



HAL
open science

Développement d'électrodes négatives à base d'oxydes mixtes de Titane et de Niobium pour accumulateurs Li-Ion

Benjamin Mercier-Guyon

► **To cite this version:**

Benjamin Mercier-Guyon. Développement d'électrodes négatives à base d'oxydes mixtes de Titane et de Niobium pour accumulateurs Li-Ion. Matériaux. Université Grenoble Alpes [2020-..], 2021. Français. NNT : 2021GRALI030 . tel-03259767

HAL Id: tel-03259767

<https://theses.hal.science/tel-03259767>

Submitted on 14 Jun 2021

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

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

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE GRENOBLE ALPES

Spécialité : **2MGE : Matériaux, Mécanique, Génie civil,**

Electrochimie

Arrêté ministériel : 25 mai 2016

Présentée par

Benjamin MERCIER-GUYON

Thèse dirigée par **Sébastien MARTINET**, ingénieur-chercheur,
Université Grenoble Alpes,
et co-encadrée par **Jean-François COLIN**, ingénieur-chercheur,
Université Grenoble Alpes

préparée au sein du **Laboratoire des Matériaux (CEA/LITEN)**
dans l'**École Doctorale I-MEP2 - Ingénierie - Matériaux,
Mécanique, Environnement, Energétique, Procédés,
Production**

Développement d'électrodes négatives à base d'oxydes mixtes de Titane et de Niobium pour accumulateurs Li-Ion

Thèse soutenue publiquement le **15 mars 2021**,
devant le jury composé de :

Monsieur Lorenzo STIEVANO

Professeur des Universités, Université de Montpellier, Président du Jury

Madame Dany CARLIER-LARREGARAY

Professeur des Universités, Université de Bordeaux, Rapportrice

Monsieur Damien DAMBOURNET

Maître de Conférences, Sorbonne Université, Rapporteur

Monsieur Sébastien MARTINET

Ingénieur-chercheur, Université Grenoble Alpes, Directeur de thèse

Et des membres invités :

Monsieur Michael, HOLZAPFEL

Ingénieur-chercheur, Fraunhofer-Institut de Technologie Chimique ICT, Invité

Monsieur Jean-François COLIN

Ingénieur-chercheur, Université Grenoble Alpes, Invité



Table des matières

Remerciements	4
Introduction générale	6
I État de l'art	11
A) Préambule	11
1) Fonctionnement général d'un accumulateur électrochimique	11
B) Les accumulateurs rechargeables et la technologie lithium-ion	12
C) L'électrode négative	13
1) Le graphite	14
2) L'électrode de graphite : limitations	15
3) Les alliages type "LiM" et l'ajout de silicium	17
D) Les électrodes négatives à haut potentiel	18
1) L'utilisation de matériaux à base de titane comme anode	18
2) Cas de la spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou LTO	23
3) Les oxydes métalliques à structure rutile	26
4) Les phases de Wadsley-Roth	28
II Méthodes expérimentales utilisées	35
A) Techniques de synthèse utilisées	35
1) La voie <i>Tout-Solide</i>	35
2) La voie <i>Solvothermale</i>	36
B) Caractérisations Physico-Chimiques	36
1) Microscopie à Balayage Électroniques - MEB	36
2) Granulométrie laser en voie liquide	37
3) Diffraction des Rayons X - DRX	38
4) Résolution Structurale - Affinement Le Bail et Rietveld	42
5) Spectroscopie Raman	44
6) Analyse Thermogravimétrique - ATG	45
7) Mesure et analyse de gaz produit	45
C) Caractérisations Electrochimiques	47
1) Réalisation d'accumulateurs à électrode négative à base de TiNb_2O_7 : Mise en forme des électrodes	47
2) Test Electrochimiques : Cyclage Galvanostatique avec limitation de potentiel (GCPL)	50
3) Technique de Titrage Galvanostatique Intermittent - GITT	50
4) Voltamétrie Cyclique - CV	51
III Réalisation de matériaux références et optimisation d'une technique de synthèse de l'oxyde TiNb_2O_7	53
A) Mise au point d'une technique de synthèse	53
1) Choix des réactifs et synthèses de références	53
2) Utilisation de broyage à billes	61
B) Optimisation des paramètres de la synthèse	67

1)	Effet des conditions du traitement thermique	67
2)	Réalisation de dépôt de carbone	69
3)	Influence de l'atmosphère	71
4)	Dopage & substitution par un autre élément chimique	72
C)	Conclusion	76
IV	Étude des phénomènes électrochimiques et valuation des performances de l'oxyde TiNb₂O₇	78
A)	Évaluation des performances du matériau en électrochimie	78
1)	Évolution du comportement en cyclage des électrodes	78
2)	Étude de l'influence des paramètres de cyclage sur les performances	80
3)	Réactions et propriétés électrochimiques dans l'oxyde mixte TiNb ₂ O ₇	85
B)	Passage en cellule complète : Influence de la contre-électrode	94
C)	Analyse <i>post mortem</i> sur les électrodes	98
1)	Évolution morphologique des grains de TiNb ₂ O ₇ après cyclage en Signature	98
2)	Évolution structurelle du TiNb ₂ O ₇ après cyclage en Signature	103
D)	Conclusion	106
V	Étude de l'évolution structurale de l'oxyde mixte TiNb₂O₇ en cyclage	108
A)	Caractérisation <i>in situ</i> de l'évolution structurale	108
1)	Affinement d'un modèle structurel	108
2)	Utilisation des rayons X <i>in situ</i>	113
3)	Affinements des paramètres de mailles	116
4)	Affinements Rietveld et évolution du modèle structurel	118
B)	Étude en diffraction des rayons X de l'évolution de la structure après plusieurs cycles	126
C)	Relation entre régime de lithiation et évolution des paramètres de maille	129
D)	Spectroscopie Raman sur des échantillons <i>post mortem</i>	132
E)	Conclusion	135
VI	Mise en évidence et caractérisation du dégagement gazeux lié à l'emploi d'une électrode négative de TiNb₂O₇	137
A)	Mise en évidence et quantification du phénomène	137
1)	Mesure du volume de gaz produit en calendrier	137
2)	Mesure du volume de gaz produit en cyclage	138
B)	Analyse du gaz produit <i>operando</i>	143
C)	Conclusion	147
	Conclusion générale et perspectives	149
	Annexes	153
	Liste des figures	163
	Liste des tableaux	164
	Bibliographie	176
	Résumé	179
	Abstract	179

Remerciements

Le doctorat, bien qu'étant un travail personnel reflète les résultats d'une équipe. Ainsi ce manuscrit ne serait pas ce qu'il est sans l'apport et l'aide de nombreuses personnes que j'ai eu la chance de côtoyer au cours de ces trois années de travaux au Laboratoire des Matériaux du Service des Technologies Batterie au CEA -Liten. Aussi, je vais essayer de tous les citer et de n'oublier personne, mais là rien n'est moins sur...

En premier lieu, je tiens à remercier chaleureusement Sébastien Patoux, chef de service et Caroline Celle, chef du laboratoire pour accueil amical et la mise à disposition des différents moyens matériels et financiers, nécessaire à la réalisation de ses travaux.

Je voudrais aussi remercier Mme Dany Carlier-Larregaray, professeur à l'Université de Bordeaux et M. Damien Dambournet, maître de conférence à la Sorbonne d'avoir accepté d'être rapporteur de ces travaux. Leurs commentaires, conseils et remarques m'ont été d'une grande aide pour la préparation de la soutenance et la finalisation de ce manuscrit. Un grand merci aussi à M. Lorenzo Stievano, professeur à l'université de Montpellier d'avoir accepté de présider ce jury (et de faire le déplacement jusqu'à Grenoble, chose complexe en ces temps de Covid!). Un grand merci aussi à M. Michael Holzapfel, ingénieur-chercheur à l'institut Fraunhofer, d'avoir accepté d'intégrer ce jury et pour les discussions qui en ont suivi. J'en profite aussi pour remercier les membres du projet Cofbat, pour les propositions qu'ils ont pu formuler ainsi que Marian Chatenet pour sa participation aux discussions autour de mon sujet.

Comment ne pas remercier Sébastien Martinet et Jean-François Colin, respectivement directeur de thèse et encadrant au laboratoire pour tout ce qu'ils ont pu m'apporter autant sur le plan scientifique, que professionnel ou encore personnel. Après m'avoir accordé leur confiance en me confiant ce sujet de thèse, leur patience fut mise à l'épreuve à de nombreuses reprises (#LaRédactionCeMomentDePlaisir). Ils ont su me guider sans jamais m'imposer de chose, écoutant à chaque fois mes idées et respectant mes choix, et pour cela je leur en suis très reconnaissant. J'espère vraiment avoir l'occasion de retravailler avec cette équipe de choc!

Même s'ils n'apparaissent pas de manière officielle, de nombreuses autres personnes ont contribué à ces travaux et je ne les oublie pas! En premier Sébastien Launois pour son savoir encyclopédique sur la science du broyage et ces nombreux conseils bricolages;-), Agnès, technicienne de choc pour ses analyses expressives, Claude Chabrol, grande prêtresse de la DRX, ou encore Dan T. pour ses conseils variés! Merci aussi Sylvie Geniès pour les nombreux coups de main et explications qu'elle a pu me donner! Un grand merci au "voisin" du L2PC notamment Léo, Benj, Côme & Christophe pour leurs aides et la réalisation expresse d'électrodes toujours d'excellente qualités :D.

Un grand merci aussi à la team "innorga" avec David, Carole (la meilleur des techs!!!), Filippo, Dadou et Lilou pour leur participation et leur disponibilité pour discuter de résultats pas toujours explicites, sans oublier Laura qui aura eu la lourde tâche de me supporter en plus au bureau;-).

J'en viens maintenant, aux autres, les copains du labo pour la bonne ambiance qu'ils y faisaient régner, avec les anciens Ogi, Guigui, Gael, Alice, GLe, Laz, Max, Alex, Enora, Xav et Laurent et les collègues de promo Pierro, Caro, Eddy, Claire, Thomas, Manon, Delphine et Marc (j'en oublie sûrement et espère qu'ils ne m'en tiendront pas rigueur!) et tout les permanents pour leur accueil et leur gentillesse (Djamel, Loic, et la SUPER KIM etc...). J'ai aussi une pensée particulière pour Céline et Yvan avec qui j'ai débuté l'aventure du Li-ion et qui ont bien voulu m'en enseigner les rudiments :-).

Enfin je voudrais aussi remercier tous les "a-coté", essentiels pour conserver une santé mentale digne de ce nom, avec notamment les copains de la plongée, les guenilles de RootsCo, Pinpin, Noé, Rob, Nico, la famille et ma petite maman qui a eu fort à faire pour l'aide à la correction de ce manuscrit :-).

Introduction générale

Les systèmes de stockage d'énergie utilisant la technologie lithium-ion se retrouvent dorénavant dans un très grand nombre d'applications et de secteurs.

Proposée il y a plus de 30 ans, cette technologie est maintenant intégrée dans la plupart des appareils nomades rechargeables *high-tech* comme par exemple les *smartphones*, tablettes, ordinateurs portables, ainsi que plus généralement dans l'électronique portable grand public (outillages, rasoirs, aspirateurs...).

Par ailleurs, cette technologie est aussi utilisée dans des applications à large échelle tels que le stockage stationnaire pour pallier l'intermittence des énergies renouvelables ou dans le cadre de la mobilité avec des utilisations pouvant aller du vélo à assistance électrique jusqu'à la propulsion de ferry.

Avec un marché potentiel d'1,4 milliard de véhicules thermiques sur terre et des packs batteries pouvant atteindre plusieurs dizaines de kWh, le secteur des véhicules électriques est aujourd'hui en pleine explosion et focalise la plupart des recherches et optimisations réalisées sur le sujet.

Entre un durcissement des législations et une gamme de véhicules aussi bien tout électriques qu'hybrides en pleine expansion, l'année 2021 pourrait très bien être l'année de la démocratisation du véhicule électrique, encore peu répandu aujourd'hui. Présentée comme solution pour la réduction d'émissions des gaz à effet de serre et des pics de pollution dans les centres villes, le véhicule électrique apparait comme l'avenir du véhicule qu'il soit personnel, de fret ou encore pour le transport en commun.

Avec une flotte de 5,1 millions de véhicules électriques dans le monde (dont 45% uniquement en Chine, 24 % en Europe et 22% aux États Unis) soit un bond de plus de 2 millions par rapport à 2017 et +2000% par rapport à 2013, ce secteur est appelé à connaître une croissance quasi exponentielle. Comme on peut le lire sur la figure 1, les différents scénarios envisagés estiment qu'en 2030 le marché global des véhicules électriques devrait atteindre 23 millions d'unités (à ajouter aux 130 millions de véhicules déjà en circulation) selon la tendance actuelle. En tenant compte du plan international EV30@30 d'incitation au passage au véhicule électrique ratifié par 10 grandes puissances commerciales (le Canada, la Chine, la Finlande, la France, l'Inde, le Japon, le Mexique, les Pays-Bas, la Norvège et la Suède), les ventes devraient alors atteindre 43 millions avec un parc de plus de 250 millions, représentant ainsi 30% de la flotte totale mondiale à l'horizon 2030[1].

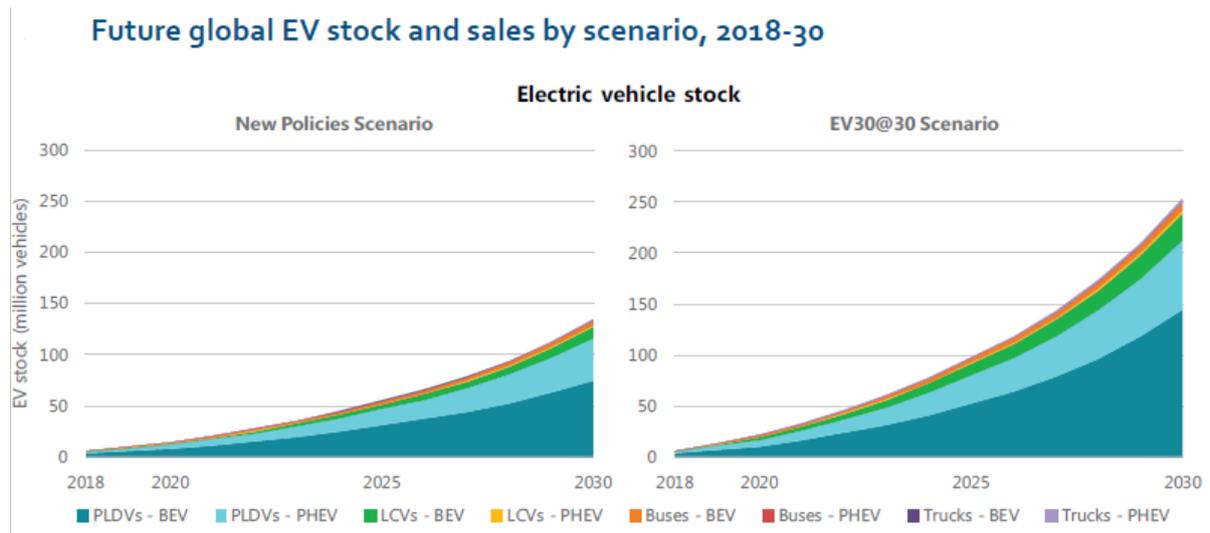


FIGURE 1 – Ventes envisagées de véhicules électriques pour différents scénarios, de 2018 à 2030 [2]

Le premier scénario "New Policies Scenario" suit l'évolution actuelle du marché, le second prend en compte la campagne internationale EV30@30 d'incitation à la transition vers la mobilité électrique

Notes : PLDVs (Passenger Light-Duty Vehicles) = Véhicule de tourisme léger; LCVs (Light-commercial vehicles) = Véhicule utilitaire léger; BEV (Battery electric vehicle) = Véhicule tout électrique; PHEV (Plug-in Hybrid Vehicle) = Véhicule hybride rechargeable

Au vu de l'énorme marché potentiel et des évolutions envisagées, l'industrie du lithium-ion et les milieux académiques ont axé leurs recherches sur le gain en densité d'énergie volumique et massique, la diminution des coûts et l'amélioration de la sécurité des systèmes.

En effet, les principaux freins identifiés auprès de potentiels futurs utilisateurs de véhicules électriques sont [3] :

- Une autonomie estimée comme trop faible

Avec un pack batterie d'environ 50 kWh, une voiture compacte de type Nissan Leaf ou Renault Zoé peut parcourir entre 200 et 300 km. La peur de tomber en panne, associée à de longues durées de charge et un réseau de bornes de recharge encore peu développé, font craindre aux potentiels utilisateurs des difficultés quant à la réalisation de longs trajets [4]. Contrairement à un véhicule thermique pouvant récupérer la totalité de son autonomie (soit +/- 1000 km) en une dizaine de minutes, le véhicule électrique peut récupérer au mieux 250 km d'autonomie (soit 70%) en 55 minutes dans le cas d'un super chargeur 50 kW DC (3x80A) encore peu répandu ou en 2 heures dans le cas d'un chargeur 22 kW AC (3x32A)[5].

Dans ce sens, l'hybride rechargeable semble être un bon substitut en combinant un moteur thermique pour les trajets autoroutiers à une batterie pour l'intra-urbain. Malheureusement ce type de véhicule souffre d'une faible autonomie en mode tout électrique, en général de l'ordre de 50 km, d'une perte de place importante dans le coffre due au pack batterie et d'un surcoût important d'environ 10 000€ par rapport au modèle strictement thermique.

- Un coup important associé à une offre encore limitée

Avec une soixantaine de modèles tout électriques ou hybrides disponibles en 2020 [?], le choix reste encore restreint et principalement axé sur les catégories citadines et petites compactes. D'autant plus que le budget moyen pour accéder à ce type de véhicule reste proportionnellement élevé, typiquement autour de 30 000€, hors aide d'état.

Ces chiffres sont tout de même à relativiser car à l'usage, ces véhicules se révèlent bien moins couteux avec un prix au km de l'ordre de 0,02 € contre en moyenne 0,1 € pour un véhicule thermique, hors entretien [6].

- Des problématiques importantes de sécurité notamment suite au vieillissement des packs batteries

Très sensibles aux conditions de vieillissement appliquées, les packs batteries emportés sur les véhicules peuvent se révéler dans de rares cas extrêmement dangereux. La dégradation des composants internes des cellules, notamment dans le cas de vieillissement à froid et/ou de courants trop importants, peuvent amener à l'emballement thermique du pack [7]. Dans le pire des scénarios, le pack peut alors déclencher un incendie très violent auto-alimenté par les composants des cellules, notamment les oxydes utilisés comme matériaux d'électrodes et les solvants d'électrolyte. Ces incendies ont aussi pour conséquence de relâcher une grande quantité de gaz, certains hautement toxiques, avec notamment la présence du fluorure d'hydrogène, gaz particulièrement corrosif et mortel.

Même si à l'heure actuelle les cas d'emballements thermiques spontanés restent extrêmement marginaux, la problématique concerne dorénavant plus spécifiquement le cas des véhicules accidentés pour lesquels l'intégrité structurelle du pack peut être mise en danger, et aussi une éventuelle défaillance dans le circuit de régulation de charge qui peut alors entraîner la surcharge du pack et son explosion.

Pour répondre à ces problématiques, plusieurs stratégies ont alors été envisagées par les industriels. On peut notamment citer la transition vers des électrolytes tout-solide censés être plus stables en cas de problème, l'ajout d'éléments de sécurité type fusible, ou encore l'augmentation des tailles de packs permettant de diminuer les densités de courant appliqués aux éléments, tout en gagnant en autonomie.

On peut par exemple citer la *Tesla modèle S P100D* et son pack de 100 kWh proposant une autonomie de plus de 600 km [8]. Cependant, cette dernière stratégie présente aussi de nombreux désavantages. Outre des temps de recharge allongés, des problèmes de disponibilité des matières premières vont rapidement apparaître si cette tendance à l'augmentation des tailles de pack se confirme.

Parmi les matières particulièrement surveillées, on retrouve notamment le cobalt classé comme matériau critique par l'Europe depuis 2017. La figure 2 présente la taille de pack et la quantité moyenne de cobalt utilisée.

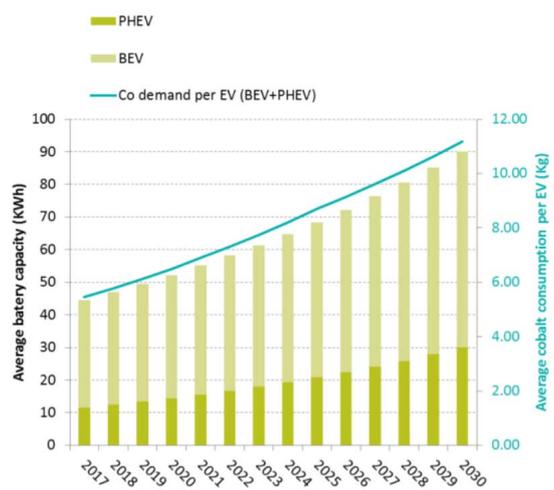


FIGURE 2 – Énergie et quantité moyenne de cobalt par pack batterie pour des véhicules électriques [9]

Dans ce contexte l'accumulateur lithium-titanate utilisant une électrode négative à base d'oxyde de titane apparaît alors comme une bonne alternative pour remplacer le graphite, aussi considéré dans le cas de sa forme naturelle comme matériau critique vis-à-vis de l'Europe. Ces accumulateurs ont de nombreux avantages. En travaillant à des régimes de courant plus élevés, ils permettent pour une même densité de

Développement d'électrodes négatives à base d'oxydes mixtes de Titane et de Niobium pour accumulateurs Li-Ion

courant de diminuer la taille du pack et ainsi de réduire la quantité d'éléments critiques comme le cobalt. En outre, ils permettent d'effectuer des recharges très rapides, de l'ordre de la dizaine de minutes pour récupérer 80% de l'énergie de la batterie tout en assurant la sécurité des utilisateurs comme cette électrode négative limite les emballements thermiques. De plus ils disposent d'une cyclabilité très supérieure aux cellules classiques avec plus de 20 000 cycles réalisables.

Proposées dans les années 2000, ces cellules dites *LTO* sont principalement commercialisées par le fabricant de cellules Leclanché et la société Toshiba avec leurs cellules "Super Charge Ion Battery" ou SCiB. Elles adressent une très large variété d'applications, pouvant aller du stockage d'énergie combiné à une production intermittente, au système aéronautique (drone), en passant par des applications orientées mobilité comme source d'énergie principale ou associées à des circuits de sécurité. On retrouve notamment ce type de batteries dans la nouvelle Mazda3 ou encore comme source d'énergie de secours dans le nouveau train à très haute vitesse Japonais *Shinkansen*.

Malheureusement comme on peut le voir sur la figure 3, ce matériau peine à s'imposer.

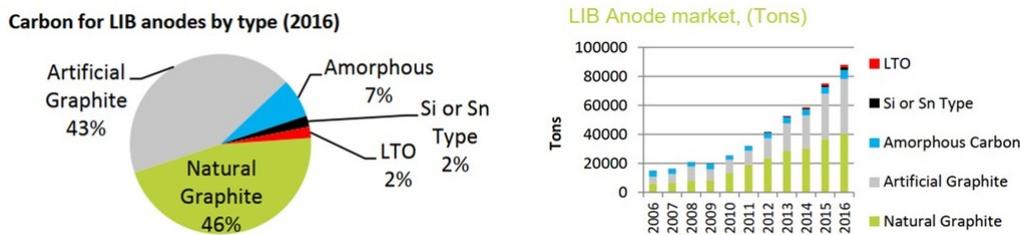


FIGURE 3 – Marché des différents matériaux d'électrodes négatives [10]

Une faible capacité massique associée à un potentiel de travail élevé confère en effet à ce type de cellule une faible densité d'énergie. Il en résulte alors un coût au kilowatt.heure plus important que pour les autres chimies de cellule, comme le montre la figure 4.

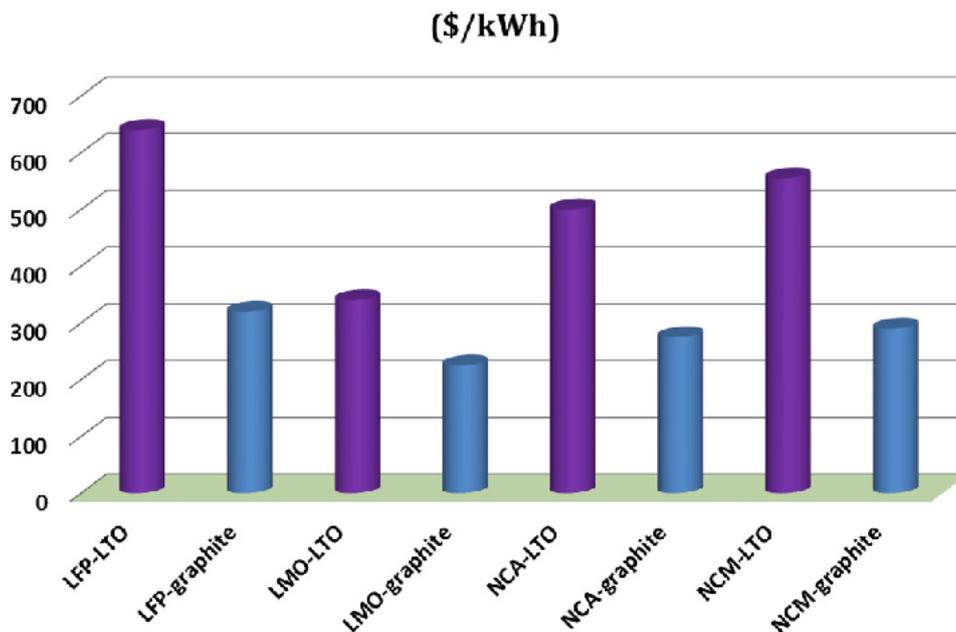


FIGURE 4 – Coûts au kilo watt heure des différentes chimies de cellule [11]

Proposant un mode de fonctionnement similaire, les oxydes mixtes titane niobium, combinent les avantages précédemment listés à une capacité en lithiation deux fois supérieure à celle du LTO. Identifiés dans les années 60, ces composés de stœchiométrie $Ti_xNb_yO_z$ sont de plus en plus étudiés. Récemment l'entreprise Toshiba a annoncé vouloir commercialiser une nouvelle version de leurs cellules SCiB utilisant ces types de composés [12]. Toutefois, malgré les annonces, on ne trouve toujours pas de cellules dans le commerce utilisant un de ces composés comme électrode négative, preuve qu'il y a encore de nombreux défis à relever. La figure 5 présente la durée de vie mesurée en cyclage à 1C sur des cellules 49 Ah NMC/graphite et NMC/ $TiNb_2O_7$.

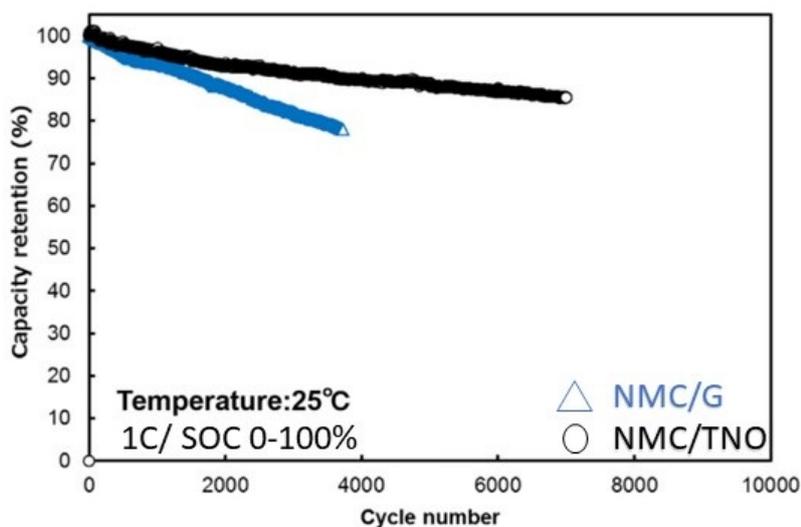


FIGURE 5 – Comparaison des durées de vie de cellule en fonction de leurs chimie d'électrode négative [12]

L'objectif de ce travail de thèse a consisté à évaluer l'utilité de ce type de matériaux comme électrodes négatives d'accumulateurs Li-Ion. Nous nous focaliserons cependant sur le composé $TiNb_2O_7$, matériau présentant le rapport Ti/Nb le plus intéressant. Différents points ont pu être abordés après s'être appuyés sur une étude bibliographique approfondie. Nous avons testé différentes techniques de synthèse afin de sélectionner celle qui sera la plus adaptée à la mise en œuvre d'électrodes de bonne qualité. Par la suite, le comportement du matériau en électrochimie a pu être étudié en détail. Une étude de l'évolution de la structure par diffraction des rayons X a par ailleurs été réalisée pour comprendre l'effet de la lithiation de ces composés. Enfin, l'évaluation de la production de gaz par ce type de matériaux, une problématique importante de cette famille, a aussi été menée.

Chapitre I

État de l'art

A) Préambule

L'objectif de ce chapitre sera de présenter l'état de l'art actuel dans le domaine des oxydes mixtes Ti/Nb dans le cas de leurs utilisations comme matériaux d'électrode négative à haut potentiel.

Pour ce faire nous débiterons par un bref rappel du fonctionnement général d'un accumulateur électrochimique, puis aborderons plus spécifiquement la thématique des batteries lithium-ion, au travers des différents éléments qui les constituent ainsi que leurs interactions.

Par la suite, un développement plus spécifique autour de l'électrode négative et des challenges liés sera effectué. Ce sera l'occasion de faire un bref rappel des matériaux pouvant occuper cette fonction et des problématiques associées.

L'intérêt des technologies dites de "puissance" ainsi que les besoins associés seront alors présentés. L'utilisation, dans ce cas spécifique, de matériaux d'électrodes à base d'oxydes de titane, tel que les différents polymorphes du TiO_2 sera présenté. Le développement et l'utilisation de la spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, plus couramment appelée LTO, comme électrode négative seront également discutés.

Enfin, pour conclure cette étude bibliographique, nous passerons en revue la littérature traitant des phases de Wadsley-Roth et les différentes compositions d'oxydes mixtes titane/niobium qui les constituent. Nous développerons alors les diverses formulations mises au point, les techniques de synthèses utilisées ainsi que les axes d'amélioration envisagés. Les différents mécanismes observés lors de l'utilisation de ce type de matériaux seront aussi présentés.

1) Fonctionnement général d'un accumulateur électrochimique

Les accumulateurs (aussi appelés batteries par abus de langage), sont des dispositifs de stockage d'énergie électrique sous forme chimique mettant en jeu deux couples d'oxydo-réductions réversibles. Les accumulateurs sont considérés comme des générateurs électrochimiques secondaires car pouvant être rechargés via une alimentation électrique extérieure, permettant ainsi d'effectuer plusieurs cycles de charge/décharge à la différence des générateurs primaires, les piles, qui ne peuvent fournir qu'une décharge.

Constitué de trois principaux éléments, l'électrode positive, l'électrode négative et l'électrolyte, le principe de fonctionnement de l'accumulateur repose sur le transfert d'ions d'une électrode à l'autre, sous l'effet du champ électrique créé par la différence de potentiel entre les électrodes ainsi que par diffusion liée au gradient de concentration pouvant apparaître dans l'électrolyte. Lors du fonctionnement de la cellule en charge, l'électrode négative est le siège d'une réaction de réduction consommant des ions lithium et des électrons (elle joue ainsi le rôle de cathode), les matériaux de l'électrode positive subissant alors une oxydation, produisant des ions lithium et des électrons.

En décharge, soit la phase d'utilisation de l'accumulateur, les ions libérés par oxydation de l'électrode négative viennent se réduire à l'électrode positive, jouant cette fois-ci le rôle de cathode. Un flux d'électrons, dû à ces deux réactions électrochimiques, est alors récupéré dans le circuit électrique extérieur : le courant électrique.

Un accumulateur peut être décrit selon quatre principales grandeurs physiques. En premier lieu, sa capacité, Q , exprimée en Ah, informe de la quantité de charge électrique que peut délivrer la cellule à un courant donné pendant une période donnée.

La seconde grandeur à prendre en compte est la tension ou potentiel de la cellule U , exprimée en V. Cette valeur correspond à la différence des potentiels d'oxydo-réduction des couples redox, utilisées à la cathode et à l'anode. Cependant, celle-ci n'est pas constante lors de la décharge de l'accumulateur : elle débute à sa valeur la plus haute jusqu'à atteindre la tension de coupure, qui correspond à la limite minimale d'utilisation avant dégradation irréversible de l'accumulateur.

Le troisième paramètre capital est la densité d'énergie fournie par la cellule. Celle-ci peut aussi bien être massique (Wh.kg^{-1}) ou volumique (Wh.L^{-1}). Ce paramètre renseigne sur l'énergie de la batterie, vis-à-vis de son poids ou de son volume. Ce paramètre est particulièrement important pour les applications mobiles, dans lesquelles une grande densité à la fois massique et volumique est nécessaire afin de garantir une autonomie satisfaisante sans pour autant que la batterie soit lourde/ imposante.

Le dernier paramètre clé est la cyclabilité de l'accumulateur. En effet, celle-ci indique un nombre de cycles théoriques pour lequel l'accumulateur peut fournir une capacité en décharge définie, en générale équivalente à 80% de sa capacité initiale. La cyclabilité d'une batterie peut aussi être grandement impactée par le régime de décharge utilisé ainsi que la profondeur de décharge ou DoD (*Depth Of Discharge*), ou encore la température de fonctionnement. La durée de vie totale d'un accumulateur est donc liée à sa cyclabilité mais intègre aussi la problématique du vieillissement calendaire.

On trouve encore à l'heure actuelle plusieurs technologies différentes d'accumulateurs électrochimiques dans le commerce, comme par exemple les batteries au plomb destinées au démarrages des moteurs thermiques.

On retrouve aussi, pour certaines applications spécifiques comme l'aéronautique, des batteries au Nickel Cadmium (Ni-Cd), ou encore au Nickel-Hydrure métallique (Ni-MH) mais ce sont les batteries lithium-ion (Li-ion) qui se sont imposées de manière très majoritaire sur le marché depuis maintenant presque 20 ans. Ce sera l'objet de la partie suivante.

B) Les accumulateurs rechargeables et la technologie lithium-ion

Prédominante sur le marché des accumulateurs pour les applications portatives, la technologie lithium-ion a été développée dans les années 1980 puis commercialisée par Sony Energitech en 1991. Le principe de cet accumulateur repose sur l'échange d'ions Li^+ entre deux électrodes positive et négative au travers d'un électrolyte.

Métal alcalin à la fois très électronégatif (-3,04 V vs. Électrode Standard à Hydrogène, ESH) ainsi que d'un faible rayon atomique (80 pm) le rendant particulièrement mobile, le lithium est l'élément solide le plus léger de la classification périodique avec une masse volumique $M_{vLi} = 0,534 \text{ g.cm}^{-3}$ [13]. Sa faible masse molaire, ainsi qu'une capacité théorique de 3860 mAh.g^{-1} permettent d'atteindre des densités d'énergie massique très élevées [14].

Il est cependant possible de distinguer deux principaux types d'accumulateurs reposant sur l'échange d'ions lithium. On trouve d'une part les accumulateurs au lithium-métal. Bien qu'étudiés depuis les années 1900 [15], c'est dans les années 1970 qu'apparaîtront les premiers accumulateurs fonctionnant grâce au lithium à l'état métallique.

Développement d'électrodes négatives à base d'oxydes mixtes de Titane et de Niobium pour accumulateurs Li-Ion

Lancé en 1972 par Exxon, l'accumulateur au lithium utilise dans un premier temps une électrode positive de MoS_2 placée face à une électrode négative de lithium métallique [16]. Le lithium passe ainsi de la forme ionique à la forme métallique après précipitation sur l'électrode négative.

Cette technologie, bien que développée la première, n'a jamais pu être distribuée à grande échelle en raison de sa faible fiabilité et des problèmes de sécurité rencontrés. En effet, de nombreux cas d'incendie ont pu être observés suite à des court-circuit [17][18] dus notamment à la croissance de dendrites entre les deux électrodes [19][20].

Suite à ces nombreux incidents, l'utilisation de lithium métallique sera rapidement abandonnée [21]. Le prix Nobel de Chimie 2019 S. Whittingham et son groupe [22][23] proposeront alors l'utilisation de matériaux d'insertion.

Le second type d'accumulateur est la cellule Li-ion dans laquelle les ions lithium se déplacent au travers d'un électrolyte liquide entre deux structures hôtes où ils vont venir s'insérer. Composées de matériaux dits d'insertion, les électrodes positives, aussi appelées par abus de langage cathodes, sont principalement composées d'oxydes métalliques dans lesquelles vont diffuser les ions Li^+ . Dès lors, une grande variété de matériaux inorganiques est alors envisagée pour servir d'électrodes hôtes au lithium.

Les principales chimies et caractéristiques intrinsèques des électrodes positives sont présentées dans le tableau I.1.

TABLE I.1 – Chimies d'électrodes positives utilisées dans les batteries Lithium-Ions

Comparaison des différentes chimies d'électrodes positives face à une électrode négative de graphite				
Chimies d'électrodes	Tension typique (V)	Densité d'énergie pratique en cellule		Stabilité
		Massique (Wh.Kg^{-1})	Volumique (Wh.L^{-1})	
Oxyde de Cobalt (LCO)	3,8	195	560	-
Nickel-Cobalt-Aluminium (NCA)	3,6	220	600	-
Nickel-Cobalt-Manganèse (NCM)	3,6	205	580	+/-
Phosphate de fer lithié (LFP)	3,2	90-130	330	++
Spinnelle Manganèse (LiMn_2O_4)	3,9	150	420	+

Les structures cristallographiques peuvent quant à elles être soit bidimensionnelles (type lamellaire comme le LCO ou le NMC) soit tridimensionnelles (spinnelle pour le LMO ou olivine pour le LFP). L'objectif est d'avoir des matériaux à potentiel de travail élevé vis-à-vis du Lithium, stables électrochimiquement et thermodynamiquement, à haute capacité, sans pour autant subir une expansion volumique trop importante lors de l'insertion du lithium.

Afin d'assurer le rôle d'électrode négative, le graphite sera retenu de par son potentiel standard proche de celui du couple Li^+/Li et de sa faible dilatation volumique.

C) L'électrode négative

La majeure partie des cellules lithium-ion actuelles ont un fonctionnement dit en "*rocking chair*" en opposition aux batteries lithium métal. Quelle que soit la chimie d'électrode positive utilisée, on retrouve la plupart du temps une électrode de graphite comme électrode négative.

1) Le graphite

Le graphite, au même titre que le diamant, est une espèce minérale constituée uniquement de carbone résultant d'un arrangement atomique spécifique. Chaque atome de carbone est lié dans un plan à trois autres atomes formant alors des angles à 120° et distants chacun de 0,14 nm.

Ces atomes, répartis en hexagone, sont fortement liés entre eux par des liaisons covalentes, à la fois de type σ pour ses électrons sp^2 ainsi que π pour son électron p . Il en résulte alors une grande mobilité des électrons au sein de la structure assurant des conductivité électriques et thermique importantes. Ces feuillets en nid d'abeilles, appelés plans de graphène, sont séparés d'environ 0,34 nm [24].

Ces feuillets peuvent se distribuer sous deux polytypes différents aux paramètres de mailles identiques, $a = 2.46 \text{ \AA}$ et $c = 6.71 \text{ \AA}$. Le premier, graphite-2H, très majoritaire constitue un système cristallin hexagonal dans un groupe d'espace $P 63/mmc$. Les feuillets de graphène forment alors un empilement de type ABAB où le plan B est translaté de $a/\sqrt{3}$ par rapport au plan A.

Le second, graphite-3R, n'est présent que sous forme de traces. Il s'agit alors d'un système cristallin trigonal à réseau rhomboédrique, présentant un empilement de type ABCABC. Dans les deux cas, on retrouve cependant des liaisons faibles de type *Van Der Waals* entre les feuillets, expliquant ainsi les phénomènes d'exfoliation observés lors de la lithiation du matériau. La structure du graphite est présentée dans la figure I.1[25].

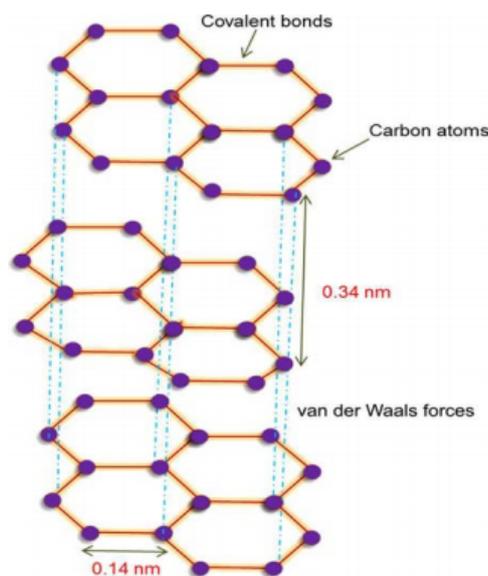


FIGURE I.1 – La structure du graphite et ses feuillets de graphènes

En fonction de l'application, les accumulateurs Li-Ion utilisent soit du graphite artificiel soit du graphite naturel.

Peu coûteux, et facile à mettre en œuvre, le graphite qualifié "d'artificiel" provient de manière majoritaire du retraitement de déchets de l'industrie pétrochimique par graphitisation d'un mélange de coke de pétrole et de brai de houille, placé en atmosphère inerte entre 2500 et 3000°C. On trouve aussi du graphite d'origine naturelle mais son utilisation est tout de même moins répandue dans les batteries en raison de performances inférieures associées à un niveau de pureté moindre.

Au cours de la décharge, des ions lithium vont être libérés du côté de l'électrode positive conjointement à la formation d'un courant résultant de la libération d'électrons dans le circuit électrique. Les ions lithium vont alors diffuser dans l'électrolyte. Du côté de l'électrode négative, ils vont s'insérer dans sa structure selon la réaction I.1, via les chemins de diffusion situés entre les plans AB et présentés dans la figure I.2.

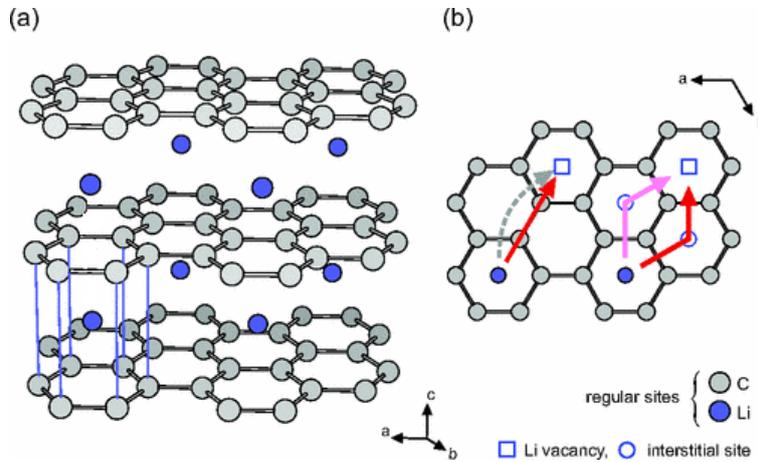


FIGURE I.2 – Structure cristalline du LiC₆ [26]
 (a) Selon le plan AB
 (b) Selon l'axe c

Il est possible de calculer la capacité spécifique du graphite en utilisant la loi de Faraday comme indiqué dans l'équation I.2. Complètement lithié, le graphite possède une capacité spécifique théorique de 372 mAh.g⁻¹ sur une plage de potentiel de fonctionnement allant de 1,2 V à 5 mV vs. Li⁺/Li.

$$Q_{thGraphite} = \frac{nxF}{3,6 \times 6 \times M_C} = \frac{1 \times 1 \times 96500}{3,6 \times 6 \times 12} = 372 \text{mAh.g}^{-1} \quad (I.2)$$

avec n : nombre d'électrons échangés, x : nombre de lithium, constante de Faraday F= 96500 C, masse molaire du carbone M_C= 12 g.mol⁻¹ et 3,6 pour l'homogénéité des unités dans l'équation

2) L'électrode de graphite : limitations

Bien que le graphite apparaisse comme un matériau idéal d'électrode négative grâce à ses propriétés physiques intéressantes (l'insertion et la diffusion aisées du lithium, sa capacité en décharge intéressante et son bas potentiel de travail), il connaît toutefois des limitations quant à son utilisation.

En effet, dès sa mise en œuvre dans l'accumulateur et son activation par ajout de l'électrolyte dans la cellule, une interface instable va se créer entre la surface de l'électrode et le liquide [27]. Le premier cycle de charge/décharge de l'accumulateur est alors primordial car il va finir de former cette interface et la stabiliser. De la qualité et la stabilité de cette interface, aussi appelée SEI pour *Solid Electrolyte Interface*, vont directement dépendre la durée de vie et les performances de l'accumulateur. La stabilisation de celle-ci, va donc être un point critique pour le bon fonctionnement de la cellule.

Bien qu'étudiés depuis plus de 30 ans, la composition exacte de cette couche [28] et les mécanismes qui la régissent [29] restent encore sujets à de nombreuses controverses et discussions, notamment sur la dépendance des résultats obtenus à la technique de caractérisation utilisée [30]. On peut cependant tirer une tendance et schématiser la composition de cette interface, épaisse d'environ 150 Å, comme présenté dans la figure I.3.

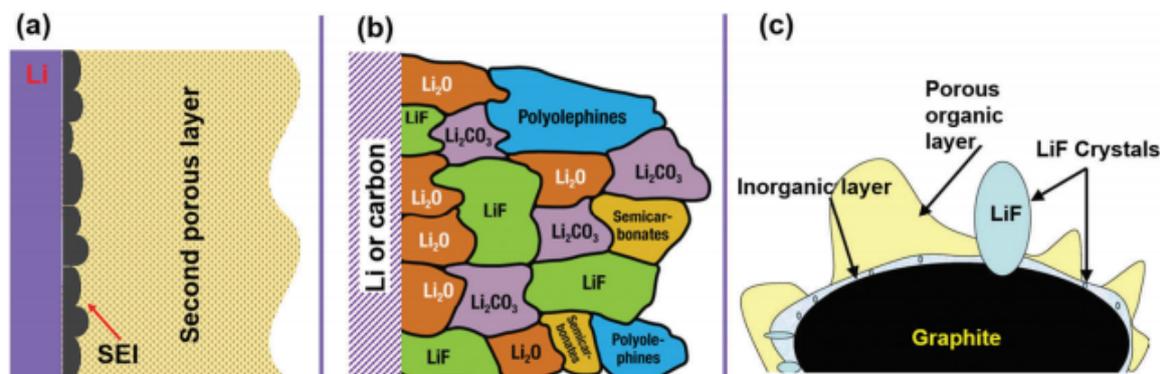


FIGURE I.3 – Représentation schématique de formation et de la composition de la SEI à la surface négative [31]
 a) Premier modèle dit "en double couche" [32], b) modèle en mosaïque ou " cluster" [33], c) modèle hybride "couche - cluster" [34]

Il est possible de résumer la composition de cette interface par différents domaines.

On retrouve alors des domaines à composante organique, issus de la réduction des solvants de l'électrolyte, majoritairement des carbonates, typiquement l'éthylène carbonate (EC), le propylène carbonate (PC) ou encore le diméthyle carbonate (DMC). Ces alkylcarbonates donnent lieu à la formation de polyoléfines plus ou moins stables dès le passage sous 1 V vs. Li^+/Li [35]. Des traces de carbonate de lithium, Li_2CO_3 , composé organométallique provenant de la réduction partielle des électrolytes, sont aussi observables.

D'autre part, on peut noter la présence de zones cette fois-ci à composante majoritaire inorganique. Les composés alors formés, principalement LiO_2 , sont essentiellement issus du lithium piégé lors de la formation de cette interface. Il est possible de retrouver des métaux de transition issus de la dégradation de l'électrode positive avec notamment du Nickel ou du Manganèse. Wandt *et al.* montrent par spectrométrie d'absorption X *operando* la présence de composés issus de la dissolution du manganèse ($\text{Mn}(0)$, MnO , $\text{Mn}(\text{II})$, Mn_2O_3 ainsi que MnO_2) aussi bien dans le séparateur que dans la couche de SEI [36], composés issus de la dégradation de la cathode de NMC 1-1-1. Enfin, on peut aussi constater la présence de cristaux de LiF provenant de la décomposition des sels de lithium utilisés dans l'électrolyte.

Il ne faut cependant pas perdre de vue que l'interface doit rester active électrochimiquement et continuer d'assurer la transition des ions lithium entre l'électrolyte et l'électrode négative [37]. C'est pour cela qu'un grand nombre de groupes s'attachent à optimiser le fonctionnement de ce matériau, que ce soit en variant la source et la morphologie du graphite utilisé [38][39], en formulant de nouveaux électrolytes en modifiant les solvants et sels utilisés, en ajoutant des additifs [40], ou encore par la stabilisation de la SEI via une formation électrochimique adaptée [41].

En parallèle de ce problème d'instabilité de couche de passivation, une seconde problématique peut intervenir. Étudiée depuis maintenant plus de 30 ans, la croissance dendritique du lithium à la surface de l'électrode négative de graphite au cours des cycles de charge / décharge est un réel problème que ce soit pour les performances de la cellule mais aussi pour la sécurité de l'utilisateur. En effet de nombreux accidents ont pu être observés suite à l'emballage thermique de cellules lié à un court-circuit interne généré par la croissance d'une dendrite et la perforation du séparateur par celle-ci [42][43][44]. La figure I.4 propose une représentation schématique du mécanisme à l'origine de ce phénomène.

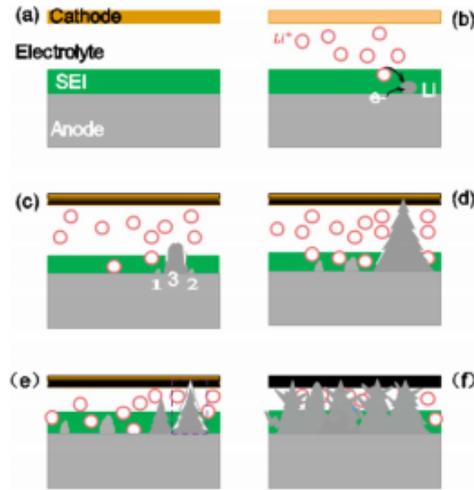


FIGURE I.4 – Représentation schématique de la formation d'une dendrite à la surface de l'électrode négative de graphite [45]

a) État pristine, b) Nucléation aléatoire du lithium, c) Début de croissance dendritique, d) Apparition de protubérances dendritiques, e) Dissolution des premières dendrites par impulsion à fort courant, aussi connue sous le nom "d'effet fusible" [46], f) État final avant emballement thermique

On retrouve un très grand nombre d'études sur le sujet, aussi bien théoriques qu'expérimentales, et ce dans des contextes très variés. On peut cependant citer Arora *et al.* qui produisent en 1999 le premier modèle mathématique concernant l'apparition de lithium métallique à la surface de l'électrode puis la croissance de dendrites [47]. Ce modèle permettra de mettre en évidence les conditions favorables (température, surtension, équilibrage...) à l'apparition de dendrites. Monroe et Newman introduiront quant à eux le concept d'énergie de surface dans le modèle de croissance des dendrites [19]. Tang *et al.* mettent ensuite en évidence l'importance des "effets de bord" en observant une croissance préférentielle des dendrites sur le contour de l'électrode [48].

D'un point de vue plus expérimental Guo *et al.* parviennent à réaliser une observation *in situ* de la croissance d'une dendrite grâce à une cellule en quartz spécialement mise au point [49]. Shen *et al.* utilisent quant à eux la microscopie à force atomique électrochimique (EC-AFM) pour caractériser *operando* la croissance de dendrites [50]. La stabilité de l'électrode négative de graphite reste encore un domaine très étudié par la communauté scientifique. Diverses solutions alternatives ont donc été envisagées pour remplacer totalement ou partiellement le graphite.

3) Les alliages type "LiM" et l'ajout de silicium

Une autre solution envisagée pour assurer le rôle d'électrode négative est l'utilisation d'alliage métallique de type Li_xM avec $M = Al, Ge, Sn, \text{ ou } Si$. Plutôt axée vers la densité d'énergie avec de fortes capacités spécifiques théoriques, la réaction de lithiation peut être décrite par l'équation I.3.



Les capacités théoriques de ces composés peuvent varier de 715 mAh.g^{-1} pour l'oxyde d'étain SnO_2 jusqu'à 4200 mAh.g^{-1} pour le silicium [51]. Bien que ces matériaux puissent paraître très intéressants au premier abord, leur utilisation est encore limitée par des problèmes de mise en pratique : une fois lithiés, ces matériaux subissent en effet une très forte dilatation volumique, équivalente à + 300% par exemple pour SiO_2 [52].

Outre les problèmes directement liés à la gestion de la pression interne dans la cellule pouvant entraîner un gonflement important des accumulateurs et donc, de sérieux problèmes de sécurité, comme dans le

cas des smartphones Samsung Galaxie Note S7 (cf. Annexe Fig.1), la cyclabilité de ce type de cellule est très faible dès lors qu'elles contiennent une forte proportion d'alliage. Cette forte dilatation/contraction aussi appelée "respiration" a pour conséquence la fracture et la re-formation permanente de l'interphase électrode-électrolyte, SEI, comme présentée dans la figure I.5.

A chaque début de cycle, une fine couche de SEI va se former sur les particules de silicium. Dès lors que la particule va commencer à gonfler, de nouvelles parties de silicium non passivées vont réagir avec l'électrolyte pour former à nouveau de la SEI. Pendant la diminution du diamètre de la particule lors de la délithiation, cette couche de SEI va à nouveau se fracturer, induisant alors de nouvelles surfaces sans SEI. La formation constante de SEI va donc avoir pour conséquence une surconsommation d'électrolyte ainsi que d'ions lithium.

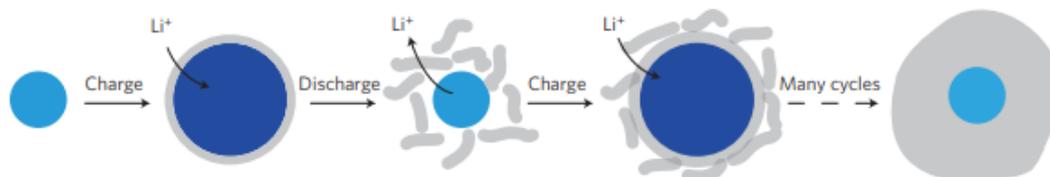


FIGURE I.5 – Représentation schématique de formation de la SEI à la surface des particules de silicium [53]

Il a aussi été rapporté [54] qu'une trop grande dilatation des particules actives pouvait avoir comme conséquence la déformation du réseau carboné assurant la percolation et donc la conductivité électronique au sein de l'électrode, entraînant alors la déconnection de certaines particules. Ce phénomène peut se traduire par des capacités irréversibles très importantes, de l'ordre de plusieurs centaines de mAh.g^{-1} , ainsi qu'une faible cyclabilité.

L'utilisation pratique de silicium est ainsi actuellement limitée à la réalisation de mélange ou *blend* dont le pourcentage n'excède pas 30% en masse [55].

D) Les électrodes négatives à haut potentiel

Malgré un marché massivement tourné vers les électrodes de graphite, ce matériau ne semble pas être le plus approprié dès lors que l'utilisation requiert des pics de puissance, et ce, sur une grande amplitude thermique. C'est typiquement le cas pour les véhicules électriques et hybride, induisant d'importants problèmes de sécurité eu égard à la taille des packs employés, souvent plusieurs dizaines de kilowatt heures.

De nombreux matériaux ont été envisagés, notamment l'emploi d'anode à haut potentiel. L'utilisation de ce type de technologie apparaît comme une réelle alternative, bien que contre intuitive car réduisant de manière importante la densité d'énergie en limitant la différence de potentiel entre l'anode et la cathode.

Parmi les composés étudiés, on retrouve la famille des oxydes de titane. Présentant de nombreux polymorphes, les oxydes de titane ont été très étudiés en tant que matériaux d'électrode négative et plus particulièrement les spinelles lithium-titane-oxygène (LTO). Ce matériau, bien que commercial, souffre d'une faible capacité spécifique théorique de 175 mAh.g^{-1} contre 372 pour le graphite limitant sa mise en œuvre. De nombreuses études ont aussi été menées sur les matériaux présentant des structures rutil, structure connue pour insérer du lithium. Enfin, d'autres types de matériaux sont envisagés avec notamment les phases de Wadsley-Roth, qui présentent des caractéristiques très intéressantes.

1) L'utilisation de matériaux à base de titane comme anode

Le dioxyde de titane TiO_2 a la spécificité de présenter un très grand nombre de polymorphes et de morphologies [56]. Chacune des structures de l'oxyde, reportées dans la figure I.6, va alors présenter des spécificités différentes. Depuis maintenant plus de 20 ans, le dioxyde de titane est envisagé comme matériau

d'électrode négative de par ses propriétés physicochimiques intéressantes qui en font un candidat de choix. En effet ce matériau a pour intérêt d'être extrêmement stable chimiquement et structurellement, de travailler à un potentiel de 1,7 V vs. Li^+/Li permettant d'éviter la formation de dendrites ou de SEI ou encore favorisant une très grande cyclabilité.

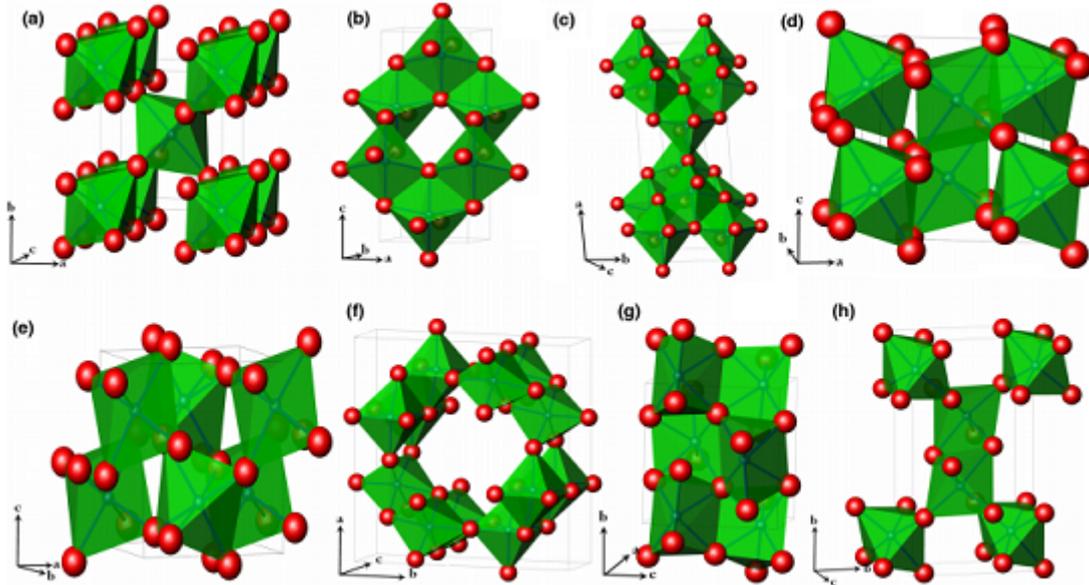


FIGURE I.6 – Structure atomique des différents polymorphes du TiO_2 : a) Rutile, b) Anatase, c) Brookite, d) Bronze, e) Columbite, f) Hollandite, g) Baddeleyite & h) Ramsdellite [57]

Malgré ces différentes qualités, TiO_2 connaît de sérieuses limitations : sa trop faible conductivité électronique a pour conséquence de réduire la cinétique de la réaction de lithiation décrite dans l'équation I.4, limitant ainsi grandement sa capacité pratique. Feng *et al.* rapportent des mobilités électroniques de l'ordre de $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ pour des nanofils de TiO_2 , soit entre 10 et 100 fois plus que pour une particule polycristalline [58].



De très nombreux groupes se sont attachés à trouver de nouvelles techniques de synthèse du dioxyde de titane, permettant ainsi la mise au point de nouvelles phases ainsi que des morphologies variées. Le tableau I.2 présente les différentes formes d'oxyde rapportées dans la littérature, leurs caractéristiques cristallographiques et leurs performances électrochimiques.

On remarque de suite que, pour chacune des phases testées, le passage à l'état nanostructuré permet un gain direct sur les capacités en insertion. Les phases rutiles et anatases issues respectivement de synthèses à haute et basse températures présentent une amélioration significative de leurs performances, multipliant par 8,5 la capacité d'insertion pour le rutile, d'après les travaux de Hu *et al.* [60] et doublant la capacité pour l'anatase, la portant à un atome de lithium par titane. Exnar *et al.* réussissent ainsi à obtenir des capacités réversibles stables de l'ordre de 50 mAh.g^{-1} , en système complet face à une contre électrode de $\text{LiNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_2$ [61].

L'amélioration est encore plus significative dans le cas de la brookite, issue d'une synthèse solvothermale à basse température, permettant de multiplier par un facteur 10 ses performances. Reddy *et al.* mettent cependant en évidence une très forte dépendance des performances à la taille des particules, identifiant un diamètre de 10 nm comme taille idéale [62] [63]. L'équipe observera par ailleurs une chute plus rapide des capacités en décharge que pour les autres matériaux.

TABLE I.2 – Performance électrochimique de l'oxyde TiO₂ en fonction de la phase utilisée [59]

Propriétés structurales et électrochimiques des différents polymorphes du TiO ₂					
Structure	Groupe d'espace	Densité	Paramètre de maille	Capacité en insertion (M)	
				Massif	Nanostructuré
Rutile	Tétraédrique - $P4_2/mnm$	4,13	$a= 4,59$ $c= 2,96$	0,1	0,85
Anatase	Tétraédrique - $I4_1/amd$	3,79	$a= 3,79$ $c= 9,51$	0,5	1
Brookite	Orthorhombique - $Pbcv$	3,99	$a= 9,17$ $b= 5,46$ $c= 5,14$	0,1	1
TiO ₂ -B (Bronze)	Monoclinique - $C2/m$	3,64	$a= 12,17$ $b= 3,74$ $c= 6,51$ $\beta= 107.298$	0,71	1,0
TiO ₂ -II (Columbite)	Orthorhombique - $Pbcm$	4,33	$a= 4,52$ $b= 5,5$ $c= 4,94$	N.C	N.C
TiO ₂ -H (Hollandite)	Tétraédrique - $I4/m$	3,46	$a= 10,18$ $c= 2,97$	N.C	N.C
TiO ₂ -III (Baddeleyite)	Monoclinique - $P2_1/c$	N.C	$a= 4,64$ $b= 4,76$ $c= 4,81$	N.C	N.C
TiO ₂ -R (Ramsdellite)	Orthorhombique - $Pbcm$	3,87	$a= 4,9$ $b= 9,46$ $c= 2,96$	N.C	N.C

Identifiée plus récemment, la phase bronze du dioxyde de titane [64] présente aussi une amélioration de ses performances lors du passage à l'état nanostructuré. Ce matériau a aussi l'avantage de présenter un mécanisme de lithiation en une seule étape, contrairement à l'anatase par exemple [65], ce qui permet un fonctionnement à haut régime sans perte significative de capacité. Par ailleurs avec une capacité de 160 mAh.g^{-1} montrée par Armstrong *et al.* [66], équivalente au LTO, et un plateau de travail plus bas à 1,5 V contre 1,7 V vs Li^+/Li , le TiO_2 (B) apparaît comme une alternative intéressante, mais une trop grande capacité irréversible au premier cycle, encore mal expliquée, a limité son développement.

Afin de contourner ces limitations, l'une des solutions envisagées a été l'utilisation de nanostructures 2 ou 3 D, par le biais de nano pétales, de structures poreuses ou encore via des particules de type cœur-coquille.

L'intérêt de ces structures réside dans la très large surface développée comprise entre 100 et $200 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ [67] permettant alors de travailler à haut régime en combinant insertion du lithium et processus capacitif.

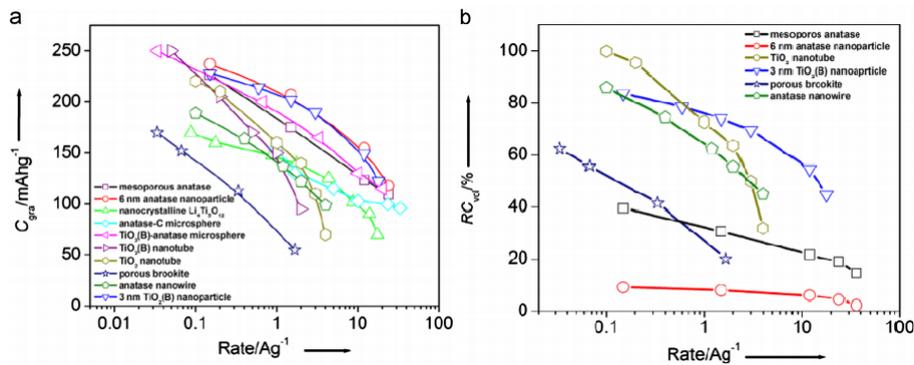


FIGURE I.7 – a) capacité gravimétrique (C_{gra}) et b) capacité volumique relative (RC_{vol}) pour les matériaux dont la densité est connue [68]

La figure I.7 compare les performances de divers matériaux en fonction de leurs morphologies. On peut alors noter que les nanoparticules de TiO_2 (B) présentent des capacités massiques similaires aux nanoparticules d'anatase d'un diamètre de 6 nm, la référence jusqu'ici. Cependant d'un point de vue volumétrique les capacités du TiO_2 (B) sont bien meilleures. Ren *et al.* expliquent cela par la structure des électrodes : les nanoparticules de TiO_2 (B) inter connectées entre elles forment des agglomérats plus denses permettant un gain en densité d'énergie [68].

Une autre stratégie pour gagner en capacité est l'utilisation de dopants ou de substituants. Bauer *et al.* rapportent l'utilisation de molybdène, pour former le composé $\text{Mo}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_2$ dont les capacités en cyclage sont présentées dans la figure I.8.

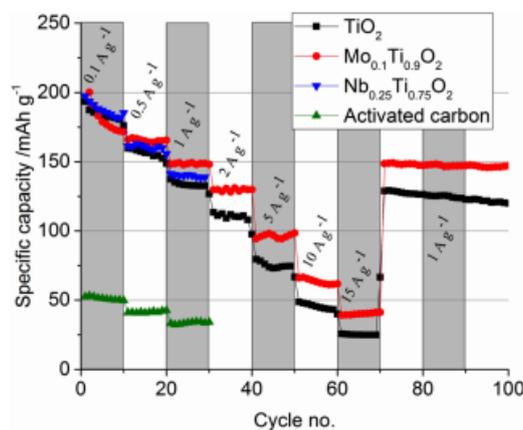


FIGURE I.8 – Performances en cyclages de titanates dopés par molybdène et niobium

La modification du degré d'oxydation du Ti ainsi qu'une plus grande surface développée par les particules selon la mesure de Brunauer, Emmett et Teller (BET) semblent être la raison de ses meilleures performances. Cependant il semblerait que la capacité gagnée soit uniquement due à des réactions de surface pseudo-capacitives et non à de l'insertion en tant que telle [69].

Enfin le dernier axe d'étude privilégié est la réalisation de structures hétérogènes combinant des nanotubes de carbone et des nanoparticules de TiO₂, comme l'ont notamment proposé Wang *et al.* [70]. Les résultats de leur étude sont présentés dans la figure I.9.

