillets du graphite ne supporte pas non plus ces forts régimes de courant pouvant entraîner la délamination des feuillets.

Finalement, la capacité gravimétrique du graphite est de 372 mAh.g^{-1} [46], [47]. L'amélioration de la densité énergétique des cellules en remplaçant le matériau d'électrode négative est indirecte, car ce sont les électrodes positives qui sont limitantes en matière de densité d'énergie. Cependant, des capacités d'électrodes plus élevées permettent d'obtenir des revêtements de négative plus fins, plus légers et, par conséquent, un nombre d'enroulements élevé peut être introduit dans une cellule.

D'autres structures de carbone telles que les « hard carbon » – carbones ayant été traités au-delà de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ – et les « soft carbon » – carbones ayant été traités entre 500 et $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ – sont également étudiées dans la littérature comme matériaux d'insertion [48] [49].

I.1.1.a.ii. Les oxydes de titane

Les oxydes de titane sont d'autres matériaux d'insertion très étudiés pour l'application batterie. Ils peuvent insérer réversiblement le lithium, ont une bonne cinétique de charge et de décharge, sont respectueux de l'environnement et peu coûteux. Le potentiel du couple $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ est compris entre 1,3 et 1,9 V vs Li/Li^+ ce qui permet d'éviter les problèmes de sécurité liés au dépôt de lithium métallique et aussi d'utiliser un collecteur en aluminium moins coûteux que celui en cuivre normalement utilisé [50]. Le LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) est l'un des oxydes de titane les plus étudiés en raison de sa grande stabilité mécanique, de sa sécurité et son faible coût. Il ne subit aucun changement de volume et donc presque aucune contrainte lors de l'insertion du lithium [51]. Sa synthèse est facile et peu coûteuse, cependant, sa faible capacité massique de 175 mAh.g^{-1} et son potentiel haut pour une électrode négative le rend utilisable seulement pour des applications de type portable ne nécessitant pas de grosses énergies. De plus, lors du cyclage à température élevée, le LTO va réagir avec l'électrolyte et générer du

gaz entraînant une perte de capacité. De nombreuses variétés de dioxyde de titane – TiO₂ rutile, anatase, bronze – et le dopage par cations et anions ont été étudiés afin de faciliter l'insertion et la diffusion du lithium dans la structure, permettant d'améliorer les performances [52].

I.1.1.a.iii. Les alliages

Les alliages sont formés par réaction électrochimique entre le lithium et un métal, par exemple Sn, Si, Sb ou Al [53]. Ils permettent théoriquement d'accéder à des capacités jusqu'à dix fois supérieures à celles du graphite. Par ailleurs, leur potentiel de lithiation légèrement supérieur à celui du graphite réduit le risque de dépôt de lithium métallique tout en permettant d'atteindre des tensions de cellules satisfaisantes. Cependant, les importants changements de volume lors de l'insertion/désinsertion du lithium sont responsables d'une multitude d'effets négatifs qui seront détaillés par la suite pour l'étain métal [54]. Les capacités théoriques, les potentiels et les changements de volume sont détaillés dans le Tableau 3.

Tableau 3 : Résumé des propriétés électrochimiques de différents matériaux d'électrode négative.

	Phase lithiée maximale	Capacité théorique (mAh.g ⁻¹)	Changement volumique (%)	Potentiel (V vs Li ⁺ /Li)
Li métal	Li	3862	100	0
Graphite	LiC ₆	372	12	0,05
Li ₄ Ti ₅ O ₁₂	Li ₇ Ti ₅ O ₁₂	175	1	1,6
Si	Li _{4,4} Si	4200	320	0,4
Sn	Li _{4,4} Sn	994	260	0,6
Al	LiAl	993	96	0,3
Bi	Li ₃ Bi	385	215	0,8

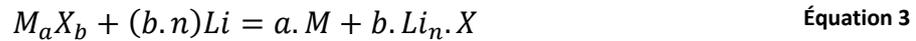
L'étain grâce à un bon compromis entre sa capacité théorique et l'expansion volumique semble être un bon candidat pour remplacer le graphite comme électrode négative.

I.1.1.a.iv. Les matériaux de conversion

Les performances de cyclage des alliages de lithium peuvent être considérablement améliorées grâce à l'utilisation d'hôtes intermétalliques ou composites au lieu de métaux purs. À un certain stade de charge ou de décharge, c'est-à-dire à un certain potentiel d'électrode, un ou plusieurs composants du matériau sont capables de stocker le lithium, et vont donc se dilater ou se contracter, tandis que les autres composants sont inactifs et agissent comme une "matrice" tampon limitant les expansions du réactif.

- **Les matériaux de conversion :**

Le mécanisme de la réaction de conversion multiphase est le suivant :



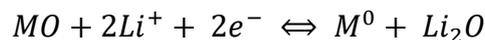
M : Métal ;

X : Anion (O, P, N etc.) ;

n : état d'oxydation de X .

Par rapport aux matériaux d'alliage, les matériaux de conversion présentent des capacités gravimétriques inférieures, mais leur expansion volumique est plus faible lors de l'insertion et désinsertion du lithium. Cependant, plusieurs inconvénients limitent leurs utilisations. Tout d'abord, les réactions de conversion se produisent généralement à un potentiel entre 1 et 2,2 V (vs Li^+/Li) [55]. D'autre part, ils ont généralement un comportement d'isolant électrique (du fait des réactifs ou des produits), ont une faible conductivité ionique, présentent des hystérèses importantes entre la lithiation et la délithiation et ont une durée de vie limitée en raison de la réorganisation complète de leur structure lors de la formation-déformation de l'alliage ainsi que des phénomènes de changements de volume [56–58]. En outre, les matériaux de conversion sont généralement caractérisés par des courbes de potentiel en fonction de la capacité très différentes entre le premier cycle et les cycles suivants. Ce phénomène nécessite une étude détaillée de l'évolution des cycles afin d'observer les évolutions du matériau au fil du temps.

De nombreux oxydes métalliques sont étudiés en tant que matériaux de conversion. Les réactions de stockage sont alors basées sur la formation réversible de Li_2O par réduction d'un oxyde MO (avec $M = Fe, Co, Cu, Mn, Ni, Sn$) [55]. Le mécanisme de la réaction de conversion est le suivant :



Le matériau de départ est réduit sous forme de nanoparticules métalliques incorporées dans une matrice Li_2O . Les réactions de conversion sont donc généralisées à beaucoup de matériaux binaires. Pour certains matériaux, une étape d'insertion intermédiaire peut exister. C'est le cas de CuO ; lorsque le lithium va s'insérer, des nanograins de Cu_2O vont d'abord se former puis se transformer en une matrice Li_2O avec du Cu^0 [55]. En revenant à l'état chargé on peut retrouver l'oxyde de cuivre.

- **Les intermétalliques :**

L'utilisation des phases intermétalliques plutôt que de métaux permet lors de la lithiation d'avoir un élément actif ($Sn, Si, Al, Sb \dots$) capable de réagir avec le lithium pour former des alliages Li_xM . L'autre élément de la phase intermétallique inactif vis-à-vis du lithium joue le rôle de "matrice" limitant les changements de volume liés à la formation d'alliages. Afin d'obtenir les meilleures performances possibles avec les intermétalliques :

- La phase intermétallique doit être un bon conducteur ionique et électronique ;
- La taille des particules doit être contrôlée ;
- Le volume de la phase intermétallique doit être proche de celui des phases lithiées.

L'équipe de Thackeray a été la première à étudier des composés intermétalliques tels que Cu_6Sn_5 , InSb , Cu_2Sb , Mn_2Sb ou MnSb [59]. Les piles chlorure métallique de sodium ("Zebra") à haute température fonctionnent par un mécanisme de réaction électrochimique similaire [60]. Leur succès continue de motiver le travail sur les électrodes intermétalliques pour utilisation dans des cellules lithium-ion à température ambiante.

I.2.2.d Électrolytes

Les électrolytes liquides sont des liquides organiques aprotiques composés d'un sel de lithium (LiPF_6 , LiClO_4 , LiTFSI) dans un mélange de solvants organiques (carbonates). Le choix des électrolytes se fait suivant les critères suivants :

- Une conductivité ionique élevée ($10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$), imposant aux solvants d'avoir une constante diélectrique élevée, pour dissocier le sel, et une faible viscosité. Les sels doivent également se dissoudre facilement ;
- Une excellente compatibilité chimiquement et électrochimiquement avec les matériaux d'électrodes et les matériaux inactifs de la batterie (collecteurs de courant, séparateurs, etc.) ;
- Une stabilité thermique ($-40 \text{ }^\circ\text{C}$ à $80 \text{ }^\circ\text{C}$), afin de rester à l'état liquide sur toute la plage d'utilisation de l'accumulateur ;
- Être sécuritaire, non toxique et de prix raisonnable.

Les carbonates sont la famille de solvants la plus couramment utilisée. L'optimisation de la combinaison de solvants va permettre d'obtenir une bonne conductivité, une faible viscosité, une bonne dissolution du sel de lithium (grande constante diélectrique) et d'améliorer la stabilité de la SEI (solide electrolyte interface), ce qui va avoir un fort impact sur les performances de la batterie [61].

De nombreux sels sont développés pour les accumulateurs lithium-ion. Par exemple, le LiClO_4 , le LiBF_4 , le LiAsF_6 , ou encore le $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ (appelé aussi LiTFSI). Actuellement, le sel le plus utilisé est le LiPF_6 , car il présente le meilleur compromis de propriétés par rapport à ses homologues : conductivité ionique, constante de dissociation, mobilité ionique, stabilité anodique. Ce sel est cependant très sensible à l'eau, avec laquelle il peut réagir selon la réaction suivante :



Les électrolytes doivent donc être préparés à partir de solvants parfaitement anhydres et sous atmosphère contrôlée.

Les électrolytes polymères sont développés afin d'améliorer la sécurité des accumulateurs Li-ion. Dans ce but, Armand propose dans les années 90 de modifier la nature de l'électrolyte et d'utiliser le poly(oxyde d'éthylène) (POE) dans lequel est dissous un sel de lithium. Ces électrolytes permettent de minimiser la croissance de dendrites et d'éviter les fuites de solvants comparé aux électrolytes conventionnels [62], [63].

Toujours dans l'optique de résoudre les problèmes de sécurité liés aux électrolytes liquides, des électrolytes solides céramiques ont été développés [36]. Depuis les travaux de Faraday en 1834 sur l' Ag_2S jusqu'au $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) en 2011, d'énormes progrès ont été faits au niveau

de la conduction ionique de ces électrolytes, permettant d'atteindre des conductivités comparables à celles des électrolytes liquides (10^{-3} - 10^{-2} S.cm⁻¹). Cependant, des problèmes de compréhension et d'optimisation d'interfaces freinent leur industrialisation [64]. Néanmoins, certains électrolytes solides comme le LiPON sont de nos jours utilisés en films minces dans les microbatteries [65].

Les liquides ioniques sont des sels liquides à température ambiante. Ils ont depuis quelques années suscité beaucoup d'intérêts, car selon la nature des anions et des cations les composants les propriétés (température de fusion, viscosité, solubilité) peuvent être modulées. Ils sont généralement ininflammables et possèdent une grande fenêtre de stabilité ce qui les rend aussi très intéressants pour pallier les nombreux problèmes de sécurité liés aux accumulateurs [66].

I.2.2.e SEI

Les électrolytes aprotiques peuvent être thermodynamiquement instables contre la réduction aux électrodes négatives [67–70] et contre l'oxydation aux électrodes positives [71,72]. En conséquence, une couche d'interface d'oxydes de fluorures et de carbonates appelée : Solid Electrolyte Interface. Elle se forme à la surface des matériaux et consomme une partie du lithium. La SEI est une interface dynamique dont les propriétés changent en fonction de l'électrolyte et du matériau. Elle est fortement dépendante de la nature de l'électrode négative, du solvant et du sel de l'électrolyte [73]. Les critères pour une SEI idéale sont :

- Isolante électrique ;
- Conductivité ionique élevée ;
- Morphologie uniforme et composition chimique homogène afin d'éviter la formation de dendrites de lithium pouvant entraîner un court-circuit et une défaillance de la batterie [74] ;
- Bonne adhérence à la surface de l'anode ;
- Bonne résistance mécanique et flexibilité de sorte qu'elle permette l'expansion et la contraction du matériau d'électrode ;
- Faible solubilité dans les électrolytes de sorte que la dissolution continue de la SEI n'ait pas lieu.

Si ces critères sont respectés, cette couche de SEI joue le rôle de barrière de diffusion pour les solvants de l'électrolyte et d'isolant électrique. Elle empêche la réduction continue de l'électrolyte et la consommation de lithium pendant le cyclage. Et au contraire, elle favorise la diffusion exclusive des ions Li⁺ permettant d'améliorer la durée de vie de l'accumulateur lorsqu'elle est stable [75,76]. C'est pourquoi elle assure une bonne efficacité coulombique, une longue cyclabilité et une sécurité durable de la batterie [77,78]. Les progrès dans la compréhension de la formation de SEI pour les électrodes positives et négatives ont été réalisés grâce à l'utilisation de techniques de caractérisation telle que la XPS [79], la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier [67] ainsi que des analyses *in situ* par RMN [15], microscopie [80,81] et synchrotron [82] par exemple.

Les premières études de Peled et al. ont mis en évidence la formation instantanée d'une couche de passivation par contact entre une électrode de lithium métal avec de l'électrolyte

[83]. Cette couche était ioniquement conductrice et électroniquement isolante. Plus tard, une texture de la SEI en double couche avec une couche compacte près de l'électrode et une autre épaisse, mais poreuse près de l'électrolyte a été proposée [84]. En 1997, Peled et al. en condensant plusieurs études proposent un modèle de SEI en mosaïque donné en Figure 7. Cette structure confère à la SEI des multidomaines. Les domaines proches de l'électrode ont une composition inorganique (Li_2O , LiF , Li_2CO_3) et à l'opposé les domaines proches de la surface ont une composition organique (polyoléphines, semicarbonates) [85]. En 2006, Edtröm et al. mettent en évidence la sensibilité de la préparation et de la manipulation des échantillons dans l'étude de la SEI. Ils concluent qu'une partie des espèces observées peuvent être formées par des réactions avec l'air et le solvant de rinçage. De plus, ils remettent en cause la formation de Li_2O dans la SEI, son observation pouvant être liée à un artefact en raison de la pulvérisation d' Ar^+ afin d'observer l'échantillon en profondeur [86].

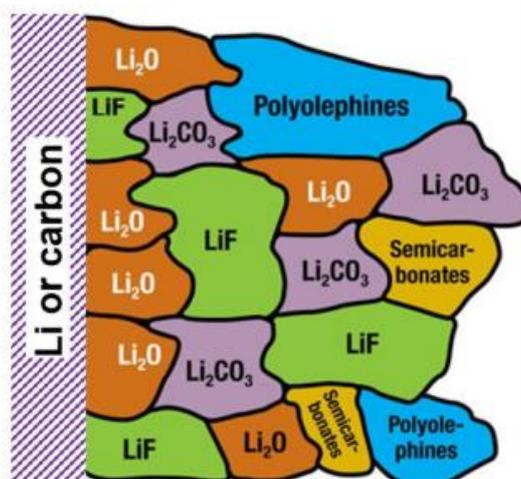


Figure 7 : Modèle de SEI en mosaïque sur des électrodes de lithium ou de graphite (Peled, 1997) [85].

La formation de SEI est particulièrement étudiée pour les électrodes négatives de graphite [87]. Sa stabilisation confère une excellente stabilité au graphite ainsi qu'une protection contre la co-intercalation de molécules de solvants [83]. En effet, l'intercalation de lithium solvaté dans la structure du graphite provoque l'exfoliation des feuillets de graphite et la destruction complète de sa structure. En conséquence, le mécanisme d'insertion n'a plus lieu et la capacité tombe à zéro. Le potentiel de formation de la SEI et son épaisseur dépendent du type de carbone. Par conséquent et depuis les années 90, les solvants et sels utilisés ont été optimisés afin de répondre au mieux aux problématiques de SEI sur les électrodes négatives de graphite [88]. Grâce à une optimisation pas-à-pas des sels, solvants et additifs de l'électrolyte, les performances du graphite ont aujourd'hui une excellente stabilité. C'est pourquoi le graphite est présent de nos jours dans la majorité des électrodes négatives des accumulateurs lithium-ion.

I.2.3 Du matériau au pack batterie

La densité d'énergie des packs batteries est souvent très différente et inférieure à celle des matériaux. En effet, la Figure 8 illustre les différents composants du matériau au pack batterie. L'électrode négative, l'électrode positive et l'électrolyte ne constituent qu'une cellule qu'on appelle généralement accumulateur électrochimique si le système est réversible et pile s'il ne

l'est pas. Ainsi, une batterie peut être composée d'une ou de plusieurs cellules connectées en série ou en parallèle pour augmenter la tension ou la capacité totale de stockage de l'ensemble. Les cellules peuvent être assemblées en modules et le module en pack afin d'être inséré dans un véhicule par exemple. À chaque étape, des composants essentiels, mais inactifs sont ajoutés diminuant ainsi l'énergie spécifique de l'ensemble. En conséquence, du matériau jusqu'à la batterie le grand nombre d'étapes consécutives nécessite une approche pluridisciplinaire et un développement continu afin de minimiser le poids et le volume de la batterie.

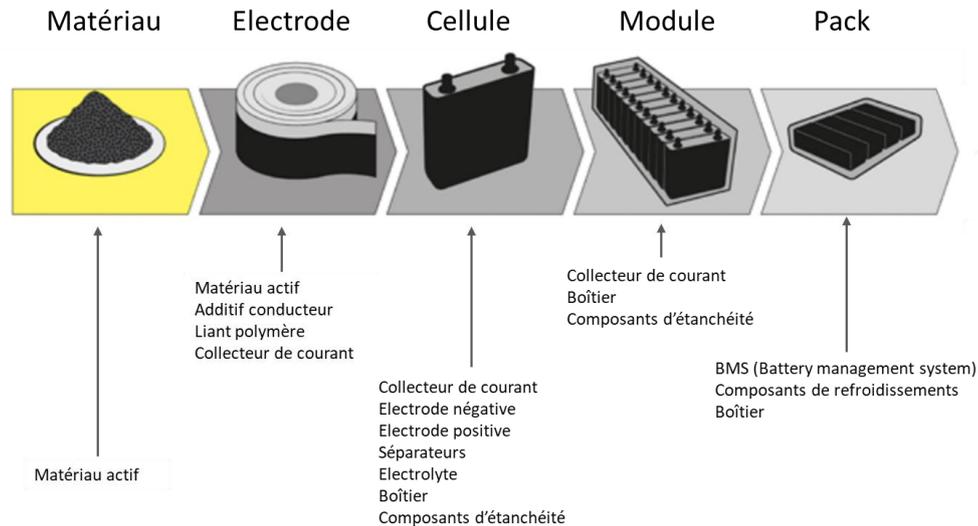


Figure 8 : Illustration schématique de la chaîne de production d'une batterie du matériau au pack [89].

La Figure 9 permet d'appréhender les besoins en densité d'énergie ainsi que la répartition du poids depuis le pack batterie jusqu'au matériau pour un accumulateur lithium-ion [9,90].

Andre et al. ont développé en 2017 un outil de calcul permettant d'estimer les exigences en matière de densité d'énergie des cellules, électrodes et matériaux actifs à partir d'une cible au niveau du pack batterie. Ainsi, ils ont estimé quelle densité d'énergie pourra être atteinte pour des batteries lithium-ion en 2025.

Pour se faire, ils ont obtenu les valeurs exactes de masse (du pack batterie au matériau constituant) d'un modèle de batterie connu (lithium-ion BMW i3, version à 94 Ah). Ces données leur ont permis d'obtenir la répartition des densités d'énergie de nos jours d'une batterie présentée en Figure 9a.

Pour les objectifs 2025, plusieurs hypothèses sont faites afin d'estimer l'évolution de la conception des packs batterie et cellules ainsi que les améliorations possibles de tous les composants inactifs les constituants. Tout d'abord, dans leur calcul pour 2025, la géométrie et le format des cellules restent inchangés, de même que la masse et le volume de tous les composants du bloc auxiliaire de la batterie (c'est-à-dire le système de refroidissement, le système de gestion de la batterie (BMS pour battery management system), boîtier de la batterie, boîtier des cellules, etc.). Par ailleurs, une optimisation de la masse au niveau des collecteurs de courant et des séparateurs est considérée. De plus, une amélioration de la densité d'énergie de la cathode est prise en compte. Les matériaux d'électrode positive à couches riches en nickel de type NMC ($\text{LiNi}_{0,33}\text{Mn}_{0,33}\text{Co}_{0,33}\text{O}_2$) ou NCA ($\text{LiNi}_{0,8}\text{Co}_{0,15}\text{Al}_{0,05}\text{O}_2$) sont sélectionnés pour le calcul en raison du bon compromis entre la densité d'énergie et le niveau de maturité du matériau.

Finalement, l'augmentation des capacités spécifiques des anodes permet d'obtenir des revêtements plus minces à l'électrode négative et par conséquent l'augmentation du nombre d'empilements par cellule et donc un gain important de masse. Compte tenu de cela, l'étude conclue que le matériau d'électrode négative doit atteindre une densité d'énergie réversible d'au moins 3500 Wh.kg^{-1} en demi-pile afin de pouvoir envisager l'objectif du 300 Wh.kg^{-1} à l'échelle de la cellule en 2025 [45].

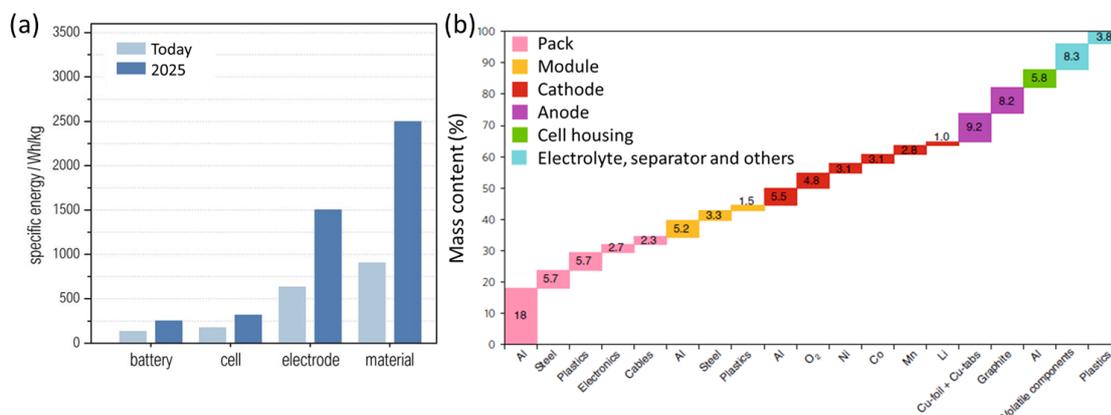


Figure 9 : (a) Densité d'énergie depuis la batterie jusqu'au matériau [9] (b) détail de la répartition de la masse au niveau de la cellule, du module et du pack [90].

I.3 L'étain comme matériau d'électrode négative

I.3.1 Avantages et inconvénients des électrodes à base d'étain métallique

L'étain peut former avec le lithium jusqu'à sept différents alliages avec un rapport maximum de 4,4 atome de lithium pour un atome d'étain (ii): Li_2Sn_5 , LiSn , Li_7Sn_3 , Li_5Sn_2 , $\text{Li}_{13}\text{Sn}_5$, Li_7Sn_2 et $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ [12,13]. Cette réaction est réversible avec une capacité gravimétrique théorique de 993 mAh.g^{-1} pour l'alliage $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ [91]. Courtney et al. ont mis en évidence la corrélation entre l'augmentation du volume de la structure et l'augmentation de la concentration en lithium dans l'alliage. Cependant, ces changements de volume sont moins importants entre deux phases Li-Sn structurellement reliées, c'est par exemple le cas pour les phases Li_2Sn_5 et LiSn [92]. Les changements de volume et les capacités associées pour les différents alliages Li-Sn sont donnés en Figure 10. Ainsi, lors de la formation de l'alliage le plus lithié $\text{Li}_{22}\text{Sn}_5$ l'électrode va subir un changement de volume de 260%.

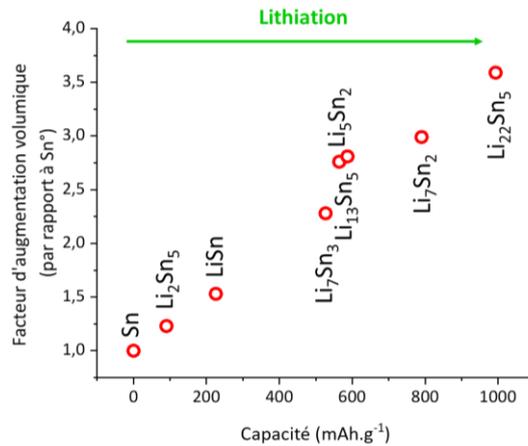


Figure 10 : Changement de volume en fonction de la capacité pour les différents alliages Li-Sn [92].

Lors des cycles de charge, décharge, les contraintes internes engendrées par ces changements de volume sont telles qu'elles déclenchent une cascade d'effets secondaires négatifs.

En effet, l'observation par microscopie à force atomique (AFM) *in situ* de l'insertion du lithium dans des alliages a permis de mettre en évidence la fissuration de l'électrode dès le premier cycle de charge décharge [93]. Winter et al. ont de même mis en évidence ce phénomène pour des électrodes d'étain réalisées par électrodéposition. Dans le cas de particules d'étain de 2 - 4 μm , ils observent une formation de fissures et une délamination de la matière active du substrat [91].

De plus, la coexistence de phases massives d'alliage Li-Sn au sein d'une même particule crée une frontière de phase entre des phases adjacentes qui ont différentes structures cristallines et rapports Li:Sn – et donc différents volumes. En conséquence, les régions différentes à l'intérieur d'une particule se détachent et deviennent inactives en tant que matériau d'alliage de lithium (pulvérisation) [94,95].

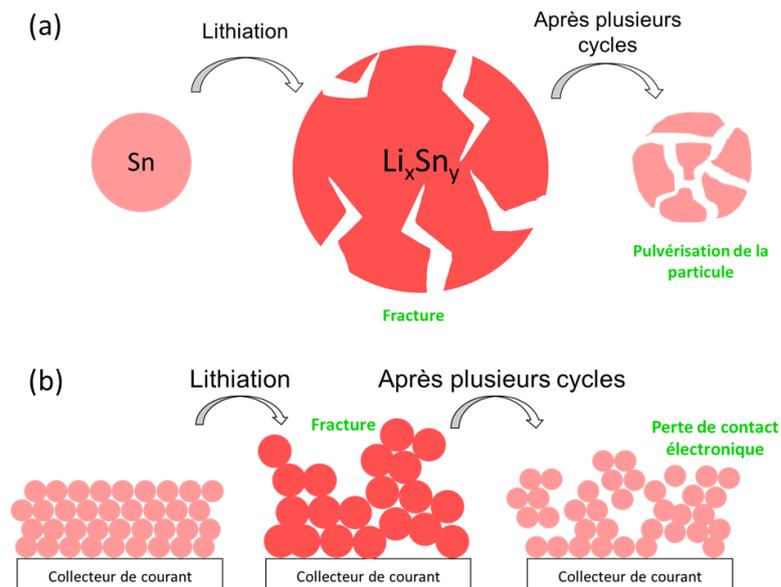


Figure 11 : Illustration schématique du mécanisme de dégradation de l'étain (a) à l'échelle de la particule (b) à l'échelle de l'électrode [96].

La dégradation des électrolytes sur les surfaces d'étain métallique lors de la lithiation et de la délithiation conduit principalement à la formation d'espèces similaires à celles du graphite

et du lithium, avec des espèces de carbonates telles que Li_2CO_3 et RCO_2Li , ROLi , oligomères et LiF . La formation de SEI, pour l'étain métal $\beta\text{-Sn}$ quadratique, va dépendre de la surface en contact avec l'électrolyte. En effet, des études de Quiao et al. et Lucas et al. ont clairement révélé des voies préférentielles de décomposition des électrolytes selon les surfaces [97,98]. Cependant, la couche de SEI sur les électrodes d'étain n'empêche pas efficacement la réduction de l'électrolyte et une grande partie des produits de réaction se redissout dans l'électrolyte [14].

Cette instabilité d'interface est encore aggravée par les phénomènes de pulvérisation des particules d'étain de l'électrode, conduisant à la régénération continue d'une surface d'étain fraîche et l'augmentation progressive de la surface active [88]. En conséquence, la SEI se reforme continuellement, engendrant une consommation d'électrons supplémentaire non réversible [14]. De surcroît, les fissures permettent à l'électrolyte de pénétrer entre le collecteur de courant en cuivre et l'électrode d'étain, où il se décompose en produits électriquement isolants. En raison de la perte de contact électronique entre les particules ainsi qu'entre les particules et le collecteur de courant, le lithium ne peut plus être extrait et, parallèlement, la quantité de matière active accessible pour le stockage du lithium diminue [91].

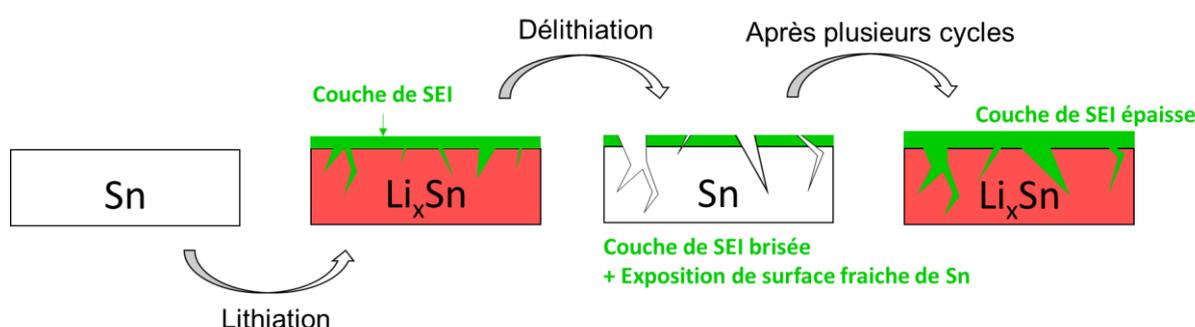


Figure 12 : Illustration schématique du mécanisme de défaillance des électrodes d'étain lié à l'instabilité de la SEI.

Le profil caractéristique d'un étain métal commercial en régime galvanostatique en face du lithium ainsi que les performances de ce matériau en fonction du nombre de cycles sont illustrés en Figure 13. En raison des changements de volume et des effets secondaires résultants, l'électrode formulée avec de l'étain métallique même nanométrique présente une faible cyclabilité et sa durée de vie est limitée à quelques cycles seulement.

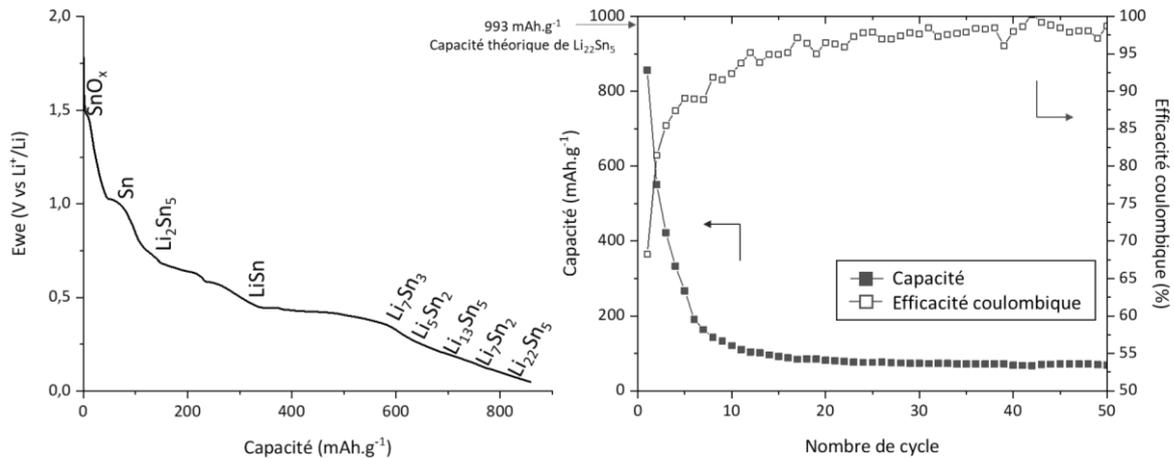


Figure 13 : (à gauche) Profil de décharge et (à droite) capacité et efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles d'un étain commercial : Nano-Sn (Tin nanopowder de Sigma Aldrich) en demi-pile face au lithium¹ à 40 mA.g⁻¹ en régime galvanostatique. Formulation d'électrode : 70/20/10 Sn/noir d'acétylène/PVDF. Électrolyte : LiPF₆ (PC:EC:3DMC) [99].

Heureusement, les performances de cyclage des alliages de lithium peuvent être considérablement améliorées avec l'utilisation d'hôtes intermétalliques ou composites au lieu de métaux purs. Un des composants du matériau est capable de stocker le lithium, tandis que les autres composants inactifs fonctionnent comme une "matrice" en absorbant les dilatations de l'élément actif.

I.3.2 Avantages et inconvénients des électrodes à base de dioxyde d'étain SnO₂

Pour ces raisons, le dioxyde d'étain combinant à la fois les propriétés électrochimiques de l'étain et une meilleure stabilité en tant qu'électrode négative suscite un grand intérêt pour le stockage d'énergie [10]. Au cours de la première étape de réaction électrochimique, le SnO₂ réagit avec le lithium pour former de l'étain métallique et du Li₂O amorphe (Équation 2) [11]. Cette étape de conversion a longtemps été considérée comme irréversible en raison de l'importante perte de capacité entre le premier et second cycle de décharge du SnO₂ ainsi que la proportionnalité entre cette irréversibilité et la quantité d'oxygène lié à l'étain initial. Cependant, de récentes études ont mis en évidence la partielle réversibilité de la conversion dans certains cas. Ainsi, la nanostructuration semble être un paramètre clé pour moduler cette réversibilité [100–103]. Par la suite, l'étain formé lors de la conversion est engagé dans un processus d'oxydoréduction (Équation 3), le Li₂O sert de tampon pour limiter les importants changements de volume liés à la formation d'alliage. Cette réaction est réversible avec une capacité gravimétrique théorique de 994 mAh.g⁻¹. Retoux et al. ont mis en évidence le phénomène de conversion par des observations par microscopie *in situ*. Ainsi ils ont observé la décomposition d'un SnO₂ nanométrique de diamètre 30-40 nm par broyage électrochimique en grains d'étain de 10-50 nm entourés d'une phase amorphe d'une épaisseur de 5-10 nm composée d'oxygène [104]. La réaction de conversion et d'alliage est illustrée schématiquement dans la Figure 14.

¹ L'étain s'il est étudié en système complet est un matériau d'électrode négative. S'il est étudié face au lithium alors dans ce nouveau système, il jouera le rôle de l'électrode positive.

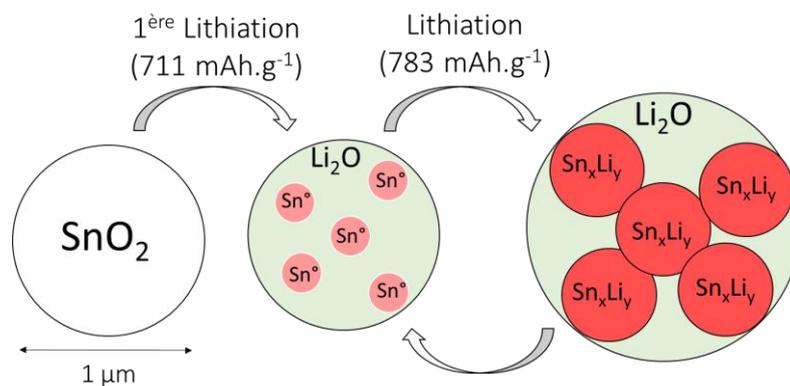


Figure 14 : Illustration schématique du mécanisme de conversion et d'alliage du dioxyde d'étain.

Ainsi, comme indiqué dans la Figure 15, l'étape de conversion du SnO_2 est caractérisée par la présence d'un long plateau à 1 V sur la courbe potentiel en fonction de la capacité correspondante. Ce plateau explique la très importante irréversibilité du premier cycle de lithiation et délithiation du SnO_2 . Les performances en fonction du nombre de cycles mettent en évidence l'atténuation de l'expansion de volume et des contraintes assimilées par la distribution de la phase d'étain active de taille nanométrique dans la matrice d'oxyde de lithium inactive. Cependant, le bénéfice de la matrice oxyde s'estompe après quelques cycles.

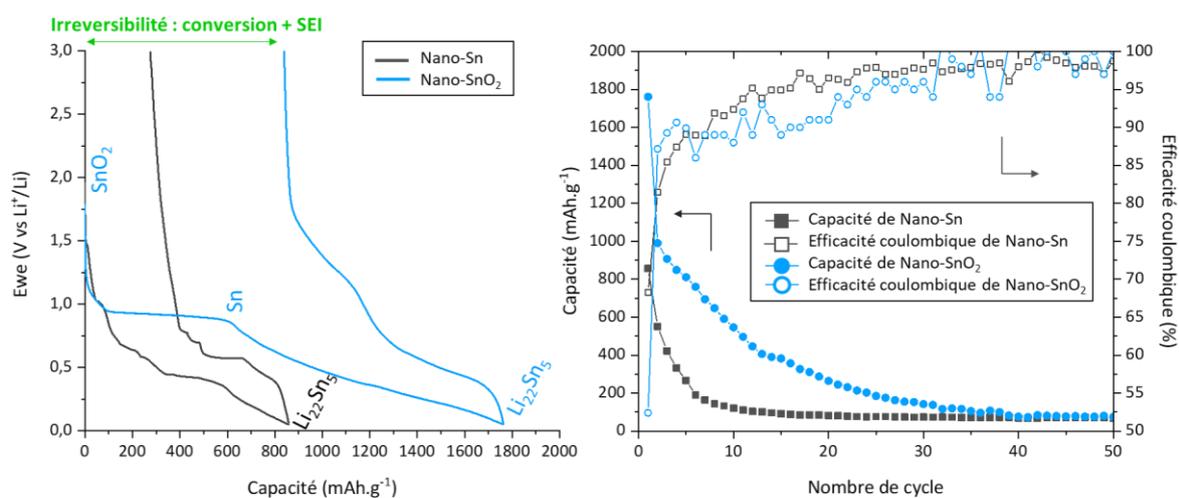


Figure 15 : Comparaison (à gauche) du profil de décharge et (à droite) de la capacité et efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles d'un étain commercial : Nano-Sn (Tin nanopowder de Sigma Aldrich) et d'un dioxyde d'étain Nano-SnO₂ commercial (Tin oxide (IV) nanopowder de Sigma Aldrich) en demi-pile face au lithium à 40 mA.g^{-1} en régime galvanostatique. Formulation d'électrode : 70/20/10 Sn/noir d'acétylène/PVDF. Électrolyte : LiPF_6 (PC:EC:3DMC) [99].

En effet, les contraintes liées aux changements de volume mêmes atténuées par la matrice Li_2O restent néfastes pour l'électrode. Les conséquences sont les mêmes que pour les électrodes d'étain, fracture, pulvérisation et finalement perte de contact électronique. De même, l'instabilité de la SEI reste un des problèmes majeurs de ce type de matériau.

I.4 Amélioration des performances des électrodes de SnO₂.

I.4.1 Nanostructuration du SnO₂

I.4.1.a Avantages de la nanostructuration

La nanostructuration est un moyen efficace d'améliorer les performances électrochimiques du dioxyde d'étain [99]. En augmentant le ratio surface sur volume du matériau les changements de volume sont limités. Winter et al. ont mis en évidence ce concept sur des électrodes d'étain préparées par électrodéposition. Dans le cas de particules d'étain de 2 - 4 µm, ils observent une formation de fissures et une délamination de la matière active du substrat plus importante et plus tôt au cours des cycles que dans le cas de particules d'étain de 0,2 - 0,4 µm [91].

Pour le dioxyde d'étain, Courtney et al. signalent que la taille de cristallites – taille des régions diffractant de façon cohérente ou taille des domaines cristallins – doit être minimisée afin d'éviter la formation des phases d'alliages Li-Sn de compositions différentes. En effet, les phases Li-Sn ont des volumes différents selon le degré de limitation. En conséquence, les grains présentant des zones de coexistence entre des phases de taille différente sont plus susceptibles de se fissurer et de se fragmenter au cours du cycle, entraînant une perte de capacité [92]. Les auteurs recommandent également la minimisation de la taille de particules afin d'avoir le meilleur contact entre le noir de carbone (agent conducteur électronique) et les particules de SnO₂ (semi-conductrice) lors de la mise en forme de l'électrode [94]. En effet, contrairement à l'étain, le SnO₂ étant un semi-conducteur, l'ajout d'un additif conducteur à la formulation d'électrode est essentiel à son fonctionnement. En outre, la nanostructuration permet aussi de limiter la longueur de diffusion des ions lithium – le temps de transport des ions dans les grains des matériaux étant proportionnel au carré de la longueur à parcourir (divisé par le coefficient de diffusion).

Cependant, la diminution de la taille du matériau entraîne l'augmentation des réactions parasites entre l'électrolyte et l'électrode en raison de la surface spécifique développée par le matériau. De plus, la synthèse de nanoparticules pose des problèmes de reproductibilité, de toxicité, de caractérisations et surtout de coût ce qui en fait des matériaux plus difficilement utilisables industriellement.

I.4.1.b Caractéristiques physico-chimiques du SnO₂ nanométrique

Le dioxyde d'étain ou oxyde stannique est polymorphe et existe sous différentes structures. Présent à l'état naturel, sa forme minérale est la cassitérite, elle cristallise dans la maille quadratique du rutile P4₂/mm. La maille contient deux atomes d'étain placés au sommet d'un triangle équilatéral et quatre atomes d'oxygène placés au sommet d'un octaèdre régulier. Les paramètres cristallins sont : $a = b = 4,74 \text{ \AA}$ et $c = 3,19 \text{ \AA}$ [105]. La structure rutile du SnO₂ est donnée dans la Figure 16. Le dioxyde d'étain est un matériau semi-conducteur. Il présente une

conductivité électrique intermédiaire entre les métaux ($\sigma > 10^5 \text{ S.m}^{-1}$ à 25 °C) et les isolants ($\sigma < 10^{-3} \text{ S.m}^{-1}$ à 25 °C) grâce à la présence de lacunes en oxygène dans sa maille et d'étain en position interstitielle [106].

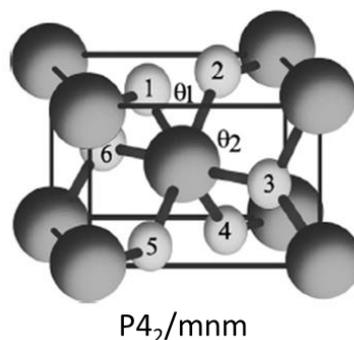


Figure 16 : Maille unitaire du SnO₂ rutile [107].

Les phénomènes chimiques, physiques et électrochimiques sont fortement impactés par la nanostructuration. En effet, l'exemple le plus courant pour les semi-conducteurs est les nanostructures quantum dot. L'apparition d'états discrets entre la bande de valence et de conduction entraîne des émissions lumineuses différentes selon la taille du quantum dot [108].

Avec une diminution de la taille des particules, la proportion d'atomes se trouvant en surface augmente et de même l'activité de surface et impacte l'électrochimie [109]. Par conséquent, les effets de la nanostructuration ne se limitent pas seulement à la réduction des changements de volume.

Par exemple, la réduction de la taille des particules peut également provoquer des changements dans les voies structurales empruntées lors de la lithiation. En effet, plusieurs études mettent en évidence la formation d'une phase α -Sn cubique en même temps que la phase β -Sn quadratique pour des particules de tailles inférieures à 20 nm [110–112]. Les matériaux où la formation de la phase α -Sn est identifiée obtiennent des performances améliorées, mais il n'est cependant pas possible de conclure si ce phénomène est lié à cette nouvelle phase ou simplement à la minimisation de la taille de particules [113].

De plus, dans le cas de SnO₂ nanométrique, la réaction de conversion peut être partiellement réversible à des tensions supérieures à 1 V, ce qui cause l'obtention d'une capacité réversible plus élevée que 783 mAh.g⁻¹, mais ce supplément de capacité s'estompe généralement après une dizaine de cycles [100,101,103].

Les avantages de la nanostructuration sont habituellement limités à quelques cycles en raison de la coalescence des particules. En effet, Retoux et al. observent, pour des électrodes de SnO₂, par AFM *in situ* l'augmentation de la taille des particules d'étain de 40 à 110 nm après 500 cycles [104].

I.4.1.c Synthèses de SnO₂ nanostructuré

Le SnO₂ est synthétisable par divers procédés. Les conditions de synthèse influent sur la morphologie des particules. Il est possible de catégoriser ces morphologies en différents groupes. Une comparaison des conditions de synthèse produites dans la littérature est résumée dans le Tableau 4.

Les particules de dimension zéro n'ont aucune orientation préférentielle, ont souvent de nombreux joints de grains et une grande surface spécifique. Ces joints de grains sont défavorables pour la conduction électronique, car ils vont capter les électrons. Cependant, ils permettent de minimiser les effets d'expansion du volume et donnent une capacité supérieure aux matériaux massifs. Pour des synthèses de nanoparticules, il semble que le précurseur d'étain utilisé soit du $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, généralement dans l'eau.

Les particules de SnO_2 de dimension un comme les nanotiges (nanorods), nanofils (nanowires), nanoceintures (nanobelts) et nanotubes permettent d'améliorer de manière significative le transport d'électrons en créant un chemin électrique le long des tiges [114]. Les énergies de surface des plans de SnO_2 suivent la tendance : $(110) < (100) < (101) < (001)$. En conséquence, le système va tendre à minimiser l'énergie libre de surface. L'axe $[001]$ (axe c) est donc l'axe de croissance préférentiel [115] [116]. La méthode hydrothermale est utilisée pour des synthèses de particules de dimension un, de type nanotiges. En comparaison avec les synthèses pour des particules de dimension zéro, le solvant utilisé est un mélange eau/alcool, en milieu basique [117,118].

Les morphologies en feuillets offrent de grandes surfaces spécifiques exposées, utiles pour des applications en catalyseurs ou sondes [119]. Les synthèses réalisées pour la synthèse de feuillets sont toutes assez similaires, généralement en autoclave, elles utilisent un précurseur d'étain de type $\text{SnCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ et se font en milieu basique dans un mélange alcool/eau [116,119,120]. Il est important de noter que généralement ces feuillets font partie d'un agglomérat en « fleur » ayant une certaine orientation. Elles peuvent alors être considérées comme des morphologies de dimension trois.

Les morphologies de dimension trois sont les plus courantes dans la littérature. De nombreuses morphologies sont possibles : sphères creuses, organisation en fleurs (composées de feuillets ou de bâtonnets), en chou-fleur, en nanododecahedron, en microsphères, en collier de perles (aérogels). Ces particules sont des tailles variables. La méthode solvothermale en autoclave permet d'obtenir une grande gamme de morphologies et de tailles de particules. Ces synthèses sont résumées dans le Tableau 4. La majorité de ces synthèses utilise un précurseur d'étain $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, en milieu basique dans un mélange de solvant eau/éthanol [121],[122],[123],[116],[124]. La méthode template est une technique efficace pour obtenir des sphères creuses. Lin et al. et Deng et al. ont synthétisé des sphères creuses en mélangeant le précurseur d'étain avec du glucose. Ce dernier est par la suite supprimé par calcination permettant d'obtenir des particules creuses [125],[126]. Des synthèses par précipitation [127] ou sol-gel avec un template sacrificiel [128] sont aussi possibles pour obtenir des sphères creuses. Des morphologies variées peuvent être ainsi obtenues comme illustré dans la Figure 17.

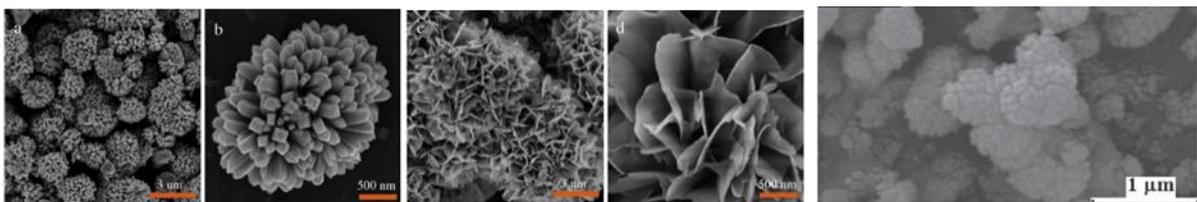


Figure 17 : (Gauche) images MEB de « nanofleurs » de SnO_2 composées de bâtonnets [25]. (Centre) images MEB de « nanofleurs » de SnO_2 composés de feuillets [116]. (Droite) image MEB de « nanochoux-fleurs » de SnO_2 [117].

Tableau 4 : Comparaison des conditions de synthèse afin d'obtenir des SnO₂ de différentes morphologies

		Synthèse	Taille (nm)	Réactifs	Solvant	Milieu acide/basique	Traitement thermique		Ref.
							t (h)	T (°C)	
0D	Nanoparticules	Hydrothermale/Solvothermale	< 5	SnCl ₄ .5H ₂ O	Propanol / Eau DI	NaOH	24	150	[129]
			6	SnCl ₄ .5H ₂ O	Eau DI	NH ₄ CO ₃	3	200	[130]
			< 10	SnCl ₄ .5H ₂ O	Eau DI	/	24-72	100-200	[131]
			< 5	SnCl ₄ .5H ₂ O	Eau DI	/	24	200	[132]
		Sol-gel	20	SnCl ₄ .5H ₂ O	Méthanol	NH ₄ OH	2	400	[133]
			2-20	SnCl ₄ .H ₂ O + Na ₂ CO ₃ + H ₂ O ₂	Eau DI	KOH		50 – 700	[134]
		Assistées avec micro-ondes	< 20	SnCl ₂ .H ₂ O	Eau DI	Acide citrique	1	500	[135]
			< 20	SnCl ₄ .5H ₂ O	Eau DI /Éthanol	NaOH	2	200-800	[136]
		Assistées avec polymères	10	Triton X-100 +PEI ou PVP + SnCl ₄ .5H ₂ O	Eau DI	NaOH	/	/	[137]
3	Na ₂ SnO ₃ + PPI ou PAMAM		Eau DI /Éthanol	/	/	/	[138]		
1D	Nanorods	Hydrothermale/Solvothermale	0,4 – 10	SnCl ₄ .5H ₂ O	Ethanol	NaOH	54	190	[117]
			0,015 – 0,020	SnCl ₄ .5H ₂ O	Eau DI /Éthanol	NaOH (pH=12)	24	150	[139]
			0,012	SnCl ₄ .5H ₂ O + Urée	Eau DI	HCl	24	90	[140]
	Nanotubes	Template	0,1 – 0,3	Na ₂ SnO ₃ .4H ₂ O + Urée + ZnO	Eau DI /Éthanol	/	1	170	[141]
		Spray pyrolyse	100	SnCl ₄ .5H ₂ O	Acétate d'éthyle	/	/	500	[142]
	Nanowires	Évaporation thermique	1000	SnO	/	/	/	>1000	[143,144]
2D	Feuillets	Hydrothermale/Solvothermale	l:100 L: 1,5 – 3	SnCl ₂ .H ₂ O	Eau DI /Éthanol	pH=11	120	6h	[119]
			l: 500 L: 35	SnCl ₂ .H ₂ O+ urée	Eau DI /Éthanol	NaOH	180	18h	[120]
			l: 100 L: 5 – 10	SnCl ₂ .H ₂ O	Eau DI /Éthanol	NaOH + Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇	180	20h	[116]
		Assistée avec un polymère	l: 6 L: /	SnCl ₂ .2H ₂ O + H ₂ C ₂ O ₄ + PEG	Eau DI /Éthanol	/	/	/	[145]
3D	Nanoflower	Hydrothermale/Solvothermale	1	SnCl ₄ .5H ₂ O	Eau DI /Éthanol	NaOH	200	6 à 72h	[121]
			1 – 3	SnCl ₄ .5H ₂ O + SDS	Hexanol/Heptane	NaOH	180-200	8h à 42h	[146]
			0,6	SnCl ₄ .5H ₂ O	Eau DI /Éthanol	NaOH	180	12h	[122]
			0,15	SnCl ₂ .H ₂ O	Eau DI /Éthanol	HCl	200	12h	[124]
	Nanodocahedron		0,130	SnCl ₄ .5H ₂ O + PVP	Eau DI /Éthanol	HCl	200	10h	[147]
			0,100	SnSO ₄	Eau DI	/	120	48h	[148]
	Hollow Sphere		0,05 – 0,2	K ₂ SnO ₃ .3H ₂ O	Eau DI /Éthanol	/	150	3-48h	[123]
	Collier de perle		Template	200	K ₂ SnO ₃ .3H ₂ O + urée + Silice	Eau DI /Éthanol	/	150-190	36h

I.4.1.d Performances électrochimiques du SnO₂

En 1997, Idota et al. mettent en évidence les capacités de stockage importantes d'un oxyde d'étain amorphe [10]. Depuis, de nombreux articles s'intéressent aux propriétés électrochimiques du SnO₂. Idéalement, pour une évaluation équitable d'un matériau d'électrode négative, les valeurs expérimentales de porosité, de densité d'électrode, d'épaisseur d'électrode, de surface d'électrode, de la formulation, de la pression appliquée sur la pile, de la taille des particules doivent être connues. Du point de vue des tests électrochimiques, le changement des bornes de potentiel et de densité de courant influe aussi sur les performances et leur modulation peut rendre les comparaisons difficiles.

Un tableau récapitulatif de plusieurs études sur les performances électrochimiques du SnO₂ en demi-pile est communiqué dans le Tableau 5. Les capacités obtenues sont toutes bien supérieures à celle du graphite (372 mA h g⁻¹) ce qui confirme bien l'intérêt du SnO₂. La taille des particules joue un rôle important sur les propriétés électrochimiques. Les conclusions des auteurs peuvent varier dues aux autres paramètres mis en jeu. Kim et al. montrent dans leur étude que les particules de 3 nm permettent d'obtenir les meilleurs résultats après 60 cycles comparés avec des particules de 8 et 11 nm [149]. *A contrario*, Ahn et al. mettent en évidence que des particules de 11 nm résistent mieux à l'insertion et la désinsertion du lithium comparé à d'autres de 2, 5 et 20 nm [134]. En regardant le tableau ci-dessous, il semble que les particules de taille inférieures à 10 nm ont des capacités légèrement plus faibles.

Les matériaux en sphères creuses sont les structures 3D les plus répandues. Cette morphologie permet de pallier les effets de volume et d'intercaler beaucoup de lithium [40], [37], [85]. Liu et al. sont les seuls à avoir utilisé leur matériau sans additif comme électrode et à avoir obtenu de bons résultats. Ils obtiennent par voie hydrothermale la croissance de SnO₂ sous forme de bâtonnets directement sur le substrat métallique [32]. Les autres études ajoutent du carbone dans la composition de leur électrode pour accroître la conductivité de l'électrode.

Tableau 5 : Récapitulatif des propriétés électrochimiques de SnO₂ de différentes tailles et morphologies.

Structure	Taille (nm)	SnO ₂ :CB ¹ : Binder ²	Bornes (V vs Li ⁺ /Li)	Densité de courant (mA.g ⁻¹)	Capacité initiale ³ (mAh.g ⁻¹)	Capacité finale ³ (mAh.g ⁻¹)	Nombre de cycles	Ref.
Amorphe		83:15:2	1,2 - 0	50	1030	600	4	[10]
0D : Nanopart.	3	60:20:20	1,2 - 0	Charge : 1800 Décharge : 300	2000	733	60	[149]
	4				2000	500		
	8				1995	25		
	6	80:10:10	3 - 0,01	100	2200	782	40	[132]
1D: Nanotubes	100 - 300	60:30:10	2 - 0,005	0,05 mA.cm ⁻²	940	525	80	[141]
	I: 80 - 110 L: 250 - 380	80:10:10	2,5 - 0	100	1600	468	30	[150]
1D: nanorods	I: 300 L: 1000	80:10:10	3 - 0,01	100	2100	577	40	[151]
1D: Nanowires	60	100	2,5 - 0,005	0,1 C	1918	580	100	[152]
	6	75:15:10 (CMC)	2,0 - 0	180	1131	552	20	[145]
	1,5 - 3	80:10:10	3 - 0,005	78,2 (0,1C)	1900	559	20	[119]
2D: Nanosheets	35	70:20:10	1,2 - 0,01	400	1600	516	50	[153]
	100	80:10:10 (CMC)	1,2 - 0,005	100 (0,1C)	1140	545	50	[148]
3D: Hollow sphere	50 - 200	80:10:10	2 - 0,005	0,2C	1200	600	40	[123]
	150	80:10:10	2 - 0,01	400	1201	570	100	[124]
	1700 - 2500	70:15:15	2 - 0,04	100	2065	380	40	[154]

1. Noir de carbone

2. Le liant utilisé est du PVDF, dans le cas où un autre liant est utilisé il est précisé entre parenthèses

3. Capacités en décharge

Grâce au tableau comparatif, quelques grandes lignes sur les propriétés électrochimiques des SnO_2 peuvent être obtenues. Au niveau de la formulation, très majoritairement elles comprennent au moins 10% de carbone conducteur et 10% de liant. Le liant majoritairement utilisé est du polyfluorure de vinylidène (PVDF) – cependant certaines études ont pointé que la carboxyméthylcellulose (CMC) semble plus indiqué pour les matériaux d’alliages et de conversion [155,156]. Les bornes en potentiel appliquées pour les tests électrochimiques sont assez variables. On notera que Courtney et al. ont mis en évidence l’effet des bornes en tension sur la stabilité des profils électrochimiques. Ils concluent que pour ce type de matériau les performances sont améliorées dans le cas de bornes restreintes à 0,005 – 0,8 V vs Li^+/Li . Généralement, la densité de courant appliquée est de 100 mA.g^{-1} . Les capacités de premières décharges sont en moyennes de $1667 \pm 112 \text{ mAh.g}^{-1}$. Ces valeurs sont supérieures à la valeur théorique de 1493 mAh.g^{-1} pour la première décharge du SnO_2 . Ce phénomène est étudié dans le Chapitre II. Les capacités moyennes après une cinquantaine de cycles sont de $527 \pm 27 \text{ mAh.g}^{-1}$. Un récapitulatif des capacités finales en décharge en fonction du nombre de cycles est présenté en Figure 18. Cette figure expose la capacité en décharge en fonction du nombre de cycles de plusieurs études portant sur le SnO_2 . Une moyenne du nombre de cycles maximal ainsi que de la capacité sont calculées au regard de ces études.

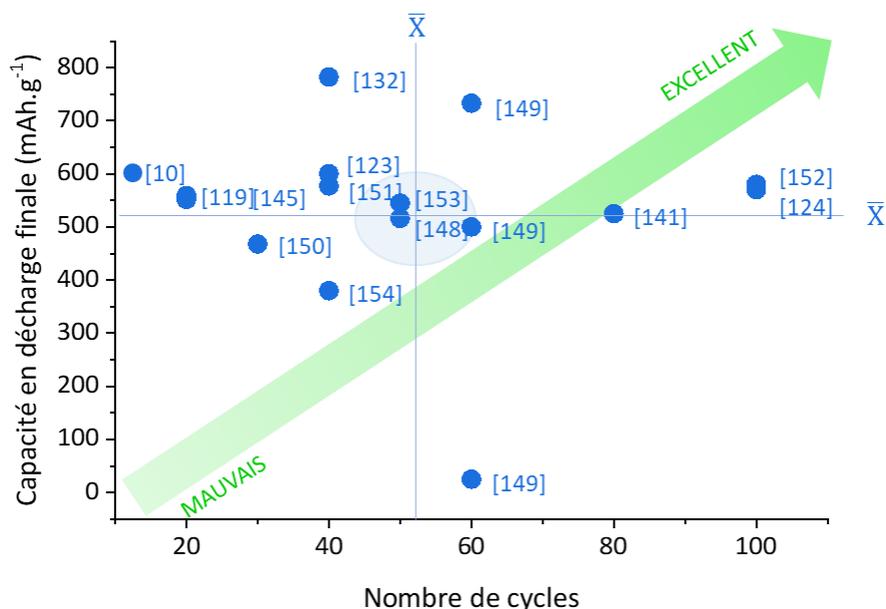


Figure 18 : Capacité en fonction du nombre de cycles pour des particules nanométriques de SnO_2 . Les deux droites représentent les valeurs moyennes, et le cercle bleu, les incertitudes sur ces moyennes.

Ainsi, la nanostructuration semble être un moyen efficace de limiter les changements de volume des premiers cycles. Cependant, en raison de la taille nanométrique des particules, une attention spéciale doit être portée à l’étude de la surface des matériaux afin de mieux appréhender leur activité électrochimique.

I.4.2 Confinement dans une matrice carbonée

L'utilisation de carbone comme matrice pour les particules de SnO_2 a pour objectif de limiter l'agrégation des particules, mais aussi les changements de volume et finalement d'améliorer la conductivité électrique.

En effet, en raison de la nature semi-conductrice du SnO_2 , l'additif conducteur carboné joue un rôle clé dans l'obtention d'une bonne capacité avec des taux de décharge/charge élevés. Ainsi, comme indiqué dans le paragraphe précédent un carbone de type noir d'acétylène doit absolument être ajouté à la formulation d'électrode.

De plus, les carbones ayant généralement une grande surface spécifique, les changements de volume des particules du SnO_2 pourront être atténués comme illustré dans la Figure 19. Cet effet sera d'autant meilleur que la distribution des particules de SnO_2 dans la matrice est uniforme. La matrice carbone pourra alors aussi permettre de limiter l'agrégation.

Il semble donc intéressant d'obtenir un composite carbone/ SnO_2 comprenant un carbone fournissant un double effet : limitation des changements de volume et de l'agrégation, mais aussi conduction électronique.

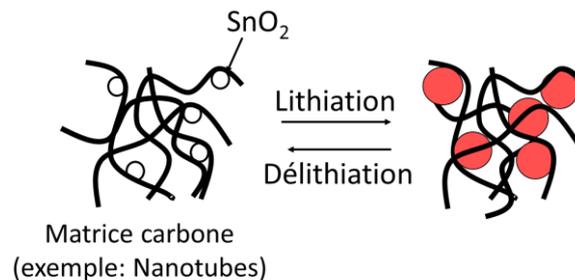


Figure 19 : Illustration schématique du confinement des particules de SnO_2 dans une matrice carbonée.

Un phénomène annexe pour les composites concerne la SEI. La couche de passivation à la surface du carbone est généralement très stable [157]. C'est d'ailleurs grâce à cet équilibre d'interface que le graphite a pu devenir le matériau d'électrode négative le plus utilisé. He et al. démontrent l'effet bénéfique d'un revêtement de carbone sur la SEI de particules de silicium. Dans cette étude, les particules de silicium sont isolées de l'électrolyte par le carbone et la formation de la couche de SEI est stabilisée [158]. La présence d'un carbone à très grande surface spécifique englobant le SnO_2 pourra alors améliorer la stabilisation de la SEI pour le composite carbone/ SnO_2 .

Les composites SnO_2 /carbone suscitent une très grande attention depuis quelques années, et une large gamme de matériaux a pu être imaginée [159]. Trois catégories de composites carbone/ SnO_2 peuvent être décrites : un premier système de matrice de SnO_2 (aérogel, nanofeuillets ...) avec une insertion de carbone, un second système consistant en une matrice carbone (graphène, graphite, nanotubes de carbone) avec insertion/greffage de SnO_2 de différentes structures (nanoparticules, nanofleurs ...), ce système permet de prévenir l'agrégation des nanoparticules de SnO_2 . Le troisième système consiste en un revêtement de carbone sur des particules de SnO_2 .

I.4.2.a Les carbones

Le carbone existe sous différentes formes allotropiques et ses états d'hybridations présentent un nombre illimité d'arrangements nanotexturaux possibles donnant lieu à des propriétés physiques extrêmement variables (propriétés mécaniques, conductivité électrique, porosité, etc.).

I.1.1.a.v. Le graphite

Le graphite est une forme du carbone stable à température et pression ordinaires. C'est un matériau lamellaire. Les atomes de carbone sont tricoordonnés et ils sont arrangés en hexagone. Ces derniers forment une couche atomique plane appelée graphène. Le graphite est formé de l'empilement parallèle de ces feuillets de graphène, ce qui le rend très anisotrope. Les liaisons au sein des plans sont covalentes tandis que celles interplanaires sont de type Van der Waals. La maille cristalline du graphite est proposée en Figure 20. L'empilement du graphite est généralement de type ABAB pour le graphite hexagonal. L'empilement ABC du graphène rhomboédrique peut être obtenu par broyage d'un graphite cristallin [160]. Le diffractogramme d'un graphite cristallin composé uniquement de graphite hexagonal est donné dans la Figure 20 [161]. Dans la structure hexagonale des plans de graphène le carbone est hybridé sp^2 . Un électron pourra donc participer à la conduction électrique du graphite.

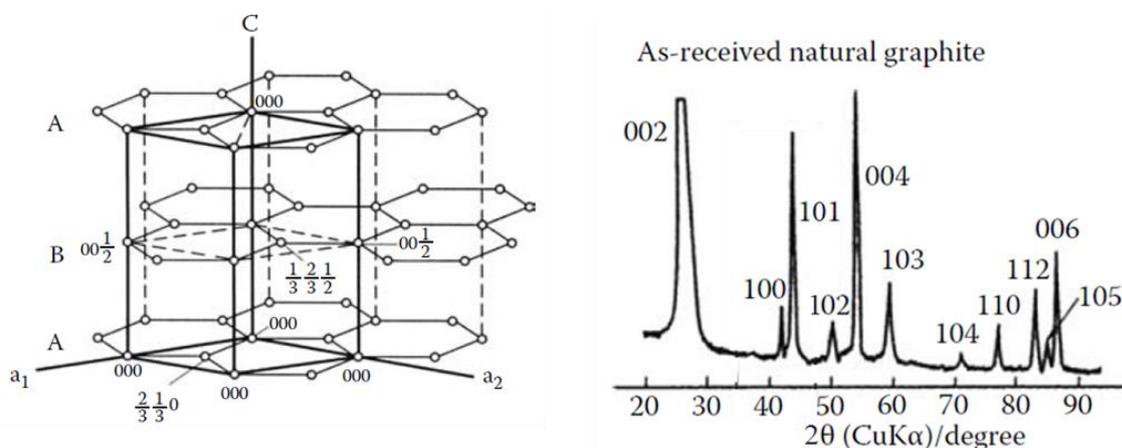


Figure 20 : gauche : maille du graphite hexagonal. Droite : diffractogramme des rayons X d'un graphite naturel [161].

I.1.1.a.vi. Le graphène

Le graphène est un plan unique de graphite, il est décrit dans la Figure 21 [162]. Il est généralement préparé par la méthode de Hummers puis exfolié et réduit. La méthode de Hummers est une méthode chimique de synthèse d'oxyde de graphite en milieu acide. Par exfoliation et ultrasons, il est possible de séparer des feuillets d'oxydes de graphène. Ces derniers peuvent en milieu réducteur perdre leurs groupements hydroxyles pour obtenir des feuillets de graphène. Le graphène tout comme le graphite sont conducteurs électroniques (10^4 - 10^6 S.m $^{-1}$). Il a une grande flexibilité mécanique, une bonne stabilité chimique.

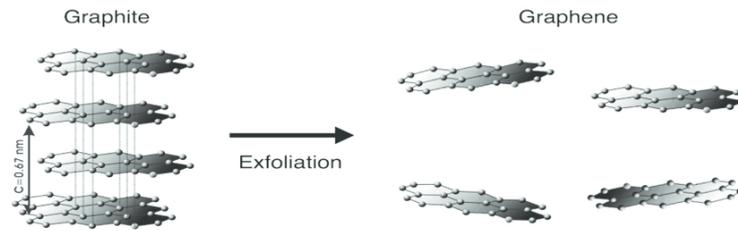


Figure 21 : Schéma de l'exfoliation de graphite pour obtenir du graphène [163].

I.1.1.a.vii. Les nanotubes de carbone

En 1991, Iijima observe pour la première fois des nanotubes de carbone [164]. Les nanotubes de carbone sont des structures cylindriques creuses obtenues à partir d'un plan de graphène [163]. Les propriétés des nanotubes sont exceptionnelles et suscitent un vif intérêt dans beaucoup de domaines. Ils sont à la fois extrêmement rigides et légers, et peuvent être semi-conducteurs ou conducteurs selon l'angle d'enroulement du feuillet de graphène. Les nanotubes de carbone peuvent être monoparoi dans le cas d'un feuillet de graphène, le schéma de l'obtention d'un nanotube de carbone monoparoi est illustré dans la Figure 22. Les nanotubes de carbone peuvent aussi être multiparois lorsqu'ils sont constitués de plusieurs couches de plans graphène enroulés concentriquement ou d'un feuillet de graphène enroulé en spirale. Les nanotubes peuvent être ouverts ou fermés aux extrémités.

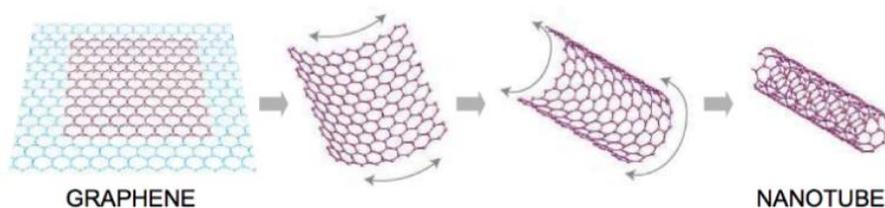


Figure 22 : Schéma de l'obtention d'un nanotube de carbone à partir d'un feuillet de graphène [162]

I.1.1.a.viii. Les phases solides désordonnées

En plus de ces structures organisées, il existe des phases désorganisées avec des structures intermédiaires entre les phases cristallines et les phases amorphes.

Noirs de carbone – Les noirs de carbone sont généralement formés par la combustion incomplète d'hydrocarbures gazeux [165]. Ils sont constitués d'empilements de couches carbonées polyaromatiques sous la forme de microcristallites. Ces dernières vont coalescer pour former des nanoparticules sphériques comme indiqué dans la Figure 23. Les nanoparticules peuvent se lier entre elles par liaisons covalentes afin de former des agrégats. Ces agrégats pouvant eux-mêmes former des agglomérats par des liaisons de Van der Waals [166].

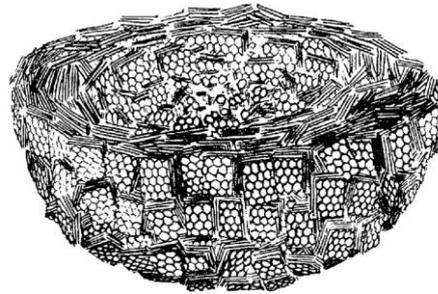


Figure 23 : Dessin en perspective montrant la disposition des cristallites dans une particule de noir de carbone. L'axe e tend à être radial, de sorte que les plans des couches sont tangents à la surface de la particule [166].

La conductivité électrique des noirs de carbone dépend à la fois des paramètres intrinsèques des noirs de carbone et des paramètres d'agencement des agrégats [167]. Le Ketjenblack est un sous-produit de la gazéification du pétrole lourd. Il est constitué de particules primaires d'une taille de 30 à 40 nm et une surface élevée (environ $1300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) [168]. Le Ketjenblack ainsi que le noir d'acétylène ont été fréquemment utilisés comme additifs conducteurs électroniques dans les électrodes d'accumulateurs électrochimiques [161].

Les aérogels de carbone – Les aérogels de carbone sont des matériaux tridimensionnels amorphes, nanoporeux à porosité ouverte. Les aérogels sont généralement synthétisés par voie sol-gel, séchage supercritique (pour conserver la structure des pores) suivi d'une pyrolyse sous gaz neutre. En conséquence, la structure poreuse des aérogels de carbone est gouvernée par la porosité de l'aérogel organique précurseur [169]. Leur porosité en fait des matériaux très légers, mais de haute résistance mécanique. Leurs propriétés électriques dépendent de leur densité et leur conductivité électrique est de l'ordre de quelques $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$ ce qui en font de bons candidats comme matériau d'électrode pour le stockage ou la conversion d'énergie [170,171].

I.4.2.b Synthèse et performances de composites carbone/ SnO_2

Recouvrement de structures carbonées par du SnO_2 – la stratégie de synthèse de composites carbone/ SnO_2 la plus étudiée, implique le recouvrement de feuillets d'oxydes de graphène par des nanoparticules de SnO_2 . Les feuillets d'oxydes de graphène sont majoritairement synthétisés par la méthode de Hummers qui consiste très généralement en un traitement acide permettant d'ajouter des groupements fonctionnels de types $-\text{OH}$ et $-\text{COOH}$ [115]. L'oxyde de graphène est par la suite mélangé avec un précurseur d'étain [5]. Les groupements fonctionnels tels que les hydroxyles, carboxyles et carbonyles vont servir de sites actifs pour la nucléation de SnO_2 et ainsi permettre un recouvrement homogène de nanoparticules sur la surface du graphène. Le Tableau 6 récapitule plusieurs études portant sur les performances électrochimiques de composites graphène/ SnO_2 . L'utilisation de graphène nécessite l'ajout de noir d'acétylène en plus dans la composition d'électrode. Hou et al. utilisent leur composite sans ajouts de noir d'acétylène, mais le SnO_2 n'était présent qu'à 6% dans le composite [172].

Tableau 6 : Récapitulatif des propriétés électrochimiques de composites graphène/ SnO₂.

Synthèse	Taille SnO ₂ (nm)	Ratio GO/SnO ₂ (%m)	Composite: CB ¹ : Liant	Bornes (V) vs Li ⁺ /Li	Densité courant (mA.g ⁻¹)	Capacité initiale (mAh.g ⁻¹)	Capacité finale (mAh.g ⁻¹)	Nombre de cycles	Ref.
Solution	15-20	93 : 6	/	3 – 0,2	1,8	498,7	433	50	[172]
Hydrothermale	100	18 : 82	70:20:10	1,2 – 0,01	400	1666	518	50	[173]
Hydrothermale + μ -ondes	3,5	37 : 63	80:10:10	3 – 0,01	60	911	635	100	[174]
Solution	3-5	2,4 : 97,6	80:10:10	2 – 0,01	67	1700	840	30	[47]
Hydrothermale	2-5	15 : 85	80:10:10	3 – 0,01	100	1037	942	80	[175]
Hydrothermale	3-4	23 : 77	75:15:10	3 – 0,01	100	936	1156	100	[176]
Solution	8	77 : 23	80:15:5	1,5 – 0,01	200	521	377	35	[177]

1. Noir de carbone

Plusieurs groupes ont synthétisé des composites à base de nanotubes de carbone et de SnO₂ grâce à une simple synthèse hydrothermale généralement en milieu acide [178][179]. Les nanoparticules de SnO₂ recouvrent les parois extérieures du nanotube de carbone [180] [181]. Le Tableau 7 récapitule plusieurs études portant sur les performances électrochimiques de composites nanotubes de carbone/SnO₂.

Tableau 7 : Récapitulatif des propriétés électrochimiques de composites nanotubes de carbone/ SnO₂.

Synthèse	Taille SnO ₂ (nm)	Ratio NTC/SnO ₂ (%m)	Composite: CB ¹ : Liant	Bornes (V) vs Li ⁺ /Li	Densité courant (mA.g ⁻¹)	Capacité initiale (mAh.g ⁻¹)	Capacité finale (mAh.g ⁻¹)	Nombre de cycles	Ref.
Hydrothermale	/	/	80:10:10	2 – 0,25	33	623	500	50	[180]
Ultrason	<100 0	9 : 91	80:10:10	2,5 – 0,001	25	1200	650	100	[182]
Template	100	7 : 93	70:20:10	1,2 – 0,01	160	1600	550	40	[181]
Hydrothermale	5-10	19 : 81	80:10:10	3 – 0,01	200	950	569	50	[178]
Hydrothermale	5	38 : 62	80:10:10 (C ₆ H ₇ NaO ₆)	3 – 0,01	200	1280	430	100	[179]

1. Noir de carbone

Insertion de SnO₂ dans la porosité de carbone 3D – plusieurs études mettent en évidence la synthèse d'un composite aérogel d'oxyde de graphène/SnO₂ par voie hydrothermale ou sol-gel en milieu basique puis un séchage « freeze-drying » afin d'obtenir une structure de carbone 3D englobant les particules de SnO₂ dans leur porosité [183] [184].

Une étude de Jahel et al. montre que le confinement des particules de SnO₂ dans les pores d'un carbone mésoporeux permet d'éviter l'agglomération des particules et de limiter les changements de volume. Cette méthode permet d'accéder à une capacité de 443 mAh.g⁻¹ après 2000 cycles avec une efficacité coulombique de presque 100% [185]. Cette étude est à notre connaissance celle ayant présenté des composites carbone/SnO₂ avec la meilleure stabilité des performances. Pour ce matériau, l'équilibre entre le taux de charge du matériau actif SnO₂ dans la matrice carbone et la capacité gravimétrique est alors essentiel. En effet, plus le taux de charge est élevé, plus la capacité gravimétrique de l'électrode est importante, mais l'effet de confinement du carbone est moindre. Logiquement, l'encapsulation est d'autant meilleure que le taux de charge est limité. Nita et al. en étudiant ce paramètre obtiennent un optimum de performances pour une charge de 60% de particules de Sn/SnO₂ de 5 nm dans du

carbone [186]. Le Tableau 8 récapitule plusieurs études portant sur les performances électrochimiques de composites carbone/SnO₂.

Tableau 8 : Récapitulatif des propriétés électrochimiques de composites carbone/ SnO₂.

Taille SnO ₂ (nm)	Ratio carbone/ SnO ₂ (%m)	Composite: CB ¹ : Liant	Bornes (V) vs Li ⁺ /Li	Densité courant (mA.g ⁻¹)	Capacité initiale (mAh.g ⁻¹)	Capacité finale (mAh.g ⁻¹)	Nombre de cycles	Ref.
250	56 : 44	/	2-0,005	50	1480	611	50	[183]
5	39 : 61	80:10:10	3-0,01	200	1220	800	100	[184]
2	60 :10	70 :20 :10 (CMC)	1,5 – 0,01	1400	2043	443	2000	[185]

1. Noir de carbone

Revêtement de carbone sur des particules de SnO₂ – Une dernière stratégie pour obtenir des composites SnO₂/carbone est de recouvrir des structures de SnO₂ par une couche de carbone amorphe. Le recouvrement de particules de SnO₂ avec du carbone par voie hydrothermale est une méthode simple. Généralement, du glucose est mélangé avec un précurseur d'étain puis le mélange est placé dans un autoclave pendant un temps et une température définis [187]. Dans un second temps, une calcination permet d'obtenir le revêtement de carbone. Cette méthode de synthèse est simple, mais la morphologie est difficile à contrôler.

Une étude de Lin et al. décrit la synthèse d'une structure complexe de sphère creuse recouverte de carbone par voie hydrothermale en quatre étapes, le descriptif de ces étapes est donné en Figure 24. Tout d'abord, des particules de carbone sont synthétisées à partir de glucose, puis par ajout de SnCl₄.5H₂O, ces particules sont recouvertes d'une couche de SnO₂. Une calcination permet de supprimer le carbone se trouvant à l'intérieur du SnO₂ et finalement les sphères creuses de SnO₂ sont mélangées avec du glucose pour obtenir après carbonisation une couche de carbone [125]. Cette méthode est en plusieurs étapes, mais permet d'avoir une morphologie des particules contrôlée [188]. Les propriétés électrochimiques de plusieurs composites comprenant des particules de SnO₂ avec un revêtement de carbone sont illustrées dans le Tableau 9.

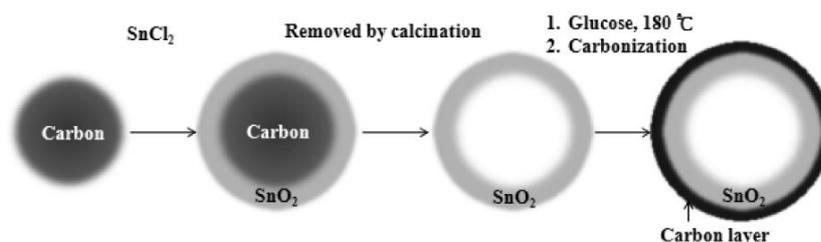


Figure 24 : Illustration schématique de la synthèse solvothermale d'un composite SnO₂/carbone faite par Lin et al. [125]

Tableau 9 : Récapitulatif des propriétés électrochimiques des composites avec des revêtements de carbones sur des particules de SnO₂.

Taille du composite (nm)	Taille du SnO ₂ (nm)	SnO ₂ :CB ¹ : Liant	Bornes vs Li ⁺ /Li (V)	Densité courant (mA.g ⁻¹)	Capacité initiale (mAh.g ⁻¹)	Capacité finale (mAh.g ⁻¹)	Cycles	Ref.
100	10	/	0,001 – 1,5	732	850	750	20	[125]
100	10	80 :10 :10	0,005 – 2	120	1137	440	100	[187]
300 – 500	10	80 :10 :10	0,005 – 1,2	780	500	376	100	[189]

1. Noir de carbone

Bilan des performances électrochimiques des composites – Un bilan des performances électrochimiques obtenues grâce à l'étude bibliographique des SnO₂ et des composites est donné en Figure 25. De la même manière que dans le paragraphe précédent, la figure est réalisée grâce aux données extraites d'un grand nombre d'articles.

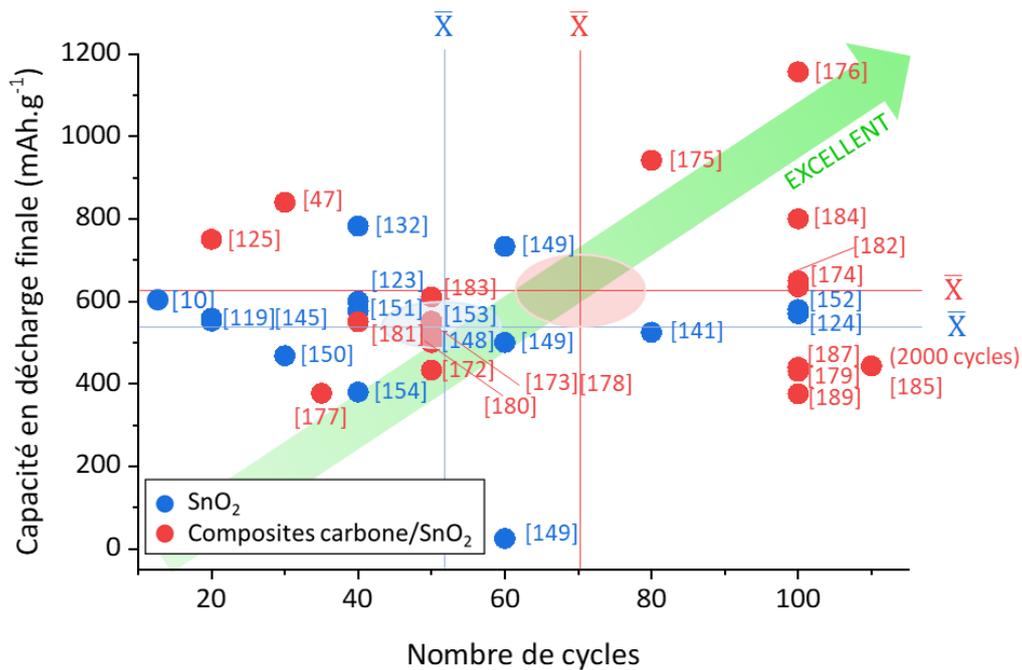


Figure 25 : Capacité en fonction du nombre de cycles pour des particules nanométriques de SnO₂. Les deux droites représentent les valeurs moyennes, et le cercle, les incertitudes sur ces moyennes.

Au regard des valeurs moyennes obtenues dans le cas de l'étude bibliographique du SnO₂ et des composites, des différences sont observables. Les capacités mises en évidence sont généralement plus hautes dans les études sur des composites carbone/SnO₂ en comparaison avec des études sur le SnO₂ seul. De plus, dans le cas des composites un nombre de cycles plus important est en moyenne réalisé. Cependant, dans la plupart des études, du noir d'acétylène est aussi ajouté à la formulation. Il semble donc que le carbone puisse difficilement jouer le rôle à la fois de matrice pour les changements de volume et de conducteur électronique, car les caractéristiques des carbones en ce qui concerne leur organisation et leur chimie de surface sont différentes pour répondre efficacement à ces deux contraintes.

I.4.3 Stabilisation des réactions de surface

Les problèmes de changements de volume sont limités grâce à l'ajout d'une matrice carbonée. Cependant, la formation de la SEI est continue lors du cyclage du SnO_2 . Elle conduit à une consommation d'ions et d'électrons et à l'isolement de certaines particules d'étain induisant une perte de capacité et une faible efficacité coulombique. Afin de stabiliser les performances du composite, un travail sur la surface du matériau doit donc aussi être réalisé.

I.4.3.a Ajout d'additifs à l'électrolyte

L'ajout d'additifs à l'électrolyte permet de moduler les propriétés de la SEI [190]. Par exemple, le carbonate de vinylène (VC) améliore les propriétés mécaniques de la SEI grâce à la formation d'espèces polymères [191]. Le carbonate de fluoroéthylène (FEC) lors de sa réduction en présence de lithium se transforme en VC et en LiF exaltant, là aussi, les propriétés de la SEI [192]. Le fluorure d'hydrogène (HF) [193] et des nanoparticules de LiF [194,195] sont utilisés comme additifs électrolytiques afin d'incorporer du LiF dans la SEI. En effet, Lu et al. mettent en évidence la stabilité des performances d'une électrode de lithium grâce à l'ajout de LiF à l'électrolyte. À l'aide de calculs d'énergie de surface et de mesures par spectroscopie d'impédance complexe, ils confirment l'importante amélioration de la mobilité de surface du lithium en présence de sels d'halogénures de lithium. En conséquence, l'amélioration de la durée de vie des piles au lithium est proportionnelle à l'ajout de sel de lithium halogéné [194]. Les performances obtenues par Lu et al. avec et sans additif LiF sont données dans la Figure 26.

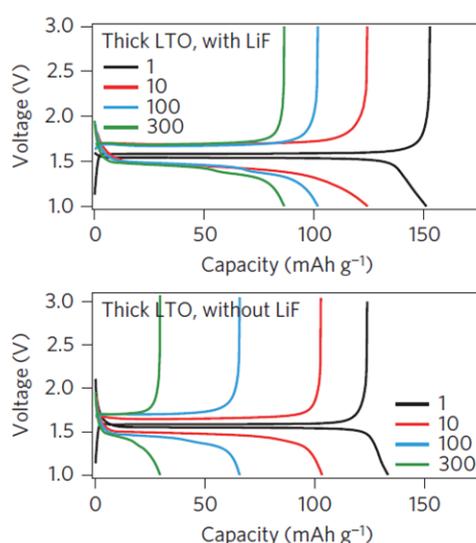


Figure 26 : Caractéristiques de charge et décharge du $\text{Li}/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Li/LTO) avec des électrolytes à 30 %mol LiF + LiTFSI/EC:DEC et LiTFSI/EC:DEC à température ambiante (Lu et al. [194])

I.4.3.b Modification de la surface de l'électrode

Afin d'améliorer les performances des électrodes, une autre stratégie est de recouvrir la surface d'un matériau avec une couche mince pouvant être un oxyde, un carbone, une céramique ou même du cuivre [196]. En effet, Gao et al., grâce à un recouvrement d'une électrode de graphite par une couche uniforme de cuivre, évitent un contact direct entre l'électrolyte et l'électrode [197].

Une autre approche consiste à appliquer des revêtements polymères pour protéger le lithium et empêcher la formation d'une couche de passivation. Par exemple, l'oxyde de polyéthylène (PEO) est utilisé comme revêtement pour des électrodes de lithium afin de modifier la couche de passivation [198]. Un revêtement de triméthylsilylacétylène (TMSA), est montré par Sakamoto et al. comme permettant de contrôler l'interface SEI [199].

Plusieurs études mettent en évidence l'effet protecteur d'un revêtement sur des électrodes de lithium, cette couche pouvant par exemple être du Li_3PO_4 [200] ou du Li_3N [201], ou un dépôt d'oxyde réalisé par atomic layer deposition (ALD) [202,203].

I.4.3.c Modification de la surface par fluoration

Avec une stabilité chimique exceptionnelle dans un environnement hautement réducteur et une solubilité extrêmement faible dans les électrolytes ($< 4 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ dans le carbonate de diéthyle (DEC)) [204], le LiF est un matériau interfacial prometteur capable de limiter la réduction des électrolytes. En outre, dans le cas du lithium métal, le LiF est mécaniquement assez résistant pour limiter et supporter la percée des dendrites de Li [205,206].

Dans le paragraphe précédent, des travaux sur l'incorporation de LiF dans l'électrolyte sont cités [194,195]. La durée de vie est améliorée par l'ajout d'additifs, mais lors de la formation de la couche de LiF, les réactions secondaires entre le lithium métal et les électrolytes sont inévitables, ce qui entraîne l'apparition d'une SEI hétérogène [194]. En outre, les domaines de LiF faiblement connectés et la nature poreuse de la couche de SEI ne préviennent pas complètement la pénétration d'électrolytes carbonatés corrosifs. En conséquence, la formation d'une couche de LiF compacte et homogène sur l'électrode négative avant l'assemblage des cellules est donc souhaitable.

En 2017, Zhao et al. proposent un revêtement pour le lithium métal à base de LiF. Cette couche est obtenue par fluoration de surface grâce à la décomposition d'un précurseur fluoropolymère CYTOP. Le procédé permet de former un revêtement LiF dense servant d'interface chimiquement et mécaniquement stable. En conséquence, les phénomènes de passivation par la réduction de l'électrolyte sont minimisés. Grâce à leur revêtement, ils mettent en évidence l'utilisation d'une électrode de lithium métal sur 300 cycles sans formation de dendrites. Le schéma de la fluoration du lithium et les performances à différentes densités de courant des équivalents fluorés sont présentés en Figure 27. Parallèlement, l'étude démontre aussi le bénéfice de cette fluoration dans le cas de silicium lithié. En effet, afin de limiter la perte d'énergie liée au premier cycle des accumulateurs à base d'électrode d'alliages ou de conversions, l'utilisation d'électrodes lithiées à la négative est intéressante. Cependant, ces matériaux réagissent fortement avec le N-méthyl-2-pyrrolidinone (NMP) et avec l'air rendant difficile son utilisation avec le processus réel de fabrication des batteries. Avec la protection d'un revêtement LiF cristallin et dense, le Li_xSi peut être traité dans du NMP anhydre. De plus, avec

la faible solubilité du LiF dans l'eau, cette couche de protection permet également la stabilité d'alliages lithium-silicium Li_xSi dans l'air humide (environ 40% d'humidité relative) [207].

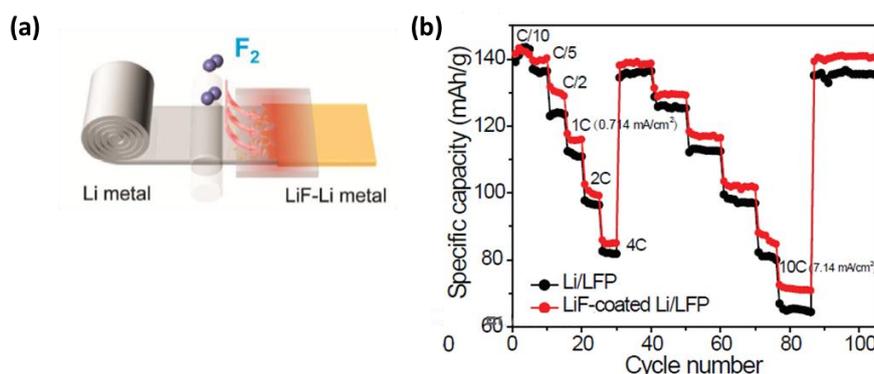


Figure 27 : (a) Le schéma illustre la fluoration, le fluoropolymère (CYTOP) se décompose progressivement et libère du gaz F_2 pur lors du chauffage, qui réagit avec le métal Li pour former un revêtement LiF uniforme et compact. (b) Performances à différentes densités de courant du lithium métal et du lithium métal recouvert de LiF en batterie complète avec une cathode de type LFP. (Zhao et al. [207])

Récemment, Charles-Blin et al. démontrent les avantages de la fluoration de surface en utilisant l'agent fluorant $\text{XeF}_2(\text{s})$ sur une électrode à base de TiO_2 . L'électrode fluorée présente une SEI plus fine et plus stable. En conséquence, la stabilité des performances au cours des cycles est améliorée [208]. En accord avec cette étude, Lu et al. mettent en évidence l'amélioration de la mobilité des ions lithium à l'interface électrolyte/électrode grâce à l'ajout de LiF. Ce résultat conduit à une stabilité des capacités à long terme [194].

I.4.3.d Fluoration d'un composite carbone/ SnO_2

Au regard des études citées précédemment, la fluoration de l'électrode négative semble être une stratégie intéressante afin d'améliorer la stabilité des performances électrochimiques des matériaux. Cependant, dans le contexte de notre étude, la fluoration du matériau peut conduire à l'apparition de différents phénomènes cités ci-dessous.

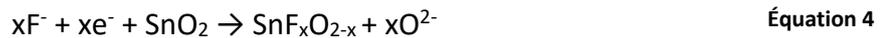
Par exemple, le traitement par fluoration va permettre d'éliminer les groupements oxygénés pouvant se trouver à la surface du matériau [209]. En conséquence, l'hydrolyse du sel de lithium et la formation de divers gaz et composés nocifs pour la batterie sont limitées.

I.1.1.a.ix. Fluoration du SnO_2

La fluoration du dioxyde d'étain est particulièrement décrite dans le cas de dopage du SnO_2 par le fluor. L'incorporation d'espèces anioniques dans les oxydes de métaux de transition peut modifier leur état électronique et donc leurs propriétés. Parmi plusieurs travaux portant sur le dopage au SnO_2 pour les applications de batteries [210–213], le dopage au fluor semble être le plus efficace pour améliorer les propriétés électrochimiques.

D'un point de vue du mécanisme, l'incorporation d'atomes de fluor est facile en raison du rayon ionique de F^- (0,133 nm) proche de celui de O^{2-} (0,132 nm). Une conséquence directe est que le réseau de SnO_2 est capable d'incorporer une grande quantité d'ions F^- et de générer

une grande densité de porteurs de charge [214]. La réaction du SnO₂ avec le fluor est la suivante :



Le SnO₂ dopé par le fluor peut atteindre une conductivité électrique élevée, jusqu'à $5 \times 10^3 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ pour un rapport atomique F/Sn optimal de 3 [215]. Kwon et al. synthétisent du SnO₂ dopé avec du fluor grâce à une synthèse sol-gel comprenant un alcoxyde d'étain fluoré. Ils prouvent alors l'effet bénéfique du dopage au fluor sur l'électrochimie grâce à une amélioration de la conductivité, une meilleure dispersion des atomes d'étain et une diminution de la taille des cristallites [216]; ces phénomènes ont par la suite été confirmés par d'autres études [217,218].

Dans le cas de la fluoration surfacique, Kim et al. fluorent sous une pression de 101 kPa entre 25 °C et 250 °C pendant 1 h des particules de SnO₂ avec du F_{2(g)} à différentes températures. Ils établissent par XPS et DRX que, même à température ambiante, la surface du SnO₂ se fluore sans pour autant donner lieu à des changements structuraux. Ils obtiennent ainsi des propriétés physico-chimiques améliorées telles qu'une conductivité électrique plus élevée et une meilleure stabilité de la dispersion des particules de SnO₂ dans l'eau [219] comme illustré dans la Figure 28.

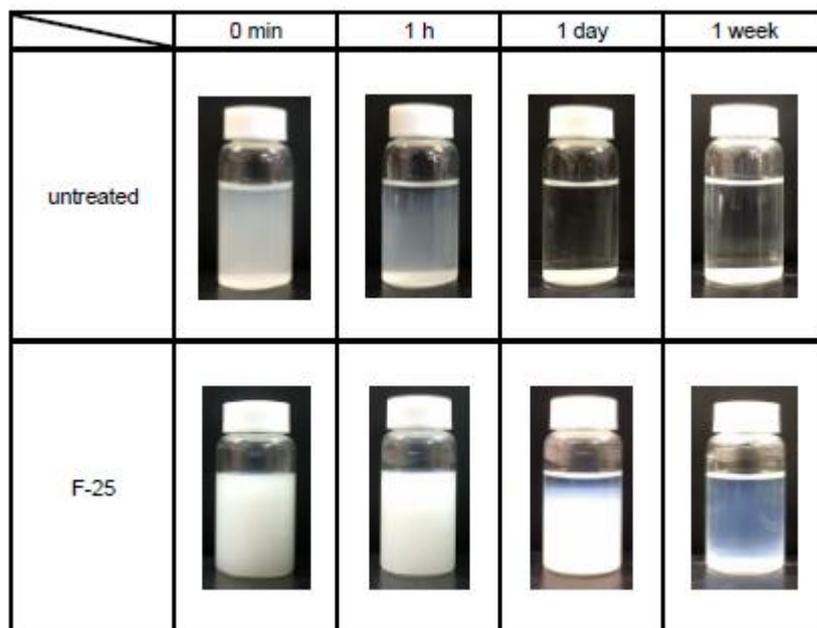


Figure 28 : Photographies de la stabilité de la dispersion particules de SnO₂ fluorées ou non dans l'eau (Kim et al. [219]).

I.1.1.a.x. Fluoration du carbone

C'est en 1970 que Watanabe et al. proposent la première batterie lithium-ion primaire comprenant un graphite fluoré (CF_x) comme électrode positive et du lithium métal en électrode négative [220]. Malgré la faible conductivité électrique du graphite fluoré, le matériau présente de nombreux avantages en électrochimie. Il travaille à haut potentiel ($> 2,5$ V vs Li^+/Li), possède un profil de décharge plat, une stabilité sur une large gamme de température (-60 °C à 90 °C) et n'est pas sensible à l'autodécharge.

Cependant, dans le cas d'un système secondaire, la formation de liaisons carbone-fluor CF covalentes est absolument à éviter afin d'empêcher la diminution de la conductivité électrique et l'augmentation de l'irréversibilité du premier cycle. En conséquence, dans cette thèse, la température de synthèse est limitée afin d'éviter la formation de CF. La fluoration de la partie carbonée du composite a pour objectif de nettoyer la surface des groupements hydroxyle, carbonyle et carboxyle pouvant s'y trouver.

Le Tableau 10 récapitule quelques méthodes de fluoration et conditions de fluoration conduisant à des carbones fluorés. La formation et la force des liaisons C-F dépendent des conditions de synthèse ainsi que des défauts structuraux présents initialement dans le carbone.

Tableau 10 : Méthodes de synthèse et conditions de fluoration de différents carbones fluorés [221,222].

Méthode de fluoration	Carbone	Agent fluorant	Ratio F/C	Temps de fluoration	Température de fluoration	Ref.
Fluoration par le difluor pur gazeux	MWCNT*	$F_{2(g)}$	0,983	24 h	380 °C	[223]
	Graphène	$F_{2(g)}$	0,65	1 h	300 °C	[224]
	Oxyde de graphène (GO)	$F_{2(g)}$	1,02	20 mn	180 °C	[225]
	Graphite pyrolytique	$F_{2(g)}$	0,7	36 – 48 h	600 °C	[226]
	Graphène	$ClF_{3(g)}$	0,74	4 semaines	RT	[227]
Fluoration par décomposition d'un solide fluoré	Graphène	$XeF_{2(s)}$	1	1 – 5 jours	350°C	[228]
	SWCNT**	$XeF_{2(s)}$	0,05- 0,32	12h	180°C	[229]
	Nanodisques de carbone	$TbF_{4(s)}$	0,92	20h	550°C	[230]
Fluoration par plasma	MWCNT*	$CF_{4(g)}$	0,07-0,29	0,5 – 45 min	RT	[231]
	Oxyde de graphène (GO)	$CF_{4(g)}$	0,17-0,27	5 – 20 s	RT	[232]
Fluoration hydrothermale	Oxyde de graphène (GO)	$HF_{(l)}$ (40 %m)	0,11-0,48	10 – 30 h	180 °C	[233]

*MWCNT = *Multi-walled carbon nanotubes ou nanotubes de carbone multiparois*

**SWCNT = *Single-walled carbon nanotubes ou nanotubes de carbone monoparoi*

Parmi ces méthodes de fluoration, les fluorations par contact gaz solide permettent d'obtenir une réactivité rapide entre le matériau et le fluor. Si la fluoration par F_2 semble facilement applicable industriellement, ce n'est pas de la fluoration par XeF_2 , car son prix est très élevé (environ 600 € pour 10 grammes de XeF_2 chez Fischer Scientific contre 14,45€ pour 10 grammes de F_2 chez SOLVAY).

Le mécanisme de fluoration est différent en utilisant le fluor moléculaire (F_2) ou le fluor atomique (F°) relargué par la décomposition thermique des composés fluorés solides. Zhang et al. montrent ainsi que le fluor atomique endommage moins les nanostructures et assure une distribution plus homogène du fluor sur la surface du SWCNT que le F_2 [229]. Son action

ne peut cependant se limiter à la surface et migre très vite en profondeur au contraire du difluor gazeux.

Un autre effet lié à la fluoration de carbone est la modification de leurs propriétés de dispersion. D'ailleurs, l'étude de Liu et al. met en évidence l'amélioration de la dispersion de MWCNT fluoré dans les solvants aprotiques polaires grâce à la formation de liaisons C-F semi-ioniques sur la paroi des tubes [234].

I.5 Conclusions du Chapitre I

L'étude bibliographique met en évidence l'intérêt de travailler sur les accumulateurs lithium-ion. Parmi les matériaux présents dans l'accumulateur, un gain important en énergie est possible pour l'électrode négative. Entre les potentiels candidats, l'étain pouvant à la fois atteindre des capacités jusqu'à trois fois supérieures à celles du graphite et dont les changements volumiques sont moindres que pour le silicium suscite notre intérêt. Cependant, son mécanisme de lithiation reste critique pour la durée de vie de l'électrode. En particulier, les changements de volume et l'instabilité de l'interface SEI. Ces phénomènes doivent absolument être contrôlés et réduits pour envisager une application industrielle. En conséquence de nombreuses stratégies d'optimisation sont mises en évidence dans la littérature.

Dans un premier temps, l'utilisation de l'oxyde d'étain SnO_2 va permettre, grâce à la formation de Li_2O lors du mécanisme de lithiation, d'englober les particules d'étain métallique et réduire en partie les changements de volume des particules d'étain.

Par ailleurs, la nanostructuration du SnO_2 est aussi un moyen de pallier les effets de volume. Cependant, l'état de l'art indique un manque de reproductibilité des performances de SnO_2 nanostructurés entre les différents articles. De plus, avec une diminution de la taille des particules, la proportion d'atomes se trouvant en surface augmente et de même l'activité de surface et les réactions électrochimiques. Les propriétés électrochimiques dépendent alors fortement des conditions de synthèse et des défauts de surfaces du matériau.

Le SnO_2 étant un semi-conducteur, l'ajout d'un additif carboné conducteur électronique est essentiel à son fonctionnement. Plusieurs études révèlent qu'en sélectionnant des structures de carbone particulières et en les faisant réagir avec le SnO_2 , il est possible d'obtenir des composites carbone/ SnO_2 aux performances électrochimiques exaltées. Ce résultat s'explique par la capacité du carbone à limiter les changements de volume de l'électrode et à permettre une meilleure dispersion du SnO_2 .

Finalement, les recherches sur les méthodes de stabilisations d'interfaces mettent en évidence l'effet bénéfique de l'ajout de fluor, au moyen d'additifs LiF, d'une couche LiF ou d'une fluoration surfacique du matériau. Si, à notre connaissance, aucune étude ne porte sur la fluoration d'un composite carbone/ SnO_2 ou d'un SnO_2 seul, l'étude bibliographique révèle l'influence positive de la fluoration de surface dans la stabilisation des performances électrochimiques si les conditions de fluoration sont contrôlées.

Chapitre II– Le dioxyde d'étain : synthèse, caractérisation et évaluation

Ce chapitre se concentre sur la synthèse, la compréhension et l'amélioration des performances de nanostructures de dioxyde d'étain. Le chapitre bibliographique a permis de mettre en évidence l'importante recherche sur la synthèse et l'application du SnO₂ dans les accumulateurs lithium-ion. Cependant, de nombreux points tels que la formation de l'interface solide électrolyte (SEI), la réversibilité du mécanisme et l'impact des paramètres physico-chimiques sur ce mécanisme sont toujours discutés. Ces problématiques ont motivé le choix de travailler dans un premier temps sur le SnO₂ seul. L'objectif est de comprendre au mieux l'influence des propriétés intrinsèques de ce matériau (dimensionnalité, état de surface, etc.), sur son mécanisme électrochimique et ses limitations sans l'influence de la matrice carbonée et de la fluoruration. Ces derniers viendront, par la suite, seulement améliorer la stabilité des performances électrochimiques du SnO₂.

Dans la première partie du chapitre, plusieurs méthodes de synthèse sont mises en œuvre afin d'obtenir des nanoparticules de SnO₂ de taille et de texture variées. Puis les différentes nanostructures de SnO₂ sont caractérisées dans les mêmes conditions pour corrélérer les caractéristiques physico-chimiques aux performances électrochimiques. Dans la littérature, les performances du SnO₂ sont majoritairement reliées aux propriétés de texture (taille des particules et surface spécifique (SSA)) du matériau. En plus de ces paramètres, nous nous sommes concentrés sur l'environnement de l'étain dans le SnO₂ en utilisant la RMN à l'état solide (Résonance magnétique nucléaire) ¹¹⁹Sn, la RPE (Résonance paramagnétique électronique) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

II.1 Synthèse de nanostructures de SnO₂

La nanostructuration est un moyen efficace d'améliorer les performances électrochimiques du dioxyde d'étain en augmentant le ratio d'atomes en surface par rapport au volume du matériau. Courtney et al. soulignent que la taille de cristallites – taille des domaines cristallins – doit être minimisée afin de limiter les contraintes liées à la formation des différents alliages Li-Sn [94]. Les auteurs recommandent également la minimisation de la taille de particules afin d'avoir le meilleur contact entre le noir de carbone (agent conducteur électronique) et les particules de SnO₂ (semi-conductrices) lors de la mise en forme de l'électrode.

La nanostructuration permet aussi de limiter la longueur de diffusion des ions lithium – le temps de transport des ions dans les grains des matériaux étant proportionnel au carré de la longueur à parcourir (divisé par le coefficient de diffusion). Par ailleurs, Retoux et al. mettent en évidence la décomposition du SnO₂ par broyage électrochimique en grains d'étain de 10-50 nm entourés d'une phase amorphe d'une épaisseur de 5-10 nm composée d'oxygène [104].

De plus, la dégradation des matériaux de conversions pour former des particules métalliques de 1 à 10 nm est démontrée pour l'oxyde de cuivre [235]. Finalement, l'étude bibliographique met en évidence au regard des résultats du Tableau 5, des capacités légèrement plus faibles pour des particules de taille inférieures à 10 nm.

En conséquence, pour réduire l'énergie consommée lors du premier cycle, pour favoriser le contact solide-électrolyte et pour limiter les changements de volume de l'électrode, les nanomatériaux SnO₂ utilisés pour l'électrochimie dans le chapitre devront avoir une taille de particule autour de 10 à 20 nm.

Afin de confirmer l'effet bénéfique du passage à la dimension nanométrique, une première partie de l'étude se focalise sur deux matériaux SnO₂ commerciaux. Tous deux sont achetés auprès de Sigma Aldrich – l'un nanométrique (60 ± 2 nm) et l'autre micrométrique (106 ± 3 nm) – et testés dans les mêmes conditions électrochimiques. Le matériau nanométrique a obtenu les meilleures performances à la fois en matière de capacité et de cyclabilité comparées à celles du micrométrique, confortant l'importance de l'étude de SnO₂ nanométrique [99].

Dans cette partie, deux méthodes de synthèse sont mises en œuvre afin de moduler la structure, la chimie de surface et la cristallinité du SnO₂ :

- Synthèses en autoclave avec un sel métallique en solution aqueuse et/ou alcoolique ;
- Synthèse sol-gel avec un alcoxyde métallique en solvant organique suivie d'un séchage supercritique afin d'obtenir une structure de type aérogel.

Un post-traitement à 600 °C sous air pendant 5 heures avec une rampe de 5 °C.mn⁻¹ est ensuite appliqué à tous les matériaux afin de favoriser la cristallinité. Une étude de Liu et al. porte sur l'influence de la température de traitement sur le SnO₂. Elle établit la dépendance entre la température de traitement thermique et la réversibilité du premier cycle de charge et décharge électrochimique. En conclusion, la réversibilité est maximale pour un traitement entre 600 °C et 800 °C [236].

Le post-traitement est discuté dans le cas de nos matériaux dans le paragraphe II.2.2.

II.1.1 Synthèses en autoclave : voies hydrothermales et solvothermales

Les synthèses par voie hydrothermale et solvothermale de SnO₂ en autoclave sont fréquemment employées dans la littérature. Une large gamme de nanostructures de SnO₂ peut être obtenue en faisant varier les conditions de synthèse. Elles ont cependant l'inconvénient de se faire en enceinte fermée ce qui rend l'observation et l'étude de la réaction difficile. Afin d'obtenir différentes nanostructures, des synthèses sont réalisées en faisant varier les paramètres suivants :

- Cation du précurseur basique ;
- Composition du milieu de solvatation ;
- Durée de réaction ;
- Température de réaction.

La nomenclature appliquée pour ces matériaux est donnée en Figure 29.

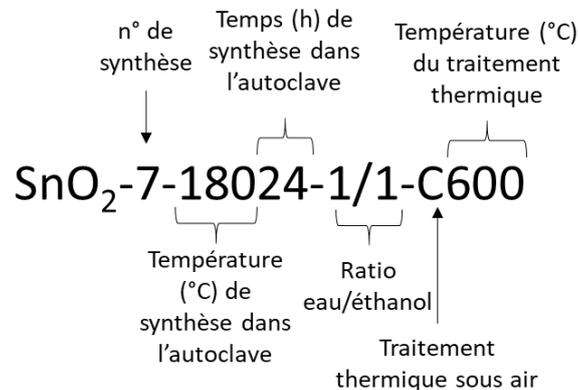


Figure 29 : Nomenclature appliquée pour les synthèses de SnO₂.

Par exemple pour la synthèse de référence : SnO₂-7-18024-1/1-C600 signifie synthèse n°7 de SnO₂ en autoclave à 180 °C pendant 24 h pour un mélange de solvant eau/éthanol 1/1 avec NaOH comme précurseur basique, suivi d'un traitement thermique à 600 °C sous air. Tout écart dans le choix de cation du précurseur basique autre que NaOH pour le précurseur basique fera l'objet d'une précision dans le nom du composé.

II.1.1.a Description de la synthèse en autoclave et du traitement thermique

La synthèse du SnO₂-7-18024-1/1-C600 est décrite ci-dessous. La synthèse est réalisée en milieu basique, la quantité de soude – NaOH – est définie expérimentalement pour obtenir un pH égal à 11. Le solvant est un mélange eau/éthanol (1/1 %vol). Le dispositif de la synthèse est présenté en Figure 30. Dans un bécher, 4,653 g de chlorure d'étain IV (Sigma Aldrich) SnCl₄.5H₂O (0,01327 mol) sont dissous dans 35 ml d'eau déionisée (solution A). Dans un second bécher, 2,765 g de NaOH (0,06913 mol) sont dissous dans 35 ml d'eau déionisée (solution B). Puis la solution B est ajoutée à la solution A sous agitation. La solution vire au blanc laiteux

témoignant de la précipitation du SnO_2 . Ensuite, 70 ml d'éthanol absolu est ajouté goutte à goutte. Le pH est vérifié afin de valider que le milieu est bien à pH 11. En effet, Hiratsuka et al. ont observé les diminutions de la taille de particules et du degré d'agglomération pour des synthèses à pH égal à 11 [237]. Le mélange est laissé 30 minutes sous agitation. Puis, la solution est transférée dans un récipient en téflon placé dans l'autoclave à 180 °C pendant 24 h afin de favoriser la cristallisation du SnO_2 . Durant toute l'expérimentation, la solution est agitée. Le matériau est ensuite récupéré par centrifugation et lavé grâce à un mélange eau/éthanol (50/50 %m) jusqu'à atteindre une conductivité ionique inférieure à $50 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$. Le précipité est ensuite séché une nuit à l'étuve à 60 °C puis broyé manuellement. Finalement, le produit est traité thermiquement à 600 °C avec une rampe de montée en température de $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ suivi d'un palier de 5 h.

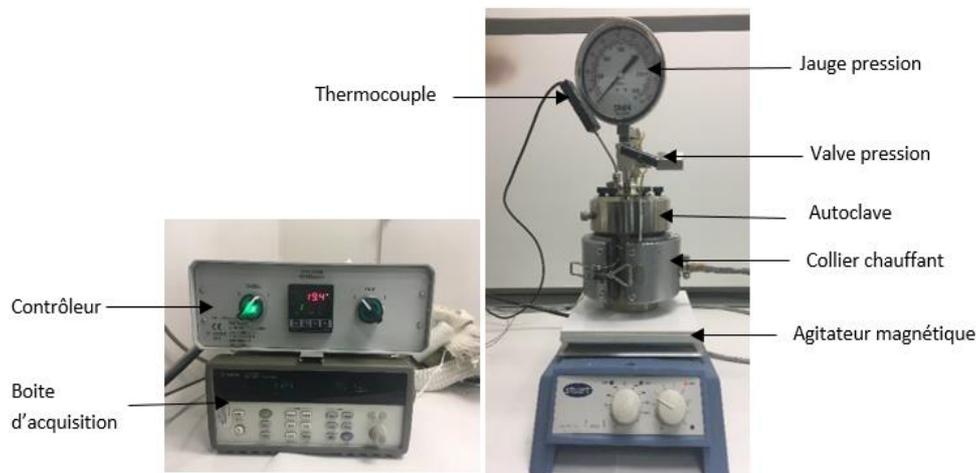


Figure 30 : Photographie du dispositif pour la synthèse en autoclave

II.1.1.b Influence des paramètres de synthèse et choix des matériaux avec des nanostructures particulières

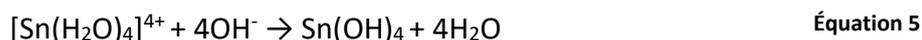
Les synthèses réalisées en autoclave sont résumées dans le Tableau 11. L'objectif de cette étude est de comprendre le mécanisme de formation des particules en autoclave et d'obtenir des nanostructures pouvant améliorer les chemins de diffusion des ions et électrons. Des caractérisations par microscopie électronique à balayage ont donc été réalisées afin d'observer l'influence des paramètres de synthèse sur la nanostructuration de SnO_2 , mais aussi afin de faire un premier choix de matériaux.

Tableau 11 : Récapitulatif des synthèses en autoclave

Paramètre sondé	Nom complet	Solvant Fraction massique	Précur- seur ba- sique	Du- rée	Température
Référence	SnO ₂ -7-18024-1/1-C600	Eau/éthanol 1/1	NaOH	24 h	180 °C
Température	SnO ₂ -9-10024-1/1-C600	Eau/éthanol 1/1	NaOH	24 h	100 °C
Solvant	SnO ₂ -10-18024-1/0-C600	Eau	NaOH	24 h	180 °C
Solvant	SnO ₂ -12-18024-1/3-C600	Eau/éthanol 1/3	NaOH	24 h	180 °C
Cation du pré- curseur ba- sique	SnO ₂ -14-18024-1/1-KOH- C600	Eau/éthanol 1/1	KOH	24 h	180 °C
Durée	SnO ₂ -16-18048-1/1-C600	Eau/éthanol 1/1	NaOH	48 h	180 °C

La précipitation de SnO₂ se fait suivant un mécanisme de polycondensation inorganique en trois étapes [238–240] :

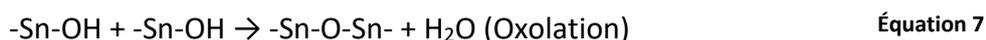
- *Étape 1 : Initiation.* L'hydroxylation du cation métallique se produit lorsque la base est introduite sur une forme *aquo*. Le complexe ainsi formé sera apte à se condenser pour former une phase solide.



- *Étape 2 : Propagation.* Étape de condensation consistant à former des ponts oxygénés entre les cations hydroxylés par des réactions de substitutions nucléophiles. Ces réactions vont conduire à la formation de ponts « ol » :



Lorsqu'il n'y a plus de ligands *aquo* dans la sphère de coordination du cation, la propagation se poursuit par l'élimination des ponts :



- *Étape 3 : Terminaison.* Précipitation d'une phase solide. Les solides sont formés dès lors qu'un complexe non électriquement chargé existe en solution.

Les étapes de formation du solide sont les suivantes :

- *Étape 1 : Formation d'un précurseur de charge nulle ;*
- *Étape 2 : Formation des germes ou « nucléi » [115] par condensation des précurseurs.* La vitesse de cette étape dépend de la concentration en précurseur ;
- *Étape 3 : Croissance.* La croissance des germes va permettre d'obtenir des particules. Cette étape s'effectue selon le processus chimique de condensation et d'oxolation. La taille des particules est liée au nombre de germes et à la quantité de matière disponible ;
- *Étape 4 : Vieillessement.* Lorsque la précipitation s'arrête, les particules vont tendre vers un état stable thermodynamique qui peut se traduire par plusieurs effets :
 - Murissement d'Ostwald : La différence de pression de Laplace entre deux gouttes de diamètres différents va entraîner la diffusion de la matière des

gouttes de tailles minimales vers celles de tailles maximales. Ce phénomène entraîne une augmentation de la distribution en taille des particules par la disparition des petites particules ;

- Agrégation : Les particules libres vont avoir tendance à s'agréger lorsque les charges de surface diminuent ;
- Coalescence : la coalescence est la rupture du film de tensioactifs séparant deux gouttes permettant leur fusion [241].

Des images par microscopie électronique à balayage (MEB) des matériaux sont présentées à différents grossissements en Figure 31. Sur ces mêmes images, la distribution de tailles de particules et agrégats respectives est exposée. Finalement, les valeurs des moyennes de tailles et incertitudes associées sont énumérées dans le Tableau 12. Le détail des analyses par microscopie électronique à balayage est expliqué en annexe B.8.

L'observation des images MEB permet d'établir l'influence variée des paramètres de synthèse sur la morphologie des matériaux. C'est notamment le cas – dans la gamme étudiée – de la température (SnO₂-9-10024-1/1-C600) et du temps (SnO₂-16-18048-1/1-C600). Tout comme le produit de référence, ils présentent tous une surface lisse composée de nanoparticules de tailles inférieures à 20 nm. La taille des particules semble avoir diminué pour les plus faibles températures de synthèse tandis que l'augmentation du temps de synthèse favorise leur grossissement. Une telle tendance avec l'accroissement de température et de durée est également identifiée dans la littérature [117,242].

Les particules obtenues pour l'échantillon synthétisé dans un mélange eau/éthanol (1/3) (SnO₂-12-18024-1/3-C600) ont une forme de nanotiges et se sont agrégées en amas de l'ordre de la centaine de nanomètres. Les nanotiges ont une longueur non uniforme de $49,5 \pm 1,5$ nm et une largeur de $21,6 \pm 0,6$ nm.

Pour le SnO₂ synthétisé par traitement hydrothermal uniquement dans l'eau (SnO₂-10-18024-1/0-C600), les particules sont sphériques et agglomérées en grappes sphériques poreuses. Elles ont un diamètre de $16,6 \pm 0,3$ nm et s'agrègent en amas de 918 ± 24 nm.

Le composé SnO₂-14-18024-1/1-KOH-C600 synthétisé avec du KOH (au lieu de NaOH pour les autres synthèses) a une morphologie très différente. Ce choix de modulation de précurseur basique s'appuie sur l'étude de Birkel et al. [243] ayant permis de mettre en évidence que la morphologie des particules de SnO₂ obtenues par polycondensation de SnCl₄.5H₂O à un pH basique dépend fortement du cation du précurseur basique. Les cations des précurseurs basiques vont plus ou moins s'absorber sur les faces et ainsi jouer sur la croissance des cristaux. Ainsi, l'ion sodium (Na⁺) ayant un rayon atomique plus faible que l'ion potassium (K⁺) l'encombrement stérique sera différent selon le précurseur. Ce phénomène pourrait expliquer une croissance de particules différentes. Le matériau SnO₂-14-18024-1/1-KOH-C600 est composé de particules sphériques de diamètre $92,2 \pm 5,8$ nm. Au regard de la taille de particule proche de la centaine de nanomètres de ce composé, cette méthode de préparation n'a pas été retenue pour la suite de l'étude.

Tous les autres produits sont potentiellement intéressants, mais a *minima*, choisir de comparer une forme tubulaire et une forme sphérique semble être intéressant. La seule synthèse

ayant conduit à des tiges (SnO₂-12-18024-1/3-C600) nous oriente vers son équivalent sphérique (SnO₂-10-18024-1/0-C600) afin de ne moduler qu'un seul paramètre : la composition du milieu de solvatation.

Tableau 12 : Distribution de la taille des particules et agrégats observés par imagerie MEB

Paramètre sondé	Nom complet	Forme des particules	Taille moyenne des particules (nm)	Taille des agrégats (nm)
Référence	SnO ₂ -7-18024-1/1-C600	Sphérique	18,3 ± 0,3	/
Température	SnO ₂ -9-10024-1/1-C600	Sphérique	14,0 ± 0,4	/
Solvant	SnO ₂ -10-18024-1/0-C600	Sphérique	16,6 ± 0,3	918 ± 24
Solvant	SnO ₂ -12-18024-1/3-C600	Tige	l : 49,5 ± 1,5 L : 21,6 ± 0,6	215 ± 15
Cation du précurseur basique	SnO ₂ -14-18024-1/1-KOH-C600	Sphérique	92,2 ± 5,8	/
Durée	SnO ₂ -16-18048-1/1-C600	Sphérique	20,3 ± 0,3	/

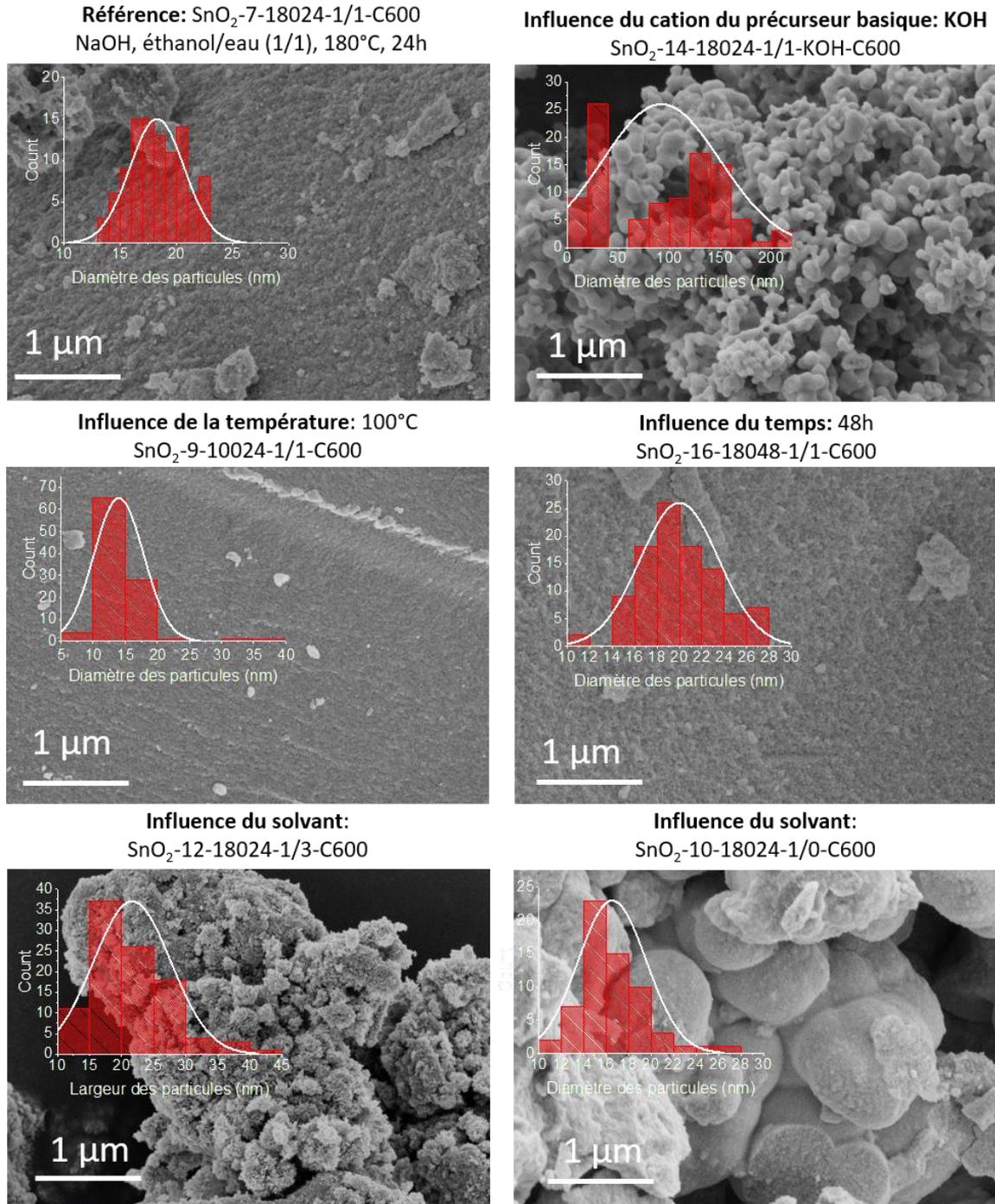


Figure 31 : Images MEB et distribution de la taille des particules des SnO₂ synthétisés en autoclave.

II.1.2 Synthèse sol-gel

II.1.2.a Synthèse sol-gel, séchage supercritique et traitement thermique

Afin d'étudier l'influence de la méthode de synthèse sur les propriétés électrochimiques du SnO_2 , une synthèse sol-gel avec un précurseur métallique est réalisée. Cette synthèse est issue du travail de thèse de Guillaume Ozouf, les quantités de réactifs sont optimisées les unes par rapport aux autres pour obtenir le gel avec les meilleures propriétés de texture pour l'application PEMFC (pile à combustible à membrane d'échange de protons) [244].

Un ratio de deux solutions – nommées respectivement solution A et solution B – a été appliqué pour obtenir un volume de solution de 13 mL et obtenir 0,2 g de produit final. Deux solutions A et B sont préparées. Tous les prélèvements sont réalisés avec des micropipettes.

Dans la solution A, 4 ml d'isopropoxyde d'étain ($\text{Sn}(\text{OiPr})_4$ 10 %vol dans l'isopropanol) sont prélevés en boîte à gants et ajoutés. Puis 5 mL d'isopropanol (iPrOH) sont ajoutés sous agitation magnétique.

