

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère De l'Enseignement Supérieur Et De La Recherche
Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

Centre de Recherche en Technologie des Semi-Conducteurs pour
l'Energétique

Division : Couches Minces, Surfaces et Interfaces, CMSI



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



Mémoire de projet de fin d'études

pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des matériaux.

Synthèse et élaboration d'anodes à base de $\text{Sn}_{(1-x)}(\text{M})_x\text{O}_2$ pour application de batterie au lithium

Présenté par : **CHABANE Fatma**

Sous la direction de : M. MEBARKI Mourad

M. LARIBI Merzak

Maître de Recherche A et HDR.

Professeur.

Présenté et soutenu publiquement le (12/07/2022).

Composition du jury :

Président	M. CHITROUB Mohamed	Professeur.	ENP
Promoteur	M. MEBARKI Mourad	MRA/HDR.	CRTSE
Co-promoteur	M. LARIBI Merzak	Professeur.	ENP
Examineurs :	M. DJEMA Oussama	MRB.	CRTSE
	M. ABADLI Kamel	Docteur.	ENP

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère De L'enseignement Supérieur Et De La Recherche
Scientifique

Ecole Nationale Polytechnique

Département de Métallurgie

Centre de Recherche en Technologie des Semi-Conducteurs pour
l'Energétique

Division : Couches Minces, Surfaces et Interfaces, CMSI



المدرسة الوطنية المتعددة التقنيات
Ecole Nationale Polytechnique



Mémoire de projet de fin d'études

pour l'obtention du diplôme d'ingénieur d'état en Génie des matériaux.

Synthèse et élaboration d'anodes à base de $\text{Sn}_{(1-x)}(\text{M})_x\text{O}_2$ pour application de batterie au lithium

Présenté par : **CHABANE Fatma**

Sous la direction de : M. MEBARKI Mourad

M. LARIBI Merzak

Maître de Recherche A et HDR.

Professeur.

Présenté et soutenu publiquement le (12/07/2022).

Composition du jury :

Président	M. CHITROUB Mohamed	Professeur.	ENP
Promoteur	M. MEBARKI Mourad	MRA/HDR.	CRTSE
Co-promoteur	M. LARIBI Merzak	Professeur.	ENP
Examineurs :	M. DJEMA Oussama	MRB.	CRTSE
	M. ABADLI Kamel	Docteur.	ENP

ملخص

يعتبر ثنائي أكسيد القصدير SnO_2 من أهم المواد الفعالة المستخدمة كمادة أنودية في بطاريات الليثيوم أيون.

تنقسم هذه الدراسة الى قسمين؛ القسم الأول يتمثل في تحضير مادة أكسيد القصدير النقية SnO_2 والمشوبة بكل من النحاس $\text{SnO}_2\text{-Cu}$ ، الحديد $\text{SnO}_2\text{-Fe}$ و السترونتيوم $\text{SnO}_2\text{-Sr}$. تم تحضير هذه المواد بواسطة تقنية الصل-جل حيث قمنا بتحضير محاليل تحتوي على سوابق القصدير والمواد المشوبة ثم تجفيفها وتحميصها في فرن أنبوبي "تامبرس" لمدة ساعتين في جو يحتوي على الأكسجين على درجة حرارة 300°C .

المرحلة الموالية تمثلت في تحديد الخواص الفيزيائية و الكيميائية للمواد المحضرة بواسطة تقنيات التوصيف

التالية: DRX, MEB, EDS, FTIR, PL.

أبرزت تقنية DRX الطور المميز لثنائي أكسيد الكبريت وتم تحديد نظام بلوري رباعي يميز الكاسيتيريت SnO_2 . بالنسبة للمواد المشوبة ظهرت تغيرات طفيفة في وحدة الخلية وهذا ما يدل على نجاح التطعيم.

لقد بينت تقنية FTIR في مجال 400- 1000 cm^{-1} وجود الروابط الخاصة بأكسيد الكبريت Sn-O-Sn إضافة إلى الروابط المرطبة Sn-OH.

أظهرت نتائج PL انخفاض قيمة فجوة الطاقة بالنسبة للأنودات المطعمة مقارنة بأنودات ثنائي أكسيد الكبريت النقية ($E_{gp} = 3,26 \text{ eV}$)، كما أن المطعمة بالسترونتيوم تمتلك أصغر فجوة طاقة ($E_{gsr} = 3,02 \text{ eV}$).

القسم الثاني من هذه الدراسة تمثل في تحضير أنودات بواسطة المواد المحضرة سابقا من ثنائي أكسيد القصدير النقية والمشوبة، بطريقة السلوري. تم تقييم قابلية الترطيب لهذه الأنودات وأظهرت أنها ذات أسطح هيدروفيلية بامتياز.

تم إجراء اختبارات CV الالكتروكيميائية للأنودات المحضرة وظهرت الأنظمة الخاصة بأنظمة البطاريات. دراسة القدرة المميزة للأنودات بينت أن القدرة المميزة لكافة الأنودات المطعمة تمتلك قيم أحسن من الأنودات الغير مطعمة حيث أن أعلى القيم سجلت للأنودات السترونتيوم $\text{SnO}_2\text{-Sr}$.

الكلمات الدالة: SnO_2 ، بطاريات الليثيوم، الأنود، صل-جل، الإشابة.

Abstract

Tin dioxide of chemical formula SnO_2 is one of the most researched on and important active materials used as an anode material in lithium-ion batteries.

This study is divided into two major parts; in the first part, pure SnO_2 nanoparticles and doped nanoparticles with copper $\text{SnO}_2\text{-Cu}$, iron $\text{SnO}_2\text{-Fe}$ and strontium $\text{SnO}_2\text{-Sr}$ are synthesized with the sol-gel method. Solutions containing precursors of tin and the dopants ions are prepared then dried and calcinated in a tubular oven « Tempress » at 300°C under oxygenated atmosphere for two hours. Afterwards, the obtained powders are characterized by the following physical and chemical characterizations: DRX, MEB, EDS, FTIR and PL.

The DRX spectra showed a tetragonal structure that characterizes the cassiterite. The doped particles showed slight changes in the crystal lattice parameters, this is an indicator of a successful doping process.

The FTIR spectra in the range of $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$ revealed characteristic bonds of SnO_2 such as Sn-O-Sn and hydrated ones Sn-OH.

The photoluminescence presented a decrease in the band gap for all the doped SnO_2 particles, the $\text{SnO}_2\text{-Sr}$ exhibited the lowest band gap ($E_{g\text{Sr}} = 3,02\text{ eV}$) compared to the initial SnO_2 band gap ($E_{g\text{p}} = 3,26\text{ eV}$).

The second part of this study consists of the elaboration of SnO_2 and doped SnO_2 anodes by the Slurry method. The wettability of the surface of the anodes, showed an excellent hydrophilic behavior.

Electrochemical characterization such as cyclic voltammetry (CV) was performed on the anodes. The shapes of the cyclic voltammogram showed a battery system behavior for all the samples.

The study of the specific capacity revealed that the capacity values of the doped SnO_2 anodes exhibited higher capacities than that of the undoped ones. The highest value was recorded in the case of $\text{SnO}_2\text{-Sr}$ anodes.

Key words : SnO_2 , lithium batteries, anode, Sol-Gel, doping.

Résumé

Le dioxyde d'étain de formule chimique SnO_2 est l'un des matériaux les plus étudiés et convoités comme matériau anodique dans les batteries au lithium.

Cette étude se divise en deux parties ; la première partie consiste en la préparation de poudres de dioxyde d'étain SnO_2 pure et dopées au Cuivre $\text{SnO}_2\text{-Cu}$, Fer $\text{SnO}_2\text{-Fe}$ et Strontium $\text{SnO}_2\text{-Sr}$. Les poudres sont préparées par la méthode Sol-Gel, des solutions contenant des précurseurs d'étain et d'ions dopants sont séchées puis calcinées dans un four tubulaire « Tempress » à 300°C sous atmosphère oxygénée pendant deux heures.

Dans l'étape suivante, les poudres synthétisées sont caractérisées par les techniques de caractérisation physicochimiques suivantes : DRX, MEB, EDS, FTIR et PL.

Les diffractogrammes de rayons X ont permis d'identifier la phase caractéristique de la cassitérite SnO_2 ayant une structure quadratique. En ce qui concerne les poudres dopées, de légères modifications ont été aperçues. Ceci est un indicateur de l'efficacité du dopage.

L'analyse FTIR dans la gamme $400\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, a révélé la présence de groupements caractéristiques du dioxyde d'étain tel que le Sn-O-Sn mais aussi d'autres liaisons hydratées comme Sn-OH.

La photoluminescence a démontré la diminution du gap énergétique pour toutes les poudres dopées par rapport à celui du dioxyde d'étain pure SnO_2 ($E_{gP} = 3,26\text{ eV}$). La plus faible valeur du gap énergétique est attribuée à la poudre dopée au Strontium $\text{SnO}_2\text{-Sr}$ ($E_{gSr} = 3,02\text{ eV}$).

La deuxième partie de cette étude est l'élaboration d'anodes à base de poudres élaborées auparavant par la méthode Slurry. Les essais de mouillage des anodes présentent des surfaces très hydrophiles. La caractérisation électrochimique de voltampérométrie cyclique effectuée sur les anodes montre des formes caractéristiques d'un système de batterie. L'étude de la capacité spécifique a révélé que la capacité spécifique de toutes les anodes dopées était plus importante que celle de l'anode non dopée. Les plus grandes valeurs de capacités spécifiques ont été enregistrées dans le cas des anodes dopées au Strontium $\text{SnO}_2\text{-Sr}$.

Mots clés : SnO_2 , Batteries lithium, anode, Sol-Gel, dopage.

Dédicaces

Je dédie mon travail à ma chère famille. Ma très chère mère, mon oncle, ma sœur et mon frère qui m'ont apporté le soutien nécessaire.

Pour leur patience, leur confiance et foi en ma réussite, vous êtes ma source de motivation et d'espoir.

Fatma CHABANE

Remercîments

Je tiens à exprimer ma gratitude envers mon encadrant du CRTSE **Monsieur MEBARKI Mourad**, Directeur de la division **Couches Minces, Surfaces et Interfaces** de m'avoir proposé cet intéressant sujet de mémoire, pour la qualité et la richesse de son encadrement, sa disponibilité et son professionnalisme tout au long de mon mémoire.

Mes vifs remerciements s'adressent à mon encadrant de l'école **Monsieur LARIBI Merzak** pour le suivi de mon travail mais aussi pour ses remarques, suggestions et patience.

Je remercie également **le Doctorant HADJI Fawzi** de m'avoir apporté son aide, ses réflexions et ses précieux conseils.

Je remercie particulièrement **Monsieur BENKRID Abdelhak**, Directeur du **Centre de Recherche en Technologie des Semi-conducteurs pour l'Energétique (CRTSE)** de m'avoir ouvert les portes du centre et de m'avoir accueillie.

Je remercie l'ensemble du personnel de la division **Couches Minces, Surfaces et Interfaces** pour leur bienveillance.

Je voudrais remercier l'ensemble de mes professeurs au sein de **l'Ecole Nationale Polytechnique** du département de **Génie des Matériaux**, pour la formation de qualité et de m'avoir transmis le savoir nécessaire durant mon cycle ingénieur.

J'exprime mes sincères remerciements aux membres du **Jury** pour l'attention prêtée à l'égard de l'évaluation de mon travail.

Table des matières

Liste des tableaux

Liste des figures

Liste des abréviations

Introduction générale16

Première partie : Etude bibliographique

Chapitre I : Introduction aux batteries

1.1	Transition énergétique et enjeux économiques	20
1.2	Généralités sur les batteries	21
1.3	Grandeurs caractéristiques des batteries	22
1.4	Chronologie de développement des systèmes de stockage d'énergie	24
1.4.1	Historique des batteries	24
1.5	Les batteries au Lithium	26
1.5.1	Avantages et caractéristiques des batteries lithium-ion	26
1.5.2	Développement des matériaux pour les batteries lithium-ion et prix Nobel de Chimie	27
1.5.3	Composition et compartiments d'une batterie au lithium-ion	29
1.5.4	Les anodes de batteries au Lithium	31
1.5.4.1	Prérequis pour les matériaux d'anode	31
1.5.5	Le phénomène de l'interface solide-électrolyte (SEI).....	31
1.5.6	Principe de fonctionnement des batteries lithium-ion	32

Chapitre II : Présentation du dioxyde d'étain SnO₂

2.1	Les oxydes transparents conducteurs (TCO)	35
2.2	Le dioxyde d'étain SnO ₂	36
2.2.1	La structure cristallographique	36

2.2.2	Structure électronique	37
2.2.3	Dopage du SnO ₂	38
2.2.4	Le dioxyde d'étain SnO ₂ comme anode de batterie au Lithium	38
2.2.5	Les Mécanismes réactionnels du SnO ₂	38
2.2.6	Réversibilité et capacité spécifique des anodes SnO ₂	40

Deuxième partie : Etude expérimentale

Chapitre III : Techniques de caractérisation et méthodes d'élaboration

3.1	Techniques de caractérisation physicochimiques	43
3.1.1	La diffraction des rayons x (DRX)	43
3.1.2	La microscopie électronique à balayage (MEB)	45
3.1.3	Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS)	47
3.1.4	La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	48
3.1.5	La photoluminescence	49
3.1.6	Mesure de l'angle de contact	50
3.2	Méthodes de caractérisation électrochimiques	51
3.2.1	La voltampérométrie cyclique	51
3.3	Méthodes d'élaboration	53
3.3.1	Le procédé sol-gel	53
3.3.2	Synthétisation des poudres de dioxyde d'étain SnO ₂ par méthode sol-gel	54
3.3.2.1	Préparation des poudres de SnO ₂ pure et dopées	54
3.3.2.2	Elaboration des anodes à base de SnO ₂ et SnO ₂ -dopé	59
3.3.2.3	Dépôt des couches	59

Chapitre IV : Résultats et interprétations

4.1	Caractérisation physico-chimiques	63
4.1.1	Analyse par diffraction des rayons X	63

4.1.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	68
4.1.3	Analyse EDS de la poudre de SnO ₂ pure et des poudres dopées	71
-	La poudre SnO ₂ pure	71
4.1.4	Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR)	73
4.1.5	Analyse par photoluminescence	74
4.1.6	Essai de mouillabilité des anodes	76
4.2	Caractérisation électrochimiques	77
4.2.1	La voltampérométrie cyclique	79
4.2.1.1	Influence de la vitesse de balayage sur les courbes de voltampérométrie cyclique	81
4.2.1.2	Détermination de E _{ox} , E _{red} et ΔE	82
4.2.1.3	Détermination de capacité spécifique	83
4.2.2	Charge-décharge galvanostatique	85
Conclusions et perspectives		87
Références bibliographiques		90

Liste des tableaux

Chapitre III : Techniques de caractérisation et méthodes d'élaboration

Tableau III.1 : Masses des matériaux actifs	61
---	----

Chapitre IV : Résultats et interprétations

Tableau IV.1 Caractéristiques cristallographiques de la poudre de SnO ₂ pure.....	65
Tableau IV.2 : Caractéristiques cristallographiques des poudres dopées.	68
Tableau IV.3 : Valeurs du gap énergétique Eg des poudres.	76
Tableau IV.4 : Caractéristiques électrochimiques de l'anode de SnO ₂ pure.	82
Tableau IV.5 : Caractéristiques électrochimiques de l'anode de SnO ₂ -Cu.	82
Tableau IV.6 : Caractéristiques électrochimiques de l'anode de SnO ₂ -Fe.....	82
Tableau IV.7 : Caractéristiques électrochimiques de l'anode de SnO ₂ -Sr.	83

Liste des figures

Chapitre I : Introduction aux batteries

Figure I.1 : Augmentation de la contribution des énergies renouvelables au taux total	21
Figure I.2 : Chronologie de développement des batteries.....	26
Figure I.3 : Diagramme de Ragone	27
Figure I.4 : Croissance de dendrites dans une batterie au Lithium métallique	28
Figure I.5 : Configuration d'une batterie Lithium-ion	29
Figure I.6 : Schématisation des compartiments d'une batterie au lithium	29
Figure I.7 : SEI d'une anode en graphite	32
Figure I.8 : Schématisation du processus de charge et décharge d'une batterie Lithium-ion .	32

Chapitre II : Introduction au dioxyde d'étain SnO₂

Figure II.1 : Interaction entre les photons avec des matériaux de différents gaps énergétiques, E_g	35
Figure II.2 : Maille élémentaire de la structure rutile du SnO ₂	37
Figure II.3 : Diagramme énergétique du SnO ₂	38
Figure II.4 : Evolution structurale d'une électrode à base de SnO ₂ durant le processus d'insertion et désinsertion de lithium	39

Chapitre III : Techniques de caractérisation et méthodes d'élaboration

Figure III.1 : Schéma représentant le diffractomètre à rayons X	43
Figure III.2 : Représentation de la diffraction de rayons X selon la loi de Bragg	44
Figure III.3 : Composition d'un microscope électronique à balayage MEB	46
Figure III.4 : (a) Schématisation d'un microscope électronique à balayage, (b) Poire d'interaction	47
Figure III.5 : Microscope électronique a balayage Microscope Electronique à Balayage de haute résolution, JSM-7610F Plus.	47

Figure III.6 : Emission d'un rayon x après excitation d'un atome par un faisceau d'électrons par EDS	48
Figure III.7 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR/ATR FTIR Thermo Nicolet NEXUS 670.....	48
Figure III.8 : Banc de photoluminescence FL3-DFX-iHR320.	49
Figure III.9 : Phénomène de mouillage et angle de contact	50
Figure III.10 : Appareil de mesure d'angle de contact Digidrop GBX.....	51
Figure III.11 : Allure typique d'un voltampérogramme cyclique	52
Figure III.12 : Potentiostat Galvanostat AUTOLAB.....	52
Figure III.13 : Sols de SnO ₂ dopée au fer, cuivre et strontium respectivement.	55
Figure III.14 : Agitation magnétique du sol.	55
Figure III.15 : Séchage des gels dans l'étuve.	56
Figure III.16 : Poudres après calcination.....	56
Figure III.17 : Broyage de la poudre calcinée dans un mortier.....	57
Figure III.18 : Schématisation des étapes du procédé sol-gel pour la poudre pure.....	58
Figure III.19 : Schématisation des étapes du procédé sol-gel pour les poudres dopées.....	58
Figure III.20 : Schématisation des étapes d'élaboration des anodes.....	60

Chapitre IV : Résultats et interprétations

Figure IV.1 : Indexation du spectre de diffraction des rayons X de la poudre de SnO ₂ pure..	63
Figure IV.2 : Spectres de diffraction des rayons X des poudres de SnO ₂ dopées	66
Figure IV.3 : Décalage des spectres de diffraction des rayons X des poudres dopées.....	67
Figure IV.4 : Images MEB de la poudre de SnO ₂ pure.....	68
Figure IV.5 : Images MEB de la poudre de SnO ₂ commerciale.	69
Figure IV.6 : Images MEB des poudres de SnO ₂ dopées	70
Figure IV.7 : Spectre EDS de la poudre de SnO ₂ pure.	71
Figure IV.8 : Spectre EDS de la poudre de SnO ₂ -Fe.	72
Figure IV.9 : Spectre EDS de la poudre de SnO ₂ -Cu.....	72
Figure IV.10 : Spectre EDS de la poudre de SnO ₂ -Sr.....	73
Figure IV.11 : Spectres FTIR des poudres de : (a) SnO ₂ -pure, (b) SnO ₂ -Cu, (c) SnO ₂ -Fe et (d) SnO ₂ -Sr.....	73
Figure IV.12 : Spectres de photoluminescence des poudres de SnO ₂	74

Figure IV.13 : Observations de la goutte de LiClO_4 sur les dépôts de (a) SnO_2 pure, (b) SnO_2 -Cu, (c) SnO_2 -Fe, (d) SnO_2 -Sr.....	77
Figure IV.14 : Montage à trois électrodes.....	78
Figure IV.15 : Courbe de voltampérométrie cyclique de SnO_2 pur.....	79
Figure IV.16: Courbes de voltampérométrie cyclique des anodes.....	79
Figure IV.17 : Evolution des courbes de CV en fonction de la vitesse de balayage.....	81
Figure IV.18 : Variation de la capacité en fonction de la vitesse de balayage.....	84
Figure IV.19 : Courbe de charge-décharge galvanostatique.	85

Liste des abréviations

LiB	Lithium ion Battery
SEI	Solid-Electrolyte Interface
SnO₂	Dioxyde d'étain
ER	Energies Renouvelables
f.e.m	Force Electro-Motrice
TCO	Transparent Conducting Oxide
DRX	Diffraction Des Rayons X
MEB	Microscope Electronique à Balayage
FTIR	Fourier Transform Infrared
PL	Photoluminescence
CV	Cyclic Voltammetry
PVDF	Polyvinylidene fluoride
NMP	N-méthyl-2-pyrrolidone
EDI	Eau distillée dé-ionisée
PC	Carbonate de propylène

Introduction générale

Introduction générale

Aujourd'hui il nous serait presque impossible d'imaginer un monde sans batteries. Cette révolution à travers le temps a permis l'autonomie d'innombrables activités. Un quotidien sans batteries se traduirait par des millions, voire des milliards de mètres de longueurs de fils, chose non commode jusqu'à handicapante dans certains domaines. Les batteries sont la forme de stockage d'électricité la plus répandue (le stockage électrochimique) [1].

Ce problème que nous avons imaginé a été résolu sans qu'il ne soit même relevé il y a de cela des siècles par l'ingénieur italien Alessandro Volta. Pionnier de l'électricité, il sera le premier à mettre en évidence la génération de courant électrique par son invention, la pile Volta [2].

Devenues des dispositifs indissociables de notre quotidien, on les retrouve partout, sous des formes et types assez diversifiés. Les batteries au plomb dans les moteurs à combustion de véhicules. Les batteries Ni-Cd et Ni-MH qui sont des batteries très robustes et sûres, elles sont largement utilisées dans des applications où la sécurité est primordiale telles que l'aéronautique, les industries pétrolières....

Nos smartphones et ordinateurs portables fonctionnent grâce aux accumulateurs lithium-ion. Cette technologie se distingue des autres par ses performances incontournables (énergie spécifique, énergie volumique, flexibilité de conception avec ratios énergie/puissance variées, ...) [3]. Les batteries lithium-ion actuellement industrialisées sont constituées d'anodes en graphite, dont la capacité théorique est de 783 mA/h. Le graphite, utilisé comme substituant au lithium métallique pour des raisons de sécurité, ne fournit pas assez de puissance. Diverses recherches sont en cours afin de trouver une alternative aux anodes en graphite. Le dioxyde d'étain SnO_2 , s'est donc présenté comme candidat idéal, englobant sécurité et haute capacité. En effet, le SnO_2 possède une importante capacité théorique de 3578 mA/h [4].

Le dioxyde d'étain est l'un des matériaux les plus prometteurs aux applications de batteries lithium. Par sa bonne capacité, sa sécurité mais aussi son faible coût, il n'est pas exclu que le dioxyde d'étain deviendrait le principal matériau actif d'anode pour la prochaine génération de batteries au lithium [5].

L'objectif visé par cette étude est la mise en évidence de l'influence des différents dopants, d'une part sur les propriétés structurales, morphologiques, chimiques et électroniques

de la poudre de SnO_2 , d'autre part, sur les performances électrochimiques des anodes à base de poudres préalablement synthétisées..

Ce travail comporte quatre chapitres organisés de la manière suivante :

Le premier chapitre est une étude bibliographique représentant des généralités sur les batteries, leurs caractéristiques, la chronologie de leur développement. Une partie traitera les batteries au lithium, leurs avantages, les principaux compartiments les constituants et le principe de fonctionnement de ces dernières.

Le second chapitre est un état d'art sur les oxydes transparents conducteurs, plus précisément on énoncera les propriétés cristallographiques et électroniques du dioxyde d'étain. On entamera avec les différents mécanismes de fonctionnement du SnO_2 dans les batteries lithium.

Le troisième chapitre portera sur les méthodes d'élaboration, les protocoles opératoires et les différentes techniques de caractérisation physico-chimiques et électrochimiques mises en œuvre.

Finalement, le quatrième chapitre comporte les résultats obtenus par les différentes caractérisations effectuées et leurs interprétations respectives.

Le mémoire sera clôturé par des conclusions générales et des perspectives.

Première partie :
Etude bibliographique

Chapitre I :
Introduction aux batteries

Ce chapitre comporte des généralités sur les batteries, leurs grandeurs caractéristiques et la chronologie de leur développement. Nous entamerons ensuite avec une introduction aux batteries au lithium, leurs avantages, composition ainsi que le principe de fonctionnement de ces dernières.

1.1 Transition énergétique et enjeux économiques :

Le monde a connu trois grandes révolutions industrielles ; La première, époque de la machine à vapeur, se démarque par une évolution importante des activités industrielles notamment le textile, la métallurgie et l'exploitation des matières premières ont connues un bouleversement sans précédent. La seconde, marque l'utilisation des nouvelles sources d'énergie à savoir, l'électricité et les énergies fossiles telles que le gaz et le pétrole. Cette ère a permis des avancées primordiales dans l'électricité, la chimie, la sidérurgie, les transports, l'automobile....

Et finalement, la troisième révolution, induite fortement par sa précédente, concerne l'émergence des nouvelles technologies, le développement de l'électronique, l'informatique, l'utilisation des énergies renouvelables et l'emblématique introduction de l'internet.

Ces bouleversements que le monde a connu reposent toutes sur l'énergie. L'essor technologique auquel nous sommes parvenus aujourd'hui n'aurait pu voir le jour sans l'accessibilité à cette dernière, devenue actuellement un critère évaluant le confort et le niveau de vie des populations mondiales [6,7].

A l'issue de ces bouleversements, la population mondiale a augmenté, les classes moyennes se sont développées, l'accès aux outils de communications est facilité. La demande en énergie ne cesse d'augmenter. Cependant l'état climatique oblige une prise de conscience environnementale [3].

Au début du 21ème siècle, l'humanité a dû faire face aux retombés de ses actions. En effet, les émissions de gaz à effet de serre principalement liées aux énergies fossiles, provoquent des changements climatiques drastiques mettant en péril l'humanité et les écosystèmes [8].

Les gouvernements songent à un élargissement des énergies renouvelables afin de mettre fin à la dépendance aux énergies fossiles. D'une part, la lutte contre le réchauffement climatique devient vitale. D'autre part, les enjeux économiques, la dépendance au pétrole parallèlement à

sa diminution suscite la crainte d'un nouveau choc pétrolier comme ceux de 1973, 1979 et celui de 2008 dont les conséquences sur l'économie mondiale étaient brutales.