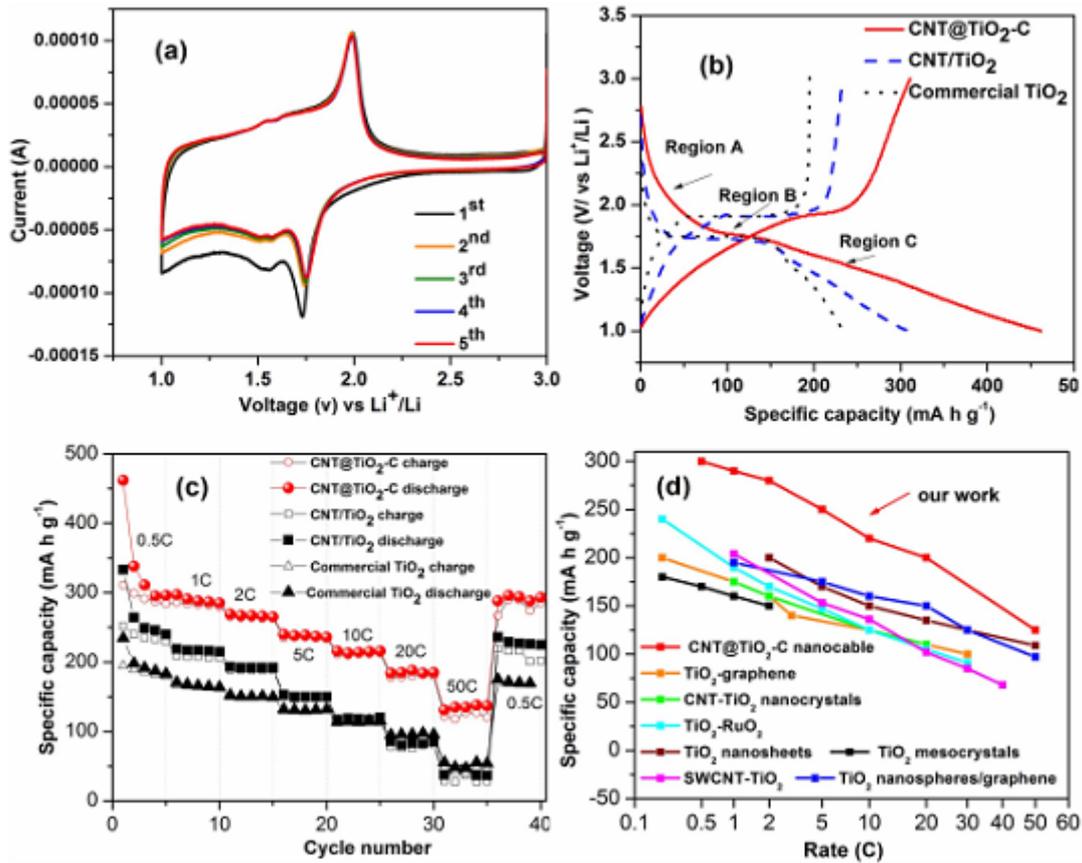


FIGURE I.9 – a) voltamogramme cyclique du composé TiO₂-C@CNT à une vitesse de balayage de 0,1 mV.s⁻¹, b) Profil de charge/décharge, c) Test en puissance d) Comparaison des résultats en puissance pour différents matériaux à base de TiO₂

On peut alors noter que le composite TiO₂-C / CNT présente de meilleures performances sur les tests en puissance que les autres matériaux à base de TiO₂. Les profils de charge / décharge semblent indiquer qu'il s'agit bien de lithiation et non de phénomènes de surface. Cette observation est confirmée par les deux pics observables sur le voltamogramme cyclique à 1,73 V (cathodique) et 1,98 V (anodique) vs. Li⁺ /Li correspondant bien au potentiel d'insertion du Li dans l'anatase. On peut alors envisager que la présence de nanotubes facilite l'évacuation des électrons dans l'électrode et permet ainsi la réduction de la résistance interne tout en assurant une meilleure diffusion au cœur du matériau. Il est aussi possible que les nanotubes soient électrochimiquement actifs et participent à l'insertion au vu des capacités obtenues entre 1,25 et 1 V vs. Li⁺ /Li et à la capacité irréversible du premier cycle.

Malgré ces différents résultats encourageants, le dioxyde de titane n'a pas encore été commercialisé dans les cellules Li-ion. Son utilisation sous forme de nanocristallites, nécessaire pour de bonnes performances, lui confère une densité volumique trop faible pour atteindre des densités d'énergies satisfaisantes en accumulateur complet. La spinelle Li₄Ti₅O₁₂ ou LTO est quant à elle commercialisée et représente 3% en volume des matériaux électrode négative pour accumulateurs Li-Ion [71].

2) Cas de la spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ou LTO

Développée dans les années 1990, la famille des spinelles lithium - titane - oxygène est rapidement apparue comme une électrode négative prometteuse.

Elle a été rapportée pour la première fois par K. M. Colbow *et al.* [72] qui mettent en évidence la position des divers éléments dans la maille. L'étude montrera également la présence d'un plateau de décharge biphasique à 1,55 V vs. Li^+/Li .

$\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est un cristal blanc, stable à l'air, isolant électronique [73] et présentant une structure en spinelle dans un groupe d'espace cubique $Fd\bar{3}m$. La figure I.10 présente les différentes structures atomiques du LTO. On peut alors noter que les sites tétraédriques $8a$ sont uniquement occupés par le lithium à la différence des sites octaédriques $16d$ partagés entre le lithium et le titane à hauteur de $1/5^{\text{ème}}$ dans le réseau cubique de l'oxygène formant alors une structure de type $[\text{Li}_3]_{8a}[\text{Ti}_5\text{Li}]_{16d}[\text{O}_{12}]_{32e}$.

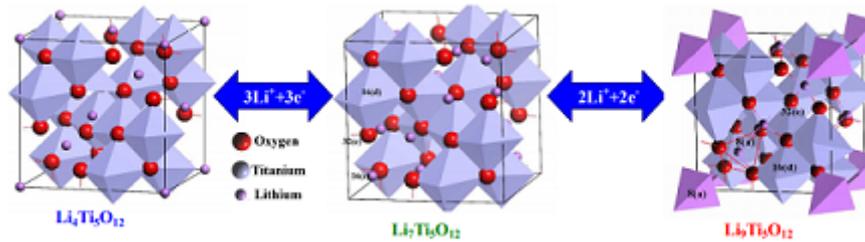


FIGURE I.10 – Structures atomiques des trois phases existantes du LTO : a) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, b) $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et c) $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$

Au cours de la lithiation, 3 atomes de lithium alors situés sur des sites $8a$ vont migrer vers des sites vacants $16c$. Les atomes de lithium qui s'inséreront par la suite dans le matériau iront sur le même type de site. Ce mouvement d'atomes a pour conséquence la formation d'une nouvelle phase $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ayant cette fois-ci une structure *rock salt* présentant un arrangement $[\text{Li}_6]_{16c}[\text{Ti}_5\text{Li}]_{16d}[\text{O}_{12}]_{32e}$.

Une troisième phase $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ résultant de la lithiation des sites $48f$ et proposant une capacité spécifique de décharge de l'ordre de $215,1 \text{ mAh.g}^{-1}$ contre 175 mAh.g^{-1} n'a cependant pu être obtenue que par lithiation chimique. Cette état correspond alors à la réduction complète des ions Ti^{4+} en Ti^{3+} contre un degré d'oxydation théorique du Ti à +3,4, conséquence d'une coexistence Ti^{4+} (40%) et Ti^{3+} (60%) [74].

Ohzuku *et al.* [75] mettent quant à eux en évidence l'excellente réversibilité de la structure vis-à-vis de l'insertion/extraction du lithium couplée à une variation volumique quasi nulle (inférieure à 1% contre 10% pour les électrodes négatives de graphite). Shu confirmera ces observations en mesurant l'évolution des paramètres de maille *ex situ* en fonction de la tension de cellule et présentée dans la figure I.11 [76].

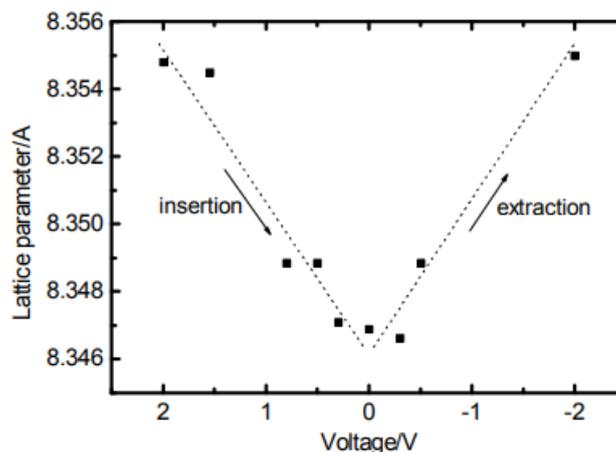


FIGURE I.11 – Variation des paramètres de maille de la spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ lors de la lithiation et délithiation

Cette constatation sera aussi confirmée par Colin *et al.* lors d'une mesure via diffraction des neutrons effectuée *in situ*. Cette mesure a aussi permis de réaliser une caractérisation plus précise des paramètres de maille pour les deux structures, présentée dans le tableau I.3 [77].

TABLE I.3 – Données cristallographiques pour le LTO, spinelle et rock salt

Structure	Site de Wyckoff	Atomes	Occupation	Paramètres de Maille		
				<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>
Spinelle	<i>8a</i>	Li1	1.0	0.125	0.125	0.125
	<i>16d</i>	Li2	0.1667	0.5	0.5	0.5
	<i>16d</i>	Ti	0.8333	0.5	0.5	0.5
	<i>32e</i>	O	1.0	0.2625(1)	0.2625(1)	0.2625(1)
Rock Salt	<i>8a</i>	Li1	1.0	0	0	0
	<i>16d</i>	Li2	0.1667	0.5	0.5	0.5
	<i>16d</i>	Ti	0.8333	0.5	0.5	0.5
	<i>32e</i>	O	1.0	0.2576(3)	0.2576(3)	0.2576(3)

Bien que plusieurs techniques de synthèse telles que le sol-gel [78], l'utilisation de sels fondus [79], la coprécipitation [80], la mise en forme des électrodes comme par exemple l'électrostriction [81] ou encore l'atomisation (*spray-drying*) [82] soient rapportées dans la littérature, seules deux techniques sont couramment utilisées.

D'une part, la réaction de lithiation d'un oxyde de titane est réalisée par voie solide. La technique la plus courante est l'utilisation du TiO₂ anatase ou rutile comme source de titane et d'un sel de lithium, typiquement Li₂CO₃ ou encore LiOH, avant de les mélanger (avec ou sans solvant), de les broyer, puis de les calciner entre 700 et 1100°C pour des durées allant de 12 à 24 heures sous atmosphère ambiante [83].

Cette technique de synthèse peu coûteuse des spinelles LTO, utilisée à l'échelle industrielle, permet la préparation d'une grande variété de tailles de lots de matériaux allant de quelques grammes à plusieurs centaines. Plusieurs études [84][85] ont cependant rapporté une grande variabilité sur les performances en cyclage en fonction des paramètres de synthèse.

Ainsi, les réactifs utilisés, les conditions de broyage, la température de calcination ou encore la durée vont directement influencer les paramètres de maille des spinelles ainsi que la taille des grains et donc modifier la diffusion des ions de lithium dans la maille. Il est possible en optimisant la synthèse d'arriver à de très bonnes performances comme Hong *et al.* [86] avec 165 mAh.g⁻¹ à C/10 et 160 mAh.g⁻¹ à 4 C.

D'autre part, il est possible d'opter pour une voie de synthèse hydrothermale ou solvothermale, la différence étant liée au solvant utilisé, aqueux ou non. Fréquemment utilisée dans l'industrie, cette technique permet l'obtention d'un matériau très uniforme de taille nanométrique. La technique consiste à mélanger les précurseurs présents sous forme d'une solution puis d'amorcer la réaction de synthèse par un passage en autoclave. Cette première étape, effectuée sous pression, permet de réduire la température finale de calcination à 500°C, limitant ainsi la croissance des grains. Comme l'ont montré Lai *et al.* [87], le LTO issu de la voie solvothermale démontre une meilleure durabilité ainsi qu'une plus grande stabilité lors d'un cyclage à haut régime.

La figure I.12 présente la rétention en puissance et la cyclabilité du LTO [88]. On peut noter la grande stabilité du matériau : il fonctionne encore à 60C et ne perd pas de capacité, même après 100 cycles.

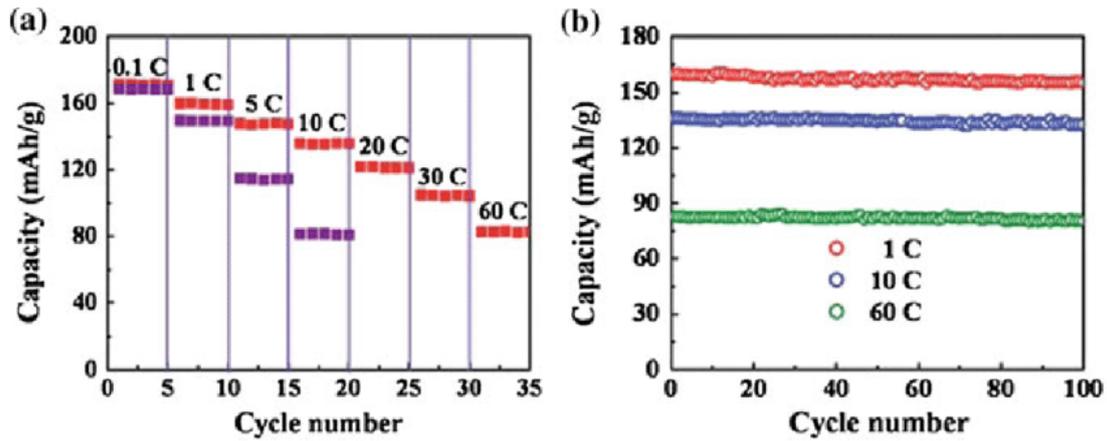


FIGURE I.12 – Performance du LTO en cyclage : a) rétention en puissance pour des régimes de 0,1 à 60C, b) capacité en décharge pour différents régimes allant de 1 à 60C

En dépit de ces avantages, plusieurs problématiques majeures sont apparues. Une faible capacité spécifique théorique de 175 mAh.g^{-1} pour $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ à 1,55 V vs. Li^+/Li confère aux éléments Li-Ion utilisant cette électrode négative une faible densité d'énergie, de l'ordre de 60 à 100 Wh.kg^{-1} contre plus de 200 Wh.kg^{-1} pour une cellule classique au graphite [89].

Par ailleurs, une génération de gaz importante [90] pendant les cycles de charge/décharge entrainant le gonflement des cellules a été observée. Bien que la production de gaz lors des premiers cycles, due à la réduction de l'électrolyte et à la formation d'une SEI stable, soit courante dans le domaine des batteries, le dégazage lié à l'utilisation de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ est différent : il est continu au cours de la vie de la cellule. La figure I.13 présente le gonflement d'une cellule souple a) avant activation, b) après activation et c) après formation [91].

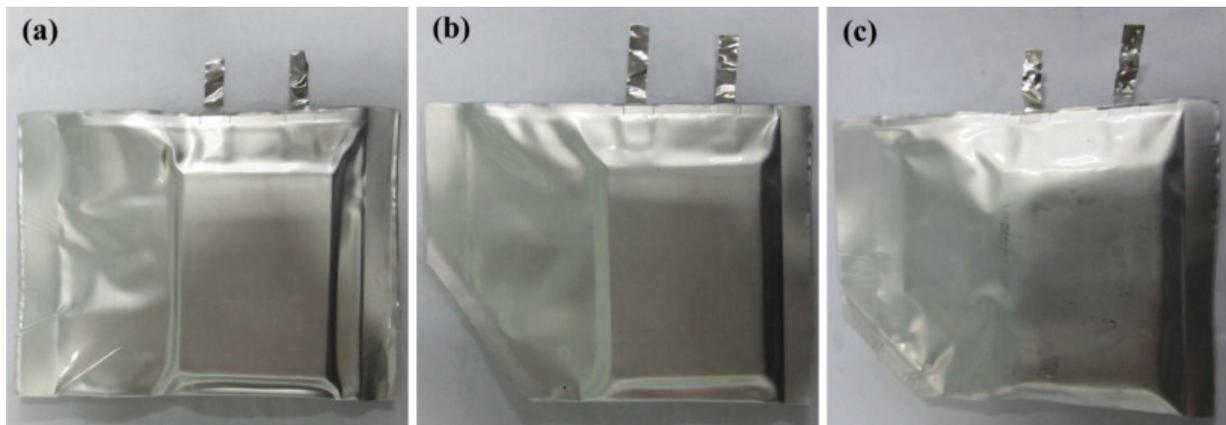


FIGURE I.13 – Gonflement à différentes étapes de l'assemblage d'une cellule souple

Cette problématique de génération de gaz a pu être observée avec quasiment tous les matériaux d'électrodes positives envisageables : $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Co}_y\text{Mn}_z)\text{O}_2$ (NCM) [92][93][93], $\text{LiMn}_{1,6}\text{Ni}_{0,4}\text{O}_4$ (spinelle 5 V) [94], LiMn_2O_4 (LMO), LiFePO_4 (LFP) ainsi que pour différents électrolytes [95].

De nombreuses équipes ont tenté d'expliquer la cause de ce dégazage et plusieurs théories restent à ce jour discutées. Une première théorie, proposée par He *et al.* met en cause la structure cristallographique du LTO et la présence de Ti^{4+} en surface du cristal [96]. Au contact du groupement carbonyle issu de l'électrolyte, le Ti^{4+} va former une liaison avec le doublet non liant d'un ion O^{2-} , pendant que les ions O^{2-} du TiO_2 vont réduire les groupements $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}$ menant à la formation de CO_2 . Ce processus est résumé en figure I.14.

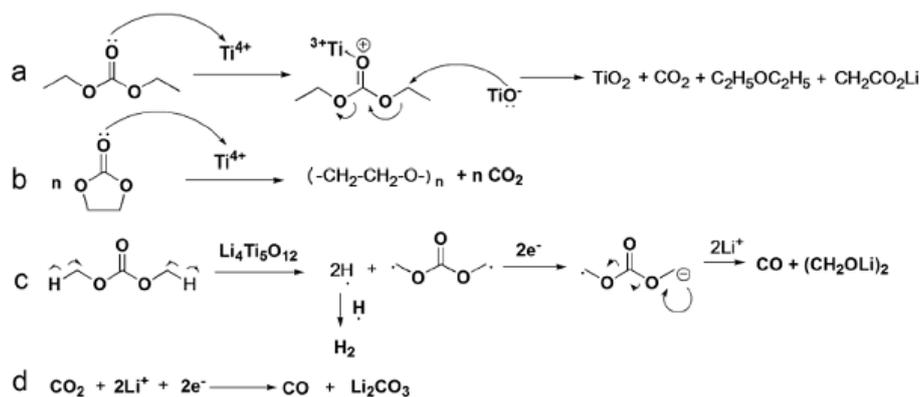


FIGURE I.14 – Réaction de réduction des carbonates à la surface du LTO

Ces observations rejoignent celles de Liu *et al.* qui supposaient qu'une présence de TiO₂ anatase sous forme de traces pouvait réagir avec les sels fluorés qui sont utilisés de manière quasi systématique dans les électrolytes d'accumulateurs Li-Ion. En effet, la diffraction de rayons X sur un échantillon de TiO₂ ayant trempé 1,5 mois dans un mélange de carbonates et de sel LiPF₆ laisse apparaître la présence d'une nouvelle phase, Li₂TiF₆.

A nouveau, ce composé semble être dû à la décomposition de l'électrolyte, ayant aussi pour conséquence la production de gaz. Le diagramme de DRX et la quantité de gaz produite en fonction du solvant sont présentés dans la figure I.15 [97].

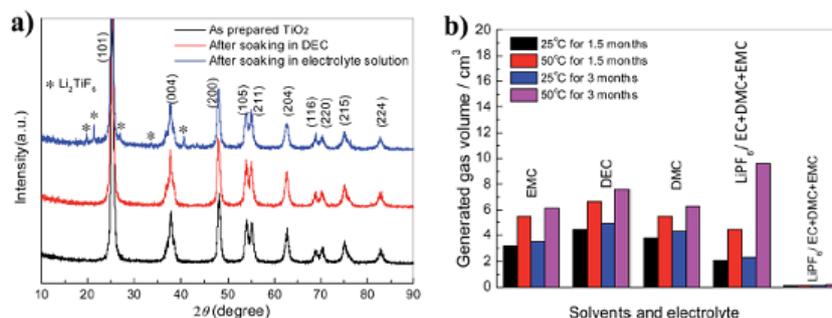


FIGURE I.15 – Diffraction de rayons X sur un échantillon de TiO₂ anatase mettant en évidence la formation d'une nouvelle phase et volume de gaz produit

Gao *et al.* [98] quant à eux pointent la formation d'une SEI non stable, dont la composition chimique varierait entre Li₂CO₃, LiF et R-OCO₂Li et qui dépendrait de la température à laquelle les cellules sont stockées.

Bernhard *et al.* ont mené une analyse des gaz par spectrométrie de masse sur des cellules LFP/LTO *operando* [99]. L'étude tend à montrer qu'une partie du gaz produit pourrait venir de traces d'eau présentes à la surface des électrodes de LTO.

De manière générale, ces problématiques ont contribué à ralentir la mise sur le marché du matériau et limiter le déploiement de la technologie, l'électrode négative de LTO ne dépassant pas les 3% de part de marché. En raison du potentiel de l'utilisation d'électrodes négatives à base de titane dans le cas de cellules de puissance, plusieurs équipes ont alors cherché à augmenter la capacité spécifique et la stabilité du composé notamment en utilisant un autre métal pour former un oxyde mixte de type Ti₂M_{2x}O_{4+5x}.

3) Les oxydes métalliques à structure rutile

La structure rutile désigne à la fois une forme cristallographique du dioxyde de titane mais aussi, plus généralement des espèces dont la formule de l'oxyde présente une stoechiométrie de type M⁴⁺O₂. Ces

oxydes présentent alors un système tétraédrique de groupe d'espace $P42/mnm$.

Dans le cas du TiO_2 , présenté dans la figure I.16, le rutile présente des paramètres de maille $b = 4,5933 \text{ \AA}$ et $a=c = 2,9592 \text{ \AA}$ soit un volume de $62,43 \text{ \AA}^3$ et une densité théorique relativement élevée de $4,250 \text{ g cm}^{-3}$.

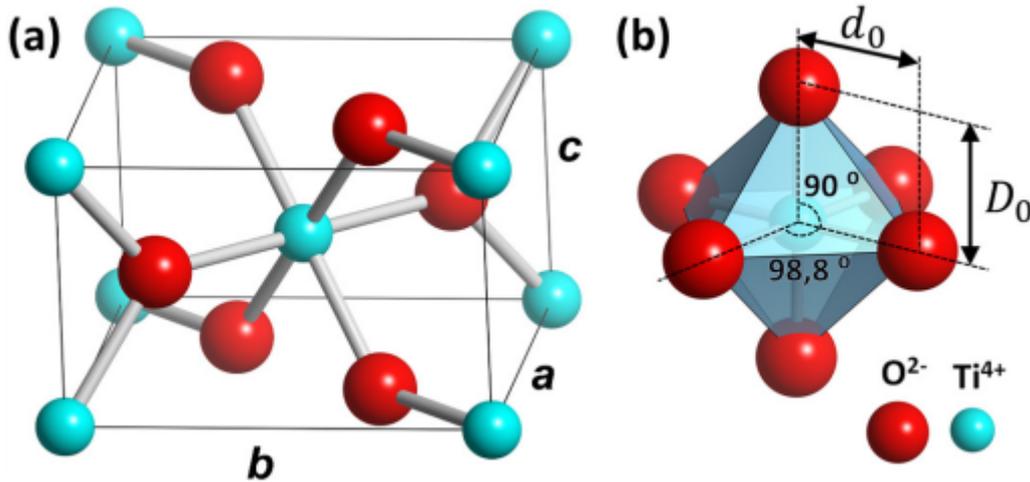


FIGURE I.16 – Représentation schématique a) de la structure rutile du TiO_2 , b) d'un octaèdre TiO_6 [100]

Chaque cation Ti^{4+} est alors entouré de 6 anions O^{2-} et situé à une distance de $1,955 \text{ \AA}$ formant alors des octaèdres. Ces octaèdres partagent leurs arêtes et forment des chaînes orientées dans la direction $[0\ 0\ 1]$. Les sommets des octaèdres sont alors reliés entre eux dans les directions $[1\ 1\ 0]$ et $[1\ \bar{1}\ 0]$.

Identifiés dès la fin des années 1970, les oxydes métalliques à structure rutile ont longtemps été envisagés pour assurer le rôle d'électrode négative. Murphy *et al.* ont montré que de manière générale, les composés à structure rutile présentaient une réversibilité quasi parfaite et une très faible évolution structurale. Suite à ces observations, l'investigation de composés comme $Li_{0,8}CrO_2$, $LiMoO_2$, $LiWO_2$, $Li_{1,3}RuO_2$, $Li_{1,5}OsO_2$, $Li_{1,5}IrO_2$ et $Li(Mo_{0,5}V_{0,5})O_2$ a montré que ce type de structure restait stable, même après l'insertion d'une grande quantité de lithium, tout en présentant une dilatation volumique raisonnable, entre 10 et 20% [101].

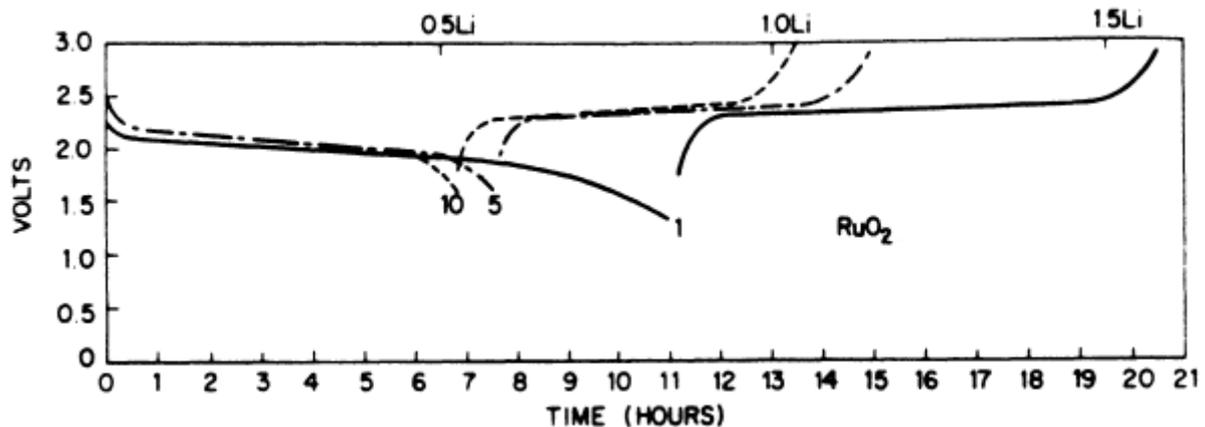


FIGURE I.17 – Courbe galvanostatique du RuO_2

La figure I.17 présente la courbe galvanostatique du composé RuO_2 obtenue à différents régimes de lithiation. On remarque la formation d'un plateau situé à $1,5 \text{ V vs. } Li^+/Li$ traduisant une réaction biphasique au sein du matériau due à la réorganisation des ions lithium dans la maille. On note cependant l'absence de capacité irréversible.

Des études par diffraction de neutrons sur des composés de type LiMoO_2 , LiRuO_2 et LiIrO_2 ont permis de mettre en évidence le positionnement du lithium sur les sites octaédriques disponibles [102][103].

Ces composés n'ont cependant pas été retenus comme réelles alternatives au carbone en raison de leur coût et de leur faible capacité en décharge, de l'ordre d'un atome de lithium par atome métallique.

Ces études ont cependant permis de mettre en lumière un type de matériaux particulièrement intéressant pour leurs cristallographies et leurs comportements électrochimiques : les phases de Wadsley-Roth.

4) Les phases de Wadsley-Roth

Les phases de Wadsley Roth constituent une classe particulière de matériaux présentant un arrangement atomique très spécifique. Il s'agit d'un arrangement en cisaillement à deux échelles qui est présenté dans la figure I.18. D'une part, on retrouve des octaèdres de type MO_6 , avec $\text{M} = \text{Ti}, \text{Nb}, \text{V}, \text{W}$, ou encore Re , reliés aux autres par leur sommet (cf figure I.18 - e). D'autre part, ces octaèdres vont former des blocs de tailles variables allant de 2×2 à 5×5 reliés entre eux, cette fois via les arêtes des octaèdres (comme présenté sur la figure I.18 - d).

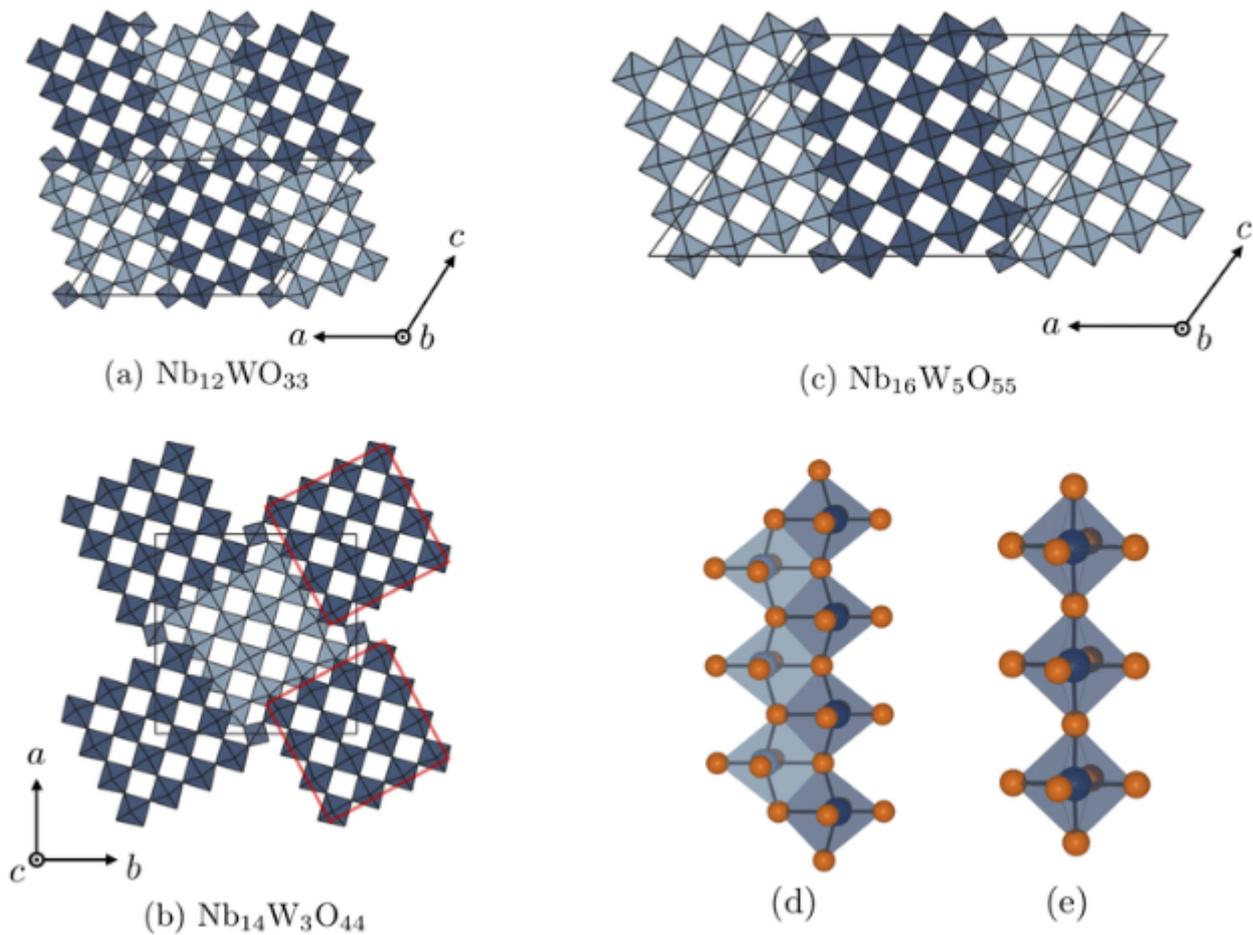


FIGURE I.18 – Structure cristalline de différentes compositions présentant une structure de type Wadsley Roth : (a) $\text{Nb}_{12}\text{WO}_{33}$ (groupe d'espace $C2$), (b) $\text{Nb}_{14}\text{W}_3\text{O}_{33}$ ($I4/m$), (c) $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ ($C2$)
Octaèdre MO_6 d) en bord de bloc et e) au centre d'un bloc [104]

On utilisera d'ailleurs la structure du trioxyde de rhénium ReO_3 [105] pour décrire le motif de base, formant des blocs dont la taille peut varier de manière croissante comme sur la figure I.18 avec (a) $\text{Nb}_{12}\text{WO}_{33}$ (3×4), (b) $\text{Nb}_{14}\text{W}_3\text{O}_{33}$ (4×4) et (c) $\text{Nb}_{16}\text{W}_5\text{O}_{55}$ (4×5).

Ces phases présentent alors trois intérêts particuliers quant à leur utilisation pour insérer du lithium. D'une part, elles sont mécaniquement très stables, ce qui leur permet ainsi de garder leur cohérence lors de la déformation des plans liés à l'insertion des ions lithium. D'autre part, elles présentent un très grand nombre de sites où un ion pourrait s'insérer.

Enfin, leurs structures leur confèrent de véritables canaux de diffusion dans la maille [106]. C'est notamment ce dernier point qui les rend particulièrement intéressantes pour une utilisation à haut régime puisque les ions parviennent à diffuser rapidement dans le cristal.

Fu *et al.* proposent une nouvelle phase en 2020, $\text{HfNb}_{24}\text{O}_{62}$, qui démontre des performances particulièrement intéressantes. La figure I.19 présente un résumé de ces performances [107].

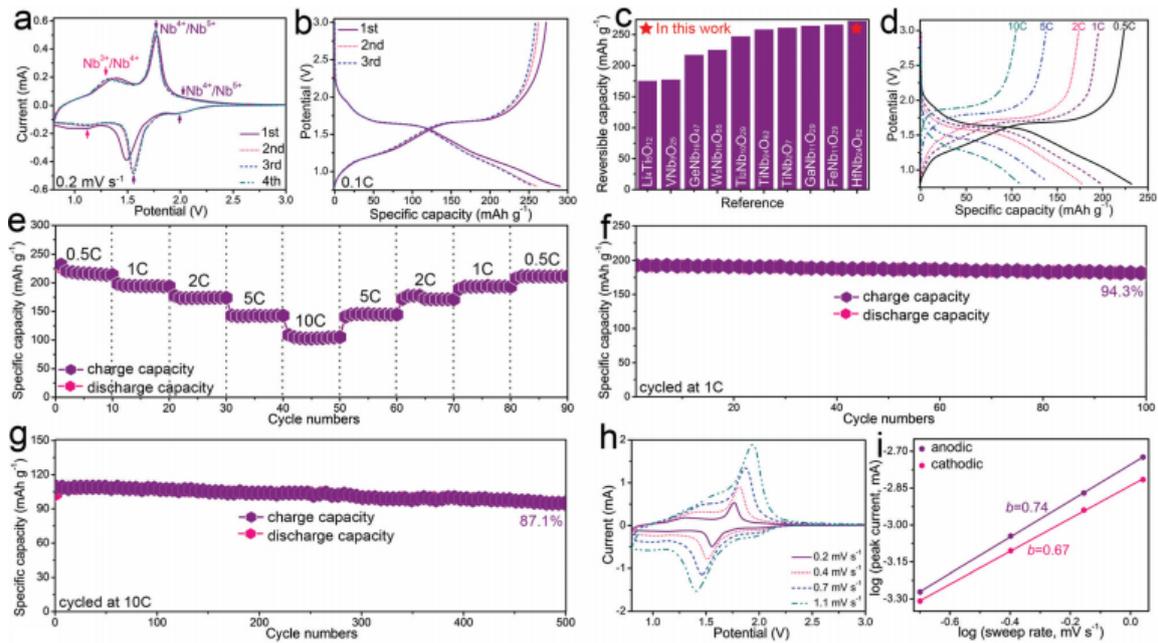


FIGURE I.19 – Performances électrochimiques du $\text{HfNb}_{24}\text{O}_{62}$: a) Voltamétrie Cyclique réalisé à $0,2 \text{ mV.s}^{-1}$, b) Courbe de décharge/charge, c) comparaison des performances de divers composés, d) courbe de décharge/charge à différents régimes, e) test en puissance Test de cyclabilité a f) 1C, g) 10C, h) voltamétrie cyclique à régime de balayage croissant et i) relation exponentielle entre le courant de pic des voltamétries cycliques et le régime de balayage

On peut remarquer qu'entre un cyclage à C et à 10C, on conserve plus de 60% de la capacité en décharge, ce qui n'est pas le cas par exemple avec le graphite où les capacités chutent généralement très rapidement. De plus, le matériau semble présenter une très bonne cyclabilité avec encore 87% de la capacité initiale après 500 cycles à 10C et une profondeur de décharge de 100%. Par ailleurs, les résultats de l'évaluation en puissance semblent indiquer que l'évolution du régime de cyclage au cours du temps n'handicape pas les performances au long terme.

Griffith *et al.* ont réalisé plusieurs études poussées, notamment sur $\text{Nb}_{18}\text{W}_8\text{O}_{69}$ couplant alors simulations basées sur la théorie fonctionnelle de la densité ou DFT (*Density Functional Theory*) et résultats expérimentaux [108]. Ces résultats démontrent l'existence de tunnels de diffusion, à la fois au milieu des blocs ("*central tunnels*") mais aussi en bords de blocs ("*edge tunnels*") permettant une diffusion extrêmement rapide des ions Li^+ . L'auteur qualifiera alors ce phénomène de *Superionic Lithium Intercalation*, dû à la structure cristalline particulière des phases de Wadsley-Roth.

Cependant la plupart de ces phases utilisent des éléments rares, tels que le tungstène, le ruthénium ou encore le hafnium, limitant de fait leur déploiement. C'est pourquoi, un groupe particulier de ces phases, les oxydes mixtes titane/niobium ou TNOs pour *Titane-Niobium Oxyde*, a rapidement polarisé les recherches des différents groupes en raison de la relative abondance du titane.

La famille des TNOs

Après des études préliminaires menées dans les années 1960 par Roth et Wadsley [109][110] sur le diagramme de phase $TiO_2 - Nb_2O_5$, une famille de composés de type $Ti_2Nb_{2x}O_{4+5x}$ est mise au jour, identifiant alors 3 principaux composés. Cava *et al.*, après diverses études cristallographiques, optiques, chimiques et électrochimiques, démontrent qu'il est possible d'insérer des ions Li^+ dans la maille de ces composés jusqu'à une stœchiométrie de 0,4 Li par site hôte pour $TiNb_2O_7$, 0,5 pour $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ et 0,6 pour $TiNb_{24}O_{62}$ via une réaction de lithiation par *n*-butyllithium (*n*-BuLi) [111].

Comme le présente la figure I.20, $TiNb_2O_7$ (a) est sous forme de blocs de 3 x 3 octaèdres, soit un groupe d'espace de type $C2/m$. Les structures des composés $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ (b) et $TiNb_{24}O_{62}$ (c) sont quant à eux composés de blocs de 3 x 4 octaèdres soit un groupe d'espace correspondant $A2/m$.

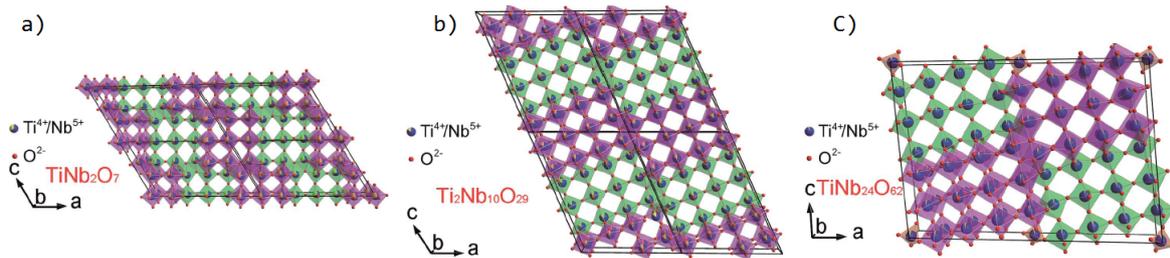


FIGURE I.20 – Structure cristallographique des oxydes mixtes Ti/Nb

Surpassant les capacités spécifiques théorique du LTO (175 mAh.g^{-1}), du graphite (372 mAh.g^{-1}) ou encore du TiO_2 (335 mAh.g^{-1}), les oxydes mixtes de type $Ti_2Nb_{2x}O_{4+5x}$ affichent des capacités spécifiques théoriques de 388 mAh.g^{-1} pour $TiNb_2O_7$ ($x = 2$) ou encore 396 mAh.g^{-1} pour $Ti_2Nb_{10}O_{29}$ ($x = 5$). Ces valeurs sont dues à l'échange de 2 électrons par atome de niobium ($Nb^{5+} \leftrightarrow Nb^{4+} \leftrightarrow Nb^{3+}$) et 1 électron par atome de titane ($Ti^{4+} \leftrightarrow Ti^{3+}$). Bien qu'ayant une capacité théorique massique inférieure aux deux autres, c'est l'oxyde $TiNb_2O_7$ qui a été privilégié. En effet, il présente le ratio atomique Ti/Nb le plus intéressant au vu des prix moyens pratiqués pour le titane et le niobium.

La mise en commun des sommets et arêtes anioniques permet une stabilisation de la structure lors de l'insertion/désinsertion des ions de lithium. Une étude par diffraction de neutrons menée par Catti *et al.* sur $TiNb_2O_7$ lithié via *n*-BuLi a permis un affinement plus précis de la structure [112]. Il apparait que la répartition des atomes métalliques correspond à des occupations préférentielles. Le tableau I.4 résume la répartition des éléments métalliques en fonction des sites.

TABLE I.4 – Répartition des atomes métalliques dans la maille du $TiNb_2O_7$

Site	Position de Wyckoff	Facteur d'occupation	Coordonnées atomiques		
			x	y	z
Nb1/Ti1	2a	1/0	0	0	0
Nb2/Ti2	4i	0,735/0,265	0,1887	0	-0,0037
Nb3/Ti3	4i	0,610/0,390	0,0841	0	0,5927
Nb4/Ti4	4i	0,765/0,235	0,1211	0	0,4098
Nb5/Ti5	4i	0,390/0,610	0,320	0	0,415

Goodenough *et al.* rapportent en 2011 la première réalisation d'un accumulateur complet utilisant $TiNb_2O_7$ comme matériau d'électrode négative face à une électrode positive de $LiNi_{0,5}Mn_{1,5}O_4$ obtenant une capacité spécifique d'environ 180 mAh.g^{-1} à l'électrode négative entre 3,5 et 1,5 V [113].

Par ailleurs, le potentiel moyen d'insertion des ions lithium se situant entre 1 et 2 V *vs.* Li^+/Li [114][115] [116], cette tension permet de limiter la réduction ou la précipitation du lithium en surface de l'électrode et la formation de dendrites, garantissant un fonctionnement sans danger.

Comme dans le cas du LTO, les performances finales du matériau sont grandement dépendantes de la technique de synthèse utilisée ainsi que de la mise en forme employée. La synthèse des oxydes mixtes titane - niobium est réalisable selon deux principales voies de synthèse.

Une première technique dite "Tout Solide" consiste à faire réagir respectivement des oxydes de titane (TiO_2) et de niobium (Nb_2O_5). Ces deux éléments Ti et Nb vont, par un processus de diffusion, migrer sous l'effet d'un gradient de concentration. Cette technique, peu coûteuse à mettre en œuvre, a l'avantage d'être facilement utilisable à différentes échelles (de l'ordre du gramme jusqu'à la centaine de kilogrammes). Cependant cette technique a tendance à créer des matériaux très cristallisés avec des tailles importantes de cristallites et faiblement poreux, ce qui ne contribue pas à de bonnes performances électrochimiques.

L'utilisation d'une voie de synthèse solvothermale peut dans ce cas être judicieuse. Cette technique consiste, à partir de réactifs présents en solution, à amorcer la germination des grains par un passage sous haute pression et température en bombe Paar. Dès lors que les premiers grains sont formés, la température finale de calcination peut être beaucoup moins importante que dans le cas d'une synthèse "Tout Solide" [117]. Le matériau alors obtenu est constitué d'un empilement poreux de nano cristallites. Malgré des performances initiales bien supérieures, il semblerait qu'une trop grande surface spécifique contribue à la diminution de durée de vie de l'électrode [118].

Une première étude au CEA en 2012 a permis d'atteindre des capacités de 270 mAh.g^{-1} à C/10 et 180 mAh.g^{-1} à 10 C, en très bonne position sur cette famille de matériau, donnant lieu à deux brevets [119] [120]. L'utilisation de broyage à haute énergie type broyeur à billes a permis d'améliorer significativement les performances du matériau. La figure I.21 présente les capacités en décharge à des régimes de C/10 (a) et 10 C (b) pour des matériaux broyés ou non. La morphologie des particules obtenues est comparée dans la même figure : (c) présente un matériau issu d'une synthèse "Tout Solide", (d) un matériau par voie "solvothermale" et (e) un matériau de type "solvothermal broyé".

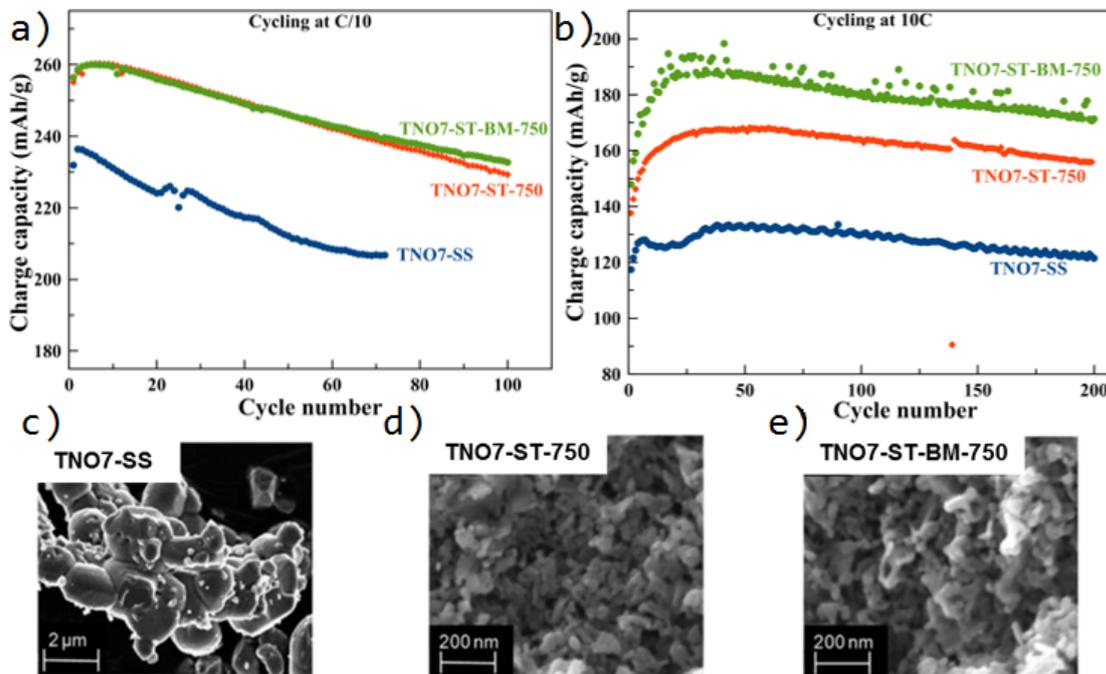


FIGURE I.21 – Évolution des performances et de la morphologie suite à l'utilisation d'un broyage à bille
TNO 7 désigne la stœchiométrie utilisée : TiNb_2O_7
ST ou SS la voie de synthèse : ST = Solvothermale, SS = Tout Solide
750 indique la température de calcination

Cette étude a permis de mettre en évidence l'influence de facteurs tels que la surface spécifique des matériaux, la morphologie et la granulométrie des particules sur les performances en cyclage. Cependant, de nouvelles problématiques sont apparues.

Bien que plus efficaces dans un premier temps, les matériaux broyés semblent présenter une durée de vie beaucoup plus faible que ceux non broyés. Par ailleurs, comme l'indique la figure I.22, le volume de gaz produit semble être directement lié à la surface spécifique développée par le matériau.

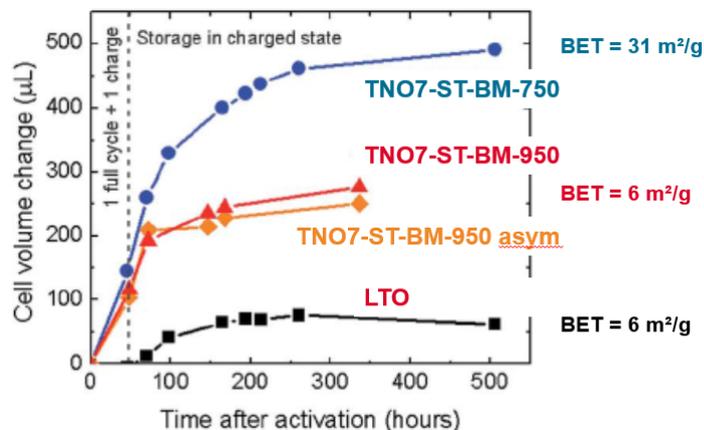


FIGURE I.22 – Dégazage des différents composés TiNb_2O_7 en cellule souple

De très nombreux groupes se sont attachés à mettre au point de nouvelles techniques de synthèse visant à optimiser les performances du matériau. Un grand nombre de ces techniques ont pu faire l'objet de publications et sont compilées dans le tableau I.5, initialement rapporté par Hu *et al.* On peut noter que les auteurs ont choisi différents axes d'amélioration reposant sur différentes stratégies.

En premier lieu, l'utilisation d'élément chimique pour doper / substituer des atomes dans la maille du TiNb_2O_7 permet une amélioration notable des performances électrochimiques. Yang *et al.* utiliseront du chrome pour la synthèse de TiNb_2O_7 [121] et rapporteront un élargissement des paramètres de maille, responsable d'une meilleure diffusion du lithium dans le matériau. Il est aussi probable que le chrome ait une activité électrochimique bien que cela n'ait pas été prouvé par l'auteur.

Un autre axe de recherche concerne la réalisation de matériaux composites TiNb_2O_7 / matériaux conducteurs électroniques, afin de palier à la faible conductivité de celui-ci, notamment en utilisant des matériaux carbonés par le biais d'un revêtement. Liu *et al.* rapporteront un gain de 17% de capacité spécifique en décharge, indépendamment du régime utilisé, entre un matériau composite et sa référence non traitée [118]. Cette technique, en plus d'être peu coûteuse et simple à mettre en place, permet la réduction du gaz produit en cyclage, créant une interface plus stable entre l'électrolyte et les particules de matériau actif [122].

Une autre approche concerne directement la technique de synthèse utilisée avec, par exemple l'utilisation de structure "template" comme le rapporte Lou *et al.* [116], ou encore l'emploi d'une voie sol-gel [123]. Bien que produisant des résultats intéressants, notamment en terme de morphologie finale des particules avec des porosités importantes, ces techniques semblent cependant compliquées à mettre en œuvre à plus grande échelle.

La modification de la chimie de surface des particules, via un traitement chimique nitrurant a aussi été explorée par Park *et al.* [124]. Cette technique semble améliorer principalement la cyclabilité du matériau plutôt que sa capacité spécifique, affichant 90% de la capacité initiale après 1000 cycles.

Enfin, l'emploi de nanotubes de carbone (CNTs) a aussi été envisagé afin de former un squelette rigide et conducteur électronique pouvant servir de support aux particules de TiNb_2O_7 . Bien que proposant des performances comme le montreront Lin *et al.* [125] avec plus de 90% de la capacité théorique à 0,1C, 163 mAh.g^{-1} à 30C et 97% de la capacité initiale après 100 cycles, la complexité de la synthèse ne permet malheureusement pas d'envisager un passage à plus grande échelle.

L'objectif des travaux de cette thèse est donc de comprendre les phénomènes mis en cause lors de la perte de capacité. Pour cela, trois principaux axes de recherche ont été fixés : dans un premier temps, une compréhension structurale plus poussée du matériau sera nécessaire afin d'en comprendre les limitations.

Parallèlement, différentes techniques de synthèse seront testées en vue de produire de plus grandes quantités de TiNb_2O_7 pour ensuite mener des études sur les mécanismes de dégradation, encore peu étudiés. A la lumière des résultats de ces études, une optimisation du matériau sera conduite soit par modification de la composition du matériau par dopage ou substitution, soit par l'utilisation de méthode de revêtement (coating) pour remédier à la génération de gaz.

TABLE I.5 – Performances électrochimiques et axes d'amélioration pour différentes compositions d'oxyde mixte Titane - Niobium [126]

Matériau	Voie de synthèse	Axe d'amélioration	Plage de potentiel	Capacité spécifique	Capacité en cyclage	Cyclabilité	Ref
<i>Utilisation d'élément chimique en vue de dopage</i>							
Ru _{0,01} Ti _{0,99} Nb ₂ O ₇	Tout Solide	Dopage via Ru ⁴⁺	3,0-0,8 V	295 mAh.g ⁻¹ a 0,1C	181 mAh.g ⁻¹ a 5C	90,1% après 100 cycles	[114]
Cr _{0,6} Ti _{0,4} Nb _{10,6} O ₂₉	Tout Solide	Co dopage via Cr ³⁺ /Nb ⁵⁺	3,0-0,8 V	322 mAh.g ⁻¹ a 0,1C	206 mAh.g ⁻¹ a 10C	93,7% après 100 cycles	[121]
Cu _{0,02} Ti _{0,98} Nb _{2,04} O ₇	Tout Solide	Co dopage via Cu ²⁺ /Nb ⁵⁺	3,0-0,8 V	315 mAh.g ⁻¹ a 0,1C	182 mAh.g ⁻¹ a 10C	98,8% après 1000 cycles	[127]
Ti ₂ Nb ₁₀ O _{27,1}	Tout Solide	Création de lacune O ²⁻	3,0-0,8 V	286 mAh.g ⁻¹ a 0,1C	180 mAh.g ⁻¹ a 5C	91,0% après 100 cycles	[128]
<i>Synthèses de matériaux composites</i>							
Ti ₂ Nb ₁₀ O ₂₉ / Oxyde de graphène réduit	Tout Solide	Composite avec phase conductrice électronique	2,5-1 V	256 mAh.g ⁻¹ a 30 mA.g ⁻¹	165 mAh.g ⁻¹ a 500 mA.g ⁻¹	69,7% après 50 cycles	[129]
Ti ₂ Nb ₁₀ O ₂₉ / C	Tout Solide	Composite avec phase conductrice électronique	2,5-1 V	296 mAh.g ⁻¹ a 1C	204 mAh.g ⁻¹ a 10C	91,0% après 100 cycles	[118]
Ti ₂ Nb ₁₀ O ₂₉ / Ag	Tout Solide	Composite avec phase conductrice électronique	2,5-1 V	275 mAh.g ⁻¹ a 1C	175 mAh.g ⁻¹ a 30C	94,8% après 100 cycles	[130]
<i>Voie de synthèse</i>							
Sphère poreuse TiNb ₂₄ O ₆₂	Solvothermale	Taille / morphologie de particules	3,0-0,8 V	296 mAh.g ⁻¹ a 0,1C	181 mAh.g ⁻¹ a 20C	90,6% après 500 cycles	[131]
Nano bâtonnets TiNb ₂ O ₇	Sol-gel	Taille / morphologie de particules	3,0-1,0 V	265 mAh.g ⁻¹ a 0,1C	84 mAh.g ⁻¹ a 50C	68,4% après 500 cycles	[123]
TiNb ₂ O ₇ macro poreux	Matrice	Taille / morphologie de particules	3,0-1,0 V	206 mAh.g ⁻¹ a 1C	84 mAh.g ⁻¹ a 20C	82% après 1000 cycles	[116]
Nanofibre de TiNb ₂ O ₇	Electrospinning	Taille / morphologie de particules	3,0-1,0 V	284 mAh.g ⁻¹ a 0,1C	140 mAh.g ⁻¹ a 10C	92% après 50 cycles	[132]
Nanotube TiNb ₂ O ₇	Electrospinning	Taille / morphologie de particules	3,0-1,0 V	294 mAh.g ⁻¹ a 0,1C	180 mAh.g ⁻¹ a 100C	80% après 700 cycles	[133]
Microsphère TiNb ₂ O ₇	Solvothermale	Taille / morphologie de particules	3,0-1,0 V	316 mAh.g ⁻¹ a 0,1C	100 mAh.g ⁻¹ a 20C	83,5% après 500 cycles	[134]
Nanosphère TiNb ₂ O ₇	Solvothermale	Taille / morphologie de particules	2,5-1,0 V	307 mAh.g ⁻¹ a 0,1C	167 mAh.g ⁻¹ a 50C	89% après 10000 cycles	[135]
Microsphère TiNb ₂ O ₇ /C microporeuse	Spray-drying	Taille / morphologie de particules	3,0-0 V	381 mAh.g ⁻¹ a 0,25C	120 mAh.g ⁻¹ a 30C	75% après 300 cycles	[136]
<i>Modification de la structure cristalline</i>							
Microsphère Ti ₂ Nb ₁₀ O _{29-x} poreuses	Solvothermale	Propriétés structurales	3,0-0,8 V	309 mAh.g ⁻¹ a 0,1C	235 mAh.g ⁻¹ a 40C	92,1% après 100 cycles	[137]
Nano bâtonnets TiNb ₂ O ₇	Sol-gel	Propriétés structurales	3,0-0,8 V	279 mAh.g ⁻¹ a 0,1C	122 mAh.g ⁻¹ a 20C	91% après 100 cycles	[115]
Microsphère TiNb ₆ O ₁₇ mesoporeuse	Solvothermale	Propriétés structurales	3,0-1,0 V	301 mAh.g ⁻¹ a 0,2C	172 mAh.g ⁻¹ a 30C	77% après 500 cycles	[138]
Sphère Ti ₂ Nb ₁₄ O ₃₉ poreuse	Solvothermale	Propriétés structurales	3,0-0,8 V	325 mAh.g ⁻¹ a 0,1C	223 mAh.g ⁻¹ a 40C	93,5% après 200 cycles	[139]
<i>Traitement chimique</i>							
Microsphère TiNb ₂ O ₇ / Ti _{1-x} Nb _x N	Solvothermale Nitration	Optimisation de la chimie de surface par nitration	3,0-1,0 V	265 mAh.g ⁻¹ a 0,1C	143 mAh.g ⁻¹ a 100C	90% après 1000 cycles	[140]
Nanofibre TiNb ₂ O ₇ / Ti _{1-x} Nb _x N	Solvothermale Nitration	Optimisation de la chimie de surface par nitration	3,0-1,0 V	280 mAh.g ⁻¹ a 1C	130 mAh.g ⁻¹ a 100C	76,1% après 500 cycles	[124]
<i>Utilisation de nanotube de carbone - CNTs</i>							
TiC _{0,5} Nb _{10,5} O ₂₉ / CNTs	Hydrolyse directe	Structure 3D hôte	3,0-0,8 V	297 mAh.g ⁻¹ a 0,1C	206 mAh.g ⁻¹ a 20C	95% après 100 cycles	[126]
TiNb ₂ O ₇ / CNTs	Hydrolyse directe	Structure 3D hôte	3,0-0,8 V	346 mAh.g ⁻¹ a 0,1C	163 mAh.g ⁻¹ a 30C	97,6% après 100 cycles	[125]

Chapitre II

Méthodes expérimentales utilisées

L'objet de ce chapitre sera de décrire les techniques utilisées dans le cadre de ce travail de thèse, que ce soit pour la synthèse des échantillons, leurs caractérisations physico-chimiques ou pour l'évaluation de leurs performances électrochimiques. L'intégralité des expériences a été réalisée en suivant les protocoles présentés dans les sections suivantes hors indication particulière.

A) Techniques de synthèse utilisées

Comme nous avons pu le voir dans la partie I.D) 4), il existe différentes techniques de synthèse des oxydes mixtes titane-niobium. Ces différentes voies de synthèse vont directement influencer les performances du composé en modifiant la morphologie et la granulométrie du produit final.

Cependant, dans une optique de transfert industriel, nous avons choisi de nous focaliser sur des techniques facilement applicables à l'échelle de la centaine de grammes pour la suite de l'étude, mais aussi sur de plus larges quantités en vue d'une possible industrialisation future. C'est pourquoi nous avons choisi la voie "tout solide" comme axe de travail, tout en considérant les performances de la voie solvothermale comme référence à atteindre. La masse finale souhaitée d'échantillon est d'environ 3 grammes, de manière à avoir suffisamment de matière pour les différentes caractérisations suivantes, sans pour autant être confronté à des problèmes d'homogénéité en terme de pureté.

Par ailleurs, bien qu'il existe différentes stœchiométries dans la famille des oxydes Ti-Nb, nous avons choisi de privilégier l'oxyde mixte TiNb_2O_7 , qui propose le rapport Ti/Nb le plus intéressant d'un point de vue financier.

1) La voie *Tout-Solide*

La majeure partie des échantillons de TiNb_2O_7 sont réalisés via une synthèse en phase solide. Pour ce faire, une quantité stœchiométrique équivalente à 1 Ti pour 2 Nb est préparée en broyant du dioxyde de titane (99%, Hunstman) à du pentoxyde de niobium (99,9%, Sigma-Aldrich Chemistry) dans un mortier en agate pendant 3 minutes.

Une fois le mélange parfaitement homogène, la préparation est placée dans un creuset en alumine puis mise en four à moufle (Carbolite, modèle CWF 1200) pendant 24h à 1100°C. Le matériau alors obtenu est broyé dans un mortier d'agate pendant 5 minutes.

2) La voie *Solvothermale*

Dans une boîte à gants à atmosphère contrôlée (taux d'H₂O et d'O₂ inférieurs à 0,1 ppm) on prépare, dans un petit erlenmeyer mis sous une faible agitation, 10 ml d'une solution de chlorure de niobium anhydre (99,9%, Sigma-Aldrich) progressivement dissout dans de l'éthanol absolu.

Une fois la solution prête, on la transfère sous une sorbonne où l'on ajoutera sous agitation une quantité stœchiométrique équivalente à 1 Ti pour 2 Nb de TiOSO₄ (15%wt dans H₂SO₄, 99,99%, Sigma-Aldrich) et 10 ml d'éthanol absolu pour aider à la dissolution des précurseurs. La préparation est alors ramenée à un pH de 10 par ajout au goutte à goutte d'ammoniaque.

La pâte alors obtenue est passée à l'autoclave en bombe Paar à 220 °C pendant 5 h puis lavée 3 fois à l'eau déionisée 18MΩ jusqu'à retrouver un pH neutre. Après un séchage de 12 h à 60 °C, la poudre est broyée dans un mortier d'agate puis calcinée en four à moufle à 950 °C pendant une heure. Le matériau alors obtenu est de nouveau broyé pendant 5 minutes dans un mortier d'agate.

B) Caractérisations Physico-Chimiques

Dans cette partie nous décrivons les différentes techniques utilisées pour caractériser nos échantillons, que ce soit d'un point de vue physique (morphologie, granulométrie, etc..) par microscopie électronique à balayage ou granulométrie laser, mais aussi chimique via notamment l'analyse thermogravimétrique.

Dans chacun des cas, un résumé de la technique employée sera fait en expliquant les notions théoriques en relation. Les conditions expérimentales utilisées et les méthodes de réalisation des échantillons seront aussi présentées.

1) Microscopie à Balayage Électroniques - MEB

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'imagerie à très fort grossissement (jusqu'à 1 000 000 de fois) permettant à la fois l'observation et la réalisation de caractérisations chimiques d'un échantillon de taille nanométrique.

Historique et physique associés

Le pouvoir de résolution de l'œil humain avec un microscope optique est limité, à la fois par la qualité des lentilles grossissantes mais aussi par la longueur d'onde de la lumière visible, conférant une résolution maximale de l'ordre de 0,1 à 0,2 μm. Dès lors et pour atteindre des résolutions nanométriques, il a été nécessaire d'inventer un nouveau type de microscopie, n'utilisant plus les photons mais les électrons pour balayer la surface de l'échantillon.

Mise au point en 1932 par Knoll et Ruska, prix Nobel de physique pour leurs travaux fondamentaux en optique électronique [141], la conception du premier microscope électronique repose sur les travaux et l'hypothèse de De Broglie.

Louis de Broglie, prix Nobel de physique en 1929 pour sa découverte de la nature ondulatoire des électrons, parviendra à décrire un flux de matière non plus uniquement comme un flux de particules mais aussi comme une onde électromagnétique. Ses travaux l'amèneront à formuler la relation II.1 liant la longueur d'onde d'une particule à sa quantité de mouvement.

$$\lambda = \frac{h}{p} = \frac{h}{mv} \sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}} = \frac{hc}{E} \quad (\text{II.1})$$

Parallèlement à ces travaux et dans un même temps, H. Busch mettra au point la première lentille magnétique permettant alors la focalisation d'un flux d'électrons, élément indispensable pour la réalisation d'un microscope électronique [142].

Principes

Placé dans une enceinte sous-vide secondaire, un filament de tungstène chauffé à 2700°C émet par effet thermoélectrique un faisceau d'électrons. Une différence de potentiel de l'ordre de 20kV entre le filament et la platine où se situe l'échantillon (préalablement rendu conducteur si besoin) va permettre l'accélération des électrons. Différentes lentilles électromagnétiques vont permettre de plus ou moins condenser ce faisceau.

La formation des clichés résulte quant à elle de l'interaction entre les électrons et la matière. En effet, lorsque ceux-ci vont bombarder l'échantillon, une partie va directement repartir de manière parallèle au faisceau : on parle d'électrons rétrodiffusés. Les clichés alors obtenus résultant d'une diffusion élastique des électrons sont appelés BSE pour *Back Scattering Electrons* et présentent un fort contraste chimique : plus un élément sera léger (c'est-à-dire un numéro atomique Z petit), plus il apparaîtra sombre.

Une autre partie des électrons va pénétrer plus en profondeur au sein du matériau et interagir avec les couches électroniques des atomes présents en éjectant certains électrons : on parle alors d'électrons secondaires. Les images, appelées SE pour *Secondary Electron*, présenteront un contraste lié cette fois-ci à la topographie de l'échantillon.

Enfin, un dernier type de caractérisation a été utilisé : l'analyse dispersive en énergie. Lors de l'impact de certains électrons de haute énergie, une ionisation des couches électroniques internes des atomes peut avoir lieu. La désexcitation de ces couches se traduit alors par un rayonnement X. L'analyse de ce rayonnement, aussi appelé EDX pour *energy dispersive X-ray*, permet alors d'effectuer une mesure quantitative relativement précise (exception faite des éléments légers) et ainsi de connaître la composition chimique locale de la surface d'un échantillon.

Machines utilisées

Dans le cadre de ce manuscrit de thèse, l'intégralité des observations au microscope électronique à balayage a été réalisée à l'aide d'un MEB -FEG (ou en anglais FEGSEM pour *Field Emission Gun Scanning Electron Microscopy*, technologie permettant une meilleure résolution à fort grossissement) LEO 1530 de la société Zeiss. Cette machine permet d'atteindre des résolutions théoriques de 1nm à 20kV, 3nm à 1kV pour des tensions d'accélération comprises entre 200V et 30kV.