La solution B est, quant à elle, préparée en mélangeant l'acide nitrique (HNO_3 , 0,05 mL), l'eau déionisée (0,08 mL) et l'isopropanol (iPrOH, 3,97 mL) avant d'être mise sous agitation magnétique. La solution B est ensuite versée goutte à goutte dans la solution A (t_0), toujours sous agitation (fin : t_0+15 s). Puis le barreau aimanté est retiré (t_0+30 s) avant la formation du gel. Le gel est recouvert d'isopropanol et laissé à vieillir pendant 48 h à température ambiante. De la même manière, douze gels sont synthétisés avec ce mode opératoire. Après le vieillissement, le gel est lavé à l'isopropanol trois fois pendant deux jours, pour retirer les impuretés ainsi que l'eau résiduelle. L'eau n'est pas miscible avec le CO_2 et elle ne pourra donc pas être évacuée pendant le séchage dans les conditions supercritiques du CO_2 (31,1 °C, 73,8 bars). Le gel est ensuite mis en autoclave pour un séchage supercritique à 80 bars, 40 °C permettant d'obtenir l'aérogel. Après le séchage, le matériau est calciné sous air à 600 °C, pendant 5 h avec une rampe de 5 °C.mn⁻¹. Une illustration schématique de la synthèse sol-gel est proposée en Figure 32.

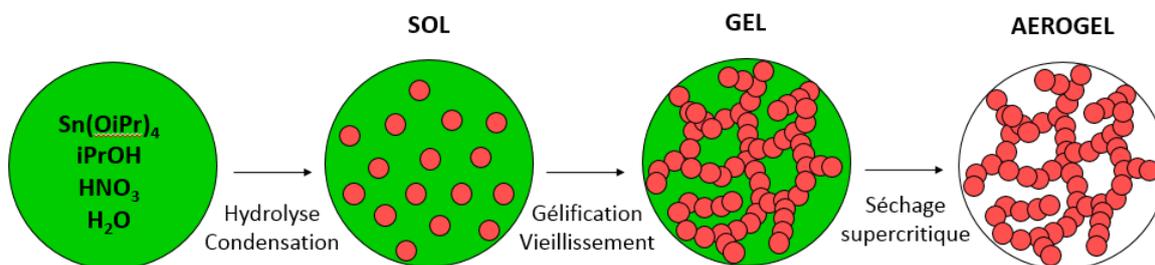


Figure 32 : Illustration schématique du mécanisme de synthèse d'un aérogel.

II.1.2.b Microscopie électronique à balayage

Dans la synthèse sol-gel, un sol est créé lorsque de l'eau est ajoutée à l'alkoxyde métallique. Ce sol consiste en une dispersion d'oligomères nanométriques colloïdaux. Il passe ensuite par des réactions d'hydrolyse, de condensation et de polymérisation pour former un gel.

Ce dernier consiste en un réseau tridimensionnel de particules où le solvant est piégé dans le réseau poreux ouvert. Par la suite, le séchage supercritique permet de retirer le solvant tout en conservant la structure intacte. L'aérogel obtenu est nommé SnO₂-4-AG-C600. Il a une structure poreuse tridimensionnelle avec un assemblage en « collier de perles » de particules d'un diamètre moyen de 33,0 ± 0,6 nm comme illustré à la Figure 33.

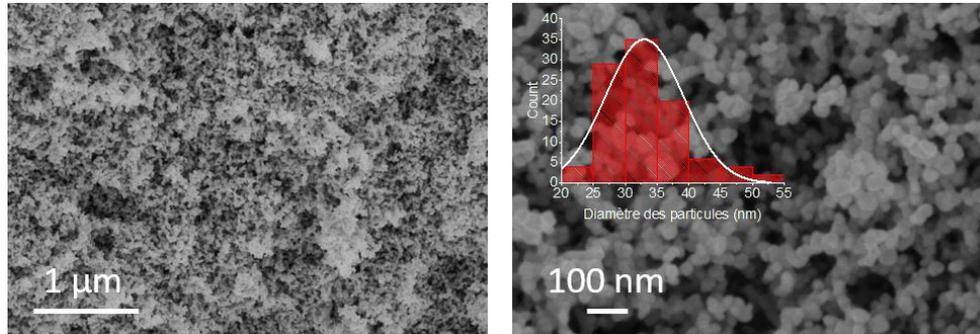


Figure 33 : Images MEB et dispersion de la taille de particules des poudres obtenues après synthèses sol gel, séchage supercritique et traitement thermique à 600 °C (grossissement x25000 et x50000).

II.2 Discussion autour des caractéristiques physico-chimiques du SnO₂.

Dans cette partie, trois matériaux ayant des nanostructures distinctes – tubulaires, sphériques ou poreuses tridimensionnelles – issus de méthodes de synthèses différentes sont sélectionnés afin d'étudier plus en détail leurs propriétés physico-chimiques. Ces matériaux sont les suivants :

- SnO₂-12-18024-1/3-C600, synthèse réalisée en milieu eau/éthanol 1/3 %vol en autoclave et traité thermiquement sous air à 600 °C, il sera appelé : **solvothermal-1/3-C600** ;
- SnO₂-10-18024-1/0-C600, synthèse réalisée dans l'eau en autoclave et traité thermiquement sous air à 600 °C, il sera appelé : **hydrothermal-C600** ;
- SnO₂-4-AG-C600, synthèse réalisée par voie sol-gel et traité thermiquement sous air à 600 °C, il sera appelé : **aérogel-C600**.

Le matériau solvothermal-1/3-C600 est sélectionné en raison de sa morphologie tubulaire. Ce type de morphologie comme les nanotiges, nanofils, nanoceintures et nanotubes peut améliorer de manière significative le transport d'électrons en créant un chemin électronique le long des tiges [119,152,245].

Le matériau hydrothermal-C600 constitué de nanoparticules agrégées en amas sphériques de l'ordre du micromètre est l'une des structures communément utilisées pour les applications en électrode de batterie. Cette morphologie permet théoriquement de pallier les effets de volume grâce à la minimisation de la taille des particules [123,124,127].

Enfin, l'aérogel-C600 a une morphologie 3D poreuse, composée de particules liées les unes aux autres par des liaisons covalentes et permettant d'augmenter le contact avec l'électrolyte, mais aussi de faciliter la création de composites avec d'autres matériaux.

De nombreuses études ont démontré l'influence de la morphologie sur les performances électrochimiques. Cependant, lors du phénomène de conversion électrochimique, la morphologie initiale du matériau est perdue avec la création de la phase Li_2O amorphe encapsulant les particules d'étain. La morphologie a donc une influence principalement sur la première réduction.

Dans une deuxième partie, l'influence du traitement thermique est discutée pour deux matériaux issus des deux méthodes de synthèse suivantes :

- SnO_2 -7-18024-1/1, synthèse réalisée en milieu eau/éthanol 1/3 %vol en autoclave, il sera appelé : **solvothermal-1/1-CXXX**, avec XXX la température de traitement thermique sous air ($^{\circ}\text{C}$), avec XXX= \emptyset , 200, 600, 800 ou 1000 ;
- SnO_2 -4-AG, synthèse réalisée par voie sol-gel et traité thermiquement sous air, il sera appelé : **aérogel-CXXX**, avec XXX=600, ou 1000.

II.2.1 Influence de la méthode de synthèse

L'étude bibliographique du Chapitre I fait ressortir certaines caractéristiques physico-chimiques comme influant sur l'amélioration des performances électrochimiques du SnO_2 : la structure cristalline, la taille des particules et leur forme.

La surface réelle du SnO_2 nanométrique subit des changements structuraux en comparaison avec la structure du SnO_2 dans le volume. Dans un environnement réel, la surface s'accommode conduisant à la formation de centres actifs. Ces centres sont définis comme des zones localisées sur la surface ayant des propriétés chimiques spécifiques. Ils comprennent les impuretés chimiques, les molécules adsorbées ainsi que les défauts structuraux, ponctuels ou linéaires.

Les centres actifs sont responsables d'états de surface dont le spectre énergétique est varié. Les niveaux correspondants apparaissent dans le diagramme de bandes d'énergie comme des niveaux discrets localisés entre la bande de conduction et la bande de valence. Ils peuvent donc être occupés par des électrons et jouent le rôle de centres de recombinaison ou de pièges. Ces niveaux discrets influencent la conductivité électrique et ont donc été très étudiés pour le SnO_2 dans le domaine des capteurs de gaz [107]. Dans le cas de SnO_2 nanostructurés, la diminution de la taille des particules entraîne l'augmentation du nombre relatif d'atomes en surface. En conséquence, les centres actifs jouent un rôle important dans l'adsorption de gaz et la réactivité du matériau en électrochimie.

II.2.1.a Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des matériaux aérogel-C600, solvothermal-1/3-C600 et hydrothermal-C600 sont présentés en Figure 34. Les détails expérimentaux sont donnés en annexe B.6. Les diffractogrammes de ces matériaux peuvent être entièrement indexés dans le groupe d'espace $P4_2/mnm$ caractéristique de la variété rutile pour la cassitérite c'est-à-dire l'oxyde d'étain (IV) : SnO_2 (JCPDS n° 41-1445, paramètres de maille $a = b = 4,738 \text{ \AA}$, et $c = 3,187 \text{ \AA}$). Aucune impureté cristalline n'est détectée.

En utilisant la méthode de Le Bail, les paramètres de maille des matériaux sont affinés et la taille des domaines cristallins (appelée également taille des cristallites) est calculée selon la formule de Scherrer proposée en Équation 23. Les détails du calcul et les limites de son utilisation sont discutés en annexe B.6. Tous les paramètres cristallins sont restitués dans le Tableau 13. Les paramètres de maille calculés à l'aide des affinements de la formule de Le Bail confirment la structure cristalline du SnO_2 rutile.

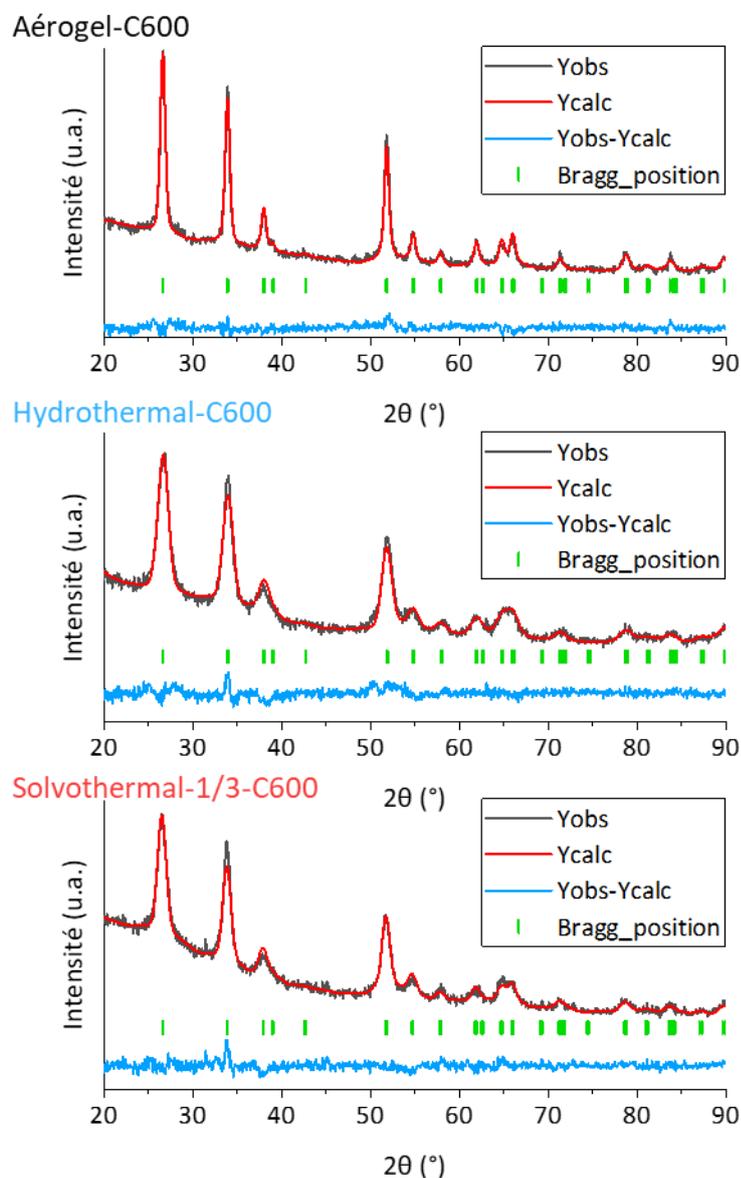


Figure 34 : Diffractogrammes des rayons X des matériaux aérogel-C600, hydrothermal-C600 et solvothermal-1/3-C600.

Tableau 13 : Paramètres de maille affinés et taille des domaines cristallins des matériaux aérogel-C600, hydrothermal-C600 et solvothormal-1/3-C600.

	Affinement			Domaines cristallins (nm)	
	a = b (Å)	c (Å)	χ^2	Plan (110)	Plan (101)
Théorique	4,738	3,187	/	/	/
Aérogel-C600	4,7379 ± 0,0003	3,1871 ± 0,0003	2,05	27,8	30,7
Hydrothermal-C600	4,7382 ± 0,0027	3,1841 ± 0,0019	2,47	12,0	15,3
Solvothormal-1/3-C600	4,7459 ± 0,0025	3,1885 ± 0,0017	2,07	14,2	18,7

Courtney et al. ont mis en évidence qu'une minimisation la taille des domaines cristallins du SnO₂ de départ entraîne à son tour une minimisation de la taille de l'étain formé après conversion. Le contrôle de la taille de cristallite permet alors d'éviter la coexistence de deux phases lors de de l'insertion du lithium et ainsi d'éviter les changements structuraux trop importants [94].

En accord avec ce résultat, Campet et al. font ressortir qu'en minimisant la taille des domaines cristallins, la formation de défauts est favorisée. Ces défauts serviront alors de sites de greffage pour le lithium. La liaison cation-anion est affaiblie permettant l'insertion de lithium avec un réarrangement structural plus favorable que dans un matériau sans défauts [246].

II.2.1.b Microscopie électronique à transmission

Afin d'observer précisément la morphologie des particules de SnO₂ ainsi que leur cristallinité des images par microscopie électronique à transmission (MET) sont présentées en Figure 35.

Les matériaux sont tous composés de particules monocristallines de tailles inférieures à 20 nm. L'aérogel-C600 est composé de grains plutôt sphériques de taille homogène reliés entre eux par des joints de grains. Dans le cas du composé issu de la synthèse hydrothermale, la distribution de taille des grains est plus large. Certains semblent aussi reliés par des joints de grains, mais ce phénomène peut aussi être causé par un effet de superposition des particules. Finalement, le solvothermal-1/3-C600 est composé de grains en forme de bâtonnets. Ces grains semblent indépendants les uns des autres. Ils ont un grand axe orienté selon l'axe c. Pour la structure rutile du SnO₂, l'énergie de surface des plans est (110) < (100) < (101) << (001) [247]. Ainsi la face (110) est la plus stable thermodynamiquement et la (001) la moins stable, ce qui explique la croissance préférentielle le long de l'axe c dans le cas du solvothormal-1/3-C600.

La taille des grains mesurée par microscopie MET est illustrée dans le Tableau 14. Les tailles obtenues par MET sont environ deux fois supérieures à celles obtenues par microscopie MEB. Cependant les tendances restent les mêmes. Le matériau hydrothermal-C600 possède la taille minimale de particules et l'aérogel-C600 la taille maximale. En conséquence, pour la suite de la thèse, les mesures de tailles de particules par microscopie seront réalisées à titre comparatif en gardant un esprit critique sur les valeurs mesurées.

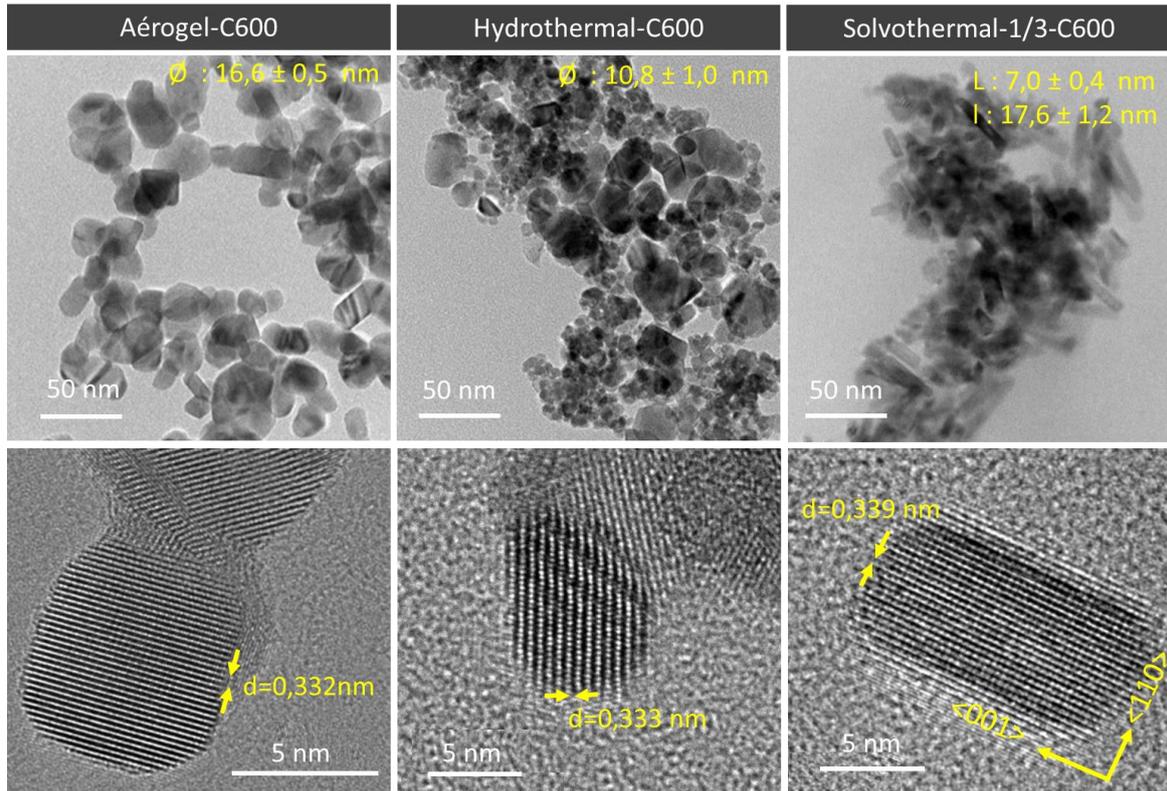


Figure 35 : Images MET des particules de SnO_2 des matériaux aérogel-C600, hydrothermal-C600 et solvothermal-1/3-C600.

La distance interréticulaire d_{hkl} dans le cas d'une maille quadratique est donnée par la formule :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + \frac{a^2}{c^2} l^2}} \quad \text{Équation 8}$$

La distance interréticulaire est aussi mesurable par microscopie MET, il est alors possible de remonter au paramètre de maille a de la structure rutile afin de le comparer avec la valeur obtenue précédemment par la méthode de Le Bail. Les distances interréticulaires, les paramètres de maille et les tailles de grains obtenus par MET sont donnés dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Distances interréticulaires déterminées par MET, paramètres de maille calculés à partir de ces distances et taille de grains moyenne déterminée par MET.

	Distance interréticulaire d_{110} (nm)	Paramètre de maille $a=b$ (nm)	Taille de grains (nm)
Théorique	0,335	4,738	/
Aérogel-C600	0,332	4,695	$16,6 \pm 0,5$
Hydrothermal-C600	0,333	4,709	$10,8 \pm 1,0$
Solvothermal-1/3-C600	0,339	4,794	$l: 17,6 \pm 1,2$ $L: 7,0 \pm 0,4$

Pour tous les SnO_2 , les distances interréticulaires obtenues sont proches. Pour l'aérogel-C600 et l'hydrothermal-C600, les distances sont légèrement inférieures aux valeurs théoriques. Ce résultat peut s'expliquer par l'erreur de mesure sur les images MET.

Dans le cas du solvothermal-1/3-C600, la distance interréticulaire et les paramètres de maille sont supérieurs à la théorie. Ce résultat est en accord avec l'affinement réalisé par la méthode de Le Bail. Il confirme que la structure du SnO₂ dans le solvothermal-1/3-C600 présente plus de défauts que pour les autres matériaux.

Les tailles des domaines cristallins déterminées précédemment par DRX sont cohérentes avec les tailles de grains obtenus avec la microscopie MET. L'aérogel-C600 présente une valeur plus éloignée entre la diffraction et la mesure MET, en raison de la marge d'erreur plus importante lors du calcul de grands domaines cristallins avec la formule de Scherrer – même en prenant en compte l'erreur instrumentale.

D'après ces postulats, les matériaux solvothermal-C600 et hydrothermal-C600 ont une taille de cristallites plus favorable pour la réaction du SnO₂ avec le lithium.

II.2.1.c Adsorption d'azote à 77 K

Des caractérisations par adsorption d'azote sont mises en œuvre et les isothermes des matériaux sont présentées en Figure 36. Les détails expérimentaux des mesures d'adsorption d'azote sont donnés en annexe B.2. Les surfaces spécifiques et les distributions de taille des pores sont exposées dans le Tableau 15.

Pour l'aérogel-C600, la forme de l'isotherme à haute pression relative sans plateau est cohérente avec une isotherme de type IV. Ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux majoritairement mésoporeux avec des pores principalement localisés dans le domaine des pores de tailles supérieures à 50 nm. Le volume poreux de ces pores est principalement dû à la porosité interparticulaire en accord avec la morphologie en collier de perles observée par MEB. À faible pression relative, peu de micropores sont observés.

La surface spécifique de l'aérogel-C600 est de 35 m².g⁻¹. Elle est inférieure aux autres matériaux, ce qui est relié à sa taille de particule supérieure pour ce matériau. Dans le cas de particules sphériques non poreuses, il est possible de calculer une taille de particule moyenne théorique avec la formule :

$$SSA = \frac{Surface [m^2]}{masse [g]} = \frac{4 * \pi * (\frac{d}{2})^2}{\rho * (\frac{4}{3} \pi (\frac{d}{2})^3)} = \frac{6}{\rho * d} \quad \text{Équation 9}$$

avec :

d : Diamètre des particules (m)

ρ : Densité ($\rho_{SnO_2} = 6,95 \text{ g.cm}^{-3} = 6,95 * 10^6 \text{ g.m}^{-3}$)

SSA : Surface spécifique (m².g⁻¹)

Ainsi pour une surface spécifique de 35 m².g⁻¹, on obtient un diamètre de particules théorique de 25 nm. Cette valeur est proche de la valeur expérimentale obtenue par MEB pour les particules d'aérogel-C600 qui est de 33 nm, ce qui confirme que les particules sont peu poreuses.

Le matériau solvothermal-1/3-C600 a une isotherme de type IV avec une boucle de type H3 caractéristique de cavités allongées de tailles non homogènes. La surface spécifique de

$44 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ est corrélée avec la taille des particules inférieure en comparaison avec l'aérogel-C600.

Le matériau hydrothermal-C600 a une isotherme de type IV avec un palier de saturation aux hautes pressions. La boucle de l'hystérèse est de type H2 caractéristique de pores interconnectés de tailles et formes non homogènes. Même si les particules sont de tailles différentes, la surface spécifique du matériau hydrothermal-C600 est de $48 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, valeur proche de celle du solvothermal-1/3-C600. La synthèse par précipitation en autoclave conduit dans nos conditions de synthèse à des particules minimisées avec en conséquence des surfaces spécifiques plus importantes que dans le cas de la synthèse aérogel-C600.

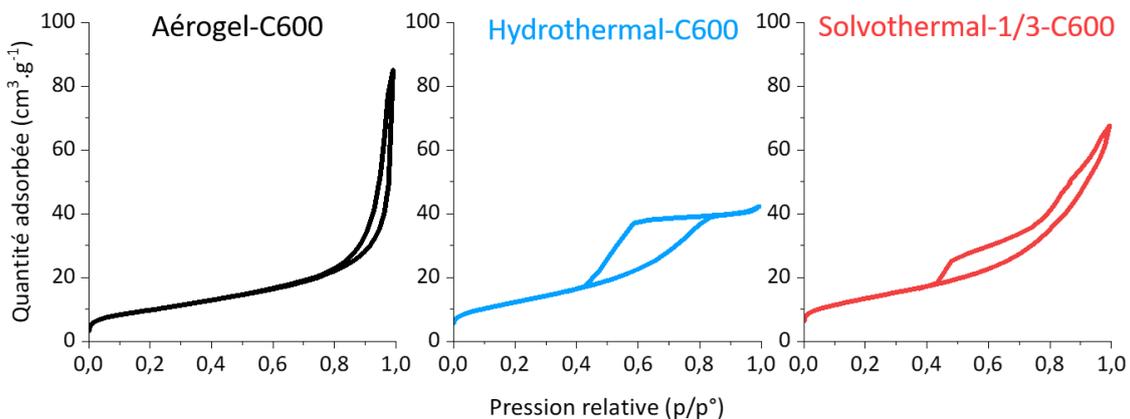


Figure 36 : Isothermes d'adsorption sous N_2 à 77K des matériaux aérogel-C600, hydrothermal-C600 et solvothermal-1/3-C600.

Tableau 15 : Surface spécifique et distribution du volume de pores par le modèle DFT des matériaux aérogel-C600, hydrothermal-C600 et solvothermal-1/3-C600 obtenu par adsorption d'azote à 77K

	BET SSA ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	S_{micro} DFT ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	$S_{\text{més}}$ DFT ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	V_{micro} DFT ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	$V_{\text{més}}$ DFT ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$) à $p/p^\circ=0,98$
Aérogel-C600	$35,1 \pm 0,1$	3,9	4,7	0,0026	0,0263	0,1316
Hydrothermal-C600	$47,6 \pm 0,2$	4,1	18,2	0,0052	0,0518	0,0655
Solvothermal-1/3-C600	$44,2 \pm 0,3$	4,3	15,3	0,0054	0,0663	0,1045

II.2.1.d Caractérisations de la liaison chimique

La Figure 37 propose une photographie des poudres de SnO_2 résultant des synthèses hydrothermal-C600 et aérogel-C600. Toutes les poudres issues des synthèses en autoclave sont similaires, seule la photographie de l'hydrothermal-C600 est donc présentée. L'hydrothermal-C600 est de couleur blanche alors que l'aérogel-C600 est plutôt gris. Cette différence de couleur laisse suspecter un environnement chimique différent selon la méthode de synthèse et potentiellement la présence d'une valence de l'étain mixte (le SnO (II) est noir lorsqu'il est hydraté) [248].



Figure 37 : Photographie du composite hydrothermal-C600 et de l'aérogel-C600

L'influence des défauts sur les performances électrochimiques est discutée dans le paragraphe II.3.1. L'environnement de l'étain dans les différents SnO_2 est étudié par la suite par spectroscopie infrarouge, résonance magnétique nucléaire (RMN) et résonance paramagnétique électronique (RPE).

I.1.1.a.xi. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge enregistrés en transmission sont issus de pastilles constituées de bromure de potassium (KBr) mélangé avec les matériaux aérogel-C600 ou solvothormal-1/3-C600 ou hydrothermal-C600. Ces spectres sont présentés en Figure 38. Les détails de la préparation et de l'analyse sont donnés en annexe B.11. Les caractérisations sont réalisées à l'air et corrigées du blanc – bande de transmission de l'eau et du dioxyde de carbone atmosphérique.

Afin de comparer les intensités des bandes de vibrations des espèces (entre 3600 et 1000 cm^{-1}), les spectres IR sont normalisés par rapport à la bande large correspondant à la vibration de la liaison $\nu(\text{Sn-O-Sn})$ à 630 cm^{-1} caractéristique du SnO_2 .

La bande d'adsorption à 500 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de la liaison Sn-O ($\nu(\text{Sn-O})$), elle aussi correspondant au SnO_2 .

À 1630 et 3420 cm^{-1} , deux bandes caractéristiques de la formation d'une couche hydrate-hydroxyle (HHL) à la surface du SnO_2 sont identifiées. Elles correspondent aux vibrations des liaisons $\delta_{\text{OH}}(\text{H}_2\text{O})$, $\nu_{\text{OH}}(\text{Sn-OH})$ [249,250]. En effet, à l'air, l'adsorption et la dissociation de molécules d'eau sur les sites nucléophiles (cations Sn^{4+}) résultent en la formation d'une couche constituée de molécules d'eau adsorbées et d'espèces hydratées dissociées comme les groupements hydroxyles [251–253].

La bande à 1360 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la liaison covalente Sn-OH ($\delta_{\text{OH}}(\text{Sn-OH})$) [237,250,254,255]. Cette bande est seulement présente dans le cas des matériaux hydrothermal-C600 et solvothormal-1/3-C600. L'aérogel-C600 ne contient pas de groupements hydroxyles liés de manière covalente à l'étain (vibration $\delta_{\text{OH}}(\text{Sn-OH})$) contrairement aux autres matériaux.

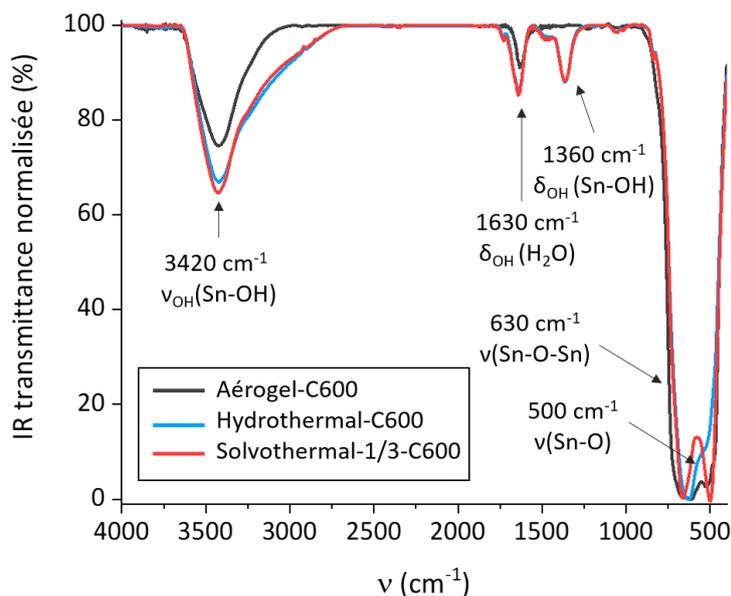


Figure 38 : Spectres infrarouge des matériaux aérogel-C600, hydrothermal-C600 et solvothérmal-1/3-C600.

I.1.1.a.xii. Résonance magnétique nucléaire du ^{119}Sn

Des mesures par résonance magnétique nucléaire (RMN) enregistrées en rotation à l'angle magique MAS du noyau ^{119}Sn sont effectuées afin d'étudier les différents environnements autour de l'étain. Les spectres correspondants sont exposés en Figure 39. Quel que soit le composé, une bande isotrope est principalement enregistrée à environ -600 ppm de même que ses bandes de rotation. Les déplacements chimiques mesurés sont référencés vis-à-vis de la mesure du déplacement chimique d'un SnO_2 commercial de référence de liaison Sn-O purement covalente [256]. Les conditions expérimentales complètes sont données en annexe B.9.

Le déplacement chimique de la liaison Sn-O par RMN ^{119}Sn de la structure rutile du SnO_2 avec l'étain dans un environnement octaédrique est bien connu et référencé dans la littérature. Clayden et al. obtiennent par exemple une valeur de -604,4 ppm pour la liaison Sn-O covalente synthétisée par des méthodes classiques de réaction à l'état solide à haute température. Les auteurs mettent en évidence la large plage de déplacements chimiques pouvant être observée pour différents oxydes d'étain, suggérant une sensibilité de la liaison à l'environnement local [257]. Cossement et al. produisent un déplacement RMN de -603,0 ppm pour des matériaux SnO_2 commerciaux [256].

Pour nos trois matériaux, une bande isotrope centrée entre -602,6 et -604,4 ppm est obtenue. Elle est relativement large, suggérant un environnement faiblement organisé localement et donc une présence de défauts dans le matériau en raison de la cristallinité nanométrique des matériaux. En corrélation avec cela, la liaison cation-anion est affaiblie dans ces matériaux par rapport à un matériau parfaitement cristallisé.

Les largeurs à mi-hauteur sont 5,1, 6,5 et 5,5 ppm respectivement pour l'aérogel-C600, le solvothérmal-1/3-C600 et l'hydrothermal-C600. De plus, dans le cas de ces matériaux, un épaulement est observé pour ces deux matériaux à -585,0 ppm. Chen et al. identifient cet épaulement comme étant lié à la présence d'atomes d'étain de surfaces proches des

molécules d'eau adsorbées et des groupements hydroxyles [255]. Ces observations sont en accord avec l'identification par spectroscopie infrarouge de liaisons Sn-OH pour les matériaux hydrothermal-C600 et solvothormal-1/3-C600. Les spectroscopies RMN et infrarouge ne nous permettent cependant pas de savoir si ces groupements sont de surface ou présents aussi en profondeur dans le matériau.

Concernant l'aérogel-C600, un décalage de la bande isotrope Sn-O est observé vers des valeurs de déplacement chimique plus covalentes que le maximum possible. Cet artefact de mesure est caractéristique de la présence de contributions paramagnétiques pouvant être causées par la présence de lacunes autour de l'étain. Ce phénomène est illustré par Li et al. par RMN ^{19}F dans le cas de TiOF_2 avec des groupements hydroxyles [258], mais aussi par Ren et al. par RMN de ^{17}O dans le cas d'oxygènes chimisorbés (O^{2-} , O^-) pour les particules de TiO_2 [259].

La RMN de l'étain peut permet de distinguer le Sn (IV) du Sn (II). Pour les trois matériaux, aucune bande à -205 ppm caractéristique de la bande Sn-O dans le SnO (II) n'est observée. Cependant, les faibles quantités de Sn(II) sont difficiles à détecter en raison d'une dispersion importante des valeurs de déplacements chimiques ainsi qu'un déplacement chimique anisotropique d'un ordre de magnitude plus élevé que pour l'environnement de l'étain (IV) [256]. La RMN ^{119}Sn ne permet pas ici de révéler la présence de SnO dans le matériau SnO_2 .

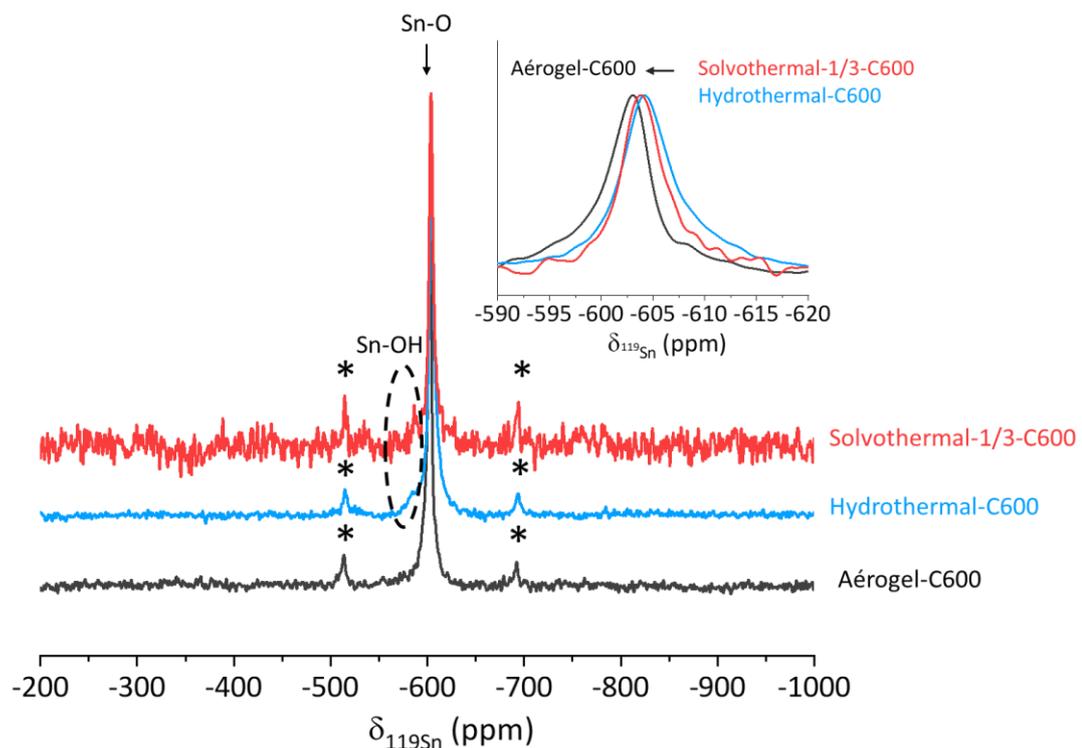


Figure 39 : Spectres RMN ^{119}Sn des matériaux aérogel-C600, hydrothermal-C600 et solvothormal-1/3-C600.

Tableau 16 : Déplacement chimique et largeur à mi-hauteur de la bande caractéristique de la liaison Sn-O pour chaque matériau

	FWHM (ppm)	δ (ppm)
Aérogel-C600	5,1	- 602,6
Hydrothermal-C600	6,5	- 604,4
Solvothormal-1/3-C600	5,5	- 603,9

I.1.1.a.xiii. Résonance paramagnétique électronique

Afin de confirmer la possible contribution paramagnétique dans le cas du matériau aérogel-C600, des analyses par résonance paramagnétique électronique (RPE) sous vide et sous air sont présentées en Figure 40. Le détail des analyses par RPE est illustré dans l'annexe B.10. Si aucun signal significatif n'est observé dans le cas des matériaux solvothermal-1/3-C600 et hydrothermal-C600, il en existe un pour l'aérogel-C600.

Les mesures sont réalisées à température ambiante ce qui atteste de la stabilité de ces centres paramagnétiques. Le signal mesuré pour l'aérogel-C600 ne présente pas d'interactions hyperfines et le facteur de Landé g est égal à 1,8856 correspond aux défauts intrinsèques du SnO_2 . La largeur du pic est de 4,2 mT.

Les centres paramagnétiques dans les oxydes sont liés à la présence d'électrons non appariés. Ils sont généralement causés par des distorsions locales du réseau cristallographique pouvant elles-mêmes être dues à la présence de défauts ou d'impuretés.

Dans le cas de SnO_2 , plusieurs types de centres paramagnétiques sont possibles : oxygènes ionosorbés (O^{2-} , O^-), cations Sn^{3+} , radicaux $\cdot\text{OH}^\circ$ et lacunes d'oxygènes (Vo^-) [249,253]. Ces centres peuvent être à la fois en surface et dans le volume des particules.

En conséquence, l'intensité, la valeur du champ magnétique et la forme du signal RPE dépendent des conditions de synthèse. Ainsi, pour des particules de SnO_2 synthétisées par précipitation, Konstantinova et al. obtiennent des facteurs de Landé g égaux à 2,0021 et 2,0210 respectivement pour des centres paramagnétiques de type radicaux OH et O^{2-} [260].

Par ailleurs, Ivanovskaya et al. étudient la nature des défauts paramagnétiques de plusieurs SnO_2 obtenus par méthode sol-gel et par traitement thermique. Leur étude conclut que la présence de centres paramagnétiques stables avec un facteur de Landé égal à 1,89 correspond à la formation d'oxydes d'étain non stœchiométriques de type SnO_{2-x} (avec $x < 2$) ainsi qu'à des ions Sn^{2+} et une structure en couche SnO/SnO_2 : $[\text{Sn}^{2+} - \text{Vo} - \text{Sn}^{4+}]$ [248]. La présence de lacunes oxygène à l'interface SnO/SnO_2 va jouer le rôle de pièges pour les électrons, expliquant l'observation de paramagnétisme.

La valeur du facteur de Landé obtenue pour l'aérogel-C600 est cohérente avec cette dernière étude et permet aussi d'expliquer la couleur de la poudre de ce matériau légèrement grise, le SnO (II) étant naturellement de couleur noire.

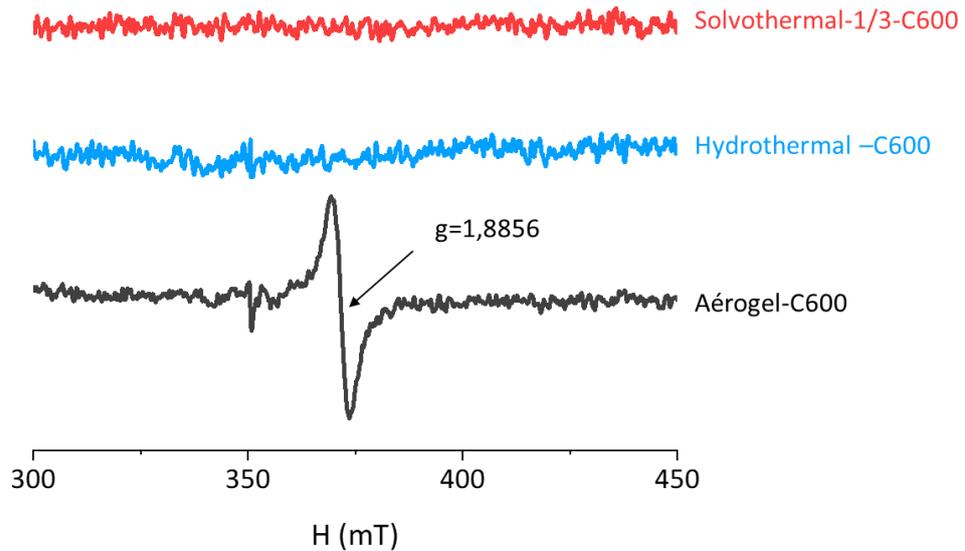


Figure 40 : Spectres RPE des matériaux aéro-gel-C600, hydrothermal-C600 et solvothermal-1/3-C600 sous vide à 25°C.

Une comparaison du spectre RPE de l'aéro-gel-C600 sous air et sous vide est exposée en Figure 41. Cette étude permet d'identifier si les centres paramagnétiques se trouvent en surface ou en profondeur dans le matériau.

Pour l'aéro-gel-C600 l'intensité du signal est plus importante sous vide que sous air. En effet, les centres paramagnétiques se trouvant en surface peuvent réagir avec l'air et se recombinaison. À l'opposé, une autre partie des centres sont situés au cœur du matériau et sont protégés de l'oxygène de l'air. En conséquence, pour ces centres paramagnétiques de cœur, le spectre RPE est peu affecté lorsque l'enregistrement est effectué sous vide.

L'intégration des signaux permet de remonter au pourcentage de centres paramagnétiques en surface. Ainsi, 50 % des centres paramagnétiques sont en surface. L'aéro-gel-C600 est composé de particules sphériques de 33 nm de diamètre. Grâce à la densité volumique, la masse molaire du matériau et les paramètres de maille, il est possible d'approximer le pourcentage d'atomes en surface pour ce matériau à environ 5 %. En conséquence, les centres paramagnétiques se trouvent très majoritairement en surface dans ce matériau.

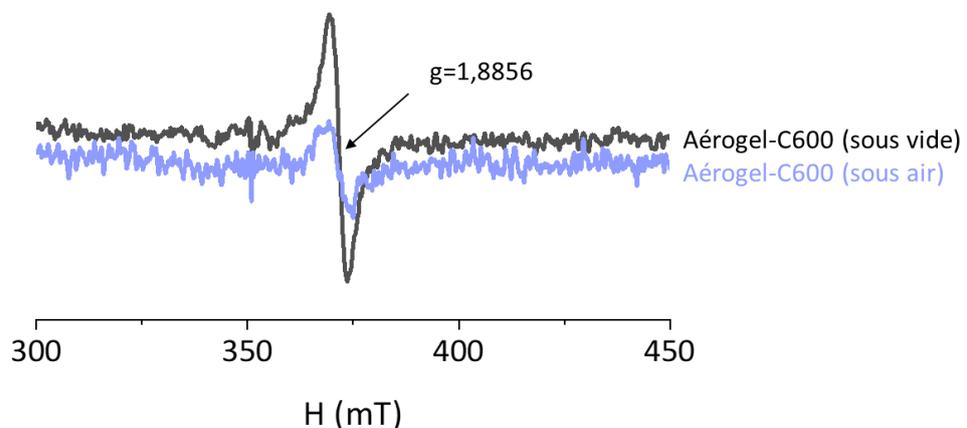


Figure 41 : Comparaison du spectre RPE de l'aéro-gel-C600 sous air et sous vide.

Dans cette partie, des caractéristiques physico-chimiques de trois matériaux SnO₂ réalisés par différentes synthèses sont illustrées. Ces matériaux se distinguent par leurs morphologies et cristallinités, mais aussi par la présence de différents sites actifs – groupements hydroxyles et centres paramagnétiques. Ces sites sont à l'origine de l'apparition de niveaux discrets entre la bande de valence et de conduction, ces niveaux peuvent jouer le rôle de centres de recombinaison ou de pièges pour les électrons et influencer l'électrochimie des matériaux.

II.2.2 Influence du traitement thermique

Dans cette partie, le traitement thermique appliqué aux matériaux est étudié et discuté dans le cas d'un matériau synthétisé en autoclave et d'un matériau synthétisé par voie sol-gel. Une attention particulière est portée aux hydroxyles présents dans les synthèses en autoclave ainsi que la présence de contributions paramagnétiques dans le cas de l'aérogel-C600.

II.2.2.a SnO₂ synthétisé par voie solvothermale

Afin de mieux apprécier l'effet du traitement thermique par microscopie, différentes températures de traitement sont appliquées sur un échantillon présentant des particules sphériques en présence d'éthanol : le SnO₂-7-18024-1/1.

Cette synthèse est réalisée en milieu eau/éthanol 1/1 %vol en autoclave. Le matériau est ensuite traité thermiquement sous air avec une rampe de 5 °C/min pendant 6h aux températures 200 °C, 600 °C, 800 °C et 1000 °C.

Il est appelé dans les paragraphes suivants : **solvothermal-1/1-CXXX**, avec XXX la température de traitement thermique sous air (°C), avec XXX= ∅, 200, 600, 800 ou 1000.

Les images MEB en fonction de la température et la distribution de la taille de particules sont représentées en Figure 42. La taille moyenne des nanoparticules de SnO₂ tend à augmenter et la distribution de taille à s'élargir avec la température de traitement. En effet, plusieurs phénomènes différents interviennent lorsque la température varie [130,261] :

- Densification : réduction de la porosité ;
- Grossissement granulaire : grossissement des particules.

Ainsi à température ambiante, la taille des particules est de 13,0 ± 0,2 nm, elle va augmenter de 15,6 ± 0,2 nm à 18,3 ± 0,3 nm puis 26,3 ± 0,5 nm respectivement pour le solvothermal-1/1-C200, le solvothermal-1/1-C600 et le solvothermal-1/1-C800.

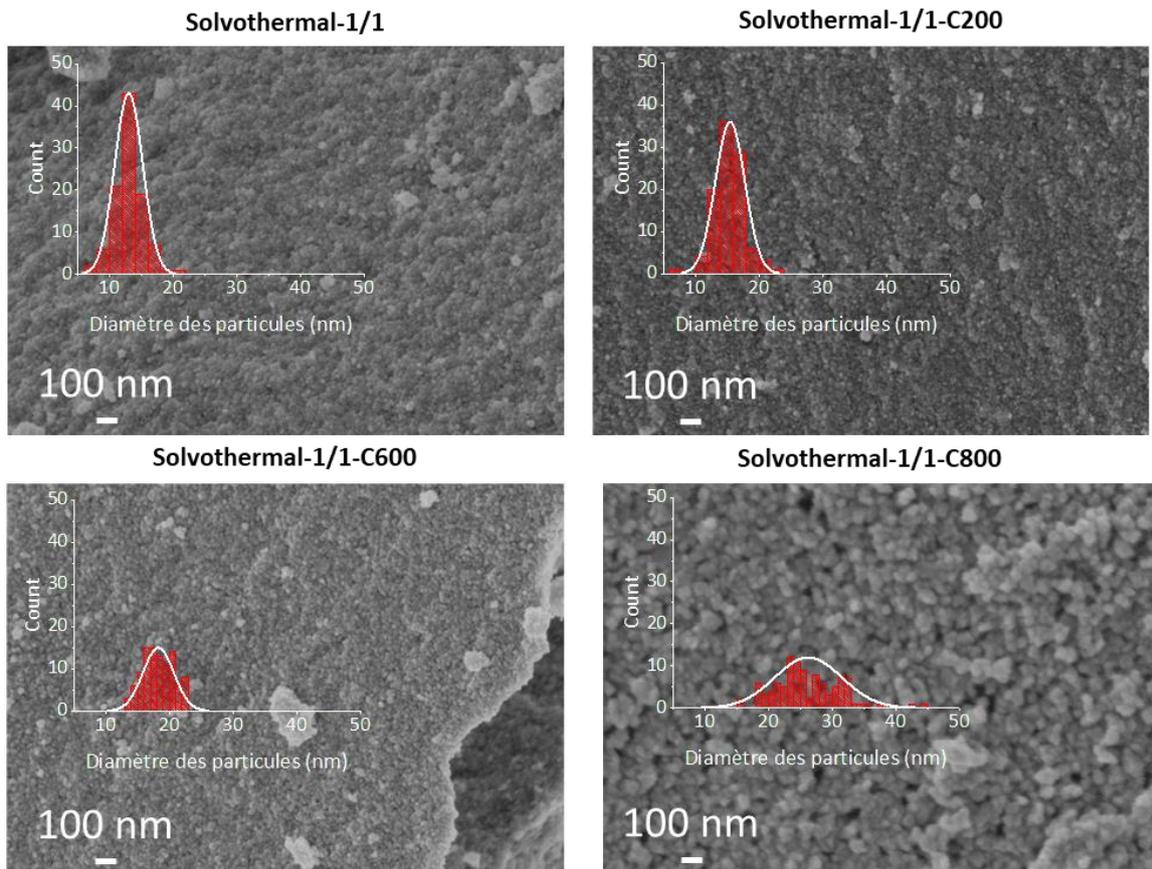


Figure 42 : Images MEB et distribution de taille de particules en fonction du traitement thermique du matériau solvo-thermal-1/1 traité à différentes températures.

En lien direct avec la densification du matériau, une importante perte de porosité est observée avec le traitement thermique.

Les isothermes des matériaux en fonction du traitement thermique sont présentées en Figure 43a, la surface spécifique et la distribution des volumes de pores sont données dans le Tableau 17. Comme attendu, la surface spécifique décroît drastiquement avec le traitement thermique.

La Figure 43b illustre la relation inversement proportionnelle entre la taille de particules et la SSA. La surface spécifique théorique de particules sphériques non poreuses vérifiant l'Équation 9 est calculée. Lorsque le matériau n'a pas subi de traitement thermique, la différence entre les valeurs théoriques et expérimentales est importante du fait de la présence de microporosité. À 600 °C, les valeurs sont proches, ce qui signifie que la surface développée est principalement liée à la taille des particules. Cela correspond aussi à un fort abaissement de la microporosité des particules. Finalement à haute température, le matériau a perdu toute microporosité et sa surface spécifique vaut $2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Cette étude est en accord avec l'article de Kovalenko et al. traitant de l'influence du traitement thermique sur les caractéristiques physico-chimiques du SnO_2 [262]. Pour un SnO_2 synthétisé par voie sol-gel, les auteurs observent une importante perte de surface jusqu'à tendre vers une valeur de surface spécifique de $3 - 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ après un traitement thermique à 1000 °C.

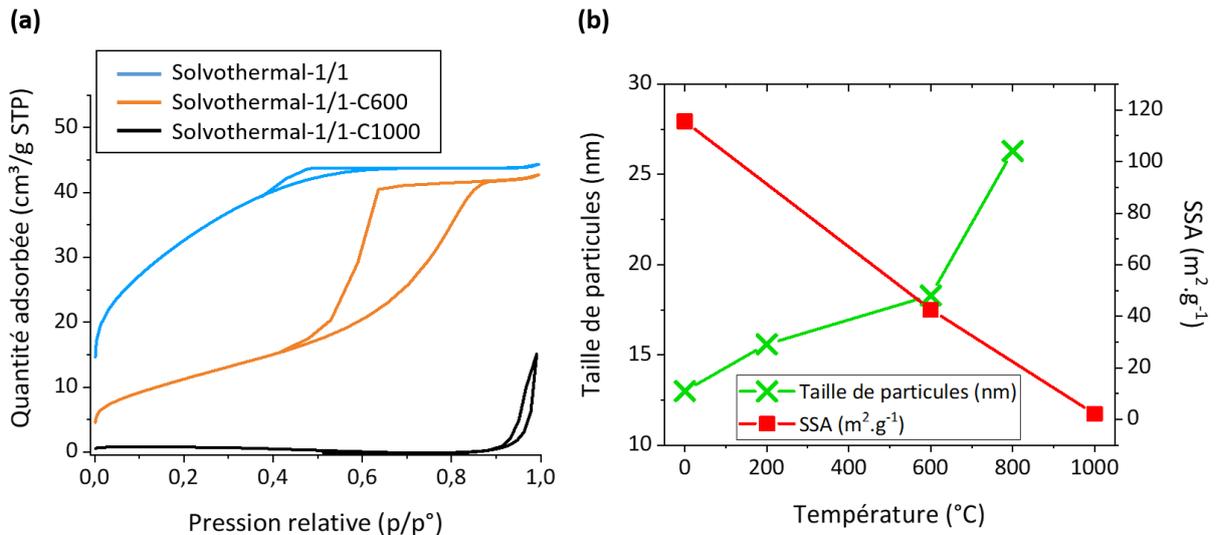


Figure 43 : (a) Isothermes d'adsorption à l'azote à 77K. (b) Moyennes de la taille des particules et surfaces spécifiques en fonction du traitement thermique du matériau solvothérmal-1/1 traité à différentes températures.

Tableau 17 : Surface spécifique et distribution du volume de pores par le modèle DFT en fonction du traitement thermique du matériau solvothérmal-1/1 traité à différentes températures.

	BET SSA (m².g⁻¹)	SSA théorique (m².g⁻¹)	V _{micro} DFT (cm³.g⁻¹)	V _{méso} DFT (cm³.g⁻¹)	V _{total} (cm³.g⁻¹) à p/p°=0,98
Solvothérmal-1/1	115,6 ± 0,7	66,5	0,0269	0,0324	0,0599
Solvothérmal-1/1-C600	40,9 ± 0,4	47,2	0,0041	0,0567	0,0610
Solvothérmal-1/1-C1000	2,1 ± 0,1	/	/	0,0050	0,0228

Dans un second temps, l'influence du traitement thermique sur la cristallinité est étudiée par diffraction des rayons X. Les diffractogrammes ainsi que la taille de cristallites obtenue par la formule de Scherrer en fonction de la température sont décrits en Figure 44. La phase rutile SnO₂ est identifiée pour tous les matériaux. La taille des cristallites croît avec la température de traitement sans orientation préférentielle.

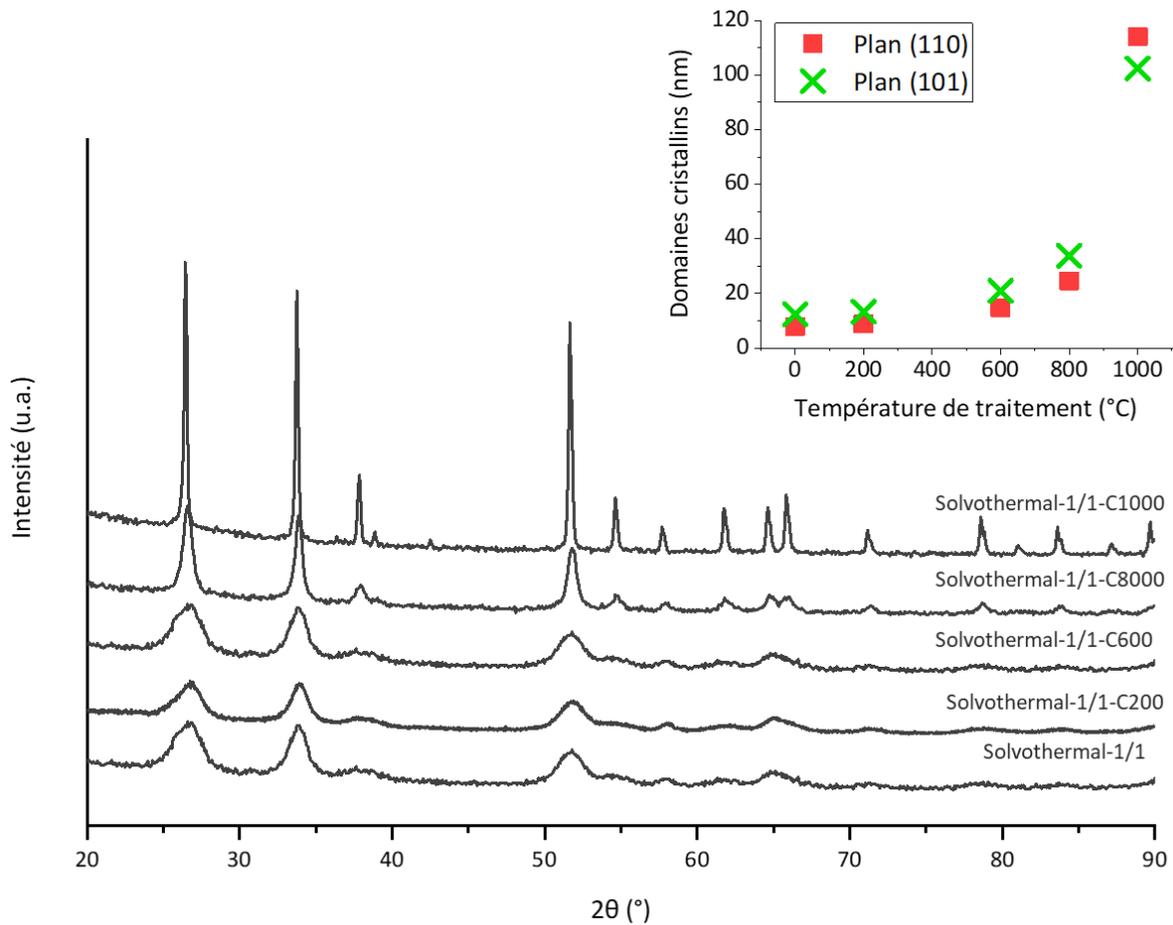


Figure 44 : Diffractogrammes des rayons X et taille de domaines cristallins en fonction du traitement thermique du matériau solvothetmal-1/1 traité à différentes températures.

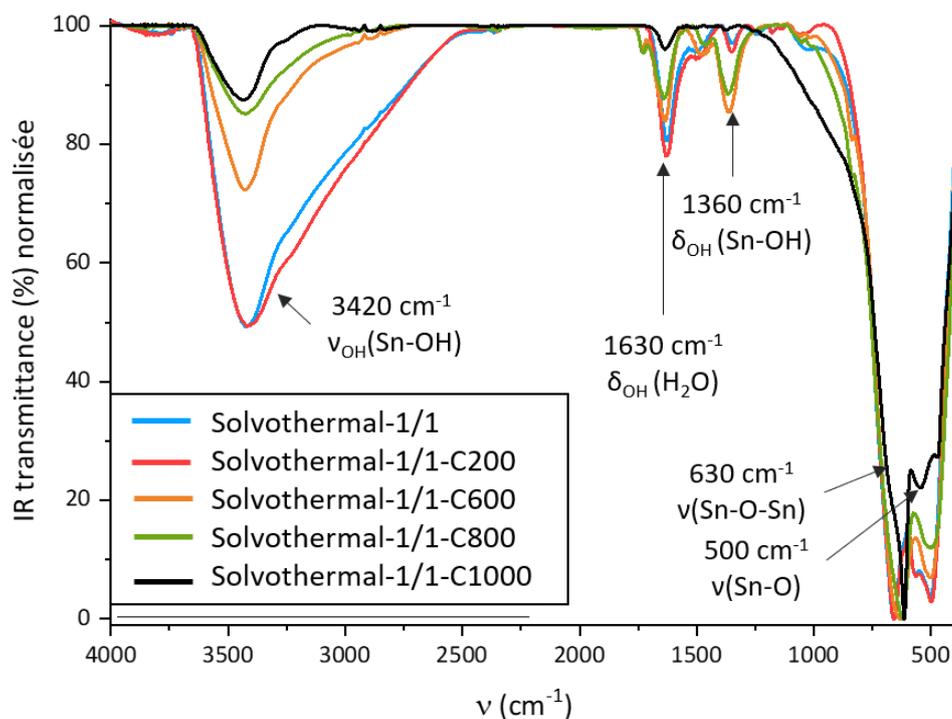


Figure 45 : Spectres infrarouge en transmission en fonction du traitement thermique du matériau solvothetmal-1/1 traité à différentes températures.

L'environnement de l'étain est étudié par spectroscopie infrarouge et RMN ^{119}Sn , respectivement en Figure 45 et Figure 46. L'attribution des bandes infrarouges des matériaux est la même que celle faite en partie I.1.1.a.xi. Les bandes larges entre 670 et 480 cm^{-1} attribuées aux liaisons Sn-O et Sn-O-Sn sont observables pour tous les traitements. Un traitement au-dessus de 200 °C conduit à la diminution de l'adsorption de molécules d'eau avec la diminution des bandes à 1630 et 3420 cm^{-1} liés aux molécules d'eau adsorbées [263]. Il est intéressant de noter que la bande à 1360 cm^{-1} attribuée à la liaison covalente Sn-OH (bande de vibration $\delta_{\text{OH}}(\text{Sn-OH})$) identifiée dans le cas des matériaux synthétisés en autoclave augmente après traitement à 600 °C puis finalement disparaît après un traitement à 1000 °C .

La RMN ^{119}Sn est en accord avec les résultats infrarouges. En effet, avant traitement thermique, un important épaulement vers -580 ppm est observé à proximité de la bande principale. Cet épaulement a été identifié précédemment comme correspondant aux groupements hydroxyles liés à l'étain dans les matériaux.

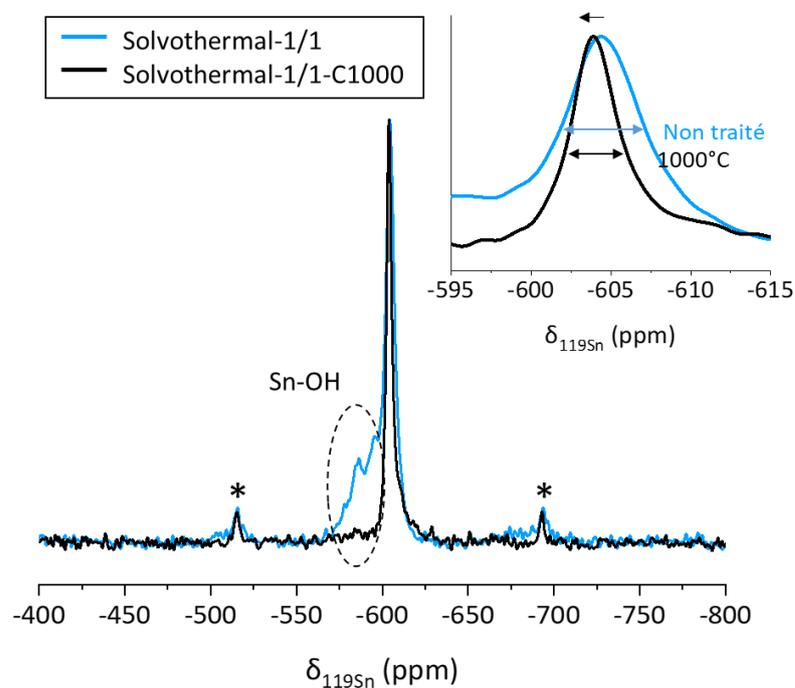


Figure 46 : Spectres RMN ^{119}Sn du matériau solvothermal-1/1 non traité et traité à 1000 °C .

Une déconvolution des spectres RMN ^{119}Sn du matériau solvothermal-1/1 non traité et traité à 1000 °C est exposée en Figure 47. Le profil expérimental est approché en simulant la bande avec une fonction lorentzienne et en contraignant la largeur à mi-hauteur des bandes à une même valeur.

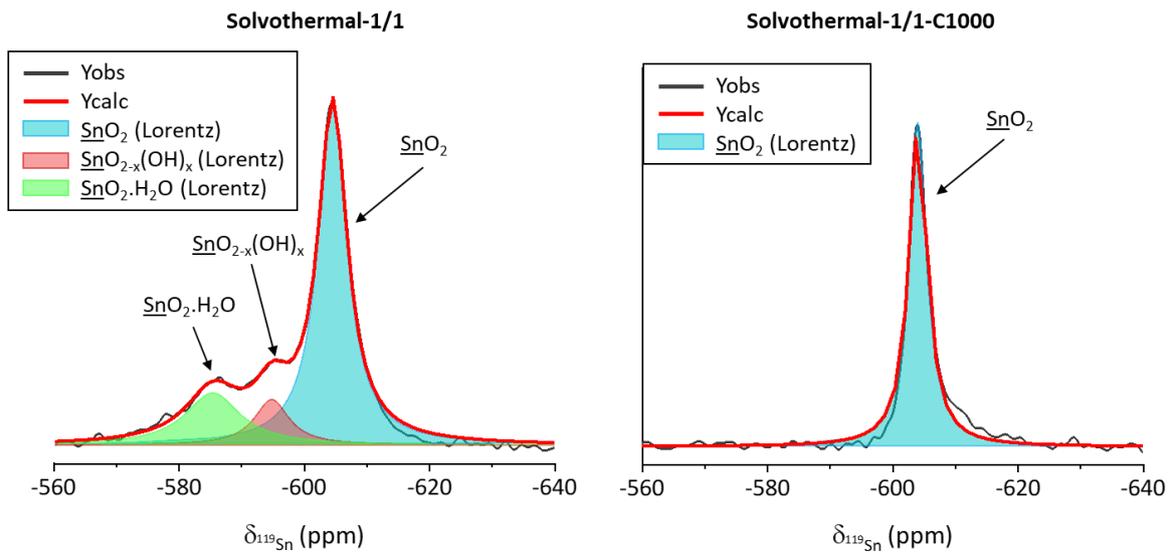


Figure 47 : Déconvolution du spectre RMN ¹¹⁹Sn du matériau solvothermal-1/1 non traité et traité à 1000 °C.

Le spectre du matériau solvothermal-1/1 est déconvolué par une bande principale à -604,5 ppm correspondant aux liaisons Sn-O du SnO₂ et deux autres contributions à -585,3 ppm et -594,2 ppm, ces contributions sont assignées à des étains liés à des groupements hydroxyles et d’eau adsorbée en cohérence avec les bandes observées par spectroscopie infrarouge. Cette attribution est en accord avec l’étude de Chen et al. dans le cas de nano feuillets de SnO₂ synthétisés par voie solvothermale traités sous vide jusqu’à 520 °C [255].

Pour le matériau solvothermal-1/1 traité à 1000 °C, la bande caractéristique de la liaison Sn-O est légèrement déblindée – décalage vers les bas champs –, la largeur à mi-hauteur a diminué de 33 % et l’épaule correspondant aux groupements hydroxyles et à l’eau adsorbée a disparu. Ces observations témoignent d’un réarrangement du désordre local du solvothermal-1/1-C1000 par rapport au solvothermal-1/1. Le déplacement vers les bas champs à 1000 °C est en cohérence avec un renforcement de la covalence de la liaison lié à la perte des hydroxyles, mais aussi avec une amélioration de la cristallinité du produit.

Tableau 18 : Déplacement chimique et largeur à mi-hauteur de la liaison Sn-O du SnO₂ par RMN ¹¹⁹Sn du matériau solvothermal-1/1 non traité et traité à 1000 °C.

Solvothermal-1/1			Solvothermal-1/1-C1000			Attribution
δ _{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	δ _{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	
- 604,5	5,6	69	- 604,0	3,5	100	Sn-O
- 594,8	6,7	11	/	/	/	SnO_{2-x}(OH)_x
- 585,4	10,7	20	/	/	/	SnO₂.H₂O

Dans cette partie, l’influence du traitement thermique sur le matériau solvothermal-1/1 est présentée. L’augmentation de la température de traitement entraîne la croissance des cristallites et des particules ainsi que leur agrégation. En conséquence, la surface spécifique diminue avec l’augmentation de la température du traitement thermique. Après 800 °C, la présence de groupements hydroxyles n’est plus observable ni par spectroscopie infrarouge ni par spectroscopie RMN.

II.2.2.b Aérogel de SnO₂

Précédemment, l'étude par spectroscopie infrarouge de l'aérogel-C600 a mis en évidence l'absence d'hydroxyles liés à l'étain. Des analyses RMN ont laissé suspecter la présence de centres paramagnétiques. La RPE a ensuite confirmé ce résultat. Ces centres paramagnétiques sont identifiés par Ivanoska et al. comme liés à la formation d'une structure en couche SnO/SnO₂ et des lacunes d'oxygène dans le cas d'oxyde d'étain non stœchiométrique de type SnO_{2-x} (avec $x < 2$). En traitant thermiquement leur matériau, les auteurs observent l'élargissement du signal puis sa disparition à 1100 °C [248].

Cette partie se concentre sur l'effet d'un traitement à haute température (1000 °C) à l'air du matériau aérogel. Des images MEB sont présentées en Figure 48. Comme pour le matériau solvothermal-1/1, la taille des particules augmente de 33,0 nm à 56,7 nm respectivement pour l'aérogel-C600 et l'aérogel-C1000 ; la distribution de taille de particules s'élargit également. Les isothermes d'adsorption des deux matériaux et leurs diffractogrammes sont proposés en Figure 49. Les caractéristiques physico-chimiques en fonction de la température pour le matériau aérogel traité à 600 °C et 1000 °C sont respectivement résumées dans le Tableau 19 et le Tableau 20.

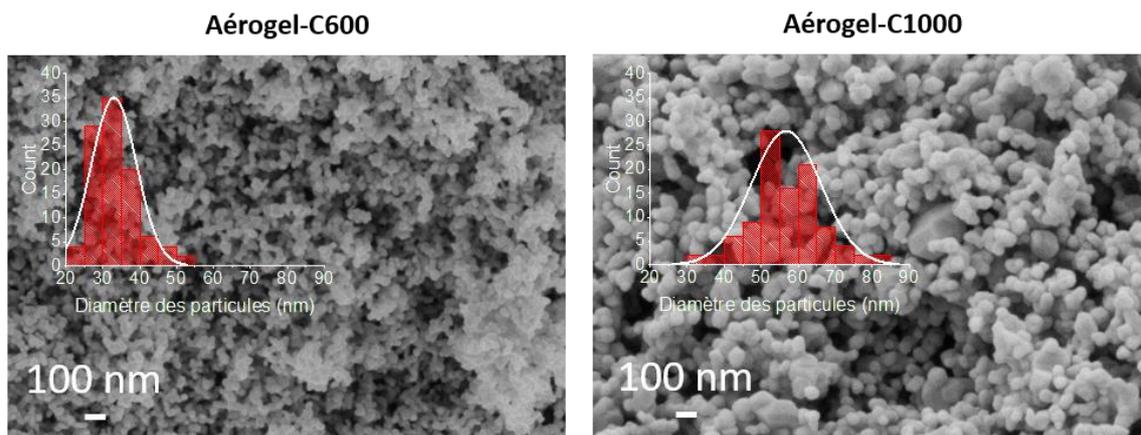


Figure 48 : Images MEB de l'aérogel de SnO₂ traité à 600 °C et traité à 1000 °C.

Les caractérisations sont en accord avec les résultats obtenus pour le matériau solvothermal-1/1 et l'étude de Kovalenko et al. sur l'influence du traitement thermique sur la chimie de surface du SnO₂ [262]. La taille de particules augmentant, la surface spécifique décroît drastiquement jusqu'à 8 m².g⁻¹ après le traitement à 1000 °C. L'isotherme de l'aérogel-C1000 est de type II, l'hystérésis observée précédemment n'est plus visible ; ce profil est caractéristique des matériaux non poreux ou macroporeux. Dans le Tableau 19, la surface SSA calculée pour un matériau composé de particules sphériques non poreuses a été calculée grâce à la taille de particules obtenues par MEB et l'Équation 9. Pour l'aérogel-C600 la différence entre la surface spécifique expérimentale et calculée permet de confirmer que l'aérogel-C600 est en partie poreux. Dans le cas de l'aérogel-C1000, la valeur calculée est supérieure à la valeur expérimentale. L'aérogel-C1000 est donc non poreux, et la large distribution de taille de particules permet d'expliquer cet écart.

Aussi, comme illustrées en Figure 49, les raies de diffraction s'affinent et la taille des cristallites croît avec la température de traitement. Les paramètres de maille ne changent pas après le traitement à 1000 °C confirmant que le matériau est bien du SnO₂ rutile.

Tableau 19 : Caractéristiques physico-chimiques en fonction de la température de l'aérogel de SnO₂ traité à 600 °C et traité à 1000 °C.

	Taille des particules (nm)	BET SSA (m ² .g ⁻¹)	SSA calculée (m ² .g ⁻¹)
Aérogel-C600	33,0 ± 0,6	35,1 ± 0,1	25
Aérogel-C1000	56,7 ± 0,9	7,7 ± 0,1	15

Tableau 20 : Paramètres de maille affinés par la méthode de Le Bail et taille des domaines cristallins calculée avec la formule de Scherrer.

	Affinement			Domaines cristallins (nm)	
	a = b (Å)	c (Å)	χ ²	Plan (110)	Plan (101)
Aérogel-C600	4,738	3,187	2	27,8	30,7
Aérogel-C1000	4,736	3,186	2	85,7	79,4

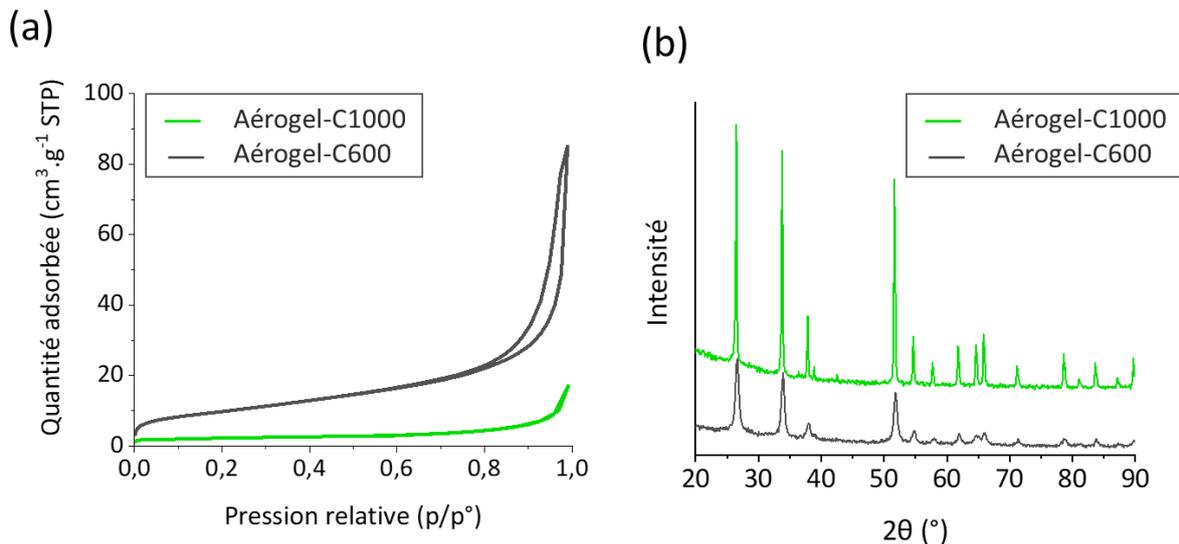


Figure 49 : (a) Diffractogrammes des rayons X et (b) Isothermes d'adsorption d'azote à 77K de l'aérogel de SnO₂ traité à 600 °C et traité à 1000 °C.

Après traitement thermique, l'environnement de l'étain est étudié par RMN ¹¹⁹Sn en Figure 50. Le déplacement chimique et la largeur à mi-hauteur de la bande Sn-O sont énumérés dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Déplacement chimique et largeur à mi-hauteur de la bande Sn-O du SnO₂ en RMN ¹¹⁹Sn.

	FWHM (ppm)	δ (ppm)
Aérogel-C600	5,5	- 602,6
Aérogel-C1000	2,3	- 604,1

Le traitement thermique permet de décaler la bande de la liaison Sn-O de - 602,6 ppm à une valeur attendue pour un composé SnO₂ covalent de - 604,1 ppm. L'affinement de la largeur à mi-hauteur de la bande de 5,5 ppm à 2,3 ppm est cohérent avec une réorganisation autour de l'étain conduisant à un environnement plus homogène. En effet, le traitement thermique dans l'air est un traitement oxydant permettant d'oxyder les étains de type Sn²⁺ pour former du Sn⁴⁺ et ainsi d'ordonner l'environnement de l'étain.

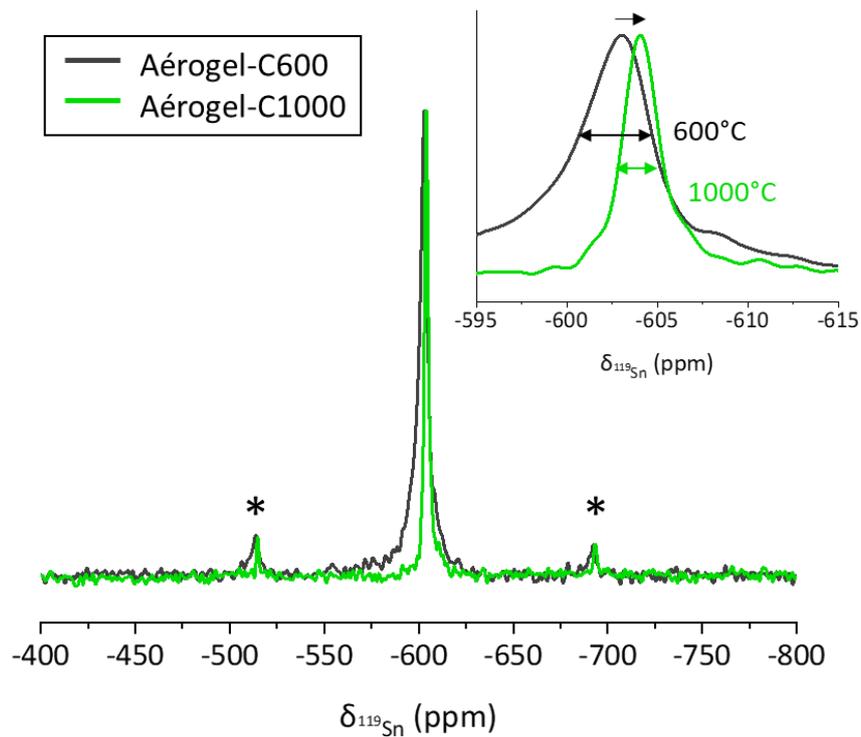


Figure 50 : Spectres RMN ^{119}Sn de l'aérogel de SnO_2 traité à 600 °C et traité à 1000 °C .

Pour le matériau aérogel-C600, un décalage caractéristique de la présence de centres paramagnétiques est observé dans le paragraphe I.1.1.a.xii par RMN puis confirmé par RPE. Les spectres RPE de l'aérogel-C600 et de l'aérogel-C1000 sont représentés dans la Figure 50.

Après traitement à 1000 °C , aucun signal RPE n'est visible. Les centres paramagnétiques sont des centres redox très actifs et peuvent parasiter le processus électrochimique souhaité en bloquant les centres redox de l'étain. Cependant, le traitement sous air va permettre d'oxyder les ions Sn^{2+} et ainsi obtenir un environnement plus favorable.

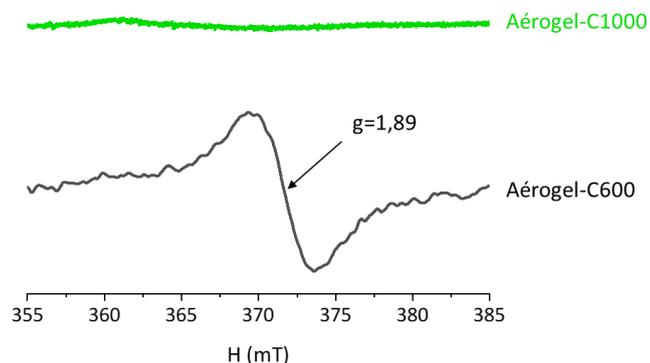


Figure 51 : Spectres RPE de l'aérogel de SnO_2 traité à 600 °C et traité à 1000 °C .

II.3 Caractérisations électrochimiques

Les performances du SnO₂ et plus généralement des matériaux de conversion ont fait l'objet de nombreuses publications scientifiques. Elles sont majoritairement reliées aux caractéristiques texturales – taille de particules, surface spécifique et porosité des matériaux. Cependant, des articles ont mis en exergue l'influence de la force de liaison, la présence de défauts et de l'environnement de l'étain [94,101].

Grâce aux synthèses et traitements thermiques, une large gamme de matériaux aux caractéristiques physico-chimiques variées est obtenue et caractérisée. Cette seconde partie du chapitre s'attache à relier les caractéristiques physico-chimiques aux performances électrochimiques en demi-pile face à du lithium métal.

Les matériaux ont tous été formulés avec 70 % de masse active – c'est-à-dire le composé à base de SnO₂ –, 20% de noir d'acétylène et 10 % de liant PVDF. L'électrolyte utilisé est le LiPF₆ PC/EC/3DMC 1M. Pour toutes les courbes galvanostatiques qui vont suivre, la masse considérée est uniquement la masse active électrochimiquement, c'est-à-dire les 70 % de SnO₂, un blanc à base de noir d'acétylène et de PVDF ayant démontré la quasi-nullité d'un processus redox. Les détails expérimentaux des tests électrochimiques sont proposés en annexe B.7. L'étude des performances des matériaux est réalisée en régime galvanostatique à courant constant. Les bornes en potentiel sont fixées entre 0,05 et 3 V (vs Li⁺/Li). Pour ce type de matériaux, des bornes plus restreintes permettent d'améliorer la réversibilité du mécanisme électrochimique [94]. Cependant, les phénomènes d'oxydoréduction liés à la présence de fluor – dont l'étude se fera dans le Chapitre IV – peuvent exister à haut potentiel [264]. Afin de pouvoir comparer facilement nos résultats entre les chapitres, des bornes entre 0,05 et 3 V sont donc utilisées pour les tests galvanostatiques dans toute la thèse.

II.3.1 Influence des caractéristiques physico-chimiques sur les performances électrochimiques

Les mises en œuvre de différentes synthèses permettent d'obtenir des matériaux avec des textures variées. Les principales caractéristiques physico-chimiques des matériaux sont résumées dans le Tableau 22.

La taille de cristallites et la taille de particules sont des facteurs prépondérants pour les performances électrochimiques du SnO₂. Courtney et al. ont mis en évidence l'importance de minimiser ces deux valeurs afin d'obtenir de bonnes performances électrochimiques [94]. Pour toutes les synthèses, ces conditions sont respectées et les SnO₂ formés possèdent des tailles de cristallites et de particules nanométriques.

Cependant, en minimisant la taille de domaines cristallins et des particules, la formation de défauts et l'adsorption de molécules à la surface du matériau sont favorisées. L'étude de l'environnement de l'étain permet notamment d'observer des centres actifs de nature différente selon le type de synthèse. Ainsi, les matériaux solvothermal-1/3-C600 et hydrothermal-C600 possèdent des groupements hydroxyles fortement liés à l'étain (conservés jusqu'à 800 °C). Généralement, la présence de groupements hydroxyles dans le matériau est néfaste pour les

performances électrochimiques des accumulateurs lithium-ion [265,266]. En effet, en contact avec des hydroxyles, le sel de lithium peut réagir pour former différents gaz et composés néfastes pour la batterie.

Dans le cas de l'aérogel, les hydroxyles ne sont pas présents et des centres paramagnétiques caractéristiques d'une non-stœchiométrie du matériau sont identifiés.

Pour tous les matériaux, les sites actifs – hydroxyles ou centres paramagnétiques – sont à l'origine de niveaux discrets entre la bande de conduction et la bande de valence. Ils peuvent donc être occupés par des électrons et jouent le rôle de centres de recombinaison ou de pièges [249].

Tableau 22 : Taille des particules observée par MET, surface spécifique déterminée par la méthode BET, bande caractéristique des Sn-OH fortement liés identifiée par IR, déplacement et largeur à mi-hauteur de la bande Sn-O en RMN ^{119}Sn et facteur de Landé obtenu par RPE.

Technique	MET	Adsorption de N ₂	IR	RMN ^{119}Sn		RPE
Paramètre sondé	Taille moyenne de grains (nm)	BET SSA (m ² .g ⁻¹)	Bande à 1630 cm ⁻¹	FWHM (ppm)	δ (ppm)	g
Aérogel-C600	∅ : 16,6 ± 0,5	35,1 ± 0,1	Non	5,1	-603,9	1,8856
Hydrothermal-C600	∅ : 10,8 ± 1,0	47,6 ± 0,2	Oui	6,5	-604,4	/
Solvothermal-1/3-C600	L : 7,0 ± 0,4 l : 17,6 ± 1,2	44,2 ± 0,3	Oui	5,5	-602,6	/

Des mesures galvanostatiques à 10 mA.g⁻¹ en demi-pile face au lithium métal sont effectuées sur les matériaux aérogel-C600, solvothermal-1/3-C600 et hydrothermal-C600. Les premiers cycles de réduction et d'oxydation des matériaux d'électrodes en fonction du potentiel sont illustrés dans la Figure 52. Les profils des courbes électrochimiques des trois matériaux sont semblables au profil du SnO₂ décrit dans la littérature par Courtney et al. [267].

Afin de mieux comprendre les différents mécanismes électrochimiques et leur rendement faradique associé, les zones de réactivité de chaque mécanisme peuvent être dissociées. Au regard de la littérature, les premières courbes de réduction et d'oxydation des matériaux peuvent être découpées comme suit :

- (1) - (2) : Étape avant plateau ;
- (2) - (3) : Étape de conversion principale : $\text{SnO}_2 + 4\text{Li}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Sn} + 2\text{Li}_2\text{O}$;
- (3) - (4) : Étape de formation de l'alliage : $\text{Sn} + x\text{Li}^+ + x\text{e}^- \rightarrow \text{Li}_x\text{Sn}$ ($0 \leq x \leq 4,4$) ;
- (4) - (5) : Étape de décomposition de l'alliage : $\text{Li}_x\text{Sn} \rightarrow \text{Sn} + x\text{Li}^+ + x\text{e}^-$ ($0 \leq x \leq 4,4$) ;
- (5) - (6) : Étape de conversion réversible.

Les capacités théoriques et expérimentales de chaque étape sont retranscrites dans le Tableau 23.

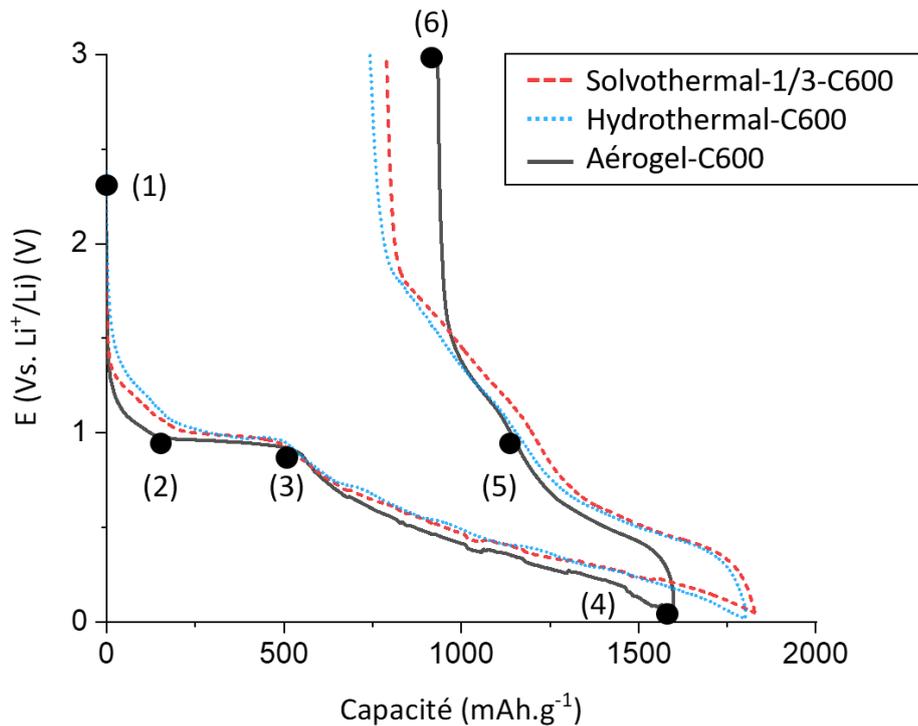


Figure 52 : Premiers cycles galvanostatiques des matériaux aérogel-C600, hydrothermal-C600 et solvothormal-1/3-C600 pour une densité de courant de 10 mA.g⁻¹.

Tableau 23 Premier cycle galvanostatique des matériaux aérogel-C600, hydrothermal-C600 et solvothormal-1/3-C600 et mécanismes impliqués.

Mécanisme		Étape	Capacité théorique pour le SnO ₂ (mAh.g ⁻¹)	Capacité expérimentale (mAh.g ⁻¹) ± 10 %		
				Solvothormal-1/3-C600	Hydrothermal-C600	Aérogel-C600
Décharge	Avant plateau	1-2	/	222	282	122
	Conversion	1-3	711	484	512	544
	Alliage	3-4	783*	1343	1292	1054
Capacité totale de la décharge		1-4	1494	1827	1804	1598
Charge	Avant 1V	4-5	783	705	625	458
	Après 1V	5-6	/	373	405	206
Capacité totale de la charge		4-6	783	1078	1030	664
Efficacité coulombique (%) ± 10 %			52	59	57	42

* à la place de 994 mAh.g⁻¹ en tenant compte de la présence initiale de SnO₂

Étape (1) – (2) : La première étape (1) à (2) correspond aux phénomènes d’oxydoréduction intervenant aux potentiels entre la tension en circuit ouvert (OCV, *Open Circuit Voltage*) (≈2,5V) et le début du plateau à ≈1V.

Les capacités gravimétriques obtenues pour la partie de la courbe avant la conversion du plateau sont respectivement de 282 mAh.g⁻¹, 222 mAh.g⁻¹ et 122 mAh.g⁻¹ pour les matériaux

dits hydrothermal-C600, solvothermal-1/3-C600 et l'aérogel-C600. Cette partie est plus importante dans le cas des matériaux solvothermal-1/3-C600 et hydrothermal-C600. Les spectres infrarouge ainsi que la RMN ^{119}Sn de ces derniers ont permis d'identifier la présence de groupements hydroxyles liés à l'étain. Deux hypothèses peuvent alors être formulées :

- La première est que la partie avant plateau est liée à la réaction de ces groupements hydroxyles. Dans ce cas, l'étape (1) à (2) correspondrait à la formation d'une petite quantité de phases LiOH amorphes. Hu et al. ont pu vérifier cette formation dans le cas du RuO_2 comprenant des liaisons OH grâce à des analyses *ex situ* de leurs matériaux par RMN ^6Li , ^{17}O et ^1H [102]. Les auteurs n'ont pas identifié avec précision à quel potentiel cette réaction se produit ;
- La seconde hypothèse est aussi en lien avec la présence de ces groupements hydroxyles. Kwon et al. ont comparé les profils d'un SnO_2 et d'un SnO_2 dopé. Cette étude conclut qu'un profil plutôt lisse avec un décalage avant plateau important est lié à la présence de plusieurs états discrets entre la bande de valence et la bande de conduction – ces états étant causés par la présence de défauts ou de liaisons pendantes [216]. Ces défauts vont affaiblir la liaison cation-anion et faciliter le réarrangement des liaisons lors de l'insertion du lithium [246].

Pour les composés dits solvothermal-1/3-C600 et hydrothermal-C600, la présence d'hydroxyles est liée à la recombinaison de défauts de structure. L'affaiblissement de la liaison Sn-O dans ces matériaux faciliterait le mécanisme de conversion et pourrait expliquer la présence de phénomènes d'oxydoréduction à plus hauts potentiels. Ces phénomènes ne seraient alors pas de la conversion des groupements hydroxyles vers LiOH, mais plutôt un début de la conversion du SnO_2 vers Li_2O . Récemment, Kim et al. ont mis en évidence l'influence de la force de liaison sur le mécanisme de conversion du SnO_2 par spectroscopie d'adsorption des rayons X (XAS) en conditions synchrotron. Leur matériau ayant la force de liaison la plus faible était le plus performant électrochimiquement [39].

Étape (2) – (3) : L'étape (2) à (3) correspond à la réduction de l'étain (IV) lié de façon covalente à des ions oxydes vers l'étain métal (0). La longueur du plateau est directement proportionnelle à la quantité d'oxygène liée initialement à l'étain [99].

En considérant la capacité gravimétrique de toute la partie conversion, c'est-à-dire de (1) à (3), les trois matériaux – solvothermal, hydrothermal et aérogel – ont des capacités inférieures à la valeur théorique de la conversion du SnO_2 (711 mAh.g^{-1}) – respectivement 484 mAh.g^{-1} , 512 mAh.g^{-1} et 544 mAh.g^{-1} . Récemment, Böhme et al. ont conduit à de grandes avancées dans la compréhension du mécanisme SnO_2 , en utilisant des caractérisations XPS et HAXPES. Les auteurs remarquent que la réaction de conversion chevauche la réaction d'alliage [268]. Cette étude permet donc d'expliquer la différence entre les capacités obtenues pour nos matériaux et la capacité théorique de conversion.

Par ailleurs, Courtney et al. et Liu et al. ont directement lié la longueur du plateau à la taille de cristallites [94,236]. En effet, une taille de cristallites faible limitera la coexistence de deux phases et donc l'observation de plateau en électrochimie. Les matériaux SnO_2 étudiés étant nanométriques, la longueur du plateau de conversion est minimisée en comparaison avec un matériau micrométrique. Or, les changements de phase dans le cas de la conversion et de la réaction d'alliage entraînent des changements de volume importants [267] pouvant par la suite causer la fracture du matériau et la perte de contact électronique dans l'électrode.

En lien avec les hypothèses émises pour la partie (1) – (2) du profil, un matériau comprenant des petits domaines cristallins aura plus de défauts liés aux bords, ces défauts peuvent déstabiliser la liaison et faciliter les réactions électrochimiques à plus haut potentiel.

La taille des domaines cristallins inférieure à celle de l'aérogel-C600 dans les cas des matériaux solvothermal-1/3-C600 et hydrothermal-C600 peut alors expliquer pourquoi le plateau se termine plus vite que dans le matériau aérogel-C600.

Par ailleurs, la capacité de l'étape (1) – (3) pour l'aérogel-C600 peut-être une conséquence de la présence de liaisons pendantes identifiées par RPE. Les sites paramagnétiques peuvent agir comme des pièges pour les électrons et ainsi bloquer la réduction d'une partie du SnO₂.

Étape (3) – (4) : L'étape (3) à (4) en dessous de 1 V correspond aux différentes étapes de formation des différents alliages Li_xSn. La capacité de la partie alliage des trois matériaux est supérieure à la valeur théorique respectivement 1343 mAh.g⁻¹, 1292 mAh.g⁻¹ et 1054 mAh.g⁻¹ pour les composés dits solvothermal-1/3-C600, hydrothermal-C600 et aérogel-C600. Ce résultat est cohérent avec un chevauchement de la partie conversion sur la partie alliage.

Étape (1) – (4) : En tenant compte de l'ensemble de la courbe de la décharge (1) à (4), la capacité théorique pour le SnO₂ est de 1494 mAh.g⁻¹. Or, les capacités des composés obtenus par synthèse solvothermale-1/3-C600 et hydrothermale-C600 sont respectivement de 1827 mAh.g⁻¹ et 1804 mAh.g⁻¹. La présence d'électrons supplémentaire lors de la première décharge peut provenir de la formation d'un film de passivation (SEI) à l'interface entre le matériau et l'électrolyte.

Dans le cas d'électrode d'étain, le phénomène de SEI est observé par Beaulieu et al. par AFM *in situ* à des potentiels au-dessus de 0,7 V [269]. Par ailleurs, Ehinon et al. mettent en évidence la formation de SEI sur l'intermétallique Ni₃Sn₄ par XPS durant la première décharge [270]. Pour le SnO₂, Böhme et al. illustrent par XPS et HAXPES la formation continue pendant la première réduction en dessous de 1,2 V d'une couche de SEI [268]. La capacité supplémentaire obtenue est proportionnelle à la surface spécifique des matériaux, ce qui concorde avec un phénomène en lien avec la formation de la SEI. Par exemple, le matériau aérogel a la taille de particules la plus importante – et la SSA la plus faible. Lors de la première décharge, c'est le matériau qui doit le moins présenter de formation de SEI.

Étape (4) – (5) : Lors de la charge, la partie (4) à (5) correspond à la réversibilité de la formation de l'alliage. La réaction d'alliage de l'étain est généralement observée en dessous de 1 V [99]. Ce mécanisme est théoriquement entièrement réversible. Cependant, les capacités de cette étape indiquent qu'elle est très limitante pour les trois matériaux et particulièrement pour l'aérogel. Une capacité théorique de 783 mAh.g⁻¹ est attendue pour cette partie, les capacités réelles obtenues sont 705 mAh.g⁻¹, 625 mAh.g⁻¹ et 458 mAh.g⁻¹ respectivement pour les composés solvothermal-1/3-C600, hydrothermal-C600 et aérogel-C600. Le rendement entre la partie (3)-(4) et la partie (4)-(5) est d'environ 50 % pour tous les matériaux. Ce résultat semble confirmer que la formation de la SEI se déroule en dessous de 1 V.

Étape (5) – (6) : La partie (5) à (6) est identifiée par un léger changement de pente au-dessus de 1 V correspondant à des réactions d'oxydoréduction différentes de l'alliage.

Étape (4) – (6) : Au total pour la charge (4) – (6), les matériaux solvothermal-1/3-C600 et hydrothermal-C600 ont des capacités respectivement de 1078 mAh.g⁻¹ et 1030 mAh.g⁻¹, bien supérieure à la fois à l'aérogel-C600 (664 mAh.g⁻¹) et à la théorie pour la première charge (783 mAh.g⁻¹). Ce résultat peut être expliqué par plusieurs phénomènes :

- Tout d'abord, la conversion du SnO₂ peut être partiellement réversible dans le cas de matériaux nanométriques. Par exemple, Hu et al. illustrent grâce à du SERS (*Surface Enhanced Raman Spectroscopy*) *in situ* la réversibilité partielle de la conversion de Li₂O dans le cas de nanoparticules de SnO₂ de structures contrôlées [100]. Lee et al. obtiennent les mêmes conclusions en utilisant des analyses par MET *in situ* sur des particules nanométriques de SnO₂ [103].
- Par ailleurs, la présence de groupes hydroxyles est un autre élément pouvant expliquer la réversibilité plus importante dans le cas des matériaux solvothermal et hydrothermal. Kim et al. démontrent que l'affaiblissement de la liaison Sn-O du SnO₂ à cause de la présence de défauts permet de favoriser le phénomène de conversion réversible [101]. De plus, la formation de LiOH peut être réversible et conduire à l'obtention d'un excès de capacité. En effet, Hu et al. mettent en évidence grâce à des analyses *ex situ* des électrodes par RMN ⁶Li, ¹⁷O et ¹H et par spectroscopie XAS *in situ* que la capacité supplémentaire observée pour des particules de RuO₂ rutile avec des groupements hydroxyles présents dans le matériau était dû à la formation de LiOH conduisant à la formation réversible de Li₂O et LiH [102]. En cohérence avec ces résultats, la capacité obtenue dans la partie avant plateau (1) à (2) – pouvant correspondre aux réactions redox des groupements OH – est proportionnelle à celle récupérée dans la partie (5) à (6).
- Une autre hypothèse est liée à la SEI. Böhme et al. ont établi que la SEI formée lors de la première décharge pouvait partiellement se dissoudre lors de la charge et ainsi expliquer la capacité supplémentaire de cette partie [268].

Efficacité (4) – (6) / (1) – (4) : L'efficacité coulombique du premier cycle correspond au rapport entre la partie (4) à (6) et (1) à (4), c'est-à-dire aux électrons récupérés réversiblement.

L'aérogel-C600 obtient une efficacité coulombique de 42 %. Cette valeur est plus faible que celles du solvothermal-1/3-C600 et de l'hydrothermal-C600, respectivement 59 % et 57 %. Cette différence provient majoritairement de l'irréversibilité des mécanismes au-dessus de 1 V. Le calcul du rapport des capacités des parties (5-6) / (1-3) donne un pourcentage de 77 %, 79 % et 38 % respectivement pour le matériau solvothermal-1/3-C600, le matériau hydrothermal-C600 et le matériau aérogel-C600. Théoriquement, le pourcentage de conversion de cette partie devrait être 0 %, mais le chevauchement des réactions, le décalage des potentiels causé par la taille nanométrique des matériaux et les phénomènes potentiellement réversibles comme la formation de SEI et la conversion expliquent ce résultat.

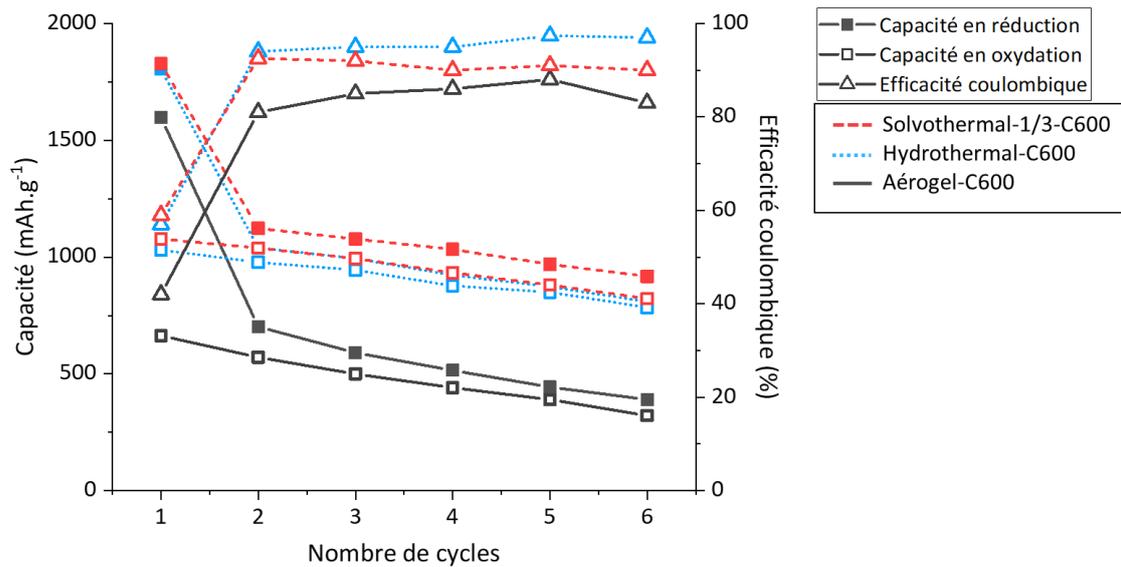


Figure 53 : Capacités en charge et en décharge et efficacités coulombiques des six premiers cycles des matériaux aérogel-C600, hydrothermal-C600 et solvothermal-1/3-C600 à une densité de courant de 10 mA.g⁻¹.

Les capacités en charge et décharge et l'efficacité coulombique des six premiers cycles à 10 mA.g⁻¹ des matériaux, aérogel-C600, solvothermal-1/3-C600 et hydrothermal-C600 sont présentés en Figure 53. Les performances des matériaux sur les premiers cycles suivent la tendance imposée lors de la première réduction. Deux types de mécanismes ont été identifiés par l'étude du premier cycle.

D'un côté, les composés solvothermal-1/3-C600 et l'hydrothermal-C600 conduisent à une meilleure stabilisation de la capacité par rapport à l'aérogel-C600. En effet, d'un côté ces matériaux ont une taille de domaines cristallins et une taille de particules inférieures à celles de l'aérogel. Par ailleurs leur surface spécifique est plus élevée. En conséquence, la diffusion des ions et électrons est facilitée. De plus, l'espace vide fourni par les pores peut atténuer l'effet de changement de volume pendant le processus de cycle de charge-décharge répété, conduisant à une rétention de capacité améliorée.

Par ailleurs, la présence de défauts structuraux semble faciliter les phénomènes de conversions. La présence d'hydroxyles pourrait aussi favoriser le phénomène de conversion réversible. Cependant sans technique pour valider la formation de LiOH, il est difficile de savoir comment diffère le mécanisme électrochimique.

Finalement, la morphologie des matériaux peut expliquer la légère différence entre le matériau solvothermal-1/3-C600 et hydrothermal-C600. En effet, les particules du solvothermal-1/3-C600 sont allongées en nanotiges offrant un chemin de diffusion au lithium plus efficace.

D'un autre côté, si la présence de groupements hydroxyles et la liaison affaiblie semblent être des avantages pour les matériaux solvothermal-1/3-C600 et hydrothermal-C600, elles ne peuvent pas expliquer complètement la faible capacité – particulièrement sur la partie alliage – et la mauvaise réversibilité de l'aérogel.

L'environnement particulier de l'étain dans le cas de l'aérogel-C600 fournit une piste de réponse. La bande Sn-O de l'aérogel est fortement déblindée par rapport à celle du composé solvothermal-1/3-C600 et hydrothermal-C600 en RMN ¹¹⁹Sn. La RPE permet de confirmer que des centres paramagnétiques sont présents dans le matériau aérogel. Ivanoskaya et al.

identifient ces centres paramagnétiques comme des lacunes d'oxygènes. Ces sites actifs vont pouvoir piéger les électrons : $[\text{Sn}^{2+} - \text{V}_\text{o} - \text{Sn}^{4+}]$ [248], le centre redox du Sn^{4+} est bloqué par le centre paramagnétique. Ce phénomène peut alors expliquer les performances plus faibles du matériau aérogel-C600.

Pour les matériaux solvothermal-1/3-C600 et hydrothermal-C600, la capacité supplémentaire observée pour le premier cycle est maintenue pour les cycles suivants, mais les performances chutent avec le cyclage. Cette perte de performances peut être causée par l'important changement de volume des particules lors du cyclage et l'agrégation des particules d'étain entraînant la perte de percolation dans certains amas. Par ailleurs, la couche de Li_2O peut entraver le passage des ions Li^+ et empêcher la lithiation de l'étain.

II.3.2 Influence du traitement thermique sur les performances électrochimiques

L'étude de l'influence du traitement thermique permet de confirmer ou d'affirmer les hypothèses énoncées précédemment. Dans un cas, le traitement thermique du matériau solvothermal-1/1 entraîne l'augmentation de la taille des domaines cristallins et de la taille de particules, ainsi que d'éliminer les groupements OH liés à l'étain. Dans l'autre, le traitement thermique à 1000°C permet d'oxyder le matériau aérogel-C600 et de supprimer les centres paramagnétiques. L'influence sur l'électrochimie de ces différents sites actifs pourra donc être étudiée.

II.3.2.a Matériau solvothermal-1/1 (SnO₂-7-18024-1/1)

Afin de valider le choix d'un traitement thermique de tous nos matériaux à 600 °C, des tests électrochimiques sont réalisés sur le matériau solvothermal-1/1 non traité thermiquement. Sur les trois cellules montées et testées, aucune n'a permis de franchir la première réduction. Les matériaux non traités thermiquement contiennent une grande quantité d'eau adsorbée – identifié par la liaison à 3420 cm^{-1} en infrarouge.

Lors de la mise en forme des matériaux pour les mesures électrochimiques, les électrodes sont séchées à 105 °C dans un four sous vide. Cependant, il semble que ce traitement ne soit pas suffisant et les traces d'eau dans le matériau peuvent réagir avec l'électrolyte pour former différents gaz et composés néfastes pour la batterie.

Dans la partie II.3.1, les matériaux solvothermal-1/3-C600 et hydrothermal-C600 obtiennent des performances électrochimiques supérieures au matériau aérogel-C600. La taille de particules, la taille des domaines cristallins et la présence de défauts structuraux de type Sn-OH dans ces matériaux pourraient expliquer ce résultat.

L'étude de l'influence de la température sur le matériau solvothermal (1/1) permet de valider par spectroscopie infrarouge que des liaisons OH persistaient jusqu'à 800 °C. La taille des domaines cristallins et la taille des particules croissent avec la température et la surface spécifique diminue.

Le premier cycle de réduction et d'oxydation du matériau solvothermal-1/1 traité à 600 °C et 1000 °C est présenté en Figure 54. Comme pour les parties précédentes, la délimitation des différents mécanismes impliqués lors du premier cycle est transcrite dans le Tableau 24.

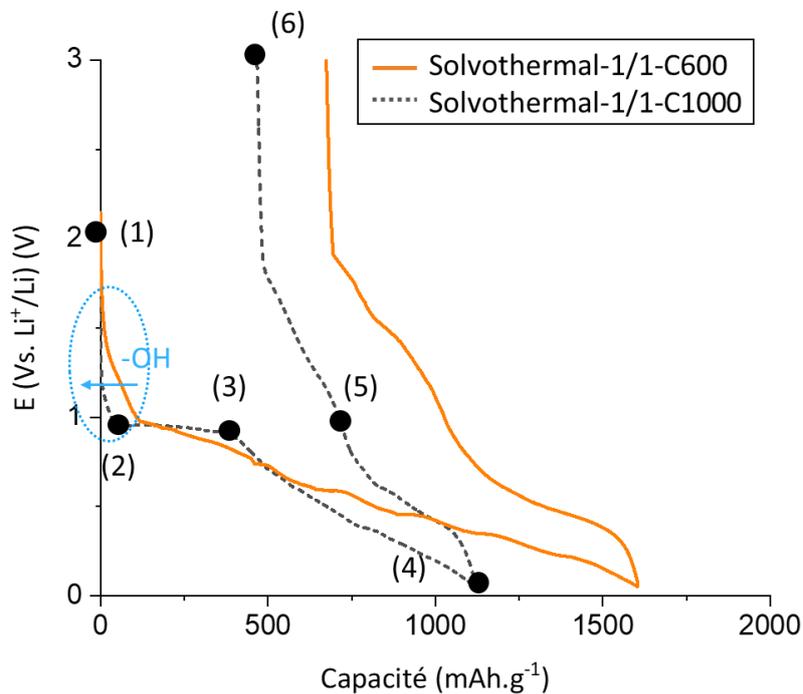


Figure 54 : Premiers cycles galvanostatiques pour une densité de courant de 10 mA.g⁻¹ du matériau solvothermal-1/1 traité à 600 °C et traité à 1000 °C solvothermal-1/1-C1000.

Tableau 24 : Premier cycle galvanostatique du matériau solvothermal-1/1 traité à 600 °C et traité à 1000 °C solvothermal-1/1-C1000 et mécanismes impliqués.

Mécanisme		Étape	Capacité théorique du SnO ₂ (mAh.g ⁻¹)	Capacité expérimentale (mAh.g ⁻¹) ± 10 %		Perte (%)
				600 °C	1000 °C	
Décharge	Avant plateau	1-2	/	122	42	66
	Conversion	1-3	711	261	396	/
	Alliage	3-4	783	1341	728	/
Capacité totale de la décharge		1-4	1494	1602	1124	30
Charge	Avant 1V	4-5	783	577	410	29
	Après 1V	5-6	/	353	245	31
Capacité totale de la charge		4-6	783	930	655	30
Efficacité coulombique (%) ± 10 %			52	58	58	0

Étape (1) – (2) : L'étude du premier cycle permet d'observer la disparition de la partie pré-conversion (1) – (2) dans le cas du solvothermal-1/1-C600. Le traitement à 1000 °C permet de renforcer la covalence de la liaison Sn-O liée à la perte des hydroxyles, mais aussi d'améliorer de la cristallinité du produit.

Étape (2) – (3) : Pour la partie de (2) à (3) de la courbe, le plateau correspondant à la conversion est parfaitement marqué pour le matériau solvothormal-1/1-C1000 et peu marqué pour le matériau solvothormal-1/1-C600.

L'apparition d'un plateau net pour le solvothormal-1/1-C1000 est en accord avec l'augmentation des domaines cristallins observée par DRX. Les larges cristallites vont conduire à la formation d'un mélange biphasique lors de l'insertion du lithium et un plateau est alors observé. Ce type de profil avec des plateaux très marqués n'est pas favorable pour l'électrode de SnO_2 car il induit l'existence de larges régions cohérentes et donc des changements de volume plus importants dans ces zones comparées à des petites régions.

Étape (1) – (4) et étape (4) – (6) : Aussi bien lors de la décharge que lors de la charge, la capacité obtenue diminue après traitement thermique à 1000 °C (perte d'environ 30 % pour chaque étape). Plusieurs phénomènes peuvent expliquer ce résultat. Tout d'abord, la perte de surface spécifique va limiter les réactions parasites avec l'électrolyte et donc la formation de SEI.

Par ailleurs, cette perte de surface ainsi que l'augmentation de la taille de particules sont défavorables à la diffusion des ions, mais aussi à l'homogénéité de l'électrode et la conduction électronique.

Finalement, Hu et al. mettent en évidence l'effet bénéfique de la présence d'hydroxyles dans l'amélioration de la réversibilité de la conversion [102]. Leur disparition pourrait expliquer la diminution de la capacité de charge.

Malgré la diminution de la capacité en charge et décharge, l'efficacité coulombique des matériaux solvothormal-1/1-C600 et solvothormal-1/1-C1000 est égale à 58 %. À 600 °C, l'irréversibilité causée par la formation d'une importante SEI est probablement compensée par un phénomène de conversion réversible et potentiellement de redissolution de la SEI. À 1000 °C, la SEI formée est bien moins importante et les phénomènes liés à de la réversibilité de mécanismes au-dessus de 1V sont bien moins importants.

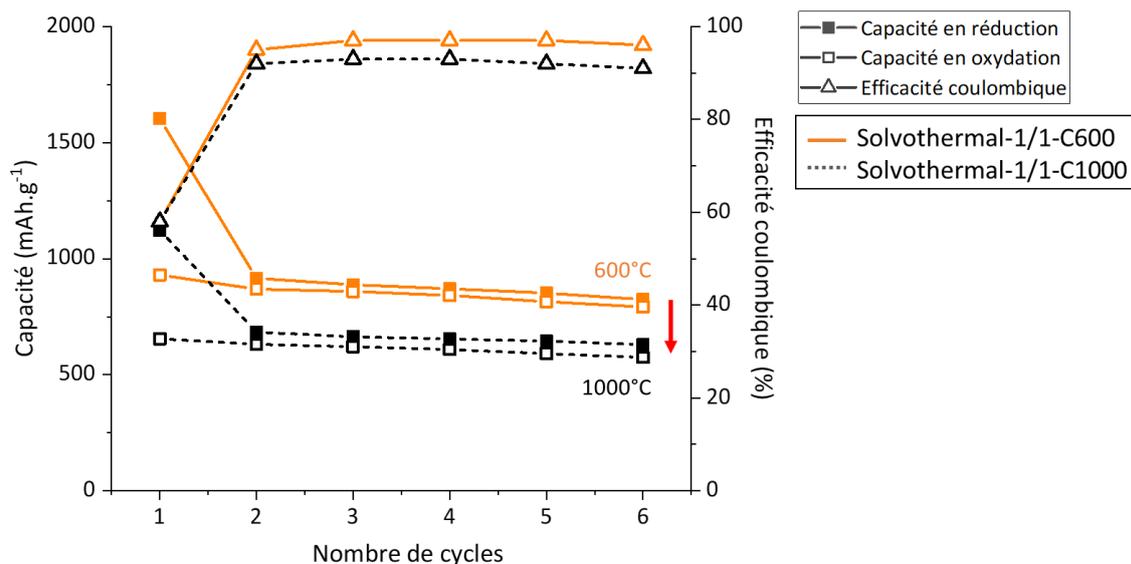


Figure 55 : Capacités en charge et en décharge et efficacités coulombiques des six premiers cycles du matériau solvothormal-1/1 traité à 600 °C et traité à 1000 °C solvothormal-1/1-C1000 pour une densité de courant de 10 mA.g⁻¹.

La capacité et l'efficacité coulombique des premiers cycles sont illustrées en Figure 55. La perte de performances après traitement thermique se confirme sur les six premiers cycles.

L'efficacité coulombique du solvothermal-1/1-C1000 est semblable lors du premier cycle à celle du solvothermal-1/1-C600. Cependant, les valeurs s'éloignent au fur et à mesure des cycles. Ce phénomène est caractéristique de la présence de phénomènes résistifs dans le matériau empêchant la bonne diffusion des ions et électrons pendant la charge.

Le traitement thermique du matériau solvothermal-1/1 permet de vérifier que la partie (1) – (2) de la courbe de décharge des SnO_2 avant le plateau à 1 V est liée à la présence de défauts structuraux de types hydroxyles. La diminution de cette partie avec la température semble confirmer cette hypothèse. Cependant, l'effet de ces groupements sur le mécanisme électrochimique est encore obscur. Est-ce leur conversion en LiOH qui est bénéfique ? Ou leur observation est-elle une preuve indirecte de la présence de défauts dans le matériau, entraînant l'apparition de centres redox plus réactifs et une déstabilisation de la liaison Sn-O ?

La diminution des performances lors du traitement à 1000 °C peut alors correspondre à plusieurs phénomènes.

En premier lieu, à la perte de la surface spécifique du matériau (divisée par 20), à l'augmentation de la taille des particules et à la perte de microporosité. Ces phénomènes sont défavorables au contact entre le matériau semi-conducteur et le carbone, mais aussi entre le matériau et l'électrolyte.

En second lieu, à l'augmentation de la cristallinité et au réarrangement de liaisons entraînant la perte des groupements hydroxyles. L'existence de larges domaines de cohérence va entraîner l'augmentation du rapport surface sur volume et donc des changements de volume plus importants à l'échelle de l'électrode. Le traitement thermique confirme donc l'importance de minimiser la taille du SnO_2 .

II.3.2.b Matériau aérogel (SnO_2 -4-AG)

Le matériau aérogel-C600 obtient des performances dégradées comparées aux matériaux solvothermal-1/3-C600 et hydrothermal-C600. La présence de centres paramagnétiques semble expliquer ce résultat. Précédemment, l'influence de la température sur ces sites actifs a été étudiée. Après traitement à 1000 °C, les sites paramagnétiques s'oxydent et aucun signal RPE n'est observable.

Cependant, d'autres paramètres sont modifiés par le traitement thermique à 1000 °C, la taille de particules augmente et la SSA diminue. Ces changements engendrés par la température sont mis en évidence dans le paragraphe précédent comme défavorables pour l'électrochimie du SnO_2 .

En conséquence, dans ce paragraphe la criticité de ces paramètres est évaluée pour un matériau présentant des centres paramagnétiques. Les premiers cycles de réduction et d'oxydation du matériau aérogel-C600 et aérogel-C1000 sont illustrés en Figure 56. Comme pour les parties précédentes, le profil électrochimique est découpé, les données électrochimiques sont énumérées dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Premier cycle galvanostatique du matériau aérogel de SnO₂ traité à 600 °C aérogel-C600 et traité à 1000 °C, aérogel-C1000 et mécanismes impliqués.

Mécanisme		Étape	Capacité théorique du SnO ₂ (mAh.g ⁻¹)	Capacité expérimentale (mAh.g ⁻¹) ± 10 %		Amélioration (%)
				600 °C	1000 °C	
Décharge	Avant plateau	1-2	/	122	124	1
	Conversion	1-3	711	544	671	23
	Alliage	3-4	783	1054	1115	6
Capacité totale de la décharge		1-4	1494	1598	1786	12
Charge	Avant 1V	4-5	783	458	562	23
	Après 1V	5-6	/	206	331	60
Capacité totale de la charge		4-6	783	664	893	34
Efficacité coulombique (%) ± 10 %			52	42	50	19

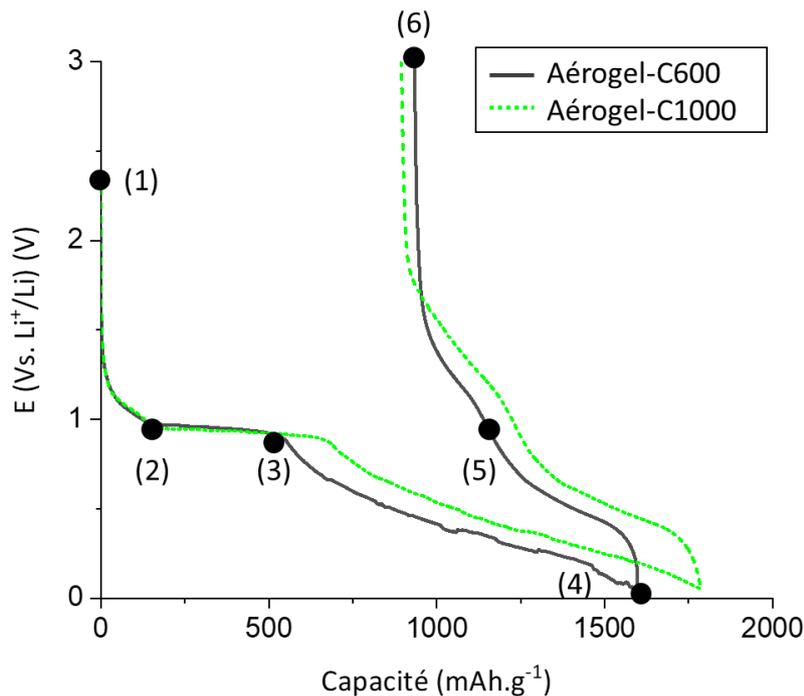


Figure 56 : Premier cycle galvanostatique pour une densité de courant de 10 mA.g⁻¹ du matériau aérogel de SnO₂ traité à 600 °C aérogel-C600 et traité à 1000 °C, aérogel-C1000.

Étape (1) – (2) : La partie (1) à (2) avant le plateau, lors de la décharge, ne change pas après le traitement thermique. Ceci est cohérent avec les résultats précédents étant donné que ce matériau est mieux cristallisé que les matériaux issus des synthèses en autoclave et qu'aucun défaut structural de types groupe hydroxyle n'est présent dans l'aérogel-C600 et l'aérogel-C1000.

Étape (2) – (3) : La partie (2) - (3) correspondant au plateau de conversion augmente de 23 % après traitement à 1000 °C, tous les atomes d'étain pouvant se trouver à des degrés d'oxydation inférieurs à quatre sont oxydés lors du traitement thermique. Le matériau est restructuré facilitant ainsi les processus électrochimiques. De plus, la taille des domaines cristallins augmente.

Étape (3) – (4) : La partie (3) - (4) correspondant à la réaction d'alliage augmente de 6 %.

Étape (4) – (6) : En observant la courbe de charge (4) - (6), une amélioration importante des performances de 34 % est mise en évidence pour l'aérogel traité à 1000 °C. Le processus d'alliage réversible (4) - (5) se déroule mieux, mais l'amélioration la plus importante concerne les performances au-dessus de 1 V avec une amélioration de 60 %.

La capacité gravimétrique de la première charge de l'aérogel-C1000 est à présent supérieure à 783 mAh.g⁻¹. La perte de surface spécifique pour ce matériau ne semble pas indiquer que la capacité supplémentaire soit liée à des effets de formation de SEI. Il est alors possible que l'élimination des centres paramagnétiques permette de favoriser les mécanismes électrochimiques, dont un phénomène de conversion réversible.

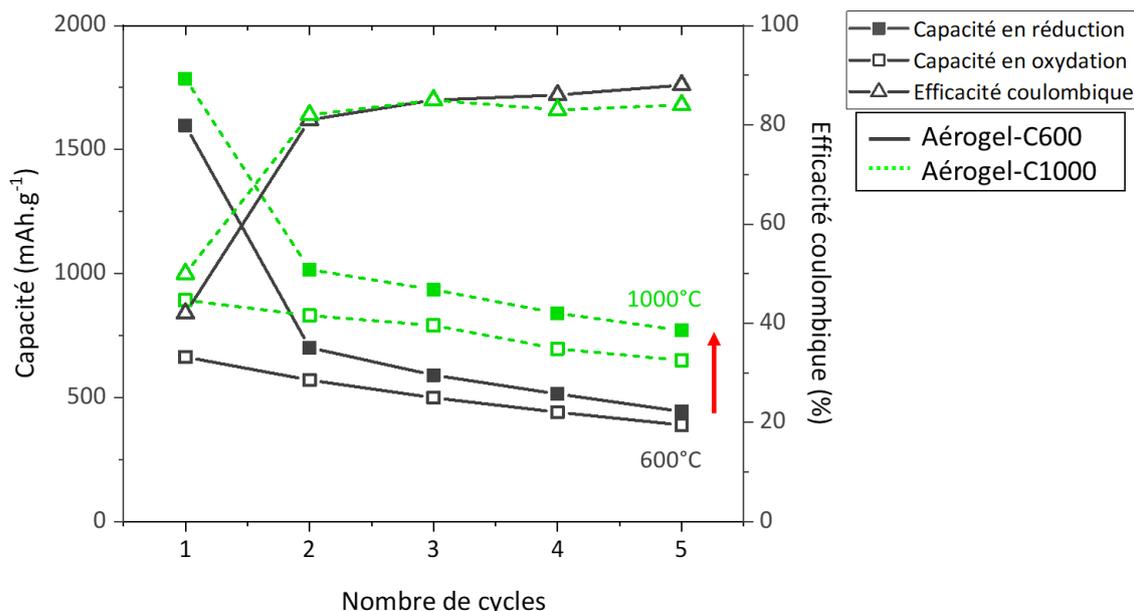


Figure 57 : Capacité en charge et en décharge et efficacité coulombique des six premiers du matériau aérogel de SnO₂ traité à 600 °C aérogel-C600 et traité à 1000 °C, aérogel-C1000 pour une densité de courant de 10 mA.g⁻¹.

La capacité et l'efficacité coulombique des premiers cycles sont illustrées en Figure 57. La capacité des premiers cycles augmente considérablement pour l'aérogel-C1000. Cependant, l'efficacité coulombique reste similaire à celle de l'aérogel-C600. Ce résultat peut être corrélé à une mauvaise diffusion du lithium lors de la décharge. La perte de porosité et l'augmentation de la surface spécifique sont donc moins critiques pour le matériau aérogel que la présence de centres paramagnétiques.

II.4 Conclusion du Chapitre II

Dans ce chapitre, la synthèse, les caractéristiques physico-chimiques et les performances électrochimiques du SnO₂ sont étudiées. L'objectif est de comprendre les facteurs primordiaux permettant d'obtenir un matériau SnO₂ performant électrochimiquement.

En premier lieu, une large gamme de matériaux est synthétisée grâce aux méthodes hydrothermales, solvothermales et sol-gel.

Dans un second temps, des matériaux dont la taille de particules est d'environ 10 à 20 nm et dont la morphologie peut potentiellement favoriser la diffusion des ions et électrons lors de la première décharge sont sélectionnés.

En raison de leur taille nanométrique, de nombreux défauts structuraux et centres actifs sont attendus pour ces matériaux ainsi qu'une grande réactivité de surface liée à leur importante surface spécifique. Dans ce sens, leur caractérisation complète permet de mettre en évidence des différences autres que morphologiques.