Actuellement, nous sommes en pleine transition énergétique. Le coût des énergies renouvelables (ER) est plus que celui des énergies fossiles dans plus d'une centaine de pays dans le monde. Effectivement, depuis 2009, les investissements dans le secteur des énergies renouvelables surpassent ceux dans les énergies fossiles. Elles ont augmenté de plus de 20% en 2007. Entre 2009 et 2015 les prix des ER ont chuté de 50% pour l'éolien, 80% pour le photovoltaïque. Les ER couvriraient déjà en 2018, 26% du besoin énergétique mondiale [9].

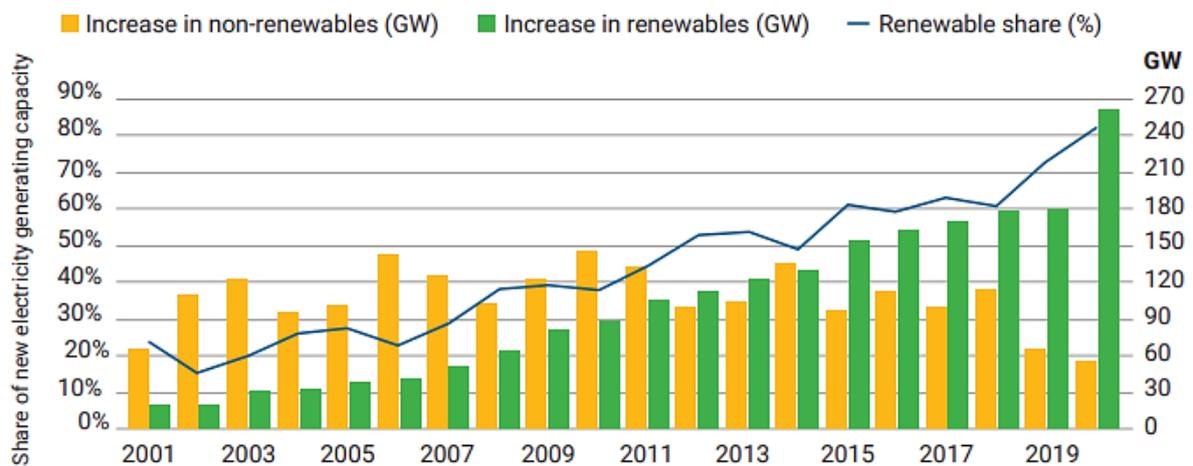


Figure I.1 : Augmentation de la contribution des énergies renouvelables au taux total [10].

Les ER permettent la production d'énergies propres réduisant ainsi les émissions de gaz à effet de serre. Ceci dit, cette énergie est produite par intermittence selon les conditions environnementales, l'utilisation continue n'est donc pas possible. C'est à cette échelle que l'importance du stockage d'énergie prend place. L'énergie est stockée et peut être ensuite délivrée sans interruption.

1.2 Généralités sur les batteries :

Les batteries sont des systèmes de stockage d'énergie permettant la transformation d'énergie chimique en énergie électrique grâce à des réactions électrochimiques d'oxydoréduction [11,12]. Ce sont un assemblage de cellules électrochimiques fournissant une source d'alimentation continue [13]. Divers paramètres permettent de classer les batteries tels que : la réversibilité des réactions, le principe de fonctionnement, la nature de l'électrolyte ou encore l'application visée [14]. Ceci-dit, il existe deux principaux types de batteries :

Les batteries primaires :

Sont des dispositifs non-rechargeables, les réactions ayant lieu sont irréversibles ou dites unidirectionnelles [11]. La batterie contient une quantité de matériau actif qui une fois que la batterie est déchargée ne peut être régénéré [12, 15].

Les batteries secondaires :

Sont des dispositifs rechargeables dont les réactions chimiques peuvent être inversées par l'application d'un courant électrique. En effet, lors du chargement, le matériau actif est régénéré de nouveau [13, 12].

1.3 Grandeurs caractéristiques des batteries :

Les caractéristiques par lesquelles les performances des batteries peuvent être caractérisées sont les suivantes :

- Le potentiel :

Le potentiel U , mesuré en Volts (V) est la force électromotrice correspondante à la différence de potentiel (chimique) entre les deux électrodes d'un circuit électrique. Cette f.e.m dépend de la nature du couple oxydant/réducteur ainsi que l'avancement des réactions [11,16].

Pour une réaction d'oxydo-réduction :



Le potentiel électrochimique est donné par la loi de Nernst:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]^a}{[Red]^b}$$

Tel que :

$E_{Ox/Red}$ est le potentiel d'électrode

$E_{Ox/Red}^o$ est le potentiel standard d'oxydo-réduction

R est la constante des gaz parfait $8,31 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$, F la constante de Faraday (96485 J.K^{-1}).

T est la température absolue en Kelvin

n est le nombre d'électrons échangés

- **La tension à vide :**

C'est la différence de potentiel entre les deux électrodes lorsque le circuit est ouvert c'est-à-dire lorsque le courant est nul. Il peut être déduit depuis les potentiels électriques des électrodes [11] :

$$V_{oc} = \frac{\mu_A - \mu_c}{F}$$

Tels que μ_A et μ_c sont les potentiels chimiques de l'anode et de la cathode respectivement et F la constante de Faraday.

- **La capacité spécifique :**

La capacité est la quantité d'électricité dont une batterie est capable de délivrer jusqu'à la décharge complète. Elle est exprimée en C ou en mA.h. Cette quantité d'électricité C est donnée par l'intégrale du courant durant le temps de décharge [17] :

$$C = \int_0^t i(t) dt$$

D'un point de vue électrochimique, la loi de Faraday permet l'obtention de la quantité d'électricité nécessaire à la transformation d'une mole de matière. Elle est donnée par :

$$m = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F}$$

Où m est la masse du produit formé aux électrodes, M la masse molaire (g/mol) et Q la quantité d'électricité (en C).

On appelle capacité spécifique (gravimétrique) et volumique, la capacité rapportée à la masse et au volume respectivement. De plus le terme de capacité théorique est assimilé à la capacité étudiée en fonction de la quantité de matière active participant aux réactions électrochimiques [18].

Depuis la loi de Faraday, la capacité spécifique d'électrode est donnée par l'équation suivante :

$$C_T = \frac{n \cdot F}{M} \text{ (en C.g}^{-1}\text{)}$$

Ou bien

$$C_T = \frac{26800 \cdot n}{M} \text{ (en mA.h.g}^{-1}\text{)}$$

Où n est le nombre de moles d'électrons échangés (stœchiométrie du matériau lithié), M est la masse molaire du matériau hôte et F la constante de Faraday. (La loi de Faraday n'est appliquée que pour le matériau actif)[19].

- **La densité d'énergie :**

La densité d'énergie d'une batterie e_{cell} , correspond à la quantité d'énergie stockée E par unité de masse (m_{cell}) (énergie spécifique en W.h.Kg⁻¹) ou de volume (en W.h.L⁻¹). Elle dépend de la tension U_{cell} et de la capacité spécifique C de la batterie :

$$e = \frac{E}{m_{cell}} = \frac{U.C}{m_{cell}} = \frac{C_T}{m_{cell}} \quad (\text{en W.h.Kg}^{-1})$$

- **L'efficacité coulombique :**

Sans dimension et exprimée en pourcentage est défini par le rapport entre la quantité de charge délivrée par la batterie et la quantité de charge injectée à celle-ci [17] :

$$EC (\%) = \frac{Q_{Charge}}{Q_{Décharge}} \cdot 100$$

- **L'autodécharge :**

Elle représente la perte de capacité ayant lieu au sein de la cellule lors de l'inutilisation. Cette perte est liée à la présence de réactions parasites entre les électrodes et l'électrolyte. Elle peut être réversible ou irréversible [16].

- **La vitesse de charge/décharge C-rate :**

Elle représente la vitesse avec laquelle le processus de charge/décharge s'effectue par rapport à sa capacité maximale [20]:

$$C - rate = \frac{i}{Q}$$

i est le courant de charge/décharge et Q la capacité maximale (batterie chargée).

1.4 Chronologie de développement des systèmes de stockage d'énergie :

1.4.1 Historique des batteries :

Les batteries représentent une véritable révolution concernant la production ainsi que le stockage d'énergie. L'évolution des batteries est passée par plusieurs étapes décisives et importantes qui ont permis la progression et l'évolution à laquelle nous sommes arrivés. La chronologie de l'évolution des batteries au fil du temps est énoncée ci-dessous :

Bien que ces découvertes semblent relativement récentes pour l'humanité, de mystérieuses jarres vieilles de 2000 ans, datant de la période Perse (environ 248 AC), ont été retrouvées en Mésopotamie, on l'appellera « la batterie de Baghdâd » [21,22]. L'archéologue Wilhelm Koenig qui les a découvertes en 1938, a suggéré la possibilité que ces objets opèreraient comme des cellules galvaniques. Des jarres en argile jaune contenant un tube de cuivre, dans lequel est encastrée une barre de fer, est immergé dans des jus de fruits acides ou du vinaigre [21, 23]. Cependant, il n'y a aucune preuve scientifique de leur utilisation tant que dispositif de stockage d'énergie [23, 24].

Le terme batterie a été utilisé pour la première fois en 1749 par Benjamin Franklin décrivant un assemblage de capacités [22]. En 1800, Alessandro Volta inventa la première véritable pile électrique. Elle consistait en un empilement d'un couple de disques de cuivre et de zinc séparés par un tissu ou papier mouillé à l'eau saline.

En 1836, John Frederic Daniell réalisera la pile Daniell. Cette pile consistait en une anode en Zinc, une cathode en cuivre, deux électrolytes de sulfates de cuivre et de zinc respectivement, séparés entre eux par une barrière poreuse [25].

En 1842, William Robert Grove mettra au point la première pile à combustible, permettant de générer un courant électrique depuis la formation d'eau à partir d'hydrogène et d'oxygène gazeux [26].

En 1859 Gaston Planté introduit pour la première fois une batterie rechargeable, c'est la batterie au plomb. Ceci consistait en une anode en plomb, une cathode en dioxyde de plomb enroulées en spirale séparées par un tissu immergé dans de l'acide sulfurique comme électrolyte.

En 1866, les piles salines sont introduites par G. Leclanché. Elles sont constituées de $ZnMnO_2$; anode en Zinc, cathode en dioxyde de Manganèse et un électrolyte de chlorure d'ammonium [27, 28].

En 1886, Carl Gastner va découvrir la première batterie solide en utilisant une résine électrolytique par la combinaison du chlorure d'ammonium à de la colle de Paris [22].

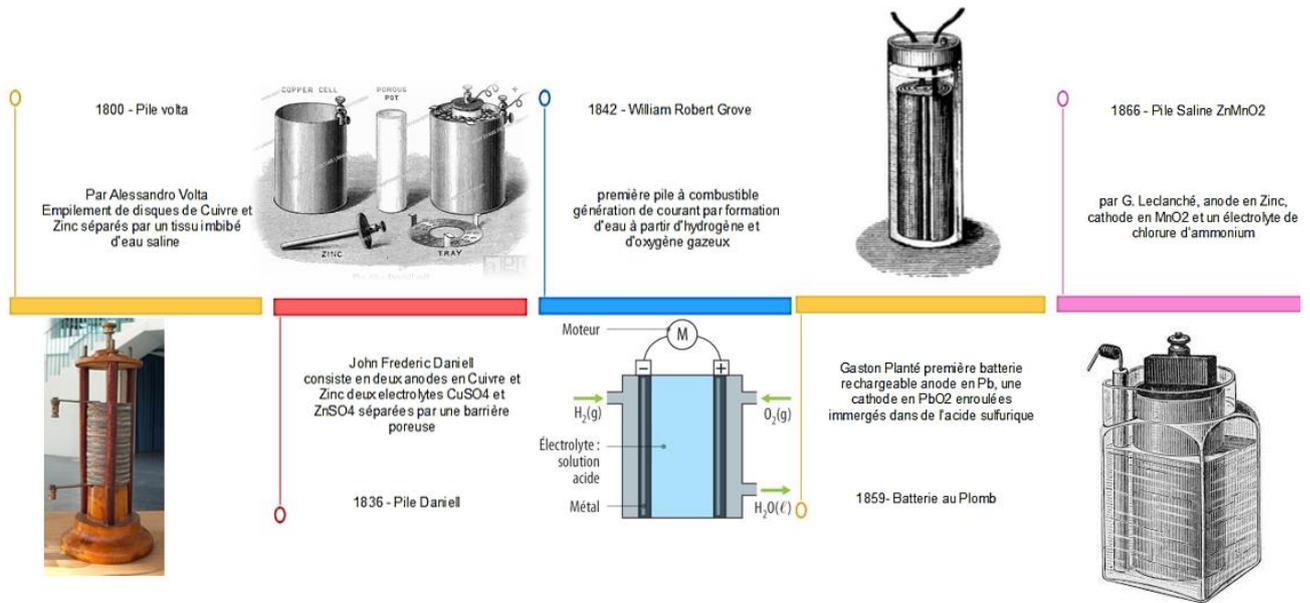


Figure I.2 : Chronologie de développement des batteries.

En 1899, viennent les batteries NiCd par Waldemar Jungner sont constituées de l'hydroxyde de nickel comme cathode, une mixture de cadmium fer comme anode, hydroxyde de potassium comme électrolyte [19, 29].

En 1980, LMP lithium-métal-polymère est annoncée par Michel Armand. Ses travaux ont été développés ensuite par ANVAR, Elf V Aquitaine et Hydro Québec (Canada) en 1985 [30].

En 1990, les batteries Ni-MH Nickel-hydrure métallique qui représente le développement de la batterie NiMH nickel-Métal-Hydrogène de 1970 [23].

En 1996, apparaissent les LFP batterie lithium ion découvertes par John B. Goodenough. Elles seront ensuite développées par Hydro-Québec et Sony Corporation [31].

1.5 Les batteries au Lithium :

Après avoir conquis le marché du stockage énergétique, les batteries au lithium sont utilisées dans les appareils portables (smartphones, ordinateurs portables...) mais aussi dans les véhicules électriques découlant de la transition énergétique impérieuse en vue de l'état environnementale et climatique auquel la terre fait face. Le lithium est devenu l'un des éléments stratégiques les plus convoités dans le domaine industriel. Cependant il n'est pas abondant dans la nature et est considéré comme un élément relativement rare de la couche terrestre.

1.5.1 Avantages et caractéristiques des batteries lithium-ion :

Depuis leur commercialisation dans les années 1990s, le développement des batteries lithium ne cesse d'augmenter. Les performances de ces dernières ont, de ce fait, connu une

amélioration conséquente. Les batteries lithium-ion se distinguent du reste des batteries secondaires par une panoplie de propriétés telles que [32, 33] :

- Importante densité d'énergie volumique et massique pouvant atteindre 500 Wh/dm^3 et 230 Wh/kg respectivement
- Une tension de $3,6 \text{ V}$ (près de trois fois celles des batteries Ni-Cd ou Ni-MH)
- Une grande puissance, allant jusqu'à plus de 2000 W/Kg
- Une faible autodécharge (3% par mois)
- Bonne performance en cyclage du à l'inexistence de l'effet mémoire.
- Fonctionnent sur un large intervalle de température (de -40°C à $+70^\circ\text{C}$)
- Longue durée de vie (jusqu'à 1000 cycles)
- Ne possèdent pas d'impact sérieux sur l'environnement

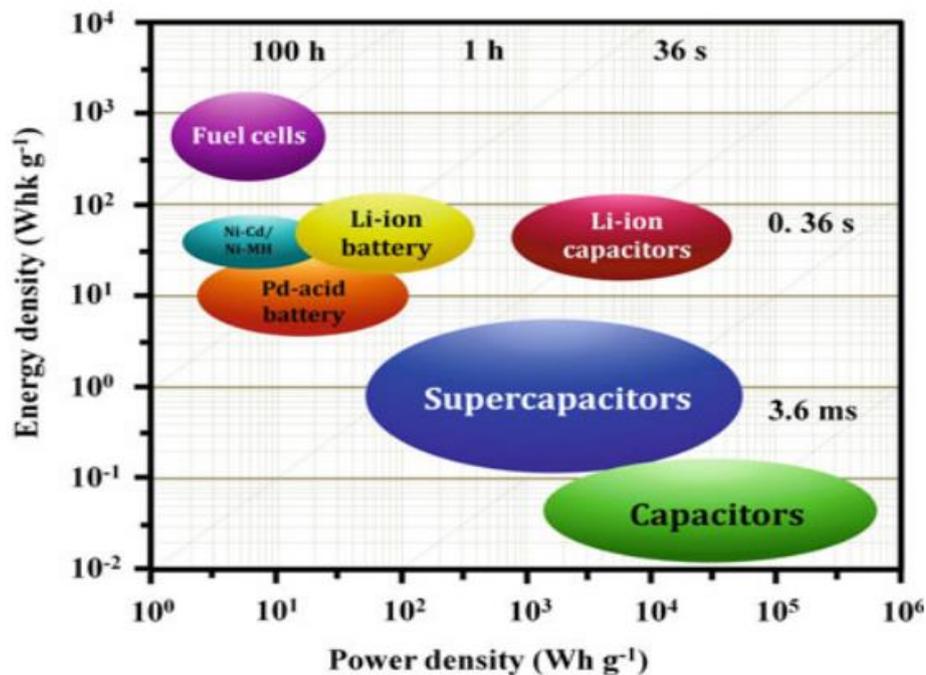


Figure I.3 : Diagramme de Ragone [1].

1.5.2 Développement des matériaux pour les batteries lithium-ion et prix Nobel de Chimie :

Les études sur les propriétés du lithium ont inspiré M. Stanley Whittingham à concevoir la première batterie Lithium. Conçue d'une anode en Lithium Métallique pur et une cathode en TiS_2 immergées dans un électrolyte de LiPF_6 .

Les batteries au lithium métallique possèdent une capacité de 3860 mA.h.g^{-1} , qui est très importante comparée à celles au graphite qui ont une capacité de 372 mA.hg^{-1} . Cependant, elles n'ont pu être commercialisées pour des problèmes de sécurité. En effet, le lithium métallique tend à réagir avec l'électrolyte et former des dendrites à l'anode. Ces dendrites pénètrent le séparateur et provoquent un court-circuit en contactant la cathode. Ce court-circuit provoque la décharge de la batterie ou encore pire une explosion [34].

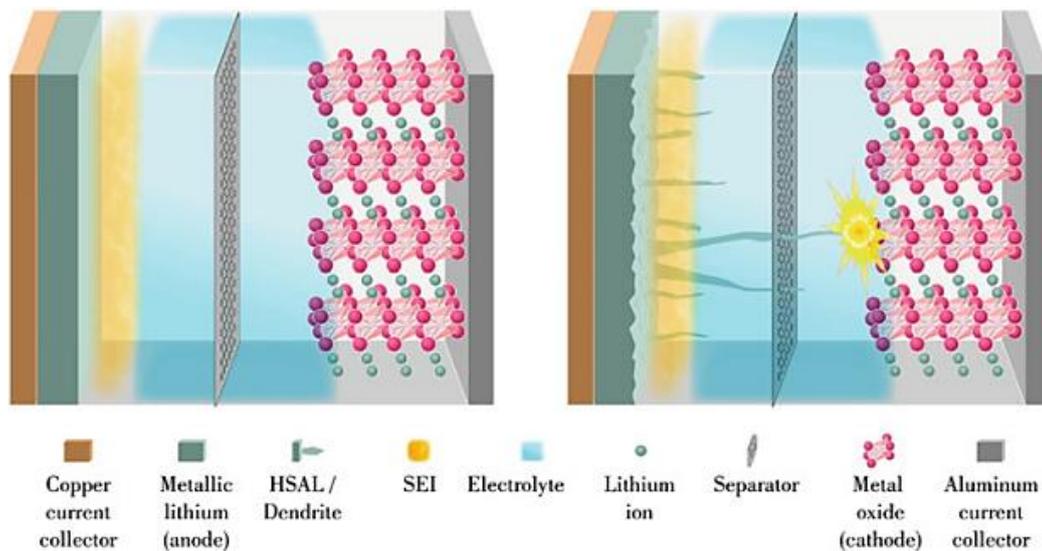


Figure I.1 : Croissance de dendrites dans une batterie au Lithium métallique [34].

C'est ainsi qu'en 1970 que Michel Armand propose la production de nouvelles batteries secondaires au lithium. Les batteries lithium-ion ou encore appelées "batteries rocking-chair" basées sur deux différents matériaux d'intercalation pour l'anode et la cathode. Ce concept se base sur le transfert d'ions de lithium d'une électrode à une autre de façon réversible. Ces batteries étaient plus sûres mais moins efficaces (diminution de la f.e.m et de la capacité) [35].

En 1979/1980, John B. Goodenough et ses collègues de l'université d'Oxford ont découvert que le Li_xCoO_2 peut être utilisé comme cathode. Il est similaire au Li_xTiS_2 et il possède des lacunes de Van der Waals (sites octaédriques) entre le CoO_2 (Intercalation de Li^+ sans provoquer une expansion de volume ou changement drastique de structure).

Les anodes typiques utilisées en graphite sont sujettes à l'exfoliation. Lors du cyclage, les anodes perdent de leur réversibilité. Akira Yoshino a découvert que le coke de pétrole traité thermiquement était la solution pour l'exfoliation du graphite. Ce matériau est connu pour avoir une mixture de régions cristallines et d'autres amorphes. Ces dernières sont protégées par les régions amorphes afin d'éviter l'exfoliation.

Le prix Nobel de Chimie de l'an 2019 fut attribué à John B. Goodenough, M. Stanley Whittingham et Akira Yoshino pour leurs travaux de développements des batteries lithium-ion.

Des batteries Lithium plus performantes et plus sûres ont pu être commercialisées grâce aux avancées de chacun de ces scientifiques. Constituées d'une anode en Coke traité et d'une cathode en Li_xCoO_2 , séparateur en polyéthylène et un électrolyte de sels de LiPF_6 dissout dans du propylène carbonate, ces batteries possèdent un potentiel de charge de 4,1 V et une densité d'énergie de 80 Wh/Kg [36].

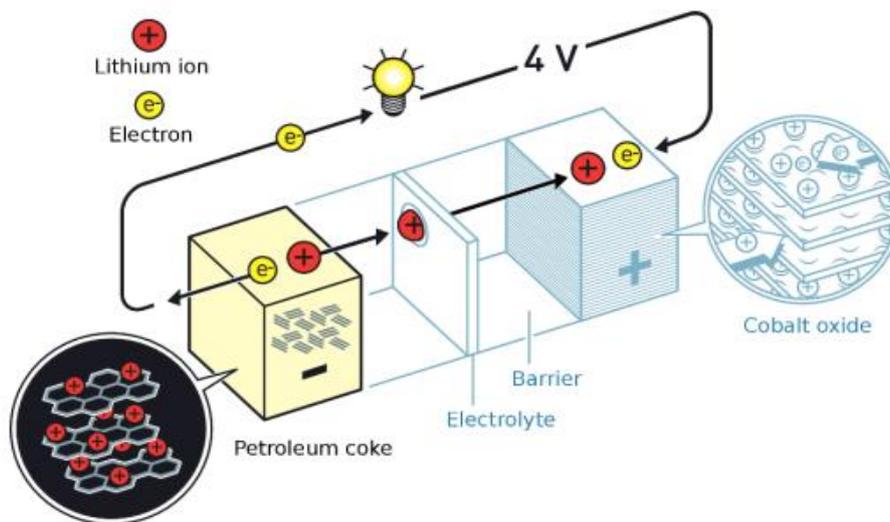


Figure I.2 : Configuration d'une batterie Lithium-ion [36].

1.5.3 Composition et compartiments d'une batterie au lithium :

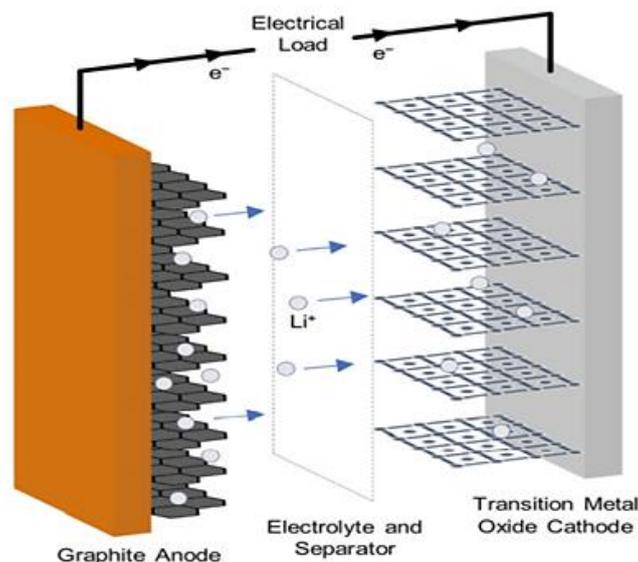


Figure I.3 : Schématisation des compartiments d'une batterie au lithium [37].

Les batteries lithium-ion sont constituées de quatre principaux composants :

- **L'anode** : constitue l'électrode négative. Elle est constituée d'un collecteur de courant sur lequel est déposé un film mince de matériau actif. Les matériaux les plus utilisés en tant qu'anode sont le carbone plus précisément de la poudre de graphite combinée à des liants. Des composés à base de silicium, germanium et titane font aussi l'objet de récentes recherches afin d'être utilisés comme matériaux anodiques [37, 38].
- **La cathode** : représente l'électrode positive de la batterie, le matériau actif recouvrant un collecteur de courant. Le lithium dioxyde de cobalt LiCoO_2 . D'autres composés comme le LiFePO_4 , les spinelles (LiMn_2O_4) et oxydes mixtes contenant du cobalt, nickel, aluminium et manganèse sont utilisés comme matériaux cathodiques [38].

Le cuivre et l'aluminium sont les collecteurs de courant les plus largement utilisés. Le rôle de ces derniers est de permettre la conduction du courant électrique à travers les matériaux actifs vers l'ensemble de la batterie.