Les échantillons, que ce soit des poudres ou des morceaux d'électrodes, sont montés sur des plots recouverts de scotch carboné conducteur puis transférés directement dans le microscope en utilisant le sas de transfert. Dans le cas d'échantillons *post mortem*, les cellules sont d'abord démontées en boîte à gants et les électrodes nettoyées par 3 fois 1 ml de carbonate de diméthyle anhydre avant d'être passées sous vide. Les échantillons sont alors transportés jusqu'au microscope dans une valise de transfert sous argon.

2) Granulométrie laser en voie liquide

La granulométrie laser est une technique de mesure optique de taille de particules, comprise entre 0,05 et 900 μm . Cette mesure statistique, très largement utilisée dans le domaine des matériaux, permet la caractérisation de particules sèches sous forme de poudres, de liquides avec des suspensions ou encore d'émulsions [143].

Principe

Cette méthode reposant sur la théorie de Mie permet la mesure de la distribution granulométrique des particules. L'analyse, consiste alors à mesurer la variation angulaire de l'intensité lumineuse diffusée d'un faisceau laser au travers d'un échantillon via un capteur CCD.

L'échantillon est mis sous forme de suspension. Dès lors, plus une particule a un diamètre important, plus l'angle du faisceau auquel elle va diffuser sera petit. En considérant que les particules sont parfaitement sphériques et en utilisant l'approximation de Fraunhofer, il est alors possible de retraiter les données relatives à l'intensité diffusée en fonction de l'angle et ainsi de calculer la taille des particules [144].

Machines utilisées

Le Laboratoire des Matériaux est équipé d'un granulomètre laser MALVERN Mastersizer S modèle MS-S "Long Bed", optimisé pour la mesure de particules dont le diamètre est compris entre 0,05 μm et 3500 μm . La machine est équipée d'un passe échantillon en voie liquide de 50 à 120 ml de type Hydro SM, permettant l'utilisation d'une canne ultrasonique.

Dans notre cas, les échantillons sont préparés en ajoutant sous agitation et en ayant préalablement évacué les bulles d'air, environ 0,1 g de TiNb_2O_7 à 80 ml d'eau déionisée 18 M Ω , de manière à obtenir 20% de couverture du capteur optique. Une première mesure de 20 000 balayages est alors réalisée, suivie d'une seconde, acquise après 3 minutes d'agitation ultrasonique (amplitude 100% @ 20 kHz). En présence de matériaux hydrophobes, par exemple dans le cas de produit carboné, 5% d'éthanol sont alors ajoutés à la solution pour diminuer la tension de surface sans pour autant modifier les propriétés optiques du mélange.

Une attention particulière est alors portée à la distribution générale de la granulométrie, en regardant les valeurs minimales et maximales ainsi que le caractère *bi* ou *tri* populé. En second lieu, les valeurs de D_{50} et D_{90} seront regardées, donnant respectivement les diamètres de particules sous lesquelles on retrouve 50%_{vol} et 90%_{vol} de l'échantillon. Ces valeurs de diamètres sont particulièrement intéressantes pour déterminer les paramètres optimaux pour la mise en encre et l'enduction.

3) Diffraction des Rayons X - DRX

La diffraction des rayons X ou DRX (aussi appelée XRD en anglais pour *X-Ray diffraction*) est une technique de caractérisation des matériaux non destructive, très largement utilisée, permettant à la fois la détermination de la structure d'un composé ainsi que la détection d'éventuelles phases annexes [145]. Elle est notamment très utilisée dans le domaine des matériaux pour batteries Li-ions, les performances des matériaux d'électrodes, principalement inorganiques, étant fortement liées à leurs structures. De plus, cette technique permet un suivi *in situ* des évolutions structurales au cours du cyclage, améliorant ainsi la compréhension des phénomènes de vieillissement des matériaux [146].

Cette technique, mise au point en 1913 par William Lawrence Bragg et son père Sir William Henri Bragg a permis de caractériser pour la première fois une structure cristalline. Ils obtenaient alors conjointement le prix Nobel de physique pour l'analyse de la structure cristalline au moyen des rayons X d'un cristal de NaCl.

Physique associée

Utilisés depuis très longtemps dans le domaine des sciences, notamment en imagerie médicale de par leur capacité à traverser ou être absorbés par différents milieux [147], les rayons X sont un rayonnement électromagnétique de haute fréquence dont l'énergie va de plusieurs centaines d'eV jusqu'au MeV.

Dans certains cas, un autre type d'interaction entre la matière et les rayons X peut se produire : la diffusion élastique ou diffusion de Rayleigh.

Dans ce cas, les rayons X vont alors interagir avec le nuage atomique des atomes qu'ils vont rencontrer pour être diffusés dans toutes les directions de l'espace, tout en conservant leur énergie initiale.

Dès lors que des rayons X vont rencontrer un cristal, c'est à dire un solide dont les atomes sont positionnés de manière régulière et répétable, ils vont être diffusés par le nuage atomique de chacun des atomes. Les rayons diffusés vont alors interférer entre eux induisant des interférences destructives, annulant le rayonnement. Cependant, pour certaines valeurs d'angles incidents, les ondes vont subir des interférences constructives, augmentant de manière significative l'intensité du rayonnement. La figure II.1 présente ce principe.

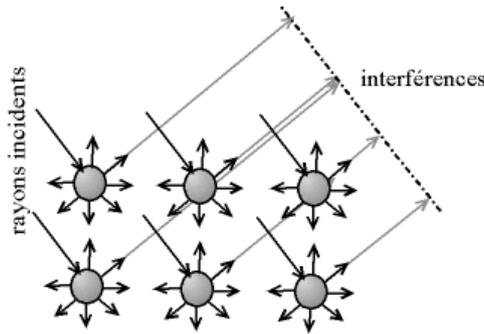


FIGURE II.1 – Formation des interférences constructives lors de la diffraction de rayons X par un échantillon cristallin

Les distances interatomiques étant du même ordre de grandeur que les longueurs d'ondes des rayons X, c'est à dire l'Ångström, les valeurs d'angles incidents pour lesquels les interactions sont constructives peuvent être déterminées par la loi de Bragg, relation II.2 énoncée ci-dessous :

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{II.2})$$

Avec d , la distance entre chaque atome en Å, θ , la moitié de l'angle de diffraction en °, n le nombre entier de répétitions et, λ , la longueur d'onde des rayons X utilisés en Å.

L'étude des intensités en fonction de l'angle incident des rayons X permet alors de caractériser ces structures atomiques, chaque pic présent sur le diffractogramme correspondant alors à une famille de plans atomiques, caractérisée par ses indices de Miller hkl . Il est alors possible de déterminer les distances entre les atomes dans les trois directions a, b et c ou encore la géométrie de la maille résultant des trois angles formés α, β et γ . La figure II.2 résume ce principe.

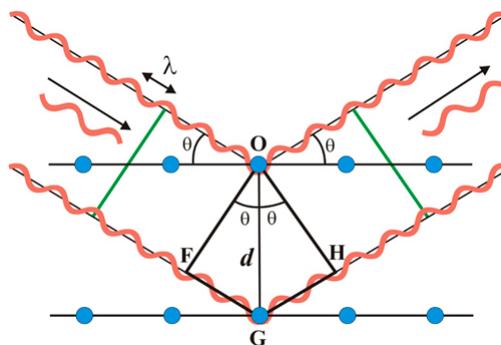


FIGURE II.2 – Principe d'une mesure par diffraction des rayons X et paramètres physiques utilisés dans la relation de Bragg

Principes

La production des rayons est assurée par un filament de tungstène, la cathode chauffée et soumise à un champ électrique intense. Sous l'effet de ce champ électrique, des électrons sont arrachés et viennent, dans notre cas, frapper une cible, l'anticathode, en cuivre. Des rayons X de longueur d'onde $K\alpha_1 = 1,54056 \text{ \AA}$ et $K\alpha_2 = 1,54439 \text{ \AA}$ sont alors émis et vont balayer l'échantillon, avant être diffractés selon une série d'angles caractéristiques. Un détecteur est chargé de compter le nombre d'impacts pour chacun des angles de diffraction.

Dans notre cas nous avons eu recours à un goniomètre θ - θ à géométrie Bragg-Brentano. Dans cette configuration le porte échantillon est fixé à l'horizontale. La source et le détecteur de rayons X forment alors un angle θ par rapport au plan de l'échantillon.

Une fois acquis, les diffractogrammes expérimentaux sont comparés à des diffractogrammes références répertoriés dans la base de données ICSD accessible via le logiciel PDF4+ en utilisant le logiciel de traitement de données EVA. Il est aussi possible de comparer ces données avec des diffractogrammes théoriques réalisés via le logiciel VESTA.

Machines utilisées

Les différents diffractogrammes ont été réalisés sur un diffractomètre D8 Advance de la marque Bruker. Une platine d'échantillonnage magnétique permet alors l'utilisation de différents types de portes échantillons pour les poudres ou de lames de verre, éventuellement recouvertes de film Kapton[®] 15 μm pour l'analyse d'électrodes.

Des mesures sont réalisées directement sur des échantillons présents sous forme de poudre pour caractériser les éventuelles phases présentes. Pour ce faire, des coupelles en quartz, présentant une cavité circulaire d'un cm de diamètre et profond d'un mm permettent l'analyse d'environ 200 mg de poudre.

Dans le cadre de l'analyse en diffraction des rayons X *post mortem* sur les électrodes, nous avons utilisé une lame de verre sur laquelle un scotch double face a préalablement été posé avant de recouvrir l'électrode d'un film Kapton[®] 15 μm , le tout préparé en boîte à gants sous atmosphère contrôlée (taux d' H_2O et d' O_2 inférieurs à 0,1 ppm). Les cellules sont alors ouvertes en boîte à gants et les électrodes, nettoyées par 1 mL de DMC puis passées sous vide, le tout trois fois.

Enfin, des mesures ont aussi été menées *in situ*. Pour cela, une cellule spécifique a été utilisée permettant le fonctionnement en électrochimie du matériau pour suivre les évolutions cristallographiques en fonction du taux de lithium, en lithiation ainsi qu'en délithiation. Le montage expérimental est présenté dans la figure II.3.

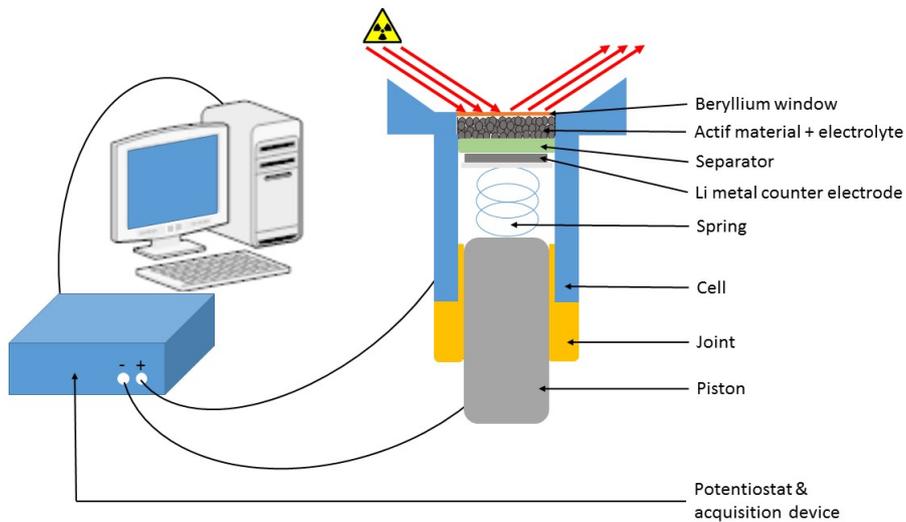


FIGURE II.3 – Montage utilisé pour les mesures de diffraction des rayons X *in situ*

La cellule, similaire à une cellule de type Swagelok, est équipée à son extrémité d'une fenêtre en béryllium de 250 μm transparente aux rayons X. Un mélange de TiNb_2O_7 /noir de carbone (70/30 % $_m$) est utilisé. La cellule est alors placée dans le diffractomètre et connectée à un potentiostat. Un programme de cyclage de type GITT (cf partie 3)) est alors appliqué, et un diagramme de diffraction est acquis en fin de phase de relaxe. Les programmes utilisés pour l'électrochimie et la diffraction des rayons X sont présentés dans la figure II.4.



FIGURE II.4 – Résumé du programme de mesure de diffraction des rayons X *in situ*

4) Résolution Structurale - Affinement Le Bail et Rietveld

Suite à une analyse rapide sous EVA des diffractogrammes aux rayons X, une analyse plus pointue a pu être réalisée sur certains échantillons.

Des affinements successifs ont été effectués selon les méthodes de Le Bail [148] ainsi que de Rietveld [149] à l'aide du logiciel Jana2006 [150][151]. Ce logiciel permet une interprétation plus fine des éléments constituant les diffractogrammes.

Il est alors important de dissocier le fond continu des différentes raies présentes. Le fond continu est principalement lié au montage expérimental utilisé pour la mesure.

Il provient des différentes interactions qui peuvent se produire entre le faisceau de rayons X et l'échantillon avec notamment des phénomènes de fluorescence X.

On peut alors analyser les trois principaux facteurs constituant les raies : leurs positions, leurs intensités et leurs profils.

La position des raies de diffraction sur le diffractogramme est liée à la fois à la nature de l'échantillon et plus spécifiquement à la structure cristalline du matériau, c'est à dire la symétrie présente entre les atomes (groupe d'espace) et les distances entre les différents plans atomiques (paramètres de maille). Le montage utilisé aura aussi une influence, par le biais du matériau d'anticathode utilisé et ainsi de la longueur d'onde du faisceau incident.

L'intensité d'une raie dépend quant à elle de l'arrangement structural de l'échantillon observé. L'intensité intégrée I_{hkl} d'un pic, c'est à dire sa surface est dépendante de la densité électronique du plan (hkl) considéré. L'équation II.3 permet ainsi de relier l'intensité mesurée au facteur de structure, paramètre qui caractérise la diffusion des rayons X par la maille.

$$I_{hkl} = S \cdot j_{hkl} \cdot LP_{hkl} \cdot |F_{hkl}|^2 \quad (\text{II.3})$$

Où S est le facteur d'échelle lié à la mesure et donc commun à toute les raies, j_{hkl} est la multiplicité de la réflexion hkl, L le facteur de Lorentz, P le facteur de polarisation, directement lié à la configuration de l'équipement et F_{hkl} , le facteur de structure de la réflexion hkl.

Ce facteur de structure peut quant à lui s'exprimer pour tout atome i , via la relation II.4, où f est le facteur de diffusion, h, k, l, les indices de Millers et x_i, y_i, z_i les coordonnées de l'atome i . Le facteur de structure n'est autre que la transformée de Fourier de la structure atomique d'une maille de l'échantillon [152].

$$F_{hkl} = \sum_{i=1}^n f_i \cdot \exp(2\pi i(h \cdot x_i + k \cdot y_i + l \cdot z_i)) \quad (\text{II.4})$$

Enfin, le dernier paramètre à prendre en compte est le profil de raie, c'est à dire la fonction mathématique traduisant la forme du pic. Cette fonction est alors le produit du profil de raie d'émission de l'anticathode, des aberrations géométriques de la machine et enfin du profil de raie de diffraction de l'échantillon. Ce paramètre est alors exprimé sous forme mathématique à l'aide d'une fonction pseudo Voigt II.5, résultant de la combinaison d'une fonction Lorentzienne (L) et Gaussienne (G), pondéré par le facteur de Lorentz η et présentant une aire égale.

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (\text{II.5})$$

Affinement Le Bail ou *pattern matching*

En premier lieu, le traitement des diffractogrammes a été effectué en utilisant la méthode Le Bail. Cette technique, proposée par A. Le Bail en 1988, résulte de l'amélioration de la méthode initialement proposée par Pawley pour la diffraction de neutrons en 1980 [153].

Aussi appelée *pattern matching*, cette technique d'affinement est basée sur une approche itérative avec comme élément d'entrée le groupe d'espace du composé échantillonné et une valeur approchée des paramètres de maille et du profil de raie. Le logiciel va alors affiner les différentes données en comparant, par la technique des moindres carrés en chaque point de mesure, le diffractogramme expérimental à une valeur théorique, calculée en chaque point x_i par la relation II.6. De fait, l'intensité d'une raie n'est pas liée à un arrangement structural particulier, mais uniquement arithmétique.

$$Y(x_i)_{calc} = B(x_i) + \sum_j I_j P(x_i T_j)_j \quad (II.6)$$

Avec $B(x_i)$ l'intensité du fond continu, I_j l'intensité intégrée de la $j^{\text{ème}}$ raie, T_j l'abscisse du maximum du pic, et $P(x_i)_j$ la fonction de profil.

Le programme détermine alors une variation Δ , via la relation II.7, qu'il tend à faire diminuer en jouant sur les valeurs des paramètres I_j et T_j , afin d'ajuster la position calculée des raies et leur intensité.

$$\Delta = \sum_{i=1}^N w_i [Y(x_i)_{obs} - (x_i)_{calc}]^2 \quad (II.7)$$

Avec N le nombre de points considérés, w_i est le poids statistique du $i^{\text{ème}}$ point ($w_i = \sigma_i^2 = 1/Y(x_i)_{obs}$), et $Y(x_i)_{obs}$ l'intensité expérimentale.

Le logiciel affine aussi le profil de raie des pics en calculant la largeur à mi-hauteur, ou FWHM pour *full width at half maximum*, à l'aide de la loi de Caglioti, donnée par la relation II.8 [154].

$$H^2 = U \cdot \tan^2(\theta) + V \cdot \tan(\theta) + W \quad (II.8)$$

Avec H la largeur à mi-hauteur, U , V et W les paramètres à affiner.

Cette technique a l'avantage d'être relativement simple et de fournir de très bons résultats. Elle permet un affinement précis des paramètres de maille et l'indexation de toutes les raies, notamment lors de la superposition de pics.

Dans notre cas, nous avons utilisé une variante de cette méthode : l'approche fondamentale ou *fundamental approach*. Cette technique, proposée initialement par Cheary et Coelho en 1992 [155] permet de s'affranchir de manière plus précise de la contribution expérimentale de l'équipement utilisé pour la mesure.

Pour cela, les paramètres géométriques de la machine sont implémentés dans le logiciel. Celui-ci va alors simuler un diffractogramme blanc qu'il pourra soustraire au diffractogramme expérimental. Cette technique permet la détermination avec précision de paramètres micro structuraux comme la taille de cristallite ou l'éventuelle présence de défauts cristallins ponctuels.

A l'aide de ces différentes informations, il est alors possible de passer à un affinement beaucoup plus précis du modèle structural du matériau en utilisant la méthode Rietveld.

Affinement Rietveld

La seconde étape du traitement de données est l'affinement du diffractogramme par la méthode Rietveld. Cette technique permet d'ajuster de manière extrêmement rigoureuse le diffractogramme expérimental en affinant à la fois la position des raies (comme dans le cas de l'affinement Le Bail) mais aussi l'intensité des raies. Il est alors possible de caractériser de manière précise la structure du matériau, c'est à dire la position et l'occupation de ces positions par les atomes dans la maille, l'orientation préférentielle ou encore, l'agitation thermique.

Pour ce faire, nous utiliserons un modèle structural approché que nous compléterons à l'aide des résultats obtenus dans le précédent affinement. Le logiciel calcule alors une intensité théorique y_{ci} , au moyen de la relation II.9.

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{\phi=1}^{phases} S_{\phi} \sum_k j_{\phi k} L_{\phi k} P_{\phi k} A_{\phi k} T_{\phi k} |F_{\phi k}|^2 \Omega_{i\phi k} \quad (II.9)$$

Avec y_{bi} l'intensité du fond continu au point considéré, S_{ϕ} est le facteur d'échelle de la phase, $j_{\phi k}$ la multiplicité de la $k^{ème}$ réflexion, $L_{\phi k}$ le facteur de Lorentz, $P_{\phi k}$ la fonction d'orientation préférentielle des cristallites, $A_{\phi k}$ la fonction d'asymétrie, $T_{\phi k}$ le facteur de transmission, et $F_{\phi k}$ le facteur de structure.

Le programme cherche alors à minimiser la fonction affinement de Rietveld, donnée dans la relation II.10 :

$$M = \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (II.10)$$

Où y_i est l'intensité mesurée au $i^{ème}$ point, y_{ci} la valeur calculée et w_i la pondération statistique appliquée.

Afin de juger de la qualité de l'affinement, le programme détermine des facteurs de confiance, avec notamment le facteur de profil R_p (formule II.11) et le facteur de profil pondéré R_{wp} (formule II.12).

$$R_p = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|}{\sum_i y_i} \quad (II.11)$$

$$R_{wp} = \frac{\sum_i |y_i - y_{ci}|^2}{\sum_i y_i^2} \quad (II.12)$$

Le résidu χ^2 ou g.o.f pour *goodness of fit* peut alors être calculé par la relation II.13 et doit tendre vers 1.

$$g.o.f = \chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 \quad (II.13)$$

$$\text{avec : } R_{exp}^2 = \frac{N - P + C}{\sum_i w_i y_i^2}$$

Où N est le nombre de points mesurés, P le nombre de paramètres affinés et C le nombre de contraintes.

5) Spectroscopie Raman

La spectroscopie RAMAN est une technique d'analyse non destructive par spectroscopie permettant une caractérisation fine de la composition chimique de l'extrême surface d'un échantillon.

Cette technique repose sur le phénomène optique de Raman : la fréquence de la lumière va subir une variation en fonction du type et de la composition du milieu dans lequel elle circule [156]. L'analyse des longueurs ondes réémises par l'échantillon permet de mettre en évidence la vibration d'arrangements moléculaires spécifiques, caractérisée par leurs énergies spécifiques de vibration.

Pour ce faire, l'échantillon est balayé par un faisceau lumineux monochromatique, dans notre cas 532 nm via un LASER d'1 mW, limitant ainsi la dégradation de l'échantillon. Le faisceau est alors focalisé sur les particules via un microscope optique exerçant un grossissement x50. L'acquisition des spectrogrammes a été réalisée sur un spectromètre Raman Renishaw via des durées d'exposition de deux minutes. Les résultats ont été traités via le logiciel WiRE et comparés aux données présentes dans la littérature.

6) Analyse Thermogravimétrique - ATG

L'analyse thermogravimétrique ou ATG est une technique de caractérisation qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon subissant une montée en température. Cette mesure, pouvant être pratiquée à très haute température et sous différentes atmosphères, permet de mesurer à la fois des températures de formation de phases, mais aussi de déterminer la masse initiale de carbone ou encore des taux d'hydratation.

Principe

L'échantillon est placé dans un creuset en alumine de 100 μ L, installé sur une canne en alumine, elle-même suspendue à un fléau. Un second creuset, restant vide est installé sur la canne afin de servir de référence. Deux thermocouples en platine sont installés sous les creusets afin de connaître leur température. La différence de température permet alors de déterminer un flux de chaleur ou *Heat Flow* vers l'échantillon et de caractériser une réaction chimique ou une transformation de la nature de l'échantillon.

Un four à électrode de carbone, sous un balayage d'argon afin de ne pas détériorer les résistances, est utilisé pour chauffer l'ensemble jusqu'à une température de 1200°C. Différentes électrovannes permettent l'injection de gaz dans la chambre du four pour travailler soit sous atmosphère oxydante avec de l'air dans le cas de la détermination du taux de carbone, soit en injectant de l'argon pour rester en atmosphère inerte.

On mesure alors l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction du traitement thermique qu'on lui applique. Il est alors possible, en comparant l'évolution de la masse en fonction de la température ainsi que des flux de chaleur, de mettre en évidence divers phénomènes tels que la formation d'un nouveau composé, sa décomposition, un changement d'état ou encore le ratio des différentes constitutions chimiques (taux d'hydratation, présence de solvants, composés organiques etc..).

7) Mesure et analyse de gaz produit

Les accumulateurs Li-Ion étant conçus comme des systèmes hermétiques, la génération de gaz dans ces cellules est un problème pouvant être lié à une utilisation inappropriée (sur-décharge, haute température) ou plus généralement à des réactions chimiques parasites, notamment lors de la formation d'une couche de passivation instable.

Connus pour leurs propriétés catalytiques [157], la production de gaz en cyclage est un problème récurrent lors de l'emploi de matériaux à base de titanates comme électrode négative. Outre la réduction des performances des cellules suite à la formation de bulles entre les électrodes et la surconsommation d'électrolyte, d'importants problèmes de sécurité, notamment l'explosion de cellules et l'écoulement de l'électrolyte liquide hautement inflammable peuvent survenir.

Nous avons cherché dans ce travail de doctorat à caractériser le volume de gaz et les espèces qui le composent afin d'en comprendre l'origine et si possible amener une solution à ce problème.

Pour ce faire nous avons eu recours en premier lieu à la technique dite de la "densité d'Archimède" en vue de mesurer les volumes produits pour différentes conditions expérimentales. Nous avons par la suite analysé *operando* ces gaz par spectrométrie de masse.

Mesure du volume de gaz

La mesure des volumes de gaz produit, que ce soit suite à un vieillissement calendaire ou en cyclage, a été réalisée en utilisant la technique dite de la densité d'Archimède. Cette technique, proposée par Aiken *et al.* en 2014 [158] repose sur le principe d'Archimède, présenté dans la relation II.14 .

$$F_A = \rho V g \quad (\text{II.14})$$

avec ρ la densité du fluide, V le volume immergé en m^3 et g l'accélération de la pesanteur en $m.s^{-2}$

Des cellules souples sont alors assemblées comme présenté dans la partie 1), puis pesées via une balance de précision. Dans un second temps, les cellules sont pesées, immergées dans de l'éthanol à température ambiante, comme présenté dans la figure II.5.

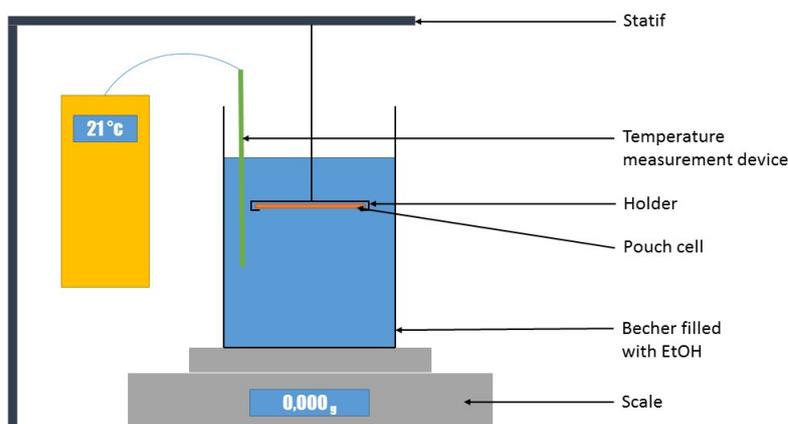


FIGURE II.5 – Montage utilisé pour la mesure de densité d'Archimède

Le poids apparent P_{App} peut s'écrire comme dans la relation II.15 :

$$P_{App} = P_{Reel} - F_{Archimède} \quad (II.15)$$

La poussée d'Archimède pouvant alors s'écrire selon la relation II.16 :

$$F_{Archimède} = P_{Fluide} = \rho_{Fluide} \cdot V_{Fluide} \quad (II.16)$$

En définissant ΔP comme $\Delta P = P_{Reel} - P_{App}$, on obtient alors la relation II.17 permettant de connaître le volume de la cellule :

$$V_{Cellule} = V_{Fluide} = \frac{\Delta P}{\rho_{Fluide}} \quad (II.17)$$

La mesure de la température du fluide, dans notre cas de l'éthanol absolu, permet de déterminer sa densité exacte via la relation II.18 [159].

$$\rho_{EtOH} = -8,461834 \cdot 10^{-4} \times T + 0,8063372 \quad (II.18)$$

Analyse du gaz produit *operando*

L'identification des gaz formés lors du cyclage *operando* a été effectuée via spectrométrie de masse (aussi appelée MS pour *Mass Spectrometry*).

La spectroscopie de masse est une technique d'analyse permettant à la fois la détection mais aussi la quantification de différentes molécules en fonction de leurs masses. L'échantillon sous forme gazeuse est dans un premier temps ionisé suite à son passage dans un flux de plasma. Les molécules à analyser sont alors fragmentées et séparées par un champ magnétique en fonction de leur rapport masse / charge.

Pour ce faire, une cellule spéciale de type El-Cell sous un balayage d'argon a été utilisée. Une électrode de TiNb_2O_7 est cyclée face à une contre électrode de LFP via un potentiostat BioLogic VMP. Un électrolyte utilisant des solvants peu volatiles a été utilisé afin de ne pas perturber la mesure. Cet électrolyte a préalablement été testé en pile bouton afin de s'assurer de son bon fonctionnement. Les courbes de cyclage sont présentées en Annexe Fig.2.

Le mélange gazeux issu de la cellule est directement injecté dans un spectromètre de masse Pfeiffer GSD 320 quadripôle. L'analyse des gaz a été réalisée sur 5 cycles à un régime de C/10 sur une plage de potentiel de 2,65 à 0,8 V.

C) Caractérisations Electrochimiques

Une fois les diverses caractérisations physico-chimiques réalisées, les performances du matériau en électrochimie sont évaluées au travers de divers tests. Dans un premier temps, nous décrirons comment le matériau est transformé en électrode afin de pouvoir par la suite être monté dans un accumulateur électrochimique.

Les choix du type de montage utilisé, c'est à dire en cellule souple ou boîtier rigide, la formulation de l'électrolyte utilisé ou encore la chimie de la contre-électrode sont des paramètres capitaux à prendre en compte pour la réalisation des mesures et seront détaillés dans une première partie.

Une seconde partie viendra présenter les différentes mesures et tests électrochimiques mis en place pour caractériser non seulement les capacités obtenues en lithiation et/ou délithiation aux différents régimes envisagés mais aussi la mesure des potentiels d'oxydoréduction des phénomènes caractéristiques de l'insertion du lithium dans le matériau.

1) Réalisation d'accumulateurs à électrode négative à base de TiNb_2O_7 : Mise en forme des électrodes

Dans un premier temps les matériaux sont testés en réalisant des enductions au laboratoire. Pour ce faire, le matériau TiNb_2O_7 et un additif carboné (Carbon Black SUPER C65, TIMCAL) sont mélangés et broyés manuellement dans un mortier en agate dans du cyclohexane (Pureté >99,5%, Merck ENSURE) pendant 5 minutes.

Après évaporation totale de ce solvant, on rajoute une solution de polyfluorure de vinylidène (PVDF, Solef 5130, Solvay) à 10%*massique* dans N-méthyl-2-pyrrolidone (NMP, Pureté >99%, Merck) jusqu'à atteindre une formulation de type 80% matériau actif, 10% conducteur électronique, 10% de liant pour un extrait sec de 30%.

L'encre alors obtenue est enduite sur un feuilard d'aluminium, à l'aide d'une racle de type *doctor blade* à une épaisseur de 100 μm . Après 24 heures de séchage à 55 °C, des électrodes d'un diamètre ϕ 14 mm sont découpées et passées sous une presse à 10 tonnes.

Une fois calandrées, les électrodes sont identifiées avant de mesurer leurs poids et leurs épaisseurs. Elles sont ensuite séchées sous vide à 80 °C pendant 48 heures avant d'être rentrées en boîte à gants. Les électrodes ont alors un grammage de l'ordre de 2,5 mg ($1,8 \text{ mg.cm}^{-2}$) pour une capacité moyenne d'environ de 1 mAh ($0,7 \text{ mAh.cm}^{-2}$).

Choix de la contre-électrode

Deux principales chimies de contre-électrodes ont été utilisées dans le cadre de cette thèse.

Une partie des mesures a été effectuée en demie pile, c'est à dire en utilisant une contre électrode de lithium métallique, ϕ 16 mm (Battery Grade, Rockwood Lithium, Albemarle). L'utilisation d'un feuilard

de lithium d'épaisseur 135 μm nous permet d'obtenir une capacité totale de 55 mAh (27,4 mAh.cm⁻²). L'équilibrage, dont la formule est rappelée dans l'équation II.19, est un paramètre clé dans le prototypage de cellule pour être certain de ne pas être limité par la quantité de lithium disponible. Dans ce cas, il est alors très favorable avec un large excès correspondant à une valeur de 3900%.

$$Eq = \frac{Q_{SurfCE}}{Q_{SurfWE}} \times 100 \quad (\text{II.19})$$

Avec Q_{SurfCE} la capacité surfacique de la contre-électrode en mAh.cm⁻², et Q_{SurfWE} la capacité surfacique de l'électrode de travail en mAh.cm⁻²,

Dans un second temps, une électrode positive de LiFePO₄ (LFP) ϕ 16 mm d'une capacité d'environ 1,65 mAh (0,82 mAh.cm⁻²) a également été utilisée afin de s'affranchir du comportement aléatoire des électrodes de lithium métallique à haut régime ainsi que de leur instabilité après de nombreux cycles. Dans ce cas on obtient un équilibrage satisfaisant de l'ordre de 120%.

Bien que les deux chimies de contre-électrode aient été utilisées dans les deux cas, la plupart des mesures en piles boutons ont été réalisées face à du lithium métal, le LiFePO₄ ayant été principalement utilisé en cellule souple.

Boitier rigide : Pile bouton

Des piles boutons au format 2032 (3,2 mm de hauteur pour un diamètre de 20 mm) ont été assemblées en boîte à gants sous argon (taux d'H₂O et d'O₂ inférieurs à 0,1 ppm) pour tester les électrodes de TiNb₂O₇.

Comme décrit dans la figure II.6, l'électrode de travail est séparée de la contre-électrode par un feutre de polypropylène (Viledon, Freudenberg) assurant le rôle de réservoir à électrolyte et un séparateur en polypropylène (CG2400, Celgard) empêchant les courts circuits internes. La cellule est alors activée par 150 μL d'un mélange carbonate d'éthylène (EC) / carbonate de propylène (PC) / carbonate de diméthyle (DMC) (1 : 1 : 3 vol) + hexafluorophosphate de lithium (LiPF₆) (1M) (LP100, UBE Industries).



FIGURE II.6 – Assemblage d'une pile bouton de type 2032

L'ensemble est alors serti à l'aide d'une presse spéciale, puis sorti de la boîte à gants pour être nettoyé et mis au repos à température ambiante 4 heures pour s'assurer de la bonne imprégnation en électrolyte des électrodes.

Cellule souple

Les électrodes de TiNb_2O_7 ont aussi été testées en cellule souple ou *pouch cells* notamment pour la mesure du dégagement gazeux ou encore l'emploi d'une électrode de référence.

Ce type de montage a été réalisé en salle anhydre dont le point de rosée est équivalent à $-20\text{ }^\circ\text{C}$. Les électrodes de travail sont découpées à l'aide d'un emporte-pièce de dimension $35 \times 35\text{ mm}$ soit une surface de $12,25\text{ cm}^2$ sous une presse pneumatique. Les électrodes de travail ont alors une capacité de l'ordre de 5 mAh par face. Les contre-électrodes sont quant à elles réalisées à l'aide d'un emporte-pièce de $40 \times 40\text{ mm}$ soit 16 cm^2 enduit sur simple ou double face. L'enveloppe de la cellule est constituée d'un film thermosoudable composé d'un polymère laminé de chaque côté d'une feuille d'aluminium, le tout appelé *coffee bag*.

On soude alors par ultrasons deux pattes en aluminium sur les électrodes. Ces pattes sont équipés d'une petite pièce en polymère thermoformable assurant l'étanchéité de la cellule une fois les bords de celle-ci thermosoudés. Un séparateur en polypropylène (CG2500, Celgard) est lui aussi découpé à une dimension de $50 \times 50\text{ mm}$.

L'ensemble est alors empilé comme présenté dans la figure II.7 et mis à sécher à $60\text{ }^\circ\text{C}$ sous vide pour 48 heures.

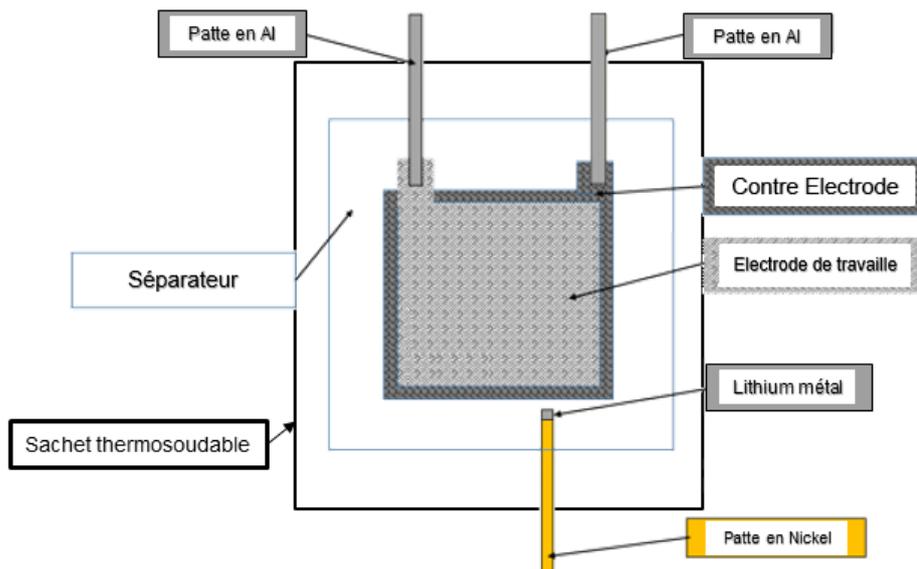


FIGURE II.7 – Assemblage d'une cellule souple

Il est aussi possible d'ajouter une troisième électrode servant alors de référence. Pour cela un morceau de lithium est pressé sur une patte en nickel et ajouté au montage. L'intérêt est alors de pouvoir suivre l'évolution du potentiel de chacune des électrodes, électrode de travail et contre-électrode et non plus uniquement la différence de potentiel entre ces deux électrodes.

Pour finir, les cellules sont activées par $0,8\text{ ml}$ d'un mélange carbonate d'éthylène (EC) / carbonate de propylène (PC) / carbonate de diméthyle (DMC) (1 : 1 : 3 vol) + hexafluorophosphate de lithium (LiPF_6) (1M) (LP100, UBE Industries) puis thermosoudées sous un vide de 100 mBar en boîte à gants. Un porte cellule spécifique équipé de pinces permet d'appliquer une pression contrôlée et homogène sur la cellule.

2) Test Electrochimiques : Cyclage Galvanostatique avec limitation de potentiel (GCPL)

Une fois assemblées et activées, différents tests sont pratiqués sur les cellules en vue de caractériser les performances des échantillons précédemment synthétisés. Ces mesures ont été réalisées sur des bancs de cyclage de la marque Arbin ou BioLogic, sous ambiance thermostatée à 22 °C.

Cyclage à régime unique

La méthode la plus couramment employée est le cyclage galvanostatique avec limitation de potentiel (GCPL). Cette technique consiste à appliquer un courant à la cellule dont la valeur absolue dépend du régime de cyclage choisi. Le régime de cyclage, noté C/n , correspond au courant nécessaire pour charger ou décharger la capacité totale de la cellule en n heures. Ainsi un régime de décharge $C/10$ équivaldra au courant nécessaire à appliquer pour décharger la capacité théorique totale de la cellule en 10 heures.

Le sens du courant détermine alors si l'on charge ou décharge la cellule. Lorsque l'on applique un courant positif à la cellule, l'électrode de travail subit une oxydation et l'on recharge la batterie. Dans le sens inverse, un courant négatif aura pour conséquence de réduire le matériau de l'électrode de travail et donc de décharger la cellule.

Les performances étant étroitement liées au régime utilisé, les piles sont alors testées à iso régime de charge/ décharge à $C/10$, C et $10C$ pour respectivement 100, 100 et 200 cycles avec une limitation en potentiel de 0,8 à 3 V vs. Li^+/Li . Une pause de 15 minutes entre chaque étape du test est appliquée. Les calculs des régimes ont, quant à eux, été déterminés à partir de la capacité théorique du matériau soit 387 mAh.g^{-1} .

Cyclage à régime variable

Un second type de programme de test a été utilisé pour caractériser les performances du matériau. Appelé test de puissance, ce programme consiste dans un premier temps en 5 cycles à $C/10$ suivis d'une augmentation progressive du régime jusqu'à $10C$ ($C/5 > C > 3C > 5C > 10C$) avant de revenir à $C/10$ pour 90 cycles sur une plage de potentiel limitée à 0,8 et 3V. Une pause de 15 minutes entre chaque étape du test est appliquée.

Ce type de mesure permet de caractériser la réponse du matériau lorsque celui-ci est sollicité de plus en plus rapidement. L'intérêt de ce type de mesure est de se rapprocher d'un usage en situation réelle.

3) Technique de Titrage Galvanostatique Intermittent - GITT

En parallèle des mesures par cyclage galvanostatique, des titrages galvanostatiques ont été mis en place. Cette technique de caractérisation électrochimique est très utilisée dans le domaine des batteries.

Elle consiste à appliquer des pulses réguliers de courant de faible intensité. Une longue période de repos est alors laissée entre ces pulses, permettant ainsi à la cellule de relaxer et au matériau d'électrode d'atteindre un état de quasi équilibre. Les concentrations en lithium sont alors homogènes dans toute la profondeur de l'électrode. La figure II.8 résume ce principe.

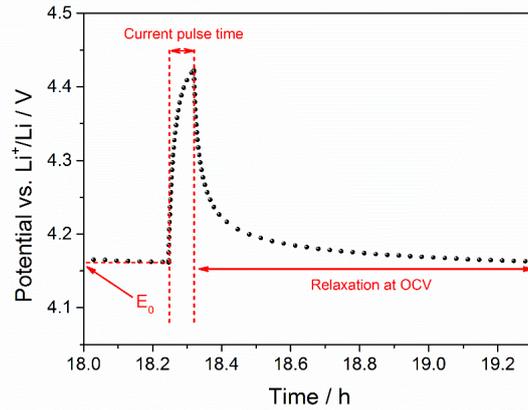


FIGURE II.8 – Principe d'une étape de titrage galvanostatique

La pratique de cette technique permet de remonter à différents paramètres de l'électrode. D'une part, il est possible d'observer le potentiel d'équilibre en fonction d'un taux de lithium donné en obtenant alors une courbe de titrage. De plus, les effets de la cinétique de diffusion pourront être caractérisés.

En effet, la cinétique de relaxation est directement observable entre le potentiel de fin de pulse et celui en fin de relaxe. Cette polarisation est alors caractérisable aux différents états de lithiation de l'électrode. Enfin on peut aussi déterminer une valeur approchée du coefficient de diffusion via la loi de Fick, équation IV.5 [160].

$$D = \frac{4}{\pi} \left(\frac{Vm}{SFz_i} \right)^2 \left[I_0 \frac{dE}{d\delta} / \frac{dE}{d\sqrt{t}} \right]^2 \quad (\text{II.20})$$

avec D le coefficient de diffusion en $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$, Vm le volume molaire du matériaux actifs $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, S la surface active de l'électrode en cm^2 , F la constante de Faraday en $\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$, z_i la valence des espèces, I_0 le courant appliqué en A, E le potentiel de la cellule en V, δ la variation du taux de lithium et t la durée du pulse de courant en s

Les analyses par GITT présentées par la suite ont été réalisées à régime de $C/20$ pour des pulses équivalents à 0,05 Li (environ 4 mAh.g⁻¹) jusqu'à atteindre un potentiel de 0,8 V vs Li⁺/Li. Une relaxe de 4 heures est imposée après chaque pulse.

4) Voltamétrie Cyclique - CV

Des voltampérométries cycliques ont aussi été réalisées. Cette technique consiste non plus à appliquer un courant mais un potentiel aux bornes de la cellule. Le potentiel alors imposé varie linéairement entre deux valeurs limites à une vitesse de balayage prédéfinie. La mesure effectuée alors un aller-retour entre ces deux bornes. On mesure le courant produit par la cellule lors de ce balayage à l'aller et au retour. Chaque pic d'intensité mesuré correspond alors à une réaction d'oxydo-réduction.

Dans notre cas, les mesures ont été effectuées à différentes vitesses de balayage, 100 et 10 $\mu\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$ et, pour chacune, entre 3 V et une borne de coupure basse de potentiel variant progressivement, de 1,3 à 0,8 V vs. Li⁺/Li. Ce type de mesure permet dans notre cas d'identifier dans quel ordre apparaissent les différents états d'oxydation des éléments et ainsi de caractériser plus en détail la lithiation et la délithiation du matériau.

Une seconde mesure de 3 à 0,8 V vs. Li⁺/Li a aussi été réalisée en augmentant progressivement la vitesse de balayage (de 10 à 250 $\mu\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$). Cette mesure permet de remonter au coefficient de diffusion du lithium dans l'électrode, en déterminant la pente de la courbe présentant la valeur du courant de pic, anodique ou cathodique, en fonction de la racine carrée de la vitesse de balayage, via l'équation de Randles-Sevcik II.21.

$$i_p = 0.4463nF\sqrt{\frac{nFD}{RT}}AC\sqrt{v} \quad (\text{II.21})$$

Avec i_p : le courant de pic en A, n : le nombre d'électrons, F : la constante de Faraday en C.mol^{-1} , T : la température en K, R : la constante des gaz parfaits en $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$, A : l'aire de travail de l'électrode en cm^2 , D : le coefficient de diffusion en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, C : la concentration en Li^+ dans le bulk en mol.cm^{-3} et v : la vitesse de balayage V.s^{-1} .

Chapitre III

Réalisation de matériaux références et optimisation d'une technique de synthèse de l'oxyde TiNb_2O_7

Ce chapitre vise à décrire les différentes synthèses, essais d'optimisations et caractérisations liés à la mise au point de l'oxyde mixte TiNb_2O_7 comme matériau actif d'électrode négative à haut potentiel. L'objectif principal est d'arriver à mettre au point une technique de synthèse simple, bon marché, utilisable à différentes échelles avec en ligne de mire un matériau pur et dont les performances seront reproductibles.

A) Mise au point d'une technique de synthèse

Afin de mettre au point notre technique de synthèse, l'étude a débuté par la synthèse de deux échantillons "références" synthétisés à partir des deux techniques les plus répandues : i) la voie "*Tout Solide*", utilisant les oxydes de titane TiO_2 et de niobium Nb_2O_5 en tant que précurseurs, et ii) la voie "*Solvothermale*", qui repose sur la croissance de nanocristallites en voie liquide suite à la réaction entre TiOSO_4 et NbCl_5 sous pression. L'intégralité des protocoles et conditions utilisés est présentée dans la partie A) du Chapitre II. Diverses caractérisations, dont les techniques sont présentées dans la partie Chapitre II - B), ont été menées tant sur les réactifs utilisés que sur les produits finaux. Les performances électrochimiques ont quant à elles aussi été étudiées.

En fonction des résultats obtenus, des essais d'amélioration de synthèse ont été menés, notamment par le biais d'une phase de broyage à haute intensité. L'utilisation du broyeur à billes dans diverses conditions a donc été étudiée.

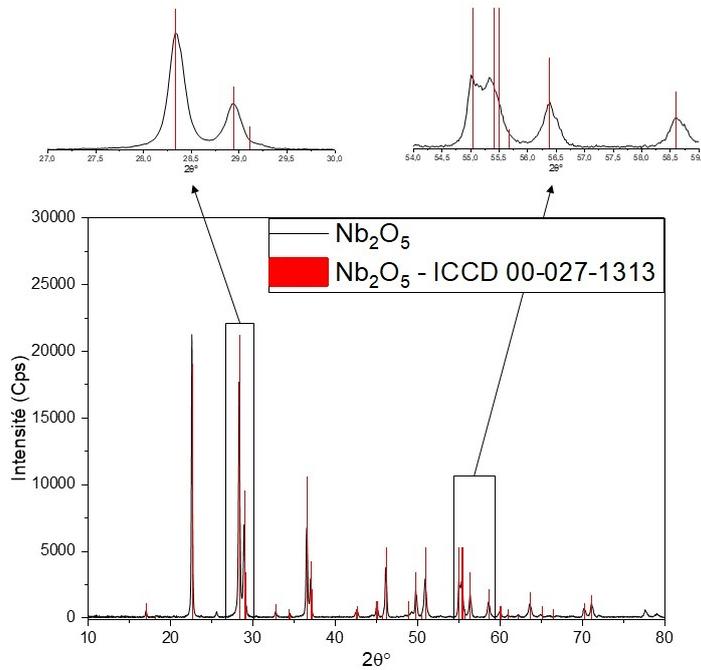
1) Choix des réactifs et synthèses de références

Étude des réactifs

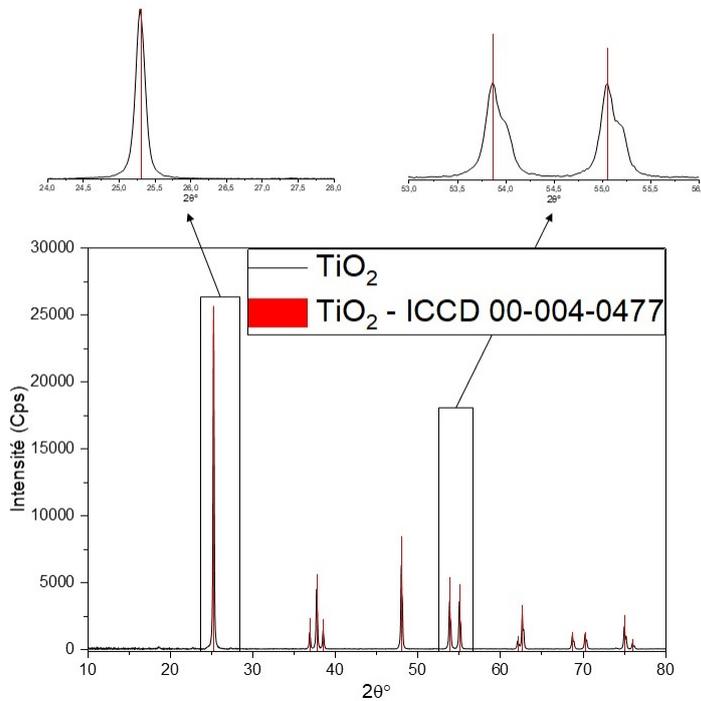
Préalablement à la synthèse, des caractérisations ont été menées sur les réactifs utilisés. Ces réactifs ont en premier lieu été étudiés par diffraction des rayons X. La figure III.1 présente les deux diffractogrammes alors obtenus. L'indexation réalisée via le logiciel EVA sur les précurseurs laisse apparaître les paramètres de maille suivant : $a = 6,16 \text{ \AA}$, $b = 29,29 \text{ \AA}$ et $c = 3,93 \text{ \AA}$ dans un système monoclinique $P2$ pour le Nb_2O_5 . Le TiO_2 anatase présente quant à lui un système tétragonal $I41/amd$ aux paramètres de maille $a = 3,78 \text{ \AA}$ et $c = 9,52 \text{ \AA}$. L'évaluation des tailles de cristallites des deux précurseurs a aussi été réalisée via le logiciel Diffrac.EVA. L'application de la formule simplifiée de Scherrer (relation III.1 nous confirme que les cristallites sont majoritairement microniques.

$$t = \frac{K\lambda}{H \cos\theta} \quad (III.1)$$

avec K un facteur de forme égal à 0,89 en considérant que les cristallites sont isotropes, H la largeur à mi-hauteur de la raie étudiée, θ le demi-angle de diffraction de la raie considérée et λ la longueur d'onde du faisceau.



(a) Diagramme de diffraction des rayons X de Nb_2O_5



(b) Diagramme de diffraction des rayons X de TiO_2

FIGURE III.1 – Diagramme de diffraction des rayons X des précurseurs de la synthèse *Tout Solide*

On peut aussi remarquer sur les diffractogrammes des réactifs l'absence de pollution, chaque pic étant parfaitement indexé.

Cependant, la mesure des granulométries avec ultrasons, présentée en figure III.2, laisse apparaître des tailles de particules très différentes. L'oxyde de niobium présente une population bimodale, submicronique et micronique centrées sur 0,3 et 2 μm respectivement. L'oxyde de titane ne présente qu'une population submicronique centrée sur 0,2 μm .

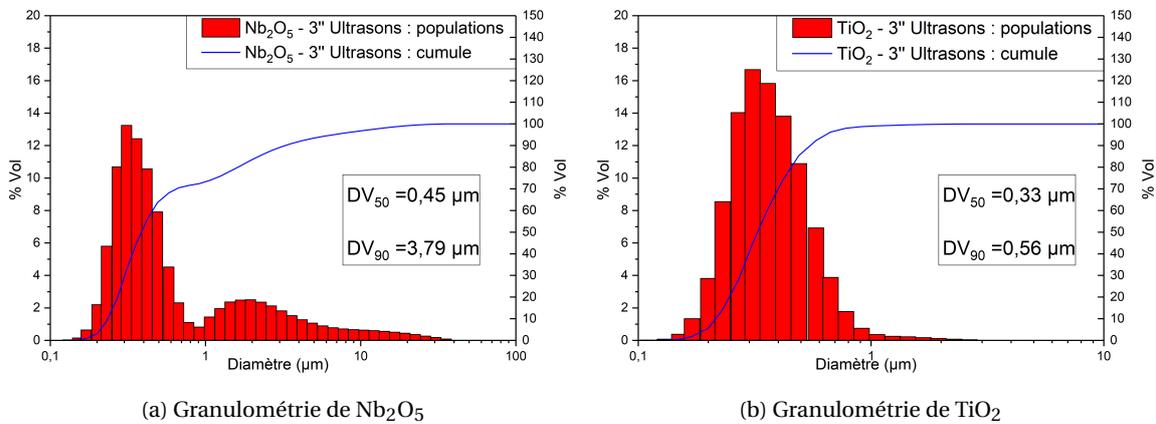


FIGURE III.2 – Granulométries des précurseurs de la synthèse *Tout Solide*

La comparaison des DV_{50} et DV_{90} représentant les tailles de particules correspondant respectivement aux fractions volumiques à 50% et 90% de l'échantillon laisse apparaître des différences importantes de granulométrie. Même si les DV_{50} sont similaires (0,33 micron pour le TiO_2 et 0,45 micron pour le Nb_2O_5), le DV_{90} est 6,5 fois plus important pour Nb_2O_5 (3,79 μm) que pour TiO_2 (0,56 μm). Cette différence traduit une granulométrie moyenne beaucoup plus importante pour le niobium que pour le titane et laisse donc présager des problèmes d'homogénéité au sein des échantillons.

Caractérisation des composés de référence obtenus

Pour caractériser la morphologie des matériaux alors synthétisés, les échantillons ont été observés en microscopie électronique à balayage. Les clichés suivants présentent respectivement les particules grossies 10 000x de TiNb_2O_7 , synthétisé par voie tout solide en figure III.3 et solvothermale en figure III.4.

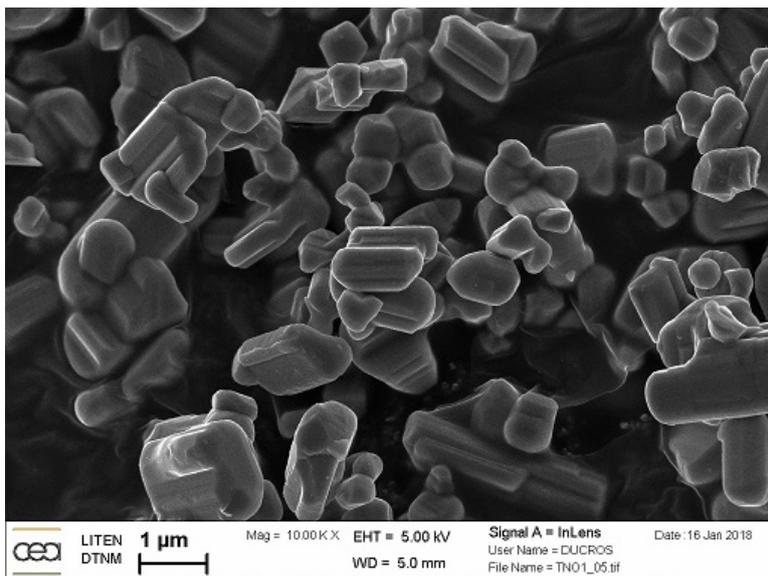


FIGURE III.3 – Cliché MEB du composé $TiNb_2O_7$ *Tout Solide*, à un grossissement de 10kx

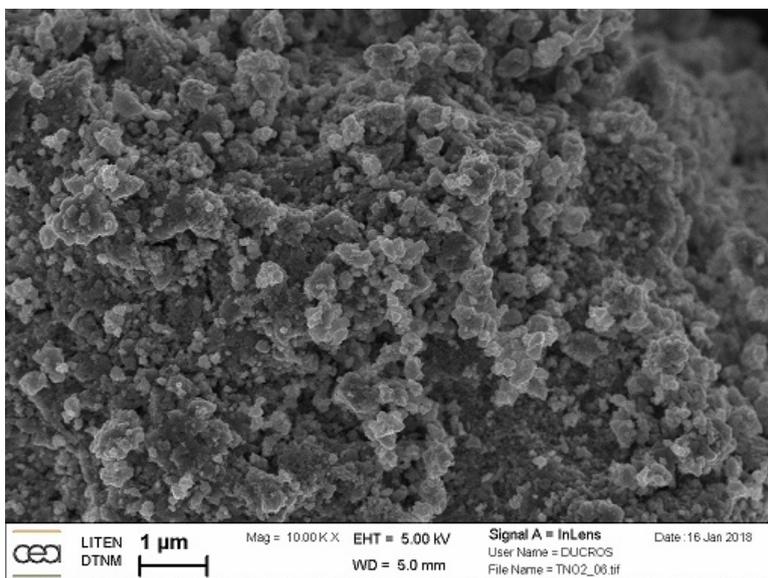


FIGURE III.4 – Cliché MEB du composé $TiNb_2O_7$ *Solvothermal*, à un grossissement de 10kx

On peut alors noter une différence importante de morphologie entre les deux produits finaux : la synthèse solvothermale produit des agrégats beaucoup plus poreux composés de particules d'une centaine de nanomètres. Dans le cas de la synthèse tout solide, les particules sont de forme parallélépipédique et sont beaucoup plus massives avec des tailles moyennes d'environ $1\mu m$.

Ces constatations sont confirmées par les mesures de surfaces spécifiques effectuées via la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET) dont les résultats sont donnés dans le tableau III.1.

TABLE III.1 – S_{BET} , diamètres de particules calculés et mesurés en fonction de la voie de synthèse utilisée

Référence	$S_{BET}, m^2.g^{-1}$	$D_{BET}, \mu m$	$Dv_{50}, \mu m$ (US)
Tout Solide	1,6	6,4	1,8
Solvothermal	17,7	0,6	0,9

$$D_S = \frac{0,6 \times 10^4}{S_{BET} \times \rho} \quad (\text{III.2})$$

La surface spécifique développée par le composé TiNb_2O_7 synthétisé par voie tout solide est 10 fois plus faible que celle du composé obtenu par voie solvothermale. La taille moyenne de particules unitaires calculée à l'aide de la formule III.2 est quant à elle 12 fois plus faible.

L'étude du diffractogramme de rayons X menée sur l'échantillon synthétisé par voie Tout Solide présentée dans la figure III.5 laisse apparaître des traces d'impuretés. On peut alors noter la présence de phases annexes comme par exemple $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ ainsi que des traces du précurseur Nb_2O_5 n'ayant pas totalement réagi. On peut remarquer cependant sur le diffractogramme que les pics correspondant au TiNb_2O_7 sont plutôt fins et intenses, signifiant que le produit est très cristallin.

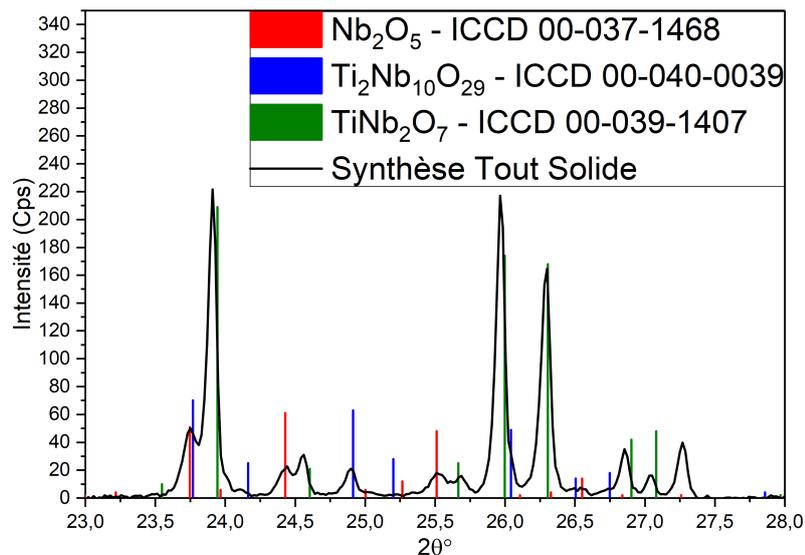


FIGURE III.5 – Diagramme de diffraction des rayons X du composé TiNb_2O_7 synthétisé par voie *Tout Solide*

Le diffractogramme du composé issu de la synthèse Solvothermale, présenté dans la figure III.6 présente une allure totalement différente. En effet, on retrouve de très larges massifs pouvant résulter d'un produit final nanométrique et/ou impur. Il est très probable qu'en fin de compte, le TiNb_2O_7 obtenu par voie Solvothermale présente un gradient de stœchiométrie, avec des phases plus ou moins riches en titane.

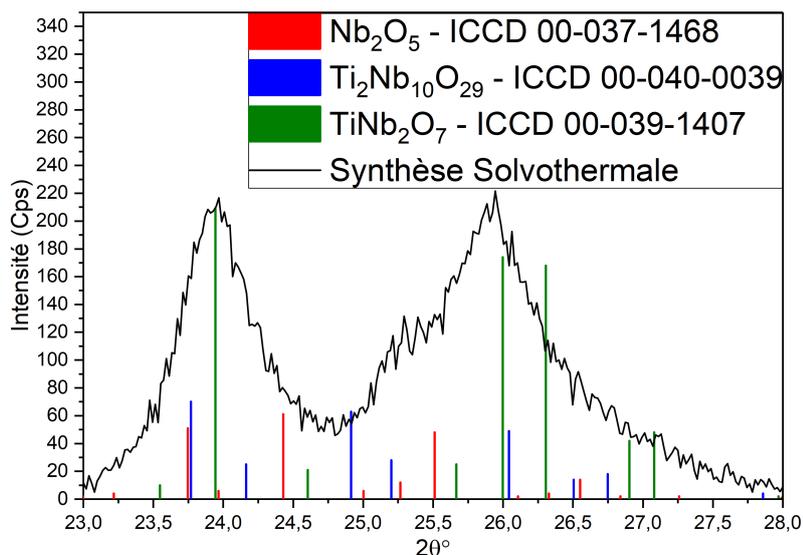


FIGURE III.6 – Diagramme de diffraction des rayons X du composé TiNb_2O_7 synthétisé par voie *Solvothermale*

Bien qu'impurs, les deux composés ont été testés en électrochimie.

Les matériaux ont été évalués à l'aide de cyclages galvanostatiques, entre 3 et 0,8V vs. Li^+/Li à trois régimes différents : C/10, C et 10C. Pour ce test, les matériaux sont cyclés à *iso* régime de charge et décharge, condition peu reportée dans la bibliographie.

Les figures III.7 et III.8 présentent respectivement les capacités obtenues en lithiation et les courbes galvanostatiques associées pour la synthèse *Tout Solide*.

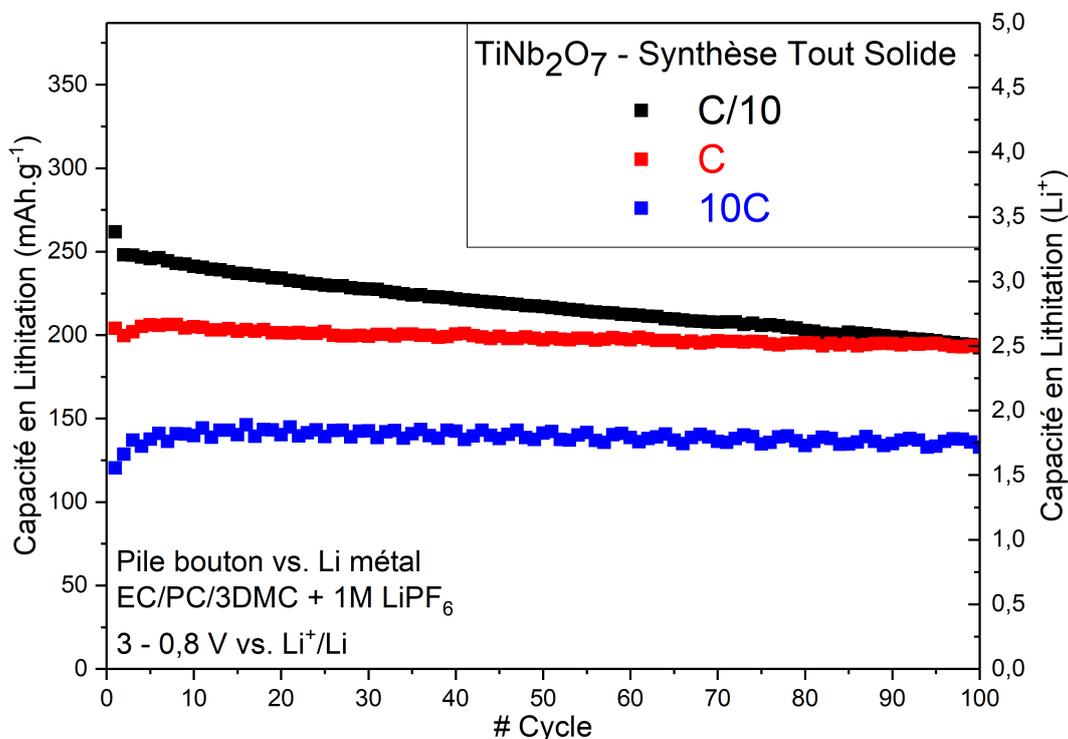


FIGURE III.7 – Capacité en lithiation du composé TiNb_2O_7 synthétisé par voie *Tout Solide*

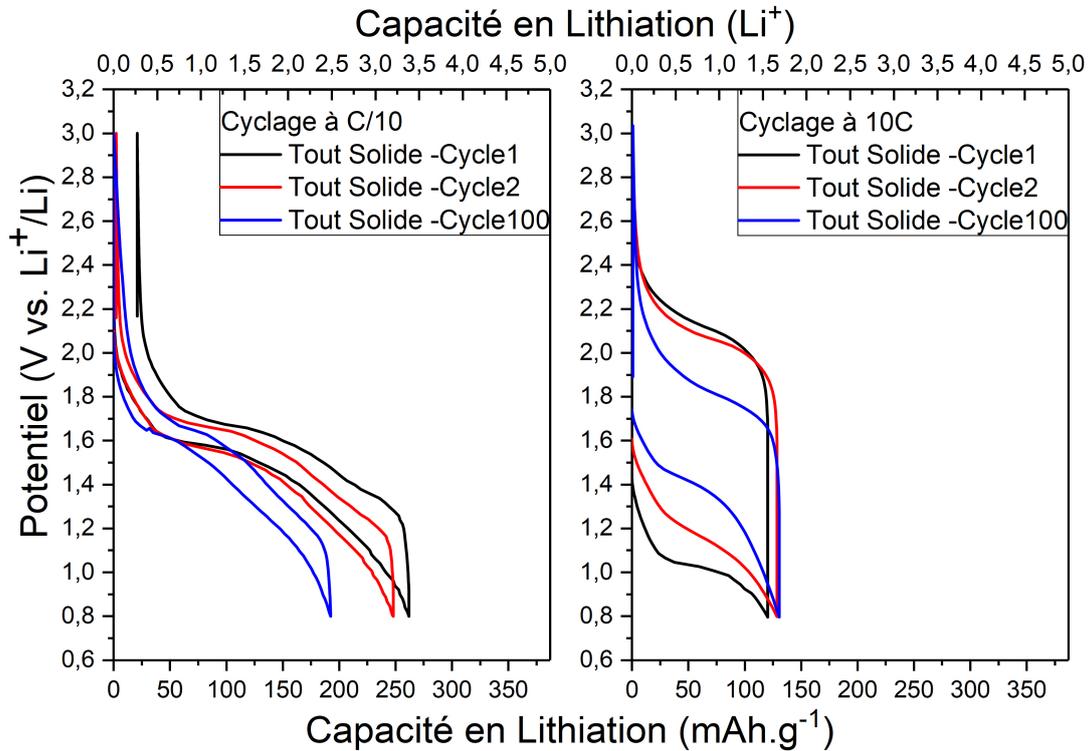


FIGURE III.8 – Courbe galvanostatique du composé TiNb_2O_7 synthétisé par voie *Tout Solide*

On peut alors noter une différence de comportement importante en fonction de la cinétique de lithiation utilisée. Dans le cadre de régimes "rapides", c'est-à-dire 10C et C, on observe une très grande stabilité : la capacité en lithiation demeure identique tout au long de la vie de la cellule, et ce avec des performances honorables de l'ordre de 135 et 190 mAh.g^{-1} .