Ainsi dans le cas des matériaux synthétisés en autoclave – solvothermal-1/1, solvothermal-1/3-C600 et hydrothermal-C600 – une bande caractéristique d'une liaison Sn-OH covalente est identifiée par infrarouge. La présence de ces groupements hydroxyles est aussi illustrée par la présence d'un épaulement sur la bande Sn-O en RMN ¹¹⁹Sn. Un traitement thermique à 1000 °C permet d'accroître la cristallinité des matériaux issus des synthèses en autoclave, de supprimer ces groupements hydroxyles et de renforcer la liaison Sn-O.

Pour le matériau aérogel-C600, un décalage de la bande Sn-O en RMN ¹¹⁹Sn permet de suspecter la présence de centres paramagnétiques liés à de probables lacunes d'oxygène. Ces centres sont confirmés par RPE. Un traitement à 1000 °C permet de les oxyder totalement.

Pour tous les matériaux, le traitement thermique cause l'augmentation de la taille des domaines cristallins et l'augmentation de la taille de particules entraînant une perte de porosité et de surface.

En comparant les propriétés électrochimiques, les matériaux solvothermal-1/3-C600 et hydrothermal-C600 obtiennent les meilleures performances électrochimiques. Le traitement thermique du matériau solvothermal-1/1 confirme que la minimisation de la taille de particules ainsi que la présence de défauts permettent de déstabiliser la liaison Sn-O et de favoriser la conversion, de même que la porosité, et la diminution de la taille de particules et domaines cristallins sont essentielles au bon fonctionnement du matériau.

Cependant, si la présence d'hydroxyles semble favoriser le phénomène de conversion – que ce soit par la déstabilisation de la liaison ou grâce à la formation d'une petite quantité de LiOH – et les performances des premiers cycles, leur présence peut entraîner la formation de gaz et composés néfastes pour les performances de la batterie. Dans ce contexte, la fluoration – permettant à la fois de remplacer les hydroxyles par des fluorures tout en conservant l'effet bénéfique des défauts structuraux sur la force de liaison – sera un des points étudiés dans le Chapitre IV.

Le traitement thermique de l'aérogel fait apparaître comme critique la présence de centres paramagnétiques et une amélioration des capacités est obtenue pour le matériau traité à

1000 °C (aérogel-C1000). Malgré la perte de surface spécifique, l’élimination des centres paramagnétiques conduit à une large augmentation des performances, désignant ce paramètre comme important pour capital dans le contrôle des propriétés électrochimiques. Les résultats principaux obtenus dans ce chapitre sont résumés dans la Figure 58.

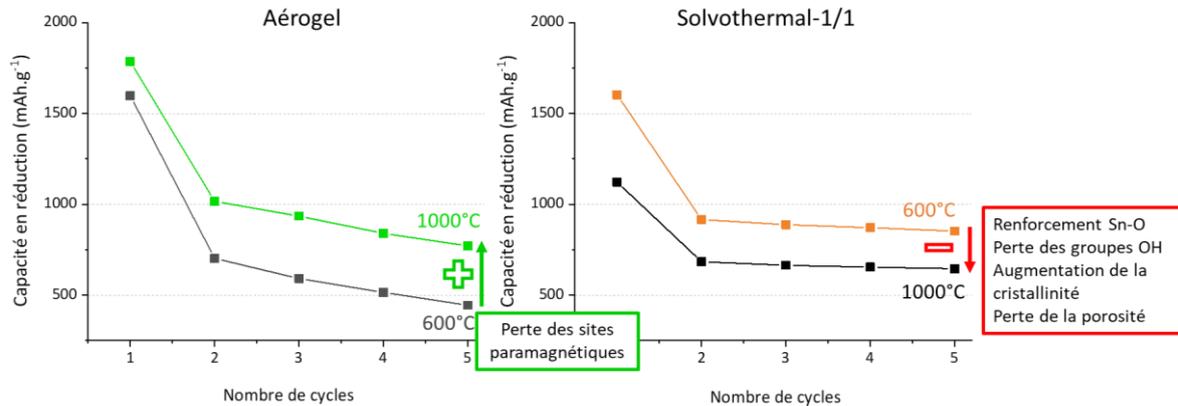


Figure 58 : Schéma récapitulatif des paramètres influant sur les performances électrochimiques du SnO₂.

La synthèse par précipitation en autoclave est celle permettant d’obtenir des SnO₂ plus performants électrochimiquement. Parmi ces matériaux, le matériau solvothérmal-1/3-C600 se décale en raison de sa structure nanométrique et de sa morphologie en bâtonnet. À 10 mA.g⁻¹ il présente des capacités proches de 1000 mAh.g⁻¹ sur les cinq premiers cycles. Cependant, la question se pose : qu’en est-il des cycles suivants ?

Afin de comparer nos matériaux avec un cas réel, sans l’influence de la mise en forme, des piles à partir de carbone graphite commercial sont montées. Le graphite utilisé est le Timrex SFG 15 de chez Imerys. La formulation est 90/10 m % graphite/PVDF.

Pour une question de temps, afin de pouvoir effectuer un grand nombre de cycles, les piles réalisées à partir des matériaux solvothérmal-1/3-C600 et du graphite sont testées à 40 mA.g⁻¹ pendant 50 cycles. Le résultat est donné dans la Figure 59.

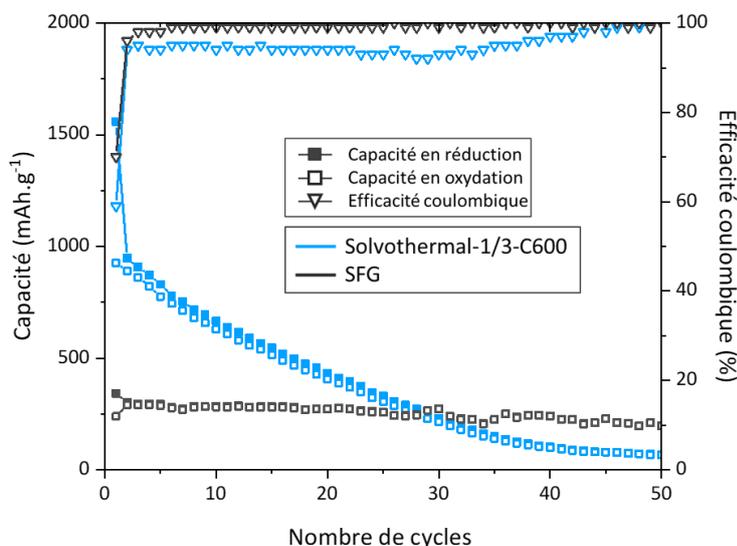


Figure 59 : Capacités et efficacités coulombiques en fonction du nombre de cycles à 40 mA.g⁻¹ du SnO₂ solvothérmal-1/3-C600 et du graphite SFG.

Les performances du solvothermal-1/3-C600 sont plus de trois fois supérieures à celles du SFG sur les premiers cycles. Le graphite SFG a une capacité bien plus faible et même inférieure à la valeur théorique de 372 mAh.g^{-1} . Ce résultat est lié soit aux propriétés du matériau non optimisé pour l'électrochimie, soit aux conditions opératoires de mises en forme et de tests utilisées au laboratoire. Cependant, ses performances sont extrêmement stables.

À l'inverse, la capacité du SnO_2 décroît drastiquement et descend en deçà de celles du graphite dès 30 cycles. En conclusion, le SnO_2 est un matériau très intéressant pour les accumulateurs lithium-ion si ses performances lors des premiers cycles arrivent à être stabilisées sur les cycles suivants.

Chapitre III– Nanocarbones et composites

Dans le Chapitre II, les caractéristiques physico-chimiques et les propriétés électrochimiques du SnO_2 sont étudiées. Si un matériau SnO_2 avec d'excellentes capacités gravimétriques sur les premiers cycles est synthétisé, ses performances ne sont pas maintenues sur un grand nombre de cycles de charges et décharges. En effet, même si elles sont limitées par l'effet tampon du Li_2O , les importants changements de volume de l'électrode lors de l'insertion et la désinsertion du lithium sont l'une des principales causes de la détérioration des performances électrochimiques au cours du cyclage. Par ailleurs l'agrégation des particules et l'instabilité de la SEI sont d'autres facteurs limitants.

La nanostructuration est une première stratégie permettant d'améliorer la stabilité des performances électrochimiques sur un grand nombre de cycles. Cependant, une autre stratégie consiste à mélanger le SnO_2 avec une matrice flexible conductrice pouvant contenir l'expansion volumique. Les composés carbonés sont ainsi souvent envisagés du fait de leurs nombreuses nanostructures conductrices et de leurs nombreuses possibilités d'être associés au SnO_2 .

Dans le cadre de ce travail de thèse, trois nanostructures carbonées particulières de dimensionnalités 1D, 2D et 3D sont étudiées afin d'apprécier l'impact de la dimensionnalité sur les propriétés physico-chimiques du composite et des performances électrochimiques qui en découleront. Dans un premier temps, le chapitre se concentre sur la caractérisation fine des trois nanostructures carbonées choisies, puis dans une seconde partie sur leur mise en œuvre sous la forme de composites.

III.1 Discussion autour des nanocarbones

Le confinement de particules de SnO_2 dans une matrice a pour objectif d'améliorer la durée de vie de la batterie. Pour son utilisation dans le composite, il est nécessaire que la matrice soit poreuse, conductrice électronique, qu'elle permette la diffusion des ions lithium et qu'elle puisse compenser les changements de volume du SnO_2 . Dans ce contexte, le carbone est le candidat idéal, car il existe sous de nombreuses formes et est généralement un excellent conducteur électronique.

Dans cette étude, l'influence de trois nanocarbones sur les performances électrochimiques est étudiée. Les carbones sont sélectionnés en raison de leurs dimensionnalités différentes en comparaison avec le noir d'acétylène classiquement utilisé comme additif conducteur dans les formulations d'électrodes pour accumulateurs lithium-ion. Par conséquent, les carbones présentent des dimensionnalités différentes : 3D pour l'aérogel, 1D pour les nanotubes et 2D pour le graphène.

Ces types de carbones sont étudiés afin de déterminer leurs caractéristiques physico-chimiques et d'en déduire leur influence, dans un premier temps sur leur électrochimie propre, puis dans un second temps sur l'électrochimie des composites. Les carbones et leur provenance sont :

- Aérogel de carbone synthétisé au laboratoire, appelé AGC ;
- Nanotubes de carbone purifié (NC7100, Nanocyl), appelé NC7100 ;
- Graphène (Single Layer Graphene, ACS Material), appelé SLG.

Le NC7100 provient de l'entreprise Nanocyl, il est composé de nanotubes de carbone multiparois entremêlés, les tubes sont décrits comme courts. Leur pureté est supérieure à 98 %.

Le SLG provient de ACS Material, et est obtenu par exfoliation par réduction thermique puis réduction hydrogène. Les données du fournisseur indiquent que les feuillets ont un diamètre entre 0,4 et 5 μm , leur épaisseur est de 0,6 et 1,2 nm et la surface BET du SLG est entre 400 et 1000 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$. Les données du fournisseur du SLG montrent une grande dispersion de la taille de feuillets et de l'épaisseur. Ces observations mettent en évidence la probable inhomogénéité du nombre de feuillets carbonés et les difficultés d'obtenir et de caractériser des graphènes.

L'aérogel de carbone AGC est synthétisé en laboratoire. Le protocole de synthèse détaillé est proposé en annexe B.1.1.

Les carbones utilisés sont tous caractérisés finement, afin de corrélérer des propriétés physico-chimiques et électrochimiques, ainsi que d'obtenir les tendances de comportements pour une certaine dimensionnalité de carbone.

III.1.1 Caractérisations structurales

III.1.1.a Diffraction des rayons X

La Figure 60 présente les diffractogrammes des carbones.

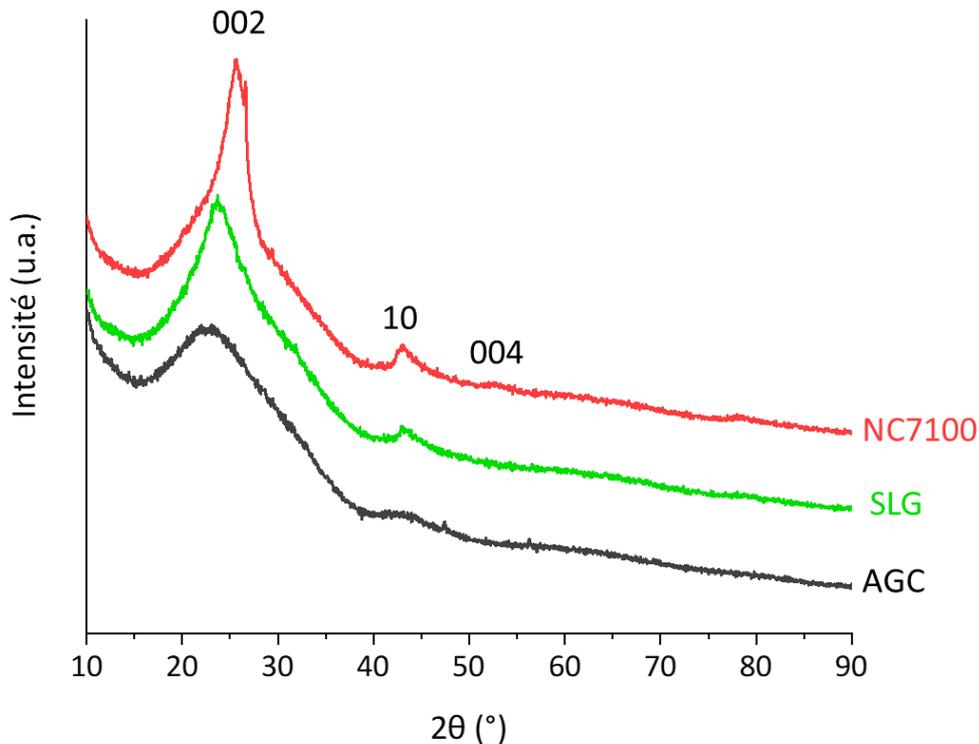


Figure 60 : Diffractogrammes des rayons X des carbones NC7100, SLG et AGC.

Les plans de type $(00l)$ sont indexés sur la figure comme (002) et (004) . Ils correspondent aux réflexions des plans basaux parallèles les uns aux autres (couches de carbone hexagonales). L'indice l est toujours pair en raison de l'empilement de types ABAB des couches. La largeur des raies de diffraction (002) et (004) est liée à la faible quantité de couches empilées dans ces carbones.

Les raies d'indices $(hk0)$ correspondent à la réflexion des plans cristallographiques perpendiculaires aux plans basaux. En raison de l'absence de régularités dans la direction de la normale aux couches, ils sont exprimés sous la forme (10) .

La présence de ces différentes raies de diffraction signifie que les carbones sont constitués de plusieurs feuillets de graphène. Cependant, le SLG et l'AGC ont des raies très peu définies. En conséquence, le SLG est donc bien constitué de feuillets exfoliés. L'empilement des feuillets de graphène est quelconque dans ces carbones. Par comparaison de la largeur à mi-hauteur de la raie (002) , l'AGC semble être le carbone le moins organisé et le NC7100 le plus organisé.

Dans le cas du SLG et de l'AGC la forme de la raie ne permet pas de réaliser une déconvolution correcte permettant de remonter à la longueur de cohérence perpendiculairement aux plans de graphènes : appelée L_c . Dans le cas du NC7100, une déconvolution de la raie (002) est présentée en Figure 61. Trois raies sont définies, chacune correspondant à une contribution carbonée différente. Ainsi, la raie aux plus bas angles correspond aux carbones amorphes.

Celle à 25,6° correspond à la réflexion (002) des nanotubes. Enfin, la raie la plus fine à 26,6° peut correspondre à une impureté graphitique très bien cristallisée.

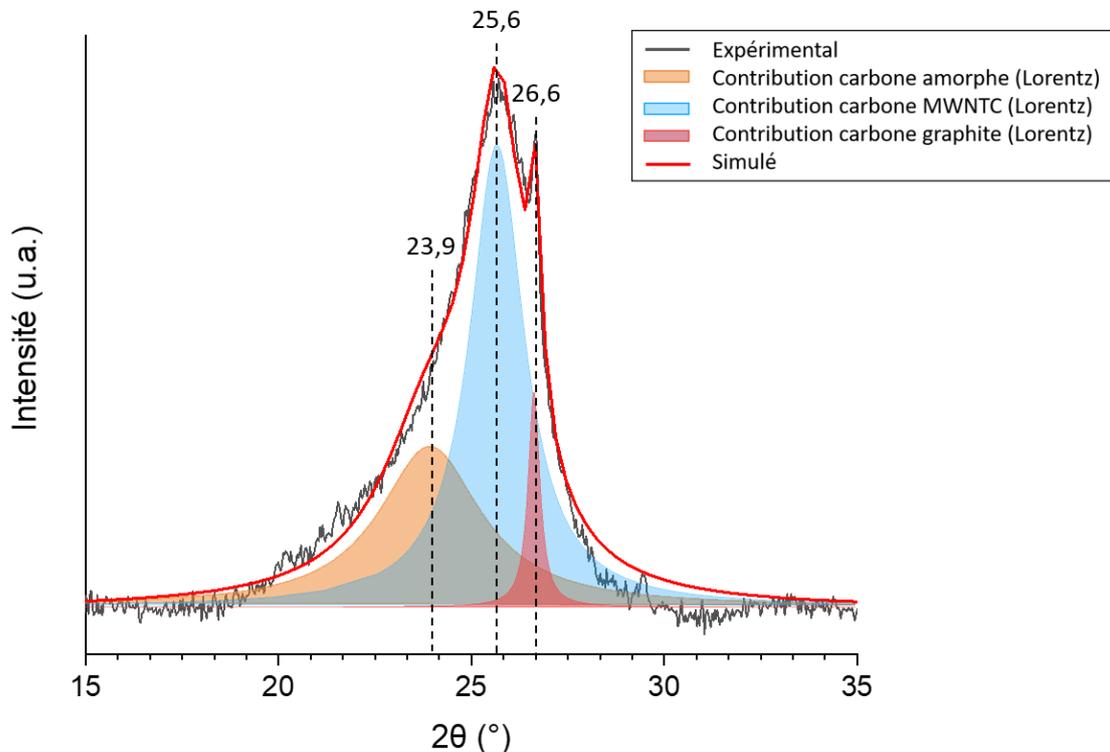


Figure 61 : Déconvolution de la raie de diffraction (002) en DRX de NC7100.

Grâce à la formule de Scherrer appliquée à la raie correspondant au plan (002) à 25,6°, il est possible d'obtenir une longueur de cohérence L_c égale à $5,0 \pm 0,1$ nm pour le NC7100.

L'équipe d'Iijima et al. démontre par MET que la distance entre les feuillets de leurs MWCNT – nanotubes de carbone multiparois – est 0,34 nm [164]. Plusieurs études sont venues par la suite confirmer cet ordre de grandeur [271]. Kiang et al. ont notamment montré que la distance entre les feuillets augmentait lorsque le diamètre interne diminue, ils ont ainsi borné une distance entre 0,34 et 0,39 nm [272]. Il est alors possible de calculer le nombre de paroies à partir de la formule suivante :

$$n = \frac{L_c}{d_{s-s}} \quad \text{Équation 10}$$

avec,

L_c : longueur de cohérence perpendiculairement au plan de graphène (nm) ;

d_{s-s} : distance entre les feuillets ($d_{s-s}=0,34$ nm) ;

n : nombre de paroies.

Un nombre moyen de paroies d'environ 15 est ainsi obtenu pour les NC7100. La présence de ces différentes contributions met en évidence que le NC7100 est loin d'être un MWCNT parfait, c'est-à-dire constitué uniquement de feuillets de graphène continus.

III.1.1.b Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des carbones sont exposés dans la Figure 62. La spectroscopie Raman est un outil très adapté pour l'étude des matériaux carbonés. Les détails de la mise en œuvre de cette spectroscopie sont proposés en annexe B.12.

En spectroscopie Raman, le diamant constitué uniquement de liaisons C-C sp^3 très uniformes possède un spectre composé d'une seule bande à 1332 cm^{-1} – appelée bande D.

Le graphite présente quant à lui plusieurs bandes – dont la principale se trouve à 1582 cm^{-1} – caractéristiques des liaisons C-C sp^2 dans les plans de graphène (bande G). La présence de la bande D dans des carbones graphitiques révèle d'un certain désordre dans la structure du graphène. La bande D est dans ce cas localisée à 1350 cm^{-1} . [273]. Le rapport en intensité I_D/I_G de la bande D à celle de la bande G est un indicateur de la quantité de défauts structuraux des carbones [274].

Le spectre Raman du graphène se différencie de celui du graphite par la présence d'une bande, appelée 2D, à 2700 cm^{-1} . Cette bande est plus intense que la bande G dans le graphène ce qui n'est pas le cas dans le graphite. Afin d'observer cette bande, le spectre Raman du graphène est acquis entre 1000 et 3000 cm^{-1} . L'affinement de la bande 2D permet d'identifier si le graphène est composé d'un unique plan ou de plusieurs. L'absence de cette bande dans le spectre du SLG indique que le carbone est composé de plus de dix feuillets de graphène.

Les spectres Raman des SWCNT sont très similaires à ceux du graphène sauf à basse fréquence entre 50 et 350 cm^{-1} où apparaît une bande – appelée RBM, *radial breathing mode* – caractéristique des SWCNT (nanotubes de carbone monoparoï) [275]. La fréquence de la bande RBM peut être corrélée aux diamètres des SWCNT et donner des informations sur leur état d'agrégation [276]. Les spectres Raman du NC7100 sont réalisés entre 50 et 2000 cm^{-1} . L'absence de la bande RBM dans le spectre du NC7100 indique que les nanotubes sont composés de plusieurs couches (MWCNT). La bande D est assez proéminente, ce qui est caractéristique de la configuration multicouche des MWCNT et de la présence d'une composante désordonnée. Cette bande est probablement liée à la présence de carbone amorphe et non à des défauts sur les parois des tubes [276].

Pour l'aérogel de carbone AGC, la présence d'une bande D très intense est attendue. Ce type de carbone est constitué de particules de carbones nanométriques, la structure est très désordonnée.

Dans certaines conditions, une bande D' peut aussi être enregistrée entre 1600 et 1630 cm^{-1} , caractéristique des défauts générant des vibrations du réseau proche du centre de la zone de Brillouin, provoquant un épaulement de la bande G. L'intensité de cette bande, comme pour la bande D, croît avec le désordre des carbones. Elle n'est cependant pas visible pour les trois carbones et ne sera donc pas prise en compte pour la déconvolution des bandes D et G.

Eckmann et al. ont mis en évidence le lien entre la nature du désordre et le rapport d'intensité de la bande D' par rapport à la D. Le ratio D'/D sera minimum si les défauts proviennent seulement des bords de plans, intermédiaire dans le cas de lacunes et maximum si les défauts sont de type sp^3 [277].

Pour tous les spectres, la bande D est affinée avec une fonction Lorentzienne et la bande G avec une fonction BWF [278]. L'affinement des spectres a permis d'extraire les déplacements Raman des bandes D et G ainsi que leurs intensités et aires.

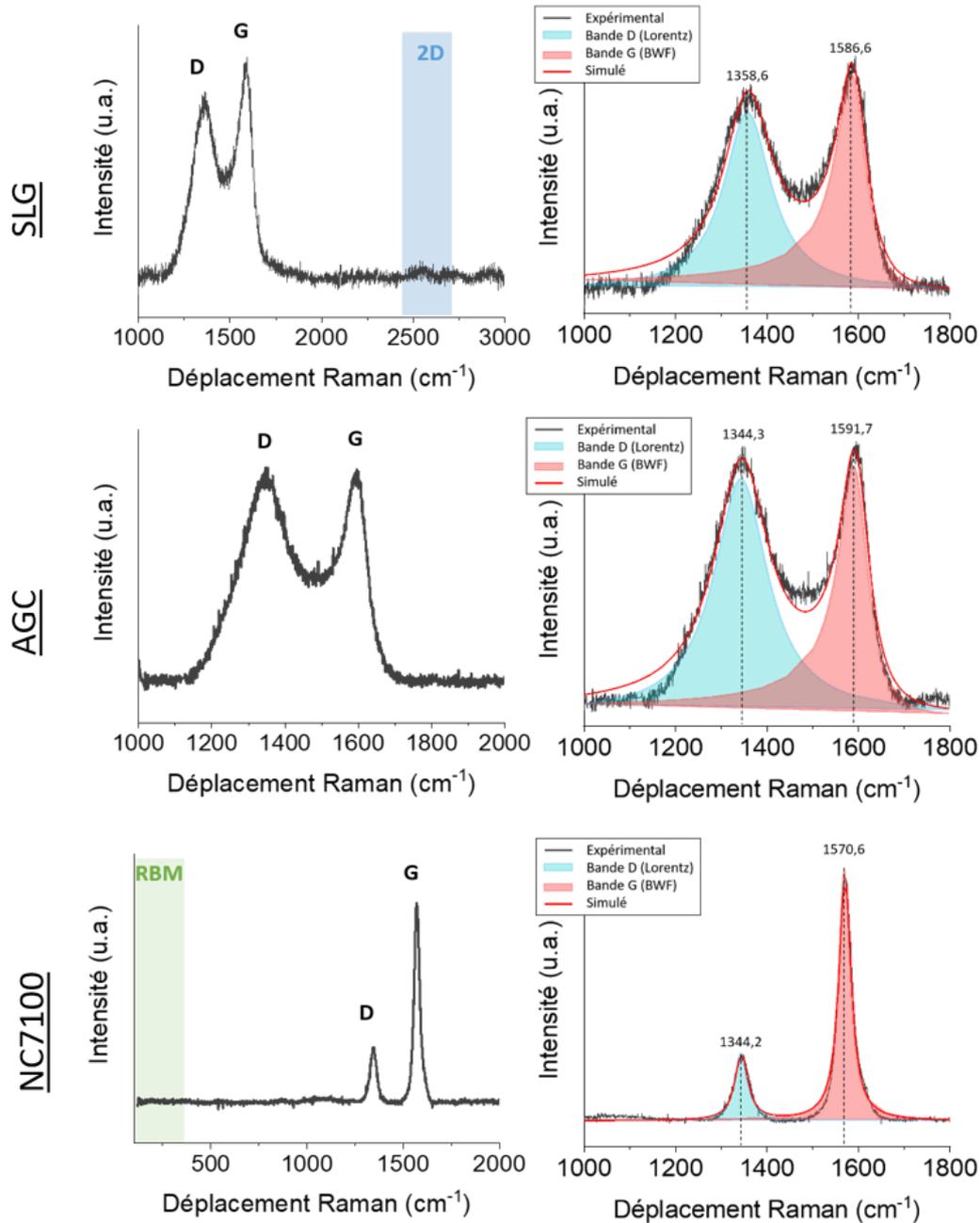


Figure 62 : Spectres Raman (gauche) et affinements des bandes D et G (droite) entre 1000 et 1800 cm⁻¹ du NC7100, SLG et AGC.

La formule de Tuinstra et Koenig permet de calculer la longueur de cohérence parallèlement aux plans de graphène appelée L_a dans le cas des carbones sp^2 . Les valeurs de L_a sont décrites dans le Tableau 26, le détail du calcul est illustré en annexe B.12.1. Les valeurs sont en cohérence avec la limite de validité de la formule de Tuinstra et Koenig, la formule ne s'appliquant pas pour L_a inférieure à 2 nm [274]. Jorio et al. ont comparé la validité du ratio des aires et du

ratio des intensités dans le cas de graphène et ils ont conclu que l'intensité devait préférentiellement être utilisée pour le calcul de L_a [279].

En conséquence, pour le calcul du rapport I_D/I_G et le calcul de la longueur de cohérence L_a , l'intensité des bandes est considérée afin de limiter les erreurs liées à l'affinement. Ces résultats sont produits dans le Tableau 26.

Tableau 26 : Déplacements Raman et rapport des bandes D et G pour les carbones NC7100, SLG et AGC.

	Déplacement de la bande D (cm^{-1})	Déplacement de la bande G (cm^{-1})	Rapport I_D/I_G (intensité)	L_a (nm)
SLG	1358,6	1586,6	0,82	5,3
AGC	1344,3	1591,7	0,95	4,6
NC7100	1344,2	1570,6	0,27	15,3

Robertson et Ferrari réalisent un classement de la variation du paramètre I_D/I_G et du déplacement de la bande G, selon le type de carbone rencontré en fonction du rapport de carbone sp^2/sp^3 et du degré de désordre [280].

Ce classement pour les carbones commerciaux NC7100 et SLG et le carbone synthétisé en laboratoire AGC est présenté en Figure 63. Le carbone SLG est composé de 100 % de carbones sp^2 , sa structure est entre celle du graphite et des nanocristaux de graphite.

En accord avec les résultats obtenus par diffraction, l'AGC est très éloigné d'une structure graphitique, il se présente sous forme de nanocristaux de graphite dont l'empilement est turbostatique. La forme sphérique des particules nécessite la présence de carbones sp^3 . Il se classe ainsi entre le graphite nanocristallin et le carbone amorphe.

Le NC7100 se trouve entre les nanocristaux de graphite et les carbones amorphes. Sa structure peut contenir un maximum de 25 % de carbones sp^3 . Ces carbones peuvent provenir de différents défauts de structure en raison de l'importante courbure des nanotubes [281]. Dans le cas des NC7100, plusieurs contributions sont identifiées par DRX. Afin de faciliter l'exploitation des résultats, ces contributions ne sont pas prises en compte dans l'affinement de la bande D. Ainsi, la raie de diffraction très fine correspondant au graphite observé par DRX est englobée dans la bande G. Le graphite étant bien plus cristallin il est très visible par DRX ce qui ne signifie pas qu'il est présent en quantité importante dans le carbone.

Les valeurs de L_a obtenues avec la formule de Tuinstra et Koenig concordent avec le classement de Ferrari et Robertson. La longueur L_a du carbone SLG est supérieure à celle de AGC, respectivement 5,3 et 4,6 nm. Pour le NC7100, la valeur de L_a est trois fois supérieure à celle du SLG ce qui est cohérent avec la structure en tube de ce matériau. Ce résultat confirme aussi la présence de peu de défauts à la surface des nanotubes.

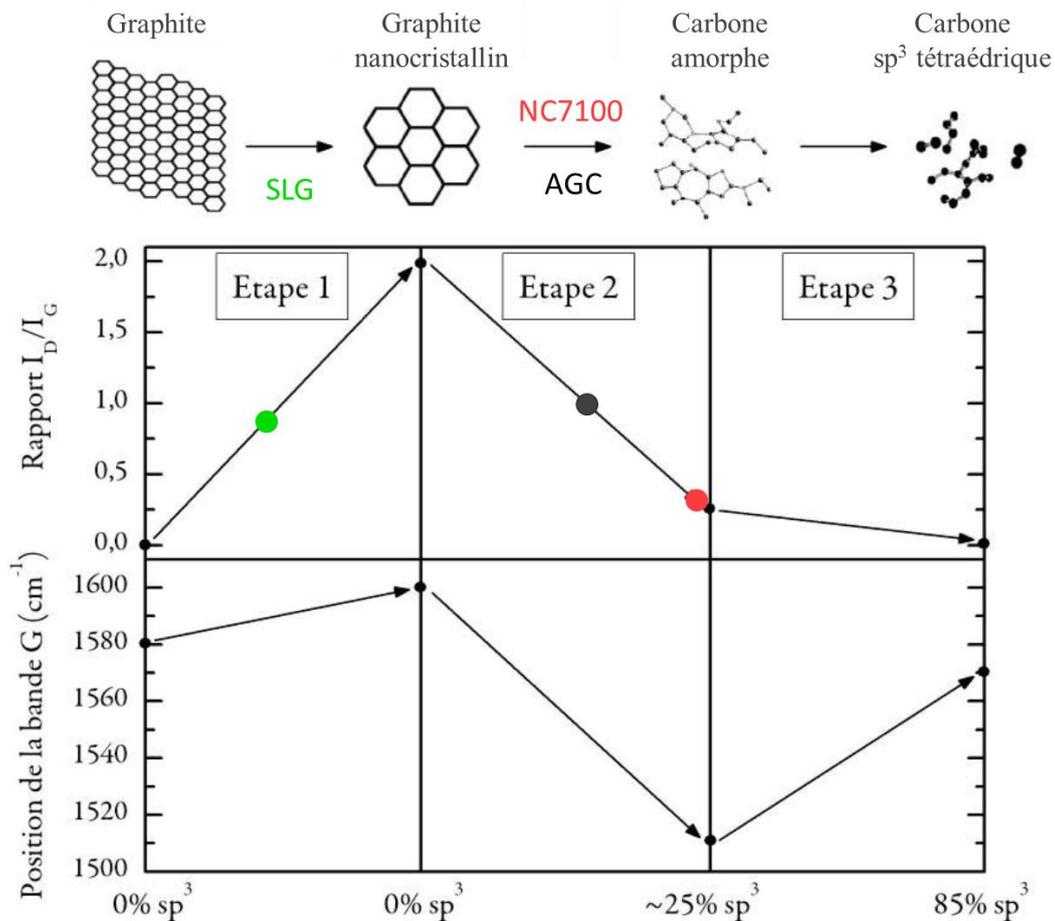


Figure 63 : Classement selon Robertson et Ferrari des carbones NC7100, SLG et AGC.

Les parties structurées des carbones sont étudiées par diffraction des rayons X. En complément, la spectroscopie Raman permet de scruter la totalité des défauts structuraux dans les carbones. Le carbone SLG est constitué de carbones sp^2 , ce qui lui confère une bonne conduction. L'AGC et le NC7100 contiennent une partie carbonée sp^3 liée à la courbure des matériaux. Cependant, la dimensionnalité 1D du NC7100 et la morphologie 3D de l'AGC sont bénéfiques pour la conduction des électrons. L'utilisation de ces carbones afin de remplacer le noir d'acétylène comme agents conducteurs semble donc pertinente.

III.1.2 Caractérisations morphologiques

III.1.2.a Microscopie

Les images MEB et MET du SLG sont exposées dans la Figure 64. Le SLG a une structure en feuillets exfoliés typique des graphènes. L'épaisseur des feuillets est déterminée par MET, elle est de $3,7 \pm 0,3$ nm. Cette valeur est bien supérieure aux données du fournisseur (épaisseur de 0,6 et 1,2 nm). Il est possible que les feuillets se soient réempilés avec le temps, l'énergie nécessaire pour créer des liaisons de Van der Waals étant de l'ordre de quelques kJ/mol. En connaissant l'épaisseur des feuillets équivalente à la longueur de cohérence perpendiculairement au plan de graphène (nm), il est possible d'estimer le nombre de parois de graphène

dans les SLG avec l'Équation 10. Une valeur moyenne n égale à 11 ± 1 feuillets peut ainsi être calculée pour le SLG. Ce résultat est cohérent avec les observations Raman. L'absence de la bande 2D dans le spectre du SLG indique que le carbone est composé de plus de dix feuillets de graphène.

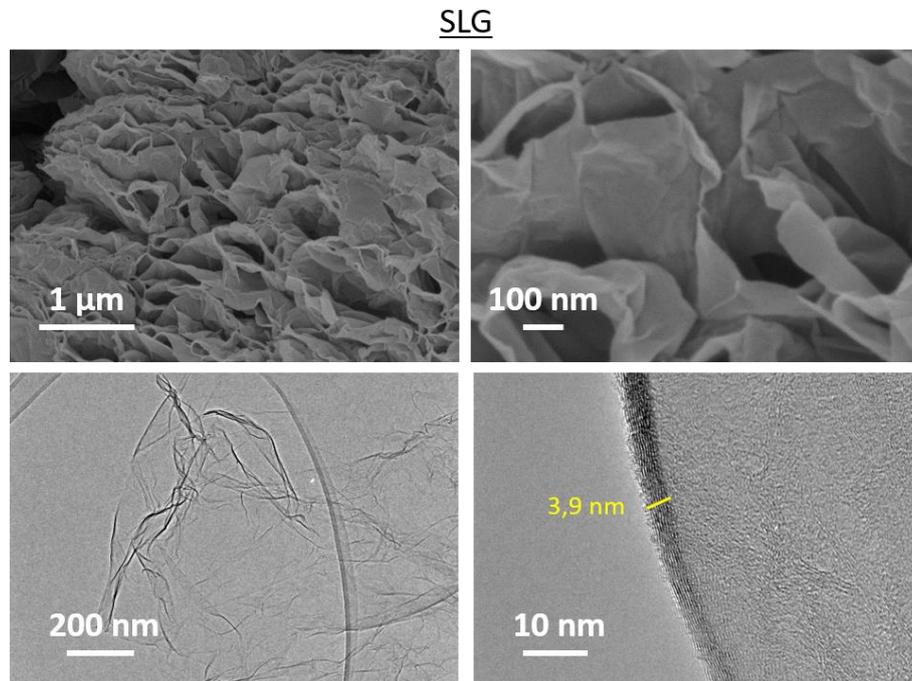


Figure 64 : En haut, images MEB du SLG à différents grossissements. En bas, images MET du SLG à différents grossissements.

L'AGC a une structure poreuse tridimensionnelle avec un assemblage dit en « collier de perles » de particules de taille moyenne $24,5 \pm 0,5$ nm. Les images MEB de l'AGC et sa distribution de taille de particules sont proposées dans la Figure 65.

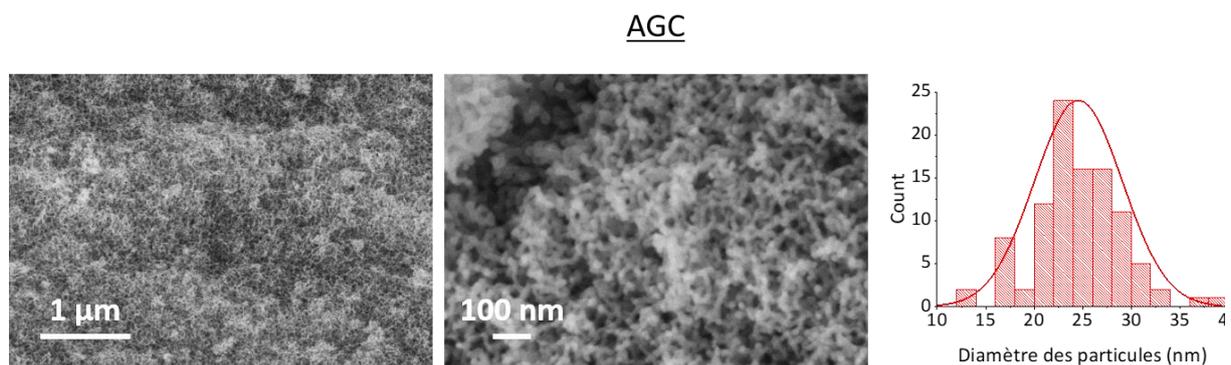


Figure 65 : Images MEB de l'AGC à différents grossissements et distribution de taille de particules.

Les images MEB et MET des NC7100 sont présentées en Figure 66. Les NC7100 ont une morphologie dont la forme entremêlée s'apparente à des pelotes. Le diamètre moyen extérieur (d_e) des nanotubes est de $15,3 \pm 0,5$ nm. Sur une dizaine de nanotubes mesurés, le diamètre moyen intérieur d_{int} est de $6,6 \pm 0,5$ nm. Les images MET permettent aussi de confirmer la présence de multiples parois pour ces nanotubes.

Il est possible d'estimer le nombre de parois des NC7100 avec la formule suivante :

$$n = \frac{d_e - d_{int}}{d_{s-s}} \quad \text{Équation 11}$$

avec,

- d_e : diamètre extérieur des MWCNT (nm) ;
- d_{int} : diamètre intérieur des MWCNT (nm) ;
- d_{s-s} : distance entre les feuillets ($d_{s-s}=0,34$ nm) ;
- n : nombre de parois.

Un nombre moyen de parois de 25 ± 2 est obtenu à l'aide de cette formule. Ce résultat est du même ordre de grandeur que celui obtenu par diffraction des rayons X avec L_c (15 parois).

Dans le cas des NC7100 et de l'AGC, la porosité interparticulaire ou intertube peut englober les changements de volume lors du cyclage du SnO_2 .

NC7100

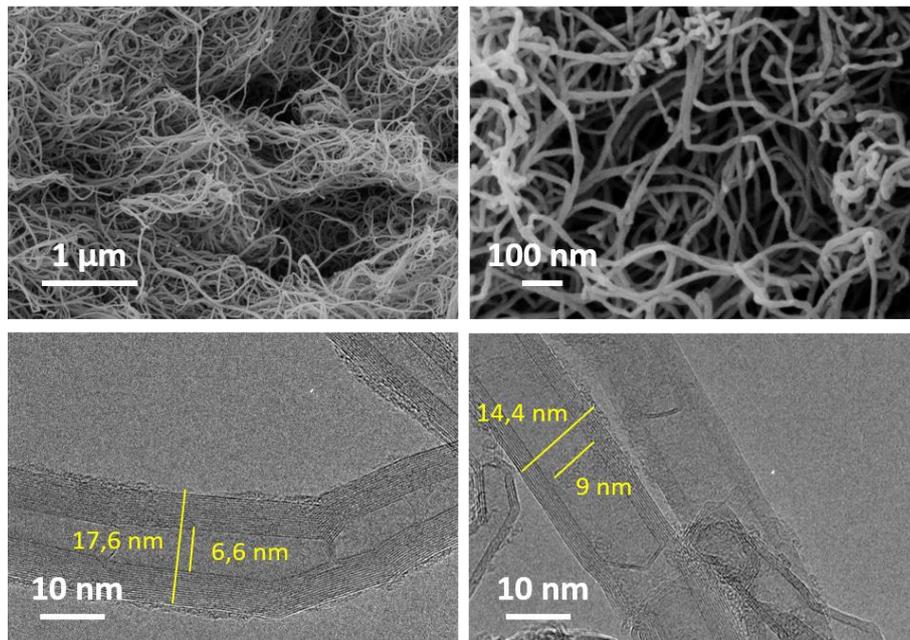


Figure 66 : En haut, images MEB du NC7100 à différents grossissements. En bas, images MET du NC7100.

III.1.2.b Adsorption d'azote à 77K

L'étude de la porosité des carbones est réalisée par adsorption d'azote. Cette étude a pour objectif d'aider à prévoir si les nanoparticules de SnO_2 pourront s'insérer dans la porosité des carbones, mais aussi à prévoir leur réactivité. En effet, cette dernière est très dépendante de la surface spécifique et peut potentiellement favoriser le recouvrement du carbone par le SnO_2 et plus tard la fluoration.

La burette d'analyse où est placé l'échantillon est étalonnée avant l'analyse. La mesure du volume de la burette se fait avec de l'hélium. En conséquence si l'étalonnage est réalisé

pendant la mesure, l'hélium peut être retenu dans la porosité du matériau et fausser les valeurs de la microporosité du carbone.

Les conditions de dégazage avant analyse appliquées à cette série d'échantillons sont de 200 °C sous vide primaire pendant 24 h puis 200 °C sous vide secondaire pendant 24 h. Les temps d'équilibre appliqués sont de 45 s. L'acquisition est réglée afin de se faire en moins de 72 h pour rester dans les conditions de température.

La détermination de la porosité est évaluée avec un modèle DFT "carbone" à géométrie de pores en fente de dimension finie de Micromeritics. Les détails de l'analyse par adsorption d'azote sont disponibles en annexe B.2. Les isothermes d'adsorption des carbones sont présentées en Figure 67. La distribution de taille de pores est exposée dans la Figure 68 et les principales propriétés d'adsorption sont énumérées dans le Tableau 27.

Les carbones présentent tous une isotherme d'adsorption à l'azote de type IV caractéristique de matériaux majoritairement mésoporeux. Leur porosité est principalement interparticulaire.

Tout d'abord, le SLG présente la surface spécifique la plus élevée en comparaison avec les autres carbones en raison de ses feuillets exfoliés [282]. La valeur de surface obtenue est 1479 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Ce résultat est bien supérieur aux données du fournisseur de 400-1000 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Par ailleurs, l'hystérèse de type H3 est caractéristique d'une porosité non rigide correspondant aux feuillets gonflants sous l'effet de la condensation capillaire.

L'AGC a une surface spécifique intermédiaire. Il est composé principalement de mésopores interconnectés formés par un réseau tridimensionnel de nanoparticules carbonées observées en MEB.

Finalement, le NC7100 a une surface spécifique bien inférieure et possède comme l'aérogel de carbone une isotherme avec une hystérèse de type H1. Les branches d'adsorption et désorption sont parallèles. Ce type d'hystérèse est caractéristique de pores cylindriques interconnectés.

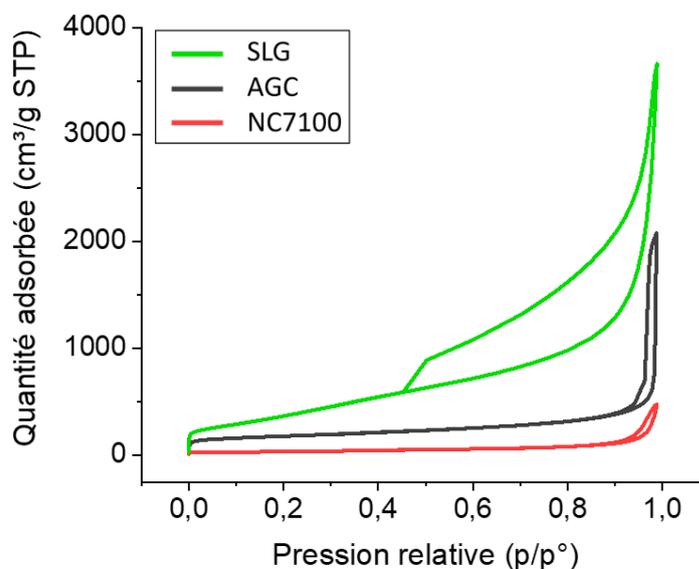


Figure 67 : Isothermes d'adsorption de N_2 à 77K des carbones NC7100, SLG et AGC.

Tableau 27 : Principales propriétés d'adsorption des carbones NC7100, SLG et AGC.

	BET SSA ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	S_{micro} DFT ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$S_{\text{més}}^{\text{o}}$ DFT ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{micro} DFT ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{més}}^{\text{o}}$ DFT ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_{total} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) à $p/p^{\circ}=0,98$
SLG	1479 ± 25	/	478,0	/	2,7724	5,6657
AGC	559 ± 13	83,5	146,6	0,0506	2,1973	3,2108
NC7100	118 ± 1	6,4	54,7	0,0034	0,5623	0,7361

La distribution de taille de pores est proposée en Figure 68. Le SLG et l'AGC possèdent une porosité interparticulaire capable d'accueillir potentiellement des particules de SnO_2 de quelques nanomètres. De plus, leur importante surface spécifique va favoriser la dispersion du SnO_2 sur la surface. Le NC7100 est moins poreux et moins surfacique, cependant sa morphologie en tube peut former un réseau tridimensionnel autour des particules de SnO_2 .

La surface spécifique a un double effet en électrochimie : une grande surface favorise le contact solide-électrolyte et la diffusion des ions et des électrons, mais elle favorise également la formation d'une SEI, phénomène qui cause à son tour de l'irréversibilité lors du premier cycle de réduction et d'oxydation du matériau.

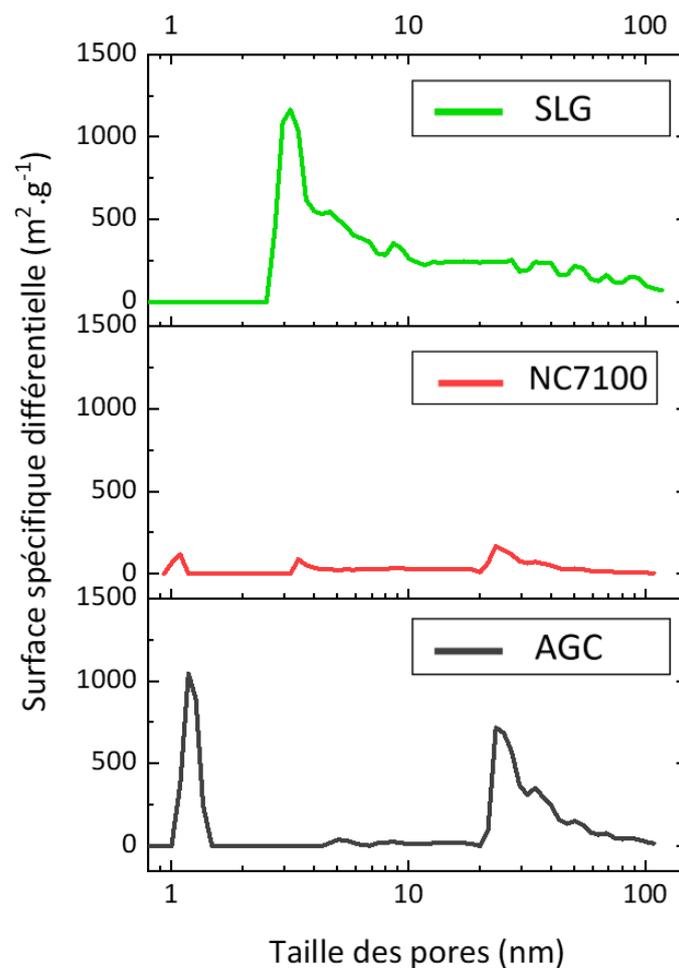


Figure 68 : Comparaison de la distribution de taille de pores des carbones NC7100, SLG et AGC par la méthode DFT.

Peigney et al. ont établi une relation entre la surface spécifique des MWCNT en fonction de leurs caractéristiques de diamètre et de nombre de parois [271] :

$$SSA(MWCNT) = \frac{1315 \cdot d_e}{n \cdot d_e - 0,68 [\sum_{i=1}^{n-1} i]} \quad \text{Équation 12}$$

avec,

d_e : diamètre extérieur des MWCNT (nm)

n : nombre de parois

Ainsi, pour un diamètre extérieur de $21,2 \pm 0,5$ nm et une surface spécifique de 117 ± 1 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ le nombre de parois calculé avec l'Équation 12 pour les NC7100 est d'environ 20. Cette valeur du nombre de parois est centrée entre la valeur obtenue par DRX (15 parois) et celle obtenue par TEM (25 parois).

III.1.3 Environnement chimique

III.1.3.a Infrarouge en réflexion

Des analyses infrarouges en réflexion par ATR des carbones sont illustrées en Figure 69. Tous les matériaux conducteurs électroniques sont des réflecteurs à l'infrarouge : ils ne peuvent ni absorber de l'énergie ni par conséquent en émettre.

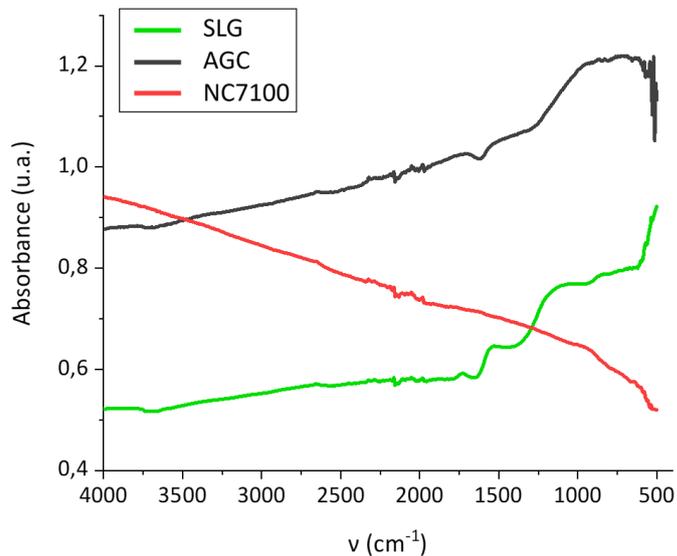


Figure 69 : Spectres infrarouge des carbones NC7100, SLG et AGC.

La spectroscopie infrarouge n'apporte donc pas d'informations sur les groupements présents dans les carbones. Cependant, elle confirme le caractère conducteur de ces carbones.

III.1.3.b Analyse thermogravimétrique

Des analyses thermogravimétriques sont réalisées sous air entre 25 °C et 1000 °C avec une rampe de 2 °C par minute. Les analyses thermogravimétriques des carbones sont illustrées en Figure 70. Le détail de l'analyse thermogravimétrique est proposé en annexe B.3.

Tous les carbones s'oxydent totalement à haute température pour former sous air du dioxyde de carbone. La température d'oxydation des carbones est directement liée aux structures, au taux de défauts, aux fonctions de surface des carbones et donc aux sites de réactivités disponibles. Par exemple, les carbones amorphes ou désordonnés ont tendance à s'oxyder autour de 500 °C en raison de la présence d'un grand nombre de sites actifs. Par ailleurs, les structures plus graphitiques commencent à s'oxyder à une température plus élevée entre 600 °C et 700 °C [273].

L'AGC et le SLG s'oxydent autour de 450 °C. La très grande SSA du graphène peut expliquer son oxydation plus rapide. Pour l'AGC, une perte de masse de 1,9 % est observée avant oxydation. Cette perte de masse peut provenir du départ de l'eau adsorbée en surface. De même pour le SLG, une légère perte est observée avant le changement brutal de pente caractéristique du phénomène d'oxydation principal du carbone.

Pour les NC7100, la température d'oxydation est 651 °C. Ce carbone est donc le plus stable thermiquement, phénomène attribué à la structure très stable des MWCNT et la surface spécifique bien moins importante de ce carbone en comparaison avec l'AGC et le NC7100 [276].

Une très légère prise en masse est identifiée pour le NC7100. Cette dernière peut être causée par un très léger phénomène de fonctionnalisation de surface ou alors par l'erreur sur la mesure. Les nanocarbones ayant souvent une faible densité, une faible masse occupe un grand volume, la quantité mise dans le creuset pour l'analyse est généralement faible et donc l'erreur sur la mesure de masse importante. Par exemple, pour le NC7100, seule une masse de 5 mg est mise dans le creuset ce qui correspond à une incertitude de 2,3 % sur la mesure du Δm (pourcentage de perte de masse). La fluoration étant aussi basée sur un mécanisme d'oxydation des carbones, les MWCNT seront donc les moins sensibles à la fluoration.

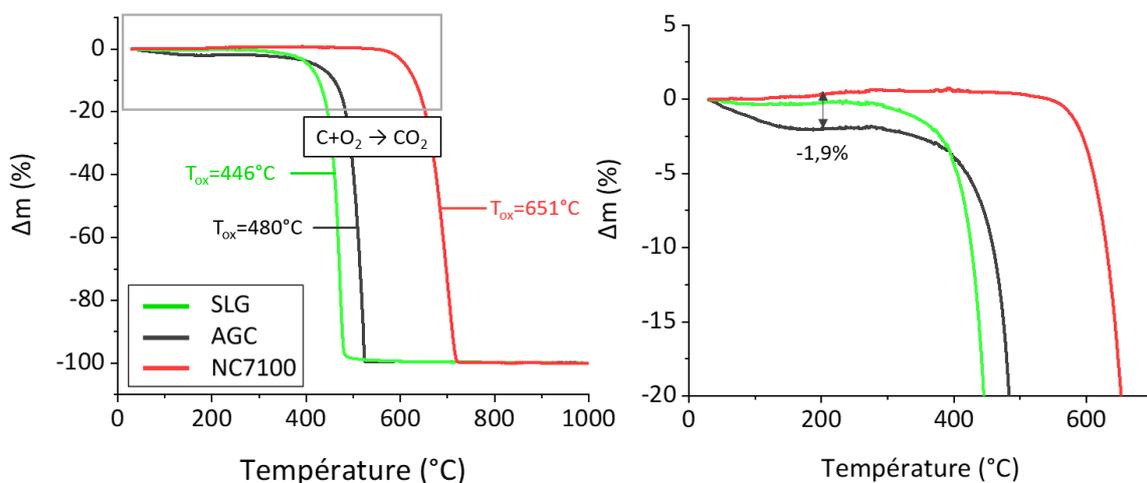


Figure 70 : Analyses thermogravimétriques sous air entre 25 °C et 1000 °C avec une rampe de 2 °C.min⁻¹ des carbones NC7100, SLG et AGC. L'incertitude pour toutes les températures est de ± 0,5 °C.

III.1.4 Propriétés électrochimiques des nanocarbones

Le mécanisme de lithiation des carbones dépend du type de carbone. Ainsi, le graphite est capable d'intercaler du lithium réversiblement dans sa structure [161]. Dans les carbones non graphitiques, le lithium peut s'adsorber à la surface des feuillets de graphène ou bien s'insérer dans la porosité [283]. Les longueurs de cohérence L_c du SLG, AGC et NC7100 sont faibles. Leur mécanisme vis-à-vis des ions lithium sera donc très minoritairement lié à de l'intercalation. Ils peuvent cependant être actifs avec le lithium par des phénomènes d'adsorption ou d'insertion qui seront détaillés ci-dessous [161].

Afin de pouvoir différencier les contributions du carbone et du SnO_2 dans la suite de l'étude, des tests électrochimiques sont réalisés sur les carbones. La préparation des électrodes, le montage des piles et le protocole de test appliqué sont décrits en annexe B.7. Les matériaux sont mis en œuvre en demi-pile face au lithium et cyclés entre 3 et 0,05 V (vs Li^+/Li) à une densité de courant de 10 mA.g^{-1} pendant 5 cycles.

Les capacités en fonction du potentiel du premier cycle sont présentées en Figure 71.

Pour le graphite, le phénomène d'intercalation est bien connu, il se produit sous forme de stades en dessous de 0,2 V. L'absence de ces stades et les profils inclinés dans les carbones SFG, AGC et NC7100 sont caractéristiques de carbones où le phénomène d'intercalation est absent ou minoritaire [161].

Pendant le premier cycle, les carbones présentent une capacité irréversible autour de 0,9 V – caractéristique de la formation de la SEI. Pour les NC7100, le plateau est très long et est caractéristique de la formation d'une importante SEI [284]. Ce phénomène est spécifique de la première réduction, dès le deuxième cycle l'irréversibilité est bien moins importante. La qualité de la SEI est liée aux défauts, crevasses et sites actifs des carbones, agissant comme des sites catalytiques pour la réduction du solvant. Plus la surface spécifique du matériau actif est importante et plus la formation de SEI est grande et consommatrice d'électrons. En conséquence, la SEI formée sur le SLG est plus importante que celle de l'AGC elle-même plus importante que celle formée sur le NC7100.

Une grande surface spécifique n'est cependant pas forcément à éviter puisqu'elle favorise la diffusion du lithium non solvate et un meilleur contact entre l'électrolyte et l'électrode. De plus, la SEI sert de barrière de diffusion perméable au lithium, mais imperméable aux autres composants de l'électrolyte. Sa présence et sa stabilité sont donc essentielles pour obtenir de bonnes performances en durée de vie des électrodes. La partie de la capacité qui provient des mécanismes en dessous de 0,8 V est très faible pour le NC7100 et beaucoup plus importante pour le SLG et l'AGC. Entre 0,5 et 0,2 V la capacité peut être attribuée à l'adsorption de lithium sur les sites défectueux ou les sites non graphitiques :

- Adsorption des ions lithium au-dessus et en dessous de chaque cycle aromatique et adsorption sur les défauts dans le cas du graphène [283] ;
- Formation d'amas de Li^+ dans des nanocavités [285] ;
- Formation de molécules de Li_2 entre les couches [286] ;
- Formation de liaisons de lithium avec les hydrogènes des bords des feuillets [287].

En dessous de 0,2 V, un changement de pente s'opère, le mécanisme est alors attribué au phénomène d'intercalation réversible dans la partie graphitique du carbone [288]. À très bas potentiel, un phénomène de formation de multicouche de lithium métal sur les feuillets de graphène peut aussi exister [283].

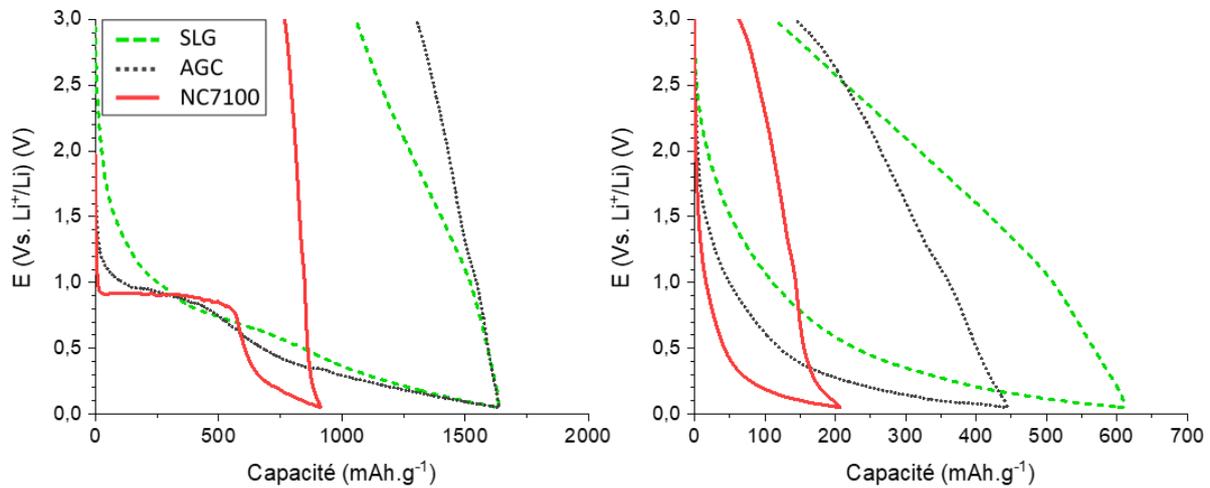


Figure 71 : Premiers cycles (à gauche) et seconds cycles (à droite) galvanostatiques des carbones NC7100, SLG et AGC à 10 mA.g⁻¹.

Dans le cas de l'AGC et du SLG, une importante capacité excédentaire comparée à celle du graphite (372 mAh.g⁻¹) est observée lors des premiers cycles. L'extra capacité continue sur les cinq premiers cycles dans le cas du SLG.

Une étude de Endo et al. met en évidence une corrélation entre la capacité et la longueur de cohérence L_c . Plus la longueur de cohérence L_c diminue, plus la capacité va diminuer jusqu'à ce que la longueur atteigne 10 nm. Avant cette valeur, la capacité provient alors de l'intercalation du lithium dans le carbone. Entre 10 nm et 3 nm, la capacité des carbones est autour de 100 mAh.g⁻¹. Deux réactions se produisent alors en parallèle et la structure est défavorable pour les deux. Lorsque les longueurs de cohérence diminuent en dessous de 3 nm, la capacité augmente brutalement. Les nouveaux phénomènes cités plus tôt prennent place [289].

La longueur de cohérence est calculée pour le NC7100 par DRX, elle est égale à 5 nm. Pour le SLG et l'AGC, la longueur de cohérence n'a pas été calculée. En effet, les diffractogrammes X de ces carbones sont bien moins cristallisés que celui du NC7100. Cependant, pour le SLG, une épaisseur de feuillet de 3,7 nm est obtenue par MET. Grâce à l'Équation 10, une longueur de cohérence L_c de 3,7 nm est calculée pour ce composé. Pour l'AGC, la raie (002) de son diffractogramme X est plus large que celle du SLG et du NC7100. En conséquence la longueur de cohérence de ce carbone est probablement inférieure à 4 nm.

En considérant, la capacité en réduction au deuxième cycle, c'est-à-dire la capacité sans les effets d'irréversibilité, il est possible de se comparer aux résultats obtenus par Endo et al. Cette comparaison est présentée en Figure 73. Dans l'étude de Endo et al. les caractérisations électrochimiques sont réalisées à une densité de courant 30 mA.g⁻¹. Dans la présente étude, le SLG, l'AGC et le NC7100 sont étudiés à 10 mA.g⁻¹, les résultats électrochimiques obtenus sont donc probablement surévalués par rapport aux conditions d'analyses de Endo et al..

D’après leur étude, le SLG et l’AGC ont un mécanisme électrochimique des ions lithium de type adsorption. Le NC7100 se situe entre un mécanisme d’adsorption et d’intercalation ce qui explique ses faibles capacités.

Dahn et al. illustrent des résultats similaires à ceux de Endo et al. mais par rapport à la température de traitement des carbones. La température de traitement du carbone n’est pas connue pour le NC7100 et le SLG, mais l’AGC est traité à 1050 °C, ses performances sont donc comparées au classement de Dahn et al. [283]. Cette comparaison est proposée en Figure 73. L’AGC se situe dans la région 3 de leur courbe correspondant aux phénomènes principalement d’absorption. Ce résultat est cohérent avec la première observation faite grâce à l’étude de Endo et al.

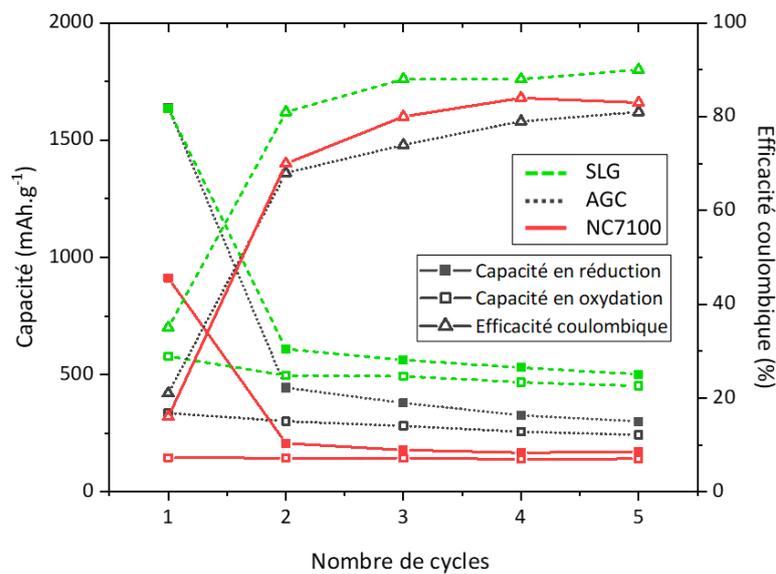
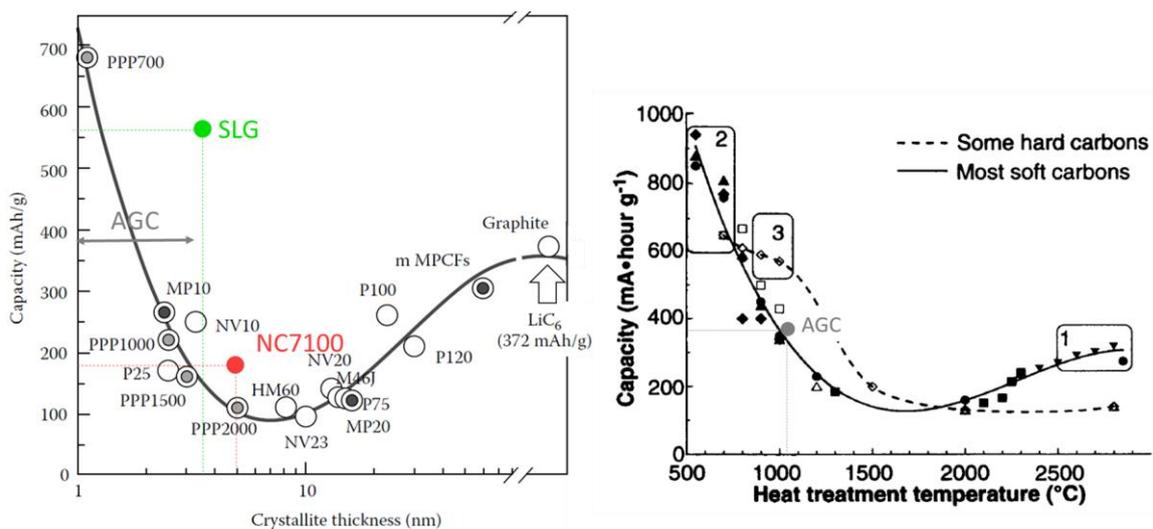


Figure 72 : Capacités en réduction et en oxydation et efficacités coulombique des carbones NC7100, SLG et AGC à 10 mA.g⁻¹.



P100, P120, HM60, P25, P75, M46j; Commerical MPCFs
 MP10, MP20; MPCF HTT = 1000°C, 2000°C
 NV10, NV23; Vapor grown carbon fiber HTT = 1000°C, 2300°C
 PPP700, PPP1000, PPP1500, PPP2000; PPP-based carbon

Figure 73 : À gauche, capacité du second cycle en fonction de la taille de cristallites L_c [289] . À droite, capacité du second cycle en fonction de la température de traitement thermique [283].

Deux types de mécanismes coexistent dans nos carbones : l'intercalation – commun aux graphites – et l'adsorption – terme générique pour identifier les mécanismes de réactivité des carbones non graphitiques. L'efficacité coulombique des trois carbones est très faible, ils arrivent cependant à des valeurs de capacités réversibles difficilement négligeables particulièrement dans le cas du SLG et de l'AGC.

III.1.5 Conclusion sur les nanocarbones

Dans cette partie, trois carbones de trois dimensionnalités différentes sont étudiés. Les caractérisations physico-chimiques mettent en évidence la présence de défauts dans les carbones pouvant servir de point d'ancrage avec les nanoparticules de SnO₂. Par ailleurs, ils sont tous conducteurs électroniques et peuvent donc fournir un chemin de conduction efficace aux électrons dans les dépôts d'électrodes.

Le SLG est entre un graphite et un graphène, sa morphologie est celle d'un graphène aux feuillets très exfoliés, possédant une structure en partie graphitique s'organisant turbostatiquement.

L'aérogel de carbone est constitué de phases graphites nanocristallines empilées turbostatiquement et de carbones sp³ liés à la forme sphérique des particules. Sa morphologie en collier de perles lui confère une importante porosité interparticulaire.

Le NC7100 est constitué d'une partie amorphe et d'une partie graphitique différente de la structure des nanotubes. Les nanotubes sont constitués de plusieurs parois et possèdent peu de porosité. Cependant, la morphologie en tube peut s'entremêler pour former des pelotes et ainsi constituer un maillage 3D autour des particules de SnO₂. Pour moduler sa dispersion et sa réactivité, il est fonctionnalisé. La fonctionnalisation n'ayant eu qu'un effet léger sur les nanotubes, elle est présentée en annexe A.2.

Le SLG et l'AGC sont des carbones avec une importante porosité interparticulaire permettant d'accommoder les nanoparticules de SnO₂ et de limiter les changements de volume. Ces matériaux ont une activité électrochimique grâce à leur aptitude à adsorber du lithium réversiblement, mais leurs grandes surfaces spécifiques en comparaison avec le NC7100 favorisent aussi les phénomènes irréversibles.

III.2 Choix de la matrice carbonée : impact de la dimensionnalité du carbone

L'important changement de volume du SnO_2 lors de sa réaction réversible avec le lithium est un frein à son utilisation. L'emploi de matrices carbonées poreuses est un moyen efficace de limiter la dégradation de l'électrode.

Dans le chapitre II, les formulations d'électrodes sont réalisées avec 70 %m de SnO_2 , 20 %m de noir d'acétylène et 10 %m de PVDF. Dans cette partie, trois composites comprenant environ 20 %m de carbone sont réalisés à partir des trois carbones étudiés précédemment.

Afin d'obtenir un matériau avec une très haute densité d'énergie à l'échelle de l'électrode, la masse de matériau inactif électrochimique doit être minimisée. La lithiation du SnO_2 engendre la formation de Li_2O de façon majoritairement irréversible. Par conséquent, 26 %m de la matière provenant du SnO_2 et du lithium est déjà inactive électrochimiquement lors du cyclage. Le carbone s'ajoute à cette masse inactive si sa contribution à l'électrochimie est négligeable— cette assertion est par la suite discutée.

Ainsi, plus le taux de charge du SnO_2 dans la matrice carbonée est élevé, plus la capacité gravimétrique à l'échelle de l'électrode est importante, mais la limitation des changements de volume au cours du cyclage est moindre. Logiquement, l'encapsulation est d'autant meilleure que le taux de charge est limité. D'ailleurs, Nita et al. en étudiant ce paramètre obtiennent un optimum de performances pour une charge de 60% de particules de Sn/SnO_2 de 5 nm dans du carbone [186].

Cependant, dans notre étude, un taux de charge de 80 %m de SnO_2 dans 20 %m de carbone est fixé afin de maximiser les capacités gravimétriques de l'électrode, les 20 %m de noir d'acétylène classiquement employé sont remplacés par la matrice carbonée faisant partie du composite. Le taux de charge ne sera pas un paramètre étudié.

L'effet matrice est le principal effet recherché pour le composite. Cependant, les carbones étant aussi conducteurs électroniques, ils permettent de se défaire de l'utilisation de noir d'acétylène comme conducteur électronique dans l'électrode et donc de limiter l'ajout de masse inactive électrochimiquement.

Dans le Chapitre II, la synthèse du SnO_2 -solvothérmal-1/3-C600 permet d'obtenir le SnO_2 le plus performant. Ces conditions de synthèse sont donc répétées, mais le carbone est ajouté au chlorure d'étain pour obtenir les composites. Deux facteurs principaux liés aux carbones influenceront la répartition du SnO_2 avec le carbone dans le composite. Tout d'abord, la dimensionnalité du carbone (1D, 2D, 3D) a une influence.

Chaque carbone possède une porosité interparticulaire plus ou moins facilement accessible par le SnO_2 . Par ailleurs, leur structure comprend des défauts. Ces défauts pourront servir de points d'ancrage pour les réactions non covalentes du SnO_2 avec le carbone par des interactions de type électrostatique : les liaisons hydrogène et interactions de Van der Waals [290]. En conséquence, les fonctions de surface favoriseront une répartition plus homogène du SnO_2 à la surface du carbone. Dans le Chapitre II puis dans la première partie du Chapitre III, les propriétés du SnO_2 et du carbone sont étudiées. Ces travaux permettent par la suite de distinguer les comportements unitaires et de mettre en évidence les nouvelles propriétés propres au composite.

III.2.1 Synthèse de composites en autoclave

Dans le Chapitre II, des nanoparticules SnO₂ sont synthétisées avec différentes méthodes de synthèse. Le résultat des caractérisations physico-chimiques montre un fort lien entre la méthode de synthèse et les propriétés électrochimiques du SnO₂. Les conditions de synthèse utilisées dans cette partie correspondent donc aux conditions de synthèse du matériau SnO₂ solvothermal-1/3-C600 ayant obtenu les meilleures performances électrochimiques. Les quantités de matière sont calculées afin d'obtenir un composite comprenant environ 20 %m de carbone.

Dans une solution (1), 4,74 g de chlorure d'étain (IV) (0,01359 mol de SnCl₄.5H₂O) sont dissous dans 55 ml d'éthanol sous agitation. Dans une solution (2), 0,5 g d'aérogel de carbone synthétisé en laboratoire AGC, de graphène commercial SLG ou de nanotubes commerciaux fonctionnalisés en laboratoire f-NC7100 sont dispersés dans 50 ml d'éthanol. Puis (2) est ajouté à (1) sous agitation magnétique. Dans une solution (3), 2,952 g d'hydroxyde de sodium (0,07380 mol de NaOH) sont dissous dans 35 ml d'eau distillée sous agitation. La solution (3) est ensuite ajoutée goutte à goutte à la solution (1+2) puis laissée sous agitation 15 min. Le pH est contrôlé égal à 11.

Par la suite, le mélange est introduit dans l'autoclave puis porté en température à 180 °C pendant 24 h sous une pression équivalente à 20 bars. Le mélange est ensuite lavé plusieurs fois à l'eau déminéralisée au Büchner avec un filtre membrane 0,4 µm, jusqu'à obtenir un pH égal à 7. Le solide récupéré est finalement séché une nuit à 60 °C.

Dans le cas des nanotubes de carbone, avant synthèse les nanotubes fonctionnalisés (annexe A.2) sont dispersés dans 50 ml d'éthanol. La solution (2) est sonifiée 30 minutes à 30 % de puissance avec un cycle réparti en 4 périodes.

Comme pour le SnO₂, les composites sont traités thermiquement après synthèse. Afin de ne pas oxyder les carbones à l'air, le traitement thermique est réalisé sous diazote (N₂) à 600 °C pendant 5 heures. Trois composites sont ainsi synthétisés et ont les appellations suivantes :

- **SLG/SnO₂-N600**, pour le composite SLG commercial et SnO₂ obtenu par précipitation à partir de SnCl₄.H₂O en autoclave puis traitement thermique sous N₂ à 600 °C ;
- **NC7100/SnO₂-N600**, pour le composite NC7100 commercial fonctionnalisé et SnO₂ obtenu par précipitation à partir de SnCl₄.H₂O en autoclave puis traitement thermique sous N₂ à 600 °C ;
- **AGC/SnO₂-N600**, pour le composite AGC synthétisé au laboratoire et SnO₂ obtenu par précipitation à partir de SnCl₄.H₂O en autoclave puis traitement thermique sous N₂ à 600 °C.

III.2.2 Caractérisations structurales

III.2.2.a Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des composites sont présentés en Figure 74. Les raies de diffraction des composites sont indexées selon la variété rutil de la phase SnO₂. Les synthèses en autoclave conduisent à l'obtention de SnO₂ cristallisés. Aucune raie de diffraction ne pouvant correspondre à du graphite n'est observée. La taille de cristallites est calculée grâce à la formule de Scherrer (annexe B.6.1). Les tailles sont listées dans le Tableau 28. Par rapport aux synthèses réalisées dans le Chapitre II dans les mêmes conditions expérimentales, mais sans l'ajout de carbone, la taille des domaines cristallins des nanoparticules de SnO₂ est semblable.

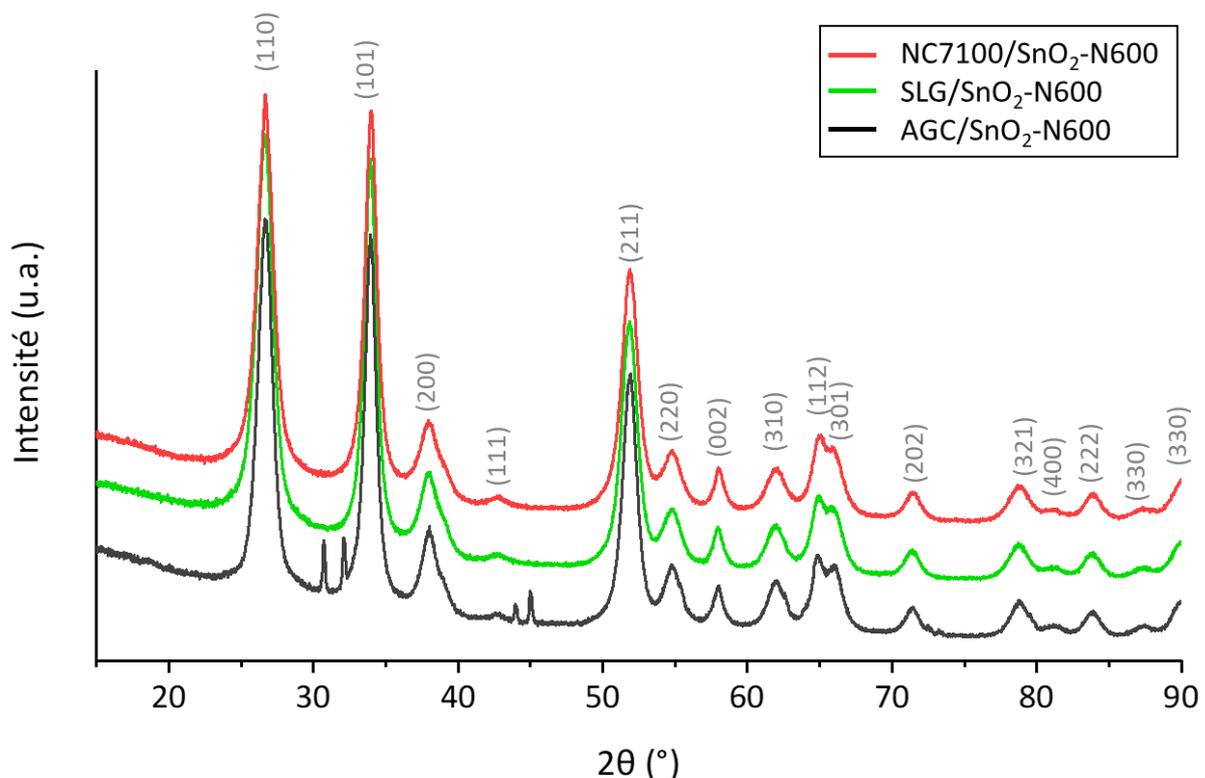


Figure 74 : Diffractogrammes des rayons X des composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600.

Tableau 28 : Taille de cristallites de SnO₂ calculée par la formule de Scherrer et paramètres de maille affinés par la méthode de Le Bail.

	a = b (Å)	c (Å)	χ^2	Domaines cristallins (nm)	
				Plan (110)	Plan (101)
SLG/SnO ₂ -N600	4,7402 ± 0,0012	3,1830 ± 0,0008	16,5	12,6	17,8
AGC/SnO ₂ -N600	4,7389 ± 0,0002	3,1860 ± 0,0002	16,0	14,6	21,3
NC7100/SnO ₂ -N600	4,7384 ± 0,0004	3,1794 ± 0,0003	1,9	12,9	18,1

Un affinement de la position des raies de diffraction est réalisé avec la méthode de Le Bail, dont l'illustration est disponible dans la Figure 75. Les paramètres de maille affinés sont répertoriés dans le Tableau 28. Dans les cas de NC7100/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600, les diffractogrammes peuvent être entièrement affinés en utilisant les paramètres de maille du SnO₂ quadratique. Dans le cas de l'AGC/SnO₂-N600, une seconde phase cristalline coexiste avec le

SnO₂. Cette autre phase correspond à la phase quadratique de β-Sn (groupe d'espace I41/amd avec $a_{th} = b_{th} = 5,8317 \text{ \AA}$, $c_{th} = 3,1813 \text{ \AA}$). D'après le diagramme d'Ellingham, aux alentours de 600 °C, une réaction d'oxydoréduction peut se produire entre le carbone et le SnO₂ selon l'équation suivante :



Le carbone AGC s'est illustré par ATG à l'air comme le carbone ayant la température d'oxydation la plus basse comparée au NC7100 et au SLG ce qui explique l'observation d'étain dans le cas du composite AGC/SnO₂-N600 et non dans le cas des composites SLG/SnO₂-N600 et NC7100/SnO₂-N600. Le résultat des analyses thermogravimétriques des composites non traités sous air et sous gaz inerte est présenté en annexe A.5.

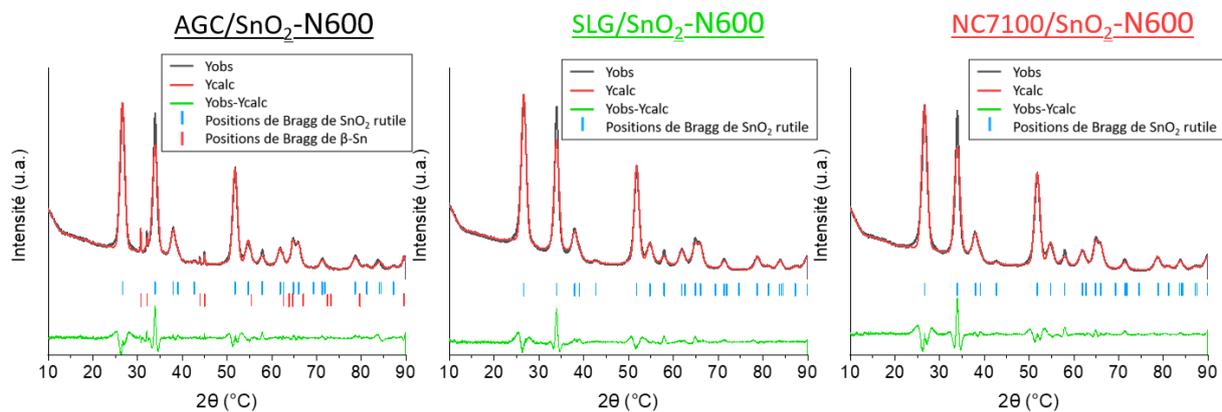


Figure 75 : Affinements selon la méthode de Le Bail des composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600.

III.2.2.b Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des composites sont exposés dans la Figure 76, les déplacements des bandes, les rapports I_D/I_G et la longueur de cohérence sont retranscrits dans le Tableau 29.

Le spectre du composite SLG/SnO₂-N600 présente des nouvelles bandes à 2423 et 2693 cm⁻¹. Cette dernière correspond à la bande 2D. L'apparition de la bande 2D est significative d'une séparation des feuillets de SLG lors de la synthèse du composite. Le déplacement de la bande G est aussi un témoin d'un déempilement des feuillets du SLG. Ainsi, plus le nombre de parois de graphène est élevé, plus le déplacement de la bande G se rapproche de 1580 cm⁻¹. Pour SLG et SLG/SnO₂-N600, la bande G est à 1586 et 1589 cm⁻¹ respectivement, confirmant la diminution du nombre de parois empilées dans le composite.

Par ailleurs, le déplacement de la bande 2D, sa largeur à mi-hauteur très large et son intensité indiquent que le graphène est toujours composé de plusieurs couches. Pour un graphène monoparoi la largeur à mi-hauteur de la bande 2D est 30 cm⁻¹ et le rapport I_{2D}/I_G est de 0,063 [291]. Dans cette étude, la largeur à mi-hauteur de la bande 2D est 120 cm⁻¹ et le rapport I_{2D}/I_G est d'environ 2.

Le rapport I_D/I_G diminue entre le carbone SLG et le composite SLG/SnO₂-N600. Pour le SLG, les données du fournisseur sur l'épaisseur des feuillets sont inférieures aux valeurs obtenues par caractérisation. En conséquence, un effet de réempilement est suspecté. Ce phénomène

peut conduire à des contraintes internes et des déformations du réseau. Cependant, la séparation des feuillets lors de la synthèse composite peut permettre de libérer les contraintes et explique la diminution de l'intensité de la bande D.

Le composite AGC/SnO₂-N600 exprime un spectre Raman semblable à celui de l'AGC. Cependant, le ratio I_D/I_G augmente. La synthèse composite engendre donc la création de défauts structuraux pour le carbone. Par ailleurs, les diffractogrammes mettent en évidence la présence d'étain dans ce composé. L'oxydation du carbone par réduction du SnO₂ entraîne l'émission de CO₂. Cette perte d'atomes de carbone génère des cavités et augmente le désordre du carbone. Néanmoins, l'effet n'est cependant pas dissociable des autres phénomènes créant ou enlevant du désordre.

Les spectres Raman des nanotubes de carbone sont obtenus entre 50 et 2000 cm⁻¹ afin d'observer la gamme des RBM. Le spectre du composite NC7100/SnO₂-N600 est analogue au NC7100. Une bande large suivie d'une bande fine est observée à 600 cm⁻¹. Ces bandes sont caractéristiques de la signature Raman du SnO₂ [292]. À 1100 cm⁻¹ une bande très large caractéristique de la lame de verre sur laquelle est posé le matériau pendant l'analyse est également obtenue. Enfin, l'observation d'un épaulement à la bande G caractéristique de la bande D' et l'augmentation du ratio I_D/I_G prouve une légère augmentation du désordre du carbone après synthèse. D'ailleurs, Pietrass et al. démontrent l'apparition de la bande D' et l'augmentation du rapport I_D/I_G comme liés à la diminution de la conduction électronique lorsque des défauts structuraux sont introduits dans les MWCNT [293].

Tableau 29 : Déplacements Raman et rapport des bandes D et G pour les carbones et les composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600.

	Déplacement de la bande D (cm ⁻¹)	Déplacement de la bande G (cm ⁻¹)	Déplacement de la bande D' (cm ⁻¹)	Rapport I _D /I _G (intensité)	L _a (nm)
SLG	1358,6	1586,6	/	0,98	5,3
SLG/SnO ₂ -N600	1359,1	1589,4	/	0,74	6,0
AGC	1344,3	1591,7	/	0,95	4,6
AGC/SnO ₂ -C600	1343,6	1591,7	/	1,01	4,3
NC7100	1344,2	1570,6	/	0,27	16,3
NC7100/SnO ₂ -N600	1343,6	1569,9	1608,4	0,34	12,7

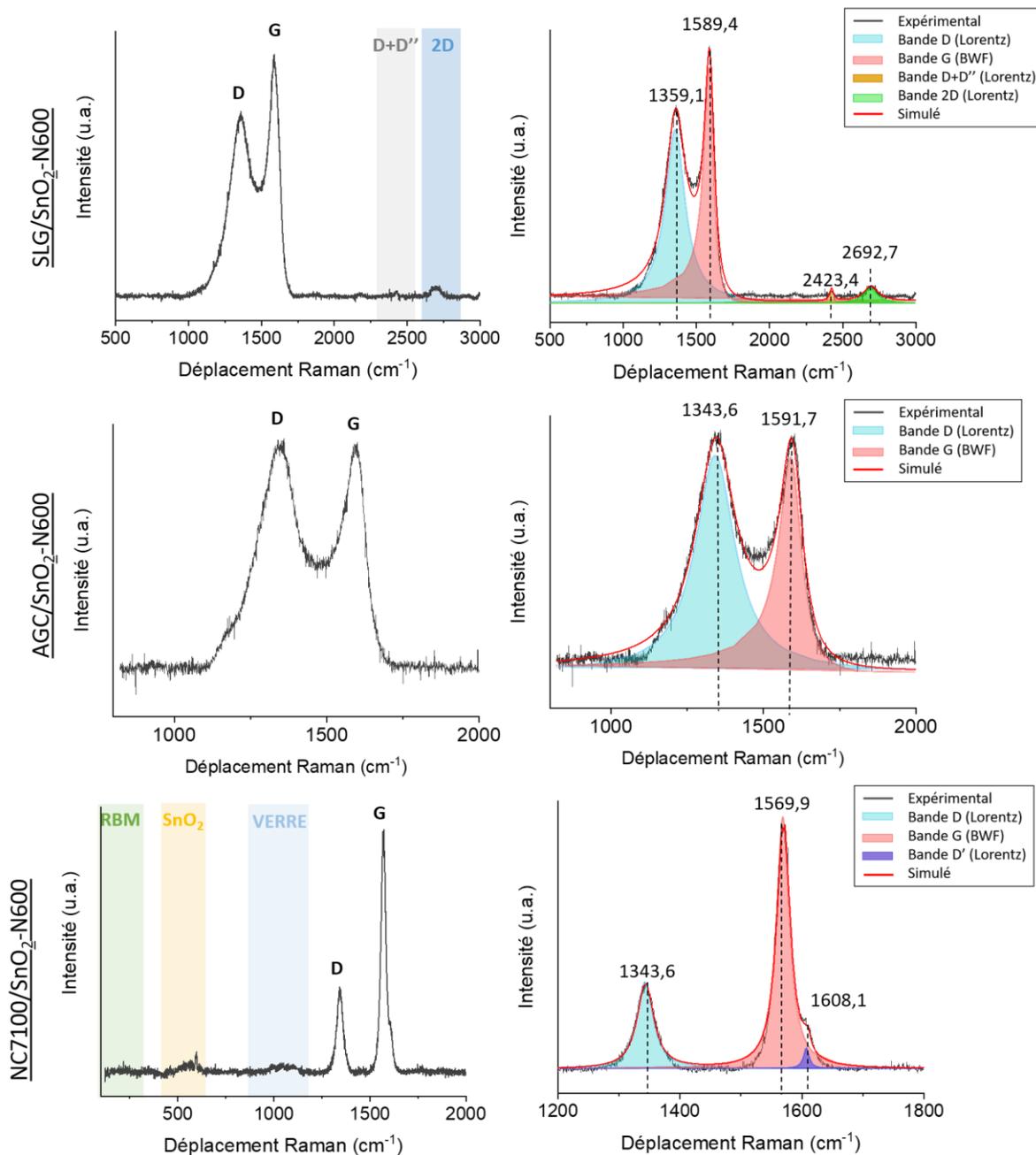


Figure 76 : Spectres Raman des composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600.

III.2.2.c Résonance paramagnétique électronique

Dans le Chapitre II, la présence de centres paramagnétiques pour le SnO₂ est démontrée comme critique pour les performances électrochimiques. La synthèse solvothermale n'a pas lieu de conduire à la formation de ces centres. Cependant, la présence de carbone dans la synthèse peut influencer sur la formation de défauts. En conséquence, une étude par RPE des composites est réalisée afin de valider l'absence de centres paramagnétiques potentiellement néfastes aux performances électrochimiques.

Par ailleurs, les carbones dans les composites possèdent une structure avec des défauts structuraux et des liaisons pendantes. La RPE donne alors des informations sur la structure des carbones dans le composite [294].

Les spectres RPE des composites sont exposés dans la Figure 77. L'analyse est réalisée sous air et sous vide afin d'identifier si les centres paramagnétiques se trouvent en surface –en contact avec l'oxygène de l'air – ou au cœur du matériau – protégés de l'oxygène et donc visibles sous vide.

Les composites présentent tous un signal paramagnétique sans interactions hyperfines. Le facteur de Landé du SnO₂ aérogel-C600 obtenu dans le Chapitre II et celui des composites est produit dans le Tableau 30.

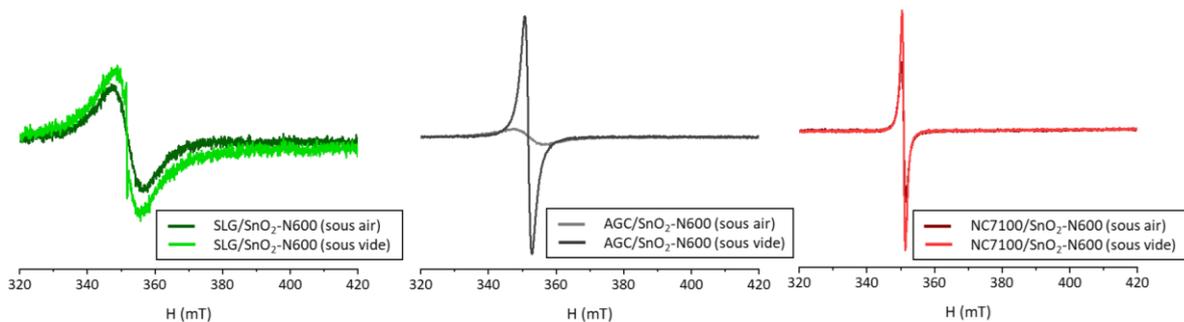


Figure 77 : Spectres RPE sous air et sous vide des composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600.

Tableau 30 : Facteurs de Landé sous vide des composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600.

	Facteur de Landé g
Aérogel-C600 (SnO ₂)	1,8856
SLG/SnO ₂ -N600	2,0045
AGC/SnO ₂ -N600	2,0033
NC7100/SnO ₂ -N600	2,0077

Le spectre RPE du SLG/SnO₂-N600 est composé d'une seule raie avec un facteur de Landé égal à 2,0045. Cette valeur est celle attendue lors de l'étude des graphènes mono ou multiparois à température ambiante [295]. Les spectres sous air et sous vide sont similaires, ce qui implique que les centres paramagnétiques sont distribués dans tout le matériau.

Le composite AGC/SnO₂-N600 présente un signal peu intense sous air et bien plus intense sous vide. Ce phénomène est lié à la structure des particules d'aérogel de carbone. Elles sont constituées de beaucoup de bords de plan de graphite et donc de beaucoup de liaisons pendantes. À l'air, ces liaisons vont réagir avec l'oxygène et l'eau. Sous vide le facteur g du composite AGC/SnO₂-N600 est égal à 2,0034. Pour ce type de carbone, la conductivité des matériaux ainsi que la taille des particules peuvent avoir une influence sur la valeur de g [296].

Le composite NC7100/SnO₂-N600 est composé d'un signal intense sous air et sous oxygène. Son facteur g sous vide est égal à 2,0077. Pour les nanotubes de carbone multiparois le facteur de Landé g attendu est égal à 2,0251 ± 0,0015 à température ambiante [297]. Le signal observé

peut provenir de la présence d'un résidu de catalyseur métallique ayant servi pour la synthèse des nanotubes.

Pour le composite NC7100/SnO₂-N600 un second pic est observé à un facteur de Landé égal à 2,0043. Ce signal peut être attribué aux défauts paramagnétiques du carbone [293,298].

La Figure 78 présente une comparaison des spectres RPE des composites sous vide. L'intensité des spectres est normalisée par la masse de matériau utilisé pour la mesure. Un comparatif de la quantité de centres paramagnétiques peut être réalisé. Le AGC/SnO₂-N600 présente le pic le plus intense, ce résultat est cohérent avec la structure très désordonnée de l'aérogel de carbone en comparaison avec les autres types de carbone. Le composite NC7100/SnO₂-N600 présente un pic intense, mais correspondant probablement au catalyseur de synthèse.

Même si ce pic est intense, la présence de catalyseur n'est pas observée par d'autres techniques de caractérisation laissant présager qu'il est présent seulement en infime quantité dans le carbone NC7100 initial. D'ailleurs, les données du fournisseur indiquent que la présence de métaux de transition est à un pourcentage inférieur à 1 %. Une analyse ICP-MS permettrait de déterminer la quantité réelle de catalyseur, une ATG aussi à condition de pouvoir tester au moins 100 mg de produit.

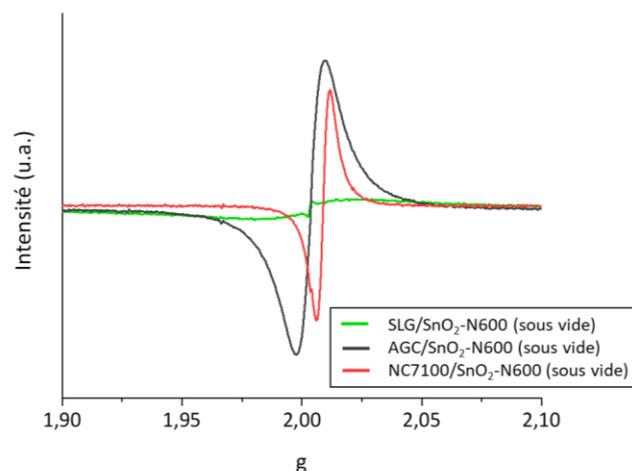


Figure 78 : Spectres RPE sous vide des composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600 avec normalisation de l'intensité par rapport à la masse de matériaux.

Pour tous les composites, aucun paramagnétisme lié à des défauts du SnO₂ n'est identifié.

III.2.3 Caractérisations morphologiques

III.2.3.a Microscopie

De la microscopie est réalisée sur les composites. Dans le Chapitre II, les tailles de particules de SnO₂-18024-1/3-C600 observées par MEB sont de $17,6 \pm 1,2$ nm en longueur et $7,0 \pm 0,4$ nm en largeur.

Pour le composite SLG/SnO₂-N600 synthétisé à partir du graphène commercial en autoclave, les images MEB du SLG et du SLG/SnO₂-N600 sont présentées en Figure 79. Les feuillettes de graphène dans le composite sont bien plus expansés que ceux du graphène SLG brut. Ce

résultat est en accord avec les observations faites par spectroscopie Raman. Des particules de SnO_2 sont observables sur la surface des feuillets de graphène et sous forme d'agrégats entre les feuillets. Les agrégats sont composés de particules sphériques de $21,7 \pm 0,3$ nm de diamètre.

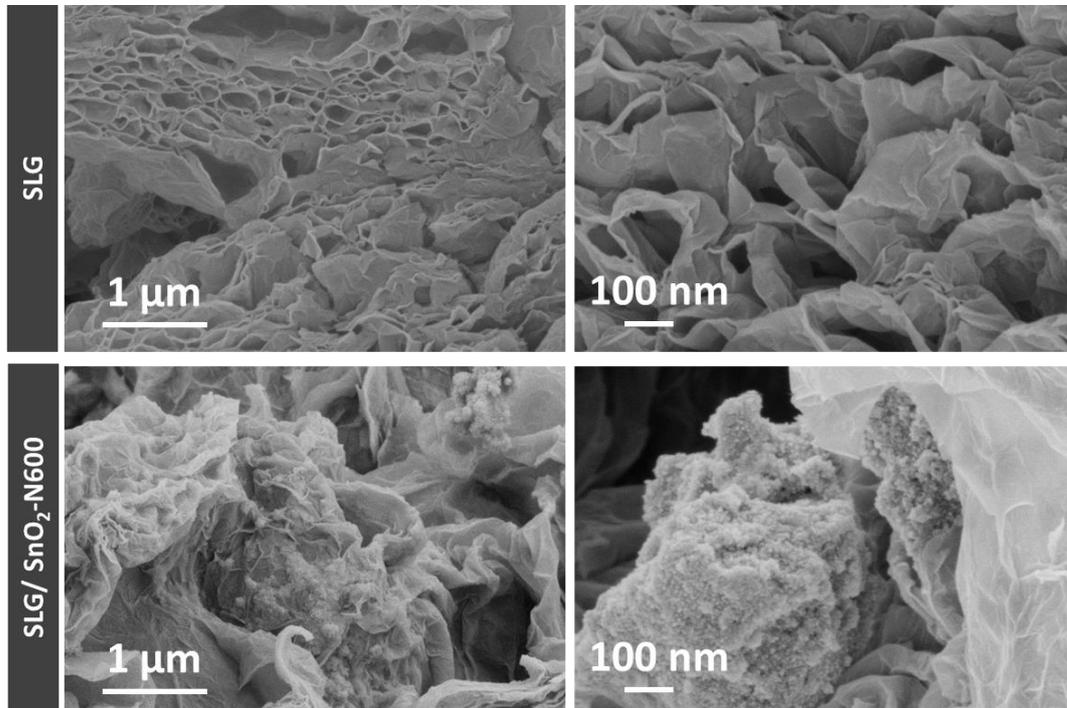


Figure 79 : Images MEB du SLG et du SLG/ SnO_2 -N600 à différents grossissements.

Les images MEB du carbone AGC et du composite AGC/ SnO_2 -N600 sont proposées en Figure 80. Concernant le composite, le mélange semble homogène, l'aérogel de carbone AGC et le SnO_2 ne peuvent être distingués. Le composite est constitué de particules de $30,3 \pm 0,7$ nm de diamètre. La microscopie ne permet pas de trancher sur la nature de ces particules. Cependant, leur morphologie est similaire à celle de l'AGC – diamètre de particules $24,5 \pm 0,5$ nm.

L'augmentation importante du diamètre de particules peut indiquer que des particules de SnO_2 nanométriques ont recouvert la surface de l'AGC. Le carbone AGC est celui présentant le plus de défauts structuraux. Ces défauts servent de points de greffages lors de la synthèse du SnO_2 conduisant à un recouvrement important de la surface.

D'importantes particules sphériques d'environ 600 nm sont aussi observées. Un pointé EDX permet d'identifier ces particules comme étant de l'étain métallique. Ce résultat est illustré dans le tableau de la Figure 80. Cette observation est en accord avec la phase β -Sn révélée par DRX.

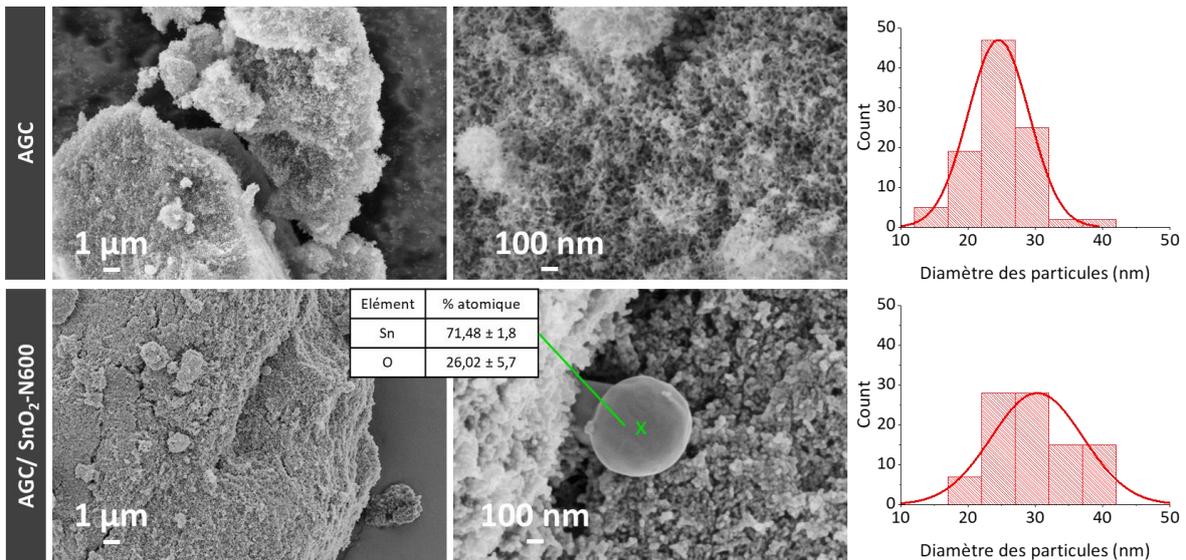


Figure 80 : Images MEB de l'AGC et de l'AGC/SnO₂-N600 à différents grossissements.

Les images MEB du carbone NC7100 et du composite NC7100/SnO₂-N600 sont proposées en Figure 81. Au moins fort grossissement, les nanotubes sont bien visibles, mais pas les particules de SnO₂. À plus fort grossissement, les particules de SnO₂ sont visibles sous la forme de petits agrégats de particules de $25 \pm 0,4$ nm dispersés dans le réseau formé par les nanotubes. Pour les nanotubes NC7100, une fonctionnalisation avait été réalisée. Cependant, son effet a été montré comme très léger et aucune preuve de la formation de groupements à la surface des NC7100 n'a pu être mise en évidence dans l'annexe B.1.2. En conséquence, les interactions électrostatiques entre le carbone et le SnO₂ sont minimales et les particules de SnO₂ sont difficilement dispersées à la surface du carbone.

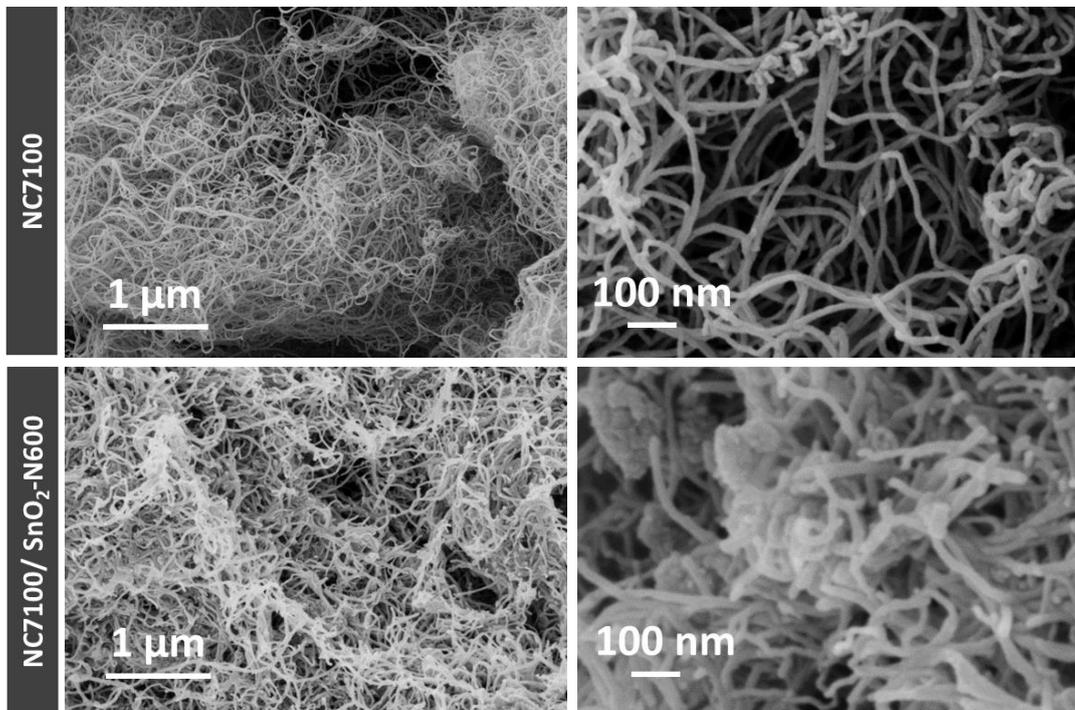


Figure 81 : Images MEB du NC7100 et du NC7100/SnO₂-N600 à différents grossissements.

Au regard de l'étude par microscopie de la morphologie des composites, le composite AGC/SnO₂-N600 semble être homogène. La présence d'une quantité importante de défauts dans l'AGC explique le recouvrement important du SnO₂ sur l'aérogel.

En raison du très large excès de SnO₂ (80 %m par rapport au carbone 20 %m), les particules de SnO₂ se présentent sous la forme d'agrégats plus ou moins importants dans les composites SLG/SnO₂-N600 et NC7100/SnO₂-N600.

La morphologie en bâtonnets précédemment observée pour les particules de SnO₂ synthétisées dans les mêmes conditions que les composites n'est pas obtenue pour ces derniers. La synthèse du composite conduit donc à l'obtention d'une nouvelle entité, en cause les modifications des interactions avec la présence de carbone.

III.2.3.b Adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption à l'azote des composites ainsi que la surface spécifique différentielle en fonction de la taille de pores sont données en Figure 82.

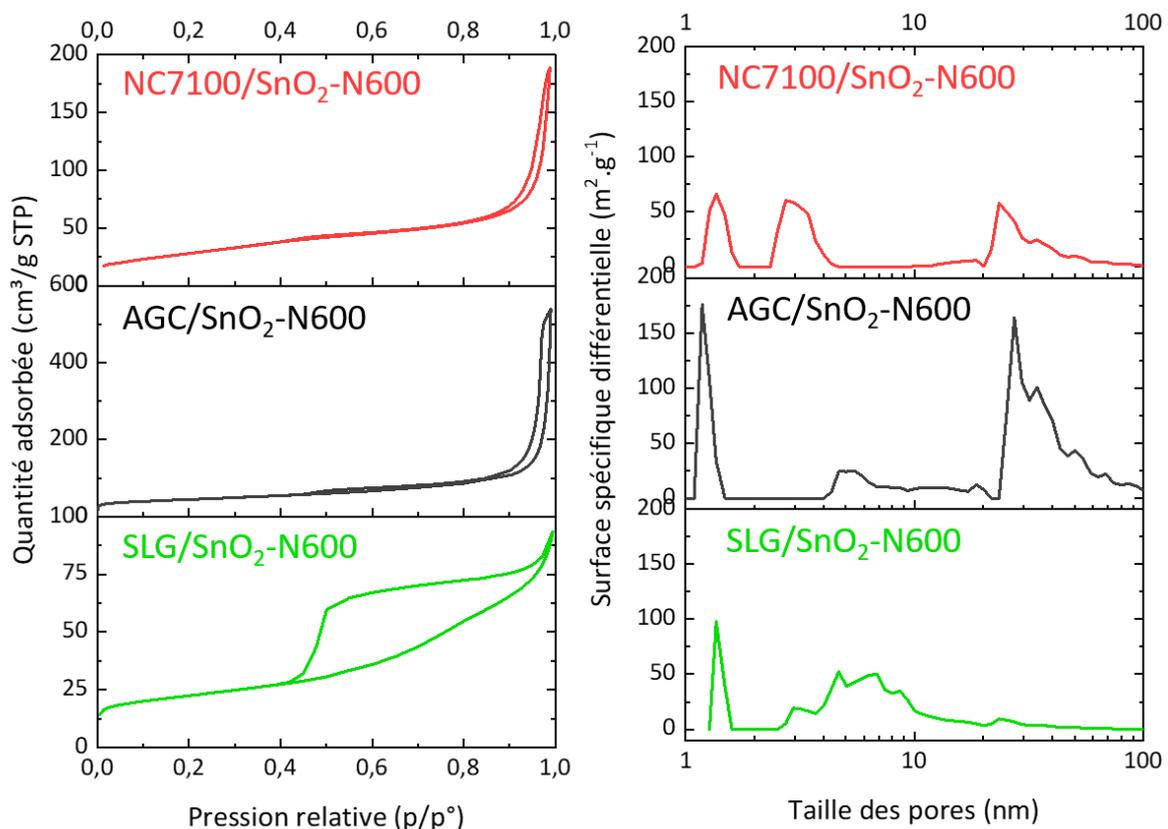


Figure 82 : Isothermes d'adsorption à l'azote à 77K et surface spécifique différentielle en fonction de la taille de pores (DFT) des composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600

Les effets du SnO₂ et du carbone sont difficiles à discriminer. Les carbones ont globalement une très grande surface spécifique. Les composites étant composés à environ 20 % de carbone seulement, une importante perte de surface est donc attendue entre les carbones bruts et les composites.

Dans le Chapitre II, le SnO₂ obtenue après synthèse solvothermale (solvothermal-1/3-C600) a une SSA 47 m².g⁻¹ ainsi qu'une porosité principalement interparticulaire. La porosité et la surface du solvothermal-1/3-C600 sont bien inférieures à celles carbonées.

La surface BET et les surfaces et volumes de pores des composites sont énumérés dans le Tableau 31. Dans ce tableau, un calcul de la SSA en considérant seulement le ratio 20/80 carbone/SnO₂ en masse et les surfaces spécifiques des constituants initiaux est réalisé. Il est noté : *SSA calc.* Cette valeur correspond à la surface développée du carbone et du SnO₂ solvothermal-1/3-C600 mélangés sans aucune interaction et aucun recouvrement entre le carbone et le SnO₂. De la même manière, les valeurs de surface et volume de pores calculées sont présentées dans le Tableau 31 à la ligne : *calc 20/80*.

Tableau 31 : Surface spécifique (BET) et répartition du volume poreux (DFT) des composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600 des carbonés SLG (graphène commercial), AGC (aérogel synthétisé en laboratoire) et NC7100 (MWCNT commerciaux) et du SnO₂ solvothermal (1/3) synthétisé dans le Chapitre II.

	BET SSA (m ² .g ⁻¹)	S _{micro} DFT (m ² .g ⁻¹)	S _{méso} DFT (m ² .g ⁻¹)	V _{micro} DFT (cm ³ .g ⁻¹)	V _{méso} DFT (cm ³ .g ⁻¹)	V _{total} (cm ³ .g ⁻¹) p/p°=0,98
SnO ₂ solvothermal (1/3)	47,6 ± 0,2	4,3	15,3	0,0054	0,0717	0,1045
SLG	1479 ± 25	/	478	/	2,7724	5,6657
SLG/SnO ₂ -N600	74,4 ± 0,8	4,6	22,7	0,0032	0,0982	0,1445
<i>Calc 20/80</i>	<i>316</i>	<i>3,5</i>	<i>103,2</i>	<i>0,0044</i>	<i>0,5848</i>	<i>1,2167</i>
AGC	559 ± 13	83,5	146,6	0,0506	2,1973	3,2108
AGC/SnO ₂ -N600	148 ± 2	28,4	35,5	0,0127	0,4978	0,8345
<i>Calc 20/80</i>	<i>133</i>	<i>17,8</i>	<i>37,6</i>	<i>0,0131</i>	<i>0,4330</i>	<i>0,7258</i>
NC7100	118 ± 1	6,4	54,7	0,0034	0,5623	0,7361
NC7100/SnO ₂ -N600	100,1 ± 0,5	5,9	20,9	0,0041	0,1766	0,3139
<i>Calc 20/80</i>	<i>57</i>	<i>4,7</i>	<i>22,0</i>	<i>0,0051</i>	<i>0,1551</i>	<i>0,2308</i>

Dans le cas du composite SLG/SnO₂-N600, comparé au carbone SLG, la branche d'adsorption monte lentement vers p/p° égal à 1 puis semble se stabiliser. La désorption se fait lentement jusqu'à environ 0,5 p/p° puis diminue fortement. Cette hystérèse est du type H2 caractéristique de pores en forme de bouteilles. La porosité est majoritaire pour des pores entre 10-20 nm pouvant correspondre à la porosité interparticulaire des particules de SnO₂. Zhao et al. identifient ce type de porosité pour des composites graphène oxydé/SnO₂. Ils revendiquent que ce type de porosité est causé par l'adsorption de gaz entre les particules de SnO₂ recouvrant des feuillets de graphène [299]. Ce résultat est en accord avec l'observation par microscopie des particules de SnO₂ sur la surface des feuillets.

La surface spécifique du composite SLG/SnO₂-N600 a drastiquement diminué par rapport au carbone SLG – respectivement 74,1 et 1479 m².g⁻¹ pour le SLG/SnO₂-N600 et le SLG – et est très éloignée de la valeur de *SSA calc.* Ce phénomène peut être expliqué d'une part par l'effet de recouvrement du SnO₂ sur le carbone et d'autre part par la présence de feuillets de graphène froissés entre les agrégats de SnO₂.

La microporosité et la mésoporosité du composite SLG/SnO₂-N600 sont proches de celles du SnO₂-18024-1/3-C600. Ce résultat indique aussi que la surface et la porosité des feuillets sont probablement recouvertes de particules de SnO₂.

Le composite AGC/SnO₂-N600 présente une isotherme de type H1 similaire à celle du AGC, avec des branches d'adsorption et désorption parallèles, caractéristiques de pores cylindriques interconnectés. La SSA du composite AGC/SnO₂-N600 et sa porosité sont proches de

celles calculées. Le recouvrement des particules d'AGC par du SnO₂ a diminué la microporosité tout en gardant une mésoporosité. Ce résultat correspond aux observations faites par microscopie. Le SnO₂ recouvre la surface des particules de carbone, mais garde la morphologie 3D poreuse de l'aérogel de carbone.

Le composite NC7100/SnO₂-N600 présente une isotherme de type H1 similaire à celle des NC7100 bruts. Les branches d'adsorption et désorption sont presque parallèles. Ce type d'hystérèse est caractéristique de pores cylindriques interconnectés. La SSA du composite est proche de celle des NC7100 bruts et de la valeur de SSA *calc*. La porosité est légèrement inférieure à celle théorique. La microporosité n'est pas modifiée dans le composite, mais la mésoporosité diminue. Une majorité du SnO₂ est insérée sous forme d'agrégats dans la porosité fournie par l'enchevêtrement des tubes de NC7100.

L'importante diminution de la surface spécifique des composites par rapport aux carbones est un avantage pour l'électrochimie. Une grande surface spécifique est synonyme de formation de beaucoup de SEI et donc de beaucoup d'irréversibilité du premier cycle. Par ailleurs, l'activité vis-à-vis du lithium des carbones AGC et SLG est principalement liée à de l'adsorption. En conséquence, l'importante perte de SSA du composite SLG/SnO₂-N600 étant liée à une perte de SSA du carbone, l'activité électrochimique du carbone dans les composites sera donc fortement diminuée. Le composite AGC/SnO₂-N600 a aussi une réactivité liée à l'adsorption de lithium. Sa perte de surface est moins drastique que pour le SLG/SnO₂-N600, mais sa capacité est aussi bien moins importante. Les carbones représentent environ 20 % de la masse des composites. Il est alors possible de considérer que leur contribution aux phénomènes électrochimiques réversibles sera négligeable.

III.2.3.c Conclusion sur les caractérisations morphologiques des composites

Les images MEB ainsi que l'adsorption d'azote permettent d'obtenir de nombreuses informations sur l'agencement du carbone et du SnO₂ dans les composites. Au regard de ces résultats, des représentations schématiques des composites sont illustrées en Figure 83. Pour plus de clarté, les conclusions principales pour chaque composite sont indiquées à côté de ces schémas.

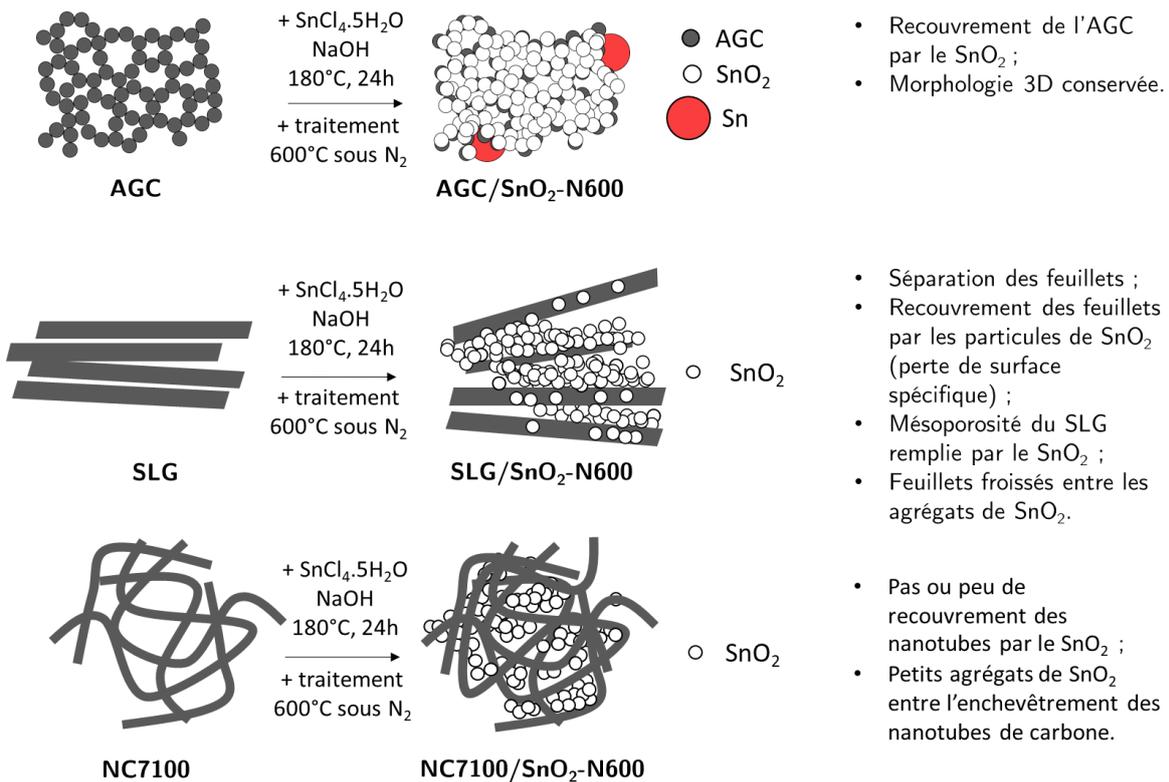


Figure 83 : Représentation schématique des composites et principales conclusions de l'étude par microscopie et adsorption d'azote.

III.2.4 Environnement chimique

III.2.4.a Infrarouge

Les spectres infrarouge des composites sont présentés en Figure 84. Les bandes infrarouges sont difficiles à distinguer, quelle que soit la longueur d'onde, ce qui signifie que les composites restent très conducteurs. Les spectres des composites sont semblables, une bande très large et peu intense à 3700-3650 cm⁻¹ est attribuée à l'eau adsorbée soit à la surface du carbone soit à la surface du SnO₂. Les bandes des liaisons Sn-OH covalentes sont très difficilement distinguables à 1300 cm⁻¹. L'environnement de l'étain est donc discuté par RMN ¹¹⁹Sn. Aux alentours de 1750-1600 cm⁻¹, d'autres bandes pouvant être attribuées aux vibrations des groupements OH liés à la surface des carbones sont identifiées [299].

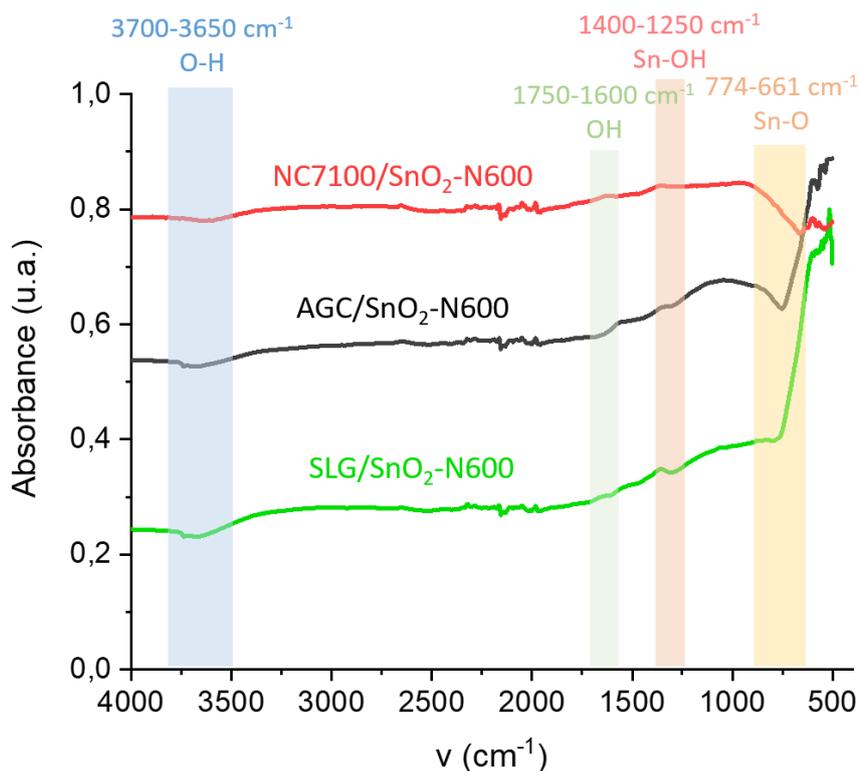


Figure 84 : FTIR-ATR des composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600.

III.2.4.b Résonance magnétique nucléaire

Des mesures par RMN ¹¹⁹Sn sont exposées en Figure 85. La bande identifiée comme correspondant à la liaison Sn-O est déconvoluée avec une fonction de Lorentz, le déplacement chimique et la largeur à mi-hauteur de la bande sont produits dans le Tableau 32. Pour les trois composites, un épaulement identifié dans le Chapitre II comme lié à la présence de liaisons Sn-OH est présent. Dans le cas du composite SLG/SnO₂-N600, l'épaulement n'est pas totalement déconvolué avec deux bandes. Ainsi, une contribution supplémentaire semble exister pour ce composé.

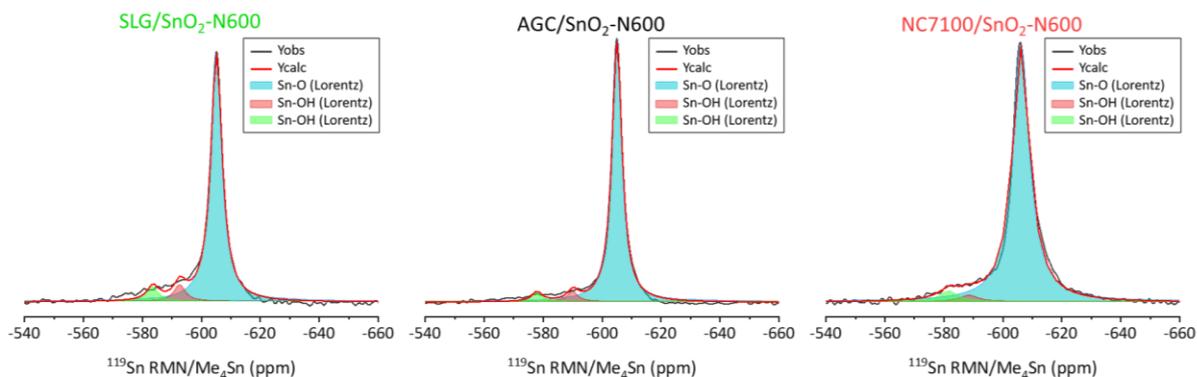


Figure 85 : Spectre RMN ¹¹⁹Sn (10 kHz) des composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600.