- **L'électrolyte** : généralement une solution liquide ou gel dans laquelle sont immergés l'anode et la cathode. L'électrolyte est joué le rôle de conducteur permettant le transport des ions de lithium Li^+ entre l'anode et la cathode. Souvent sont utilisés les solutions organiques contenant des additives. Les électrolytes typiquement utilisés sont : Les carbonates d'alkyle tel que l'éthylène carbonate, diméthyle, diéthyle ainsi les sels de Lithium tels que le LiPF_6 et LiClO_4 . Les additifs possèdent plusieurs rôles tels que : augmenter la conductivité ionique, la durée de vie de la batterie et sa sûreté. Les informations sur ces derniers sont limitées et considérées comme propriétés intellectuelles [11, 39].
- **Le séparateur** : membrane microporeuse généralement en Polypropène ou Polyéthylène séparant les deux électrodes afin de ne pas engendrer de contact électrique. Il garantit la sécurité de la batterie et représente un réservoir d'électrolyte [15].

1.5.4 Les anodes de batteries au Lithium :

1.5.4.1 Prérequis pour les matériaux d'anode :

Afin d'optimiser les performances des batteries lithium-ion, un choix adéquat de matériaux actifs est essentiel. Un matériau actif d'anode doit posséder les caractéristiques suivantes [38] :

- Capable d'abriter une importante proportion d'ions de lithium tout en restant stable
- Le potentiel d'électrode doit être le plus proche possible de celui du Lithium
- Bonne conductivité électrique
- Bonne conductivité ionique pour le lithium
- Ne doit pas réagir avec l'électrolyte
- Peu couteux et écologique

1.5.5 Le phénomène de l'interface solide-électrolyte (SEI):

Lorsqu'un métal est immergé dans une solution, la surface en contact se charge négativement par excès d'électrons. Cette surface attire les cations contenus dans la solution et créent une couche interne positivement chargée par adsorption. Afin de maintenir l'équilibre des ions de charge opposée formeront à leur tour une couche externe. A ces deux couches s'ajoute la couche de diffusion au sein de laquelle les ions se déplacent sous l'influence d'un gradient de potentiel chimique depuis une région concentrée vers une autre moins concentrée. Ce phénomène de diffusion est représenté par l'impédance électrochimique et est appelé le Warburg. Le modèle utilisé aujourd'hui est le modèle de Gouy-Chapman-Stern, qui inclue les deux couches de Helmholtz et la couche de diffusion [17].

Les anodes opèrent à des potentiels relativement négatifs proches de celui du lithium, dans cet intervalle de potentiels l'électrolyte est hors de sa région de stabilité thermodynamique. Une réaction dite parasite conduit à la réduction du solvant mais aussi du sel présent dans l'électrolyte. Ceci mène à la formation d'une couche de passivation sur la surface de l'anode, la formation la SEI est facilitée par les additifs contenus dans l'électrolyte, notamment le Vinylène Carbonate (VC). Ce film est majoritairement composé de carbonates de lithium et de carbonates d'alkyles de lithium (Li_2O , LiOH , Li_2CO_3 ,...). La SEI prévient la dissolution excessive de l'électrolyte, permet la réversibilité lors du cyclage et contribue à la stabilité de l'électrode au long terme [11, 40].

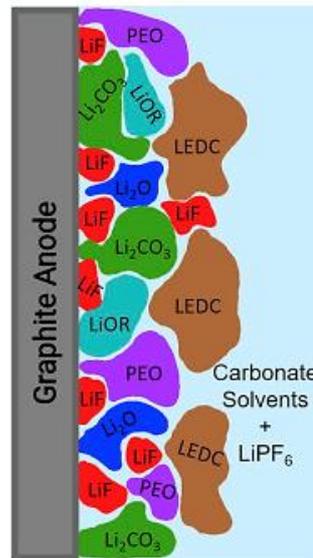


Figure I.4 : SEI d'une anode en graphite [41].

1.5.6 Principe de fonctionnement des batteries lithium-ion :

Le fonctionnement d'une batterie lithium repose sur le transfert réversible d'ions de lithium entre l'anode et la cathode par oxydo-réduction. Les batteries lithium-ion se base sur le principe d'intercalation des ions de lithium dans chacun des matériaux actifs constituant les électrodes de la batterie.

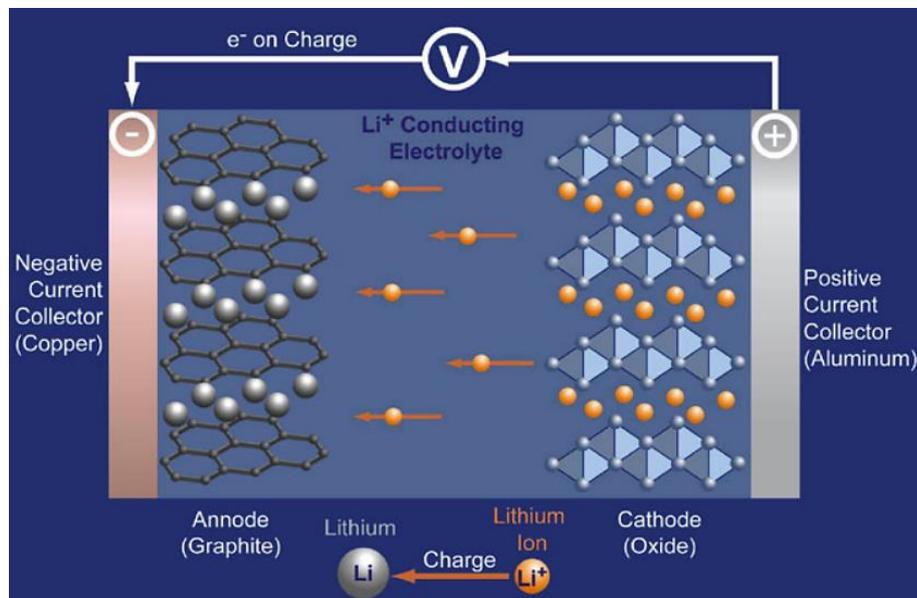
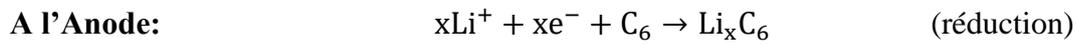
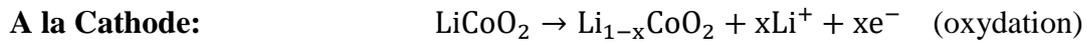


Figure I.5 : Schématisation du processus de charge et décharge d'une batterie Lithium-ion [38].

En effet, deux réactions simultanées se produisent : oxydation à l'anode et réduction à la cathode. Lors de la charge, les ions de lithium sont relâchés depuis la cathode à l'électrolyte.

Ils traversent le séparateur poreux et diffusent jusqu'à l'anode. A l'anode, ils s'intercalent dans les feuillets du matériau actif [42].

Les équations ayant lieu aux électrodes lors de la charge sont les suivantes :



Chapitre II :

Présentation du dioxyde d'étain SnO₂

Dans ce chapitre, nous commencerons par une présentation du dioxyde d'étain SnO₂ et ses propriétés ; cristallographiques, électroniques. Ensuite, nous énoncerons les mécanismes de réactions ayant lieu lors de son utilisation comme anode de batterie au lithium.

2.1 Les oxydes transparents conducteurs (TCO) :

Les oxydes transparents conducteurs (TCO) sont une catégorie de matériaux qui combinent deux propriétés remarquables ; la conductivité électrique et la transparence dans le domaine du visible [43]. Les premiers travaux sur les TCOs remontent aux années 40. En effet, ce n'est qu'en 1957 que la coexistence de la conductivité et la transparence a été observée sur des oxydes de cadmium CdO [40].

Un TCO est un semi-conducteur à large gap énergétique, possédant une importante concentration d'électrons à sa bande de conduction [44]. La dualité de ces propriétés est issue de deux caractéristiques ; le gap énergétique étant large permet l'obtention de la transparence optique, tandis que le dopage fournit les électrons libres assurant la conduction électrique [34]. Les TCOs sont généralement des semi-conducteurs de type-n, étant donné qu'ils présentent de meilleures propriétés notamment de résistivité que ceux de type-p [43].

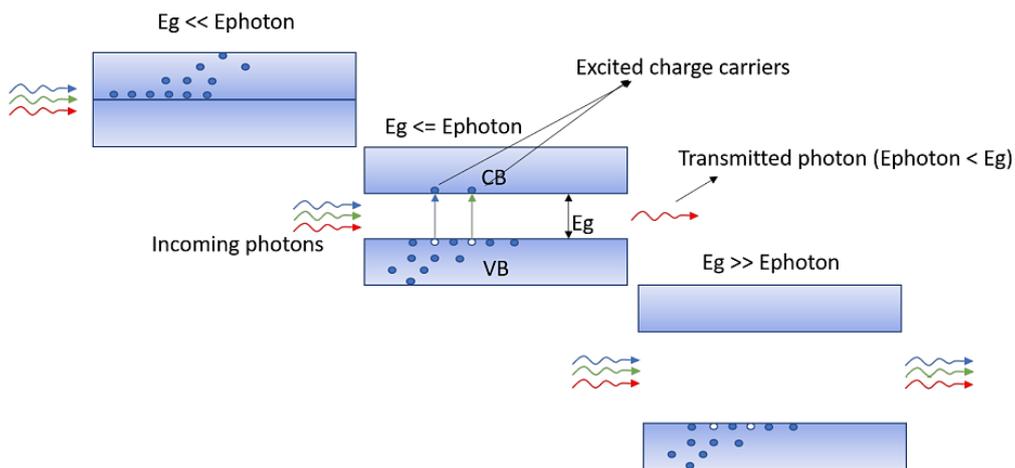


Figure II.1 : Interaction entre les photons avec des matériaux de différents gaps énergétiques, E_g [34].

Lors de l'interaction de photons du domaine visible (ayant une faible énergie) avec le matériau, l'excitation des électrons n'étant pas possible, ils sont ainsi transmis à travers le matériau et apparaissent transparents. D'autre part, la conductivité est permise par une faible

énergie afin d'exciter les électrons issus des états donneurs près de la bande de conduction vers la bande de conduction [34]. Les caractéristiques requises pour un TCO sont : une résistivité inférieure à 10^{-4} Ω.cm, une transmittance supérieure à 80% dans le domaine visible du spectre et un gap énergétique d'au moins 3 eV [44].

2.2 Le dioxyde d'étain SnO₂ :

Le dioxyde d'étain ou oxyde stannique de formule chimique SnO₂, communément appelé cassitérite est le principal minéral d'étain. Il représente l'un des TCOs les plus commercialisés pour ses diverses applications [34]. Il est utilisé dans l'industrie céramique opacifiant des vernis due à sa faible insolubilité dans les vernis. Il est déposé en film mince sur les verres afin d'augmenter leur résistance mécanique en surface. Des films plus épais permettent l'obtention de couches électriquement conductrices utilisées comme électrodes, des dispositifs électroluminescents, des parebrises chauffants d'avions, vitrages (réfléchi une grande proportion de rayons IR). Il est aussi utilisé comme capteur à gaz en vertu de ses propriétés semi-conductrices, il possède une sensibilité élevée aux gaz inflammables et toxiques tels que CH₄, CO... [45].

Le dioxyde d'étain SnO₂, est un oxyde semi-conducteur de type-n à large bande interdite (entre 3,5 et 4,1 eV). Etant un TCO, il combine conductivité électrique et transmittance optique [34, 45]. A température ambiante 298°K, son enthalpie de formation est de $\Delta H = 138$ cal/mol. La formation du SnO₂ met en évidence la propriété de double valence de l'étain pour un degré d'oxydation de +IV [47].

L'alliage des deux propriétés de conduction et de transparence est lié à l'existence de niveaux donneurs proches de la bande de conduction, formés par de grandes concentrations de lacunes d'oxygène. Bien que ces niveaux impliquent une absorption dans l'infrarouge lointain, ils laissent l'absorption fondamentale du semi-conducteur intacte, et donc le matériau est transparent dans le domaine visible [48].

2.2.1 La structure cristallographique :

Le SnO₂ possède une structure quadratique de type rutile (P4₂/mnm) [49]. Les indices de maille sont les suivants : $a = b = 0,47382$ nm et $c = 0,31871$ nm [51]. Elle contient deux atomes d'étain et quatre atomes d'oxygène. Chaque atome d'étain (ion Sn⁴⁺) est entouré de six atomes d'oxygène formant un octaèdre presque régulier. Les atomes d'étain prennent les positions suivantes : $(\frac{1}{2} ; \frac{1}{2} ; \frac{1}{2})$ et $(0 ; 0 ; 0)$. Tandis que chaque atome d'oxygène (O²⁻) est entouré de

trois atomes d'étain formant un triangle isocèle. Les atomes d'oxygène prennent les positions suivantes : $(u ; u ; 0)$, $(1-u ; 1-u ; 0)$, $(\frac{1}{2}+u ; \frac{1}{2}-u ; \frac{1}{2})$ et $(\frac{1}{2}-u ; \frac{1}{2}+u ; \frac{1}{2})$ avec $u = 0,31$ [51].

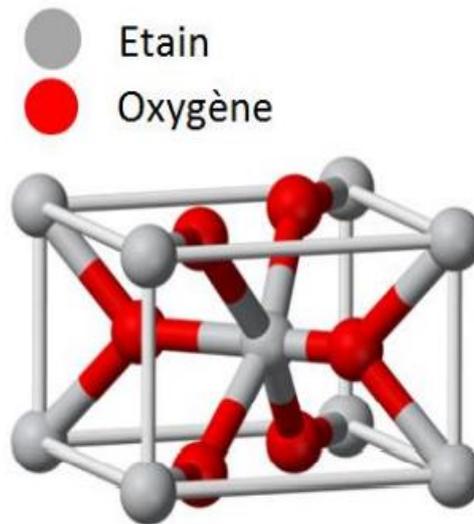


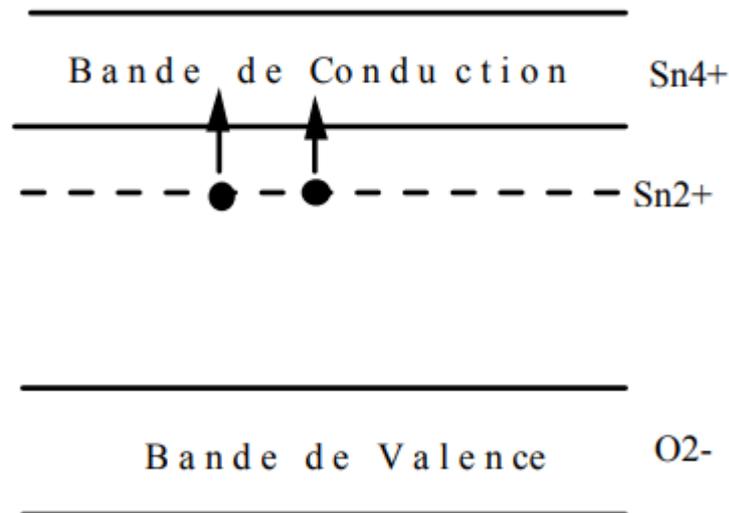
Figure II.2 : Maille élémentaire de la structure rutile du SnO₂ [48].

2.2.2 Structure électronique :

Le SnO₂ est un semi-conducteur de type n à large bande interdite entre 3,5 et 4,1 eV. Sa structure présente des ruptures de périodicité dans lesquelles les défauts intrinsèques prédominant sont les lacunes d'oxygène, on dit qu'il est sous stœchiométrique en oxygène [46].

Sous l'effet de la température la lacune d'oxygène possédant 2 électrons les cède. Ceci crée une ionisation simple ou double de la lacune. Les électrons libérés par cette dernière se fixent sur les ions d'étain Sn⁴⁺, les ions deviennent Sn²⁺ qui se comportent comme donneurs d'électrons.

Pour des températures entre 200 et 1350°C, il existe un déficit d'oxygène par rapport à la composition stœchiométrique du SnO₂. La densité des lacunes notée x dans SnO_{2-x} varie entre 10⁻³ et 10⁻² % atomique, elle dépend de la température et de la pression partielle de l'oxygène. La concentration des électrons est directement proportionnelle à la concentration des lacunes [51].

Figure II.3 : Diagramme énergétique du SnO₂ [51].

2.2.3 Dopage du SnO₂ :

Le dopage de l'oxyde d'étain SnO₂ peut se faire soit par substitution de l'étain ou de l'oxygène par un atome d'impureté. Dans les deux cas, cette substitution va engendrer la libération d'un électron de la bande de valence vers la bande de conduction [51, 52]. Dans notre étude, le dopage se fera par ajout d'ions Cu²⁺, Fe³⁺ et Sr²⁺. Ces derniers possèdent des degrés d'oxydation inférieurs à celui de l'étain Sn⁴⁺.

2.2.4 Le dioxyde d'étain SnO₂ comme anode de batterie au Lithium :

Le dioxyde d'étain possède une propriété remarquable qui est sa capacité spécifique, elle peut atteindre jusqu'à 3578 mA/h. Le SnO₂ se distingue par des mécanismes de conversion et d'alliage lors de l'insertion des ions de lithium au sein de sa matrice [4].

2.2.5 Les Mécanismes réactionnels du SnO₂ :

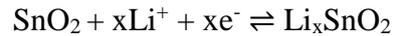
La réaction du Lithium avec le SnO₂ peut être résumée en deux étapes majeures : Les processus de conversion et d'alliage/dé-alliage. Une étape d'insertion a été identifiée suite à de récentes études théoriques.

Voici les principales étapes et mécanismes ayant lieu dans une batterie lithium ion pour une anode à base de dioxyde d'étain SnO₂ [53] :

- Le mécanisme d'insertion :

Le Li_xSnO₂ est un composé d'intercalation formant une phase intermédiaire par diffusion d'ions Li⁺ sur une grande portée dans la matrice de SnO₂.

La réaction d'insertion est la suivante :



- **Le mécanisme de conversion :**

Le Li_xSnO_2 , se réduit en étain métallique Sn, dans une matrice de Li_2O . Cette étape est dite irréversible. Cependant, elle peut être partiellement réversible en raison de la présence de nanoparticules de SnO_2 (dépend de la taille et de la morphologie).

La réaction de conversion est la suivante :



- **Le mécanisme d'alliage :**

Avec l'augmentation d'ions de Li^+ dans la matrice contenant particules d'étain métallique Sn, la dernière étape, l'alliage/dé-alliage prend place. La phase β (quadratique) de l'étain initiale forme une mixture de phase Sn- β et Sn- α (cubique). Ce processus entre l'étain et le lithium est réversible.

La réaction d'alliage est la suivante :

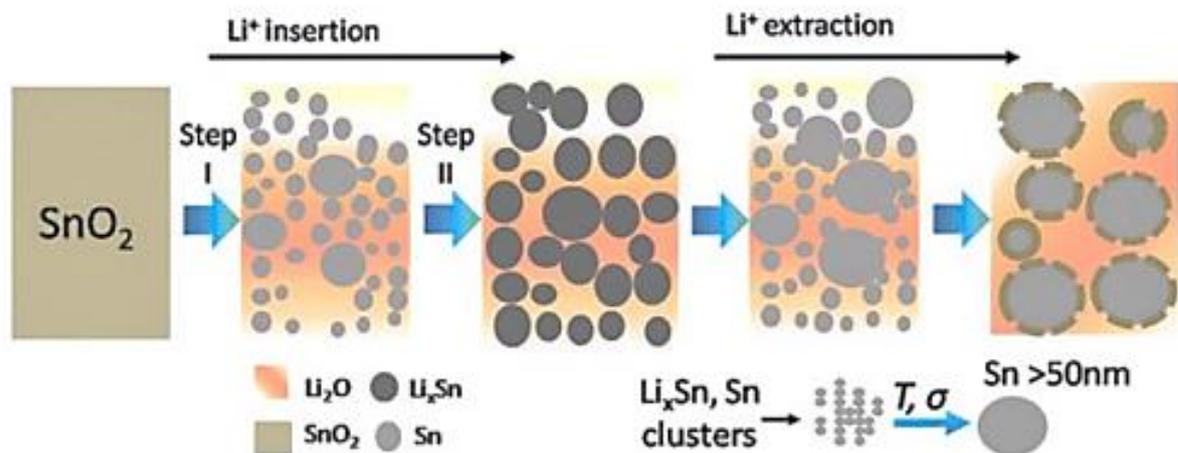
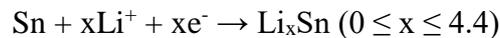


Figure II.4 : Evolution structurale d'une électrode à base de SnO₂ durant le processus d'insertion et désinsertion de lithium [54].

2.2.6 Réversibilité et capacité spécifique des anodes SnO₂ :

La réversibilité des réactions est un paramètre primordial à la quantification de la capacité spécifique de l'anode. En plus de l'irréversibilité du processus de conversion et de la perte sévère de capacité liée à la formation de la SEI pendant le premier cycle de charge, les anodes à base de SnO₂ souffrent d'un problème d'expansion de volume allant jusqu'à 250% pendant le processus d'alliage/dé-alliage. L'expansion de volume engendre une concentration de contraintes internes provoquant la pulvérisation de l'électrode, mais aussi entrave la formation d'une SEI stable prévenant la décomposition de l'électrolyte. L'ajout de carbone permet de diminuer cette expansion. D'autre part, les particules d'étain métallique Sn, formés lors de l'étape de conversion, s'agglomèrent entre eux créant des clusters électrochimiquement inactifs [54].

Deuxième partie :
Etude expérimentale

Chapitre III :
Techniques de caractérisation et méthodes
d'élaboration

Dans ce chapitre, nous passons en revue l'ensemble des techniques de caractérisation ainsi que les méthodes d'élaboration utilisées au cours de cette étude. Cette partie expérimentale se divise en deux étapes. La première étape consiste en la synthèse des matériaux actifs, notamment les poudres de SnO₂ pure et dopées au Cuivre, Fer et Strontium. Dans la seconde étape, des anodes à base de matériaux actifs précédemment synthétisés sont élaborées.

3.1 Techniques de caractérisation physicochimiques :

3.1.1 La diffraction des rayons x (DRX) :

La diffraction des rayons x représente la méthode la plus connue pour la détermination de la structure cristalline des matériaux. Elle permet l'identification des phases en présence ainsi que plusieurs paramètres tels que les paramètres de maille et la taille des cristallites [55]. Cette technique est basée sur l'interaction des rayons x avec la matière. En effet, un faisceau de rayons x monochromatique (généralisé par un filament en tungstène) est dirigé vers le matériau à caractériser [45, 56]. Les rayons x étant des ondes électromagnétiques, ils interagissent avec le nuage électronique des atomes du matériau (diffusion de Rayleigh). La variation de l'angle du faisceau incident permet l'obtention d'interférences constructives (pics) et destructives. Les rayons sont collectés par le détecteur puis analysés [6,45].

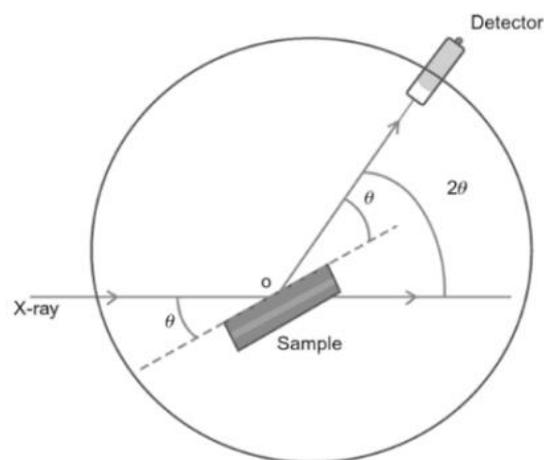


Figure III.1 : Schéma représentant le diffractomètre à rayons X [57].

La structure est déterminée par analyse des valeurs des angles de diffraction (2θ) et leurs intensités, il suffit d'identifier les pics du diffractogramme aux fiches ASTM dans la littérature

[55]. L'identification des pics permet l'obtention des indices définissant les plans, les indices de Miller h , k et l .

- **La distance interréticulaire d_{hkl} :**

Pour des faisceaux créant une interférence constructive, la loi de Bragg est satisfaite et les pics sont observés pour des angles θ . La loi de Bragg permet la détermination de la distance interréticulaire d_{hkl} entre chaque plan d'atomes, tel que [54]:

$$2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$$

θ est l'angle du faisceau incident, n l'ordre de réfraction (généralement on prend $n = 1$), λ est la longueur d'onde de la source émettant les radiations, généralement cuivre Cu- K_{α} (0.15406 nm).

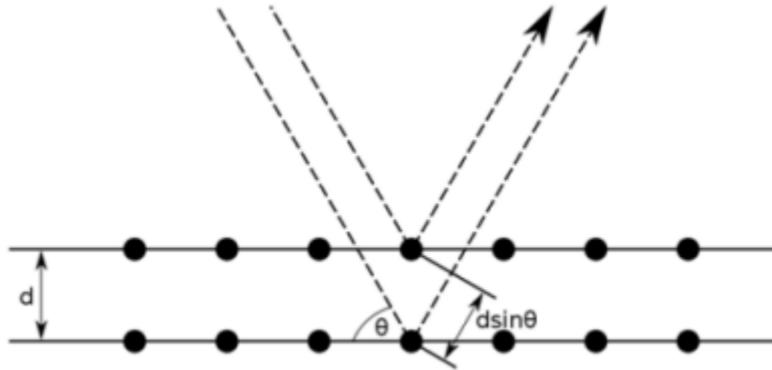


Figure III.2 : Représentation de la diffraction de rayons X selon la loi de Bragg [54].

- **Les paramètres de maille a , b et c :**

La distance d_{hkl} étant connue, il est possible de déterminer les paramètres de maille selon le type de structure du matériau. Pour une maille cubique on a :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

- **La taille des cristallites D :**

La taille des cristallites peut être obtenue depuis la formule de Scherrer. Elle est valable pour des particules nanométriques qui n'excédant pas 0,1 à 0,2 μm . La formule de Scherrer est donnée par [58]:

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cos \theta}$$

Où : D est la taille des cristallites, K est un facteur de forme égal à 0,9, λ la longueur d'onde, β est la largeur à mi-hauteur (FWHM) et θ est l'angle de Bragg en degrés.

Les analyses par DRX ont été réalisées en utilisant un diffractomètre BRUCKER, D8 DISCOVER avec une radiation Cu- K_{α} .

3.1.2 La microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique à balayage est la méthode la plus utilisée pour la caractérisation de nanostructures. Le principe de fonctionnement se base sur l'analyse d'électrons émis par l'échantillon après qu'il soit bombardé par un faisceau d'électrons produit par une cathode en tungstène [45, 55]. Un canon équipé d'un filament en tungstène produit un faisceau d'électron qui est accéléré par une différence de potentiel. Ce faisceau est ensuite focalisé par des lentilles de condensation (condenser lenses). Des lentilles magnétiques permettent la déviation du faisceau afin de balayer l'échantillon selon les axes x et y [45, 58].