En outre, les courbes galvanostatiques obtenues à 10C laissent apparaître une réduction de la polarisation de la cellule. On peut aussi noter une allure différente entre le 1^{er} et le 2nd cycle. Ces deux observations peuvent être expliquées par un phénomène d'activation qui consiste en un nettoyage de la surface de ses groupements carbonates/hydroxides lors du premier cycle. La polarisation reste alors très similaire entre le second et le dernier cycle, la variation de capacité en lithiation étant principalement due au vieillissement de l'électrode et du matériau. Ce phénomène, traduit par une faible capacité irréversible suite au premier cycle, semble cependant plus marqué dans le cas du composé TiNb_2O_7 obtenu par voie solvothermale qui développe une plus large surface spécifique.

Dans le cadre de l'utilisation d'un régime lent à C/10 on peut noter un tout autre comportement. La capacité initiale de 260 mAh.g^{-1} va progressivement chuter jusqu'à 210 mAh.g^{-1} après 100 cycles (soit 80% de la capacité initiale). L'étude des courbes galvanostatiques laisse apparaître une évolution globale de la forme des courbes, avec une disparition progressive de la zone de pseudo plateau, initialement située entre 1 et 2 Li. Ce type d'évolution peut être la conséquence d'une évolution morphologique et/ou cristallographique du composé qui sera reportée dans les chapitres suivants.

Concernant la synthèse solvothermale dont les performances sont présentées en figure III.9 pour les capacités en décharge et III.10 pour les courbes galvanostatiques, on observe un comportement similaire bien que les capacités en décharge soient légèrement supérieures : 225 contre 210 mAh.g^{-1} à C et 300 contre 260 mAh.g^{-1} à C/10. La capacité à 10C reste quant à elle similaire.

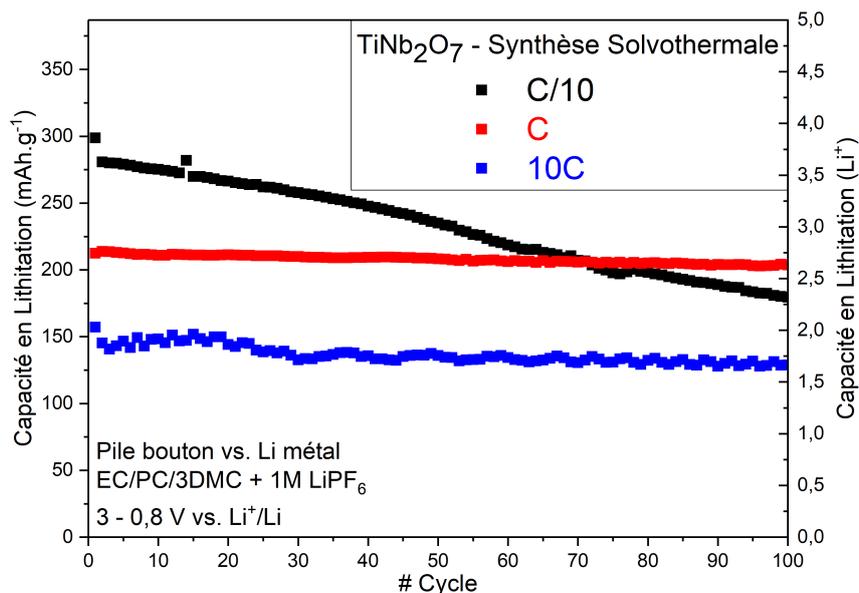


FIGURE III.9 – Capacité en lithiation du composé TiNb_2O_7 synthétisé par voie *Solvothermale*

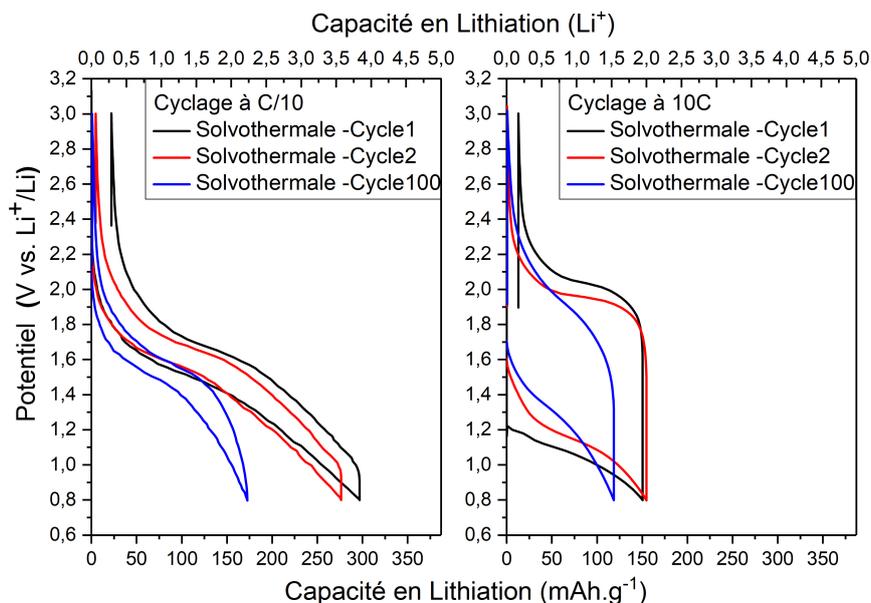


FIGURE III.10 – Courbe galvanostatique du composé TiNb_2O_7 synthétisé par voie *Solvothermale*

Il est possible d'expliquer cette différence de comportement par la morphologie des grains : la synthèse solvothermale produit des agrégats beaucoup plus poreux permettant une meilleure diffusion à régime lent. Dans le cas d'un régime rapide, la cinétique n'est alors plus limitée par le matériau en lui-même, mais par l'électrode. La formulation ne permet pas une assez bonne percolation électronique et donc une évacuation suffisante des électrons.

On peut remarquer une évolution significative de la forme des courbes galvanostatiques et ce pour tous les régimes de cyclage étudiés. En effet, dans chacun des cas, on note une disparition de la zone de pseudo plateau. Les courbes finissent par décrire quasiment une droite entre les deux bornes de potentiel, accompagnée d'une chute de capacité de 20% à 10C et plus de 40% à C/10. Là encore, ce phénomène peut s'expliquer par un vieillissement du matériau, bien que dans le cas de la voie solvothermale cette chute soit beaucoup plus importante.

Comme nous avons pu le voir, ces deux synthèses références ne sont clairement pas optimales.

Les produits synthétisés présentent de nombreuses traces de pollution (phases annexes, traces de réactifs), ainsi que des performances limitées d'un point de vue électrochimique. Les capacités en lithiation atteintes au régime lent sont équivalentes à 3,75 Li pour le composé obtenu par voie *Solvothermale* et 3,5 Li pour celui obtenu par voie *Tout Solide* à rapporter aux 5 Li théoriques. Ces performances s'accompagnent aussi d'une cyclabilité relativement faible.

Pour la suite de l'étude, des essais d'amélioration de la synthèse ont été menés en utilisant une étape de broyage à haute intensité pour conduire à une meilleure qualité du produit final.

2) Utilisation de broyage à billes

Nous avons donc choisi de travailler sur l'optimisation d'une voie tout solide, plus adaptée en vue d'une réalisation de quantité importante de matériau.

Le premier axe de travail a été l'amélioration du mélange des précurseurs. Une des théories communément admise est qu'un broyage efficace sert d'une part à diminuer la granulométrie des particules, mais aussi à améliorer leur homogénéisation et enfin à simplifier l'interdiffusion des espèces lors du traitement thermique en pré-compactant les réactifs entre eux.

On recense un grand nombre de techniques de broyage utilisées dans l'industrie. L'une des plus communes est le broyage à billes. Cette technique particulièrement simple et efficace repose sur l'utilisation d'un média de broyage, mis en mouvement par la rotation du bol dans lequel se trouve les réactifs à broyer.

Il est possible de différencier les broyages à billes en trois familles, selon le niveau d'énergie mis en jeu. Le premier type de broyage, appelé *tourne-jarres* consiste en une simple rotation à faible vitesse (environ 60 tr/min) d'un contenant, souvent de grande capacité. Les précurseurs sont alors broyés uniquement par le poids des billes, impliquant une faible énergie.

Plus puissants, les broyeurs à billes *centrifuges* mettent en rotation un bol de broyage situé sur une roue. Ce bol décentré va alors atteindre des vitesses de rotation beaucoup plus importantes de l'ordre de 500 tr/min. Les billes soumises à la force de pesanteur vont venir broyer les particules sur les parois du bol.

Enfin, le broyage *planétaire* utilise le même principe que les centrifuges mais induit en plus une rotation inversée sur le bol. L'ensemble atteint alors des vitesses beaucoup plus importantes de l'ordre de 2000 tr/min. Les billes soumises à la force centrifuge transmettent une énergie nettement supérieure aux réactifs. La figure III.11 résume le principe.

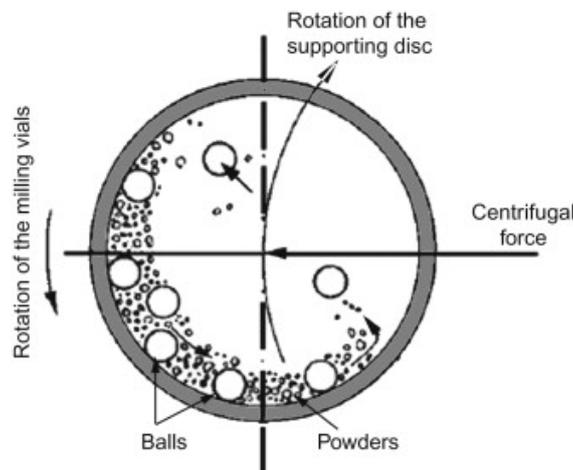


FIGURE III.11 – Principe du broyage à billes

De manière plus générale, 4 principaux facteurs vont influencer les propriétés finales des particules : i) le temps de broyage (c'est à dire le temps effectif ainsi que les pauses utilisées pour refroidir le bol), ii) la vitesse de rotation, iii) la taille de billes et de bol utilisé (il en résulte un libre parcours moyen dans le bol

et donc une énergie d'impact) et iv) les ratios V_{billes}/V_{bol} et $V_{billes}/V_{réactifs}$, influençant là encore le libre parcours moyen [161].

Tous les essais de broyage réalisés ont été menés dans un broyeur centrifuge avec des paramètres expérimentaux similaires : V_{bol} , taille de billes, chargement, temps et vitesses sont restés inchangés. Un rapport volumique V_{bille}/V_{bol} de 0,4 et $V_{billes}/V_{réactifs}$ de 10 a été utilisé, dans un bol de 50 mL. L'ensemble a été mis à broyer pendant 8h (5 minutes ON / 5 minutes OFF) à 400 tr/min.

De nombreuses autres stratégies de broyage ont aussi été testées, en faisant varier les conditions une par une ou en combinant plusieurs entre elles. L'intégralité de ces essais est rapportée dans le tableau III.2.

TABLE III.2 – Résumé des différents tests de broyage et granulométries résultantes
 BM dry = broyage billes sec
 BM wet = broyage billes humide

Echantillon	Paramètre de synthèse			Broyage Pré/Post			Qualité de synthèse		Granulo US	
	Voie	T. C°	t. h	Type	Temps effectif	V. rpm	Homogénéité	Dv _{0,1}	Dv _{0,5}	Dv _{0,9}
Tout Solide -Refs	Solide	1100	48	Mortier / Mortier	5min/5min	X	--	0,29	1,83	19,86
Solvothermale - Refs	Hydro	220/750	1	Mortier / Mortier	5min/5min	X	++	0,28	0,91	25,38
Ballmilling dry -Calcination 16h	Solide	1100	16	BM dry / Mortier	4h/5min	400	-	0,3	3,36	55,56
Ballmilling dry -Calcination 20h	Solide	1100	20	BM dry / Mortier	4h/5min	400	-	0,24	2,64	107,16
Ballmilling Wet	Solide	1100	16	BM wet / Mortier	4h/5min	400	+			
Double Ballmilling Wet	Solide	1100	16	BM wet / BM wet	4h/4h	400	+	0,27	0,41	1,87
Ballmilling Wet (Hexane) / Ballmilling Dry	Solide	1100	16	BM wet / BM dry	4h/1h	400	+	0,28	0,41	1,75
Pré Milling Nb ₂ O ₅ + Ballmilling Dry	Solide	1100	16	BM dry / Mortier	4h/5min	400	-			
Pré Milling Nb ₂ O ₅ + Double Ballmilling Dry	Solide	1100	16	BM dry / Mortier	4h/5min	400	-	0,54	288,74	657,93
Ballmilling Dry - Bille 6 & 20 mm	Solide	1100	16	BM dry / Mortier	4h/5min	400	-	0,26	0,39	0,64
Pré Milling Nb ₂ O ₅ + Ballmilling Wet	Solide	1100	16	BM wet / Mortier	4h/5min	400	+			
Pré Milling Nb ₂ O ₅ + Ballmilling Dry - Bille 6 & 20 mm	Solide	1100	16	BM dry / Mortier	4h/5min	400	-	0,29	25,06	230,43
Repro Ballmilling Dry	Solide	1100	16	BM dry / Mortier	4h/5min	400	-	0,29	10,52	183,21
Ballmilling Dry + Mortier auto + Tamisage 80 µm	Solide	1100	16	BM dry / Mortier auto +Tamisage	4h/3x5min	400/P=6	+	0,3	3,41	31,53
Repro 2 Ballmilling Dry	Solide	1100	16	BM dry / Mortier	4h/5min	400	-	0,3	3,2	46,27
Repro Ballmilling Dry + Mortier auto + Tamisage 80 µm	Solide	1100	16	BM dry / Mortier auto +Tamisage	4h/3x5min	400/P=6	+	0,28	6,4	39
Ballmilling Dry - Big bowl	Solide	1100	16	BM dry / Mortier auto +Tamisage	4h/5x5min	400/P=6	++	0,27	0,52	8,43

Parmi ces conditions testées, plusieurs de ces broyages, dont certains sont plus complexes à mettre en œuvre, n'ont pas démontré d'améliorations notables sur les performances en cyclage. On pourra ainsi citer l'utilisation de broyage à billes *post*-traitement thermique qui a montré des résultats contre-productifs. Ces techniques n'ayant pas été retenues pour la suite de l'étude, nous avons choisi, dans un souci de clarté, de ne présenter en détail que 4 principales conditions de broyage.

— Broyage sec

C'est le type de broyage le plus simple. Les deux réactifs sont alors directement introduits dans le bol de broyage avec les billes. Cependant ce type de procédé possède plusieurs limitations. D'une part, la friction à sec des billes sur la poudre et les parois du bol peut générer une quantité importante de chaleur. Il est donc impératif d'inclure des pauses en cours de broyage. D'autre part, si les espèces broyées n'ont pas des densités très proches, un agglomérat, extrêmement solide, peut se former au fond du bol et ainsi nuire à l'homogénéité du mélange.

— Broyage dans l'hexane

L'utilisation d'un solvant permet de réduire la formation de "gâteau" ou couche solide qui se dépose au fond du bol de broyage et qui par conséquent n'est plus en contact avec les billes de broyage. Cette technique est donc censée favoriser la proportion de petites particules.

— Pré broyage de l'oxyde de niobium

L'oxyde de niobium utilisé pour la synthèse Tout Solide possède une granulométrie quasiment 10 fois supérieure à celle de TiO_2 . Ainsi il est possible que l'interdiffusion au centre des grains de Nb_2O_5 soit plus difficile. Un lot de TiNb_2O_7 a donc été réalisé en pré-broyant l'oxyde de niobium pour le ramener à une granulométrie comparable à celle de l'oxyde de titane. Les deux réactifs ont ensuite été rebroyés ensemble en milieu sec.

— Utilisation de deux tailles de billes

La taille des billes utilisées lors d'un broyage à billes va conditionner l'énergie transmise à la poudre. Dès lors, l'utilisation de petites billes (dans notre cas, 6mm) possédant un grand parcours moyen dans le bol permettra de transmettre une quantité importante d'énergie à la poudre et donc de concasser efficacement les grains. En revanche, l'utilisation d'une grosse bille (ici, 20mm), possédant un faible parcours moyen dans le bol aura tendance à reformer des agrégats. La stratégie est donc, en un seul broyage avec deux tailles de billes différentes, de réduire la granulométrie et d'homogénéiser la composition de la poudre, pour ensuite reformer des agglomérats poreux.

Une fois broyés, les réactifs sont mis à calciner en four à moufle pendant 16h à 1100 °C. Les diffractogrammes de rayons X des différents essais de synthèse sont présentés dans la figure III.12.

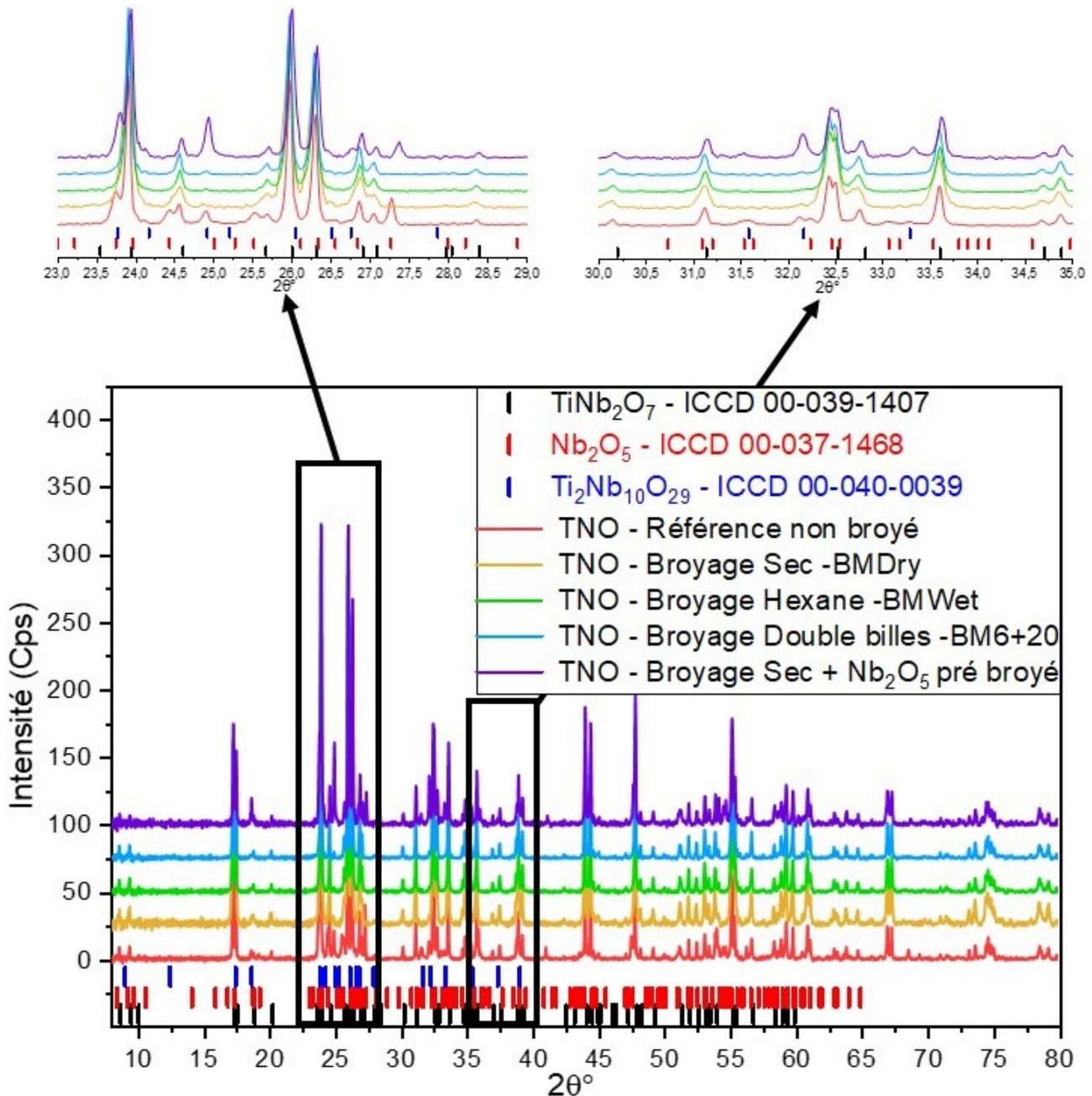
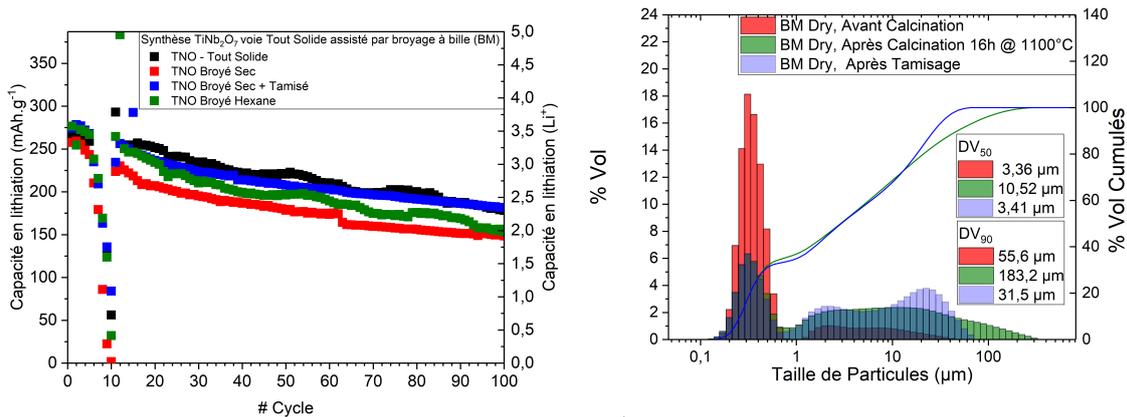


FIGURE III.12 – Diagrammes de diffraction des rayons X de $TiNb_2O_7$ pour différents essais de synthèse

De manière générale, l'utilisation de broyage beaucoup plus énergétique a permis d'améliorer la pureté des produits finaux.

Sur la première partie de la figure III.13, on remarque que les performances du composé $TiNb_2O_7$ broyé sec sont dans un premier temps supérieures à celles des deux matériaux références Tout Solide avant de passer sous ceux-ci, suite au passage à un régime de 10 C.

Néanmoins, cette synthèse semble favoriser la croissance d'agrégats de taille conséquente supérieure à $100\mu m$ comme on peut le voir sur la partie b) de la figure III.13, ce qui peut poser problème par la suite lors de la réalisation de l'encre et de l'enduction. L'étude des granulométries résultant des tests des broyages a montré l'apparition d'une taille de particule optimale, submicronique pour les particules primaires et autour de $30\mu m$ pour les agglomérats. Des étapes de broyage au mortier automatique puis de tamisage sur une toile $80\mu m$ ont donc été ajoutées au processus de synthèse.



(a) Capacité en lithiation de TiNb_2O_7 pour différentes synthèses utilisant une étape de broyage à billes (b) Évolution de la granulométrie de TiNb_2O_7 après une étape de broyage à billes

FIGURE III.13 – Performances et Granulométrie de TiNb_2O_7 dans le cas d'une synthèse comprenant une étape de broyage à billes

L'analyse des courbes de polarisation réalisées à $C/10$ et présentées dans la figure III.14 montre une polarisation quasiment identique sur le premier cycle pour les deux matériaux. Le composé broyé sec a toutefois une capacité en décharge légèrement supérieure. Par ailleurs la courbe galvanostatique du composé réalisé par broyage à billes en milieu sec ne semble quasiment pas évoluer lors du second cycle, présenté en pointillé, témoignant d'une plus grande stabilité initiale en cyclage.

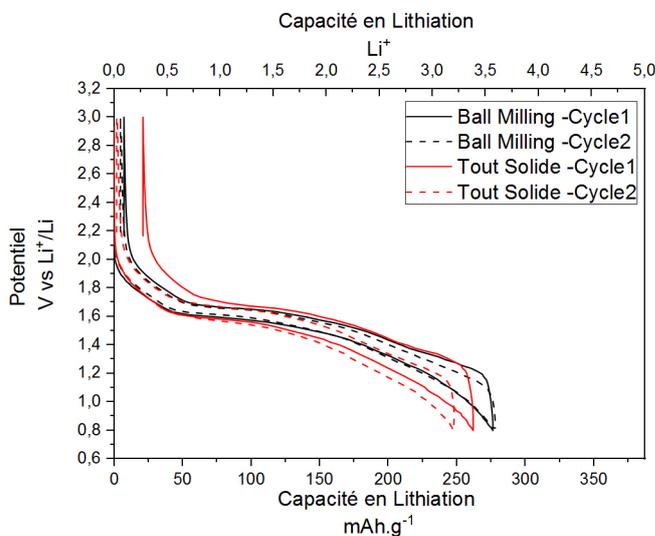


FIGURE III.14 – Évolution des courbes galvanostatiques pour une synthèse via broyeur à billes et *Tout Solide*

Une première hypothèse pour expliquer la moins bonne cyclabilité aurait pu être que le matériau broyé en conditions sèches présente une plus grande surface spécifique et donc une plus grande réactivité avec l'électrolyte. Néanmoins, la mesure de la surface spécifique du composé broyé, de l'ordre de $1,2 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ est relativement similaire à celle de celui obtenu par voie *Tout Solide* mais bien inférieure à la voie *Solvotermale*, ce qui réfute cette hypothèse.

Une nouvelle hypothèse tenant compte cette fois-ci de l'état de surface des grains a pu être émise. En effet une concentration en défaut à la surface des grains plus importante pourrait amener une plus grande activité catalytique du titane et donc une dégradation plus importante de l'électrolyte. Une modification de la chimie à la surface des grains pourrait aussi expliquer cette baisse de capacité.

Au vu des résultats, nous avons donc retenu le broyage sec à billes des réactifs avant leur calcination. Pour la suite de cette étude, nous avons cherché à optimiser le composé TiNb_2O_7 , en modifiant différents paramètres de la synthèse.

B) Optimisation des paramètres de la synthèse

Suite à la mise au point d'une technique de synthèse par voie solide assistée par broyage à billes, la synthèse d'un composé pur a été réalisée. Pour la suite du développement, nous avons cherché à optimiser les performances du matériau en modifiant certains des paramètres de la synthèse.

Nous passerons donc en revue les différentes tentatives d'optimisation réalisées en commençant par la température et la durée de calcination. Nous verrons ensuite l'influence d'un dépôt de carbone sur le matériau, technique relativement commune dans la synthèse de matériaux actifs d'électrode [162] [163]. Enfin, nous avons exploré deux autres pistes : i) la modification de l'atmosphère lors d'un recuit générant ainsi des lacunes en oxygène censées améliorer la diffusion du lithium dans le matériau [164] [165] et ii) la substitution partielle du titane par un autre métal trivalent afin de modifier la taille de la maille et espérer alors un gain significatif en performances [166].

1) Effet des conditions du traitement thermique

Etant des paramètres critiques de la synthèse, nous avons étudié l'effet de la durée et de la température de calcination.

Pour ce faire deux calcinations de 16 et 20 heures ont été réalisées sur le mélange de précurseurs préalablement broyés selon le procédé décrit précédemment. L'hypothèse alors considérée est qu'une durée de calcination supérieure entraînerait une meilleure cristallinité du matériau et donc de meilleures performances.

La figure III.15 présente les diagrammes de diffraction aux rayons X des composés obtenus.

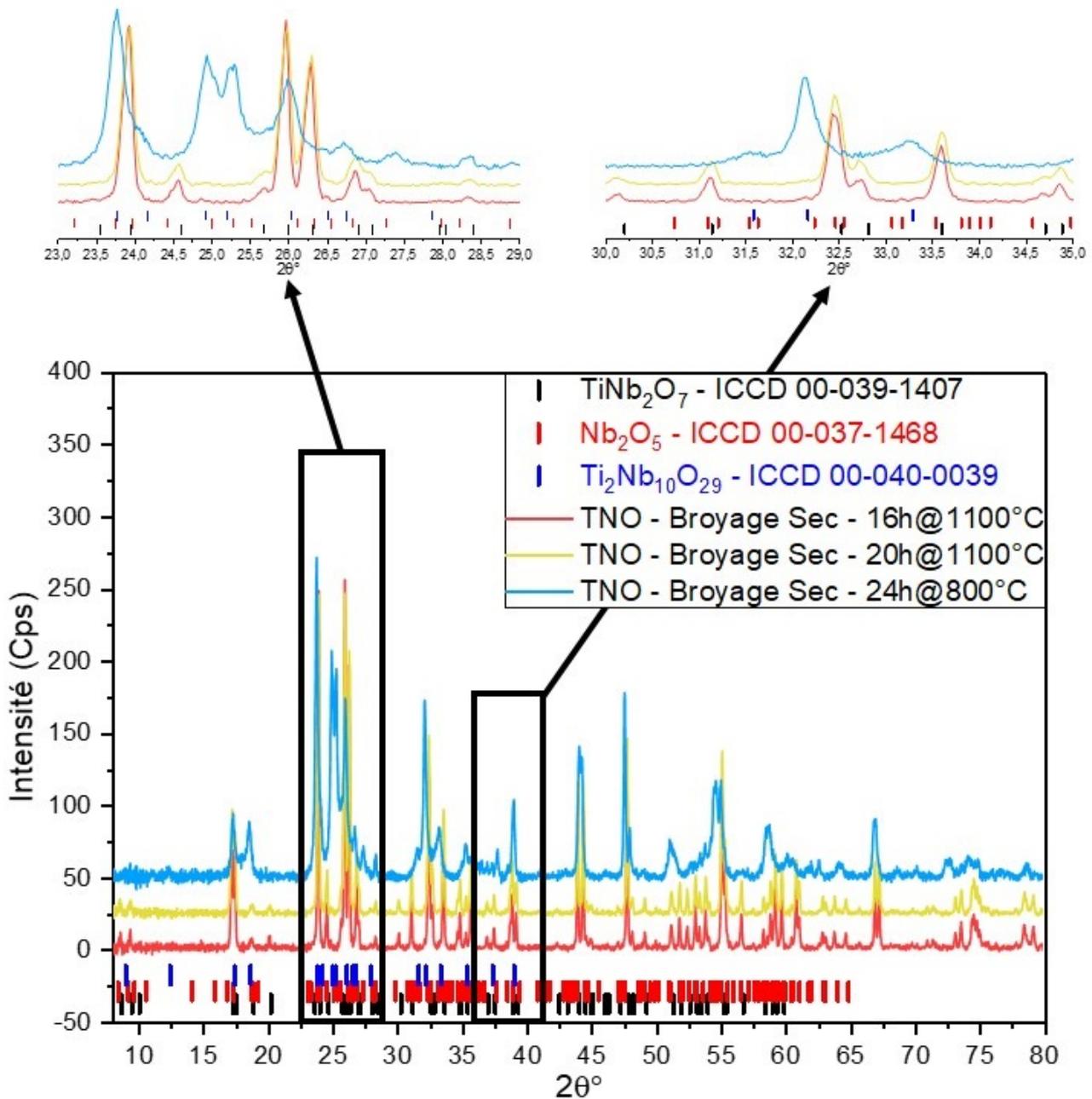


FIGURE III.15 – Diagrammes de diffraction des rayons X du composé $TiNb_2O_7$ après différentes conditions de traitement thermique

On peut alors constater l'absence de différences notables sur la cristallographie du composé $TiNb_2O_7$ suite à l'ajout de 4 h à la durée de calcination.

On peut aussi remarquer que l'utilisation d'une température inférieure de calcination, ici 800°C contre 1100 initialement, sur une même durée de calcination n'aboutit pas à la formation de la phase mais à un mélange. Il est alors très probable que la réaction chimique ne soit que partielle et nécessiterait une durée de calcination très supérieure pour aboutir à $TiNb_2O_7$.

L'étude par analyse thermodifférentielle (ATD) sous air des températures de formation de phases a pu confirmer ces observations. Les courbes sont présentées dans la figure III.16.

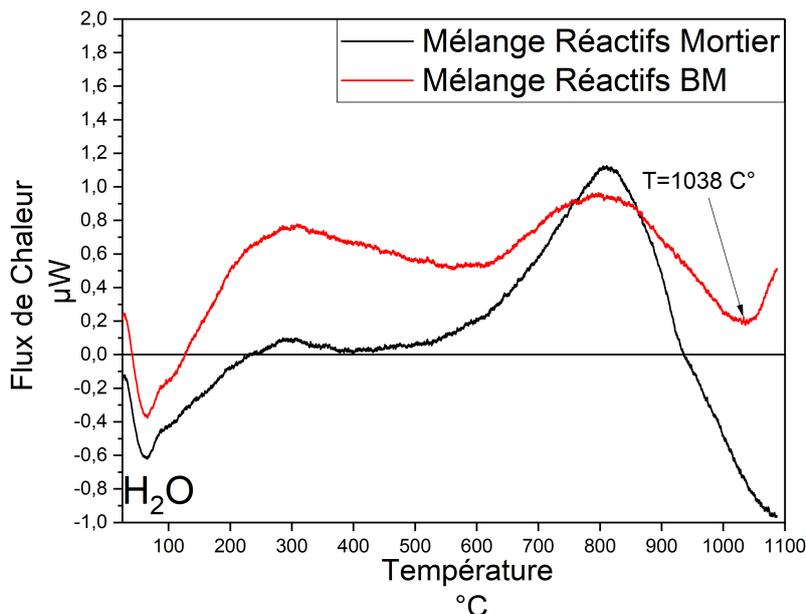


FIGURE III.16 – Courbes ATD de formation de $TiNb_2O_7$ à partir de différentes techniques de mélange

L'utilisation de broyage à haute énergie permet un gain significatif en température de cristallisation, passant d'une température supérieure à 1100 °C pour un mélange au mortier à 1038 °C. Il y a cependant un effet cinétique notable à prendre en compte, notamment lié à la quantité de poudre mise à calciner et à la hauteur du lit de poudre dans le creuset. Il est donc probable qu'une durée minimale de 16h soit nécessaire.

2) Réalisation de dépôt de carbone

Technique courante dans le domaine des matériaux actifs pour batterie, l'utilisation d'un revêtement carboné à la surface des grains permet une amélioration notable des performances en cyclage [167].

L'exemple le plus commun est la réalisation d'un dépôt de carbone sur la surface des grains de $LiFePO_4$, matériau d'électrode positive à bas coût et non-dépendant de matériaux critiques, proposé initialement par Padhi *et al.* en 1997 [162]. Sans cette étape lors de la synthèse, le matériau, initialement peu conducteur peine à fonctionner [163].

Le revêtement a alors différentes utilités : d'une part le carbone amorphe formé améliore grandement la conductivité électronique du matériau. Par conséquent, l'électrode démontre un meilleur fonctionnement à haut régime, grâce à une reprise de courant améliorée. D'autre part, cette couche de surface, d'une épaisseur de quelques nanomètres peut aussi jouer le rôle d'interface entre la chimie de surface des grains pouvant présenter des éléments réactifs et l'électrolyte. Dans le cas d'une électrode à base de titanate, ce comportement est particulièrement intéressant : il est admis que la présence de Ti^{4+} , élément hautement réducteur, joue le rôle de catalyseur dans la dégradation de l'électrolyte, entraînant alors une dégradation rapide des performances de l'accumulateur suite à une surconsommation de l'électrolyte ainsi qu'un dégagement de gaz important.

On retrouve dans la bibliographie différentes techniques de réalisation de ce revêtement, comme par exemple le *coating in situ* [168] [169], le dépôt en couche mince [170] [171] ou encore la décomposition thermique de précurseurs carbonés. C'est d'ailleurs pour cette dernière technique que nous avons opté.

Deux précurseurs ont été choisis : i) d'une part la cellulose, biopolymère appartenant à la famille des glucoses, elle constitue la paroi des cellules végétales, et ii) d'autre part, le PVA (alcool polyvinylique) qui est un polymère synthétique issu de l'hydrolyse alcaline de l'acétate de polyvinyle. Ces deux polymères,

dont les structures sont présentées en figure III.17, possèdent l'avantage d'être facilement décomposables en température et à faible coût.

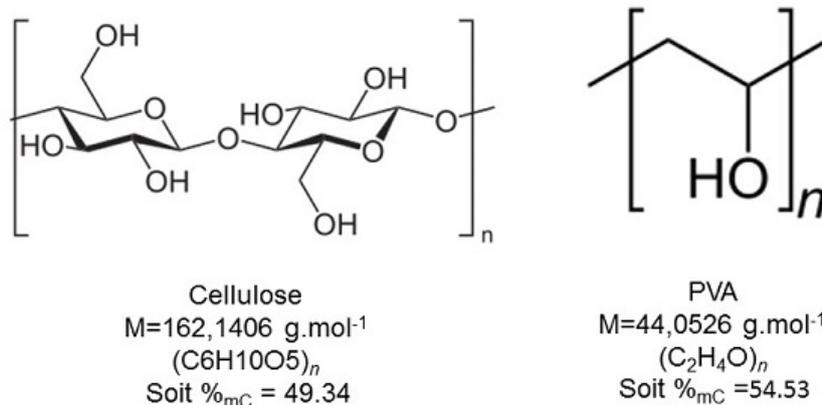
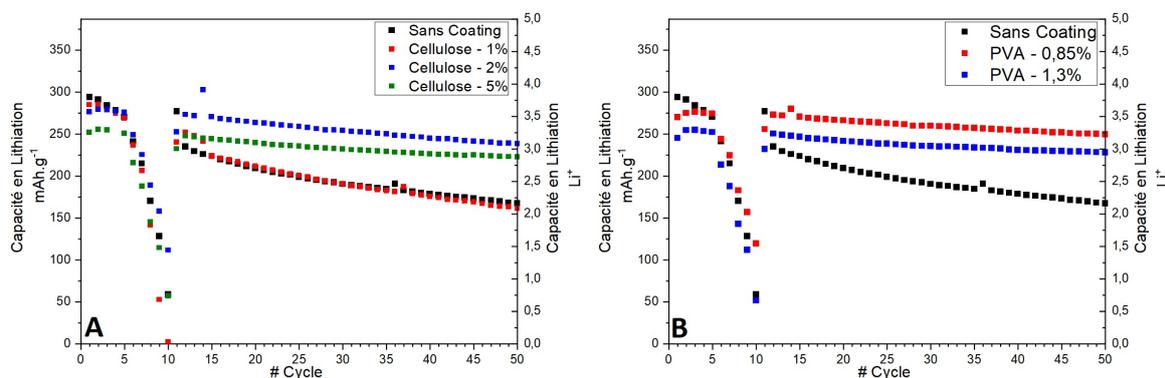


FIGURE III.17 – Précurseurs utilisés pour le revêtement carboné du composite $TiNb_2O_7$ (TNO/C)

La réalisation du dépôt de carbone a été faite par décomposition thermique du précurseur carboné préalablement mélangé à $TiNb_2O_7$. Le mélange est alors placé sous atmosphère inerte (argon) à $800^\circ C$ pendant 8 heures. Pour chaque précurseur, différents taux de carbone ont été testés. Les taux finaux de carbone sont vérifiés par ATG et leurs surfaces spécifiques ont été mesurées.

La figure III.18 présente les capacités en décharge pour les différents précurseurs et taux testés.



(a) Capacité en lithiation du composite $TiNb_2O_7/C$ réalisé à partir de cellulose

(b) Capacité en lithiation du composite $TiNb_2O_7/C$ réalisé à partir de PVA

FIGURE III.18 – Capacité en lithiation du composite $TiNb_2O_7/C$ en fonction du taux et du type de précurseur utilisé

On peut remarquer qu'une composition optimale semble se dégager pour chacun des précurseurs. Dans le cas de la cellulose, un taux final de carbone de 2% (marqueur bleu) semble être la meilleure formulation. En ce qui concerne le PVA, c'est un taux de 0,85% (marqueur rouge) qui semble être optimal.

En terme d'efficacité, les deux compositions optimales présentent un gain en cyclabilité très important de l'ordre de 1 Li, passant de 2,25 à 3,25 après 50 cycles, avec un léger avantage pour la formulation au PVA. On ne constate cependant pas d'évolution notable sur les performances au premier cycle.

L'évolution des courbes galvanostatiques, présentées sur la figure III.19, montre cependant l'apparition importante de capacité irréversible. Importante au premier cycle (0,25 Li) puis diminuant (0,1 Li au 5^{ème} cycle), cette capacité pourrait témoigner de la formation d'une SEI à la surface de la couche de carbone, emprisonnant alors du lithium issu de l'électrolyte. Cependant, cette interface formée de manière stable permettrait une bien meilleure cyclabilité par la suite.

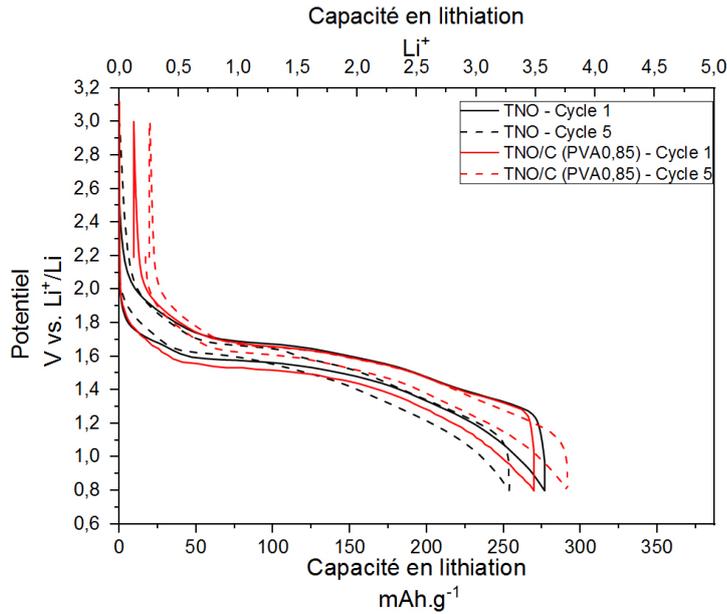


FIGURE III.19 – Évolution des courbes galvanostatiques pour un composé TiNb_2O_7 avec revêtement carbone (0,85%) réalisé à partir de PVA

3) Influence de l'atmosphère

Une autre stratégie envisagée pour améliorer la diffusion du lithium dans le matériau a consisté à essayer de créer des lacunes en oxygène au sein des grains de TiNb_2O_7 .

Structure particulièrement compacte, les phases de Wadley-Roth sont connues pour leur faible conduction ionique [172]. L'ajout de sites vacants en oxygène peut alors simplifier le déplacement des ions Li^+ dans la maille en libérant des espaces mais aussi en modifiant légèrement les degrés d'oxydation des métaux présents. Ainsi, ceux-ci, initialement M^X , passent à un état $\text{M}^{X-\epsilon}$ créant ainsi une valence mixte et augmentant de fait leur conduction électronique.

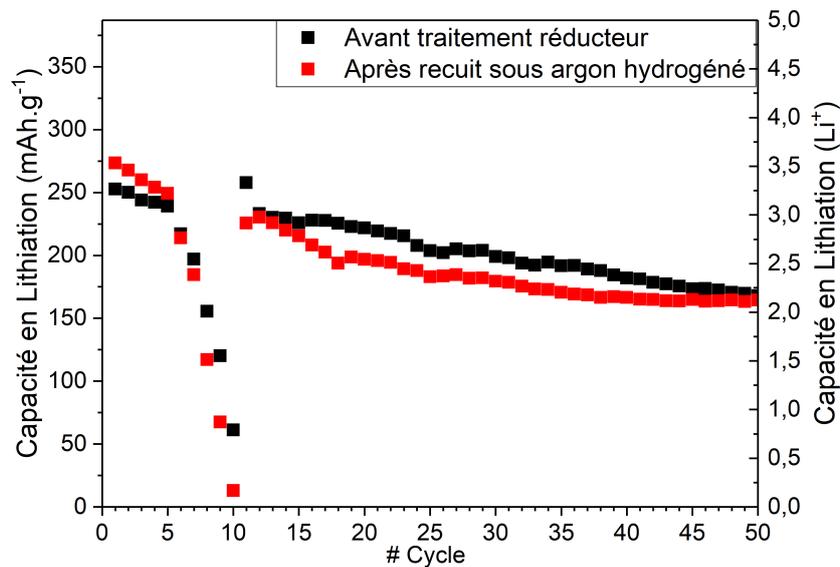


FIGURE III.20 – Capacité en lithiation de TiNb_2O_7 après un traitement réducteur

Des essais ont donc été réalisés par recuit de 8h à 800 °C sous atmosphère réductrice (argon + 2% hydrogène) d'un composé TiNb_2O_7 . La figure III.20 présente les capacités obtenues en décharge suite à un test en signature.

Cependant, les performances obtenues ne sont pas celles escomptées. Les capacités en décharge, bien qu'initialement supérieures, passent nettement en dessous après le test en puissance. Le matériau perd alors 40% de capacité en décharge à 5C et 75% à 10C. Il est probable que le traitement réducteur n'ait agi que sur la surface et/ou les premières couches, sans pour autant atteindre le cœur des cristallites. Il est aussi probable que le traitement n'ait pas été uniforme (concentration de lacunes très importantes en surface) et engendre ainsi une dégradation accélérée de la structure du matériau. En effet, ce ne sont que les régimes rapides, impliquant un stockage de charge dans les premières couches des grains qui voient principalement leurs performances diminuer. Dès lors qu'il est utilisé en régime lent, mettant alors en jeu une diffusion du lithium jusque au cœur des particules, le matériau présente des capacités en lithiation similaires à celles du matériau non traité.

4) Dopage & substitution par un autre élément chimique

Le dernier axe d'amélioration envisagé pour l'oxyde TiNb_2O_7 a été l'emploi d'autres métaux permettant ainsi une substitution partielle du titane. Basée sur les travaux de Buannic *et al.* [119] cette alternative semble particulièrement pertinente, et fait par ailleurs l'objet d'un grand nombre de brevets du groupe Toshiba [173].

En effet, une des causes jusqu'alors envisagée pour expliquer la perte de capacité lors d'un cyclage à faible régime était une instabilité structurale du matériau. Ainsi, l'ajout d'un nouvel élément chimique pourrait alors jouer le rôle à la fois de dopant, stabilisant la structure cristalline et améliorant de fait les performances électrochimiques, mais aussi de fondant, permettant un abaissement de la température de synthèse.

Dans ce cadre, trois éléments chimiques ont été retenus : l'aluminium, le bore et le molybdène. La synthèse des échantillons a alors été effectuée dans les mêmes conditions que pour un composé TiNb_2O_7 , c'est à dire via une voie *Tout Solide* optimisée par broyage à billes.

L'apport du dopant a été réalisé en ajoutant l'oxyde de l'élément considéré, c'est à dire Al_2O_3 pour l'aluminium, B_2O_3 pour le bore ou encore MoO_3 pour le molybdène, avant la phase de broyage à billes, en quantité stœchiométrique nécessaire pour obtenir une formulation du type $\text{D}_{0,1}\text{Ti}_{0,8}\text{Nb}_{2,1}\text{O}_7$ (avec D l'élément dopant). Les diagrammes de diffraction de rayons X des trois composés sont présentés en figure III.21.

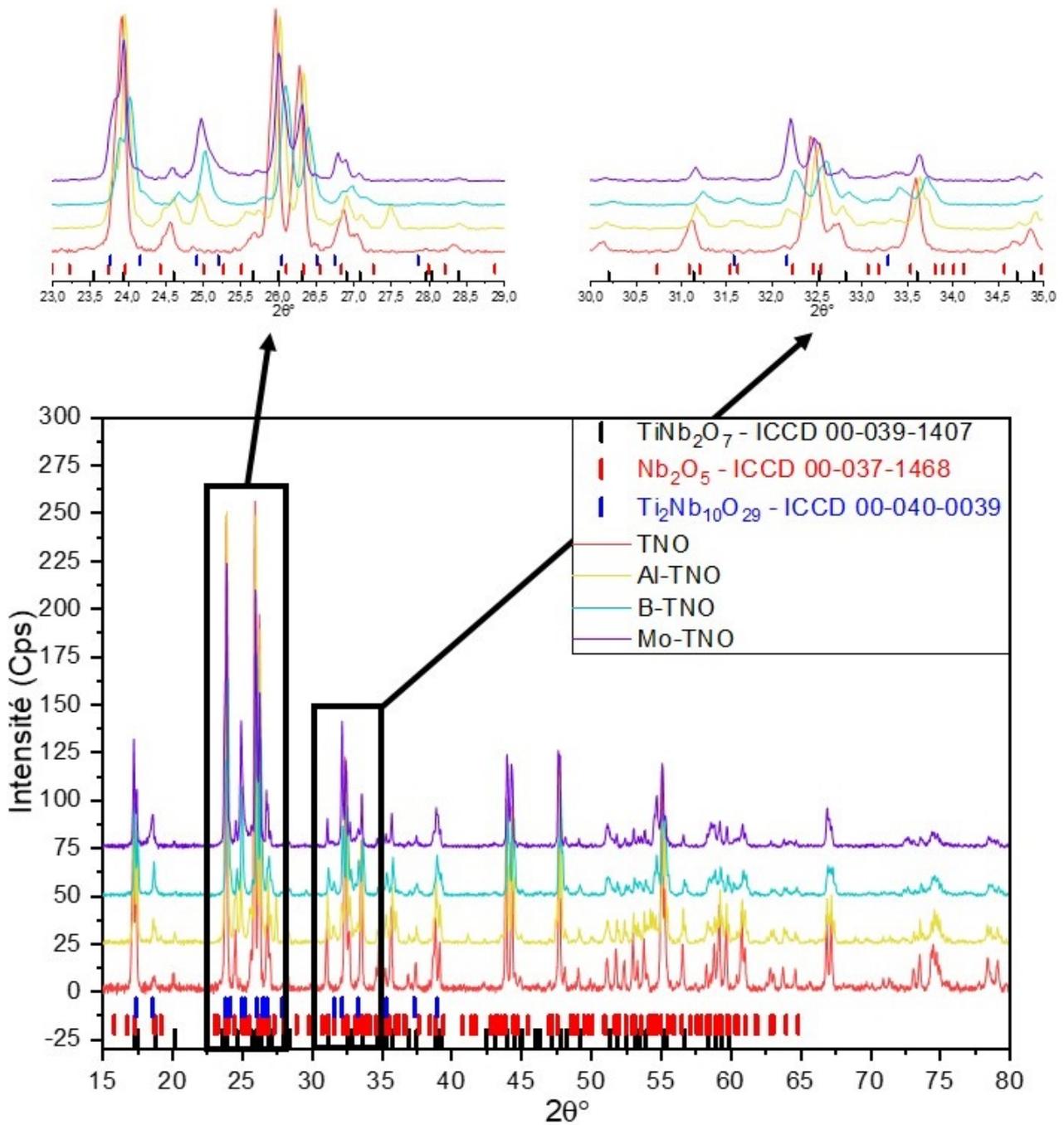


FIGURE III.21 – Diagramme de diffraction des rayons X des composés dopés selon une stœchiométrie de type $D_{0,1}Ti_{0,8}Nb_{2,1}O_7$

L'étude des diffractogrammes aux rayons X réalisée sur les échantillons dont les stœchiométries sont de type $D_{0,1}Ti_{0,8}Nb_{2,1}O_7$ avec D l'élément dopant (cf figure III.22) semble laisser à penser que l'échantillon serait en réalité constitué d'un mélange de deux phases présentant des structures similaires à $TiNb_2O_7$ ainsi qu'à $Ti_2Nb_{10}O_{29}$.

Ces deux nouvelles phases, de stœchiométrie $Mo_wTi_xNb_yO_z$ dans le cas du molybdène n'ont jusqu'alors pas été rapportées dans la littérature.

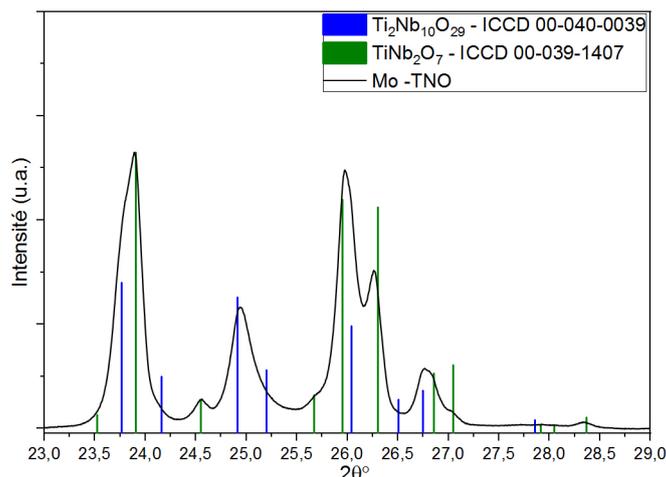


FIGURE III.22 – Diagramme de diffraction des rayons X du composé $\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,8}\text{Nb}_{2,1}\text{O}_7$

Cette information est cependant particulièrement intéressante : l'emploi d'un dopant comme le molybdène, au travers d'une stœchiométrie de type TiNb_2O_7 permettrait alors de modifier la structure cristalline du matériau alors synthétisé et d'obtenir une phase présentant une structure cristalline similaire à celle de $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$. Cette phase, présentant elle aussi une structure de type ReO_3 mais dont les blocs de tétraèdre constituant la structure et identifiable par leurs dimensions $n \times m \times \infty$ sont plus larges ($m = n = 3$ pour TiNb_2O_7 , $m = 4$ et $n = 3$ pour $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$), possède ainsi une capacité en décharge 1,2 fois supérieure à celle de TiNb_2O_7 [111].

La réalisation de cette nouvelle structure, plus performante électrochimiquement, à partir d'une stœchiométrie de type TiNb_2O_7 , plus intéressante économiquement du fait d'une proportion plus importante de titane, est donc particulièrement prometteuse.

Une synthèse a alors été effectuée en visant une stœchiométrie $\text{Mo}_{0,17}\text{Ti}_{0,85}\text{Nb}_{2,17}\text{O}_{7,25}$ censée aboutir à une phase de type $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$. L'Annexe Fig.4 présente le diffractogramme du composé. Malheureusement, nous ne sommes pas parvenus à isoler la phase type $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$.

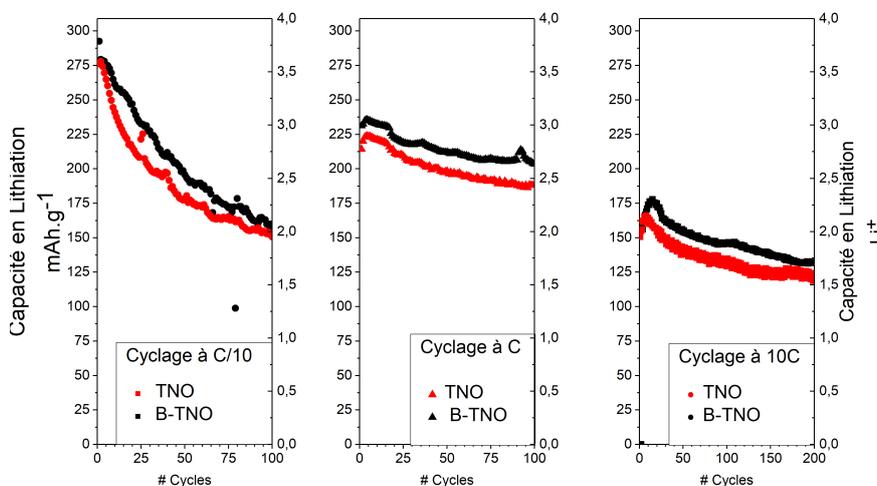


FIGURE III.23 – Capacités en lithiation du composé $\text{B}_{0,1}\text{Ti}_{0,8}\text{Nb}_{2,1}\text{O}_7$ à différents régimes

Les performances électrochimiques des composés ont été évaluées et ce à différents régimes de cyclage. Leurs capacités en lithiation sont présentées dans les figures III.23 pour le bore et figure III.24 pour le molybdène.

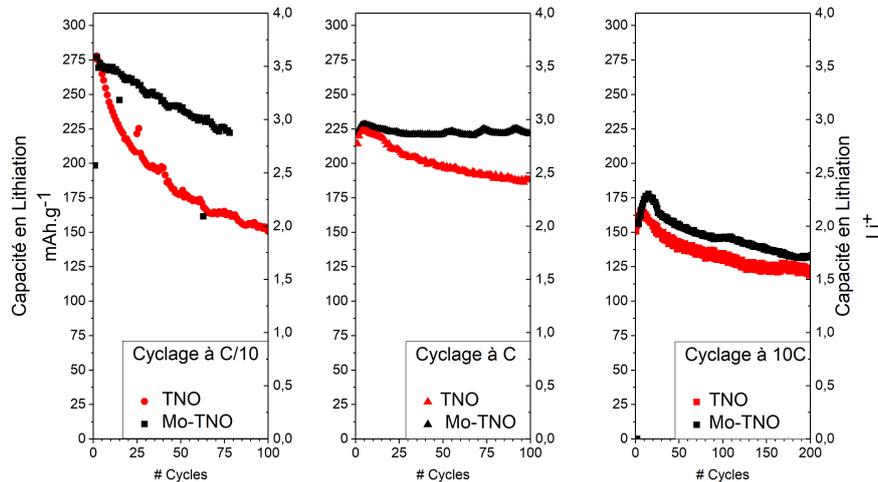


FIGURE III.24 – Capacités en lithiation du composé $\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,8}\text{Nb}_{2,1}\text{O}_7$ à différents régimes

Concernant le dopage par bore, on note une amélioration des capacités en lithiation de l'ordre de 0,125 Li, quel que soit le régime de test. La stabilité en cyclage est quant à elle légèrement meilleure lors d'un cyclage à C/10. Cependant, ces résultats sont sans commune mesure avec ceux du molybdène pour lequel on observe alors une amélioration notable de la stabilité en cyclage, permettant un gain de 1 Li après 50 cycles à C/10.

L'utilisation d'un métal trivalent comme substituant partiel au Ti permet une modification de la valence générale des atomes présents dans la maille. L'emploi d'un élément dopant à plus haut degré d'oxydation permet alors une augmentation de la conductivité électronique du matériau en formant des électrons délocalisés par un phénomène de redistribution de charge dans la structure, processus similaire à un dopage type n [166].

Par ailleurs, il est probable que la conductivité ionique soit aussi améliorée : i) via des déformations induites au niveau de la structure par des diamètres atomiques différents, améliorant les chemins de diffusion des ions Li^+ ou ii) en modifiant légèrement la densité électronique à proximité des atomes d'oxygène [174].

Dans le cas d'un dopage par aluminium, présenté en figure III.25, on remarque une très faible amélioration des capacités en lithiation lors d'un cyclage à C/10. La stabilité en cyclage n'est cependant pas améliorée.

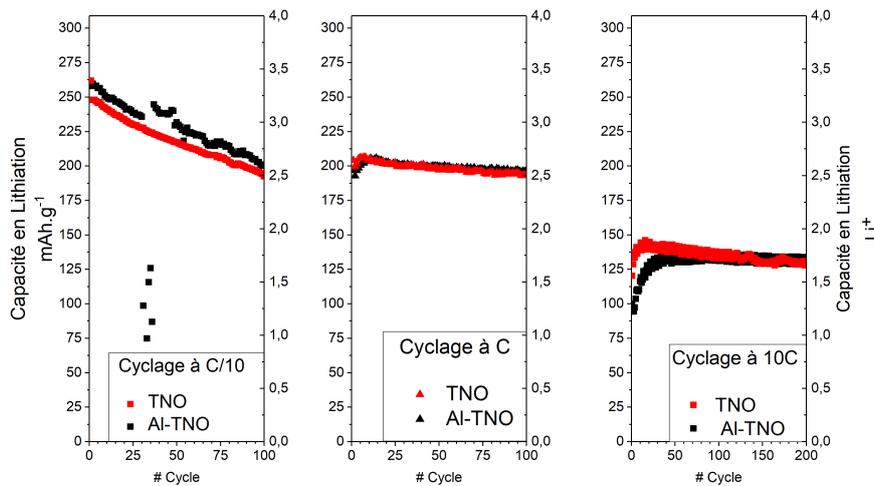


FIGURE III.25 – Capacité en lithiation du composé $\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,8}\text{Nb}_2\text{O}_7$ à différents régimes

D'autres formulations ont aussi été testées, mais jusqu'ici sans dépasser les performances précédemment présentées. Il est ainsi également intéressant de noter que l'ajout d'une étape de revêtement carboné sur un matériau dopé ne modifie pas son comportement électrochimique (cf Annexe Fig.5).

C) Conclusion

A partir des deux voies de synthèses références, *Tout Solide* et *Solvothermale* proposant chacune des avantages nous sommes parvenus à mettre au point une technique de synthèse optimisée à l'aide d'une étape de broyage à haute intensité.

L'utilisation d'une synthèse solvothermale reste intéressante du fait des nombreuses possibilités de morphologies réalisables, notamment par *spray drying* [136] ou encore via *electrospinning* [175]. Cependant l'instabilité à l'air des réactifs et leurs coûts élevés restreignent grandement son utilisation au-delà de l'échelle laboratoire.

La synthèse par voie tout solide initialement proposée, bien que très simple à mettre en place, ne fournit pas de matériau suffisamment pur et homogène pour envisager son utilisation tel quel pour la suite de l'étude. L'optimisation de cette voie de synthèse était donc impératif pour s'assurer de la qualité et de la reproductibilité des résultats.

L'ajout d'une étape de broyage à billes dans la synthèse des oxydes mixtes Ti/Nb a permis d'accroître la capacité en décharge du matériau. L'utilisation de broyage beaucoup plus énergétique a permis de confirmer les hypothèses de modification de morphologie des particules primaires et des agglomérats sans pour autant faire évoluer significativement la surface spécifique développée par le matériau.

L'utilisation d'une technique de broyage plus avancée (milieu liquide, pré broyage du Nb_2O_5 , double taille de billes) n'a pas démontré d'amélioration notable de la cyclabilité des matériaux. L'utilisation de broyage à billes *post* traitement thermique a même conduit à une baisse des performances. Ces techniques n'ont donc pas été retenues pour la suite de l'étude.

Cependant, l'étude des granulométries résultant des tests de broyage a montré l'apparition d'une taille de particule optimale, submicronique pour les particules primaires et autour de 30 μm pour les agglomérats. Des étapes de broyage au mortier automatique puis tamisage sur une toile 80 μm ont donc été ajoutées au processus de synthèse. L'ensemble du procédé de synthèse optimisé est indiqué en figure III.26.

Synthèse composé TiNb_2O_7

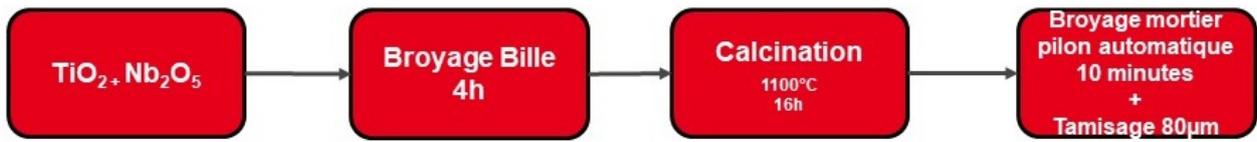


FIGURE III.26 – Procédé de synthèse optimisé du composé TiNb_2O_7

La figure III.27 présente quant à elle le procédé utilisé pour la réalisation de composites $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$.

Réalisation du coating carbone sur le TiNb_2O_7



FIGURE III.27 – Procédé de synthèse optimisé du composite $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$

Une fois les paramètres de synthèse optimaux déterminés, nous avons pu passer à la suite de l'étude, notamment en réalisant des électrodes sur machine d'enduction pilote. Ces électrodes serviront alors pour une évaluation plus poussée des performances électrochimiques et permettront d'affiner la compréhension des différents mécanismes électrochimiques pouvant se dérouler lors de la lithiation du matériau.

Le matériau synthétisé servira aussi plus tard à la réalisation d'une étude par diffraction des rayons X *in situ* pour une caractérisation de l'évolution de la structure au cours de la lithiation et sa potentielle dégradation.

Chapitre IV

Étude des phénomènes électrochimiques et évaluation des performances de l'oxyde TiNb_2O_7

Suite à la mise au point de la technique de synthèse, de plus larges quantités d'oxyde TiNb_2O_7 ont alors pu être synthétisées, donnant lieu à la réalisation d'électrodes sur machine d'enduction pilote garantissant une bien meilleure reproductibilité des résultats.

Il a ensuite été possible de caractériser plus en détails le comportement en électrochimie du matériau, c'est à dire à la fois ses performances en cyclage au travers de l'étude de ses capacités en insertion mais aussi les différents phénomènes et réactions électrochimiques liés à l'insertion du lithium dans le matériau.

Nous verrons dans cette partie que le composé TiNb_2O_7 a un fonctionnement et des performances grandement liés aux conditions de test. Différentes mesures réalisées ont permis de mettre en lumière une forte dépendance des performances à haut régime de TiNb_2O_7 à son historique de cyclage.

L'étude s'est aussi intéressée aux propriétés électrochimiques de l'oxyde TiNb_2O_7 avec notamment l'évaluation du coefficient de diffusion via la réalisation de titrages galvanostatiques. Une étude des couples d'oxydoréduction a aussi été réalisée pour déterminer quels processus pouvaient être impliqués dans le stockage des charges.

Ces études ont par ailleurs aussi bien été réalisées en demi-pile (c'est à dire face à une contre-électrode de lithium métal) qu'en cellule complète, face à une électrode positive de LiFePO_4 . Le passage en cellule complète a notamment nécessité une réévaluation des bornes de potentiel à utiliser à l'aide de cellule à trois électrodes.

Enfin, encore peu regardé dans la littérature, nous nous sommes penchés sur les mécanismes de dégradation pouvant se produire lors de l'utilisation de TiNb_2O_7 comme matériau actif d'électrode négative. La réalisation de caractérisations physicochimiques, telles que des observations FEGSEM ou en diffraction des rayons X, sur différents échantillons *post mortem* a apporté des informations intéressantes quant aux causes possibles du vieillissement du matériau.