Les bandes Sn-O des trois composés sont décalées par rapport à la référence (- 604,4 ppm). Ce phénomène est un indicateur de la présence de centres paramagnétiques dans les matériaux pouvant provenir soit du SnO₂ soit du carbone.

En ce qui concerne l'environnement du SnO₂ dans le composite, deux groupes se distinguent. D'un côté les spectres des SLG/SnO₂-N600 et AGC/SnO₂-N600 ont une bande principale à - 605,1 ppm.

De l'autre, le spectre du NC7100/SnO₂-N600 a une bande principale de largeurs à mi-hauteur plus large et de déplacement chimique -606,2 ppm. Cet important décalage pourrait être lié à la présence d'une quantité infime de catalyseurs dans les nanotubes. Leur présence a pu être révélée grâce à des mesures RPE et induit un décalage du signal RPE du composite NC7100/SnO₂-N600 en comparaison avec le SLG/SnO₂-N600 et l'AGC/SnO₂-N600.

Tableau 32 : Déplacements chimiques isotropes (δ), largeurs à mi-hauteur (FWHM) et intensités relatives (I) des bandes de RMN ¹¹⁹Sn des composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600.

SLG/SnO ₂ -N600			AGC/SnO ₂ -N600			NC7100/SnO ₂ -N600			Attribution
δ (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	δ (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	δ (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	
- 605,1	4,7	89	- 605,1	4,1	93	- 606,2	7,2	94	Sn-O
- 592,8	4,7	6	- 590,1	4,1	4	- 588,6	7,2	2	SnO_{2-x}(OH)_x
- 583,6	4,7	5	- 577,9	4,1	3	- 581,8	7,2	4	SnO₂.H₂O

Les spectres RMN ¹H des composites sont exposés dans la Figure 86. Tous les matériaux présentent un signal intense caractéristique de la présence de proton dans les échantillons. En effet, ces protons proviennent des groupes fonctionnels à la surface des carbones ainsi que de l'eau adsorbée.

La RMN du ¹H n'est pas quantitative sans étalon interne. Cependant, les matériaux ayant été analysés dans les mêmes conditions, le rapport signal sur bruit et l'apparition de bandes de rotation permettent d'estimer grossièrement et à titre comparatif quel matériau possède le plus de protons. Ainsi, les spectres indiquent que le composite NC7100/SnO₂-N600 possède le moins de protons.

Le déblindage est aussi caractéristique de la présence de groupes hydroxyles et carboxyles. L'électronégativité de ces groupements va modifier la densité électronique du noyau d'étain et expliquer le déplacement. En accord avec les caractérisations précédentes, les composites SLG/SnO₂-N600 et AGC/SnO₂-N600 possèdent plus de groupements liés au carbone.

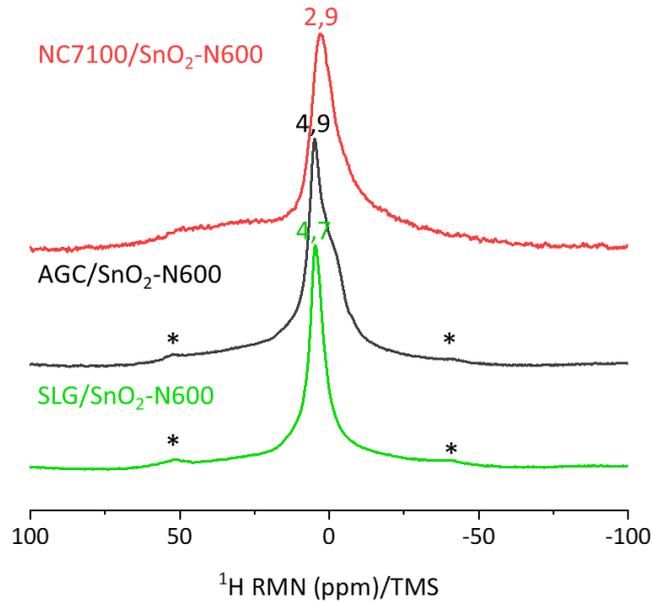


Figure 86 : Spectres RMN ¹H (14 kHz) des composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600.

III.2.5 Analyse thermique

Une analyse thermogravimétrique sous air est réalisée sur les composites afin d’obtenir la quantité de carbone dans chacun d’entre eux. Les résultats sont présentés en Figure 87.

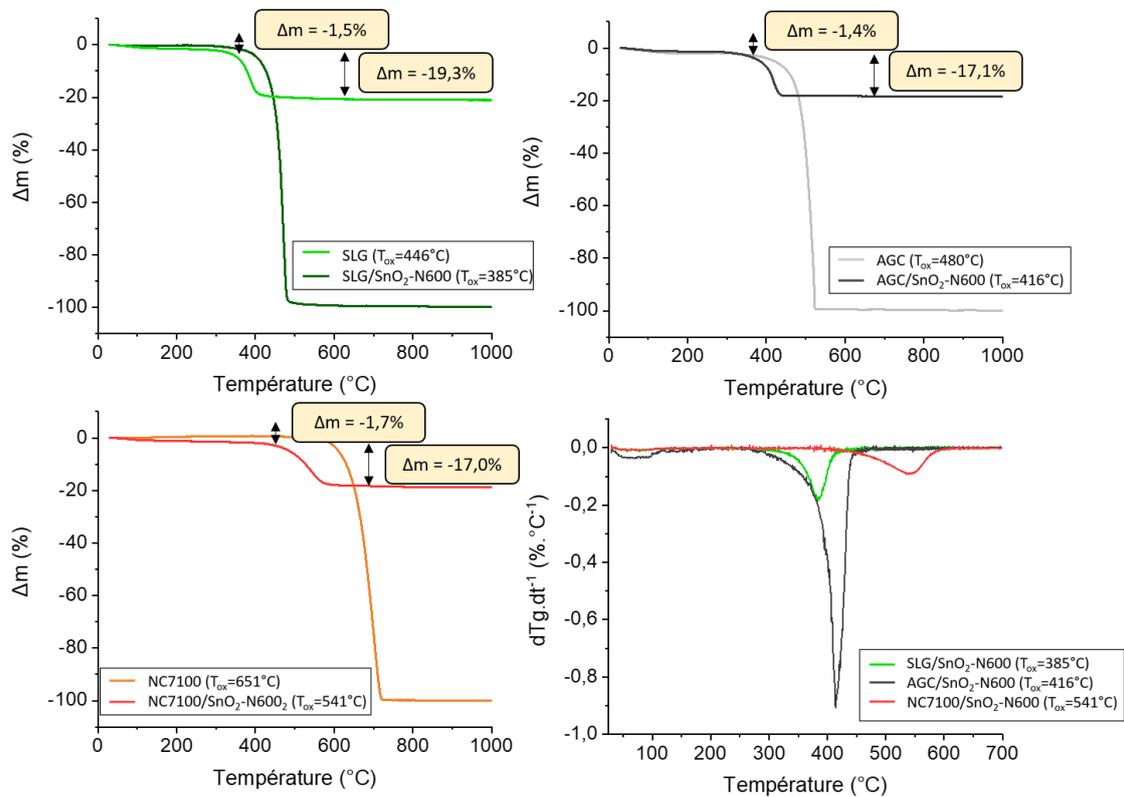


Figure 87 : Thermogrammes de 25 à 1000 °C, 2°C.min⁻¹, sous air des composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600 et leur dérivée.

Les composites sont traités thermiquement sous gaz inerte à 600 °C après la synthèse. Cette étape est essentielle pour les performances électrochimiques du SnO₂ et permet de se séparer des carbones pouvant être issus de la synthèse composite d'une partie des groupements de surfaces. Les analyses thermogravimétriques avant et après traitement à 600 °C sous gaz inerte sont proposées en annexe A.5.

Pour tous les composites, une perte d'environ 1,5 % est observée avant leur température d'oxydation à l'air. Cette perte est très linéaire, elle ne correspond donc pas seulement à une perte d'eau, mais aussi au départ des hydroxyles fortement liés à l'étain du SnO₂ ou à des défauts du carbone pouvant s'oxyder plus facilement que le reste du matériau.

Pour tous les composites, une perte d'environ 20 % est observée, cette partie correspond à l'oxydation des carbones à l'air. Dans le cas de l'AGC/SnO₂-N600, cette perte est légèrement inférieure (17,0 %). L'observation en DRX et en EDX de particules d'étain pour ce composé induit qu'une légère oxydation du carbone a eu lieu pouvant expliquer cette masse.

Dans le cas du composite NC7100/SnO₂-N600, la perte de masse est aussi de 17 %. Pour tous les composites, une diminution importante de la température d'oxydation est observée par rapport aux carbones bruts. La spectroscopie Raman n'a permis de mettre en évidence qu'une faible augmentation du désordre dans le carbone pour les composites NC7100/SnO₂-N600 et AGC/SnO₂-N600 et plutôt une diminution dans le cas du composite SLG/SnO₂-N600. La synthèse en autoclave crée de nouveaux défauts différents de ceux du carbone brut.

III.2.6 Performances électrochimiques des composites

Les caractérisations physico-chimiques montrent que les composites ne peuvent pas être considérés comme seulement des mélanges de SnO₂ et de carbone, mais comme des entités à part entière.

Ces composites sont caractérisés par électrochimie en demi-pile face au lithium. Les électrodes sont formulées avec 90 % de composite et 10 % de liant PVDF. Le carbone est présent à environ 20 % dans ces composites et son activité électrochimique est bien inférieure à celle du SnO₂ particulièrement pour le NC7100. De plus, le recouvrement de la surface de SLG et AGC par le SnO₂ dans le cas des composites SLG/SnO₂-N600 et AGC/SnO₂-N600 a réduit la surface spécifique du matériau et donc diminue l'adsorption du lithium sur le carbone. Par conséquent, afin de simplifier le calcul de la capacité et de pouvoir comparer avec l'étude du Chapitre II, l'activité réversible du lithium avec le carbone est considérée dans la suite comme négligeable.

Le calcul de la capacité est réalisé en considérant la masse de matériau actif comme étant la masse de SnO₂ dans chaque composite. La quantité de carbone est évaluée grâce à l'ATG et le pourcentage de SnO₂ pour chaque formulation est décrit dans le Tableau 33.

Tableau 33 : Répartition de la masse dans les dépôts d'électrodes pour les composites.

Formulation d'électrode	90 % Composite		10 % Liant (PVDF)
	%m SnO ₂	%m Carbone	
SLG/SnO ₂ -N600	72,6	17,4	10
AGC/SnO ₂ -N600	74,6	15,4	10
NC7100/SnO ₂ -N600	74,7	15,3	10

Dans le Chapitre II, les mesures électrochimiques sont réalisées sur le SnO₂ à 10 mA.g⁻¹. Afin de pouvoir réaliser plus de cycles plus rapidement, une densité de 40 mA.g⁻¹ est appliquée par la suite. L'influence de la densité de courant sur le composite NC7100/SnO₂-N600 est présentée en annexe A.6.

Les deux premiers cycles en régime galvanostatique à 40 mA.g⁻¹ ainsi que les deux premiers cycles en voltampérométrie cyclique à 0,005 mV.s⁻¹ des matériaux composites sont exposés dans la Figure 88.

Les profils électrochimiques des composites sont tous similaires à celui des SnO₂ présentés dans le Chapitre II. Le même travail de décomposition des contributions du premier cycle galvanostatique pour les composites est proposé dans le Tableau 34.

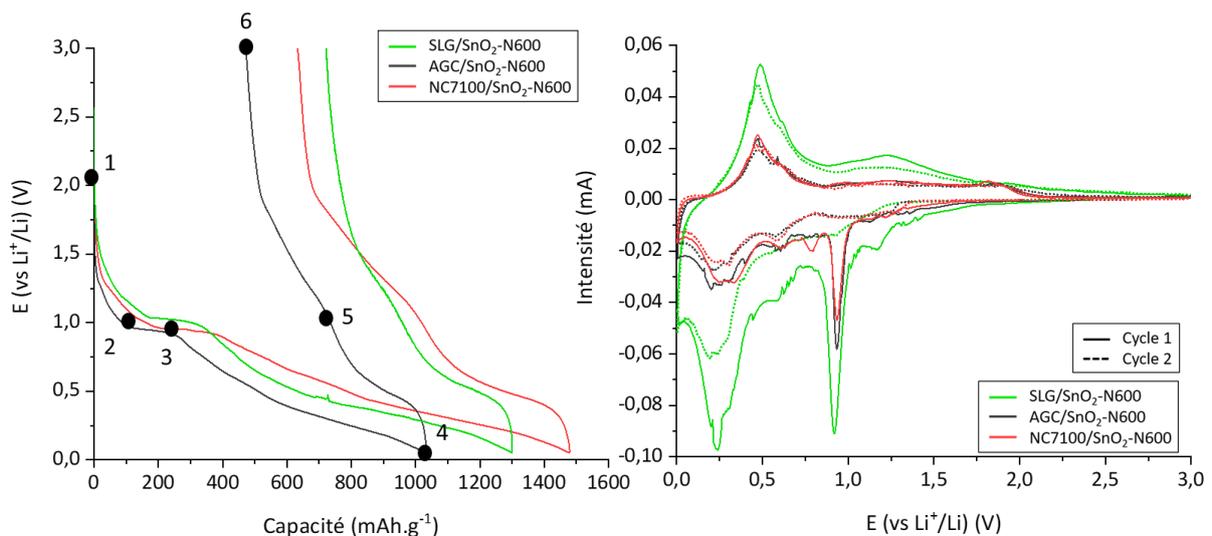


Figure 88 : Premiers et deuxièmes cycles galvanostatiques des composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600 à 40 mA.g⁻¹. Voltampérométries cycliques des composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600 à 0,005 mV.s⁻¹.

Les différentes contributions au profil électrochimique du SnO₂ sont décrites dans le paragraphe II.3.1. L'ajout du carbone même s'il reste minoritaire – environ 20 %m dans le composite – va augmenter l'irréversibilité du premier cycle en raison de sa grande surface spécifique. La synthèse du composite conduit à l'obtention d'un SnO₂ peu cristallisé et présentant des liaisons de type Sn-OH, ce type de SnO₂ est favorable aux performances électrochimiques des premiers cycles.

La partie avant plateau (1) – (2), liée à la présence de défauts pouvant être des hydroxyles, est présente pour les trois composites. L'identification par RMN de liaisons Sn-OH est en accord avec ce résultat.

Le plateau (2) – (3) à 1 V correspond à la conversion du SnO₂ en Sn métal. Sa longueur est liée à la cristallinité du SnO₂ [236]. En cohérence avec l'étude de Liu et al., les trois composites ont une cristallinité similaire et une longueur de plateau similaire. Ce plateau est facilement identifiable par voltampérométrie avec l'apparition d'un pic intense à 1 V et sa disparition après le premier cycle confirme son irréversibilité.

Les phénomènes de décharge et de charge sont limités pour les trois composites. Pour les SnO₂ synthétisés en autoclave dans le Chapitre II, les matériaux présentaient un supplément de capacité par rapport à la théorie. Dans le cas des trois composites, la capacité finale de la première décharge et de charge est inférieure à la théorie.

Pourtant, les caractéristiques physico-chimiques illustrent que le SnO₂ dans les composites est semblable à celui synthétisé dans le Chapitre II. La principale différence se fait sur la morphologie 1D du solvothermal-1/3-C600 qui n'a pas été obtenue dans les composites, mais qui n'était cependant pas critique pour les performances.

Par conséquent, la diminution des performances électrochimiques ne provient pas du SnO₂, mais plutôt de la matrice carbone qui ne semble pas fournir une percolation électronique suffisante pour accéder à de hautes capacités lors des premiers cycles de décharge et charge. D'ailleurs, l'étude bibliographique du Chapitre I a illustré que dans la plupart des études sur des composites carbone/SnO₂, un additif conducteur était ajouté. Dans notre cas, nous avons fait le choix de maximiser le taux de charge du matériau actif dans l'électrode.

Par ailleurs, la densité de courant plus élevée pour ces tests peut aussi être une cause de la capacité plus faible des composites par rapport aux SnO₂ du chapitre précédent – testés à 10 mA.g⁻¹.

Finalement, la multitude de phénomènes : conversion, alliage et formation de la SEI, ainsi que la difficulté de contrôler leur réversibilité rend difficile l'identification du phénomène limitant.

Tableau 34 : contributions au premier cycle galvanostatique des composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600 à 40 mA.g⁻¹.

Mécanisme		Étape	Capacité théorique pour le SnO ₂ (mAh.g ⁻¹)	Capacité expérimentale (mAh.g ⁻¹) ± 10 %		
				SLG/SnO ₂ -N600	AGC/SnO ₂ -N600	NC7100/SnO ₂ -N600
Dé-charge	Avant plateau	1-2	/	173	116	202
	Conversion	1-3	711	306	252	363
	Alliage	3-4	783	992	780	1116
Capacité totale de la dé-charge		1-4	1494	1298	1032	1479
Charge	Avant 1V	4-5	783	350	297	460
	Après 1V	5-6	/	226	163	356
Capacité totale de la charge		4-6	783	576	560	816
Efficacité coulombique (%) ± 10 %			52	44	54	55

Des tests en puissance et en cyclabilité pour les composites sont illustrés en Figure 89. À 40 mA.g^{-1} , le SLG/SnO₂-N600 et l'AGC/SnO₂-N600 présentent des performances très similaires. Leur capacité gravimétrique est faible dès les premiers cycles et cette capacité décroît rapidement. À l'opposé, le NC7100/SnO₂-N600 obtient des capacités bien supérieures et proches de la capacité théorique du SnO₂. Lors des premiers cycles, la rétention de capacité est aussi améliorée. Malheureusement après plusieurs dizaines de cycles, les performances baissent et finissent par atteindre celles des autres composites.

Dans le cas des tests en puissance, le NC7100/SnO₂-N600 obtient là aussi de meilleures performances par rapport aux autres composites. Sa capacité n'est que légèrement altérée par les densités de courant plus fortes que 40 mA.g^{-1} . En effet, la rétention de capacité de réduction de ce matériau est de 94 % entre le 4e et le 5e cycle à 40 mA.g^{-1} . Entre le cycle à 40 mA.g^{-1} et celui à 80 mA.g^{-1} elle est de 95 %, puis de 92 % entre le cycle à 80 mA.g^{-1} et celui à 160 mA.g^{-1} . Le décrochage se produit à 320 mA.g^{-1} avec 84 % de rétention de capacité de réduction en comparaison avec le cycle à 160 mA.g^{-1} . En comparaison dès le passage de 40 à 80 mA.g^{-1} la rétention de capacité de réduction est déjà 84 % pour le SLG/SnO₂-N600.

Après les tests à des densités de courant croissantes, un dernier cycle est réalisé à 40 mA.g^{-1} . Tous les matériaux présentent des capacités similaires à celles obtenues lors des premiers cycles à 40 mA.g^{-1} . Les matériaux ne semblent donc pas avoir été endommagés par le test de puissance. Pour tous, la capacité en oxydation de ce cycle est inférieure à celle de celle en réduction.

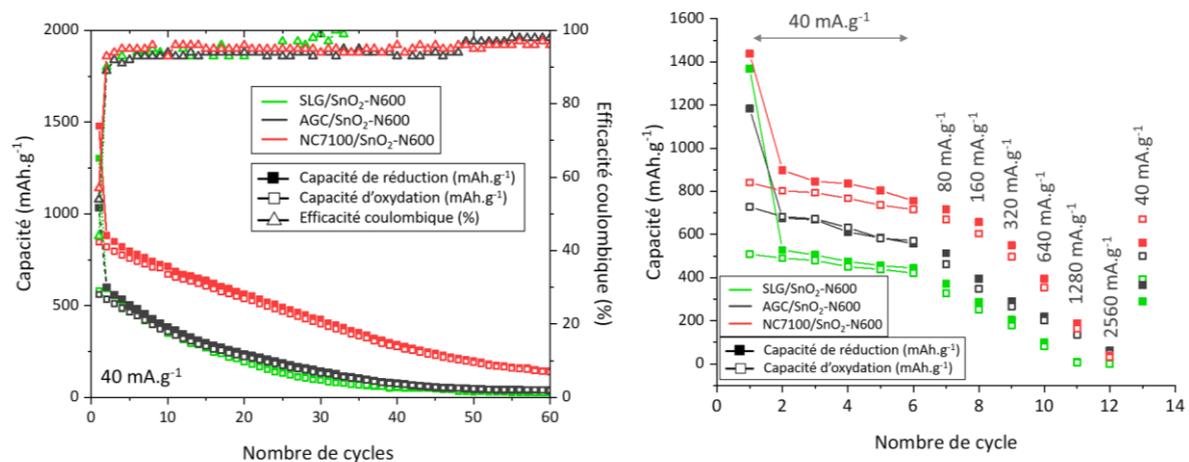


Figure 89 : Tests à différentes densités de courant en régime galvanostatique des composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600. Cyclabilité en régime galvanostatique des composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600.

Les capacités en fonction du potentiel pour les cycles 1, 10, 20 et 30 sont produites en Figure 90. La première réduction n'est pas prise en compte afin d'observer uniquement l'évolution des phénomènes réversibles au cours du cyclage. Lors de la deuxième décharge, le composite NC7100/SnO₂-N600 et l'AGC/SnO₂-N600 présentent un profil électrochimique plus lisse que le SLG/SnO₂-N600. L'observation de plusieurs plateaux sur la courbe du potentiel de la capacité résulte de la coexistence de phases Li-Sn de différentes compositions.

Courtney et al. mettent en évidence les différences de volume de ces phases [267]. Ils concluent que leur coexistence entraîne la fissuration et la fragmentation des particules lors du cyclage [94]. La cristallinité des trois composites est similaire avant cyclage, le plateau de

conversion observé lors de la première réduction en est un bon témoin. Dès la deuxième décharge, l'observation de plateaux autour de 0,4 V sur le profil du composite SLG/SnO₂-N600 indique que les particules d'étain obtenues sont plus importantes pour ce composé en comparaison avec les autres matériaux. Après quelques cycles, les composites présentent tous des profils avec plateaux, le phénomène semble cependant être ralenti dans le cas des composites NC7100/SnO₂-N600 et AGC/SnO₂-N600.

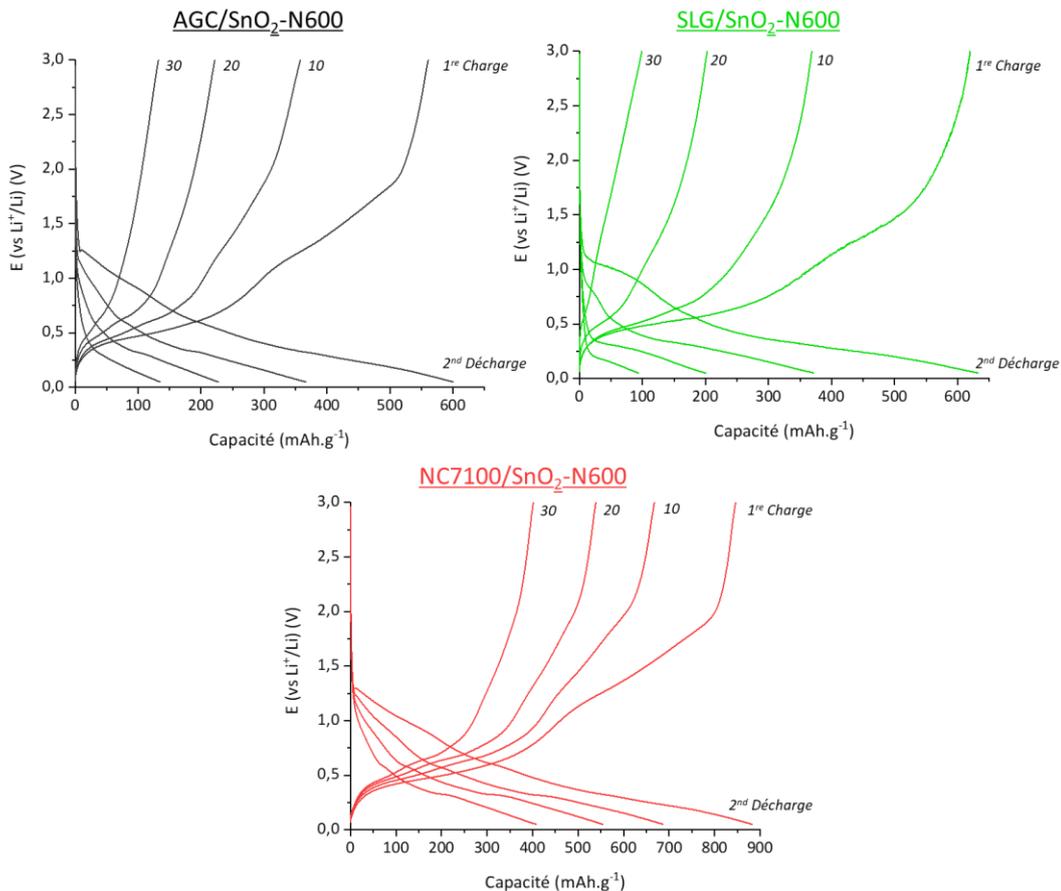


Figure 90 : Capacité en fonction du potentiel des composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600 pour les cycles 1, 10, 20 et 30.

Des mesures de conductivité sont réalisées sur les dépôts d'électrode. Ces valeurs ne correspondent donc pas à la valeur de conductivité intrinsèque du composite, mais à celle du dépôt constitué du matériau actif composite et de liant. Les résultats sont retranscrits dans le Tableau 35, les détails de la mesure sont décrits en annexe B.5.

Tableau 35 : Mesures de conductivité des dépôts d'électrodes de formulation 90/10 %m en composite et liant.

Dépôt : composite/liant (90/10 %m)	Conductivité ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
SLG/SnO ₂ -C600	0,12 ± 0,01
AGC/SnO ₂ -N600	0,24 ± 0,02
NC7100/SnO ₂ -N600	0,31 ± 0,02

Les valeurs de conductivité suivent parfaitement les performances électrochimiques. Les composites les moins conducteurs ont les capacités les plus faibles et maintiennent moins leurs capacités à des densités de courant élevées. Les feuillets de graphène dans le SLG/SnO₂-

C600 sont recouverts et écrasés par les particules et agrégats de SnO₂ ce qui explique la conductivité inférieure de ce composite.

Pour le composite AGC/SnO₂-N600, malgré sa morphologie en collier de perles, le recouvrement du SnO₂ sur le carbone ne permet pas d'avoir un chemin de conduction efficace.

Finalement, l'électrode à base de NC7100/SnO₂-N600 obtient la conductivité électrique la plus importante. La structure en tube des NC7100 fournit un chemin de conduction pour les électrons.

La conductivité a un rôle essentiel pour avoir de hautes performances électrochimiques. L'état de l'art (paragraphe I.4.2.b) a permis de mettre en évidence la présence de noir d'acétylène dans la plupart des formulations mises en œuvre pour des composites carbone/SnO₂ [152,173–175,180,182,187,300]. Dans cette étude, nous nous sommes affranchis du noir d'acétylène afin d'avoir une masse active maximale par unité de masse.

L'étude des profils électrochimiques des composites permet de suspecter une agrégation plus importante dans le cas du composite SLG/SnO₂-N600. Une étude *post-mortem* après 100 cycles par DRX, EDX et MEB des dépôts d'électrode est réalisée afin de confirmer ce résultat. Cette étude – présentée en annexe A.7 – permet de mettre en évidence par imagerie MEB de l'agrégation pour le composite SLG/SnO₂-N600. De plus, l'étude DRX *post-mortem* révèle la formation de deux phases α -Sn et β -Sn pour les matériaux. Les domaines de cohérence de ces phases sont plus faibles dans le cas du NC7100/SnO₂-N600 en comparaison avec les autres composites. Ce résultat permet donc de confirmer que la matrice de nanotubes de carbone va permettre de limiter l'agrégation de l'étain.

III.3 Conclusion du Chapitre III

Dans une première partie, trois carbones sont décrits avec précision. Ces carbones présentent trois dimensionnalités différentes, 1D pour le NC7100, 2D pour le SLG et 3D pour l'AGC. Ce dernier est synthétisé au laboratoire et les deux autres sont des produits commerciaux. Les caractérisations physico-chimiques permettent de mettre en évidence qu'en plus d'une dimensionnalité différente, ces carbones ont des structures et des propriétés électrochimiques différentes.

Dans une seconde partie, en s'appuyant sur la méthode de synthèse ayant permis d'obtenir le SnO₂ possédant les meilleures propriétés électrochimiques dans le chapitre II, trois composites sont synthétisés. Leur étude par microscopie et par adsorption d'azote permet de comprendre les agencements différents entre le SnO₂ et le carbone dans les composites. Ces agencements sont schématisés dans la Figure 91.

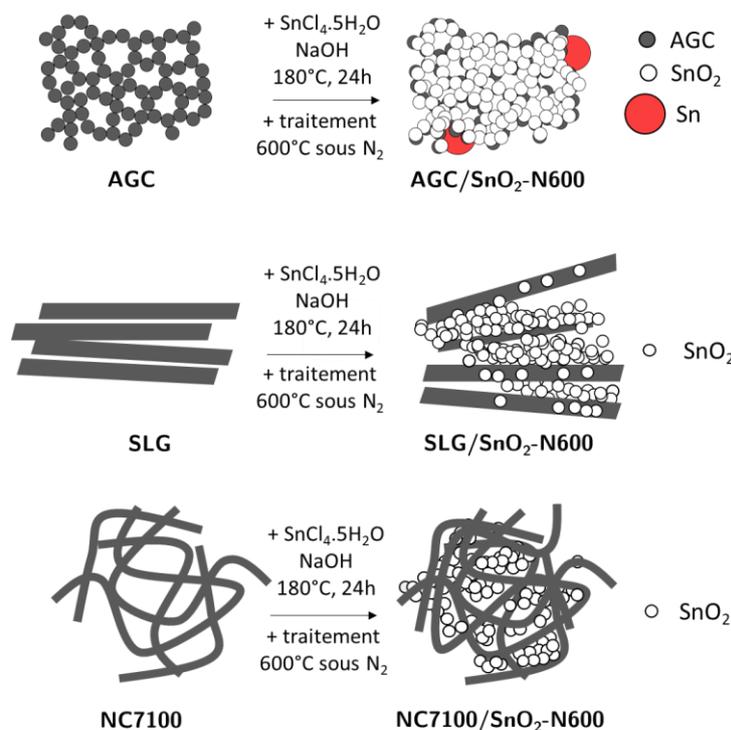


Figure 91 : Représentation schématique des carbones et composites du chapitre III.

La microscopie du composite AGC/SnO₂-N600 indique que le SnO₂ recouvre de façon homogène la totalité des particules d'aérogel de carbone. Néanmoins, les performances électrochimiques restent bien en deçà de celles du NC7100/SnO₂-N600. Le recouvrement complet de l'aérogel et le remplissage de sa porosité ne permettent pas de fournir un bon effet matrice attendu pour limiter les changements de volume de l'étain lors de l'insertion du lithium.

L'analyse par adsorption d'azote du composite SLG/SnO₂-N600 met en évidence un recouvrement des feuillets du SLG par le SnO₂. Par ailleurs, l'importante perte de surface indique aussi que les feuillets peuvent être froissés entre les agrégats de SnO₂. En conséquence, la conductivité électrique de ce matériau est faible. Les performances électrochimiques en sont alors extrêmement impactées. L'agencement entre le carbone le SnO₂ ne fournit pas une

matrice stable vis-à-vis des changements de volume et n'assure pas une percolation électronique correcte. La capacité gravimétrique, la rétention de capacité au fur et à mesure des cycles et la robustesse vis-à-vis des tests en densité de courant sont inférieures aux autres composites pour le SLG/SnO₂-N600. De plus, l'étude des cycles galvanostatiques ainsi que des analyses *post-mortem* des électrodes illustre l'agglomération des particules d'étain dans ce composite, confirmant une fois de plus l'absence d'effet matrice du carbone sur le SnO₂.

Le NC7100/SnO₂-N600 obtient des performances bien supérieures aux deux autres composites. Les particules de SnO₂ sont sous forme de petits agrégats insérés entre l'enchevêtrement fourni par les tubes. La capacité gravimétrique du matériau est proche de celle attendue pour l'étain. La dimension 1D des nanotubes est favorable à la fois à la conductivité et à l'effet matrice. De plus, ce matériau semble moins sensible à l'agrégation des particules, ce qui explique la rétention de capacité au fur et à mesure des cycles bien supérieure aux autres composites. Par ailleurs, les tests à différentes densités de courant indiquent que les conductivités ionique et électronique dans ce matériau sont excellentes. L'effet matrice escompté est donc obtenu pour ce composite. Finalement, les nanotubes et le SnO₂ semblent avoir une bonne intimité, par conséquent la percolation électronique de l'électrode est supérieure à celle des autres composites.

Dans une partie annexe A.8, l'influence de la synthèse est étudiée. En vue d'une application à grande échelle, un composite comprenant des nanotubes de carbone et du SnO₂, commerciaux, utilisés bruts, est synthétisé par mécano-chimie, nommé m-NC7100/SnO₂com. Dans ce composite, le carbone présente plus de défauts structuraux que dans le cas du composite synthétisé par voie solvothermale. Cependant, le SnO₂ est mieux cristallisé et sa taille de particules est plus importante que dans le NC7100/SnO₂-N600. L'analyse par adsorption d'azote a permis de mettre en évidence la meilleure intimité du SnO₂ avec le carbone pour le NC7100/SnO₂-N600. La mesure de conductivité révèle que le m-NC7100/SnO₂com a une conductivité électrique plus élevée. Finalement, le composite NC7100/SnO₂-N600 obtient des performances électrochimiques stables sur un grand nombre de cycles à 40 mA.g⁻¹ par rapport au m-NC7100/SnO₂com et une rétention de capacité à des densités d'énergie élevées bien supérieures. Ainsi, l'intimité semble primer sur la conductivité électrique pour obtenir de bonnes performances électrochimiques.

Le NC7100/SnO₂-N600 dont la partie oxyde d'étain est moins cristallisée en comparaison avec la partie du SnO₂ du m-NC7100/SnO₂com obtient des performances électrochimiques supérieures. Par ailleurs, la partie carbonée du m-NC7100/SnO₂com présente plus de défauts structuraux que celle du NC7100/SnO₂-N600. Tous ces défauts sont des sites préférentiels d'attaque du fluor. En contrôlant ces défauts du composite, il est alors possible de contrôler la fluoration et de modifier les propriétés électrochimiques.

Comme pour la conclusion du Chapitre II, afin de comparer les performances du composite avec un cas réel et afin de voir le gain apporté par le composite par rapport au SnO_2 , les performances du composite NC7100/ SnO_2 -N600 sont comparées à celles du SnO_2 solvothermal-1/3-C600 et celles du graphite SFG. Le résultat est proposé dans la Figure 92. Le SnO_2 et le composite ont des performances similaires sur les premiers cycles. Cependant, le composite démontre une bien meilleure stabilité de la capacité au fur et à mesure des cycles. L'ajout d'un carbone pouvant à la fois fournir un effet matrice pour limiter les changements de volume et donc une bonne stratégie pour améliorer les performances du SnO_2 . Cependant, après 40 cycles, les performances du composite sont similaires à celles du graphite, nécessitant une stratégie additionnelle afin de stabiliser les performances du matériau. Aucun additif conducteur électronique n'est ajouté à la formulation d'électrode et le SnO_2 est présent à 80 %m dans le composite. Le taux de charge est donc maximisé, mais cette configuration n'est pas favorable à la fois à la conductivité électrique et à la limitation des changements de volume sur un grand nombre de cycles.

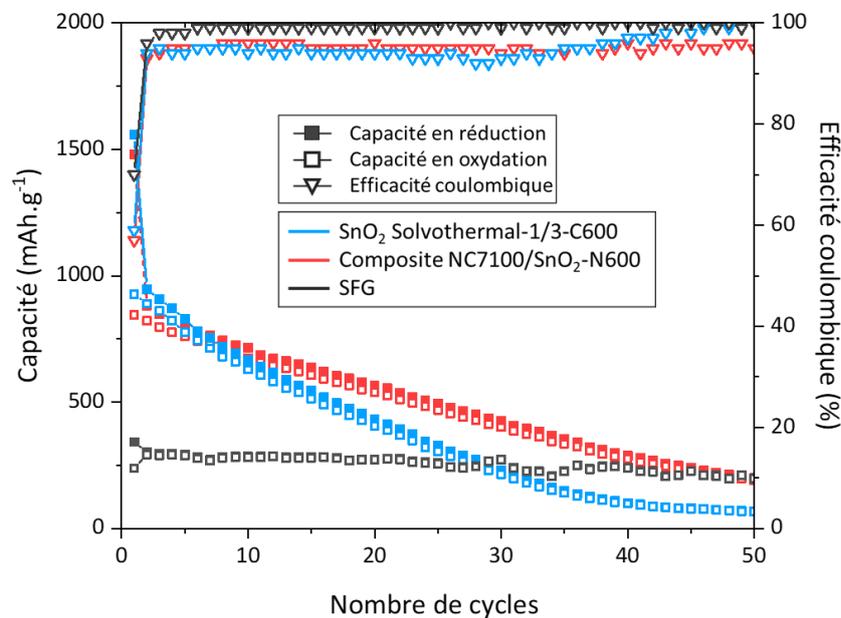


Figure 92 : Capacités et efficacités coulombiques en fonction du nombre de cycles à 40 mA.g^{-1} du SnO_2 solvothermal-1/3-C600 du composite NC7100/ SnO_2 -N600 et du graphite SFG.

Chapitre IV – Fluoration gaz-solide des composites et de leurs précurseurs

La couche de SEI instable formée sur les électrodes de SnO_2 est l'une des principales causes de défaillances des performances électrochimiques de ces matériaux. Elle conduit à une réduction continue de l'électrolyte au fur et à mesure des cycles et à l'isolement de certaines particules d'étain induisant une perte de capacité et une faible efficacité coulombique. Par conséquent, la formation d'une interface entre l'électrode et l'électrolyte de grande stabilité et uniformité est essentielle pour assurer la longue durée de vie et la sécurité des batteries. Pour se faire, l'étude bibliographique du Chapitre I met en évidence l'intérêt de la fluoration pour les matériaux d'électrode.

Dans le Chapitre III, un composite comprenant des nanotubes de carbone NC7100 et du SnO_2 est synthétisé en autoclave puis traité thermiquement à 600 °C sous N_2 . Les capacités des électrodes comprenant uniquement ce composite sont bien plus stables que celles d'une électrode de SnO_2 comprenant du noir d'acétylène. Cependant, la perte de capacité au fur et à mesure des cycles reste importante nécessitant un travail sur la surface de ce matériau.

Deux méthodes de fluoration surfaciques par réaction gaz/solide sont proposées dans ce chapitre. La première utilise l'agent fluorant moléculaire $\text{F}_2(\text{g})$, la seconde l'agent fluorant radicalaire $\text{XeF}_2(\text{s})$. Par ailleurs, plusieurs paramètres influant sur la fluoration sont sondés : la température, la stœchiométrie entre le matériau et l'agent fluorant et les défauts structuraux.

Selon les conditions de fluoration et l'emplacement des atomes de fluor dans la matrice SnO_2 , différentes améliorations sont attendues en raison de l'élimination des groupes oxygénés en surface, d'une meilleure dispersion du SnO_2 et des nanotubes de carbone, d'une augmentation de la conductivité de surface des particules de SnO_2 par dopage de fluor et d'une stabilisation des phénomènes aux interfaces grâce à la formation d'une SEI fluorée dense et homogène.

Dans un premier temps, l'influence de la fluoration est mise en évidence sur le SnO_2 ou les nanotubes de carbone. Puis dans une deuxième partie, sur les composites nanotubes de carbone/ SnO_2 . Pour chaque matériau, l'influence de la fluoration sur l'électrochimie est finalement discutée.

IV.1 Types de fluoration

Deux méthodes de fluoration sont évaluées dans ce chapitre. Le laboratoire de chimie de Clermont-Ferrand possède les compétences en matière de savoir-faire et de sécurité pour mettre en œuvre ce type de synthèse.

La réactivité du fluor est différente si l'espèce est moléculaire ou radicalaire. La fluoration par fluor moléculaire gazeux est une méthode de fluoration par réaction gaz/solide répandue en milieu industriel. C'est une méthode de fluoration hétérogène qui conduit à une fluoration surfacique par îlots.

La fluoration par fluor radicalaire est une méthode de fluoration par réaction gaz/solide répandue en milieu académique. La réactivité de cette espèce fluorante est plus forte que celle du fluor moléculaire. Elle permet de contrôler la quantité de fluor pouvant réagir avec le matériau. Cette fluoration est homogène en surface et attaque plus rapidement les grains en profondeur. Pour cette étude, le difluorure de xénon solide est choisi comme précurseur à l'obtention de fluor radicalaire. Cet agent fluorant se décompose à basse température (114 °C) permettant ainsi d'éviter au matériau toute modification pouvant être induite par de hautes températures de traitement. Par ailleurs, ce composé se dégrade sous l'effet de la lumière et du contact avec l'eau, il doit donc être manipulé uniquement en boîte à gants et être conservé dans un bocal en téflon opaque.

IV.1.1 Choix des paramètres de synthèses

La fluoration peut être modulée par différents facteurs :

- la température ;
- la stœchiométrie ;
- les défauts structuraux des précurseurs ;
- la durée.

La fluoration des précurseurs SnO₂ et nanotubes de carbone et des composites carbone/SnO₂ a pour objectif de fournir une couche de fluor suffisante pour améliorer la stabilité de l'interface solide électrolyte tout en conservant les propriétés électrochimiques du SnO₂. Par ailleurs, dans le cas d'un accumulateur, la formation de liaisons C-F est absolument à éviter afin d'empêcher la diminution de la conductivité électrique et l'augmentation de l'irréversibilité du premier cycle.

Influence de la température –

La formation de liaisons avec le fluor dans les MWCNT augmente avec la température de fluoration et la conductivité diminue [301]. La fluoration structurale des MWCNT se fait généralement à une température supérieure à 200°C en raison de la barrière d'activation de la réaction [302]. Cependant, Hamwi et al. arrivent à former des liaisons C-F par fluoration gazeuse à température ambiante en utilisant un mélange F₂(g), HF(g) et IF₅(g) [303]. De même Hattori et al. fluorent la surface de nanotubes de carbone par contact solide/gaz avec du F₂(g) pur à une température de 50°C pendant 5 jours [304]. Unger et al. prouvent par XPS la possibilité de former des liaisons CF en exposant des MWCNT au XeF₂(s) sous une lampe à incandescence halogène [305].

En ce qui concerne la fluoration des nanotubes de carbone, la méthode de fluoration directe sous $F_2(g)$ est mise en évidence comme plus agressive pour la structure des nanotubes, alors que la fluoration avec $XeF_2(s)$ est en comparaison moins dommageable et plus homogène [306].

Dans cette étude, les fluorations se déroulent soit à température ambiante soit à $120^\circ C$. La réactivité du fluor avec les nanotubes commerciaux (NC7100) sera donc faible, mais pas inexistante en raison de la présence de défauts structuraux (annexe A.2).

Pour les synthèses préliminaires, une température de fluoration de $120^\circ C$ est appliquée pour les fluorations par $XeF_2(s)$ afin d'accroître sa décomposition et permettre la formation de liaisons suffisamment stables. Les synthèses par fluoration par $F_2(g)$ sont réalisées dans un premier temps à température ambiante afin de protéger la structure des nanotubes de carbone et d'éviter la diminution de la conductivité électrique. Puis dans un second temps, une fluoration par $F_2(g)$ est réalisée à $120^\circ C$ afin de faire le lien avec les fluorations par $XeF_2(s)$.

Influence de la stœchiométrie –

Pour les deux types de fluoration, la quantité de fluor utilisée pour la synthèse est en surstœchiométrie par rapport au matériau à fluorer. Un débit de $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ pendant 15 min est imposé pour la fluoration avec le difluor $F_2(g)$. Pour la synthèse par $XeF_2(s)$, le système est fermé, un ratio $\frac{1}{4}$ matériau/ $XeF_2(s)$ en masse est fixé. L'influence de la stœchiométrie est par la suite étudiée dans le paragraphe IV.4.

Influence des défauts structuraux –

Les différents défauts structuraux qu'ils soient issus du carbone ou de l'oxyde sont des sites préférentiels d'attaque et de greffage du fluor [307]. Le contrôle des défauts permet alors la fluoration sélective de certaines parties du matériau. Li et al. illustrent ce phénomène dans le cas d'une fluoration d'un graphène par $XeF_2(s)$ [308]. Dans la partie fluoration des composites, deux composites comprenant 80 %m de SnO_2 et 20 %m de nanotubes de carbone sont fluorés dans les mêmes conditions. Ces deux composites ont la même composition chimique, mais la nature des défauts structuraux varie de l'un à l'autre. En conséquence, l'influence des défauts sur la réactivité du fluor est exposée.

Influence du temps –

L'influence du temps de fluoration varie selon l'agent fluorant. Ce paramètre n'est pas étudié dans cette thèse, mais plusieurs études permettent de conclure sur ses répercussions.

En effet, pour le fluor moléculaire, la cinétique est extrêmement rapide. Généralement, une couche de passivation en surface se forme et empêche par la suite la propagation du fluor au cœur du matériau. C'est le cas des fours de fluoration généralement en nickel. Dès le premier contact du matériau avec le F_2 une couche NiF_2 stable se forme. Pour les carbonés, le phénomène est similaire, et des températures et pressions plus élevées doivent être appliquées pour passer d'une couche de fluoration peu dense à une plus dense et augmenter le rapport F/C [309].

Au contraire les synthèses radicalaires sont plus progressives et dépendent de la cinétique de décomposition de l'agent fluorant. Cela permet une addition continue de fluor à la matrice et donc une fluoration plus progressive et homogène. La diffusion des radicaux de fluor plus profondément dans les nanoparticules réduit l'accumulation de fluor dans les couches de l'enveloppe extérieure.

Pour des polymères Dubois et al. prouvent la formation d'une couche supérieure fluorée dans le cas de la fluoration directe par $F_2(g)$. Pour le procédé réalisé avec du $XeF_2(s)$, des

groupements fluorés sont détectés non seulement à la surface, mais aussi dans le cœur du matériau [307]. Holt et al. formulent les mêmes conclusions en comparant la fluoration de silicium par $\text{XeF}_2(\text{s})$ ou par $\text{F}_2(\text{g})$. Ils démontrent qu'après saturation des liaisons pendantes, $\text{F}_2(\text{g})$ cesse de réagir avec la surface tandis que $\text{XeF}_2(\text{s})$ peut réagir avec certaines liaisons Si-Si et ainsi continue le greffage du fluor [310].

Dans le cas de la fluoration par $\text{XeF}_2(\text{s})$ un temps de synthèse de 15 h est appliqué et un temps de fluoration de 15 min pour la synthèse par $\text{F}_2(\text{g})$.

IV.1.2 Mise en œuvre de la fluoration moléculaire gazeuse

La fluoration par $\text{F}_2(\text{g})$ se déroule dans un four hermétique en nickel passivé. Afin d'élever la température du milieu réactionnel, la température du four est contrôlée grâce à un régulateur, la température maximale d'utilisation est fixée à 600°C. À chaque extrémité du tube, un système de refroidissement par circulation d'eau protège les joints toriques faisant l'étanchéité du four. Les gaz sont contrôlés par des vannes et débitmètres permettant d'envoyer du gaz $\text{N}_2(\text{g})$ ou du $\text{F}_2(\text{g})$. Deux manomètres en entrée et en sortie du four permettent de vérifier le flux de gaz et la formation de bouchons par des dépôts de matière. En sortie, un piège contenant de la chaux sodée en granules permet une neutralisation du fluor excédentaire. Avant la synthèse, un balayage de trois fois le volume du four avec du $\text{N}_2(\text{g})$ est réalisé afin de purger l'atmosphère du réacteur et d'éliminer toute trace résiduelle d'eau ou d'oxygène. Après la synthèse, la même purge permet d'éliminer d'éventuels produits gazeux résiduels de la réaction ou de fluor. Une fluoration en mode dynamique sous flux de gaz a été réalisée. Le schéma du dispositif de fluoration est donné en Figure 93.

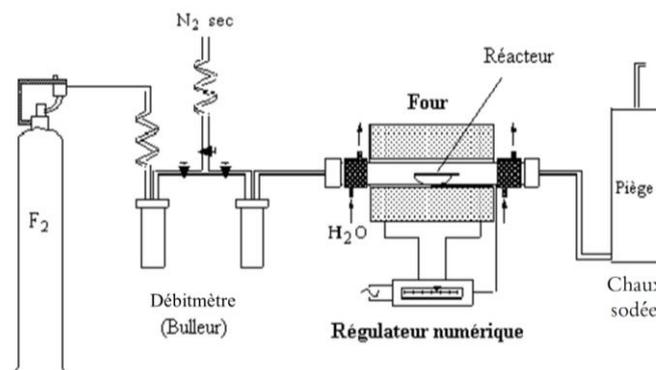


Figure 93 : Schéma du banc de fluoration.

Le protocole expérimental de synthèse consiste à faire réagir directement le fluor gazeux et le matériau à une température de fluoration fixe pouvant aller de la température ambiante pour les matériaux fragiles de type polymère jusqu'à 600°C pour les matériaux très stables comme le graphite. La durée de la fluoration est généralement comprise entre 20 minutes et 8 heures selon le type de matériaux. Pour chaque expérience, 100 mg de produit sont utilisés. Toutes les fluorations sont effectuées sous atmosphère de fluor moléculaire (1 atm) sans aucune dilution. Avant et après chaque manipulation, un balayage d'au moins une heure sous azote est effectué. Le détail des synthèses est récapitulé au début de chaque sous-partie du chapitre.

IV.1.3 Mise en œuvre de la fluoration radicalaire

La fluoration par $\text{XeF}_2(\text{s})$ se déroule dans un réacteur en téflon hermétique. Le matériau est déposé dans une barquette en nickel passivé disposée au centre du réacteur et les cristaux du $\text{XeF}_2(\text{s})$ sont déposés autour de celle-ci. Ainsi, les deux matériaux ne sont pas en contact.

La manipulation du $\text{XeF}_2(\text{s})$ se fait en boîte à gants sous atmosphère inerte (argon) afin de prévenir sa décomposition et sa sublimation.

Le réacteur est ensuite hermétiquement fermé et une fois sorti de la boîte à gants, stocké dans une étuve à une température constante pendant une certaine durée. En effet, ce réacteur doit être chauffé afin de décomposer le $\text{XeF}_2(\text{s})$ et de favoriser la réactivité avec le matériau.

IV.2 Étude préliminaire

Afin de comprendre la réactivité de chaque précurseur (nanotubes de carbone et dioxyde d'étain) dans le composite, une étude préliminaire est réalisée. Dans cette partie, les matériaux commerciaux : SnO_2com et NC7100 sont fluorés par deux méthodes de fluoration. Les paramètres des synthèses sont exposés dans le Tableau 36. Le SnO_2com présente une taille de particule et une cristallinité supérieure à celle du SnO_2 dans les composites. Sa réactivité avec le fluor sera donc moindre, de même pour le NC7100 n'ayant pas encore subi les effets de la synthèse composite.

Tableau 36 : Récapitulatif des fluorations de l'étude préliminaire.

Nom du matériau	Provenance	Méthode de fluoration (Ratio en masse)	Nom du matériau fluoré
SnO_2com	Sigma Aldrich: Tin (IV) oxide nanopowder, CAS 18282-10-5	Moléculaire avec $\text{F}_2(\text{g})$, flux de $\text{F}_2(\text{g})$ de 15 min à un débit de $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, ratio matériau/ F_2 (1/5)	$\text{SnO}_2\text{com}\cdot\text{F}_2$, RT
		Radicalaire par décomposition de $\text{XeF}_2(\text{s})$, 120°C , 15 h, ratio matériau/ XeF_2 (1/4)	$\text{SnO}_2\text{com}\cdot\text{XeF}_2$ (1/4)
NC7100	Nanocyl	Moléculaire avec $\text{F}_2(\text{g})$, flux de $\text{F}_2(\text{g})$ de 15 min à un débit de $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, ratio matériau/ F_2 (1/5)	NC7100. F_2 , RT
		Radicalaire par décomposition de $\text{XeF}_2(\text{s})$, 120°C , 15h, ratio matériau/ XeF_2 (1/4)	NC7100. XeF_2 (1/4)

IV.2.1 Fluoration du SnO₂ commercial

IV.2.1.a Caractérisations physico-chimiques

I.1.1.a.xiv. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des matériaux SnO₂com, SnO₂com.F₂, RT et SnO₂com.XeF₂ (1/4) sont exposés en Figure 94. En utilisant la méthode de Le Bail, les paramètres de maille des matériaux sont affinés et la taille des cristallites est calculée selon la formule de Scherrer. Tous les paramètres cristallins sont restitués dans le Tableau 37 et les affinements sont présentés en Figure 95.

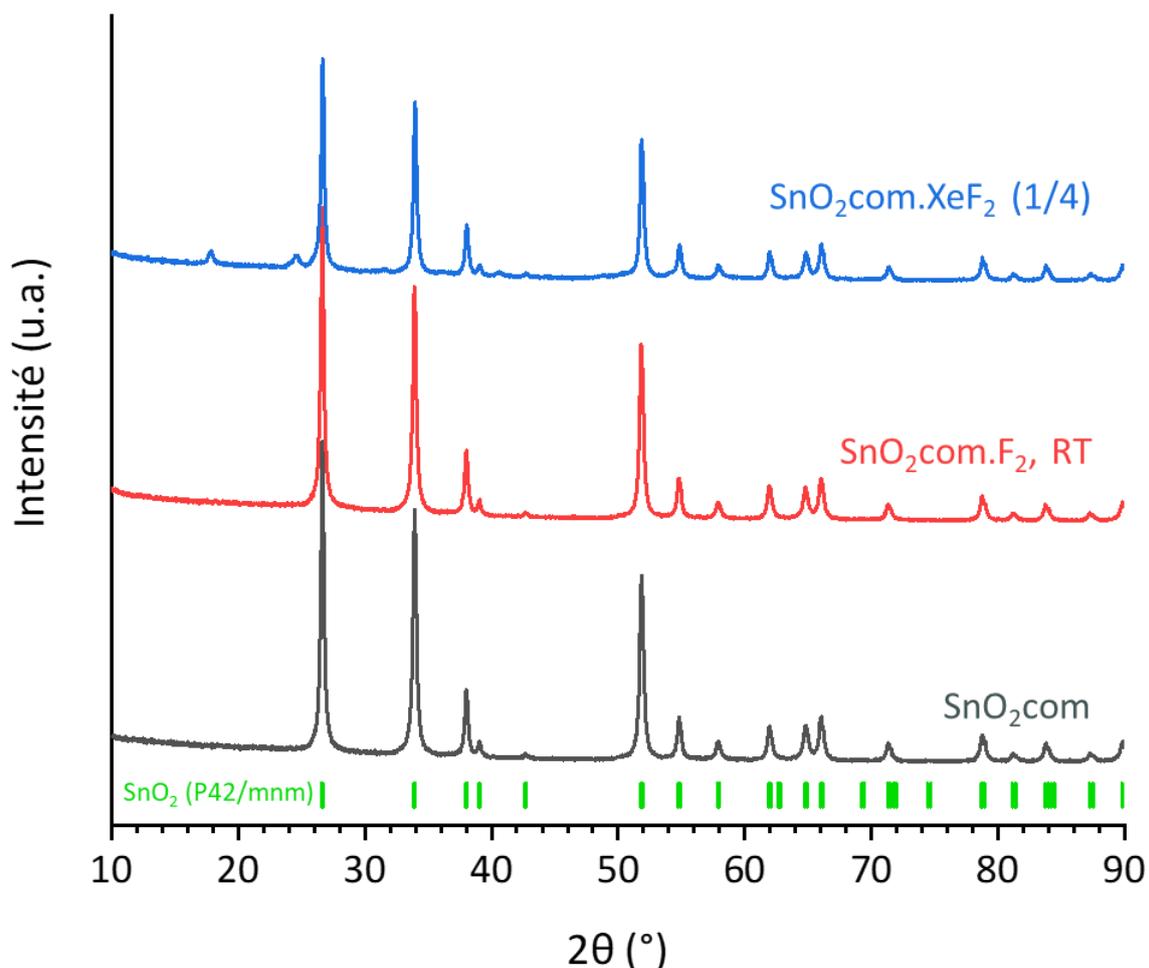


Figure 94 : Diffractogrammes des rayons X du SnO₂com fluoré par F₂ (SnO₂com.F₂, RT) et par XeF₂ (SnO₂com.XeF₂ (1/4)).

Pour les matériaux SnO₂com et SnO₂com.F₂, RT, les raies de diffraction sont indexées selon un groupe d'espace P42/mnm de type rutile, caractéristique du SnO₂. Aucune impureté n'est détectée pour ces deux matériaux.

Lorsque le SnO₂com est exposé au XeF₂(s), l'apparition de deux raies à 17,9° et 24,6° est observée indiquant l'émergence d'une ou plusieurs nouvelles phases fluorées. La manifestation de raies à ces angles avec la fluoration du SnO₂ a déjà été observée dans la littérature, mais en faible intensité et ces raies n'ont pas encore été attribués [311]. Par exemple, Hao et al. obtiennent ces raies de diffraction en plus de celles du SnO₂ en ajoutant du NaF lors de la synthèse par précipitation de SnCl₄.5H₂O [312]. Kim et al. observent également cette phase en petite proportion en fluorant un composite graphène/SnO₂ avec F₂(g) à 400°C [219]. Dans

les deux cas, aucune étude sur ces raies n'est réalisée. L'une des raies peut correspondre à la raie (011) à $24,7^\circ$ de la structure du SnF_4 de groupe d'espace $I4/mmm$ [313].

Lorsque le matériau SnO_2com est exposé à $\text{F}_2(\text{g})$ ou à $\text{XeF}_2(\text{g})$, les tailles des domaines cristallins et des paramètres de maille de la structure rutile diminuent. Ces phénomènes attestent de la substitution partielle d'ions O^{2-} par des ions F^- dans le matériau $\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT. En effet, le rayon ionique de F^- (1,31 Å pour une coordination quatre et 1,33 Å pour une coordination six) est légèrement plus faible que celui de O^{2-} (1,38 Å pour une coordination quatre et 1,40 Å pour une coordination six) [216].

Tableau 37 : Paramètres de maille affinés et taille des cristallites du SnO_2com fluoré par $\text{F}_2(\text{g})$ ($\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT) et par XeF_2 ($\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4)).

	a=b (Å)	c (Å)	χ^2	Domaines cristallins (nm)	
				Plan (110)	Plan (101)
SnO_2com	$4,7369 \pm 0,0001$	$3,1861 \pm 0,0001$	5,8	74,7	66,4
$\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT	$4,7363 \pm 0,0001$	$3,1858 \pm 0,0001$	2,9	73,8	64,2
$\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4)	$4,7365 \pm 0,0002$	$3,1853 \pm 0,0002$	4,8	76,3	71,8

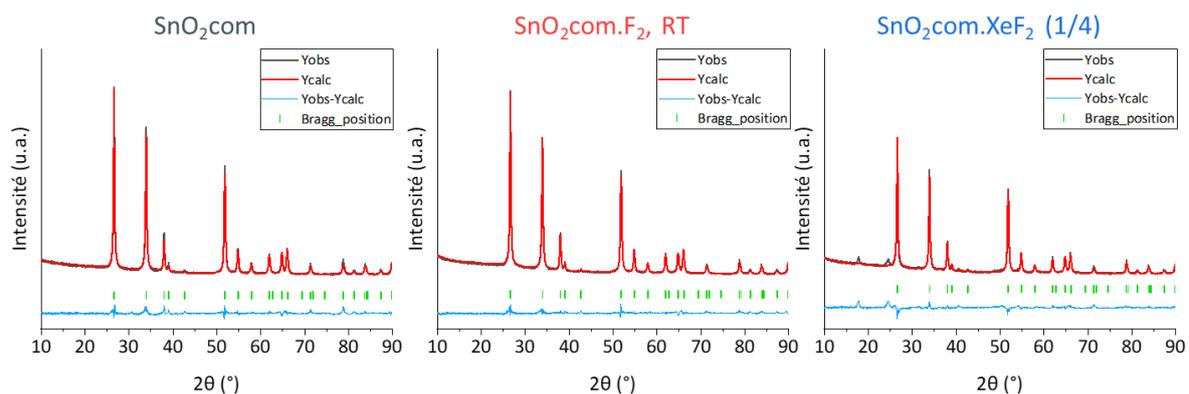


Figure 95 : Diffractogrammes des rayons X du SnO_2com fluoré par F_2 ($\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT) et par XeF_2 ($\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4)) affinés par la méthode de Le Bail.

I.1.1.a.xv. Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

Des analyses par spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (XPS) sont mises en œuvre afin d'étudier la composition de surface et les liaisons chimiques. Les spectres XPS du SnO_2com fluoré par $\text{F}_2(\text{g})$ ($\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT) et par $\text{XeF}_2(\text{s})$ ($\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4)) sur la gamme 0 à 1200 eV sont présentés en Figure 96. Pour le SnO_2com , les éléments identifiés dans le spectre sont : Sn ($\text{Sn}_{3d5/2} = 486,6$ eV, $\text{Sn}_{3d3/2} = 495,2$ eV et $\text{Sn}_{4d} = 6$ eV), O ($\text{O}_{1s} = 529\text{--}531$ eV) et leurs pics Auger respectifs.

Étonnamment, le spectre XPS fait ressortir la présence de C ($\text{C}_{1s} = 284\text{--}295$ eV) et de Na ($\text{Na}_{1s} = 1071\text{--}1071,5$ eV). Ces pollutions témoignent de la contamination de la surface de l'échantillon.

Après fluoration par $\text{F}_2(\text{g})$ ou $\text{XeF}_2(\text{s})$, un nouveau pic correspondant à F_{1s} est remarqué ($\text{F}_{1s} = 684\text{--}689$ eV).

Les énergies de liaison et les intensités des pics sont utilisées pour obtenir une analyse quantitative des éléments à la surface du matériau. L'analyse est présentée dans le Tableau 38. En

raison de la contamination par le carbone des échantillons, seuls les rapports atomiques entre les éléments F/Sn et O/Sn sont énumérés. La synthèse par $\text{XeF}_2(\text{s})$ aboutit à un rapport F/Sn supérieur à celui de la synthèse par $\text{F}_2(\text{g})$, respectivement 0,83 et 0,75.

L'augmentation du rapport O/Sn pour les matériaux fluorés peut être liée à une sensibilité à l'humidité. Lataste et al. mettent d'ailleurs en évidence l'augmentation de l'adsorption d'eau avec l'augmentation de la quantité de fluor dans des fluorures d'oxydes de silicium [209]. Cependant, en raison de la présence de pollutions, le calcul des pourcentages atomiques doit être considéré avec prudence, les valeurs obtenues sont comparées avec les autres moyens de quantification en conclusion. Par ailleurs, les analyses XPS sont réalisées en ultra vide, l'oxygène observé est donc fortement lié au matériau et pas seulement adsorbé.

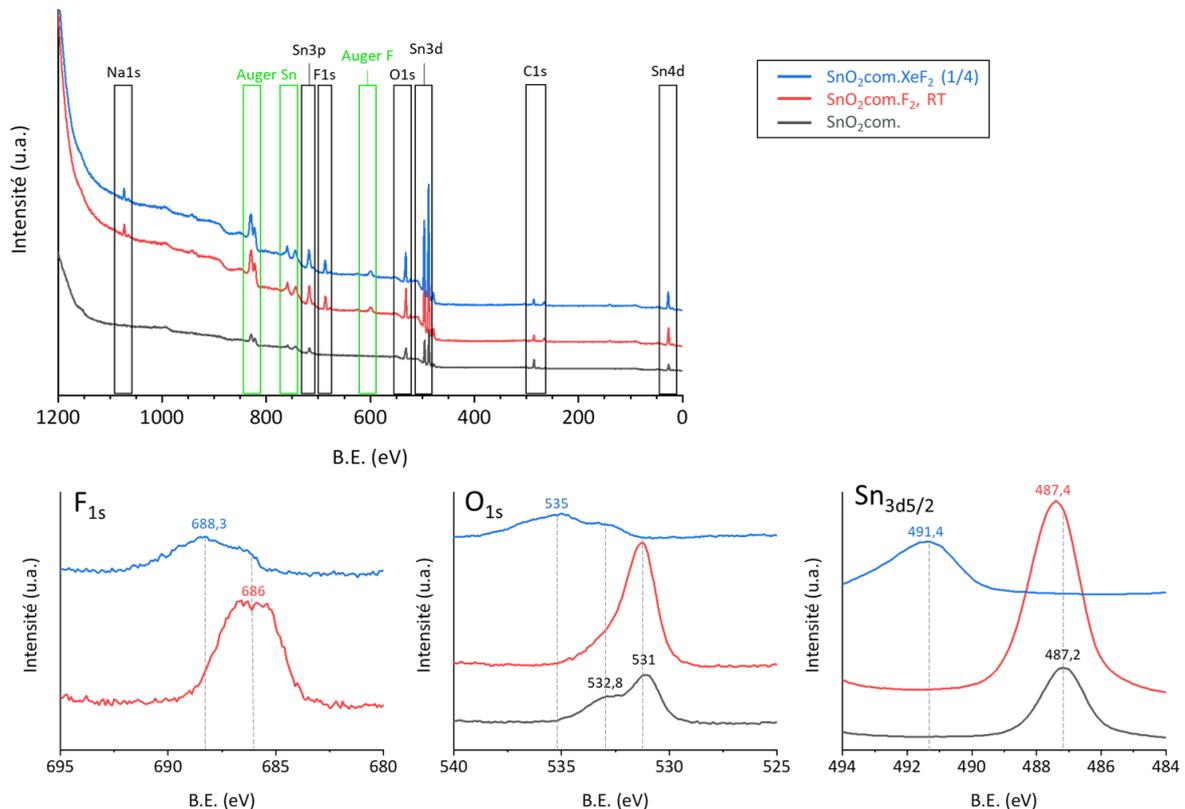


Figure 96 : Spectres du SnO_2com , du $\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT et du $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4).

Les énergies de liaison pour tous les matériaux sont calibrées par rapport à la liaison C-C du pic C_{1s} de la pollution carbone à 284,4 eV.

Le spectre F_{1s} des matériaux fluorés est proposé en Figure 96. Senna et al. attribuent l'apparition d'un pic à 685 eV à l'influence du fluor dans l'environnement du SnO_2 [311]. Le déplacement vers les plus hautes énergies du pic F_{1s} dans le cas de la fluoration par $\text{XeF}_2(\text{s})$ met en évidence la formation de liaisons plus fortes dans le composé $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4).

Le spectre O_{1s} révèle la présence de deux contributions dans le cas du SnO_2com . La première à 531 eV peut être attribuée aux oxygènes dans SnO_2 , le second à 533 eV correspond à l'oxygène des groupes hydroxyles liés à l'étain dont la présence est illustrée par spectroscopie infrarouge [314]. Après fluoration par $\text{F}_2(\text{g})$ l'épaule à 532,8 eV n'est plus observable témoignant de l'attaque préférentielle du fluor sur les groupes hydroxyles. Cependant, l'observation d'un pic à 531 eV prouve que la surface du $\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT est toujours du SnO_2 .

A *contrario*, pour le $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4) l'énergie de liaison du pic O_{1s} est très décalée. L'absence de pic à 531 eV permet d'affirmer qu'il ne reste plus de SnO_2 à la surface du matériau, mais que d'autres espèces contenant de l'oxygène existent encore. L'aspect du pic O_{1s} du $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4) laisse présumer qu'il est composé de différentes contributions.

Le pic $\text{Sn}_{3d5/2}$ est aussi présenté. Dans le cas de la fluoration par $\text{F}_2(\text{g})$ un décalage de 0,2 eV est observé. Le fluor étant plus électronégatif que l'oxygène, un déplacement vers les plus hautes énergies est cohérent avec la substitution d'oxygène par le fluor. Dans le cas de la synthèse par $\text{XeF}_2(\text{s})$, un important déplacement de 4,2 eV est constaté consistant avec l'apparition d'une ou plusieurs nouvelles espèces fluorées en surface. Shuttleworth et al. ont mis en évidence un déplacement de +2,1 eV entre le SnO_2 et le SnF_4 dans leurs conditions d'analyse. Le déplacement observé dans notre étude est cohérent avec l'apparition d'une nouvelle phase très fluorée en surface pouvant être du SnF_4 .

Tableau 38 : Rapports atomiques issus d'une analyse quantitative des éléments par XPS

	F/Sn	O/Sn
SnO_2com	/	2,17
$\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT	0,75	2,28
$\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4)	0,83	2,25

I.1.1.a.xvi. MEB et EDX

Des images par microscopie électronique à balayage des matériaux sont présentées dans la Figure 97. La distribution de tailles des agrégats observés par MEB, leur taille moyenne, mais aussi une cartographie EDX des échantillons sont exposées dans cette figure.

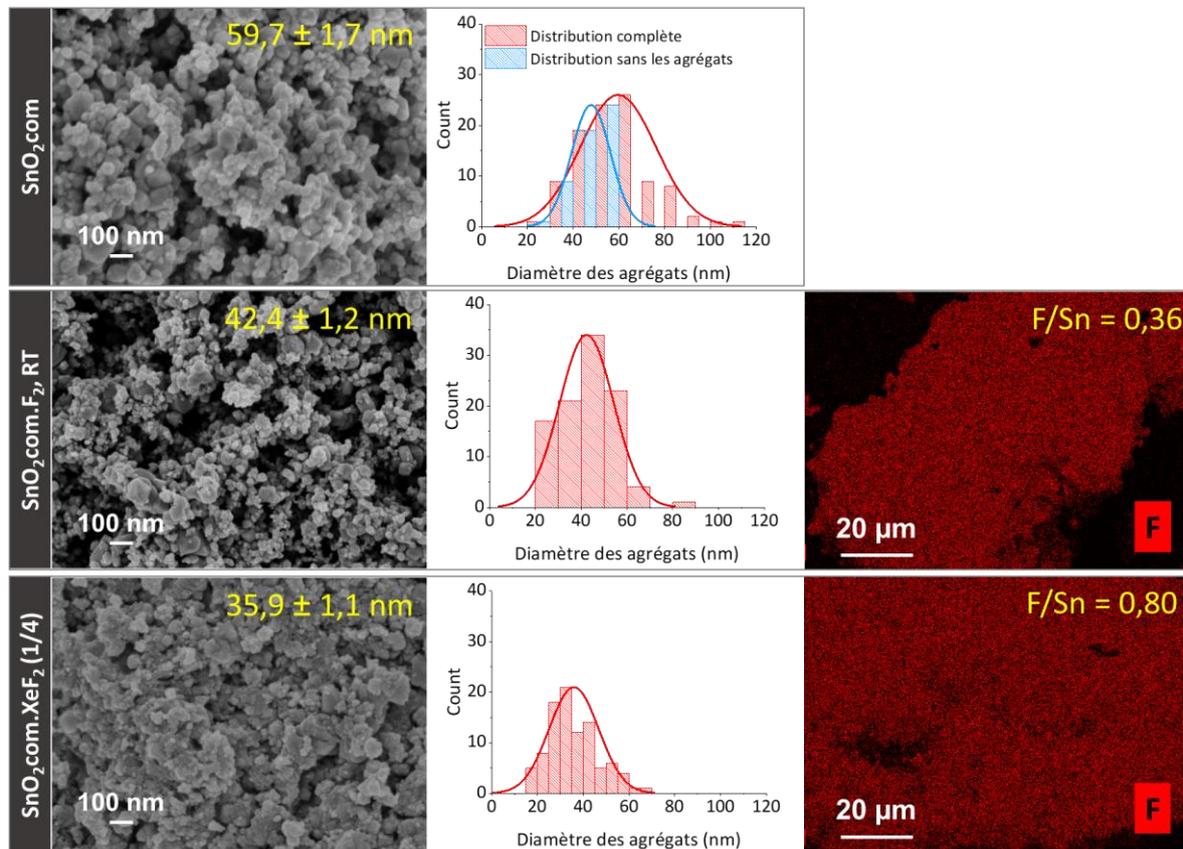


Figure 97 : Image MEB, distribution de la taille des particules et cartographies EDX de l'atome de fluor.

Les caractérisations XPS démontrent une fluoration de surface plus importante dans le cas de la synthèse par $\text{XeF}_2(\text{s})$. Ce résultat est confirmé par la cartographie EDX du matériau, le rapport F/Sn obtenu pour les matériaux est respectivement de 0,36 et 0,80 pour le $\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT et le $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2(1/4)$.

Pour les deux matériaux fluorés, la fluoration ne semble pas avoir modifié drastiquement la surface.

La diminution de la taille de particules de SnO_2 est proportionnelle au taux de fluoration du matériau. La comparaison entre la mesure de tailles de particules par microscopie MET et MEB dans le Chapitre II informe d'une surestimation de la taille de particules avec la microscopie MEB. Cette dernière ne donne pas la taille réelle de particules, mais plutôt une taille moyenne d'agrégats.

En conséquence, la diminution de taille de particules observée pour les matériaux fluorés témoigne du désagrégement des particules de SnO_2 avec la fluoration. En effet, le SnO_2com présente une distribution de taille de particules très large. Après fluoration, les distributions se sont affinées et se concentrent sur la partie basse de la courbe de distribution du SnO_2com . D'ailleurs en considérant la partie haute de la distribution du SnO_2com comme relative aux agrégats et en la soustrayant on obtient une courbe très similaire à celle du $\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT et le $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2(1/4)$.

I.1.1.a.xvii. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouge des matériaux sont exposés en Figure 98. La bande à 1360 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la liaison covalente Sn-OH ($\delta_{\text{OH}}(\text{Sn-OH})$). Après fluoration, cette bande n'est plus visible témoignant de l'attaque préférentielle des hydroxyles par le fluor. Par ailleurs, les bandes à 3420 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} révèlent l'adsorption de molécules d'eau à la surface des échantillons fluorés. Ce phénomène est lié à l'importante surface spécifique développée par ces matériaux, mais peut aussi être causé par la formation d'une nouvelle espèce fluorée sensible à l'air. Pour les matériaux fluorés, deux bandes à 1128 et 1082 cm^{-1} apparaissent. Ces bandes sont attribuées à la vibration de liaisons fluorées (généralement entre 1400 et 1000 cm^{-1}). La nature de ces liaisons n'a cependant pas pu être déterminée précisément.

Par ailleurs, une partie des oxygènes ayant été substitués par du fluor dans les matériaux fluorés, la comparaison de l'intensité des bandes de transmission est impossible.

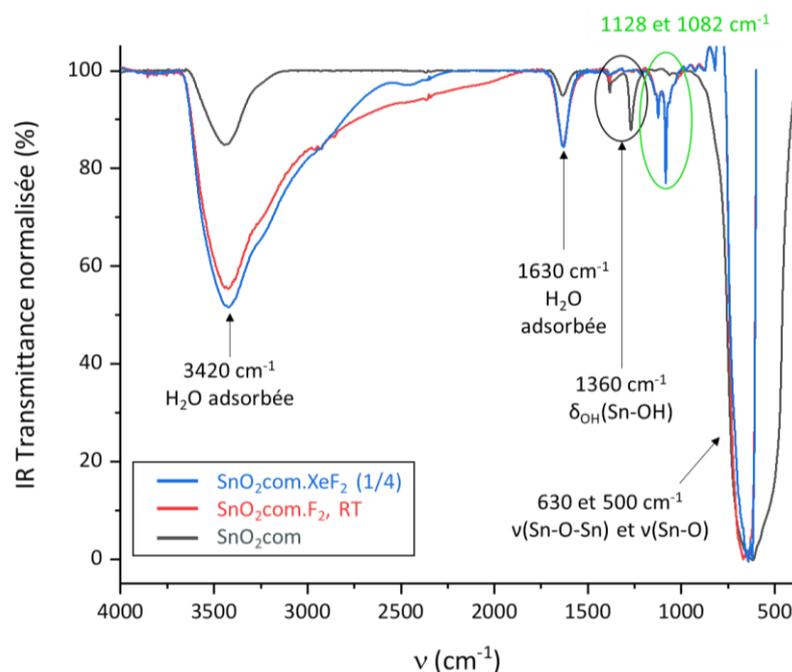


Figure 98 : Spectres infrarouge du $\text{SnO}_2\text{.com}$, du $\text{SnO}_2\text{.com.F}_2$, RT et du $\text{SnO}_2\text{.com.XeF}_2$ (1/4).

I.1.1.a Résonance magnétique nucléaire

Afin de mieux comprendre l'environnement atomique des éléments présents dans les matériaux, des caractérisations par RMN du solide sur les noyaux ^{119}Sn , ^{19}F et ^1H sont effectuées.

Les spectres de RMN ^{119}Sn sont proposés en Figure 99. Les déplacements chimiques isotropes, largeurs à mi-hauteur et intensités relatives des bandes de résonances RMN déconvoluées par des fonctions Lorentziennes sont exposés dans le Tableau 39. Le $\text{SnO}_2\text{.com}$ présente une bande principale correspondant à la liaison Sn-O du SnO_2 . Après fluoration par $\text{F}_2(\text{g})$, la largeur à mi-hauteur de cette bande augmente légèrement traduisant ainsi de l'augmentation du désordre du composé. Cette observation est une preuve supplémentaire de la substitution d'oxygène par du fluor dans le composé $\text{SnO}_2\text{.com.F}_2$, RT. De plus, le léger déplacement chimique vers les valeurs positives de la bande est cohérent avec la substitution d'un oxygène par un élément plus électro-négatif.

Dans le cas de la fluoration par $\text{XeF}_2(\text{s})$, la bande Sn-O est présente, et tout comme pour la fluoration par $\text{F}_2(\text{g})$, le décalage de la bande et l'augmentation de la largeur à mi-hauteur témoignent de la substitution de certains atomes d'oxygène par du fluor dans la structure du SnO_2 . Cependant, le composé exhibe aussi une bande très large et intense à -724,6 ppm. Son déplacement chimique éloigné de -120 ppm de celui de la bande Sn-O, et son intensité établissent clairement un changement drastique de voisinage pour les noyaux d'étain et la formation d'une ou plusieurs nouvelles espèces très désorganisées pour le $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4).

Le déplacement chimique observé pour cette bande n'est pas celui attendu pour une substitution d'oxygène par du fluor. En effet, la substitution d'un atome par un autre atome plus électronégatif engendre un déplacement la bande vers un déplacement chimique positif (phénomène de déblindage). Par exemple, Emsley et al. ont établi une liste des déplacements chimiques de différents halogénures d'étain (IV). Ainsi, SnI_4 , SnBr_4 et SnCl_4 ont des déplacements chimiques de -1701 ppm, -638 ppm et -150 ppm, respectivement, par rapport au SnMe_4 [315]. À notre connaissance, le déplacement chimique du SnF_4 n'est pas encore établi par RMN ^{119}Sn en raison de sa haute hygroscopicité et de sa bande très large [315,316]. Pour le $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4) une partie des atomes d'étain sont donc impliqués dans un environnement totalement différent de celui du SnO_2com et le composé formé n'est pas simplement de type $\text{SnO}_{2-x}\text{F}_x$.

Plusieurs hypothèses peuvent être faites au regard du déplacement de cette bande par rapport à la bande du SnO_2 . Tout d'abord, il est connu que le changement du nombre de coordination de l'étain de quatre à cinq puis à six conduit à une augmentation du blindage (vers les déplacements négatifs) d'environ 150 ppm par étape [317,318]. Cependant, l'étain est déjà en coordination 6 dans le SnO_2 . Oreta et al. montrent cependant qu'une augmentation de 100 ppm supplémentaire peut être associée à une coordination sept de l'étain [319]. Mais une coordination 7 semble difficilement acceptable dans le cas présent.

D'autre part, le déplacement chimique RMN liquide de ^{119}Sn dans le SnF_6^{2-} est de -800 ppm [317]. Une hypothèse est alors que la fluoration par $\text{XeF}_2(\text{s})$ entraîne une conversion significative du SnO_2 ; en d'autres termes, un composé entièrement fluoré est formé. Cependant, ces types de composés sont généralement très instables ; au contact de l'air et lors de l'ouverture du réacteur, une hydratation peut se produire.

D'ailleurs, la présence d'hydrates peut également expliquer le blindage du déplacement chimique. Taylor et al. démontrent que le déplacement chimique de l'étain est fortement influencé par la présence de molécules d'eau et de protons ; un déplacement de -669 ppm est ainsi mesuré pour le $\text{SnCl}_4(\text{H}_2\text{O})_2$ alors que pour le SnCl_4 le déplacement est de -150 ppm [320]. De même, Bagno et al. signalent le déplacement chimique de -500 ppm pour le SnH_4 [321].

Le déplacement chimique observé dans le présent travail peut donc être lié à la présence de protons dans l'environnement de l'étain. Le bande à -724 ppm peut alors être attribuée à un composé formulé comme $\text{Sn}_{2-x-y}\text{F}_x(\text{OH})_y$ ou $\text{SnF}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$.

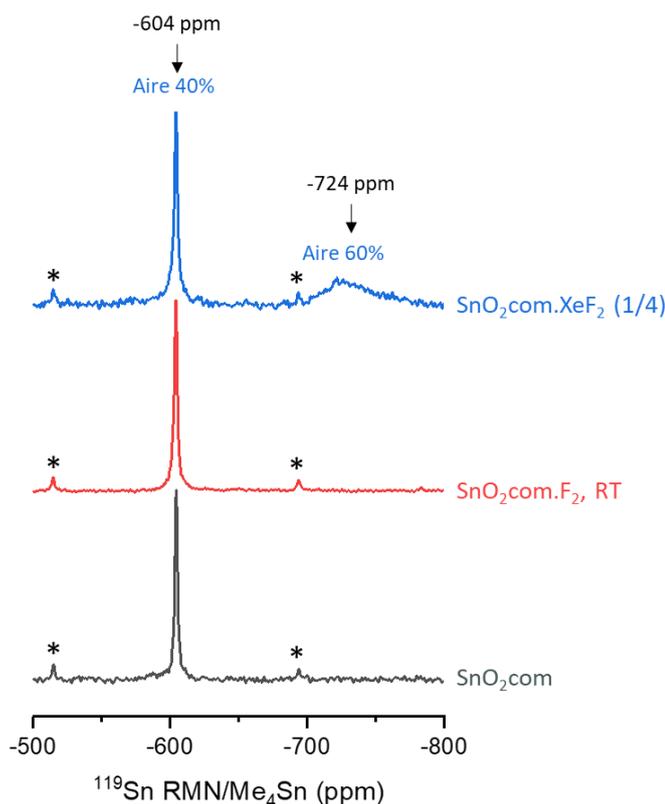


Figure 99 : Spectres RMN ^{119}Sn (10 kHz) du SnO_2com , du $\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT et du $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4).

Tableau 39 : Déplacements chimiques isotropes (δ), largeurs à mi-hauteur (FWHM) et intensités relatives (I) des bandes de la RMN ^{119}Sn .

SnO_2com			$\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT			$\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4)			Attribution
δ (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	δ (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	δ (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	
-604,4	2,1	100	-604,1	2,5	100	-604,2	2,8	40	Sn-O
						-729,5	36,1	60	Nouvelle phase fluorée

Les spectres RMN ^{19}F du $\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT et du $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4) sont illustrés dans la Figure 100a. Pour les deux matériaux fluorés, de nombreuses contributions sont distinguées témoignant de la présence de plusieurs espèces fluorées.

Pour le $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4) deux bandes induisant la formation de deux environnements du fluor sont identifiées. Les déplacements obtenus pour les bandes du $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4) sont -138,8 ppm et -149,0 ppm. Les déplacements chimiques du SnF_2 et du SnF_4 sont respectivement de -110 ppm et -147 ppm [322]. Récemment, Wüllen et al. grâce au développement de nouvelles techniques de RMN ^{19}F prouvent la présence de deux environnements pour le SnF_4 à des déplacements chimiques de -153,9 et -146,9 ppm [323].

En conséquence, les déplacements obtenus pour le $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4) en RMN ^{19}F semblent cohérents avec des liaisons Sn-F dans un environnement hautement fluoré semblable à SnF_4 .

Pour le $\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT les nombreuses contributions témoignent de la fluoration non homogène par $\text{F}_2(\text{g})$. En ce qui concerne la RMN du fluor, un parallèle peut être fait avec des études réalisées sur la fluoration de silices par $\text{F}_2(\text{g})$. Lataste et al. observent la formation de

six espèces différentes de fluorosilicates SiO_xF_y avec des coordinences 4 ou 5. Plus la teneur en fluor est élevée, plus le déplacement chimique du fluor est déblindé. En conséquence, l'espèce la plus fluorée, c'est-à-dire le SiF_6^{2-} , a un déplacement chimique de -127 ppm et l'espèce la moins fluorée identifiée comme $\text{O}_{2/2}\text{SiF}_2$ a un déplacement de -160 ppm [209].

Grâce à cette étude, un parallèle est réalisé pour le SnO_2 , mais en prenant en compte la coordinence 6 de l'atome d'étain. Les espèces fluorées possibles selon le taux de fluor et le déplacement chimique sont schématisées dans la Figure 100b. La présence de nombreuses bandes dans le spectre du $\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT ne permet pas d'identifier avec précisions quelles espèces sont formées. Néanmoins, au regard des résultats de la fluoration par $\text{XeF}_2(\text{s})$, le déplacement chimique indique que la fluoration par $\text{XeF}_2(\text{s})$ conduit à la formation d'espèces plus fluorées que par $\text{F}_2(\text{g})$.

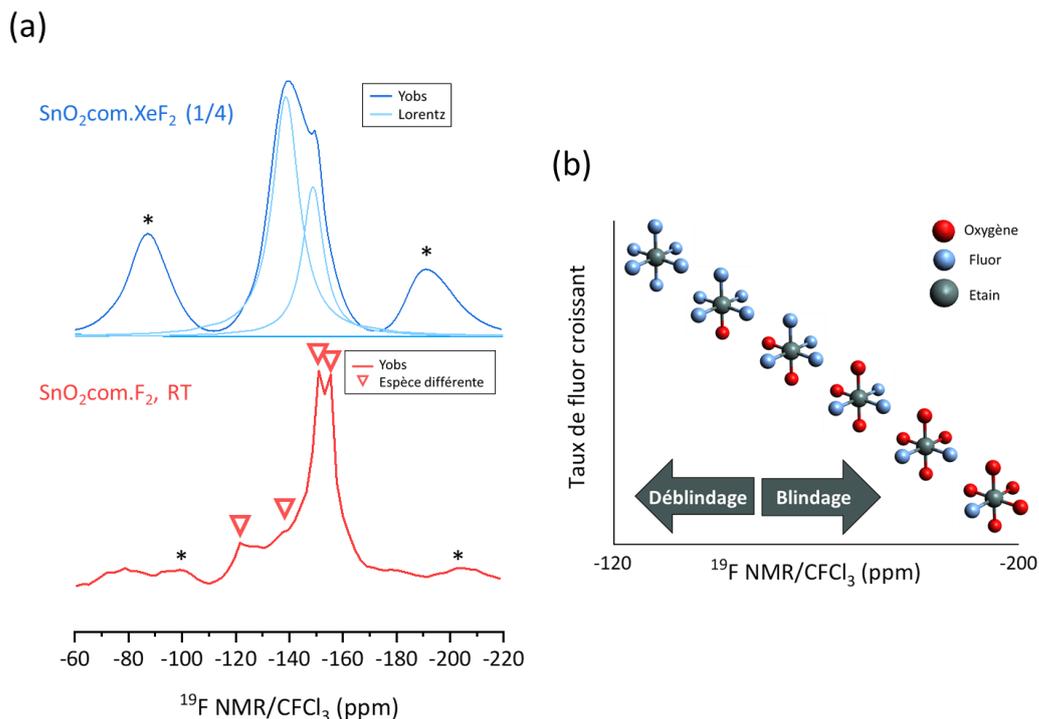


Figure 100 : (a) Spectres RMN ^{19}F (14 kHz) du $\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT et du $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2 (1/4)$. (b) Environnements possibles des espèces SnO_2 fluorées (étain en coordinence 6).

Les spectres RMN ^1H du SnO_2com , du $\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT et du $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2 (1/4)$ sont proposés dans la Figure 101.

Les spectres sont acquis avec le même nombre de balayages et à la même vitesse de rotation. Ainsi, la diminution du rapport signal sur bruit dans le cas des matériaux fluorés et l'apparition des bandes de rotations pour le $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2 (1/4)$ témoignent de l'augmentation de la présence de protons. En effet, des études antérieures menées sur des oxyfluorures métalliques signalent que ces matériaux ont généralement une forte sensibilité à l'humidité [209], l'augmentation de l'affinité de l'eau étant proportionnelle à la teneur en fluor. Ce phénomène est causé par la forte concentration d'espèces hautement polaires et à l'augmentation de la surface spécifique. De plus, la fluoration peut générer des défauts de types liaisons pendantes ou des liaisons faibles qui lors de la mise en contact du matériau à l'air peuvent réagir.

Le Tableau 40 regroupe les paramètres principaux des bandes de la RMN ^1H du SnO_2com , du $\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT et du $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2 (1/4)$. La bande à 0,1 ppm pour le SnO_2com est

attribuée aux protons dans les groupes O-Sn-O-H et celle à 3,8 ppm aux protons de l'eau adsorbée sur la surface du SnO₂.

Pour le SnO₂com.F₂, RT, une seule bande est remarquée. La largeur à mi-hauteur est de 5,5 ppm. Ce résultat confirme l'attaque par le fluor des défauts structuraux du SnO₂ de type liaisons Sn-OH. La symétrie de la bande témoigne de la probable présence d'une seule contribution pour le SnO₂com.F₂, RT. Cependant, il n'est pas possible de conclure si cette contribution provient de H₂O ou de HF.

Pour le SnO₂com.XeF₂ (1/4), une bande à 7,0 ppm, de largeur à mi-hauteur 7,5 ppm, est exposée. Elle est attribuée aux molécules d'eau physisorbées à la surface du matériau lors de son contact avec l'air, ce résultat excluant la présence d'hydroxyles liés à l'étain. Le déblindage du déplacement chimique de cette bande est relative à l'augmentation de la quantité de fluor dans SnO₂com.XeF₂ (1/4).

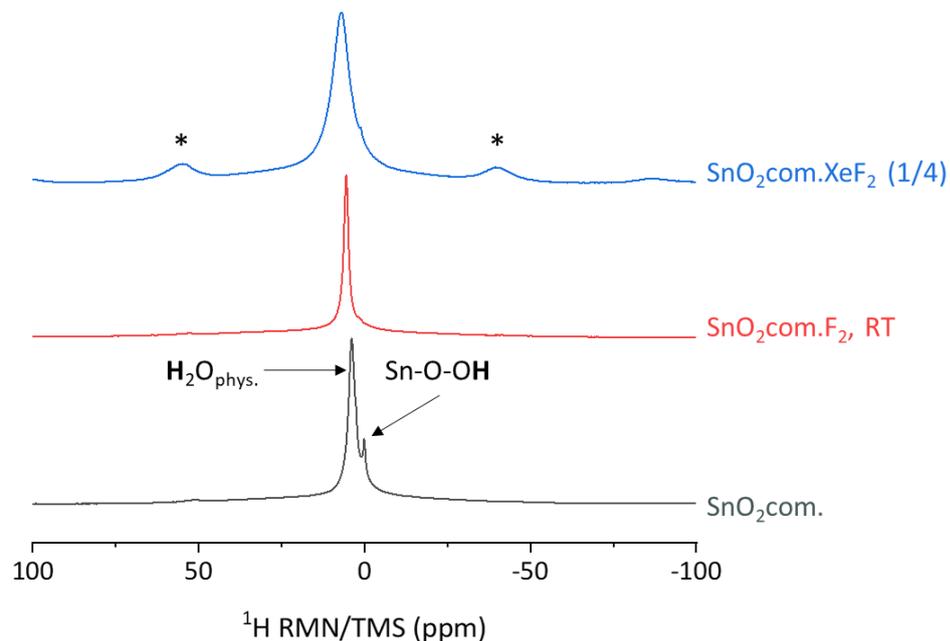


Figure 101 : Spectres RMN ¹H (14 kHz) du SnO₂com, du SnO₂com.F₂, RT et du SnO₂com.XeF₂ (1/4).

Tableau 40 : Déplacements chimiques isotropes (δ), largeurs à mi-hauteur (FWHM) et intensités relatives (I) des bandes de RMN ¹H.

SnO ₂ com			SnO ₂ com.F ₂ , RT			SnO ₂ com.XeF ₂ (1/4)			Attribution
δ (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	δ (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	δ (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	
0,1	1,2	10							Sn-O-OH
3,8	2,4	90	5,5	1,8	100	7,0	7,5	100	H ₂ O _{phys.}

I.1.1.a.i. Bilan des caractéristiques physico-chimiques

Le matériau SnO₂com est fluoré par F₂(g) et XeF₂(s). Les rapports F/Sn obtenus avec différentes techniques de caractérisation sont retranscrits dans le Tableau 41. Le rapport F/Sn maximum en considérant la quantité de matière de fluor introduite est aussi présenté. Dans le cas de la fluoration moléculaire par F₂(g), il est calculé en prenant en compte le volume de gaz injecté. Dans le cas de la fluoration par XeF₂(s), le ratio maximum est calculé en considérant la décomposition totale de la masse de XeF₂(s) introduite initialement dans le réacteur.

Tableau 41 : Comparaison du rapport F/Sn obtenu avec différentes techniques de caractérisation.

F/Sn	Prise de masse	XPS	EDX	RMN ¹¹⁹ Sn	Maximum
Résolution en profondeur	bulk	1-10 nm	0,5-3 μm	bulk	
Environnement	Air	vide	vide	Air	
SnO ₂ com.F ₂ , RT	0,08	0,75	0,36	/	14,64
SnO ₂ com.XeF ₂ (1/4)	0,99	0,83	0,80	2,41	3,56

Geoffroy et al. calculent que le rapport F/Sn maximal pouvant être incorporé dans la structure du SnO₂ est d'environ 0,3. L'obtention d'un rapport supérieur à cette valeur est alors, selon leur étude, liée à l'apparition de certaines phases secondaires amorphes existant à la limite des grains comme du SnF₄ [324].

Toutes les analyses s'accordent pour confirmer que la fluoration par XeF₂(s) conduit à un taux de fluor plus important que la fluoration par F₂(g). De plus, la comparaison des valeurs EDX et XPS indique que la fluoration par XeF₂(s) est plus homogène en profondeur que celle par F₂(g).

La prise de masse obtenue en pesant avant et après synthèse le matériau permet de confirmer deux résultats. Tout d'abord, la prise de masse et donc la fluoration du SnO₂com.F₂, RT est inférieure à celle du SnO₂com.XeF₂ (1/4), respectivement 0,08 et 0,99. D'autre part, la différence entre le rapport F/Sn obtenu par prise de masse et par XPS et EDX peut s'expliquer par l'adsorption d'eau identifiée par RMN ¹H.

En considérant le rapport F/Sn obtenu par EDX, le calcul du pourcentage de F₂(g) ou de XeF₂(s) ayant réagi est possible. Ainsi, le SnO₂com.F₂, RT obtient un rendement de réaction de 2,39 % et le SnO₂com.XeF₂ (1/4) un rendement de 22,47 %. Plusieurs phénomènes peuvent expliquer ce résultat. Tous d'abord, la fluoration radicalaire tend à conduire à une fluoration homogène jusqu'au cœur du matériau. De plus, la durée de contact du matériau avec le XeF₂(s) est de 15 h, ainsi le fluor a le temps de migrer en profondeur dans le matériau. Finalement, la température de synthèse est de 120 °C pour la synthèse via XeF₂(s) et à température ambiante pour le F₂(g). En conséquence, la fluoration plus importante du SnO₂ avec le fluor radicalaire n'est pas surprenante.

Le rapport F/Sn pour la RMN ¹¹⁹Sn est calculé grâce au rapport des aires des deux bandes obtenues pour le SnO₂com.XeF₂ (1/4). Pour le calcul, la bande à -725 ppm est considérée comme étant du SnF₄. Cependant, en faisant cette hypothèse le rapport F/Sn obtenu par la RMN est de 2,41. Cette valeur est bien supérieure à celles obtenues avec les autres méthodes. Ce résultat confirme que la bande observée à -725 ppm ne peut être du SnF₄, mais une sous-stœchiométrie en fluor ou un hydrate.

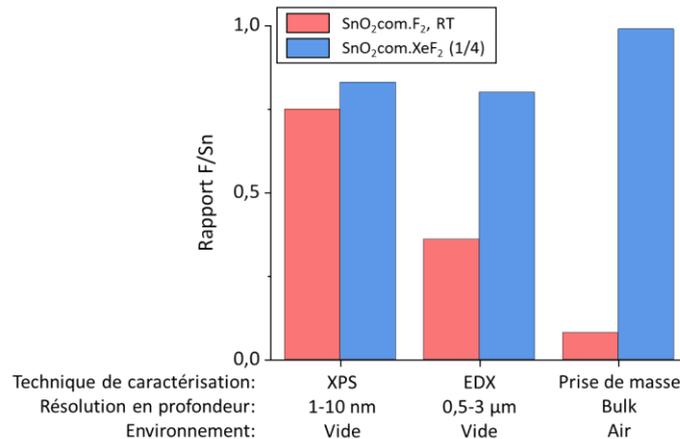


Figure 102 : Comparaison du rapport F/Sn obtenu avec différentes techniques de caractérisation.

La Figure 103 résume les hypothèses faites dans ce premier paragraphe. Dans le cas de la fluoration par $F_2(g)$, les caractéristiques physico-chimiques mettent en évidence la substitution d'atome d'oxygène par du fluor conduisant à la formation d'une multitude d'espèces fluorées de type $SnO_{2-x}F_y$.

L'importante différence de rapport F/Sn entre la XPS et l'EDX permet d'affirmer que la fluoration est bien plus importante en surface pour le $SnO_2.com.F_2, RT$. Les particules de SnO_2 sont de taille d'environ 40 nm et la XPS ne permet de sonder la quantité de fluor qu'à une profondeur d'une dizaine de nanomètres. Or, le rapport F/Sn obtenu par EDX est deux fois supérieur à celui obtenu par XPS et cette technique permet de sonder l'intégralité de la particule. En conséquence, le fluor dans le $SnO_2.com.F_2, RT$ est localisé entre 0 et 10 nm en profondeur des particules de SnO_2 , avec probablement un excès de fluor en surface. Ce résultat explique l'observation de différentes bandes en RMN ^{19}F correspondant à différentes espèces fluorées formées pendant la synthèse selon la profondeur de la particule.

Au contraire, la RMN ^{19}F du $SnO_2.com.XeF_2 (1/4)$ révèle la présence de seulement deux bandes semblant correspondre à deux environnements possibles d'étain fluoré. Cependant, l'apparition d'une bande très large en RMN ^{119}Sn indique une grande anisotropie de l'espèce ou des espèces formées par fluoration par $XeF_2(s)$. Ce résultat est cohérent avec les spectres XPS et des raies de diffraction supplémentaire identifiées en DRX.

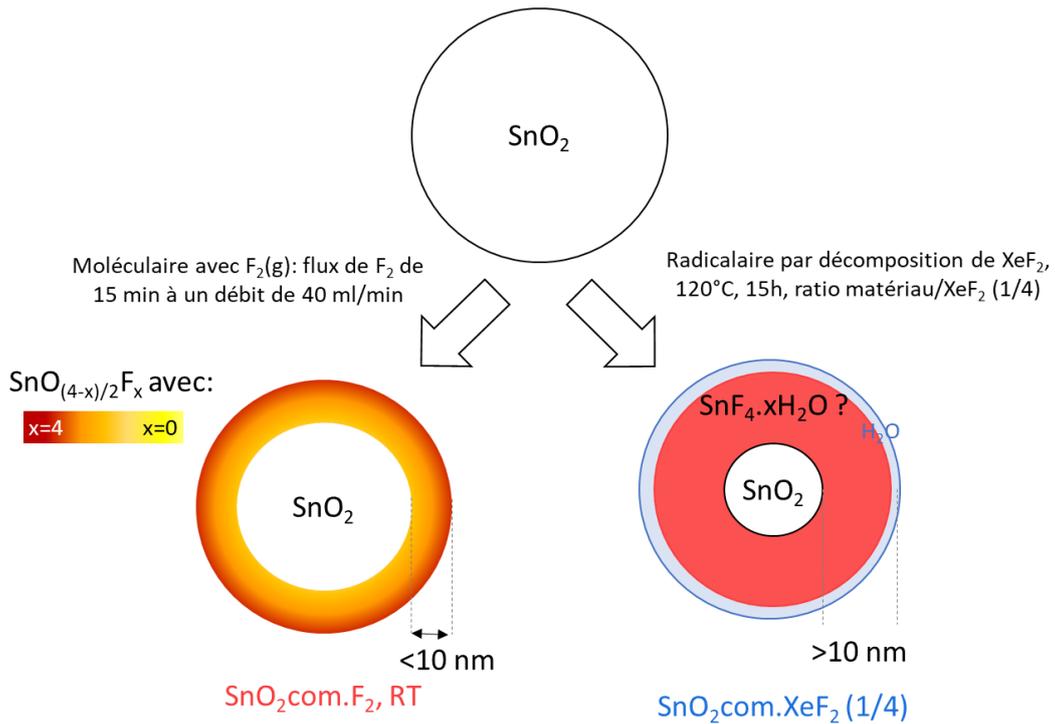


Figure 103 : Hypothèses de mécanisme de fluoration du $SnO_2.com$ par F_2 et par XeF_2 .

IV.2.1.b Propriétés électrochimiques

Des mesures galvanostatiques à 40 mA.g^{-1} en demi-pile face au lithium métal sont effectuées pour les matériaux $SnO_2.com$, du $SnO_2.com.F_2, RT$ et du $SnO_2.com.XeF_2 (1/4)$. Le premier cycle de réduction et d'oxydation des matériaux d'électrodes en fonction du potentiel est donné en Figure 104.

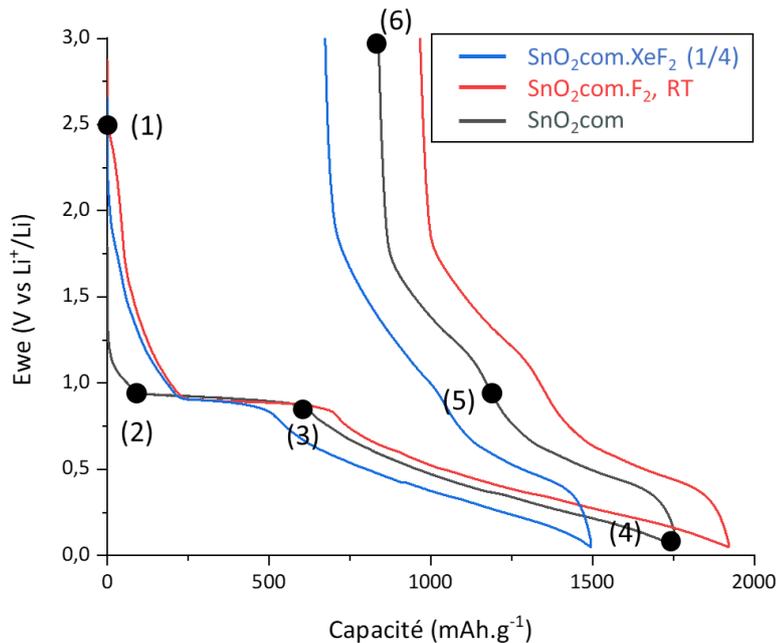


Figure 104 : Premiers cycles galvanostatiques du $SnO_2.com$, du $SnO_2.com.F_2, RT$ et du $SnO_2.com.XeF_2 (1/4)$ à 40 mA.g^{-1} .

Le profil des trois matériaux est similaire à celui obtenu pour les SnO_2 dans le Chapitre II. Cependant, une différence notable se produit entre les points (1) et (2) de la première réduction. Les matériaux fluorés démontrent une activité électrochimique sur cette partie bien plus importante que le SnO_2 com.

Dans le chapitre II, plusieurs hypothèses sont faites sur la partie (1) – (2) de la première réduction du SnO_2 . Elle peut être associée à la présence d'hydroxyles et la subséquente formation de LiOH . Une autre hypothèse est qu'elle est liée à la présence de plusieurs états discrets entre la bande de valence et la bande de conduction du matériau – ces états sont causés par la présence de défauts ou de liaisons pendantes [216].

Dans le cas présent, la partie (1) à (2) de la courbe peut alors être associée à plusieurs phénomènes :

- Le potentiel de lithiation pour le phénomène de conversion plus élevé par rapport à un homologue cristallin en raison de la présence de défauts structuraux de type liaison fluoré dans le SnO_2 . Ha et al. exposent des courbes de décharge présentant des potentiels de décharge plus hauts pour des SnO_2 dopés avec du fluor [217]. En accord avec ces résultats, Kwon et al. décrivent ce genre de phénomènes pour du SnO_2 dopé avec du fluor. Ils indiquent que l'augmentation du potentiel redox est liée à l'apparition d'états intermédiaires entre la bande de valence et la bande de conduction pour des semi-conducteurs de type n nanométriques [216]. Ce genre de profil est d'ailleurs observé dans le paragraphe II.3.1 pour des SnO_2 nanométriques présentant de nombreux défauts structuraux ;
- La formation de LiF par conversion d'un fluorure ou d'un oxyfluorure d'étain. Les matériaux de types oxyfluorures et fluorures sont caractérisés en électrochimie par un plateau. Ainsi Reddy et al. observent un plateau à 1,75 V pour le NbO_2F correspondant à la formation d'une phase amorphe "Li-Nb-O-F" [325]. De plus, les oxyfluorures de fer possèdent généralement un plateau à 1,5 V correspondant à la formation de LiF [326]. Finalement, les fluorures métalliques de type FeF_3 subissent aussi une étape de conversion autour de 2,7 V caractérisée par la présence d'un plateau [327]. Cependant, le taux de fluoration étant plus important dans le cas de la synthèse par XeF_2 , le SnO_2 com. XeF_2 (1/4) devrait avoir la capacité plus importante pour la partie (1)-(2) ce qui n'est pas le cas. La capacité de ces matériaux est respectivement 114, 243 et 229 mAh.g^{-1} pour le SnO_2 com, le SnO_2 com. F_2 , RT et le SnO_2 com. XeF_2 (1/4). De plus, dans le cas d'un mécanisme biphasique un plateau doit être visible et dans le cas présent une courbe avec une pente douce est obtenue ;
- La formation de LiF en raison de la présence de fluor à la surface du matériau. Ce mécanisme est alors analogue à une formation de LiOH discutée dans le Chapitre II.
- La formation de SEI. Le fluor peut catalyser la réaction de décomposition de l'électrolyte. En cohérence avec ce résultat, Hong et al. obtiennent un changement de pente similaire entre 1,5 et 0,45 V en remplaçant le EC par le FEC dans la formulation de l'électrolyte pour des électrodes à base de Sn-Ni. Leurs résultats prouvent par la suite

que ce changement de pente correspond à la formation d'une SEI enrichie en composés fluorés (SnF_4 , SnF_2 et LiF). Cette interface fournit une couche de passivation efficace inhibant la décomposition ultérieure de l'électrolyte [328]. Dans cette étude, l'enrichissement de l'interface en fluor ne provient pas de l'électrolyte, mais de la surface du matériau. Cependant le résultat est théoriquement le même. Des analyses XPS *in situ* seraient alors nécessaires pour le vérifier.

La partie (2) – (3) de la courbe de décharge est proportionnelle à la quantité de Li_2O formée ainsi qu'à la taille des cristallites de SnO_2 .

Le SnO_2com et le $\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT ont respectivement des capacités de 486, 434 mAh.g^{-1} pour la partie (2) – (3) de la courbe. Avec la fluoration par $\text{F}_2(\text{g})$, une partie de l'oxygène est substituée par le fluor et la taille des domaines cristallins a diminué pour le $\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT. En conséquence, une diminution de la longueur de ce plateau est observée pour ce composé par rapport au SnO_2com non fluoré.

Pour le $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4), la taille des domaines cristallins augmente par rapport au SnO_2com , et une ou plusieurs nouvelles espèces cristallines sont formées. Le plateau de la partie (2) – (3) de ce composé diminue de 53 % par rapport au matériau non fluoré, respectivement 486 et 257 mAh.g^{-1} pour le SnO_2com et le $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4). Ce résultat est cohérent avec la RMN ^{119}Sn estimant la présence de seulement 40 % de liaisons Sn-O dans le $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4). En conséquence, pour ce matériau il semble que la nouvelle phase formée avec la fluoration ne soit pas active électrochimiquement.

La partie (3) – (4) correspond à la lithiation de l'étain ainsi que la formation de SEI sur l'étain. Le matériau $\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT obtient une capacité élevée de 1243 mAh.g^{-1} .

Le matériau $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4) obtient le moins de capacité. En considérant que dans ce matériau, 40 % des liaisons proviennent du SnO_2 et 60 % de la ou les nouvelles phases, l'importante diminution de la capacité pourrait provenir de l'inactivité électrochimique de la nouvelle phase fluorée. Cependant, si seulement 40 % de la matière de ce matériau était active, une valeur de 464 mAh.g^{-1} est attendue pour cette partie de la courbe. Ainsi soit la partie fluorée est aussi active électrochimiquement, mais n'est pas dissociable des autres phénomènes électrochimiques, soit, une SEI importante se forme pour ce composé.

Les capacités de premières décharges sont respectivement 1761, 1920 et 1494 mAh.g^{-1} pour le SnO_2com , le $\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT et le $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4).

Le matériau SnO_2com obtient des capacités supérieures aux valeurs théoriques attendues pour la lithiation du SnO_2 . En conséquence, il semble que déjà pour ce matériau la SEI développée soit importante.

Pour les matériaux fluorés, des écarts sont observés par rapport au matériau non fluoré. D'un côté, la diminution de la taille des domaines cristallins, la désagglomération des particules, ainsi que la substitution d'une partie de l'oxygène par du fluor pour le $\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT vont influencer sur plusieurs mécanismes électrochimiques. L'insertion du lithium et la conductivité électrique sont favorisées. Par ailleurs, la surface développée est plus importante et la chimie de surface différente et donc la SEI est modifiée. En conséquence un excès important de capacité est observé pour ce matériau en comparaison avec la théorie.

D'un autre côté, pour le $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4) le plateau de conversion ne semble correspondre qu'aux liaisons Sn-O restantes dans le matériau (40 % selon la RMN ^{119}Sn). Cependant,

la partie (3) – (4) implique soit qu'une partie plus importante du matériau travaille soit qu'une très importante SEI se forme pour ce matériau.

L'efficacité coulombique des matériaux est similaire. De même que la délithiation du matériau. La première décharge est donc très spécifique selon la fluoration du matériau. Mais c'est bien le mécanisme d'alliage qui semble primer sur les cycles suivants. La capacité supérieure en charge à la théorie du SnO₂com et des fluorés indique la présence de phénomènes réversibles soit de la matrice Li₂O soit de la redissolution d'électrolyte.

Tableau 42 : Premiers cycles galvanostatiques du SnO₂com, du SnO₂com.F₂, RT et du SnO₂com.XeF₂ (1/4) à 40 mA.g⁻¹ et mécanismes impliqués.

Mécanisme		Étape	Capacité théorique pour le SnO ₂ (mAh.g ⁻¹)	Capacité expérimentale (mAh.g ⁻¹) ± 10 %		
				SnO ₂ com	SnO ₂ com.F ₂ , RT	SnO ₂ com.XeF ₂ (1/4)
Décharge	Avant la conversion	1-2	/	114	243	229
	Conversion	2-3	711	486	434	257
	Alliage	3-4	783	1161	1243	1008
Capacité totale de la décharge		1-4	1494	1761	1920	1494
Charge	Avant 1V	4-5	783	588	571	500
	Après 1V	5-6	/	335	382	321
Capacité totale de la charge		4-6	783	923	953	821
Efficacité coulombique (%) +/- 10 %			52	52	50	55

La capacité en charge et décharge et l'efficacité coulombique des six premiers cycles du SnO₂com, du SnO₂com.F₂, RT et du SnO₂com.XeF₂ (1/4) à 40 mA.g⁻¹ sont présentées en Figure 105. De la même façon que pour le Chapitre II, les performances des matériaux sur les premiers cycles suivent la tendance imposée lors de la première réduction. Cependant, les matériaux fluorés tendent à avoir des performances électrochimiques améliorées en comparaison avec le SnO₂com. En effet, lors du deuxième cycle l'efficacité coulombique respective est de 89, 93 et 94 % respectivement pour le SnO₂com, le SnO₂com.F₂, RT et le SnO₂com.XeF₂ (1/4). De plus, leur rétention de capacité entre le deuxième et le cinquième cycle est respectivement 81, 86 et 85 % pour le SnO₂com, le SnO₂com.F₂, RT et le SnO₂com.XeF₂ (1/4).

Plusieurs phénomènes permettent d'expliquer ces résultats. Tout d'abord, l'augmentation de la dispersion des particules de SnO₂ dans les matériaux fluorés par rapport au SnO₂com et donc la limitation des changements de volume de l'électrode.

Par ailleurs, lors de la formation de la SEI, les produits de réactions inorganiques sont généralement du LiF et du Li₂O. Dans notre cas, ils sont formés lors du processus électrochimique afin d'obtenir une couche dense et homogène autour de nos particules d'étain et de fournir une interface stable.

Finalement, des mesures de conductivité sont présentées dans le Tableau 43. Elles indiquent l'augmentation de la conductivité électrique de l'électrode avec la fluoration. Ce résultat est probablement lié à la meilleure dispersion du SnO₂ dans l'électrode plus qu'à un effet

de dopage du fluor. En effet, l'augmentation de la dispersion du SnO_2 dans l'électrode va améliorer le contact avec le carbone conducteur électronique.

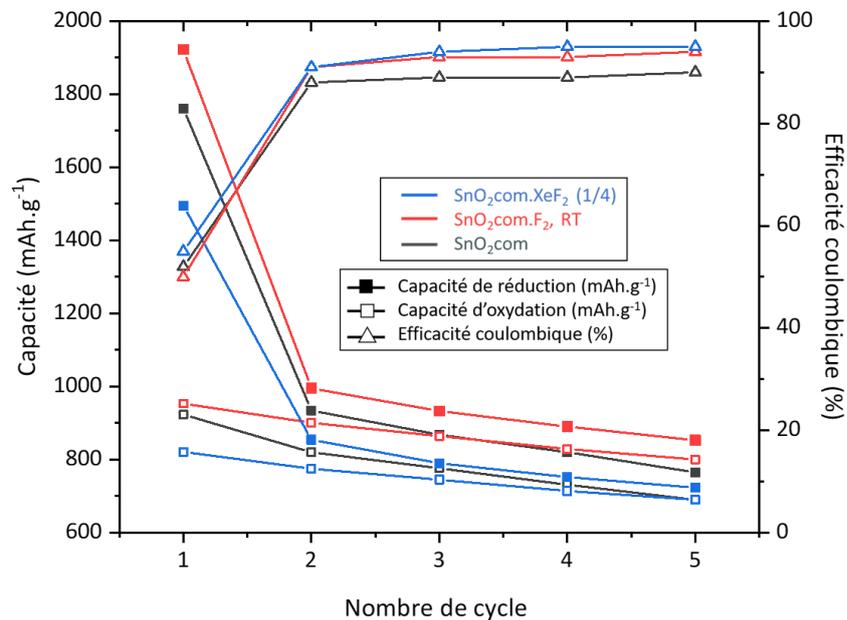


Figure 105 : Capacités en charge et en décharge et efficacités coulombiques des cinq premiers cycles du SnO_2com , du $\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT et du $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4) à 40 mA.g^{-1} .

Tableau 43 : Mesures de conductivité des électrodes à base de SnO_2com , du $\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT et du $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4) formulées 70/20/10 %m (Matériau actif/noir d'acétylène/PVDF)

Matériau actif	Conductivité ($\Omega^{-1}.\text{cm}^{-1}$)
SnO_2com	$0,29 \pm 0,02$
$\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT	$0,54 \pm 0,05$
$\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4)	$0,76 \pm 0,06$

En conclusion, la fluoration semble bénéfique pour la stabilité des performances électrochimiques qu'elle soit par $\text{F}_2(\text{g})$ ou $\text{XeF}_2(\text{s})$. Cependant, la fluoration par $\text{XeF}_2(\text{s})$ conduit à la formation de nouvelles espèces ne semblant pas actives électrochimiquement. Ce résultat peut expliquer la diminution de la capacité dans ce matériau. Pour la partie composite, un grand nombre de cycles sera réalisé afin de valider les hypothèses émises dans ce paragraphe.

IV.2.2 Fluoration des nanotubes de carbone multiparois commerciaux

IV.2.2.a Caractérisations physico-chimiques

I.1.1.a.ii. Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes du NC7100, du NC7100.F₂, RT et du NC7100.XeF₂ (1/4) sont exposés dans la Figure 106. Les trois carbones présentent un diffractogramme similaire comprenant le plan (002) et son multiple (004) correspondant aux réflexions des plans basaux. Les plans perpendiculaires à ces derniers indexés (10).

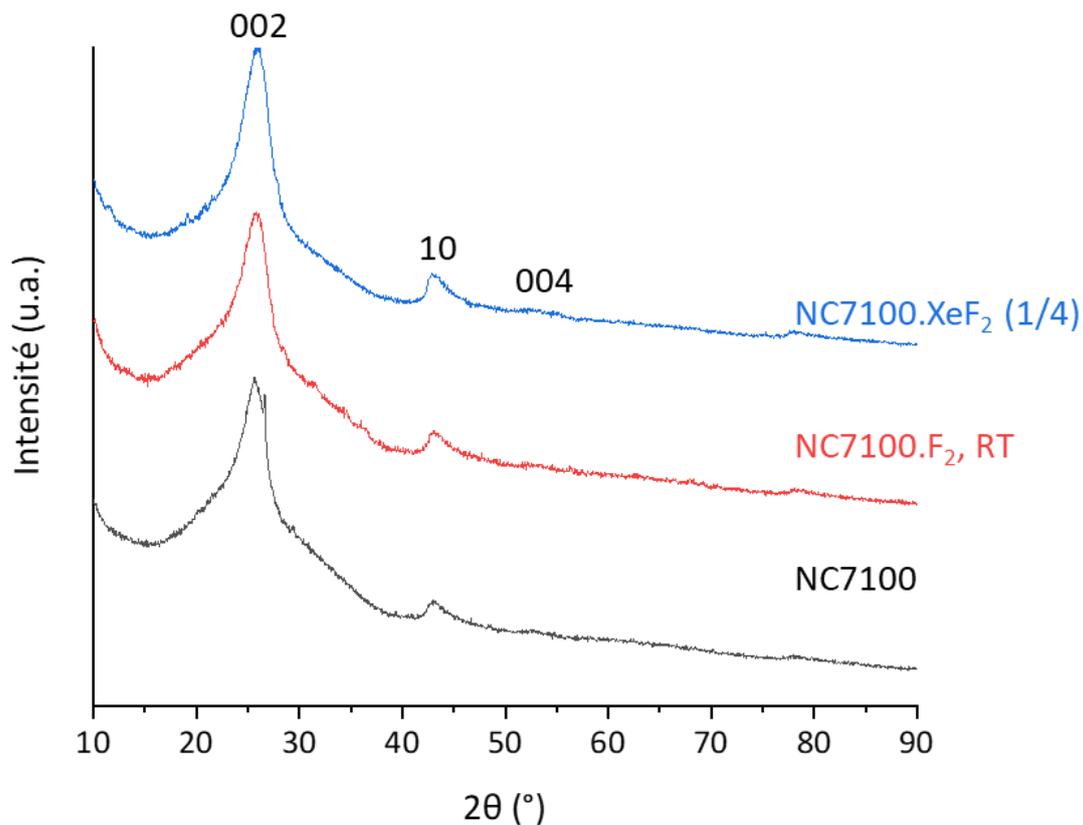


Figure 106 : Diffractogrammes des rayons X du carbone NC7100 et des carbones fluorés NC7100.F₂, RT et NC7100.XeF₂ (1/4)

Afin de comparer les contributions au plan (002), des déconvolutions des raies de diffraction sont réalisées selon la méthodologie utilisée dans le paragraphe III.1.1.a. Les déconvolutions sont illustrées dans la Figure 107. Les données extraites de la déconvolution sont retranscrites dans le Tableau 44. Chaque raie des matériaux peut être déconvolué avec trois contributions correspondant au carbone amorphe, au carbone des nanotubes multiparois et au carbone graphitique. La contribution graphitique n'est pas modifiée par la fluoration. À l'inverse, la partie amorphe diminue. Ce phénomène confirme l'attaque préférentielle du fluor sur la partie amorphe du NC7100.

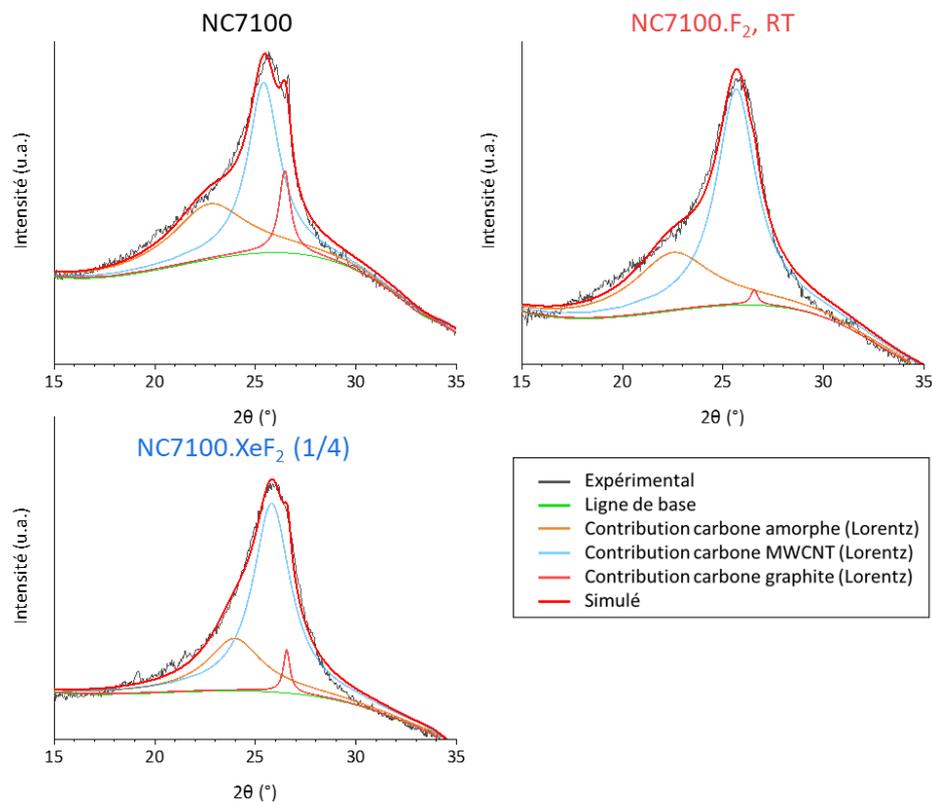


Figure 107 : Déconvolution de la raie de diffraction (002) obtenue par DRX du carbone NC7100 et des carbones fluorés NC7100.F₂, RT et NC7100.XeF₂ (1/4).

Tableau 44 : Angle de Bragg (2θ), largeur à mi-hauteur (FWHM) et pourcentage d'aire de chaque contribution (Aire) des matériaux NC7100, NC7100.F₂, RT et NC7100.XeF₂ (1/4).

NC7100			NC7100.F ₂ , RT			NC7100. XeF ₂ (1/4)			Contribution
2θ (°)	FWHM (°)	Aire (%)	2θ (°)	FWHM (°)	Aire (%)	2θ (°)	FWHM (°)	Aire (%)	
22,9	3,2	37	23,1	4,7	32	22,5	2,9	9	Amorphe
25,9	1,7	58	25,7	2,4	67	25,7	2,5	89	MWCNT
26,6	0,4	6	26,6	0,4	1	26,6	0,4	2	Graphite

Grâce à la formule de Scherrer appliquée sur la contribution des nanotubes de carbone de la raie de diffraction du plan (002), la longueur de cohérence et le nombre de parois des nanotubes peuvent être calculés. Ainsi le nombre de parois obtenu pour les matériaux est respectivement 15, 11 et 10 pour le NC7100, le NC7100.F₂, RT et le NC7100.XeF₂ (1/4). De la même manière que lors de la fluoration du SnO₂, l'utilisation de XeF₂(s) semble conduire à une fluoration plus forte des matériaux en comparaison avec la fluoration par F₂(g).

Il semble plus probable que la diminution du nombre de parois dans le cas de NC7100.XeF₂ (1/4) et NC7100.F₂, RT soit liée à l'augmentation de la dispersion des nanotubes de carbone plutôt qu'à une attaque des premiers tubes et leur départ sous forme de CF₄ gazeux. Ce phénomène est par la suite rediscuté grâce à la microscopie.

I.1.1.a.iii. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des carbones sont produits dans la Figure 108. Les déplacements Raman des bandes D et G ainsi que le rapport d'intensité I_D/I_G et la longueur de cohérence sont proposées dans le Tableau 45.

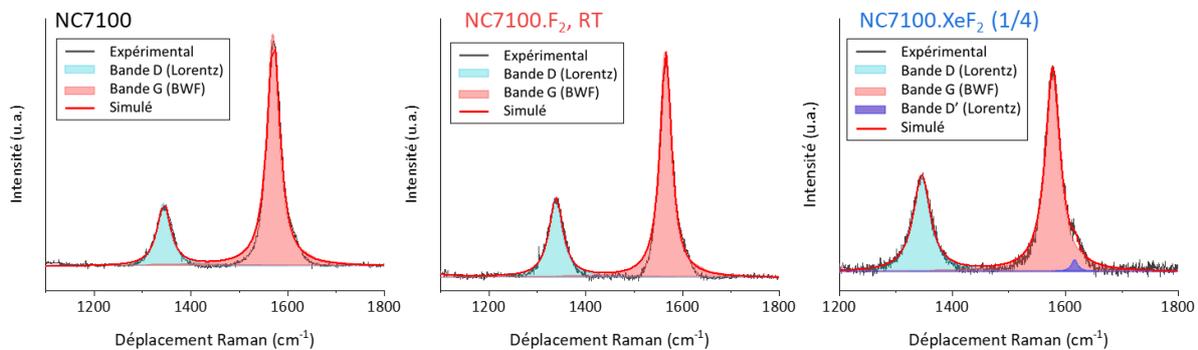


Figure 108 : Spectres Raman en noir et affinements en rouge des bandes D et G entre 1000 et 1800 cm^{-1} du carbone NC7100 et des carbones fluorés NC7100.F₂, RT et NC7100.XeF₂ (1/4).

Plusieurs études mettent en évidence l'augmentation de l'intensité de la bande D et donc l'augmentation du ratio I_D/I_G lors de la fluoration de carbones. Ainsi, un graphite fluoré à 500°C par F₂(g) peut avoir un ratio I_D/I_G de 0,73 [329] – un graphite parfait est constitué uniquement d'une bande G dont rapport I_D/I_G est donc nul.

Pour les nanotubes fluorés, une légère augmentation du ratio I_D/I_G est observée ainsi qu'un décalage du déplacement Raman de la bande D. La surface des carbones est donc fluorée.