Les différentes radiations émises par sont récoltés par des détecteurs spécifiques ; détecteur d'électrons secondaires, détecteur d'électrons rétrodiffusés ou encore détecteur de rayons X afin d'être exploités pour la caractérisation des matériaux [45].

Lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon plusieurs types de radiations peuvent être émises telles que :

- Les électrons secondaires :

Ils sont créés suite à l'ionisation d'un atome du matériau par un électron du faisceau incident (électron primaire) (interaction inélastique). Ce dernier transfère une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction. L'électron éjecté du substrat est l'électron secondaire. En raison de la faible énergie des électrons secondaires (< 50 eV), seulement ceux émis près de la surface (< 10 nm) sont collectés par le détecteur afin de former l'observation [46, 58].

- Les électrons rétrodiffusés :

Ils sont issus de la collision entre les électrons incidents et les noyaux d'atomes du substrat (interaction élastique). Les électrons dispersés possèdent une forte énergie (proche de celle du faisceau incident), ils peuvent être recueillis depuis une plus grande profondeur que celles des électrons secondaires. Le nombre d'électrons rétrodiffusés augmente avec l'augmentation du numéro atomique Z de l'échantillon, la diffusion est favorisée pour les atomes lourds [45].

- Les rayons X (ou photons X) :

L'émission des rayons X est obtenue de l'interaction du faisceau d'électrons incidents et les électrons de cœur du matériau. L'électron incident transmet une énergie permettant d'ioniser l'atome et éjecter un électron d'une couche interne (K, M, L). Afin de revenir à son état fondamental, un électron d'une couche plus externe vient combler le vide laissé par l'électron éjecté, la différence d'énergie est donc émise sous forme d'un photon X [45, 46].

Dans ce travail, les microscopies par MEB des échantillons de poudres ont été effectués à l'aide d'un microscope électronique à balayage Microscope Electronique à Balayage de haute résolution, JSM-7610F Plus.

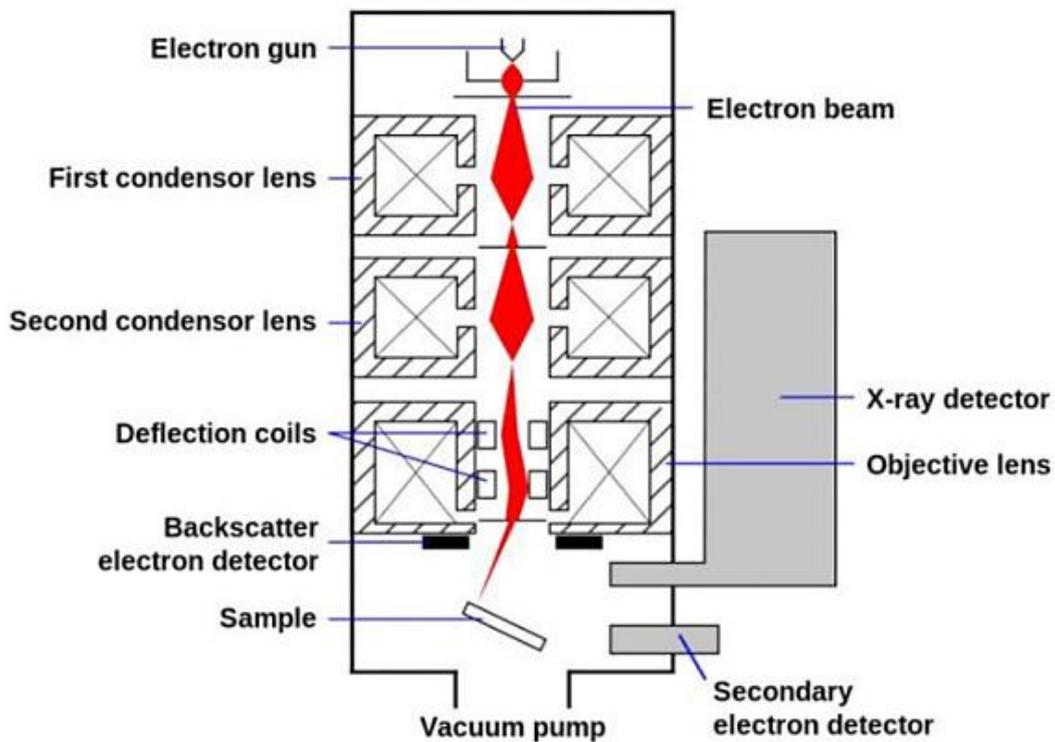


Figure III.3 : Composition d'un microscope électronique à balayage MEB [56].

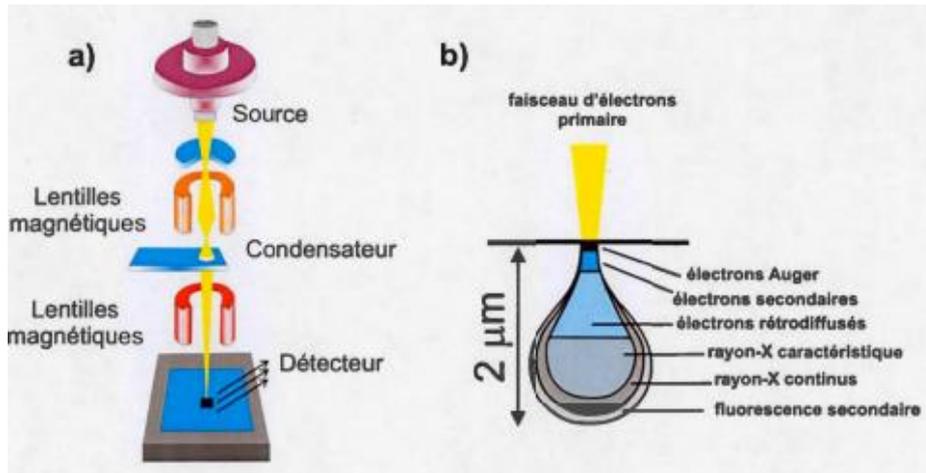


Figure III.4 : (a) Schématisation d'un microscope électronique à balayage, (b) Poire d'interaction [6].



Figure III.5 : Microscope électronique à balayage Microscope Electronique à Balayage de haute résolution, JSM-7610F Plus.

3.1.3 Spectroscopie à rayons X à dispersion d'énergie (EDS) :

L'EDS est une technique de caractérisation principalement utilisée pour la détermination de la composition de l'échantillon. Souvent l'EDS est intégrée au microscope électronique à balayage MEB [6]. Les rayons X émis par l'échantillon après être bombardé par le faisceau d'électrons sont collectés par un détecteur de l'EDS. Étant donné que les photons ont une énergie caractéristique à chaque élément depuis lequel ils ont été émis, l'analyse de ces énergies permet la détermination de la composition ainsi que la fraction massique des éléments chimiques présents dans le substrat [46, 56].

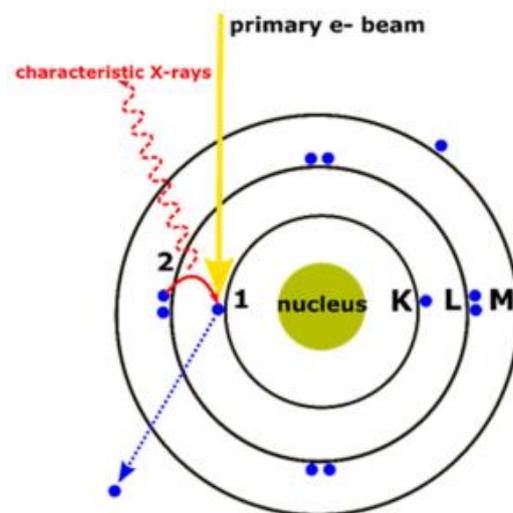


Figure III.6 : Emission d'un rayon x après excitation d'un atome par un faisceau d'électrons par EDS [56].

3.1.4 La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une méthode de caractérisation se basant sur l'absorption des rayons infrarouge. Elle fournit des informations concernant la structure moléculaire et la nature des liaisons. [55].

Des fréquences du domaine de l'infrarouge sont balayées. Lorsque la fréquence d'un photon infrarouge est égale à la fréquence propre de vibration d'une liaison existante, ce dernier est absorbé. La différence entre l'intensité incidente et transmise permet l'identification des liaisons chimiques présentes dans l'échantillon [6, 45].

L'équipement utilisé pour cette caractérisation est un Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR/ATR FTIR Thermo Nicolet NEXUS 670.



Figure III.7 : Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, FTIR/ATR FTIR Thermo Nicolet NEXUS 670.

3.1.5 La photoluminescence :

La photoluminescence (PL) est une technique de caractérisation permettant de déterminer les propriétés des semi-conducteurs. Le principe de la méthode consiste à exciter les électrons de la bande de valence afin qu'ils montent dans la bande de conduction. L'excitation se fait par une source de lumière, l'énergie à fournir aux électrons doit être supérieure à l'énergie de la bande interdite du semi-conducteur. L'électron excité se déplace de la bande de valence vers la bande de conduction. Lors de la recombinaison, c'est-à-dire lorsque l'électron à la bande de valence, il émet de la lumière. Il existe trois types de transitions [59] :

- **La transition bande de conduction et bande de valence :**

Cette transition est le résultat de la recombinaison directe de l'électron de la bande de conduction vers les trous de la bande de valence. A Un photon d'énergie égale à $E_g = h \cdot \nu$ est émis.

- **La transition entre une bande et un niveau d'impureté :**

Elle concerne les électrons qui se déplacent depuis la bande de conduction vers u niveau accepteur, ou bien de la bande de valence vers un niveau donneur.

- **La transition donneur-accepteur :**

On parle de cette transition dans le cas ou deux niveaux d'impuretés donneur et accepteur au sein d'un semi-conducteur [.

Les spectres de photoluminescence des poudres ont été réalisés par un banc de photoluminescence FL3-DFX-iHR320.



Figure III.8 : Banc de photoluminescence FL3-DFX-iHR320.

3.1.6 Mesure de l'angle de contact :

La mouillabilité définit la capacité d'un liquide à s'étendre sur un solide. Elle représente un paramètre essentiel dans plusieurs applications. Au repos, la phase solide et la phase liquide sont en équilibre thermique, chimique et mécanique. La méthode de la goutte posée est une des méthodes les plus utilisées pour l'évaluation de la mouillabilité statique des liquides sur les solides [60].

La méthode de la goutte posée permet la détermination de l'état de mouillage de la surface. Elle consiste à déposer sur une surface une goutte de liquide de quelques microlitres et à déterminer l'angle de contact. Il est mesuré sur les côtés gauche et droit de la goutte ainsi qu'à différents endroits afin de calculer une moyenne représentative. La mesure est réalisée à l'aide d'un goniomètre équipé d'une caméra CCD, d'un système optique à fort grossissement et d'une source lumineuse [61].

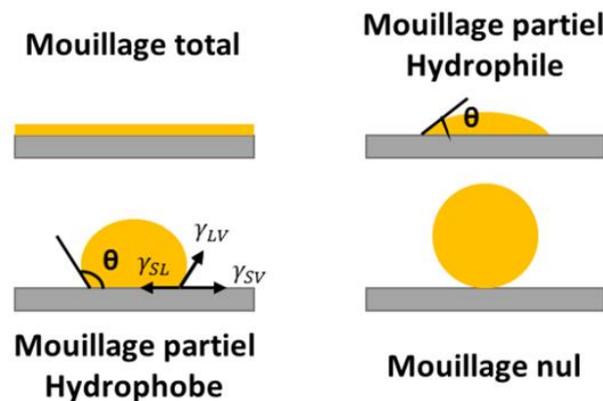


Figure III.9 : Phénomène de mouillage et angle de contact [62].

Le mouillage correspond donc à la coexistence de trois phases. A l'échelle macroscopique, les trois interfaces se rejoignent le long d'une ligne appelée ligne triple ou ligne de contact. La valeur de l'angle de contact donnée par la relation de Young [61] :

$$\cos(\theta) = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}}$$

Tels que : γ_{LV} est la tension superficielle d'interface liquide/vapeur (gaz). γ_{SL} et γ_{SV} sont les énergies de surface pour des interfaces solide/liquide et solide/vapeur (gaz) respectivement.

La mouillabilité d'un matériau est déterminée selon la valeur de l'angle de contact tel que [62, 63] :

$\theta = 0^\circ$: la goutte de liquide forme un film sur le substrat, le mouillage est dit total.

$\theta < 90^\circ$: La goutte prend la forme d'une calotte, le mouillage est dit partiel.

$\theta > 90^\circ$: La goutte prend une forme sphérique, le mouillage est dit nulle.

Nous avons déterminé la mouillabilité de la surface des anodes à l'aide d'un appareil Digidrop GBX.



Figure III.10 : Appareil de mesure d'angle de contact Digidrop GBX.

3.2 Méthodes de caractérisation électrochimiques :

3.2.1 La voltampérométrie cyclique :

La voltampérométrie cyclique est une technique de caractérisation électrochimique qui consiste à imposer un potentiel entre les bornes d'électrodes à une vitesse bien définie et à mesurer l'évolution du courant. Le balayage de potentiels se fait linéairement, dans un premier temps selon un sens puis dans le sens inverse afin que les produits issus des réactions dans le premier sens réagissent dans le sens inverse. Le balayage doit commencer à un potentiel pour lequel aucune réaction n'a lieu [64, 65].

Les sauts de courants ou pics permettent d'identifier les réactions courantes d'oxydoréduction et leurs potentiels. La voltampérométrie cyclique renseigne aussi sur l'existence de réactions parasites ou intermédiaires. Un matériau montrant une bonne réversibilité donne des courbes parfaitement superposées (pas de perte de matériau actif durant le cyclage). La variation de la vitesse de balayage permet la mise en évidence de la cinétique de certaines réactions [66].

La figure ci-dessous représente l'allure typique d'un Voltampérogramme cyclique pour une réaction rapide thermodynamiquement réversible. E_{pa} est le potentiel du pic anodique et i_{pa} le courant anodique du pic, correspondant à la réaction d'oxydation à l'anode. E_{pc} et i_{pc} sont respectivement le potentiel et le courant du pic cathodique [64].

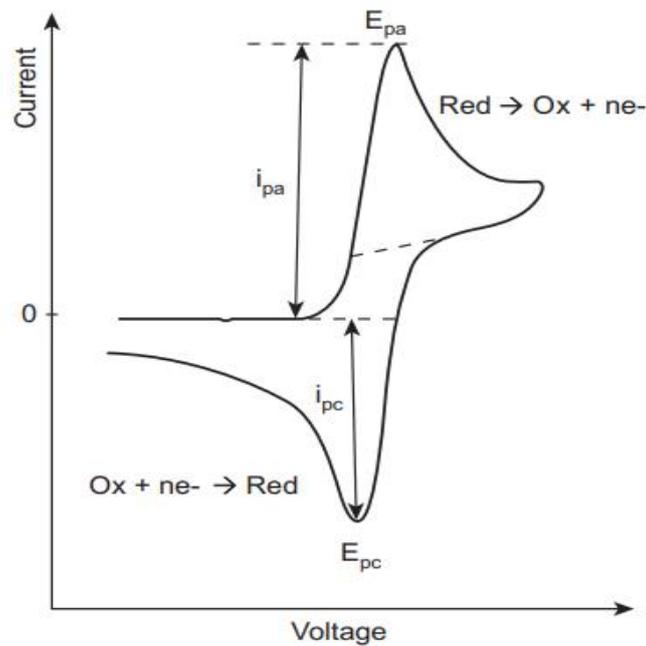


Figure III.11 : Allure typique d'un voltampérogramme cyclique [64].

Les tests de voltampérométrie cyclique ont été réalisés grâce à un potentiostat galvanostat AUTOLAB.

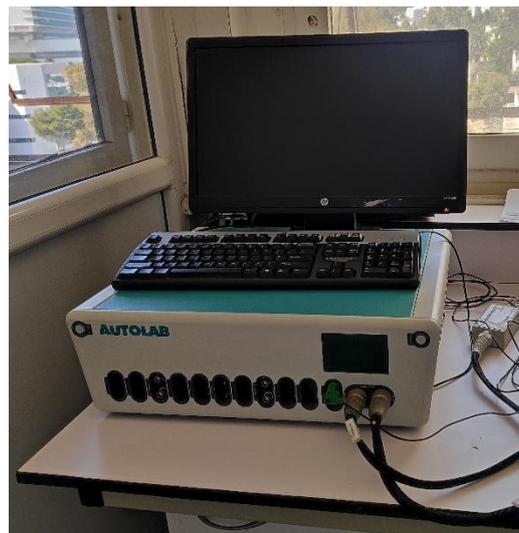


Figure III.12 : Potentiostat Galvanostat AUTOLAB.

3.3 Méthodes d'élaboration :

Dans ce qui suit, nous présenterons les méthodes d'élaboration utilisées pour la synthèse de poudres, ainsi que celles de l'élaboration d'anodes à base de SnO₂ pure et dopées au Cuivre, Fer et Strontium.

3.3.1 Le procédé sol-gel

Le procédé sol-gel est un procédé de chimie douce permettant l'élaboration d'oxydes de matériaux sous différentes formes (poudres, fibres...). Par la pureté des produits obtenus et leur diversité, il trouve son application dans une multitude de domaines technologiques tels que l'électronique et l'optique [67, 68].

Ce procédé tire son nom depuis l'abréviation de « solidification-gélification ». Une solution initiale contenant une mixture de précurseurs évolue pour former un gel humide à basse température par le biais de deux réactions consécutives : l'hydrolyse et la condensation [67, 68, 69]. Cette méthode entraîne la formation de précipités amorphes, un traitement thermique est nécessaire afin d'induire la croissance des grains par recristallisation [70].

Définition de colloïde, sol et gel :

Un colloïde est une suspension dans laquelle est dispersée une phase de fines particules de 1 à 1000 nm. Dans cette suspension, les forces de gravitation sont négligeables, les interactions dominantes sont les forces d'attraction de Van Der Waals ainsi que les charges de surface [71].

Un sol est une suspension stable de particules colloïdales dans un liquide. Elles peuvent être amorphes ou cristallines, denses ou poreuses [70].

Un gel est un réseau solide tridimensionnel continu supportant et entourant une phase liquide continue [68].

Dans la synthèse des oxydes métalliques par la méthode sol-gel, la gélification (formation du gel) est due à la formation de liaisons covalentes entre les particules du sol [71].

Il existe deux voies de synthèse par sol-gel [72] :

- **La voie organique ou colloïdale** : obtenue depuis l'utilisation de sels métalliques comme précurseurs (nitrates, chlorures...). Cette méthode est peu coûteuse mais difficile à contrôler.

- **La voie métallo-organique ou polymérique** : obtenue lorsque les précurseurs sont alcoxydes métalliques dissous dans une solution organique. Cette méthode est plus facile à contrôler, cependant elle est coûteuse.

3.3.2 Synthétisation des poudres de dioxyde d'étain SnO₂ par méthode Sol-Gel :

Dans cette étude le précurseur d'étain disponible pour l'élaboration des poudres de dioxyde d'étain est le tétrachlorure d'étain pentahydraté SnCl₄.5H₂O. Ce précurseur a été utilisé avec succès pour la synthèse de poudres de SnO₂ dans les travaux de Nuțescu Duduman et al, Ashok D. et al, Vivek Agrahari et bien d'autres [73-75]. Les poudres de SnO₂ ont été synthétisées selon le protocole énoncé par Nuțescu Duduman et al.

3.3.2.1 Préparation des poudres de SnO₂ pure et dopées

Etape 1 : Préparation du sol-gel

Dans ce qui suit nous décrirons les protocoles de réalisation des solutions :

- **Solution 1 :**

Pour la poudre de SnO₂ pure :

On dissout dans 50 ml d'eau distillée dé-ionisée (EDI), 1,752g de tétrachlorure d'étain pentahydraté (SnCl₄.5H₂O, 0,1M)

Pour la poudre de SnO₂ dopée :

Les poudres de dioxyde d'étain sont dopées au cuivre, au fer et au strontium respectivement à 5%. Les étapes d'élaboration sont inchangées, mis à part l'ajout de la source de dopant dans la solution.

- **Pour le dopage au Cu (SnO₂-Cu) :** 1,665g de tétrachlorure d'étain pentahydraté (SnCl₄.5H₂O, 0,095M) et 0,0499g d'acétate de cuivre monohydraté ((CH₃.COO)₂Cu.H₂O, 0,005M) sont dissoute dans 50ml d'EDI.
- **Pour le dopage au Fe (SnO₂-Fe) :** 1,665g de tétrachlorure d'étain pentahydraté (SnCl₄.5H₂O, 0,095M) et 0,0695g de nitrates de fer hydratée (Fe(NO₃)₃.9H₂O, 0,005M) sont dissoute dans 50ml d'EDI.

- **Pour le dopage au Sr ($\text{SnO}_2\text{-Sr}$)** : 1,665g de tétrachlorure d'étain pentahydraté ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 0,095M) et 0,0529g de Nitrates de strontium ($\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, 0,005M), sont dissoute dans 50ml d'EDI.
- **Solution 2** : 0,1g d'hydroxyde de sodium (NaOH , 0,1M) sont dissoute dans 25ml d'EDI.
- **Solution 3** : Dilution de 0,15ml d'ammoniac (NH_3 , 16,72M) dans 25ml d'EDI.

Chacune des solutions 1, 2 et 3 sont agitées indépendamment pendant 10 minutes.

Les solutions 1, 2 et 3 préparées sont ensuite mélangées dans un seul bécher, la solution totale est agitée par agitation magnétique pendant 24 heures à 180°C sous couvert. La viscosité de la solution augmente et le liquide évolue vers le gel.

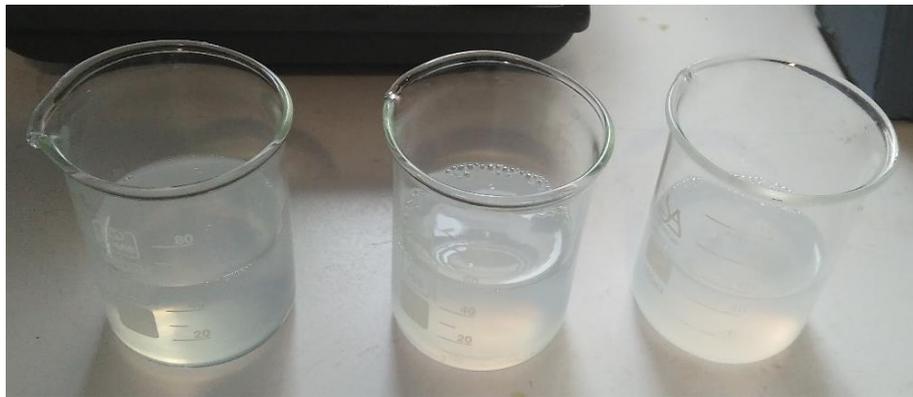


Figure III.14 : Sols de SnO_2 dopée au fer, cuivre et strontium respectivement.

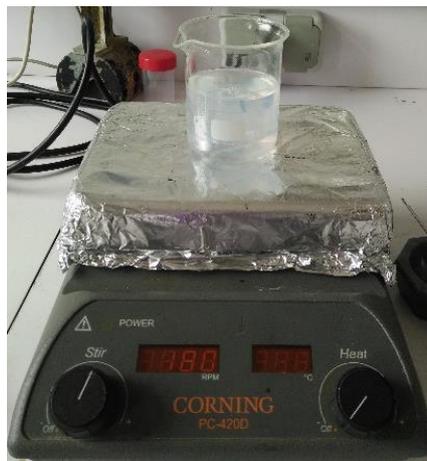


Figure III.15 : Agitation magnétique du sol.

Etape 2 : Séchage du gel

On effectue quelques perforations dans le couvercle du bécher puis il est mis à l'étuve pendant 48h à 70°C pour le séchage du gel. Cette étape vise à éliminer les solvants contenus dans le gel.



Figure III.16 : Séchage des gels dans l'étuve.

Etape 3 : Calcination de la poudre

La poudre récoltée est calcinée pendant 1 heure à 300°C sous oxygène (O₂, 1L) dans un four tubulaire de marque 'Tempress'. La poudre est ensuite remuée puis calcinée une seconde fois pendant 1 heure sous les mêmes conditions.



Figure III.17 : Poudres après calcination

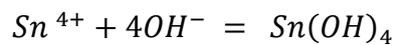
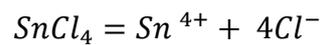
Etape 4 : Broyage de la poudre

La poudre calcinée est broyée manuellement dans un mortier afin d'obtenir une poudre fine.



Figure III.18 : Broyage de la poudre calcinée dans un mortier.

Les réactions ayant lieu lors de la transition sol-gel et la calcination sont les suivantes :



Les étapes de la synthèse de la poudre pure et des poudres dopées sont schématisées ci-dessous :

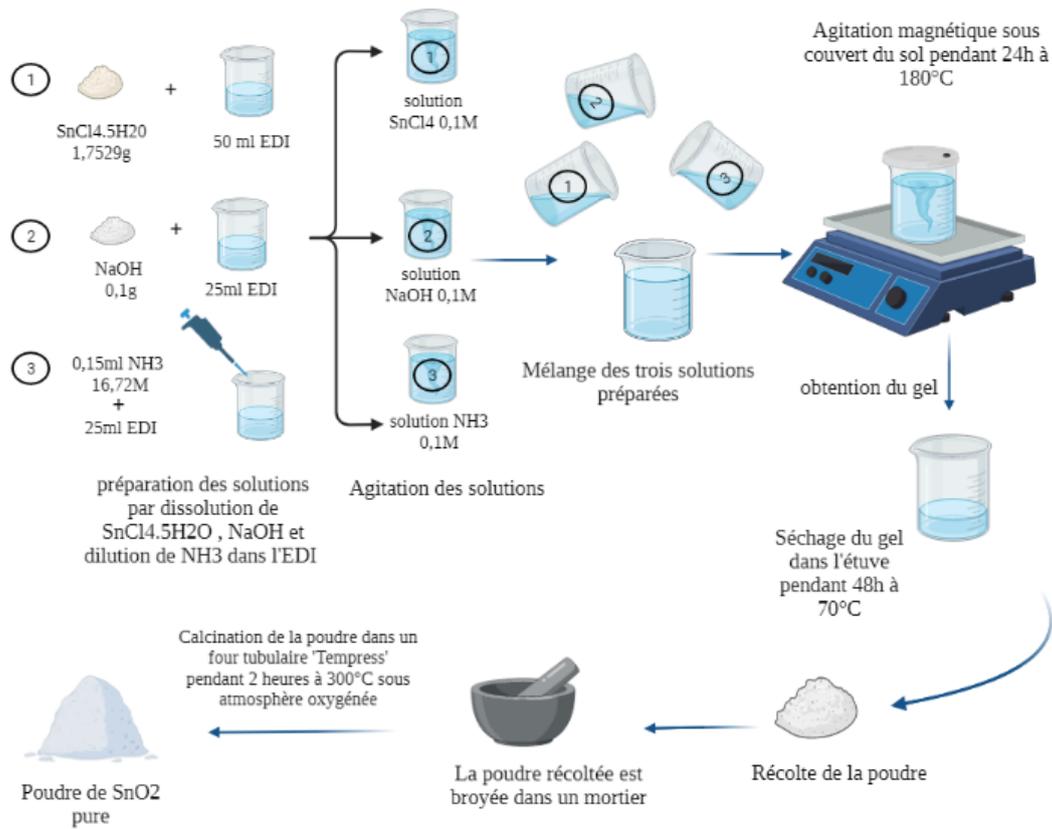


Figure III.19 : Schématisation des étapes du procédé sol-gel pour la poudre pure.

