



HAL
open science

Caractérisation physico-chimique des interfaces électrodes/électrolytes dans les batteries Li-ion constituées d'une anode de TNO

Karama Ghamgui, Cecile Courreges, Antonin Gajan, Cecile Tessier, Hervé Martinez

► To cite this version:

Karama Ghamgui, Cecile Courreges, Antonin Gajan, Cecile Tessier, Hervé Martinez. Caractérisation physico-chimique des interfaces électrodes/électrolytes dans les batteries Li-ion constituées d'une anode de TNO. Journées Nationales des Spectroscopies de PhotoElectrons (JNSP 2023), May 2023, Sophia Antipolis, France. hal-04780764

HAL Id: hal-04780764

<https://hal.science/hal-04780764v1>

Submitted on 19 Nov 2024

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

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

Caractérisation physico-chimique des interfaces électrodes/électrolytes dans les batteries Li-ion constituées d'une anode de TNO

Karama Ghamgui^{a,b}, Cécile Courrèges^a, Antonin Gajan^b, Cécile Tessier^b, Hervé Martinez^{a,c}

^a Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, Pau, 64000, France

^b TOTAL-SAFT, 111-113 Boulevard Alfred Daney, 33000 Bordeaux, France

^c Centrale Casablanca, Centre de Recherche Systèmes Complexes et Interactions, Bouskoura Ville verte, Maroc

Contact: karama.ghamgui@univ-pau.fr

Résumé

Proposé pour la première fois comme matériau d'anode en 2011 par Han, Goodenough et al.^[1], le matériau TiNb_2O_7 (TNO) a rapidement été envisagé comme électrode négative alternative au graphite ou à $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) dans les batteries Li-ion. Il présente une capacité spécifique proche de celle du graphite (386,7 mAh/g), avec une tension de fonctionnement relativement élevée (1,6 V vs Li^+/Li), permettant ainsi d'éviter la formation de réactions parasites en cyclage tout en conservant une capacité élevée à forte densité de courant et une expansion volumique inférieure à 10 %. L'ensemble de ces caractéristiques font du TNO un matériau particulièrement adapté pour les charges rapides nécessaires dans le cadre du développement des véhicules électriques^[1]. Il existe cependant à ce jour très peu d'études visant à comprendre les phénomènes aux interfaces électrode de TNO / électrolyte^{[2][3]}, à l'origine du vieillissement prématurée des batteries et des performances au sens large des batteries Li-ion. Notre étude vise donc à caractériser la formation des couches interfaciales (Solid Electrolyte Interphase (SEI)) en fonction des conditions de cyclage en utilisant des techniques d'analyse de surface complémentaires: Spectroscopie photoélectronique à Rayonnement X - XPS-, Spectroscopie d'électrons Auger -AES- et Spectroscopie de Masse d'Ions Secondaires à Temps de Vol - ToF-SIMS. Les premiers résultats XPS montrent la réversibilité du processus d'oxydo-réduction (réduction du Nb^{5+} en Nb^{4+} et Nb^{3+}) même après 50 cycles, ce qui met en évidence la stabilité du matériau actif au cours du cyclage. En revanche, les analyses par Microscopie Electronique à Balayage de l'électrode TNO après 50 cycles montrent des particules de TNO plus compactes et de taille réduite, ainsi que la formation d'une couche de passivation qui recouvre l'électrode de façon hétérogène. Cette couche de passivation a été étudiée avec deux liants différents (PVDF ou CMC-SBR) dans la formulation de l'électrode négative. L'étude électrochimique montre une chute progressive de la capacité au cours du cyclage avec le liant PVDF (75% après 50 cycles) associée à une augmentation de l'impédance de la batterie tandis que la rétention de capacité est de 93% après 50 cycles avec le liant CMC-SBR. Les résultats XPS montrent qu'à la 50^{ème} délithiation, la SEI a une composition plus organique avec le liant PVDF engendrant une résistivité au transfert de charges plus importante au cours du cyclage et donc une chute de capacité au cours du cyclage. L'étude de l'impact de la température (25°C et 60°C) et de la tension de coupure (0.8V et 1.2V) sur la SEI sont également en cours. Afin de compléter ces résultats des analyses Auger et ToF-SIMS sont envisagées.

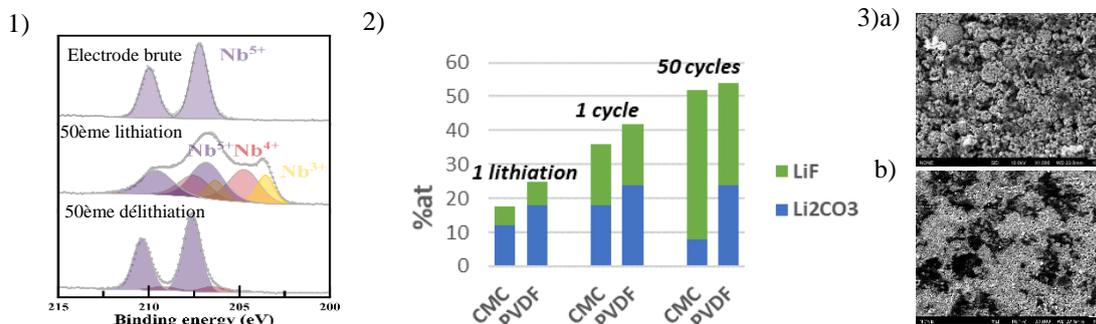


Figure 1 : 1) Spectre XPS Nb3d de l'électrode TNO avec un liant PVDF avant cyclage, après la 50^{ème} lithiation et après la 50^{ème} délithiation 2) Composition chimique de la SEI au cours du cyclage avec le liant PVDF et CMC déterminée par XPS 3) Image MEB de l'électrode de TNO formulée avec un liant de PVDF a) avant cyclage b) après 50 cycles.

Références

- Han, J. T., & Goodenough, J. B., *Chemistry of materials*, **2011**, 23(15), 3404-3407.
- Buannic et al, *Journal of Materials Chemistry A*, **2016**, 4 (29), 11531-11541.
- Wu et al, *ACS applied materials & interfaces*, **2018**, 10 (32), 27056-27062.