A) Évaluation des performances du matériau en électrochimie

1) Évolution du comportement en cyclage des électrodes

Comportement en cyclage à régime unique et tests en puissance

Dans un premier temps, les capacités en décharge obtenues à un régime unique de 10C ainsi qu'en régime de signature ont été comparées et sont présentées dans la figure IV.1. Le test en signature consiste

dans un premier temps en 5 cycles à C/10 suivis d'une augmentation progressive du régime jusqu'à 10 C (C/5 > C > 3C > 5C > 10C) avant de revenir à C/10 pour 90 cycles. Pour chacun des deux tests, les cellules sont cyclées entre 3,0 et 0,8 V vs. Li⁺/Li.

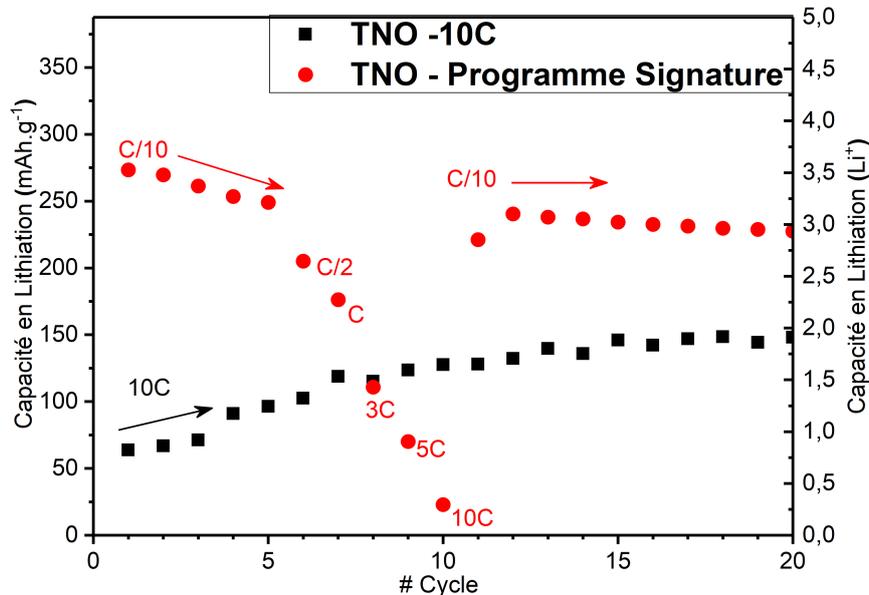


FIGURE IV.1 – Capacité en lithiation de TiNb₂O₇ en fonction du programme de test utilisé

On remarque alors que, la capacité en décharge obtenue à 10C pour la pile ayant subi le test en signature est bien inférieure à celle ayant été lancée directement à 10C. Ce comportement, observé de manière répétable vis-à-vis des différents matériaux synthétisés n'est pas commun et n'a pas été rapporté dans la littérature. Cependant, les capacités en insertion mesurées aux différentes étapes à C/10 présentent une dégradation plutôt lente et linéaire ne laissant pas présager cette baisse de performances.

Dès lors, plusieurs explications sont envisageables : en premier lieu, il est possible de suspecter l'action conjointe de la formation de gaz et de la cinétique de dégradation. Le temps passé à bas potentiel (en dessous de 1 V vs. Li⁺/Li) étant très supérieur dans le cas d'un régime lent, il est possible qu'une production de gaz importante ait lieu au sein de l'électrode, diminuant ainsi la surface de travail, et donc la capacité disponible lors de la lithiation rapide.

Une autre hypothèse mettrait en cause un processus de lithiation et une évolution structurale du matériau différents en fonction du régime auquel il est soumis. L'utilisation d'un régime plus lent permettrait une lithiation beaucoup plus profonde et complète du matériau, entraînant alors une évolution importante des paramètres de maille et/ou un réarrangement structural. Ces évolutions n'impacteraient cependant le matériau que lors de son utilisation à plus haut régime.

Afin d'éliminer toute influence possible de la contre-électrode de lithium métal ou de l'électrolyte, une pile a, dans un premier temps, suivi le début du programme signature jusqu'à revenir à un régime de C/10. Elle a ensuite été démontée pour récupérer l'électrode de TiNb₂O₇, qui a été nettoyée par DMC puis remontée avec des éléments neufs comme résumé dans Annexe Fig.6 et remise à cyclé à 10C.

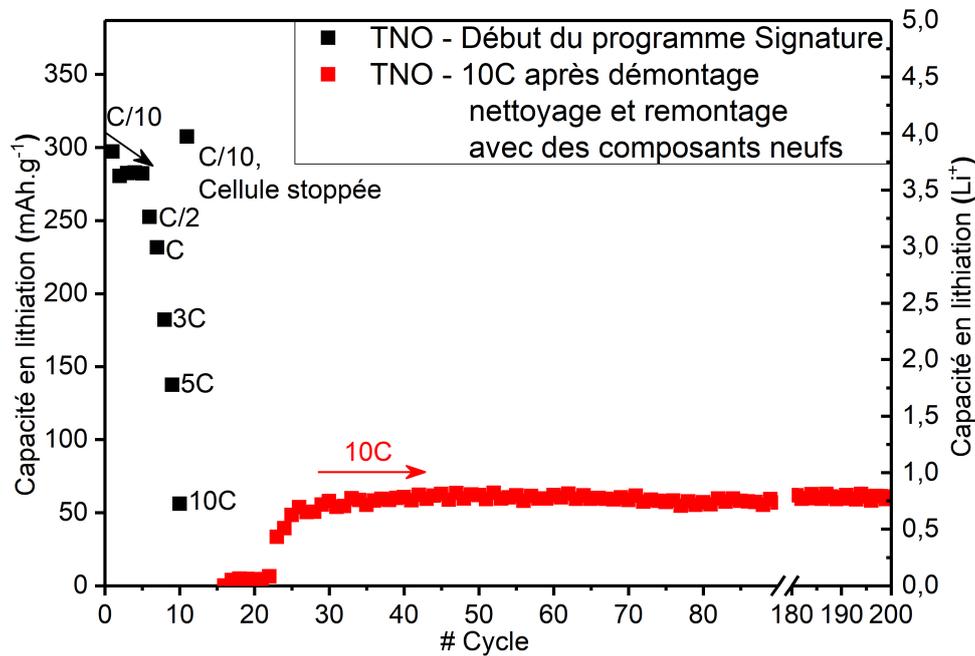


FIGURE IV.2 – Capacité en lithiation à 10C d'une électrode ayant subi des cycles lents

Comme le montre la figure IV.2, les performances à 10C restent similaires à celles obtenues lors du cycle à 10C pendant le programme signature. Le mécanisme responsable de cette dégradation n'est donc pas réversible et n'est pas dû à la présence d'éléments issus de la décomposition de la contre-électrode et/ou de l'électrolyte. L'hypothèse de la formation d'une couche de type SEI reste cependant plausible.

2) Étude de l'influence des paramètres de cyclage sur les performances

Limitation de la profondeur de décharge

Suite aux premières observations réalisées, nous avons souhaité identifier quel paramètre pouvait expliquer la chute de performance à régime rapide suite à des cycles lents. En effet, un cyclage rapide ne semble pas dégrader le matériau.

Dès lors, nous avons cherché à discerner l'influence de la capacité insérée du régime utilisé. Le programme de test a alors été modifié en ajoutant une contrainte sur la capacité insérée.

Pour ce faire, nous avons limité la capacité en lithiation à 120 mAh.g^{-1} . Cette capacité correspond à la capacité moyenne observée en lithiation à 10C et correspond à une DoD (*Depth of Discharge*, profondeur de décharge) de 40% par rapport à la capacité normale observée à régime lent.

Cette limitation a été ajoutée au programme de test en Signature (5x C/10 -> C/5 -> C -> 3C -> 5C -> 10C -> 90x C/10), à toutes les étapes à l'exception du passage à 10C, permettant ainsi un contrôle des performances de la cellule.

Par la suite, cette cellule est mise à cycliser à un régime de 10C sans limitation sur 100 cycles puis 5C sur 200 cycles. La figure IV.3 présente les capacités insérées au cours de ces trois étapes de mesure.

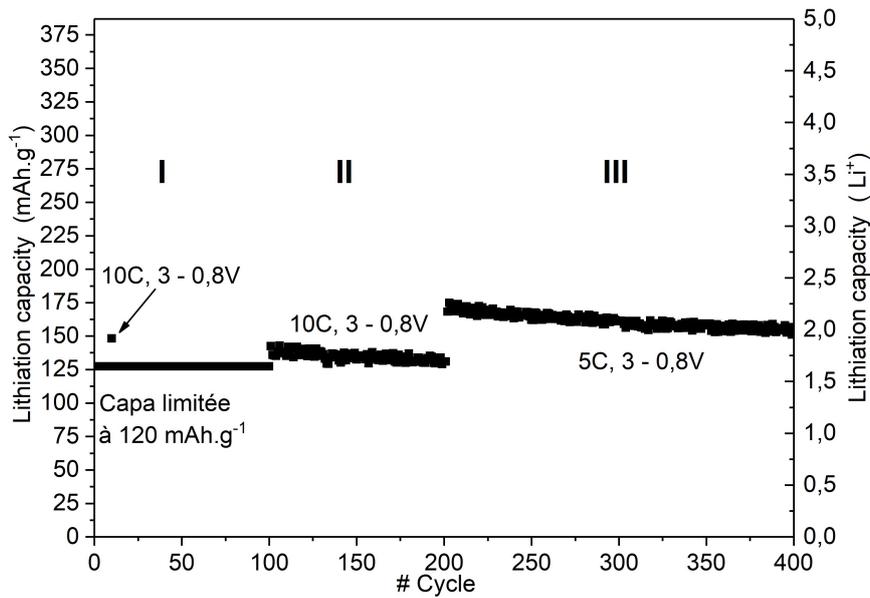


FIGURE IV.3 – Capacité en lithiation, après cyclage à C/10 avec limitation de la profondeur de décharge à 120 mAh.g⁻¹ (I) puis cyclée sans restriction à 10C (II) et 5C (III)

Les capacités insérées lors des secondes et troisièmes étapes sont très supérieures aux observations préalablement réalisées et rappelées dans la figure IV.4. La capacité à 10C ne semble quasiment pas diminuer entre le premier point de mesure au 10^{ème} cycle et celui au cycle suivant le cyclage lent. De même, un cyclage ultérieur à un régime inférieur de 5C ne semble pas indiquer de limitation ou de perte de capacité du matériau. A contrario, un cyclage à régime lent sur toute la fenêtre de potentiel (3-0,8 V vs. Li⁺ /Li) conduit à l'impossibilité d'utiliser le matériau à haut régime.

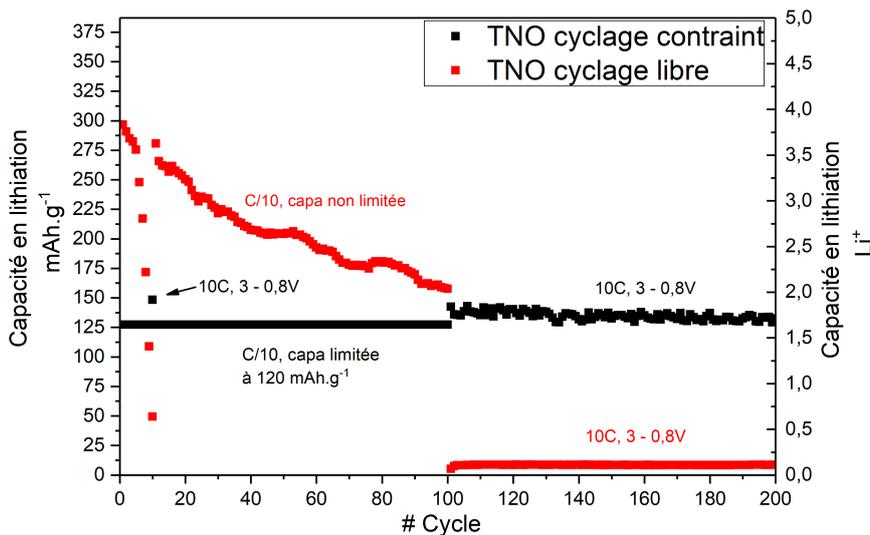


FIGURE IV.4 – Comparaisons des capacités insérées à 10C après une phase de cyclage à faible régime avec et sans contrainte de cyclage

On peut donc vraisemblablement envisager qu'un cyclage lent et complet engendre des dégradations au sein du matériau, suite à la lithiation de certains sites, possiblement déstabilisantes au regard de l'intégrité structurale.

Limitation du potentiel de fin de décharge

Les précédents résultats laissant sous-entendre que la lithiation profonde du matériau menait à sa dégradation, nous avons donc cherché à déterminer si un processus d'oxydoréduction particulier pouvait être à l'origine de la perte de capacité en cyclage. Pour ce faire un premier test a été mis en place en vue d'identifier un potentiel à partir duquel le matériau perdait en capacité.

Cette mesure, réalisée en demi-pile bouton, consiste à appliquer 5 cycles à C/10 à un potentiel de coupure donné pour vieillir le matériau suivi d'un cycle à 10C (3-0,8 V vs. Li^+/Li) afin d'en estimer son degré de dégradation. A chaque nouvelle étape le potentiel de coupure est abaissé de 100 mV en partant de 1,5V jusqu'à atteindre 0,8 V vs. Li^+/Li .

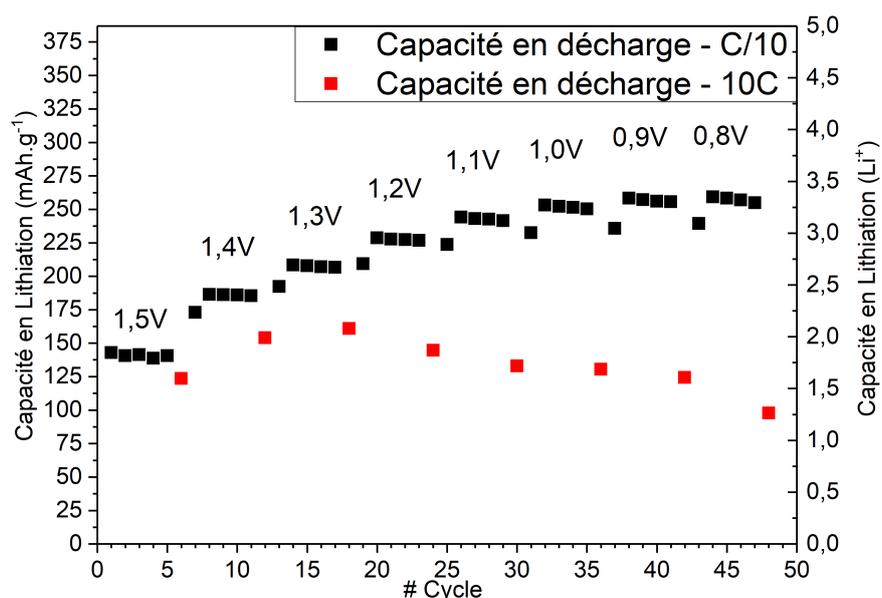


FIGURE IV.5 – Évolution de la capacité en lithiation à 10C après 5 cycles à différents potentiels de coupure, allant de 1,5 à 0,8 V vs. Li^+/Li

La figure IV.5 présente les résultats obtenus. On remarque alors deux dynamiques différentes. D'une part, pour les cyclages réalisés de 1,5 jusqu'à 1,3 V vs. Li^+/Li , on observe une augmentation de la capacité en lithiation à 10C, phénomène corroborant l'hypothèse d'un mécanisme d'activation pour le fonctionnement à haut régime.

Par la suite, la réalisation de cycles à C/10 jusqu'à 1,2 V vs. Li^+/Li , laisse apparaître une diminution progressive des capacités en lithiation à 10C, témoignant alors d'une évolution défavorable du matériau. Cette dynamique s'amplifie alors avec la réduction du potentiel de coupure jusqu'à la fin de la mesure à 0,8 V vs. Li^+/Li .

Il est donc raisonnable de penser que la modification du matériau s'opère entre 1,3 et 1,2 V vs. Li^+/Li , potentiel attribuable à la réduction simultanée d'une partie des cations Ti^{4+} en Ti^{3+} mais aussi des cations Nb^{4+} en Nb^{3+} . Il est cependant possible aussi que le mécanisme responsable de cette dégradation soit non seulement dû à la modification du degré d'oxydation des différents métaux mais aussi au type de site occupé dans la structure par l'atome métallique réduit. Les différents types de site présents dans la maille sont par ailleurs rappelés dans la figure IV.6 et leur composition estimée par diffraction des neutrons est donnée dans le tableau IV.1.

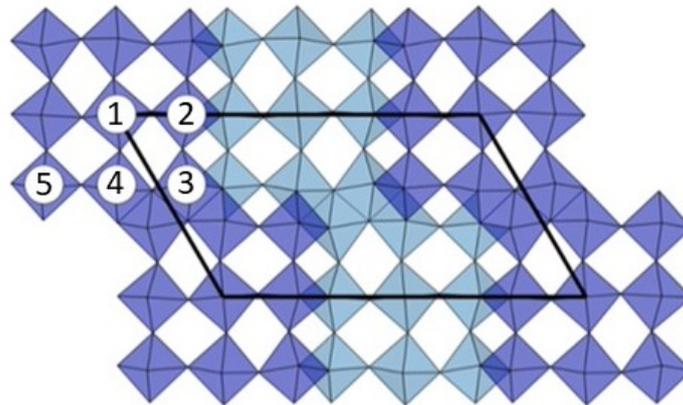


FIGURE IV.6 – Type de site accueillant des atomes métalliques dans une structure de Wadley-Roth à 3x3

TABLE IV.1 – Type et composition des sites métalliques obtenue par diffraction des neutrons [176]

Position et composition des sites présents dans un macro bloc			
Position étudiée	Identification du site	Composition du site en Ti (%)	
Central	M1	14(2)	
Coté sans liaison avec un autre macro bloc (4 bords)	M2	21(1)	
Coin liant un autre macro bloc (4 bords)	M3	34(1)	
Coté liant un autre macro bloc (3 bords)	M4	26(1)	
Coin sans liaison avec un autre macro bloc (4 bords)	M5	65(1)	

Des tests ont alors été menés à différentes températures afin de voir si la cinétique de vieillissement pouvait être influencée par un paramètre externe.

Température d'utilisation et dégradation

A contrario des cellules commerciales majoritairement constituées d'électrode de graphite, les cellules dont l'électrode négative est constituée de titanates ont démontré une excellente tenue des performances en condition climatiques extrêmes [177]. Nous avons donc décidé de mener des essais de cyclage sur le composé $TiNb_2O_7$ à différentes températures, et ce à différents régimes via le test en Signature. Pour des raisons strictement logistiques nous n'avons pu utiliser d'électrodes optimisées pour un fonctionnement en puissance. Cependant, afin de s'assurer de la reproductibilité de nos résultats, nous avons réalisé 3 piles boutons à partir d'échantillons de la même électrode.

L'objectif de ces mesures réalisées à différentes températures est alors de voir s'il est possible de modifier la cinétique de dégradation du matériau et ainsi d'activer ou de ralentir la perte de capacité en cyclage.

La figure IV.7 partie (A) présente les capacités en lithiation mesurées lors du cyclage de demi-cellules à trois températures différentes : -20, 22 et 55°C. Les principaux résultats sont résumés dans le tableau IV.2 pour une lecture simplifiée.

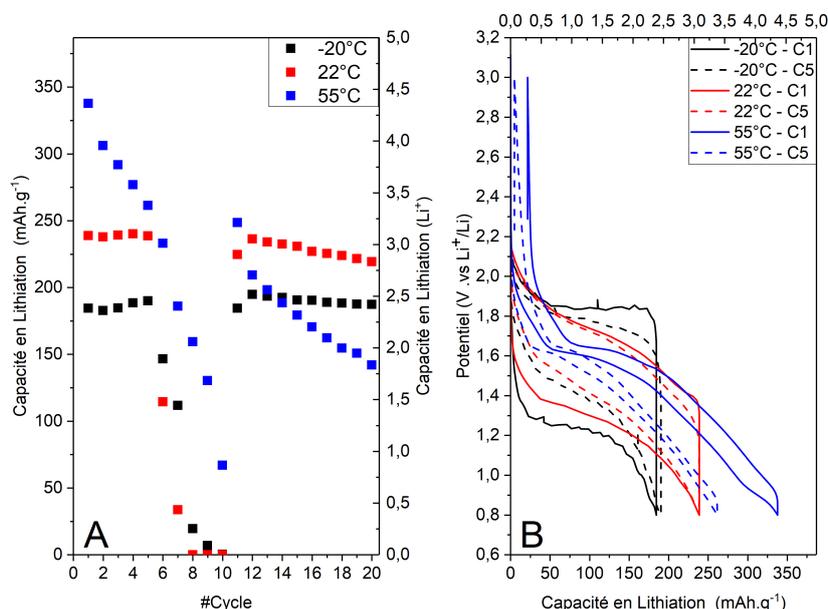


FIGURE IV.7 – Performances en cyclage d'une électrode de TiNb_2O_7 à différentes températures

A) Capacité en lithiation mesurée à -20, 22 et 55 °C

B) Courbes galvanostatiques du 1^{er} cycle et du 5^{ème} cycle à un régime de C/10 mesurées à -20, 22 et 55 °C

TABLE IV.2 – Résumé des performances initiales et de leurs évolutions lors du cyclage en fonction de la température

Evolution des capacités en insertion en fonction du nombre de cycles et de la température			
Température	Capacité au 1 ^{er} cycle	Rétention de capacité au 5 ^{ème} cycle	Rétention de capacité au 20 ^{ème} cycle
-20 °C	-22,5% vs.22°C	-20% vs. 22°C	-14,5% vs. 22°C
		+3% vs. -20°C	+1,5% vs. -20°C
55 °C	+41,6% vs.22°C	+9,5% vs. 22°C	-35% vs. 22°C
		-22,5% vs. 55°C	-58% vs. 55°C

Plusieurs observations sont alors réalisables. D'une part, l'élévation de la température de cyclage à 55°C (série en bleu) permet un gain important en capacité sur le premier cycle de l'ordre de 41% par rapport à la pile cyclée à température ambiante (série en rouge). Cette augmentation de capacité, accompagnée d'une diminution très importante de la polarisation peut être expliquée par une augmentation de la conductivité ionique de l'électrolyte principalement due à la diminution de la viscosité des solvants carbonatés [178]. Cependant, ce gain s'accompagne d'un vieillissement accéléré de la cellule : l'électrode présente une perte de capacité de 22,6% après 5 cycles à C/10.

Bien que la capacité insérée de ce 5^{ème} cycle soit toujours supérieure de 10% par rapport à la série acquise à 22°C, cette évolution traduit une dégradation accélérée de l'électrolyte à la surface de l'électrode, la cinétique des mécanismes de dégradation étant usuellement catalysée par les hautes températures. Cette observation se confirme au 20^{ème} cycle, avec une chute de capacité de 58% vs. 55°C (-35% vs. 22°C). La polarisation quant à elle ne varie que peu entre le premier et le 5^{ème} cycle réalisé à un régime de C/10.

D'autre part, le cyclage à froid (série en noir) de la cellule génère dès le premier cycle une chute de capacité importante de 22,5%. Contrairement au cyclage à chaud, le cyclage à froid diminue les propriétés de conductivité ionique de l'électrolyte, augmentant de manière significative la polarisation au premier cycle. Cependant, il est particulièrement intéressant de noter l'absence de dégradation de l'électrode, que ce soit après 5 ou 20 cycles. La polarisation est quant à elle légèrement réduite, sûrement suite au retrait des groupements chimiques liés à la synthèse (principalement hydroxyde et carbonate) de la surface des grains du matériau actif.

L'étude de l'évolution des capacités insérées lors de l'augmentation du régime de cyclage est particulièrement intéressante : la pile cyclée à -20°C semble présenter une meilleure tenue en puissance que celle cyclée à température ambiante. En effet, plus le régime augmente, plus l'écart de capacité insérée augmente : lors du cycle réalisé à C/2, la pile cyclée à moins -20°C présente une capacité supérieure de 28% (146,5 contre 114,3 mAh.g^{-1}). De même lors du cycle réalisé à un régime C, la pile cyclée à moins -20°C est plus performante de 236% (111,7 contre 33,6 mAh.g^{-1}) et ce jusqu'au passage à 10C. Cependant, au retour à C/10 les deux séries reprennent l'écart initialement constaté, indiquant une différence de mécanisme de lithiation entre régimes lent et rapide.

Il est alors probable que le cyclage à froid, en réduisant les capacités insérées lors des cycles lents, limite alors la dégradation du matériau et lui permet par la suite d'afficher de meilleures performances lors d'un fonctionnement à haut régime [179].

En ce qui concerne le cyclage à chaud, bien que la cellule correspondante se dégrade plus rapidement que les deux autres, le gain de performances lié à l'électrolyte est suffisant pour compenser la perte de capacité liée à la dégradation du matériau et ainsi ne permet pas de statuer clairement sur la sensibilité des mécanismes de dégradation du composé TiNb_2O_7 à haute température.

3) Réactions et propriétés électrochimiques dans l'oxyde mixte TiNb_2O_7

Suite à ces différentes observations nous avons choisi de réaliser des caractérisations plus précises sur les différents mécanismes électrochimiques pouvant se dérouler dans le matériau et ainsi tenter d'expliquer l'origine de cette dégradation observée à bas potentiel et/ou fort taux de lithation.

Une première partie traitera de l'utilisation de voltampérométries cycliques en vue de décrire à la fois les réactions d'oxydoréductions pouvant se produire, mais aussi le mécanisme responsable du stockage de charge. Dans un second temps, des titrages galvanostatiques ont été réalisés, permettant alors une estimation du coefficient de diffusion des ions Li^+ dans le matériau, à la fois à l'état pristine mais aussi après cyclage.

Rédaction d'oxydoréduction dans l'oxyde mixte TiNb_2O_7

Des voltampérométries cycliques ont été réalisées à l'aide de demi-piles sur des électrodes de TiNb_2O_7 .

Deux cas ont alors été étudiés en faisant d'une part varier la borne de coupure basse de potentiel, progressivement baissée de 1,3 à 0,8 V vs. Li/Li^+ , et d'autre part la vitesse de balayage, de 0,005 à 0,250 mV.s^{-1} .

La figure IV.8 présente les différentes courbes alors obtenues pour une vitesse de balayage de 0,01 mV.s^{-1} .

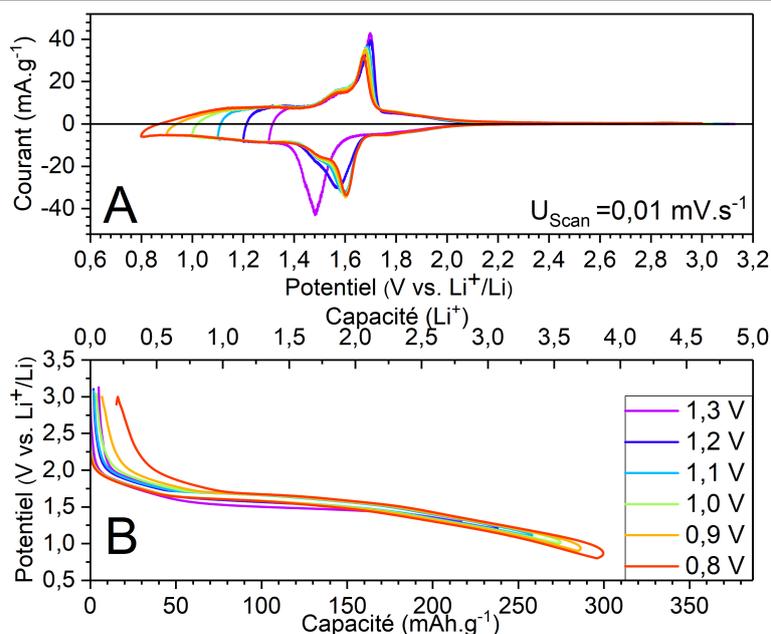


FIGURE IV.8 – A) Courbe voltampérométrique obtenue pour différents potentiels de coupure
 B) Courbe de potentiel en fonction de la capacité pour différents potentiels de coupure

Au cours du premier cycle effectué entre 3 et 1,3 V vs. Li⁺/Li, le voltampérogramme laisse apparaître deux pics particulièrement intenses qui sont situés à des potentiels respectifs de 1,48 V en réduction et 1,7 V en oxydation, pouvant être attribués aux deux couples redox Ti⁴⁺ /Ti³⁺ et Nb⁵⁺/Nb⁴⁺ [180] [181]. Un autre phénomène beaucoup moins intense est aussi observable en réduction à 1,75 V, attribué au couple Ti⁴⁺/Ti³⁺. En oxydation, on remarque la présence d'un épaulement important à 1,4 V vs Li⁺/Li, correspondant au couple Nb⁴⁺/Nb³⁺.

Par la suite, le pic principal en réduction, situé à 1,5 V semble disparaître et un nouveau apparaît et se stabiliser à 1,6 V vs. Li⁺/Li, révélant par ailleurs un second phénomène de plus faible intensité à 1,52 V vs. Li⁺/Li. On note aussi une évolution importante de l'intensité du pic d'oxydation le plus intense. Cependant le potentiel diminue progressivement jusqu'à se stabiliser à 1,65 V vs. Li⁺/Li.

Cette variation importante de valeur de potentiel du pic de réduction pourrait être assimilée à un processus d'activation du matériau. Il est par ailleurs intéressant de noter que cette observation rejoint celle de Lu *et al.* [182] et [183] mais ne semble pas systématique : Lee *et al.* n'observent pas ce phénomène lors de voltamétrie cyclique réalisée sur des électrodes enduites sur un feuillard en cuivre [184].

La partie B de la figure représente la capacité échangée en fonction du potentiel. On remarque la présence d'une polarisation plus importante au premier cycle entre 0,75 et 2 Li, on note aussi l'apparition d'un plateau de décharge sur la même zone. Une importante capacité irréversible semble cependant apparaître lors du dernier cycle réalisé jusqu'à 0,8 V. Cette capacité pourrait alors être due à une importante quantité de lithium piégée dans la formation d'une couche de passivation issue de la dégradation des solvants de l'électrolyte.

Suite à cela, nous avons fait varier la vitesse de balayage, de 0,005 à 0,250 mV.s⁻¹ sur une plage de potentiel comprise entre 3 et 0,8 V vs. Li/Li⁺. La figure IV.9 présente les différentes courbes alors obtenues.

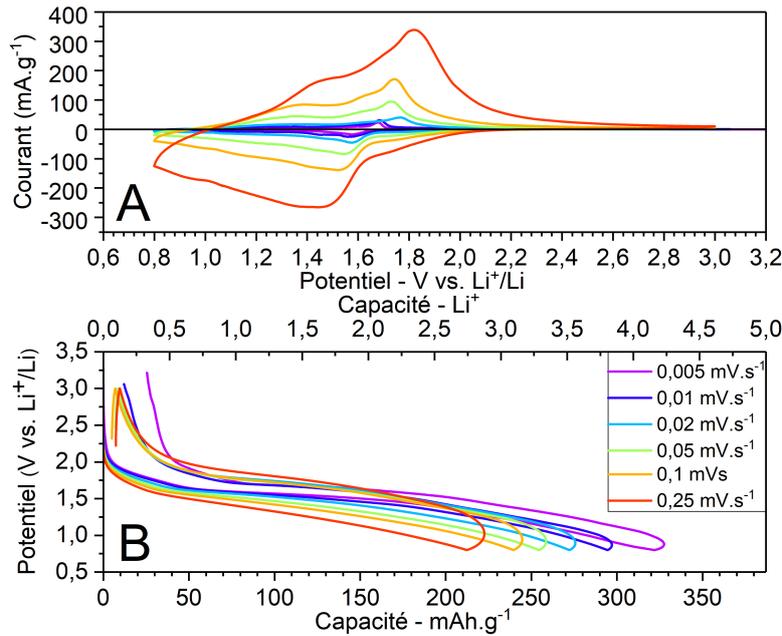


FIGURE IV.9 – A) Courbe voltampérométrique obtenue pour différentes vitesses de balayage
B) Courbe de potentiel en fonction de la capacité pour différentes vitesses de balayage

Cette mesure permet alors de déterminer les différentes contributions au courant mesuré et ainsi d'améliorer la compréhension quant au phénomène impliqué dans le stockage de charge. Il est possible de caractériser les contributions pseudocapacitives en utilisant la relation IV.1, linéarisée en utilisant une fonction log comme dans la relation IV.2.

Dès lors, plus la valeur de b tendra vers 1, plus le courant sera proportionnel à la vitesse de balayage utilisée et donc limité par l'effet pseudocapacitif. A contrario, une valeur de 0,5 pour b traduira une proportionnalité entre I et $v^{1/2}$ signifiant alors une limitation due à la diffusion du Li^+ dans le matériau.

$$I_{pic} = av^b \quad (IV.1)$$

$$\log I_{pic} = b \cdot \log v + \log a \quad (IV.2)$$

où I_{pic} est le courant de pic en A, v la vitesse de balayage en V.s^{-1} et a et b deux constantes.

La figure IV.10 représente la valeur logarithmique du courant de pic ($\log I_{pic}$) en fonction de la valeur logarithmique de la vitesse de balayage ($\log U_{scan}$) ainsi que les régressions linéaires associées. Les équations de ces droites ainsi que les coefficients de corrélation ont aussi été calculés et sont présentés dans le tableau IV.3.

TABLE IV.3 – Résultats des régressions réalisé sur les courbes d'évolution du courant de pic en réduction et en oxydation en fonction de la vitesse de balayage

	Coefficients des régressions linéaires					
	Oxydation			Réduction		
	Partie Lente	Partie Rapide	Globale	Partie Lente	Partie Rapide	Globale
Coefficient directeur	0,40	0,79	0,71	0,67	0,71	0,70
Ordonné à l'origine	3,51	5,38	5,05	4,81	5,00	4,95
R ²	0,999	0,998	0,981	0,979	1	0,998

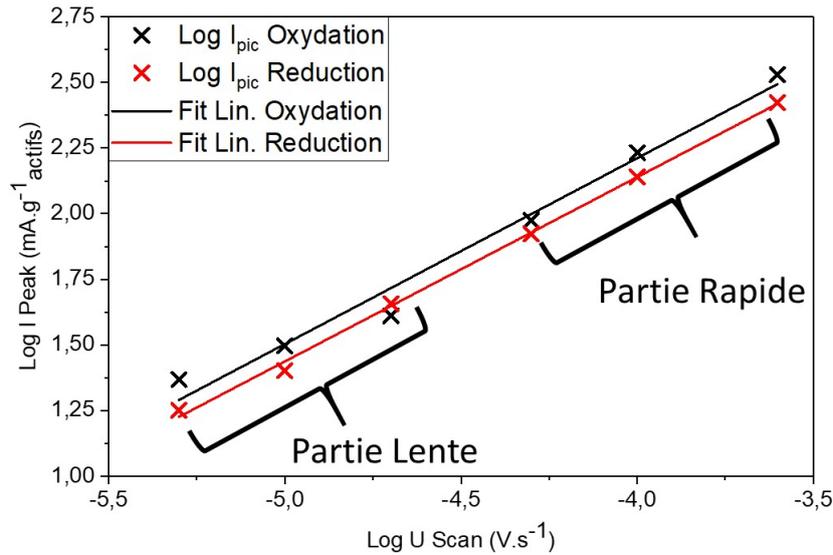


FIGURE IV.10 – Évolution du courant de pic en réduction et en oxydation en fonction de la vitesse de balayage

Les pentes des courbes $\log I_{pic}$ vs. $\log v$ pour les pics cathodiques et anodiques donnent des valeurs de $b = 0,703$ et $0,71$, indiquant que les réactions de stockage de charges Li^+ dans le matériau sont issues de deux mécanismes distincts : à la fois par les phénomènes pseudocapacitifs mais aussi de diffusion des ions Li^+ dans le matériau. Ces valeurs semblent être en accord avec celles disponibles dans la littérature sur les matériaux présentant des structures dites de Wadsley-Roth [185] [186].

On peut aussi remarquer, notamment pour la courbe présentant les résultats en oxydation, que deux tendances se dégagent. Les trois balayages réalisés aux vitesses les plus lentes semblent présenter une tendance différente de la suite des points. Des régressions linéaires ont alors été effectuées sur les trois balayages les plus lents (Partie Lente) ainsi que les plus rapides (Partie Rapide). On note alors une valeur de $b = 0,4$ pour la série lente ce qui en théorie est impossible. La partie rapide présente elle un coefficient de $b = 0,79$ ce qui est proche de la valeur globale de la courbe. Il est alors très probable qu'au cours des premiers cycles s'opèrent des modifications dans le matériau.

En ce qui concerne la courbe en réduction, on peut aussi observer une évolution du coefficient b entre les deux parties de la mesure. Cependant cette évolution reste quand même très modérée avec des valeurs passant de $0,67$ à $0,71$. On peut donc penser que le mécanisme s'opérant en oxydation n'est pas totalement symétrique.

Une seconde analyse proposée par Dunn *et al.* permet une quantification de la contribution des deux phénomènes à la capacité totale ainsi que les potentiels auxquels elles interviennent [187]. Comme le montre l'équation IV.3, en tout potentiel V , le courant I peut alors s'exprimer par la somme des deux contributions, avec $k_1 v$ le courant lié au phénomène pseudocapacitif et $k_2 v^{1/2}$ la diffusion des ions Li^+ .

$$I(V) = I_c + I_d = k_1 v + k_2 v^{1/2} \quad (\text{IV.3})$$

La relation peut alors être simplifiée comme présentée dans la relation IV.4. Il est ainsi possible, pour chaque point des voltampérogrammes d'extraire les valeurs de k_1 et k_2 en calculant l'équation des régressions linéaires des droites $I(V)/v^{1/2}$ vs. $v^{1/2}$.

$$I(V)/v^{1/2} = k_1 v^{1/2} + k_2 \quad (\text{IV.4})$$

La figure IV.11 présente alors le résultat du traitement arithmétique effectué sur les résultats précédemment obtenus. On peut alors comparer le voltampérogramme mesuré en noir avec le voltampérogramme calculé en sommant les contributions diffusionnelles et capacitives précédemment déterminées, en rouge.

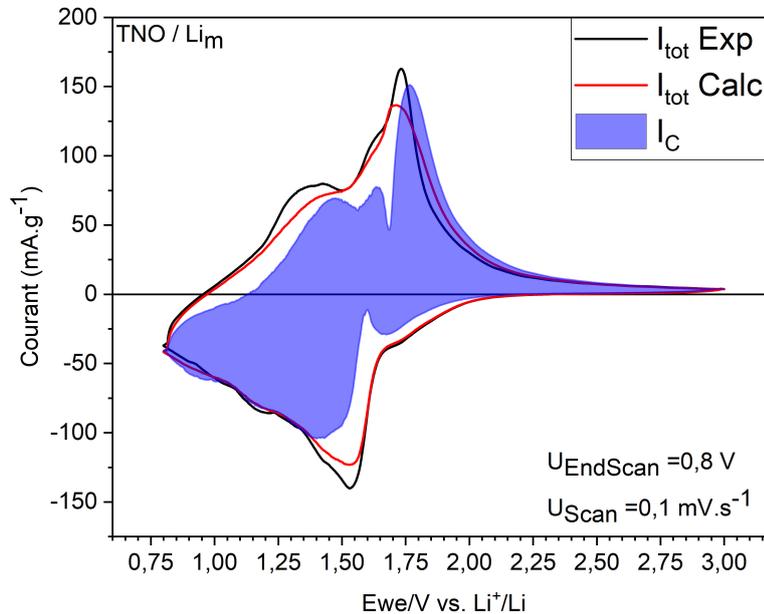


FIGURE IV.11 – Courant total mesuré (Exp) et calculé (Calc) ainsi que la contribution capacitive déterminée pour une vitesse de balayage de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$

Différentes observations sont alors réalisables : dans le cas de l'emploi d'une vitesse de balayage de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$, le courant simulé semble être très proche de la valeur mesurée. Il semblerait donc que le traitement mathématique et les différents coefficients calculés soient plutôt réalistes et en corrélation avec les valeurs publiées [186] [116]. Cependant, l'expression de la contribution capacitive, représentée par la zone en bleu sur la figure, n'est pas totalement satisfaisante. En effet, sur plusieurs zones, notamment après le pic principal en oxydation, le tracé dépasse les valeurs de courant, aussi bien théoriques qu'expérimentales. Cette observation pourrait avoir diverses origines tels qu'un mauvais état de surface de la contre électrode de lithium métallique.

En tout état de cause, une contribution capacitive supérieure au courant global implique cependant que le courant diffusionnel ait une valeur négative, ce qui n'est pas impossible. On peut alors conclure que ce type de traitement de données n'est pas totalement applicable dans notre cas. Il semblerait alors que nos électrodes ne soient visiblement pas suffisamment optimisées pour ne mesurer que la contribution au processus électrochimique du matériau actif et perturbent significativement la mesure, du fait d'une trop faible conductivité électronique.

Par ailleurs, les précédentes observations ont permis de mettre en évidence une dépendance forte des performances en cyclage au vécu de l'électrode. La réalisation de cycles lents, qui a pour conséquence une lithiation profonde du matériau, est suspectée de générer des dégradations structurelles, il a été envisagé que les résultats précédemment obtenus en voltampérométrie cyclique soient eux aussi perturbés par ces phénomènes de dégradation.

Le premier cycle réalisé à $0,005 \text{ mV.s}^{-1}$ induirait alors des dégradations internes et modifierait le comportement électrochimique lors de l'emploi de vitesse de balayage plus rapide. Le tableau IV.4 propose une estimation des régimes de cyclage moyens subis en fonction des vitesses de balayage employées.

TABLE IV.4 – Détermination des régimes de cyclage équivalents subis par l'électrode de TiNb_2O_7

Régime de lithiation équivalent utilisé en voltampérométrie cyclique sur une plage de 3 à 0,8 V vs. Li^+/Li	
V_{scan} ($\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$)	C rate équivalent (C/n)
0,005	122,2
0,01	61,1
0,02	30,5
0,05	12,2
0,1	6,1
0,25	2,4

Une série de piles-boutons a alors été assemblée et testée en voltampérométrie à vitesse de balayage unique, c'est-à-dire une pile bouton spécifique pour chaque vitesse de balayage, dans les mêmes conditions que les précédentes mesures. La comparaison des résultats obtenus est réalisée en figure IV.12.

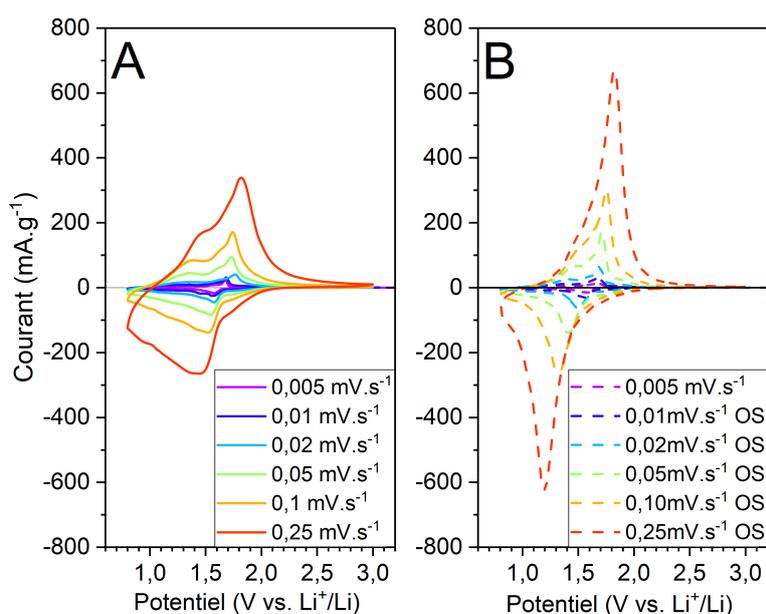


FIGURE IV.12 – Voltampérométrie cyclique successive (A) et *mono* étape (B)

On note alors une forte différence d'intensité de courant pour chacune des vitesses de balayage. De plus on note une évolution de la forme générale des voltampérométries affichant alors des pics de réduction et d'oxydation beaucoup plus marqués pour les voltampérométries uniques. Le potentiel et le courant maximal de pic en réduction sont en effet, quasiment deux fois plus importants dans le cas des tests *mono* étape, et ils évoluent de manière totalement linéaire avec les vitesses de balayage. Ces évolutions témoignent alors d'une modification du processus de stockage de charges.

Le même traitement arithmétique a alors été effectué sur cette série de résultats. La figure IV.13 présente à nouveau les valeurs logarithmiques du courant de pic ($\log I_{pic}$) en fonction des valeurs logarithmiques de vitesse de balayage ($\log U_{scan}$). Des régressions linéaires ont aussi été effectuées et les paramètres de leurs équations sont reportés dans le tableau IV.5.

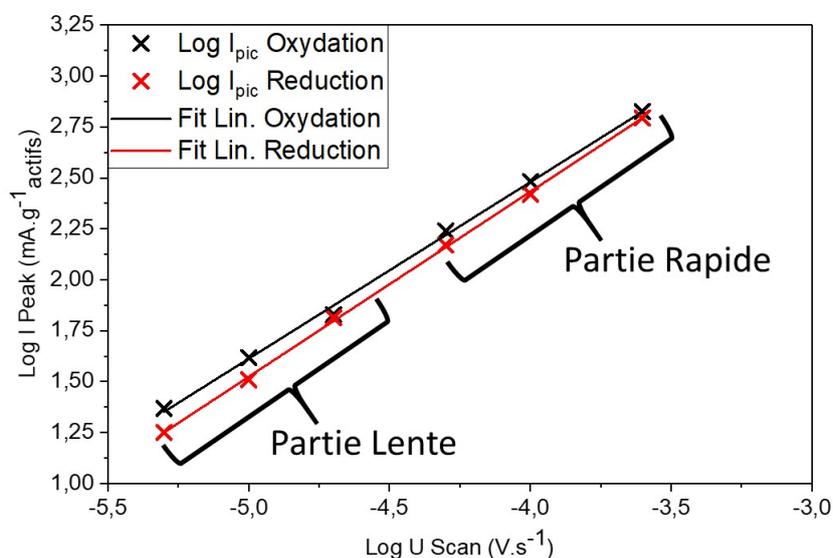


FIGURE IV.13 – Évolution du courant de pic en réduction et en oxydation pour la série mono étape en fonction de la vitesse de balayage

TABLE IV.5 – Résultats des régressions réalisées sur les courbes d'évolution du courant de pic en réduction et en oxydation pour la série mono étape en fonction de la vitesse de balayage

	Coefficients des régressions linéaires					
	Oxydation			Réduction		
	Partie Lente	Partie Rapide	Globale	Partie Lente	Partie Rapide	Globale
Coefficient directeur	0,76	0,84	0,87	0,94	0,90	0,91
Ordonné à l'origine	5,42	5,85	5,95	6,21	6,01	6,07
R ²	0,997	0,999	0,998	0,998	0,999	0,999

Cette fois-ci les coefficients calculés pour les pics cathodiques et anodiques donnent des valeurs de $b= 0,91$ et $0,87$, indiquant que les réactions de stockage de charges Li^+ dans le matériau sont dorénavant majoritairement d'origine pseudocapacitive.

De nouveau, on peut voir apparaître de menues variations des coefficients entre les parties lentes et rapides. Cependant, ces variations modérées ne présentent pas de rupture avec l'allure générale des courbes aussi bien en oxydation qu'en réduction.

Une représentation des courants totaux calculés et capacitifs a aussi été réalisée et est présentée en figure IV.14. On note cependant une forte divergence entre le courant expérimental (tracé noir) et calculé (tracé rouge), qui semble être très sous-estimée. La représentation des courants capacitifs adopte quant à elle une allure peu conventionnelle et difficilement explicable. De nouveau, ce traitement de donnée ne semble pas compatible avec la constitution de nos électrodes.

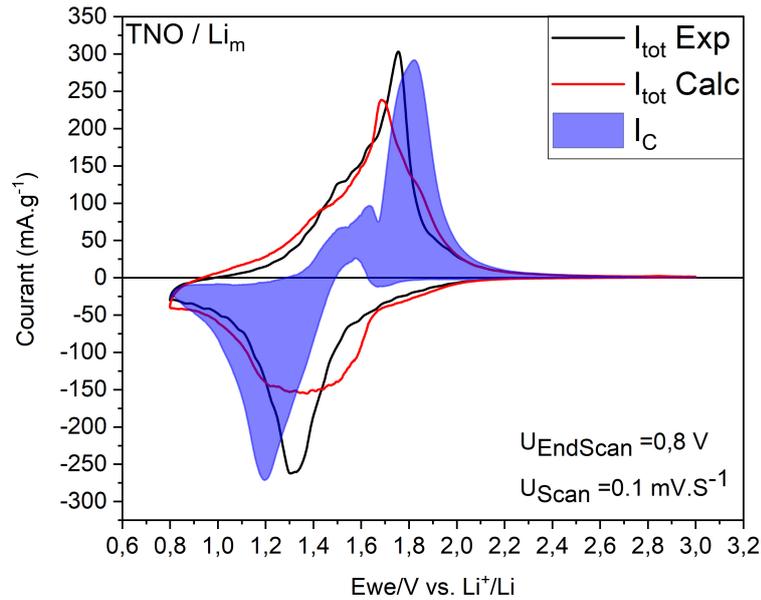


FIGURE IV.14 – Courant total mesuré (Exp) et calculé (Calc) ainsi que la contribution capacitive déterminée pour une vitesse de balayage de $0,1 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$

Ces résultats laissent sous-entendre que le composé TiNb_2O_7 pourrait présenter deux modes de fonctionnement, avec d'une part un en matériau d'insertion lors de la réalisation de cycles successifs et d'autre part, un mécanisme de stockage de charges pseudofaradiques, similaire à une super capacité. Il est important de noter qu'une utilisation, comme matériau de stockage faradique dans un système hybride batterie/super capacité a déjà été explorée notamment par les équipes de Li [188] et Wang [180] en 2015.

Diffusion des ions Li^+ dans le matériau

Des titrages galvanostatiques ont parallèlement été réalisés en vue de déterminer les paramètres à la fois cinétiques et thermodynamiques du matériau mis au point. L'objectif est alors de déterminer le coefficient de diffusion des ions Li^+ dans le matériau, et ce dans différentes conditions. Dans notre cas, nous avons effectué ce calcul sur une électrode pristine (c'est à dire lors de la 1^{ère} lithiation, présenté en figure IV.15) mais aussi après usage lors de la seconde et de la troisième lithiation et donc après dégradation supposée.

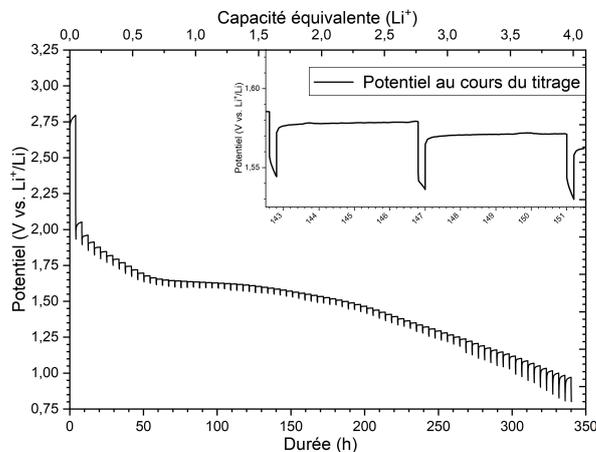


FIGURE IV.15 – Courbe potentiostatique complète de la première lithiation d'un titrage galvanostatique (GITT) réalisé sur une électrode de TiNb_2O_7 "pilote" par pas de $0,05 \text{ Li}$ à un régime de $C/20$ et exemple d'une phase de lithiation suivie de sa relaxe

La figure IV.16 présente les courbes obtenues par GITT sur les trois premiers cycles réalisés sur TiNb_2O_7 à régime de C/20 pour des pulses équivalents à l'échange de 0,05 Li (environ 4 mAh.g^{-1}) jusqu'à 0,8V. Une relaxe d'une heure est imposée après chaque pulse. Par convention, cette courbe présente le potentiel du matériau en fin de relaxe soit à l'équilibre. L'étude de cette courbe permet l'identification de 3 zones d'allures différentes et donc de 3 mécanismes de lithiation distincts.

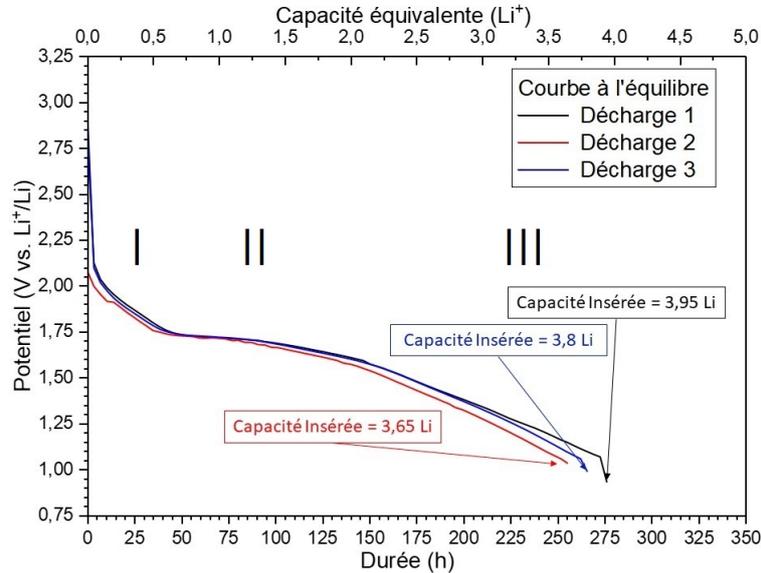


FIGURE IV.16 – Courbe potentiostatique à l'équilibre des trois premières lithiations résultant d'un titrage galvanostatique (GITT) réalisé par pas de 0,05 Li à un régime de C/20 sur une électrode de TiNb_2O_7 "pilote"

En premier lieu (partie I), on observe une chute rapide et linéaire du potentiel jusqu'à environ $\text{Li} = 1$. Cette allure de courbe laisse à penser que la lithiation du composé TiNb_2O_7 se déroule selon un mécanisme type solution solide. Par la suite, la seconde partie de la courbe comprise entre 1 et 2 Li présente un plateau caractéristique d'une réaction bi-phasique. De nouveau, à partir d'environ $\text{Li} = 2$, on retrouve un mécanisme de solution solide, traduit par une pente et ce, jusqu'à la fin de la décharge. Cette allure générale de courbe semble être caractéristique des matériaux à structure rutile en cisaillement [189][111][190].

Ces observations rejoignent celles faites par Takami *et al.*[12], cependant, il est important de noter que jusqu'à présent, l'existence et la formation d'une seconde phase au niveau du plateau de décharge n'ont pas été démontrées.

Par ailleurs, l'étude la polarisation des trois courbes indique que la chute de capacité entre les trois cycles semble se produire majoritairement au niveau de la partie III de la courbe correspondant à la fin de la lithiation du matériau. Cette dégradation des performances s'accroît de manière importante lors du troisième cycle avec une diminution notable de la zone du plateau de décharge.

A partir de ces résultats, nous avons pu déterminer une valeur approchée des coefficients de diffusion via la loi de Fick, équation IV.5 [160], présentés en figure IV.17.

$$D = \frac{4}{\pi} \left(\frac{Vm}{SFz_i} \right)^2 \left[I_0 \frac{dE}{d\delta} / \frac{dE}{d\sqrt{t}} \right]^2 \quad (\text{IV.5})$$

avec D le coefficient de diffusion en $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$, Vm le volume molaire du matériau actif $\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$, S la surface active de l'électrode en cm^2 , F la constante de Faraday en C.mol^{-1} , z_i la valence des espèces, I_0 le courant appliqué en A, E le potentiel de la cellule en V, δ la variation du taux de lithium et t la durée du pulse de courant en s

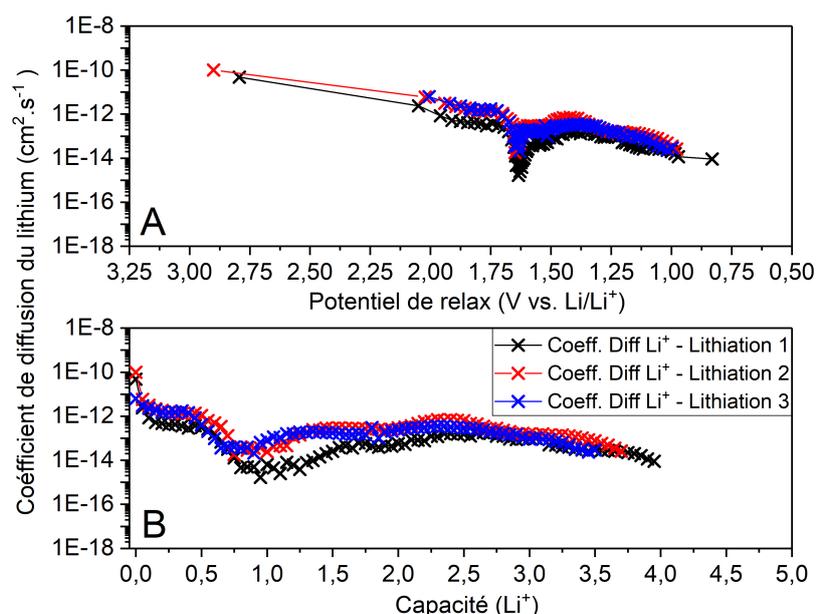


FIGURE IV.17 – Coefficient de diffusion du lithium dans une électrode TiNb_2O_7 déterminé par GITT
 A) En fonction du potentiel de relaxe en V vs. Li^+/Li
 B) En fonction du taux de lithium inséré en $\text{Li}^+/\text{formule}$

La partie (A) de la figure présente les coefficients de diffusion en fonction du potentiel de relaxe. On note alors sur les trois cycles une inflexion prononcée à 1,6 V vs. Li^+/Li , correspondant à la zone du plateau de lithiation. Le coefficient perd alors deux décades passant de 5.10^{-12} à 5.10^{-14} $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$. Le coefficient de diffusion retrouve sa valeur initiale à partir de 1,5 V vs. Li^+/Li . On peut noter par ailleurs une différence importante de $0,6.10^{-1}$ $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$ entre le premier et les deux cycles suivants. Il apparaît alors que la diffusion est plus rapide lors des deuxièmes et troisièmes cycles, avec des valeurs moyennes de 5.10^{-12} au premier cycle contre 7.10^{-11} $\text{cm}^2\cdot\text{s}^{-1}$.

La seconde partie (B) représente quant à elle les coefficients de diffusion en fonction du taux de lithium. On peut alors noter que le coefficient de diffusion connaît de nouveau une chute moins marquée au niveau du plateau.

B) Passage en cellule complète : Influence de la contre-électrode

En vue d'approfondir la compréhension des phénomènes liés à l'insertion du lithium dans le matériau, des études ont été menées en modifiant la contre-électrode, en remplaçant alors le lithium métallique par une électrode de LiFePO_4 (LFP) qui présente alors l'avantage d'avoir un potentiel constant sur le domaine biphasique $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$. Réalisées sur des machines d'enduction, les électrodes de LFP utilisées présentent une capacité surfacique de l'ordre de $0,82$ $\text{mAh}\cdot\text{cm}^{-2}$, assurant ainsi un équilibrage de 120% vis à vis de l'électrode de TiNb_2O_7 .

En premier lieu, une cellule complète munie d'une troisième électrode de lithium métal utilisée comme référence a été assemblée. Ce montage a alors permis de déterminer les bornes de cyclage à utiliser à l'échelle de la cellule complète pour s'assurer un fonctionnement de l'électrode négative sur une plage de potentiel comprise entre 3,0 et 0,8V vs. Li^+/Li . La figure IV.18 présente les différentes courbes potentiostatiques issues de ce montage, avec en rouge le potentiel de l'électrode positive de LFP (EWE), en bleu le potentiel de l'électrode négative de TiNb_2O_7 (ECE) et en noir, le potentiel global de la cellule correspondant à la différence EWE-ECE.

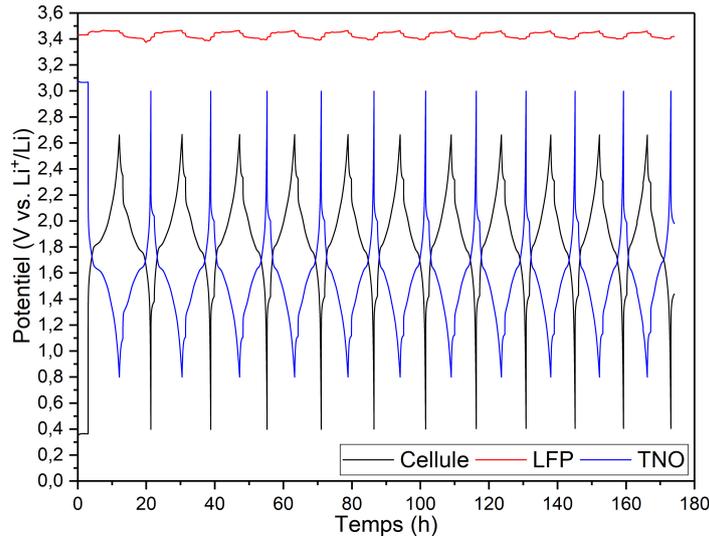


FIGURE IV.18 – Courbe potentiostatique d'une cellule à trois électrodes LiFePO_4 /Lithium métal/ TiNb_2O_7

Différentes observations sont alors réalisables. D'une part, on note que le potentiel de l'électrode de LFP ne varie que faiblement, sur environ 100mV. Cette faible variation nous confirme que l'électrode positive travaille uniquement sur son plateau biphasique, correspondant alors à l'équilibre $\text{LiFePO}_4/\text{FePO}_4$ et donc témoigne d'un équilibrage satisfaisant : l'électrode négative est en effet l'électrode limitante comme souhaité pour la suite de cette étude. De plus, on note qu'un fonctionnement de l'électrode négative entre 3 et 0,8 V vs. Li^+/Li implique une limitation en potentiel à l'échelle de la cellule entre 2,65 et 0,4 V. Pour des raisons pratiques nous utiliserons une fenêtre en potentiel à l'échelle de la cellule comprise entre 2,65 et 0,8 V, la partie entre 0,8 et 0,4 V étant quasiment uniquement liée à la polarisation de la cellule.

Rédaction d'oxydoréduction dans l'oxyde mixte TiNb_2O_7 en cellule complète

Des voltampérométries cycliques sur cellules complètes en format souple ont aussi été réalisées. A nouveau, une faible vitesse de balayage de $0,01 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ a été employée, en augmentant progressivement la borne basse de coupure.

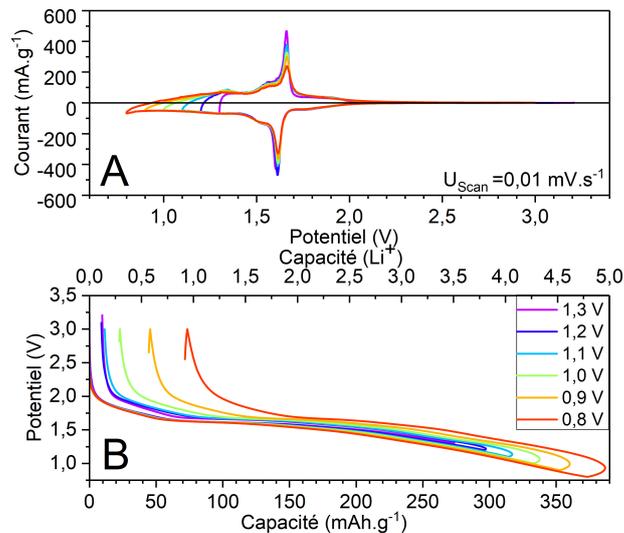


FIGURE IV.19 – A) Courbe voltampérométrique obtenue pour différents potentiels de coupure face à une contre électrode de LFP
B) Courbe de potentiel en fonction de la capacité pour différents potentiels de coupure

Les résultats obtenus, c'est à dire les courbes voltampérométriques et capacités intégrées, présentées en figure IV.19 laissent apparaître un fonctionnement différent de celui en demi-cellule. Ainsi, on ne note pas de variations majeures du potentiel de pic en réduction ni de modification du potentiel d'oxydoréduction associé aux différents mécanismes.

Pendant, les capacités intégrées laissent apparaître d'importantes capacités irréversibles, augmentant progressivement avec la diminution de la borne basse de mesure. Ces constatations, non rapportées dans la littérature, laisseraient sous-entendre la formation d'une couche de passivation à la surface des grains dans laquelle une quantité non négligeable de lithium serait emprisonnée lors de son extraction.

Cette couche, comparable à la formation d'une SEI à la surface des grains de graphite, majoritairement organique car issue de la réduction des carbonates présents dans l'électrolyte, entraîne par ailleurs une augmentation de la polarisation en raison de son caractère résistif.

Il est aussi possible qu'une partie des électrons soient impliqués dans la formation de gaz issus de la décomposition de l'électrolyte au sein de la cellule.

Comportement en cyclage à régime unique et tests en puissance en cellules complètes

Des essais de cyclage en cellules complètes ont aussi été réalisés. En premier lieu, nous avons cherché à comparer les performances électrochimiques du TiNb_2O_7 en pile bouton en fonction de la contre-électrode.

La partie A de la figure IV.20 présente les capacités en insertion mesurées lors d'un test en signature en fonction de la contre-électrode utilisée, dans notre cas soit l'électrode de LFP soit de lithium métal. Parallèlement, la partie B de la figure présente les capacités en insertion et désinsertion ainsi que l'efficacité coulombique qui en résulte, dans le cas d'une pile bouton LFP/TNO. L'Annexe Fig.7 fournit les courbes galvanostatiques et capacités dérivés en fonction de la contre-électrode.

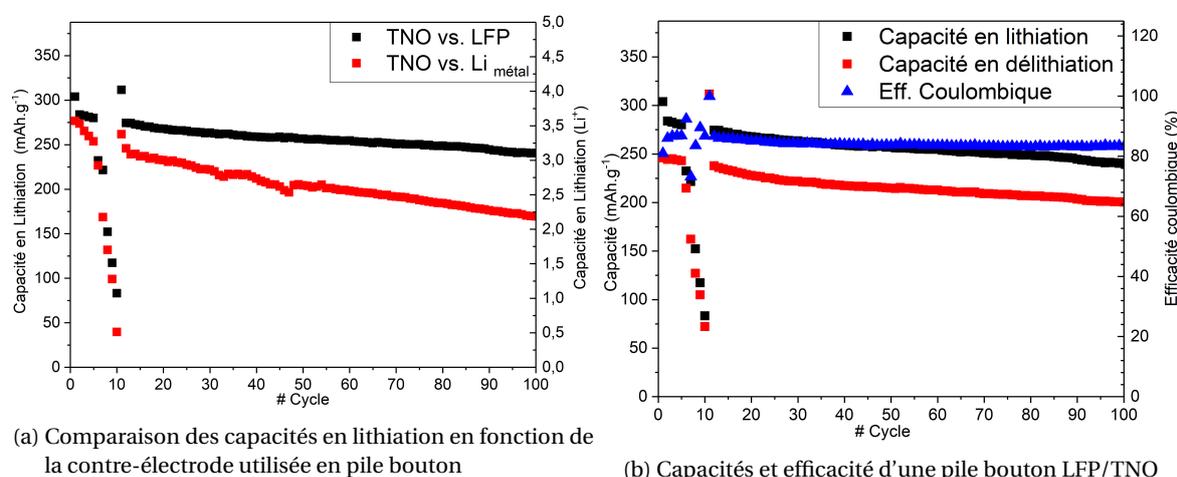


FIGURE IV.20 – Étude des performances en cyclage de piles bouton en fonction de la contre-électrode

Bien que la cellule complète présente des capacités en lithiation supérieures de 25 mAh.g^{-1} pour TiNb_2O_7 , celle-ci présente une capacité irréversible particulièrement importante, pouvant aller jusqu'à 50 mAh.g^{-1} . De fait, l'efficacité coulombique en cyclage n'excède pas 80%, ce qui est plutôt faible au regard des valeurs présentées dans la littérature, habituellement plus proches des 90 - 95 % lors des tests réalisés en cellules complètes, face à de la NMC [12] ou du LMO [113].