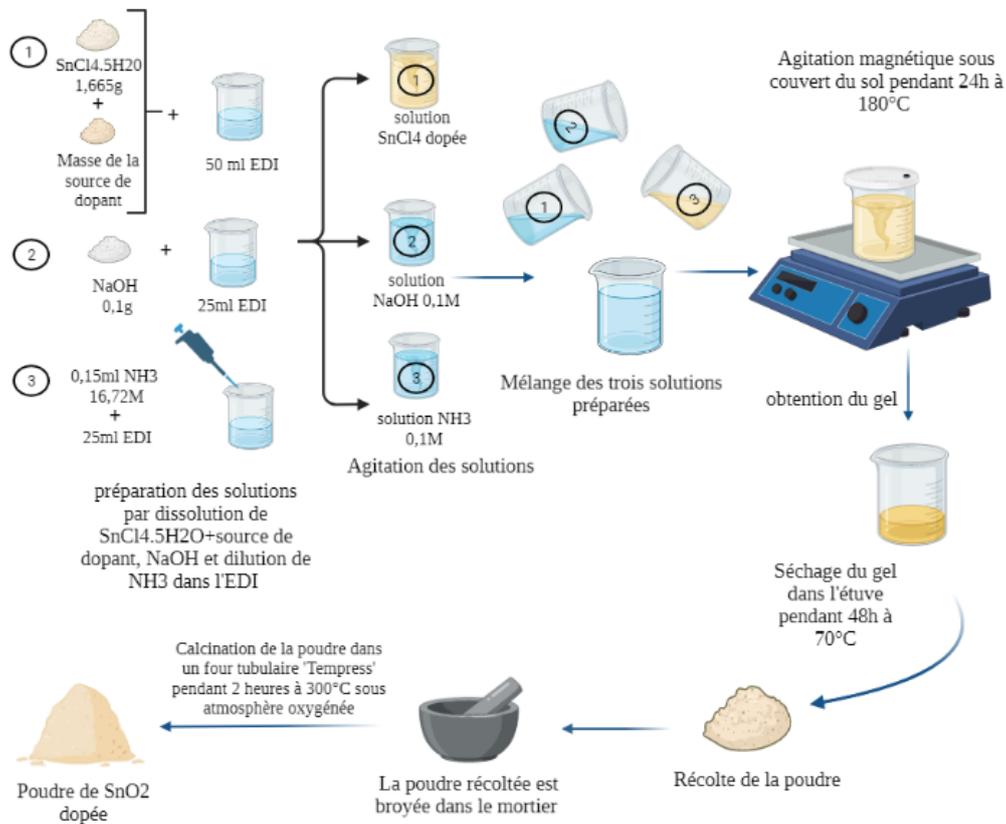


Figure III.20 : Schématisation des étapes du procédé sol-gel pour les poudres dopées

3.3.2.2 Elaboration des anodes à base de SnO₂ et SnO₂-dopé :**Préparation de la mixture Slurry :**

Le Slurry est préparé pour chacune des poudres synthétisées : la poudre pure, dopée au Cuivre, dopée au Fer et celle dopée au Strontium. La préparation s'effectue de la manière suivante :

Dans un petit bécher 900mg (90%) de poudre respectivement de SnO₂ pure, SnO₂-Cu, SnO₂-Fe, SnO₂-Sr est mélangée à 50mg (5%) de Charbon noir (Black Carbon), et 50mg (5%) de PVDF. Dix gouttes de NMP sont ajoutées à l'aide d'une seringue. Le mélange est agité à température ambiante pendant 24 heures.

Le carbone black est rajouté afin d'augmenter la conductivité de l'anode. De plus, selon O. Cevher et al. [76], le carbone permet d'atténuer le phénomène d'expansion de volume que le dioxyde d'étain présente lors de l'intercalation / déintercalation du lithium au sein de sa structure et améliore sa cyclabilité. Le NMP, N-méthyl-2-pyrrolidone est un solvant, le PVDF, Polyvinylidene difluorure (C₂H₂F₂)_n (polyfluorure de vinylidène) est un thermoplastique qui joue le rôle de liant (binder).

Nous avons également élaboré une anode à base d'une poudre de SnO₂ pure commerciale de Sigma Aldrich pure à 99,9%.

3.3.2.3 Dépôt des couches**Etape 1 : Préparation des substrats****- Aplatissage des substrats :**

On utilisera comme substrats des lamelles de cuivre. Les substrats sont bien aplatiss afin d'obtenir des couches uniformes lors de la déposition.

- Pesée des substrats :

Les différents échantillons sont pesés avant et après la déposition des couches afin de déterminer la masse du matériau actif.

- Nettoyage des substrats

Avant le dépôt des couches minces, il est impératif de nettoyer les substrats afin d'éviter toute contamination par tous types de résidus (poussière, huile...).

D'abord, on effectue le décapage du substrat à l'aide d'un coton tige imbibée d'acide nitrique HNO_3 dilué. Les substrats sont ensuite rincés à l'eau distillée dés-ionisée (EDI) puis séchés à l'azote.

Etape 2 : Etalement du Slurry

On étale une quantité de la préparation Slurry par la méthode Doctor-Blade. A l'aide d'un pinceau fin, on recouvre une surface de 1cm^2 de substrat avec la mixture préparée. Chacune des quatre mixtures est déposée sur les différents substrats.

Etape 3 : Le séchage

Les couches déposées sont séchées dans l'étuve à 60°C pendant 24 heures afin d'évaporer le solvant.

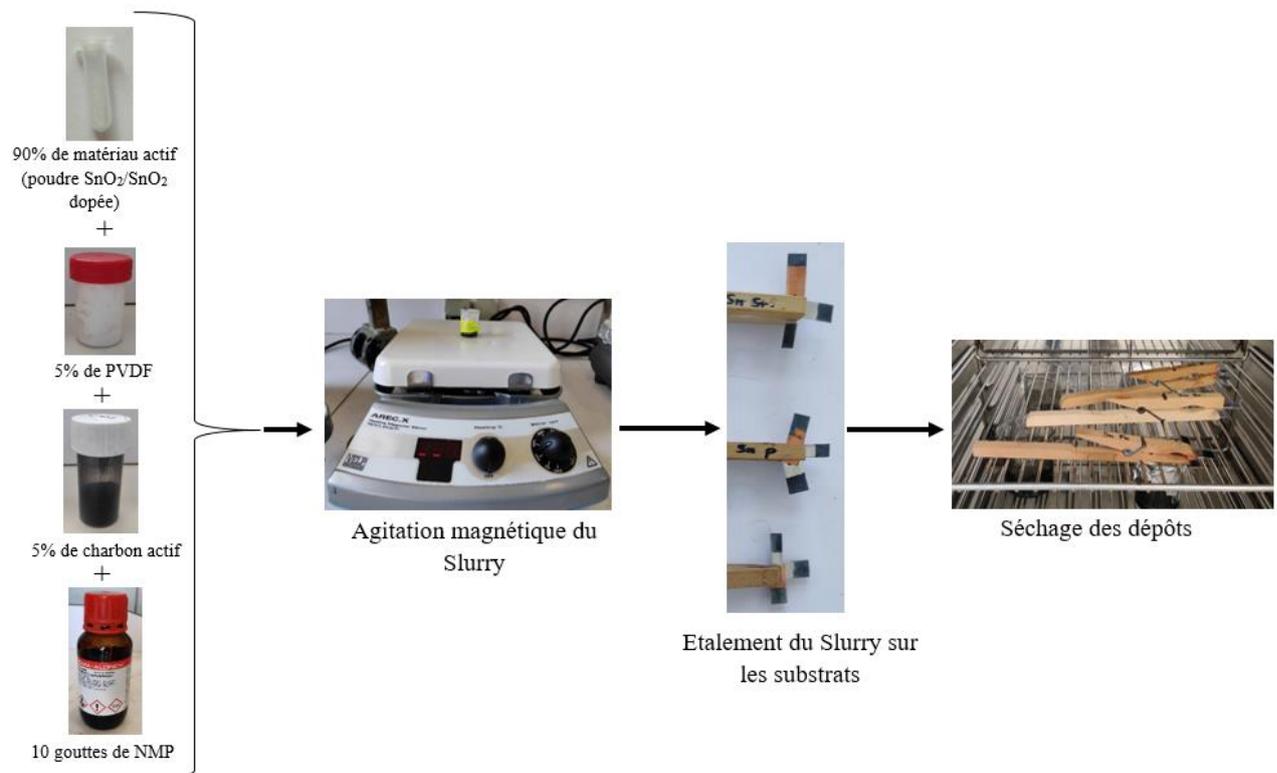


Figure III.21 : Schématisation des étapes d'élaboration des anodes.

La masse des matériaux actifs de chaque échantillon est donnée dans le tableau suivant :

Tableau III.1 : Masses des matériaux actifs

Echantillon	Masse du matériau actif (g)
SnO ₂ -pure	0,0169
SnO ₂ -Cu	0,013
SnO ₂ -Fe	0,007
SnO ₂ -Sr	0,0081
SnO ₂ -Commerciale	0,0089

Chapitre IV :
Résultats et interprétations

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats des différentes méthodes de caractérisation physicochimiques et électrochimiques.

Dans un premier temps, on énoncera les divers changements de caractéristiques morphologiques, électroniques et chimiques des poudres caractérisées par : DRX, MEB, EDS, FTIR et photoluminescence. Par la suite, nous exposerons les résultats des méthodes de caractérisation électrochimiques qui ont permis d'évaluer les performances des anodes et de mettre en évidence l'influence du dopage sur ces dernières.

4.1 Caractérisation physico-chimiques :

4.1.1 Analyse par diffraction des rayons X :

- Poudre de SnO₂ pure :

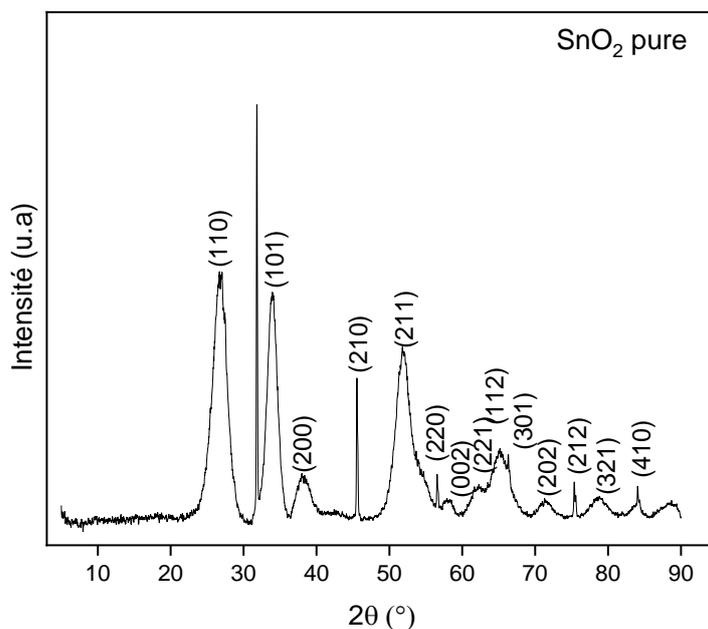


Figure IV.1 : Indexation du spectre de diffraction des rayons X de la poudre de SnO₂ pure.

Les pics correspondants aux angles de Bragg (2θ) ; 26,5724°, 34,1057°, 38,078°, 45,5364°, 52,0116°, 56,5548°, 58,1917°, 61,8886° , 65,287°, 66,3695°, 71,4778°, 75,354°, 78,7778° et 84,0579° correspondent respectivement aux plans aux indices de Miller suivant : (110), (101), (200), (210), (211), (220), (002), (221), (112), (301), (202), (212), (321) et (410). La poudre synthétisée par méthode sol-gel correspond au SnO₂ selon la fiche d'identification

de piques ASTM (n° 00-041-1445). L'échantillon de poudre pure possède une orientation préférentielle selon (110).

La maille du dioxyde d'étain étant quadratique les paramètres de maille sont donnés par l'équation suivante :

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

Avec
$$d_{hkl} = \frac{\lambda}{2 \cdot \sin(\theta)}$$

La taille des cristallites est déterminée par la loi de Scherrer, telle que :

$$D = \frac{K \cdot \lambda}{\beta \cdot \cos(\theta)}$$

Tableau IV.1 : Caractéristiques cristallographiques de la poudre de SnO₂ pure.

Position du pique 2θ (°)	Largeur à mi-hauteur (°)	Indices de Miller (h k l)	Distance inter-réticulaire d _{hkl} (Å)	Paramètre de maille a = b (Å)	Paramètre de maille c (Å)	Erreur sur les paramètres a et b (%)	Erreur sur le paramètre c (%)	Taille des cristallites (nm)
26,8941	0,227	110	0,3312	4,6850	3,1679	1,1645	0,0095	36,1095
34,0449	0,6107	101	0,2631					
38,2378	1,0056	200	0,2351					
45,5471	0,0331	210	0,1990					
51,9254	0,572	211	0,1760					
56,6578	0,09	220	0,1623					
58,1978	0,09	002	0,1584					
61,9778	0,09	221	0,1496					
65,1621	0,4976	112	0,1430					
66,4688	0,0313	301	0,1405					
71,5778	0,09	202	0,1317					
75,4778	0,09	212	0,1259					
78,7978	0,09	321	0,12136					
84,2378	0,09	410	0,11486					

Les indices de maille de la cassitérite sont a = b = 4,7402 Å et c = 3,1682 Å. Les indices de maille de notre poudre de SnO₂ sont : a = b = 4,6850 Å et c = 3,1679 Å. On remarque que les valeurs sont assez proches, ceci confirme la structure de notre échantillon.

- **Poudres de SnO₂ dopées (Cu, Fe et Sr) :**

Il est observable que l'allure des diffractogrammes des poudres dopées est similaire au spectre de la poudre de SnO₂ pure, tous les pics caractéristiques de la cassitérite sont bien présents. Le dopage se faisant à faible quantité (dans notre cas 5%), la non-détection des éléments dopants confirme que le dopage a été fait avec succès. Un léger décalage des spectres ainsi que quelques changements d'intensité des pics sont observés, ceci renseigne sur des changements des paramètres de maille.

En effet, lors de l'incorporation des éléments dopants, un changement dans les paramètres de maille est constaté. Les ions des atomes dopants se substituent à ceux de l'étain et une déformation de la maille prend place.

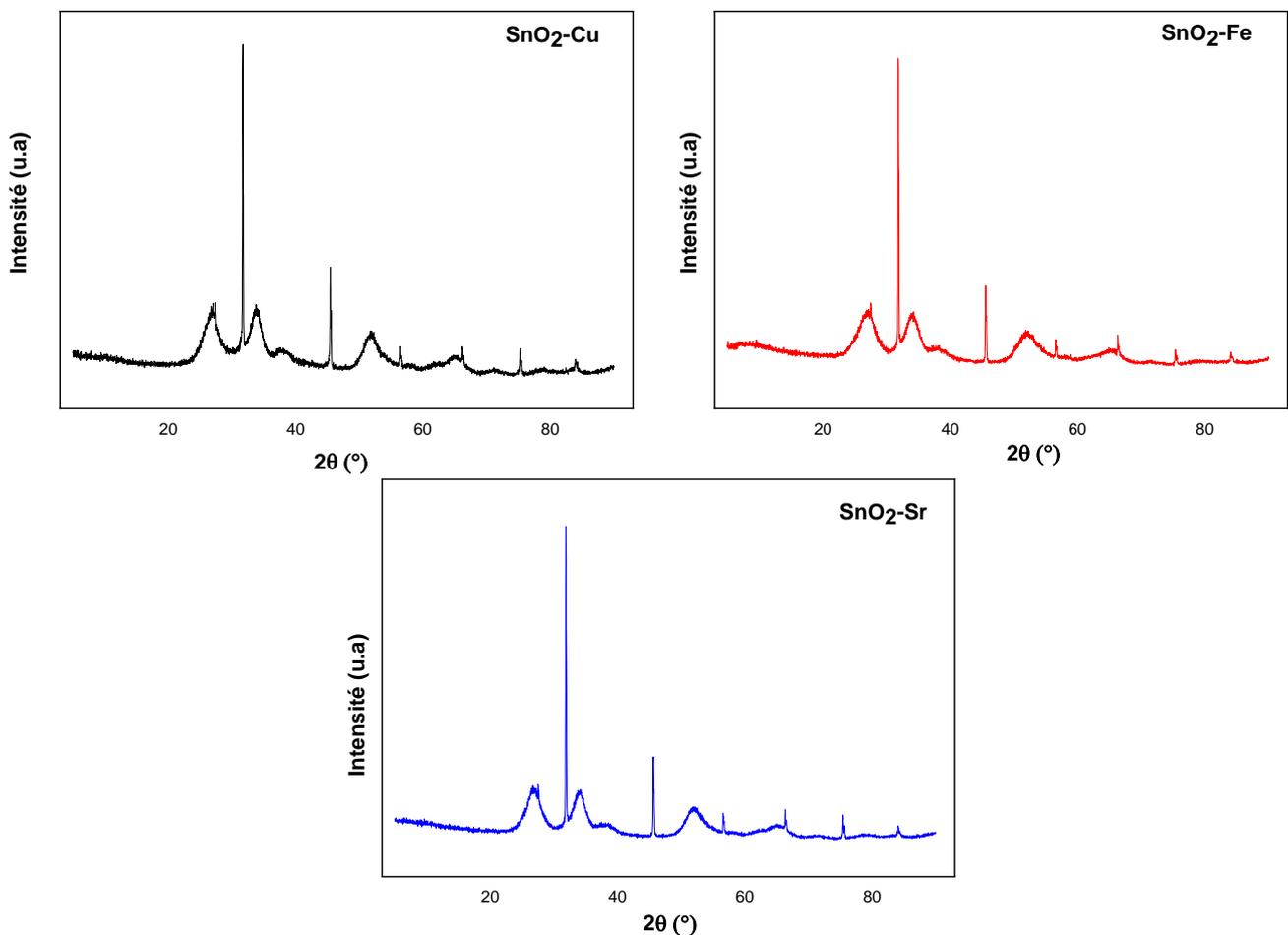


Figure IV.2 : Spectres de diffraction des rayons X des poudres de SnO₂ dopées.

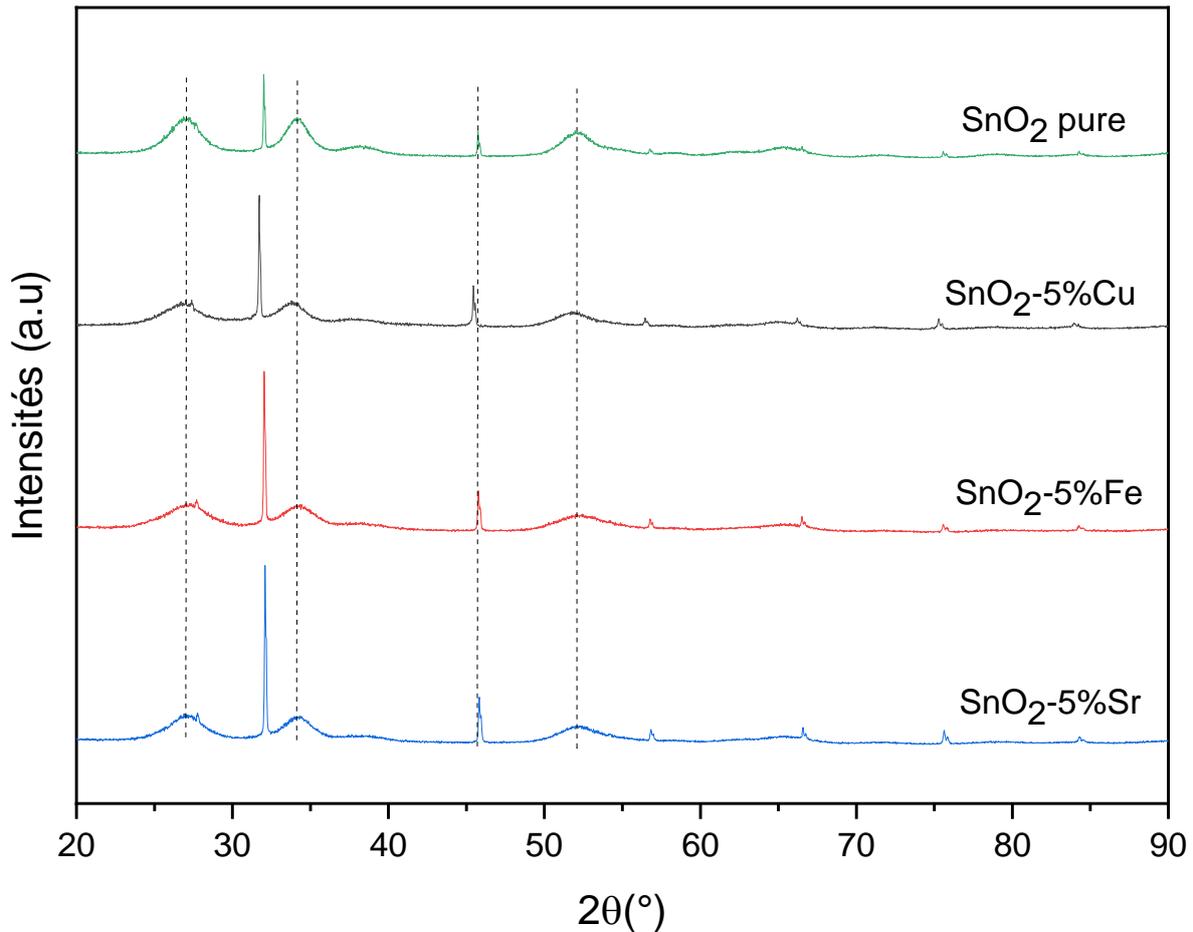


Figure IV.3 : Décalage des pics de diffraction des rayons X des poudres dopées.

Les ions de cuivre Cu^{2+} et de fer Fe^{3+} possèdent un rayon ionique de respectivement 0,73 Å et 0,72 Å, plus inférieur à celui de l'étain qui est de 0,83 Å [77, 78]. Lors du dopage, la substitution des ions d'étain par les ions des éléments dopants provoque une diminution du volume de la maille. Par contre, l'ion de Strontium possède un rayon ionique de 1,12 Å, étant plus grand que celui de l'étain, le volume de la maille augmente [79].

L'introduction d'éléments dopants induit une diminution de la taille des cristallites et un changement de l'orientation préférentielle [53]. On constate depuis les spectres de poudres dopées que l'orientation préférentielle change vers le plan (210). La taille des cristallites diminue à l'effet du dopage. Il a été démontré que les ions de cuivre, fer et strontium jouent le rôle d'inhibiteurs en ce qui concerne la croissance des cristallites [79-82]. Les tailles de cristallites des poudres dopées sont calculées par la loi de Scherrer et sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.2 : Caractéristiques cristallographiques des poudres dopées.

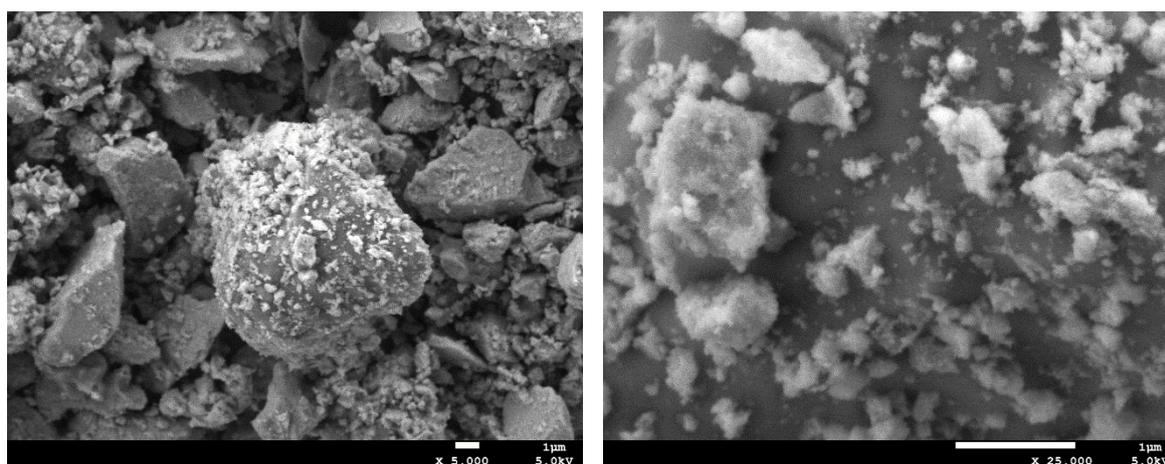
	Paramètre de maille a = b (Å)	Paramètre de maille c (Å)	Taille de cristallites (nm)
SnO ₂ -Cu	4,6834	3,1648	28,5112
SnO ₂ -Fe	4,5835	3,1344	23,4428
SnO ₂ -Sr	4,6901	3,1698	26,9084

On remarque que parmi les dopants, le fer présente les paramètres de maille ainsi que la taille de cristallite les plus faibles.

4.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) :

- Morphologie de la poudre pure :

Les micrographies MEB de la poudre de SnO₂ pure montre une poudre formant une distribution inhomogène de particules de formes polygonales irrégulières. A haute résolution on remarque l'existence de particules de plus petite taille s'apparentant à des flocons de neige. Pour effectuer une simple comparaison de morphologie, la figure 2 représente une poudre commerciale de SnO₂ est sous forme d'un agrégat de petites particules sphériques. La morphologie des nanoparticules de dioxyde d'étain dépend d'une multitude de paramètres tels que : la méthode d'élaboration, les précurseurs utilisés et la température de recuit [83].

