

Titre : Transformations de phases et comportement électrochimique d'électrodes négatives à base d'InSb et d'In-Pb pour les batteries Mg-ion

Mots clés : batteries – magnésium– amorphisation - DRX *operando* – EXAFS

Résumé : L'accélération continue de la demande en lithium, combinée à son abondance limitée et sa concentration inhomogène dans la croûte terrestre risque d'augmenter considérablement son prix dans un futur proche. Les batteries au Mg sont une alternative prometteuse aux batteries Li-ion du fait de la grande abondance, du coût et des capacités du Mg. Néanmoins le Mg métal réagit avec les électrolytes conventionnels pour former une couche de passivation à sa surface rendant l'échange de cations impossible. Une alternative intéressante réside dans le remplacement du Mg métal par une électrode négative hôte, surmontant le problème de compatibilité avec les électrolytes. L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement électrochimique et les mécanismes de réactions de deux alliages d'éléments du bloc *p* en tant qu'électrode négative de batteries Mg : In-Pb:C et InSb, synthétisés par broyage.

Une forte synergie entre In et Sb est mise en évidence dans InSb avec la promotion de l'activité électrochimique du Sb avec Mg, impossible dans le cas de Sb seul. Cet effet synergique n'est présent qu'au premier cycle électrochimique pour In-Pb:C. En couplant des caractérisations DRX *ex situ* et *operando* et XAS, nous avons suivi les transformations de phases durant les processus de (dé)magnésiation. En particulier, une amorphisation de la phase MgIn est induite par la première magnésiation de InSb et In-Pb:C. Afin d'améliorer les performances de InSb, la morphologie des poudres a été modifiée via une synthèse par réduction. Bien que les performances soient peu améliorées, la cristallisation de la phase MgIn est favorisée quand les particules sont nanostructurées. Ce comportement suggère une compétition entre cristallisation et amorphisation dépendante de la morphologie.

Title : Phase transformations and electrochemical behavior of InSb and In-Pb:C negative electrodes for Mg-ion batteries

Keywords : batteries – magnesium – amorphization - *operando* XRD – EXAFS

Abstract : The perpetual acceleration of the lithium demand combined with its relatively low abundance and uneven concentration on the Earth's crust might dramatically increase its price in a near future. Mg batteries are a promising alternative to Li-ion batteries thanks to Mg high abundance, low cost and capacity. Yet, metallic Mg reacts with conventional electrolytes to form a barrier on its surface, preventing cation exchange. An interesting alternative is to replace Mg metal with a host negative electrode, overcoming the electrolyte compatibility problem. The objective of this work is to study the electrochemical behaviour and reaction mechanisms of two *p*-block elements alloys used as a negative electrode in Mg-ion systems: In-Pb:C and InSb made by ball-milling.

A strong synergy between In and Sb is evidenced in InSb with the electrochemical activation of Sb with Mg, inactive as a pure element. This synergetic effect is only present on the first magnesianation for In-Pb:C. By coupling *operando* and *ex situ* XRD with XAS, we followed the phase transformations during (de)magnesianation. Especially, an amorphization of MgIn is induced by the first magnesianation of InSb and In-Pb:C. To improve the performance of InSb, the morphology of the powder was modified via a reduction synthesis. Although performances are slightly improved, the crystallization of the MgIn phase is favored for nanostructured particles. This behavior suggests a competition between crystallization and amorphization depending of the material's morphology.