Wu *et al.* ont rapporté quant à eux une efficacité initiale de 89,9%, diminuant au cours des cyclages, lors de l'emploi d'une contre électrode de LFP [191]. L'étude met en cause la formation d'une couche de passivation qualifiée de "SEI" par l'auteur à la surface des grains de TiNb_2O_7 .

Cette interface instable, dont la constitution déterminée par XPS indique la présence de composés tels que Li_2CO_3 , ROLi , ROCOOLi , et LiF résultant de la dégradation de l'électrolyte, serait responsable de la perte de capacité induisant une polarisation plus importante suite à l'apparition d'une couche mince résistive.

Bien que discutés depuis plusieurs années dans le cadre de l'utilisation d'électrode à haut potentiel principalement à base de LTO [192][193][194], les mécanismes de formation de cette SEI ne sont pas encore totalement compris en raison du potentiel élevé ($\approx 1 \text{ V vs. Li}^+/\text{Li}$) à partir duquel apparait cette couche. Un lien étroit entre l'apparition de cette couche et la formation de gaz au sein de la cellule a cependant pu être observé [96].

Dans notre cas l'influence du montage a par la suite été évaluée au travers de trois configurations différentes :

- La pile bouton : le boîtier rigide maintient une pression constante importante estimée à 0,4 MPa
- La cellule souple : le boîtier souple et pressé par deux pinces applique une pression totale de 0,04 MPa. Un volume latéral, hors électrode, est laissé sans contrainte
- La cellule souple HP (haute pression) : le boîtier souple et pressé par quatre pinces applique une pression totale de 0,1 MPa. Un volume latéral, hors électrode, est laissé sans contrainte

On retrouve en première partie de la figure IV.21 les capacités insérées en fonction du type d'emballage utilisé. La seconde partie représente les performances mesurées plus spécifiquement dans le cas d'une cellule souple sous haute pression. L'Annexe Fig.8 fournit les courbes galvanostatiques et capacités intégrées en fonction du type de montage.

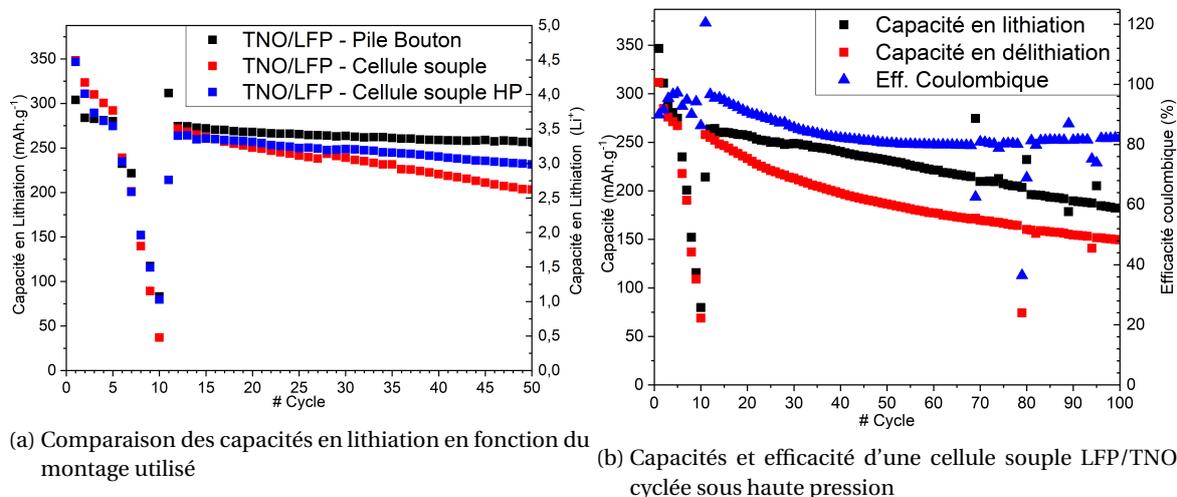


FIGURE IV.21 – Étude des performances en cyclage de piles bouton en fonction du type de montage

On observe alors des performances initiales meilleures pour les deux montages en cellule souple avec un gain de presque 50 mAh.g^{-1} sur le premier cycle. Cependant la dégradation des performances est plus rapide, avec des capacités similaires après le test en puissance, au 11^{ème} cycle. La pile bouton semble présenter la meilleure durabilité avec un gain de 20 mAh.g^{-1} au 50^{ème} cycle par rapport à la cellule souple sous haute pression et de 50 mAh.g^{-1} par rapport à la cellule souple standard. Il est alors très probable qu'une quantité importante de SEI soit formée dans les deux cellules souples au premier cycle, conjointement à la formation de gaz.

L'analyse de l'efficacité coulombique de la cellule souple sous haute pression permet de corroborer cette théorie : celle-ci diminue progressivement sur les 50 premiers cycles, passant alors de 90 à 80% avant de se stabiliser.

En dernier lieu, suite à l'observation d'une perte de capacité en lithiation après la réalisation de cycles lents lors de l'emploi d'une contre électrode en lithium métal, une comparaison similaire a été réalisée cette fois ci à l'aide de cellules complètes assemblées en pile bouton. Ces cellules sont alors cyclées respectivement à 10C ainsi que via un test en signature.

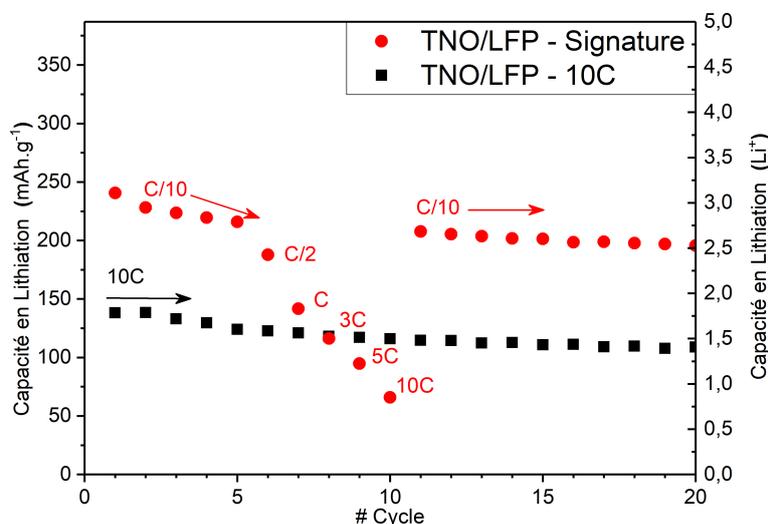


FIGURE IV.22 – Capacité en lithiation du composé TiNb_2O_7 face à une contre-électrode de LFP en fonction du programme de test utilisé

La figure IV.22 met alors en évidence un comportement en cellules complètes similaire à celui observé en demi-cellule, avec une perte notable de 50 mAh.g^{-1} suite à la réalisation de 5 cycles à C/10 plus 5 cycles plus rapides. Le phénomène responsable de cette dégradation n'est alors ni lié à la contre-électrode ni au type de montage utilisé mais certainement d'origine structurale et/ou lié à la mise au point de l'électrode (formulation, technique d'enduction, etc...).

C) Analyse *post mortem* sur les électrodes

En complément des mesures électrochimiques, des caractérisations *post mortem* ont été réalisées sur des électrodes de TiNb_2O_7 cyclées en pile bouton face à une contre électrode de lithium métal. Une fois cyclées, les piles bouton sont démontées en boîte à gants et leurs électrodes sont nettoyées par $3 \times 1 \text{ mL}$ de carbonate de diméthyle avant d'être séchées sous vide.

Deux principales techniques de caractérisation ont alors été utilisées. D'une part, la microscopie électronique à balayage permet une caractérisation "visuelle" des électrodes et des particules de TiNb_2O_7 . D'autre part des mesures en diffraction des rayons X effectuées sous Kapton ® permettent une étude de l'évolution de la structure de TiNb_2O_7 en cyclage.

1) Évolution morphologique des grains de TiNb_2O_7 après cyclage en Signature

Électrode pristine

L'observation à faible grossissement ($\times 5\,000$), présentée en figure IV.23, d'une électrode pristine de TiNb_2O_7 réalisée sur machine pilote laisse apparaître des particules principalement ovoïdales, d'un diamètre moyen d'environ $1 \mu\text{m}$. Ces particules d'aspect lisse et sans angle marqué sont uniformément réparties au sein d'une matrice composée de conducteur carboné (Super P) et dont la tenue mécanique est assurée par un liant (PVDF 5130). De plus ces grains ne semblent pas présenter de défauts, comme par exemple une amorce de fissure.

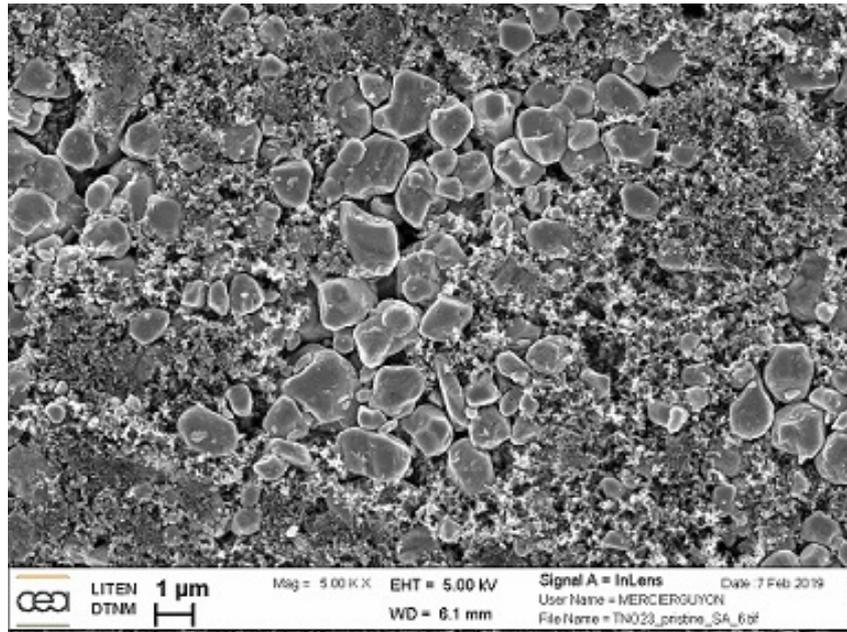


FIGURE IV.23 – Observation MEB sur une électrode pristine de TiNb₂O₇, grossissement x 5 000

L'observation à plus fort grossissement (x 20 000) présentée en figure IV.24, permet de distinguer entre les grains de 1 μm, des grains de matériau beaucoup plus fins dont les dimensions sont d'environ 100 à 500 nm. Ces nano particules sont elles aussi connectées au réseau de conducteur carboné.

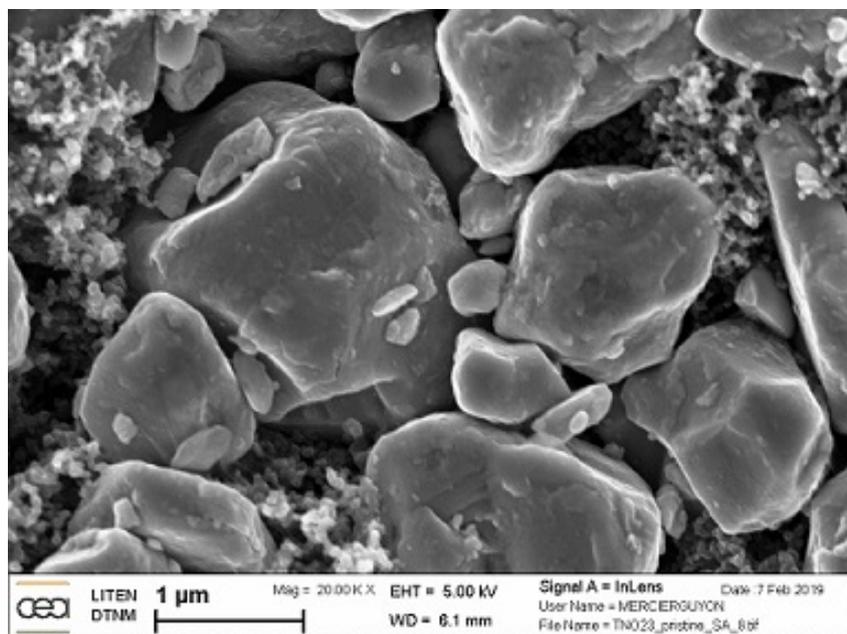


FIGURE IV.24 – Observation MEB sur une électrode pristine de TiNb₂O₇, grossissement x 20 000

On distingue à la surface des plus gros grains la présence d'écaillés, témoignant d'une croissance cristalline anisotrope.

L'observation en tranche de l'électrode, présentée en figure IV.25, montre une répartition homogène des grains de TiNb₂O₇ dans l'épaisseur de l'électrode. Le réseau de conducteur électronique semble quant à lui présenter une bonne percolation, de la surface de l'électrode jusqu'au collecteur de courant.

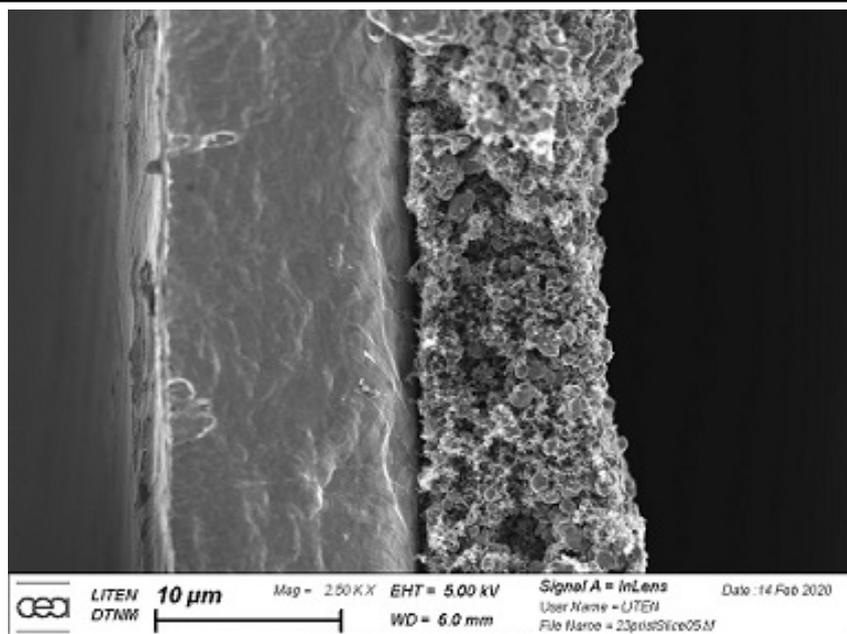


FIGURE IV.25 – Observation MEB en tranche sur une électrode pristine de TiNb_2O_7 , grossissement x 2 500

Électrode *post mortem*

Des observations similaires ont été réalisées *post mortem* sur des électrodes cyclées via le programme de test en signature. Ces électrodes ont alors été démontées en boîte à gants puis transférées sous atmosphère inerte dans le sas du microscope électronique.

En premier lieu, l'observation à faible grossissement x 5000, présentée en figure IV.26, laisse apparaître une modification importante de la surface de l'électrode. Les particules de Super P constituant le conducteur électronique de l'électrode semblent être précipitées à la surface du collecteur de courant. Il en résulte alors un déplacement des particules de TiNb_2O_7 vers la surface de l'enduction. Il est donc probable que ces particules alors isolées ne soient plus électrochimiquement actives et contribuent à la perte de capacité constatée.

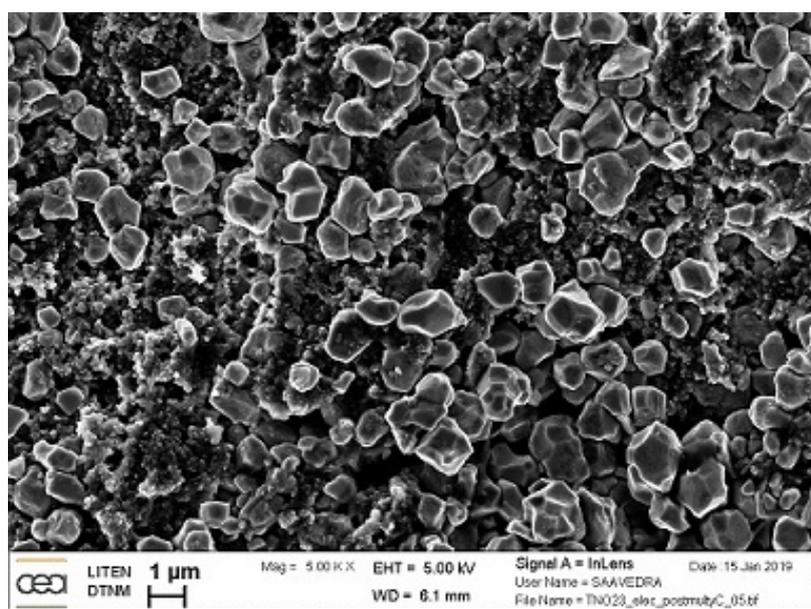


FIGURE IV.26 – Observation MEB sur une électrode *post mortem* de TiNb_2O_7 , grossissement x 5 000

A plus fort grossissement, x 25 000, présentée en figure IV.27 on observe une modification de la morphologie des particules de TiNb_2O_7 , laissant apparaître des facettes convexes à la surface des grains. Ces transformations laissent imaginer une modification profonde des propriétés physicochimiques du matériau.

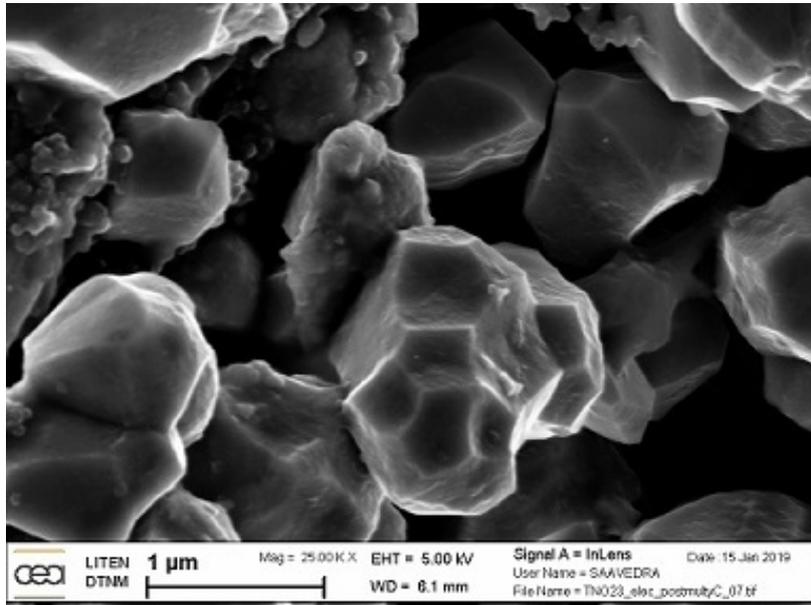


FIGURE IV.27 – Observation MEB sur une électrode *post mortem* de TiNb_2O_7 , grossissement x 25 000

Observés en tranche, on constate sur la figure IV.28 que les grains de TiNb_2O_7 emprisonnés dans la matrice de Super P n'ont pas migré vers la surface, indiquant que la ségrégation observée sur la surface n'est pas un phénomène présent au cœur de l'électrode. Par ailleurs, on constate que la modification de la morphologie a lieu quelle que soit la position des grains dans l'électrode. Ce phénomène est alors directement imputable au fonctionnement du composé TiNb_2O_7 en électrochimie.

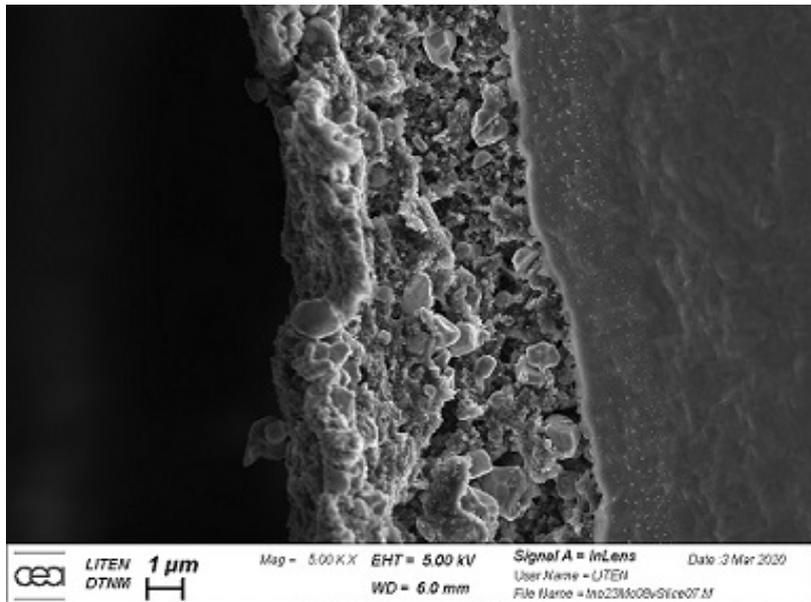


FIGURE IV.28 – Observation MEB en tranche sur une électrode *post mortem* de TiNb_2O_7 , grossissement x 2 500

Il est cependant intéressant de noter que, dans le cas d'une électrode cyclée uniquement à 10C sur une plage en potentiel allant de 3 à 0,8 V vs. Li^+/Li , on ne note pas d'évolution manifeste de la morphologie des grains, contrairement aux observations précédemment réalisées lors d'un cyclage en signature.

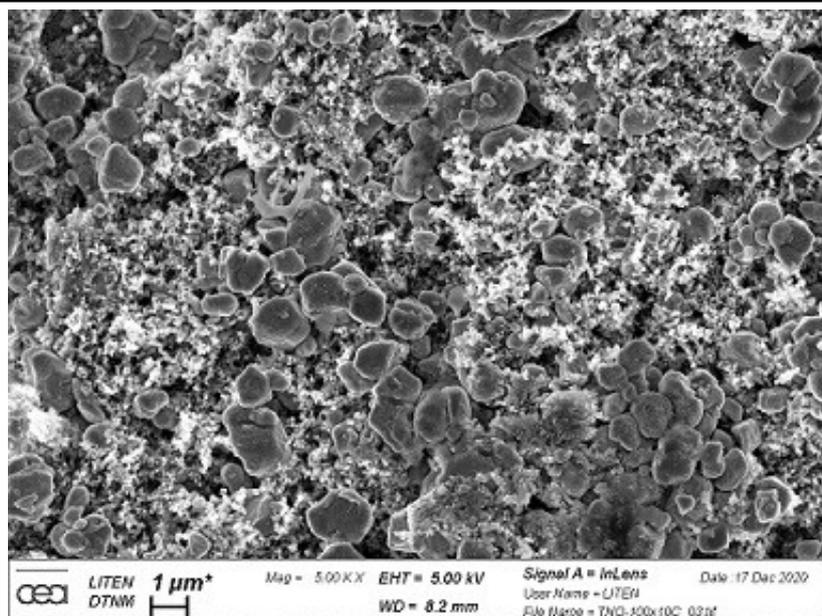


FIGURE IV.29 – Observation MEB en tranche sur une électrode *post mortem* de TiNb_2O_7 cyclée à 10C sur 200 cycles, grossissement x 5 000

Comme on peut le voir sur la figure IV.29 présentant un cliché MEB réalisé après démontage d'une pile bouton et nettoyage de l'électrode, la capacité alors insérée ne semble pas suffisamment importante pour induire de modification structurelle et/ou une démixtion entre particules actives et réseau carboné.

Une observation similaire a aussi été réalisée sur une électrode dont la capacité en insertion a été limitée à 120 mAh.g^{-1} . La figure IV.30 présentant un cliché MEB réalisé sur une électrode *post mortem* montre des particules actives encore très sphériques et non facettées. Ici encore le réseau carboné, bien que visiblement légèrement plus poreux, semble encore très largement connecté aux particules de matières actives.

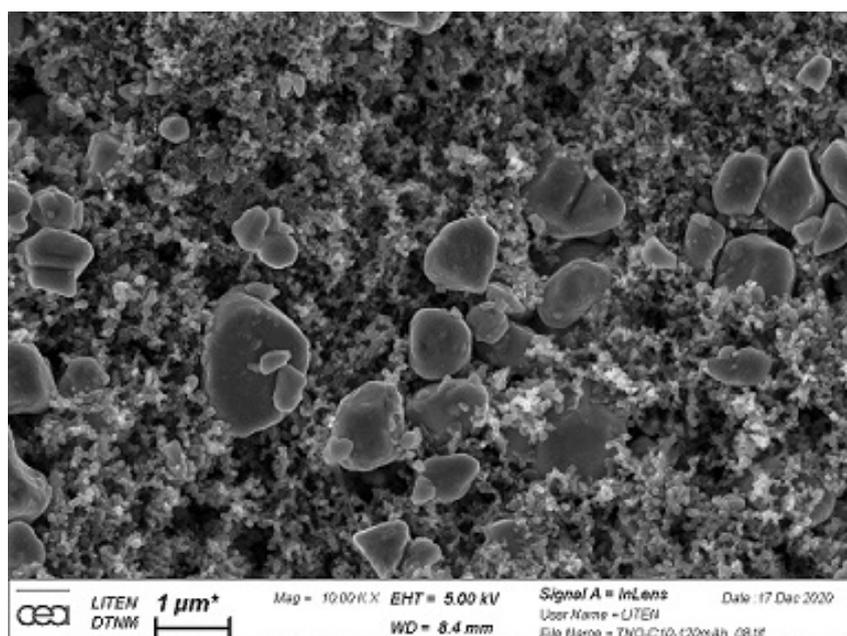


FIGURE IV.30 – Observation MEB en tranche sur une électrode *post mortem* de TiNb_2O_7 cyclée à C/10 avec une limitation de capacité insérée équivalente à 120 mAh.g^{-1} , grossissement x 10 000

Électrode dopée *post mortem*

Envisagé comme moyen pour augmenter et stabiliser les performances en cyclage de l'oxyde mixte $TiNb_2O_7$, des compositions dopées, à l'aide notamment de molybdène, ont été réalisées et testées en cellule. Ces cellules ont aussi été démontées et leurs électrodes préparées pour pouvoir être observées en microscopie électronique.

Il est intéressant de constater que, lors de l'emploi d'une électrode d'oxyde mixte Ti/Nb dopée ici au molybdène via une formulation de type $Mo_{0.1}Ti_{0.8}Nb_{2.1}O_7$, on n'observe pas d'évolution de la morphologie des grains après cyclage. La modification de la formulation joue alors aussi sur les propriétés physico-chimiques de l'oxyde et ainsi sur son comportement en cyclage.

La ségrégation du carbone est quant à elle tout de même observable, bien que celle-ci soit moins prononcée que dans le cas d'une électrode à base de matériau non dopé comme on peut le voir sur la figure IV.31.

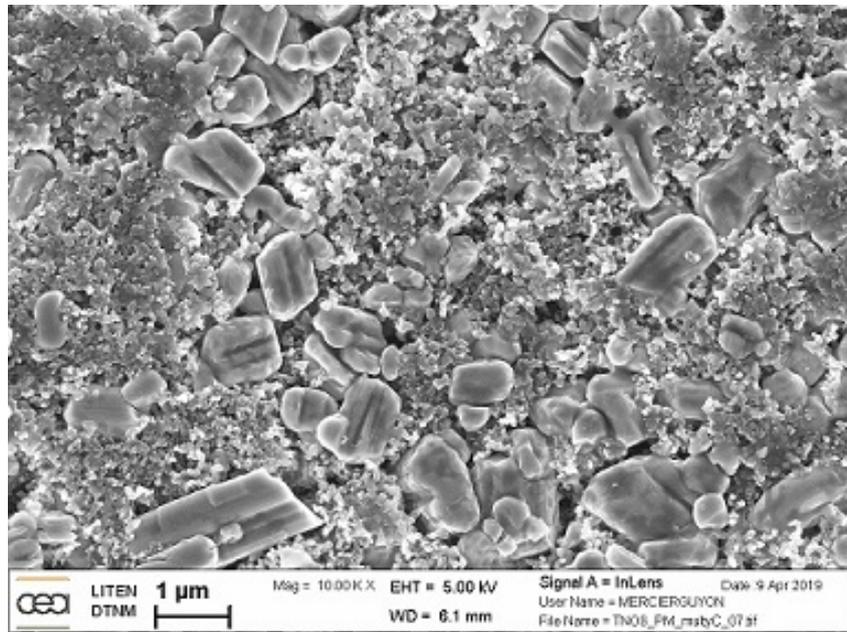


FIGURE IV.31 – Observation MEB sur une électrode *post mortem* de Mo-TNO, grossissement x 10 000

2) Évolution structurale du $TiNb_2O_7$ après cyclage en Signature

Ces résultats ont alors été comparés avec des diffractogrammes obtenus *ex situ* sur des électrodes cyclées en pile bouton à un régime de C/10 sur 25, 50 et 100 cycles. Un montage particulier a alors été nécessaire afin d'empêcher la dégradation du matériau à l'air. Les électrodes ont alors été montées sur lame de verre, sous Kapton ® permettant de maintenir l'étanchéité pour la durée du test tout en étant perméable aux rayons X.

La figure IV.32 présente l'évolution des diffractogrammes après cyclage.

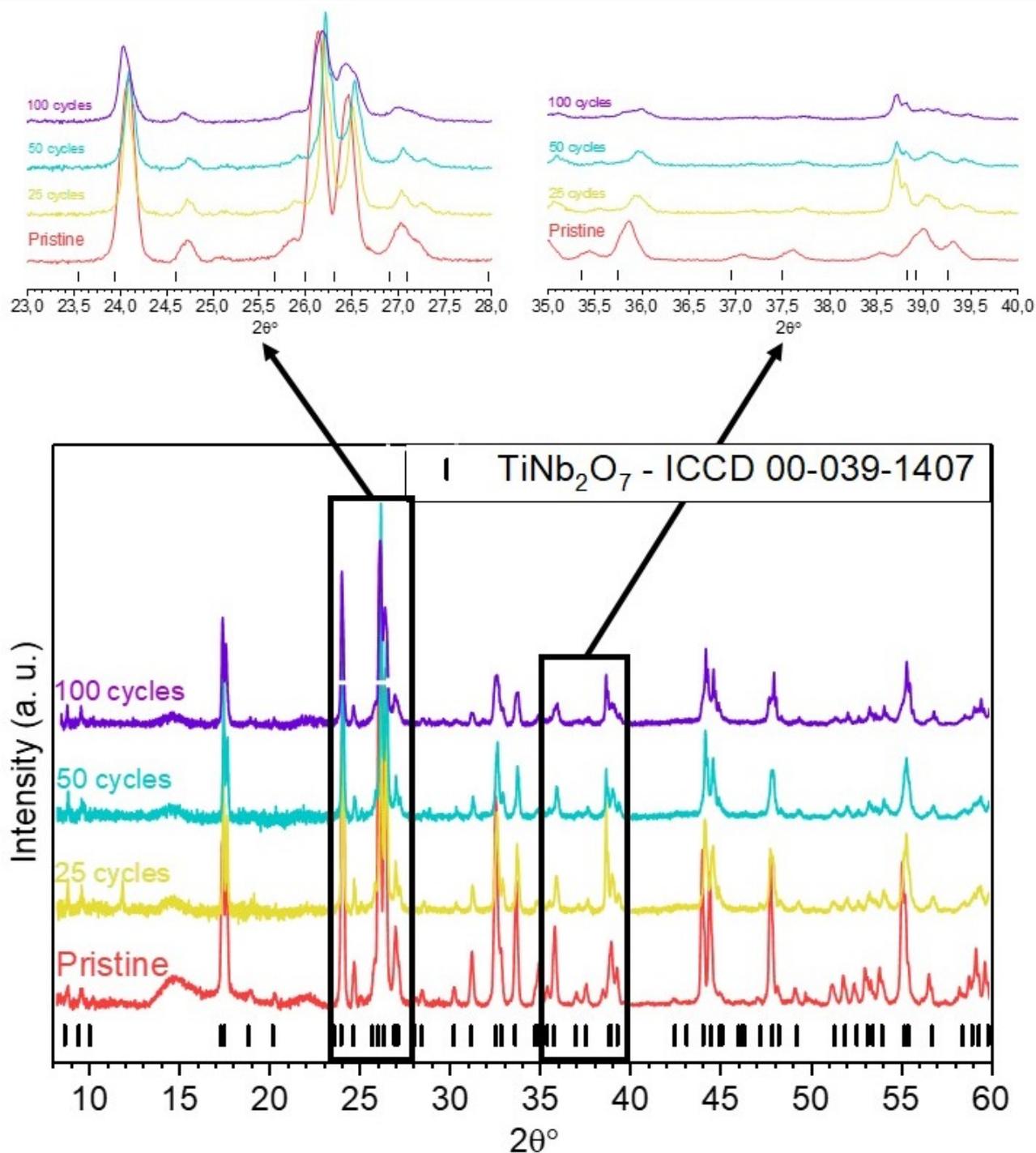


FIGURE IV.32 – Diffractogramme de rayons X d'électrode de TiNb_2O_7 *post mortem* après 25, 50 et 100 cycles à C/10 entre 3 et 0,8V Li^+/Li

On note alors une très faible évolution du matériau jusqu'à 50 cycles. Au-delà, on note une très faible tendance à l'amorphisation du matériau. Cependant ces évolutions restent modérées et on peut donc raisonnablement penser que l'évolution des performances électrochimiques n'est pas liée au vieillissement de la structure de l'oxyde mixte.

Une seconde étude, cette fois ci menée sur 25 cycles en modifiant le potentiel de fin de décharge a aussi été réalisée et est présentée en figure IV.33. En effet, une des hypothèses émises quant aux mécanismes de dégradation est le passage répété à un potentiel donné. Une lithiation de certains sites pourrait alors engendrer des défauts cristallins. Cette théorie fait suite aux observations présentées dans la figure IV.5.

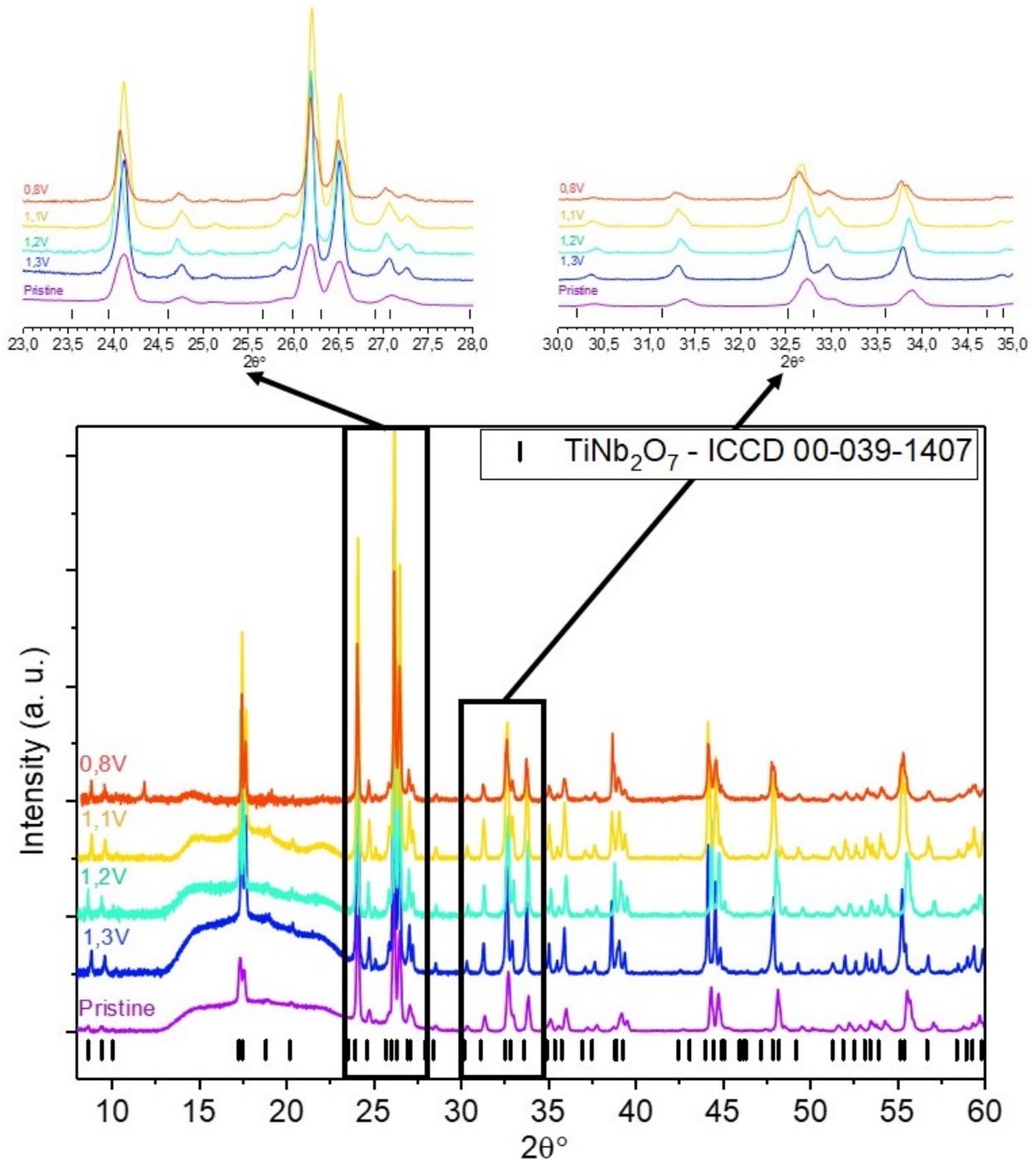


FIGURE IV.33 – Diffractogramme aux rayons X d'électrode de TiNb₂O₇ *post mortem* après 25 cycles à C/10 entre 3 et 1,3, 1,2, 1,1 et 0,8V Li⁺/Li

La réalisation de 5 cycles lents dont le potentiel est progressivement abaissé de 1,5 jusqu'à 0,8 V vs Li⁺/Li, suivi d'un cycle rapide pour contrôler l'état de santé de l'électrode a permis de mettre en évidence une dégradation du comportement dès lors que la cellule a cyclé à 1,2 V vs Li⁺/Li.

Malheureusement, l'évolution des diffractogrammes en fonction du potentiel de coupure n'est pas suffisamment prononcée pour pouvoir en tirer des conclusions. On note cependant une légère évolution de la forme du pic situé à 2θ = 24,75° assimilé au plan (401). Ce pic présente alors une forme différente lors du cyclage à 1,2 V comparativement aux diffractogrammes obtenus aux autres potentiels. Il est donc plausible qu'un phénomène de déformation de la maille se produise suite à une lithiation à ce potentiel,

cependant il est encore impossible de le prouver.

D) Conclusion

Les différents tests électrochimiques qui ont pu être menés jusqu'ici ont révélé des informations intéressantes et semblent être en accord avec les performances moyennes publiées [195][135]. Il est cependant impossible de comparer directement les résultats, les caractérisations étant menées ici à *iso* régime en charge et décharge afin d'être représentatif d'un usage en conditions réelles de l'accumulateur, ce qui n'est pas le cas dans la majeure partie de la littérature portant sur le sujet.

Pour la première fois à notre connaissance, nous avons pu mettre en évidence une dégradation importante des performances lors d'un cyclage à régime rapide précédé de cycles effectués à un régime lent. Le composé TiNb₂O₇ perd alors plus de 120 mAh.g⁻¹ en passant de 150 à 25 mAh.g⁻¹.

Il apparaît que cette évolution n'est pas due au montage en tant que tel, puisqu'une fois la contre-électrode et l'électrolyte changés on observe le même phénomène. La dégradation du matériau serait par contre consécutive à une lithiation profonde : lorsqu'elle est cyclée à régime lent et contrainte avec une limitation de capacité insérée, dans notre cas 120 mAh.g⁻¹, la cellule ne perd en effet pas de capacité sur les cycles suivants réalisés à haut régime.

L'utilisation en milieu froid de cellules dont l'électrode négative utilise le composé TiNb₂O₇ a aussi été évaluée. Les technologies lithium-ions conventionnelles peuvent subir d'importantes évolutions de leurs performances lors de leurs utilisations en conditions difficiles [196] conduisant à une forte diminution des performances, pouvant aller jusqu'à perdre 85% de densité d'énergie entre 25 et 0° C et 99% lors de leur utilisation à -40° C [197][198]. Ce paramètre est alors particulièrement étudié, notamment pour les applications de mobilité électrique [199]. Par ailleurs, l'utilisation de cellules dont l'électrode négative est en graphite, à froid et sous régime important peut mener à la formation d'un dépôt de lithium métallique en surface de l'électrode négative lors de la charge, plus connu sous le terme de *lithium plating*, et pouvant conduire à la formation de court-circuit interne et à l'emballement de la cellule [200]. De même, à forte température, on note une accélération de la dégradation des différents éléments constitutifs de la cellule : une dissolution partielle des matériaux de transition utilisés dans l'électrode positive, une décomposition accélérée des solvants et sels de l'électrolyte ou encore une croissance accélérée et instable de la SEI[201]. Il est donc intéressant de noter que les électrodes négatives constituées d'oxyde mixte titane / niobium sont particulièrement adaptées au fonctionnement en environnement froid.

L'analyse des résultats obtenus en voltampérométrie cyclique et GITT a permis d'apporter beaucoup de réponses mais laisse aussi des questions en suspens. La réalisation de voltampérométries cycliques dans différentes conditions a permis de mettre en évidence les réactions d'oxydoréduction impliquées dans le stockage de charges. Il apparaît aussi que différents mécanismes liés à la diffusion des ions Li⁺ ou à des phénomènes pseudo capacitifs peuvent être impliqués lors de l'utilisation de TiNb₂O₇ comme électrode négative.

La réalisation des mesures par GITT a quant à elle permis d'étudier les coefficients de diffusion et leurs évolutions au cours d'un cycle ainsi qu'après cyclage de l'électrode.

Malheureusement les observations précédemment réalisées sur les différents comportements en cyclage n'ont pas permis d'expliquer tous les phénomènes constatés notamment les réactions se produisant entre l'insertion du premier et du second lithium, c'est-à-dire sur la zone du pseudo plateau de décharge, ainsi que la durée de vie plus faible qu'attendue.

De plus, la réalisation de mesures électrochimiques en faisant varier cette fois-ci la contre-électrode et/ou le montage utilisé a aussi amené des informations intéressantes : pour un cyclage à régime similaire l'utilisation d'un système complet conduit à l'obtention d'une meilleure durée de vie. L'emploi d'un matériau d'insertion comme LiFePO₄ pour assurer le rôle de contre-électrode supprime les phénomènes de précipitation et de formation de mousse à la surface de l'électrode négative observé lors du démontage de

cellule. La formation de cette mousse, assimilable à une SEI a pour conséquence de consommer et modifier le comportement de l'électrode, notamment lors d'un cyclage à haut régime.

Les conditions d'assemblage de la cellule jouent également un rôle important sur les performances : plus la pression exercée sur les électrodes est faible, plus la durée de vie de la cellule est courte. Cette constatation laisse donc à penser qu'une génération de gaz pourrait se dérouler lors du cyclage et *a fortiori* en fin de charge de la cellule, lorsque l'électrode de TiNb_2O_7 est à son potentiel le plus réducteur. Il apparaît alors que cette génération de gaz pourrait être néfaste pour la cellule et sera donc étudiée dans un prochain chapitre.

En parallèle de cela, l'étude *post mortem* menée à la fois par microscopie électronique et par diffraction de rayons X a permis de mettre en évidence une évolution importante de la morphologie à la fois du matériau mais aussi de l'électrode. Cependant, cette évolution ne semble pas résulter de modification structurelle selon les différents résultats obtenus en diffraction des rayons X *post mortem ex situ*.

Afin d'approfondir la compréhension des mécanismes de dégradation mais aussi celle des différentes réactions liées à la lithiation, une étude plus poussée par diffraction des rayons X *in situ* a été réalisée et fera l'objet du chapitre suivant.

Chapitre V

Étude de l'évolution structurale de l'oxyde mixte TiNb_2O_7 en cyclage

Parmi les thèses privilégiées pour expliquer la chute de capacité après des cycles lents, une modification/évolution de la structure a particulièrement été étudiée. L'utilisation d'un régime plus lent permettrait une lithiation beaucoup plus profonde et complète du matériau, entraînant alors une évolution importante des paramètres de maille. De cette évolution importante pourrait survenir un réarrangement structurel menant alors au blocage de certains sites de lithiation et/ou à la destruction de canaux de diffusion.

Encore peu d'équipes se sont attachées à réaliser des caractérisations structurales pointues. Une première étude réalisée via diffraction de neutrons par Catti *et al.* [112] a permis d'affiner la structure de deux composés ($\text{Li}_{2,67}\text{TiNb}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{3,33}\text{TiNb}_2\text{O}_7$) obtenus par lithiation chimique. Bien que cette technique ne soit pas forcément très représentative du fonctionnement en accumulateur, l'équipe a pu mettre en évidence la répartition selon des sites préférentiels des atomes de Li.

Guo *et al.* réussirent quant à eux à fournir une première étude de l'évolution des paramètres de maille lors de la lithiation [202]. Les auteurs mentionnent la possibilité de la présence d'une seconde phase, sans en fournir la preuve.

Depuis, plusieurs publications ont été réalisées sur ce sujet sans forcément apporter des résultats et discussions nouvelles. Il est par ailleurs intéressant de noter que la théorie de formation d'une seconde phase en cours de lithiation semble être communément admise bien qu'encore jamais démontrée.

C'est dans cette optique que nous avons voulu orienter nos travaux et ainsi proposer une étude viable de l'évolution structurale du composé TiNb_2O_7 en lithiation puis délithiation.

A) Caractérisation *in situ* de l'évolution structurale

1) Affinement d'un modèle structural

Avec pour objectif de caractériser une possible modification structurale amenant au blocage de sites et/ou canaux de diffusion des ions Li^+ , l'affinement du modèle structural de la maille du TiNb_2O_7 a été nécessaire.

Pour ce faire, la première étape fut la réalisation d'un diffractogramme aux rayons X de haute résolution (0,01 ° de pas) directement sur la poudre. Un affinement des paramètres de maille via la technique de Le Bail a alors été réalisé via le logiciel JANA2006.

Comme le montre la figure V.1, le modèle alors obtenu est de bonne qualité, car très proche du diffractogramme expérimental.

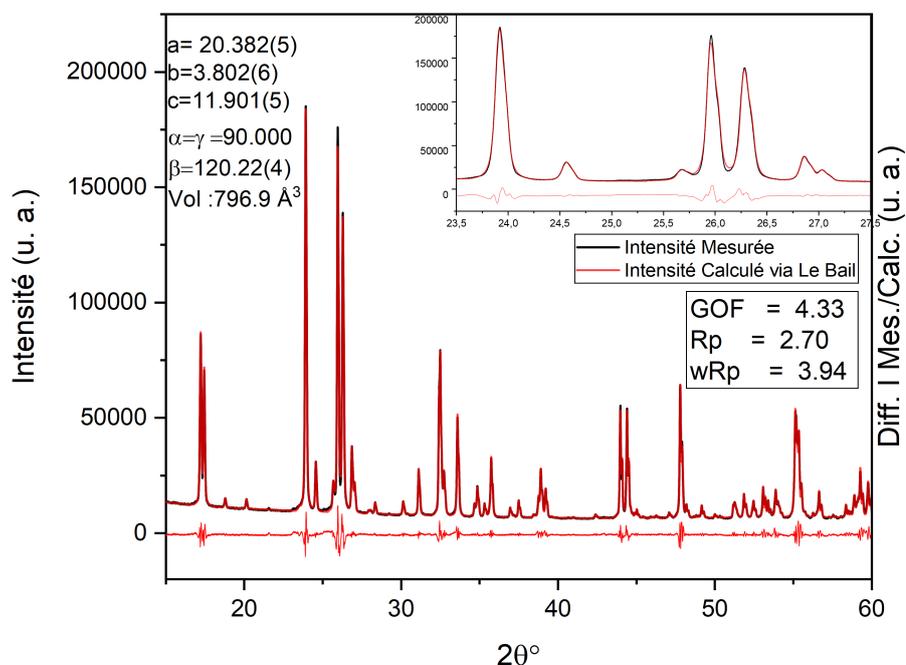


FIGURE V.1 – Diagramme de diffraction des rayons X de haute précision et affinement par la méthode de Le Bail

Une fois les paramètres de maille affinés ($a=20,38 \text{ \AA}$, $b=3,80 \text{ \AA}$, $c=11,90 \text{ \AA}$ et $\gamma = 120,22^\circ$), le tout dans un groupe d'espace $C2/m$, ces valeurs ont pu être réutilisées dans le cadre d'un affinement Rietveld se basant sur le modèle structural proposé par Wong-Ng *et al.* [203] [204] à partir des travaux de Roth et Wadlsey [205].

De nouveau, la simulation présentée sur la figure V.2 correspond de manière quasi parfaite aux données expérimentales. On notera quand même quelques variations. L'affinement de l'agitation thermique n'a pas été réalisé car aboutissant toujours à des résultats sans signification physique. Du fait d'indices de confiance estimés comme satisfaisants (R_p de 5,09 et GoF de 8,07), nous avons donc pris le parti de valider ce modèle bien qu'il ne soit pas rigoureusement parfait.

L'affinement réalisé est présenté dans la figure V.2.

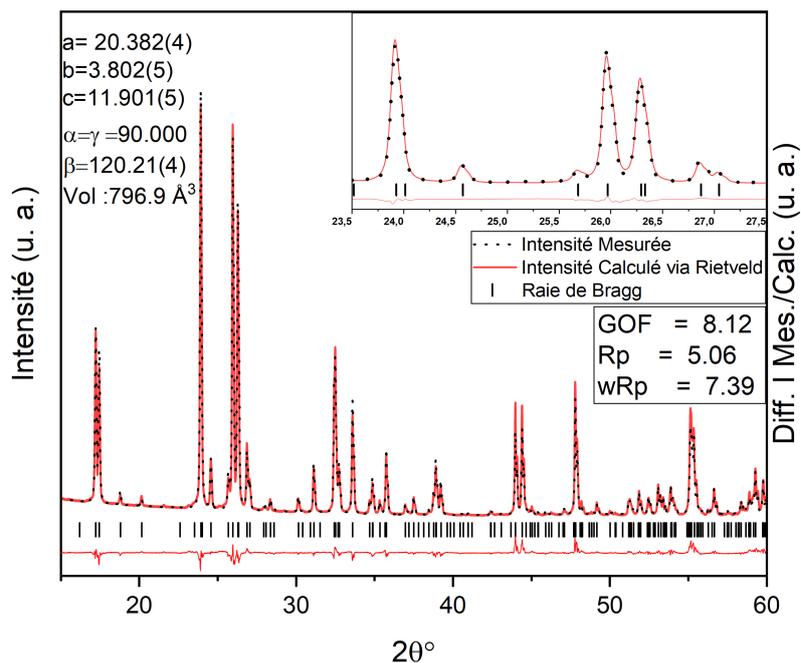


FIGURE V.2 – Diagramme de diffraction des rayons X de haute précision et affinement par la méthode de Rietveld

Les résultats de l'affinement ainsi que la structure correspondante sont présentées dans le tableau V.1, et la figure V.3.

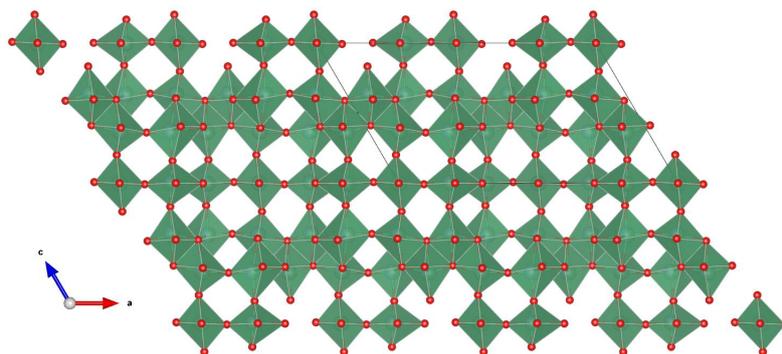


FIGURE V.3 – Structure affinée du composé TiNb_2O_7 étudié

Développement d'électrodes négatives à base d'oxydes mixtes de Titane et de Niobium pour accumulateurs Li-Ion

TABLE V.1 – Paramètres structuraux du modèle 3D du composé TiNb_2O_7

Données et informations structurales							
Espèce	Label	Coordonnées			Occupancy	Agitation thermique (Å^2)	Site
		x	y	z			
Nb	Nb1	0.000(2)	0.000(2)	0.000(2)	1.000(1)	0.03(1)	2a
Nb	Nb2	0.186(2)	0.000(2)	0.004(2)	0.770(1)	0.02(1)	4i
Ti	Ti2	0.186(2)	0.000(2)	0.004(2)	0.230(1)	0.02(1)	4i
Nb	Nb3	0.079(2)	0.000(2)	0.638(2)	0.674(1)	0.02(1)	4i
Ti	Ti3	0.079(2)	0.000(2)	0.638(2)	0.326(1)	0.02(1)	4i
Nb	Nb4	0.888(2)	0.000(2)	0.632(2)	0.735(1)	0.01(1)	4i
Ti	Ti4	0.888(2)	0.000(2)	0.632(2)	0.265(1)	0.01(1)	4i
Nb	Nb5	0.290(2)	0.000(2)	0.367(2)	0.487(1)	0.02(1)	4i
Ti	Ti5	0.290(2)	0.000(2)	0.367(2)	0.513(1)	0.02(1)	4i
O	O1	0.162(2)	0.000(2)	0.595(2)	1.000(1)	0.01(1)	4i
O	O2	0.379(2)	0.000(2)	0.605(2)	1.000(1)	0.01(1)	4i
O	O3	0.582(2)	0.000(2)	0.596(2)	1.000(1)	0.02(1)	4i
O	O4	0.797(2)	0.000(2)	0.638(2)	1.000(1)	0.02(1)	4i
O	O5	0.236(1)	0.000(2)	0.159(2)	1.000(1)	0.02(1)	4i
O	O6	0.701(2)	0.000(2)	0.000(2)	1.000(1)	0.02(1)	4i
O	O7	0.912(2)	0.000(2)	1.007(2)	1.000(1)	0.03(1)	4i
O	O8	0.020(2)	0.000(2)	0.412(2)	1.000(1)	0.02(1)	4i
O	O9	0.867(2)	0.000(2)	0.166(2)	1.000(1)	0.02(1)	4i
O	O10	0.500(1)	0.000(2)	0.000(2)	1.000(1)	0.03(1)	2b
O	O11	0.049(2)	0.000(2)	0.201(2)	1.000(1)	0.02(1)	4i

Ces données structurales permettront a posteriori de comparer l'évolution des distances inter atomiques et éventuellement de mettre en évidence des évolutions cristallographiques et/ou de localiser des sites hôtes du lithium.

La figure V.4 rappelle par ailleurs la nomenclature utilisée pour la désignation des sites métalliques.

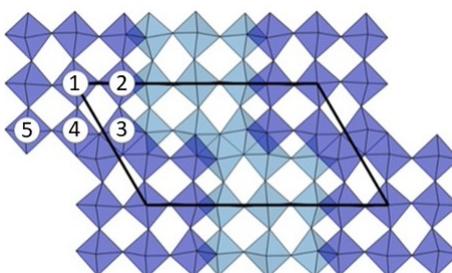


FIGURE V.4 – Nomenclature utilisée pour l'identification des octaèdres MO_6 au sein d'un bloc

Bien que la structure soit globalement celle attendue, on peut cependant noter la présence de légères distorsions au niveau des octaèdres probablement dues à la distribution pseudo aléatoire entre espèces métalliques en fonctions des sites. La mesure des distances entre sites métalliques et oxygènes, présentées dans le tableau V.2, conduit à des dimensions satisfaisantes [206].

Il est tout de même important de garder en tête que l'agitation thermique des atomes n'a pas été affinée. Cela explique probablement les différences observées entre le diffractogramme calculé par la méthode Rietveld et l'intensité mesurée.

TABLE V.2 – Distances sites métalliques-oxygènes pour les différents octaèdres M-O₆ présents dans la structure du composé TiNb₂O₇

Atome Central	Distances métal-oxygène en fonction du type de site			
	Ligand	d M-O	d moyenne	Volume
M 1	O 11 x2	2,08573(0)	1,9424	9,6346
	O 7 x2	1,84080(0)		
	O 10 x2	1,90082(0)		
M 2	O 6 (1) x2	1,93049(0)	1,9121	9,0208
	O 6 (2)	2,32268(2)		
	O 9	1,75962(0)		
	O 5	1,59758(0)		
	O 7	1,93147(0)		
M 3	O 8 (1)	1,82076(0)	2,0154	10,1224
	O 3 x2	1,97250(0)		
	O 8 (2)	2,32929(0)		
	O 1	1,99258(0)		
	O 9	2,00468(0)		
M 4	O 4	1,90212(0)	1,9995	10,2747
	O 2 x2	1,92128(0)		
	O 1	2,36329(0)		
	O 8	2,16082(0)		
	O 11	1,72813(0)		
M 5	O 5	2,14823(0)	2,1536	11,9204
	O 4	1,75731(0)		
	O 1 x2	2,07320(0)		
	O 2	2,47386(0)		
	O 3	2,39588(3)		

2) Utilisation des rayons X *in situ*

En vue de confirmer l'évolution structurale de TiNb_2O_7 , mais aussi pour améliorer la compréhension des mécanismes de lithiation dans ce matériau, une étude par diffraction des rayons X *in situ* a été menée.

Pour cela, 39,3mg d'un mélange 70%_{wt}/30%_{wt} TiNb_2O_7 /noir de carbone (SuperP C65) permettant d'obtenir un signal suffisant ont été placés dans une cellule de type Swagelock équipée d'une fenêtre en béryllium de 250 μm , perméable aux rayons X. La capacité de cette cellule est alors de l'ordre de 10,66 mAh. Un séparateur Wattman imbibé par environ 500 μL d'un mélange EC/PC/DMC (1/1/3v) + 1M LiPF_6 est ajouté et une pastille de 14 mm de diamètre de Lithium métallique est utilisée comme contre-électrode.

La cellule est alors placée dans un diffractomètre et connectée à un potentiostat. Un programme de cyclage de type GITT, c'est à dire par pulse de courant, équivalent à 0,25 Li, à un régime de C/10, suivi de 4 heures de relaxe est appliqué, et un diagramme de diffraction effectué pour 2θ compris entre 8 et 80° d'une durée de 3h est acquis en fin de phase de relaxe. Le régime apparent de lithiation, c'est à dire en tenant compte de la relaxe, est alors équivalent à C/80.

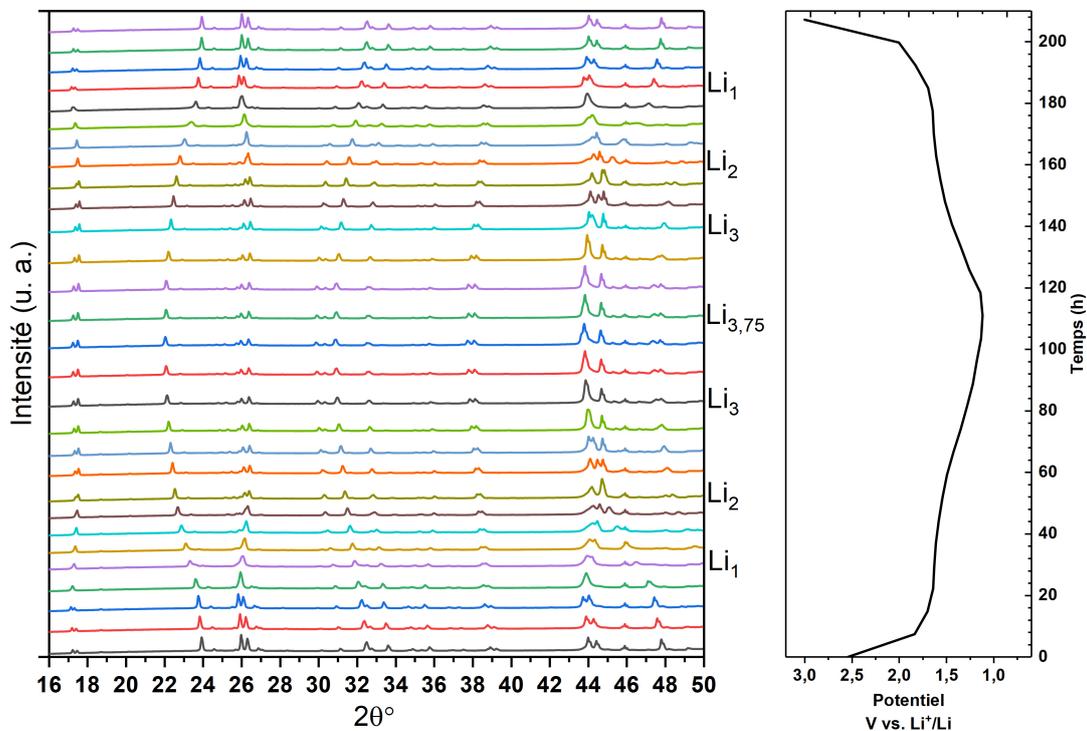


FIGURE V.5 – Diagramme de diffraction des rayons X en fonction du taux de lithiation et la courbe d'électrochimie à l'équilibre associée

Le dépouillement des diffractogrammes laisse apparaître une évolution significative de la structure. Comme attendu, on assiste à une évolution clairement assimilable à une solution solide jusqu'à environ $\text{Li}=0,75$, comportement cohérent avec l'allure de la courbe de potentiel. Ce comportement se retrouve sans équivoque sur la fin de la lithiation, de 1,75 à 3 Li.

En ce qui concerne le milieu de la lithiation, c'est à dire pour des taux de lithium compris entre 0,75 et 1,75 Li, la faible amplitude de ces pics et une résolution temporelle trop faible ne permettent pas de valider sans ambiguïté la présence de phase secondaire. Des affinements des paramètres de mailles par la technique de Le Bail puis de la structure via la technique de Rietveld sont donc nécessaires. Une seconde expérience utilisant une résolution temporelle plus élevée a aussi été effectuée.

L'étude de la carte d'intensité, présentée sur la figure V.6, permet d'avoir une vision différente et plus globale de l'évolution des diffractogrammes.

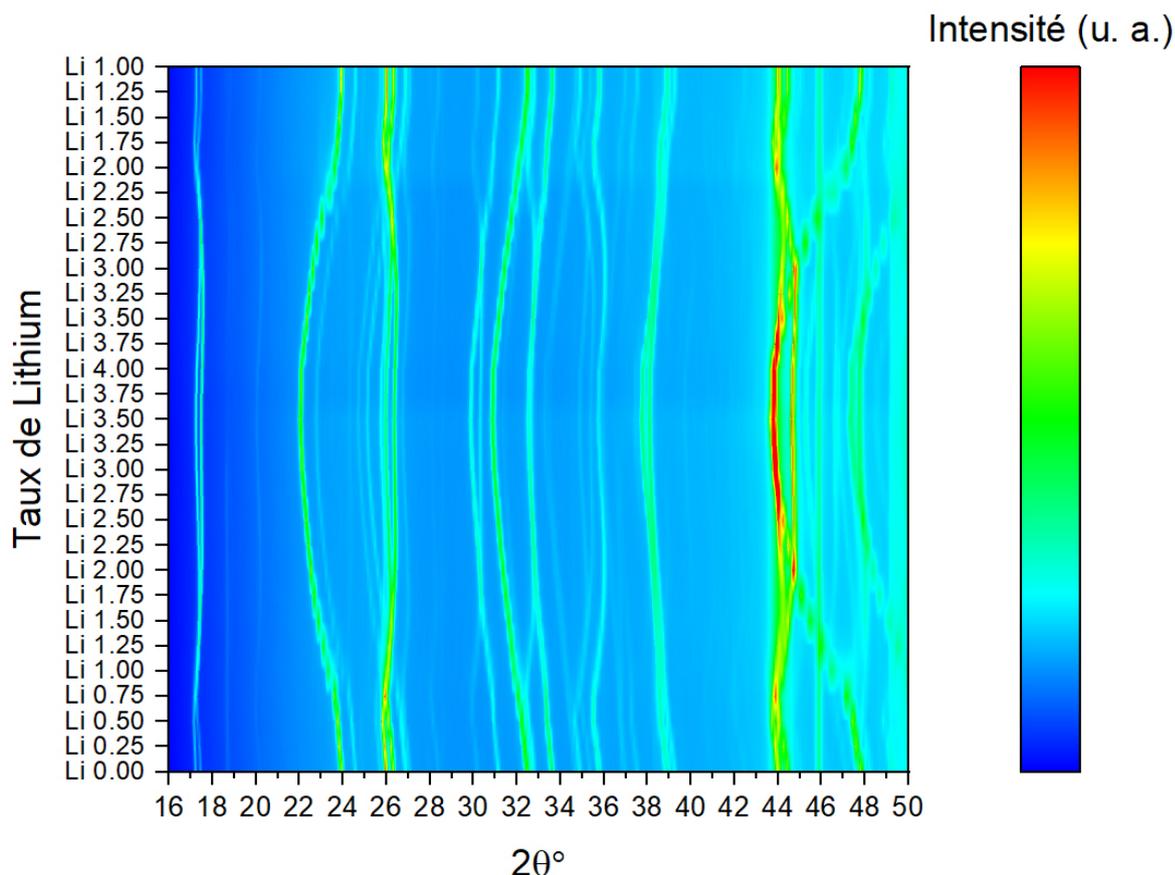


FIGURE V.6 – Carte d'intensité de diffraction des rayons X en fonction du taux de lithiation

Cette représentation permet un suivi plus facile du déplacement de chaque raie de diffraction lors des phases de lithiation et délithiation. Le suivi du déplacement de chaque pic étant facilité, on peut aussi noter qu'à contrario de la littérature, on n'observe pas d'apparition de seconde phase dont la présence serait traduite par l'apparition de nouvelles raies de diffraction.

Afin de confirmer cette hypothèse, une seconde expérience utilisant un pas de lithiation beaucoup plus fin ($\text{Li}=0,05$ à $\text{C}/20$) a été menée. L'utilisation d'un régime de lithiation relatif beaucoup plus lent, de l'ordre de $\text{C}/250$ sur des composés entre $\text{Li}_{0,50}\text{TiNb}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{2,50}\text{TiNb}_2\text{O}_7$, a permis de mener une analyse beaucoup plus fine. Les diffractogrammes correspondants sont alors présentés en figure V.7.