Cependant, les faibles différences entre les échantillons fluorés et l'échantillon vierge semblent suggérer que la fluoration a eu peu d'effet structural, la plupart des atomes de carbone ont conservé leur hybridation sp². Ce résultat est en accord avec une étude de Hattori et al. sur la fluoration de nanotubes de carbone. L'étude met en évidence la fluoration seulement de la paroi extérieure des nanotubes en contact avec le gaz lors d'une fluoration à 200°C par F₂(g) [304].

Au regard de la diffraction des rayons X, la diminution de la contribution amorphe de la raie (002) ainsi que l'augmentation du rapport I_D/I_G en Raman semble indiquer que c'est la contribution amorphe qui est fluorée. Sa fluoration entraîne la formation de carbone sp³ et donc l'augmentation de la bande D, mais l'intégrité des nanotubes reste la même. L'augmentation du rapport I_D/I_G peut aussi s'expliquer avec la diminution de la longueur de cohérence L_a .

La fluoration par XeF₂(s) conduit à une augmentation plus importante du rapport I_D/I_G que la fluoration par F₂(g). De plus l'apparition de la bande D' accolée à la bande G est aussi un indicateur de l'augmentation du désordre après fluoration par XeF₂(s). Zhang et al. ont exposé l'effet plus dommageable du F₂(g) sur la structure des nanotubes de carbone en comparaison avec le XeF₂(s) [229]. Cependant, dans notre cas, la température de synthèse prime sur la réactivité de l'espèce fluorée. En conséquence, la synthèse par XeF₂(s) entraîne la formation de plus de défauts structuraux que la synthèse par F₂(g).

Tableau 45 : Déplacements Raman et rapport des bandes D et G et longueur de cohérence L_a du carbone NC7100 et des carbones fluorés NC7100.F₂, RT et NC7100.XeF₂ (1/4).

	Déplacement de la bande D (cm ⁻¹)	Déplacement de la bande G (cm ⁻¹)	Déplacement de la bande D' (cm ⁻¹)	Rapport I _D /I _G (intensité)	L _a (nm)
NC7100	1344,2	1570,6	/	0,27	16,3
NC7100.F ₂ , RT	1338,5	1565,6	/	0,35	12,4
NC7100.XeF ₂ (1/4)	1347,0	1579,7	1621,4	0,42	10,4

I.1.1.a.i. Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

Une analyse XPS est réalisée sur les matériaux, les spectres XPS, et des agrandissements des pics correspondant à O_{1s} et F_{1s} sont exposés en Figure 109. Les éléments identifiés dans le spectre XPS de tous les matériaux sont : O (O_{1s}= 529–531 eV) et C (C_{1s}=284-295 eV). Pour le NC7100.F₂, RT et le NC7100.XeF₂ (1/4) un nouveau pic correspondant à F_{1s} est observé (F_{1s}= 684-689 eV). Ce résultat confirme la fluoration de la surface du NC7100 par F₂(g) et par XeF₂(s).

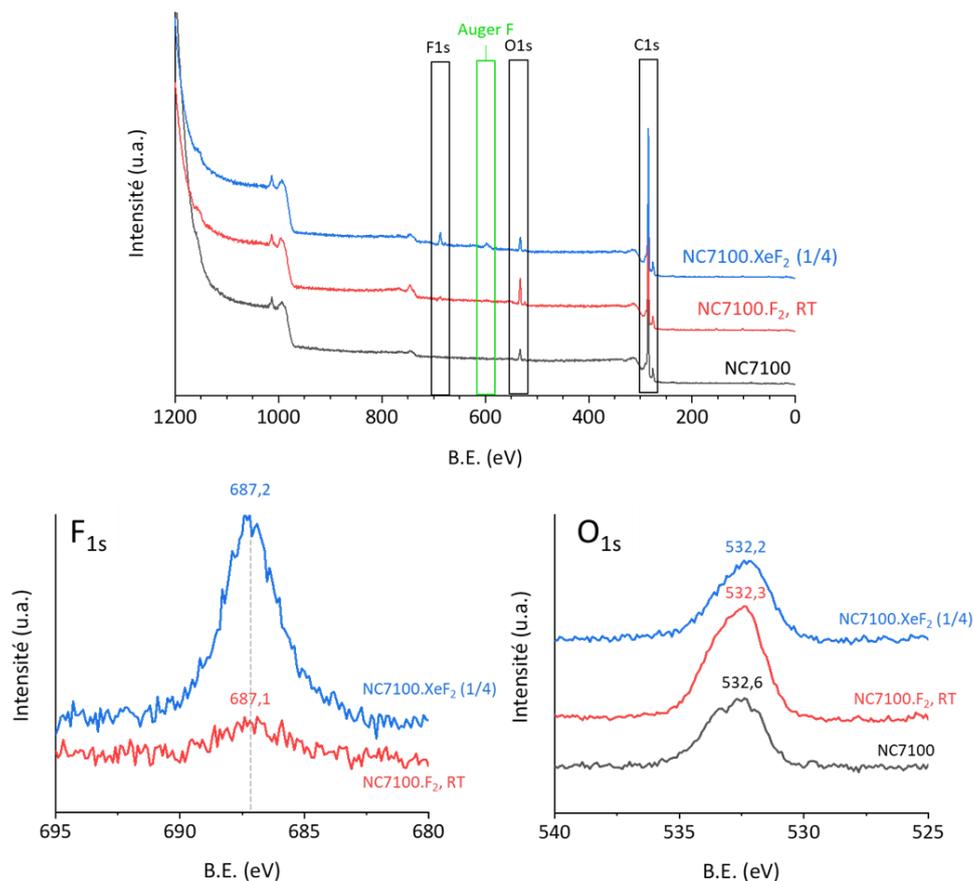


Figure 109 : Spectres XPS du carbone NC7100 et des carbones fluorés NC7100.F₂, RT et NC7100.XeF₂ (1/4).

Le spectre F_{1s} des matériaux fluorés est exposé dans la Figure 109. Les deux matériaux présentent un pic à 687,1 ppm. L'environnement du fluor est donc similaire pour les deux types de fluoration.

Le spectre O_{1s} des matériaux indique une large bande à 532,3 ± 0,3 ppm pour les trois matériaux. Cette bande est caractéristique des liaisons hydroxyles et carboxyles dans les nanotubes de carbone [173].

Les spectres déconvolués du C_{1s} sont exposés en Figure 110, le détail des contributions est retranscrit dans le Tableau 46.

Le NC7100 est majoritairement composé de carbones sp² en surface. Les autres contributions aux pics C_{1s} sont attribuées aux groupements de surface de types oxydes. Après fluoration par F₂(g), une diminution du pourcentage de liaisons sp² est observée. Ce résultat est cohérent avec les observations Raman et l'augmentation du rapport I_D/I_G. Les liaisons formées sont principalement de type CH₂-CHF.

Dans le cas de la fluoration par XeF₂(s), le mécanisme de fluoration de surface semble différent. Seulement une légère diminution du pic de carbone sp² est observée.

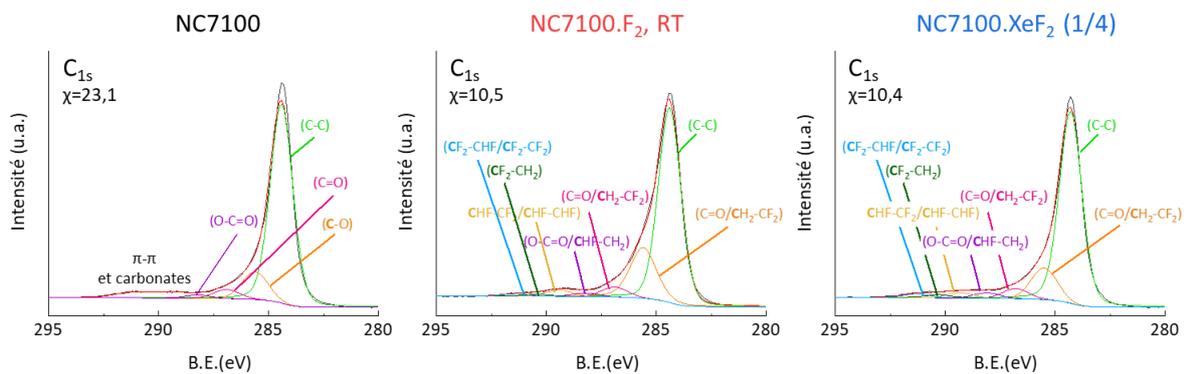


Figure 110 : Déconvolution du pic C1s du carbone NC7100 et des carbones fluorés NC7100.F₂, RT et NC7100.XeF₂ (1/4).

Tableau 46 : Contribution au pic C1s du carbone NC7100 et des carbones fluorés NC7100.F₂, RT et NC7100.XeF₂ (1/4).

% de liaison	C-C	C-O/CH ₂ -CHF	C=O/CH ₂ -CF ₂	O-C=O/CHF-CH ₂	CHF-CF ₂ ou CHF-CHF	CF ₂ -CH ₂ ou CF _x -CF-CF _x	CF ₂ -CHF ou CF ₂ -CF ₂
NC7100	77	11	4	1	π-π et carbonates		
NC7100.F ₂ , RT	69	22	4	1	2	1	1
NC7100.XeF ₂ (1/4)	75	13	4	2	2	2	2

Les énergies de liaison et les intensités des pics sont utilisées pour remonter à une analyse quantitative permettant d'obtenir le rapport F/C, il est respectivement de 0,005 et 0,032 pour le NC7100.F₂, RT et le NC7100.XeF₂ (1/4). Le taux de fluor est plus important après fluoration par XeF₂(s) que fluoration par F₂(g).

I.1.1.a.ii. Microscopie MEB

Des images MEB ainsi qu'une cartographie EDX de l'atome de fluor des matériaux sont produites dans la Figure 111. La morphologie des nanotubes n'est impactée par la fluoration. Le fluor est distribué sur toute la surface dans les deux cas. Le rapport F/C obtenu par EDX est 0,013 et 0,041 respectivement pour le NC7100.F₂, RT et le NC7100.XeF₂ (1/4).

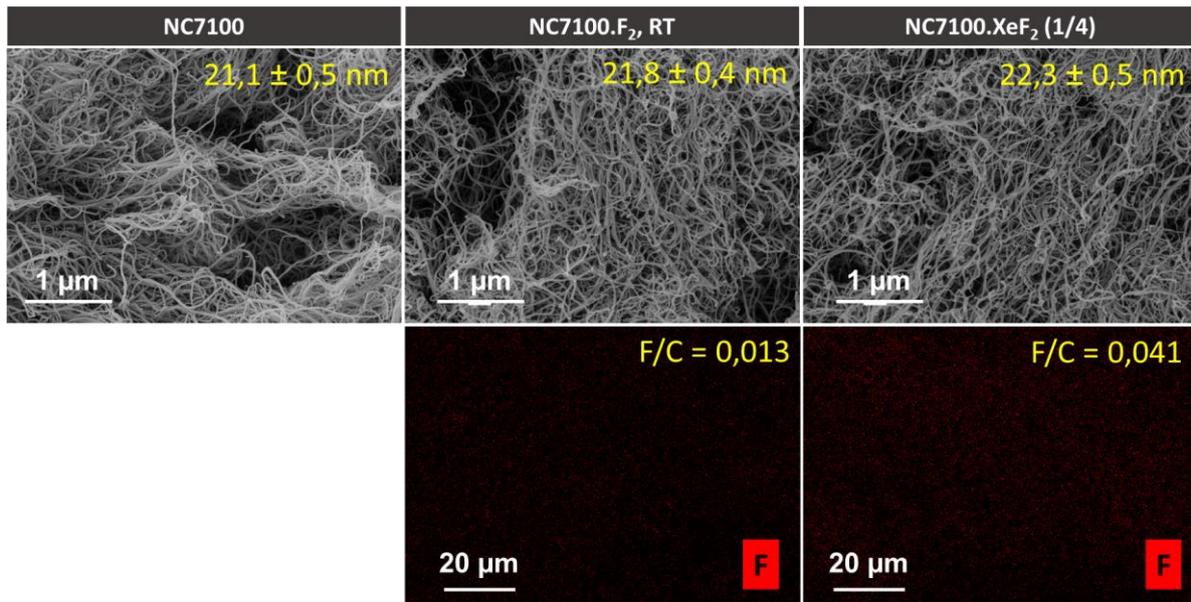


Figure 111 : Images MEB et cartographie EDX de l'atome de fluor du carbone NC7100 et des carbones fluorés NC7100.F₂, RT et NC7100.XeF₂ (1/4).

Le diamètre moyen des nanotubes obtenu grâce aux mesures MEB indique que la taille ne varie pas avec la fluoration (en considérant les incertitudes). En conséquence, ce résultat confirme l'hypothèse émise dans la partie diffraction des rayons X. La diminution du nombre de parois dans le cas de NC7100.XeF₂ (1/4) et NC7100.F₂, RT est liée à l'augmentation de la dispersion des nanotubes de carbone plutôt qu'à une attaque des premiers tubes et leur départ sous forme de CF₄ gazeux.

I.1.1.a Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ¹⁹F et ¹H du carbone et des carbones fluorés sont proposés dans la Figure 112.

Les spectres RMN ¹⁹F ont un rapport signal sur bruit important. Ce signal est proche du spectre du rotor vide qui émet un signal en RMN ¹⁹F avec un déplacement chimique centré autour de -120 ppm.

Pour les carbones NC7100.F₂, RT et NC7100.XeF₂ (1/4), le déplacement chimique principal est autour de -150 ppm. Ce déplacement est caractéristique d'une liaison C-F faible [306]. Généralement, il est considéré que la RMN ¹⁹F peut être semi-quantitative pour des rapports F/C supérieurs à 0,2. En conséquence dans le cas de NC7100.F₂, RT et NC7100.XeF₂ (1/4) la quantité de fluor est quasiment négligeable.

Les spectres RMN ¹H des matériaux ont une forme de spectre caractéristique des protons du rotor. Dans le cas présent, il n'est pas possible de conclure à la présence de protons avec la RMN ¹H. Le signal bruité témoigne de la faible quantité de protons et donc de la faible quantité de groupes de surface de types hydroxyles ou carboxyles. Ces sites sont généralement des sites préférentiels pour l'attaque du fluor, les fluorations ayant été faites à des températures inférieures à 200°C et la surface du NC7100 comprenant peu de défauts, le greffage du fluor est logiquement faible.

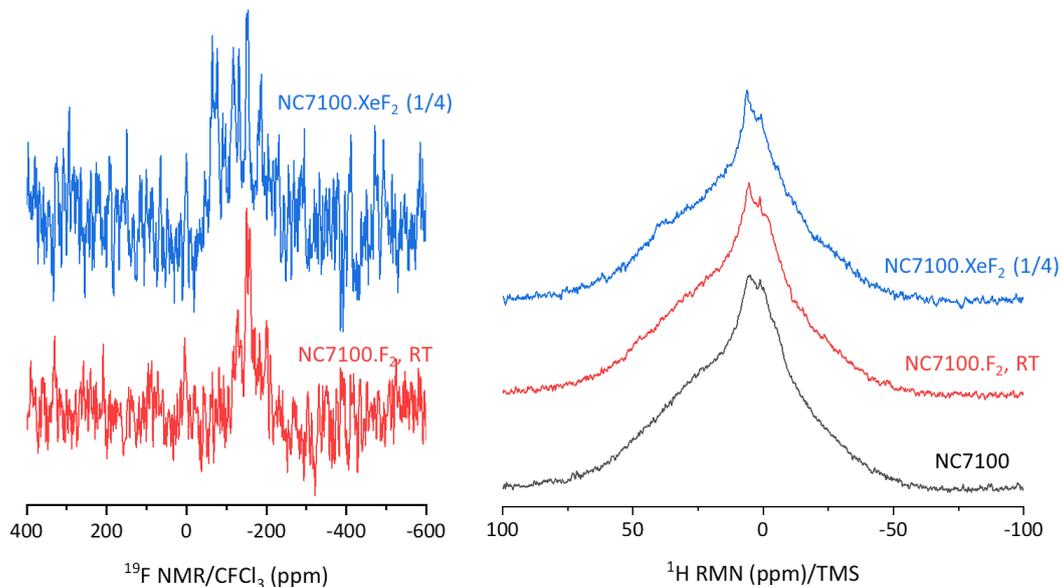


Figure 112 : Spectres RMN ^{19}F et ^1H du carbone NC7100 et des carbones fluorés NC7100.F₂, RT et NC7100.XeF₂ (1/4).

I.1.1.a.i. Bilan des caractéristiques physico-chimiques

Les nanotubes de carbone NC7100 sont fluorés grâce à deux méthodes de fluoration. Dans les deux cas, le rapport F/C est faible. Ce rapport, obtenu avec différentes techniques, est illustré dans la Figure 113, les valeurs sont énumérées dans le Tableau 47. En raison de la faible quantité de fluor greffé, une marge d'erreur importante est attendue pour ce rapport. Cependant, les analyses s'accordent à conclure que la fluoration par XeF₂(s) conduit à un greffage plus important que par F₂(g). Les dommages à la structure des carbones restent très superficiels et la RMN ^{19}F permet de confirmer que la fluoration des NC7100 est négligeable.

Pour le NC7100.F₂, RT, le rendement de fluoration est de seulement 0,34 % en considérant le rapport F/C obtenu par XPS et de 0,87 % en considérant celui obtenu par EDX.

Pour le NC7100.XeF₂ (1/4), le rendement de fluoration est de 12 % avec le rapport obtenu par XPS et de 15 % avec celui par EDX.

Le rapport F/C obtenu par prise de masse est supérieur au maximum calculé. L'erreur de mesure de la masse sur des pesées aussi faibles (prise de masses de 0,0123 g) permet d'expliquer ce résultat.

Tableau 47 : Rapport F/C obtenu par différentes techniques de caractérisation.

F/C	Prise de masse	XPS	EDX	Maximum
Résolution en profondeur	bulk	1-10 nm	0,5-3 μm	
Environnement	air	vide	vide	
NC7100.F ₂ , RT	0,04	0,005	0,013	1,49
NC7100.XeF ₂ (1/4)	0,36	0,032	0,041	0,27

La fluoration des carbones ne doit que modifier légèrement la surface afin d'améliorer la stabilité de l'interface solide électrolyte et si possible la dispersion des nanotubes, mais d'éviter la formation de C-F.

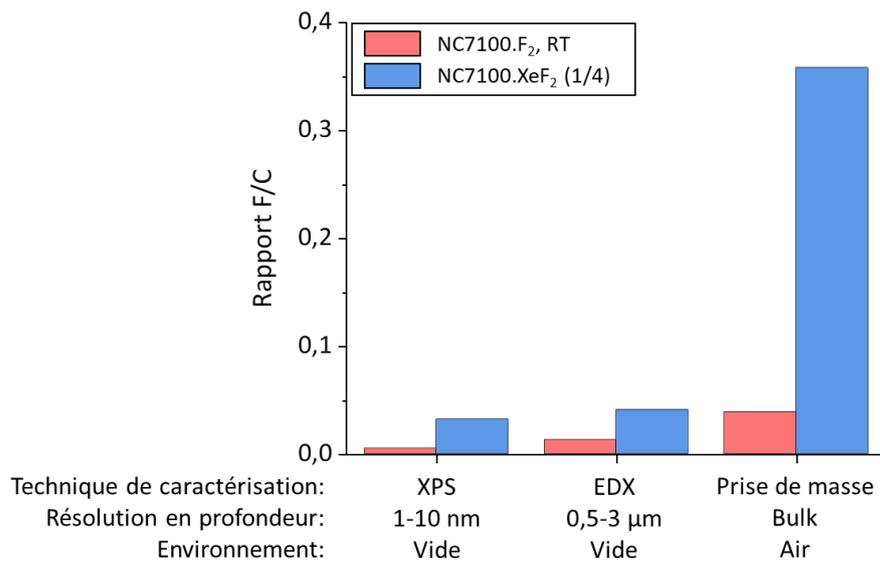


Figure 113 : Rapport F/C obtenu par différentes techniques de caractérisation.

IV.2.2.b Propriétés électrochimiques

Les matériaux sont testés en demi-pile face au lithium et cyclés entre 3 et 0,05 V (vs Li^+/Li) à une densité de courant de $40 \text{ mA}\cdot\text{g}^{-1}$ pendant 5 cycles. Les courbes de capacité en fonction du potentiel du premier et deuxième cycle sont présentées en Figure 114.

Touhara et al. décrivent les propriétés électrochimiques de nanotubes de carbone fluorés. Ils observent un changement de pente aux alentours de 3 V caractéristique de la formation de LiF [330]. L'absence de phénomènes électrochimiques au-dessus de 2,5 V pour les carbones fluorés NC7100.F_2 , RT et NC7100.XeF_2 (1/4) confirme l'absence de carbone fluoré structurel, la fluoration est avant tout surfacique pour nos matériaux.

Le plateau à 0,8 V est caractéristique de la formation de SEI dans les MWCNT [284]. La très nette diminution de la longueur de ce plateau pour les échantillons fluorés témoigne de la diminution des phénomènes de réduction électrolytique.

Lors du deuxième cycle, aucun plateau n'est observé. Le NC7100 et le NC7100.F_2 , RT ont des profils du deuxième cycles très similaires, mais le NC7100.XeF_2 (1/4) obtient des capacités deux fois inférieures. La chimie de surface différente de ce matériau conduit à une interface différente. Dans le cas du NC7100.XeF_2 (1/4) la formation de moins de SEI semble très néfaste pour les performances électrochimiques du carbone.

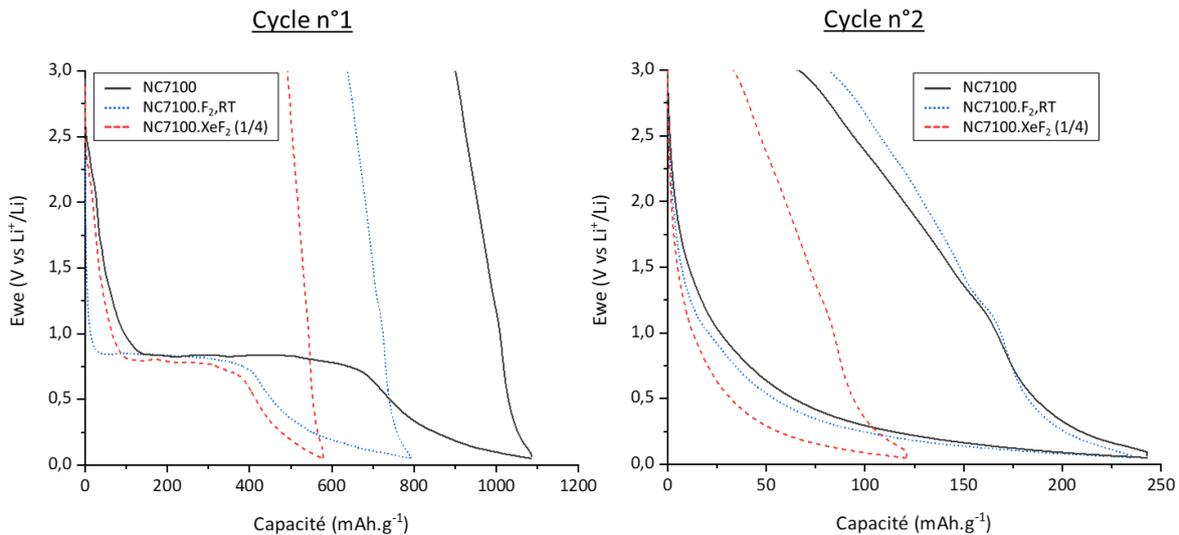


Figure 114 : Premier cycle (à gauche) et second cycle (à droite) de décharge et charge du carbone NC7100 et des carbones fluorés NC7100.F₂, RT et NC7100.XeF₂ (1/4) à 40 mA.g⁻¹.

Des mesures de conductivité pour les carbones fluorés sont présentées dans le Tableau 48. La fluoration améliore très nettement la conductivité du dépôt d'électrode. Ce phénomène n'est pas celui attendu dans le cas de la formation de CF. Cependant, la fluoration permet d'améliorer la dispersion des nanotubes de carbone. Ainsi le dépôt formulé est plus homogène et conduit à l'amélioration de la percolation électronique de l'électrode.

Tableau 48 : Mesures de conductivité des électrodes à base du carbone NC7100 et des carbones fluorés NC7100.F₂, RT et NC7100.XeF₂ (1/4) formulées 90/10 %m. (matériau actif/PVDF).

Matériau actif	Conductivité ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
NC7100	$0,25 \pm 0,03$
NC7100.F ₂ , RT	$0,99 \pm 0,13$
NC7100.XeF ₂ (1/4)	$1,42 \pm 0,26$

Les performances électrochimiques sur cinq cycles des matériaux sont présentées dans la Figure 115. Après le premier cycle, les performances du NC7100 et du NC7100.F₂, RT sont similaires. Celles du NC7100.XeF₂ (1/4) sont légèrement inférieures.

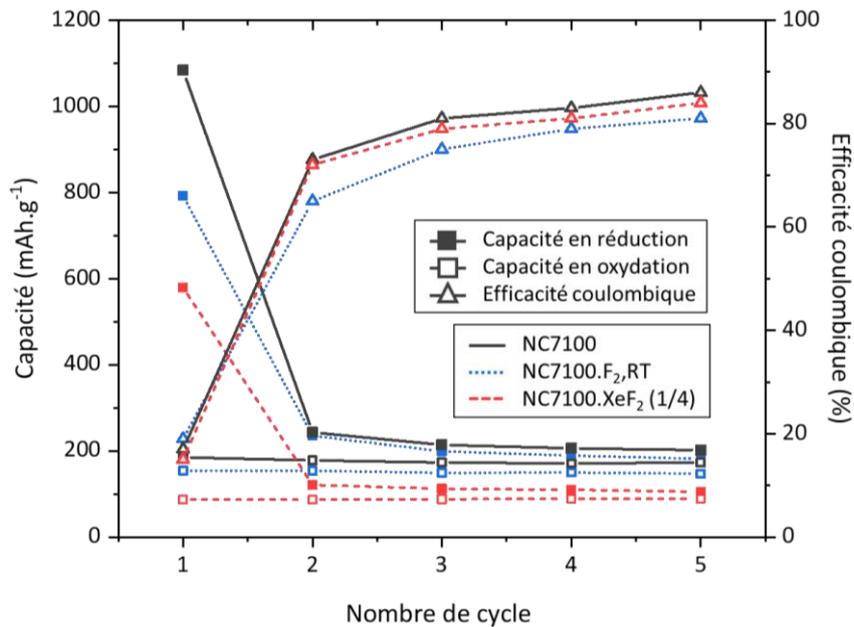


Figure 115 : Capacité en charge et en décharge et efficacité coulombique des cinq premiers cycles du carbone NC7100 et des carbones fluorés NC7100.F₂, RT et NC7100.XeF₂ (1/4) à 40 mA.g⁻¹.

En conclusion, la fluoration par F₂(g) et XeF₂(s) conduit à un greffage extrêmement faible de fluor sur les nanotubes de carbone NC7100. Cependant, même si ce greffage est faible, il permet de limiter la formation de SEI de moitié et donc de limiter les pertes irréversibles. Néanmoins, la diminution de la SEI n'est pas forcément bénéfique pour l'électrochimie des carbones.

Cependant, dans notre étude, le carbone a pour rôle de servir de matrice inactive électrochimiquement afin de limiter les changements de volume et améliorer la conductivité de l'électrode. En conséquence, l'amélioration de la conductivité des électrodes de NC7100.F₂, RT et XeF₂ (1/4) est extrêmement bénéfique.

Par ailleurs, les nanotubes sont dans les composites en partie recouverts par du SnO₂, lors de la lithiation du matériau, la conversion du SnO₂ entraîne la formation d'une couche amorphe englobant les particules d'étain, mais aussi les nanotubes – observation faite dans la partie annexe A.7 portant sur une étude *post-mortem* par microscopie des composites.

IV.3 Fluoration par F₂(g) des composites

IV.3.1 Fluoration de deux composites NC7100/SnO₂

Les synthèses solvothermales en autoclave suivies d'un traitement thermique sont des synthèses longues et énergétiques (traitement thermique à 600°C). En conséquence, la synthèse d'un composite nanotubes de carbone/SnO₂ réalisable à grande échelle est une voie intéressante.

Par ailleurs, dans la partie préliminaire, le SnO₂com et les NC7100 sont fluorés et étudiés. Afin de faire le lien avec cette partie et de, par la suite, mieux appréhender les mécanismes de fluorations du composite réalisé en autoclave, un second composite est synthétisé par mécano-chimie à partir des nanotubes de carbone commerciaux NC7100 et du nano-SnO₂ commercial.

Finalement, l'étude des différents paramètres de synthèse est consommatrice de matière, la réalisation d'un composite par une méthode simple et rapide (broyage de 1h) permet de pallier ce manque de matière et de travailler sur plusieurs paramètres de fluoration. La synthèse et les caractéristiques physico-chimiques du composite réalisé par mécano-chimie sont décrites avec précision dans l'annexe A.8.

Les deux composites étudiés par la suite sont nommés :

- m-NC7100/SnO₂com : Synthèse mécano-chimique, 80 %m SnO₂com et 20 %m NC7100, broyage 1 h à 350 rpm avec des arrêts de 1 min toutes les 9 minutes, air ;
- NC7100/SnO₂-N600 : Synthèse en autoclave, SnCl₄.5H₂O et NC7100 préalablement fonctionnalisés (annexe A.2) et sonifiés avec NaOH dans un mélange eau/éthanol 75/25 %vol, lavage et filtration, traitement à 600°C sous N₂.

Ce paragraphe donne un récapitulatif des principales différences dans les caractéristiques physico-chimiques des deux composites. Il se concentre sur les facteurs influant la fluoration, c'est-à-dire principalement la taille des domaines cristallins et les défauts structuraux. Le Tableau 49 résume les propriétés structurales, morphologies et chimiques des deux composites.

Tableau 49 : Résumé des caractéristiques physico-chimiques des composites NC7100/SnO₂-N600 et m-NC7100/SnO₂.

Technique d'analyse	SnO ₂		Carbone		Carbone/SnO ₂	
	Diffraction des rayons X		MEB	Raman	XPS	ATG
Paramètre sondé	Domaines cristallins (nm)		Taille de particules (nm)	L _a (nm)	% de liaisons C-C	%m
	Plan (110)	Plan (101)				
NC7100/SnO ₂ -N600	12,9	18,1	25,0 ± 0,4	13,1	79	17/83
m-NC7100/SnO ₂ com	77,9	65,4	44,0 ± 1,4	10,8	71	20/80

Les analyses ATG permettent de confirmer la quantité de carbone d'environ 20 % dans les deux composites. Au niveau des défauts structuraux, le composite m-NC7100/SnO₂com comporte un SnO₂ mieux cristallisé que le NC7100/SnO₂-N600. À l'inverse, la partie carbonée du m-NC7100/SnO₂com est plus déficiente que le NC7100/SnO₂-N600. Par ailleurs, le composite m-NC7100/SnO₂com est moins intime que le composite NC7100/SnO₂-N600, il en résulte

des performances électrochimiques inférieures pour le premier en comparaison avec le second.

En conclusion, la mécanochimie ne permet pas d'obtenir un composite aussi intime que la synthèse en autoclave, et en conséquence l'effet matrice du carbone est moindre. Cependant, ce composite permet d'appréhender les mécanismes de fluoration et de faire le lien entre l'étude préliminaire du SnO_2com et du NC7100 et la fluoration du composite réalisée en autoclave. Il permet par ailleurs, d'évaluer l'influence des défauts structuraux sur la fluoration.

Dans un premier temps, les composites sont fluorés avec du difluor gazeux selon les conditions expérimentales décrites dans le Tableau 50. Afin de faire le lien avec les conditions de fluoration par $\text{XeF}_2(\text{s})$, un produit est fluoré par $\text{F}_2(\text{g})$ à 120°C .

Tableau 50 : Conditions expérimentales de fluorations par $\text{F}_2(\text{g})$ des composites NC7100/ SnO_2 -N600 et m-NC7100/ SnO_2com

Nom du matériau	Synthèse	Méthode de fluoration	Nom du matériau fluoré
NC7100/ SnO_2 -N600	Composite 17/83 %m NC7100/ SnO_2 synthétisé par voie hydrothermale puis traité thermiquement à 600°C sous N_2 .	Flux de $\text{F}_2(\text{g})$ de 15 min à un débit de $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, à T° ambiante	NC7100/ SnO_2 -N600.F ₂ , RT
		Flux de $\text{F}_2(\text{g})$ de 15 min à un débit de $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, à 120°C	NC7100/ SnO_2 -N600.F ₂ , 120°C
m-NC7100/ SnO_2com	Composite 20/80 %m NC7100/ SnO_2com synthétisé par mécano synthèse	Flux de $\text{F}_2(\text{g})$ de 15 min à un débit de $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, à T° ambiante	m-NC7100/ SnO_2com . F ₂ , RT

IV.3.2 Caractérisations physico-chimiques

IV.3.2.a Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des composites et des composites fluorés par $\text{F}_2(\text{g})$ à température ambiante et à 120°C sont exposés dans la Figure 116. En utilisant la méthode de Le Bail, les paramètres de maille des matériaux sont affinés et la taille des cristallites est calculée selon la formule de Scherrer. Tous les paramètres cristallins sont restitués dans le Tableau 51. Tous les matériaux peuvent être indexés par le groupe rutile du SnO_2 sans aucune impureté cristalline détectable.

En accord avec les observations faites sur le SnO_2com .F₂, RT, les paramètres de maille des deux composites et leurs tailles de cristallite respectives diminuent lors d'une fluoration par $\text{F}_2(\text{g})$ à température ambiante des composites.

C'est aussi le cas pour les paramètres de maille du NC7100/ SnO_2 -N600.F₂, 120°C . Cependant, la taille de cristallites est supérieure à celle du matériau fluoré à température ambiante. En effet, la température peut entraîner l'augmentation de la taille de cristallites comme montrée dans le paragraphe II.2.2.a. Un accroissement de 12 % de la taille de cristallites avait été obtenu pour un SnO_2 solvothérmal traité à 200°C .

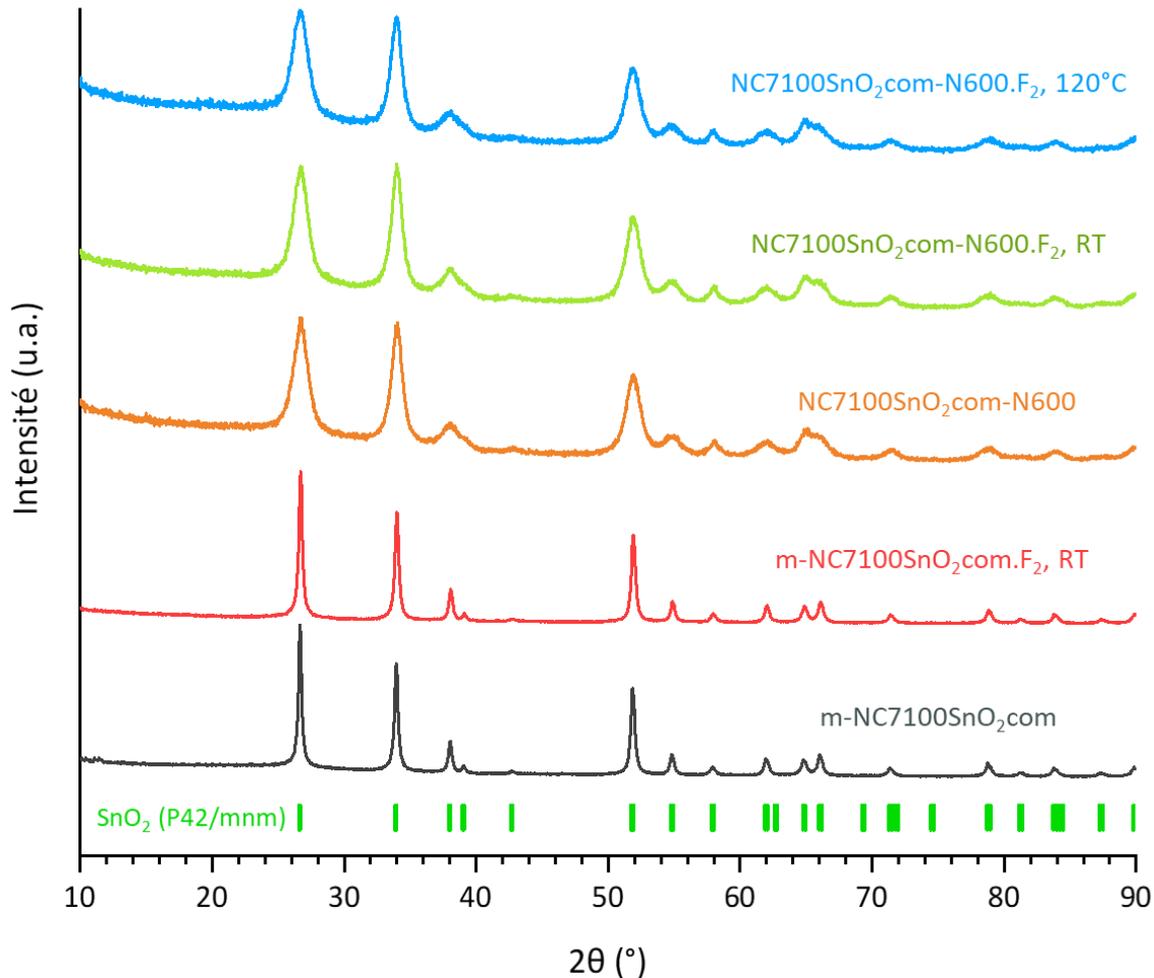


Figure 116: Diffractogrammes des rayons X des composites et composites fluorés par $F_2(g)$ et positions des raies de diffraction de la maille rutile du SnO_2 .

Tableau 51 : Paramètres de maille affinés et taille des cristallites des composites et composites fluorés par $F_2(g)$.

	a=b (Å)	c (Å)	χ^2	Domaines cristallins (nm)	
				Plan (110)	Plan (101)
m-NC7100/SnO ₂ com	4,7365 ± 0,0001	3,1852 ± 0,0001	2,8	77,9	65,4
m-NC7100/SnO ₂ com.F ₂ , RT	4,7347 ± 0,0001	3,1831 ± 0,0001	3,9	66,3	59,7
NC7100/SnO ₂ -N600	4,7384 ± 0,0004	3,1794 ± 0,0003	1,9	15,1	18,3
NC7100/SnO ₂ -N600.F ₂ , RT	4,7375 ± 0,0005	3,1803 ± 0,0006	2,0	13,0	18,2
NC7100/SnO ₂ -N600.F ₂ , 120°C	4,7362 ± 0,0008	3,1821 ± 0,0008	2,0	14,8	20,8

IV.3.2.b Spectroscopie Raman

Les spectres Raman affinés des composites sont illustrés en Figure 117. L'analyse des spectres se concentre sur un déplacement entre 1200 et 1800 cm^{-1} afin d'étudier les bandes G, D et D' caractéristiques de la structure du carbone. L'affinement des spectres permet d'extraire les déplacements Raman des bandes D et G ainsi que leurs intensités. Ces résultats sont exposés dans le Tableau 52.

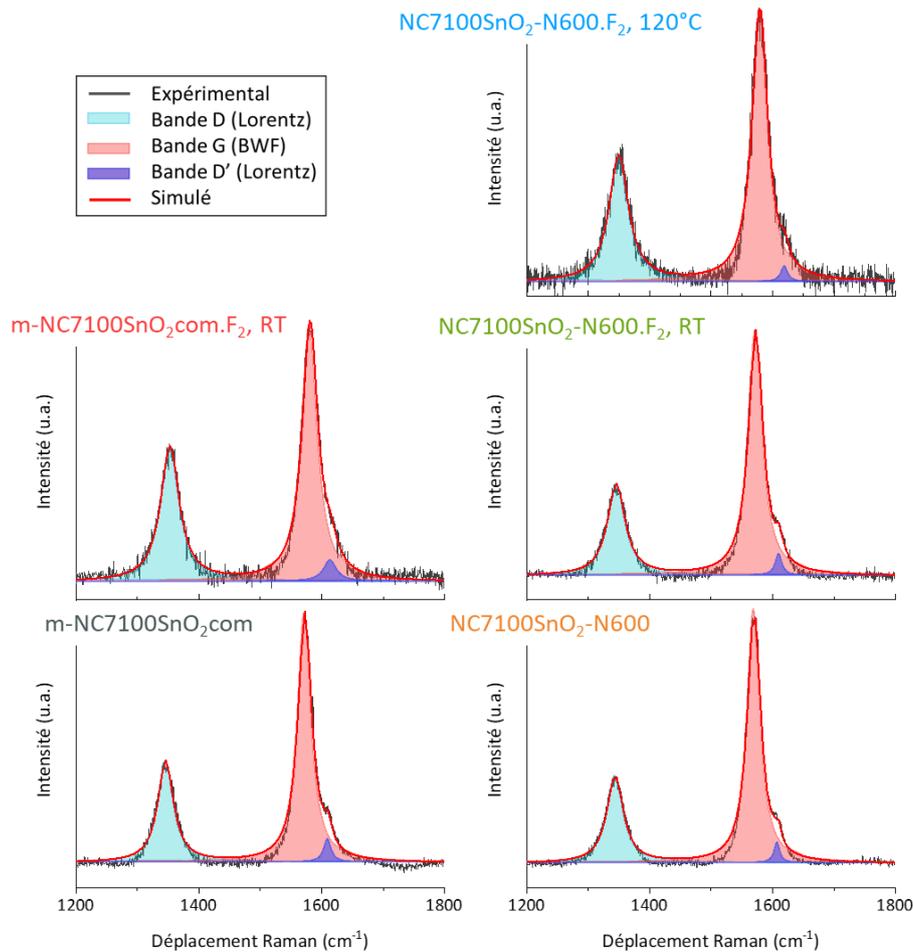


Figure 117 : Spectres Raman avec affinements des bandes D, G et D' entre 1000 et 1800 cm^{-1} en utilisant des fonctions Lorentziennes et BWF des composites et composites fluorés.

Tableau 52 : Déplacements Raman et rapport des bandes D, G et D' ainsi que le rapport d'intensité I_D/I_G et la longueur de cohérence L_a .

	Déplacement de la bande D (cm^{-1})	Déplacement de la bande G (cm^{-1})	Déplacement de la bande D' (cm^{-1})	Rapport I_D/I_G (intensité)	L_a (nm)
m-NC7100/SnO ₂ com	1345,9	1572,6	1610,1	0,41	10,8
m-NC7100/SnO ₂ com.F ₂ , RT	1353,3	1581,5	1611,7	0,53	8,2
NC7100/SnO ₂ -N600	1343,6	1569,9	1608,4	0,34	12,7
NC7100/SnO ₂ -N600.F ₂ , RT	1345,6	1572,7	1611,1	0,37	11,7
NC7100/SnO ₂ -N600.F ₂ , 120°C	1349,5	1579,6	1620,3	0,46	9,4

Le carbone du composite réalisé par mécanosynthèse m-NC7100/SnO₂com.F₂, RT est plus sensible à la fluoration avec une augmentation du rapport I_D/I_G de 30 % avec la fluoration. En comparaison, le rapport du NC7100/SnO₂-N600 ne subit qu'une augmentation que de 9 %. Ce résultat est en accord avec l'annexe A.8.1.c. La partie carbonée du composite m-NC7100/SnO₂com présente plus de défauts que celle du composite NC7100/SnO₂-N600, ce dernier est donc moins sensible à la fluoration.

Dans les deux cas, l'augmentation du rapport I_D/I_G et le déplacement des bandes D et G sont en accord avec une légère perte des fonctions oxydes et une fluoration de la surface des carbones entraînant l'augmentation du désordre.

Dans l'étude préliminaire, pour les nanotubes fluorés NC7100.F₂, RT le rapport I_D/I_G pour les carbones fluorés est respectivement 0,35 et 0,42 pour le NC7100.F₂, RT et pour le NC7100.XeF₂ (1/4). Cependant, l'XPS, l'EDX et la RMN ¹⁹F illustrent la quantité presque négligeable de fluor.

Pour le NC7100/SnO₂-N600.F₂, RT et le NC7100/SnO₂-N600.F₂, 120°C le rapport I_D/I_G est de 0,37 et 0,46 respectivement. Il est donc possible de considérer que tout comme pour le NC7100.F₂, RT, peu de fluor est greffé sur la partie carbonée de ces composites. Dans le cas du composite m-NC7100/SnO₂com.F₂, RT, le rapport est plus élevé, une quantité plus importante de fluor est peut-être greffée sur ce carbone.

Ce résultat est vérifié par la suite grâce à l'étude des spectres RMN ¹⁹F et des profils de décharges électrochimiques. La spectroscopie Raman prouve que les défauts du carbone et la température de synthèse sont deux paramètres permettant de modifier la fluoration du carbone.

IV.3.2.c Résonance paramagnétique électronique

Les spectres RPE des composites et composites fluorés sous air et sous vide sont proposés en Figure 118.

Dans le cas des composites m-NC7100/SnO₂com.F₂, RT et NC7100/SnO₂-N600.F₂, RT aucun signal n'est observable sous vide ou sous air. L'absence de signal signifie que le fluor moléculaire s'est greffé sur les sites paramagnétiques correspondant à des restes de catalyseurs identifiés dans les composites m-NC7100/SnO₂com et NC7100/SnO₂-N600.F₂, RT.

Les spectres sous air et sous vide pour le composite NC7100/SnO₂-N600.F₂, 120°C illustrent la présence d'un signal RPE sous air et sous vide. Cependant, le signal est plus intense sous vide, une partie des centres paramagnétiques se trouve donc en surface, mais la majorité en cœur.

Les facteurs de Landé des matériaux sont produits dans le Tableau 53. Le facteur de Landé du NC7100/SnO₂-N600.F₂, 120°C est décalé en comparaison avec les composites. Un tel décalage signale la présence d'un paramagnétisme différent. En effet, d'une part, les centres paramagnétiques du catalyseur seront des sites préférentiels de greffages de fluor, leur signal n'est donc plus visible après fluoration. D'autre part, la température de synthèse de 120°C permet le greffage de fluor à la surface du carbone. Cependant, la réactivité reste insuffisante pour former des liaisons covalentes. En conséquence, dès l'ouverture du four de fluoration, les liaisons fluorées vont se briser et créer des liaisons pendantes à l'origine du signal paramagnétique [298]. Le facteur de Landé typique des liaisons pendantes et des défauts structuraux des carbones obtenus dans la littérature lors d'une fluoration par F₂(g) est proche de $2,003 \pm 0,002$ [329]. Ces valeurs sont similaires à celles obtenues pour le NC7100/SnO₂-N600.F₂, 120°C confirmant les causes du paramagnétisme de ce matériau.

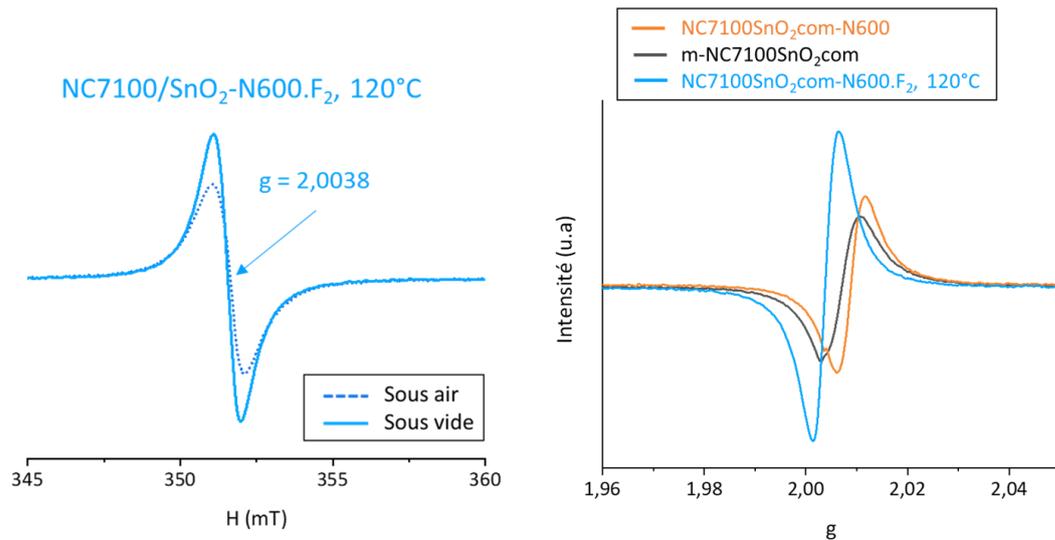


Figure 118 : Spectres RPE (gauche) sous air et sous vide de NC7100/SnO₂-N600.F₂, 120°C et (droite) sous vide des composites et composites fluorés par F₂(g).

Tableau 53 : Facteur de Landé sous vide des composites et composites fluorés par F₂(g).

Matériau	Facteur de Landé g
m-NC7100/SnO ₂ com	2,0071
m-NC7100/SnO ₂ com.F ₂ , RT	/
NC7100/SnO ₂ -N600	2,0077
NC7100/SnO ₂ -N600.F ₂ , RT	/
NC7100/SnO ₂ -N600.F ₂ , 120°C	2,0038

I.1.1.a.ii. Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

Les spectres XPS des composites et des composites fluorés par F₂(g) sont produits en Figure 119. Les éléments identifiés sont les mêmes que ceux décrits dans l'étude préliminaire. La présence d'un pic correspondant au sodium (Na_{1s}= 1071–1071,5 eV) témoigne, là aussi, de la contamination de la surface de l'échantillon.

En plus d'une contamination de sodium, l'étude préliminaire sur le SnO₂com prouve qu'une contamination de la surface avec du carbone peut exister. Les composites sont à 20 %m constitués de carbone. Il n'est pas possible de dissocier la contribution carbone des pollutions des carbones présents dans le composite. En conséquence, le pourcentage de liaisons et les pourcentages atomiques de l'élément carbone ne sont pas analysés.

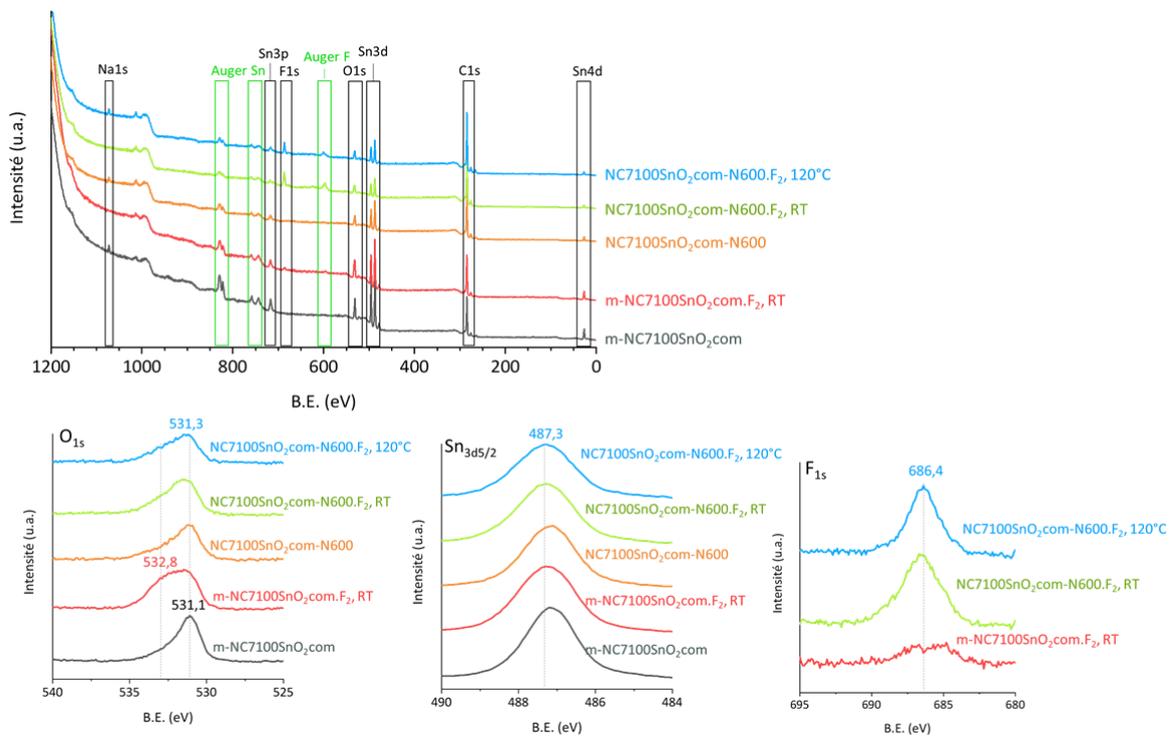


Figure 119 : Spectres XPS des composites et composites fluorés par F₂(g) à température ambiante et 120°C.

Les spectres O_{1s} des matériaux sont illustrés dans la Figure 119. La contribution au pic à 531 eV est attribuée aux oxygènes dans le SnO₂. Elle est présente dans tous les matériaux.

Par ailleurs, l'énergie de liaison du pic Sn_{3d5/2} est légèrement décalée pour les matériaux fluorés. Ce résultat indique que l'environnement de l'étain est modifié.

Le spectre XPS du F_{1s} expose la présence d'un pic à 686,4 eV révélant le greffage de fluor. Cependant, l'étude préliminaire illustre une énergie de liaison du pic F_{1s} semblable pour le SnO₂com fluoré et pour le NC7100 fluoré. Il n'est donc pas possible de conclure sur l'espèce portant le fluor.

Les rapports F/Sn des matériaux fluorés par F₂(g) sont énumérés dans le Tableau 54. Le composite m-NC7100/SnO₂com.F₂, RT a un rapport F/Sn égal à 0,39. Ce rapport est plus faible que celui du NC7100/SnO₂-N600.F₂, RT égal à 2,15.

Tableau 54 : Rapports atomiques issus d'une analyse quantitative des éléments par XPS des composites et composites fluorés par F₂(g) à température ambiante et 120°C.

	F/Sn	O/Sn
m-NC7100/SnO ₂ com	/	2,0
m-NC7100/SnO ₂ com.F ₂ , RT	0,39	3,16
NC7100/SnO ₂ -N600	/	2,26
NC7100/SnO ₂ -N600.F ₂ , RT	2,15	2,68
NC7100/SnO ₂ -N600.F ₂ , 120°C	2,86	3,52

En effet, le m-NC7100/SnO₂com présente des particules de SnO₂ possédant des domaines cristallins plus importants que le NC7100/SnO₂-N600. D'un autre côté, les nanotubes de carbone du m-NC7100/SnO₂com sont moins bien structurés que ceux du NC7100/SnO₂-N600. L'étude préliminaire permet d'établir la fluoration négligeable des nanotubes de carbone lors de la fluoration par F₂(g) à température ambiante. Dans ces conditions, la réactivité du fluor est majoritairement sur la partie SnO₂ et la présence de défauts va faciliter le greffage du fluor.

Ce phénomène explique la fluoration plus importante du composite NC7100/SnO₂-N600 par rapport au m-NC7100/SnO₂com.

Après une fluoration à 120°C par F₂(g), le ratio F/Sn est de 2,86. Il est supérieur à celui obtenu lors de la fluoration à température ambiante. La température favorise la formation de liaisons.

IV.3.2.d Microscopie MEB

Des images par microscopie MEB des matériaux ainsi que des cartographies EDX de l'atome de fluor sont proposées dans la Figure 120. Les composites fluorés semblent plus dispersés dans la matrice de carbone par rapport aux composites non fluorés.

Le rapport F/Sn, déterminé par EDX et la taille des particules de SnO₂ sont proposés dans la Figure 121. Le rapport obtenu par EDX est cohérent avec celui obtenu par XPS. La fluoration du composite NC7100/SnO₂-N600 conduit à un taux de fluor plus important que pour le m-NC7100/SnO₂com. De plus, la température permet d'augmenter la quantité de fluor dans le matériau.

La diminution de la taille de particules est proportionnelle avec l'augmentation du taux de fluor dans le composite. En réalité, comme révélée dans l'étude préliminaire, cette diminution de taille est relative à la diminution d'agrégats de particules de SnO₂.

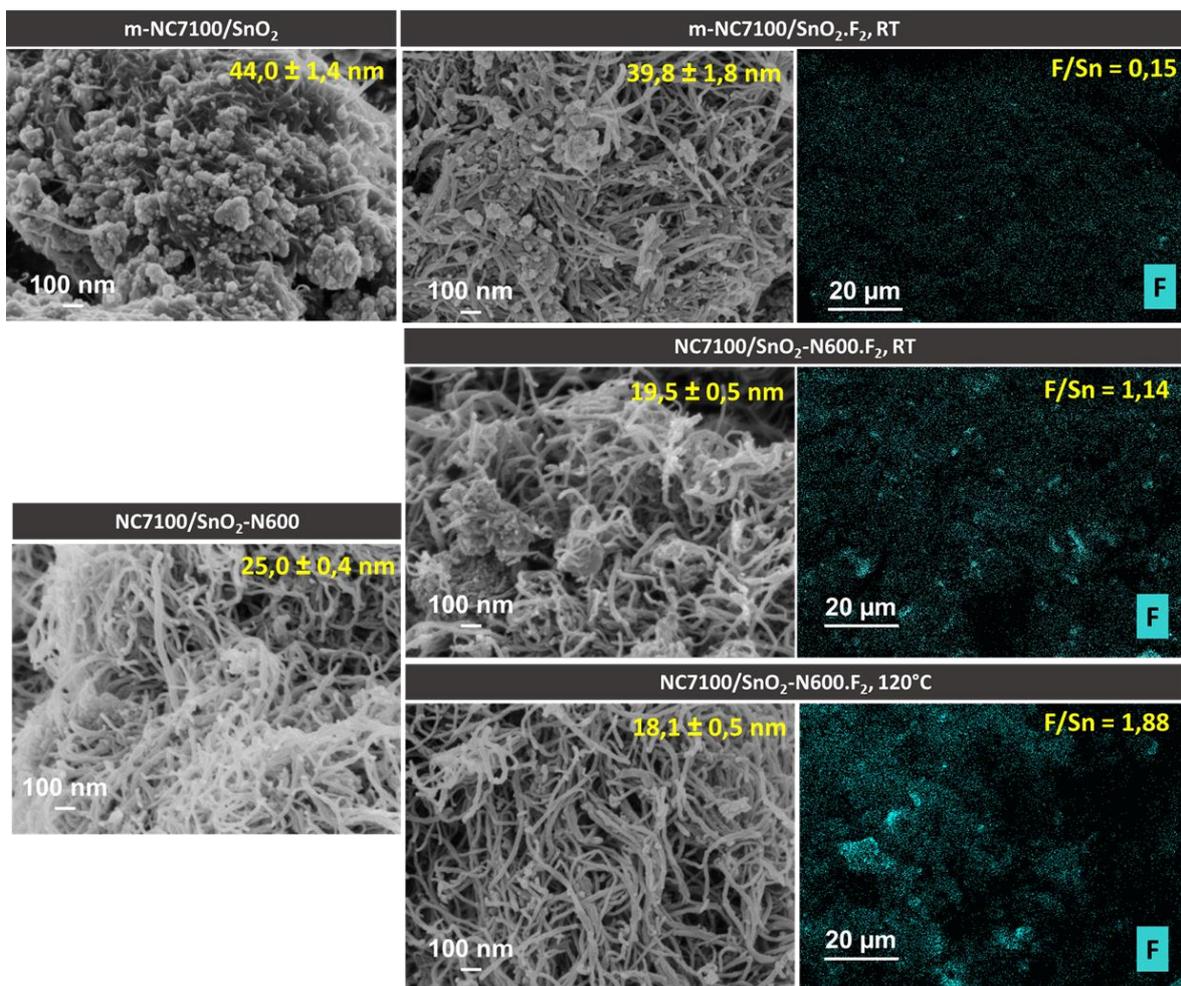


Figure 120 : Images MEB et cartographie EDX de l'atome de fluor des composites et composites fluorés par $F_2(g)$ à température ambiante et à $120^\circ C$.

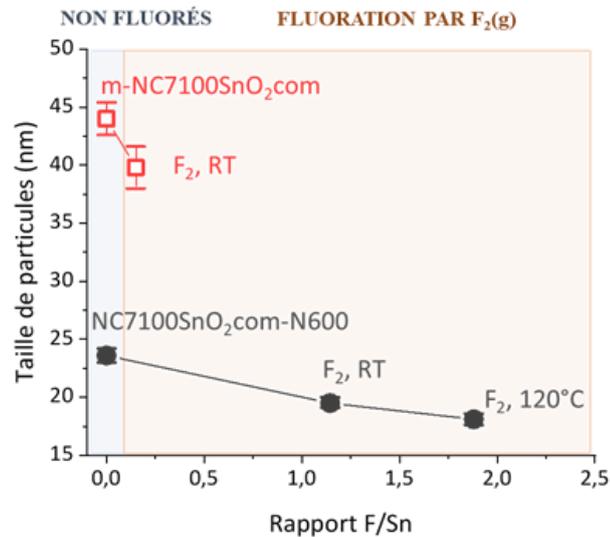


Figure 121 : Taille de particules en fonction du rapport F/Sn déterminé par EDX des composites et composites fluorés par $F_2(g)$ à température ambiante et $120^\circ C$.

IV.3.2.e Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN ^{119}Sn sont communiqués en Figure 122a. Pour tous les matériaux, une seule bande est obtenue à environ -602 ppm. Cette bande est caractéristique des liaisons Sn-O dans SnO_2 . Le déplacement chimique et la largeur à mi-hauteur de la bande Sn-O sont donnés dans la Figure 122a et b.

Le déplacement chimique de la bande Sn-O des deux composites est très décalé par rapport à la valeur de référence de cette bande à $-604,4$ ppm. Ce décalage peut être causé par le paramagnétisme du carbone.

Avec la fluoration par $F_2(g)$ à température ambiante, le déplacement chimique des bandes Sn-O des deux matériaux fluorés se rapprochent de la valeur de référence. Ce résultat est en accord avec l'étude par résonance paramagnétique électronique du paragraphe IV.3.2.c. Lors de fluoration par $F_2(g)$ à température ambiante, le signal RPE disparaît. Le décalage du déplacement chimique de la bande Sn-O est donc bien relatif à la présence de centres paramagnétiques issus d'un reste de catalyseur dans la partie nanotubes de carbone des composites non fluorés.

Le déplacement chimique du composite fluoré par $F_2(g)$ à $120^\circ C$ est déblindé par rapport à la référence. Ce décalage coïncide avec l'apparition par RPE d'un nouveau signal correspondant aux liaisons pendantes du carbone. Par ailleurs, la substitution d'oxygène par le fluor peut entraîner un déblindage du déplacement chimique de la bande Sn-O.

L'évolution de la largeur à mi-hauteur en fonction du taux de fluoration est proposée dans la Figure 122b. La fluoration entraîne la diminution de la largeur à mi-hauteur. Ce résultat n'est pas en accord avec celui observé dans l'étude préliminaire où la fluoration conduit à

l'augmentation de la largeur à mi-hauteur de la bande Sn-O. Cependant, dans les composites, le SnO₂ présente beaucoup plus de défauts et une activité différente par rapport au SnO₂com décrit dans la partie préliminaire. Ainsi, la fluoration va permettre pour les composites de diminuer le désordre du composé.

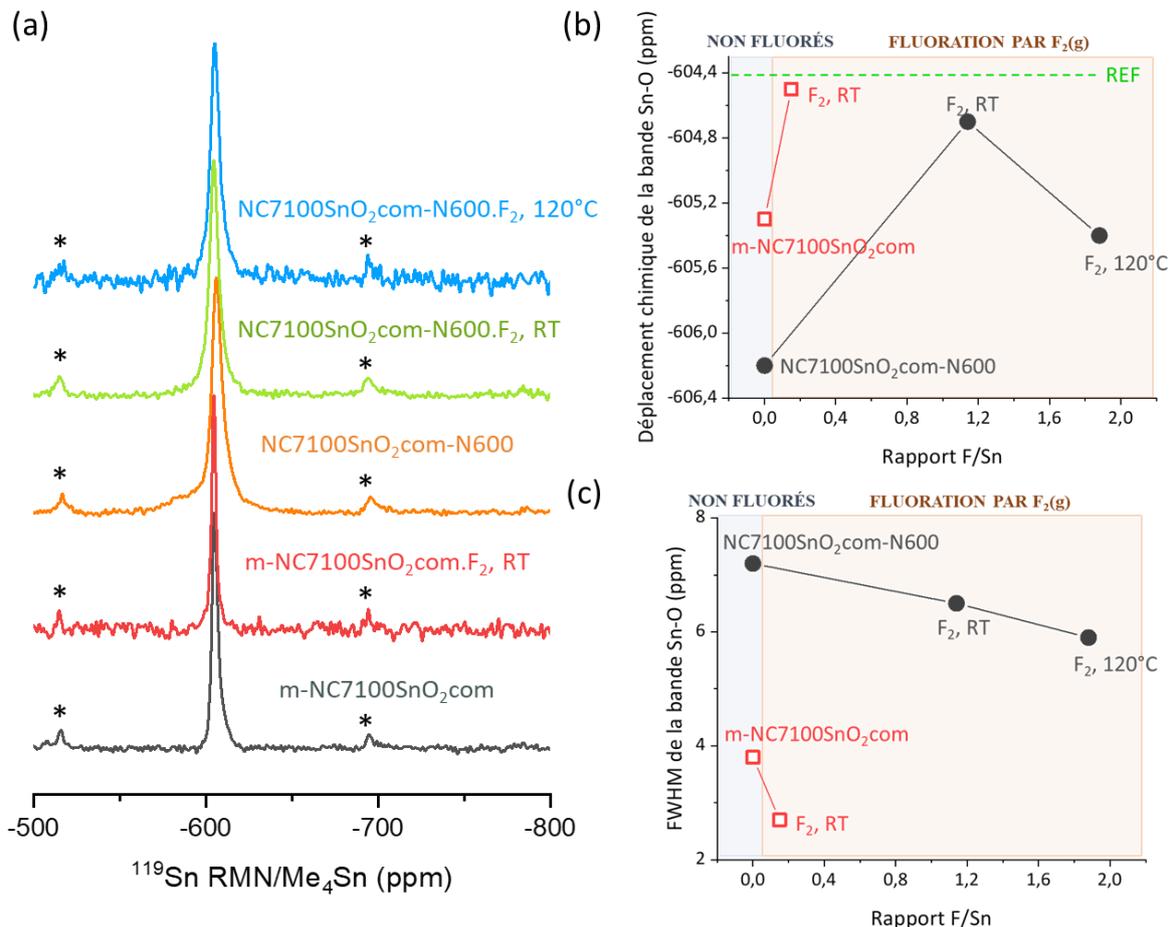


Figure 122 : (a) Spectre RMN ¹¹⁹Sn (10 kHz) (b) déplacement chimique de la bande Sn-O (ppm) et (c) FWHM de la bande Sn-O (ppm) obtenue par déconvolution de la bande Sn-O avec une fonction Lorentzienne en fonction du rapport F/Sn obtenu par EDX.

Les spectres RMN ¹⁹F des composites fluorés par F₂(g) à température ambiante et 120°C sont produits dans la Figure 123. Les déplacements chimiques des bandes identifiés dans l'étude préliminaire de la fluoration par F₂(g) du SnO₂com sont indiquées par des flèches rouges.

Les spectres des matériaux fluorés à température ambiante sont très similaires à celui obtenu pour le SnO₂com.F₂, RT avec une bande principale intense à -150 ppm.

En revanche, le composite fluoré à 120°C présente un spectre avec plusieurs nouvelles bandes dont une, particulièrement intense à -180 ppm. La température va donc avoir une influence importante sur le mécanisme de fluoration et les espèces fluorées. La bande à -180 ppm correspond probablement au déplacement de liaisons CF covalentes.

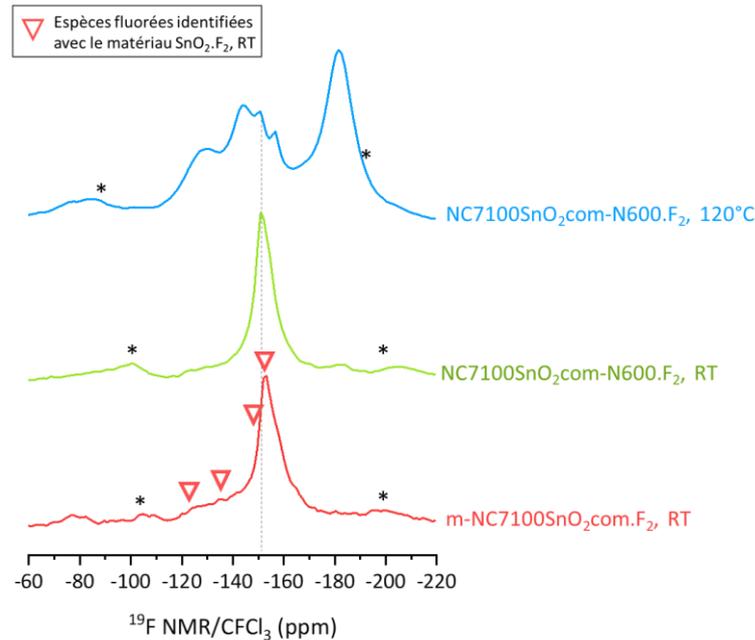


Figure 123 : Spectres RMN ^{19}F (14 kHz) des composites fluorés par $\text{F}_2(\text{g})$ à température ambiante et 120°C .

Les spectres RMN ^1H sont donnés en Figure 124. La fluoration ne semble pas avoir d'effet sur les protons du composite m-NC7100/ SnO_2com . Le spectre de ces composés est semblable à celui du rotor.

Le composite NC7100/ $\text{SnO}_2\text{-N600}$ présente une bande plus intense, en comparaison avec l'épaule à gauche de la bande principale caractéristique du rotor. Cette bande peut être attribuée aux protons des hydroxyles liés à l'étain identifiés dans le Chapitre III.

Après fluoration par $\text{F}_2(\text{g})$ à température ambiante, le composé NC7100/ $\text{SnO}_2\text{-N600.F}_2$, RT a un spectre similaire à celui du rotor. Ce résultat témoigne d'une diminution de la quantité de protons et donc de l'attaque préférentielle du fluor sur les hydroxyles pouvant être liés à l'étain dans le SnO_2 .

Dans le cas du NC7100/ $\text{SnO}_2\text{-N600.F}_2$, 120°C , une bande importante est observée ainsi que ses bandes de rotation. Ce spectre indique que la fluoration plus réactive du SnO_2 va entraîner la formation d'un composé sensible à l'humidité. Le déplacement de la bande principale observée pour les matériaux en RMN ^1H en fonction du ratio F/Sn obtenu par EDX est illustré dans la Figure 124. Cette bande principale subit un déblindage proportionnel au taux de fluoration. Ce résultat est cohérent avec l'apparition de fluor dans le voisinage des protons.

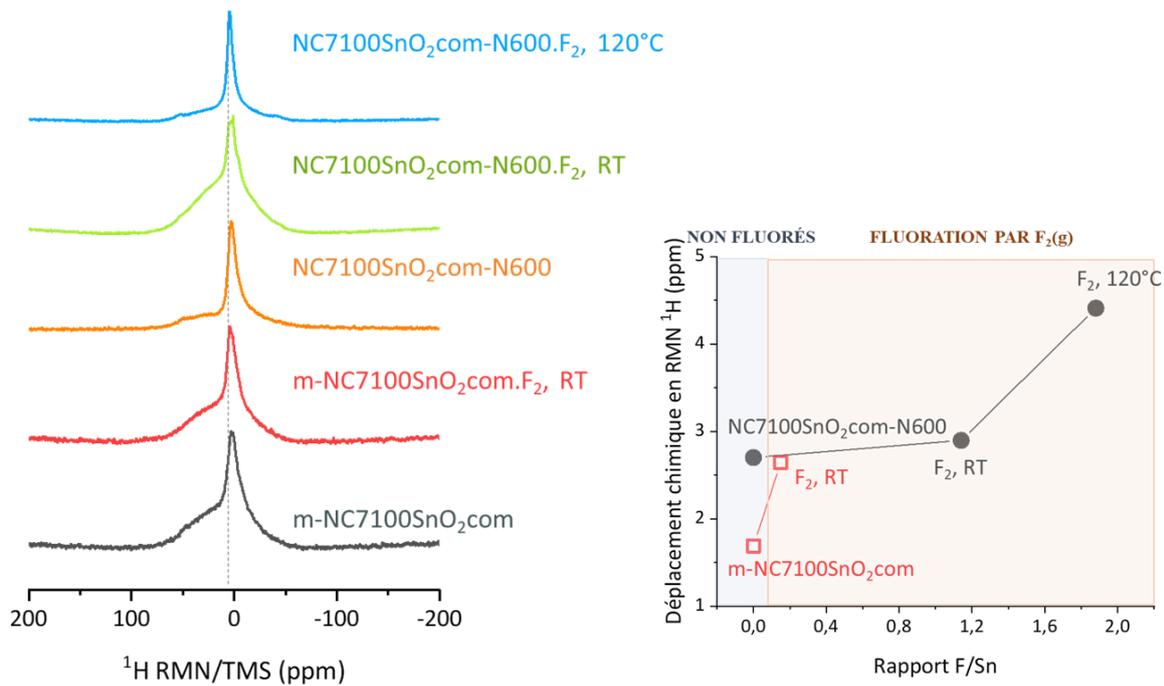


Figure 124 : (Gauche) spectres RMN ^1H (14 kHz) des composites et composites fluorés par $\text{F}_2(\text{g})$ à température ambiante et 120°C . (Droite) déplacement chimique de la bande principale en fonction du rapport F/Sn obtenu par EDX.

IV.3.3 Conclusion

En conclusion, la fluoration par $\text{F}_2(\text{g})$ permet de fluorer les composites sans entrainer de changements structuraux importants du SnO_2 , les spectres RMN ^{119}Sn et la DRX en témoignent.

Deux paramètres permettent de contrôler le taux de fluoration, les défauts structuraux et la température.

Tout d'abord, la nature des défauts des composites favorise soit la réactivité du carbone soit la réactivité du SnO_2 . Le rapport I_D/I_G est un bon indicateur des défauts des carbones dans les composites. Ainsi le m-NC7100/ SnO_2 com dont le rapport I_D/I_G est plus important que le NC7100/ SnO_2 -N600 a après fluoration proportionnellement une augmentation maximale de son rapport I_D/I_G témoignant d'une fluoration plus importante de son carbone. À l'opposé, le NC7100/ SnO_2 -N600 est composé d'un SnO_2 présentant plus de défauts en comparaison avec le m-NC7100/ SnO_2 com. En conséquence, la fluoration du SnO_2 dans le NC7100/ SnO_2 -N600 est plus importante que pour le m-NC7100/ SnO_2 com.

Finalement, l'augmentation de la température de réaction entraine une réactivité plus importante du fluor avec le matériau.

Les analyses quantitatives utilisées ne permettent pas de séparer quelle proportion de fluor est greffée sur l'étain et quelle proportion sur le carbone. Cependant, l'étude préliminaire illustre la fluoration très faible des nanotubes. En conséquence, la contribution du fluor greffé au carbone est négligée et la proportion de fluor par rapport à la proportion d'étain est comparée. Le Tableau 55 et la Figure 125 résument les rapports F/Sn obtenus grâce à différentes caractérisations.

Dans la partie préliminaire, des rendements de réactions de 2,39 et 0,87 % sont obtenus respectivement pour les matériaux $\text{SnO}_2\text{com.F}_2$, RT et NC7100.F_2 , RT en considérant la quantité de fluor déterminée par EDX. Le composite réalisé par mécano-chimie est celui qui se rapproche le plus structurellement des matériaux étudiés dans l'étude préliminaire. Son rendement de réaction est 0,74 %, cette valeur est en deçà des rendements obtenus dans l'étude préliminaire. En conséquence, même le composite réalisé par mécano-chimie ne peut être assimilé à un mélange de deux éléments, mais à une nouvelle entité.

Tableau 55 : Comparaison du rapport F/Sn obtenu avec différentes techniques de caractérisation.

F/Sn	Prise de masse	XPS	EDX	Maximum
Résolution en profondeur	bulk	1-10 nm	0,5-3 μm	
Environnement	air	vide	vide	
m-NC7100/SnO ₂ com.F ₂ , RT	0,18	0,39	0,15	20,31
NC7100/SnO ₂ -N600.F ₂ , RT	0,25	2,15	1,14	23,07
NC7100/SnO ₂ -N600.F ₂ , 120°C	0,29	2,86	1,88	5,76

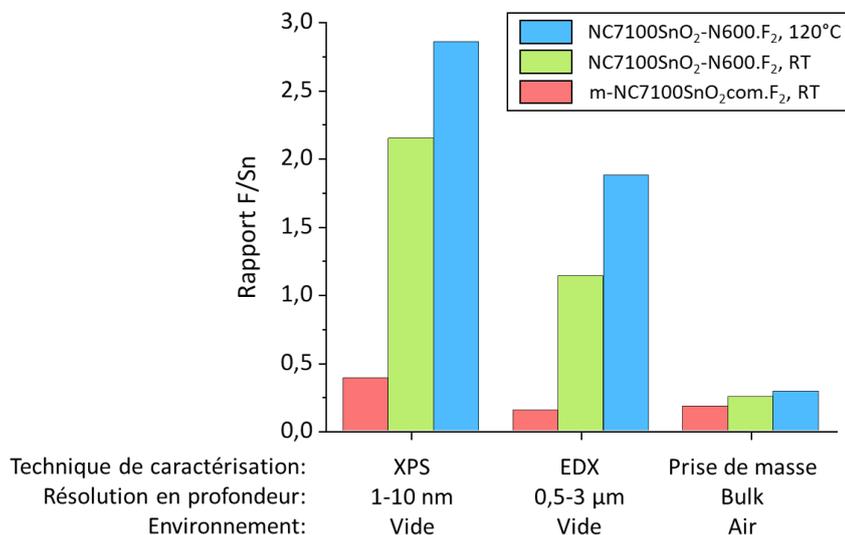


Figure 125 : Comparaison du rapport F/Sn obtenu avec différentes techniques de caractérisation pour les matériaux fluorés avec $\text{F}_2(\text{g})$.

Toutes les caractérisations s'accordent pour classer les matériaux par ordre de fluoration croissant : m-NC7100/SnO₂com.F₂, RT, NC7100/SnO₂-N600.F₂, RT et NC7100/SnO₂-N600.F₂, 120°C. Pour tous les matériaux, une saturation de concentration du fluor sur la couche externe est mise en évidence. En effet, les rapports F/Sn obtenus en surface par XPS sont deux fois supérieurs à ceux obtenus par EDX.

IV.4 Fluoration par XeF₂(s) des composites

IV.4.1 Synthèses

Dans ce paragraphe, les composites sont fluorés avec du difluor gazeux selon les conditions expérimentales décrites dans le Tableau 56. Différents ratios composite/XeF₂(s) sont étudiés et un intérêt particulier est porté sur l'effet de ce ratio sur la formation du ou des composés inconnus observés lors de la fluoration du SnO₂com par XeF₂(s).

Tableau 56 : Conditions expérimentales de fluoration par XeF₂ des composites NC7100/SnO₂-N600 et m-NC7100/SnO₂com.

Nom du matériau	Synthèse	Méthode de fluoration	Nom du matériau fluoré
NC7100/SnO ₂ -N600	Composite 17/83 %m NC7100/SnO ₂ synthétisé par voie hydrothermale puis traité thermiquement à 600°C sous N ₂ .	Radicalaire par décomposition de XeF ₂ (s), 120°C, 15h, ratio composite/XeF ₂ (1/4)	NC7100/SnO ₂ -N600.XeF ₂ (1/4)
m-NC7100/SnO ₂ com	Composite 20/80 %m NC7100/SnO ₂ com synthétisé par mécano synthèse	Radicalaire par décomposition de XeF ₂ (s), 120°C, 15h, ratio composite/XeF ₂ (1/1)	m-NC7100/SnO ₂ com.XeF ₂ (1/1)
		Radicalaire par décomposition de XeF ₂ (s), 120°C, 15h, ratio composite/XeF ₂ (1/4)	m-NC7100/SnO ₂ com.XeF ₂ (1/4)
		Radicalaire par décomposition de XeF ₂ (s), 120°C, 15h, ratio composite/XeF ₂ (1/10)	m-NC7100/SnO ₂ com.XeF ₂ (1/10)

IV.4.2 Caractérisations physico-chimiques

IV.4.2.a Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des composites et des composites fluorés par XeF₂(s) avec un ratio différent matériau/XeF₂(s) sont présentés dans la Figure 126. Les paramètres de maille et les tailles de cristallites sont restitués dans le Tableau 57.

Pour tous les matériaux, des raies de diffraction correspondant à la phase SnO₂ rutile peuvent être identifiées. Cependant, pour plusieurs matériaux fluorés, plusieurs raies révélant la formation d'une ou plusieurs nouvelles phases sont observées.

Le composite m-NC7100/SnO₂com comprend du SnO₂ mieux cristallisé que celui du NC7100/SnO₂-N600. En conséquence, la partie oxyde du m-NC7100/SnO₂com est moins sensible à la fluoration que celle du NC7100/SnO₂-N600. D'ailleurs, ce résultat est observé lors de la fluoration par F₂(g). Il se confirme avec la fluoration par XeF₂(s).

Le composite NC7100/SnO₂-N600.XeF₂ (1/4) présente de nombreuses nouvelles raies de diffraction intenses. Ainsi, il est possible de conclure que le SnF₄ ne fait pas partie des nouvelles espèces formées. Ce dernier en effet présente par exemple une raie à 22,4° moitié moins intense que celle à 24,8°. La maille du SnO₂ dans ce composé est très déformée.

Le composite m-NC7100/SnO₂com.XeF₂ (1/4) réalisé dans les mêmes conditions, présente les mêmes raies de diffraction, mais bien moins intenses par rapport à celles du SnO₂. L'intensité de ces raies est proportionnelle au taux de fluoration. Ainsi dans le composite m-NC7100/SnO₂com avec un ratio (1/1), les nouvelles raies de diffraction ne sont pas visibles et leur intensité est maximale pour le ratio (1/10). Pour ce composite, le volume de maille de la structure rutile diminue avec le taux de fluor. La substitution d'atomes d'oxygène par ceux de fluor en plus de la formation de nouvelles espèces peut être mise en cause.

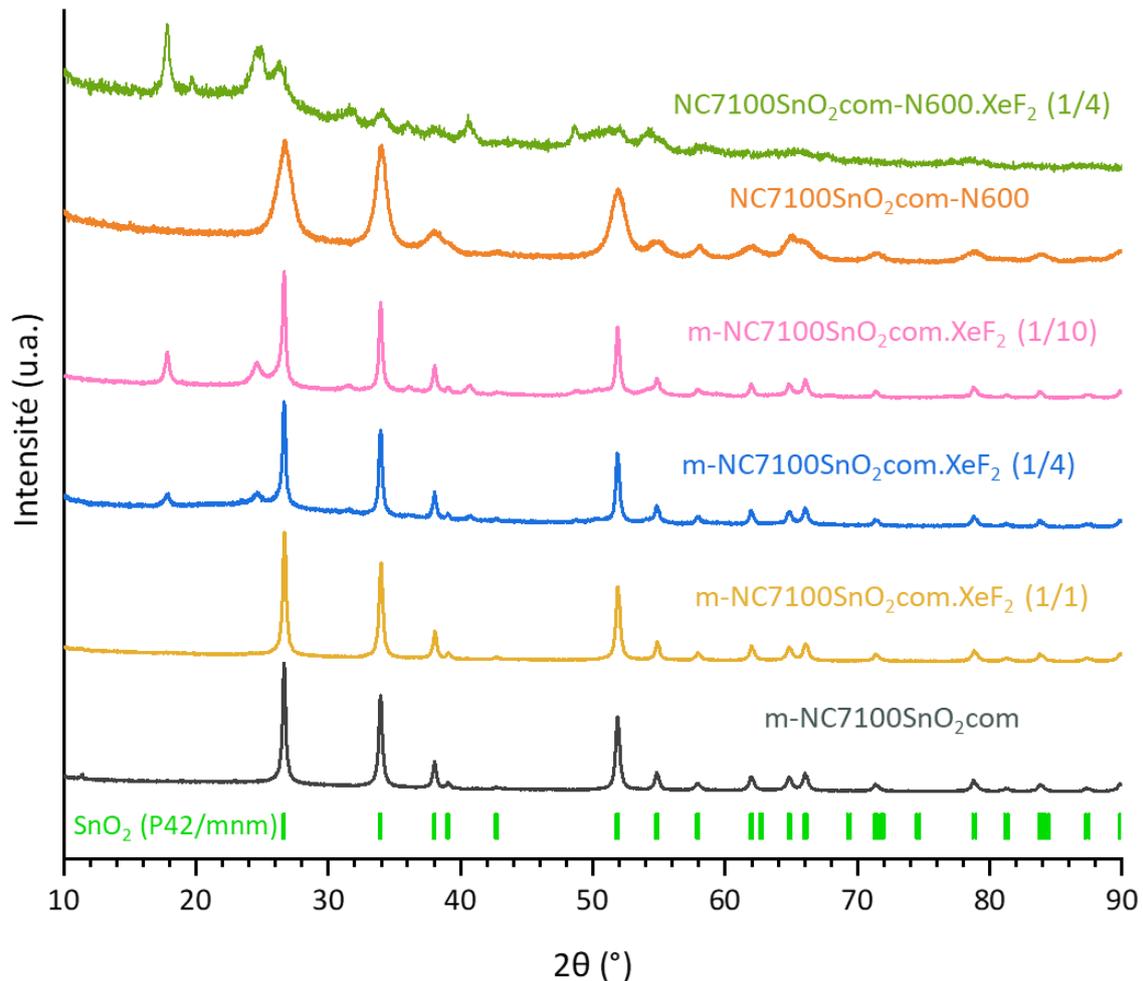


Figure 126 : Diffractogrammes des rayons X des composites et composites fluorés par XeF₂(s) et positions des raies de diffraction de la maille rutile du SnO₂.

Tableau 57 : Paramètres de maille affinés et taille des cristallites des composites et composites fluorés par XeF₂(s).

	a=b (Å)	c (Å)	χ^2	Domaines cristallins (nm)	
				Plan (110)	Plan (101)
m-NC7100/SnO ₂ com	4,7365 ± 0,0001	3,1852 ± 0,0001	2,8	77,9	65,4
m-NC7100/SnO ₂ com.XeF ₂ (1/1)	4,7380 ± 0,0001	3,1873 ± 0,0001	2,6	68,4	61,2
m-NC7100/SnO ₂ com.XeF ₂ (1/4)	4,7371 ± 0,0001	3,1859 ± 0,0001	2,3	78,4	71,1
m-NC7100/SnO ₂ com.XeF ₂ (1/10)	4,7372 ± 0,0005	3,7866 ± 0,0005	13,0	72,6	74,7
NC7100/SnO ₂ -N600	4,7384 ± 0,0004	3,1794 ± 0,0003	1,9	15,1	18,3
NC7100/SnO ₂ -N600.XeF ₂ (1/4)	4,8854 ± 0,0037	3,1182 ± 0,0077	11,5	14,0	19,8

IV.4.2.b Spectroscopie Raman

Les spectres Raman affinés des composites et composites fluorés par $\text{XeF}_2(\text{s})$ sont illustrés en Figure 127. Le déplacement Raman des bandes D, G et D' ainsi que le rapport d'intensité I_D/I_G et la longueur de cohérence L_a sont énumérés dans le Tableau 54.

L'étude préliminaire indique que la fluoration par $\text{XeF}_2(\text{s})$ lorsqu'il s'agit de la partie carbone du composite semble être négligeable.

Les composites fluorés par $\text{XeF}_2(\text{s})$ ont un rapport I_D/I_G supérieur par rapport aux non fluorés. Le ratio composite/ $\text{XeF}_2(\text{s})$ n'induit que de légers changements du rapport I_D/I_G . Ainsi, il semble que la quantité de fluor dépende des défauts initialement présents dans la structure du carbone. Le fluor étant ajouté en excès dans le bol de broyage, il va se greffer préférentiellement sur ces défauts. Par ailleurs, la température de synthèse de 120°C induit une augmentation du rapport I_D/I_G (mis en évidence lors de la fluoration par F_2).

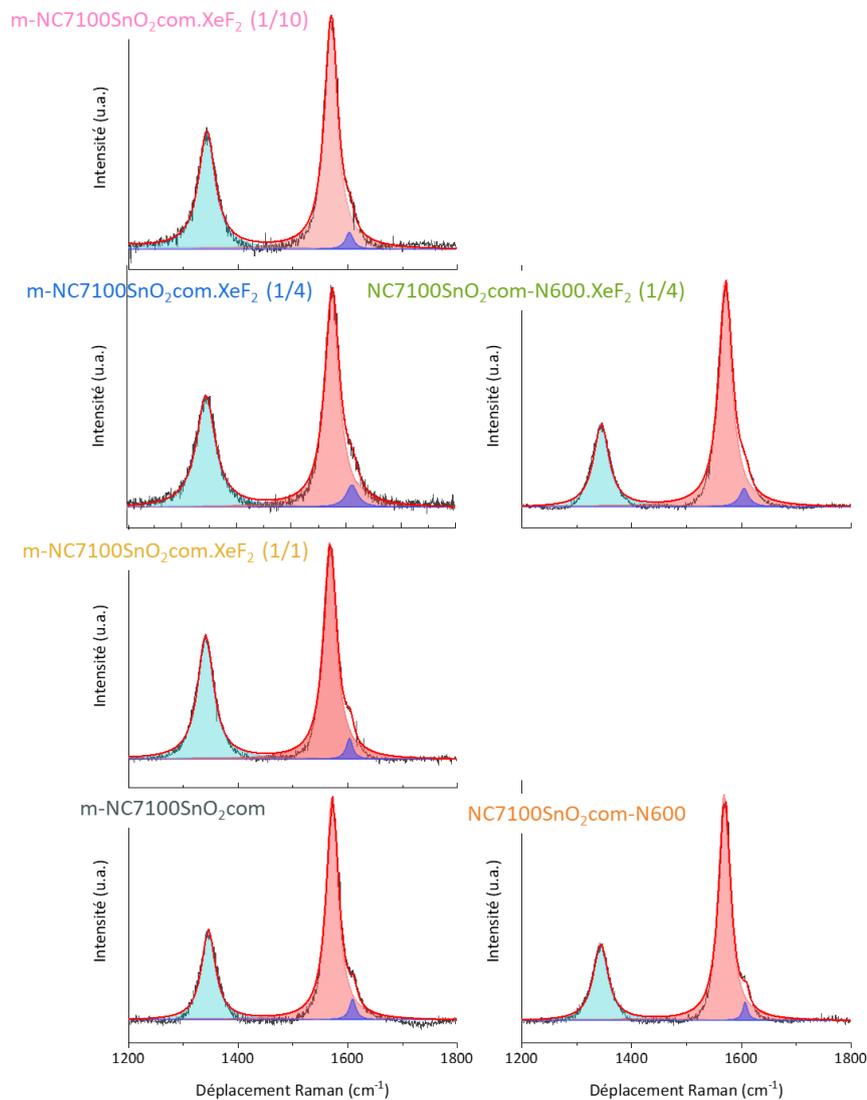


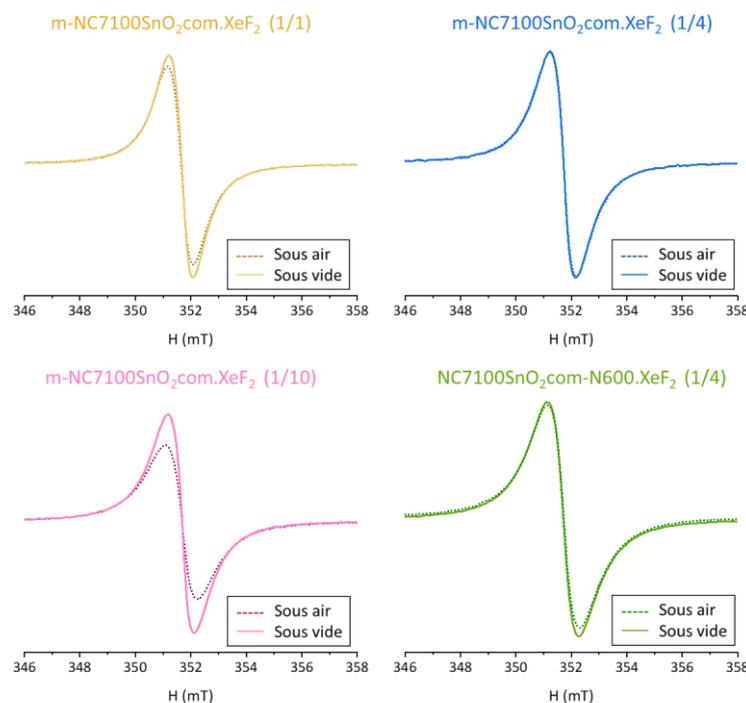
Figure 127 : Spectres Raman avec affinements des bandes D, G et D' entre 1000 et 1800 cm^{-1} en utilisant des fonctions Lorentziennes et BWF des composites et composites fluorés.

Tableau 58 : Déplacements Raman et rapport des bandes D, G et D' ainsi que le rapport d'intensité I_D/I_G et la longueur de cohérence L_a .

	Déplacement de la bande D (cm^{-1})	Déplacement de la bande G (cm^{-1})	Déplacement de la bande D' (cm^{-1})	Rapport I_D/I_G (intensité)	L_a (nm)
m-NC7100/SnO ₂ com	1345,9	1572,6	1610,1	0,41	10,8
m-NC7100/SnO ₂ com.XeF ₂ (1/1)	1343,5	1566,3	1602,1	0,57	7,7
m-NC7100/SnO ₂ com.XeF ₂ (1/4)	1344,0	1574,9	1612,1	0,51	8,5
m-NC7100/SnO ₂ com.XeF ₂ (1/10)	1342,9	1570,1	1604,5	0,50	8,7
NC7100/SnO ₂ -N600	1343,6	1569,9	1608,4	0,34	12,7
NC7100/SnO ₂ -N600.XeF ₂ (1/4)	1344,7	1571,7	1606,4	0,37	11,8

IV.4.2.c Résonance paramagnétique électronique

Les spectres RPE des composites fluorés par XeF₂(s) sont illustrés dans la Figure 128. Les spectres sous air et sous vide des composites fluorés sont semblables. Les centres paramagnétiques sont donc répartis de façon homogène dans les matériaux. Une autre hypothèse est que ces centres ne se combinent pas à l'air.

Figure 128 : Spectres RPE sous air et sous vide des composites fluorés par XeF₂(s).

La Figure 129 propose l'intensité normalisée par rapport à la masse de matériau ayant servi à l'analyse en fonction du facteur de Landé g. Les matériaux fluorés présentent tous un signal RPE intense.

Lorsque la quantité de fluor augmente, le signal RPE diminue. En effet, l'environnement local des liaisons pendantes dans le carbone avec un haut taux de fluoration devient plus organisé.

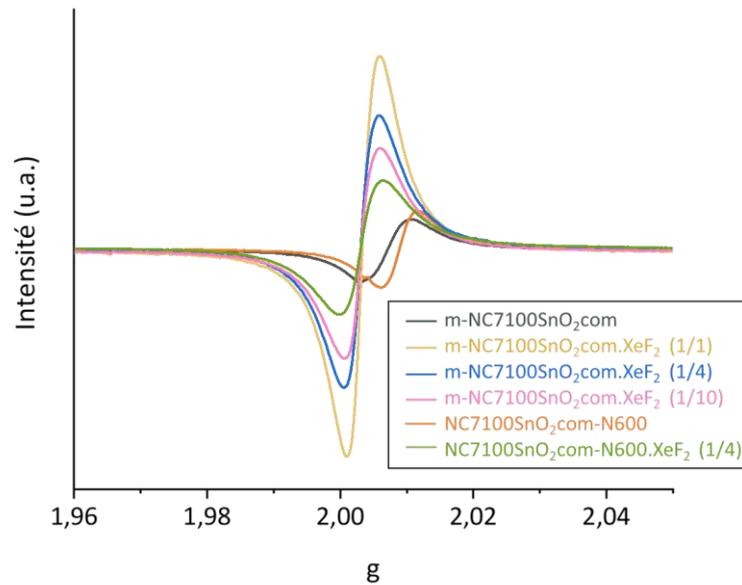


Figure 129 : Spectres RPE sous vide des composites et composites fluorés par $\text{XeF}_2(\text{s})$.

Tableau 59 : Facteur de Landé sous vide des composites et composites fluorés par $\text{XeF}_2(\text{s})$.

	Facteur de Landé g
m-NC7100/SnO ₂ com	2,0071
m-NC7100/SnO ₂ com. XeF ₂ (1/1)	2,0032
m-NC7100/SnO ₂ com. XeF ₂ (1/4)	2,0030
m-NC7100/SnO ₂ com. XeF ₂ (1/10)	2,0031
NC7100/SnO ₂ -N600	2,0077
NC7100/SnO ₂ -N600.XeF ₂ (1/4)	2,0032

I.1.1.a.iii. Spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X

Les spectres XPS des composites et des composites fluorés par $\text{XeF}_2(\text{s})$ sont donnés en Figure 130. Les éléments similaires à ceux obtenus lors de la fluoration par $\text{F}_2(\text{g})$ des composites sont observés. Cependant l'énergie des pics varient énormément. Les rapports F/Sn et O/Sn des matériaux sont donnés dans le Tableau 60.

Le pic du F_{1s} est très similaire à celui obtenu par le SnO_2com fluoré par $\text{XeF}_2(\text{s})$. Deux contributions sont observables. Une à 685,6 eV plus intense pour le $\text{NC7100/SnO}_2\text{-N600.XeF}_2$ (1/4) et une à 687,7 eV plus intense pour les m-NC7100/SnO₂com fluorés.

Le pic du O_{1s} est présenté en Figure 130. Les deux composites ont un spectre similaire avec un pic principal à 531 eV pouvant correspondre à l'oxygène du SnO_2 . Après fluoration par $\text{XeF}_2(\text{s})$, les énergies de liaison du pic sont très décalées. L'absence de pic à 531 eV permet d'affirmer qu'il ne reste plus de SnO_2 à la surface du matériau, mais que d'autres espèces contenant de l'oxygène existent encore.

Le pic du $\text{Sn}_{3d5/2}$ est centré sur 487,1 eV pour les composites. Avec l'augmentation du rapport F/Sn, le pic se décale vers les hautes énergies de liaison. L'environnement de l'étain est donc extrêmement modifié par la fluoration par $\text{XeF}_2(\text{s})$. En comparaison, aucun déplacement n'était observé pour la fluoration par $\text{F}_2(\text{g})$.

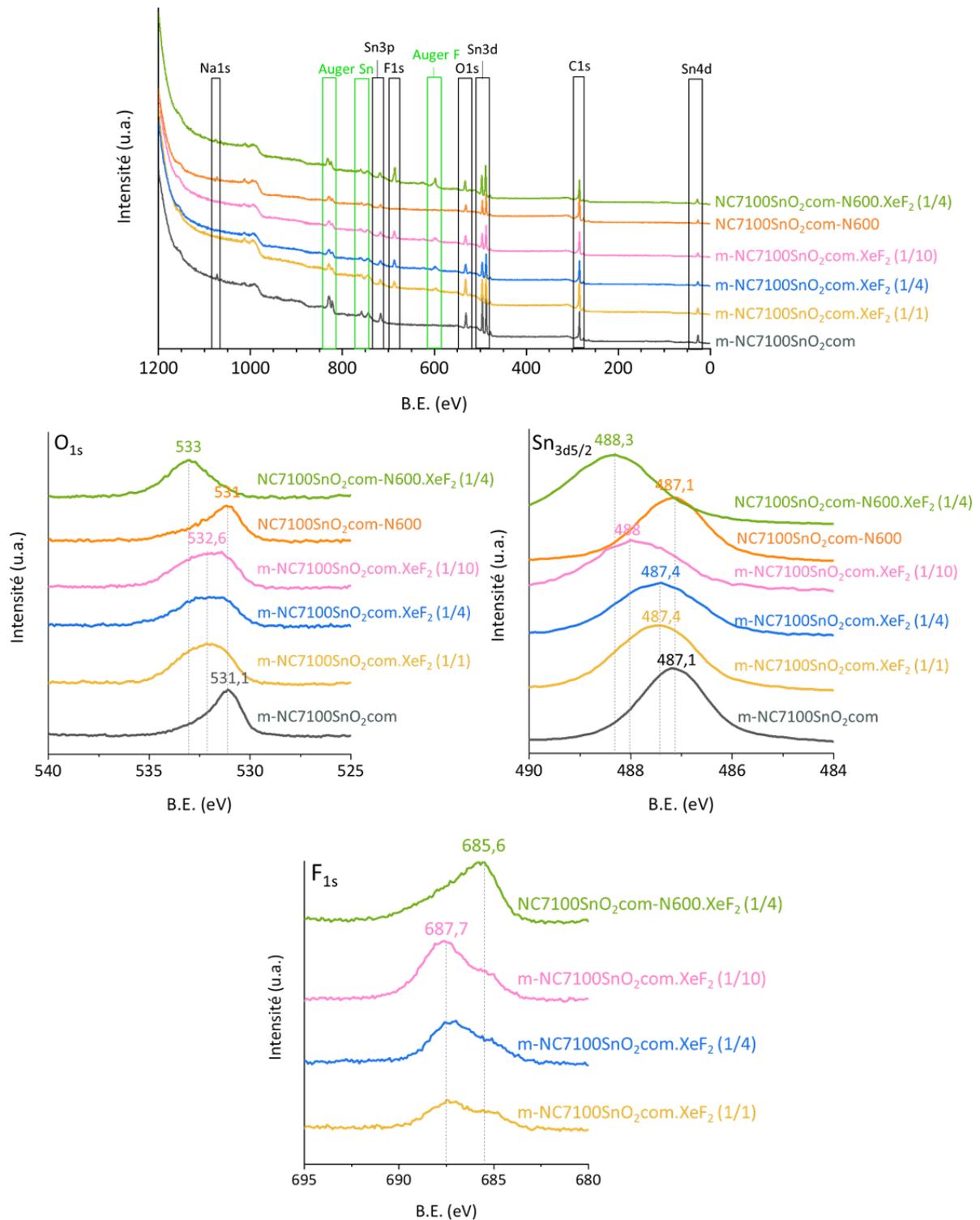


Figure 130 : Spectres XPS des composites et composites fluorés par XeF₂(s).

Le rapport F/Sn en surface augmente en fonction du ratio composite/XeF₂(s). De plus, dans les mêmes conditions, le composite NC7100/SnO₂-N600.XeF₂ (1/4) est le plus fluoré. Les analyses XPS sont réalisées sous ultra vide. En conséquence, l’oxygène ne peut être lié à la présence d’eau absorbée, mais d’espèces beaucoup plus liées à la structure.

Tableau 60 : Rapports atomiques issus d'une analyse quantitative des éléments par XPS des composites et composites fluorés par $\text{XeF}_2(\text{s})$.

	F/Sn	O/Sn
m-NC7100/SnO ₂ com	/	2,0
m-NC7100/SnO ₂ com.XeF ₂ (1/1)	1,52	5,03
m-NC7100/SnO ₂ com.XeF ₂ (1/4)	2,21	4,02
m-NC7100/SnO ₂ com.XeF ₂ (1/10)	7,20	6,67
NC7100/SnO ₂ -N600	/	2,26
NC7100/SnO ₂ -N600.XeF ₂ (1/4)	3,23	2,73

IV.4.2.d Microscopie MEB

Des images par microscopie MEB des matériaux ainsi que des cartographies EDX de l'atome de fluor sont exposées dans la Figure 131. Un rapport F/Sn est déterminé par EDX, il est produit tout comme la taille des particules dans la Figure 132. Les rapports sont cohérents avec les résultats obtenus par XPS. Pour le composite m-NC7100/SnO₂com fluoré, plus le ratio composite/ $\text{XeF}_2(\text{s})$ est faible plus le rapport F/Sn est important.

Le matériau NC7100/SnO₂-N600.XeF₂ (1/4) présente un rapport F/Sn de 3,10 plus important que les autres composites fluorés. Ce matériau synthétisé en autoclave est composé d'une partie SnO₂ nanométrique. Sa structure présente de nombreux défauts de type liaisons hydroxyles pouvant servir de sites de greffage du lithium. En conséquence, la fluoration est plus réactive pour ce composé.

La taille des agrégats/particules diminue avec le taux de fluor. Pour le composite m-NC7100/SnO₂com fluoré, pour les trois ratios, les tailles de particules sont semblables, la surface des particules n'est donc pas attaquée. La fluoration de surface même avec un rapport (1/1) permet d'augmenter la dispersion.

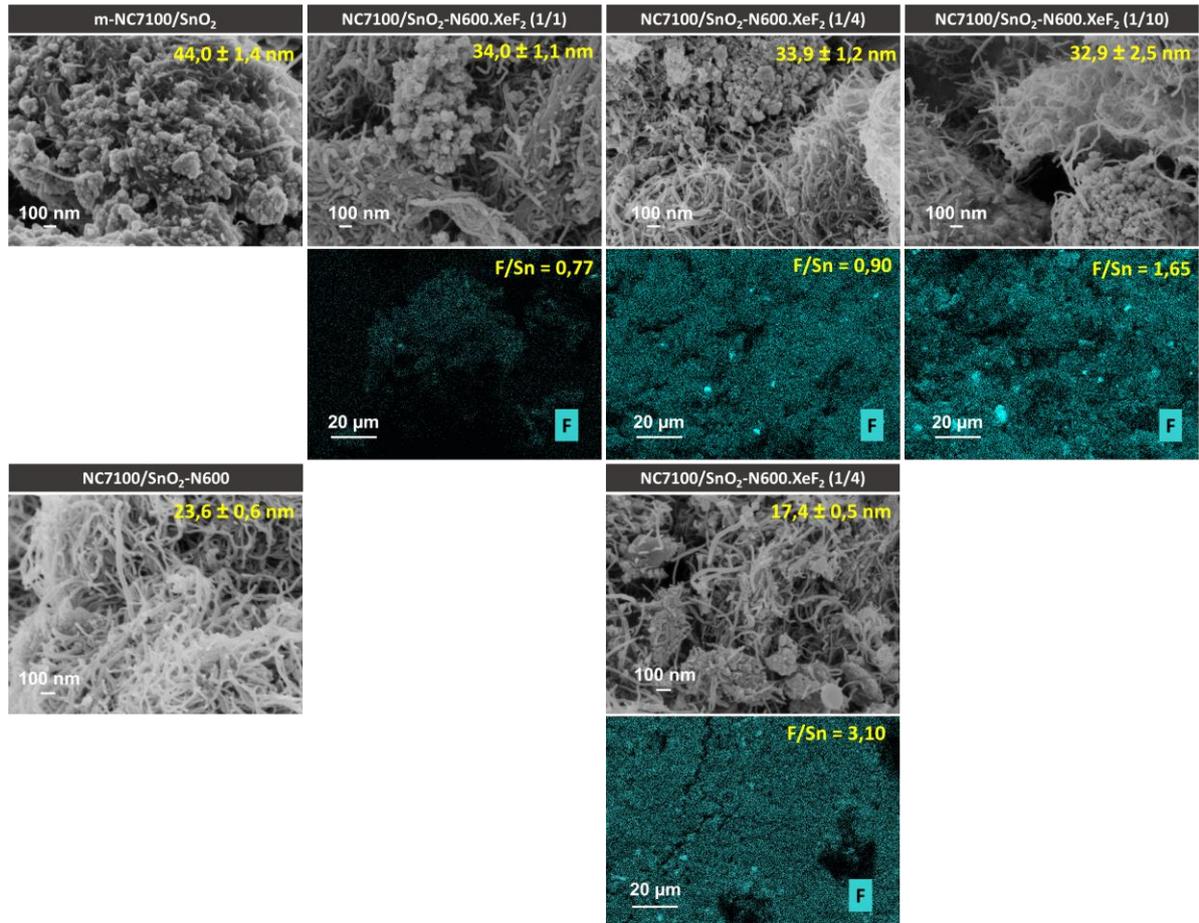


Figure 131 : Images MEB et cartographie EDX de l'atome de fluor des composites et composites fluorés par XeF₂(s).

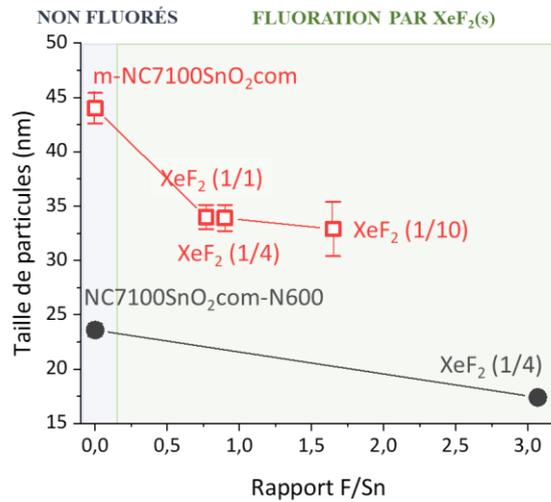


Figure 132 : Taille de particules en fonction du rapport F/Sn déterminé par EDX des composites et composites fluorés par XeF₂(s).

IV.4.2.e Résonance magnétique nucléaire

Les spectres de la RMN ^{119}Sn sont illustrés en Figure 133a. Pour le composite m-NC7100/SnO₂com fluoré par XeF₂(s), la bande principale Sn-O est observable. Avec la diminution du ratio composite/XeF₂(s), une nouvelle contribution apparaît à -725 ppm, son aire est proportionnelle à ce ratio. Dans le cas du NC7100/SnO₂-N600.XeF₂ (1/4), cette contribution est égale à 97% de l'aire totale des bandes. L'apparition de cette nouvelle bande est cohérente avec l'apparition de nouvelles raies de diffraction en DRX.

La bande Sn-O à environ -604 ppm est déconvoluée avec une fonction de Lorentz. Le déplacement chimique de la bande et sa largeur à mi-hauteur sont exposés en fonction du rapport F/Sn déterminé par EDX dans la Figure 133b et c. Pour tous les matériaux fluorés par XeF₂(s), le déplacement chimique de la bande Sn-O se rapproche peu à peu de la valeur de référence selon le ratio composite/XeF₂(s). De même, la largeur à mi-hauteur diminue avec l'augmentation de ce ratio.

La résonance paramagnétique électronique illustre l'apparition d'un signal intense lors de la fluoration par XeF₂(s) avec un facteur de Landé correspondant aux liaisons pendantes des carbones. Plus le signal est intense, plus le paramagnétisme est fort dans le composé et finalement plus le déplacement chimique de la bande Sn-O s'éloigne de la référence.

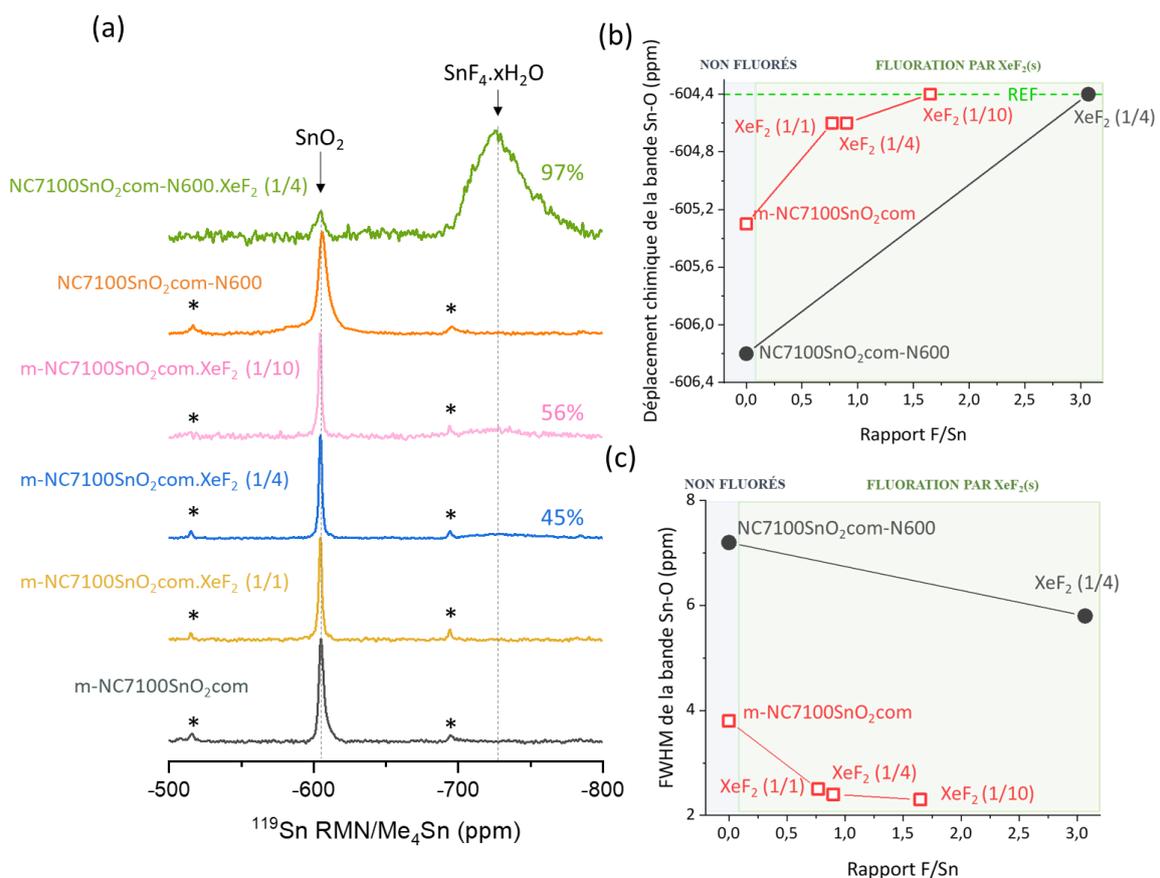


Figure 133 : (a) Spectre RMN ^{119}Sn (10 kHz) (b) déplacement chimique de la bande Sn-O (ppm) et (c) FWHM de la bande Sn-O (ppm) obtenue par déconvolution de la bande Sn-O avec une fonction Lorentzienne en fonction du rapport F/Sn obtenu par EDX.

Les spectres RMN ^{19}F des composites fluorés par $\text{XeF}_2(\text{s})$ sont proposés dans la Figure 134. La fluoration par $\text{XeF}_2(\text{s})$ conduit à un environnement du fluor plus homogène que la fluoration par $\text{F}_2(\text{g})$ avec l'identification de deux contributions pour ces matériaux.

Le m-NC7100/ $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/1) est le seul composite à ne présenter qu'une bande principale à -154,4 ppm en RMN ^{19}F . Cependant, la base de la bande laisse supposer d'autres contributions. Le rapport signal sur bruit est très important pour ce composite en comparaison avec les autres matériaux. Ce phénomène indique que la quantité de fluor dans ce composé est plus faible que pour les autres.

Les spectres des composites m-NC7100/ $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/1), m-NC7100/ $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/10) et NC7100/ $\text{SnO}_2\text{-N600.XeF}_2$ (1/4) présentent deux bandes principales à -139,4 ppm et -150,1 ppm. Ces bandes sont caractéristiques de liaisons fortement fluorées dans le matériau pouvant être du SnF_4 . L'intensité des bandes l'une par rapport à l'autre dépend du ratio composite/ $\text{XeF}_2(\text{s})$. Les bandes de rotation sont visibles pour ces composés. Cependant, leur asymétrie indique la possible présence d'autres contributions. L'apparition de ces deux bandes coïncide avec l'apparition de la nouvelle bande à -725 ppm en ^{119}Sn et de nouvelles raies de diffraction.

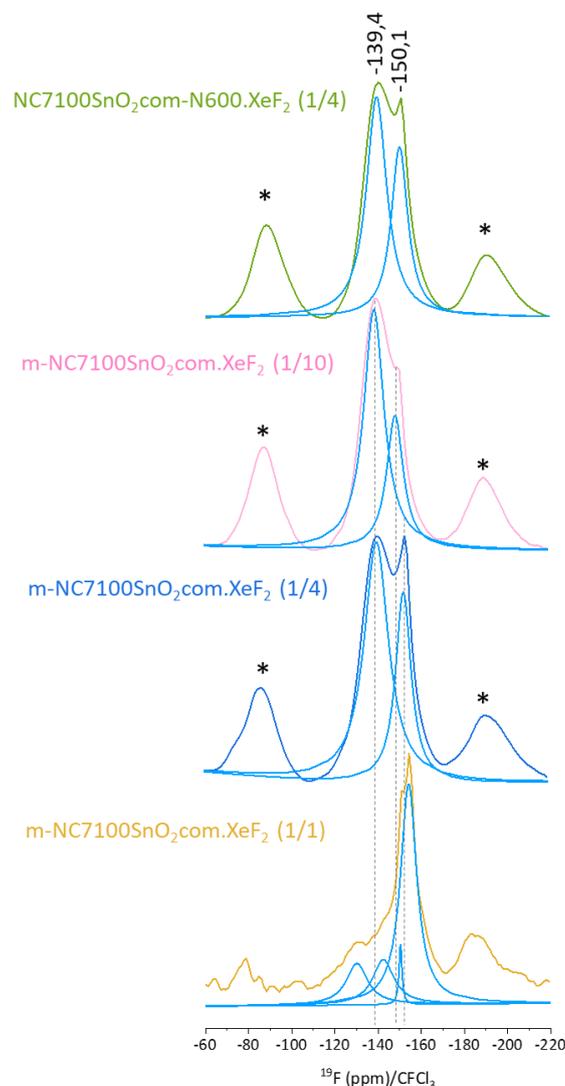


Figure 134 : Spectres RMN ^{19}F (14 kHz) des composites fluorés par $\text{XeF}_2(\text{s})$.

Les spectres de RMN ^1H sont proposés dans la Figure 135. Comme pour la RMN ^{19}F , le m-NC7100/SnO₂com.XeF₂ (1/1) est le seul composite fluoré qui présente un signal très similaire à celui du rotor. Les spectres des composites m-NC7100/SnO₂com.XeF₂ (1/10) et NC7100/SnO₂-N600.XeF₂ (1/4) exposent une bande principale et ses bandes de rotation sans contribution du rotor. Ce résultat révèle que la nouvelle espèce observée en RMN ^{119}Sn , ^{19}F et diffraction des rayons X semble être sensible aux protons. C'est-à-dire, qu'à l'air un phénomène d'hydratation va se produire et expliquer l'apparition de cette bande en RMN ^1H . Le déplacement chimique de la bande principale est sensible aux taux de fluoration. Elle est donnée en Figure 135. Plus le taux de fluoration est important, plus un déblindage important de la bande est observé.

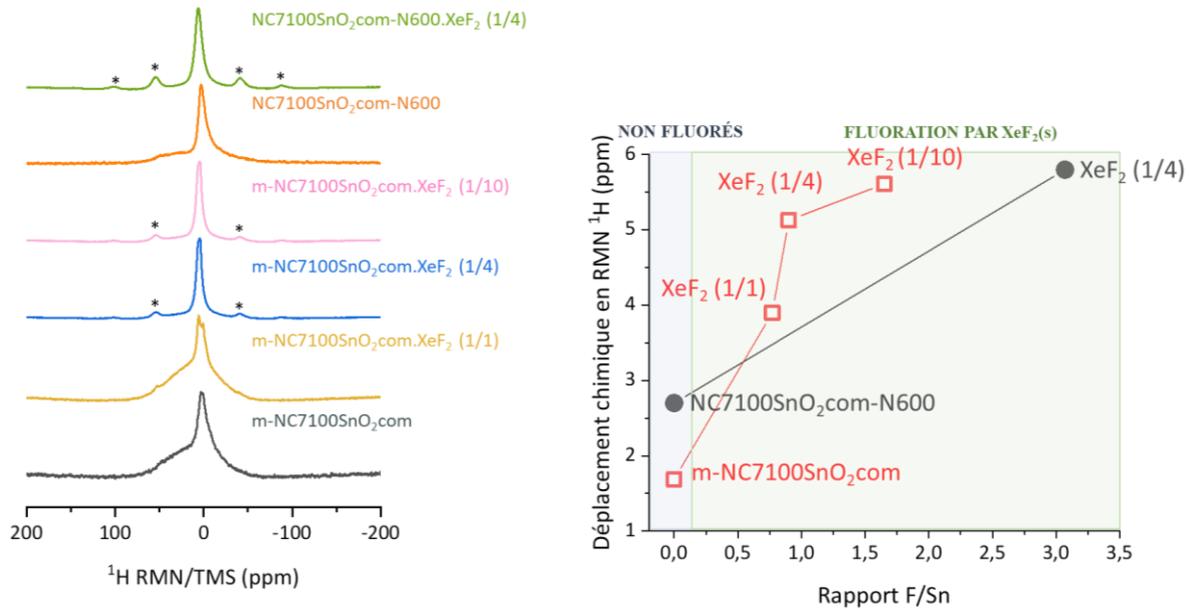


Figure 135 : (Gauche) Spectres RMN ^1H (14 kHz) des composites et composites fluorés par XeF₂(s). (Droite) Déplacement chimique de la bande principale en fonction du rapport F/Sn obtenu par EDX.

La RMN ^1H ne permet pas de conclure sur la nature de l'espèce protonée, elle pourrait être H₂O, mais aussi HF en raison de l'importante quantité de fluor. Cependant, le ratio O/Sn observé par EDX semble indiquer qu'un hydrate est formé.

IV.4.2.f Conclusion

Contrairement à la fluoration par $F_2(g)$, la fluoration par $XeF_2(s)$ entraîne l'apparition d'une nouvelle espèce. En effet, la présence de plusieurs raies de diffraction en plus du SnO_2 en DRX en est un indicateur. Par ailleurs, les caractérisations XPS et RMN ^{19}F indiquent que l'espèce formée est de type SnF_4 . Cependant, ce résultat n'est pas cohérent avec le déplacement illustré par RMN ^{119}Sn et les angles des raies de diffraction. Le Tableau 61 et la Figure 136 résument les rapports F/Sn obtenus grâce à différentes caractérisations.

Tableau 61 : Comparaison du rapport F/Sn obtenu avec différentes techniques de caractérisation.

F/Sn	Prise de masse	XPS	EDX	Maximum
Résolution en profondeur	bulk	1-10 nm	0,5-3 μm	
Environnement	Air	vide	vide	
m-NC7100/SnO ₂ com.XeF ₂ (1/1)	0,28	1,52	0,77	1,10
m-NC7100/SnO ₂ com.XeF ₂ (1/4)	0,69	2,21	0,90	4,28
m-NC7100/SnO ₂ com.XeF ₂ (1/10)	2,91	7,20	1,65	11,11
NC7100/SnO ₂ -N600. XeF ₂ (1/4)	6,91	3,23	3,10	4,19

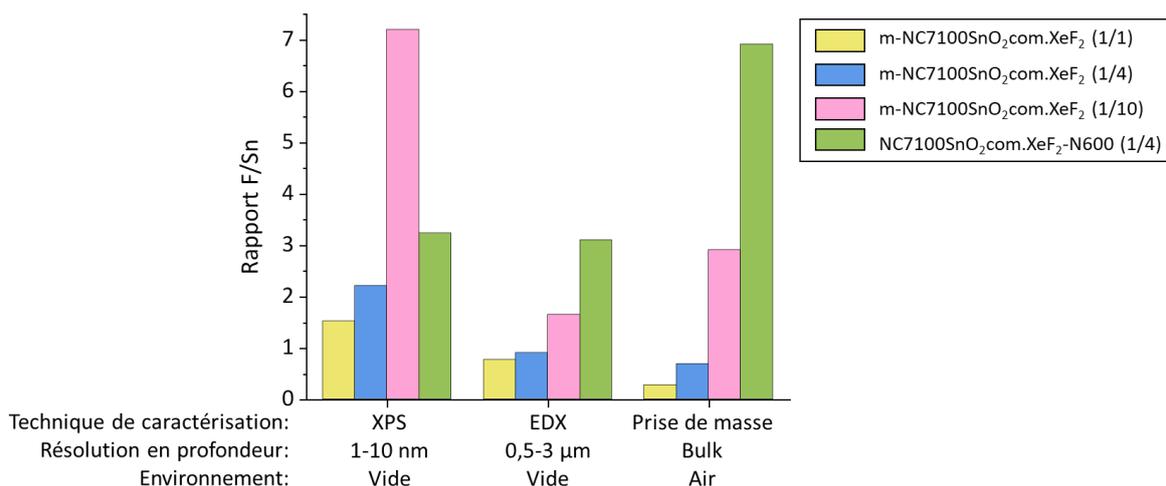


Figure 136 : Comparaison du rapport F/Sn obtenu avec différentes techniques de caractérisation pour les matériaux fluorés avec $XeF_2(s)$.

Pour les composites m-NC7100/SnO₂com fluorés, plus le ratio composite/ $XeF_2(s)$ diminue plus la différence entre le rapport F/Sn obtenu par XPS et EDX est grande. Les rendements de réaction en prenant le rapport obtenu par EDX sont 70 %, 21 % et 15 % pour des rapports de (1/1), (1/4) et (1/10).

Par ailleurs, plus le ratio composite/ $XeF_2(s)$ diminue, plus le décalage entre les rapports F/Sn acquis par XPS et EDX sont éloignés de celui de la prise de masse. Ce résultat témoigne de la très probable hydratation de ce composé à l'air.

Le NC7100/SnO₂-N600. XeF_2 (1/4) est celui dont la RMN ^{119}Sn illustre l'apparition d'une nouvelle espèce en proportion de 97%. En cohérence avec ce résultat, le taux F/Sn obtenu par XPS et EDX est très proche, ce qui indique l'homogénéité en profondeur de la distribution du fluor.

IV.4.3 Étude de la phase inconnue

Dans l'étude préliminaire, le SnO_2 com est avec $\text{XeF}_2(\text{s})$. Le diffractogramme de ce composé met en évidence la présence de raies caractéristiques du SnO_2 , mais aussi de plusieurs nouvelles raies de diffraction non identifiées. Ces raies étant peu intenses, leur identification est difficile.

Par la suite, les composites fluorés par $\text{XeF}_2(\text{s})$ présentaient aussi ces raies de diffraction et particulièrement dans le cas du composite $\text{NC7100/SnO}_2\text{-N600.XeF}_2$ (1/4).

La nouvelle espèce observée par fluoration par $\text{XeF}_2(\text{s})$ fait l'objet de ce paragraphe. Les pistes de compréhension sont décrites puis des hypothèses et perspectives sur sa détermination sont faites. Pour l'identification de cette phase, nous nous sommes basés principalement sur la DRX et la RMN ^{119}Sn .

La première étape de cette étude est de réaliser des fluorations en ayant un large excès de $\text{XeF}_2(\text{s})$ afin de maximiser nos chances d'obtenir la phase pure. Dans ce sens, deux fluorations avec un ratio matériau/ $\text{XeF}_2(\text{s})$ de 1/10 sont synthétisés.

La première synthèse utilise comme précurseur le SnO_2 solvothermal-1/3-C600, un matériau obtenu en autoclave dans le Chapitre II. Cette fluoration a pour objectif d'étudier l'apparition des nouvelles espèces sans l'influence de la matrice carbone et d'essayer d'obtenir un monocristal de cette nouvelle phase. Le matériau solvothermal-1/3-C600 possède une taille de domaines cristallins nanométriques et des défauts structuraux similaires à ceux du composite $\text{NC7100/SnO}_2\text{-N600}$. En conséquence, une réactivité importante de ce matériau avec le XeF_2 est attendue.