Figure IV.4 : Micrographies MEB de la poudre de SnO₂ pure.

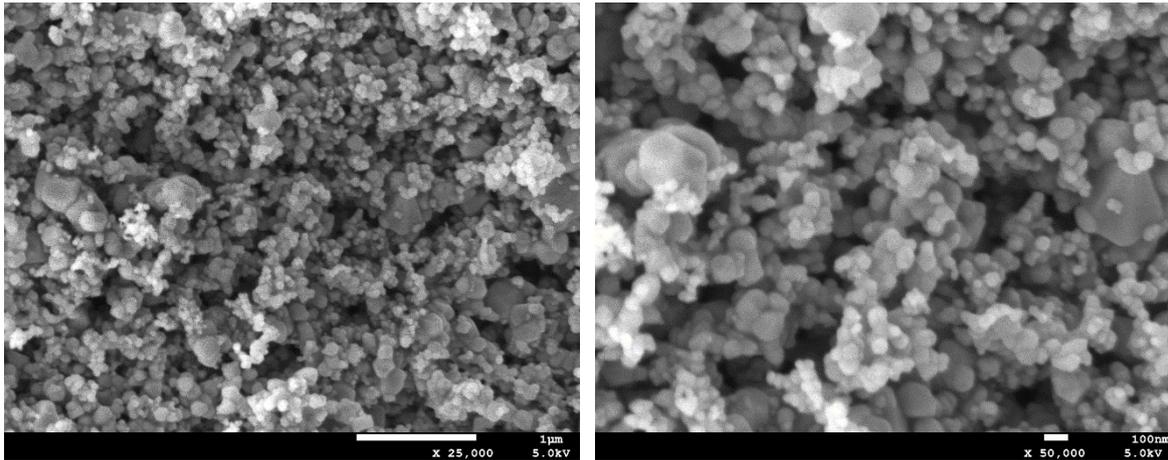


Figure IV.5 : Micrographies MEB de la poudre de SnO₂ commerciale.

- **Morphologies des poudres dopées :**

Un changement de morphologie est observé pour les poudres dopées. La poudre de SnO₂-Cu possède une fraction plus importante de particules de petite taille, celles-ci sont plus agglomérées que celles de la poudre pure. La poudre SnO₂-Fe présente des formes polygonales plus conséquentes et pointues. La poudre de SnO₂-Sr dispose d'une mixture de particules grossières et d'autres fines ressemblant à des feuillets. On peut conclure que le dopage affecte la morphologie des particules de SnO₂.

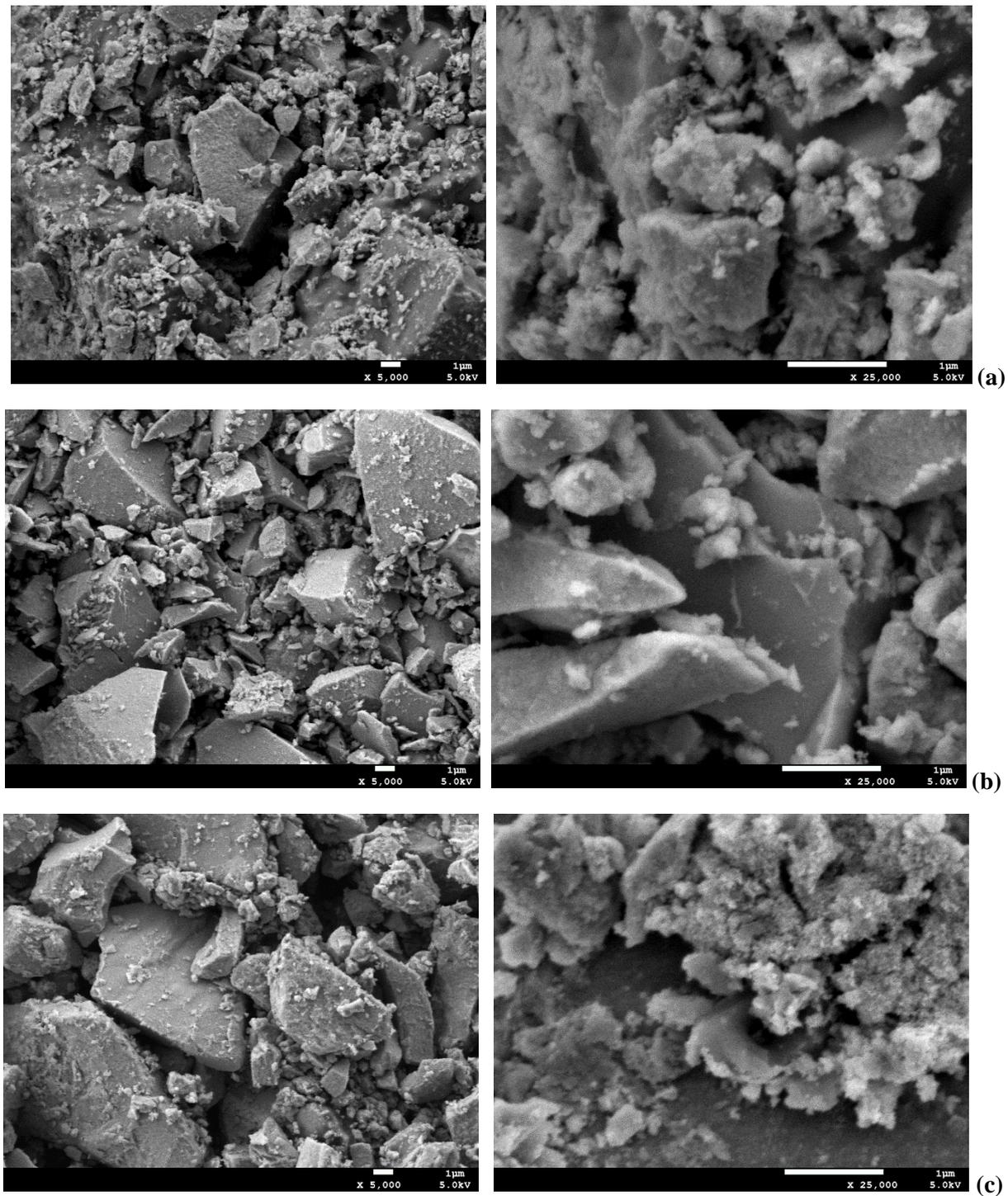


Figure IV.6 : Micrographies MEB des poudres de SnO₂ dopées :
(a) SnO₂-Cu, (b) SnO₂-Fe, (c) SnO₂-Sr.

4.1.3 Analyse EDS de la poudre de SnO₂ pure et des poudres dopées :

- La poudre SnO₂ pure :

Le spectre d'analyse EDS a permis d'identifier la présence d'étain et d'oxygène. Quelques traces de Chlore ont été détectées suite à l'utilisation du précurseur SnCl₄.5H₂O.

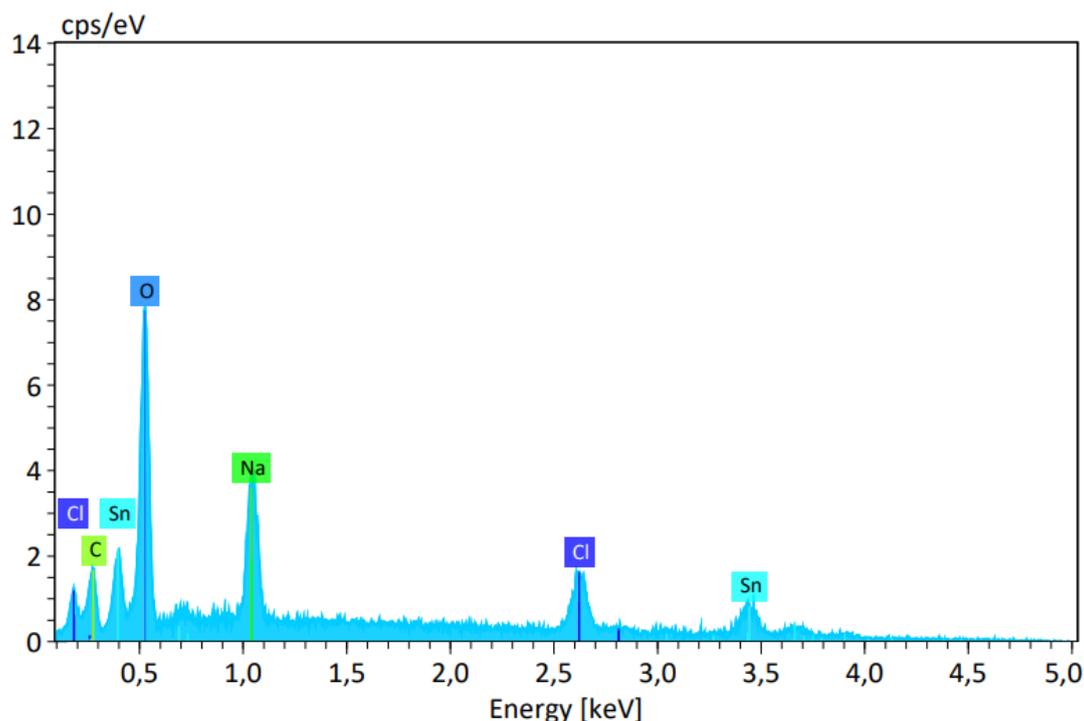


Figure IV.7 : Spectre EDS de la poudre de SnO₂ pure.

- Les poudres dopées :

Les poudres dopées sont toutes constituées d'étain et d'oxygène. Les éléments dopants ont tous été détecté, respectivement le cuivre, le fer et le strontium.

Ceci indique l'efficacité du dopage. Quelques traces de chlore, sodium et carbone ont été détectées. Ces derniers proviennent des précurseurs utilisés lors de l'élaboration, le SnCl₄, le NaOH et l'acétates de cuivre ((CH₃.COO)₂Cu.H₂O).

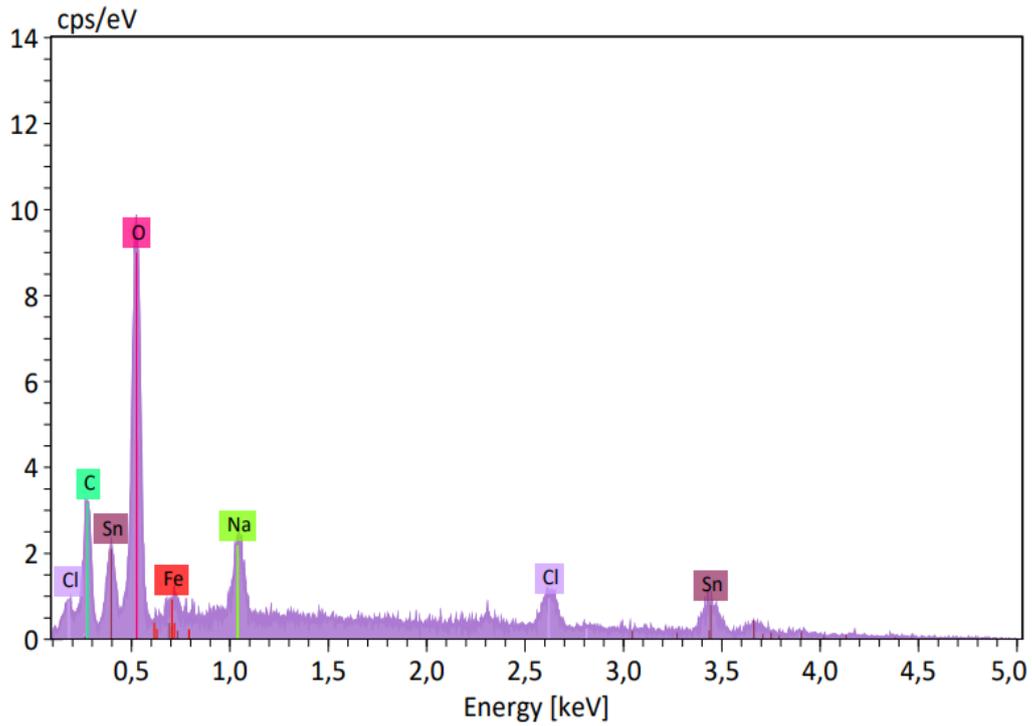


Figure IV.8 : Spectre EDS de la poudre de SnO₂-Fe.

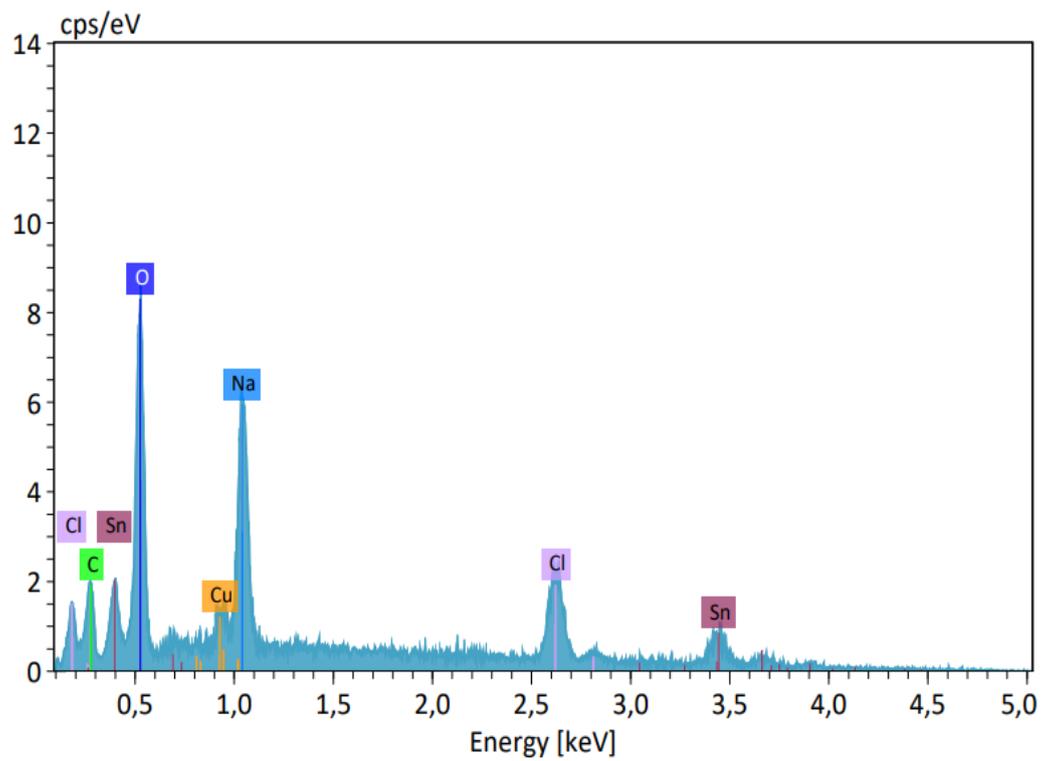
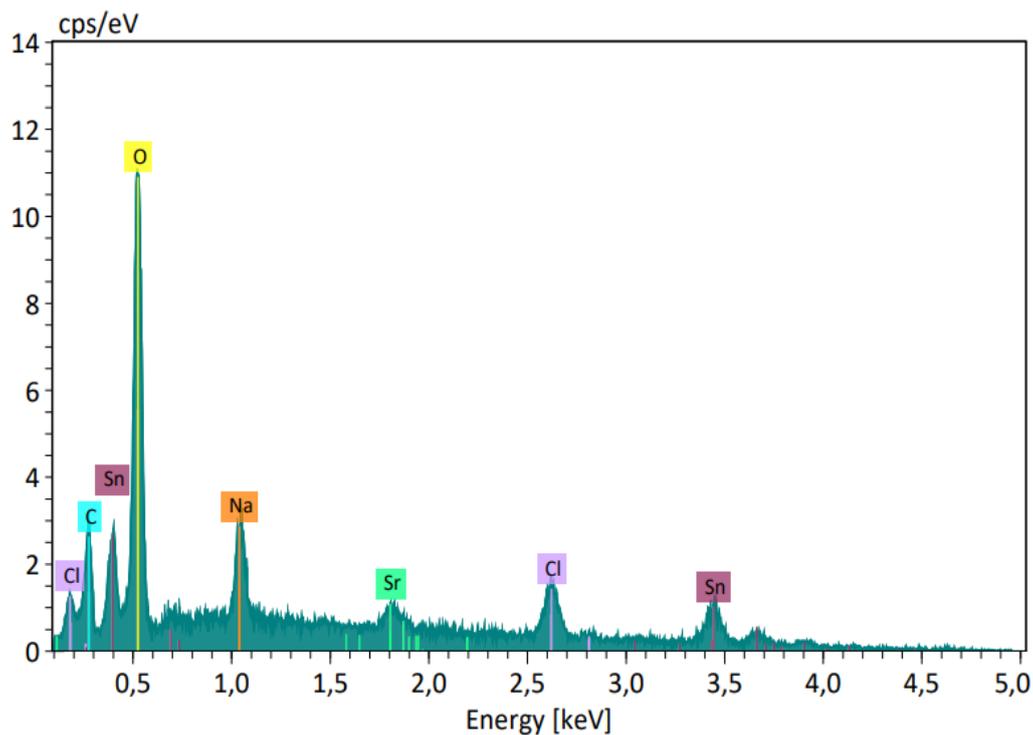
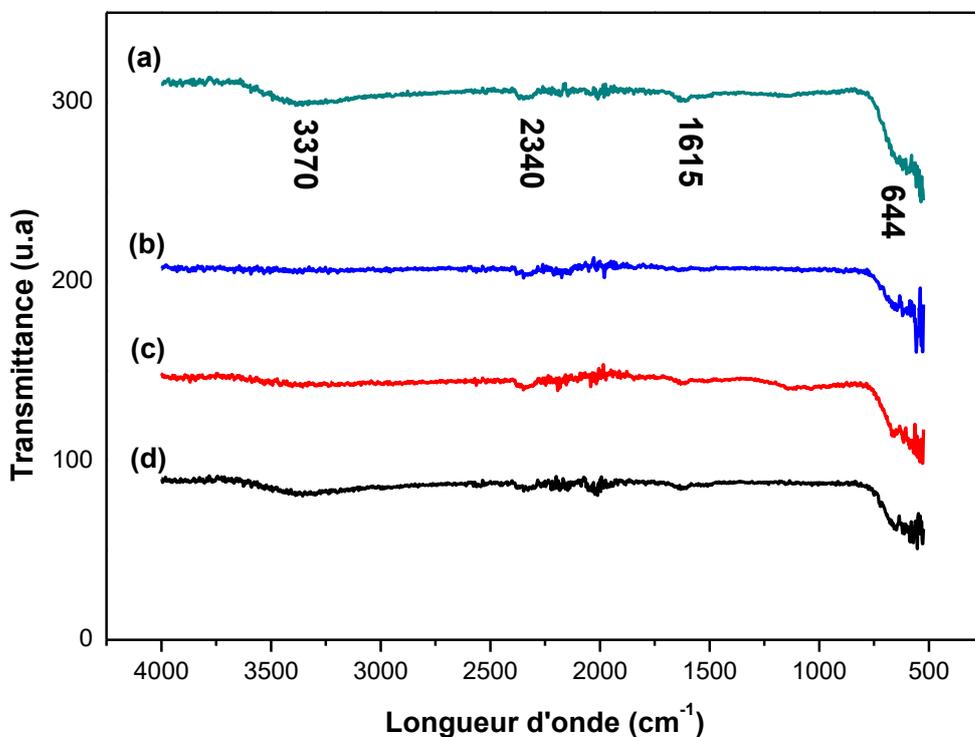


Figure IV.9 : Spectre EDS de la poudre de SnO₂-Cu.

Figure IV.10 : Spectre EDS de la poudre de SnO₂-Sr.

4.1.4 Analyse par spectroscopie infrarouge (FTIR) :

Figure IV.11 : Spectres FTIR des poudres de : (a) SnO₂-pure, (b) SnO₂-Cu, (c) SnO₂-Fe et (d) SnO₂-Sr.

Le spectre FTIR de la poudre de SnO₂ pure fait paraître la présence de liaisons O-H, un large pic entre 3600 et 3000 centré en 3370 cm⁻¹ associées à l'absorption liée aux groupements Sn-OH [80]. Le pic à 1615 cm⁻¹ représente les vibrations des groupements hydroxyles O-H absorbé/adsorbé [84, 85]. Dans la gamme entre 3648 cm⁻¹ et 2624 cm⁻¹, un pic moins large est observé à 2340 cm⁻¹ représentant les vibrations d'étirement des liaisons C-H, leur présence revient à l'adsorption et l'interaction avec l'atmosphère [84]. La gamme entre 875 cm⁻¹ et 534 cm⁻¹ représente la région caractéristique dans laquelle sont identifiées les liaisons relatives au SnO₂. Un pic d'importante profondeur identifié à 644 cm⁻¹ correspond aux vibrations correspondantes à l'étirage symétrique et antisymétrique des liaisons Sn-O-Sn [85].

On remarque que les allures des spectres des poudres dopées ont des allures similaires. Toutefois, on constate la diminution de l'intensité des pics caractéristiques des groupements Sn-O-Sn. Ceci serait probablement dû à la formation de nouvelles liaisons due à l'introduction des éléments dopants Cu, Fe et Sr. De plus, les pics des groupements hydroxyles ont diminués et ont disparus dans le cas de l'échantillon dopé au fer.

4.1.5 Analyse par photoluminescence :

Les spectres de photoluminescence (PL) des poudres permettent de déduire le gap énergétique caractéristique de chaque poudre.

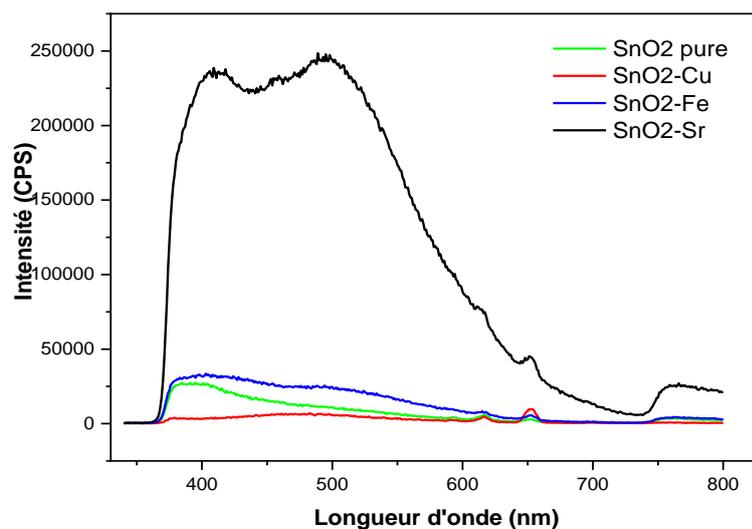


Figure IV.12 : Spectres de photoluminescence des poudres de SnO₂.

Le spectre de la poudre pure montre des bandes d'émission à 393 nm, 594 nm, 617 nm, 652 nm, 700 nm et 759 nm. Le pique d'émission UV à 393 nm est caractéristique à la recombinaison d'électron de la bande de conduction à la bande de valence [86]. Le pique à 480 nm est caractéristique des lacunes d'oxygène V_o^0 , V_o^+ et V_o^{++} [87].

Une large émission jaune, et une faible orange sont reportés. Les émissions associées aux défauts liés aux niveaux énergétiques au sein de la bande interdite du SnO_2 sont généralement observés dans la gamme du spectre visible entre 450 nm et 750 nm. Les défauts les plus communs dans les oxydes étant les lacunes d'oxygène, ces derniers réagissent tels des centres photoluminescents. La nature des transitions est attribuée aux lacunes d'oxygène, lacunes ou interstices de l'étain Sn qui participent au nombre d'états emprisonnés dans la bande interdite. Ces états sont responsables des émissions observées [88, 89].

Pour les poudres dopées les bandes d'émissions observées sont 380, 475, 592, 617, 652, 700 et 760 nm pour la poudre de $\text{SnO}_2\text{-Cu}$. Des émissions de 401, 496, 617, 654, 700 et 760 nm pour le $\text{SnO}_2\text{-Fe}$. Pour le $\text{SnO}_2\text{-Sr}$ les bandes suivantes ont été observées, 410, 494, 617, 653 et 760 nm. On remarque un léger décalage des piques d'émission par rapport à ceux de la poudre pure.

On constate que le premier pique de SnO_2 est moins intense que celui de la poudre pure, cependant pour les dopages au fer et strontium l'intensité est plus importante.

Les poudres dopées au Strontium et au fer présentent des intensités plus importantes que la poudre pure. On ne constate que la poudre dopée au Strontium présente les plus hautes intensités, contrairement à celle dopée au Cu qui présente les valeurs les plus faibles.

Le calcul du gap énergétique se fait selon la relation [59] :

$$E_g = h \cdot \nu \quad \text{Avec } \nu = \frac{c}{\lambda}$$

On obtient la relation suivante : $E_g = \frac{h \cdot c}{\lambda}$

Tel que :

- E_g est le gap énergétique en J
- h est la constante de Planck qui est égale à $6,626 \cdot 10^{-34}$ J.s
- c est la célérité qui est égale à $2,998 \cdot 10^8$ m/s
- λ est la longueur d'onde en mètre

Les valeurs du gap énergétique correspondant à chacune des poudres sont données dans le tableau ci-dessous :

Tableau IV.3 : Valeurs du gap énergétique E_g des poudres.

Echantillon	Gap énergétique en eV (E_g)
SnO ₂ pure	3,26
SnO ₂ -Cu	3,18
SnO ₂ -Fe	3,13
SnO ₂ -Sr	3,02

En se référant à la valeur de E_g de la poudre de SnO₂ pure, on remarque la diminution de la largeur de la bande interdite pour toutes les poudres dopées [90, 91]. Ainsi, la poudre dopée au Strontium possède le plus faible gap énergétique.

La diminution de la largeur de la bande interdite permet d'optimiser la conduction au sein du matériau. En effet, il faudra fournir moins d'énergie afin de permettre aux électrons d'accéder à la bande de conduction.

4.1.6 Essai de mouillabilité des anodes :

Afin d'évaluer le comportement de la couche de dépôt de matériau actif constituant l'anode, un essai de mouillabilité par la méthode de la goutte posée a été effectué. Une goutte d'une solution de LiClO₄ (1M), qui représente l'électrolyte dans lequel sera immergée l'anode pour les essais de caractérisation électrochimiques.