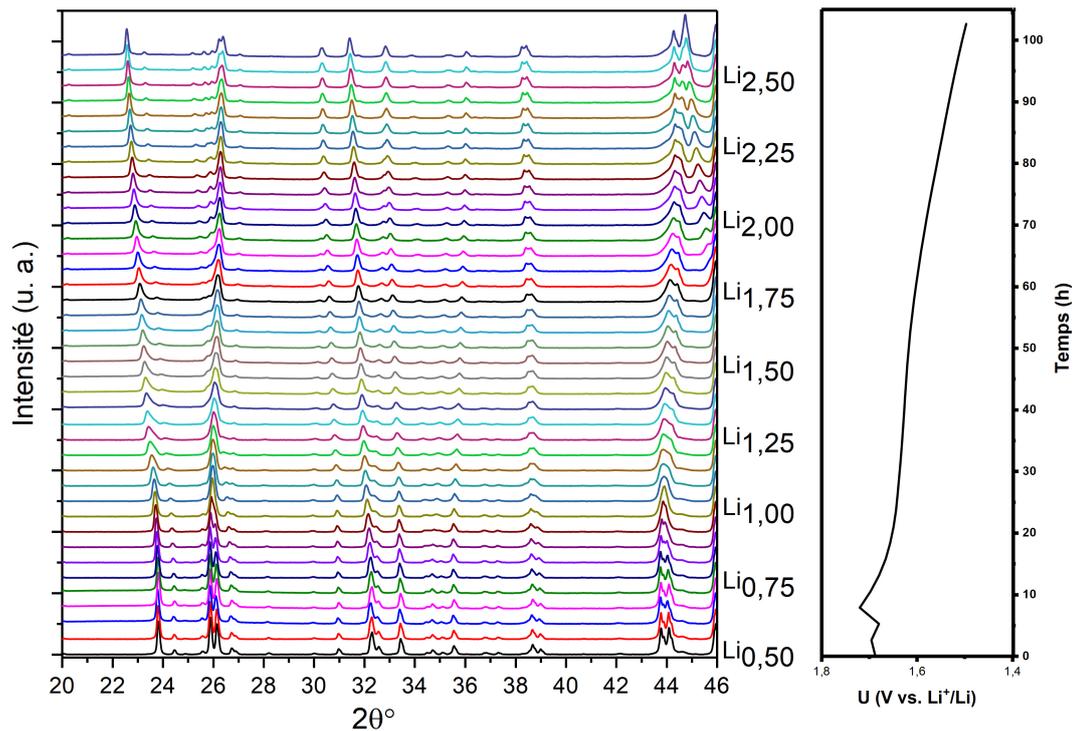


FIGURE V.7 – Diagramme de diffraction des rayons X haute résolution temporelle en fonction du taux de lithiation et la courbe d'électrochimie associée

L'acquisition de diffractogrammes avec une étape de lithiation très restreinte permet un suivi simplifié de la position de chaque raie en fonction du taux de lithium. Comme envisagé, on ne note pas d'apparition de nouvelles raies et par conséquent de nouvelle phase. Ces observations sont confirmées par l'analyse de la carte d'intensité, présentée en figure V.8.

Cette expérience a aussi amené des résultats particulièrement intéressants : au niveau de la zone de transition envisagée c'est-à-dire à partir d'environ 0,75 lithium par unité, les diffractogrammes semblent évoluer de manière totalement linéaire. Il semblerait donc que la cinétique d'insertion du lithium dans le matériau, directement liée au régime de lithiation utilisé, joue un rôle prépondérant sur la cinétique d'évolution.

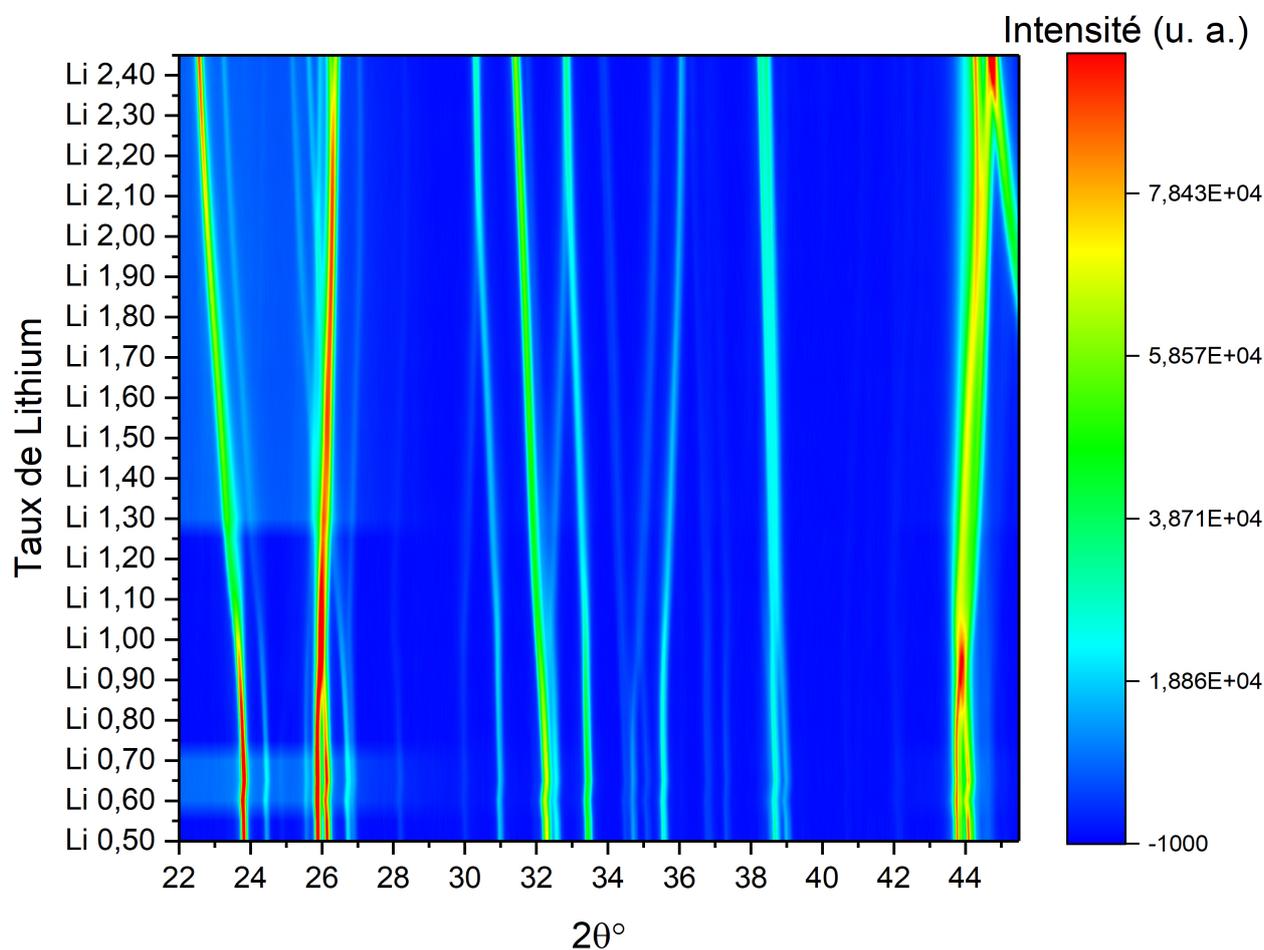


FIGURE V.8 – Carte d'intensité haute résolution temporelle de diffraction des rayons X en fonction du taux de lithiation

Ces différents résultats nous permettent ainsi de proposer un nouveau mécanisme de lithiation du composé TiNb_2O_7 : il est alors probable que l'on assiste à trois étapes de solutions solides, avec chacune des cinétiques différentes. La variation des cinétiques de diffusion provient certainement du type de site(s) lithié(s).

Afin de confirmer ou non cette hypothèse, l'intégralité des diffractogrammes a été affinée, via le logiciel JANA2006, selon la technique de Le Bail puis de Rietveld.

3) Affinements des paramètres de mailles

En vue de caractériser plus finement la dilatation de la maille et l'évolution de la structure, un affinement des paramètres obtenus grâce à la mesure *in situ* a été réalisé à nouveau à l'aide du logiciel JANA2006.

Les résultats de ces affinements sont présentés en figure V.9.

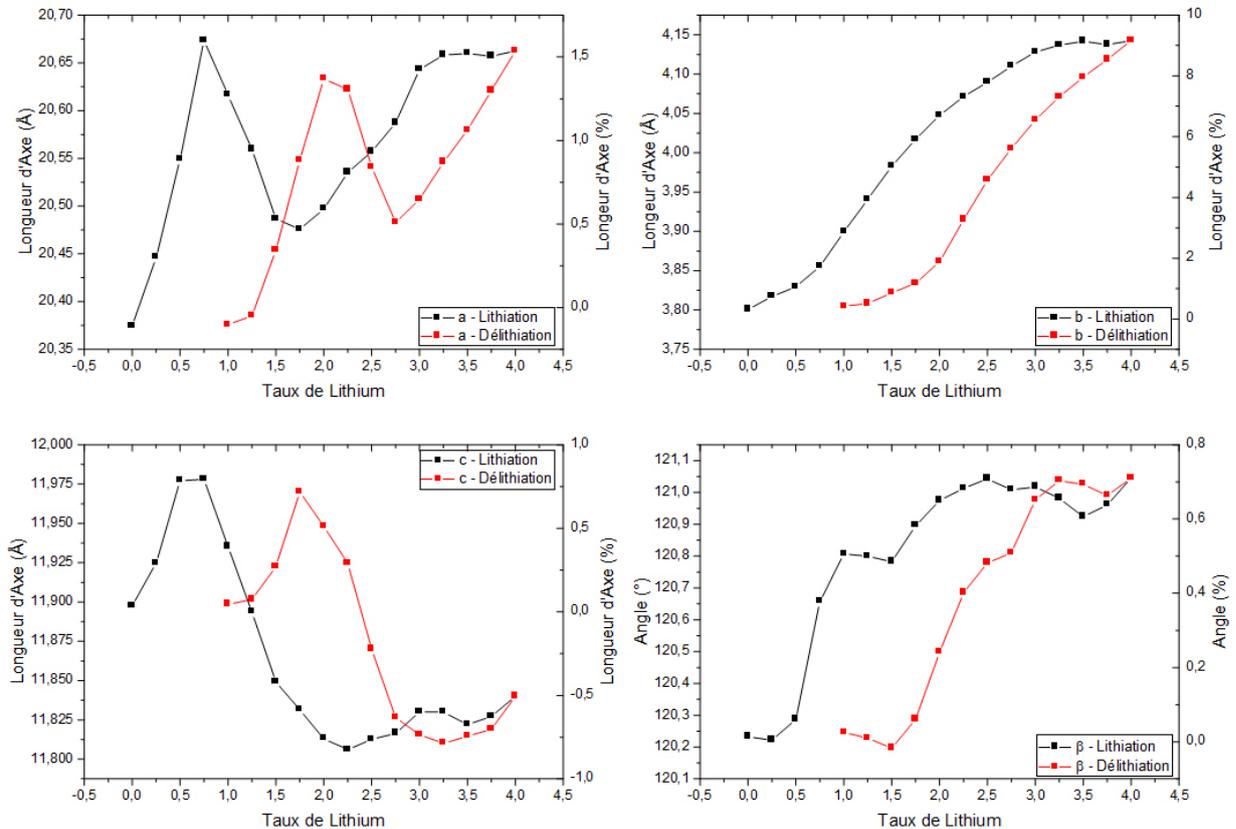


FIGURE V.9 – Paramètres de maille après affinement via JANA2006 des axes a (A), b (B), c (C) et angle β (D) en fonction du taux de lithium au sein du composé TiNb_2O_7

On remarque, comme supposé, la présence de trois domaines pour les courbes représentant l'évolution des paramètres de maille des trois axes, correspondant aux trois taux de lithiation critiques précédemment identifiés. Les paramètres a et c connaissent au début de lithiation une phase de croissance jusqu'à environ 0,75 Li avant de décroître jusqu'à 1,5 Li pour a et 2,25 pour c . L'angle β ne voit sa valeur évoluer qu'à partir de 0,5 Li pour décroître jusqu'à 3 Li avant de se stabiliser. Le paramètre b connaît quant à lui une augmentation constante et la plus importante, résultat de la dilatation entre les plans des blocs de type ReO_3 .

Il est aussi particulièrement intéressant de noter que, à contrario des précédentes observations et impressions, la continuité dans l'évolution des paramètres de maille et l'absence d'apparition de nouvelles raies de diffraction sur la carte d'intensité nous permettent d'affirmer que la lithiation se réalise via une succession de trois étapes de solution solide dont les cinétiques sont variables.

L'hypothèse d'un mécanisme biphasique situé sur le plateau entre Li 1 et 2 peut vraisemblablement alors être exclue comme le montre la figure V.10 présentant un affinement réalisé à l'aide d'un modèle à une phase sur le composé $\text{Li}_{1,25}\text{TiNb}_2\text{O}_7$.

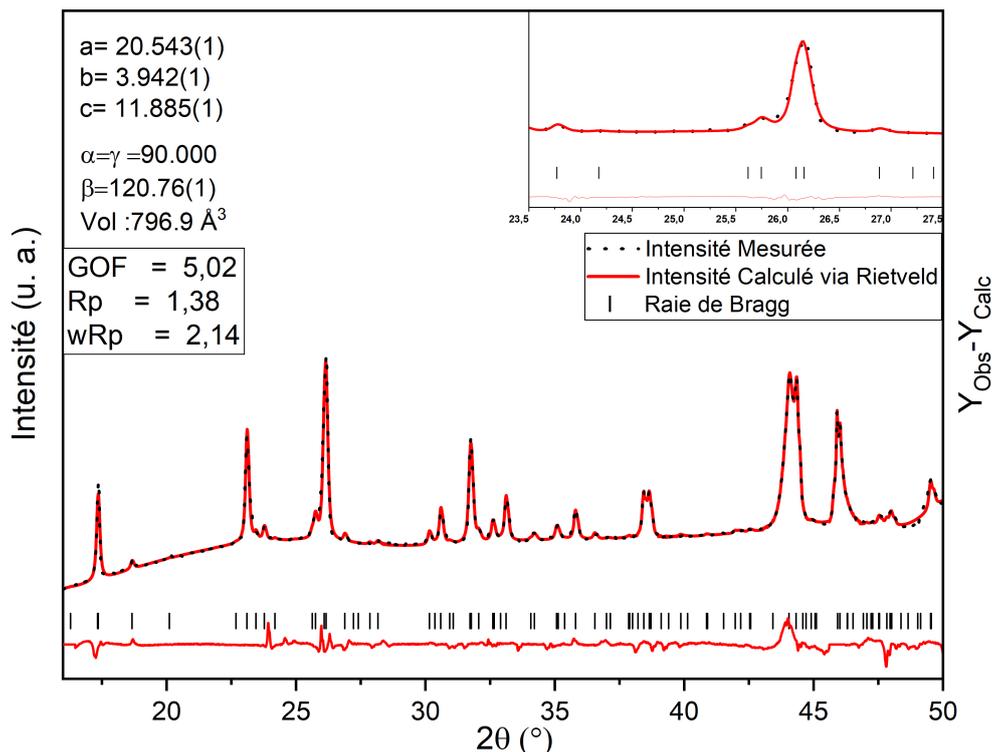


FIGURE V.10 – Diagramme de diffraction des rayons X et affinement par la méthode de Rietveld du composé $\text{Li}_{1,25}\text{TiNb}_2\text{O}_7$ en cellule *in situ*

On note l'apparition d'une forte capacité irréversible de l'ordre de 1 Li principalement due au montage utilisé : la quantité importante de carbone ainsi que d'électrolyte et le temps passé à faible potentiel peuvent amener à une dégradation significative de l'électrolyte. On peut noter par ailleurs qu'entre 3 et 4 Li, les paramètres de maille n'évoluent plus. Le taux réel de lithium dans le matériau en fin de lithiation est alors plutôt de l'ordre de 3 Li par unité de formule.

Enfin l'excellente réversibilité de la structure, observable par le retour aux valeurs initiales des paramètres de maille une fois le retrait de la capacité irréversible effectué, permet d'affirmer que l'évolution des performances observées après les cycles lents n'est pas liée à une évolution structurale globale.

4) Affinements Rietveld et évolution du modèle structural

Comme expliqué précédemment, des affinements selon la méthode de Rietveld ont été réalisés sur les diffractogrammes acquis lors de l'expérience de diffraction des rayons X *in situ*. Ces affinements ont été réalisés à l'aide du modèle précédemment mis au point.

Cependant il ne faut pas perdre de vue que la présence d'une fenêtre de Béryllium sur la cellule utilisée pour la mesure n'est pas sans incidence. En effet, bien que majoritairement perméable aux rayons X, le Béryllium lui-même cristallin (système hexagonal compact) et son oxyde Be-O (système hexagonal) vont induire des pics de diffraction sur le diffractogramme, comme on peut le voir sur l'Annexe Fig.10. Ainsi pour ne pas induire d'erreur lors du traitement des données il a été nécessaire d'exclure certaines parties du diffractogramme, citées ci-dessous :

- $28,25^\circ \Leftrightarrow 28,50^\circ$
- $37,90^\circ \Leftrightarrow 39,75^\circ$
- $43,05^\circ \Leftrightarrow 45,10^\circ$
- $45,60^\circ \Leftrightarrow 46,25^\circ$

Cependant, en absorbant très légèrement les rayons X diffractés, la fenêtre va induire une déformation non isotrope du signal. Cette perte d'intensité, accentuée aux faibles angles en raison de l'épaisseur plus importante de béryllium à traverser, va irrémédiablement modifier le résultat de la mesure et induire des incohérences sur les positions déterminées par calcul des différents atomes. Les structures alors déterminées peuvent présenter des déformations plus ou moins importantes et doivent être regardées avec prudence.

Diffractogramme initial

L'affinement par la méthode Rietveld du premier diffractogramme acquis sur le composé TiNb_2O_7 dans la cellule *in situ* est présenté en figure V.11.

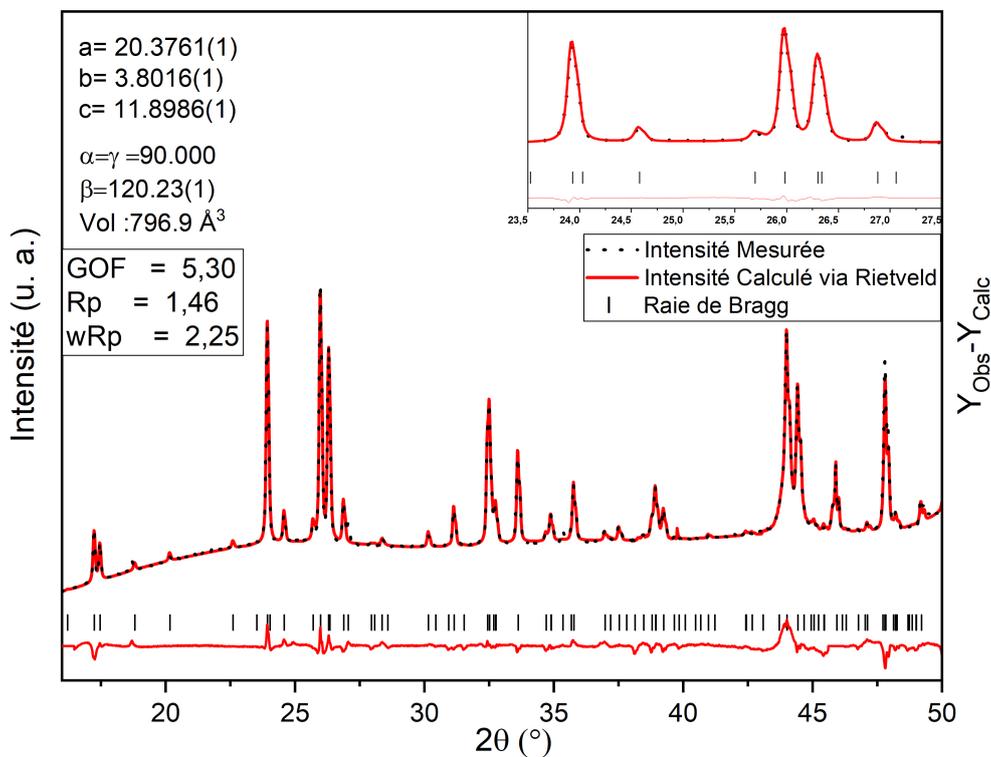


FIGURE V.11 – Diagramme de diffraction des rayons X et affinement par la méthode de Rietveld du composé TiNb_2O_7 en cellule *in situ*

On peut alors noter que le diffractogramme déterminé par l'affinement est très proche de l'expérimental. De légères variations d'intensité sont tout de même observables sur les pics les plus intenses situés à $2\theta = 24^\circ$, 26° et 44° rappelant alors que la combinaison de la mesure et du modèle utilisé ne sont pas parfaits. Cette variation va s'amplifier avec l'insertion du lithium dans la maille et la déformation alors induite.

Le traitement des données nous a tout de même permis de déterminer les positions théoriques des atomes métalliques et oxygènes liés. Elles sont présentées dans le tableau V.3 et dans la figure V.12.

Comme pressenti, l'affinement Rietveld laisse apparaître des variations dans la position des atomes vis à vis de celles précédemment déterminées. On peut noter que les sites métalliques (à l'exception du n°1) mais aussi ceux des oxygènes voient leurs positions légèrement modifiées. Logiquement on peut noter l'apparition d'une distorsion relativement importante au niveau des polyèdres MO_6 .

TABLE V.3 – Paramètres structuels du composé TiNb_2O_7 obtenus en cellule *in situ* et variation avec le modèle affiné sur poudre

Données et informations structurales						
Site	Coordonnées			Occupation	Agitation thermique (Å^2)	Site
	x	y	z			
M1 (Nb1)	0	0	0	0.740	0.03(1)	2a
Variation	0	0	0	0	0	
M2 (Nb2)	0,191(1)	0	0,016(1)	0.810	0.02(1)	4i
Variation	-0,0054	0	-0,01262	0	0	
M3 (Nb3)	0,068(1)	0	0,637(1)	0.760	0.02(1)	4i
Variation	0,01118	0	0,00135	0	0	
M4 (Nb4)	0,880(1)	0	0,623(1)	0.560	0.01(1)	4i
Variation	0,00777	0	0,00878	0	0	
M5 (Nb5)	0,297(0)	0	0,363(1)	0.500	0.02(1)	4i
Variation	-0,00635	0	0,00401	0	0	
O1	0,139(1)	0	0,626(1)	1.000	0.01(1)	4i
Variation	0,02341	0	-0,03053	0	0	
O2	0,360(1)	0	0,584(1)	1.000	0.01(1)	4i
Variation	0,01938	0	0,02112	0	0	
O3	0,572(1)	0	0,664(1)	1.000	0.02(1)	4i
Variation	0,01073	0	-0,06706	0	0	
O4	0,784(1)	0	0,678(1)	1.000	0.02(1)	4i
Variation	0,01335	0	-0,03924	0	0	
O5	0,308(1)	0	0,159(1)	1.000	0.02(1)	4i
Variation	-0,07143	0	0,00011	0	0	
O6	0,621(1)	0	0,063(1)	1.000	0.02(1)	4i
Variation	0,08052	0	-0,06214	0	0	
O7	0,913(1)	0	0,939(1)	1.000	0.03(1)	4i
Variation	-0,00098	0	0,06866	0	0	
O8	0,033(1)	0	0,410(1)	1.000	0.02(1)	4i
Variation	-0,01219	0	0,00235	0	0	
O9	0,897(1)	0	0,155(1)	1.000	0.02(1)	4i
Variation	-0,02965	0	0,01191	0	0	
O10	0,500(1)	0	0	1.000	0.03(1)	2b
Variation	0	0	0	0	0	
O11	0,040(1)	0	0,241(1)	1.000	0.02(1)	4i
Variation	0,00932	0	-0,03916	0	0	

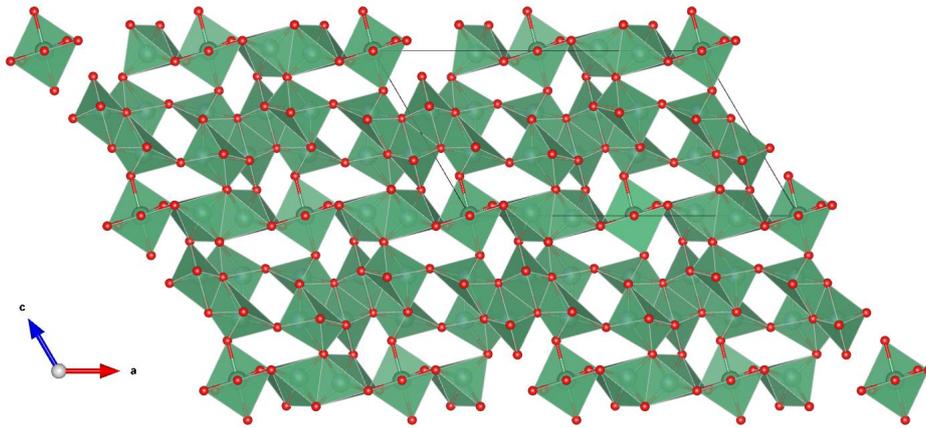


FIGURE V.12 – Modèle 3D issu de la méthode de Rietveld du composé $TiNb_2O_7$ en cellule *in situ*

Évolution de la structure au cours de la lithiation

La structure de $TiNb_2O_7$ a alors été suivie et modélisée au cours de la lithiation.

Par volonté de synthétiser les données, nous nous sommes attardés sur quatre principaux états de lithiation correspondant aux inflexions notées sur les courbes d'évolution des paramètres de maille.

Nous avons donc choisi d'étudier : i) la structure initiale ($Li = 0$), ii) la structure correspondant à la fin de la première phase de solution solide, soit un taux de lithium de 0,75 Li/formule, iii) la structure présente à la fin du plateau, pour un taux de lithium équivalent à 1,75 Li/formule, et iv) la structure correspondant à la fin de lithiation, située à $Li=3$, taux de lithium à partir duquel la structure n'évolue plus.

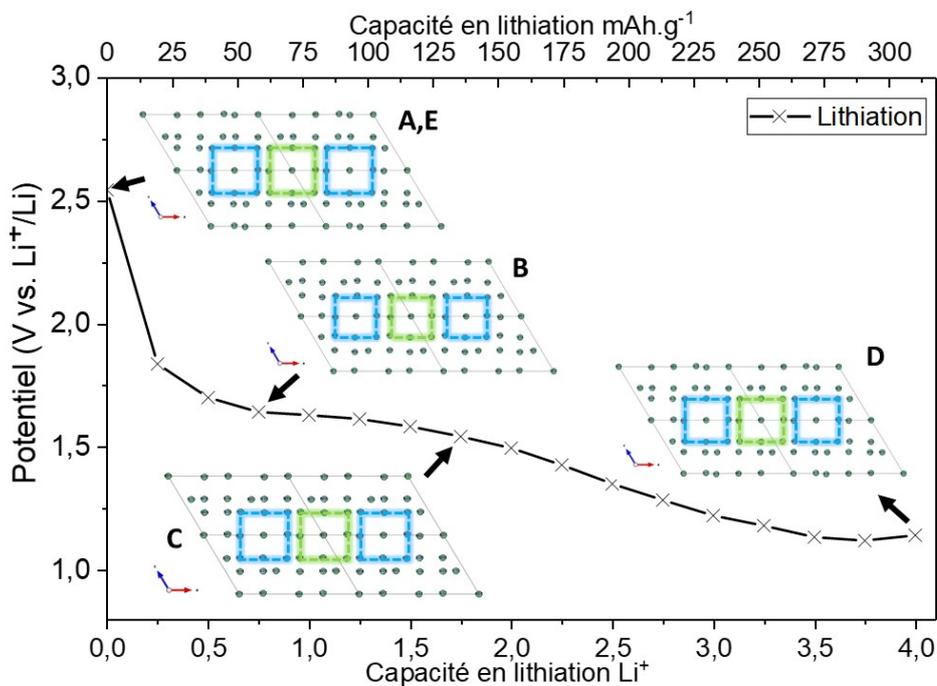


FIGURE V.13 – Structures issues des affinements par méthode de Rietveld pour différents taux de lithium insérés : A,E non lithiés, B= 0,75 Li, C= 1,75 Li et D complètement lithié ($Li=3$)

Les carrés verts présentent les blocs de dimension $3 \times 3 \times n$ caractéristique des structure de Wadsley-Roth, les carrés bleu représentent les blocs décalés d'une demi maille dans le plan

Bien entendu la structure en fin de délithiation (5^{ème} point) a aussi été caractérisée pour s'assurer du caractère réversible de la structure et éventuellement mettre en évidence une dégradation structurale de l'oxyde mixte TiNb_2O_7 suite à un cyclage lent. La figure V.13 résume alors les différentes structures étudiées.

Le dépouillement complet des paramètres de chaque structure a permis de suivre l'évolution des dimensions de chaque polyèdre en fonction du taux de lithium. Cependant on remarque rapidement que les atomes d'oxygène adoptent des positions non réalistes et cela entraîne un comportement chaotique quant à l'évolution des octaèdres MO_6 . Ce phénomène est alors principalement dû à l'atténuation non isotrope du signal de diffraction par la fenêtre de béryllium.

Nous avons donc choisi de suivre l'évolution de la position et des distances entre sites métalliques. En effet, ceux-ci étant beaucoup plus denses d'un point de vue électronique, l'identification de leurs positions dans la maille est moins sujette aux déformations.

Nous avons focalisé notre étude sur les distances entre sites métalliques d'un même bloc mais aussi en bordure de bloc pour éventuellement parvenir à identifier des sites de lithiation préférentiels au travers de modification importante d'une de ces distances ou une transformation du matériau après une lithiation profonde.

Les résultats obtenus sont présentés en figure V.14. Une lecture directe de l'évolution de ces distances est possible sur l'Annexe Fig.11.

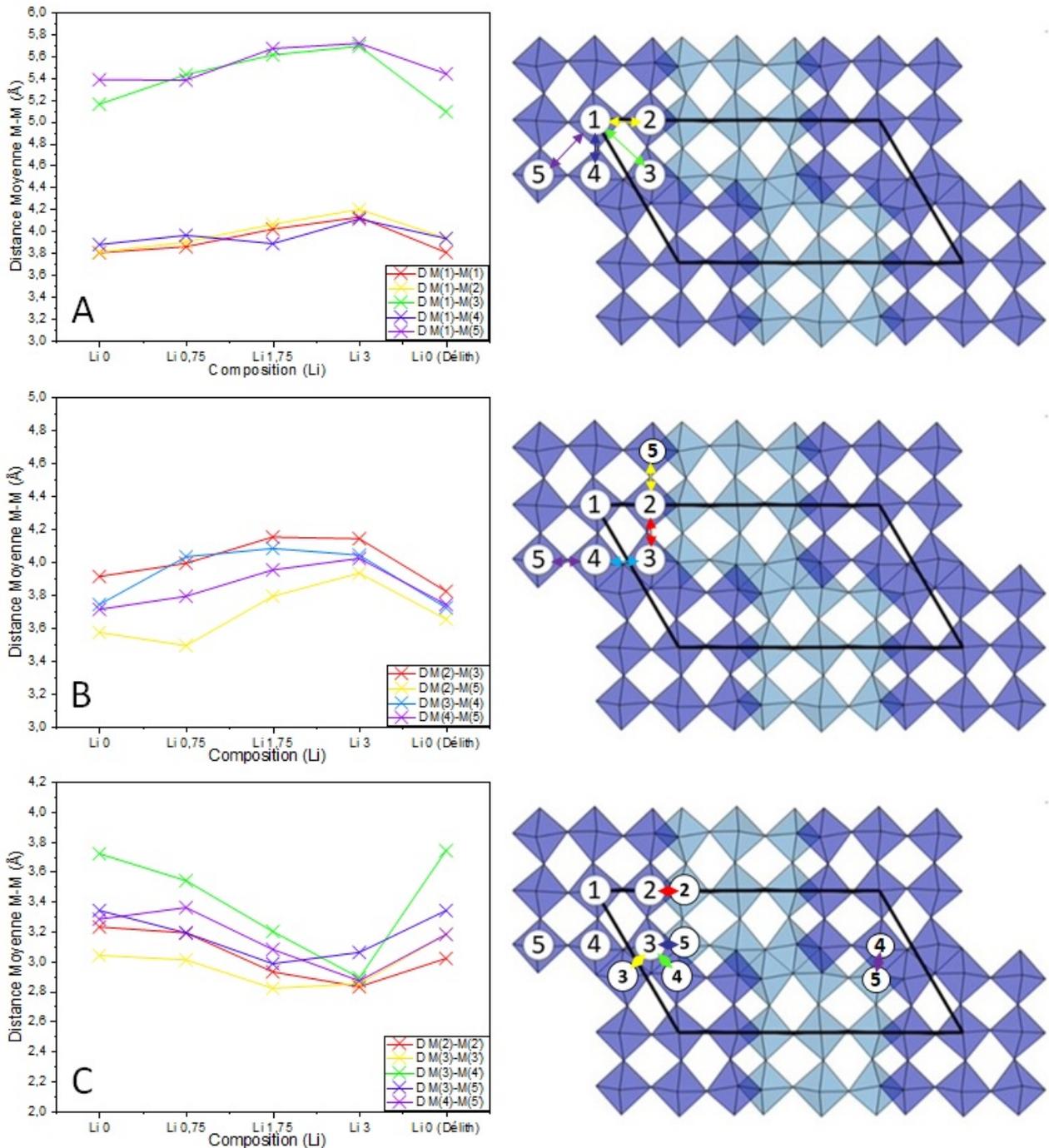


FIGURE V.14 – Évolution des distances entre positions atomiques du composé TiNb_2O_7 au cours de la lithiation :
 A) Distances moyennes Métal-Métal au sein d'un bloc, par rapport au centre
 B) Distances moyennes Métal-Métal en bordure de bloc
 C) Distances moyennes Métal-Métal entre différents blocs

On peut alors noter que les distances entre sites Métal-Métal au sein d'un même bloc vont légèrement augmenter, dans des proportions comparables à l'évolution de l'axe b . La distance M1-M4 connaît tout de même une inflexion à la fin du plateau de lithiation soit un taux de lithium de 1,75. Les distances M1-M3 ainsi que M2-M3 et M3-M4 augmentant rapidement jusqu'à 0,75 Li puis plus doucement jusqu'à 1,75 tendent à indiquer que ce serait le canal M1-M2-M3-M4 qui serait lithié en premier. Par la suite, sur la zone correspondant au plateau de lithiation, soit entre 0,75 et 1,75, ce sont les distances M1-M5, M2-M5

et M4-M5 qui augmentent significativement, indiquant une augmentation des dimensions du canal M1-M4-M5-M2 suite à la lithiation probable de ce site. Concernant, l'évolution des distances du bloc en fin de lithiation, soit de 1,75 à 3,00 Li, on note une augmentation des dimensions par rapport au site central ainsi que les distances M2-M5 et M4-M5. Ajouté à cela, la diminution des dimensions M2-M3 et M3-M4 laisse apparaître une déformation non isotrope des blocs : ceux-ci vont alors s'étirer selon l'axe M3-M1-M3.

En ce qui concerne les distances entre blocs, celles-ci connaissent une évolution à partir de 0,75 Li. On assiste alors à une diminution très importante de l'ordre de 12% pour M2-M2' et M4-M5' et jusqu'à -20% pour M3-M4 en fin de lithiation, soit 3 Li, indiquant qu'à partir de 1,75 Li, la lithiation du matériau se poursuit entre les blocs. On note tout de même que les distances M3-M3' et M3-M5' connaissent leurs valeurs minimales à 1,75 Li, ce qui confirme la déformation des blocs précédemment observée.

Ces observations rejoignent partiellement celles de Catti *et al.* [112] suite à la réalisation de diffractions aux neutrons sur les composés lithiés $\text{Li}_{2,67}\text{TiNb}_2\text{O}_7$ et $\text{Li}_{3,33}\text{TiNb}_2\text{O}_7$. En effet, l'étude réalisée *ex situ* sur des composés à haut taux de lithium obtenus par lithiation chimique ne propose pas de dynamique de lithiation. Par ailleurs, ils mettent en évidence la présence de sites de lithiation entre les octaèdres M_2O_6 - M_5O_6 et M_1O_6 - M_4O_6 que nous ne pouvons localiser via notre technique. La figure V.15 présente la structure lithiée et les sites de lithiation obtenue par l'équipe de Catti.

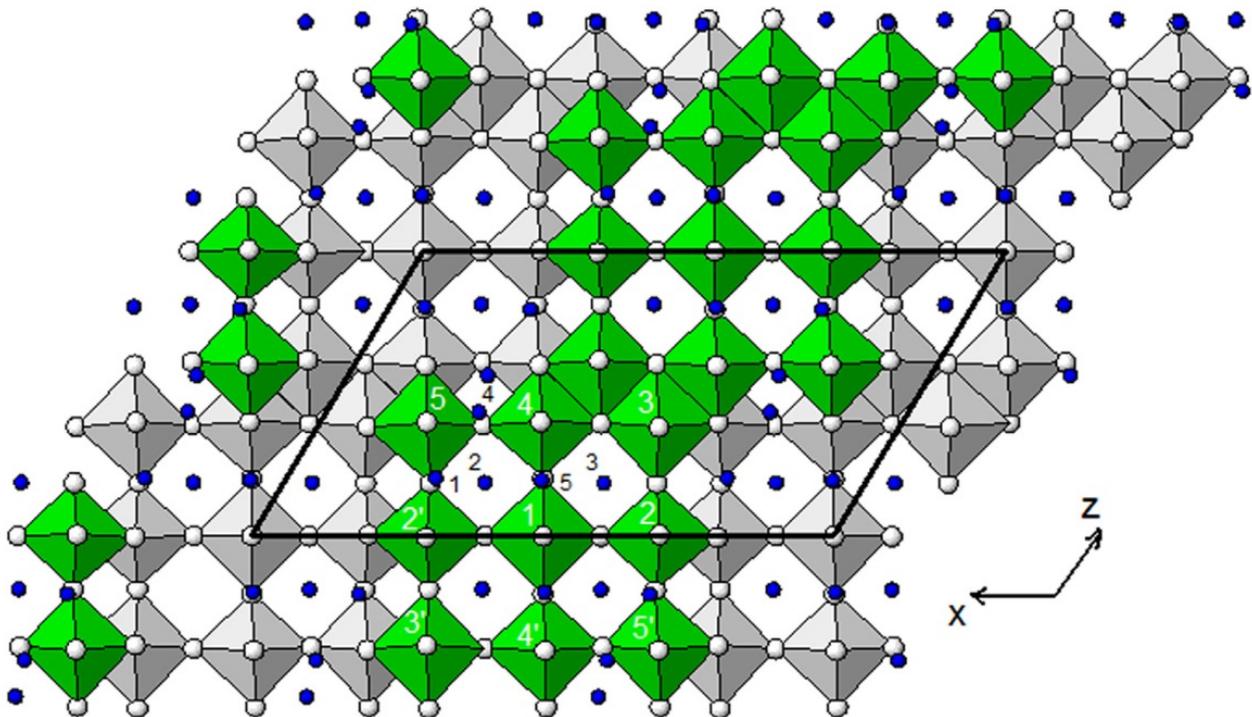


FIGURE V.15 – Structure cristalline d'un composé $\text{Li}_{3,33}\text{TiNb}_2\text{O}_7$ obtenue par diffractions des neutrons. La position des atomes de lithium est matérialisée par des sphères sombres [112]

Il est par ailleurs intéressant de noter qu'en fin de délithiation les dimensions entre sites métalliques ne reprennent pas leurs valeurs initiales, ce qui peut traduire une déformation du matériau à l'échelle des octaèdres et/ou de leur environnement sans pour autant impacter la maille. En effet, comme le montre la figure V.16, les deux diffractogrammes acquis en début et fin d'expérience sont extrêmement proches l'un de l'autre, bien que l'on puisse observer une diminution de l'intensité des principaux pics de diffraction

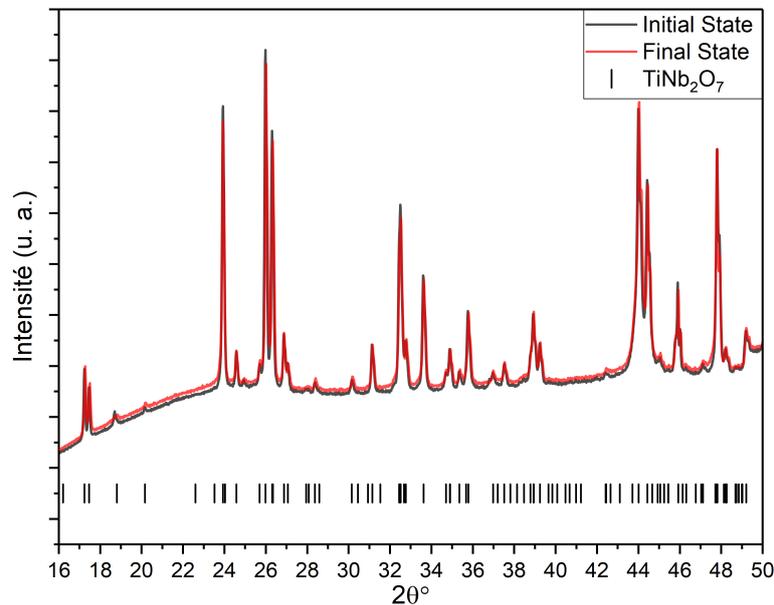


FIGURE V.16 – Digramme de diffraction des rayons X Initial et Final

Comme nous avons pu le mettre en évidence au travers des résultats de ces expériences de diffraction des rayons X, l'oxyde mixte TiNb_2O_7 subit une déformation importante de sa structure au cours de la lithiation. On peut alors noter le déplacement de certains pics de diffraction de plus de 5° vis-à-vis du diffractogramme initial. L'étude des cartes d'intensités nous a par ailleurs permis de constater l'absence de formation de seconde phase au niveau du plateau de décharge.

L'étude de l'évolution des paramètres de maille en fonction du taux de lithium nous a permis de quantifier l'importante évolution de la structure précédemment constatée. Il en résulte alors une dilatation volumique de la maille de l'ordre de 10% en fin de lithiation, principalement liée à l'évolution du paramètre de maille b . Cependant, cette évolution est parfaitement réversible : les paramètres de maille observés en fin de délithiation sont strictement identiques aux initiaux. Il est aussi intéressant de noter que l'affinement via l'algorithme de Le Bail des paramètres de maille du diffractogramme acquis au milieu du plateau de décharge, soit un taux de lithium de 1,5/formule, confirme l'hypothèse selon laquelle cette étape de lithiation se déroulerait via un processus monophasique contrairement aux observations précédemment rapportées dans la littérature. La lithiation du composé TiNb_2O_7 se déroule alors selon une succession de trois étapes de solution solide, avec chacune une cinétique différente potentiellement liée au type de sites lithiés.

La réalisation d'affinement selon la technique de Rietveld nous a par ailleurs permis de déterminer l'évolution des positions atomiques au cours de la lithiation. Malgré un modèle encore perfectible, les résultats obtenus sont comparables à ceux obtenus par Catti *et al.* par diffraction des neutrons sur deux échantillons de TiNb_2O_7 lithiés via n -Butyllithium.

Pour aller plus loin sur cette problématique et essayer d'améliorer encore la compréhension des phénomènes responsables de la perte de capacité suite à la réalisation de cycles lents, une seconde expérience de diffraction des rayons X *in situ* a été menée, et ce sur plusieurs cycles à différents régimes.

B) Étude en diffraction des rayons X de l'évolution de la structure après plusieurs cycles

Pour tenter de mettre en évidence une évolution de la structure pouvant survenir après la réalisation de plusieurs cycles lents, une cellule *in situ* a été assemblée et mise à cyclage en premier lieu à C/10 pour 5 cycles. Par la suite une rampe en puissance a été réalisée en passant de C/2 à C puis 3C. A nouveau la cellule a été cyclée à C/10 sur 5 cycles. Entre chacune de ces étapes, des diffractogrammes aux rayons X ont été acquis sur une durée de 3h entre 8° et 80° sur le matériau une fois délithié.

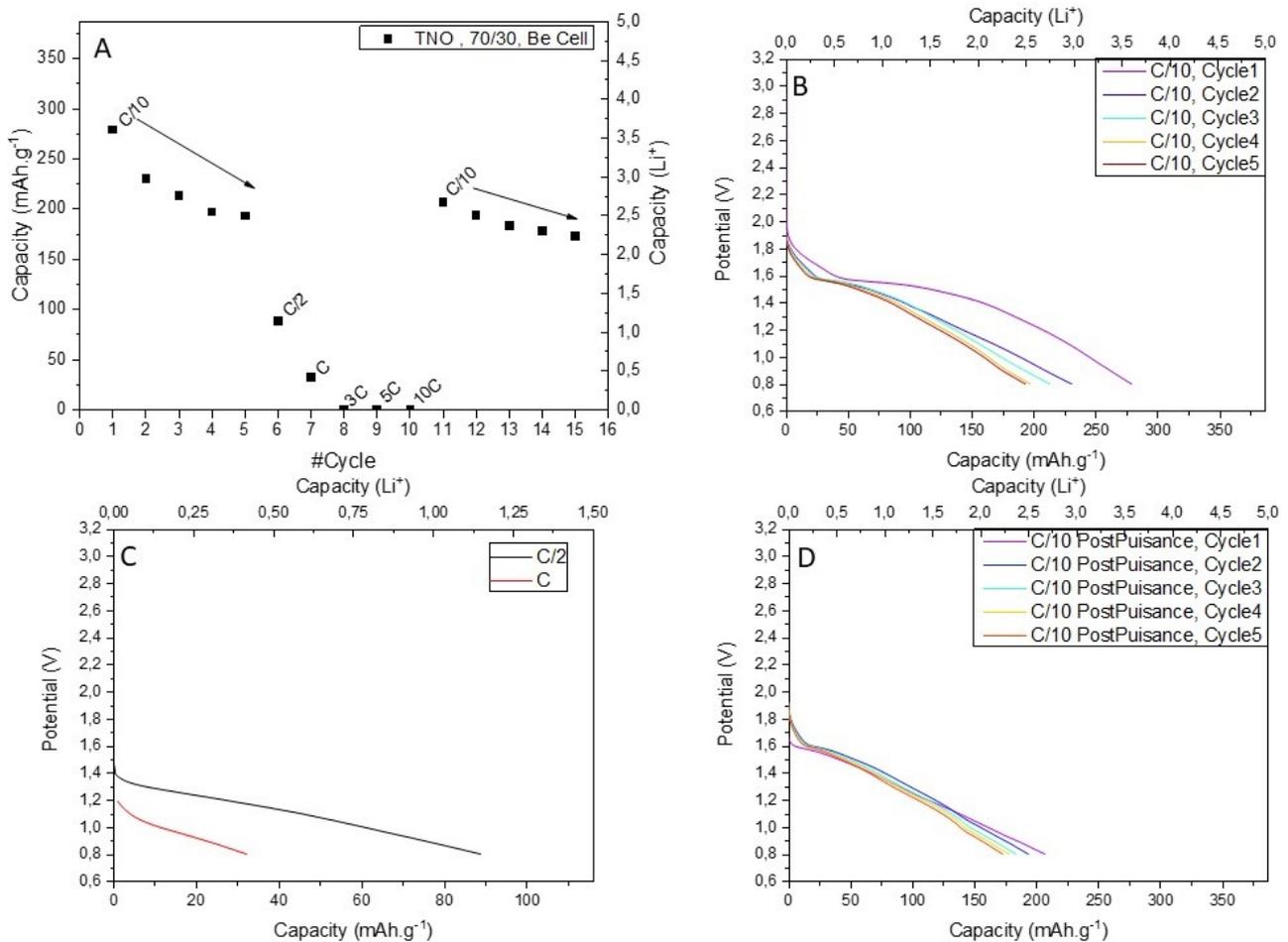


FIGURE V.17 – Résumé des performances électrochimique du composé TiNb_2O_7 en cyclage dans une cellule destinée aux mesures DRX *in situ* :
 A) Capacité en lithiation à différents régimes
 B) Courbe galvanostatique en décharge, mesurée à un régime de C/10
 C) Courbe galvanostatique en décharge, lors du test en puissance, c'est à dire C/2 et C et D) Courbe galvanostatique en décharge, *post* puissance, mesurée à un régime de C/10

En premier lieu, la figure V.17 présente un résumé des performances électrochimiques proposées par le composé TiNb_2O_7 cyclé en cellule "*in situ*". Il est cependant important de rappeler que pour ce type de cellule, la formulation (dans notre cas 70%*MatièreActive*/30%*d'additifcarboné*) et le montage (séparateur en feutre, large quantité d'électrolyte, épaisseur importante de poudres non comprimées) ne sont pas prévus pour effectuer plusieurs cycles. Il n'est alors pas surprenant de retrouver des performances inférieures à celles mesurées en pile bouton.

On note alors par exemple sur la partie A) de la figure qu'à partir de 3C le matériau ne fonctionne plus : la résistance interne de la cellule est trop importante et induit une polarisation trop importante qui

amène le potentiel au-dessus de la borne limite. L'étude des courbes galvanostatiques de la partie B) de la figure acquise lors de la première partie du test laisse apparaître une importante capacité irréversible. Cette irréversibilité non présente sur la suite des cycles est majoritairement due à la très grande surface développée par l'additif carboné ajouté comme conducteur électronique ainsi que la présence d'électrolyte en large excès menant alors à la formation d'une importante couche de passivation en partie constituée de lithium.

Enfin, on peut remarquer sur les mesures réalisées après le test en puissance et présentées en partie D) que l'allure générale des courbes est légèrement différente des premières : la partie centrale de la courbe entre 0,5 et 1,5 Li /formule ne présente plus de plateau de décharge. On assiste alors à une succession de deux pentes, une première très marquée de 0 à 0,25 Li similaire à la courbe de la première lithiation suivie d'une seconde pente, moins marquée de 0,25 à environ 2 Li. Cette seconde pente semble correspondre à la troisième partie de lithiation du matériau. Il semblerait alors que l'évolution du comportement du matériau se traduise principalement par une modification des mécanismes de lithiation et une suppression de ce plateau.

Pour tenter d'éclaircir ce point, nous avons réalisé des mesures de diffraction des rayons X sur le matériau à l'état délithié. La figure V.18 présente les diffractogrammes acquis à l'état initial puis après les différentes étapes de tests électrochimiques précédemment mentionnés.

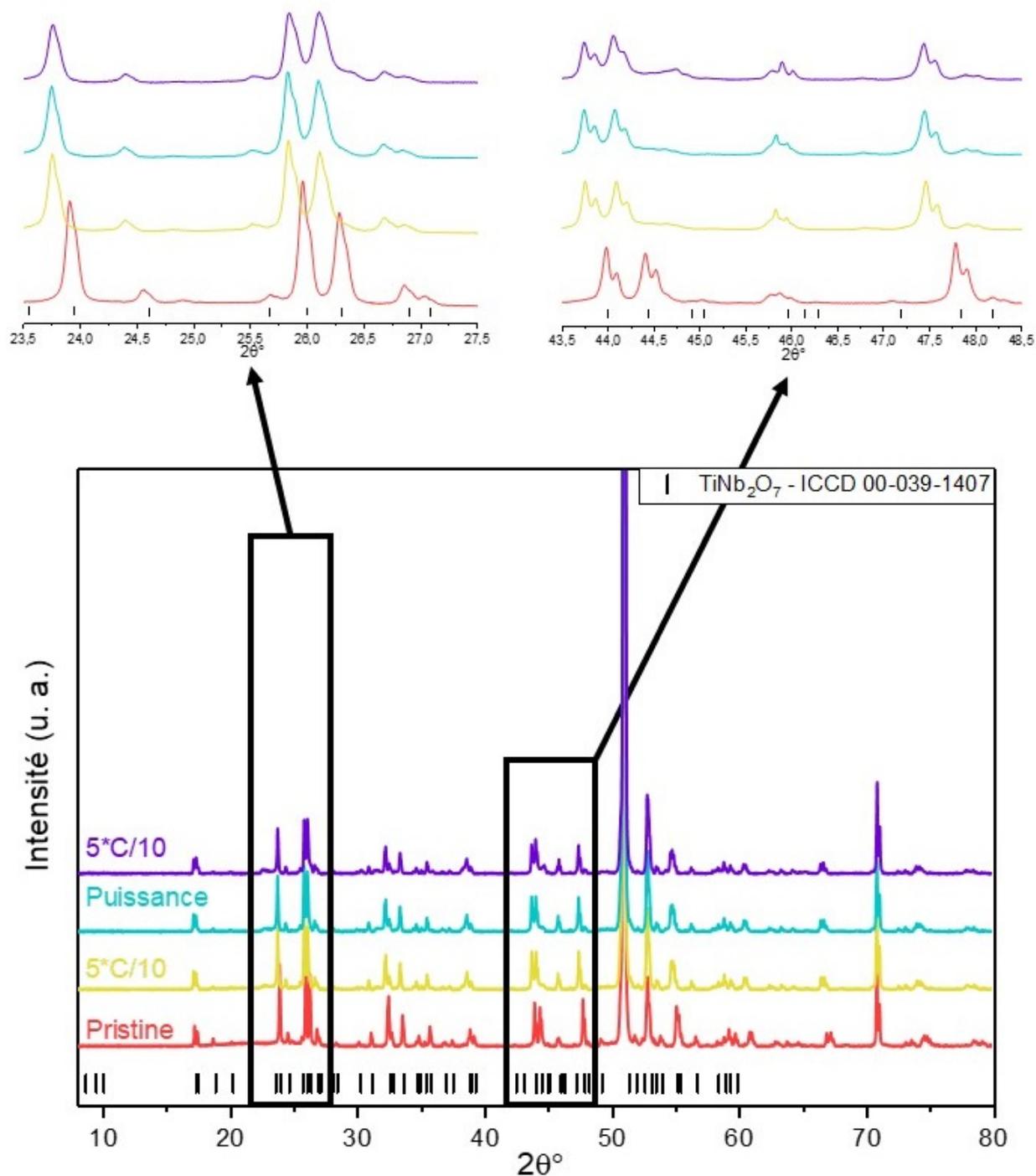


FIGURE V.18 – Diffractogrammes aux rayons X réalisés sur la cellule *in situ* à l'état initial puis après 5 cycles à C/10, une rampe en puissance composée de trois cycles à C/2, C et 3C, puis de nouveau 5 cycles à C/10

On peut alors constater que les pics de diffraction subissent un décalage vers les petits angles. Ce type d'évolution traduit une augmentation des paramètres de maille. Par ailleurs, on retrouve l'intégralité des pics de diffraction après chaque étape de cyclage, ce qui confirme le caractère réversible du matériau au cours de son cyclage. On remarque tout de même une légère diminution de l'intensité des pics suite à la réalisation de la première partie du test. Cette diminution de l'intensité accompagnée d'un élargissement des raies peut être consécutive à une diminution des distances de cohérence et ainsi des tailles de cristallites.

Les diffractogrammes ont été affinés via Jana afin d'extraire les paramètres de maille du matériau. Ces paramètres sont présentés dans la figure V.19.

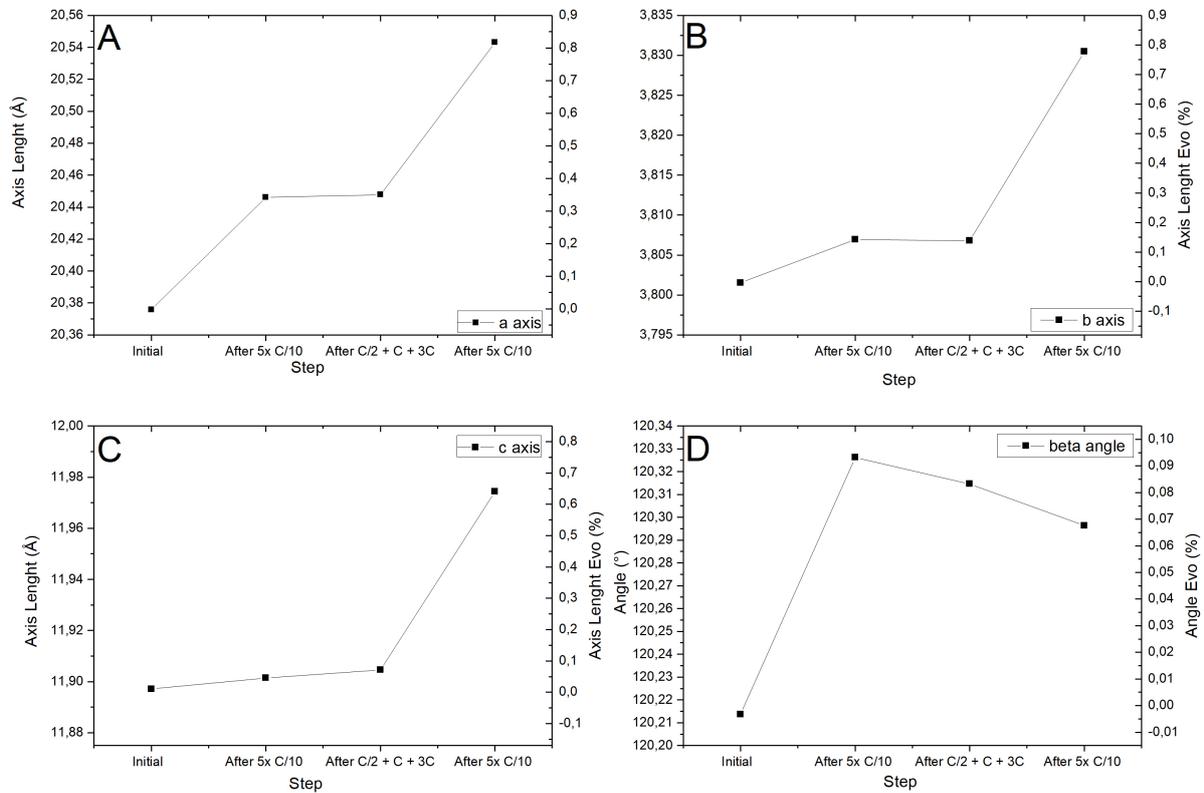


FIGURE V.19 – Paramètres de maille après affinement via JANA2006 des axes a (A), b (B), c (C) et angle β (D) après cyclage à différents régimes

On remarque alors que le cyclage complet ne semble quasiment pas modifier les paramètres de maille avec une augmentation globale moyenne des distances de l'ordre de 1%. On note cependant que, sur les trois étapes caractérisées, le cyclage à C/10 *post* puissance semble avoir l'impact le plus important sur la cristallinité du matériau. Bien qu'il soit logique qu'une lithiation plus lente et donc plus profonde de TiNb_2O_7 impacte plus fortement la cristallinité du matériau, ce test n'a pas permis de mettre en lumière une dégradation particulière.

C) Relation entre régime de lithiation et évolution des paramètres de maille

Ces résultats ont alors été comparés avec des diffractogrammes obtenus *ex situ* sur des électrodes lithiées à 120 mAh.g^{-1} , soit une capacité ne présentant pas de dégradation au niveau de la structure, en piles bouton à différents régimes. L'étude s'est alors concentrée sur trois régimes, un très lent à C/100, un moyen à C/10 et un très rapide à 10C. Avec une variation de 4 décades dans la densité de courant et un point quasi médian, l'influence éventuelle du régime pour une capacité donnée pourra alors être mise en évidence. La figure V.20 présente les courbes galvanostatiques mesurées pour les trois régimes considérés.

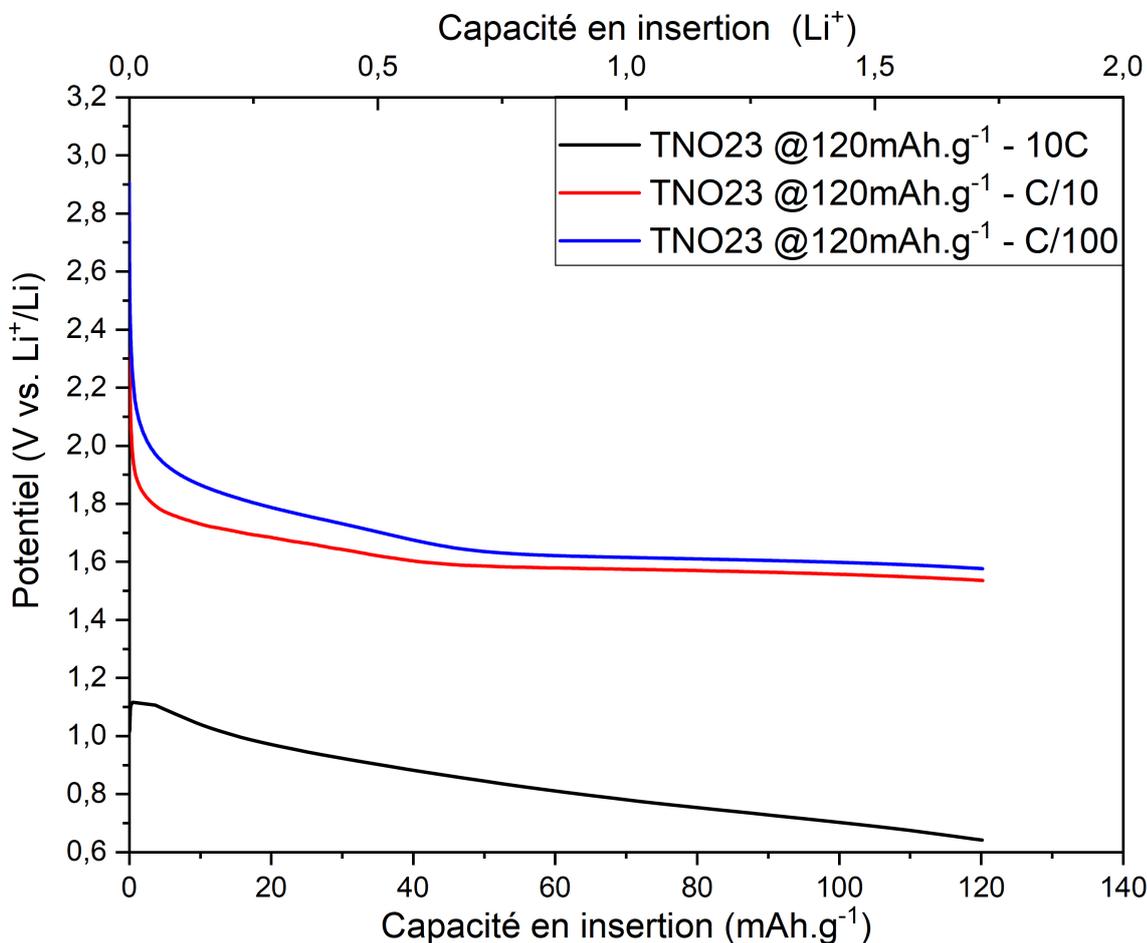


FIGURE V.20 – Courbes galvanostatiques mesurées sur des électrodes de TiNb_2O_7 à C/100, C/10 et 10C pour une capacité insérée limitée à 120mAh.g^{-1}

On peut d'emblée noter que le composé TiNb_2O_7 présente deux tendances différentes en fonction du régime de lithiation utilisé. A faible régime, c'est à dire ici C/100 et C/10, on note très clairement la présence du plateau de décharge. Les deux potentiels finaux avant relaxe sont relativement similaires avec des valeurs de 1,57 V pour la lithiation à C/100 et 1,53 V vs. Li^+/Li pour C/10. A plus fort régime, on remarque que la courbe ne présente plus un réel plateau mais une droite descendante, avec pour potentiel de fin d'expérience 0,65 V vs. Li^+/Li . Cette polarisation très importante provient très sûrement d'une forte résistivité de la cellule résultant d'une imprégnation de l'électrode par l'électrolyte non suffisante pour un fonctionnement à haut régime.

Un montage particulier a alors été nécessaire afin d'empêcher la dégradation du matériau à l'air. Les piles sont dans un premier temps démontées en boîte à gant sous atmosphère contrôlée et lavées à l'aide d'un solvant pour retirer les traces de sel de lithium utilisé dans l'électrolyte. Les électrodes ont alors été montées sur lame de verre sous Kapton® étanche pour la durée du test et perméable aux rayons X.

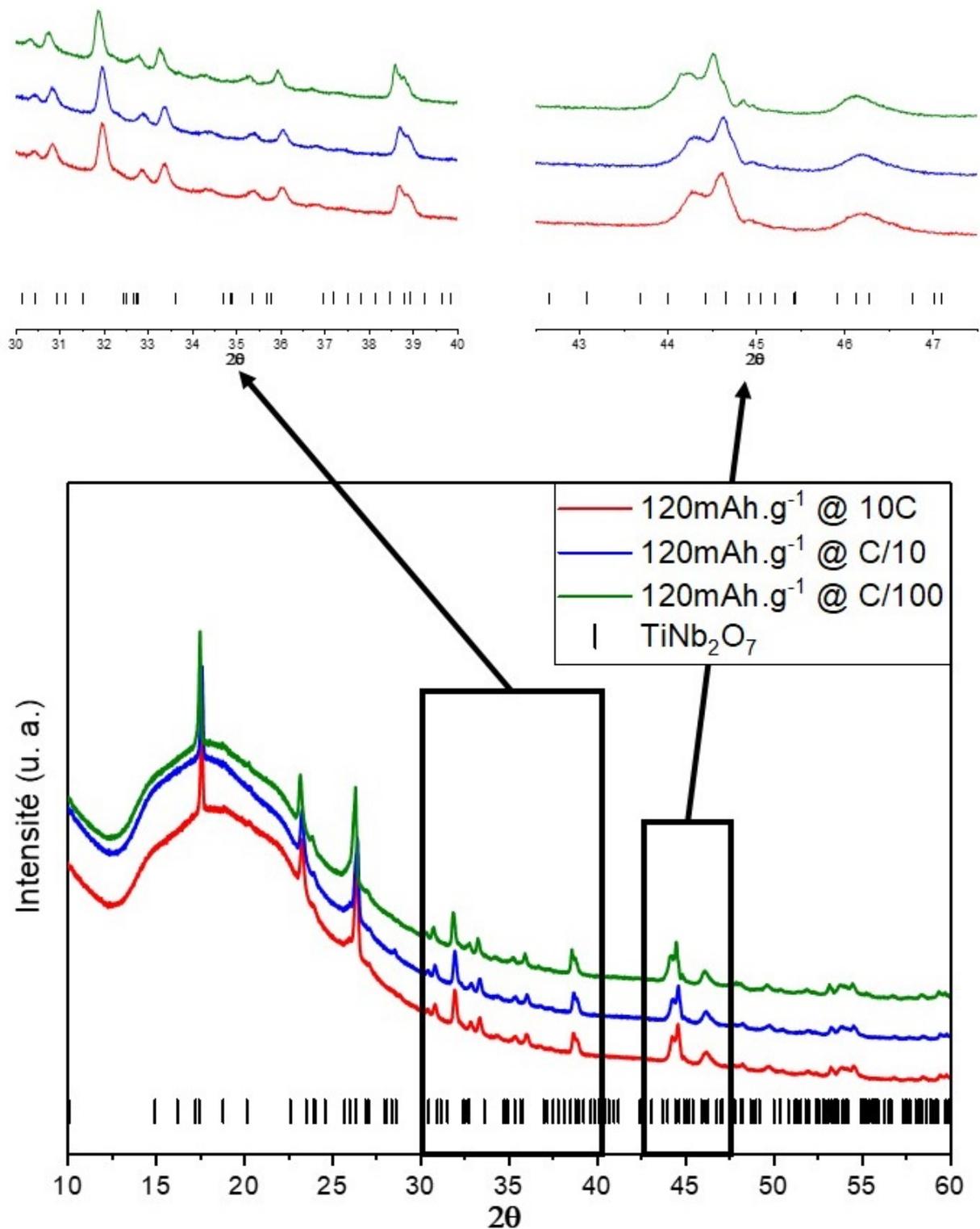


FIGURE V.21 – Diffractogrammes au rayons X des électrodes *post mortem* lithiées

L'étude des diffractogrammes présentés en figure V.21 semble indiquer que les structures alors formées par le composé $\text{Li}_{1,55}\text{TiNb}_2\text{O}_7$ sont très similaires, quel que soit le régime de lithiation utilisé. En effet, on ne note pas de différences que ce soit en termes de position ou de forme des pics de diffractions.