La seconde synthèse emploie comme précurseur le composite $\text{NC7100/SnO}_2\text{-N600}$. Ce composite est le plus réactif au fluor et permet d'obtenir la nouvelle phase la plus intense en comparaison avec les autres composites fluorés (97 % de nouvelle espèce par RMN ^{119}Sn). Les synthèses sont résumées dans le Tableau 62.

Tableau 62 : Récapitulatif des synthèses réalisées afin d'obtenir la nouvelle phase fluorée pure.

Précurseurs	Conditions de fluoration	Matériau fluoré
Solvothermal-1/3-C600	Radicalaire par décomposition de XeF_2 , 120°C, 15h, ratio composite/ XeF_2 (1/10)	Solvothermal-1/3-C600. XeF_2 (1/10)
NC7100/ $\text{SnO}_2\text{-N600}$		NC7100/ $\text{SnO}_2\text{-N600.XeF}_2$ (1/10)

IV.4.3.a Fluoration avec $\text{XeF}_2(\text{s})$ du matériau Solvothermal-1/3-C600

Une fluoration avec un ratio matériau solvothermal-1/3-C600/ XeF_2 de 1/10 est réalisée. Le diffractogramme du matériau fluoré ainsi qu'une photo de son aspect lors de l'ouverture du bol à l'air sont illustrés dans la Figure 137. Le matériau fluoré présente une phase complètement amorphe. D'ailleurs, les grains s'hydratent rapidement pour former une solution claire. Une partie de la poudre est mise en boîte à gants et un diffractogramme en cellule étanche est réalisé. Le résultat est le même et aucune phase cristalline n'est visible.

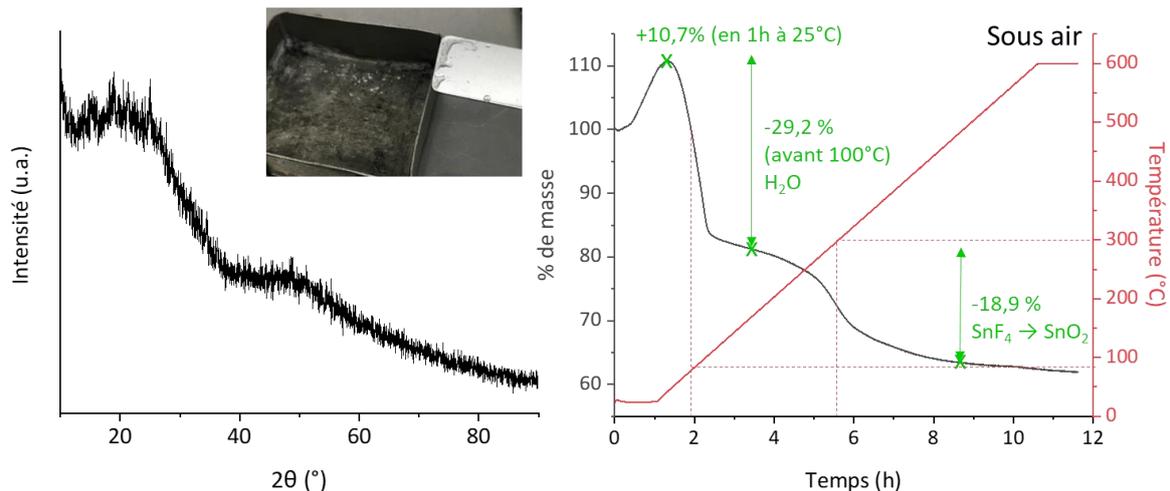


Figure 137 : (Gauche) diffractogrammes des rayons X du solvothermal-1/3-C600.XeF₂ (1/10) et image après synthèse de la poudre. (Droite) ATG sous air de 25 °C à 600 °C avec un palier de 1h à 25 °C et 600 °C et une rampe de 1 °C.min⁻¹.

Dans le cas du solvothermal-1/3-C600.XeF₂ (1/10), le produit obtenu correspond à la description faite par Nebergall et al. du SnF₄ laissé à l'air [331]. Le SnF₄ est très sensible à l'eau et se dissout pour former une solution claire par hydrolyse, puis après quelque temps de l'hydroxyde stanneux est créé [332].

Afin de confirmer cette hypothèse, une ATG est exposée dans la Figure 137. Un palier de 1h à 25 °C permet de mettre en évidence l'hydratation rapide du matériau à l'air. Puis, une importante perte de 29,2% avant 100 °C est observée caractéristique de la perte d'eau. Finalement, une seconde perte d'environ 18,9 % est observée vers 300°C. Le diffractogramme du résidu post ATG révéla que du SnO₂ est obtenu après l'analyse.

En conséquence, un calcul de la perte de masse théorique est considéré. Si le composé avant 300 °C est du SnF₄ et que tous les fluors sont remplacés par de l'oxygène (obtention de SnO₂) alors une perte maximale de 18,3 % est attendue. Ce résultat est cohérent avec notre analyse thermogravimétrique et confirme la formation de SnF₄ dans le cas de la fluoration du solvothermal-1/3-C600.

Cependant, ce résultat ne permet pas de conclure sur la nouvelle phase observée par diffraction. Il semble que la présence de carbone soit nécessaire dans sa stabilisation.

IV.4.3.b Fluoration avec XeF₂(s) du matériau NC7100/SnO₂-N600

Dans les mêmes conditions, le composite NC7100/SnO₂-N600 est fluoré par XeF₂(s). Le diffractogramme du matériau est produit dans la Figure 138.

Avec cette synthèse, un diffractogramme comportant des raies fines est obtenu. La phase est donc cristalline. Les angles des raies attendues pour le SnO₂ rutile sont ajoutés, ces positions ne coïncident pas parfaitement avec les raies de diffraction du NC7100/SnO₂-N600.XeF₂ (1/10) laissant un doute sur la présence de SnO₂. D'ailleurs la RMN ¹¹⁹Sn donnée en Figure 139 ne révèle pas la présence de SnO₂ identifiable par une bande à -604 ppm.

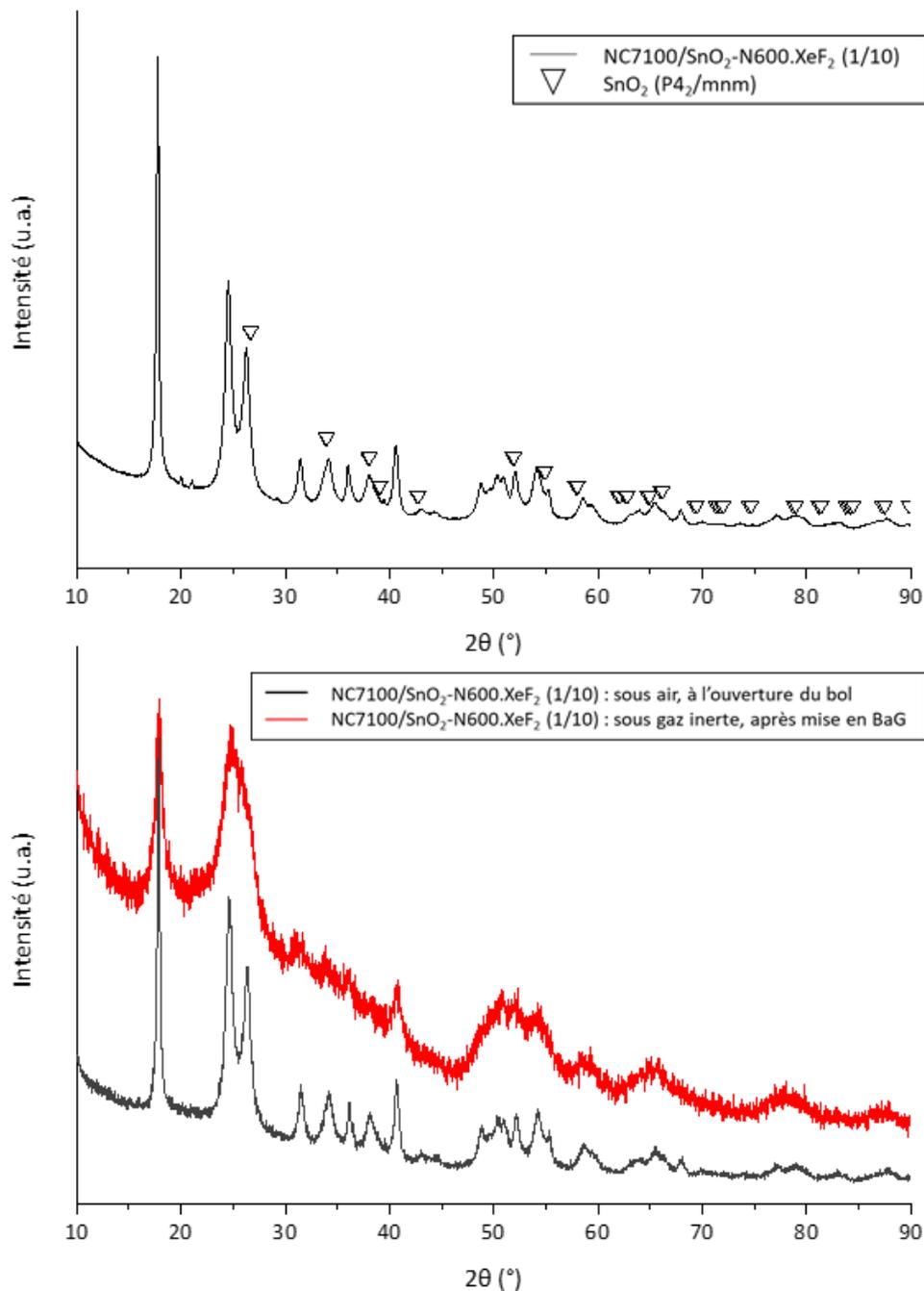


Figure 138 : (Gauche) diffractogramme des rayons X du NC7100/SnO₂-N600.XeF₂ (1/10), pas de 0,0008°. (Droite) comparaison des diffractogrammes des rayons X du NC7100/SnO₂-N600.XeF₂ (1/10) à l'ouverture du bol et après mise en boîte à gants (BaG).

Une partie de ce matériau est placée en boîte à gants et analysée par diffraction des rayons X en cellule étanche. L'intensité des raies de diffraction est alors bien plus faible et leur largeur à mi-hauteur plus large. Ce résultat est illustré dans la Figure 138. Il semble que la phase formée soit extrêmement sensible à la mise sous vide.

La RMN ¹⁹F est similaire aux bandes attendues pour du SnF₄. Par ailleurs, la RMN ¹H indique la présence de protons dans le composé.

La RMN ¹¹⁹Sn informe sur la présence d'une unique bande, mais extrêmement large. La phase illustrée par diffraction des rayons X possède des raies de diffraction relativement fines, son unique présence peut difficilement expliquer l'anisotropie de la bande à -725 ppm. Il est

donc possible que d'autres espèces amorphes ou de faibles intensités co-existent avec celles illustrées par DRX.

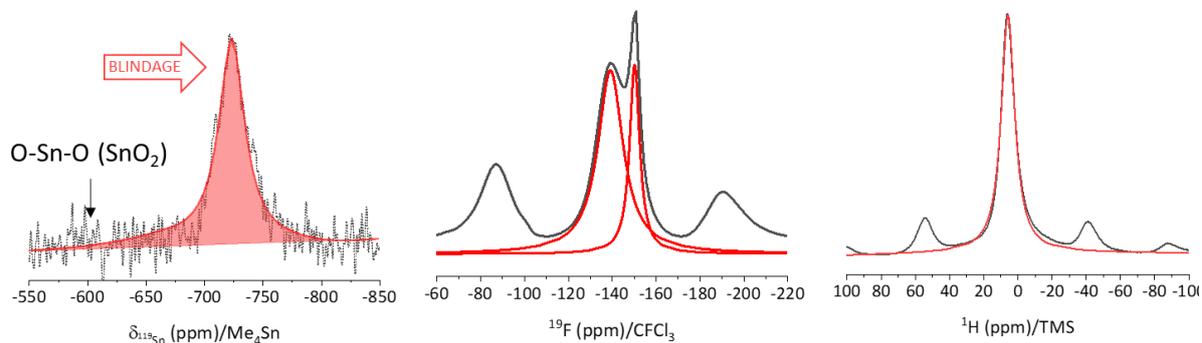


Figure 139 : RMN ^{119}Sn , RMN ^{19}F et RMN ^1H de NC7100/SnO₂-N600.XeF₂ (1/10).

Une analyse thermogravimétrique sous hélium couplée avec de la spectroscopie de masse (ATG-MS) est proposée en Figure 140. La présence de protons identifiés par RMN ^1H peut provenir d'eau ou de HF. Afin de détecter d'où viennent les protons, les analyses thermogravimétriques sont réalisées sous gaz inerte. Cependant, le matériau étant extrêmement sensible au vide, un balayage important avec l'hélium sans purge sous vide est mis en œuvre afin de ne pas dénaturer le matériau avant l'analyse.

Contrairement au solvothermal-1/3-C600.XeF₂ (1/10) le composite de NC7100/SnO₂-N600.XeF₂ (1/10) ne s'hydrolyse pas et aucune perte significative de masse n'est observée avant 100 °C. L'analyse ne permet donc pas de comprendre pourquoi un tel changement du diffractogramme du matériau est observé après l'avoir rentré en boîte à gants.

La première perte importante de masse se situe entre les points (1) et (2) à environ 300 °C. Cette température correspond au mécanisme identifié pour le solvothermal-1/3-C600.XeF₂ (1/10) comme à la formation de SnO₂ à partir de SnF₄. Afin de vérifier cette hypothèse, le matériau est traité thermiquement sous gaz inerte jusqu'à 500 °C puis analysé par DRX. Le résultat est exposé dans la Figure 140 et correspond au point (2) noté sur l'analyse thermogravimétrique. Le diffractogramme de NC7100/SnO₂-N600.XeF₂ (1/10) traité à 500 °C sous gaz inerte indique la présence de raies correspondant uniquement au SnO₂. Au regard de ce résultat, une question se pose alors : d'où viennent les oxygènes ayant permis la formation de SnO₂ ? Par ailleurs, entre les points (1) et (2), malgré le balayage d'hélium, le relargage important de fluor aux alentours de 300 °C peut conduire à la formation de liaisons C-F. La perte de masse observée comprend donc le passage d'un composé fluoré au SnO₂, mais aussi un gain de masse en raison de la formation de liaisons C-F.

Une importante perte de masse est observable entre les points (2) et (3) avec plusieurs changements de pente. Cette perte peut correspondre au phénomène d'oxydoréduction du carbone avec le SnO₂. Cet effet est mis en évidence dans le Chapitre III. Les différents changements de pente illustrent la présence de différentes espèces pouvant être carbonées ou oxydes. Le premier changement de pente à 800°C peut correspondre à l'oxydation des carbones préalablement déstabilisés par le fluor (perte de CO₂ et de fluor). La seconde à 1100 °C à l'oxydation du cœur des carbones en CO₂.

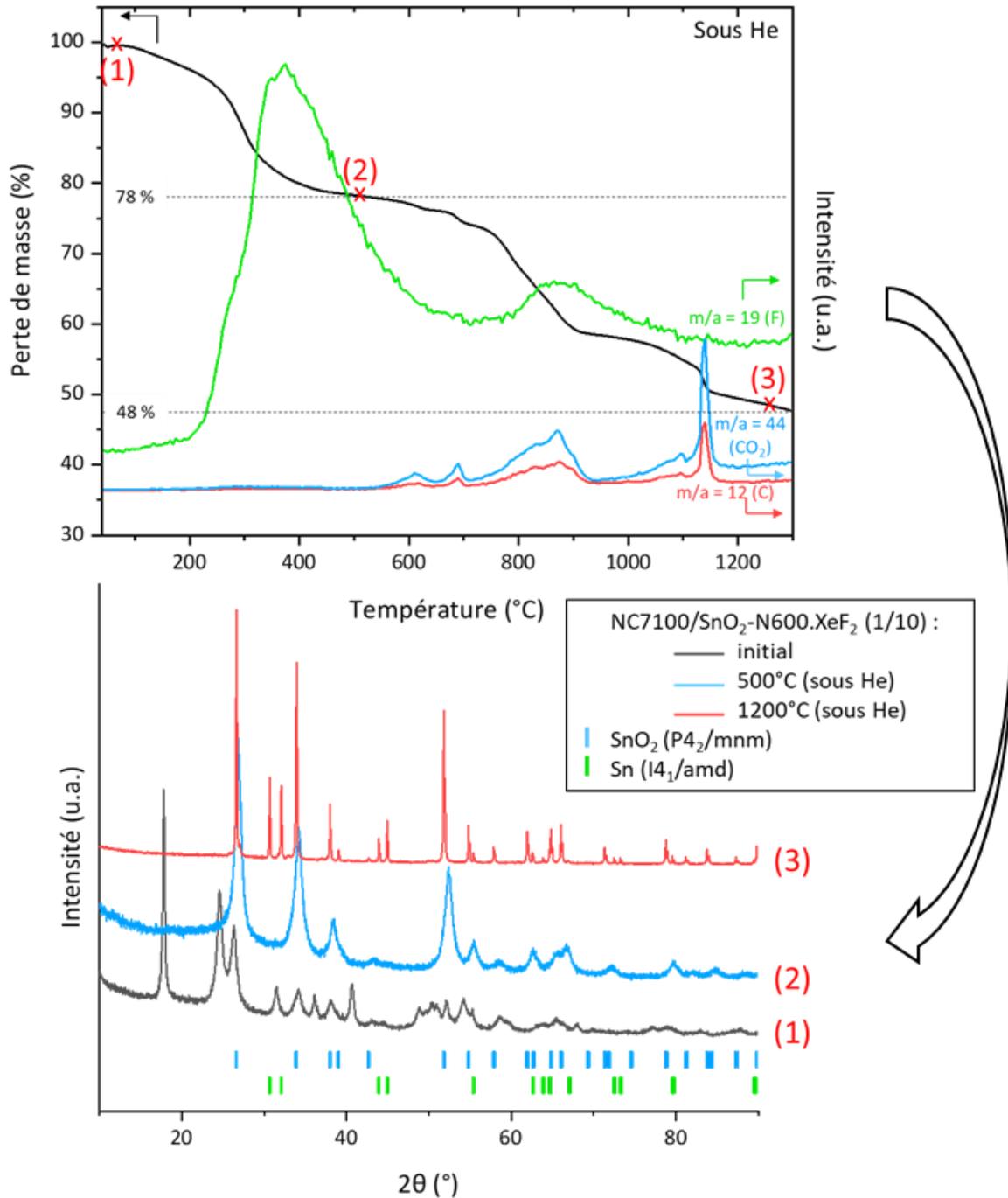


Figure 140 : (Gauche) analyse thermogravimétrique couplée spectroscopie de masse de NC7100/SnO₂-N600.XeF₂ (1/10) sous hélium, rampe 5 °C.min⁻¹ de 35 °C à 1300 °C. (Droite) Diffractogramme des rayons X de NC7100/SnO₂-N600.XeF₂ (1/10) traité thermiquement à 500 °C sous argon.

Au point (3) à la fin de l'ATG une analyse par DRX est faite sur le résidu. Le diffractogramme prouve la présence d'étain ce qui confirme qu'un phénomène d'oxydoréduction a eu lieu avec les carbones. Cependant, le phénomène n'est pas total comme le révèlent les raies caractéristiques du SnO₂ aussi observables dans le diffractogramme. La quantité d'étain dans le matériau reste donc inconnue et il n'est donc pas possible de remonter à une formule chimique en raison de la complexité et du probable chevauchement des mécanismes.

En résumé, les caractérisations physico-chimiques permettent de poser certains faits :

- L'espèce inconnue est fluorée (RMN ^{19}F et perte importante de fluor en ATG-MS) ;
- L'espèce inconnue contient des oxygènes (formation de SnO_2 lors du traitement thermique sous gaz inerte) ;
- L'espèce inconnue contient des protons (bande intense en RMN ^1H) ;
- L'espèce inconnue a une structure cristalline inconnue qui disparaît lorsque le composé est exposé au vide.

I.1.1.a Hypothèses sur la nouvelle phase, développement du raisonnement.

Au regard des informations ci-dessus, plusieurs hypothèses sont faites puis écartées sur l'identification de cette phase.

Tout d'abord, les fluorures et oxyfluorures d'étain présents dans les bases de données sont recherchés et comparés. Ainsi, les fluorures SnF_2 (C2/c [333], $\text{P}2_12_12_1$ [334]) SnF_4 (I4/mmm [313]) ou $(\text{SnF})_2(\text{SnF}_6)$ ($\text{P}2_1/n$ [335]) ne correspondent pas, de même que les oxyfluorures $\text{Sn}_2(\text{SnOF}_2)_2$ (C2/m [336]), Sn_4OF_6 ($\text{P}2_12_12_1$ [337]) et $\text{Sn}(\text{SnOF}_5)$ (C2/m [338]). La recherche dans les bases de données est donc par la suite ouverte à tous les fluorures et oxyfluorures des éléments dont la taille est proche de celle de l'étain : In, Sb, Te, Ge et Al. Cette recherche n'a pas non plus abouti. Une recherche approfondie autour du TiOF_2 est réalisée, ce composé ayant été fortement étudié par la communauté scientifique, mais aucun parallèle n'a pu être fait [258,325].

La présence de Xenon dans le bol de synthèse peut avoir une influence sur la stabilisation de phase. Une recherche sur des structures stabilisées par le $\text{XeF}_2(\text{s})$ est effectuée de même que pour le carbone, puisque ce dernier semble influencer grandement l'obtention de la nouvelle phase. De plus, le carbone peut potentiellement par un effet réducteur conduire à la présence d'une valence mixte.

Cependant, il est à noter que l'apparition de raies de diffraction, signature de notre nouvelle phase, a déjà été observée dans la littérature pour la fluoration du SnO_2 , mais aucune attribution n'a pu être faite [311]. Hao et al. obtiennent ces raies de diffraction en plus de la signature du SnO_2 en ajoutant du NaF lors de la synthèse par précipitation de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [312]. Kim et al. acquièrent cette phase en petite proportion en fluorant un composite graphène/ SnO_2 avec $\text{F}_2(\text{g})$ à 400 °C [219]. De plus, cette nouvelle signature est observée en fluorant par $\text{XeF}_2(\text{s})$ le SnO_2 com dans l'étude préliminaire de ce chapitre. La présence de carbone et de $\text{XeF}_2(\text{s})$ ne semble donc pas être nécessaire pour obtenir cette nouvelle phase.

En considérant la quantité de fluor comme largement en excès, une première hypothèse est que le composé obtenu dans le bol de synthèse est du SnF_4 qui subit par la suite une transformation permettant de stabiliser la nouvelle phase observée en diffraction. Il existe une grande similitude cristallographique entre SnO_2 et SnF_4 . Dans ces deux matrices, les cations Sn^{4+} ont une première sphère de coordination très proche comme indiqué dans le Tableau 63. Cependant, la seconde sphère de coordination diffère, un passage de l'un à l'autre implique alors une importante modification de la structure.

Tableau 63 : Propriétés cristallines du SnO₂ et du SnF₄ [339].

Formule	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Environnement du cation (Å)	Première et deuxième sphère de coordination
SnO ₂	Quadratique	P42/mnm	a = 4,74 Å c = 3,19 Å	2(O) 2,06 4(O) 2,05	[SnO ₆] [SnO ₆ Sn ₂] [SnO ₁₀ Sn ₁₀]
SnF ₄	Quadratique	I4/mmm	a = 4,04 Å c = 7,93 Å	4(F) 2,02 2(F) 1,88	[SnF ₆] [SnF ₁₄ Sn ₄] [SnF ₂₂ Sn ₄]

Le SnF₄ étant très hygroscopique, peu d'études se sont penchées sur son obtention et sur sa stabilité. En conséquence, des recherches sur des composés analogues aux SnF₄ sont effectuées. Ainsi, des composés comme NbF₄, PbF₄, BiF₅ [340,341] et leurs formes oxydes (TaOF₃, TaO₂F, Nb₃O₇F [342]) et hydroxydes sont recherchés dans la littérature afin d'essayer de faire un parallèle. Cependant, aucune similarité n'est obtenue avec ces composés.

Il est indiqué dans le paragraphe précédent que le déplacement chimique de la bande principale en RMN ¹¹⁹Sn n'allait pas dans la logique d'un remplacement d'atome par un atome plus électronégatif. Ce déplacement peut être causé par un changement de coordination de l'étain. Cette hypothèse est cependant écartée en raison de la coordinence 6 du SnO₂, ou bien de la présence dans la sphère de coordination d'autres éléments comme les protons. En cohérence avec ce résultat, les matériaux où la nouvelle phase était identifiée présentent tous un signal net en RMN ¹H, la présence d'un hydrate n'est donc pas à exclure.

Une étude des différents halogénures d'étain est donc produite et un parallèle est fait plus particulièrement sur le SnCl₄ et ses hydrates. Ainsi, en répertoriant les chlorures d'étain hydratés, des similarités sont identifiées avec le SnCl₄.2H₂O [343]. En effet, le diffractogramme du SnCl₄.2H₂O, révèle deux raies intenses positionnées à 15,5° et 22,4° en 2θ. Ces raies ont des intensités relatives cohérentes avec nos deux raies à 17,7° et 24,5° caractéristiques de la nouvelle phase obtenue avec fluoration. Le rayon ionique du chlore étant plus gros que celui du fluor, un décalage vers les hauts thêtas est donc logique pour la phase au fluor (potentiel « SnF₄, 2H₂O ») par analogie avec la maille de SnCl₄.2H₂O. Le SnCl₄, 2H₂O tout comme SnF₄ et SnO₂ a une coordinence 4 + 2 avec quatre ions chlores et deux ions oxygènes. De ce fait, le passage de SnO₂ par fluoration à un composé SnF₄, 2H₂O est une hypothèse envisageable. Les propriétés cristallines du SnCl₄.2H₂O sont présentées dans le Tableau 64.

Tableau 64 : Caractéristiques cristallines du SnCl₄, 2H₂O [343].

Formule	Système cristallin	Groupe d'espace	Paramètres de maille	Environnement du cation (Å)	Première sphère de coordination
SnCl ₄ .2H ₂ O	orthorhombique	P b c n	a = 9,215 b = 7,257 c = 11,076	2(O) 2,168 2(Cl) 2,336 2(Cl) 2,408	[SnO ₂ Cl ₄]

La formation d'un composé de type SnF₄.2H₂O est donc une première hypothèse pour expliquer les caractérisations physico-chimiques. D'ailleurs, le SnCl₄.2H₂O possède trois environnements différents de l'étain, un pour l'ion oxygène et deux pour l'ion chlore sur deux sites cristallographiques différents. En faisant le parallèle avec l'hypothétique SnF₄.2H₂O trois environnements possibles pour l'étain sont envisagés, un avec un ion oxygène et deux avec l'ion fluor [343]. Ces différents environnements peuvent expliquer la présence de deux bandes

observées en RMN ^{19}F pour ces composés. L'environnement possible du $\text{SnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et le diffractogramme simulé du $\text{SnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ sont proposés dans la Figure 141.

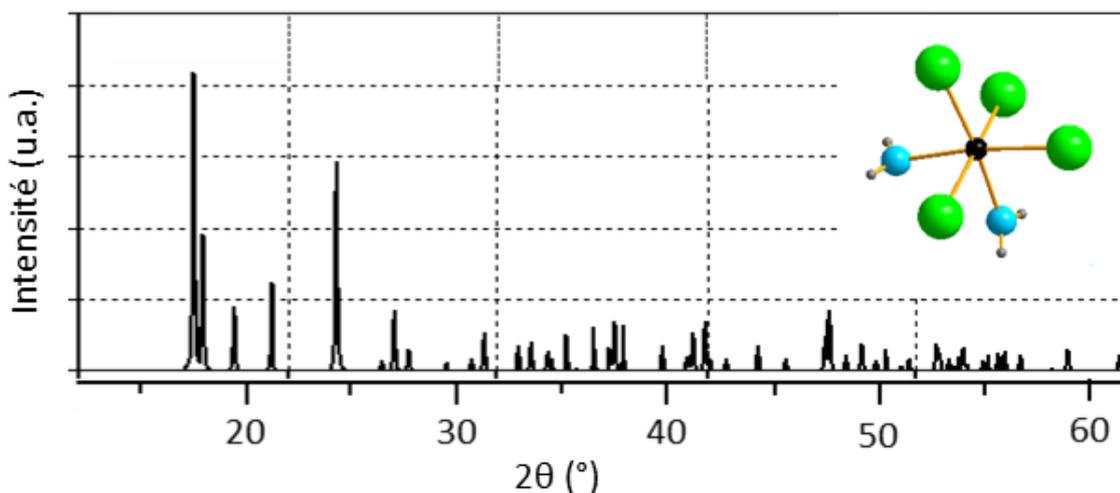


Figure 141 : Possible environnement du $\text{SnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et diffractogramme des rayons X simulé du $\text{SnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Le composé formé par fluoration par $\text{XeF}_2(\text{s})$ du SnO_2 n'a pour le moment pas été mis en évidence dans la littérature. Ce paragraphe met en place plusieurs hypothèses pouvant éclairer sur sa nature et l'apparition d'un hydrate de SnF_4 semble une théorie acceptable. Cependant, l'anisotropie de la bande de RMN ^{119}Sn indique un environnement extrêmement désorganisé autour de l'étain. Par ailleurs, l'important effet de la mise en boîte à gants sur le diffractogramme du matériau n'est pas encore élucidé.

Une étude plus approfondie est donc nécessaire afin de confirmer ces premiers résultats et d'aller plus loin dans la compréhension. Ainsi, une analyse élémentaire grâce à une sonde à fluor pourrait nous indiquer la quantité de fluor. Cependant, cette analyse nécessite la mise en solution du matériau. Une analyse DRX dans une chambre haute température permettrait aussi de sonder les différents changements structuraux au cours du traitement thermique. Par ailleurs, une cryogénisation de la phase pourrait être réalisée afin de l'étudier par la suite par diffraction ou même XPS. Finalement, la spectroscopie Mössbauer pourrait valider le degré d'oxydation de l'étain dans le matériau.

IV.5 Électrochimie des composites fluorés

IV.5.1 Bilan des caractérisations physico-chimiques et leur lien avec l'électrochimie

L'étude des caractérisations physico-chimiques illustre le mécanisme de fluoration selon le type d'agent fluorant et selon le matériau à fluorer. La fluoration agit sur l'électrochimie de diverses manières. Elles peuvent être positives :

- Élimination des groupements de surface comportant des oxygènes ;
- Amélioration de la dispersion du SnO₂ et des nanotubes de carbone ;
- Amélioration de la conductivité du SnO₂ par dopage ;
- Amélioration de la stabilité de l'interface solide électrolyte.

Tout comme négatives :

- Formation de liaisons C-F entraînant la diminution de la conductivité électrique et l'augmentation des phénomènes irréversibles pendant le premier cycle.

Un récapitulatif des proportions atomiques ainsi que du pourcentage de nouvelle phase observée en ¹¹⁹Sn est donné dans le Tableau 65. Excepté la RMN ¹¹⁹Sn, les techniques de caractérisation permettant d'obtenir une analyse quantitative ne permettent pas de connaître quelle proportion de fluor est liée à l'étain et quelle proportion est liée au carbone.

Dans l'étude préliminaire, la fluoration du NC7100 est étudiée. La prise de masse, la XPS et l'EDX prouvent qu'une quantité négligeable de fluor est présente dans ces échantillons. Cependant, la spectroscopie Raman révèle une augmentation du rapport I_D/I_G du carbone après fluoration par XeF₂(s). Pour les composites, le rapport I_D/I_G augmente aussi avec la fluoration. Néanmoins comme dans l'étude préliminaire, excepté pour le composite fluoré par F₂(g) à 120 °C, aucune caractérisation ne démontre la présence de liaisons C-F. En conséquence, la conductivité ne devrait pas souffrir du greffage de fluor sur le carbone pour ces composites. De plus, l'électrochimie du carbone NC7100 fluoré par F₂(g) et par XeF₂(s) prouve qu'une quantité même infime de fluor à la surface du carbone limite la formation de SEI et l'irréversibilité du premier cycle. Dans le cas du NC7100/SnO₂-N600.F₂, 120°C, si des liaisons C-F sont identifiées par RMN ¹⁹F, le rapport I_D/I_G n'a augmenté que de 26 %, elles sont donc probablement présentes qu'en faible quantité, l'observation des phénomènes électrochimiques autour de 2,5 V permet alors de vérifier cette hypothèse.

L'étude préliminaire renseigne, via la fluoration du SnO₂com, que des rapports F/Sn de 0,36 et 0,80 respectivement pour le SnO₂com.F₂, RT et le SnO₂com.XeF₂ (1/4) conduisent à une nette amélioration de l'efficacité coulombique. Dans cette étude, l'amélioration de l'efficacité coulombique n'est pas proportionnelle à la quantité de fluor. Ce paramètre est examiné par la suite grâce à la gamme de rapports F/Sn obtenus dans la partie composite.

Tableau 65 : Bilan des rapports atomiques obtenus par différentes caractérisations physico-chimiques pour les composites fluorés par $F_2(g)$ et par $XeF_2(s)$.

	Rapport atomique F/Sn			% Nouvelle phase en ^{119}Sn
	Prise de masse	XPS	EDX	
Résolution en profondeur	Bulk	1-10 nm	0,5-3 μm	Bulk
Environnement	air	vide	vide	air
m-NC7100/SnO ₂ com.F ₂ , RT	0,18	0,39	0,15	/
NC7100/SnO ₂ -N600.F ₂ , RT	0,25	2,15	1,14	/
NC7100/SnO ₂ -N600.F ₂ , 120°C	0,29	2,86	1,88	/
m-NC7100/SnO ₂ com.XeF ₂ (1/1)	0,28	1,52	0,77	/
m-NC7100/SnO ₂ com.XeF ₂ (1/4)	0,69	2,21	0,90	45
m-NC7100/SnO ₂ com.XeF ₂ (1/10)	2,91	7,20	1,65	56
NC7100/SnO ₂ -N600. XeF ₂ (1/4)	6,91	3,23	3,10	97

Des analyses du potentiel zêta pourraient donner des informations intéressantes sur la dispersion. Cependant, un moyen transverse d'évaluer la dispersion des matériaux est d'observer la diminution de la taille des agrégats par MEB. Ainsi, la taille des particules en fonction du rapport F/Sn déterminé par EDX est donnée en Figure 142. L'augmentation du rapport F/Sn est proportionnelle à la diminution de la taille de particules. Comme il est prouvé précédemment, cette taille de particules correspond en réalité à une taille d'agrégats et la diminution indique donc l'augmentation de la dispersion. L'augmentation de la dispersion des particules est bénéfique pour les performances électrochimiques, car elle permet à la fois de limiter les changements de volume en ayant un meilleur confinement des particules de SnO₂ dans le carbone, mais aussi, de limiter l'agrégation.

Finalement, des électrodes formulées avec 90% de matériau composite fluoré et 10% de liant PVDF sont mises en œuvre. La conductivité électrique de ces dépôts est mesurée grâce à un dispositif quatre pointes. Le résultat est proposé en Figure 142 en fonction du rapport F/Sn déterminé par EDX.

Les mesures révèlent qu'une augmentation de la conductivité est observée pour les matériaux fluorés par $F_2(g)$. En cause, l'augmentation de la dispersion, mais aussi la substitution d'oxygène par du fluor créant potentiellement une amélioration de la conductivité de surface du SnO₂ dans ces composites. La fluoration par $XeF_2(s)$ du composite m-NC7100/SnO₂com entraîne aussi une augmentation de la conductivité électrique, mais moins importante que par $F_2(g)$. De plus, la conductivité semble diminuer avec l'augmentation du rapport F/Sn. L'apparition d'une nouvelle phase SnF₄.2H₂O peut expliquer ce résultat. D'ailleurs, le composite NC7100/SnO₂-N600.XeF₂ (1/4) majoritairement composé de nouvelles espèces a une conductivité inférieure après fluoration qu'avant fluoration.

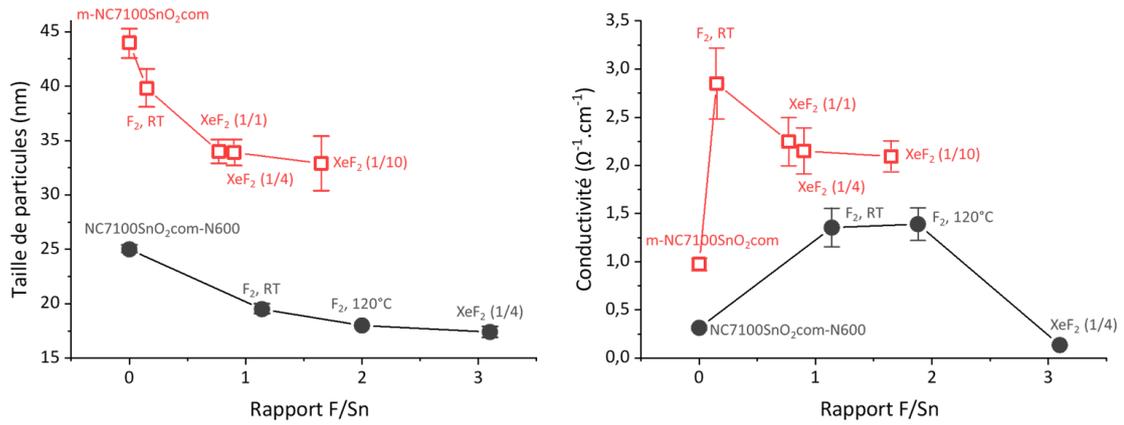


Figure 142 : (Droite) conductivité des dépôts d'électrode et (gauche) taille des particules observées par MEB en fonction du rapport F/Sn déterminé par EDX.

Des images MEB des dépôts d'électrodes sont exposées dans la Figure 143. Les dépôts fluorés présentent des surfaces d'électrodes bien plus lisses que les composites non fluorés. Ce résultat est cohérent avec une augmentation de la dispersion des nanotubes de carbone et du SnO₂.

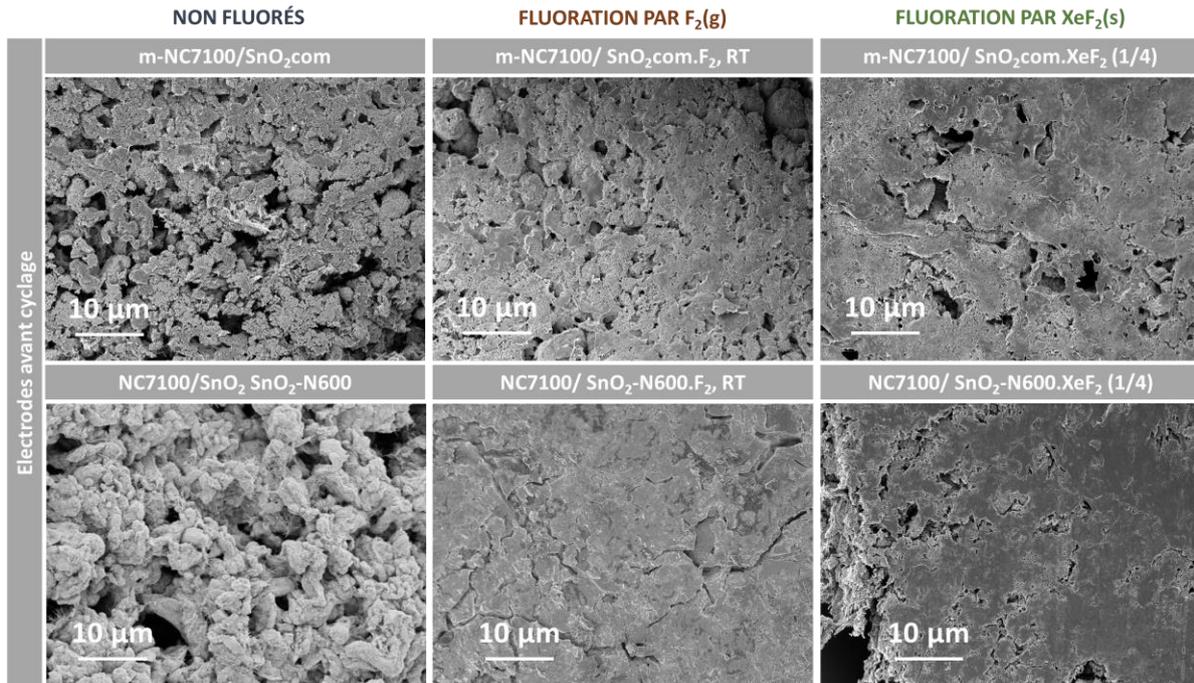


Figure 143 : Images MEB des dépôts d'électrodes des composites et composites fluorés (formulation 90/10 %m matériau/PVDF).

IV.5.2 Mécanisme électrochimique

Les composites fluorés sont étudiés grâce à des tests galvanostatiques, de la voltamétrie cyclique et de tests de puissance. Les matériaux sont évalués en face du lithium en demi-pile. La formulation d'électrode est 90% de composite fluoré et 10% de liant PVDF. La fluoration étant principalement surfacique, afin de simplifier les calculs, la masse de matière active considérée sera la même pour les composites et composites fluorés. Cette hypothèse est discutée par la suite dans le cas d'une fluoration importante.

Tout d'abord, l'influence de la fluoration par $F_2(g)$ sur l'électrochimie est étudiée. Les premiers cycles galvanostatiques des composites fluorés par $F_2(g)$ à 40 mA.g^{-1} et leurs deux premiers cycles en voltampérométrie cyclique à $0,005 \text{ mV.s}^{-1}$ sont produits en Figure 144. La décomposition du premier cycle galvanostatique pour les composites fluorés par $F_2(g)$ est présentée dans le Tableau 66.

Au-dessus de 2,5 V, aucun phénomène d'oxydoréduction n'est visible pour les composites. La formation de LiF en présence de carbones fluorés se situe généralement aux alentours de 3 V en électrochimie. En conséquence, l'absence de plateau à haut potentiel confirme la proportion négligeable de fluor greffé de façon covalente au carbone.

Les profils des composites fluorés par $F_2(g)$ à température ambiante présentent des résultats très similaires à ceux des composites non fluorés. Néanmoins, les capacités de premières décharges sont supérieures. Ces deux matériaux présentent le rapport F/Sn le plus faible en comparaison avec les autres composites. Par conséquent, il est attendu que les effets de la fluoration soient les moins marqués pour ces matériaux. Cependant, la diminution de la taille des agrégats observée par microscopie pour les deux composites fluorés par $F_2(g)$ permet de faire l'hypothèse que la stabilité des capacités de ces matériaux sera supérieure à celle des composites non fluorés en raison d'une meilleure dispersion dans la matrice carbonée.

Pour le composite fluoré par $F_2(g)$ à 120°C des différences sont observables. Une augmentation de 50 % de la capacité de la partie (1) – (2) est estimée après fluoration.

Dans le cas du composite NC7100/SnO₂-N600.F₂, 120°C , la fluoration n'a pas conduit à l'apparition d'une nouvelle phase pour ce matériau, mais à une importante fluoration de surface et à la création de défauts dans la structure du SnO₂. Dans le cas présent, la partie (1) à (2) de la courbe peut alors être associée à plusieurs phénomènes (cités dans le paragraphe IV.2.1.b) :

- Le potentiel de lithiation pour le phénomène de conversion plus élevé par rapport à un homologue cristallin en raison de la présence de défauts structuraux de type liaisons fluorées dans le SnO₂ ;
- La formation de LiF en raison de la présence de fluor à la surface du matériau.
- La formation de SEI, le fluor pouvant catalyser la réaction de décomposition de l'électrolyte.

En effet, dans le Chapitre II, ce type de profil en pente douce sur la partie (1) – (2) présente des performances électrochimiques accrues. Il est caractéristique de petites particules comportant des défauts de types liaisons hydroxyles. La présence de défauts structuraux facilite le phénomène de conversion et les performances des matériaux sont améliorées en comparaison avec un matériaux sans défauts. Néanmoins, la présence d'hydroxyles est considérée

comme néfastes pour la performance à long terme des batteries. La fluoration permet de remplacer ces groupements hydroxyles par des fluors, tout en conservant un profil électrochimique avec une pente douce, favorable aux performances électrochimiques.

Par ailleurs, du LiF est formé soit par décomposition électrolytique soit lorsque le lithium réagit avec le matériau composite fluoré. Ce LiF participe de façon bénéfique à la stabilisation de l'interface SEI. Cependant, les analyses ne nous permettent pas de connaître si le LiF est dans un premier temps issu de la décomposition électrolytique ou de la conversion du composite NC7100/SnO₂-N600.F₂, 120°C. Par conséquent, l'observation d'une augmentation de la capacité de première décharge proportionnelle au rapport F/Sn peut être associée soit à la formation d'une SEI plus importante, soit à la formation de LiF par conversion du matériau, soit à la promotion des phénomènes électrochimiques grâce à l'augmentation de la percolation électronique de l'électrode.

Dès le point (2), le profil du NC7100/SnO₂-N600.F₂, 120°C s'aligne sur celui du composite. La voltampérométrie cyclique des composites fluorés des deux premiers cycles permet d'identifier les phénomènes irréversibles. L'important pic entre (2) et (3) est caractéristique de la conversion. Ce pic n'est plus visible lors du deuxième cycle ce qui indique que la conversion est irréversible. D'ailleurs dès le deuxième cycle, les composites fluorés ont des profils semblables aux composites non fluorés ce qui indique que c'est bien la formation d'alliage d'étain qui est le mécanisme électrochimique réversible principal.

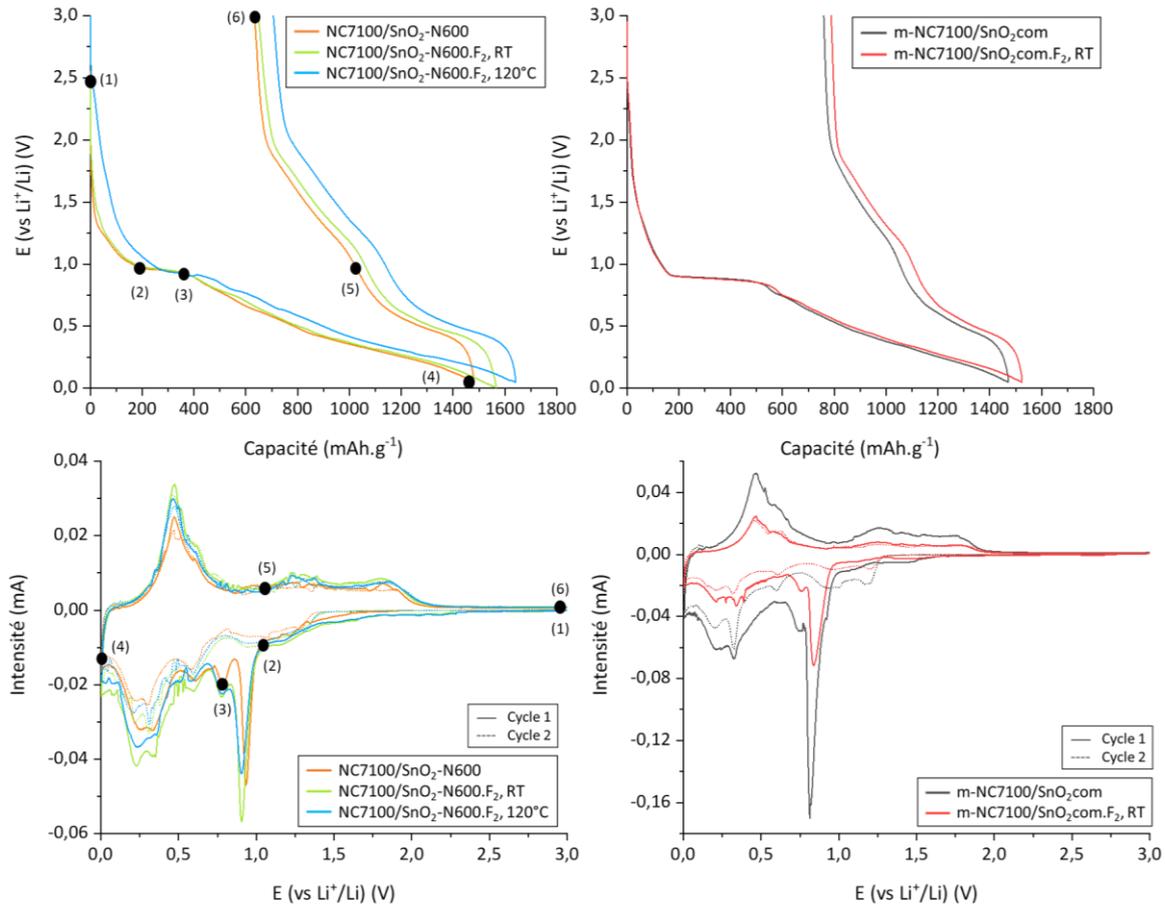


Figure 144: (Haut) Premier cycle de réduction et d'oxydation en régime galvanostatique des composites fluorés par F₂(g) à 40 mA.g⁻¹. (Bas) Voltampérométrie cyclique des composites fluorés par F₂(g) à 0,005 mV.s⁻¹.

Tableau 66 : Contributions au premier cycle galvanostatique des composites fluorés par F₂(g) à 40 mA.g⁻¹.

Mécanisme		Étape	Capacité théorique pour le SnO ₂ (mAh.g ⁻¹)	Capacité expérimentale (mAh.g ⁻¹) ± 10 %				
				NC7100/S nO ₂ -N600	NC7100/S nO ₂ -N600.F ₂ , RT	NC7100/S nO ₂ -N600.F ₂ , 120°C	m-NC7100/SnO ₂ com	m-NC7100/SnO ₂ com.F ₂ , RT
Décharge	Avant la conversion	1-2	/	199	199	301	181	185
	Conversion	1-3	711	367	361	432	511	541
	Alliage	3-4	783	1112	1204	1208	975	982
Total décharge		1-4	1494	1479	1565	1640	1468	1523
Charge	Avant 1V	4-5	783	461	508	511	417	421
	Après 1V	5-6	/	385	409	423	262	315
Total charge		4-6	783	846	917	934	679	736
Efficacité coulombique (%)			52	57	58	57	46	48

Les tests galvanostatiques et de voltampérométrie cyclique des composites et composites fluorés par $\text{XeF}_2(\text{s})$ sont proposés en Figure 145. La décomposition du premier cycle galvanostatique pour les composites fluorés par $\text{XeF}_2(\text{s})$ est présentée dans le Tableau 67. De même que lors de la fluoration par $\text{F}_2(\text{g})$, l'absence de plateau au-dessus de 2,5 V indique la présence négligeable de carbones fluorés dans les matériaux composites.

Le composite $\text{m-NC7100/SnO}_2.\text{XeF}_2$ (1/1) est le seul à présenter un profil similaire à celui du composite. En effet, le ratio F/Sn de ce matériau est bien plus faible que pour les autres composites fluorés par $\text{XeF}_2(\text{s})$. C'est d'ailleurs le seul matériau fluoré par $\text{XeF}_2(\text{s})$ où la bande à -725 ppm caractéristique de la formation d'une nouvelle espèce identifiée comme $\text{SnF}_4.2\text{H}_2\text{O}$ n'est pas visible en RMN ^{119}Sn . Le mécanisme électrochimique de la première réduction de ce matériau est semblable à celui des composites fluorés par $\text{F}_2(\text{g})$.

Pour les autres composites, changement de pente est observé aux alentours de 1,5 V. Ce « plateau » est proportionnel au rapport F/Sn des matériaux et à l'apparition de la nouvelle phase en RMN ^{119}Sn . Plus la proportion de cette espèce est importante, plus le plateau sera visible. Ainsi, la capacité de la partie (1) – (2) est respectivement de 214, 344 et 409 mAh.g^{-1} pour les composites m-NC7100/SnO_2 fluorés par $\text{XeF}_2(\text{s})$ avec un ratio (1/1), (1/4) et (1/10). Dans le cas du $\text{NC7100/SnO}_2.\text{XeF}_2$ (1/4) aucun plateau à 1 V n'est observable. Ce résultat est cohérent avec la RMN ^{119}Sn ayant révélé que le SnO_2 est présent à seulement 3% en comparaison avec la nouvelle espèce fluorée.

En conséquence, le plateau à 1,5 V peut être associé à la conversion d'une espèce différente du SnO_2 . En effet, lors de la fluoration par $\text{XeF}_2(\text{s})$, une nouvelle phase de type $\text{SnF}_4.2\text{H}_2\text{O}$ se forme. La partie hydrate va probablement en partie disparaître du matériau lors de la préparation de l'électrode et du séchage à 120°C sous vide. Ainsi, le mécanisme électrochimique de ces matériaux est théoriquement en deux étapes dans les composites présentant à la fois une bande à -725 ppm et une bande à -604 ppm en RMN ^{119}Sn . Il est détaillé dans les Équation 14 et Équation 15 :



Ce nouveau mécanisme n'est pas observable dans le cas du $\text{SnO}_2\text{com.XeF}_2$ (1/4) dans l'étude préliminaire du paragraphe IV.2.1.b. Pourtant le SnO_2com est fluoré dans les mêmes conditions que les composites et présente des caractéristiques physico-chimiques similaires. Ce résultat est possiblement lié à la présence de la matrice carbonée dans les composites fluorés par $\text{XeF}_2(\text{s})$. Cette matrice va induire une intimité importante entre le carbone et le SnO_2 , faciliter la conductivité électrique et favoriser la conversion du SnF_4 .

Théoriquement la capacité du SnF_4 (déshydraté) est de 551 mAh.g^{-1} , en conséquence, plus la formation de la nouvelle phase est importante plus la capacité de première décharge devrait être faible. Ce n'est pas le cas et la capacité de première réduction augmente pour le $\text{m-NC7100/SnO}_2\text{com}$ fluoré par $\text{XeF}_2(\text{s})$. Par ailleurs, dans le cas où la nouvelle phase $\text{SnF}_4.2\text{H}_2\text{O}$ n'est pas totalement déshydratée, la présence d'eau va catalyser la décomposition électrolytique pouvant expliquer un excès de capacité sur la première réduction.

Le composite réalisé par mécano-chimie et non fluoré, a une percolation électronique plus faible que ses homologues fluorés, limitant les phénomènes électrochimiques du 1^{er} cycle.

L'augmentation de la conductivité des dépôts après fluoration permet donc d'accéder au maximum de capacité du matériau. En cohérence avec ce résultat, le m-NC7100/SnO₂com.XeF₂ (1/4) et m-NC7100/SnO₂com.XeF₂ (1/10) ont les mêmes capacités de première décharge.

Au contraire, le composite réalisé en autoclave NC7100SnO₂-N600 fluoré par XeF₂(s) possède des capacités inférieures. Ce matériau possède la taille de particule minimale, mais sa percolation électronique est bien inférieure à celle des autres composites.

Il y a donc un équilibre à trouver entre la diminution de la taille de particules et la conductivité. Ces deux paramètres sont essentiels pour les propriétés.

La voltampérométrie cyclique confirme le mécanisme de premier cycle différent du NC7100SnO₂-N600.XeF₂ (1/4) en comparaison avec les autres matériaux. Pour ce matériau, la nouvelle bande observée par RMN ¹¹⁹Sn est en proportion de 97 % en comparaison avec la bande du SnO₂. En conséquence, le mécanisme électrochimique est majoritairement lié à la nouvelle phase. Néanmoins, pour ce matériau, mais aussi pour tous les composites fluorés, le mécanisme s'aligne sur celui du composite non fluoré dès le deuxième cycle.

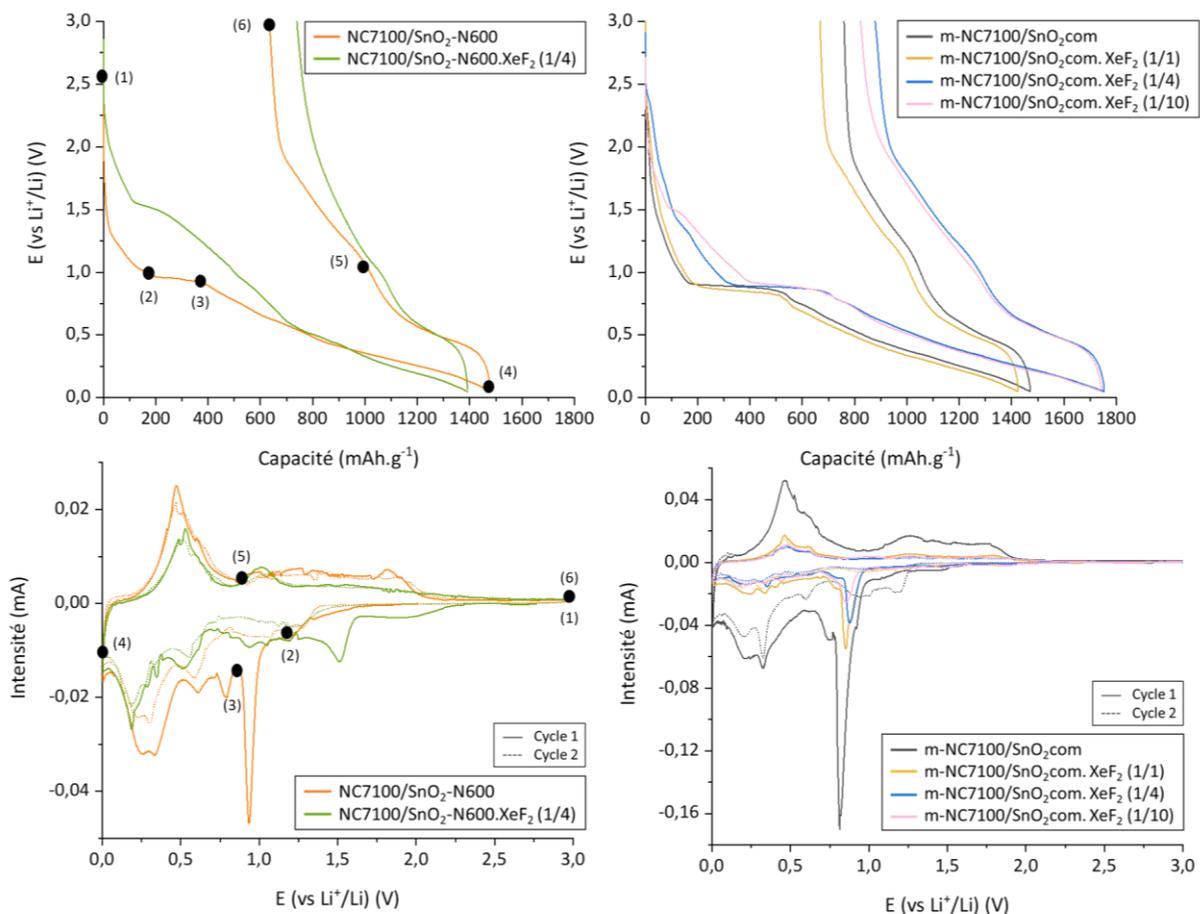


Figure 145 : (Haut) Premier cycle de réduction et d'oxydation en régime galvanostatique des composites fluorés par XeF₂(s) à 40 mA.g⁻¹. (Bas) Voltampérométrie cyclique des composites fluorés par XeF₂(s) à 0,005 mV.s⁻¹.

Tableau 67 : Contributions au premier cycle galvanostatique des composites fluorés par XeF₂(s) à 40 mA.g⁻¹.

Mécanisme		Étape	Capacité théorique pour le SnO ₂ (mAh.g ⁻¹)	Capacité expérimentale (mAh.g ⁻¹) ± 10 %					
				NC7100/SnO ₂ -N600	NC7100/SnO ₂ -N600. XeF ₂ (1/4)	m-NC7100/SnO ₂ com	m-NC7100/SnO ₂ com. XeF ₂ (1/1)	m-NC7100/SnO ₂ com. XeF ₂ (1/4)	m-NC7100/SnO ₂ com. XeF ₂ (1/10)
Décharge	Avant la conversion	1-2	/	199	502	181	214	344	409
	Conversion	1-3	711	367	/	511	510	663	675
	Alliage	3-4	783	1112	887	975	914	1090	1068
Total décharge		1-4	1494	1479	1389	1468	1424	1753	1743
Charge	Avant 1V	4-5	783	461	335	417	414	475	485
	Après 1V	5-6	/	385	315	262	342	399	435
Total charge		4-6	783	846	650	679	756	874	920
Efficacité coulombique (%)			52	57	47	46	53	50	53

Le calcul de la capacité est réalisé en considérant que la fluoration est principalement surfacique et donc que le matériau actif est SnO₂. Dans le cas du NC7100/SnO₂-N600. XeF₂ (1/4), l'absence de plateau à 1 V laisse à penser qu'il n'y a pas de formation de Li₂O lors de la première décharge et donc que l'oxygène a entièrement été remplacé par le fluor. Ce résultat est cohérent avec l'hypothèse de la formation d'un composé de type SnF₄.2H₂O lors de la synthèse par fluoration. Le dépôt d'électrode ayant été séché au four sous vide à 105 °C puis conservé en boîte à gants. Le matériau actif est probablement du SnF₄ dans les électrodes de NC7100/SnO₂-N600. XeF₂ (1/4).

La prise de masse par fluoration du SnO₂ en SnF₄ est de 30%. Cependant, dans le composite NC7100/SnO₂-N600, la proportion de SnO₂ par rapport au carbone est de 83 %m. Dans le NC7100/SnO₂-N600. XeF₂ (1/4), la proportion de SnF₄ par rapport au carbone est de 86 %m. À l'échelle de l'électrode, cette différence diminue encore. Et finalement, le calcul de capacité expérimentale en considérant le SnO₂ ou le SnF₄ est de 10% de différence. Cette valeur correspond déjà à l'erreur de mesure liée à la pesée du dépôt d'électrode. En conséquence, le passage de SnO₂ à SnF₄ ne modifie pas les données expérimentales.

IV.5.3 Cyclabilité et puissance

La capacité de décharge-charge et l'efficacité coulombique des matériaux fluorés par F₂(g) en fonction du nombre de cycles ainsi que des tests à différentes densités de courant sont présentés en Figure 146.

Les composites fluorés par F₂(g) à température ambiante obtiennent des capacités en fonction du nombre de cycle à 40 mA.g⁻¹ du même ordre sur les premiers cycles à celles des

composites non fluorés. Cependant, si dans le cas du NC7100/SnO₂-N600.F₂, RT les capacités sont similaires à celle du composite NC7100/SnO₂-N600 sur 50 cycles, ce n'est pas le cas du m-NC7100/SnO₂com.F₂, RT qui obtient une meilleure rétention de capacité que le m-NC7100/SnO₂com.

Une première hypothèse pour expliquer ce résultat est l'augmentation de la dispersion des nanotubes et du SnO₂ grâce à la fluoration. En effet, l'étude en annexe A.8 révèle l'inhomogénéité du composite NC7100/SnO₂com en comparaison avec le NC7100/SnO₂-N600. La fluoration par F₂(g) permet effectivement d'augmenter la dispersion à la fois des nanotubes de carbone et du SnO₂ dans des solvants aprotiques [219,234]. Ainsi lors de la confection de l'électrode en mélangeant le composite avec le PVDF dans le PC, la dispersion des éléments est améliorée. D'ailleurs, cette superposition est cohérente avec l'allure des courbes de potentiel en fonction de la capacité parfaitement semblable entre le composite et le composite fluoré par F₂(g) à température ambiante, indiquant que les phénomènes électrochimiques incluant la formation de SEI sont similaires. Finalement, l'observation par microscopie d'agrégats de SnO₂ de tailles inférieures pour les composites fluorés est aussi consistante avec ce résultat.

Le composite NC7100/SnO₂-N600 est homogène, en conséquence l'effet bénéfique de la fluoration sur la dispersion est moins marqué que lors de la fluoration du m-NC7100/SnO₂com.

Les tests à différentes densités de courant des deux composites fluorés par F₂(g) à température ambiante présentent des tendances similaires aux tests à 40 mA.g⁻¹ sur 50 cycles. En effet, le composite fluoré NC7100/SnO₂-N600.F₂, RT obtient des résultats semblables à ceux du NC7100/SnO₂-N600. Par ailleurs, le composite m-NC7100/SnO₂com.F₂, RT exhibe une rétention de capacité nettement améliorée par rapport au m-NC7100/SnO₂com.

Le matériau fluoré par F₂(g) à 120 °C permet de mettre en évidence le bénéfice d'une fluoration plus réactive. Ce matériau présente des performances excellentes de 789 mAh.g⁻¹ après 50 cycles. Cette valeur est proche de la capacité théorique réversible du SnO₂ (783 mAh.g⁻¹). Son efficacité coulombique est proche de 100%.

Ce matériau est celui possédant le meilleur équilibre entre une conductivité électrique élevée, une taille de particules minimale tout en ayant un rapport F/Sn important ce qui explique ses excellentes performances sur 50 cycles en comparaison avec les autres matériaux.

L'amélioration de la dispersion du carbone et du SnO₂ ne suffit pas à expliquer une telle stabilité des capacités après 50 cycles.

En effet, la surface enrichie en fluor du composite NC7100/SnO₂-N600.F₂, 120°C permet par la suite de former une interface elle aussi contenant de nombreux composés fluorés. Ce type de SEI a été mis en évidence par Hong et al. comme bénéfique à la stabilité de l'interface d'une électrode Sn-Ni fournissant une couche de passivation fine, mais permettant d'inhiber efficacement la décomposition ultérieure de l'électrolyte [328]. Cette étude est en accord avec les résultats démontrés par Charles-Blin et al. ayant mis en évidence l'excellente stabilité ainsi que l'amincissement de la SEI dans le cas de TiO₂ fluoré par XeF₂(s) [208]. De même Zhao et al. en fluorant la surface d'anodes de lithium et de silicium ont pu générer une couche de LiF servant d'interface stable [207]. Finalement, Lu et al. ont rapporté que l'ajout de LiF à l'électrolyte améliorerait la mobilité des ions lithium à l'interface électrolyte/électrode, conduisant à une stabilité de cycle à long terme [194].

Les tests à différentes densités de courant permettent aussi de valider l'influence de la fluoration par F₂(g) sur les propriétés. La formation d'une couche de fluorure importante pourrait théoriquement limiter les capacités à haute densité de courant, ce qui n'est pas le cas. Ce résultat peut alors être une preuve indirecte de la formation d'une SEI plus fine lorsque la surface est fluorée.

En conséquence, la fluoration à 120 °C par $F_2(g)$ du composite NC7100/SnO₂-N600 permet de limiter la formation de liaisons C-F néfastes à la conductivité électrique et aux processus réversibles en électrochimie. Cependant, elle a permis de former une couche de fluor importante à la surface du SnO₂ sans pour autant dénaturer le matériau. Cette couche est par la suite impliquée dans la formation d'une interface fortement fluorée stable limitant la décomposition électrolytique au fur et à mesure des cycles.

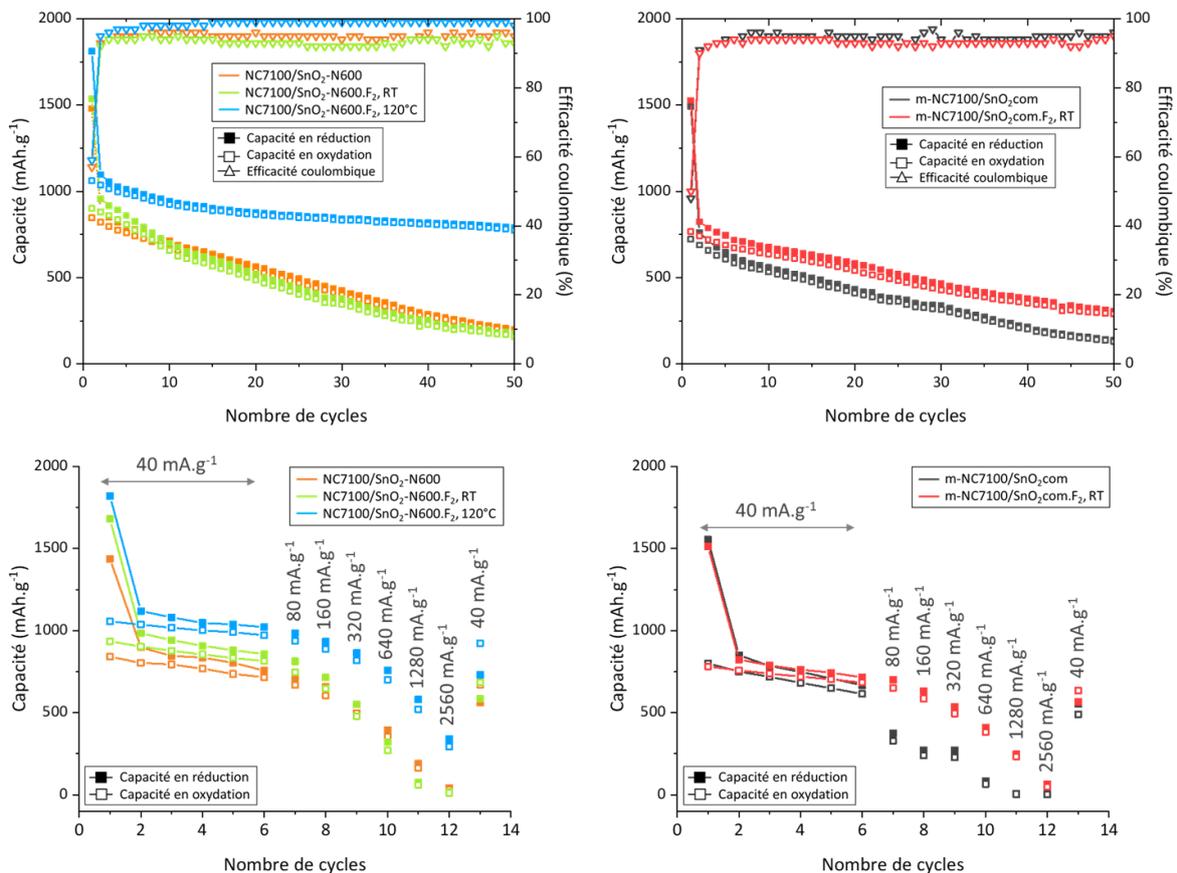


Figure 146 : (Haut) Cyclabilité en régime galvanostatique des composites et composites fluorés par $F_2(g)$ à 40 mA.g⁻¹. (Bas) Cyclabilité en régime galvanostatique des composites et composites fluorés par $F_2(g)$ à différentes densités de courant.

La capacité de décharge charge et l'efficacité coulombique des matériaux fluorés par $XeF_2(s)$ en fonction du nombre de cycles est exposée en Figure 147. Dans le cas du composite m-NC7100/SnO₂com, une amélioration de la capacité et de la cyclabilité est observée en fonction du ratio composite/ $XeF_2(s)$. Ainsi, pour le composite m-NC7100/SnO₂com. XeF_2 (1/1), le changement est très léger avec une légère augmentation de la capacité.

Le m-NC7100/SnO₂com. XeF_2 (1/4), lui aussi présente une légère augmentation. Cependant, il est intéressant de noter que la perte de capacité en fonction du nombre de cycles diminue. Finalement, le composite m-NC7100/SnO₂com. XeF_2 (1/10) révèle une bien meilleure stabilité au cyclage que les autres matériaux.

Des tests à différentes densités de courant sont aussi proposés dans la Figure 147. La fluoration par $XeF_2(s)$, même légère dans le cas du m-NC7100/SnO₂com. XeF_2 (1/1) a une influence bénéfique sur la rétention de capacité à divers régimes de courant. L'effet est d'autant plus positif que le ratio composite/ $XeF_2(s)$ est petit.

À l'inverse, des observations faites pour le m-NC7100/SnO₂com, la fluoration du NC7100/SnO₂-N600 n'est pas bénéfique à la capacité pour le matériau. Les observations faites pour le premier cycle se confirment pour les cycles suivants. Néanmoins, les capacités de charge et de décharge du NC7100/SnO₂-N600.XeF₂ (1/4) même si elles sont bien plus faibles que celles du composite non fluoré, ont une excellente stabilité sur les 50 premiers cycles. Ce résultat témoigne de la très probable déshydratation complète du SnF₄.2H₂O après que les électrodes soient séchées sous vide à 105 °C. En effet, la présence d'eau dans l'électrode est théoriquement néfaste pour les performances de l'accumulateur. Ce qui ne semble pas être le cas ici.

Les tests à différentes densités de courant font ressortir l'impact bénéfique de la fluoration par XeF₂(s) à de très forts régimes de courant. L'écart de capacité diminue peu à peu avec l'augmentation de la densité de courant.

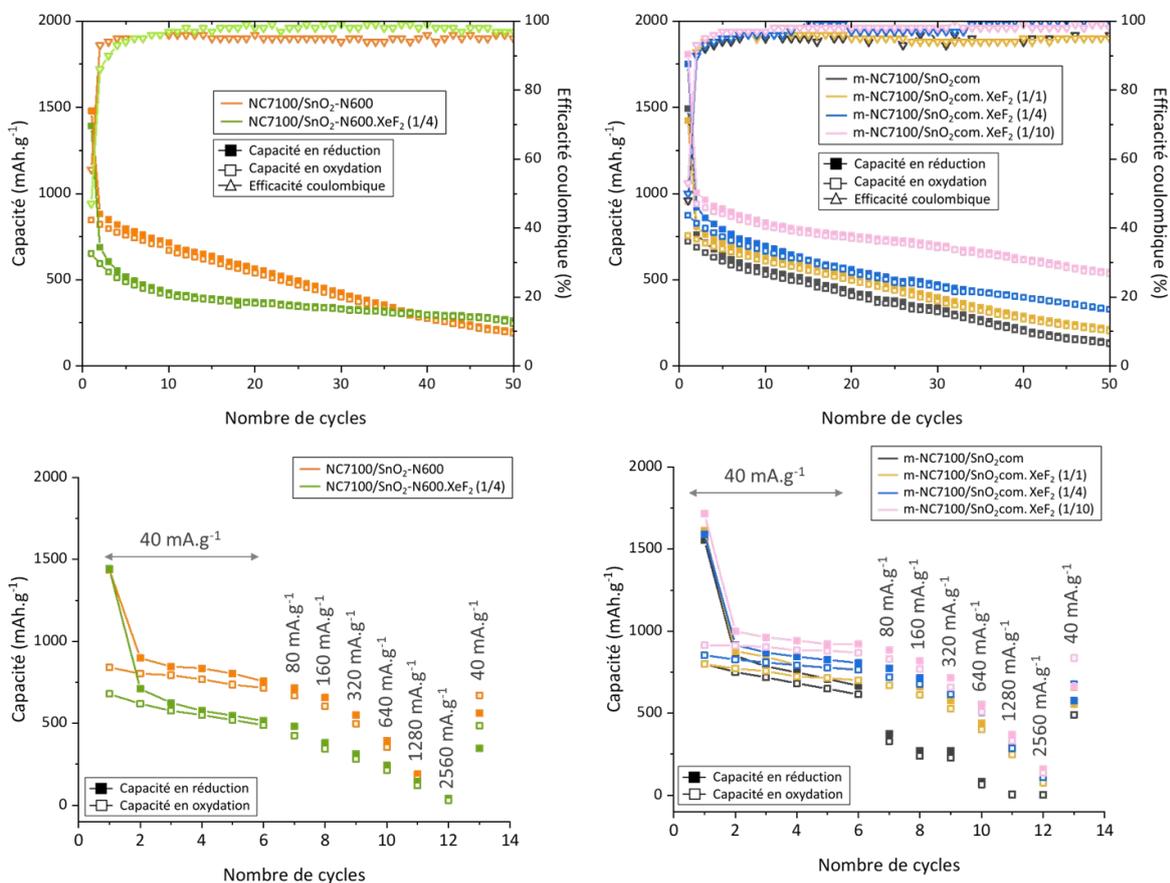


Figure 147 : Cyclabilité en régime galvanostatique des composites et composites fluorés par XeF₂(s) à 40 mA.g⁻¹. (Bas) Cyclabilité en régime galvanostatique des composites et composites fluorés par XeF₂(s) à différentes densités de courant.

En conclusion, un équilibre entre plusieurs facteurs doit être atteint pour obtenir de bonnes performances électrochimiques.

Ainsi, les matériaux ayant le taux de fluoration le plus important possèdent une excellente stabilité au fur et à mesure des cycles et d'excellentes capacités à de plus forts régimes de courants que les composites non fluorés.

Ce résultat s'explique par la formation d'une interface très fluorée lors de la première réduction. Cette SEI permet alors de minimiser la formation de la couche de passivation et se révèle avoir une excellente stabilité chimique et des propriétés mécaniques améliorées [207].

Cependant, dans le cas de la fluoration par $\text{XeF}_2(\text{s})$, un fort taux de fluor conduit à la formation d'une nouvelle phase de type $\text{SnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. La partie hydrate va disparaître du matériau lors de la préparation de l'électrode et du séchage à 105 °C sous vide. Mais, cette phase semble beaucoup plus isolante que le SnO_2 et dans le cas du NC7100/ SnO_2 -N600. XeF_2 (1/4) où elle est présente à 97%, une diminution de la conductivité électrique de l'électrode a été révélée. Ce résultat va conduire à une capacité gravimétrique inférieure pour ce matériau. Une étude approfondie de la réactivité électrochimique de cette phase permettrait de mieux comprendre son mécanisme électrochimique.

Une analyse *post-mortem* des composites fluorés est produite en annexe A.9. Cependant, elle ne permet pas d'obtenir de vrai lien entre la fluoration et les observations faites sur les électrodes après 100 cycles.

IV.6 Conclusion du Chapitre IV

Le Chapitre IV illustre l'influence de la fluoration sur un composite carbone/SnO₂. Afin de préserver la structure du carbone, les fluorations sont réalisées à des températures inférieures ou égales à 120 °C. En conséquence, les analyses Raman, la RMN ¹⁹F et l'électrochimie révèlent la quantité négligeable de liaisons C-F formées. Le greffage de fluor sur les carbones provient alors de la réactivité des défauts présents initialement dans la structure des nanotubes.

À l'opposé, la fluoration va entraîner d'importants changements dans la structure et l'environnement de l'étain. Ces changements sont résumés schématiquement dans la Figure 148.

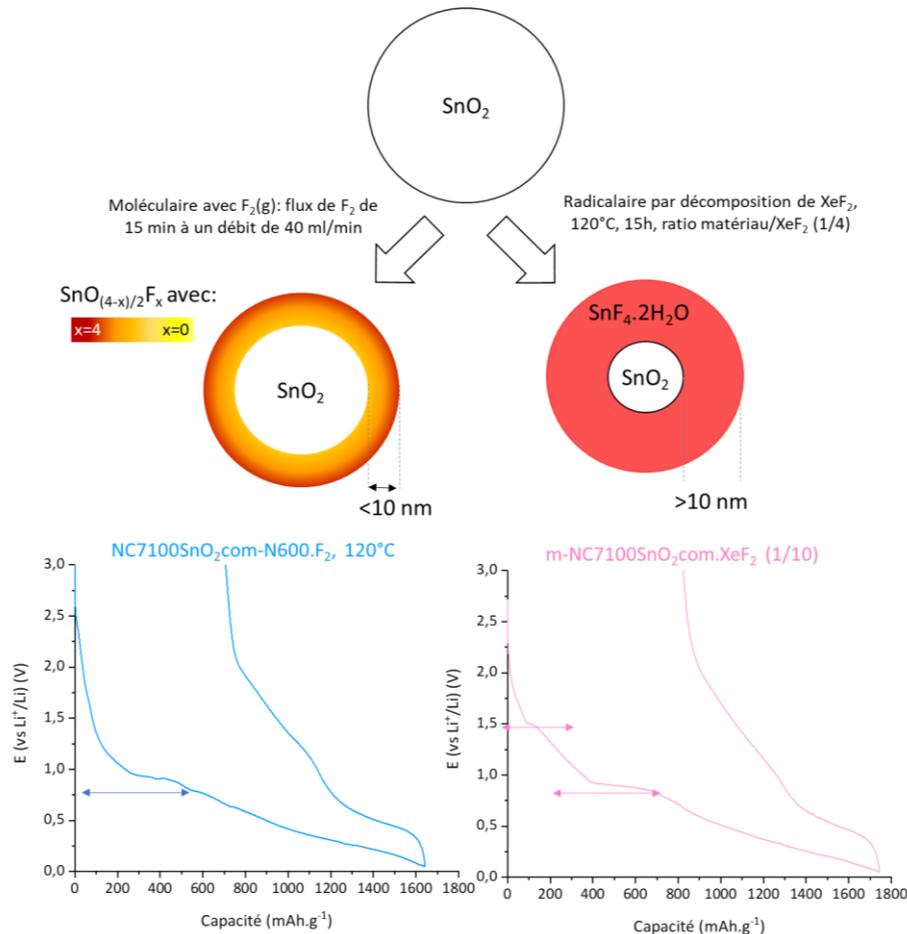


Figure 148 : Mécanisme schématique de fluoration par F₂(g) et par XeF₂(s) d'une particule de SnO₂ et impact sur le premier cycle de décharge et charge des matériaux.

Ainsi, la fluoration par F₂(g) crée une saturation de la surface des particules de SnO₂ par le fluor. Ce type de fluoration peut s'identifier à la création de défauts à la surface du SnO₂. L'apparition d'une pente douce à haut potentiel peut alors être corrélée soit à la formation de LiF par conversion soit à la réduction électrolytique catalysée par la présence de fluor. Dans les deux cas, une couche de SEI enrichie en fluor est créée. De nombreuses études ont mis en évidence l'impact bénéfique de ce type de couche de passivation sur les propriétés électrochimiques. Ainsi, dans le cas du NC7100/SnO₂-N600.F₂, 120°C des performances électrochimiques stables sur un grand nombre de cycles sont obtenues.

Lors de la fluoration par XeF₂(s), une nouvelle phase de type SnF₄·2H₂O se forme, la proportion de cette phase par rapport au SnO₂ étant liée aux conditions de synthèse. À notre

connaissance, c'est la première fois que ce composé est présenté. L'apparition de cette nouvelle espèce dans les composites semble correspondre à l'observation d'un changement de pente à environ 1,5 V sur les courbes de potentiels en fonction de la quantité. La longueur de ce « plateau » est directement proportionnelle à la quantité de $\text{SnF}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formé après fluoration. La réponse électrochimique de cette nouvelle phase n'est pas totalement comprise, mais le plateau à 1,5 V est probablement lié à un mécanisme de conversion entraînant la formation de LiF. Par ailleurs, elle semble conduire à la formation de la SEI et à l'amélioration de la stabilité des performances électrochimiques. D'un autre, avec l'augmentation du pourcentage de cette nouvelle espèce, la percolation électronique de l'électrode diminue.

La fluoration doit donc être contrôlée avec prudence, si elle est trop faible aucun effet n'est visible sur les performances électrochimiques. Cependant, si elle est trop réactive, de nouvelles espèces sont créées et elles ne sont pas nécessairement intéressantes en ce qui concerne l'activité électrochimique (par exemple les carbones fluorés).

Cependant, en contrôlant à la fois les défauts du matériau à fluorer et les conditions de fluoration, des composites fluorés possédant d'excellentes performances électrochimiques ont pu être obtenus. C'est le cas du composite fluoré par $\text{F}_2(\text{g})$ à 120°C démontrant une fluoration surfacique importante mais un cœur en SnO_2 .

Les performances du composite fluoré $\text{NC7100/SnO}_2\text{-N600.F}_2$, 120°C sont comparées à celles du composite $\text{NC7100/SnO}_2\text{-N600}$, celles du SnO_2 solvothérmal-1/3-C600 et celles du graphite SFG. Les résultats sont produits dans la Figure 149. Grâce à la fluoration par $\text{F}_2(\text{g})$ à 120°C , les capacités gravimétriques propres à l'électrochimie du SnO_2 ne sont pas dénaturées, mais le matériau démontre une stabilité des performances sur un bien plus grand nombre de cycles que les SnO_2 et les composites réalisés dans les chapitres précédents. Dans nos conditions de laboratoire, notre matériau $\text{NC7100/SnO}_2\text{-N600.F}_2$, 120°C démontre des capacités trois fois supérieures à celles du graphite après 50 cycles. Ce résultat indique qu'en plus de la compréhension de la nanostructuration du SnO_2 et de l'utilisation d'une matrice composite, le travail sur la surface du matériau est absolument essentiel.

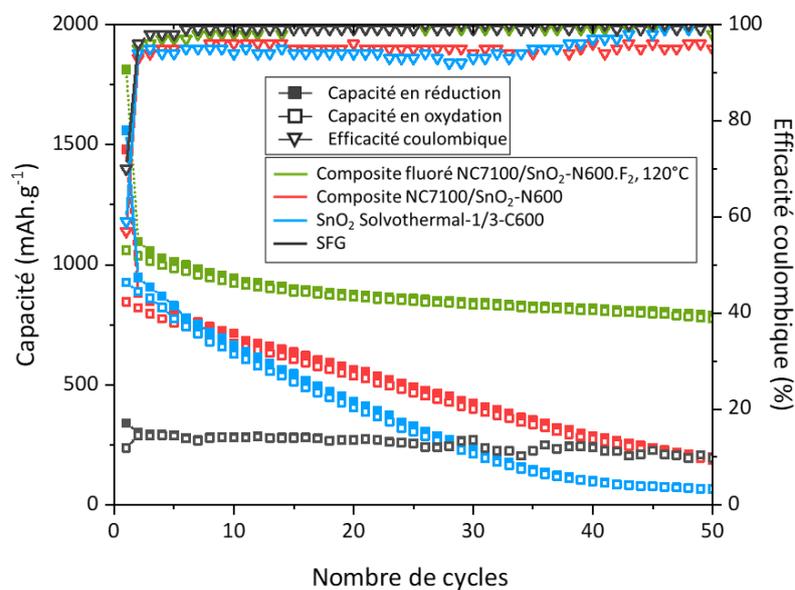


Figure 149 : Capacités et efficacités coulombiques en fonction du nombre de cycles à 40 mA.g^{-1} du SnO_2 solvothérmal-1/3-C600 du composite $\text{NC7100/SnO}_2\text{-N600}$ du composite fluoré $\text{NC7100/SnO}_2\text{-N600.F}_2$, 120°C et du graphite SFG.

Conclusion et perspectives

Ce travail de thèse a porté sur la compréhension et l'amélioration des performances électrochimiques d'électrodes négatives à base de dioxyde d'étain pour les accumulateurs lithium-ion.

Le SnO₂ est étudié depuis plus de 20 ans principalement en raison de sa capacité de stockage d'énergie presque trois fois supérieure à celle du graphite. Cependant, le chapitre bibliographique a mis en évidence plusieurs points limitant l'utilisation de ce matériau à grande échelle. Ces problématiques ont été résumées dans l'introduction sous la forme de deux questions auxquelles nous avons tenté de répondre tout au long du manuscrit :

- **Comment limiter les changements de volume liés à la formation des alliages Li-Sn dans les électrodes de SnO₂ ?**
- **Comment améliorer la stabilité de l'interface solide électrolyte des électrodes de SnO₂ ?**

Le Chapitre II et le Chapitre III portent sur la résolution de la première question et le Chapitre IV sur la seconde.

La nanostructuration est identifiée dans le chapitre bibliographique comme un moyen d'améliorer la stabilité des performances du SnO₂ en limitant les changements de volume. En conséquence, dans le Chapitre II, des synthèses par voies sol-gel et solvo-hydrothermales suivies d'un traitement thermique sont mises en œuvre afin de synthétiser des SnO₂ nanométriques. Les matériaux ainsi obtenus présentent des caractéristiques physico-chimiques variées aussi bien au regard de leur morphologie (sphérique, bâtonnets, 3D) que de leurs défauts (liaisons hydroxyles, centres paramagnétiques).

Dans un cas, les synthèses solvo-hydrothermales en autoclave conduisent à l'obtention de SnO₂ d'une dizaine de nanomètres présentant de nombreux défauts structuraux de types liaisons hydroxyles. En faisant varier les conditions de synthèse, différentes morphologies sont obtenues. Une comparaison d'un SnO₂ composé de particules sphériques d'environ 10 nm de diamètre et d'un SnO₂ présentant des particules en forme de bâtonnets de largeur 7 nm et de longueur 18 nm est alors réalisée.

La morphologie en bâtonnets démontre des performances électrochimiques légèrement supérieures en comparaison avec une morphologie sphérique. La dimension 1D favorisant le transport des ions et électrons.

Cependant, pour les synthèses solvo-hydrothermales ce sont principalement la taille de particule minimisée, la surface spécifique maximisée ainsi que la présence de défauts dans la structure qui se révèlent primordiaux pour les performances électrochimiques des premiers cycles. En effet, les changements de volume sont limités lorsque le rapport surface sur volume est maximal. Par ailleurs, la présence de nombreux défauts structuraux de types liaisons Sn-

OH dans les matériaux issus des synthèses solvo-hydrothermales semble faciliter le mécanisme de conversion et d'alliage et conduire à l'obtention de valeurs de capacités supérieures à la théorie. Ce résultat s'explique soit par un effet de déstabilisation des liaisons Sn-O, soit par la formation d'une faible quantité de LiOH active électrochimiquement, soit par l'amélioration de la réversibilité de certains mécanismes.

Dans l'autre cas, la synthèse sol-gel permet l'obtention de SnO₂ d'une trentaine de nanomètres présentant une morphologie 3D poreuse issue d'un agencement dit en « collier de perles » des particules. Ce matériau ne comprend pas de liaisons Sn-OH, mais des défauts structuraux de types centres paramagnétiques. L'étude des performances électrochimiques permet de mettre en évidence la présence de ces centres comme critiques pour les performances électrochimiques. Ces centres pouvant en effet agir comme des pièges pour les électrons. Cependant, un traitement thermique à 1000 °C permet de les oxyder et d'améliorer indéniablement les performances électrochimiques malgré la perte de surface spécifique et l'augmentation de la taille de particules.

Les travaux réalisés dans le Chapitre II illustrent l'importance du contrôle de la nanostructuration du SnO₂. La diminution de la taille de particules entraîne l'augmentation du pourcentage d'atomes en surface. En conséquence, l'activité des centres actifs n'est plus négligeable et ils doivent être caractérisée et compris pour par la suite comprendre les performances électrochimiques du SnO₂.

Afin de se comparer avec un matériau traditionnel des électrodes négatives, un graphite (SFG) est testé dans nos conditions de laboratoire. Les performances électrochimiques des matériaux synthétisés au cours de la thèse peuvent donc être évaluées par rapport au SFG. La synthèse et les principales caractéristiques physico-chimiques du SnO₂ ayant obtenu les performances électrochimiques les plus élevées dans le Chapitre II, ainsi que la comparaison de performances avec le graphite sont de nouveau présentées en Figure 150. Le SnO₂ possède des capacités initiales presque trois fois supérieures à celle du graphite sur les premiers cycles. Cependant, une importante perte de capacité est observée au fur et à mesure des cycles alors qu'au contraire le graphite démontre une excellente stabilité.

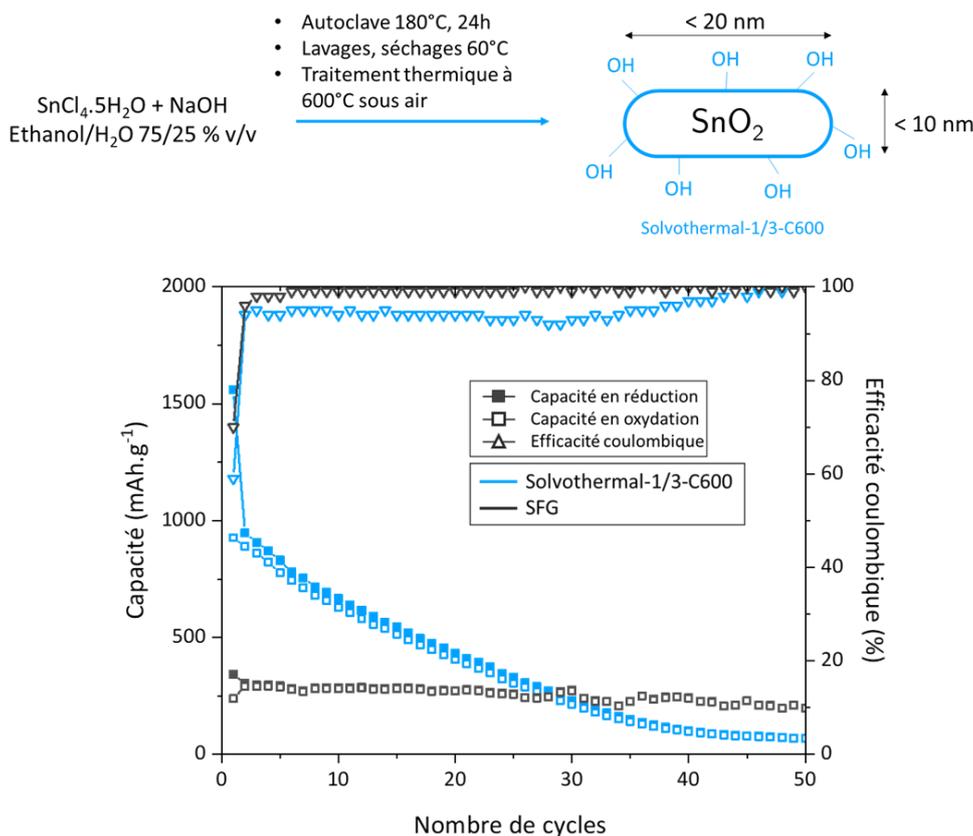


Figure 150 : Synthèse solvothermale ayant conduit au SnO_2 aux meilleures performances électrochimiques en comparaison avec les autres matériaux synthétisés dans le Chapitre II (solvothermal-1/3-C600). Performances électrochimiques de ce SnO_2 (solvothermal-1/3-C600) comparées avec celles du graphite (SFG) à 40 mA.g⁻¹.

Dans le Chapitre III, une stratégie additionnelle est mise en œuvre afin de pallier la perte de capacité observée lors du cyclage des SnO_2 réalisés dans le Chapitre II. L'utilisation d'une matrice carbonée permet de limiter les importants changements de volume et l'agglomération des particules de SnO_2 lors du processus de lithiation et délithiation. En conséquence, le nombre de cycles pouvant être réalisés avec des composites est nettement supérieur en comparaison avec un SnO_2 seul. Cependant, l'étude bibliographique met en exergue la difficulté de maximiser le taux de charge du matériau actif dans la matrice.

Dans ce chapitre, trois composites constitués de trois matrices carbonées de morphologies différentes, 1D pour des nanotubes de carbone (NC7100), 2D pour un graphène (SLG) et 3D pour un aérogel de carbone (AGC) sont synthétisés et caractérisés dans les mêmes conditions de test électrochimique. Les synthèses composites sont réalisées par voie solvo-hydrothermales dans les mêmes conditions que celles étudiées dans le Chapitre II. Cette synthèse a l'avantage de ne pas multiplier les étapes et surtout de conduire à la formation de particules de SnO_2 dont les caractéristiques physico-chimiques sont favorables aux performances électrochimiques. Cependant, chaque carbone possédant une morphologie et structure propre, les composites obtenus présentent des agencements entre le carbone et le dioxyde d'étain variés.

Ainsi, la microscopie du composite AGC/ SnO_2 -N600 indique que le SnO_2 recouvre de façon homogène la totalité des particules de carbone tout en conservant une morphologie 3D poreuse de l'aérogel. Néanmoins, le recouvrement complet de l'aérogel et le remplissage de la

porosité interparticulaire par le SnO_2 ne permettent pas de fournir un bon effet matrice attendu pour limiter les changements de volume de l'étain lors de l'insertion du lithium.

Dans le cas du graphène SLG, l'observation d'un grand nombre de feuillets en comparaison avec les données du fournisseur révèle un possible effet de réempilement des feuillets au cours du temps. Ce phénomène semble conduire à des contraintes internes et des déformations du réseau. Pour le composite SLG/ SnO_2 -N600, la synthèse composite entraîne la séparation des feuillets et la libération des contraintes liées à l'empilement. Cependant, la proportion importante de SnO_2 (80 %m) en comparaison avec le carbone (20 %m) conduit à un recouvrement important des feuillets et un remplissage de la porosité entre les feuillets. Par ailleurs, la perte majeure de surface spécifique entre le carbone et le composite démontre que les feuillets sont froissés entre les agrégats de SnO_2 . En conséquence, le chemin de percolation électronique est le plus bas pour le SLG/ SnO_2 -N600 en comparaison avec les autres composites, de même que les performances électrochimiques.

Finalement, dans le composite NC7100/ SnO_2 -N600 les nanotubes de carbone ne semblent pas ou peu recouverts par le SnO_2 . Ce dernier se trouve principalement sous forme de petits agrégats dans la porosité formée par l'enchevêtrement des tubes. Néanmoins, ce composite obtient des performances électrochimiques bien supérieures aux deux autres composites. Sa capacité gravimétrique est proche de celle attendue pour l'étain. La dimension 1D des nanotubes et l'enchevêtrement des tubes sont favorables à la fois à la conductivité et à l'effet matrice. De plus, ce matériau semble moins sensible à l'agrégation des particules, ce qui pourrait expliquer la rétention de capacité au fur et à mesure des cycles bien supérieure aux autres composites.

Le résumé de la synthèse du composite NC7100/ SnO_2 -N600 et l'amélioration obtenue par rapport au SnO_2 réalisé dans le Chapitre II sont proposés dans la Figure 151. L'utilisation d'une matrice carbonée est donc bénéfique à l'amélioration de la cyclabilité du SnO_2 . Néanmoins la perte de capacité en fonction du nombre de cycles est bien plus importante que celle du graphite (SFG). Plusieurs raisons peuvent l'expliquer. D'une part, le choix d'un taux de charge de 80 % de SnO_2 dans le carbone permet de maximiser la densité d'énergie, mais n'est pas favorable à l'effet matrice. Par ailleurs, toujours dans l'objectif d'une forte densité d'énergie, aucun additif conducteur électronique n'est ajouté à la formulation d'électrode dans ce chapitre.

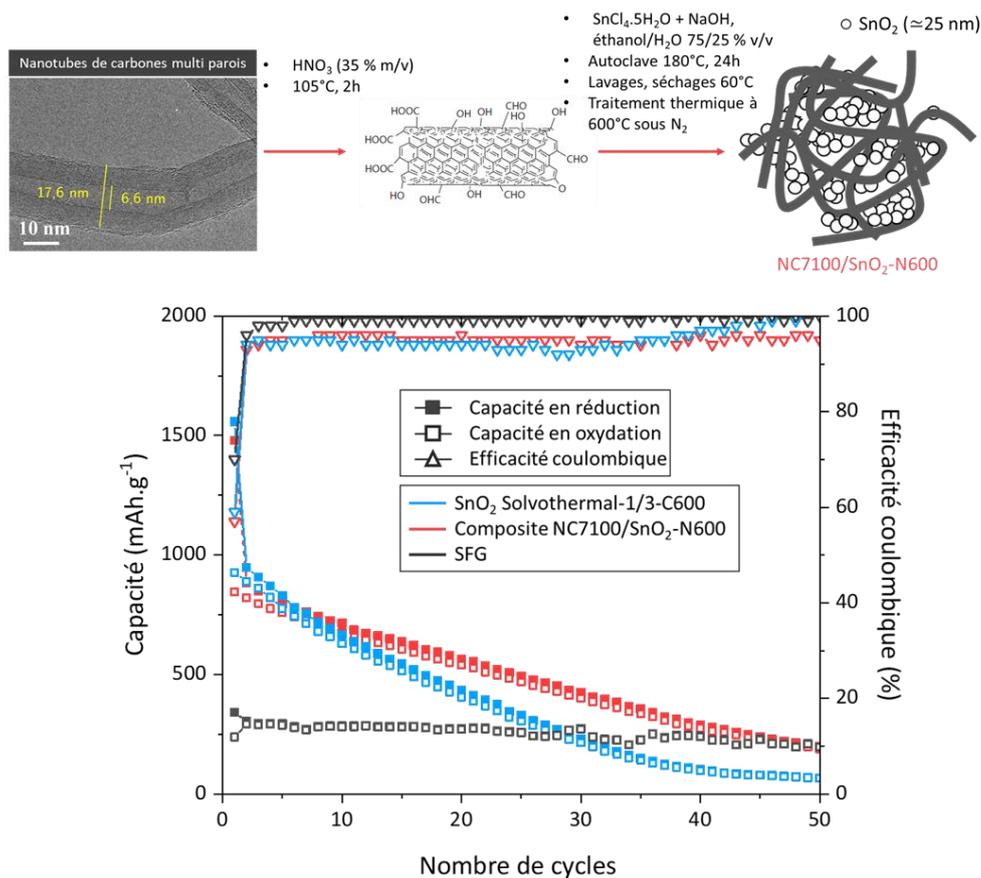


Figure 151 : Protocole de synthèse du composite NC7100/SnO₂-N600 ayant conduit au composite aux meilleures performances électrochimiques en comparaison avec les autres matériaux synthétisés dans le Chapitre III. Performances électrochimiques de ce composite (NC7100/SnO₂-N600), du SnO₂ du chapitre II (solvothermal-1/3-C600) et du graphite (SFG) à 40 mA.g⁻¹.

Finalement, une modification de la surface du composite est réalisée dans le Chapitre IV. Le chapitre bibliographique ayant mis en évidence à la fois la criticité de l'instabilité de la SEI, ainsi que l'effet bénéfique de la création d'une interface fortement fluorée. Pour ces raisons, une modification de surface avec deux agents fluorants, l'un moléculaire le F₂(g) et l'autre radicalaire avec le XeF₂(s) est mise en œuvre.

Plusieurs paramètres modulant la fluoration sont étudiés dans ce chapitre : l'agent fluorant, la température de synthèse, le ratio matériau/fluor et les défauts structuraux initialement présents dans les matériaux.

Dans nos conditions de synthèse, pour les composites nanotubes de carbone/SnO₂, c'est la partie oxyde qui est préférentiellement touchée par le fluor. La fluoration radicalaire conduit généralement à une fluoration plus en profondeur et homogène que la fluoration moléculaire. En effet, lors des fluorations par F₂(g), la formation d'une couche extérieure très fluorée et d'un cœur SnO₂ est illustrée. Cette couche de passivation est classiquement obtenue avec le fluor moléculaire et empêche généralement la diffusion du fluor plus en profondeur dans le matériau. Lors des fluorations par XeF₂(s), la formation d'une nouvelle espèce est observée, et la proportion de fluor est similaire en cœur et en surface. Le fluor radicalaire a une cinétique lente, mais qui permet une réactivité en cœur du matériau avec le fluor.

La température est un deuxième paramètre déterminant pour les synthèses par fluoration. Pour notre matériau, la partie carbone nécessite de travailler à basse température afin

d'éviter la formation de liaisons C-F. En effet, ces liaisons vont réduire la conductivité électrique et augmenter l'irréversibilité du premier cycle galvanostatique en électrochimie par la formation de LiF. En conséquence, deux températures sont sondées : synthèse à température ambiante et synthèse à 120 °C. L'étude bibliographique ayant mis en évidence l'attaque plus importante du $F_2(g)$ en comparaison avec le $XeF_2(s)$, les premières synthèses par $F_2(g)$ sont réalisées à température ambiante afin de protéger la structure des nanotubes de carbone. Cette température de synthèse permet un greffage négligeable de fluor sur les nanotubes, mais la fluoration du SnO_2 est elle aussi faible à cette température et peu d'effets sur l'électrochimie sont observés.

Pour les synthèses par $XeF_2(s)$, une température de 120 °C est appliquée afin de décomposer l'agent fluorant. À 120 °C avec $XeF_2(s)$, la fluoration des nanotubes de carbone est là aussi négligeable, mais la partie oxyde est modifiée.

Afin de faire le lien entre les deux méthodes de fluoration, une fluoration par $F_2(g)$ à 120 °C est réalisée. Dans ces conditions, des liaisons C-F sont visibles en RMN ^{19}F , mais en faible quantité et l'impact des C-F sur l'électrochimie et la conductivité n'est pas visible. En revanche, les performances électrochimiques de l'électrode sont très nettement améliorées.

L'influence de la stœchiométrie est démontrée pour les synthèses par $XeF_2(s)$. En diminuant le ratio composite/ $XeF_2(s)$, la formation de nouvelles espèces est maximisée.

Finalement, deux composites comprenant des nanotubes de carbone et du SnO_2 , mais avec des défauts structuraux différents sont fluorés. Les défauts sont des sites préférentiels de réactivité du fluor. En conséquence, la fluoration peut être maîtrisée grâce au contrôle des défauts structuraux du carbone et de l'oxyde.

Selon les conditions de fluoration et l'emplacement des atomes de fluor dans la matrice SnO_2 , différentes améliorations des performances électrochimiques sont obtenues en raison de l'élimination des groupes oxygénés en surface, une meilleure dispersion du SnO_2 et de la matrice carbone conduisant à une amélioration de la conductivité électrique de l'électrode mise en œuvre et une réduction des contraintes sur les électrodes, une augmentation de la conductivité de surface des particules de SnO_2 et surtout la stabilisation de la SEI par la formation d'une interface fluorée dense et homogène pendant la première réduction.

La compréhension des facteurs influant la fluoration a permis d'obtenir des composites fluorés avec des capacités stables sur 50 cycles. Parmi eux, le NC7100/ SnO_2 -N600. F_2 , 120°C obtient les meilleures performances électrochimiques. Ce matériau est fortement fluoré en surface, mais conserve sa structure de SnO_2 à cœur. Sa synthèse et ses performances électrochimiques comparées aux matériaux NC7100/ SnO_2 -N600, solvothermal-1/3-C600 et graphite (SFG) sont illustrées dans la Figure 152. Le NC7100/ SnO_2 -N600. F_2 , 120°C démontre des capacités sur les premiers cycles similaires au SnO_2 et au composite NC7100/ SnO_2 -N600. Cependant, contrairement à ces derniers, sa capacité se stabilise autour de 750 mAh.g $^{-1}$ sur une cinquantaine de cycles.

En conclusion, la nanostructuration et l'utilisation d'une matrice composite sont deux méthodes permettant d'améliorer la cyclabilité du SnO_2 . Cependant, c'est le travail sur l'interface qui rend possible la stabilisation des performances sur un grand nombre de cycles. La fluoration par fluor moléculaire est alors un moyen efficace de modifier cette interface.

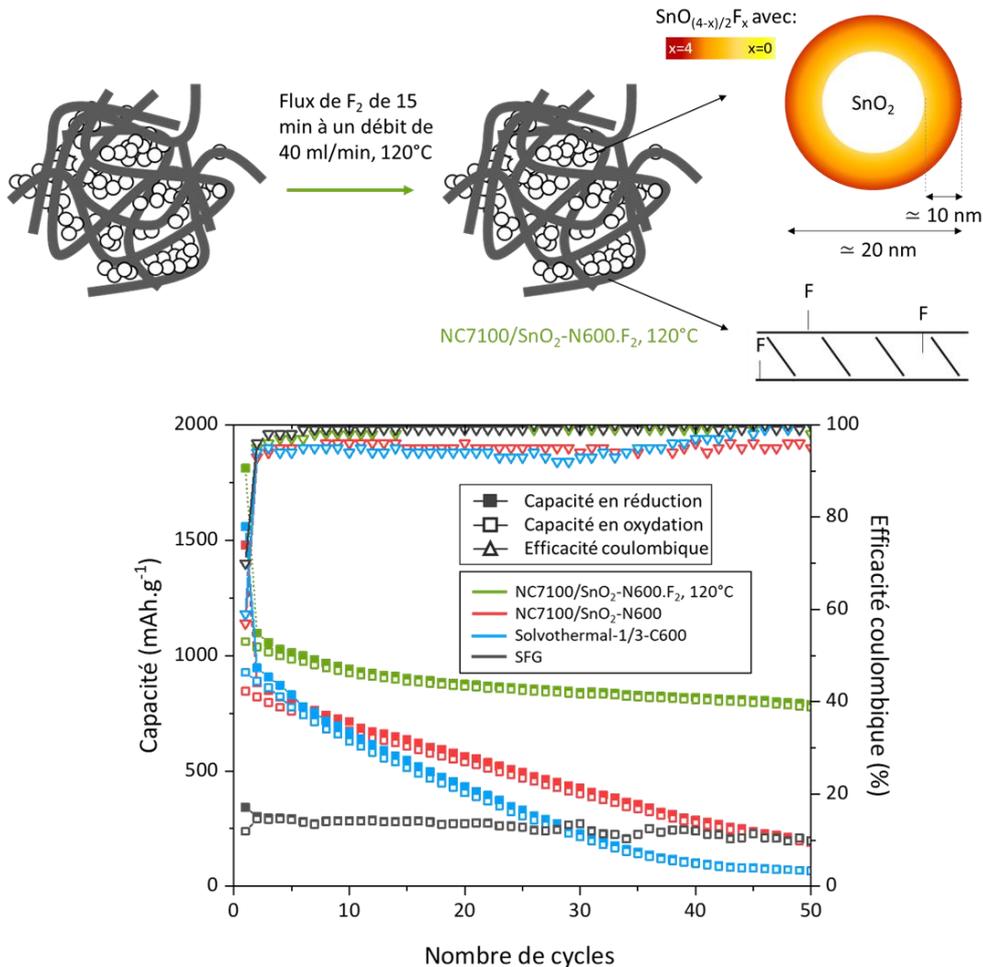


Figure 152 : Fluorination du composite ayant conduit au composite aux meilleures performances électrochimiques en comparaison avec les autres matériaux synthétisés dans le Chapitre IV. Performances électrochimiques de ce composite fluoré (NC7100/SnO₂-N600.F₂, 120°C), du composite du chapitre III (NC7100/SnO₂-N600), du SnO₂ du chapitre II (solvothermal-1/3-C600) et du graphite (SFG) à 40 mA.g⁻¹.

En introduction, l'attention de l'entreprise Safran pour le domaine des batteries était discutée. Les constructeurs aéronautiques s'intéressent à l'électrification d'objets plus légers que les avions de ligne comme les VTOLs et les drones. A l'horizon 2025, les spécifications batteries en ce qui concerne leur énergie spécifique sont de l'ordre de 400 Wh.kg⁻¹ à l'échelle de la cellule.

En raison de la présence de nombreux constituants dans les cellules participants à la masse totale, il est difficile d'estimer le gain possible en modifiant seulement un matériau.

Néanmoins, le travail d'Andre et al., étudié dans le chapitre bibliographique, permet d'estimer que le matériau d'électrode négative doit atteindre une densité d'énergie réversible d'au moins 3500 Wh.kg⁻¹ réversible en demi-pile afin de pouvoir envisager l'objectif du 300 Wh.kg⁻¹ à l'échelle de la cellule en 2025 [45].

Pour notre matériau NC7100/SnO₂-N600.F₂, 120°C une capacité d'environ 750 mAh.g⁻¹ sur cinquante cycles est obtenue, en considérant un potentiel de batterie de 3,2 V (dans le cas d'une électrode positive de NCA) une densité d'énergie de 2560 Wh.kg⁻¹ réversible en demi-pile est calculée. Si la densité d'énergie est très nettement améliorée, elle reste en deçà des estimations de Andre et al. pour obtenir une cellule de 300 Wh.kg⁻¹. En conséquence, les

objectifs de 400 Wh.kg^{-1} des VTOLs peuvent difficilement être atteints par la seule modification de l'électrode négative.

Néanmoins, l'électrode composée de graphite testée dans nos conditions de laboratoire atteint une capacité de seulement 250 mAh.g^{-1} et une énergie de 925 Wh.kg^{-1} . L'électrode de carbone/ SnO_2 fluorée pourrait donc théoriquement atteindre des densités d'énergie d'électrodes trois fois supérieures à celles du graphite.

Dans un système réel, de type accumulateur lithium-ion, le matériau carbone/ SnO_2 fluoré joue le rôle d'électrode négative en face d'un autre matériau.

Pour aller vers ces systèmes dits complets, plusieurs paramètres doivent déjà être optimisés en demi-pile tels que la formulation d'électrode, la charge du matériau actif, le choix du liant, de l'électrolyte et les bornes de travail. Ces paramètres vont cependant avoir une influence importante sur les performances électrochimiques. Un stage de 5 mois réalisé à l'ICCF a porté sur l'optimisation des performances en demi-piles, puis en pile complète et finalement en pouch cell.

Les principaux résultats de cette étude montrent que la stabilité des performances du composite fluoré peut encore être améliorée en utilisant un liant PVDF Kynar® HSV900 (de chez Arkema), ce matériau fournissant une meilleure adhésion des constituants de l'électrode entre eux et avec le collecteur de courant. Par ailleurs, un travail sur l'optimisation de l'électrolyte a prouvé que les meilleures performances électrochimiques étaient obtenues avec LiPF_6 (1M) EC/DEC+FEC (5 % d'amélioration).

Le passage en pile complète a ensuite nécessité un travail important sur le contrôle de la porosité, de la charge du matériau dans l'électrode, du choix de l'électrode positive et de l'équilibrage des masses des électrodes.

Finalement, des synthèses du composite fluoré à grande échelle ont été exécutées (pour le travail de thèse 100 mg de matériau sont généralement fluorés ; pour ce travail, environ 2 g de matériaux sont produits) afin de réaliser des électrodes grand format et de les assembler en pouch cell. Les batteries ainsi assemblées étaient constituées d'une électrode positive de NCA et d'une électrode négative de composite carbone/ SnO_2 fluoré et présentaient une énergie massique de 150 Wh.kg^{-1} sur une dizaine de cycles.

Le passage du matériau jusqu'à un système de batterie complet est donc long. Cependant, l'étude préliminaire met en évidence que même dans des conditions de laboratoire des résultats intéressants peuvent être obtenus.

L'étude des composites carbone/ SnO_2 fluorés n'en est cependant qu'à son début. Au niveau du matériau, les caractéristiques physico-chimiques ont été étudiées. Cependant, leur lien avec l'électrochimie est basé sur des hypothèses et des observations des courbes potentiel en fonction de la capacité. La mise en œuvre de techniques de caractérisation *in situ* ou *ex situ* permettrait d'obtenir des informations importantes sur les mécanismes de lithiation et la formation de la SEI. Par exemple, l'étude de la couche de passivation peut se faire par XPS, FTIR et par EDX.

Par ailleurs, dans le cas de la fluoration par XeF_2 du SnO_2 une nouvelle phase inconnue a été obtenue. Des suppositions ont été faites sur sa nature, mais des techniques d'analyse supplémentaire sont nécessaires pour les affirmer. Ainsi, une analyse élémentaire grâce à une sonde à fluor pourrait nous indiquer la quantité de fluor. De même qu'une analyse par spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP) permettrait de doser les éléments présents dans le composite. Par ailleurs, une analyse DRX dans une chambre haute température permettrait de

sonder les différents changements structuraux au cours du traitement thermique. Finalement, une cryogénéisation de la phase pourrait être réalisée afin de l'étudier par la suite par diffraction ou même XPS. La compréhension de cette phase pourra aussi expliciter de manière plus claire son mécanisme électrochimique.

De plus, même si un premier travail a été réalisé sur l'optimisation de l'électrode, le passage en pile, le passage en grand format puis un passage vers une échelle industrielle ne sont pas triviaux et nécessitent à la fois de bonnes connaissances sur les matériaux, mais aussi sur les électrolytes et interfaces. De surcroît, pour obtenir une cellule de batterie avec une densité d'énergie importante, la masse de tous les éléments de cette cellule doit être optimisée de même que sa géométrie. Ces paramètres dépendent alors du type de batterie et du constructeur de la batterie.

Finalement, cette thèse s'est concentrée sur la fluoration de surface de composite carbone/SnO₂, mais la fluoration peut être appliquée à une large gamme de matériaux. Elle nécessite d'être contrôlée et comprise, mais peut fournir un moyen simple et applicable industriellement pour améliorer la stabilité d'interfaces d'électrodes positives ou négatives. Parmi ces dernières, la fluoration du silicium ou d'un oxyde analogue pourrait être une voie de recherche intéressante.

Annexes A– Expériences annexes

A.1 Caractérisations physico-chimiques et propriétés électrochimiques du matériau SnO₂ commercial

A.1.1 Caractérisations physico-chimiques

Un matériau SnO₂ commercial de la marque Sigma Aldrich (Tin (IV) oxide nanopowder, CAS Number 18282-10-5) est caractérisé dans les mêmes conditions que les SnO₂ synthétisés en laboratoire dans le Chapitre II. Ce matériau est appelé par la suite : SnO₂com

Les caractérisations physico-chimiques de ce matériau sont présentées dans cette annexe. Les images MEB et la distribution des tailles de particules sont données dans la Figure 153. La spécification donnée par le fournisseur est une taille de particule moyenne ≤ 100 nm. La taille de particule moyenne obtenue par MEB est de $59,7 \pm 1,7$ nm en accord avec les spécifications. Les particules sont sphériques avec une morphologie rappelant celle de l'aérogel.

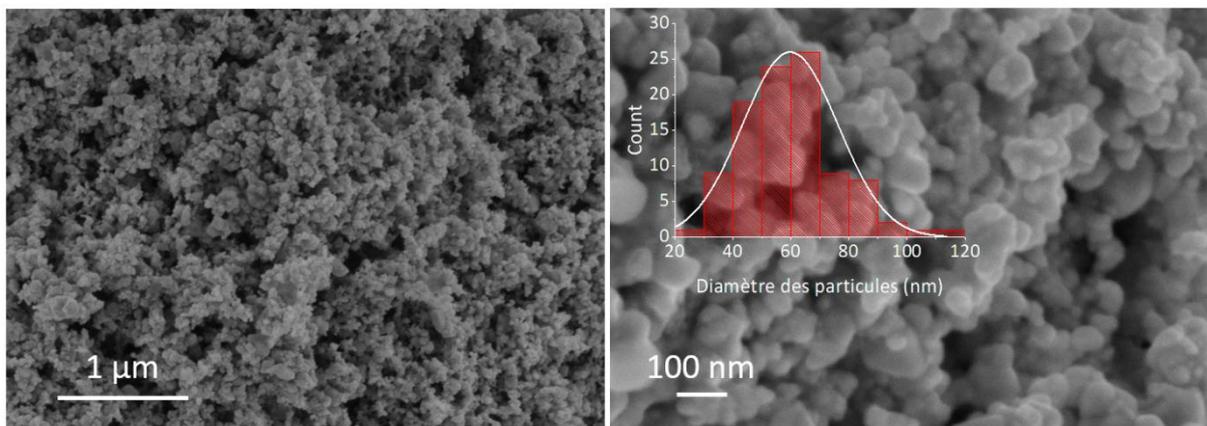


Figure 153 Images MEB et distribution de la taille de particule du matériau SnO₂com.

Les propriétés d'adsorption du matériau SnO₂com sont présentées en Figure 154. La surface spécifique et la distribution de taille des pores sont données dans le Tableau 68. La forme de l'isotherme du matériau SnO₂com à haute pression relative sans plateau et sans réelle boucle d'hystérèse est cohérente avec une isotherme de type IIa. Ce type d'isotherme est caractéristique des matériaux majoritairement macroporeux. Le volume poreux des pores de tailles supérieures à 50 nm est principalement dû à la porosité interparticulaire en accord avec la morphologie semblable à celle de l'aérogel observée par SEM. La surface spécifique du SnO₂com

est de $24 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette valeur est en deçà de celles obtenues pour les matériaux synthétisés en laboratoire.

Tableau 68 Surface spécifique calculée avec le modèle BET et distribution du volume de pores par le modèle DFT des matériaux obtenus par adsorption d'azote à 77K

	BET SSA ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume de micropores < 2 nm ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume de mésopores [2- 50 nm] ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume poreux total ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)
SnO ₂ com	$24 \pm 0,1$	0,0008	0,0269	0,0643

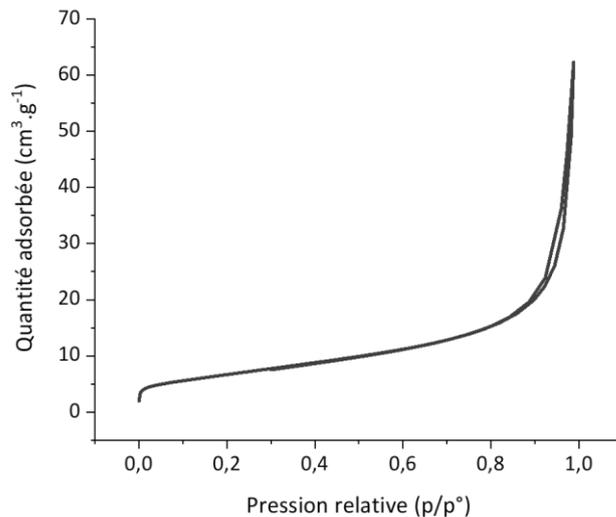


Figure 154 Isotherme sous N₂ à 77K du matériau SnO₂com.

Le diffractogramme du SnO₂com est illustré en Figure 155. Le matériau peut être entièrement indexé dans le groupe rutile avec un groupe d'espace P4₂/mmn caractéristique de l'oxyde d'étain (IV) : SnO₂.

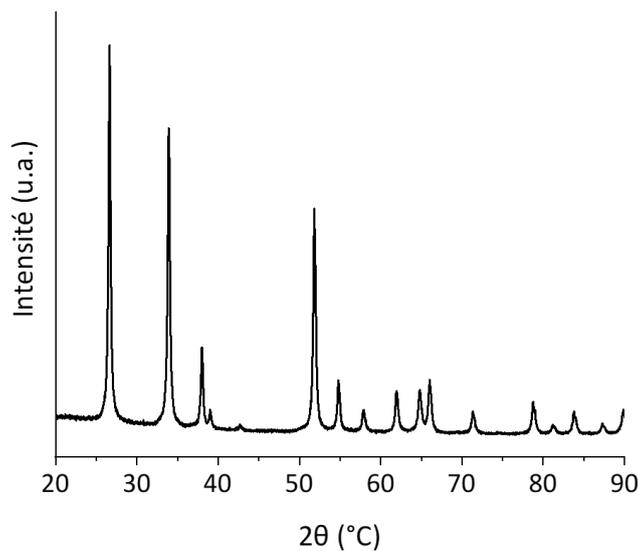


Figure 155 Diffractogramme des rayons X du matériau SnO₂com.

En utilisant la méthode de Le Bail, les paramètres de maille des matériaux sont affinés et la taille des cristallites est calculée grâce à la formule de Scherrer. Tous les paramètres cristallins sont énumérés dans le Tableau 69.

Tableau 69 : Paramètres de maille affinés par la méthode de Le Bail et taille des domaines cristallins du matériau SnO₂com.

	a = b (Å)	c (Å)	χ^2	Domaines cristallins (nm)	
				Plan (110)	Plan (101)
Théorique	4,738	3,187	/	/	/
SnO ₂ com	4,7374	3,1859	6,15	74,9	65,9

La taille de cristallites est plus importante que celles obtenues pour les SnO₂ préparés en laboratoire dans le Chapitre II. Ce résultat est en accord avec la taille de particules maximale observée par MEB pour le matériau SnO₂com en comparaison avec les SnO₂ réalisés dans le Chapitre II. Le spectre infrarouge en transmission du matériau SnO₂com obtenu grâce à des pastilles associant du KBr est donné en Figure 156.

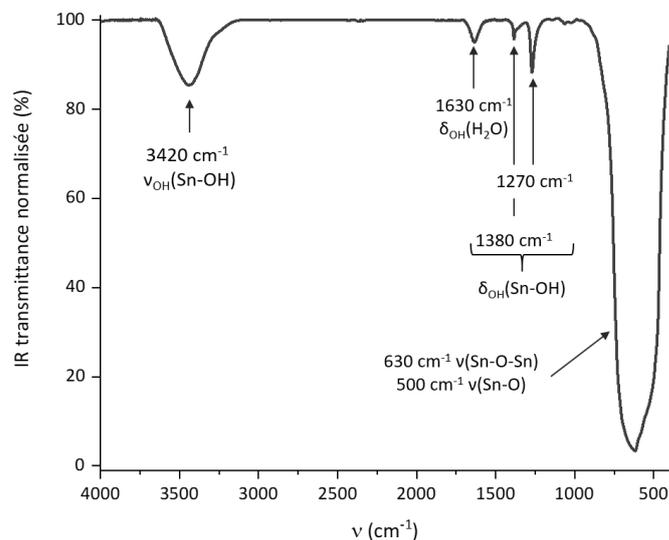


Figure 156 : Spectres infrarouge en transmission du matériau SnO₂com.

Le spectre est similaire à ceux obtenus pour les matériaux SnO₂ synthétisés par voie hydro-solvothermale en autoclave, confirmant la bonne pureté de la poudre commerciale. Les bandes à 630 cm⁻¹ et 500 cm⁻¹ sont difficiles à distinguer, elles correspondent aux vibrations des liaisons ν(Sn-O-Sn) et ν(Sn-O) respectivement. À 1630 cm⁻¹ et 3420 cm⁻¹ les vibrations des liaisons δ_{OH}(H₂O) et ν_{OH}(Sn-OH) sont observées, caractéristiques de la réactivité du matériau à l'air. La présence de deux bandes à 1380 cm⁻¹ et 1270 cm⁻¹ diffère des matériaux obtenus précédemment. Cependant, ces bandes correspondent à la vibration de liaison δ_{OH}(Sn-OH) similaire à la bande à 1370 cm⁻¹ obtenue pour les matériaux synthétisés en autoclave [250,254,255].

Le spectre RPE du SnO₂com est présenté en Figure 157. Le matériau ne présente aucun signal pouvant indiquer la présence de centres paramagnétiques.

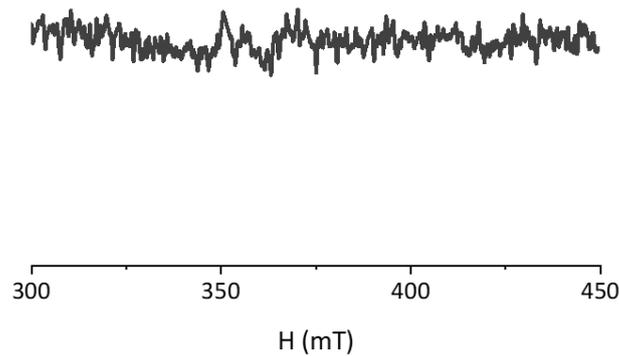


Figure 157 Spectre RPE du matériau SnO₂com commercial

En résumé ce matériau présente des propriétés morphologiques et texturales proches de celles de l'aérogel. Cependant, l'environnement chimique des atomes d'étain est plus proche de celui obtenu pour les matériaux solvothermal et hydrothermal avec la présence de groupements hydroxyles et l'absence de centres paramagnétiques.

A.1.2 Propriétés électrochimiques

Dans cette partie, les performances électrochimiques d'un matériau synthétisé en laboratoire seront comparées dans les mêmes conditions avec le matériau SnO₂com. Il est rappelé que le matériau commercial choisi provient de Sigma Aldrich (Tin (IV) oxide nanopowder, CAS Number 18282-10-5), la taille de particule est annoncée inférieure à 100 nm. Pour la comparaison, le matériau solvothermal (1/3) ayant obtenu les meilleures performances électrochimiques sur les six premiers cycles dans le Chapitre II est sélectionné. Les propriétés texturales et surfaciques du matériau SnO₂com et du matériau solvothermal (1/3) sont données dans le Tableau 70.