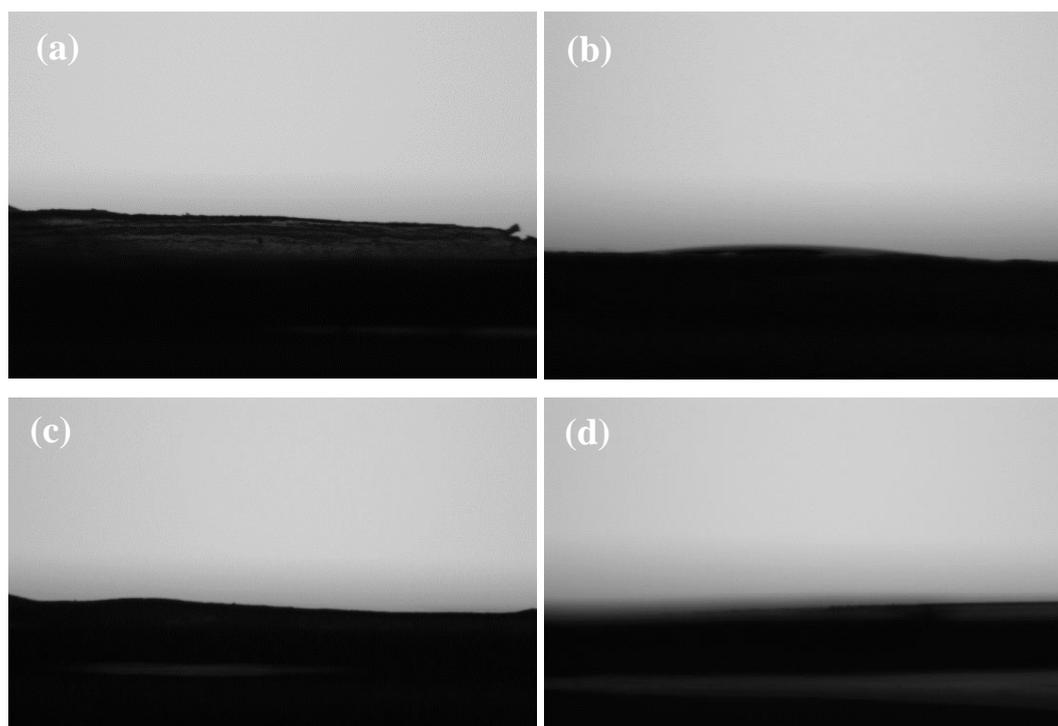


Figure IV.13 : Observations de la goutte de LiClO_4 sur les dépôts de (a) SnO_2 pure, (b) SnO_2 -Cu, (c) SnO_2 -Fe, (d) SnO_2 -Sr.

Depuis les images obtenues on remarque que la goutte ne forme pas de calotte ou de sphère mais elle s'étale complètement sur le dépôt. Ainsi, tous les dépôts présentent un caractère très hydrophile. Cette qualité permet faciliter l'adsorption des ions de lithium et le transport à travers la couche de la SEI. Le mouillage est un paramètre à prendre en compte. En effet, le faible taux de mouillabilité peut créer des inconvénients tels que la concentration de bulles d'air à l'interface. Ceci favorise la déposition du lithium ce qui affecte la sécurité de la batterie [92].

4.2 Caractérisation électrochimiques :

En vue de la réalisation des tests électrochimiques, nous avons effectué un montage à trois électrodes. Ce montage est constitué des composants suivants :

- L'électrode de travail qui est dans notre cas l'anode élaborée à base de SnO_2 et SnO_2 dopé
- La contre-électrode en platine pure
- L'électrode de référence au chlorure d'argent, Ag/AgCl.

Ces trois constituants sont immergés dans une solution de LiClO_4 qui est l'électrolyte. Cette solution a été préparée par dissolution de sels de LiClO_4 dans un solvant organique, le propylène carbonate (PC).

Il est important de souligner que la face arrière du substrat doit être recouverte avant d'être immergée dans la solution afin de ne permettre qu'à la couche de dépôt de réagir.

Ce système est aussi appelé demi-pile étant donné qu'il ne comporte qu'une seule électrode. Il est possible grâce au montage à trois électrodes d'étudier indépendamment le comportement d'un seul compartiment de la batterie. La feuille en platine représentant la contre-électrode ne réagit pas, il n'y a donc réaction qu'au niveau de l'anode.

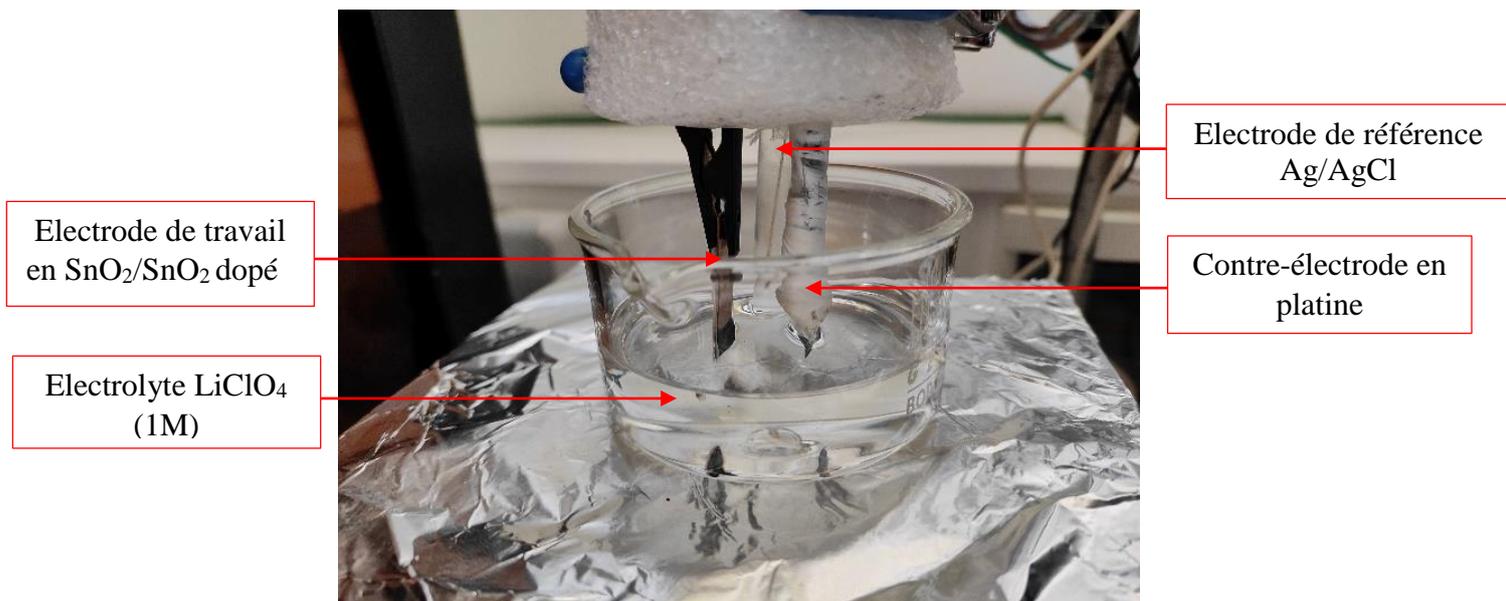


Figure IV.14 : Montage à trois électrodes.

4.2.1 La voltampérométrie cyclique :

Les essais de voltampérométrie cyclique (CV) sont effectués sur une fenêtre de potentiel de 2,75 Volts. Le balayage se fait de -1,5 Volts à 1,25 Volts.

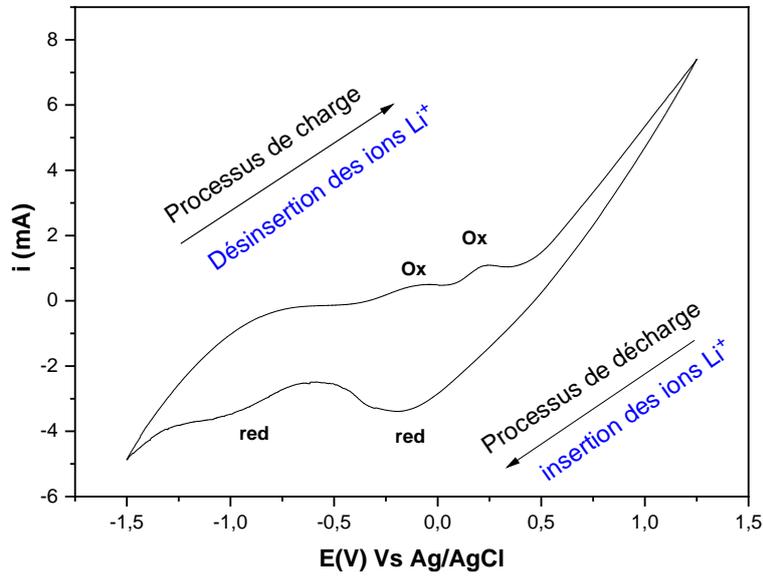


Figure IV.15 : Courbe de voltampérométrie cyclique de SnO₂ pure.

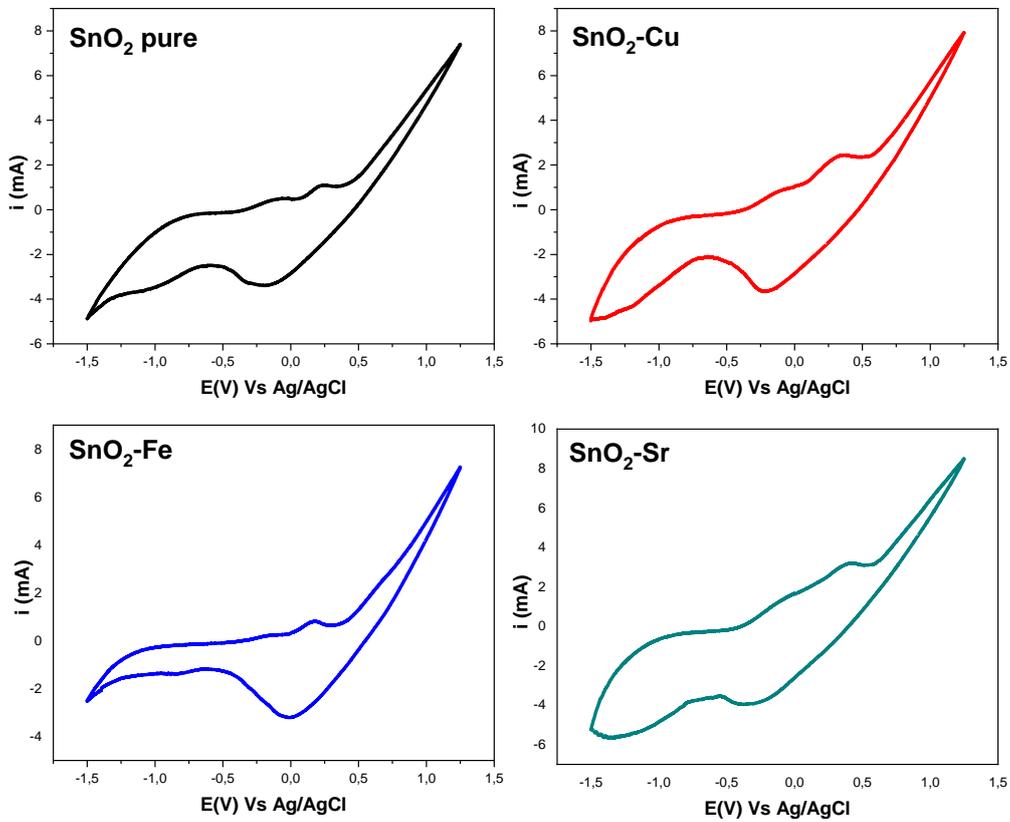
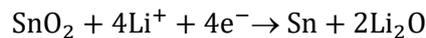


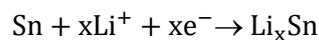
Figure IV.16 : Courbes de voltampérométrie cyclique des anodes.

Il est observable depuis les allures des courbes que les anodes en SnO₂ pure et dopées possèdent un comportement caractéristique d'un système de batterie [93].

Lors du processus d'insertion des ions de lithium dans la matrice du SnO₂, on remarque un intense pique de réduction à -0,18 Volts, ce pique correspond à la formation de la double couche (SEI) et à la conversion du SnO₂ en étain métallique Sn. Selon la réaction [94]:



Le second pique de réduction aux alentours de à -1 Volts représente le processus d'alliage ayant lieu entre l'étain et le lithium selon la réaction suivante :



Au cours de la de-insertion du lithium, un pique d'oxydation est observé à 0,24 Volts. Ce dernier représente le processus inverse d'alliage qui est le processus de dé-alliage du lithium de l'étain. Le reste des pics d'oxydation serait attribués à la décomposition partielle du Li₂O [95].

Pour les anodes élaborées à base de poudres dopées on remarque la présence de pics similaires légèrement décalées par rapport à ceux de l'anode au SnO₂ pure relatifs aux réactions citées ci-dessus.

Les pics de réduction sont plus larges et moins prononcés pour les anodes de SnO₂-Cu et SnO₂-Sr. Le pique de réduction du SnO₂-Cu et du SnO₂-Fe est plus prononcé que celui du SnO₂ pure. En ce qui concerne les pics d'oxydation, on remarque que ceux des anodes dopées au cuivre et strontium sont légèrement plus intenses.

4.2.1.1 Influence de la vitesse de balayage sur les courbes de voltampérométrie cyclique :

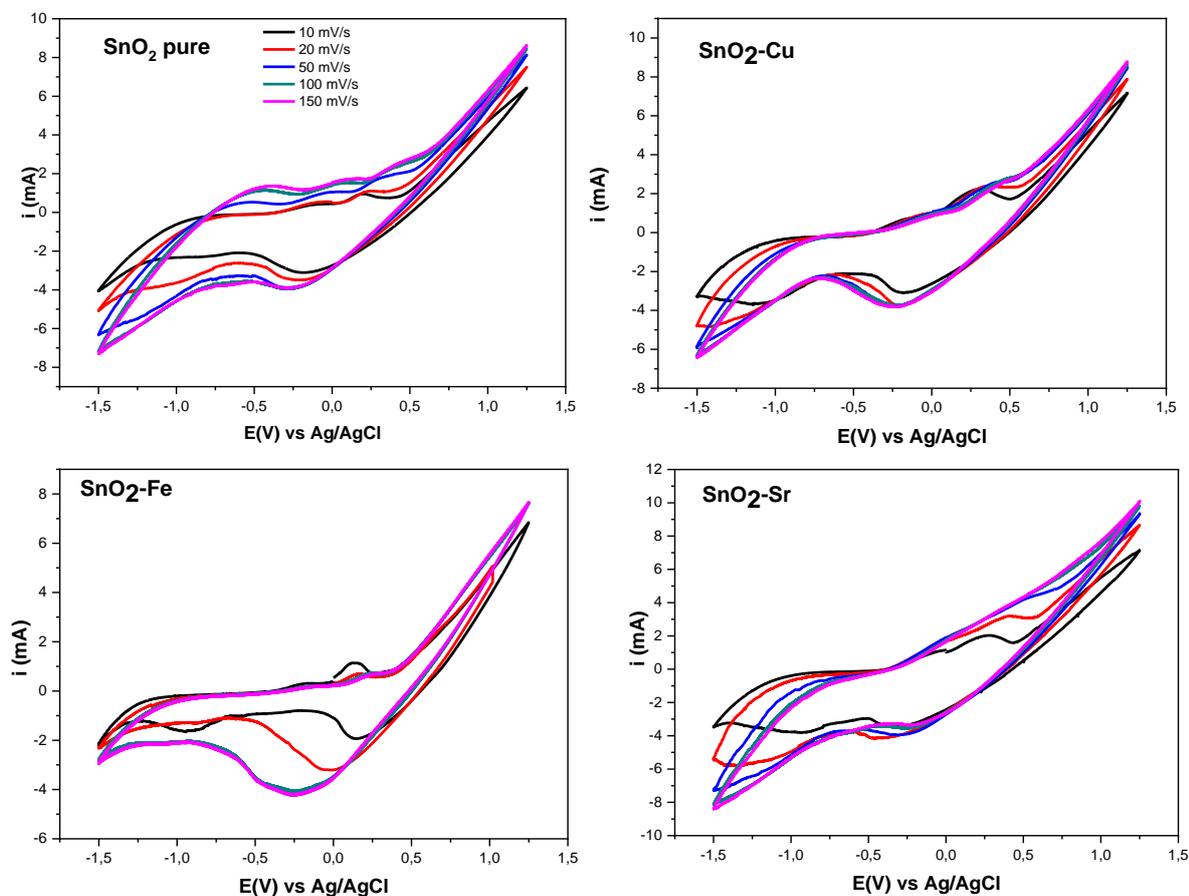


Figure IV.17 : Evolution des courbes de CV des anodes en fonction de la vitesse de balayage.

On peut constater depuis les courbes représentées ci-dessous que plus la vitesse de balayage augmente plus le courant augmente mais les pics caractéristiques des réactions d'oxydoréduction deviennent de plus en plus faibles. Certains disparaissent complètement, comme dans le cas du $\text{SnO}_2\text{-Sr}$. Ceci serait un indicateur que certaines réactions n'ont pas eu lieu.

4.2.1.2 Détermination de E_{ox} , E_{red} et ΔE :**Anode de SnO₂ pure :**Tableau IV.4 : Caractéristiques électrochimiques de l'anode de SnO₂ pure.

Vitesse de balayage (mV/s)	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	ΔE (V)
10	0,198	-0,186	0,384
20	0,245	-0,193	0,438
50	0,352	-0,287	0,639
100	0,459	-0,267	0,726
150	0,463	-0,275	0,738

Anode de SnO₂-Cu:Tableau IV.5 : Caractéristiques électrochimiques de l'anode de SnO₂-Cu.

Vitesse de balayage (mV/s)	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	ΔE (V)
10	0,303	-0,157	0,46
20	0,343	-0,207	0,55
50	0,404	-0,207	0,611
100	0,466	-0,198	0,664
150	0,419	-0,240	0,659

Anode de SnO₂-Fe:Tableau IV.6 : Caractéristiques électrochimiques de l'anode de SnO₂-Fe.

Vitesse de balayage (mV/s)	E_{ox} (V)	E_{red} (V)	ΔE (V)
10	0,144	0,150	-0,006
20	0,166	-0,013	0,179
50	0,216	-0,106	0,322
100	0,229	-0,252	0,481
150	0,249	-0,255	0,504

Anode de SnO₂-Sr:Tableau IV.7 : Caractéristiques électrochimiques de l'anode de SnO₂-Sr.

Vitesse de balayage (mV/s)	E _{ox} (V)	E _{red} (V)	ΔE (V)
10	0,272	-0,330	0,602
20	0,406	-0,413	0,819
50	0,535	-0,279	0,814

On remarque que la différence de potentiel ΔE (ΔE = E_{ox} - E_{red}) augmente avec l'augmentation de la vitesse de balayage. Il est à noter que les systèmes réversibles sont caractérisés par des valeurs de ΔE qui tendent vers zéro. On peut déduire de cela que plus on augmente la vitesse de balayage plus le système s'éloigne de la réversibilité [96, 97].

De plus, pour de faibles vitesses de 10 mV/s et 20 mV/s, on constate que les valeurs de ΔE que présente l'anode de SnO₂ pure sont plus faibles que celles des anodes dopées.

A des vitesses de balayage de plus de 50 mV/s on remarque que cette différence de potentiels est plus grande dans le cas de l'anode de SnO₂ pure par rapport à celle des anodes dopées.

4.2.1.3 Détermination de capacité spécifique :

La détermination de la capacité spécifique se fait depuis les courbes de voltampérométrie cyclique. On applique la relation suivante [98] :

$$Cp = \frac{\int idV}{2. m. v} \quad (C. g^{-1})$$

Tel que : l'intégrale $\int idV$ représente l'aire de la courbe de voltampérométrie cyclique (A.V), m est la masse du matériau actif (g) et v la vitesse de balayage en (V/s).

On remarque que les anodes élaborées à base de poudres de SnO₂ dopées possèdent une meilleure capacité spécifique que la poudre de SnO₂ pure. Ceci confirme l'influence du dopage sur les propriétés électrochimiques.

Les valeurs les plus importantes de capacités ont été enregistrées pour l'anode de SnO₂ dopée au Strontium. L'anode de SnO₂ dopée Fer vient juste après et celle du cuivre est un peu

moins conséquente que ces deux dernières, cependant elle reste meilleure que les résultats donnés par l'anode de SnO₂ non dopée.

Globalement, les capacités diminuent indépendamment du matériau actif de l'anode lorsque la vitesse de balayage augmente. L'augmentation de la vitesse de balayage induit l'augmentation de la cinétique de réaction. Les ions de lithium n'ont pas suffisamment de temps pour s'incruster en profondeur et bien diffuser au sein de la matrice de l'anode. C'est ainsi que la capacité diminue [99, 100].

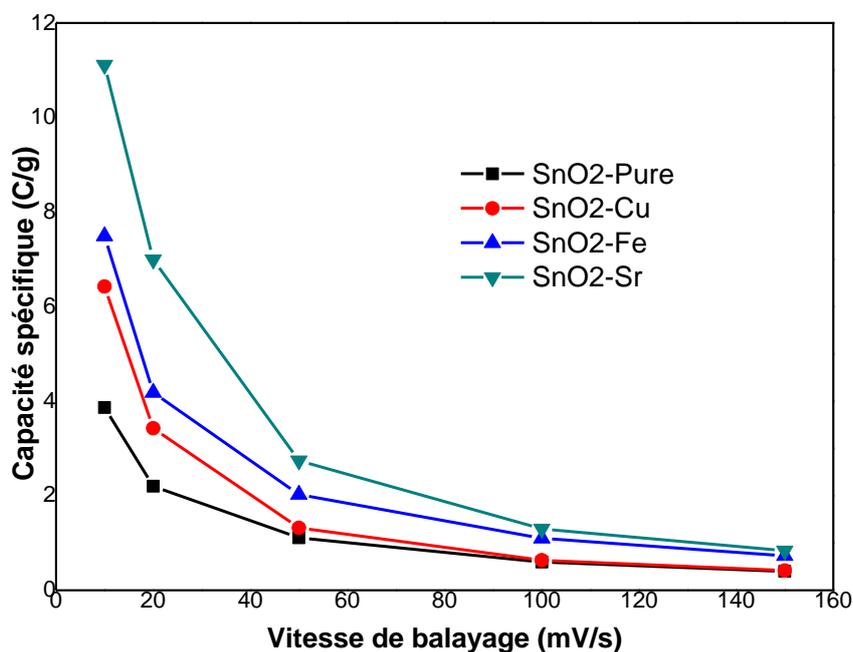


Figure IV.18 : Variation de la capacité en fonction de la vitesse de balayage.

4.2.2 Charge-décharge galvanostatique :

En raison du temps accordé nous n'avons pu réaliser des tests de charge-décharge galvanostatique que pour deux échantillons ; un échantillon de poudre commerciale pure de SnO₂ et un échantillon de poudre de SnO₂ dopée au Strontium.

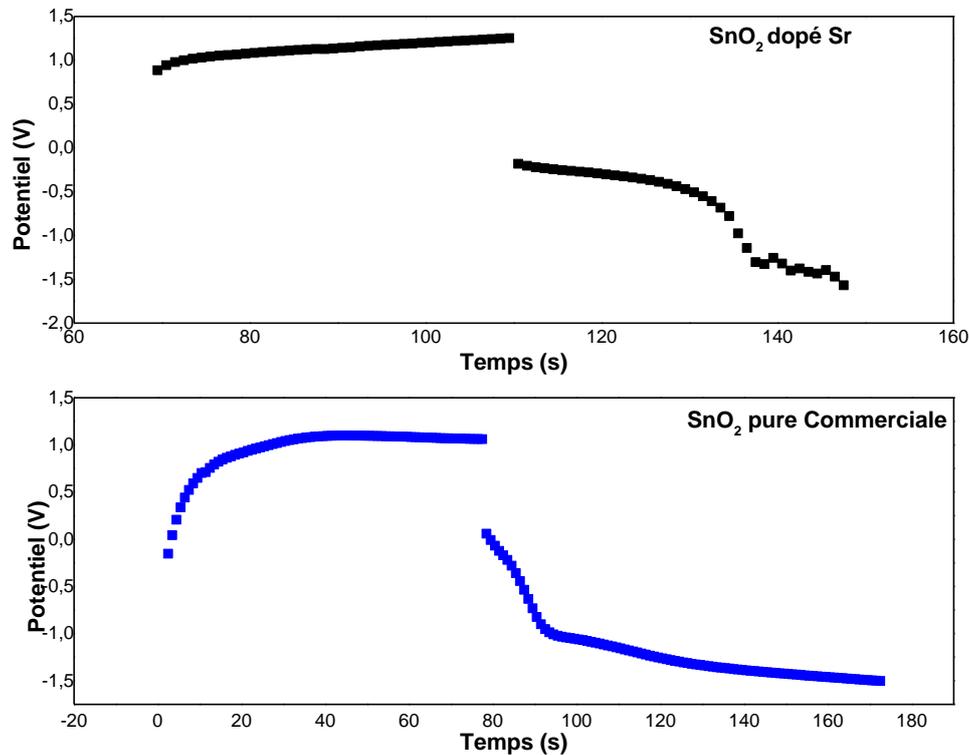


Figure IV.19 : Courbe de charge-décharge galvanostatique.

Le calcul de capacité dans le cas de la charge-décharge galvanostatique se fait par la relation suivante [98]:

$$C_p = \frac{I \cdot \Delta t}{m} \quad (C \cdot g^{-1})$$

Tel que I est le courant de décharge (A), Δt le temps de décharge (s) et m la masse du matériau actif (g).

Les courants de décharge sont de respectivement 1 mA et 6 mA pour l'anode à base de SnO₂ pure commerciale et celle de SnO₂-Sr.

La capacité spécifique de l'anode à base de dioxyde d'étain pure est de 10,56 C/g, celle de l'anode de SnO₂ dopée au Strontium est de 27,41 C/g. On peut conclure que le dopage au Strontium a effectivement amélioré la capacité de l'anode.

Conclusions et perspectives

Conclusions et perspectives :

A l'issue de cette étude, nous avons pu mettre en évidence l'influence des dopages de Cuivre, Fer et Strontium sur les propriétés structurales, morphologiques, chimiques et électroniques du dioxyde d'étain SnO_2 . Il a été démontré que l'ajout d'éléments dopants conduit à l'amélioration de plusieurs paramètres qui peuvent être primordiaux dans le domaine des batteries.