Tableau 70 : Morphologie et taille de particules observées par MEB, surface spécifique calculée par BET, bande caractéristique des Sn-OH fortement liés identifiés par IR, RPE

Technique	MEB		Sorption d'azote	IR	Signal RPE
Paramètre sondé	Morphologie	Taille de particules	BET SSA (m ² .g ⁻¹)	Bande à 1630 cm ⁻¹	
SnO ₂ com	Sphère	59,7 ± 1,7	24,0 ± 0,1	Oui	Non
Solvothermal-1/3-C600	tige	I : 49,5 ± 1,5 L : 21,6 ± 0,6	44,2 ± 0,3	Oui	Non

La morphologie des deux matériaux est très différente. Le matériau SnO₂com est composé de particules sphériques de 59,7 ± 1,7 nm. En conséquence, sa surface développée est assez faible. En infrarouge, une bande de faible intensité à 1630 cm⁻¹ est observée. On peut donc faire l'hypothèse que le matériau n'a pas été traité à plus de 800 °C. En résumé, ce matériau présente des propriétés morphologiques et texturales proches de celles de l'aérogel. Cependant, l'environnement chimique des atomes d'étain est plus proche de celui obtenu pour les matériaux solvothermal-1/3-C600 et hydrothermal-C600 avec la présence de groupements hydroxyles et l'absence de centres paramagnétiques. Sans connaître les conditions de synthèse, il est possible de prédire les performances électrochimiques du SnO₂com. Les performances du SnO₂com devraient s'approcher de celles des matériaux solvothermal (1/1) traité

à 600 °C, solvothermal (1/3) et hydrothermal. Cependant, elles ne devraient pas les dépasser en raison de sa surface spécifique inférieure et de sa taille de particules supérieures aux autres matériaux.

Des tests galvanostatiques sur un grand nombre de cycles sont réalisés sur les deux matériaux. Afin de gagner du temps, et après avoir vérifié qu'un cyclage à plus forte densité de courant ne détériorait pas trop les performances, les mesures galvanostatiques sont réalisées à 40 mA.g^{-1} les résultats sont présentés en Figure 158.

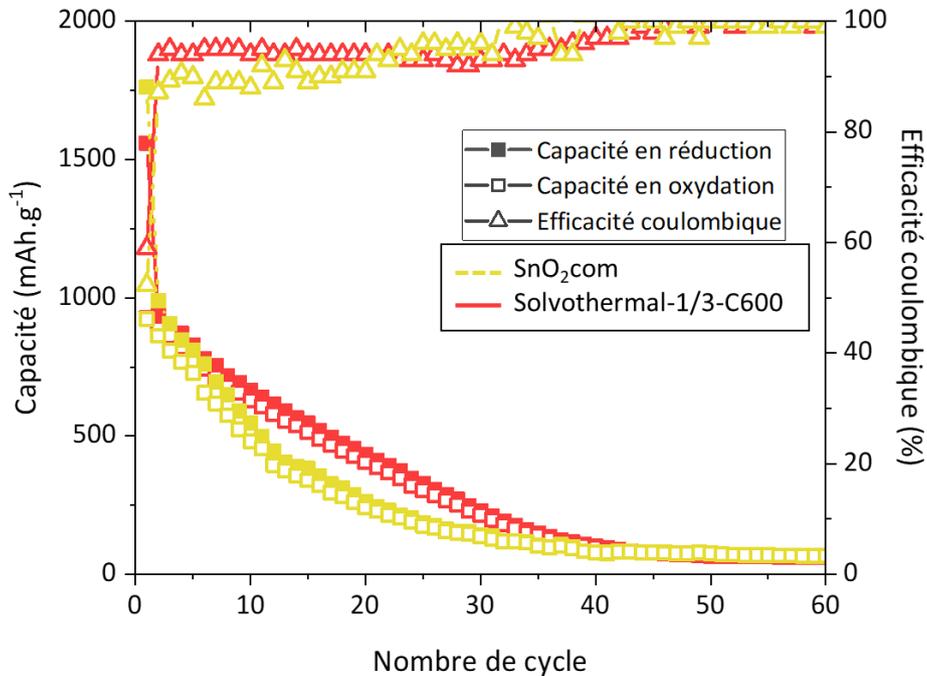


Figure 158 : Capacité en charge et décharge et efficacité coulombique des six premiers cycles à 40 mA.g^{-1} du matériau SnO_2com et du solvothermal-1/3-C600.

Les capacités du matériau SnO_2com et du matériau solvothermal (1/3) sont similaires pendant les premiers cycles. Cependant, l'efficacité coulombique du SnO_2com est inférieure à celle du solvothermal (1/3) et varie beaucoup d'un cycle à l'autre. Ce phénomène témoigne d'une mauvaise diffusion des ions et électrons probablement liée à la taille de particules importante de ce matériau. La nanostructuration du matériau solvothermal (1/3) permet de ralentir les phénomènes d'agréations et de perte de percolation. Cependant, il subit aussi une importante perte de capacité lors du cyclage. Après 50 cycles, plus aucune capacité ne peut être récupérée.

A.2 Fonctionnalisation des NC7100

A.2.1 Pourquoi fonctionnaliser ?

Les NC7100 se sont révélés être les carbones avec le moins de désordre structurel, le moins de surface spécifique et la température d'oxydation la plus élevée. Si ces propriétés sont intéressantes pour une fluoration très légère et surfacique, elles limitent les points d'ancrage pour la synthèse de composites en autoclave.

Une fonctionnalisation covalente par carboxylation avec l'acide nitrique est réalisée sur les NC7100. Cette méthode est très connue, en contact avec un acide fort, des liaisons pendantes vont se former à la surface du carbone. Elles seront oxydées en groupes fonctionnels hydroxyles (-OH), aldéhydes (-CHO), carbonyles (-CO) et carboxyles (-COOH). Le traitement va entraîner l'ouverture de la partie fermée du tube. La fonctionnalisation se fera alors préférentiellement sur la partie ouverte et sur les défauts déjà présents dans les CNT comme les défauts de Stone-Wales (lorsque les atomes de carbone forment des pentagones ou heptagones au lieu d'hexagones), les bords ou lorsqu'un atome est manquant ou en position interstitielle. Si la fonctionnalisation permet d'avoir un recouvrement plus homogène du SnO₂ sur la surface des tubes, elle crée aussi généralement des défauts structuraux limitant la conductivité électrique des tubes. Les paramètres de la fonctionnalisation sont donc choisis pour ne pas dénaturer trop fortement la matrice carbone. Le détail de la synthèse est présenté en annexe B.1.2.

Dans cette annexe, les carbones NC7100 fonctionnalisés sont appelés :

- f-NC7100

La fonctionnalisation est schématisée en Figure 159.

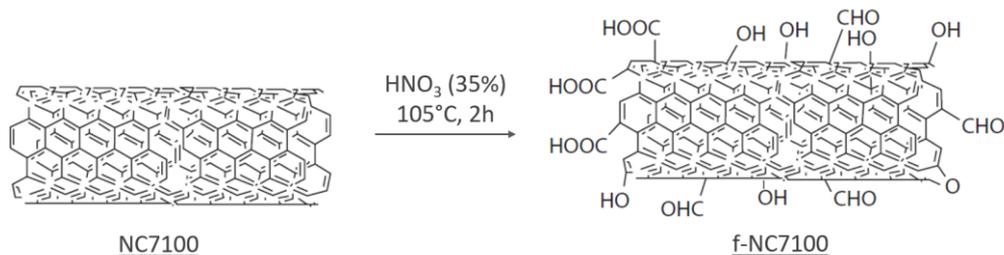


Figure 159 : Schéma de la fonctionnalisation de NC7100

Les groupements formés lors de la fonctionnalisation vont servir de points d'ancrage pour la réaction non covalente du SnO₂ avec le carbone par des interactions de type électrostatique (les liaisons hydrogène, interactions de Van der Waals) [290]. La figure schématique de l'interaction polaire et hydrogène est présenté en Figure 160. Les fonctions de surfaces favoriseront une répartition plus homogène du SnO₂ à la surface du carbone.

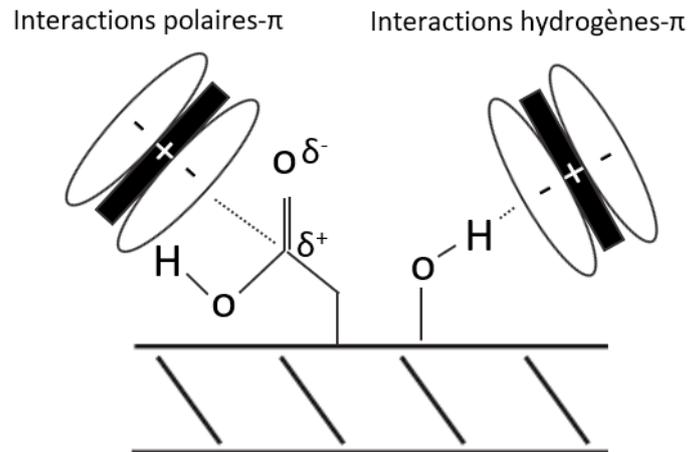


Figure 160 : Schéma des interactions entre les groupements fonctionnels ajoutés aux NC7100 et le SnO₂.

De plus, la fonctionnalisation acide est un moyen efficace d'améliorer le caractère hydrophile du carbone [185]. La présence de groupements carboxyles va réduire les interactions de Van der Waals entre les nanotubes ce qui va faciliter leur séparation, la carboxylation va les rendre plus solubles dans les solvants polaires [290]. Les conditions de synthèse optimales pour l'obtention du SnO₂ obtenu dans la première partie sont réalisées dans un mélange eau/éthanol 25/75 (%m), ces conditions opératoires seront suivies dans le Chapitre III pour la réalisation des composites. La fonctionnalisation permettra donc de mieux disperser les NC7100 dans le solvant et donc de favoriser le mélange avec le SnO₂.

La fonctionnalisation est connue pour altérer les propriétés conductrices des SWCNT à cause de la formation de carbones sp³. Cependant, dans le cas de MWCNT comme les NC7100, seule la structure externe est altérée, la structure interne est conservée tout comme les propriétés électroniques [290].

A.2.2 Preuves de la fonctionnalisation

A.2.2.a Caractérisations structurales : DRX

Le NC7100 (MWCNT commerciaux) et le f-NC7100 (MWCNT commerciaux fonctionnalisés au laboratoire) sont analysés par diffraction des rayons X. La déconvolution de la raie de diffraction correspondant au plan (002) pour les deux carbones est donnée en Figure 161. Les diffractogrammes sont très similaires. En reproduisant la même déconvolution pour les raies de diffraction des deux carbones, il est possible de comparer les longueurs de cohérence des différentes contributions. Ainsi, si les contributions des carbones amorphes et MWCNT ne semblent pas avoir évoluées, la contribution de la raie correspondant au graphite a beaucoup augmenté et donc sa largeur à mi-hauteur diminuée. Le graphite est probablement présent dans l'échantillon sous forme de résidus nanométriques. Cependant, sa bonne cristallinité explique sa forte intensité en diffraction, mais n'est pas du tout un indicateur de sa quantité dans l'échantillon. D'après la déconvolution, il semble que la fonctionnalisation n'ait pas fortement attaqué la structure cristalline.

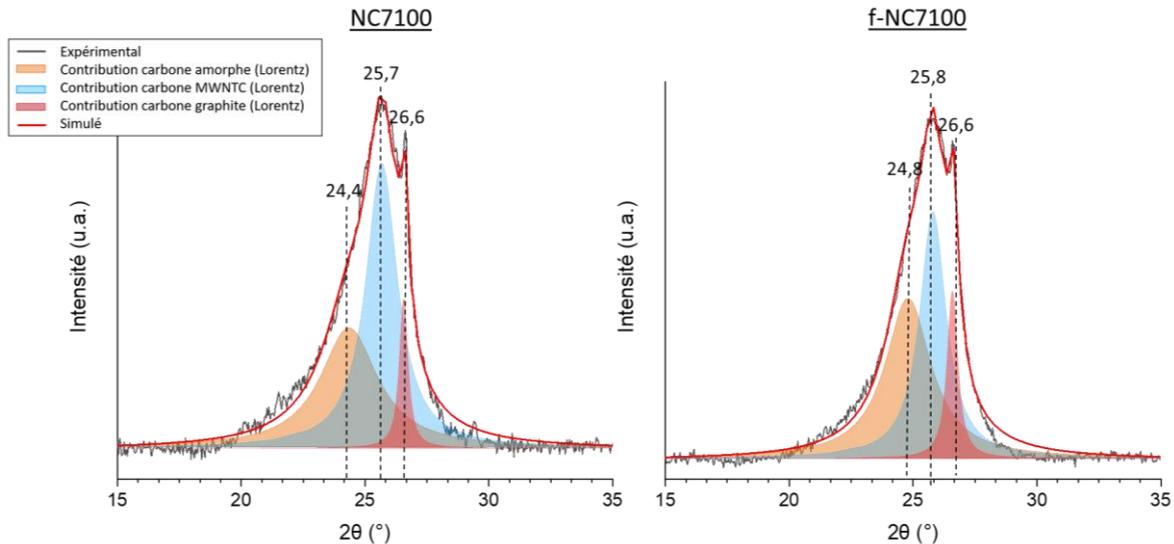


Figure 161 : Diffractogrammes des rayons X des NC7100 (MWCNT commerciaux) et f-NC7100 (MWCNT commerciaux fonctionnalisés au laboratoire).

A.2.2.b Caractérisations structurales : Raman

Les spectres Raman déconvolués de NC7100 et f-NC7100 sont donnés en Figure 162. De façon surprenante, la bande D diminue dans le cas de f-NC7100 comme en témoigne le rapport I_D/I_G donné dans le Tableau 71.

La fonctionnalisation engendre donc un réarrangement structural dans le carbone. Cependant, la présence d'une bande D' peu intense confirme que d'autres types de défauts ont été créés. La spectroscopie Raman ne permet pas de distinguer clairement les différents types de défauts structuraux.

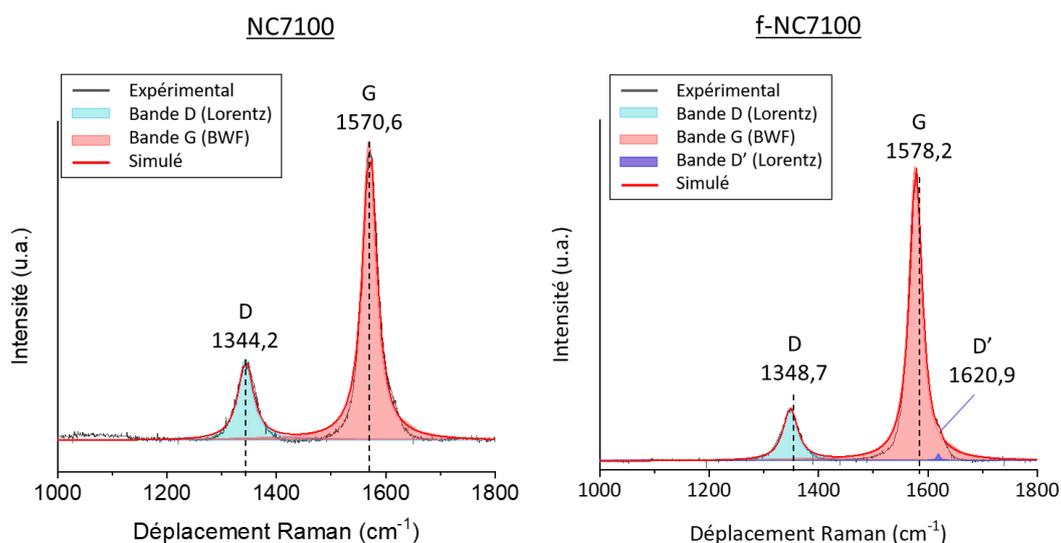


Figure 162 Spectres Raman des NC7100 (MWCNT commerciaux) et f-NC7100 (MWCNT commerciaux fonctionnalisés au laboratoire)

Tableau 71 Déplacements Raman et rapport des bandes D et G pour les carbones NC7100 (MWCNT commerciaux) et f-NC7100 (MWCNT commerciaux fonctionnalisés au laboratoire).

	Déplacement de la bande D (cm ⁻¹)	Déplacement de la bande G (cm ⁻¹)	Déplacement de la bande D' (cm ⁻¹)	Rapport I _D /I _G (intensité)	L _a (nm)
NC7100	1344,2	1570,6	/	0,27	16,3
f-NC7100	1348,7	1578,2	1620,9	0,18	24,5

A.2.2.c Stabilité thermique : ATG

Afin d'estimer la quantité de groupements fonctionnels ajoutés à NC7100 des analyses thermogravimétriques sous air sont présentées en Figure 163. La température moyenne d'oxydation des carbones avant et après fonctionnalisation a diminué, respectivement $701 \pm 0,5$ °C et $686 \pm 0,5$ °C pour NC7100 et f-NC7100. Le changement de stabilité thermique peut être lié à un changement du nombre de parois, des défauts sur les tubes et la présence d'autres formes de carbones comme du carbone amorphe et des particules graphitiques.

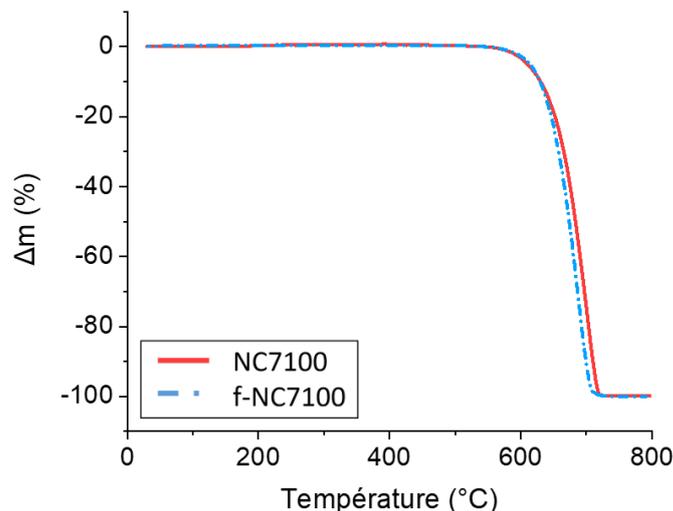


Figure 163 Analyses thermogravimétriques des carbones NC7100 (MWCNT commerciaux) et f-NC7100 (MWCNT commerciaux fonctionnalisés au laboratoire) sous air à 2 °C.min⁻¹. L'erreur pour toutes les températures est de $\pm 0,5$ °C.

Aucune perte de masse n'est observée avant oxydation. Cette perte de masse aurait pu être corrélée avec le départ de fonctions ou de défauts (carbone amorphe) avant le phénomène principal.

En conclusion, les diffractogrammes ne changent pas après fonctionnalisation. Les changements dans les spectres Raman et le décalage de la température d'oxydation vers les basses températures permettent de confirmer qu'une légère modification a eu lieu. Cependant, il n'est pas possible d'identifier plus précisément l'origine de ce désordre avec les moyens mis en œuvre et le greffage de fonction n'a pas pu être prouvé.

A.2.2.d Effet de la fonctionnalisation sur l'électrochimie

L'électrochimie peut permettre d'étudier les changements imposés au NC7100 après fonctionnalisation. Le potentiel en fonction de la capacité du premier cycle et la capacité en réduction et en oxydation et efficacité coulombique des carbones NC7100 (MWCNT commerciaux) et f-NC7100 (MWCNT commerciaux fonctionnalisés) à 40 mA.g^{-1} sont présentés en Figure 164.

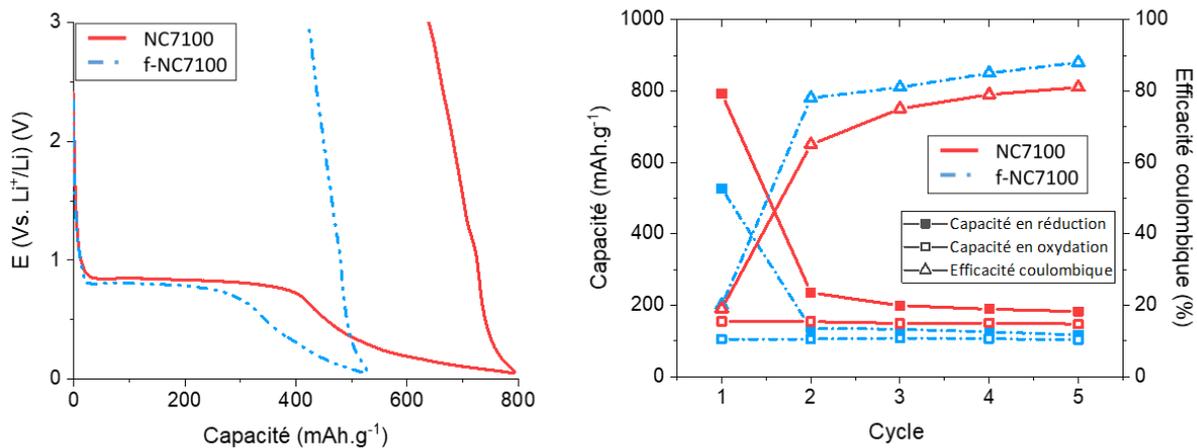


Figure 164 : (Gauche) premiers cycles galvanostatiques à 40 mA.g^{-1} . (Droite) capacités en réduction et en oxydation et efficacités coulombique des carbones NC7100 (MWCNT commerciaux) et f-NC7100 (MWCNT commerciaux fonctionnalisés) à 40 mA.g^{-1} .

Après fonctionnalisation, les performances électrochimiques du f-NC7100 sont dégradées. Les caractérisations physico-chimiques n'ont pas permis de connaître quels défauts avaient été créés dans le NC7100. Cependant, ils semblent influencer sur l'électrochimie. La création de défauts entraînant l'augmentation de la surface spécifique, une augmentation de la formation de SEI est à prévoir. Pourtant le plateau à $0,8\text{V}$ a fortement diminué dans le cas du f-NC7100. Les performances sur les premiers cycles sont inférieures au NC7100 non fonctionnalisé. Elles atteignent 117 mAh.g^{-1} en réduction après 5 cycles.

A.3 Phénomène d'oxydoréduction dans les carbones non traités thermiquement

Dans le Chapitre III sur les composites, plusieurs caractérisations témoignent de la présence d'étain métallique dans le composite AGC/SnO₂-N600. Ce phénomène est lié à la réaction d'oxydoréduction du carbone avec le SnO₂ à haute température.

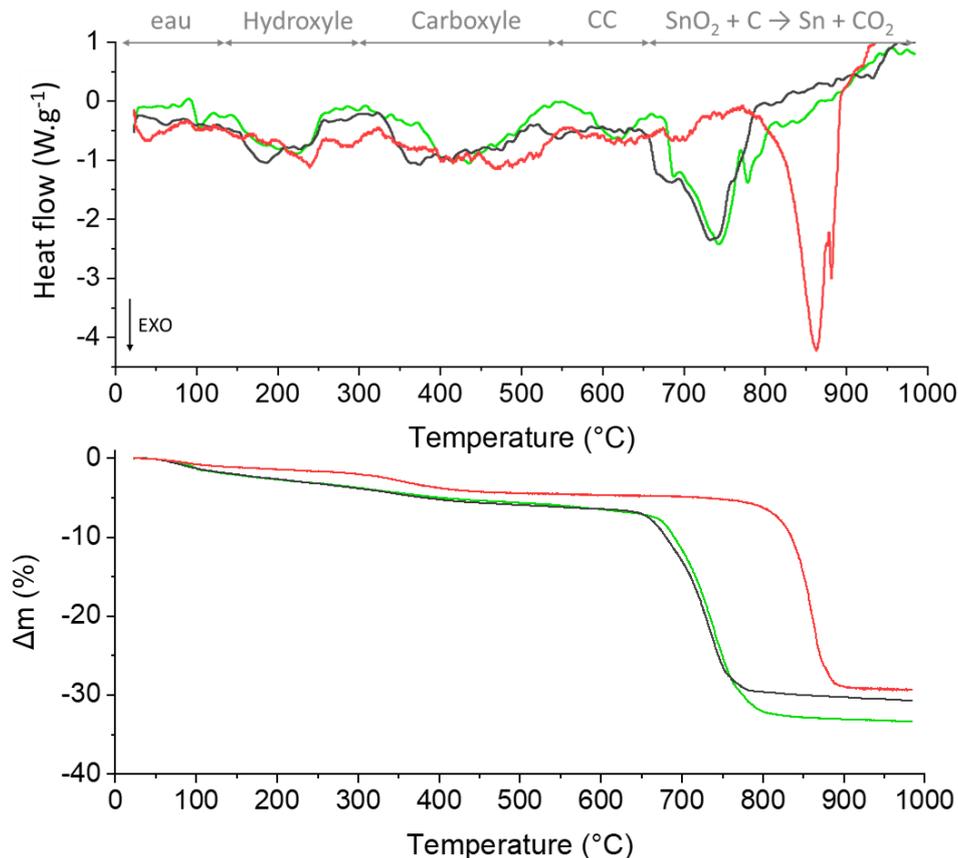


Figure 165 : Analyse thermogravimétrique et flux de chaleur des composites NC7100/SnO₂, AGC/SnO₂ et SLG/SnO₂ sous gaz inerte.

La Figure 165 présente l'analyse thermogravimétrique et le flux de chaleur des composites NC7100/SnO₂, AGC/SnO₂ et SLG/SnO₂ sous gaz inerte entre 25 °C et 1000 °C. Le flux de chaleur permet de voir le départ des différents groupements fonctionnels liés au carbone. À haute température la réaction d'oxydoréduction du carbone avec le SnO₂ a lieu. La température d'oxydoréduction est la plus faible dans le cas du composite AGC/SnO₂-N600, ce qui explique l'observation de particules d'étain dans ce composé.

Tableau 72 Résultats de l'analyse thermogravimétrique sous gaz inerte des composites NC7100/SnO₂, AGC/SnO₂ et SLG/SnO₂.

	T° _{oxred} (°C)	Δm avant T° _{oxred} (%)	Δm après T° _{oxred} (%)
SLG/SnO ₂	741	-6,9	-26,2
AGC/SnO ₂	736	-6,9	-23,2
NC7100/SnO ₂	863	-5	-24,1

A.4 Spectres Raman des composites non traités thermiquement

Afin de comprendre l'influence de la synthèse en autoclave puis du traitement thermique sur les carbones, les analyses Raman des carbones bruts, des composites après synthèses en autoclave et des composites après traitement à 600°C sous gaz inerte sont réalisées. Les résultats sont résumés dans le Tableau 73. Les spectres Raman bruts et les spectres déconvolués sont donnés dans les Figure 166, Figure 167 et Figure 168.

Tableau 73 : Caractéristiques Raman des carbones, des composites non traités NC7100/SnO₂, AGC/SnO₂ et SLG/SnO₂ et des composites traités NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600.

	Déplacement de la bande D (cm ⁻¹)	Déplacement de la bande G (cm ⁻¹)	Déplacement de la bande D' (cm ⁻¹)	Rapport I _D /I _G (intensité)	L _a (nm)
NC7100	1344,2	1570,6	/	0,27	16,3
NC7100/SnO ₂	1343,8	1570,4	1608,6	0,33	13,1
NC7100/SnO ₂ -N600	1343,6	1569,9	1608,4	0,34	12,7
SLG	1358,6	1586,4	/	0,82	5,3
SLG/SnO ₂	1351,8	1592,2	/	1,03	4,2
SLG/SnO ₂ -NC600	1359,1	1589,4	/	0,74	6,0
AGC	1344,3	1591,4	/	0,95	4,6
AGC/SnO ₂	1344,5	1595,9	/	1,03	4,3
AGC/SnO ₂ -N600	1343,6	1591,7	/	1,01	4,3

Pour tous les composites, après la synthèse en autoclave, le rapport I_D/I_G augmente. Le rapport ne semble pas être modifié avec le traitement thermique à 600 °C.

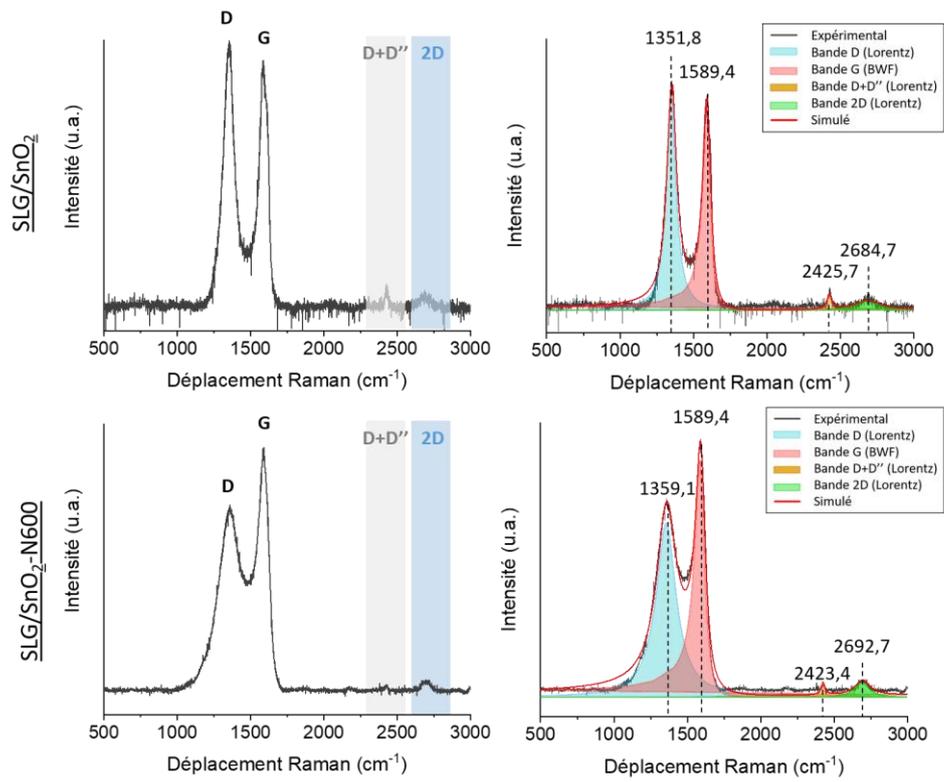


Figure 166 : Spectres Raman du composite SLG/SnO₂ non traité et traité sous N₂ à 600 °C.

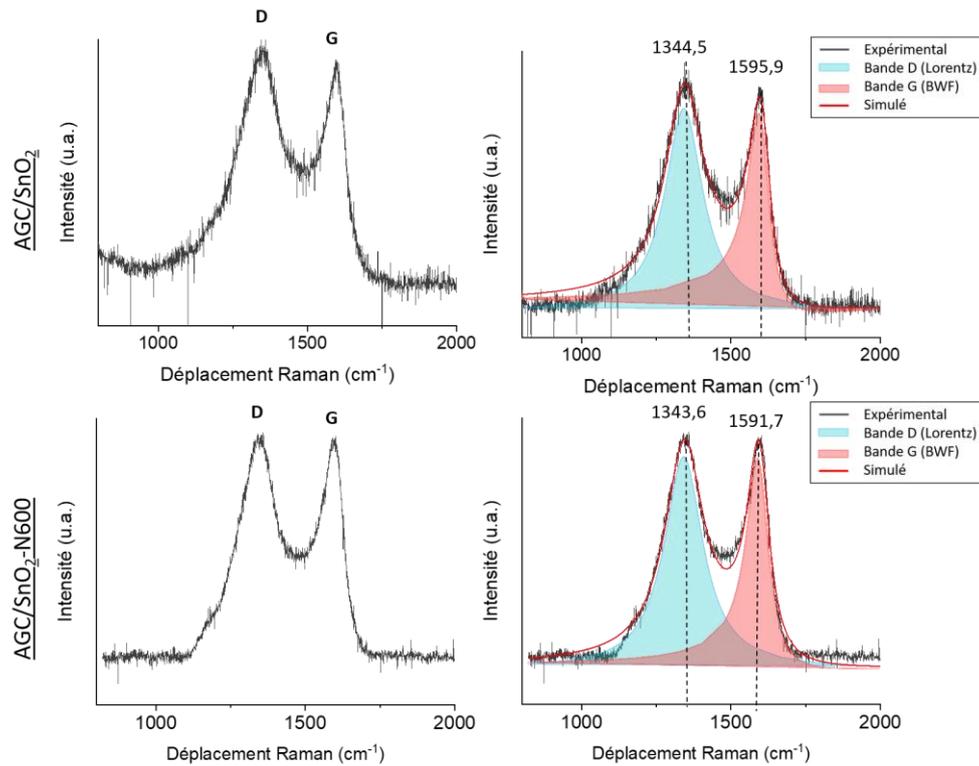


Figure 167 : Spectres Raman du composite AGC/SnO₂ non traité et traité sous N₂ à 600 °C.

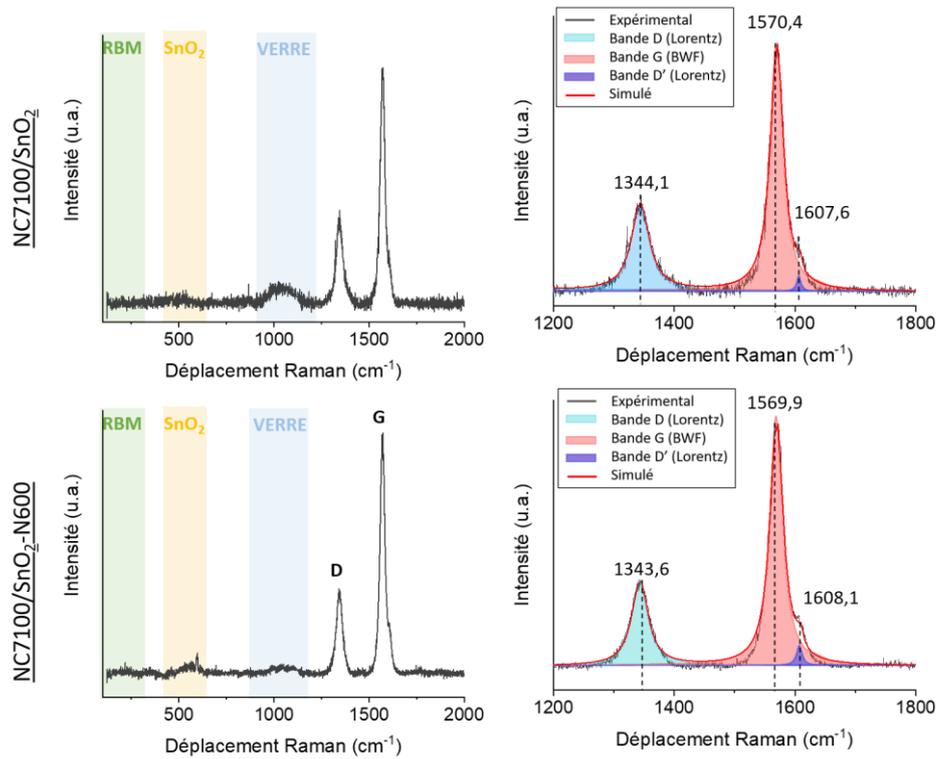


Figure 168 : Spectres Raman du composite NC7100/SnO₂ non traité et traité sous N₂ à 600 °C.

A.5 Analyses thermogravimétriques des composites non traités thermiquement

Les analyses thermogravimétriques des composites non traités sous air de 25 à 1000 °C sont proposées en Figure 169. Le résultat de l'analyse est résumé dans le Tableau 74. Les composites présentent tous une perte d'environ 3% avant que l'oxydation du carbone n'ait lieu. Cette perte est caractéristique du départ de l'eau adsorbée puis des fonctions hydroxyles et carboxyles présentes à la surface du carbone. Les composites présentent des températures d'oxydation différentes, respectivement 404,7 ; 451,6 et 530,2 °C pour les composites SLG/SnO₂, AGC/SnO₂ et NC7100/SnO₂. Cette température est en lien avec la structure et les défauts du carbone.

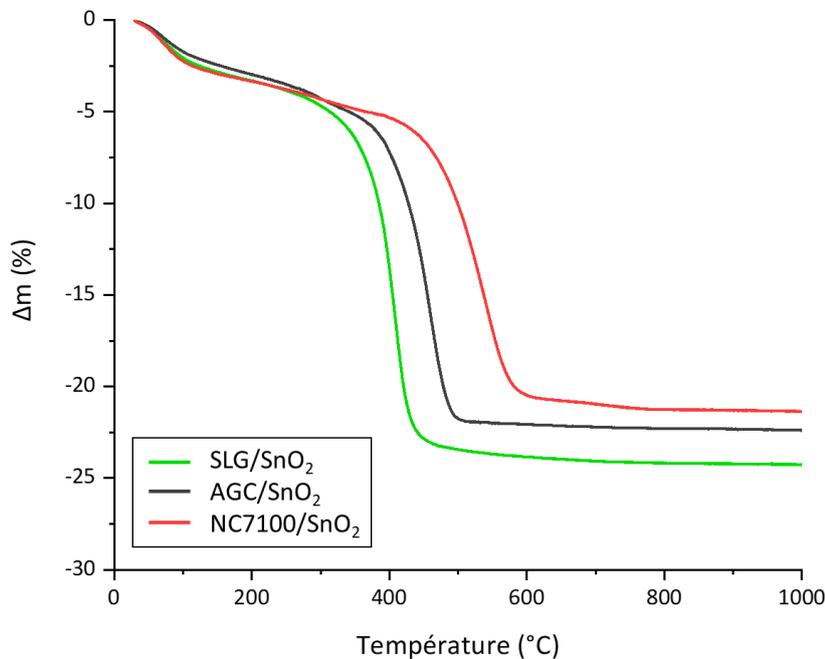


Figure 169 : Analyses thermogravimétriques sous air des composites NC7100/SnO₂, AGC/SnO₂ et SLG/SnO₂

Tableau 74 : Résultats des ATG des composites non traités thermiquement NC7100/SnO₂, AGC/SnO₂ et SLG/SnO₂

	T° _{oxydation} (°C)	Perte avant oxydation des C (%)	Perte après oxydation des C (%)
SLG/SnO ₂	404,7	-3,5	-20,6
AGC/SnO ₂	451,6	-2,9	-19,4
NC7100/SnO ₂	530,2	-3,5	-17,8

A.6 Influence de la densité de courant sur les performances électrochimiques des composites

Dans le Chapitre II, des mesures électrochimiques sont réalisées sur le SnO_2 la densité de courant appliquée était de 10 mA.g^{-1} . Avec une capacité théorique réversible de 783 mAh.g^{-1} pour le SnO_2 , à cette densité de courant un demi-cycle prend environ 3 jours. Afin de pouvoir réaliser plus de cycles plus rapidement, une densité de 40 mA.g^{-1} est appliquée pour tous les tests galvanostatiques des Chapitres III et Chapitres IV. L'influence de la densité de courant sur le composite NC7100/ SnO_2 -N600 est proposée dans la Figure 170.

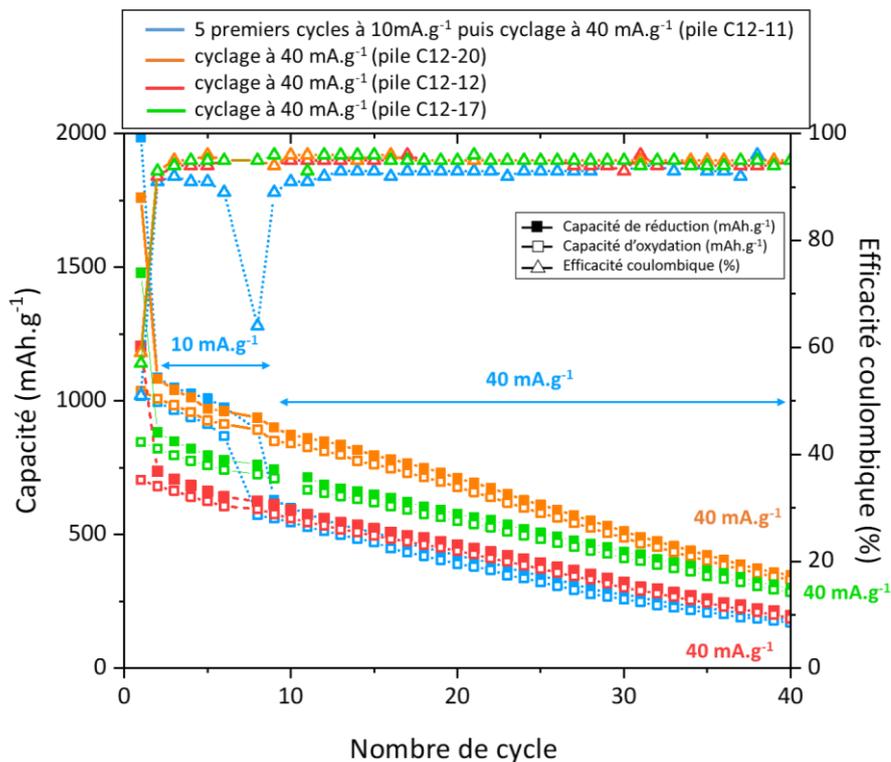


Figure 170 : Capacité et efficacité coulombique en fonction du nombre de cycles et de la densité de courant pour différentes batteries réalisées à partir du matériau NC7100/ SnO_2 -N600.

Une première pile appelée C12-11 est testée sur cinq cycles à 10 mA.g^{-1} puis après ces cinq cycles, la densité de courant est fixée à 40 mA.g^{-1} . Le changement de densité de courant provoque une brusque chute de la capacité de la pile.

Trois autres piles sont testées directement à 40 mA.g^{-1} pendant 40 cycles (C12-12 C12-17 et C12-20). Ces trois piles présentent des performances très décalées, le matériau est sensible à la densité de courant. La pile C12-20 a des performances à 40 mA.g^{-1} alignées sur celles des premiers cycles de la pile C12-11 à 10 mA.g^{-1} . Cette pile est caractéristique des performances du matériau dans le meilleur des cas. La pile C12-12 a elle des performances alignées avec celles des cycles à 40 mA.g^{-1} de la pile C12-11. Finalement, la pile C12-17 se situe entre les valeurs des deux autres piles. Pour chaque matériau, la pile choisie est celle représentative des performances moyennes en comparaison avec les autres batteries faites du même matériau.

A.7 Choix de la matrice carbonée : étude *post-mortem* des composites avec 100 cycles

L'étude des profils électrochimiques des composites permet de suspecter une agrégation des particules d'étain plus importante dans le cas du cyclage du composite SLG/SnO₂-N600. Une étude après 100 cycles par DRX, EDX et MEB des dépôts d'électrode est proposée afin de confirmer ce résultat.

Pour se faire, des piles sont testées à 40 mA.g⁻¹ en régime galvanostatique. Après 100 cycles, les piles sont arrêtées en fin d'oxydation à 3 V puis ouvertes en boîte à gants et lavées en utilisant du carbonate de propylène. Les mesures par DRX sont réalisées grâce à une cellule étanche. Pour la microscopie les dépôts sont sortis à l'air afin d'être métallisés puis rentrés dans l'enceinte sous vide du microscope. Les images EDX des électrodes avant et après 100 cycles sont illustrées en Figure 171.

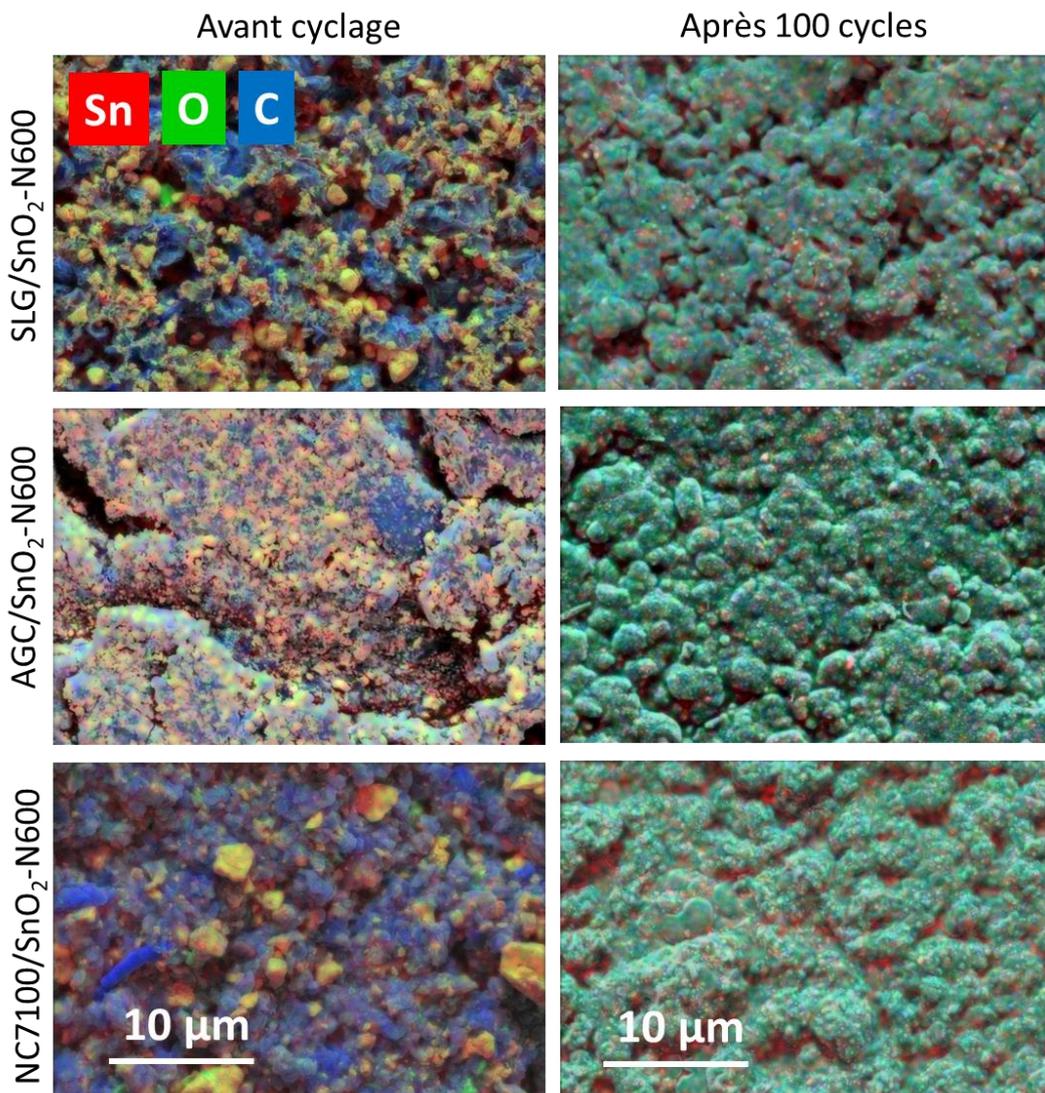


Figure 171 : Images EDX à différents grossissements des composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600.

Avant cyclage, les images EDX permettent de comparer la dispersion du SnO_2 (l'étain est indiqué en rouge et l'oxygène en vert) dans les matrices de carbone (en bleu).

L'AGC/ SnO_2 -N600 semble être le matériau ayant la meilleure dispersion. Ce résultat est cohérent avec les caractéristiques physico-chimiques du matériau.

Après 100 cycles, les éléments sont complètement mélangés les uns avec les autres, il n'est plus possible de distinguer l'étain du carbone et la morphologie du matériau a disparu. Pour le composite SLG/ SnO_2 -N600 des particules sphériques sont observées à la surface de l'électrode. Afin de pouvoir réaliser des grossissements sur l'électrode, des images MEB du SLG/ SnO_2 -N600 avant et après cyclage sont réalisées. Les images sont proposées en Figure 172. Après cyclage, l'électrode de SLG/ SnO_2 -N600 présente des particules de 229 ± 13 nm. Avant cyclage, les particules de SnO_2 dans le composite SLG/ SnO_2 -N600 sont de $21,7 \pm 0,3$ nm. À ce grossissement, l'EDX n'est pas possible, il est cependant possible d'assumer que les particules observées après 100 cycles sont des particules d'étain agrégées. Courtney et al. observent que l'agrégation d'étain est un inconvénient majeur pour les électrodes de SnO_2 . Une fois que de gros agrégats d'étain se sont formés, le changement de volume lors du cyclage est drastique, pouvant entraîner une fissuration et une perte de capacité [92].

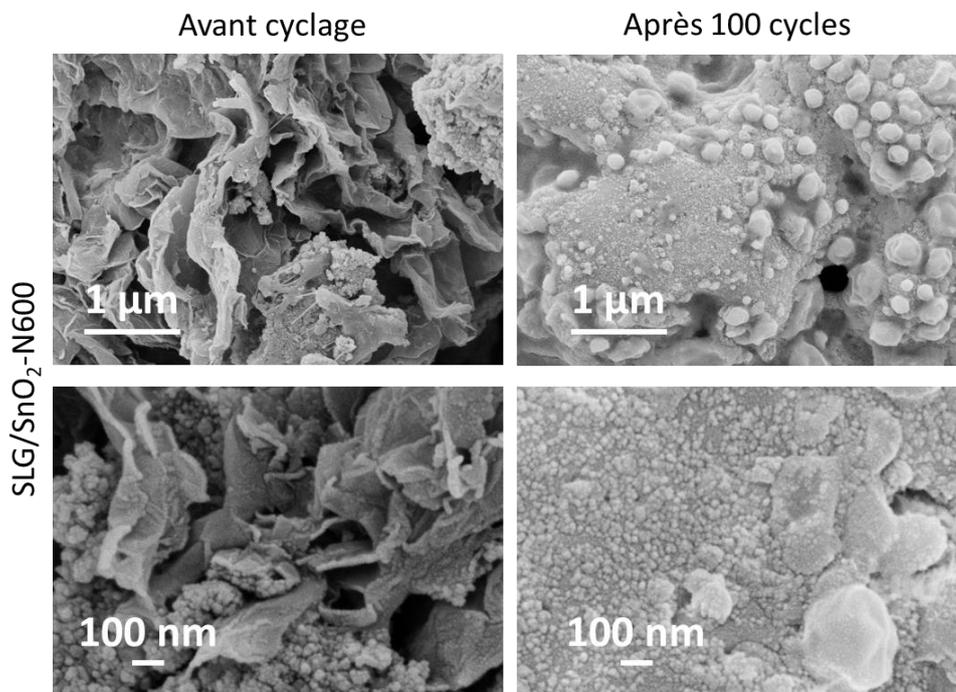


Figure 172 : Images MEB à différents grossissements avant et après 100 cycles du matériau SLG/ SnO_2 -N600.

L'observation d'un profil en plateau pour le composite SLG/ SnO_2 -N600 dans le paragraphe III.2.6, laisse suspecter de l'agrégation dans le cas de ce matériau, ce résultat est vérifié par MEB. La DRX *post-mortem* permet d'observer l'existence de domaines cohérents de tailles maximales pour ce composite en comparaison avec les autres matériaux. Les diffractogrammes des matériaux sont présentés en Figure 173.

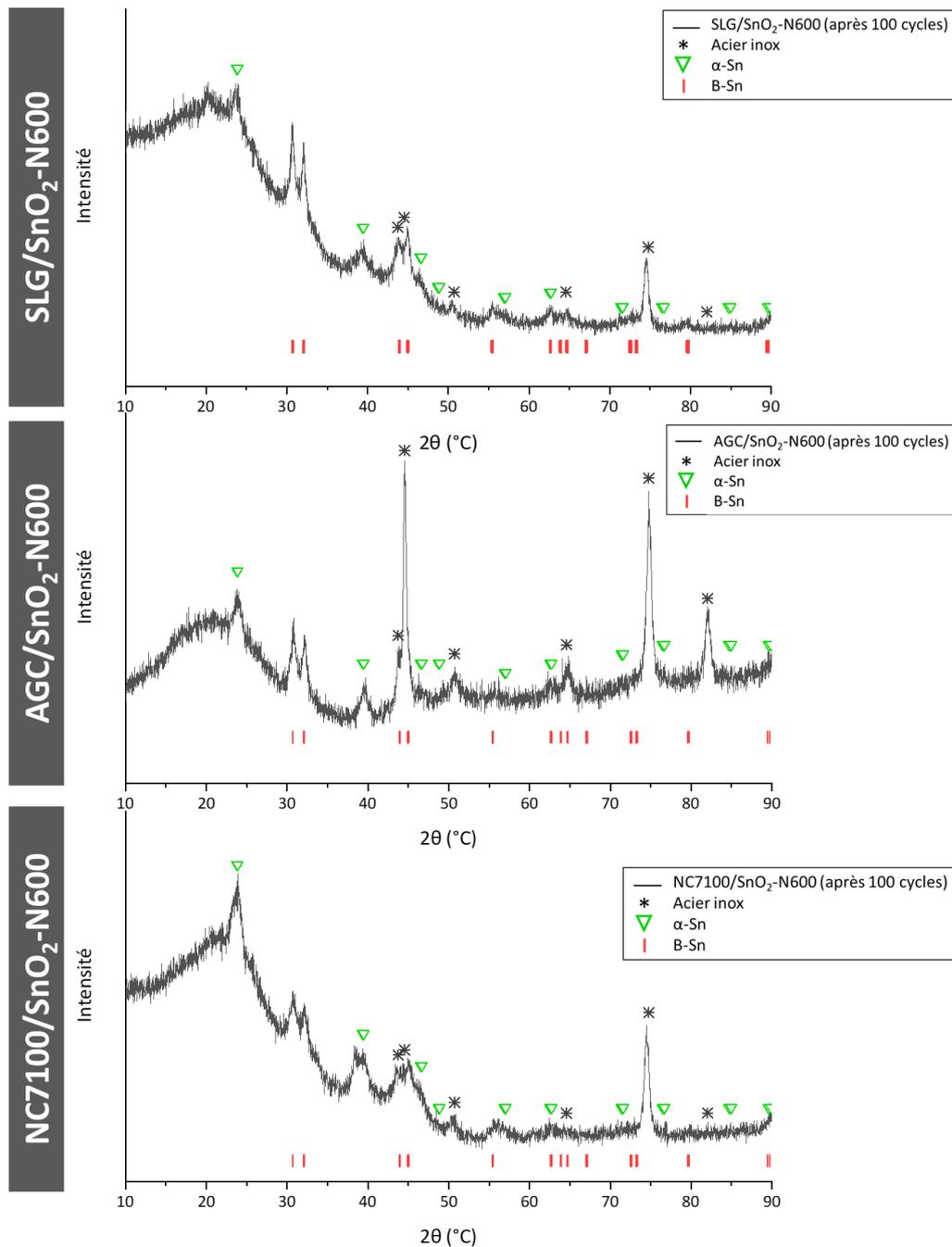


Figure 173 : Diffractogrammes des rayons X des composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600

Pour tous les composites, la phase SnO₂ rutile est absente, la conversion est donc bien complète. Une phase correspondant à la structure quadratique du β-Sn avec un groupe d'espace I41/amd ($a=b=5,8308 \text{ \AA}$ et $c=3,1810 \text{ \AA}$) [344] est observée. Cette phase est celle couramment obtenue lors de la conversion du SnO₂ [101,267]. Cependant une autre phase d'étain correspondant à la structure cubique du α-Sn est présente avec un groupe d'espace Fd-3m ($a = 6,491 \text{ \AA}$) [345]. L'observation de cette phase est beaucoup moins étudiée. Cependant, Oehl et al. ont démontré l'obtention de cette phase lors de l'insertion de lithium dans des nanoparticules de type Sn/SnO_x. Ils analysent que l'apparition de la phase alpha est favorisée par une diminution de la taille des particules. Ils constatent alors que la taille critique de cette transformation est de 17 nm [24].

Une étude, menée sur des particules nanométriques de SnO₂ et micrométriques de SnO prouve l'obtention de α-Sn après 100 cycles. Dans les deux cas, SnO et le SnO₂ nanométrique, la formation de phases α-Sn semble améliorer les performances par rapport aux autres matériaux [99]. Kaghazchi et al. expliquent que la structure plus ouverte de α-Sn est cinétiquement plus favorable à l'insertion de Li⁺ [23]. Im et al. arrivent au même résultat, d'après leur étude la phase α-Sn peut préserver sa structure cristalline, cette persistance permet alors d'améliorer la conductivité électrique et expliquer l'amélioration des performances observées dans le cas où cette phase est formée [113].

Cependant, la phase α-Sn est semi-conductrice, de sorte qu'il semble difficile de lier l'augmentation des propriétés à une augmentation de la conductivité. Une hypothèse pour expliquer l'amélioration des performances est que cette phase existe dans le cas de particules nanométriques et le nano dimensionnement des particules s'est avéré être un bon avantage pour les performances de cyclage [94].

La taille des domaines de cohérence des composites est donnée dans le Tableau 75. Le SLG/SnO₂-N600 a les domaines de cohérence maximaux pour la phase β-Sn, en cohérence avec une agrégation et l'observation d'un profil en plateau pour sa courbe potentiel en fonction de la capacité.

Aussi bien pour α-Sn et β-Sn, les domaines de cohérence sont les plus faibles dans le cas du NC7100/SnO₂-N600.

Tableau 75 : Taille de domaines cristallins des composites NC7100/SnO₂-N600, AGC/SnO₂-N600 et SLG/SnO₂-N600

Phase	Domaines cristallins (nm)		
	β-Sn		α-Sn
Plan	(110)	(101)	(111)
SLG/SnO ₂ -C600	31,5	40,3	20,9
AGC/SnO ₂ -C600	20,7	26,7	66,9
NC7100/SnO ₂ -C600	17,1	22,8	15,1

A.8 Discussion sur la méthode de synthèse d'un composite NC7100/SnO₂

Dans le Chapitre III, l'intérêt du composite NC7100/SnO₂-N600 pour son application comme électrode négative pour le lithium-ion est mis en évidence. Les synthèses solvothermales en autoclave suivies d'un traitement thermique sont des synthèses longues et énergétiques (traitement thermique à 600 °C). Dans le cadre du partenariat avec Safran, une synthèse d'un composite nanotubes de carbone/SnO₂ réalisable à grande échelle est proposée. Un second composite est donc synthétisé par mécanochimie à partir des nanotubes de carbone commerciaux MWCNT et du SnO₂com (décrit dans l'annexe A.1). La synthèse du composite est décrite dans l'annexe B.1.3. Ce composite est appelé :

- m-NC7100/SnO₂com.

Une comparaison des propriétés physico-chimiques de ce composite avec celles du NC7100/SnO₂-N600 synthétisé en autoclave et traité à 600 °C est réalisée. Elle a pour objectif de mettre en évidence les différences dans l'environnement de l'étain, mais aussi les différences structurales du même carbone ayant subi des synthèses différentes.

A.8.1 Propriétés physico-chimiques

A.8.1.a Diffraction des rayons X

Les diffractogrammes des composites sont proposés en Figure 174. En utilisant la méthode de Le Bail, les paramètres de maille des matériaux sont affinés et la taille des cristallites est calculée selon la formule de Scherrer. Tous les paramètres cristallins sont restitués dans le Tableau 76. Les deux composites peuvent être indexés par le groupe rutile du SnO₂ sans aucune impureté cristalline détectable.

Cependant, la cristallinité du SnO₂ est très différente selon le composite. Le composite NC7100/SnO₂-N600 est composé de domaines cristallins de l'ordre de la dizaine de nanomètres alors que les domaines cristallins du m-NC7100/SnO₂com sont proches d'une centaine de nanomètres.

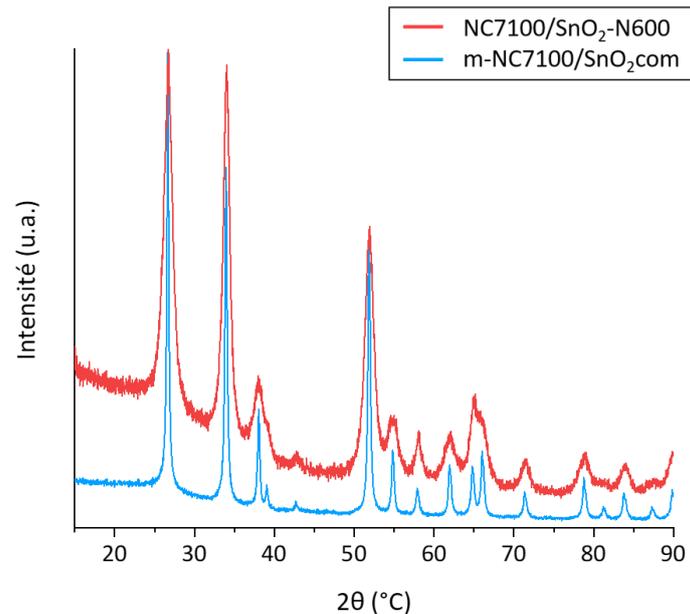


Figure 174 : Diffractogrammes des rayons X des composites NC7100/SnO₂-N600 et m-NC7100/SnO₂com.

Tableau 76: Paramètres de maille affinés et taille des cristallites des composites et composites fluorés par F₂.

	a = b (Å)	c (Å)	χ^2	Domaines cristallins (nm)	
				Plan (110)	Plan (101)
Théorique	4,738	3,187	/	/	/
NC7100/SnO ₂ -N600	4,739	3,184	25	12,9	18,1
m-NC7100/SnO ₂ com	4,736	3,185	2,57	77,9	65,4

A.8.1.b Résonance paramagnétique électronique

Les spectres RPE des composites sont proposés dans la Figure 175. Pour les deux composites, un signal RPE avec un pic intense est observé. Dans les deux cas le signal peut être imputé à la présence d'un résidu de catalyseur métallique issu de la synthèse des NC7100.

Le composite NC7100/SnO₂-N600 est issu d'une synthèse en autoclave comprenant des NC7100 ayant précédemment été fonctionnalisés. L'effet de la fonctionnalisation est révélé en annexe A.2. Contrairement au composite m-NC7100/SnO₂com, le signal sous air et sous vide du composite NC7100/SnO₂-N600 diffère. Ce phénomène peut être corrélé soit à la fonctionnalisation soit à la synthèse en autoclave qui peut réoxyder une partie des catalyseurs métalliques. Cependant sous vide, ces liaisons se brisent et le paramagnétisme des deux composites est semblable en intensité. Dans le cas du composite NC7100/SnO₂-N600 un second signal était observé. Il est associé à la présence de liaisons pendantes sur le carbone dans les nanotubes.

Le composite m-NC7100/SnO₂com issu de la synthèse mécano-chimique présente un unique pic intense avec un g égal à 2,0071. Pour ce composite seul le paramagnétisme du catalyseur est observé.

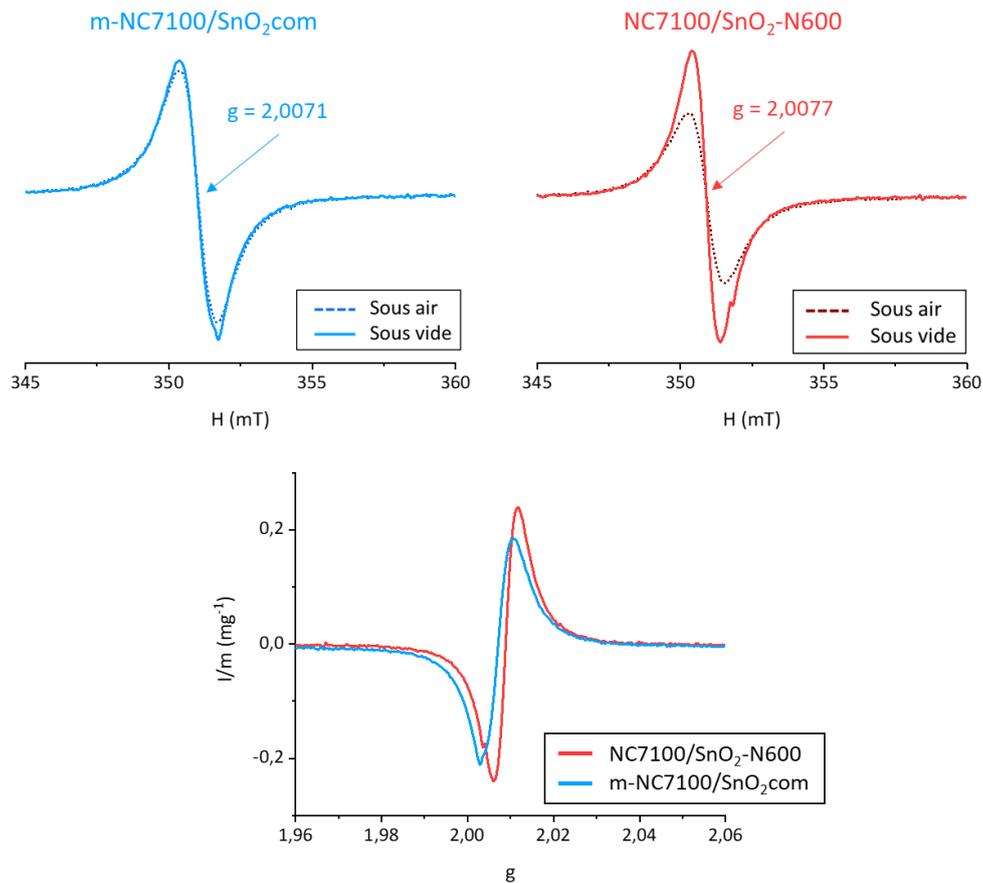


Figure 175 : (Haut) Spectres RPE sous air et sous vide (bas) intensité normalisée par rapport à la masse de matériaux en fonction du facteur de Landé g des composites $\text{NC7100/SnO}_2\text{-N600}$ et $m\text{-NC7100/SnO}_2\text{.com}$.

A.8.1.c Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des composites sont proposés en Figure 176. Le déplacement Raman des bandes ainsi que les rapports des intensités I_D/I_G sont énumérés dans le Tableau 77. Le ratio I_D/I_G est plus important dans le cas du composite $m\text{-NC7100/SnO}_2\text{.com}$. La mécanosynthèse est plus dommageable pour les carbones que la fonctionnalisation suivie du traitement en autoclave suivi du traitement thermique. Le SnO_2 peut avoir un léger effet oxydant sur le carbone lors de la synthèse mécano-chimique. Cet effet étant d'autant plus fort que le broyage est énergétique. Dans le cas de la synthèse en autoclave, le précurseur d'étain étant déjà à son degré d'oxydation maximal, il n'y aura pas de réaction d'oxydoréduction entre le $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ et le carbone. Le traitement thermique à $600\text{ }^\circ\text{C}$ sous azote permettra de se débarrasser des groupements de surface du carbone, une réaction d'oxydoréduction est possible, mais restera très limitée à cette température.

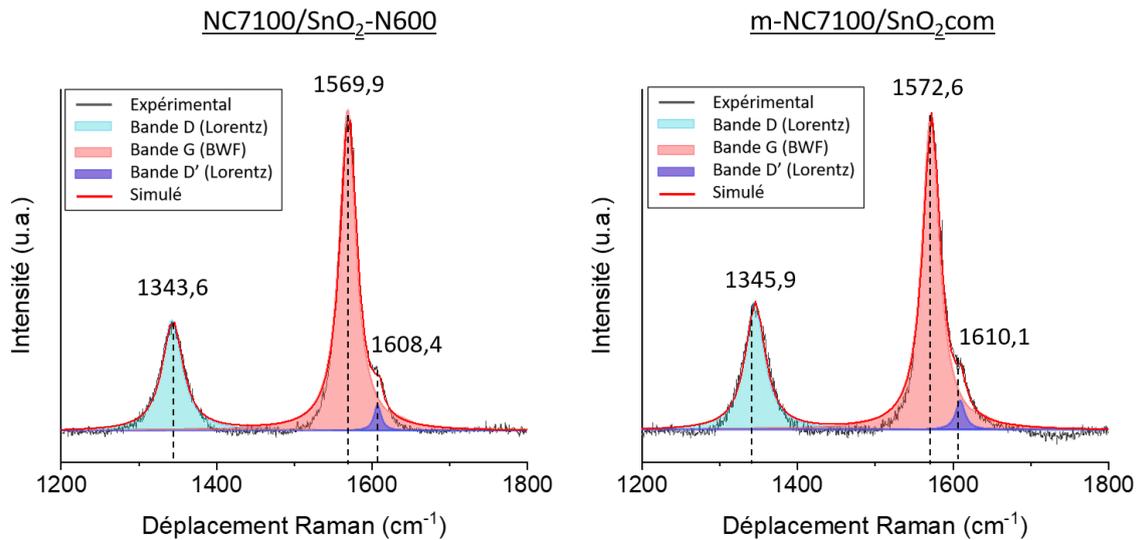


Figure 176 : Spectres Raman des composites NC7100/SnO₂-C600 et m-NC7100/SnO₂com.

Tableau 77 : Déplacements Raman et rapport des bandes D et G pour les carbones et les composites NC7100/SnO₂-C600 et m-NC7100/SnO₂com.

	Déplacement de la bande D (cm ⁻¹)	Déplacement de la bande G (cm ⁻¹)	Déplacement de la bande D' (cm ⁻¹)	Rapport I _D /I _G (intensité)	L _a (nm)
NC7100	1344,2	1570,6	/	0,27	16,3
NC7100/SnO ₂ -N600	1343,6	1569,9	1608,4	0,33	13,1
m-NC7100/SnO ₂ com	1345,9	1572,6	1610,1	0,41	10,8

A.8.1.d XPS

Une analyse XPS permet de confirmer les résultats de l'analyse Raman. Le pic correspondant au carbone C_{1s} est déconvolué grâce à des fonctions de Voigt afin de déterminer les différentes contributions à la liaison. Les détails de la préparation et de la déconvolution sont proposés en annexe B.13.2. Les spectres déconvolués sont présentés en Figure 177. La contribution de chaque liaison en pourcentage est proposée dans le Tableau 78. Le pourcentage de liaison C-C est inférieur dans le cas de m-NC7100/SnO₂com et sa surface est composée de plus de liaisons oxydes que le NC7100/SnO₂-N600. Ces liaisons de surface ne sont pas favorables à la conductivité électrique.

D'un autre côté, les groupements de surface des carbones sont des sites préférentiels pour l'attaque du fluor, la réactivité du carbone face au fluor sera donc différente selon le composite. D'après ces résultats, le composite m-NC7100/SnO₂com est le plus susceptible de former un grand nombre de liaisons C-F lors de la fluoration.

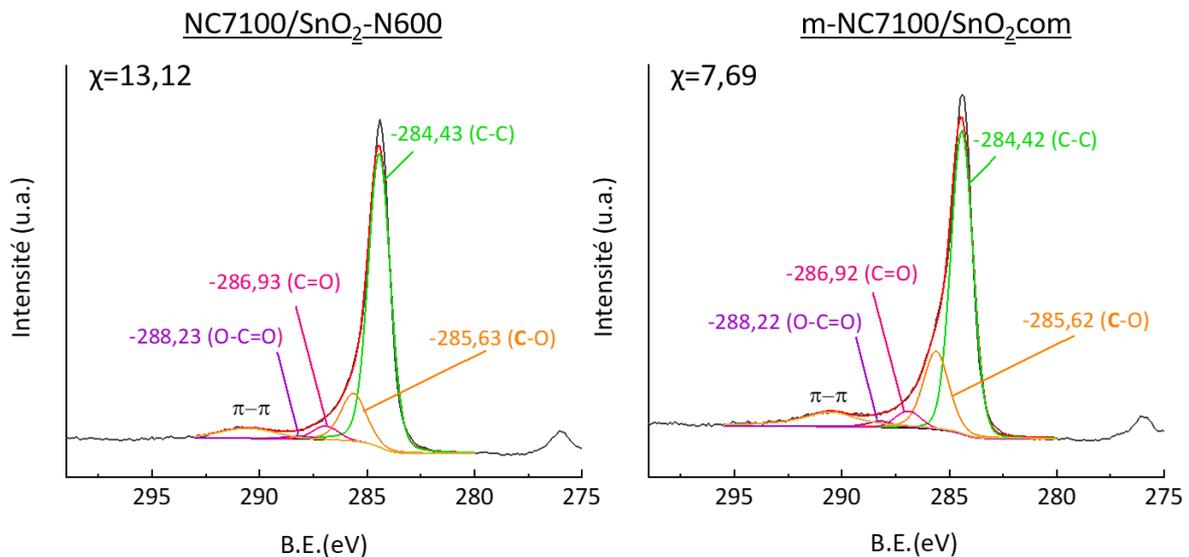


Figure 177 : Spectre XPS déconvolué du pic C1s des composites NC7100/SnO₂-C600 et m-NC7100/SnO₂,com.

Tableau 78 Contribution au pic C1s des composites NC7100/SnO₂-C600 et m-NC7100/SnO₂,com.

% de liaison	C-C	C-O	C=O	O-C=O
NC7100/SnO ₂ -N600	79	16	4	1
m-NC7100/SnO ₂ ,com	71	23	4	2

A.8.1.e Microscopie MEB

La méthode de synthèse joue sur l'intimité du composite. Afin d'étudier la morphologie des matériaux, des images MEB sont produites en Figure 178. Les particules sont plus grosses et plus distribuées dans le cas du m-NC7100/SnO₂,com par rapport au NC7100/SnO₂-N600. Cependant, le SnO₂ commercial a une taille de particule moyenne de $59,7 \pm 1,7$ nm au départ. Les particules du composite m-NC7100/SnO₂,com ont une taille moyenne de $44,0 \pm 1,4$ nm. Le broyage diminue la taille de particules. Le SnO₂ est présent sous la forme d'agrégats. Il est facilement distinguable des nanotubes. Les nanotubes semblent être endommagés en comparaison avec le NC7100/SnO₂-N600 ce qui confirme les analyses précédentes avec des nanotubes bien plus modifiés dans le cas de la synthèse par mécanochimie.

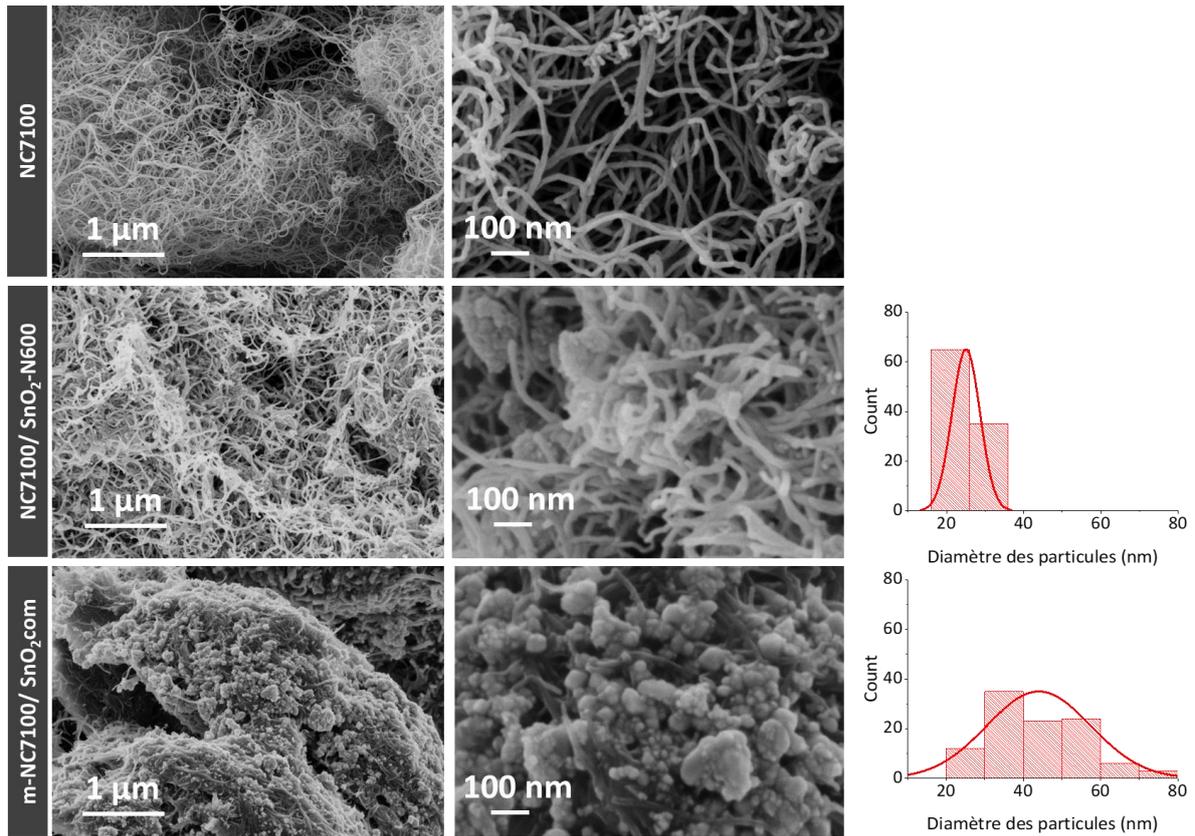


Figure 178 : Images MEB et distribution de taille des particules des composites NC7100/SnO₂-C600 et m-NC7100/SnO₂com.

A.8.1.f Adsorption d'azote à 77 K

De l'adsorption d'azote est réalisée sur les deux composites. Les résultats sont exposés dans la Figure 179. Les résultats de l'adsorption sont résumés dans le Tableau 79.

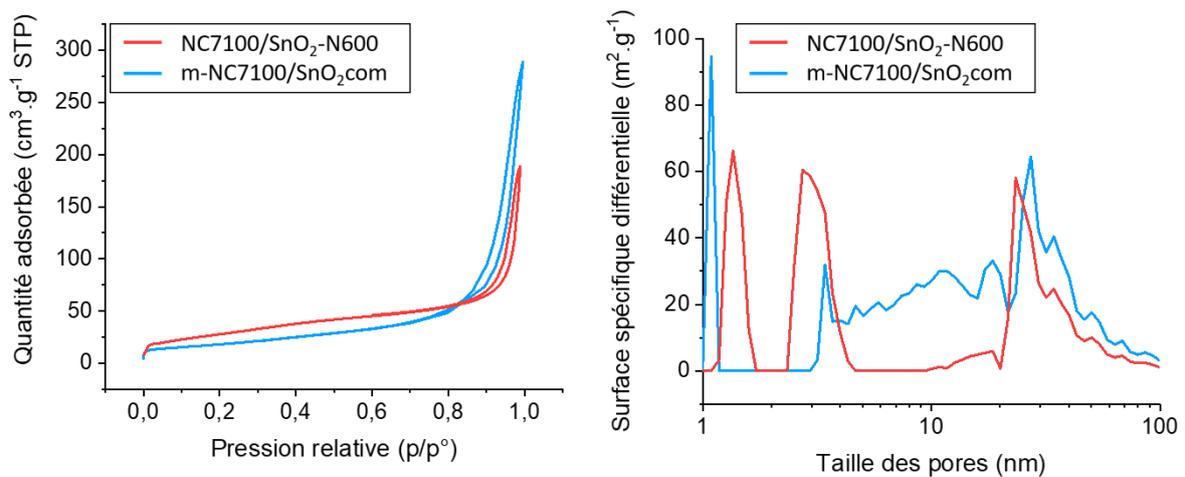


Figure 179 : Isothermes d'adsorption et surfaces spécifiques différentielles en fonction de la taille des pores pour les composites NC7100/SnO₂-C600 et m-NC7100/SnO₂com.

Le composite m-NC7100/SnO₂com est synthétisé à partir du nano-SnO₂ commercial, sa surface spécifique est donc inférieure à celle du NC7100/SnO₂-C600. Si l'on compare le volume total des deux composites, le composite m-NC7100/SnO₂com a une porosité bien supérieure à celle du NC7100/SnO₂-C600. Cette porosité est majoritairement interparticulaire. Dans le cas du NC7100/SnO₂-C600, une partie du SnO₂ a pu combler la porosité formée par l'enchevêtrement des tubes de NC7100. Cette intimité explique la porosité plus faible de ce composite. En cohérence avec ce résultat, le NC7100/SnO₂-C600 a une surface mésoporeuse plus faible que la valeur calculée, alors que le m-NC7100/SnO₂com a une surface mésoporeuse plus de deux fois supérieure à la valeur calculée.

Tableau 79 : Surface spécifique (BET) et distribution de taille de pores (DFT) des composites NC7100/SnO₂-N600 et m-NC7100/SnO₂com des carbones NC7100, du nano-SnO₂ commercial et du SnO₂-18024-1/3-C600 synthétisé dans le Chapitre II.

	SSA _{BET} (m ² .g ⁻¹)	S _{micro} DFT (m ² .g ⁻¹)	S _{mésop} DFT (m ² .g ⁻¹)	V _{micro} DFT (cm ³ .g ⁻¹)	V _{mésop} DFT (cm ³ .g ⁻¹)	V _{total} (cm ³ .g ⁻¹) à p/p°=0,98
SnO ₂ -18024-1/3-C600	47 ± 0	4,35	15,34	0,0054	0,0717	0,1045
Nano-SnO ₂ commercial	24 ± 0	1,28	3,28	0,0007	0,0269	0,0964
NC7100	117 ± 1	6,40	54,73	0,0034	0,5623	0,74
NC7100/SnO ₂ -C600	100 ± 1	5,93	20,86	0,0041	0,1766	0,3139
Calc. (80/20 %m)	57	4,76	23,22	0,005	0,16982	0,2316
m-NC7100/SnO ₂ com	66 ± 0	3,38	31,90	0,0018	0,3060	0,4463
Calc. (80/20 %m)	43	2,30	13,57	0,0012	0,1340	0,2251

A.8.1.g Résonance magnétique nucléaire

Les spectres RMN des composites sont présentés en Figure 180. Les environnements de l'étain varient énormément selon le composite. Le composite synthétisé en autoclave NC7100/SnO₂-N600 présente un épaulement à la bande principale caractéristique de la présence de liaisons Sn-OH. *A contrario*, le m-NC7100/SnO₂com ne présente qu'une seule bande assez fine correspondant à la liaison Sn-O du SnO₂. Les deux spectres ont été déconvolués par des fonctions de Lorentz. Le résultat de la déconvolution est décrit dans le Tableau 80. La largeur à mi-hauteur confirme l'environnement plus anisotrope du SnO₂ dans le cas du composite NC7100/SnO₂-N600.

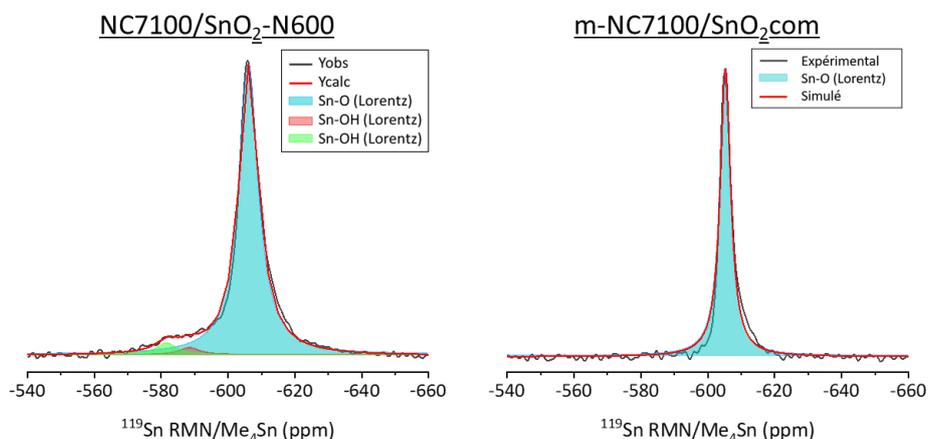


Figure 180 : Spectre RMN ¹¹⁹Sn (10 kHz) des composites NC7100/SnO₂-C600 et m-NC7100/SnO₂com.

Tableau 80 : Déplacements chimiques isotropes (δ_{iso}), largeurs à mi-hauteur (FWHM) et intensités relatives (I) des bandes de la RMN ^{119}Sn .

NC7100/SnO ₂ -N600			m-NC7100/SnO ₂ com			Attribution
δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	δ_{iso} (ppm)	FWHM (ppm)	I (%)	
-606,2	7,2	94	-605,3	3,8	100	SnO ₂
-588,6	7,2	2	/	/	/	SnO _{2-x} (OH) _x
-581,8	7,2	4	/	/	/	SnO ₂ .H ₂ O

Les spectres RMN ^1H des matériaux des composites sont illustrés en Figure 181. Le spectre du composite NC7100/SnO₂-N600 révèle la présence de protons. *A contrario*, la forme de spectre du composite m-NC7100/SnO₂com est caractéristique des protons du rotor. Dans le cas de ce matériau, il n'est pas possible de conclure à la présence de protons avec la RMN ^1H .

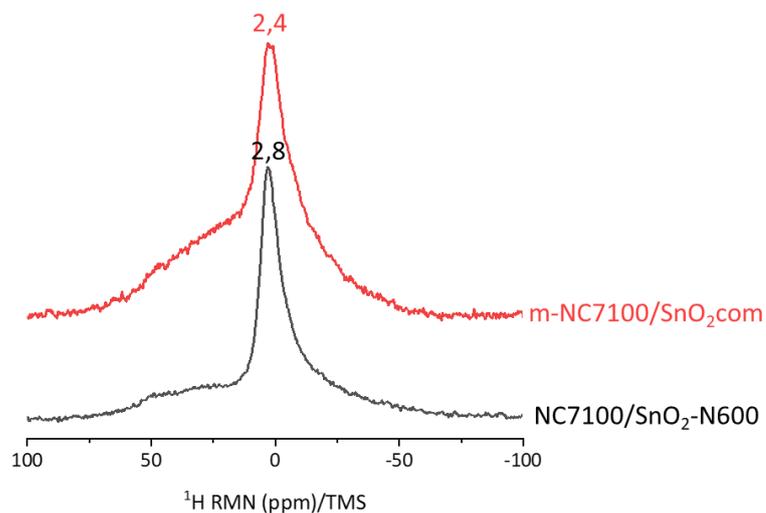


Figure 181 : Spectres RMN ^1H (14 kHz) des composites NC7100/SnO₂-C600 et m-NC7100/SnO₂com.

A.8.2 Propriétés électrochimiques

La mécanochimie et la synthèse en autoclave permettent d'obtenir deux composites constitués de nanotubes de carbone et de SnO₂, mais possédant des caractéristiques physico-chimiques différentes : m-NC7100/SnO₂com et NC7100/SnO₂-N600.

Dans le cas du m-NC7100/SnO₂com la mécanochimie créé par oxydation plus de défauts sur le carbone que la synthèse en autoclave. Mais la synthèse en autoclave de NC7100/SnO₂-N600 entraîne la formation de liaisons types Sn-OH dans le SnO₂. Les défauts du carbone lorsqu'ils restent en faible quantité vont permettre un meilleur recouvrement de la surface du carbone par le SnO₂ grâce à des interactions électrostatiques. Par ailleurs, pour les performances électrochimiques, la présence de défauts structuraux de type Sn-OH semble faciliter le mécanisme de conversion lors de la première réduction du SnO₂. Cependant, les hydroxyles sont généralement néfastes pour les matériaux d'électrodes, car ils promeuvent la décomposition de l'électrolyte au fur et à mesure des cycles.

En ce qui concerne la morphologie, le composite m-NC7100/SnO₂com comprend des particules de SnO₂ de taille plus importante que celles de NC7100/SnO₂-N600. Le mélange est d'ailleurs moins intime dans le cas de m-NC7100/SnO₂com.

En résumé, le composite NC7100/SnO₂-N600 présente des caractéristiques physico-chimiques (taille, intimité, défauts) plus favorables à l'électrochimie que le composite m-NC7100/SnO₂com. Les premiers cycles galvanostatiques des composites NC7100/SnO₂-N600 et m-NC7100/SnO₂com à 40 mA.g⁻¹ sont proposés en Figure 182.

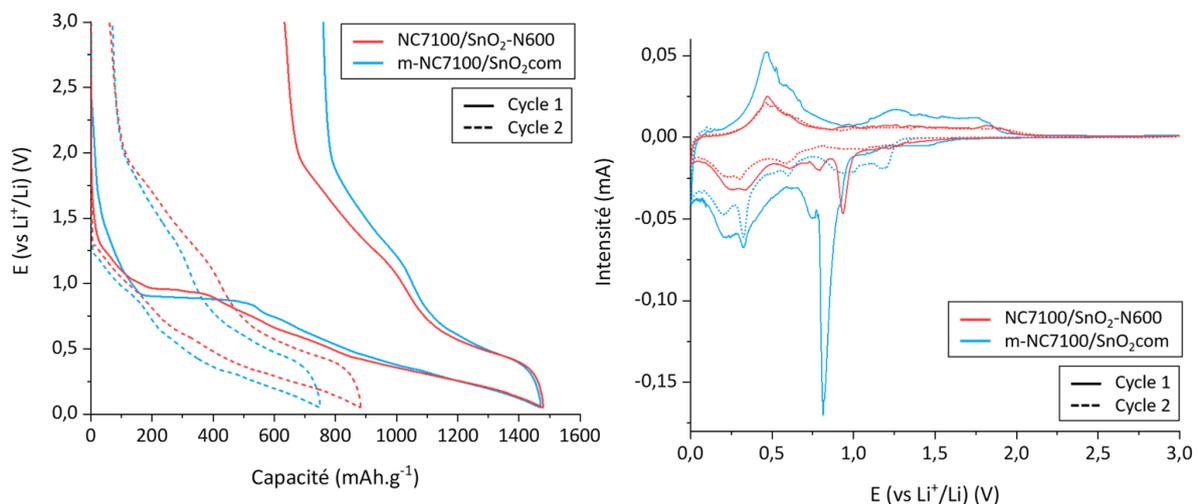


Figure 182 : Premier et second cycle de réduction et d'oxydation en régime galvanostatique des composites NC7100/SnO₂-N600 et m-NC7100/SnO₂com à 40 mA.g⁻¹. Voltampérométrie cyclique des composites NC7100/SnO₂-N600 et m-NC7100/SnO₂com 0,005 mV.s⁻¹.

Les profils des deux composites sont très similaires. Les différences entre les deux courbes se situent principalement sur la partie avant plateau et le plateau de conversion. La partie avant plateau est assez importante pour les deux composites. Dans le cas du NC7100/SnO₂-N600, elle peut être liée à la présence de Sn-OH dans le matériau.

La longueur du plateau est liée à la cristallinité du SnO₂ [236]. En cohérence avec ce résultat, le plateau du composite m-NC7100/SnO₂com est bien plus long que celui du NC7100/SnO₂-N600, le SnO₂ commercial même après mécano-chimie étant plus cristallin que celui du traitement en autoclave.

Les voltampérométries cycliques des matériaux indiquent un décalage du pic d'intensité en dessous de 1 V, ce décalage peut être lié aux défauts structuraux différents des matériaux. Dès le second cycle, ce pic n'est plus visible et les matériaux ont des profils semblables.

Dans le paragraphe précédent, la conductivité électrique est identifiée comme un facteur primordial pour le bon fonctionnement des matériaux. La conductivité électrique des deux composites sous forme d'électrode est décrite dans le Tableau 81.

L'électrode constituée du composite m-NC7100/SnO₂com possède une conductivité électrique bien supérieure à celle du composite NC7100/SnO₂-N600, pourtant ses performances ne sont pas meilleures. Ce classement de conductivité ne semble pas évident au premier abord. La taille de particules plus importante dans le cas du m-NC7100/SnO₂-N600 va limiter le nombre de joints de grains dans le matériau et peut expliquer ce classement. D'autre part, cette conductivité est une conductivité d'électrode. La présence de plus de défauts à la surface du carbone dans le m-NC7100/SnO₂ permet potentiellement au composé d'être mieux

dispersé dans le carbonate de propylène puis dans l'électrode, la percolation de l'électrode est donc meilleure que pour le NC7100/SnO₂-N600.

Tableau 81 : Mesures de conductivité des dépôts d'électrodes de formulation 90/10 %m en composite et liant.

Dépôt : composite/liant (90/10 %m)	Conductivité ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)
NC7100/SnO ₂ -N600	0,31 ± 0,02
m-NC7100/SnO ₂	0,98 ± 0,06

Les performances électrochimiques en fonction du nombre de cycles et des tests à différentes densités de courant sont proposées dans la Figure 183. Pour ces matériaux, contrairement aux observations faites dans le Chapitre III, la conductivité n'est pas directement proportionnelle aux performances électrochimiques. Ainsi le NC7100/SnO₂-N600 possède une stabilité de capacité légèrement supérieure à celle du m-NC7100/SnO₂com au fur et à mesure des cycles.

Cependant, la principale différence de performances de ces matériaux est identifiée lors des tests à plus forte densité de courant. Ainsi, le NC7100/SnO₂com-N600 a une rétention de capacité d'un cycle à l'autre de 92% jusqu'à 160 mA.g⁻¹. À l'inverse, le m-NC7100/SnO₂com obtient une rétention de capacité de réduction de seulement 56% entre le cycle à 40 mA.g⁻¹ et le cycle à 80 mA.g⁻¹.

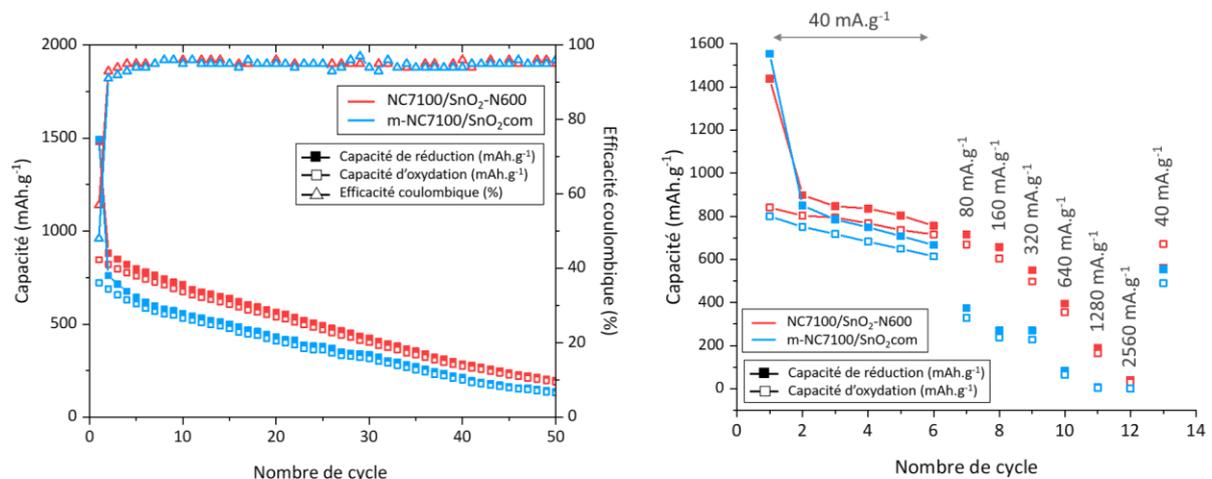


Figure 183 : Capacité en réduction, en oxydation et efficacité coulombique en régime galvanostatique des composites NC7100/SnO₂-N600 et m-NC7100/SnO₂com à 40 mA.g⁻¹.

A.8.3 Étude *post-mortem*

Des électrodes avant et après 100 cycles (les piles arrêtées en fin d'oxydation à 3 V) sont évaluées par EDX, MEB et DRX. Les images EDX sont illustrées en Figure 184. Avant cyclage, l'électrode du matériau m-NC7100/SnO₂ présente de nombreux agrégats en comparaison du NC7100/SnO₂-N600. Cependant, probablement en raison de sa bonne conductivité électrique, cette mauvaise dispersion du SnO₂ dans le carbone n'est pas un frein aux performances. Après cyclage les deux matériaux perdent leurs morphologies et les éléments sont mélangés.

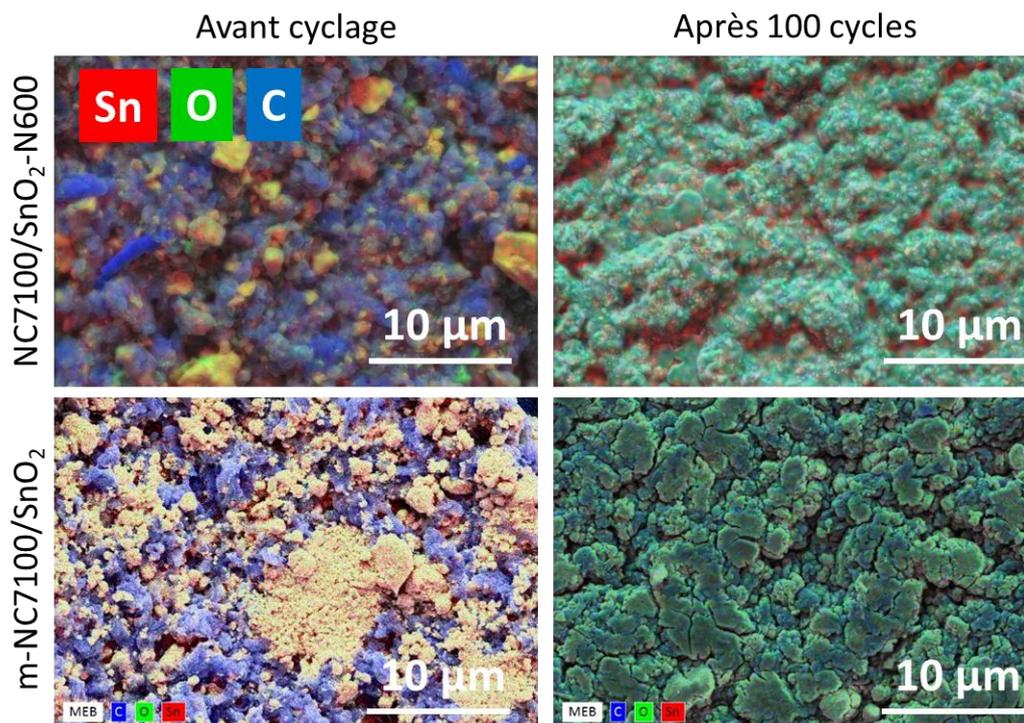


Figure 184 : Images EDX à différents grossissements des composites NC7100/SnO₂-N600 et m-NC7100/SnO₂.

Des images MEB renseignent sur les modifications induites par le cyclage plus en profondeur que les images EDX. Les images sont produites en Figure 185. Au plus faible grossissement, les images MEB sont similaires à celles obtenues par EDX avec une perte de la morphologie après cyclage pour les deux composites. À plus gros grossissement, il est possible d'identifier des structures en forme de tubes correspondant probablement aux nanotubes sur lesquelles des particules correspondant probablement à de l'étain métallique englobé dans la matrice Li₂O semblent être agrégées. Cette observation peut expliquer les bonnes propriétés électrochimiques des composites nanotubes de carbone/SnO₂. Les tubes vont fournir un chemin de conduction des électrons vers les particules d'étain et empêcher leur agrégation et donc les changements de volume trop importants. Le phénomène est visible pour les deux composites et est cohérent avec leurs performances presque similaires en électrochimie malgré des propriétés physico-chimiques différentes.

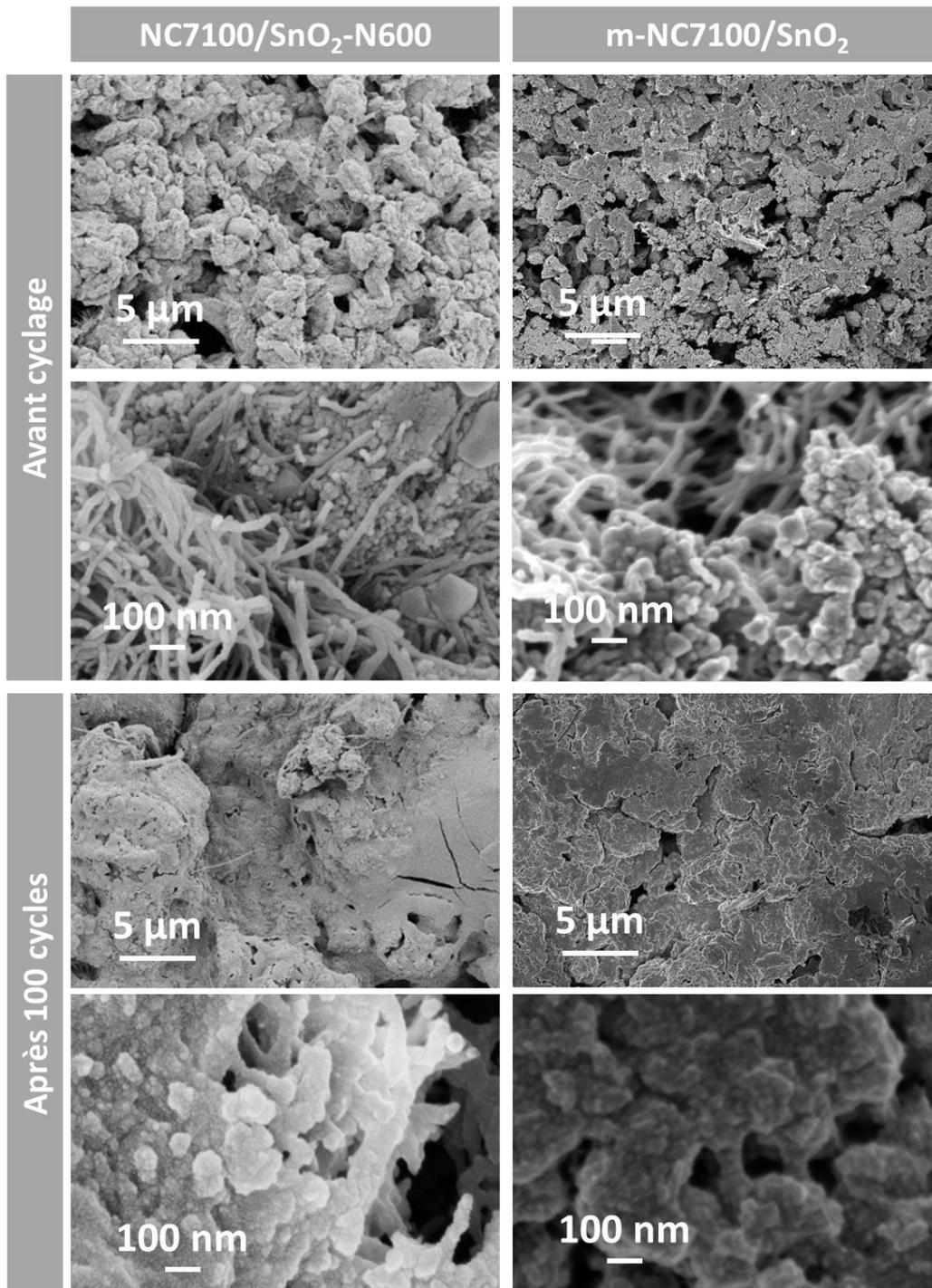


Figure 185 : Images MEB à différents grossissements avant et après 100 cycles des composites NC7100/SnO₂-N600 et m-NC7100/SnO₂.

Des diffractogrammes après 100 cycles des électrodes sont proposés en Figure 186. Les composites ont des diffractogrammes similaires avec la présence des deux phases α -Sn et β -Sn discutées précédemment. Les longueurs de cohérence des phases d'étain des composites sont données dans le Tableau 82. Les longueurs de cohérences du m-NC7100/SnO₂ sont légèrement supérieures à celles du NC7100/SnO₂-C600. Ce résultat est en cohérence avec la taille initiale des cristallites de SnO₂ bien plus importantes dans le cas du m-NC7100/SnO₂.

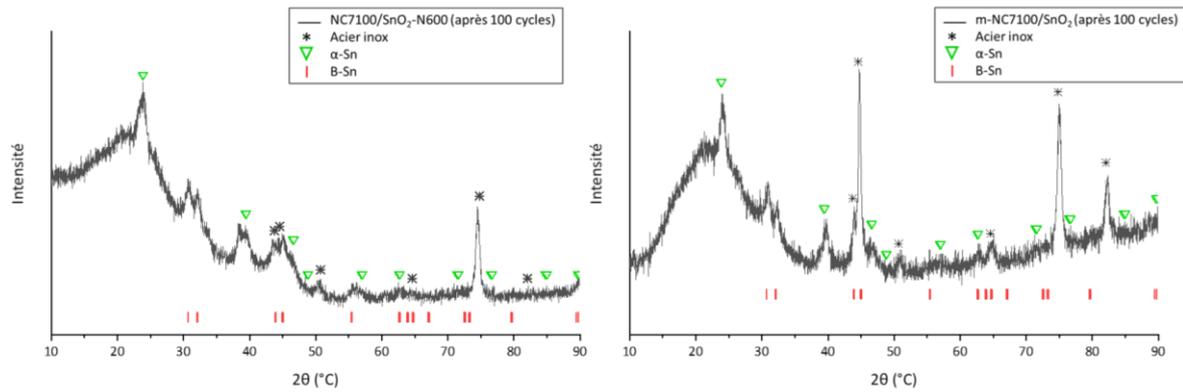


Figure 186 : Diffractogrammes des rayons X des composites NC7100/SnO₂-N600 et m-NC7100/SnO₂.

Tableau 82 : Taille des domaines cristallins pour les composites NC7100/SnO₂-N600 et m-NC7100/SnO₂.

Phase	Domaines cristallins		
	β-Sn		α-Sn
Plan	(110)	(101)	(111)
NC7100/SnO ₂ -C600	17,1	22,8	15,1
m-NC7100/SnO ₂	19,9	28,9	18,8

A.8.4 Conclusion de l'étude des composites NC7100/SnO₂

Dans cette partie, deux composites comprenant des nanotubes de carbone et du SnO₂ sont préparés grâce à deux méthodes de synthèse différentes : la synthèse solvothermale et la synthèse mécano-chimique. Ces deux composites ont des caractéristiques physico-chimiques très différentes. Dans un cas, le composite m-NC7100/SnO₂com comporte un SnO₂ très bien cristallisé et une matrice carbone comprenant des défauts structuraux. À l'inverse, le NC7100/SnO₂-N600 comporte un SnO₂ avec des domaines cristallins plus petits, et de nombreux groupements hydroxyles liés. Le carbone, quant à lui, présente des défauts, mais moins nombreux que dans le cas du m-NC7100/SnO₂com.

Les propriétés de ces matériaux pouvant modifier l'électrochimie sont : la taille de particule, l'intimité du matériau, la chimie de surface et la conductivité.

S'agissant de la conductivité, celle du m-NC7100/SnO₂com est bien supérieure à celle du NC7100/SnO₂com-N600. Dans le précédent paragraphe, la conductivité semblait être le facteur prépondérant pour obtenir de hautes performances électrochimiques et une bonne rétention à des densités de courant élevées. L'étude des composites nous démontre que ce n'est pas seulement le cas.

Ainsi, le NC7100/SnO₂com-N600 ayant une taille de particules et une taille de cristallites minimale, une meilleure intimité et un SnO₂ comportant des défauts, obtient des performances électrochimiques supérieures à celle du composite m-NC7100/SnO₂com.

La synthèse en autoclave ne peut donc pas être égalée avec une synthèse par mécano-chimie. L'intimité du composite est un paramètre primordial pour obtenir à la fois d'avoir un chemin de conduction pour les ions et électrons, mais aussi un effet matrice limitant les changements de volume et l'agrégation.

A.9 Fluoration des composites : étude *post-mortem*

De manière analogue au chapitre composite, des analyses *post-mortem* sur les composites fluorés sont réalisées. Des électrodes sont testées en régime galvanostatique à 40 mA.g^{-1} . Après 100 cycles les piles sont arrêtées en fin d'oxydation à 3 V et les dépôts sont rincés avec du PC. Par la suite, ils sont évalués par MEB et DRX.

Les images MEB du composite NC7100/SnO₂-N600 fluoré par F₂(g) et par XeF₂(s) sont proposées dans la Figure 187. Pour les composites et les composites fluorés, les particules semblent s'agréger sous la forme de bâtonnets. Ces derniers sont probablement des nanotubes de carbone sur lesquels se sont agglomérés et amorphisés les particules de SnO₂. La fluoration entraîne une amorphisation plus importante et homogène de la surface de l'électrode. Pour le NC7100/SnO₂-N600.XeF₂ (1/4), la porosité formée par l'enchevêtrement des bâtonnets peut limiter les changements de volume de l'électrode et expliquer la stabilité des performances bien meilleure de ce composé en comparaison avec celles du NC7100/SnO₂-N600 et du NC7100/SnO₂-N600.F₂, RT.

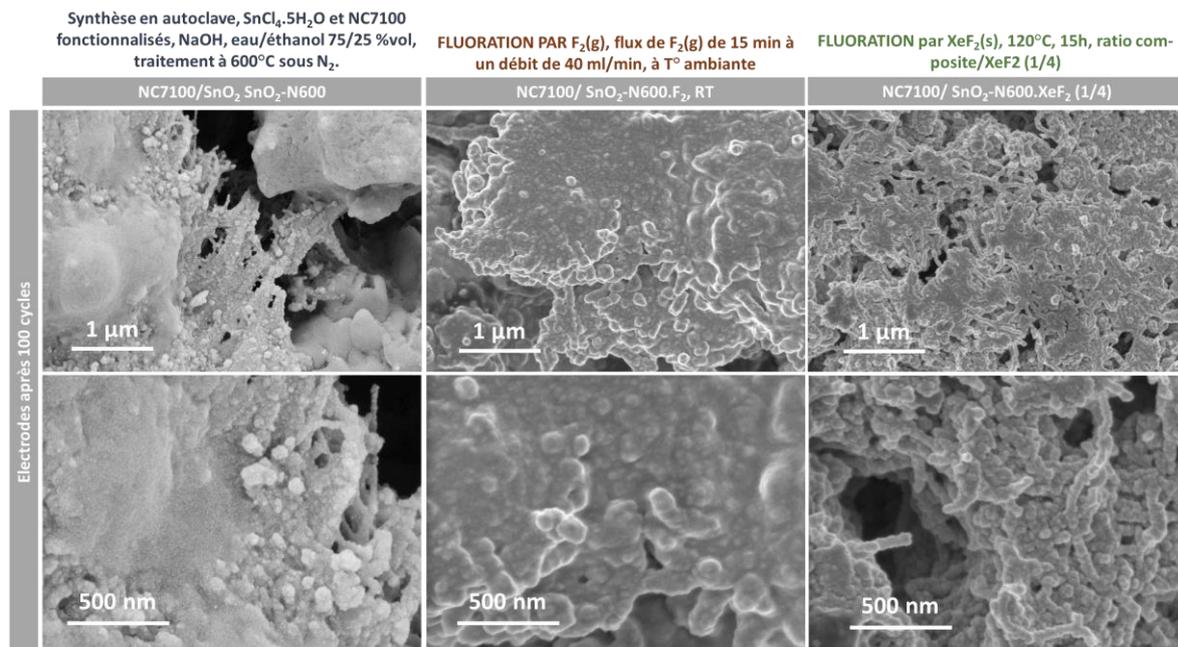


Figure 187 : Électrodes après 100 cycles galvanostatiques à 40 mA.g^{-1} du composite NC7100/SnO₂-N600, non fluoré, fluoré par F₂(g) et fluoré par XeF₂(s).

Les images MEB du composite m-NC7100/SnO₂com fluoré par F₂(g) et par XeF₂(s) sont proposées dans la Figure 188. La surface du composite et des composites fluorés est formée d'agrégats importants. Peu de changements sont observés avec la fluoration par F₂ à température ambiante ce qui explique les performances électrochimiques du composite avec le m-NC7100/SnO₂com.F₂, RT.

Cependant, la surface du m-NC7100/SnO₂com.XeF₂ (1/4) démontre la présence d'une grande quantité d'agrégats sphériques d'une centaine de nanomètres de diamètre. L'observation de ces agrégats ne semble pas liée à l'apparition de nouvelles espèces pour ce matériau puisqu'ils ne sont pas visibles sur le NC7100/SnO₂-N600.XeF₂ (1/4).

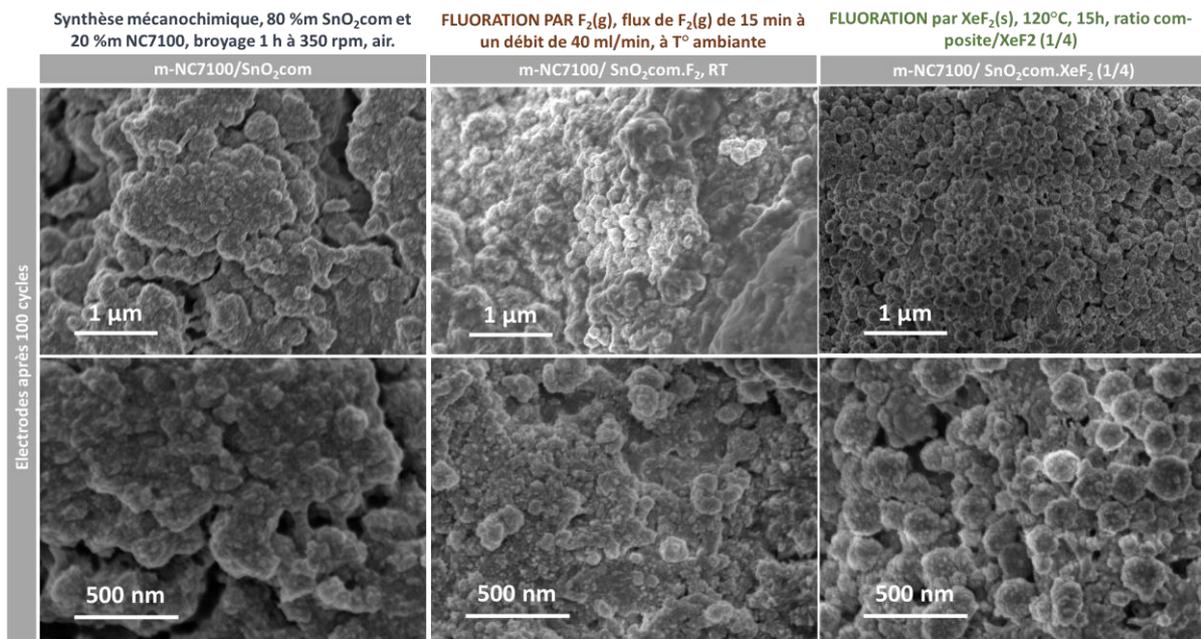


Figure 188: Électrodes après 100 cycles galvanostatiques à 40 mA.g⁻¹ du composite m-NC7100/SnO₂com, non fluoré, fluoré par F₂(g) et fluoré par XeF₂(s).

Des analyses par diffraction des rayons X des électrodes après 100 cycles illustrent la formation d'une phase α-Sn et d'une phase β-Sn. Leur obtention dans le cas des composites non fluorés est discutée dans l'annexe A.8.3.

Avec la fluoration, la taille des domaines cristallins pour les composites NC7100/SnO₂-C600 fluorés par F₂ augmente. Dans les deux cas, les deux types de phases d'étain sont observés.

Pour les composites m-NC7100/SnO₂ fluorés, seule la contribution de la phase α-Sn est observée et les domaines cristallins sont plus petits que le composite non fluoré.

Tableau 83 : Taille des domaines cristallins des phases α-Sn et β-Sn calculés par la formule de Scherrer pour les composites et composites fluorés.

Phase	β-Sn		α-Sn
	(110)	(101)	(111)
Domaines cristallins selon plans			
NC7100/SnO ₂ -C600	17,1	22,8	15,1
NC7100/SnO ₂ -C600.F ₂ , RT	22,2	37,5	22,6
NC7100/SnO ₂ -C600.XeF ₂ (1/4)	23,8	15,5	22,5
m-NC7100/SnO ₂	19,9	28,9	18,8
m-NC7100/SnO ₂ .F ₂ , RT	/	/	16,4
m-NC7100/SnO ₂ .XeF ₂ (1/4)	/	/	17,0

L'analyse *post-mortem* des composites fluorés ne permet pas d'obtenir un vrai lien entre la fluoration et les observations faites sur les électrodes après 100 cycles. Des techniques de caractérisation élémentaires comme la XPS et l'EDX pourraient apporter des informations sur la SEI.

Annexes B – Techniques expérimentales

B.1 Synthèses

B.1.1 Synthèse de l'aérogel de carbone (AGC)

Un aérogel de carbone a été réalisé en laboratoire selon la synthèse décrite ci-dessous : Dans une fiole de 10 ml, 0,2 g de carbonate de sodium ($1,88 \cdot 10^{-3}$ mol de Na_2CO_3) sont ajoutés, et la fiole est complétée avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Cette solution est appelée solution A. Dans une solution B, 7 g de résorcinol ($0,06358$ mol de $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$) sont dissous dans de l'eau, puis 10 ml de formaldéhyde ($0,27138$ mol de CH_2O) sont ajoutés et la solution B est laissée sous agitation 5 minutes. Avec une seringue, 1.1 ml sont prélevés de la solution A et versés dans la solution B. Le mélange est laissé sous agitation 30 minutes. Des moules sont ensuite remplis avec le mélange puis laissés à l'étuve à 85°C pendant 1 semaine (gélification et vieillissement pour une meilleure tenue mécanique). Au bout d'une semaine, les gels sont démoulés et recouverts d'acétone. L'acétone est renouvelée une fois par jour pendant 4 jours pour échanger le solvant de synthèse (eau) par un solvant miscible avec le CO_2 . Le gel est ensuite séché avec un séchage au CO_2 supercritique. Une dernière phase de pyrolyse est effectuée à 1050°C sous flux d'azote afin de conduire à l'aérogel de carbone. Les étapes de la synthèse sont montrées en Figure 189.

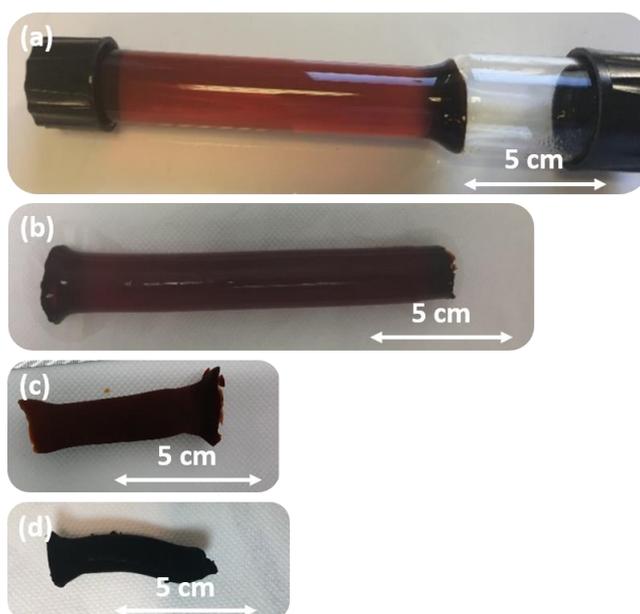


Figure 189 : Photographies (a) du moule à gélification contenant le gel de résorcinol formaldéhyde. (b) du gel de résorcinol formaldéhyde après démoulage. (c) de l'aérogel organique après séchage supercritique. (d) l'aérogel de carbone.

B.1.2 Fonctionnalisation des nanotubes de carbone NC7100

Dans une fiole jaugée de 250 ml, 62.5 ml d'eau distillée sont ajoutés. Puis, sont ajoutés à la première solution 79,63 ml d'acide nitrique (35 %m/v) (0,44231 mol de HNO_3). La fiole est ensuite complétée au trait de jauge avec de l'eau distillée. Dans un ballon de 250 ml, 2 g de nanotubes de carbone (NC7100, Nanocyl) sont insérés ainsi que 150 ml de la solution de HNO_3 préparée précédemment (5M). La solution est ensuite chauffée dans un bain d'huile à 105 °C pendant 2 h sous reflux avec une agitation à 300 tr/min. Le mélange est ensuite filtré (membrane 0.4 μm) et lavé plusieurs fois à l'eau jusqu'à obtenir un pH=6-7. Finalement, les nanotubes fonctionnalisés (f-NC7100) sont séchés à l'étuve à 60 °C.

B.1.3 Synthèse mécano-chimique

Pour les synthèses par mécano-chimie, il est nécessaire d'introduire une quantité assez importante de produits dans le bol afin de correspondre à environ 1/3 de volume de produit, 1/3 de volume de billes et 1/3 de vide. Dans un bol de broyage à l'air libre, 2 g de nano- SnO_2 commercial et 0,5 g de NC7100 sont insérés. Sont ensuite ajoutées 6 billes de diamètre 10 mm et le bol est ensuite fermé hermétiquement. La procédure de broyage consiste en un broyage de durée totale de 1 heure avec des cycles de 1 minute d'arrêt toutes les 9 minutes et avec une vitesse de broyage de 350 rpm.

B.2 Adsorption d'Azote à 77 K

Les analyses d'adsorption d'azote sont effectuées sur un appareil ASAP 2020 (MICROMERITICS). Pour la mesure d'adsorption d'azote d'un échantillon, les étapes de préparation sont :

- Premier dégazage en vide primaire 24 h à 200 °C ;
- Second dégazage en vide secondaire (10^{-3} - 10^{-7} Torr) 24 h à 200 °C.

L'adsorption repose sur la propriété qu'ont certains solides (adsorbants) de fixer sur leur surface certains gaz (adsorbât). Dans le cas de l'adsorption physique, ou physisorption, l'interaction entre adsorbant et adsorbât se fait par force de Van der Waals et est réversible. Le processus d'adsorption et de désorption peut être contrôlé grâce à la pression et ainsi permettre d'obtenir l'isotherme d'adsorption/désorption de l'adsorbât. Parmi tous les adsorbants, l'azote (N_2) est le plus utilisé. Cependant, la cinétique d'adsorption dans les micropores est extrêmement lente, le temps d'adsorption peut alors être très long. Plusieurs études ont montré qu'à cause de ce phénomène l'analyse de micropore par adsorption d'azote à 77K était insuffisante et pouvait conduire à des erreurs [346].

Il est alors possible de déterminer la surface spécifique du matériau grâce au modèle BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller). Ce modèle a permis d'améliorer la théorie de Langmuir en prenant en compte la formation de multicouche de molécules adsorbées. Cette méthode a été développée pour des isothermes de type II, dans le cas de types d'isothermes différents la surface obtenue est la surface apparente. Plusieurs hypothèses sont faites dans ce modèle, plusieurs critères doivent donc être respectés pour pouvoir utiliser cette méthode.

Dans cette thèse, la surface BET est calculée dans l'intervalle 0,05-0,35 p/p°. L'origine de la pente doit être positive. La valeur de C qui correspond à l'énergie de liaison entre la molécule et la surface doit aussi être positive est idéalement autour de 100. L'isotherme en adsorption et désorption doivent se rejoindre sur la partie 0,05 – 0,4 p/p°.

La distribution de taille de mésopores (entre 2 et 50 nm) et macropore (>50 nm) est calculée en appliquant la méthode BJH sur la courbe de désorption (Barrett-Joyner-Halenda). Le volume microporeux (< 2 nm) est calculé grâce à la théorie DFT (Density Functional Theory). Le volume poreux total sera déterminé à p/p°=0.99.

B.3 Analyses thermogravimétriques

L'analyse thermogravimétrique consiste à mesurer la variation de la masse d'un échantillon en fonction du temps pour une température ou un profil de température donné.

Les analyses ont été réalisées dans un creuset en alumine. Un blanc a été réalisé avant chaque analyse en mesurant uniquement le creuset vide avec le même programme de température que l'expérience. Les conditions d'analyses utilisées dans le manuscrit (sauf si indiqué) sont 25 °C à 1000 °C avec une rampe de 2 °C.min⁻¹.

Les températures ont été obtenues en prenant le pic de la différentielle de la perte de masse en fonction du temps.

B.4 Calculs d'incertitudes

Il existe toujours une différence entre la mesure et la valeur exacte, il est donc nécessaire de connaître l'erreur de mesure dans chaque cas. Pour le calcul d'incertitude, plusieurs méthodes sont possibles.

Méthode statistique : Évaluation de type A

Dans le cas où une mesure est répétée N fois (N>10) alors l'erreur peut être calculée de façon statistique avec la formule : $\frac{\sigma}{\sqrt{N}}$. Le résultat peut alors être présenté sous la forme :

$$x = \bar{x} \pm \frac{\sigma}{\sqrt{N}} \quad \text{Équation 16}$$

Avec,

- x : résultat ;
- \bar{x} : moyenne arithmétique ;
- σ : écart type non biaisé ;
- N : nombre de mesures.

Méthode expérimentale : Évaluation de type B

Lorsqu'on procède à une mesure, il est généralement possible d'estimer l'écart maximum possible entre une mesure et sa valeur exacte. La plage d'erreur est alors : $\Delta = x_{\max} - x_{\min}$. Cette plage d'erreur peut être fournie par la notice technique d'un appareil de mesure ou être déterminée par les conditions expérimentales. L'erreur est alors égale à : $\frac{\Delta}{\sqrt{3}}$

Le résultat peut alors être présenté sous la forme :

$$x = \frac{x_{\max} + x_{\min}}{2} \pm \frac{\Delta}{\sqrt{3}} \quad \text{Équation 17}$$

Finalement, pour plusieurs techniques de caractérisation, l'erreur est donnée automatiquement.

Pour les affinements et les déconvolutions, la qualité du fit sera définie avec le χ^2 .

B.5 Conductivité électrique

B.5.1 Principe

Les mesures de conductivités ont été réalisées avec un dispositif quatre points. Cette méthode est généralement utilisée pour mesurer la résistivité d'une couche mince. Le schéma du dispositif est donné en Figure 190. Le courant est envoyé par un générateur de courant entre les points 1 et 4 et la tension est mesurée entre la pointe 2 et 3.

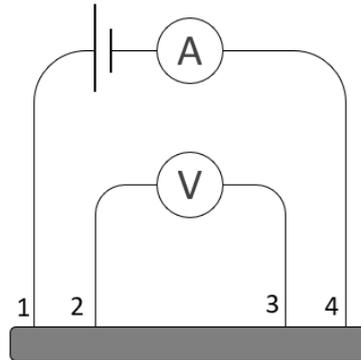


Figure 190 : Schéma du dispositif 4 pointes.

D'après la loi d'Ohm, le rapport de la tension mesurée sur l'intensité permet de déterminer une résistance. Pour un modèle de plaque infinie avec des points alignés à égale distance, on obtient :

$$R = \frac{U}{I} \frac{\pi}{\ln 2} \quad \text{Équation 18}$$

avec,

U : Tension aux bornes de la résistance (V) ;

I : Intensité du courant à travers la résistance (A) ;

R : Résistance (Ω) ;

E : Épaisseur de la couche (cm) ;

$\frac{\pi}{\ln 2}$: Facteur de correction en considérant la géométrie de l'échantillon.

Et finalement en connaissant l'épaisseur d (cm) il est possible de remonter à la résistivité :

$$R = \rho d = \frac{1}{\sigma} \quad \text{Équation 19}$$

avec,

ρ : Résistivité ($\Omega \cdot \text{cm}$) ;

σ : Conductivité ($\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

B.5.2 Expérimental

Cette méthode est généralement utilisée pour mesurer la résistivité d'une couche mince. Dans cette thèse, la mesure permet d'avoir une idée approximative de la résistivité des dépôts d'électrodes formulés.

Des formulations ont été réalisées comme dans la partie électrochimie dans l'annexe B.7.1. Cependant, les dépôts ont été faits sur une lame de verre afin de mesurer uniquement la conductivité du dépôt et non du collecteur de courant. L'épaisseur des dépôts a été mesurée grâce à un pied à coulisse (erreur donnée par la notice $\pm 0,001$ mm).

Les mesures ont été réalisées avec un *source meter 6430* permettant d'appliquer une tension et de mesurer un courant. L'appareil est contrôlé par le logiciel LabTracer. Le programme va permettre de prendre un certain nombre de mesures dans une gamme de courant définie. En traçant par la suite le potentiel en fonction du courant, si le matériau a un comportement ohmique une droite sera obtenue. Le coefficient directeur de la droite sera alors égal à la résistance du matériau.

Pour nos analyses, 11 mesures ont été réalisées entre 0 et 1 mA avec une tension de protection de 10 V. Un calcul statistique de l'incertitude sera réalisé en mesurant à 5 endroits différents du dépôt la résistivité. Les mesures seront réalisées sur deux dépôts (10 mesures au total).

B.6 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X est une technique couramment utilisée pour la caractérisation des matériaux. La périodicité dans le matériau cristallin va créer de la diffraction, c'est-à-dire les interférences constructives de la lumière dispersée dans certaines directions. Ainsi, selon la loi de Bragg :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{Équation 20}$$

avec,

d : distance entre deux plans cristallographiques de même famille (h, k, l) ;

θ : demi-angle de déviation ;

n : ordre de réflexion ;

λ : longueur d'onde des rayons X.

Une poudre cristalline va toujours donner des raies de diffraction dans les mêmes directions suivant un certain angle d'incidence pour un certain rayonnement incident. Grâce à cette formule, il est alors possible de remonter aux plans (h, k, l) et de connaître la structure des matériaux.

B.6.1 Formule de Scherrer

La réalisation de la mesure du diffractogramme de poudre engendre intrinsèquement un certain élargissement des raies observées. C'est pourquoi il faut réaliser une mesure dite de référence à l'aide d'une poudre de cristal qui permettra de calibrer l'instrument. Après avoir obtenu ce diffractogramme de référence, on peut mesurer directement la largeur à mi-hauteur de chacune des raies. Une fois l'élargissement instrumental connu, il faudra le prendre en compte de manière adéquate pour extraire l'élargissement réel causé par l'échantillon étudié. Dans la thèse, les raies sont affinées avec des fonctions lorentzienne. Dans ce cas de figure la largeur à mi-hauteur mesurée $H_{L,mes}$ est la somme de la largeur à mi-hauteur de l'instrument $H_{L,ins}$ et de la largeur à mi-hauteur de l'échantillon H_L :

$$H_{L,mes} = H_{L,ins} + H_L \quad \text{Équation 21}$$

avec,

$H_{L,ins} = 0,079^\circ$ en 2θ pour des raies de diffraction entre 20 et 30° (étalonnage avec LaB_6)

Scherrer a montré au début des années 1910 l'élargissement des raies de diffraction lorsque la taille des domaines cristallins était suffisamment petite [347]. La formule de Scherrer est :

$$L_c = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{Équation 22}$$

avec,

θ : demi-angle de diffraction (rad) ;

β : largeur intégrale (rad) ;

λ : longueur d'onde du faisceau incident (Å) ;

K : Constante de Scherrer (dépend des indices de Miller (hkl), de la forme du domaine attendu, de la symétrie cristalline et de la distribution en taille) ;

L_c : Longueur de cohérence (nm).

Langford et al. ont publié en 1978 une étude sur la valeur de K . Ils ont montré qu'en utilisant la largeur à mi-hauteur, la valeur de K varie peu de 0,9 pour n'importe quelle raie (hkl) et pour n'importe quelle forme de cristallites [348]. La formule de Scherrer devient alors :

$$L_c = \frac{0,9\lambda}{H_{L,mes} \cos \theta} \quad \text{Équation 23}$$

avec,

$H_{L,mes}$: Largeur à mi-hauteur de la raie étudiée (rad)

B.6.2 Expérimental

Les mesures de diffraction des rayons X (DRX) ont été effectuées en utilisant un diffractomètre X'Pert Pro, Philips 2000 (Cu $K\alpha$, $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). Les analyses ont été effectuées entre 10 et 90 ° en 2θ avec un pas de 0,0167°, un temps par pas de 31,75 s, une vitesse de scan de 0,066845 °/s et un nombre de pas de 4789 pour un temps total d'analyse d'environ 20 minutes. Pour une mesure de routine, la poudre est broyée et écrasée sur une plaque de verre dépoli.

L'analyse des diagrammes de diffraction X mesurés a été effectuée à l'aide du programme FullProf et de son interface graphique WinPlotr avec la méthode de Le Bail. Le profil des diffractogrammes a été affiné, l'intensité des raies s'ajuste librement sans lien avec le modèle structural (type d'atome, occupation, position dans la maille). Celle-ci permet d'affiner notamment les paramètres de maille, les profils des raies et de prendre en compte les erreurs instrumentales. À ce stade, les intensités sont affinées sans lien avec un modèle structural (position, occupation, nature des atomes). Cet affinement permet de déterminer précisément les paramètres de maille des phases identifiées et de mettre en évidence la présence d'impuretés.

B.7 Électrochimie

B.7.1 Formulation d'électrode et dépôts

Afin d'évaluer leurs performances électrochimiques, les matériaux sont mis en forme d'électrode. Dans un pilulier en verre est ajouté le matériau actif, le polyfluorure de vinylidène (PVDF) jouant le rôle de liant et selon le matériau actif du noir d'acétylène comme agent conducteur. Quelques millilitres (environ 0,5 ml selon le matériau) de carbonate de propylène (PC) sont ajoutés et le mélange est laissé une heure sous agitation. Le mélange est ensuite déposé sur des disques d'acier inox grâce à une seringue de 1 ml. Les dépôts sont alors séchés à 80 °C sur une plaque chauffante. Une fois le solvant évaporé, les dépôts sont séchés une seconde fois au four sous vide 1 h à 105 °C afin d'enlever toute trace d'eau et de solvant résiduel. Les dépôts sont ensuite pesés avec précision ($\pm 0,0001$ g) afin de remonter à la masse active de matériau. Ils sont ensuite conservés en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon. Les formulations d'électrodes selon le matériau sont récapitulées dans le Tableau 84. Le SnO_2 est un semi-conducteur, il est donc nécessaire de rajouter un agent conducteur dans la formulation. Pour les matériaux composites, le carbone étant un bon conducteur électronique, seul un liant est ajouté.

Tableau 84 Formulations d'électrodes en fonction de la nature du matériau.

	Formulation d'électrode		
	Matériau actif (%m)	PVDF (%m)	Noir d'acétylène (%m)
Chapitre II (SnO_2)	70	10	20
Chapitre III, partie 1 (Nanocarbones)	90	10	/
Chapitre III, partie 2 (Composites)	90	10	/
Chapitre IV (Fluoration)	90	10	/

B.7.2 Montage des piles boutons (CR2032)

Les performances électrochimiques des matériaux sont évaluées en pile bouton format CR2032. Les tests sont effectués en demi-pile :

Matériau actif // électrolyte // lithium métal.

Le montage de la batterie s'effectue en boîte à gants sous atmosphère inerte d'argon pour éviter toute oxydation et/ou nitruration de la surface du lithium avec les traces d'humidité, d'oxygène ou d'azote. La boîte à gants est sous atmosphère inerte d'argon de la marque Jaco-mex avec une concentration en eau de 0 ppm.

La contre électrode de la cellule est un disque de lithium métallique d'épaisseur 0,3 mm et de diamètre 8 mm. Le séparateur est constitué d'un film polymérique de polypropylène (Celgard) de diamètre 16 mm, d'une épaisseur de 25 μm et d'un diamètre de pore moyen de 0,064 μm . Un disque de type Whatman est imbibé de 0,2 ml de LiPF_6 (PC.EC.3DMC) (1M) afin d'être utilisé comme réservoir d'électrolyte. Trois disques d'acier inox et un ressort sont ajoutés au montage afin de promouvoir un bon contact entre les différentes parties de la pile. Le montage complet de la pile bouton suit le schéma Figure 191.

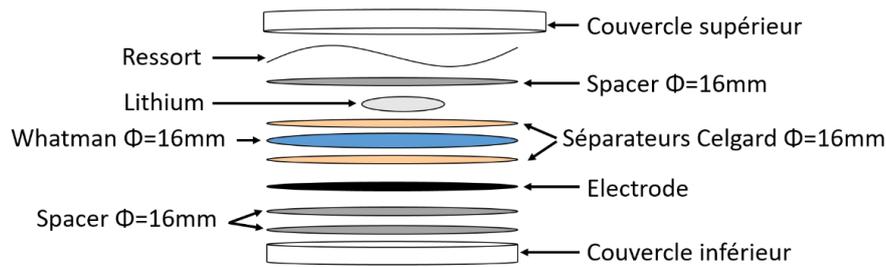


Figure 191 Schémas de montage d'une pile bouton

B.7.3 Mesures électrochimiques

Les mesures ont été réalisées sur des potentiostats de la marque BioLogic, modèles (MPG2, VMP2 et BCS-805) contrôlés avec le logiciel EC-Lab.

Cyclage galvanostatique

Les propriétés électrochimiques des matériaux peuvent être évaluées en mode galvanostatique. Cette technique consiste à imposer un courant d'intensité I constant et à suivre l'évolution de la tension de la pile en fonction du temps entre des bornes de potentiel définies. La décharge galvanostatique induit une réduction de l'électrode de travail et une mesure de la variation temporelle de son potentiel par rapport à l'électrode de référence (Li^+/Li) est enregistrée. Le test classique appliqué pour nos matériaux est :

Les propriétés électrochimiques des matériaux peuvent être évaluées en mode galvanostatique. Cette technique consiste à imposer un courant d'intensité I constant et à suivre l'évolution de la tension de la pile en fonction du temps entre des bornes de potentiel définies. La décharge galvanostatique induit une réduction de l'électrode de travail et une mesure de la variation temporelle de son potentiel par rapport à l'électrode de référence (Li^+/Li) est enregistrée. Le test classique appliqué pour nos matériaux est :

- Décharge jusqu'à 0,005 V avec un courant fixe (10 mA.g^{-1} ou 40 mA.g^{-1})

Les densités de courant pour chaque analyse sont précisées en légende des courbes galvanostatiques dans le corps du texte.

Les densités de courant pour chaque analyse sont précisées en légende des courbes galvanostatiques dans le corps du texte.

Tests en puissance

En mode galvanostatique la capacité de charge et de décharge dépend du courant appliqué. Il est possible d'étudier cet effet sur les matériaux en changeant le courant après chaque cycle. Par exemple :

1. Décharge et charge à 10 mA.g^{-1} de 0,05 à 3 V (vs. Li^+/Li)
2. Décharge et charge à 20 mA.g^{-1} de 0,05 à 3 V (vs. Li^+/Li)
3. Décharge et charge à 40 mA.g^{-1} de 0,05 à 3 V (vs. Li^+/Li)
4. Décharge et charge à 80 mA.g^{-1} de 0,05 à 3 V (vs. Li^+/Li)

...

Voltampérométrie cyclique

Afin d'étudier de façon plus précise les phénomènes d'oxydoréduction se produisant lors de la réduction et de l'oxydation des matériaux, des mesures par voltampérométrie cyclique peuvent être réalisées. Cette technique électrochimique consiste à appliquer une variation de potentiel continue dans une gamme et d'enregistrer la réponse en courant. Généralement, le test est :

- Balayage de 0,05 à 3V à des vitesses de balayage différentes (0,005 mV.s⁻¹, 0,01 mV.s⁻¹, 0,02 mV.s⁻¹, 0,05 mV.s⁻¹ et 0,1 mV.s⁻¹) chaque cycle est répété une fois.

Le résultat est montré en traçant la réponse en courant en fonction du potentiel. Grâce à l'intensité des raies, il est possible de remonter au coefficient de diffusion du lithium en utilisant l'équation de Randles-Sevcik. Cependant, il est nécessaire de connaître le nombre de charges échangées pendant la réaction d'oxydoréduction correspondant au pic, ce qui peut s'avérer difficile dans le cas de systèmes complexes.

B.7.4 Calcul de la capacité en fonction de la matière active : discussion

La capacité théorique correspond au nombre de moles de matière active multiplié par le nombre d'électrons échangés par mole et par la constante de Faraday :

$$C_{théorique} = \frac{nF}{M(mat. actif)} = \frac{nF}{3,6.M(mat actif)} \quad \text{Équation 24}$$

$M(mat actif)$: Masse molaire du matériau actif (g.mol⁻¹) ;

F : Nombre de Faraday (96500 C) ;

n : Nombre d'électrons échangés par mole.

Tableau 85 : Équations nombre d'électrons échangés (ne^-) et capacités théoriques de la conversion du SnO₂ et de la formation d'alliages d'étain.

Équation	ne^-	$C_{théorique}$ (mAh.g ⁻¹)
$SnO_2 + 4Li^+ + 4e^- \rightarrow Sn + 2Li_2O$	4	711
$Sn + xLi^+ + xe^- \Leftrightarrow Li_xSn$ ($0 \leq x \leq 4.4$)	4,4	783

En pratique, on calcule la capacité en appliquant un courant constant à l'électrode (régime galvanostatique), l'équation devient alors :

$$C_{massique} = \frac{I.t}{m_{mat.actif}} \quad \text{Équation 25}$$

avec,

I : courant (A) ;

t : durée de passage du courant (h) ;

$m_{mat.actif}$: masse de matière active (g).

Une question se pose alors : quelle est la masse de matière active dans l'électrode ? Un schéma des constituants de l'électrode est donné en Figure 192. L'électrode est généralement constituée de trois composants. Le liant et le carbone conducteur électronique sont des éléments inactifs électrochimiques et ont pour rôle d'apporter à l'électrode la tenue mécanique et la percolation électronique. Le matériau appelé matériau actif, sera comme son nom l'indique actif électrochimiquement. Dans notre cas, le matériau actif de l'électrode est le dioxyde d'étain : SnO_2 .

Cependant, la spécificité du dioxyde d'étain est qu'une partie du matériau sera impliquée dans la formation de Li_2O lors de la première réduction. Ce dernier étant alors inactif électrochimiquement. L'élément réellement actif tout au long du fonctionnement de la batterie est l'étain.

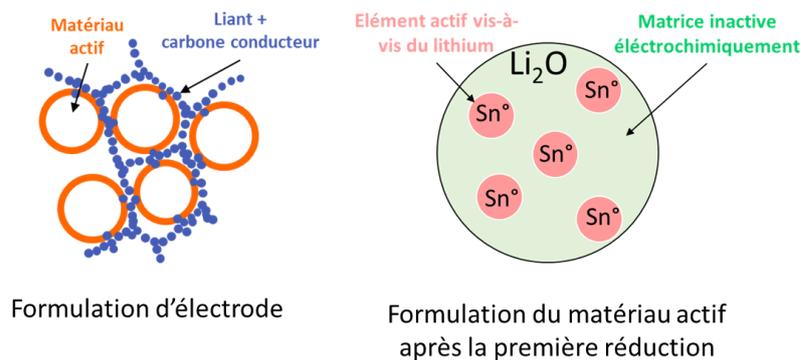


Figure 192 : Représentation schématique des constituants de l'électrode.

En conséquence, un choix doit être fait en considérant soit le matériau actif soit l'élément actif. La proportion de chaque constituant de l'électrode est décrite dans le Tableau 86.

Tableau 86 : Répartition de la masse dans la formulation d'électrode.

Propositions	Formulation d'électrode			
	Matériau actif (SnO_2)		Carbone conducteur (noir d'acétylène)	Liant (PVDF)
	70 %		20 %	10 %
	Élément actif (Sn)	O_2		
55 %	15 %			

Il est alors possible de calculer la différence dans les valeurs de capacités selon la masse active utilisée. Ainsi, en prenant en compte la quantité de Sn dans l'électrode plutôt que la quantité de SnO_2 , la capacité obtenue est 23% supérieure à celle calculée en considérant la masse de SnO_2 .

Cependant, comme il sera montré dans le Chapitre II, l'irréversibilité de la conversion du SnO_2 est discutable. Ainsi, il semble difficile de considérer toute la partie oxygène du SnO_2 comme complètement inactive.

Dans ce manuscrit, le choix a été fait de toujours prendre en compte la masse du matériau actif électrochimique initialement présent dans l'électrode : c'est-à-dire SnO_2 .

B.8 Microscopie électronique à balayage

La microscopie électronique à balayage (MEB) a été réalisée afin de visualiser la morphologie des matériaux, mais aussi sa composition chimique selon le mode d'analyse. Les analyses MEB ont été réalisées sur un microscope Supra 40 (ZEISS), avec une colonne Gemini exploitée à un courant de 3,00 kV avec un WD de 6 mm, ainsi que sur un MEB MAIA3 TESCAN. Des images peuvent être obtenues dans une gamme de grossissement de x2500 à x150000 en mode SE2 ou InLens. Des images en électrons rétrodiffusés ont été faites à 10 kV à un WD de 10 mm. Des analyses MEB couplées avec un système de microanalyse par dispersion d'énergie (MEB/EDX) ont aussi été réalisées. Les mesures ont été réalisées à un WD de 13,3 mm avec un courant de 15 kV.

La préparation des échantillons consiste au dépôt de poudre sur un scotch carbone. Afin de limiter les effets de charges dans nos matériaux lors de l'analyse, une métallisation de la surface des échantillons est réalisée. La métallisation est réalisée sous vide secondaire, une couche de 7 nm de platine est déposée à la surface de l'échantillon. Les échantillons sont ensuite observés à différents grossissements à deux endroits différents minimum.

Une étude statistique de la taille des particules est ensuite réalisée en mesurant à l'aide du logiciel ImageJ le diamètre d'une centaine de particules à deux endroits différents minimum.

Les valeurs obtenues doivent cependant être considérées avec prudence, le MEB n'étant pas la technique la plus adaptée pour obtenir une taille de particules. De plus, les particules étant de tailles nanométriques, à de très forts grossissements, les images MEB sont plus floues, l'erreur sur la mesure est donc importante.

B.9 Résonance magnétique nucléaire

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est basée sur l'étude de noyaux atomiques possédant un spin nucléaire. Les noyaux étudiés dans cette thèse sont : ^1H , ^{19}F et ^{119}Sn . Ils sont tous de spin nucléaire $\frac{1}{2}$ et sont donc plus facilement interprétables, car possédant seulement deux niveaux d'énergie possible. Les RMN ^1H et ^{19}F sont extrêmement répondues, car ces éléments sont très abondants dans la nature (presque 100%). La RMN ^{119}Sn est l'isotope de l'étain le plus sensible (^{117}Sn , ^{115}Sn) et son abondance dans la nature est d'environ 8,6%. La RMN du carbone ^{13}C est peu sensible en raison de sa faible abondance d'environ 1 % dans la nature. Nos échantillons étant composés à seulement 20% de carbone, cette technique ne sera pas mise en œuvre. Les propriétés des noyaux sont résumées dans le Tableau 87.

Tableau 87 Propriétés théoriques des noyaux étudiés dans la thèse

Noyau	Spin nucléaire I	Abondance isotopique (%)	γ ($10^6 \text{ rad}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{T}^{-1}$)	Fréquence de résonance (MHz)
^1H	$\frac{1}{2}$	100	267,5	300,13
^{19}F	$\frac{1}{2}$	100	251,6	282,34
^{119}Sn	$\frac{1}{2}$	8,6	négatif	111,85

Les analyses RMN ont été réalisées avec un spectromètre solide de la marque Bruker. Le matériau est placé dans un rotor en zircone de 4 mm avec un bouton en Torlon (polyamide imide). La fréquence de rotation du proton est de 300 MHz à un champ magnétique de 7 teslas. Les mesures par RMN sont réalisées sur les noyaux ^1H , ^{19}F et ^{119}Sn en rotation à l'angle magique (MAS Magic Angle Spinning) à l'aide d'une sonde Bruker fonctionnant avec des rotors de 4 mm.

Les mesures sur le noyau ^{19}F sont, sauf indication contraire, sont enregistrées avec une vitesse de rotation à 14 kHz. Les déplacements chimiques sont référencés par rapport à CFCl_3 (en utilisant une référence externe CF_3COOH avec $\delta^{19}\text{F} = -78,5 \text{ ppm}/\text{CFCl}_3$). Les mesures du noyau ^{119}Sn sont réalisées avec une vitesse de rotation de 10 kHz. Le SnO_2 commercial de la marque Sigma Aldrich (Tin (IV) oxide nanopowder, CAS Number 18282-10-5) a été utilisé comme référence secondaire, son déplacement a été fixé à $-604,4 \text{ ppm}$ par rapport à l'étain tétraméthyle (Me_4Sn) [256]. Les mesures du noyau ^1H sont réalisées avec une vitesse de rotation de 14 kHz. La référence est l'Adamantane. La séquence d'analyse utilisée est une séquence one pulse de type : impulsion de $\pi/2$ pendant un certain temps (PL_1) puis relaxe (D_1).

Tableau 88 Conditions expérimentales selon le noyau sondé

Noyau	Référence externe	Vitesse de rotation (kHz)	Puissance (W)	Temps d'excitation PL_1 (s)	Temps de relaxation D_1 (s)
^1H	TMS	14	10	2	5
^{19}F	CF_3COOH	14	60	3	3
^{119}Sn	Me_4Sn	10	35	3,5	40

Les spectres RMN ont été déconvolués avec le logiciel Origin en utilisant des fonctions Lorentziennes.

B.10 Résonance paramagnétique électronique

La résonance paramagnétique électronique (RPE) permet d'identifier les centres paramagnétiques causés par la présence d'électrons libres dans les matériaux. Cette technique est extrêmement sensible, facteur 1000 par rapport à la RMN.

Les mesures RPE ont été faites sur un spectromètre Bruker Advance à 298K sous vide secondaire. La fréquence d'irradiation micro-onde est 9,8 GHz, la puissance est 2,172 mW, la modulation du champ magnétique est 10 kHz avec une amplitude de modulation (Hm) de 1 G. Pour chaque spectre une accumulation de 49 spectres est réalisée. La variation de l'ordre de grandeur de Hm est utilisée pour séparer le signal RPE du bruit. La calibration du facteur g a été réalisée avec du 2,2-diphényl-1- (DDPH).

Le facteur g est unique pour chaque environnement électronique. Il va aussi dépendre de l'anisotropie du matériau. Son calcul permettra donc de caractériser précisément le type de paramagnétisme dans le matériau :

$$g = \frac{h \cdot \nu}{\mu_B B_0} \quad \text{Équation 26}$$

Le champ magnétique B_0 (T) est déterminé graphiquement en prenant le centre du signal.

B.11 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) permet d'identifier les fonctions chimiques présentes dans le matériau. Le spectromètre utilisé est un spectromètre infrarouge THERMO à transformée de Fourier. Les spectres sont enregistrés grâce au logiciel Orbit. Les mesures sont réalisées en mode IR moyen entre 4000 et 500 cm^{-1} en accumulant 64 scans avec une résolution de 8.

FT-IR en transmission

Les mesures en transmission permettent d'avoir un spectre précis donnant une vue plus globale de l'échantillon que le mode réflexion. Il permet de comparer l'intensité des bandes de différents matériaux. Cependant, ce mode est destructif et la préparation peut s'avérer compliquée par exemple dans le cas de carbones. Pour les mesures en transmission, des pastilles de KBr sont préparées. Le KBr est conservé dans une étuve à 40 °C.

Pour les échantillons de dioxyde d'étain. Environ 2 mg d'échantillon sont mélangés dans 200 mg de KBr (mélange d'environ 1% en échantillon à analyser dans le KBr). Le mélange est finement broyé, il est ensuite déposé dans un moule puis soumis à une pression d'environ 6 tonnes par m^2 pendant 1 min. Le mélange est ensuite extrait du moule sous la forme de pastille. Une pastille de référence contenant 100% de KBr pour réaliser un blanc est aussi mise en forme.

FT-IR en réflectance totale atténuée (ATR)

Les mesures en réflexion permettent d'avoir une analyse rapide et non destructive des matériaux. Cependant, cette technique ne permet pas de remonter à une analyse quantitative. Le blanc est fait directement à l'air. Pour l'analyse, le cristal en diamant est entièrement recouvert de poudre, grâce à une vis l'échantillon est plaqué contre le cristal afin d'être analysé.

B.12 Spectroscopie Raman

B.12.1 Longueur de cohérence parallèlement aux plans de graphène

En 1970, Tuinstra et Koenig ont proposé une relation permettant d'évaluer la longueur de cohérence dans le plan (L_a) à partir du rapport d'intensité des bandes D et G (I_D/I_G) [349]:

$$\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{L_a} \quad \text{Équation 27}$$

avec,

I_D : intensité de la bande D ;

I_G : intensité de la bande G ;

L_a : longueur de cohérence dans le plan (nm) ;

$C(\lambda)$: Constante liée à la longueur d'onde d'excitation : $C(\lambda) = C_0 + \lambda C_1$ ($C_0 = -12,6$ nm et $C_1 = 0,033$ nm).

Cette relation s'applique aux carbones purement sp^2 . Dans le cas de carbones comprenant une partie de sp^3 . La relation de Ferrari et Robertson s'applique [280]:

Équation 28

$$\frac{I_D}{I_G} = C'(\lambda) \cdot L_a^2$$

avec,

$$C'(\lambda) = C(\lambda)/8$$

Les affinements ont été réalisés avec le logiciel Origin par des fonctions Lorentziennes. Dans le cas d'une bande G asymétrique, une fonction BWF pourra être utilisée. Dans la littérature, le ratio I_D/I_G peut être donné comme le ratio de l'aire des bandes ou le ratio de l'intensité maximum. Jorio et al. ont comparé la validité du ratio des aires et du ratio des intensités dans le cas de graphène et ils ont conclu que l'intensité devait préférentiellement être utilisée [279]. Selon le rapport utilisé - rapport des aires ou rapport des intensités -, la valeur de L_a va légèrement changer. L'écart est d'autant plus important que la longueur de cohérence est petite. Dans cette thèse le calcul de L_a se fera uniquement avec le rapport des intensités des bandes affinées.

B.12.2 Expérimental

Les spectres Raman ont été obtenus avec un spectromètre JOBIN-YVON T64000 avec un détecteur multicanaux (caméra CCD). Le rayonnement incident de longueur d'onde 514,5nm est produit par un laser à argon ionisé avec une puissance appliquée de 2 mW pour éviter la dégradation de l'échantillon. Les temps d'acquisition sont de 220s. L'objectif est x50 ce qui permet d'analyser une surface de $2 \mu\text{m}^2$. Le détecteur est calibré avec du silicium (bande du silicium à 521 cm^{-1}). L'analyse est réalisée dans une pièce thermostatée et le détecteur est refroidi à l'azote liquide.

B.13 Spectroscopie photoélectronique par rayons X

La spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS) est basée sur la mesure de l'énergie cinétique des photoélectrons éjectés d'un échantillon sous l'impact d'un faisceau de rayons X d'énergie ($h\nu$) connue et de l'ordre du keV. Le spectre en énergie de ces photoélectrons comporte des raies dont l'interprétation permet une analyse chimique qualitative et quantitative de la surface de l'échantillon.

B.13.1 Expérimental

L'analyse des échantillons par XPS a été réalisée dans un bâti ultravide composé d'une source X Omicron DAR 400 utilisant l'anode Mg ($E=1253.6$ eV) et d'un analyseur hémisphérique Omicron EA 125 travaillant en énergie de passage constante (Constant Analyser Energy mode) égale à 20 eV. L'angle entre la source X et l'analyseur HSA égal à 55° . L'échantillon est positionné perpendiculairement à l'analyseur HSA (détection normale). Le porte échantillon contenant des matériaux non magnétiques (principalement le molybdène) est relié à la terre durant les mesures.

Pour tous les matériaux, l'énergie de la liaison C-C du pic C_{1s} est fixée à $-284,4$ eV.

B.13.2 Analyse quantitative et déconvolution des pics XPS

Analyse quantitative

Une analyse quantitative des éléments à la surface des matériaux peut être obtenue par XPS. En considérant que l'échantillon est homogène sur le volume analysé, il est possible d'obtenir un résultat représentatif de la concentration mesurée par XPS sur une surface moyenne grâce à l'expression :

$$I_A = k \times \sigma_A(E_{h\nu}) \times F_C(E_C) \times \lambda_i(E_C) \times \cos \theta \times N_A \quad \text{Équation 29}$$

avec :

I_A : la surface du pic de photoélectrons associés à l'atome A (obtenu par un fit du pic correspondant à l'aide du logiciel "XPS PEAK") ;

k : une constante liée aux conditions d'analyse;

$\sigma_A(E_{h\nu})$: la section efficace d'ionisation du photoélectron A pour une énergie incidente des photons $E_{h\nu}$ (déterminé grâce aux tables de J. F. Scofield [350]);

$\lambda_i(E_C)$: le libre parcours moyen inélastique à l'énergie cinétique E_C (déterminé à l'aide du logiciel "QUASES-IMFP");

θ : l'angle entre la normale à la surface et l'axe de collection des électrons (dans notre cas 0°);

$N_A(z)$: la concentration atomique à la profondeur z en dessous de la surface. $F_c(E_c)$: la fonction de correction du spectromètre à l'énergie cinétique E_c (proportionnelle à $E_c^{-0.64}$);

- $E_c = E_{hv} - E_L$ avec $E_{hv} = 1254$ eV énergie de la source et E_L énergie de la liaison correspondant à l'atome A.

Ainsi, la composition de la surface de l'échantillon en élément A, C_A en % atomique, peut être obtenue :

$$C_A = \frac{N_A}{\sum_i N_i} \quad \text{Équation 30}$$

Déconvolution de pic : exemple du C1s.

Un élément peut participer à différentes liaisons dans un matériau. C'est typiquement le cas du carbone. Afin de réaliser une déconvolution de ce pic et de remonter à la proportion de chaque liaison, plusieurs règles doivent être suivies. Ainsi, l'énergie de liaison des pics, la largeur à mi-hauteur sont fixées selon le Tableau 89.

Tableau 89 : Énergies de liaison (eV) et largeur à mi-hauteur (FWHM, ppm) des différentes contributions possibles pour les carbones et carbones fluorés.

Contributions possibles		Position du pic par rapport à C-C (+eV)	FWHM (eV)
Pour les carbones	Pour les carbones fluorés		
C-C	C-C	0	1,2
C-O	CH ₂ -CHF	+ 1,2	1,4
C=O	CH ₂ -CF ₂	+ 2,5	1,4
O-C=O	CHF-CH ₂	+ 3,8	1,4
Carbonates et π-π	CHF-CF ₂ ou CHF-CHF	+ 5	1,4
	CF ₂ -CH ₂ ou CF _x -CF-CF _{x'}	+ 6	1,4
	CF ₂ -CHF ou CF ₂ -CF ₂	+ 7	1,4
	CF _x -CF-CF _{x'}	+ 9	1,4

Références

- [1] International Energy Agency, World Energy Outlook 2017, (n.d.). <https://doi.org/10.1787/weo-2017-en>.
- [2] GIEC, AR5 Climate change 2014, 2014.
- [3] Energy Storage – Analysis, IEA. (n.d.). <https://www.iea.org/reports/energy-storage> (accessed July 19, 2020).
- [4] L. Nouvelle, La start-up américaine Zunum choisit Safran pour son avion hybride-électrique - L'Usine Aéro, (2018). <https://www.usinenouvelle.com/article/zunum-choisit-safran-pour-son-avion-hybride-electrique.N750959> (accessed June 14, 2020).
- [5] L. Nouvelle, Airbus, Safran et Daher s'associent pour développer l'avion hybride EcoPulse - L'Usine Aéro, (2019). <https://www.usinenouvelle.com/article/airbus-safran-et-daher-s-associent-pour-developper-l-avion-hybride-ecopulse.N855960> (accessed June 14, 2020).
- [6] L'avenir électrique de l'aéronautique selon Safran, Safran. (2019). <https://www.safran-group.com/fr/lavenir-electrique-de-laeronautique-selon-safran> (accessed June 14, 2020).
- [7] U. Elevate, Fast-forwarding to a future of on-demand urban air transportation, Uber Com. (2016).
- [8] R. Korthauer, ed., Lithium-Ion Batteries: Basics and Applications, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-53071-9>.
- [9] D. Andre, H. Hain, P. Lamp, F. Maglia, B. Stiaszny, Future high-energy density anode materials from an automotive application perspective, *J. Mater. Chem. A*. 5 (2017) 17174–17198. <https://doi.org/10.1039/C7TA03108D>.
- [10] Y. Idota, T. Kubota, A. Matsufuji, Y. Maekawa, T. Miyasaka, Tin-Based Amorphous Oxide: A High-Capacity Lithium-Ion-Storage Material, *Science*. 276 (1997) 1395–1397. <https://doi.org/10.1126/science.276.5317.1395>.
- [11] J.Y. Huang, L. Zhong, C.M. Wang, J.P. Sullivan, W. Xu, L.Q. Zhang, S.X. Mao, N.S. Hudak, X.H. Liu, A. Subramanian, H. Fan, L. Qi, A. Kushima, J. Li, In situ observation of the electrochemical lithiation of a single SnO₂ nanowire electrode, *Science*. 330 (2010) 1515–1520. <https://doi.org/10.1126/science.1195628>.
- [12] C.J. Wen, R.A. Huggins, Thermodynamic Study of the Lithium-Tin System, *J. Electrochem. Soc.* 128 (1981) 1181. <https://doi.org/10.1149/1.2127590>.
- [13] J. Sangster, C.W. Bale, The Li-Sn (Lithium-Tin) system, *J. Phase Equilibria*. 19 (1998) 70. <https://doi.org/10.1361/105497198770342788>.
- [14] I. Lucas, E. Pollak, R. Kostecki, In situ AFM studies of SEI formation at a Sn electrode, *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 2157–2160. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.09.019>.
- [15] R. Bhattacharyya, B. Key, H. Chen, A.S. Best, A.F. Hollenkamp, C.P. Grey, In situ NMR observation of the formation of metallic lithium microstructures in lithium batteries, *Nat. Mater.* 9 (2010) 504–510. <https://doi.org/10.1038/nmat2764>.

- [16] A. Mauger, C.M. Julien, J.B. Goodenough, K. Zaghbi, Tribute to Michel Armand: from Rocking Chair – Li-ion to Solid-State Lithium Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2019) 070507. <https://doi.org/10.1149/2.0072007JES>.
- [17] J.M. Tarascon, The Li-Ion Battery: 25 Years of Exciting and Enriching Experiences, *Electrochem. Soc. Interface.* 25 (2016) 79. <https://doi.org/10.1149/2.F08163if>.
- [18] Les différents types de batteries de voitures électriques, Groupe Renault-Easy Electr. Life.(2019). <https://easyelectriclelife.groupe.renault.com/fr/tendances/technologie/differents-types-batterie-de-voiture-electrique/> (accessed June 17, 2020).
- [19] Tesla.com, A Bit About Batteries, (2006). https://www.tesla.com/fr_FR/blog/bit-about-batteries (accessed June 17, 2020).
- [20] Bluecar.fr, LES BATTERIES LMP (LITHIUM MÉTAL POLYMÈRE), *Www.Bluecar.Fr.* (2014). <https://www.bluecar.fr/les-batteries-lmp-lithium-metal-polymere> (accessed June 17, 2020).
- [21] D. Bresser, S. Passerini, Handbook of Battery Materials. Second Edition; Edited by Claus Daniel and Jürgen O. Besenhard, *Energy Technol.* 1 (2013) 617–618. <https://doi.org/10.1002/ente.201305013>.
- [22] C. Pillot, The rechargeable battery market and main trends 2016–2025. Talk at Advanced Automotive Battery Conference (AABC) Europe, (2017) 98.
- [23] Transition énergétique et numérique : la course mondiale au lithium | Minéralinfo, (n.d.). <http://www.mineralinfo.fr/actualites/transition-energetique-numerique-course-mondiale-au-lithium> (accessed April 4, 2018).
- [24] Les batteries : évolution et vision - L'Actualité Chimique, (n.d.). <http://www.lactualitechimique.org/Les-batteries-evolution-et-vision> (accessed March 28, 2018).
- [25] P.G. Bruce, S.A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.-M. Tarascon, Li–O₂ and Li–S batteries with high energy storage, *Nat. Mater.* 11 (2012) 19–29. <https://doi.org/10.1038/nmat3191>.
- [26] Avion plus électrique : l'offre innovante de Labinal Power Systems, Safran Electr. Power. (2015). https://www.safran-electrical-power.com/fr/media/20150408_avion-plus-electrique-loffre-innovante-de-labinal-power-systems (accessed May 3, 2018).
- [27] F. FUSALBA, J. ORIOL, L'électrification des aéronefs, Ref TIP603WEB - Systèmes Aéronautiques. (2018). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/ingenierie-des-transport-th14/aerodynamique-et-avionique-42577210/l-electrification-des-aeronefs-trp4050/> (accessed April 10, 2018).
- [28] S. Zaim, Contribution à la commande sans capteur mécanique d'actionneurs électriques motorisés par des machines synchrones à aimants permanents, Université de Lorraine, 2013. <http://www.theses.fr/2013LORR0134> (accessed May 3, 2018).
- [29] Airbus, Discover Vahana, Airbus. (n.d.). <https://www.airbus.com/>.
- [30] A. Bacchini, E. Cestino, Electric VTOL Configurations Comparison, *Aerospace.* 6 (2019) 26. <https://doi.org/10.3390/aerospace6030026>.
- [31] EHang | UAM - Passenger Autonomous Aerial Vehicle (AAV), (n.d.). <https://www.ehang.com/ehangaav/> (accessed June 9, 2020).
- [32] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, Electrical energy storage for the grid: a battery of choices, *Science.* 334 (2011) 928–935. <https://doi.org/10.1126/science.1212741>.
- [33] M.-L. DOUBLET, Batteries Li-ion - Conception théorique, Ref TIP053WEB - Phys. Chim. (2009). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/sciences->

- fondamentales-th8/fondamentaux-en-chimie-42106210/batteries-li-ion-af6612/ (accessed March 28, 2018).
- [34] B. Scrosati, Lithium Rocking Chair Batteries: An Old Concept?, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 2776. <https://doi.org/10.1149/1.2068978>.
- [35] J. Troiano, How do Lithium Ion Batteries Work? A Nanotechnology Explainer., *Sustain. Nano.* (2013). <http://sustainable-nano.com/2013/10/15/how-do-lithium-ion-batteries-work/> (accessed July 8, 2020).
- [36] J.M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature.* 414 (2001) 359–367. <https://doi.org/10.1038/35104644>.
- [37] M.R. Palacín, Recent advances in rechargeable battery materials: a chemist's perspective, *Chem. Soc. Rev.* 38 (2009) 2565–2575. <https://doi.org/10.1039/B820555H>.
- [38] W.-J. Zhang, Lithium insertion/extraction mechanism in alloy anodes for lithium-ion batteries, *J. Power Sources.* 196 (2011) 877–885. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.08.114>.
- [39] L.C. Monconduit Laurence; Dedryvere, Remi, *Electrodes de batteries Li-ion*, Collection Energie, ISTE, 2015.
- [40] K. Mizushima, P.C. Jones, P.J. Wiseman, J.B. Goodenough, Li_xCoO_2 ($0 < x \leq 1$): A new cathode material for batteries of high energy density, *Solid State Ion.* 3–4 (1981) 171–174. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(81\)90077-1](https://doi.org/10.1016/0167-2738(81)90077-1).
- [41] M.M. Thackeray, A. de Kock, M.H. Rossouw, D. Liles, R. Bittihn, D. Hoge, Spinel Electrodes from the Li-Mn-O System for Rechargeable Lithium Battery Applications, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 363. <https://doi.org/10.1149/1.2069222>.
- [42] M.M. Thackeray, W.I.F. David, P.G. Bruce, J.B. Goodenough, Lithium insertion into manganese spinels, *Mater. Res. Bull.* 18 (1983) 461–472. [https://doi.org/10.1016/0025-5408\(83\)90138-1](https://doi.org/10.1016/0025-5408(83)90138-1).
- [43] J.R. Dahn, E.W. Fuller, M. Obrovac, U. von Sacken, Thermal stability of Li_xCoO_2 , Li_xNiO_2 and $\lambda\text{-MnO}_2$ and consequences for the safety of Li-ion cells, *Solid State Ion.* 69 (1994) 265–270. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90415-4](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90415-4).
- [44] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, C. Masquelier, S. Okada, J.B. Goodenough, Effect of Structure on the $\text{Fe}^{3+} / \text{Fe}^{2+}$ Redox Couple in Iron Phosphates, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1609. <https://doi.org/10.1149/1.1837649>.
- [45] D. Andre, S.-J. Kim, P. Lamp, S.F. Lux, F. Maglia, O. Paschos, B. Stiaszny, Future generations of cathode materials: an automotive industry perspective, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 6709–6732. <https://doi.org/10.1039/C5TA00361J>.
- [46] L. Liu, J. Lyu, T. Li, T. Zhao, Well-constructed silicon-based materials as high-performance lithium-ion battery anodes, *Nanoscale.* 8 (2015) 701–722. <https://doi.org/10.1039/C5NR06278K>.
- [47] X. Wang, X. Zhou, K. Yao, J. Zhang, Z. Liu, A SnO_2 /graphene composite as a high stability electrode for lithium ion batteries, *Carbon.* 49 (2011) 133–139. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.08.052>.
- [48] F. Chevallier, S. Gautier, J.-P. Salvetat, C. Clinard, E. Frackowiak, J.-N. Rouzaud, F. Beguin, Effects of post-treatments on the performance of hard carbons in lithium cells, *J. Power Sources - J POWER SOURCES.* 97 (2001) 143–145. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00525-0](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00525-0).
- [49] S. Goriparti, E. Miele, F. De Angelis, E. Di Fabrizio, R. Proietti Zaccaria, C. Capiglia, Review on recent progress of nanostructured anode materials for Li-ion batteries, *J. Power Sources.* 257 (2014) 421–443. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.11.103>.

- [50] J. Xu, C. Jia, B. Cao, W.F. Zhang, Electrochemical properties of anatase TiO₂ nanotubes as an anode material for lithium-ion batteries, *Electrochimica Acta*. 52 (2007) 8044–8047. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.06.077>.
- [51] L. Aldon, P. Kubiak, M. Womes, J.C. Jumas, J. Olivier-Fourcade, J.L. Tirado, J.I. Corredor, C. Pérez Vicente, Chemical and Electrochemical Li-Insertion into the Li₄Ti₅O₁₂ Spinel, *Chem. Mater.* 16 (2004) 5721–5725. <https://doi.org/10.1021/cm0488837>.
- [52] T.-F. Yi, L.-J. Jiang, J. Shu, C.-B. Yue, R.-S. Zhu, H.-B. Qiao, Recent development and application of Li₄Ti₅O₁₂ as anode material of lithium ion battery, *J. Phys. Chem. Solids*. 71 (2010) 1236–1242. <https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2010.05.001>.
- [53] A.N. Dey, Electrochemical Alloying of Lithium in Organic Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 1547. <https://doi.org/10.1149/1.2407783>.
- [54] D. Huber, N. Hudak, Size Effects in the Electrochemical Alloying and Cycling of Electrodeposited Aluminum with Lithium, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) A688. <https://doi.org/10.1149/2.023206jes>.
- [55] P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.-M. Tarascon, Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries, *Nature*. 407 (2000) 496–499. <https://doi.org/10.1038/35035045>.
- [56] F.M. Courtel, H. Duncan, Y. Abu-Lebdeh, Beyond Intercalation: Nanoscale-Enabled Conversion Anode Materials for Lithium-Ion Batteries, in: Y. Abu-Lebdeh, I. Davidson (Eds.), *Nanotechnol. Lithium-Ion Batter.*, Springer US, Boston, MA, 2013: pp. 85–116. https://doi.org/10.1007/978-1-4614-4605-7_5.
- [57] J. Cabana, L. Monconduit, D. Larcher, M.R. Palacín, Beyond intercalation-based Li-ion batteries: the state of the art and challenges of electrode materials reacting through conversion reactions, *Adv. Mater. Deerfield Beach Fla.* 22 (2010) E170-192. <https://doi.org/10.1002/adma.201000717>.
- [58] N. Nitta, G. Yushin, High-Capacity Anode Materials for Lithium-Ion Batteries: Choice of Elements and Structures for Active Particles, *Part. Part. Syst. Character.* 31 (2014) 317–336. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201300231>.
- [59] M.M. Thackeray, J.T. Vaughey, L.M.L. Fransson, Recent developments in anode materials for lithium batteries, *JOM*. 54 (2002) 20–23. <https://doi.org/10.1007/BF02822613>.
- [60] R.C. Galloway, S. Haslam, The ZEBRA electric vehicle battery: power and energy improvements, *J. Power Sources*. 80 (1999) 164–170. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(98\)00259-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(98)00259-6).
- [61] K. Xu, Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4303–4418. <https://doi.org/10.1021/cr030203g>.
- [62] R. BOUCHET, T.N.T. PHAN, Électrolytes polymères pour les batteries au lithium métal, Ref TIP601WEB - Véhicule Mobilité Futur. (2015). <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/ingenierie-des-transports-th14/moteurs-electriques-et-depollution-42565210/electrolytes-polymeres-pour-les-batteries-au-lithium-metal-re234/>.
- [63] D. Murphy, ed., *Materials for Advanced Batteries*, Springer US, 1980. [//www.springer.com/us/book/9781468438536](http://www.springer.com/us/book/9781468438536) (accessed March 28, 2018).
- [64] Q. Zhao, S. Stalin, C.-Z. Zhao, L.A. Archer, Designing solid-state electrolytes for safe, energy-dense batteries, *Nat. Rev. Mater.* 5 (2020) 229–252. <https://doi.org/10.1038/s41578-019-0165-5>.
- [65] J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, J.D. Robertson, Fabrication and characterization of amorphous lithium electrolyte thin films and

- rechargeable thin-film batteries, *J. Power Sources*. 43 (1993) 103–110. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(93\)80106-Y](https://doi.org/10.1016/0378-7753(93)80106-Y).
- [66] L. Chancelier, Les liquides ioniques, des électrolytes innovants pour sécuriser les batteries lithium-ion, *Actual. Chim.* (2014).
- [67] M. Ue, K. Ida, S. Mori, Electrochemical Properties of Organic Liquid Electrolytes Based on Quaternary Onium Salts for Electrical Double-Layer Capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) 2989. <https://doi.org/10.1149/1.2059270>.
- [68] M. Ue, M. Takeda, M. Takehara, S. Mori, Electrochemical Properties of Quaternary Ammonium Salts for Electrochemical Capacitors, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2684. <https://doi.org/10.1149/1.1837882>.
- [69] X. Zhang, R. Kostecky, T.J. Richardson, J.K. Pugh, P.N.R. Jr, Electrochemical and Infrared Studies of the Reduction of Organic Carbonates, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A1341. <https://doi.org/10.1149/1.1415547>.
- [70] P.B. Balbuena, Y. Wang, *Lithium-ion batteries: solid-electrolyte interphase*, Imperial College Press, London, 2004.
- [71] K. Xu, S.P. Ding, T.R. Jow, Toward Reliable Values of Electrochemical Stability Limits for Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 4172. <https://doi.org/10.1149/1.1392609>.
- [72] M. Egashira, H. Takahashi, S. Okada, J.I. Yamaki, Measurement of the electrochemical oxidation of organic electrolytes used in lithium batteries by microelectrode, *J. Power Sources*. 92 (2001) 267–271. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(00\)00553-X](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(00)00553-X).
- [73] M. Gauthier, T.J. Carney, A. Grimaud, L. Giordano, N. Pour, H.-H. Chang, D.P. Fenning, S.F. Lux, O. Paschos, C. Bauer, F. Maglia, S. Lupart, P. Lamp, Y. Shao-Horn, Electrode–Electrolyte Interface in Li-Ion Batteries: Current Understanding and New Insights, *J. Phys. Chem. Lett.* 6 (2015) 4653–4672. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcclett.5b01727>.
- [74] O. Crowther, A. West, Effect of Electrolyte Composition on Lithium Dendrite Growth, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) A806. <https://doi.org/10.1149/1.2969424>.
- [75] Y. Yamada, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, Kinetics of Lithium Ion Transfer at the Interface between Graphite and Liquid Electrolytes: Effects of Solvent and Surface Film, *Langmuir*. 25 (2009) 12766–12770. <https://doi.org/10.1021/la901829v>.
- [76] H. Schranzhofer, J. Bugajski, H.J. Santner, C. Korepp, K.-C. Möller, J.O. Besenhard, M. Winter, W. Sitte, Electrochemical impedance spectroscopy study of the SEI formation on graphite and metal electrodes, *J. Power Sources*. 153 (2006) 391–395. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.034>.
- [77] A.J. Smith, J.C. Burns, S. Trussler, J.R. Dahn, Precision Measurements of the Coulombic Efficiency of Lithium-Ion Batteries and of Electrode Materials for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2009) A196. <https://doi.org/10.1149/1.3268129>.
- [78] S. Menkin, D. Golodnitsky, E. Peled, Artificial solid-electrolyte interphase (SEI) for improved cycleability and safety of lithium–ion cells for EV applications, *Electrochem. Commun.* 9 (2009) 1789–1791. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2009.07.019>.
- [79] R. Dedryvère, H. Martinez, S. Leroy, D. Lemordant, F. Bonhomme, P. Biensan, D. Gonbeau, Surface film formation on electrodes in a LiCoO₂/graphite cell: A step by step XPS study, *J. Power Sources*. 174 (2007) 462–468. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.033>.
- [80] S.-K. Jeong, M. Inaba, R. Mogi, Y. Iriyama, T. Abe, Z. Ogumi, Surface Film Formation on a Graphite Negative Electrode in Lithium-Ion Batteries: Atomic Force Microscopy Study on the Effects of Film-Forming Additives in Propylene Carbonate Solutions, *Langmuir*. 17 (2001) 8281–8286. <https://doi.org/10.1021/la015553h>.
- [81] M. Inaba, Z. Siroma, Y. Kawatate, A. Funabiki, Z. Ogumi, Electrochemical scanning tunneling microscopy analysis of the surface reactions on graphite basal plane in

- ethylene carbonate-based solvents and propylene carbonate, *J. Power Sources*. 68 (1997) 221–226. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(96\)02555-4](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(96)02555-4).
- [82] J.E. Owejan, J.P. Owejan, S.C. DeCaluwe, J.A. Dura, Solid Electrolyte Interphase in Li-Ion Batteries: Evolving Structures Measured In situ by Neutron Reflectometry, *Chem. Mater.* 24 (2012) 2133–2140. <https://doi.org/10.1021/cm3006887>.
- [83] E. Peled, The Electrochemical Behavior of Alkali and Alkaline Earth Metals in Nonaqueous Battery Systems—The Solid Electrolyte Interphase Model, *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979) 2047. <https://doi.org/10.1149/1.2128859>.
- [84] E. Peled, Film forming reaction at the lithium/electrolyte interface, *J. Power Sources*. 9 (1983) 253–266. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(83\)87026-8](https://doi.org/10.1016/0378-7753(83)87026-8).
- [85] E. Peled, Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) L208. <https://doi.org/10.1149/1.1837858>.
- [86] K. Edström, M. Herstedt, D.P. Abraham, A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries, *J. Power Sources*. 153 (2006) 380–384. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.062>.
- [87] R. Fong, U. von Sacken, J.R. Dahn, Studies of Lithium Intercalation into Carbons Using Nonaqueous Electrochemical Cells, *J. Electrochem. Soc.* 137 (1990) 2009. <https://doi.org/10.1149/1.2086855>.
- [88] E. Peled, S. Menkin, Review—SEI: Past, Present and Future, *J. Electrochem. Soc.* 164 (2017) A1703. <https://doi.org/10.1149/2.1441707jes>.
- [89] European Commission, Towards the Battery of the Future, (2018). <https://doi.org/10.2779/503230>.
- [90] A. Kwade, W. Haselrieder, R. Leithoff, A. Modlinger, F. Dietrich, K. Droeder, Current status and challenges for automotive battery production technologies, *Nat. Energy*. 3 (2018) 290. <https://doi.org/10.1038/s41560-018-0130-3>.
- [91] M. Winter, J. Besenhard, Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites, *Electrochimica Acta*. 45 (1999) 31–50. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00191-7](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00191-7).
- [92] I.A. Courtney, J.R. Dahn, Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of the Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2045–2052. <https://doi.org/10.1149/1.1837740>.
- [93] 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. <https://doi.org/10.1149/1.1388178>.
- [94] I.A. Courtney, J.R. Dahn, Key Factors Controlling the Reversibility of the Reaction of Lithium with SnO₂ and Sn₂ BPO 6 Glass, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2943–2948. <https://doi.org/10.1149/1.1837941>.
- [95] I.A. Courtney, W.R. McKinnon, J.R. Dahn, On the Aggregation of Tin in SnO Composite Glasses Caused by the Reversible Reaction with Lithium, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 59. <https://doi.org/10.1149/1.1391565>.
- [96] H. Wu, Y. Cui, Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries, *Nano Today*. 7 (2012) 414–429. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2012.08.004>.
- [97] R. Qiao, I.T. Lucas, A. Karim, J. Syzdek, X. Liu, W. Chen, K. Persson, R. Kostecki, W. Yang, Distinct Solid-Electrolyte-Interphases on Sn (100) and (001) Electrodes Studied by Soft X-Ray Spectroscopy, *Adv. Mater. Interfaces*. 1 (2014) 1300115. <https://doi.org/10.1002/admi.201300115>.

- [98] I. Lucas, J. Syzdek, R. Kostecki, Interfacial processes at single-crystal β -Sn electrodes in organic carbonate electrolytes, *Electrochem. Commun.* 13 (2011) 1271–1275. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.08.026>.
- [99] C. Gervillié, A. Boisard, J. Labbé, S. Berthon-Fabry, K. Guérin, Influence upon cycling of oxygen amount in tin-based compound used as negative electrode in lithium-ion battery, *Synth. Met.* 267 (2020) 116477. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2020.116477>.
- [100] R. Hu, D. Chen, G. Waller, Y. Ouyang, Y. Chen, B. Zhao, B. Rainwater, C. Yang, M. Zhu, M. Liu, Dramatically enhanced reversibility of Li₂O in SnO₂-based electrodes: the effect of nanostructure on high initial reversible capacity, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 595–603. <https://doi.org/10.1039/C5EE03367E>.
- [101] H. Kim, D.-S. Yang, J.H. Um, M. Balasubramanian, J. Yoo, H. Kim, S.B. Park, J.M. Kim, W.-S. Yoon, Comparative study of bulk and nano-structured mesoporous SnO₂ electrodes on the electrochemical performances for next generation Li rechargeable batteries, *J. Power Sources.* 413 (2019) 241–249. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.12.035>.
- [102] Y.-Y. Hu, Z. Liu, K.-W. Nam, O.J. Borkiewicz, J. Cheng, X. Hua, M.T. Dunstan, X. Yu, K.M. Wiaderek, L.-S. Du, K.W. Chapman, P.J. Chupas, X.-Q. Yang, C.P. Grey, Origin of additional capacities in metal oxide lithium-ion battery electrodes, *Nat. Mater.* 12 (2013) 1130–1136. <https://doi.org/10.1038/nmat3784>.
- [103] S.-Y. Lee, K.-Y. Park, W.-S. Kim, S. Yoon, S.-H. Hong, K. Kang, M. Kim, Unveiling origin of additional capacity of SnO₂ anode in lithium-ion batteries by realistic ex situ TEM analysis, *Nano Energy.* 19 (2016) 234–245. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2015.10.026>.
- [104] R. Retoux, T. Brousse, D.M. Schleich, High-Resolution Electron Microscopy Investigation of Capacity Fade in SnO₂ Electrodes for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 2472–2476. <https://doi.org/10.1149/1.1391957>.
- [105] S. Das, V. Jayaraman, SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors, *Prog. Mater. Sci.* 66 (2014) 112–255. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.06.003>.
- [106] L. Gracia, A. Beltrán, J. Andrés, Characterization of the High-Pressure Structures and Phase Transformations in SnO₂. A Density Functional Theory Study, *J. Phys. Chem. B.* 111 (2007) 6479–6485. <https://doi.org/10.1021/jp067443v>.
- [107] S. Das, V. Jayaraman, SnO₂: A comprehensive review on structures and gas sensors, *Prog. Mater. Sci.* 66 (2014) 112–255. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.06.003>.
- [108] N. Chestnoy, T.D. Harris, R. Hull, L.E. Brus, Luminescence and photophysics of cadmium sulfide semiconductor clusters: the nature of the emitting electronic state, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 3393–3399. <https://doi.org/10.1021/j100406a018>.
- [109] A.V. Marikutsa, M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, A.M. Samoylov, Nanocrystalline tin dioxide: Basics in relation with gas sensing phenomena part II. Active centers and sensor behavior, *Inorg. Mater.* 52 (2016) 1311–1338. <https://doi.org/10.1134/S0020168516130045>.
- [110] G. Schmuelling, N. Oehl, M. Knipper, J. Kolny-Olesiak, T. Plaggenborg, H.-W. Meyer, T. Placke, J. Parisi, M. Winter, Synthesis and electrochemical performance of surface-modified nano-sized core/shell tin particles for lithium ion batteries, *Nanotechnology.* 25 (2014) 355401. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/25/35/355401>.
- [111] N. Oehl, L. Hardenberg, M. Knipper, J. Kolny-Olesiak, J. Parisi, T. Plaggenborg, Critical size for the β - to α -transformation in tin nanoparticles after lithium insertion and extraction, *CrystEngComm.* 17 (2015) 3695–3700. <https://doi.org/10.1039/C5CE00148J>.
- [112] N. Oehl, G. Schmuelling, M. Knipper, R. Kloepsch, T. Placke, J. Kolny-Olesiak, T. Plaggenborg, M. Winter, J. Parisi, In situ X-ray diffraction study on the formation of α -

- Sn in nanocrystalline Sn-based electrodes for lithium-ion batteries, *CrystEngComm*. 17 (2015) 8500–8504. <https://doi.org/10.1039/C5CE01841B>.
- [113] H.S. Im, Y.J. Cho, Y.R. Lim, C.S. Jung, D.M. Jang, J. Park, F. Shojaei, H.S. Kang, Phase evolution of tin nanocrystals in lithium ion batteries, *ACS Nano*. 7 (2013) 11103–11111. <https://doi.org/10.1021/nn404837d>.
- [114] W. Zhou, C. Cheng, J. Liu, Y.Y. Tay, Epitaxial Growth of Branched α -Fe(2)O(3)SnO(2) Nano-Heterostructures with Improved Lithium-Ion Battery Performance.pdf, *Adv. Funct. Mater.* (2011) 2439–2445.
- [115] M. Zhang, Y. Zhen, F. Sun, C. Xu, Hydrothermally synthesized SnO₂-graphene composites for H₂ sensing at low operating temperature, *Mater. Sci. Eng. B. Complete* (2016) 37–44. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.10.009>.
- [116] W. Zeng, H. Zhang, Y. Li, W. Chen, Z. Wang, Hydrothermal synthesis of hierarchical flower-like SnO₂ nanostructures with enhanced ethanol gas sensing properties, *Mater. Res. Bull.* 57 (2014) 91–96. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.05.019>.
- [117] N. Talebian, F. Jafarinezhad, Morphology-controlled synthesis of SnO₂ nanostructures using hydrothermal method and their photocatalytic applications, *Ceram. Int.* 39 (2013) 8311–8317. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.03.101>.
- [118] B. Cheng, J.M. Russell, Shi, L. Zhang, E.T. Samulski, Large-Scale, Solution-Phase Growth of Single-Crystalline SnO₂ Nanorods, *J. Am. Chem. Soc.* 126 (2004) 5972–5973. <https://doi.org/10.1021/ja0493244>.
- [119] C. Wang, Y. Zhou, M. Ge, X. Xu, Z. Zhang, J.Z. Jiang, Large-Scale Synthesis of SnO₂ Nanosheets with High Lithium Storage Capacity, *J. Am. Chem. Soc.* 132 (2010) 46–47. <https://doi.org/10.1021/ja909321d>.
- [120] M. Wu, W. Zeng, Y. Li, Hydrothermal synthesis of novel SnO₂ nanoflowers and their gas-sensing properties, *Mater. Lett.* 104 (2013) 34–36. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2013.04.010>.
- [121] F.C. Vásquez, F. Paraguay-Delgado, J.E. Morales-Mendoza, W. Antunez, D. Lardizabal, G. Alonso-Nuñez, G. Berhault, Shape and size controlled growth of SnO₂ nano-particles by efficient approach, *Superlattices Microstruct.* 90 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2015.12.014>.
- [122] Y.Q. Guo, R.Q. Tan, Y. Li, W.J. Song, Solution route to SnO₂ crystals with controllable morphology, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 1958–1963. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2011.06.037>.
- [123] X.W. Lou, Y. Wang, C. Yuan, J.Y. Lee, L.A. Archer, Template-Free Synthesis of SnO₂ Hollow Nanostructures with High Lithium Storage Capacity, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2325–2329. <https://doi.org/10.1002/adma.200600733>.
- [124] H. Wang, Q. Liang, W. Wang, Y. An, J. Li, L. Guo, Preparation of Flower-like SnO₂ Nanostructures and Their Applications in Gas-Sensing and Lithium Storage, *Cryst. Growth Des.* 11 (2011) 2942–2947. <https://doi.org/10.1021/cg2001255>.
- [125] Y.-S. Lin, J.-G. Duh, M.-H. Hung, Shell-by-Shell Synthesis and Applications of Carbon-Coated SnO₂ Hollow Nanospheres in Lithium-Ion Battery, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 13136–13141. <https://doi.org/10.1021/jp1042624>.
- [126] X.W. Lou, C. Yuan, L.A. Archer, Shell-by-Shell Synthesis of Tin Oxide Hollow Colloids with Nanoarchitected Walls: Cavity Size Tuning and Functionalization, *Small*. 3 (2007) 261–265. <https://doi.org/10.1002/sml.200600445>.
- [127] W. Wei, P. Du, D. Liu, H. Wang, P. Liu, Facile mass production of nanoporous SnO₂ nanosheets as anode materials for high performance lithium-ion batteries, *J. Colloid Interface Sci.* 503 (2017) 205–213. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.05.017>.

- [128] W.-S. Kim, Y. Hwa, H.-C. Kim, J.-H. Choi, H.-J. Sohn, S.-H. Hong, SnO₂@Co₃O₄ hollow nano-spheres for a Li-ion battery anode with extraordinary performance, *Nano Res.* 7 (2014) 1128–1136. <https://doi.org/10.1007/s12274-014-0475-2>.
- [129] H.-C. Chiu, C.-S. Yeh, Hydrothermal Synthesis of SnO₂ Nanoparticles and Their Gas-Sensing of Alcohol, *J. Phys. Chem. C.* 111 (2007) 7256–7259. <https://doi.org/10.1021/jp0688355>.
- [130] N. seok. Baik, G. Sakai, N. Miura, N. Yamazoe, Preparation of Stabilized Nanosized Tin Oxide Particles by Hydrothermal Treatment, *J. Am. Ceram. Soc.* 83 (2000) 2983–2987. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.2000.tb01670.x>.
- [131] S. Fujihara, T. Maeda, H. Ohgi, E. Hosono, H. Imai, S.-H. Kim, Hydrothermal routes to prepare nanocrystalline mesoporous SnO₂ having high thermal stability, *Langmuir ACS J. Surf. Colloids.* 20 (2004) 6476–6481. <https://doi.org/10.1021/la0493060>.
- [132] D. Jiang, C. Wang, L. Sun, X. Xu, B. Wu, X. Chen, Facile Hydrothermal Synthesis of SnO₂ Nanoparticles with Enhanced Lithium Storage Performance, *Chem. Lett.* 46 (2017) 1639–1642. <https://doi.org/10.1246/cl.170757>.
- [133] S. Gnanam, V. Rajendran, Synthesis of tin oxide nanoparticles by sol–gel process: effect of solvents on the optical properties, *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 53 (2010) 555–559. <https://doi.org/10.1007/s10971-009-2131-y>.
- [134] H.-J. Ahn, H.-C. Choi, K.-W. Park, S.-B. Kim, Y.-E. Sung, Investigation of the Structural and Electrochemical Properties of Size-Controlled SnO₂ Nanoparticles, *J. Phys. Chem. B.* 108 (2004) 9815–9820. <https://doi.org/10.1021/jp035769n>.
- [135] V. Subramanian, W.W. Burke, H. Zhu, B. Wei, Novel Microwave Synthesis of Nanocrystalline SnO₂ and Its Electrochemical Properties, *J. Phys. Chem. C.* 112 (2008) 4550–4556. <https://doi.org/10.1021/jp711551p>.
- [136] A. Kar, A. Patra, Optical and Electrical Properties of Eu³⁺-Doped SnO₂ Nanocrystals, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 4375–4380. <https://doi.org/10.1021/jp810777f>.
- [137] O. Rac, P. Suchorska-Woźniak, M. Fiedot, H. Teterycz, Influence of stabilising agents and pH on the size of SnO₂ nanoparticles, *Beilstein J. Nanotechnol.* 5 (2014) 2192–2201. <https://doi.org/10.3762/bjnano.5.228>.
- [138] V. Juttukonda, R.L. Paddock, J.E. Raymond, D. Denomme, A.E. Richardson, L.E. Slusher, B.D. Fahlman, Facile Synthesis of Tin Oxide Nanoparticles Stabilized by Dendritic Polymers, *J. Am. Chem. Soc.* 128 (2006) 420–421. <https://doi.org/10.1021/ja056902n>.
- [139] L. Cheng, M.-W. Shao, D. Chen, D.D.D. Ma, S.-T. Lee, SnO₂ nanowires with strong yellow emission and their application in photoswitches, *CrystEngComm.* 12 (2010) 1536–1539. <https://doi.org/10.1039/B911664H>.
- [140] G. Xi, J. Ye, Ultrathin SnO₂ Nanorods: Template- and Surfactant-Free Solution Phase Synthesis, Growth Mechanism, Optical, Gas-Sensing, and Surface Adsorption Properties, *Inorg. Chem.* 49 (2010) 2302–2309. <https://doi.org/10.1021/ic902131a>.
- [141] Y. Wang, J.Y. Lee, H.C. Zeng, Polycrystalline SnO₂ Nanotubes Prepared via Infiltration Casting of Nanocrystallites and Their Electrochemical Application, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3899–3903. <https://doi.org/10.1021/cm050724f>.
- [142] A. Köck, A. Tischner, T. Maier, M. Kast, C. Edtmaier, C. Gspan, G. Kothleitner, Atmospheric pressure fabrication of SnO₂-nanowires for highly sensitive CO and CH₄ detection, *Sens. Actuators B Chem.* 138 (2009) 160–167. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2009.02.055>.
- [143] Z. r. Dai, Z. w. Pan, Z. l. Wang, Novel Nanostructures of Functional Oxides Synthesized by Thermal Evaporation, *Adv. Funct. Mater.* 13 (2003) 9–24. <https://doi.org/10.1002/adfm.200390013>.

- [144] Z.L. Wang, Nanobelts, nanowires, and nanodiskettes of semiconducting oxides—from materials to nanodevices, *Adv. Mater.* 15 (2003) 432–436.
- [145] Y. Han, X. Wu, Y. Ma, L. Gong, F. Qu, H. Fan, Porous SnO₂ nanowire bundles for photocatalyst and Li ion battery applications, *CrystEngComm*. 13 (2011) 3506–3510. <https://doi.org/10.1039/C1CE05171G>.
- [146] L. Tan, L. Wang, Y. Wang, Hydrothermal Synthesis of Nanostructures with Different Morphologies and Their Optical Properties, *J. Nanomater.* (2011). <https://doi.org/10.1155/2011/529874>.
- [147] X. Ma, Q. Qin, N. Zhang, C. Chen, X. Liu, Y. Chen, C. Li, S. Ruan, Synthesis of SnO₂ nanododecahedrons with high-energy facets and their sensing properties to SO₂ at low temperature, *J. Alloys Compd.* 723 (2017) 595–601. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.06.273>.
- [148] X.M. Yin, C.C. Li, M. Zhang, Q.Y. Hao, S. Liu, L.B. Chen, T.H. Wang, One-Step Synthesis of Hierarchical SnO₂ Hollow Nanostructures via Self-Assembly for High Power Lithium Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*. 114 (2010) 8084–8088. <https://doi.org/10.1021/jp100224x>.
- [149] C. Kim, M. Noh, M. Choi, J. Cho, B. Park, Critical Size of a Nano SnO₂ Electrode for Li-Secondary Battery, *Chem. Mater.* 17 (2005) 3297–3301. <https://doi.org/10.1021/cm048003o>.
- [150] J. Ye, H. Zhang, R. Yang, X. Li, L. Qi, Morphology-Controlled Synthesis of SnO₂ Nanotubes by Using 1D Silica Mesostructures as Sacrificial Templates and Their Applications in Lithium-Ion Batteries, *Small*. 6 (2010) 296–306. <https://doi.org/10.1002/sml.200901815>.
- [151] X. Wang, Z. Li, Q. Li, C. Wang, A. Chen, Z. Zhang, R. Fan, L. Yin, Ordered mesoporous SnO₂ with a highly crystalline state as an anode material for lithium ion batteries with enhanced electrochemical performance, *CrystEngComm*. 15 (2013) 3696–3704. <https://doi.org/10.1039/C3CE40087E>.
- [152] J. Liu, Y. Li, X. Huang, R. Ding, Y. Hu, J. Jiang, L. Liao, Direct growth of SnO₂ nanorod array electrodes for lithium-ion batteries, *J. Mater. Chem. - J MATER CHEM.* 19 (2009). <https://doi.org/10.1039/b817036c>.
- [153] H.B. Wu, J.S. Chen, X.W. (David) Lou, H.H. Hng, Synthesis of SnO₂ Hierarchical Structures Assembled from Nanosheets and Their Lithium Storage Properties, *J. Phys. Chem. C*. 115 (2011) 24605–24610. <https://doi.org/10.1021/jp208158m>.
- [154] S. Han, B. Jang, T. Kim, S.M. Oh, T. Hyeon, Simple Synthesis of Hollow Tin Dioxide Microspheres and Their Application to Lithium-Ion Battery Anodes, *Adv. Funct. Mater.* 15 (2005) 1845–1850. <https://doi.org/10.1002/adfm.200500243>.
- [155] M.R. Aguilar, J.S. Román, *Smart Polymers and Their Applications*, Woodhead Publishing, 2019.
- [156] T. Kwon, J.W. Choi, A. Coskun, The emerging era of supramolecular polymeric binders in silicon anodes, *Chem. Soc. Rev.* 47 (2018) 2145–2164. <https://doi.org/10.1039/C7CS00858A>.
- [157] M.D. Levi, E.A. Levi, D. Aurbach, The mechanism of lithium intercalation in graphite film electrodes in aprotic media. Part 2. Potentiostatic intermittent titration and in situ XRD studies of the solid-state ionic diffusion, *J. Electroanal. Chem.* 421 (1997) 89–97. [https://doi.org/10.1016/S0022-0728\(96\)04833-4](https://doi.org/10.1016/S0022-0728(96)04833-4).
- [158] M. He, Q. Sa, G. Liu, Y. Wang, Caramel Popcorn Shaped Silicon Particle with Carbon Coating as a High Performance Anode Material for Li-Ion Batteries, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 5 (2013) 11152–11158. <https://doi.org/10.1021/am4033668>.

- [159] Y. Deng, C. Fang, G. Chen, The developments of SnO₂/graphene nanocomposites as anode materials for high performance lithium ion batteries: A review, *J. Power Sources*. 304 (2016) 81–101. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.11.017>.
- [160] G.E. Bacon, A note on the rhombohedral modification of graphite, *Acta Crystallogr.* 3 (1950) 320–320. <https://doi.org/10.1107/S0365110X50000872>.
- [161] F. Beguin, E. Frackowiak, eds., *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*, 1 edition, CRC Press, 2009.
- [162] N. Blomquist, Large-Scale Nanographite Exfoliation for Low-Cost Metal-Free Supercapacitors, 2016. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.36561.33126>.
- [163] A la découverte des nanosciences en 3 questions à Pascale Chenevier — CultureSciences-Physique - Ressources scientifiques pour l'enseignement des sciences physiques, (n.d.). <http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/nanosciences-Chenevier.xml>.
- [164] S. Iijima, Helical microtubules of graphitic carbon, *Nature*. 354 (1991) 56–58. <https://doi.org/10.1038/354056a0>.
- [165] J.-B. Donnet, *Carbon Black: Science and Technology*, Second Edition, CRC Press, 1993.
- [166] R.D. Heidenreich, W.M. Hess, L.L. Ban, A test object and criteria for high resolution electron microscopy, *J. Appl. Crystallogr.* 1 (1968) 1–19. <https://doi.org/10.1107/S0021889868004930>.
- [167] D. Pantea, H. Darmstadt, S. Kaliaguine, C. Roy, Electrical conductivity of conductive carbon blacks: influence of surface chemistry and topology, *Appl. Surf. Sci.* 217 (2003) 181–193. [https://doi.org/10.1016/S0169-4332\(03\)00550-6](https://doi.org/10.1016/S0169-4332(03)00550-6).
- [168] S. Maeno, The structure and characteristics of conductive carbon black “KETJENBLACK EC,” *Tanso*. 2006 (2006) 140–146.
- [169] H. Tamon, H. Ishizaka, M. Mikami, M. Okazaki, Porous structure of organic and carbon aerogels synthesized by sol-gel polycondensation of resorcinol with formaldehyde, *Carbon*. 35 (1997) 791–796. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00024-9](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00024-9).
- [170] X. Lu, O. Nilsson, J. Fricke, R.W. Pekala, Thermal and electrical conductivity of monolithic carbon aerogels, *J. Appl. Phys.* 73 (1993) 581–584. <https://doi.org/10.1063/1.353367>.
- [171] A. Tevlek, A.M.N. Atya, M. Almemar, M. Duman, D. Gokcen, A.Y. Ganin, H.H.P. Yiu, H.M. Aydin, Synthesis of Conductive Carbon Aerogels Decorated with β-Tricalcium Phosphate Nanocrystallites, *Sci. Rep.* 10 (2020) 5758. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-62822-1>.
- [172] C.-C. Hou, S. Brahma, S.-C. Weng, C.-C. Chang, J.-L. Huang, Facile, low temperature synthesis of SnO₂/reduced graphene oxide nanocomposite as anode material for lithium-ion batteries, *Appl. Surf. Sci.* 413 (2017) 160–168. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.04.007>.
- [173] S. Ding, D. Luan, F.Y.C. Boey, J.S. Chen, X.W. (David) Lou, SnO₂ nanosheets grown on graphene sheets with enhanced lithium storage properties, *Chem. Commun.* 47 (2011) 7155–7157. <https://doi.org/10.1039/C1CC11968K>.
- [174] D. Wang, X. Li, J. Wang, J. Yang, D. Geng, R. Li, M. Cai, T.-K. Sham, X. Sun, Defect-Rich Crystalline SnO₂ Immobilized on Graphene Nanosheets with Enhanced Cycle Performance for Li Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*. 116 (2012) 22149–22156. <https://doi.org/10.1021/jp306041y>.
- [175] H. Zhang, L. Gao, S. Yang, Ultrafine SnO₂ nanoparticles decorated onto graphene for high performance lithium storage, *RSC Adv.* 5 (2015). <https://doi.org/10.1039/C5RA05925A>.
- [176] P. Lian, X. Zhu, S. Liang, Z. Li, W. Yang, H. Wang, High reversible capacity of SnO₂/graphene nanocomposite as an anode material for lithium-ion batteries,

- Electrochimica Acta. 56 (2011) 4532–4539. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.01.126>.
- [177] Y. Li, X. Lv, J. Lu, J. Li, Preparation of SnO₂-Nanocrystal/Graphene-Nanosheets Composites and Their Lithium Storage Ability, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 21770–21774. <https://doi.org/10.1021/jp1050047>.
- [178] D. Cao, H. Gu, C. Xie, B. Li, H. Wang, C. Niu, Binding SnO₂ nanoparticles onto carbon nanotubes with assistance of amorphous MoO₃ towards enhanced lithium storage performance, *J. Colloid Interface Sci.* 504 (2017) 230–237. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.05.056>.
- [179] M.-S. Wang, Z.-Q. Wang, Z. Chen, Z.-L. Yang, Z.-L. Tang, H.-Y. Luo, Y. Huang, X. Li, W. Xu, One dimensional and coaxial polyaniline@tin dioxide@multi-wall carbon nanotube as advanced conductive additive free anode for lithium ion battery, *Chem. Eng. J.* 334 (2018) 162–171. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.07.106>.
- [180] Z. Wen, Q. Wang, Q. Zhang, J. Li, In Situ Growth of Mesoporous SnO₂ on Multiwalled Carbon Nanotubes: A Novel Composite with Porous-Tube Structure as Anode for Lithium Batteries, *Adv. Funct. Mater.* 17 (2007) 2772–2778. <https://doi.org/10.1002/adfm.200600739>.
- [181] S. Ding, J.S. Chen, X.W. (David) Lou, One-Dimensional Hierarchical Structures Composed of Novel Metal Oxide Nanosheets on a Carbon Nanotube Backbone and Their Lithium-Storage Properties, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 4120–4125. <https://doi.org/10.1002/adfm.201100781>.
- [182] D. Ahn, X. Xiao, Y. Li, Anil.K. Sachdev, H.W. Park, A. Yu, Z. Chen, Applying functionalized carbon nanotubes to enhance electrochemical performances of tin oxide composite electrodes for Li-ion battery, *J. Power Sources.* 212 (2012) 66–72. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.03.075>.
- [183] C. Botas, D. Carriazo, G. Singh, T. Rojo, Sn- and SnO₂-graphene flexible foams suitable as binder-free anodes for lithium ion batteries, *J. Mater. Chem. A.* 3 (2015) 13402–13410. <https://doi.org/10.1039/C5TA03265B>.
- [184] M.-S. Wang, Z.-Q. Wang, Z.-L. Yang, Y. Huang, J. Zheng, X. Li, Carbon nanotube-graphene nanosheet conductive framework supported SnO₂ aerogel as a high performance anode for lithium ion battery, *Electrochimica Acta.* 240 (2017) 7–15. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.04.031>.
- [185] A. Jahel, C.M. Ghimbeu, L. Monconduit, C. Vix-Guterl, Confined Ultrasmall SnO₂ Particles in Micro/Mesoporous Carbon as an Extremely Long Cycle-Life Anode Material for Li-Ion Batteries, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1400025. <https://doi.org/10.1002/aenm.201400025>.
- [186] C. Nita, J. Fullenwarth, L. Monconduit, J.-M. Le Meins, J. Parmentier, M.T. Sougrati, C. Matei Ghimbeu, Understanding the Sn Loading Impact on the Performance of Mesoporous Carbon/Sn-Based Nanocomposites in Li-Ion Batteries, *ChemElectroChem.* 5 (2018) 3249–3257. <https://doi.org/10.1002/celec.201800835>.
- [187] X.W. Lou, J.S. Chen, P. Chen, L.A. Archer, One-Pot Synthesis of Carbon-Coated SnO₂ Nanocolloids with Improved Reversible Lithium Storage Properties, *Chem. Mater.* 21 (2009) 2868–2874. <https://doi.org/10.1021/cm900613d>.
- [188] R. Demir-Cakan, Y.-S. Hu, M. Antonietti, J. Maier, M.-M. Titirici, Facile One-Pot Synthesis of Mesoporous SnO₂ Microspheres via Nanoparticles Assembly and Lithium Storage Properties, *Chem. Mater.* 20 (2008) 1227–1229. <https://doi.org/10.1021/cm7031288>.
- [189] H. Woo, S. Wi, J. Kim, J. Kim, S. Lee, T. Hwang, J. Kang, J. Kim, K. Park, B. Gil, S. Nam, B. Park, Complementary surface modification by disordered carbon and reduced graphene

- oxide on SnO₂ hollow spheres as an anode for Li-ion battery, *Carbon*. 129 (2018) 342–348. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.12.015>.
- [190] L. Xia, S. Lee, Y. Jiang, Y. Xia, G.Z. Chen, Z. Liu, Fluorinated Electrolytes for Li-Ion Batteries: The Lithium Difluoro(oxalato)borate Additive for Stabilizing the Solid Electrolyte Interphase, *ACS Omega*. 2 (2017) 8741–8750. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01196>.
- [191] B. Simon, J.-P. Boeueve, Rechargeable lithium electrochemical cell, US5626981A, 1997. <https://patents.google.com/patent/US5626981/en>.
- [192] V. Etacheri, O. Haik, Y. Goffer, G.A. Roberts, I.C. Stefan, R. Fasching, D. Aurbach, Effect of Fluoroethylene Carbonate (FEC) on the Performance and Surface Chemistry of Si-Nanowire Li-Ion Battery Anodes, *Langmuir*. 28 (2012) 965–976. <https://doi.org/10.1021/la203712s>.
- [193] S. Shiraishi, K. Kanamura, Z. Takehara, Surface Condition Changes in Lithium Metal Deposited in Nonaqueous Electrolyte Containing HF by Dissolution-Deposition Cycles, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1633. <https://doi.org/10.1149/1.1391818>.
- [194] Y. Lu, Z. Tu, L.A. Archer, Stable lithium electrodeposition in liquid and nanoporous solid electrolytes, *Nat. Mater.* 13 (2014) 961–969. <https://doi.org/10.1038/nmat4041>.
- [195] S. Choudhury, L.A. Archer, Lithium Fluoride Additives for Stable Cycling of Lithium Batteries at High Current Densities, *Adv. Electron. Mater.* 2 (2016) 1500246. <https://doi.org/10.1002/aelm.201500246>.
- [196] V.A. Agubra, J.W. Fergus, The formation and stability of the solid electrolyte interface on the graphite anode, *J. Power Sources*. 268 (2014) 153–162. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.06.024>.
- [197] J. Gao, L.J. Fu, H.P. Zhang, T. Zhang, Y.P. Wu, H.Q. Wu, Suppression of PC decomposition at the surface of graphitic carbon by Cu coating, *Electrochem. Commun.* 8 (2006) 1726–1730. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2006.08.011>.
- [198] H. Nakahara, S.-Y. Yoon, T. Piao, F. Mansfeld, S. Nutt, Analysis of the passive surface film on a graphite electrode charged in polysiloxane-based electrolyte, *J. Power Sources*. 158 (2006) 591–599. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.09.041>.
- [199] J. Sakamoto, Passivating lithium electrodes with trimethylsilylacetylene, *Solid State Ion.* 144 (2001) 295–299. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00902-X](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00902-X).
- [200] N.-W. Li, Y.-X. Yin, C.-P. Yang, Y.-G. Guo, An Artificial Solid Electrolyte Interphase Layer for Stable Lithium Metal Anodes, *Adv. Mater. Deerfield Beach Fla.* 28 (2016) 1853–1858. <https://doi.org/10.1002/adma.201504526>.
- [201] M. Wu, Z. Wen, Y. Liu, X. Wang, L. Huang, Electrochemical behaviors of a Li₃N modified Li metal electrode in secondary lithium batteries, *J. Power Sources*. 196 (2011) 8091–8097. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.05.035>.
- [202] A.C. Kozen, C.-F. Lin, A.J. Pearse, M.A. Schroeder, X. Han, L. Hu, S.-B. Lee, G.W. Rubloff, M. Noked, Next-Generation Lithium Metal Anode Engineering via Atomic Layer Deposition, *ACS Nano*. 9 (2015) 5884–5892. <https://doi.org/10.1021/acsnano.5b02166>.
- [203] E. Kazyak, K.N. Wood, N.P. Dasgupta, Improved Cycle Life and Stability of Lithium Metal Anodes through Ultrathin Atomic Layer Deposition Surface Treatments, *Chem. Mater.* 27 (2015) 6457–6462. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b02789>.
- [204] J. Jones, M. Anouti, M. Caillon-Caravanier, P. Willmann, P.-Y. Sizaret, D. Lemordant, Solubilization of SEI lithium salts in alkylcarbonate solvents, *Fluid Phase Equilibria*. 305 (2011) 121–126. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.03.007>.
- [205] W. Xu, J. Wang, F. Ding, X. Chen, E. Nasybulin, Y. Zhang, J.-G. Zhang, Lithium metal anodes for rechargeable batteries, *Energy Environ. Sci.* 7 (2014) 513–537. <https://doi.org/10.1039/C3EE40795K>.

- [206] H. Dong, S.M. Dorfman, C.M. Holl, Y. Meng, V.B. Prakapenka, D. He, T.S. Duffy, Compression of lithium fluoride to 92 GPa, *High Press. Res.* 34 (2014) 39–48. <https://doi.org/10.1080/08957959.2013.878932>.
- [207] J. Zhao, L. Liao, F. Shi, T. Lei, G. Chen, A. Pei, J. Sun, K. Yan, G. Zhou, J. Xie, C. Liu, Y. Li, Z. Liang, Z. Bao, Y. Cui, Surface Fluorination of Reactive Battery Anode Materials for Enhanced Stability, *J. Am. Chem. Soc.* 139 (2017) 11550–11558. <https://doi.org/10.1021/jacs.7b05251>.
- [208] Y. Charles-Blin, D. Flahaut, J.-B. Ledeuil, K. Guérin, M. Dubois, N. Louvain, L. Monconduit, H. Martinez, Surface Layer Fluorination of TiO₂ Electrodes for Electrode Protection LiBs: Fading the Reactivity of the Negative Electrode/Electrolyte Interface, *J. Electrochem. Soc.* 166 (2019) A1905. <https://doi.org/10.1149/2.0671910jes>.
- [209] E. Lataste, C. Legein, M. Body, J.-Y. Buzaré, A. Tressaud, A. Demourgues, Highly Fluorinated Silica Obtained by Direct F₂-Gas Fluorination: Stability and Unprecedented Fluorosilicate Species Revealed by Solid State NMR Investigations, *J. Phys. Chem. C.* 113 (2009) 18652–18660. <https://doi.org/10.1021/jp9087628>.
- [210] B. Orel, U.L. Štangar, U. Opara, M. Gaberšček, K. Kalcher, Preparation and characterization of Mo- and Sb: Mo-doped SnO₂ sol-gel-derived films for counter-electrode applications in electrochromic devices, *J. Mater. Chem.* 5 (1995) 617–624. <https://doi.org/10.1039/JM9950500617>.
- [211] J. Santos-Peña, T. Brousse, L. Sánchez, J. Morales, D.M. Schleich, Antimony doping effect on the electrochemical behavior of SnO₂ thin film electrodes, *J. Power Sources.* 97–98 (2001) 232–234. [https://doi.org/10.1016/S0378-7753\(01\)00620-6](https://doi.org/10.1016/S0378-7753(01)00620-6).
- [212] J. Morales, L. Sánchez, Electrochemical behaviour of SnO₂ doped with boron and indium in anodes for lithium secondary batteries, *Solid State Ion.* 126 (1999) 219–226. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(99\)00251-9](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(99)00251-9).
- [213] J. Morales, Improving the Electrochemical Performance of SnO₂ Cathodes in Lithium Secondary Batteries by Doping with Mo, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1640. <https://doi.org/10.1149/1.1391819>.
- [214] A. Messad, J. Bruneaux, H. Cachet, M. Froment, Analysis of the effects of substrate temperature, concentration of tin chloride and nature of dopants on the structural and electrical properties of sprayed SnO₂ films, *J. Mater. Sci.* 29 (1994) 5095–5103. <https://doi.org/10.1007/BF01151102>.
- [215] C. Geoffroy, G. Campet, F. Menil, J. Portier, J. Salardenne, G. Couturier, Optical and Electrical Properties of SnO₂:F Thin Films Obtained by R.F. Sputtering With Various Targets, *Act. Passive Electron. Compon.* 14 (14) e85965. <https://doi.org/10.1155/1991/85965>.
- [216] C.W. Kwon, G. Campet, J. Portier, A. Poquet, L. Fournès, C. Labrugère, B. Jousseume, T. Toupance, J.H. Choy, M.A. Subramanian, A new single molecular precursor route to fluorine-doped nanocrystalline tin oxide anodes for lithium batteries, *Int. J. Inorg. Mater.* 3 (2001) 211–214. [https://doi.org/10.1016/S1466-6049\(01\)00021-6](https://doi.org/10.1016/S1466-6049(01)00021-6).
- [217] H.W. Ha, K. Kim, M.D. Borniol, T. Toupance, Fluorine-doped nanocrystalline SnO₂ powders prepared via a single molecular precursor method as anode materials for Li-ion batteries, *J. Solid State Chem.* 179 (2006) 702–707. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2005.11.022>.
- [218] J.-H. Kim, S. Yonezawa, T. Okada, Effects of Surface Fluorination on the Dispersion Stability and the Electrical Conductivity of SnO₂ Particles Using Fluorine Gas, *Chem. Lett.* 47 (2018) 393–395. <https://doi.org/10.1246/cl.171126>.

- [219] J.-H. Kim, S. Yonezawa, T. Okada, Effects of Surface Fluorination on the Dispersion Stability and the Electrical Conductivity of SnO₂ Particles Using Fluorine Gas, *Chem. Lett.* 47 (2018) 393–395. <https://doi.org/10.1246/cl.171126>.
- [220] N. Watanabe, M. Fukuda, Primary cell for electric batteries, US3536532A, 1970. <https://patents.google.com/patent/US3536532/en?q=U.S.+Patent%2c+3536532>.
- [221] Y. Liu, L. Jiang, H. Wang, H. Wang, W. Jiao, G. Chen, P. Zhang, D. Hui, X. Jian, A brief review for fluorinated carbon: synthesis, properties and applications, *Nanotechnol. Rev.* 8 (2019) 573–586. <https://doi.org/10.1515/ntrev-2019-0051>.
- [222] W. Feng, P. Long, Y. Feng, Y. Li, Two-Dimensional Fluorinated Graphene: Synthesis, Structures, Properties and Applications, *Adv. Sci.* 3 (2016) 1500413. <https://doi.org/10.1002/adv.201500413>.
- [223] Y. Li, Y. Feng, W. Feng, Deeply fluorinated multi-wall carbon nanotubes for high energy and power densities lithium/carbon fluorides battery, *Electrochimica Acta.* 107 (2013) 343–349. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.06.086>.
- [224] X. Bi, Y. Li, Z. Qiu, C. Liu, T. Zhou, S. Zhuo, J. Zhou, Fluorinated Graphene Prepared by Direct Fluorination of N, O-Doped Graphene Aerogel at Different Temperatures for Lithium Primary Batteries, *Materials.* 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11071072>.
- [225] X. Wang, Y. Dai, J. Gao, J. Huang, B. Li, C. Fan, J. Yang, X. Liu, High-yield production of highly fluorinated graphene by direct heating fluorination of graphene-oxide, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 5 (2013) 8294–8299. <https://doi.org/10.1021/am402958p>.
- [226] S.H. Cheng, K. Zou, F. Okino, H.R. Gutierrez, A. Gupta, N. Shen, P.C. Eklund, J.O. Sofo, J. Zhu, Reversible fluorination of graphene: Evidence of a two-dimensional wide bandgap semiconductor, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* 81 (2010) 205435. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.81.205435>.
- [227] E.D. Grayfer, V.G. Makotchenko, L.S. Kibis, A.I. Boronin, E.M. Pazhetnov, V.I. Zaikovskii, V.E. Fedorov, Synthesis, properties, and dispersion of few-layer graphene fluoride, *Chem. Asian J.* 8 (2013) 2015–2022. <https://doi.org/10.1002/asia.201300401>.
- [228] K.-J. Jeon, Z. Lee, E. Pollak, L. Moreschini, A. Bostwick, C.-M. Park, R. Mendelsberg, V. Radmilovic, R. Kostecky, T.J. Richardson, E. Rotenberg, Fluorographene: a wide bandgap semiconductor with ultraviolet luminescence, *ACS Nano.* 5 (2011) 1042–1046. <https://doi.org/10.1021/nn1025274>.
- [229] W. Zhang, P. Bonnet, M. Dubois, C.P. Ewels, K. Guérin, E. Petit, J.-Y. Mevellec, L. Vidal, D.A. Ivanov, A. Hamwi, Comparative Study of SWCNT Fluorination by Atomic and Molecular Fluorine, *Chem. Mater.* 24 (2012) 1744–1751. <https://doi.org/10.1021/cm203415e>.
- [230] Y. Ahmad, M. Dubois, K. Guérin, A. Hamwi, W. Zhang, Pushing the theoretical limit of Li-CFx batteries using fluorinated nanostructured carbon nanodiscs, *Carbon.* 94 (2015) 1061–1070. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2015.07.073>.
- [231] V.K. Abdelkader-Fernández, F. Morales-Lara, M. Melguizo, C. García-Gallarín, R. López-Garzón, M.L. Godino-Salido, F.J. López-Garzón, M. Domingo-García, M.J. Pérez-Mendoza, Degree of functionalization and stability of fluorine groups fixed to carbon nanotubes and graphite nanoplates by CF₄ microwave plasma, *Appl. Surf. Sci.* 357 (2015) 1410–1418. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.09.262>.
- [232] X. Yu, K. Lin, K. Qiu, H. Cai, X. Li, J. Liu, N. Pan, S. Fu, Y. Luo, X. Wang, Increased chemical enhancement of Raman spectra for molecules adsorbed on fluorinated reduced graphene oxide, *Carbon.* 50 (2012) 4512–4517. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.05.033>.

- [233] Z. Wang, J. Wang, Z. Li, P. Gong, X. Liu, L. Zhang, J. Ren, H. Wang, S. Yang, Synthesis of fluorinated graphene with tunable degree of fluorination, *Carbon*. 50 (2012) 5403–5410. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2012.07.026>.
- [234] Y. Liu, Y. Zhang, Z. Wang, W. Lai, X. Zhang, X. Wang, X. Liu, Investigation of the dispersion behavior of fluorinated MWCNTs in various solvents, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 19 (2017) 21565–21574. <https://doi.org/10.1039/C7CP04536K>.
- [235] Z.L. Dupont, P. Poizot, J. -b Leriche, J.M. Tarascon, A Transmission Electron Microscopy Study of the Reactivity Mechanism of Tailor-Made CuO Particles toward Lithium, *J. Electrochem. Soc.* (2001) 1266.
- [236] W. Liu, X. Huang, Z. Wang, H. Li, L. Chen, Studies of Stannic Oxide as an Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *J. Electrochem. Soc.* 145 (1998) 59. <https://doi.org/10.1149/1.1838211>.
- [237] R. Satoshi Hiratsuka, S. Helena Pulcinelli, C. Valentim Santilli, Formation of SnO₂ gels from dispersed sols in aqueous colloidal solutions, *J. Non-Cryst. Solids*. 121 (1990) 76–83. [https://doi.org/10.1016/0022-3093\(90\)90109-Y](https://doi.org/10.1016/0022-3093(90)90109-Y).
- [238] J.-P. Jolivet, M. Henry, De la solution à l'oxyde - Condensation des cations en solution aqueuse. *Chimie de surface des oxyde*, EDP Sciences, 2012.
- [239] D.H. Klein, Kinetics of precipitation (Nielsen, Arne E.), *J. Chem. Educ.* 42 (1965) A428. <https://doi.org/10.1021/ed042pA428.1>.
- [240] B.L. Caetano, F. Meneau, C.V. Santilli, S.H. Pulcinelli, M. Magnani, V. Briois, Mechanisms of SnO₂ Nanoparticles Formation and Growth in Acid Ethanol Solution Derived from SAXS and Combined Raman–XAS Time-Resolved Studies, *Chem. Mater.* 26 (2014) 6777–6785. <https://doi.org/10.1021/cm5032688>.
- [241] P. Becher, *Encyclopedia of Emulsion Technology: Volume 4*, *J. Dispers. Sci. Technol.* 18 (1997) 459–460. <https://doi.org/10.1080/01932699708943748>.
- [242] L. Tan, L. Wang, Y. Wang, Hydrothermal synthesis of SnO₂ nanostructures with different morphologies and their optical properties, *J. Nanomater.* 2011 (2011) 23:1–23:10. <https://doi.org/10.1155/2011/529874>.
- [243] A. Birkel, N. Loges, E. Mugnaioli, R. Branscheid, D. Koll, S. Frank, M. Panthöfer, W. Tremel, Interaction of Alkaline Metal Cations with Oxidic Surfaces: Effect on the Morphology of SnO₂ Nanoparticles, *Langmuir*. 26 (2010) 3590–3595. <https://doi.org/10.1021/la902994r>.
- [244] G. Ozouf, Electrodes à base d'aérogels de SnO₂, résistantes à la corrosion pour la réduction de l'oxygène dans les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC), [Http://www.theses.fr](http://www.theses.fr). (2017). <http://www.theses.fr/s157381>.
- [245] Y. Han, X. Wu, Y. Ma, L. Gong, F. Qu, H. Fan, Porous SnO₂ nanowire bundles for photocatalyst and Li ion battery applications, *CrystEngComm*. 13 (2011) 3506–3510. <https://doi.org/10.1039/C1CE05171G>.
- [246] G. Campet, S.J. Wen, S.D. Han, M.C.R. Shastry, J. Portier, C. Guizard, L. Cot, Y. Xu, J. Salardenne, Reversible electrochemical insertion of lithium in fine-grained polycrystalline thin films of mixed-valency metal oxides: application to Li_xFe₂O₃ thin film electrodes prepared by the sol-gel process, *Mater. Sci. Eng. B*. 18 (1993) 201–208. [https://doi.org/10.1016/0921-5107\(93\)90132-7](https://doi.org/10.1016/0921-5107(93)90132-7).
- [247] L. Vayssieres, M. Graetzel, Highly Ordered SnO₂ Nanorod Arrays from Controlled Aqueous Growth, *Angew. Chem. Int. Ed.* 43 (2004) 3666–3670. <https://doi.org/10.1002/anie.200454000>.

- [248] M. Ivanovskaya, E. Ovodok, V. Golovanov, The nature of paramagnetic defects in tin (IV) oxide, *Chem. Phys.* 457 (2015) 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.chemphys.2015.05.023>.
- [249] Tin Oxide Materials, Elsevier, 2020. <https://doi.org/10.1016/C2017-0-04048-X>.
- [250] D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz, Infrared studies on SnO₂ and Pd/SnO₂, *Catal. Today*. 70 (2001) 139–154. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(01\)00414-X](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(01)00414-X).
- [251] T. Wolkenstein, *Electronic Processes on Semiconductor Surfaces during Chemisorption*, Springer US, 1991. <https://doi.org/10.1007/978-1-4615-3656-7>.
- [252] S. Harbeck, A. Szatvanyi, N. Barsan, U. Weimar, V. Hoffmann, DRIFT studies of thick film un-doped and Pd-doped SnO₂ sensors: temperature changes effect and CO detection mechanism in the presence of water vapour, *Thin Solid Films*. 436 (2003) 76–83. <https://doi.org/10.1016/S0040-6090>.
- [253] A.V. Marikutsa, M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, A.M. Samoylov, Nanocrystalline tin dioxide: Basics in relation with gas sensing phenomena part II. Active centers and sensor behavior, *Inorg. Mater.* 52 (2016) 1311–1338. <https://doi.org/10.1134/S0020168516130045>.
- [254] P.G. Harrison, A. Guest, Tin oxide surfaces. Part 17.—An infrared and thermogravimetric analysis of the thermal dehydration of tin(IV) oxide gel, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1 Phys. Chem. Condens. Phases*. 83 (1987) 3383–3397. <https://doi.org/10.1039/F19878303383>.
- [255] J. Chen, X.-P. Wu, L. Shen, Y. Li, D. Wu, W. Ding, X.-Q. Gong, M. Lin, L. Peng, Identification of different tin species in SnO₂ nanosheets with ¹¹⁹Sn solid-state NMR spectroscopy, *Chem. Phys. Lett.* 643 (2016) 126–130. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2015.11.035>.
- [256] C. Cossement, J. Darville, J.-M. Gilles, J.B. Nagy, C. Fernandez, J.-P. Amoureux, Chemical shift anisotropy and indirect coupling in SnO₂ and SnO, *Magn. Reson. Chem.* 30 (1992) 263–270. <https://doi.org/10.1002/mrc.1260300313>.
- [257] N.J. Clayden, C.M. Dobson, A. Fern, High-resolution solid-state tin-119 nuclear magnetic resonance spectroscopy of ternary tin oxides, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1989) 843–847. <https://doi.org/10.1039/DT9890000843>.
- [258] W. Li, M. Body, C. Legein, D. Dambournet, Identify OH groups in TiOF₂ and their impact on the lithium intercalation properties, *J. Solid State Chem.* 246 (2017) 113–118. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2016.11.010>.
- [259] Y. Ren, Z. Liu, F. Pourpoint, A.R. Armstrong, C.P. Grey, P.G. Bruce, Nanoparticulate TiO₂(B): an anode for lithium-ion batteries, *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* 51 (2012) 2164–2167. <https://doi.org/10.1002/anie.201108300>.
- [260] E.A. Konstantinova, I.S. Pentegov, A.V. Marikutsa, M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, P.K. Kashkarov, EPR study of nanocrystalline tin dioxide, *Phys. Status Solidi C*. 8 (2011) 1957–1960.
- [261] L. Ding, S. He, S. Miao, M.R. Jorgensen, S. Leubner, C. Yan, S.G. Hickey, A. Eychmüller, J. Xu, O.G. Schmidt, Ultrasmall SnO₂ Nanocrystals: Hot-bubbling Synthesis, Encapsulation in Carbon Layers and Applications in High Capacity Li-Ion Storage, *Sci. Rep.* 4 (2014) 1–8. <https://doi.org/10.1038/srep04647>.
- [262] V.V. Kovalenko, A.A. Zhukova, M.N. Rumyantseva, A.M. Gaskov, V.V. Yushchenko, I.I. Ivanova, T. Pagnier, Surface chemistry of nanocrystalline SnO₂: Effect of thermal treatment and additives, *Sens. Actuators B Chem.* 126 (2007) 52–55. <https://doi.org/10.1016/j.snb.2006.10.047>.
- [263] R.G. Pavelko, H. Daly, C. Hardacre, A.A. Vasiliev, E. Llobet, Interaction of water, hydrogen and their mixtures with SnO₂ based materials: the role of surface hydroxyl

- groups in detection mechanisms, *Phys. Chem. Chem. Phys.* PCCP. 12 (2010) 2639–2647. <https://doi.org/10.1039/b921665k>.
- [264] T. Nakajima, H. Groult, *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, Elsevier, 2005.
- [265] M. Stich, M. Göttlinger, M. Kurniawan, U. Schmidt, A. Bund, Hydrolysis of LiPF₆ in Carbonate-Based Electrolytes for Lithium-Ion Batteries and in Aqueous Media, *J. Phys. Chem. C*. 122 (2018) 8836–8842. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b02080>.
- [266] S.F. Lux, I.T. Lucas, E. Pollak, S. Passerini, M. Winter, R. Kosteki, The mechanism of HF formation in LiPF₆ based organic carbonate electrolytes, *Electrochem. Commun.* 14 (2012) 47–50. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2011.10.026>.
- [267] I.A. Courtney, J.R. Dahn, Electrochemical and In Situ X-Ray Diffraction Studies of the Reaction of Lithium with Tin Oxide Composites, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 2045–2052. <https://doi.org/10.1149/1.1837740>.
- [268] S. Böhme, B. Philippe, K. Edström, L. Nyholm, Photoelectron Spectroscopic Evidence for Overlapping Redox Reactions for SnO₂ Electrodes in Lithium-Ion Batteries, *J. Phys. Chem. C*. 121 (2017) 4924–4936. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b01529>.
- [269] L.Y. Beaulieu, S.D. Beattie, T.D. Hatchard, J.R. Dahn, The Electrochemical Reaction of Lithium with Tin Studied By In Situ AFM, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A419–A424. <https://doi.org/10.1149/1.1556595>.
- [270] 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. <https://doi.org/10.1021/cm8006099>.
- [271] A. Peigney, C. Laurent, E. Flahaut, R.R. Bacsa, A. Rousset, Specific surface area of carbon nanotubes and bundles of carbon nanotubes, *Carbon*. 39 (2001) 507–514.
- [272] C.-H. Kiang, M. Endo, P.M. Ajayan, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus, Size Effects in Carbon Nanotubes, *Phys. Rev. Lett.* 81 (1998) 1869–1872. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.81.1869>.
- [273] V. Datsyuk, M. Kalyva, K. Papagelis, J. Parthenios, D. Tasis, A.E. Siokou, J. Kallitsis, C. Galiotis, Chemical Oxidation of Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Carbon*. 46 (2008) 833–840. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.02.012>.
- [274] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126–1130. <https://doi.org/10.1063/1.1674108>.
- [275] R. Saito, M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, *Physical properties of carbon nanotubes*, London : Imperial College Press, 1998. <https://trove.nla.gov.au/work/9130375>.
- [276] J.H. Lehman, M. Terrones, E. Mansfield, K.E. Hurst, V. Meunier, Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes, *Carbon*. 49 (2011) 2581–2602. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2011.03.028>.
- [277] A. Eckmann, A. Felten, A. Mishchenko, L. Britnell, R. Krupke, K.S. Novoselov, C. Casiraghi, Probing the Nature of Defects in Graphene by Raman Spectroscopy, *Nano Lett.* 12 (2012) 3925–3930. <https://doi.org/10.1021/nl300901a>.
- [278] P. Mallet-Ladeira, P. Puech, C. Toulouse, M. Cazayous, N. Ratel-Ramond, P. Weisbecker, G.L. Vignoles, M. Monthieux, A Raman study to obtain crystallite size of carbon materials: A better alternative to the Tuinstra–Koenig law, *Carbon*. 80 (2014) 629–639. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2014.09.006>.
- [279] A. Jorio, E.H.M. Ferreira, M.V.O. Moutinho, F. Stavale, C.A. Achete, R.B. Capaz, Measuring disorder in graphene with the G and D bands, *Phys. Status Solidi B*. 247 (2010) 2980–2982. <https://doi.org/10.1002/pssb.201000247>.

- [280] A.C. Ferrari, J. Robertson, Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon, *Phys. Rev. B.* 61 (2000) 14095–14107. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.61.14095>.
- [281] M. Endo, S. Iijima, M.S. Dresselhaus, *Carbon Nanotubes*, Elsevier, 1996.
- [282] C. Hontoria-Lucas, A.J. López-Peinado, J. de D. López-González, M.L. Rojas-Cervantes, R.M. Martín-Aranda, Study of oxygen-containing groups in a series of graphite oxides: Physical and chemical characterization, *Carbon.* 33 (1995) 1585–1592. [https://doi.org/10.1016/0008-6223\(95\)00120-3](https://doi.org/10.1016/0008-6223(95)00120-3).
- [283] J.R. Dahn, T. Zheng, Y. Liu, J.S. Xue, Mechanisms for Lithium Insertion in Carbonaceous Materials, *Science.* 270 (1995) 590–593. <https://doi.org/10.1126/science.270.5236.590>.
- [284] D. Di Lecce, P. Andreotti, M. Boni, G. Gasparro, G. Rizzati, J.-Y. Hwang, Y.-K. Sun, J. Hassoun, Multiwalled Carbon Nanotubes Anode in Lithium-Ion Battery with LiCoOLiCoO₂, Li[Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}]O₂, and LiFe_{1/4}Mn_{1/2}Co_{1/4}PO₄ Cathodes, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 6 (2018) 3225–3232. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b03395>.
- [285] H. Fujimoto, A. Mabuchi, K. Tokumitsu, T. Kasuh, Irreversible capacity of lithium secondary battery using meso-carbon micro beads as anode material, *J. Power Sources.* 54 (1995) 440–443. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(94\)02120-R](https://doi.org/10.1016/0378-7753(94)02120-R).
- [286] K. Sato, M. Noguchi, A. Demachi, N. Oki, M. Endo, A Mechanism of Lithium Storage in Disordered Carbons | *Science, Science.* 264 (1994) 556–558. <https://doi.org/10.1126/science.264.5158.556>.
- [287] P. Zhou, P. Papanek, R. Lee, J.E. Fischer, W.A. Kamitakahara, Local Structure and Vibrational Spectroscopy of Disordered Carbons for Li Batteries: Neutron Scattering Studies, *J. Electrochem. Soc.* 144 (1997) 1744–1750.
- [288] J.R. Dahn, R. Fong, M.J. Spoon, Suppression of staging in lithium-intercalated carbon by disorder in the host, *Phys. Rev. B.* 42 (1990) 6424–6432. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.42.6424>.
- [289] M. Endo, Y. Nishimura, T. Takahashi, K. Takeuchi, M.S. Dresselhaus, Lithium storage behavior for various kinds of carbon anodes in Li ion secondary battery, *J. Phys. Chem. Solids.* 57 (1996) 725–728. [https://doi.org/10.1016/0022-3697\(95\)00339-8](https://doi.org/10.1016/0022-3697(95)00339-8).
- [290] V.K. Thakur, M.K. Thakur, *Chemical Functionalization of Carbon Nanomaterials: Chemistry and Applications*, CRC Press, 2015.
- [291] M. Wall, *The Raman Spectroscopy of Graphene and the Determination of Layer Thickness*, (n.d.).
- [292] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, A. Vilà, J.R. Morante, The complete Raman spectrum of nanometric SnO₂ particles, *J. Appl. Phys.* 90 (2001) 1550–1557. <https://doi.org/10.1063/1.1385573>.
- [293] T. Pietrass, J.L. Dewald, C.F.M. Clewett, D. Tierney, A.V. Ellis, S. Dias, A. Alvarado, L. Sandoval, S. Tai, S.A. Curran, Electron spin resonance and raman scattering spectroscopy of multi-walled carbon nanotubes: a function of acid treatment, *J. Nanosci. Nanotechnol.* 6 (2006) 135–140.
- [294] D. Savchenko, A. Kassiba, A. Pöppl, A. Więckowski, A. Diamantopoulou, A. Szymczyk, A. Barbon, B. Náfrádi, B. Shanina, C. Pham, E. Kalabukhova, E. Erdem, F. Tampieri, G. Mamin, G. Słowik, G. Zolnierkiewicz, K. Marumoto, L. Forró, M. Krueger, V. Likodimos, *Frontiers in Magnetic Resonance (Volume 1): Electron Paramagnetic Resonance in Modern Carbon-Based Nanomaterials*, 2018. <https://doi.org/10.2174/97816810869341180101>.
- [295] L. Ćirić, A. Sienkiewicz, B. Náfrádi, M. Mionić Ebersold, A. Magrez, L. Forró, Towards electron spin resonance of mechanically exfoliated graphene: ESR in an assembly of

- graphene flakes, *Phys. Status Solidi B.* 246 (2009) 2558–2561. <https://doi.org/10.1002/pssb.200982325>.
- [296] V. Chechik, D.M. Murphy, *Electron Paramagnetic Resonance: Volume 26*, Royal Society of Chemistry, 2018.
- [297] P. Szroeder, F. Rozpłoch, W. Marciniak, Two-Temperature EPR Measurements of Multi-Walled Carbon Nanotubes, *Solid State Phenom.* 94 (2003) 275–278. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/SSP.94.275>.
- [298] M. Chipara, R. Wilkins, E.V. Barrera, M.D. Chipara, ESR Investigations on Polyethylene–Fluorine Functionalized Single Wall Carbon Nanotubes Composites, *Compos. Interfaces.* 17 (2010) 625–632. <https://doi.org/10.1163/092764410X513279>.
- [299] B. Zhao, G. Zhang, J. Song, Y. Jiang, H. Zhuang, P. Liu, T. Fang, Bivalent tin ion assisted reduction for preparing graphene/SnO₂ composite with good cyclic performance and lithium storage capacity, *Electrochimica Acta.* 56 (2011) 7340–7346. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.06.037>.
- [300] Q. Wang, L. Xing, X. Xue, SnO₂-graphene nanocomposite paper as both the anode and current collector of lithium ion battery with high performance and flexibility, *Mater. Lett.* 209 (2017) 155–158. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.07.132>.
- [301] H. Yue, W. Zhang, H. Liu, Z. Liu, G. Zhong, Y. Yang, Synthesis and characterization of fluorinated carbon nanotubes for lithium primary batteries with high power density, *Nanotechnology.* 24 (2013) 424003. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/24/42/424003>.
- [302] H. Touhara, J. Inahara, T. Mizuno, Y. Yokoyama, S. Okanao, K. Yanagiuchi, I. Mukopadhyay, S. Kawasaki, F. Okino, H. Shirai, W.H. Xu, T. Kyotani, A. Tomita, Property control of new forms of carbon materials by fluorination, *J. Fluor. Chem.* 114 (2002) 181–188. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(02\)00026-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(02)00026-X).
- [303] A. Hamwi, H. Alvergnat, S. Bonnamy, F. Béguin, Fluorination of carbon nanotubes, *Carbon.* 35 (1997) 723–728. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(97\)00013-4](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(97)00013-4).
- [304] Y. Hattori, Y. Watanabe, S. Kawasaki, F. Okino, B.K. Pradhan, T. Kyotani, A. Tomita, H. Touhara, Carbon-alloying of the rear surfaces of nanotubes by direct fluorination, *Carbon.* 37 (1999) 1033–1038. [https://doi.org/10.1016/S0008-6223\(98\)00296-6](https://doi.org/10.1016/S0008-6223(98)00296-6).
- [305] E. Unger, M. Liebau, G.S. Duesberg, A.P. Graham, F. Kreupl, R. Seidel, W. Hoenlein, Fluorination of carbon nanotubes with xenon difluoride, *Chem. Phys. Lett.* 399 (2004) 280–283. <https://doi.org/10.1016/j.cplett.2004.10.021>.
- [306] K.D. Sattler, *Carbon Nanomaterials Sourcebook: Nanoparticles, Nanocapsules, Nanofibers, Nanoporous Structures, and Nanocomposites*, CRC Press, 2018.
- [307] M. Dubois, N. Batisse, K. Guérin, P. Thomas, Fluorine: Characteristics, Chemistry and Applications Controlled fluorination using atomic fluorine, *HAL.* (2018) 26.
- [308] H. Li, L. Daukiya, S. Haldar, A. Lindblad, B. Sanyal, O. Eriksson, D. Aibel, S. Hajjar-Garreau, L. Simon, K. Leifer, Site-selective local fluorination of graphene induced by focused ion beam irradiation, *Sci. Rep.* 6 (2016) 19719. <https://doi.org/10.1038/srep19719>.
- [309] S. Osuna, M. Torrent-Sucarrat, M. Solà, P. Geerlings, C.P. Ewels, G.V. Lier, Reaction Mechanisms for Graphene and Carbon Nanotube Fluorination, *J. Phys. Chem. C.* 114 (2010) 3340–3345. <https://doi.org/10.1021/jp908887n>.
- [310] J.R. Holt, R.C. Hefty, M.R. Tate, S.T. Ceyer, Comparison of the Interactions of XeF₂ and F₂ with Si(100)(2 × 1), *J. Phys. Chem. B.* 106 (2002) 8399–8406. <https://doi.org/10.1021/jp020936p>.
- [311] M. Senna, E. Turianicová, V. Šepelák, M. Bruns, G. Scholz, S. Lebedkin, C. Kübel, D. Wang, M. Kaňuchová, M. Kaus, H. Hahn, Fluorine incorporation into SnO₂ nanoparticles by co-

- milling with polyvinylidene fluoride, *Solid State Sci.* 30 (2014) 36–43. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.02.010>.
- [312] T. Hao, G. Cheng, H. Ke, Y. Zhu, Y. Fu, Effects of fluorine ions on the formation and photocatalytic activities of SnO₂ nanoparticles with small sizes, *RSC Adv.* 4 (2014) 21548–21552. <https://doi.org/10.1039/C4RA02802C>.
- [313] M. Bork, R. Hoppe, Zum Aufbau von PbF₄ mit Strukturverfeinerung an SnF₄, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 622 (1996) 1557–1563. <https://doi.org/10.1002/zaac.19966220919>.
- [314] P. Stefanov, G. Atanasova, E. Manolov, Z. Raicheva, V. Lazarova, Preparation and characterization of SnO₂ films for sensing applications, *J. Phys. Conf. Ser.* 100 (2008) 082046. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/100/8/082046>.
- [315] J.W. Emsley, J. Feeney, L.H. Sutcliffe, *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy: Volume 2*, Elsevier, 2013.
- [316] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, Elsevier, 2012.
- [317] P.J. Smith, L. Smith, Applications of ¹¹⁹Sn chemical shifts to structural tin chemistry, *Inorganica Chim. Acta Rev.* 7 (1973) 11–33. [https://doi.org/10.1016/0073-8085\(73\)80162-7](https://doi.org/10.1016/0073-8085(73)80162-7).
- [318] A.G. Davies, P.J. Smith, 11 - Tin, in: G. Wilkinson, F.G.A. Stone, E.W. Abel (Eds.), *Compr. Organomet. Chem.*, Pergamon, Oxford, 1982: pp. 519–627. <https://doi.org/10.1016/B978-008046518-0.00019-2>.
- [319] J. Otera, T. Hinoishi, R. Okawara, ¹¹⁹Sn chemical shifts in seven-coordinate organotin compounds, *J. Organomet. Chem.* 202 (1980) C93–C94. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)81876-8](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)81876-8).
- [320] M.J. Taylor, J.M. Coddington, The constitution of aqueous tin(IV) chloride and bromide solutions and solvent extracts studied by ¹¹⁹Sn NMR and vibrational spectroscopy, *Polyhedron.* 11 (1992) 1531–1544. [https://doi.org/10.1016/S0277-5387\(00\)83148-4](https://doi.org/10.1016/S0277-5387(00)83148-4).
- [321] A. Bagno, G. Casella, G. Saielli, Relativistic DFT Calculation of ¹¹⁹Sn Chemical Shifts and Coupling Constants in Tin Compounds, *J. Chem. Theory Comput.* 2 (2006) 37–46. <https://doi.org/10.1021/ct050173k>.
- [322] A.T. Kreinbrink, C.D. Sazavsky, J.W. Pyrz, D.G.A. Nelson, R.S. Honkonen, Fast-magic-angle-spinning ¹⁹F NMR of inorganic fluorides and fluoridated apatitic surfaces, *J. Magn. Reson.* 1969. 88 (1990) 267–276. [https://doi.org/10.1016/0022-2364\(90\)90183-A](https://doi.org/10.1016/0022-2364(90)90183-A).
- [323] L. van Wüllen, J.G. Schiffmann, J. Kopp, Z. Liu, H. Kirchhain, A. Düvel, P. Heitjans, Development and application of novel NMR methodologies for the in situ characterization of crystallization processes of metastable crystalline materials, *Z. Für Krist. - Cryst. Mater.* 232 (2017) 141–159. <https://doi.org/10.1515/zkri-2016-1975>.
- [324] C. Geoffroy, Contribution à l'amélioration de vitrage électrochromes. Partie I: Matériaux-Modèles-Dispositif; Partie II: Annexes et Méthodes expérimentales, phdthesis, Université Sciences et Technologies - Bordeaux I, 1990. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00170148>.
- [325] M.V. Reddy, S. Madhavi, G.V. Subba Rao, B.V.R. Chowdari, Metal oxyfluorides TiOF₂ and NbO₂F as anodes for Li-ion batteries, *J. Power Sources.* 162 (2006) 1312–1321. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.08.020>.
- [326] D. Dambournet, K.W. Chapman, M. Duttine, O. Borkiewicz, P.J. Chupas, H. Groult, Lithium Insertion Mechanism in Iron-Based Oxyfluorides with Anionic Vacancies Probed by PDF Analysis, *ChemistryOpen.* 4 (2015) 443–447. <https://doi.org/10.1002/open.201500031>.
- [327] L. Liu, H. Guo, M. Zhou, Q. Wei, Z. Yang, H. Shu, X. Yang, J. Tan, Z. Yan, X. Wang, A comparison among FeF₃·3H₂O, FeF₃·0.33H₂O and FeF₃ cathode materials for lithium

- ion batteries: Structural, electrochemical, and mechanism studies, *J. Power Sources*. 238 (2013) 501–515. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.04.077>.
- [328] S. Hong, M.-H. Choo, Y.H. Kwon, J.Y. Kim, S.-W. Song, Mechanisms for Stable Solid Electrolyte Interphase Formation and Improved Cycling Stability of Tin-Based Battery Anode in Fluoroethylene Carbonate-Containing Electrolyte, *Adv. Mater. Interfaces*. 3 (2016) 1600172. <https://doi.org/10.1002/admi.201600172>.
- [329] T. Nakajima, H. Groult, *Fluorinated Materials for Energy Conversion*, Elsevier, 2005.
- [330] H. Touhara, J. Inahara, T. Mizuno, Y. Yokoyama, S. Okanao, K. Yanagiuchi, I. Mukopadhyay, S. Kawasaki, F. Okino, H. Shirai, W.H. Xu, T. Kyotani, A. Tomita, Property control of new forms of carbon materials by fluorination, *J. Fluor. Chem.* 114 (2002) 181–188. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(02\)00026-X](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(02)00026-X).
- [331] W.H. Nebergall, J.C. Muhler, H.G. Day, The Preparation and Properties of Stannous Fluoride, *J. Am. Chem. Soc.* 74 (1952) 1604–1604. <https://doi.org/10.1021/ja01126a517>.
- [332] H. Gamsjager, T. Gajda, J. Sangster, S. Saxena, W. Voigt, *Chemical Thermodynamics Volume 12 Thermodynamics of Tin*, 2013.
- [333] R.C. McDonald, H.H.K. Hau, Klaas. Eriks, Crystallographic studies of tin(II) compounds. I. Crystal structure of tin(II) fluoride, *SnF₂*, *Inorg. Chem.* 15 (1976) 762–765. <https://doi.org/10.1021/ic50158a003>.
- [334] G. Denes, J. Pannetier, J. Lucas, About *SnF₂* stannous fluoride. II. Crystal structure of β - and γ -*SnF₂*, *J. Solid State Chem.* 33 (1980) 1–11. [https://doi.org/10.1016/0022-4596\(80\)90541-1](https://doi.org/10.1016/0022-4596(80)90541-1).
- [335] B. FRLEC, F. B, G. D, L. I, REDETERMINATION OF THE CRYSTAL STRUCTURE OF TRITIN OCTAFLUORIDE, REDETERMINATION *Cryst. Struct. TRITIN OCTAFLUORIDE*. (1979).
- [336] B. Darriet, J. Galy, Synthèse et structure cristalline du bis[difluorooxostannate(II)] d'étain(II), (*Sn₂O₂F₄*)*Sn₂*, (1977). <https://doi.org/10.1107/S0567740877006359>.
- [337] I. Abrahams, S.J. Clark, J.D. Donaldson, Z.I. Khan, J.T. Southern, Hydrolysis of tin(II) fluoride and crystal structure of *Sn₄O₆F₆*, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1994) 2581–2583. <https://doi.org/10.1039/DT9940002581>.
- [338] J.-H. Chang, J. Köhler, Crystal structure of tin(II)dioxodecafluorostannate(IV), *Sn₄O₂F₁₀*, *Z. Für Krist. - New Cryst. Struct.* 214 (1999) 147–148. <https://doi.org/10.1515/ncrs-1999-0204>.
- [339] J. Terra, D. Guenzburger, Isomer shifts and chemical bonding in crystalline Sn(II) and Sn(IV) compounds, *J. Phys. Condens. Matter.* 3 (1991) 6763–6774. <https://doi.org/10.1088/0953-8984/3/35/008>.
- [340] J. Köhler, A. Simon, L. van Wüllen, S. Cordier, T. Roisnel, M. Poulain, M. Somer, Structures and Properties of *NbOF₃* and *TaOF₃* — with a Remark to the O/F Ordering in the *SnF₄* Type Structure, *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 628 (2002) 2683–2690. [https://doi.org/10.1002/1521-3749\(200212\)628:12<2683::AID-ZAAC2683>3.0.CO;2-E](https://doi.org/10.1002/1521-3749(200212)628:12<2683::AID-ZAAC2683>3.0.CO;2-E).
- [341] C.E. Housecroft, A.G. Sharpe, *Chimie inorganique*, De Boeck Supérieur, 2010.
- [342] D. Hirai, O. Sawai, T. Nunoura, Z. Hiroi, Facile synthetic route to transition metal oxyfluorides via reactions between metal oxides and PTFE, *J. Fluor. Chem.* 209 (2018) 43–48. <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2018.02.008>.
- [343] S.N. Semenov, E.Yu. Maltsev, I.G. Timokhin, A.A. Drozdov, S.I. Troyanov, Crystal structures of tin(IV) chloride hydrates, *Mendeleev Commun.* 15 (2005) 205–207. <https://doi.org/10.1070/MC2005v015n05ABEH002130>.
- [344] J.A. Lee, G.V. Raynor, The Lattice Spacings of Binary Tin-Rich Alloys, *Proc. Phys. Soc. Sect. B.* 67 (1954) 737–747. <https://doi.org/10.1088/0370-1301/67/10/301>.

- [345] S. Sabet, P. Kaghazchi, Communication: Nanosize-induced restructuring of Sn nanoparticles, *J. Chem. Phys.* 140 (2014) 191102. <https://doi.org/10.1063/1.4878735>.
- [346] F. Beguin, E. Frackowiak, eds., *Carbons for Electrochemical Energy Storage and Conversion Systems*, 1 edition, CRC Press, 2009.
- [347] P. Scherrer, Bestimmung der inneren Struktur und der Größe von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen, in: R. Zsigmondy (Ed.), *Kolloidchem. Ein Lehrb.*, Springer, Berlin, Heidelberg, 1912: pp. 387–409. https://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-2_7.
- [348] J.I. Langford, A.J.C. Wilson, Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size, *J. Appl. Crystallogr.* 11 (1978) 102–113. <https://doi.org/10.1107/S0021889878012844>.
- [349] F. Tuinstra, J.L. Koenig, Raman Spectrum of Graphite, *J. Chem. Phys.* 53 (1970) 1126–1130. <https://doi.org/10.1063/1.1674108>.
- [350] J.H. Scofield, Hartree-Slater subshell photoionization cross-sections at 1254 and 1487 eV, *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 8 (1976) 129–137. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(76\)80015-1](https://doi.org/10.1016/0368-2048(76)80015-1).

RÉSUMÉ

Ce travail de thèse se propose de réfléchir à des solutions permettant de stabiliser les performances électrochimiques des électrodes négatives à base de SnO_2 pour les accumulateurs lithium-ion. Tout d'abord, l'influence de la nanostructuration du SnO_2 et des défauts inhérents sur les performances électrochimiques est étudiée. Puis, des composites carbone/ SnO_2 sont élaborés afin de contenir l'expansion volumique et l'influence de la dimensionnalité de la matrice carbonée (1D, 2D, 3D) sur les performances électrochimiques est démontrée. Finalement, la surface du matériau est fluorée en utilisant soit la fluoration moléculaire par $\text{F}_2(\text{g})$ soit la fluoration radicalaire par décomposition thermique du $\text{XeF}_2(\text{s})$. La stabilité de l'interface entre le matériau et l'électrolyte est alors améliorée et d'excellentes propriétés électrochimiques sont obtenues.

MOTS CLÉS

Batteries, lithium-ion, électrode négative, dioxyde d'étain, carbone, fluoration

ABSTRACT

This thesis work proposes solutions to stabilize the electrochemical performances of SnO_2 -based negative electrodes for lithium-ion batteries. First of all, the influence of SnO_2 nanostructuration and inherent defects on electrochemical performances are studied. Then, carbon/ SnO_2 composites are synthesized to contain the volume expansion and the influence of the dimensionality of the carbonaceous matrix (1D, 2D, 3D) on the electrochemical performances is demonstrated. Finally, the surface of the material is fluorinated using either molecular fluorination by $\text{F}_2(\text{g})$ or radical fluorination by thermal decomposition of $\text{XeF}_2(\text{s})$. The stability of the interface between the material and the electrolyte is then improved and excellent electrochemical properties are obtained.

KEYWORDS

Batteries, lithium-ion, negative electrode, tin dioxide, carbon, surface fluorination