Les principaux paramètres mis en évidence peuvent se résumer comme suit :

- La diminution de la taille de grains induit une surface spécifique plus importante. Ce paramètre est essentiel pour l'optimisation des valeurs de la capacité pour les applications de batteries au lithium.
- Le gap énergétique des échantillons dopés a diminué de manière conséquente. Cette diminution du gap peut être mise à profit dans divers applications du domaine photovoltaïque.
- Le dopage a effectué des changements au niveau des liaisons chimiques, notamment la disparition des liaisons hydroxyles. Il serait intéressant de mettre un peu plus la lumière sur ce phénomène. Une étude permettrait de mettre en avant l'influence des dopants sur le temps de maintien nécessaire à la déshydratation totale et la formation du dioxyde d'étain.

Les caractérisations électrochimiques ont d'autre part permis de mettre en avant l'effet des dopants sur les caractéristiques électrochimiques des anodes.

- La voltampérométrie cyclique indique l'augmentation de la quantité de charge des anodes dopées par rapport à celles qui ne le sont pas. De cela en découle l'amélioration de la capacité spécifique qui a aussi bien été démontrée par la voltampérométrie cyclique que par les essais de charge-décharge galvanostatique.

Les échantillons dopés ont fourni des résultats acceptables en ce qui concerne l'amélioration des propriétés électroniques et électrochimiques. L'échantillon de SnO_2 dopé au Strontium s'est vraisemblablement démarqué du reste des dopages. Il possède le plus faible gap énergétique, la plus grande quantité de charge et la meilleure capacité spécifique.

Enfin, en guise de perspectives, il serait souhaitable de pouvoir continuer cette étude par des analyses d'impédance électrochimique. Ces analyses permettraient l'acquisition de résultats plus approfondis sur le dopage du dioxyde d'étain au Strontium ce qui conduira évidemment à l'optimisation des paramètres d'élaboration.

Références bibliographiques

Références bibliographiques :

- [1] Neethu T. M. Balakrishnan, Raghavan Prasanth. « Electrospinning For Advanced Energy Storage Application ». Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2021. <https://doi.org/10.1007/978-981-15-8844-0>.
- [2] Giorgio De Santillana. « Alessandro Volta ». Scientific American, a division of Nature America, Inc Vol 212, No.1, pp. 82-91. 1965.
- [3] Anne De Guibert. « Applications présentes et futures des batteries ». L'actualité Chimique - Octobre-Novembre 2015 - N° 400-401.
- [4] Laure Monoconduit, Laurence Croguennec, Rémi Dedryvère. « Electrodes for li-ion batteries, materials, mechanisms and performance ». Volume 2. Wiley, 2015. ISBN: 978-1-848-21721-8.
- [5] Charlotte Gervillié, Aurélie Boisard, Julien Labbé, Katia Guérin, Sandrine Berthon-Fabrya. « Relationship between tin environment of SnO₂ nanoparticles and their electrochemical behaviour in a lithium ion battery». Materials chemistry and physics. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2020.123461>. 2021.
- [6] Ngoc Duc Trinh. “Les batteries lithium-ion à haute densité énergétique : nouvelle formulation et caractérisation de matériaux d'insertion substitués pour l'électrode positive”. Thèse de doctorat de l'université de Montréal, Avril 2016.
- [7] Gilles Carbonnier And Jacques Grinevald, “Energie et développement”, Revue Internationale De Politique De Développement, 2 | 2011, 9-28. DOI:10.4000/poldev.687.
- [8] Pierre Blondel. Estimation de l'état interne d'une batterie lithium-ion à l'aide d'un modèle électrochimique. Automatique / Robotique. Université de Lorraine, 2019. Français. ffNNT : 2019LORR0008ff. fftel-02096451f.
- [9] Mark Swilling. «The Age of Sustainability Just Transitions In A Complex World». First Published By Routledge. 2020. ISBN 9780367178161.
- [10] Theme report on Energy transition. Towards the achievement of SDG 7 and net-zero emissions. United nations, 2021.

- [11] Thandavarayan Maiyalagan, Perumal Elumalai. « Rechargeable Lithium-Ion Batteries: Trends And Progress In Electric Vehicles ». CRC Press Taylor & Francis Group.2020. <https://doi.org/10.1201/9781351052702>.
- [12] Yoshiaki Kato, Zenpachi Ogumi, José Manuel Perlado Martín. « Lithium-Ion Batteries Overview, Simulation, And Diagnostics ». Pan Stanford Publishing Pte. Ltd 2019. ISBN 9789814800402.
- [13] Stelbin Peter Figerez, Raghavan Prasanth. « Graphene And Carbon Nanotubes For Advanced Lithium Ion Batteries ». Taylor & Francis Group, LLC 2019. ISBN 9781032178479.
- [14] Slobodan Ptrovic. « Battery technology crash course », 2020. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-57269-3>.
- [15] Vladimir S. Bagotsky. Alexander M. Skundin Yuriy M. Volfkovich. « Electrochemical power sources batteries, fuel cells, and supercapacitors». 2014. DOI:10.1002/9781118942857.
- [16] Killian Dénoue « Synthèse de nouveaux électrolytes solides à base de soufre pour le stockage de l'énergie ».Thèse de doctorat, université de Rennes 1. 2021.
- [17] Christian Glaize, Sylvie Geniès. « Lithium Batteries And Other Electrochemical Storage Systems ».2013. DOI:10.1002/9781118761120.
- [18] Eduardo Redondo Iglesias. « Étude Du Vieillissement Des Batteries Lithium-Ion Dans Les Applications “Véhicule Electrique” : Combinaison Des Effets De Vieillissement Calendaire Et De Cyclage ». these de doctorat, école doctorale d'électronique, électrotechnique et automatique (Lyon). 2017.
- [19] Ivan T. Lucas, Antonin Gajan. « le stockage de l'énergie electrochimique en technologie lithium-ion ». Culturesciences-Chimie, 2021.
- [20] Walter Wakem Fankem. « Outils diagnostiques pour l'étude du lifepo4 dans les batteries au lithium » Mémoire présenté au département de chimie en vue de l'obtention du grade de maître es sciences (m. Sc.) Faculté des sciences, université de Sherbrooke, 07 Mai 2017.
- [21] Allan A. Mills. « The Baghdad Battery ». Bulletin Of The Scientific Instrument Society No. 68 (2001).
- [22] K Kordesch And W Taucher-Mautner. « Primary Batteries ». Elsevier B.V. All Rights Reserved 2009. <https://doi.org/10.1016/B978-044452745-5.00003-4>.

- [23] Marta Krepelkova. « Evolution Of Batteries: From Experiments To Everyday Usage ». Poster 2017, Prague 23 Mai.
- [24] Paul T. Keyser. « The Purpose Of The Parthian Galvanic Cells: A First-Century A.D. Electric Battery Used For Analgesia ». *Journal Of Near Eastern Studies* , Apr., 1993, Vol. 52, No. 2 (Apr., 1993), Pp. 81- 98. DOI:10.1086/373610.
- [25] William B. Jensen. « Notes from the Oesper collections the Daniell cell ». *Museum Notes*, September/October 2013.
- [26] Jaime Wisniak. « Historical notes : electrochemistry and fuel cells : The contribution of William Robert Grove ». *Indian journal of history and science*. 2015. DOI:10.16943/ijhs/2015/v50i4/48318.
- [27] Kevin Desmond, « Innovators in Battery Technology: Profiles of 95 influential electrochemists ». McFarland, 2016. ISBN: 1776622787.
- [28] P Kurzweil. « Secondary batteries – lithium rechargeable systems | overview ». Elsevier B.V. All Rights Reserved. 2009. DOI:10.1016/B978-044452745-5.00185-4.
- [29] AK Shukla, S Venugopalan, B Hariprakash. « Secondary Batteries – Nickel Systems | Nickel–Cadmium: Overview ». Elsevier B.V. All Rights Reserved. 2009. DOI:10.1016/B978-044452745-5.00153-2.
- [30] Kazuo Murata, Shuichi Izuchi, Youetsu Yoshihisa. « An overview of the research and development of solid polymer electrolyte batteries ». *Electrochimica Acta* 45 (2000) 1501–1508. [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(99\)00365-5](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(99)00365-5).
- [31] Florence Roussel .« Le projet de loi sur la transition énergétique est adopté ; Retour sur les derniers arbitrages des députés validés quelques heures à peine avant le vote » *Actu Environnement*, publié le 22 juillet 2015
- [32] Gianfranco Pistoia. « Lithium-Ion batteries advances and applications ». Elsevier 2014. <https://doi.org/10.1016/C2011-0-09658-8>.
- [33] Yuping Wu. « Lithium-ion batteries fundamentals and applications ». By Taylor & Francis. Group, LLC. 2015. <https://doi.org/10.1201/b18427>.
- [34] Rithwik Kainikkara Vatakketath. « Investigation On The Transparent Conducting Oxide (TCO) Material Used In CIGS Thin Film Solar Cell In Midsummer ». 2020.

- [35] Mogalahalli V. Reddy, Alain Mauger, Christian M. Julien, Andrea Paoletta, Karim Zaghib. « Brief History Of Early Lithium-Battery Development ». *Materials* 2020, 13, 1884; Doi:10.3390/Ma13081884.
- [36] Olof Ramström. «Scientific Background On The Nobel Prize In Chemistry 2019». The royal swedish academy of sciences, 9 october 2019.
- [37] Reiner Korthauer. « Lithium-Ion batteries: basics and applications » . Springer-Verlag Gmbh Germany, Part Of Springer Nature .2018. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-53071-9>.
- [38] Celina Mikolajczak, Michael Kahn, Kevin White, Richard Thomas. « Long lithium-ion batteries hazard and use assessment ». 2012. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-3486-3>.
- [39] John Warner. « The handbook of lithium-ion battery pack design chemistry, components, types and terminology ». © Elsevier Inc. All Rights Reserved. 2015. <https://doi.org/10.1016/C2013-0-23144-5>.
- [40] Jérôme Garnier. Elaboration de couches minces d'oxydes transparents et conducteurs par spray cvd assiste par radiation infrarouge pour applications photovoltaïques. Sciences de l'ingénieur [physics]. Arts et Métiers ParisTech, 2009. Français. ffNNT : 2009ENAM0030ff. ffpastel-00005629f
- [41] Kristiina Heiskanen, Jongjung Kim, Brett L.Lucht. « Generation and evolution of the solid electrolyte interphase of lithium-ion batteries ». CellPress, © Elsevier B.V. All rights reserved. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.joule.2019.08.018> .
- [42] Joris Jaugemont. « Gestion thermique d'un pack de batteries lithium - ion en conditions hivernales incluant le vieillissement » .Thèse de doctorat, université du Québec à Trois-Rivières. Novembre 2015.
- [43] Laurent Bergerot. « Etude de l'élaboration d'oxyde transparent conducteur de type-p en couches minces pour des applications a l'électronique transparente ou au photovoltaïque ». Thèse de doctorat, université de Grenoble, Alpes (ComUE). 2015.
- [44] J. Coutts, J.D. Perkins, D.S. Ginley . « Transparent Conducting Oxides: Status And Opportunities In Basic Research » .National Renewable Energy Laboratory. 1999.
- [45] Florent Hild « Étude De La Structure Et Des Propriétés Optiques De Couches Minces D'oxydes D'étain Dopés Avec Des Terres Rares (Ce, Tb, Yb) ». Thèse de doctorat, université de Lorraine. 2016.

- [46] Nicolas Sergent « Dioxyde d'étain : synthèse, caractérisation et étude des interactions avec différents gaz polluants - application à la catalyse Denox ». Thèse de doctorat, université de Jean Monnet- Saint-Etienne. 2003.
- [47] Pierre Montméat. «Rôle d'éléments métalliques sur les mécanismes de détection d'un capteur de gaz à base de dioxyde d'étain. application à l'amélioration de la sélectivité à l'aide d'une membrane de Platine». Thèse de doctorat, Ecole nationale supérieure des mines de Saint-Etienne, 2002.
- [48] Guillaume 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) ». Matériaux. Université Paris sciences et lettres, 2017.
- [49] Soumen Das. V. Jayaraman. « SnO₂: A Comprehensive Review On Structures And Gas Sensors». Elsevier Ltd. All Rights Reserved. 2014. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2014.06.003>.
- [50] 2001-2005 Mineral Data Publishing, Version 1.
- [51] Mounir Gaidi. « Films minces de SnO₂ (dioxyde d'étain) dopés au platine ou au palladium et utilisés pour la détection des gaz polluants : analyses in-situ des corrélations entre la réponse électrique et le comportement des agrégats métalliques ». Thèse de doctorat Grenoble INPG. 1999.
- [52] Souad Laghrib. « Synthèse des films minces de : SnO₂, SnO₂: In par deux procédés physique et chimique et étude de leur caractérisation ». Thèse de doctorat, université Ferhat Abbas- Sétif. 2018.
- [53] Jun Song Chen. Xiong Wen (David) Lou. «SnO₂ Based Nanomaterials: Synthesis And Application In Lithium-Ion Batteries». Wiley-VCH. 2013. DOI: 10.1002/Sml.201202601.
- [54] Dina Fattakhova-Rohlfing, Florian Zoller, Daniel Böhm, And Thomas Bein. «Tin Oxide-Based Nanomaterials And Their Application As Anodes In Lithium-Ion Batteries And Beyond». Chemsuschem 10.1002/Cssc.201901487. WILEY-VCH. 2019.
- [55] Mutawara Mahmood Baig, Iftikhar Hussain Gul, Sherjeel Mahmood Baig, Faisal Shahzad. « The Complementary Advanced Characterization And Electrochemical Techniques For Electrode Materials For Supercapacitors ». 2021. <https://doi.org/10.1016/j.est.2021.103370>.

- [56] Yousef Alqaheem, Abdulaziz A. Alomair. « Microscopy And Spectroscopy Techniques For Characterization Of Polymeric Membranes ». 2020. DOI:10.3390/membranes10020033.
- [57] Zhebo Chen And Thomas F. Jaramillo. « The Use Of UV-Visible Spectroscopy To Measure The Band Gap Of A Semiconductor ». 2017.
- [58] Challa. S.S.R Kumar « Nanoscience And Technology. Characterization Techniques-I». 2019. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-59596-1>.
- [59] Alioune Aidara Diouf. « Etude des propriétés optiques de photoluminescence et de réflectivité de couches minces de ZnO épitaxiées sous jets moléculaires et détermination à l'aide du modèle d'ising des propriétés ferromagnétiques de nanomatériaux de ZnO dopés par des impuretés magnétiques ». Thèse de doctorat, Université de Cheikh Anta Diop. 2017.
- [60] David-Alexandre Tremblay. « Caractérisation De La Mouillabilité Dynamique Et Du Transfert De Chaleur Lors De L'initiation De La Solidification De L'aluminium ». Mémoire présenté à l'université du Québec à Chicoutimi comme exigence partielle de la maîtrise en ingénierie. Mars 2009. P17-28.
- [61] Christophe Virgilio. « Caractérisation du mouillage de surfaces micro/nanostructurées par méthode acoustique haute fréquence : application aux traitements humides dans l'industrie de la microélectronique. Micro et nanotechnologies/Microélectronique ». Université de Valenciennes et du Hainaut-Cambresis, 2017. Français. (NNT : 2017VALE0018). (tel-01591563).
- [62] Emeline Feltrin. « Surfaces PDMS Structurées Et/Ou Décorées Par Des Nanoparticules Vers Des Propriétés Optiques Et De Mouillage Modulables ». Thèse de doctorat, université Bordeaux 1, École Doctorale Des Sciences Chimiques. 18 Décembre 2013.
- [63] Feng Shi. « Etude Des Propriétés Physico-Chimiques De Surfaces Microstructures : Application A La Fabrication De Verres Organiques Ophtalmiques Digitaux ». Thèse de doctorat, Toulouse INPT. 22 Décembre 2006.
- [64] Johanna Muller. « Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate ». Matériaux. Université Paris-Est, 2010. Français. (tel-00492692).
- [65] Marie-Lise Tremblay B.Sc., M.Sc. « Caractérisation de l'activité intrinsèque de catalyseurs à base de platine pour l'électro-oxydation de l'éthanol à l'aide des microélectrodes a cavité et

de la spectroscopie d'impédance électrochimique ». Thèse de doctorat, université du Québec INRS- Énergie, Matériaux Et Télécommunications. 2011.

[66] Luyuan Paul Wang. « High performance metal oxides for energy storage applications. Electric power ». Université Grenoble Alpes; Nanyang Technological University (Singapour), 2017. English. (NNT : 2017GREAI031). (tel-01692840v2).

[67] Hemissi Melia. « Synthèse des couches de TiO₂ et SnO₂ et caractérisation de leurs propriétés optiques ». Thèse de doctorat, université Ferhat Abbas-Sétif. 2009.

[68] Chadou Ilhem. « Etude des propriétés électriques des couches minces de SnO₂ obtenue par sol gel ». Thèse de magister, université de Ferhat Abbas-Sétif .2018.

[69] Philippe Boch. Jean-Claude Niepce. « Ceramic Materials Processes, Properties and Applications ». © HERMES Science Europe Ltd, 2001. 2007. DOI:10.1002/9780470612415.

[70] David Levy. Marcos Zayat. « The Sol-Gel Handbook Volume 1: Synthesis and Processing ». © Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. ISBN: 978-3-527-67084-0. P03. 2015.

[71] C. Jeffrey Brinker. George W. Scherer. « Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing ». ACADEMIC PRESS, INC. An Imprint of Elsevier. ISBN-13 :978-0-12-13490-7. 1990.

[72] Dossier technique : Le procédé sol-gel RESCOLL centre de technology. 2009.

[73] Nuțescu Duduman Catalina. Barrena Pérez María Isabel. Gómez De Salazar y Caso De Los Cobos José María. Carcea Ioan. Chicet Daniela-Lucia. Palamarciuc Ion. « Synthesis of SnO₂ by Sol-Gel Method ». Vol. 254, pp 200-206. © Trans Tech Publications, Switzerland. 2016. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.254.20.

[74] Ashok D. Bhagwat, Sachin S. Sawant, Balaprasad G. Ankamwar, Chandrashekhar M. Mahajan. « Synthesis of Nanostructured Tin Oxide (SnO₂) Powders and Thin Films Prepared by Sol-Gel Method». Journal Of Nano And Electronic Physics. Vol. 7 No 4, 04037(4pp). 2015. PACS numbers: 61.05.C, 61.82.Rx, 68.37.Hk, 81.20.Fw.

[75] Vivek Agrahari. Mohan Chandra Mathpal. Sachin Kumar. Mahendra Kumar. Arvind Agarwal. « Cr modified Raman, optical band gap and magnetic properties of SnO₂ nanoparticles». J Mater Sci: Mater Electron. Springer Science+Business Media New York. 2016. DOI 10.1007/s10854-016-4525-2.

- [76] O. Cevher, H. Akbulut. « Electrochemical Performance of SnO₂ and SnO₂/MWCNT/Graphene Composite Anodes for Li-Ion Batteries ». Special Issue of the 6th International Congress & Exhibition (APMAS2016), Maslak, Istanbul, Turkey, June 1–3, 2016. ACTA PHYSICA POLONICA A. DOI: 10.12693/APhysPolA.131.204.
- [77] Benzitouni, S., Zaabat, M., Khial, A., Rechem, D., Benaboud, A., Bouras, D., Mahdjoub, A., Toubane, M. and Coste, R. « high sensitivity of porous cu-doped sno2 thin films to methanol. advances in nanoparticles», 140-148. 2016. <http://dx.doi.org/10.4236/anp.2016.52016>.
- [78] Walid Ben Haj Othmen, Nasr Sdiri, Habib Elhouichet, Mokhtar Férid. « Study of charge transport in Fe-doped SnO₂ nanoparticles prepared by hydrothermal method ». Elsevier Ltd. All rights reserved. 2016. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2016.05.010>.
- [79] Ateeq Ahmed , M. Naseem Siddique , Umair Alam , T. Alia , P. Tripathi.« Improved photocatalytic activity of Sr doped SnO₂ nanoparticles: A role of oxygen vacancy » © Elsevier B.V. All rights reserved. 2018. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08>. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.08>.
- [80] L. P. Chikhale, F. I. Shaikh, I. S. Mulla, S. S. Suryavanshi. « Synthesis, structural and optical properties of Fe-doped nanocrystalline SnO₂ ». J Mater Sci: Mater Electron. © Springer Science+Business Media New York .2017. DOI :10.1007/s10854-017-7018-z.
- [81] S. Asaithambi, P. Sakthivel, M. Karuppaiyah, R. Yuvakkumar, K. Balamurugan, Tansir Ahamad, M.A. Majeed Khan, G. Ramalingam, Mustafa K.A. Mohammed, G. Ravi. « Preparation of Fe-SnO₂@CeO₂ nanocomposite electrode for asymmetric supercapacitor device performance analysis » Journal of Energy Storage. © Elsevier Ltd. All rights reserved. 2021. doi.org/10.1016/j.est.2021.102402.
- [82] Tülay Serin, Sibel Gürakar « Comprehensive structural analysis and electrical properties of (Cu, Al and In)-doped SnO₂ thin films » Materials Science & Engineering B. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2019.114445>.
- [83] Dipyaman Mohanta. M. Ahmaruzzaman. « Tin oxide nanostructured materials: an overview of recent developments in synthesis, modifications and potential applications ». RSC Adv., 2016,6, 110996-111015. DOI: 10.1039/c6ra21444d. 2016.
- [84] P.V. Jithin, K. Sudheendran, K.J. Sankaran, Joji Kurian. « Influence of Fe-doping on the structural and photoluminescence properties and on the band-gap narrowing of SnO₂

nanoparticles ». *Optical Materials*. 0925-3467/© 2021 Published by Elsevier B.V. DOI: 10.1016/j.optmat.2021.111367.

[85] Ying Liang, Bin Fang. « Hydrothermal synthesis of SnO₂ nanorods: Morphology dependence, growth mechanism and surface properties ». *Materials Research Bulletin*. Elsevier Ltd. All rights reserved. 2013. DOI :10.1016/j.materresbull.2013.06.040.

[86] S. Suthakaran, S. Dhanapandian, N. Krishnakumar, N. Ponpandian. «Surfactants assisted SnO₂ nanoparticles synthesized by a hydrothermal approach and potential applications in water purification and energy conversion» © Springer Science+Business Media, LLC, part of Springer Nature. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2019. DOI : 10.1007/s10854-019-01681-7.

[87] M. Parthibavarman, S. Sathishkumar, S. Prabhakaran. « Enhanced visible light photocatalytic activity of tin oxide nanoparticles synthesized by different microwave optimum conditions ». *J Mater Sci: Mater Electron*. 2022. DOI 10.1007/s10854-017-8152-3.

[88] X Xiang, X T Zu, S Zhu, L M Wang, V Shutthanandan, P Nachimuthu, Y Zhang. « Photoluminescence of SnO₂ nanoparticles embedded in Al₂O₃ ». *IOP Publishing Journal Of Physics D: Applied PhysicS*. 2008. DOI:10.1088/0022-3727/41/22/225102.

[89] Umapada Pal, Mou Pal, Raul Sanchez Zeferino. « Gram-scale synthesis of highly crystalline, 0-D and 1-D SnO₂ nanostructures through surfactant-free hydrothermal process ». *J Nanopart Res*. Springer Science+Business Media B.V. 2012. DOI 10.1007/s11051-012-0969-3.

[90] Majibul Haque Babu, Bidhan Chandra Dev, Jiban Podder « Texture coefficient and band gap tailoring of Fe-doped SnO₂ nanoparticles via thermal spray pyrolysis ». *Rare Metals* · July 2019 .DOI: 10.1007/s12598-019-01278-3.

[91] M. Parthibavarman, V. Hariharan, C. Sekar, V. N. Singh. « Effect of copper on structural, optical and electrochemical properties of SnO₂ nanoparticles ». *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 12, Iss. 9, pp. 1894-1898 .2010.

[92] Dong Hyup Jeon. « Wettability in electrodes and its impact on the performance of lithium-ion batteries ». *Energy Storage Materials* 18 (2019) 139–147. © 2019 Elsevier B.V. All rights reserved. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.01.002>.

- [93] Tuan Kien Nguyen, Sadegh Aberoumand, Dzung Viet Dao. « Advances in Si and SiC materials for high-performance supercapacitors toward integrated energy storage systems ». Article in *Small* · July 2021. DOI: 10.1002/sml.202101775.
- [94] F. Vicent, E. Morallo N, C. Quijada, J. L. Vaâzquez, A. Aldaz « Stability of doped SnO₂ anodes ». Article in *Journal of Applied Electrochemistry* · June 1998. DOI: 10.1023/A:1003250118996.
- [95] Ning Wan, Xia Lu, Yuesheng Wang, Weifeng Zhang, Ying Bai Yong-Sheng Hu, Sheng Dai. « Improved Li storage performance in SnO₂ nanocrystals by a synergetic doping ». 2016. DOI: 10.1038/srep18978.
- [96] T. Pajkossy and S. Vesztergom. «Analysis of voltammograms of quasi-reversible redox systems: transformation to potential ». *Electrochim. Acta*, 2019. doi: 10.1016/j.electacta.2018.12.023.
- [97] Kangning Zhao, Fengning Liu, Chaojiang Niu, Wangwang Xu, Yifan Dong, Lei Zhang, Shaomei Xie, Mengyu Yan, Qiulong Wei, Dongyuan Zhao, Liqiang Mai. « Graphene oxide wrapped amorphous copper vanadium oxide with enhanced capacitive behavior for high-rate and long-life lithium-ion battery anodes ». *Advanced Science. Material views*. 2015. DOI: 10.1002/advs.201500154.
- [98] Abdelkadir Mahieddine, Leila Adnane-Amara, Nouredine Gabouze. « The effect of alkaline electrolytes and silver nanoparticles on the electrochemical performance of the dilithium nickel bis(tungstate) as electrode materials for high-performance asymmetric supercapacitor ». *Journal of alloys and compounds*. 2021. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.160754>.
- [99] Bhaskar Varshney, M. J. Siddiqui, A. Hakeem Anwer, M. Zain Khan, Faheem Ahmed, Abdullah Aljaafari, Hassan H. Hammud, AmeerAzam. « Synthesis of mesoporous SnO₂/NiO nanocomposite using modified sol–gel method and its electrochemical performance as electrode material for supercapacitors ». *Scientific Reports* 2010. DOI:10.1038/s41598-020-67990-8.
- [100] Jogade S. M, Gothe S.D « Electrochemical analysis of cobalt oxide thin film for supercapacitor ». *International Journal of Advanced Research in Physical Science (IJARPS)*. Volume 2, Issue 10, October 2015, PP 36-41. ISSN 2349-7882.