Ces diffractogrammes ont alors donné lieu à des affinements selon la méthode de Le Bail. La réalisation de ces affinements a permis de comparer les paramètres de maille des structures formées en vue de noter une éventuelle évolution importante et pouvant être à l'origine de la différence de comportement observée en cyclage.

Les résultats de ces affinements sont présentés dans la figure V.22.

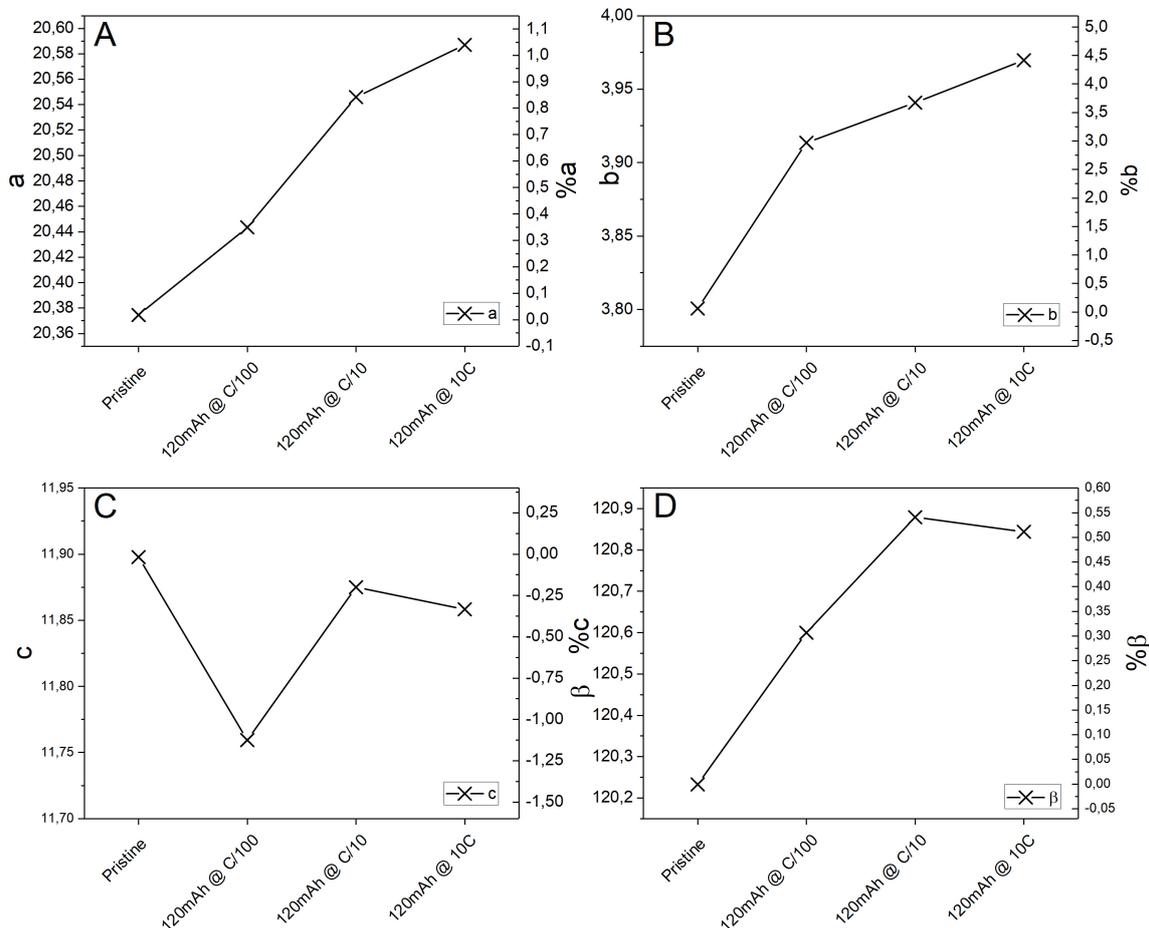


FIGURE V.22 – Paramètres de maille après affinement via JANA2006 des axes a (A), b (B), c (C) et angle β (D) après lithiation à 120 mAh.g⁻¹ à différents régimes

On remarque alors que pour chacune des dimensions étudiées les résultats sont très proches. L'axe a , visible sur la partie A) de la figure présente une variation de l'ordre de 0,7% entre les trois régimes étudiés. En ce qui concerne l'axe b , on observe la plus importante des différences avec environ 1% entre les trois valeurs. Cette valeur n'est pas surprenante de par la forte sensibilité de l'axe b à la lithiation comme précédemment discuté. Enfin pour ce qui retourne de l'axe c on retrouve environ 0,7% de variation. L'angle β présente quant à lui une variation quasi négligeable.

On peut donc, à la vue de ces résultats, affirmer que le régime de lithiation n'a pas d'influence en tant que telle sur la structure des composés de type $\text{Li}_x\text{TiNb}_2\text{O}_7$ mais va par contre jouer sur le taux de lithiation atteignable. Un régime lent permettra alors d'atteindre des taux de lithiation beaucoup plus importants, jusqu'à environ $\text{Li}=4$, là où un régime rapide sera rapidement limité par la polarisation à 2 Li/formule.

D) Spectroscopie Raman sur des échantillons *post mortem*

En dernier lieu, nous avons procédé à des mesures de spectroscopie Raman sur des échantillons d'oxyde mixte TiNb_2O_7 pristine et *post mortem*.

La spectroscopie Raman est une technique de caractérisation de surface non destructive permettant de caractériser la composition et la structure moléculaire d'un composé. Pour ce faire, on soumet l'échantillon à un rayonnement LASER à l'aide d'un microscope. Le rayonnement diffusé est alors focalisé dans un monochromateur puis analysé par un détecteur CCD. Il est alors possible de mesurer les longueurs d'ondes vibratoires, caractéristiques du milieu, et, au moyen de tables, d'identifier la présence de certains composés. Dans notre cas, l'étude d'un échantillon *post mortem* hautement sensible à l'air a requis l'utilisation d'une cellule étanche équipée d'une fenêtre en quartz, présentée en figure V.23.



FIGURE V.23 – Cellule pour l'analyse de composé sensible à l'air en spectroscopie Raman

Un mélange composé de 70% *Matière Active* / 30% *d'additif carboné* a préalablement été cyclé via un programme de GITT par pas de 0,25 Li à un régime de C/10 suivi de 4 heures de relaxe dans une cellule de type Swagelock dont la courbe est présentée en figure V.24. On peut alors noter que le composé a atteint un taux de lithiation de l'ordre de 3 lithium/formule, après quoi, le potentiel de la cellule n'évolue plus en raison de la décomposition de l'électrolyte et de la formation de couche de passivation.

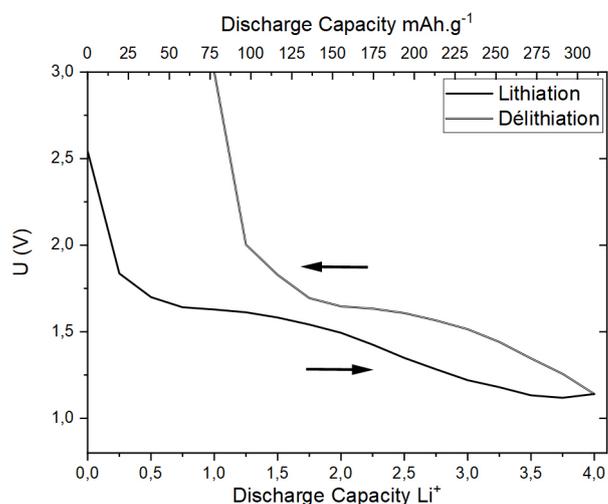


FIGURE V.24 – Courbe galvanostatique à l'équilibre de lithiation et de délithiation du TiNb_2O_7 en cellule Swagelock

La figure V.25 présente les spectres Raman réalisés sur les poudres pristine et *post mortem* sans soustraction de la ligne de base. On note alors dans les deux cas la présence de pics importants à 650 et 1000 cm^{-1} traduisant la présence d'octaèdres à base de titane et niobium sur les bords (*Edge*) des blocs soit en position 2 et 4. Les pics positionnés à 650 et 880 cm^{-1} correspondent quant à eux aux octaèdres de titane et niobium en position 3 et 5, c'est à dire en angle (*Corner*). Toutefois, on note sur les spectres initiaux, la présence d'un pic de très faible intensité situé à 850 cm^{-1} , non présents sur les spectres de la poudre cyclée.

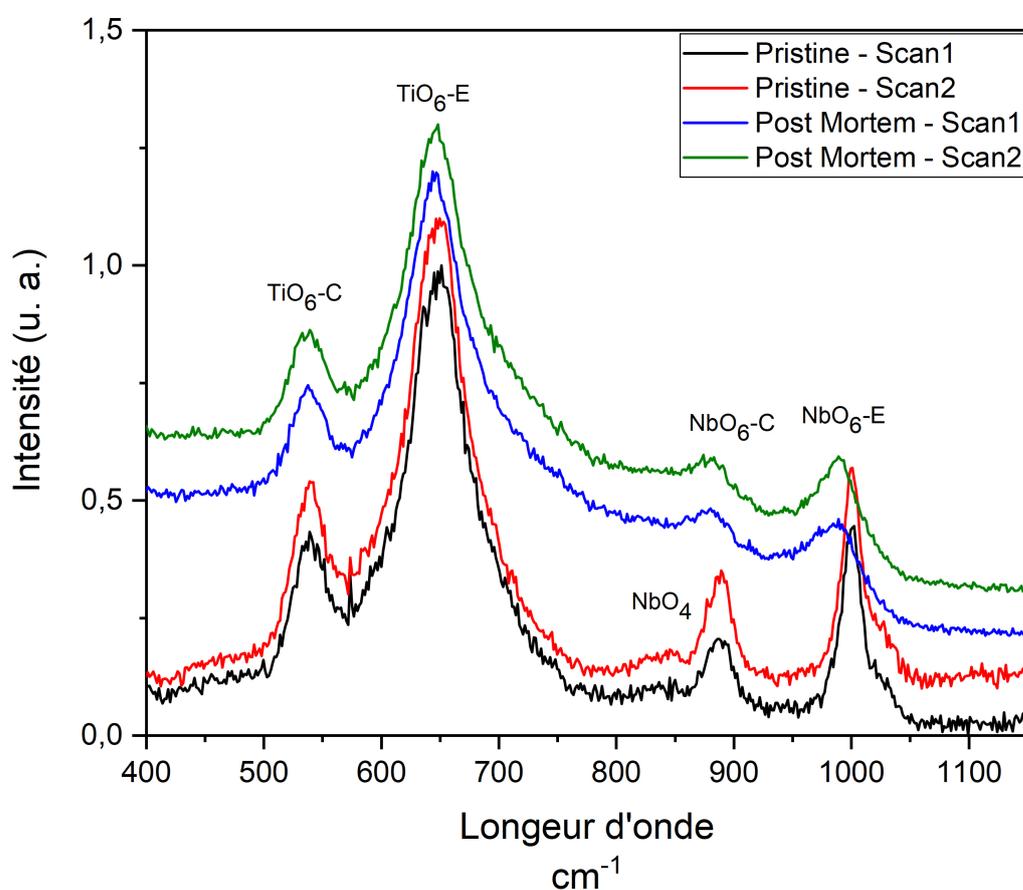


FIGURE V.25 – Spectre Raman acquis sur les composés TiNb_2O_7 pristine et *post mortem*

Ce pic, assigné à la présence de tétraèdres de niobium [207], non présent suite à un cyclage dont la lithiation a été profonde, témoigne de l'évolution de la structure.

Suite à ces constatations, nous sommes donc parvenus à proposer un mécanisme de dégradation du TiNb_2O_7 , présenté en figure V.26.

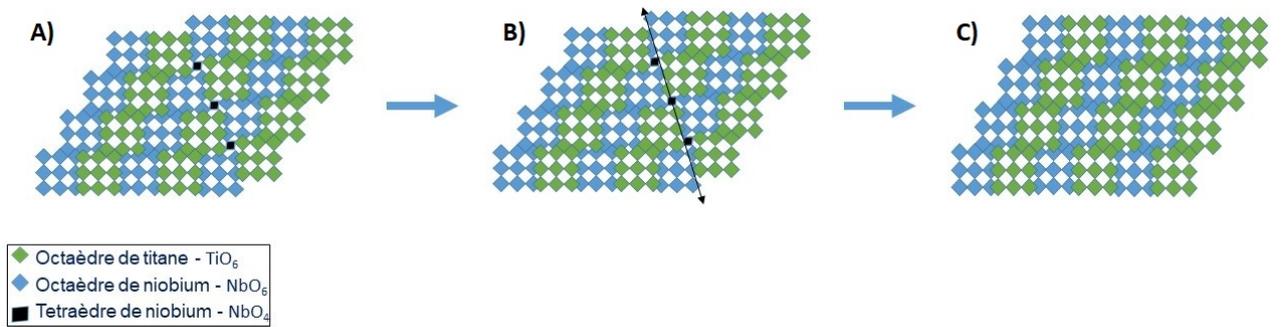


FIGURE V.26 – Processus supposé de dégradation du composé TiNb_2O_7 en cyclage à lithiation profonde
A) Structure initiale du composé TiNb_2O_7 comportant des défauts structuraux NbO_4
B) Structure en cours de lithiation profonde : apparition de contraintes sur les plans formés par les tétraèdres de NbO_4
C) Structure finale après délithiation : suite aux fortes contraintes les tétraèdres de NbO_4 ont disparu laissant place à une structure sans défaut cristallin

Après la synthèse comportant une étape de broyage à haute intensité, des défauts cristallins sous forme tétraèdres de NbO_4 seraient présents dans la structure du matériau. Ces défauts, localisés aux angles des blocs, réaliseraient la jonction entre ces motifs formant alors des tunnels de diffusion dans la maille. Néanmoins, la faible concentration de ces défauts ainsi que leurs conséquences très limitées sur la structure les rendent invisibles lors de l'utilisation de technique de caractérisation comme la diffraction des rayons X.

La réalisation d'un cycle à faible régime, entraînant alors un fort taux de lithiation et une dilatation volumique importante, générerait d'intenses contraintes dans le matériau. Sous l'effet de ces contraintes, les plans formés par ces défauts glisseraient les uns par rapport aux autres, menant à une relaxation d'une partie des contraintes et la disparition de ces défauts.

Il en résulterait alors une structure cristallographique dont les canaux de diffusion utilisés lors de la réalisation de cycles rapides et permettant d'obtenir une capacité en lithiation intéressante, n'existeraient plus, d'où la variation importante de performances observées entre une électrode cyclée directement à haut régime et une électrode ayant subi un cycle lent avant d'être soumise à de plus hauts régimes. Toutefois, cette modification structurelle n'a pas d'impact dans le cas de cyclage à faible régime, du fait d'une diffusion directe par les sites de lithiation dans le matériau.

On pourrait alors assimiler ce phénomène à un "recuit électrochimique" permettant ainsi la suppression des défauts et le rétablissement de la périodicité de la maille.

E) Conclusion

Encore peu étudiés et rapportés dans la littérature, les mécanismes et l'évolution de la structure du composé TiNb_2O_7 sont encore sujets à de nombreuses discussions. C'est dans ce cadre, que nous avons choisi de réaliser notre étude, et ainsi essayer d'apporter de nouveaux éléments.

Pour ce faire, différents outils et techniques de caractérisation ont alors été utilisés.

L'étude a débuté par la réalisation d'un diagramme de diffraction sur poudre le plus précis possible, permettant alors l'affinement d'un modèle structurel via l'utilisation respective des algorithmes de Le Bail et Rietveld. Une fois les paramètres de maille du composé déterminés par *pattern matching* ($a=20,38 \text{ \AA}$, $b=3,80 \text{ \AA}$, $c= 11,90 \text{ \AA}$ et $\beta = 120,22^\circ$, dans un groupe d'espace $C2/m$), ces informations nous ont par la suite permis d'affiner un modèle structurel déjà existant et ainsi d'identifier la position et la répartition des atomes métalliques et des atomes d'oxygène dans la maille.

Par la suite, une expérience en diffraction des rayons X *in situ* a été mise en place. Un mélange d'oxyde mixte TiNb_2O_7 et de conducteur électronique ont alors été mis à cycliser dans une cellule équipée d'une fenêtre en béryllium perméable aux rayons X, face à une contre électrode de lithium métallique. L'utilisation d'un programme de titration galvanostatique par pas de 0,25 Li à un régime de C/10 a permis d'atteindre un taux maximal de lithium équivalent à 4 Li / formule. Toutefois, l'importante capacité irréversible mesurée et la stabilisation du potentiel à partir de 3 Li / formule laissent penser qu'au-delà de cette capacité l'insertion est remplacée par la décomposition de l'électrolyte et l'apparition de couches de passivation.

L'étude des diffractogrammes alors acquis laisse apparaître une importante évolution de la structure au cours du cyclage bien que celle-ci soit totalement réversible. Le traitement de l'intégralité des diffractogrammes par la technique de Le Bail a permis de mettre en évidence une importante dilatation volumique du composé, de l'ordre de 9% en fin de lithiation, principalement due à l'évolution importante de la dimension de l'axe *b*. Il est par ailleurs important de noter que, à contrario de ce qu'affirment les diverses études publiées sans pour autant le prouver [202], nous n'observons pas de formation de seconde phase au niveau du plateau de lithiation.

La réalisation d'affinements selon la technique de Rietveld sur les données recueillies a par ailleurs permis de suivre l'évolution de la structure et du squelette métallique au cours de la lithiation. Ces résultats, comparés à ceux obtenus en diffraction de neutrons par l'équipe de Catti [112] ont permis de proposer un mécanisme de lithiation au travers duquel, c'est le centre des blocs qui serait préférentiellement lithié, puis seulement ensuite, les sites situés entre les blocs.

Nous avons par ailleurs tenté de mettre en évidence une évolution de la structure après plusieurs cycles lents et rapides. L'étude des diffractogrammes réalisés là aussi *in situ* a révélé une très faible évolution structurale même après 13 cycles, les axes *a*, *b*, *c* et l'angle β voyant leurs dimensions rester similaires à celles d'origine. De la même manière, nous avons cherché à voir l'influence du régime de lithiation sur la structure pour un même taux de lithium par diffraction des rayons X, cette fois-ci *post mortem* sur les électrodes. Là encore, la variation des dimensions des axes entre les régimes est extrêmement faible.

En dernier lieu, et pour tenter d'expliquer la chute des performances en lithiation observée suite à la réalisation d'un cycle lent, des mesures en spectroscopie Raman ont été réalisées sur des échantillons de poudre pristine et cyclée via un programme de titration galvanostatique par pas de 0,25 Li à un régime de C/10. Nous sommes alors parvenus à mettre en évidence la disparition des défauts cristallins, initialement présents sous forme de tétraèdres de NbO_4 , situés entre les angles des blocs caractéristiques des composés de la famille des structures de Roth et Wadlsey [205]. Ces défauts, présents sous forme de plans seraient alors impliqués dans la diffusion des ions Li^+ lors de l'utilisation de régimes de lithiation rapides. La disparition de ces canaux, suite à un relâchement des contraintes internes au matériau résultant d'une lithiation importante, permettrait alors d'expliquer l'évolution des performances constatée, ces tunnels n'étant par ailleurs pas impliqués dans la diffusion des ions Li^+ lors de l'utilisation de régimes lents.

Chapitre VI

Mise en évidence et caractérisation du dégagement gazeux lié à l'emploi d'une électrode négative de TiNb_2O_7

Dans le cas du composé TiNb_2O_7 , peu d'études se sont intéressées au dégazage du matériau. Comme présenté dans le chapitre bibliographique, partie 2) la formation de gaz dans le cas d'un système utilisant une électrode négative à base d'oxyde mixte Ti/Nb semble plus importante que dans le cas de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et sensible à différents facteurs tels que la granulométrie du produit ou le type d'électrode positive employée. Par ailleurs, Wu *et al.* [191] se sont attachés à caractériser la chimie de surface de l'électrode par XPS pour tenter de caractériser la formation d'une couche de SEI en surface de grain et ainsi expliquer l'origine de ce dégagement gazeux.

Dans le cadre des travaux de thèse, nous avons cherché à caractériser plus en détail ce phénomène et ainsi proposer des solutions pour le réduire.

A) Mise en évidence et quantification du phénomène

Dans un premier temps nous avons cherché à mesurer le volume de gaz produit à la fois lors du stockage et lors du cyclage. Pour ce faire, des cellules souples ont été assemblées sous atmosphère inerte en utilisant une électrode négative (3,5 x 3,5 cm, bi face soit 24,5 cm²,) face à électrode positive de LFP (2x 3,75 x 3,75 cm, soit 28,2 cm²) puis activées en boîte à gant. L'équilibrage a été choisi de sorte que l'électrode négative soit limitante.

La mesure du volume a alors été effectuée selon le protocole décrit dans la partie 7) du chapitre II. à température ambiante dans une solution d'éthanol pur à 96% et dont la température est mesurée au moment de la prise de masse.

Il est cependant important de garder à l'esprit que ce type de mesure comporte une certaine incertitude, notamment en ce qui concerne les pesées immergées. En effet la prise de masse dans un fluide peut induire la formation de bulles ou encore d'oscillations de la mesure dues à la viscosité du milieu. Il est donc difficile de trancher de manière catégorique, bien qu'il soit cependant possible de tirer des tendances.

1) Mesure du volume de gaz produit en calendaire

Une première série de mesures a alors concerné la production de gaz lors d'un stockage à température ambiante. Cette série vise ainsi à caractériser un éventuel dégagement gazeux dont l'origine serait chimique et non liée aux phénomènes électrochimiques et/ou d'insertion des ions lithium dans le matériau.

Deux échantillons ont alors été testés, avec d'une part des électrodes standards de TiNb_2O_7 et d'autre part le même composé, mais recouvert d'un revêtement carboné par décomposition thermique d'alcool polyvinylique (PVA) sous atmosphère inerte. Le taux de carbone de l'échantillon a été mesuré par analyse thermogravimétrique différentielle à 0,85% en masse.

La figure VI.1 présente ainsi le volume de gaz total formé normalisé par la masse de matière active de TiNb_2O_7 après activation des cellules par 0,8 mL d'un électrolyte composé d'une solution d'EC/PC/DMC (1 :1 :3_v)+1M LiPF_6 . Cet électrolyte a par ailleurs été dosé par la technique Karl Fisher et présente une hydratation de 19ppm.

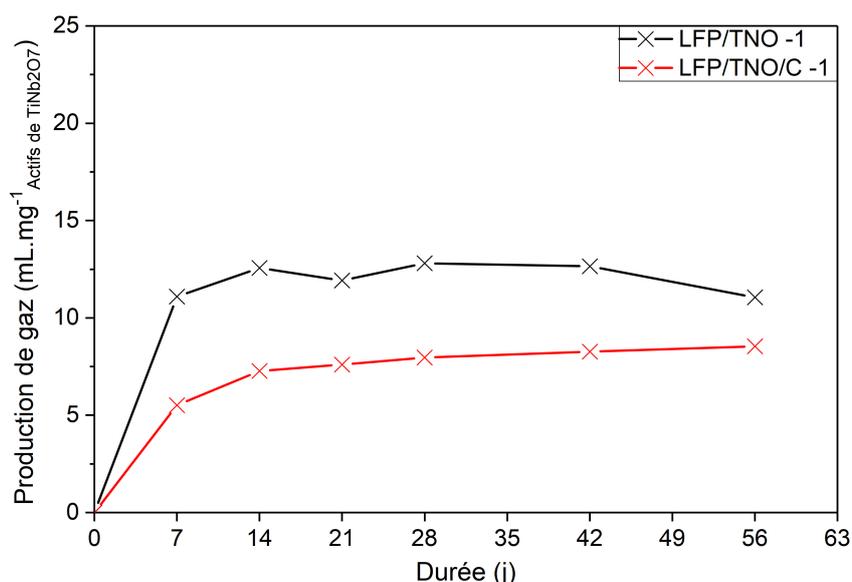


FIGURE VI.1 – Volume de gaz produit par gramme de matériau actif en stockage calendaire

On peut alors noter que, dans le cas des deux échantillons mesurés, la production de gaz semble se faire de manière quasi immédiate. Le volume de gaz produit n'évolue quasiment plus après 7 jours et la valeur maximale est atteinte après 14 jours. On peut par ailleurs noter que le composé revêtu produit 60% de gaz de moins que le second composé.

2) Mesure du volume de gaz produit en cyclage

Des mesures similaires ont été réalisées sur des cellules souples cyclées.

Leur volume a alors été mesuré avant cyclage puis après 1, 5, 10, 25, 50, 75 et 100 cycles réalisés à un régime de C/10 entre 2,65 et 0,8 V. Le montage utilisé pour le cyclage est présenté en Annexe Fig.9.

Différents échantillons ont alors été mesurés pour mettre en lumière d'éventuelles solutions pour limiter ces phénomènes de dégagements gazeux. En premier lieu, nous avons déterminé le dégagement gazeux en cyclage d'électrode de TiNb_2O_7 réalisée d'une part au laboratoire avec une petite quantité de matériau et d'autre part via un banc d'enduction d'1 m avec une quantité plus importante de matériau actif. Le volume de gaz produit ainsi que les performances électrochimiques ont été comparés à celles d'une électrode de LTO de grade commercial fourni par la société Prayon servant alors de matériau référence quant à la production de gaz. Les résultats sont présentés sur la figure VI.2.

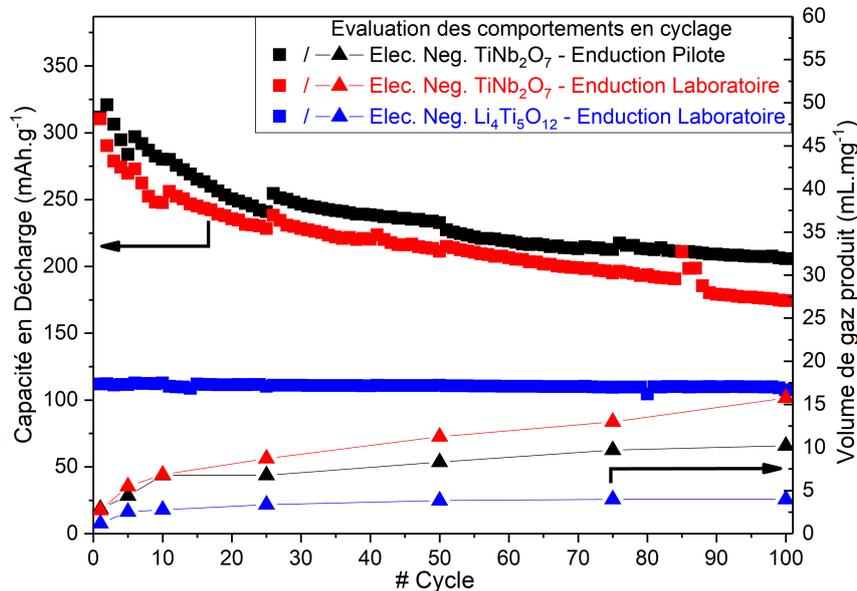


FIGURE VI.2 – Capacité en décharge et volume de gaz produit par gramme de matériau actif dans le cas de deux enductions de TiNb₂O₇ réalisées par différentes techniques et comparées à une électrode de LTO, matériau référence

On peut alors noter que, bien que proposant une capacité spécifique en décharge doublée par rapport au LTO, l'électrode de TiNb₂O₇ génère également près du double de volume de gaz en cyclage, quel que soit sa méthode d'enduction. Dans le cas d'une électrode réalisée sur table d'enduction au laboratoire, le volume de gaz produit rapporté à la masse de matériau actif représente alors près de trois fois celui du LTO. Il semblerait par ailleurs que la production de gaz ne suive pas le même processus en fonction des matériaux actifs : dans le cas du LTO, on note très rapidement une stabilisation du volume, celui-ci n'évoluant plus après 10 cycles, là où dans les deux cas correspondant à TiNb₂O₇, la production semble constante. On peut donc penser que la couche de passivation formée en surface des électrodes n'est pas stable et se fracture à chaque cycle, suite à la dilatation importante des particules observée en diffraction des rayons X *in situ*, conduisant alors à une formation de gaz constante.

On remarque aussi que la méthode d'enduction joue un rôle important quant aux performances électrochimiques ainsi que sur le gaz produit en cyclage. Bien que dimensionnées pour avoir des caractéristiques similaires (grammage, porosité etc...), le passage sur banc d'enduction conduit à la formation d'une couche beaucoup plus uniforme qui permet à la fois une meilleure percolation du réseau électronique et ainsi de meilleures performances électrochimiques ainsi qu'une meilleure tenue mécanique de l'électrode au cyclage, accommodant probablement mieux la dilatation volumique du matériau et limitant ainsi la reformation constante de la couche de passivation.

Suite à ces observations, le premier essai d'amélioration a porté sur la réalisation d'un revêtement carboné en surface des grains de TiNb₂O₇. Cette stratégie, courante dans le développement de matériaux actifs pour batteries lithium ions, a été appliquée par He *et al.* dans le cas du LTO et a montré une stabilisation de la couche de passivation améliorant ainsi les performances en réduisant la génération de gaz dans la cellule [208].

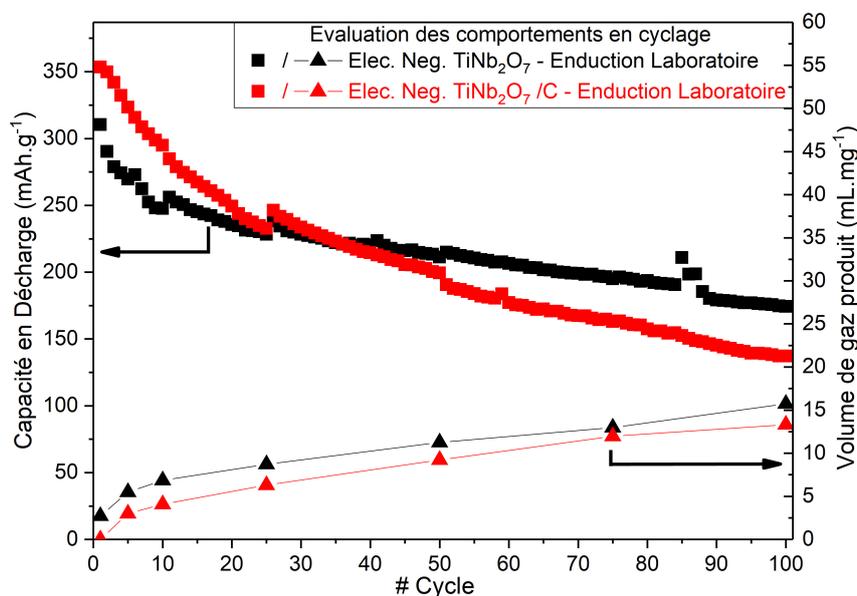


FIGURE VI.3 – Capacité en décharge et volume de gaz produit par gramme de matériau actif pour deux échantillons de TiNb_2O_7 , avec ou sans revêtement de carbone

La figure VI.3 compare les résultats obtenus pour des échantillons de TiNb_2O_7 dont l'un a été revêtu par du carbone à hauteur de 0,8 % en masse. Cette formulation avait préalablement démontré des performances intéressantes en boîtier rigide. On peut noter qu'ici la capacité insérée est dans un premier temps très supérieure à celle du composé TiNb_2O_7 non traité. Cette tendance s'inverse cependant après 40 cycles où les capacités insérées de l'échantillon passent sous celles du composé non traité. En ce qui concerne le volume de gaz, le composite $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$ produit environ 10% de gaz en moins, ce qui semble prouver que le traitement est efficace.

La réalisation de revêtement carboné permet donc vraisemblablement une réduction du gaz formé en cyclage. Cependant, en améliorant les capacités insérées sur les premiers cycles lents au travers d'une optimisation des contacts entre particules actives et réseau de conducteurs électroniques carbonés, il est probable que la dégradation interne du matériau soit elle aussi accélérée. Ce traitement apparaît alors comme une solution ponctuelle, dont la formulation peut encore être optimisée mais ne peut résoudre l'intégralité des problèmes.

Des pistes comme l'utilisation d'éléments dopants ont alors été envisagées et les composés dopés présentés dans le chapitre III ont été caractérisés d'un point de vue du dégagement gazeux.

La figure VI.4 présente les résultats obtenus dans le cas du bore et du molybdène et les compare à ceux d'un échantillon non dopé.

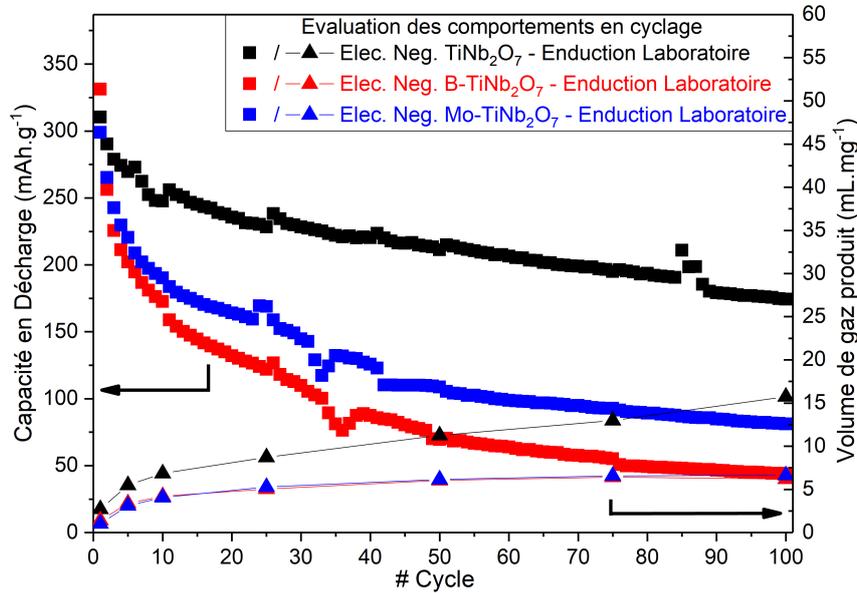


FIGURE VI.4 – Capacité en décharge et volume de gaz produit par gramme de matériau actif pour deux échantillons dopés : Mo_{0,1}TiNb₂O₇ et B_{0,1}TiNb₂O₇

De manière assez surprenante et contrairement aux résultats observés en boîtier rigide, les capacités insérées des deux composés dopés sont bien inférieures à celles du composé non dopé TiNb₂O₇. Bien que les premiers cycles soient meilleurs, on note une chute des capacités importantes sur les premiers cycles jusqu'à une stabilisation aux alentours du 50^{ème} cycle. Il est cependant possible que cette chute de capacité soit liée à un mauvais équilibrage ou plus simplement à une enduction non optimisée en termes de porosité, épaisseur enduite et formulation, les matériaux dopés n'étant pas disponibles en quantités suffisantes pour conduire une étude de formulation complète. Il est tout de même important de noter que les capacités réversibles sont nettement inférieures à celle du composé TiNb₂O₇ non dopé et donc que les phénomènes responsables de la production de gaz sont moins accentués.

Le volume de gaz produit est quant à lui inférieur dans le cas des deux composés dopés par rapport à la composition référence du TiNb₂O₇. Ces compositions dopées donnent alors lieu à une réduction de presque trois fois le volume de gaz produit, ce qui confirme une fois de plus l'intérêt du dopage pour améliorer le comportement du composé TiNb₂O₇ lors de son emploi en cellule complète.

En dernier lieu, nous avons choisi de réaliser un test sur la qualité de l'électrolyte. L'objectif est alors de mesurer l'incidence que pourrait avoir une hydratation importante sur les performances en cyclage ainsi qu'en terme de production de gaz. En effet, il est communément admis qu'un taux excessif d'eau dans le système, pouvant être dû à un mauvais séchage des électrodes ou à un électrolyte défaillant, a pour conséquence la génération d'un volume de gaz important au travers d'un mécanisme d'électrolyse à la surface des électrodes.

Pour ce faire, une cellule souple standard a été assemblée puis activée à l'aide de 800 µL d'un électrolyte EC/PC/DMC (1 : 1 : 3_v) + 1M LiPF₆ auquel nous avons volontairement ajouté une quantité d'eau déminéralisée (18M Ω) équivalente à une concentration de 300 ppm d'H₂O.

Les mesures de capacité insérée ainsi que de génération de gaz ont alors été réalisées dans des conditions similaires aux tests précédents et les résultats sont présentés en figure VI.5.

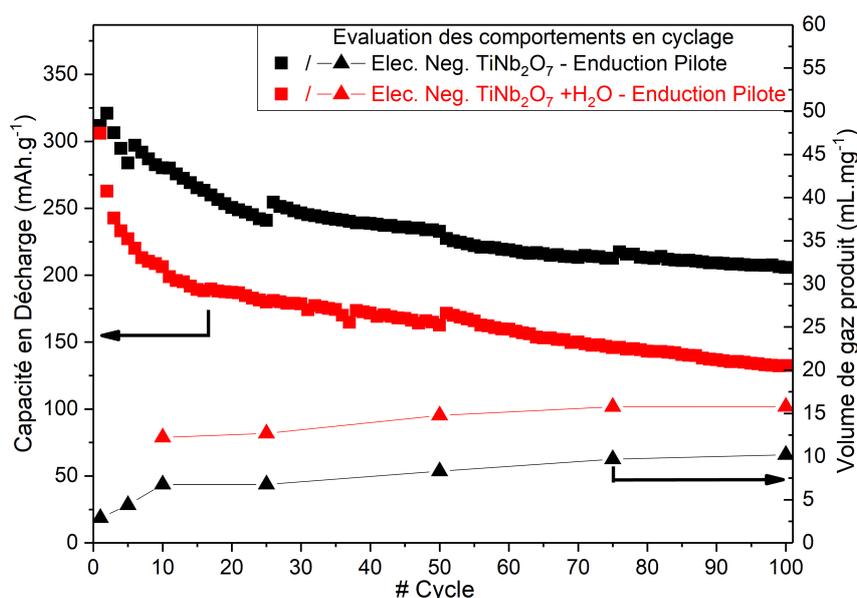


FIGURE VI.5 – Capacité en décharge et volume de gaz produit par gramme de matériau actif dans le cas d'un électrolyte standard « sec » et d'un électrolyte hydraté

Comme escompté, la cellule présente une perte importante de l'ordre d'un tiers de la capacité insérée par rapport à son homologue non hydraté. De même, la génération de gaz est fortement impactée par l'ajout d'eau. Là encore, le volume de gaz produit dans le cas de l'électrolyte hydraté augmente de près de 30%.

Cette mesure confirme l'importance de travailler dans des conditions anhydres et d'apporter un soin particulier à la qualité du séchage des éléments constitutifs de la cellule, que ce soit les électrodes, séparateurs ou encore l'électrolyte utilisés.

Pour résumer les différentes observations réalisées, les volumes de gaz produit après 100 cycles sont rappelés dans la figure VI.6. On peut alors constater qu'après 100 cycles, si l'on rapporte le volume de gaz produits à la masse de produit actif, l'oxyde mixte de Ti/Nb produit plus de gaz que la référence, l'oxyde mixte de lithium titane.

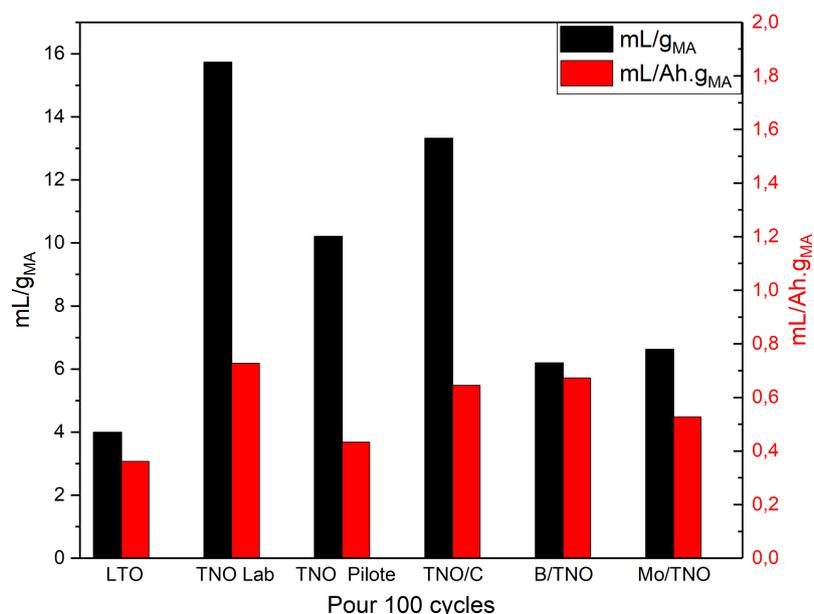


FIGURE VI.6 – Histogramme récapitulatif du volume de gaz total produit par gramme de matériau actif et par mAh échangé par gramme de matériau actif

A *contrario*, dès lors que nous rapportons le gaz produit à la capacité totale échangée après 100 cycles, la quantité de gaz produit par le composé TiNb_2O_7 est très similaire à celle de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$.

Les composés dopés $\text{Mo}_{0,1}\text{TiNb}_2\text{O}_7$ et $\text{B}_{0,1}\text{TiNb}_2\text{O}_7$ présentent quant à eux un faible niveau de production très intéressant par rapport à $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Cependant, si on se réfère à la quantité de gaz ramenée à la capacité, le rapport perd en intérêt du fait de la chute rapide des performances électrochimiques, probablement due à l'utilisation d'électrodes non optimisées.

Parallèlement à la quantification du volume de gaz produit, nous avons cherché à déterminer quelles pouvaient être les espèces produites.

B) Analyse du gaz produit *operando*

Afin d'identifier le ou les gaz formés lors du cyclage, l'utilisation de la spectroscopie de masse a été nécessaire. Cette technique physique d'analyse permet de détecter et d'identifier des molécules par mesure de leur masse. Les molécules présentes sous forme de gaz sont alors ionisées puis ségréguées en fonction de leur rapport masse/charge (m/z).

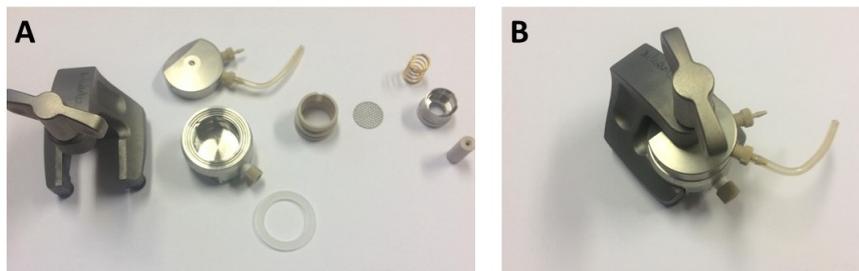


FIGURE VI.7 – Cellule El-Cell ® utilisée pour l'analyse des gaz produits en cyclage, A) démontée et B) assemblée

Une électrode à base de TiNb_2O_7 a donc été montée dans une cellule spéciale de type El-Cell ® permettant un balayage d'argon, présentée en figure VI.7, face à une contre-électrode de LFP. Il a cependant fallu adapter l'électrolyte en utilisant un mélange EC :PC (1 :1)+2%VC, 1M LiPF_6 pour le rendre moins volatil afin de ne pas saturer le signal. Un cyclage à C/10 a été assuré sur 11 cycles à l'aide d'un potentiostat. Les résultats sont présentés figure VI.8.

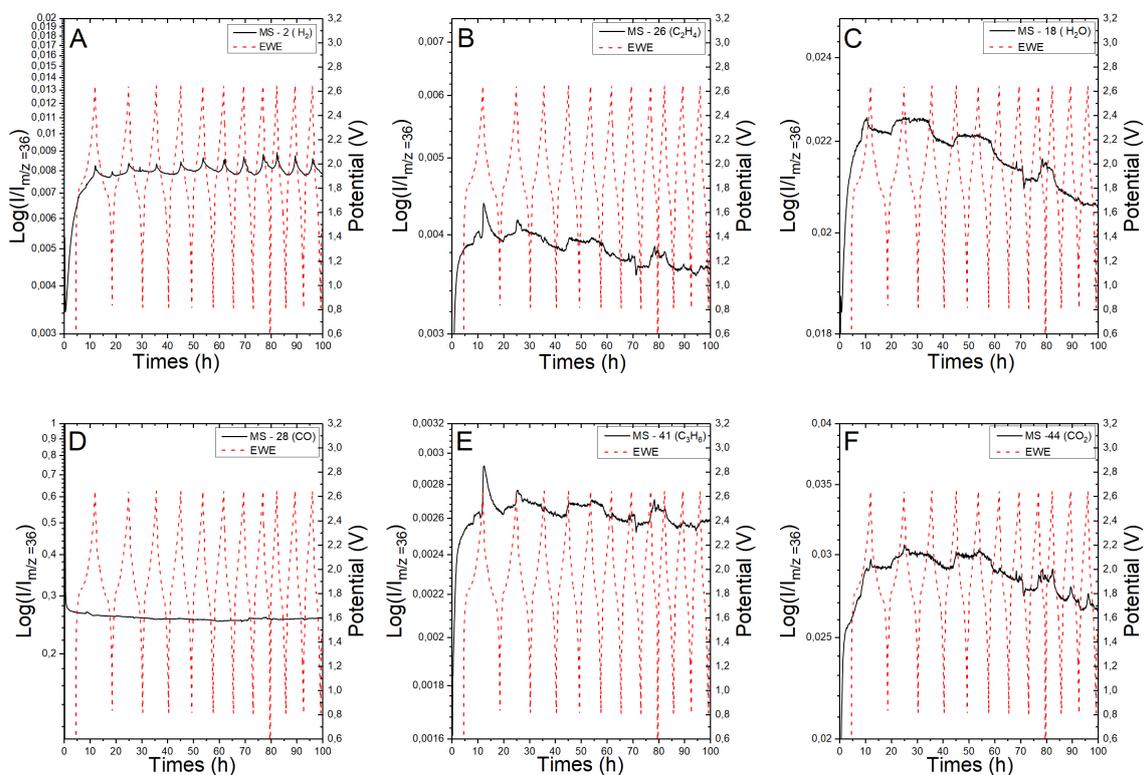


FIGURE VI.8 – Mesure de gaz *operando* par spectrométrie de masse
A) H_2 , B) C_2H_4 , C) H_2O , D) CO , E) C_3H_6 , F) CO_2

La représentation de la tension de cellule par rapport au signal de spectroscopie de masse permet d'identifier les zones de potentiel favorables à la formation de gaz. Ainsi, on peut voir sur la courbe A rapportant la formation de H₂ que le phénomène se produit dans un premier temps à haut et bas potentiels avant de ne plus se produire qu'à bas potentiel. Il est donc possible d'imaginer que lors des deux premiers cycles, l'électrolyte est "nettoyé" des quelques traces d'eau qu'il peut contenir, le matériau réduisant quant à lui les solvants lorsqu'il est totalement lithié.

On retrouve un mécanisme similaire sur les courbes B (C₂H₄) et E (C₃H₆), sur lesquelles on retrouve un pic très intense lors de la première lithiation, suivi d'un signal plus chaotique sur la suite de la courbe. Cette tendance peut aussi résulter de la formation d'une couche de passivation à la surface des grains, formée en partie par une recombinaison de molécules issues de la réduction de l'électrolyte.

Enfin sur les courbes C, D et F, représentant respectivement H₂O, CO et CO₂, on note la présence d'un pic de dégagement gazeux en fin de première lithiation, bien que celui-ci soit de relative faible intensité. A nouveau la suite des courbes ne semble pas traduire de tendances significatives.

Au vu des différents résultats, l'hydrogène semble alors être le gaz prépondérant produit au cours du cyclage. Son origine peut alors être diverse avec d'une part des mécanismes d'hydrolyse des traces d'eau présentes dans la cellule, de la dégradation des sels de l'électrolyte ou encore de polymérisation des solvants de l'électrolyte dont les composés sont rappelés dans la figure VI.9.

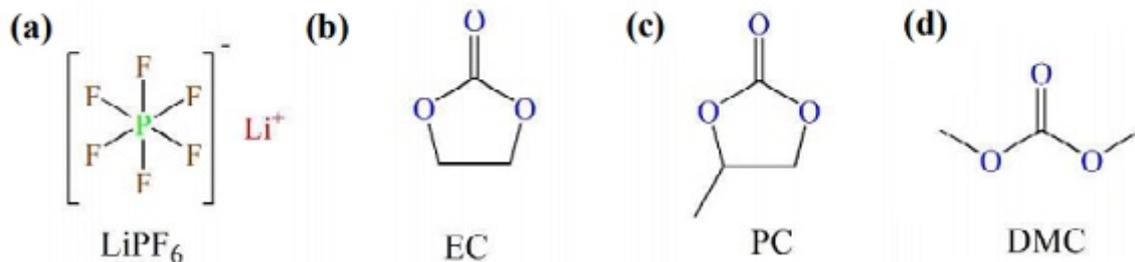


FIGURE VI.9 – Composés chimiques présents dans l'électrolyte
 (a) : Hexafluorophosphate de Lithium, sel utilisé comme source de lithium dans l'électrolyte
 (b) : Carbonate d'éthylène, solvant
 (c) : Carbonate de propylène, solvant
 (d) : Carbonate de diméthyle, solvant

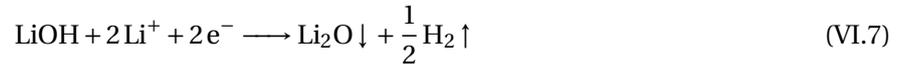
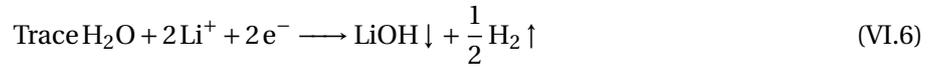
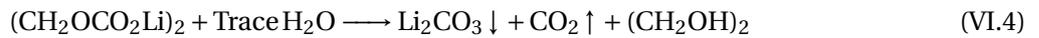
Bien que discutés depuis plusieurs années dans le cas du spinelle Li₄Ti₅O₁₂ [209], les mécanismes de formation des gaz font encore l'objet de débats et n'ont pour l'instant pas encore été rapportés dans la littérature en ce qui concerne le composé TiNb₂O₇.

On retrouve tout de même 3 principaux mécanismes de production de gaz dans le cas d'une utilisation d'électrolyte à base de solvants carbonés et de sel de lithium fluoré dans un système lithium ions utilisant une électrode négative de spinelle Li₄Ti₅O₁₂.

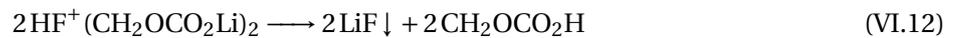
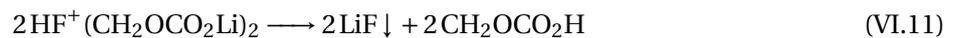
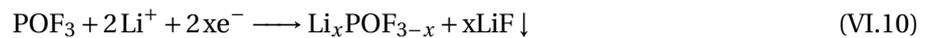
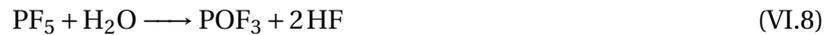
D'une part, la formation d'un acide fort de Lewis LiPF₅ + LiF résultant de la dégradation du LiPF₆ a pour conséquence la génération d'une couche de passivation principalement composée de carbonates de lithium Li₂CO₃ ainsi que de carbonate d'alkyle (ROCO₂Li) en surface des électrodes, via un mécanisme présenté en équation 1-3 [27].



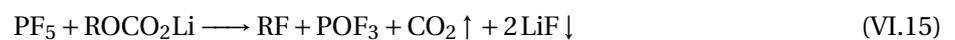
Ces composés, hautement instables peuvent alors réagir avec des traces d'eau présentes dans la cellule pour former des composés tels que LiOH , Li_2CO_3 , CO_2 , et autres selon les équations 4-7 [210].



Enfin, une hydrolyse directe du LiPF_6 en présence d'eau peut aussi avoir lieu, ayant alors pour conséquence la formation de HF et POF_3 , composés hautement corrosifs et néfastes pour l'ensemble des constituants de la cellule, couplée à un dégagement gazeux de H_2 , CO , CO_2 , C_2H_4 et autres, selon les équations 8-12 [211].



Le composé PF_5 issu de la décomposition de l'électrolyte va lui aussi réagir avec les carbonates présents. Ces réactions parasites vont alors engendrer des dégagements gazeux ainsi que la précipitation de cristaux de LiF à la surface de l'électrode, équations 13-15, augmentant alors la résistivité de celle-ci [212].



D'autre part, He *et al.* montreront plus tard que la présence de LiPF_6 dans l'électrolyte n'est pas l'unique responsable du dégagement gazeux. En effet, ils observent la production de CO_2 dès lors que les grains de LTO sont mis en contact avec des solvants [96].

Le groupe proposera alors un autre mécanisme pour expliquer la formation de gaz au sein de la cellule lors de son fonctionnement. Ce processus, présenté dans la figure VI.10, met en cause la présence de Ti^{4+} en surface des grains, permettant alors la création d'une liaison avec un doublet non liant de la fonction carbonate du carbonate de di-méthyle. On observe alors la décarbonation et la déshydrogénation des solvants, ce qui provoque un dégagement gazeux de CO_2 et H_2 ainsi que la formation d'une couche de passivation dont la chimie est similaire à un polyéthylène glycol.

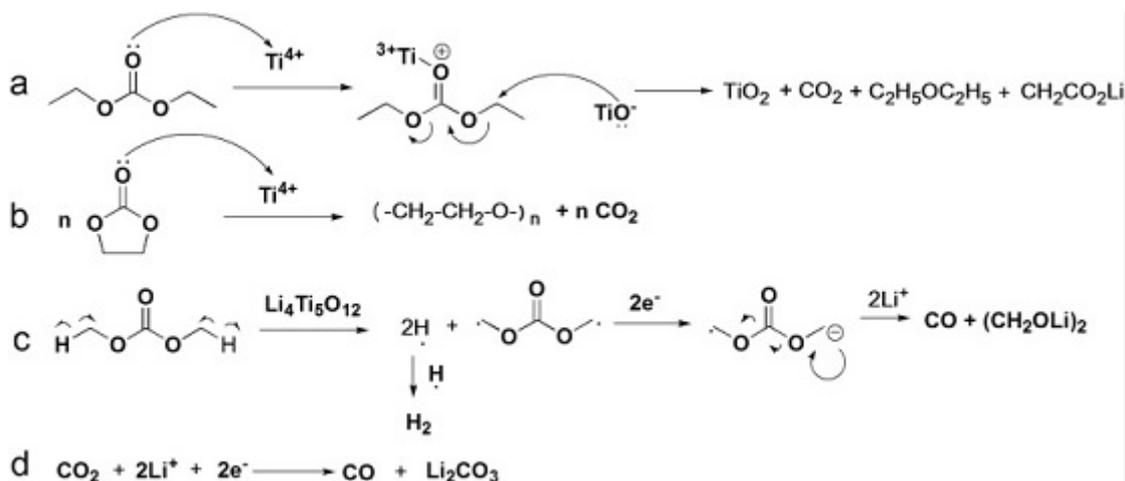


FIGURE VI.10 – Réactions de réduction des solvants de l'électrolyte via une catalyse par les cations Ti^{4+} de surface

Bien que nous n'ayons pu proposer de mécanisme abouti dans le cas de l'oxyde mixte de $TiNb_2O_7$, il est raisonnable de penser que ce sont probablement des réactions similaires qui causent le dégagement gazeux que nous avons pu observer et caractériser dans notre étude.

C) Conclusion

Pour conclure cette partie sur la quantification et l'analyse des gaz en cyclage produits par le composé $TiNb_2O_7$, on peut affirmer que des réactions se passent aussi bien lorsque le matériau est complètement lithié qu'à l'état initial.

La mesure des volumes des gaz suite à un stockage calendaire tend à montrer qu'une fois la couche de passivation faite, le dégagement gazeux semble se réduire très fortement. *A contrario*, la réalisation de cycles conduit à une augmentation continue du volume de gaz dans la cellule. On peut alors imaginer que, sous l'effet d'une dilatation volumique importante, la couche de passivation est sans cesse fracturée/reformée provoquant ainsi un dégazage quasi continu. Cette hypothèse est corroborée par la différence de résultats observés entre une électrode réalisée au laboratoire, donc de moins bonne qualité, et une électrode réalisée sur une ligne pilote. Une meilleure dispersion ainsi qu'un réseau carboné plus solide réduit probablement significativement le volume de gaz produit.

Les différentes stratégies envisagées pour améliorer le comportement et les performances des électrodes composées de $TiNb_2O_7$ ont aussi amené des résultats intéressants. L'ajout d'un revêtement carboné à la surface des grains de matériaux actifs permet de former une interface conductrice entre l'électrode et l'électrolyte. Ainsi les éventuels mécanismes catalysés par la présence de Ti^{4+} en surface de grains sont en partie inhibés. L'amélioration des conditions de réalisation de ces revêtements (processus, réactifs, taux de carbone final...) apparaissent comme une voie prometteuse pour une future commercialisation à large échelle du matériau. Enfin l'utilisation de matériau dopé semble aussi être une bonne idée, même si cette solution nécessitera une optimisation importante des paramètres de mise en œuvre en cellule complète.

La comparaison des volumes finaux après 100 cycles permet de constater d'importantes variations de volume de gaz produit en fonction du type d'échantillon. Il apparaît alors que le volume de gaz rapporté à la masse de matériau actif produit par l'oxyde mixte TiNb_2O_7 est très supérieur à celui du spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. Cependant, à capacité égale, le TiNb_2O_7 requiert moins de matériau. De fait, la normalisation par Ah échangés indique finalement une quantité de gaz produit similaire entre les deux échantillons.

Enfin, l'analyse du gaz produit met en évidence la formation de plusieurs composés tels que H_2 , CO , CO_2 et différents alcanes. Ces gaz, conséquences de mécanismes encore non élucidés entre le composé TiNb_2O_7 et l'électrolyte proviennent majoritairement de la décomposition des solvants carbonés utilisés comme électrolyte. Malheureusement nous ne sommes pas non plus parvenus à discriminer clairement l'origine de l'hydrogène produit entre déshydrogénation de l'électrolyte et réarrangement de fonction hydroxyde suivi de l'hydrolyse de l'eau formée.

A long terme, dans le cas d'une cellule souple, un volume produit trop important peut induire de réels problèmes de sécurité pouvant alors provoquer la rupture de l'emballage polymère. Cette problématique n'est donc pas à sous-estimer dans le cas d'une commercialisation à plus large échelle de cellules lithium ion utilisant des électrodes négatives d'oxyde mixte TiNb_2O_7 .

Conclusion générale et perspectives

Comme nous avons pu le présenter dans ce manuscrit, ce travail de doctorat s'est axé autour de trois principaux axes relatifs au développement et à la caractérisation du matériau d'électrode négative TiNb_2O_7 .

Dans un premier temps, une technique robuste permettant la synthèse d'une large quantité d'oxyde TiNb_2O_7 , tout en conservant de bonnes pureté et homogénéité, a été mise au point en vue de pouvoir réaliser par la suite des électrodes sur machine d'enduction pilote. Suite à la réalisation de deux composés références via deux voies de synthèse différentes, tout solide et solvothermale, des essais d'amélioration de procédé ont été réalisés par l'ajout d'une étape de broyage et par modification des conditions de calcination. Après optimisation sur de petites quantités de produit d'environ 3 grammes, un passage à une échelle plus importante a été réalisé, permettant alors la synthèse de 30 grammes de produit final selon le procédé présenté en figure 11.

Synthèse du composé TiNb_2O_7

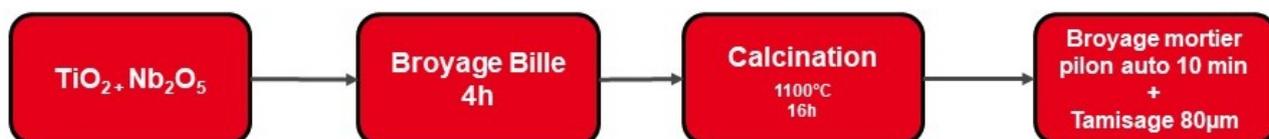


FIGURE 11 – Procédé de synthèse optimisé du composé TiNb_2O_7

Les performances et le comportement en électrochimie du composé ont été évalués aussi bien en demi-cellule face au lithium métal avec des capacités en lithiation de l'ordre de 275 mAh.g^{-1} à C/10 et 150 mAh.g^{-1} à 10C, qu'en cellule complète en utilisant une contre-électrode de LiFePO_4 avec des capacités en insertion de 250 mAh.g^{-1} à C/10 et 140 mAh.g^{-1} à 10C. Lors de ces mesures, nous sommes parvenus à mettre en lumière plusieurs points intéressants. En particulier, nous avons pu noter que la réalisation de cycles lents, à fort taux de lithiation, était ensuite préjudiciable pour le fonctionnement de la cellule à régime rapide. Ainsi après un cyclage lent, la capacité à 10C est ramenée à 20 mAh.g^{-1} contre 150 mAh.g^{-1} initialement observés. Nous avons également pu constater que le stockage de charge était lié à deux contributions différentes : diffusionnelle et capacitive, avec une augmentation significative de la contribution diffusionnelle lors de la réalisation de ces cycles lents.

Ensuite, nous avons pu, proposer différentes voies d'amélioration du matériau comme l'utilisation de revêtement carboné obtenu par décomposition thermique d'un polymère sous atmosphère inerte. Des essais de dopage ont aussi présenté d'excellents résultats, aussi bien en terme de capacité insérée que d'un point de vue cyclabilité. Comme présenté sur la figure 12, lors d'un programme de test "signature" alternant régimes lents et rapides, le composé ayant été revêtu avec 0,85% en masse de carbone à partir de PVA, affiche une capacité supérieure de 50 mAh.g^{-1} après 100 cycles avec une capacité initiale similaire au composé non traité. De plus, la capacité mesurée sur la phase de test à 10C passe de 80 à 120 mAh.g^{-1} . Dans le cas de nos développements liés au dopage, c'est le composé dopé au molybdène avec la stœchiométrie de type $\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,8}\text{Nb}_{2,1}\text{O}_7$ qui présente les meilleures performances électrochimiques avec un gain de 35 mAh.g^{-1} à 10C et 25 mAh.g^{-1} après 100 cycles.

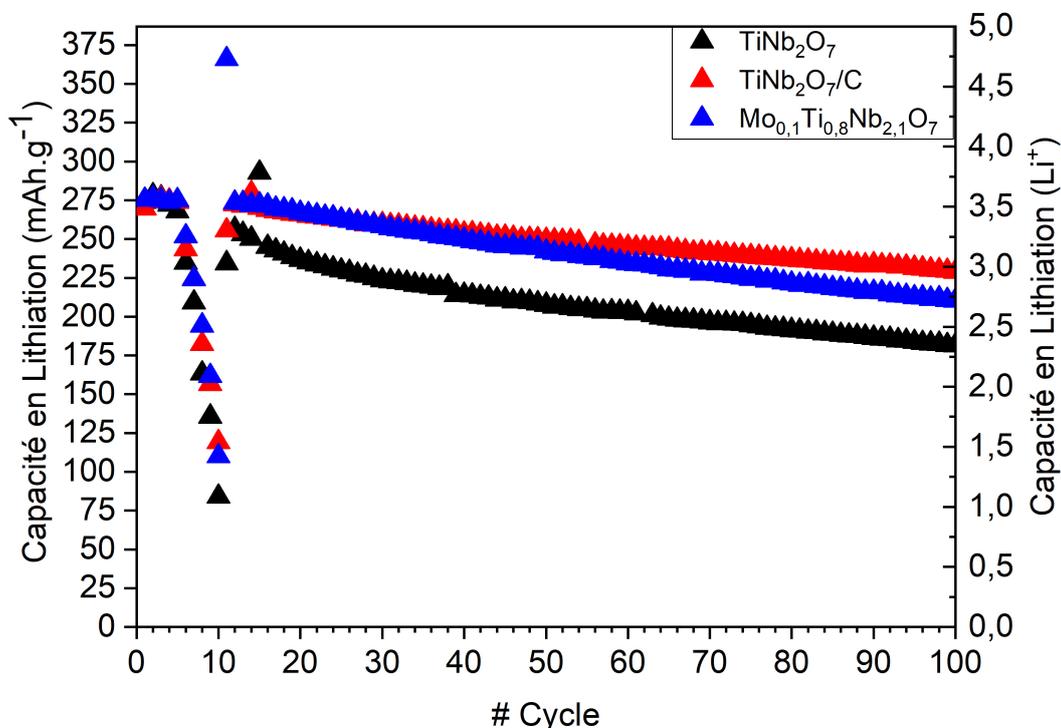


FIGURE 12 – Performances électrochimiques du composé TiNb_2O_7 optimisé, du composé avec revêtement carbone ($\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$) et du composé dopé $\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,8}\text{Nb}_{2,1}\text{O}_7$

Une caractérisation poussée a aussi été menée pour déterminer l'évolution structurale de l'oxyde mixte TiNb_2O_7 en cyclage. La mise en place d'expériences de diffraction des rayons X *in situ* a notamment permis de mettre en lumière une évolution importante de la structure cristallographique avec une dilatation de la maille d'environ 10% en fin de lithiation, principalement en raison de l'augmentation de la dimension de l'axe cristallographique *b*. L'étude des affinements réalisés sur les données via la technique de Le Bail puis de Rietveld a par ailleurs permis de suivre plus précisément l'évolution de la structure en mettant en évidence la variation de longueur entre les sites métalliques non isotropes. Ainsi, nous avons pu identifier de potentiels sites de lithiation en fonction du taux de lithium. Il est par ailleurs intéressant de noter qu'à contrario de la littérature, nous sommes parvenus à la conclusion qu'aucun phénomène biphasique n'apparaissait, et donc que la lithiation se déroulait via trois étapes de solution solide, et ce entre 3 et 0,8 V vs. Li^+/Li .

Toutefois nous n'avons pas été en mesure de constater d'évolution de la structure cristallographique sur des matériaux vieillissants après la réalisation de cycles lents. Ce résultat, en contradiction avec l'évolution de la morphologie des particules et de l'électrode observée *post mortem* par microscopie électronique, nous a conduit à mener des caractérisations via spectroscopie Raman. Il apparaît alors une évolution de la structure entre blocs menant à la disparition des défauts intrinsèques liés à la synthèse. La jonction entre blocs réalisée au travers de tétraèdres NbO_4 se réarrangerait alors, suite à la lithiation profonde, en octaèdres NbO_6 menant ainsi à la disparition de canaux de diffusion rapide des ions lithium dans la maille, tout en conservant une structure cristallographique identique à celle d'origine.

En dernier lieu, une étude sur le dégagement gazeux du composé $TiNb_2O_7$ en cyclage a été réalisée. Cette production de gaz, couramment observée lors de l'emploi de matériaux à base de titane comme électrode négative, est un réel verrou de la technologie.

La génération de gaz a alors été caractérisée aussi bien quantitativement par la méthode de la pesée d'Archimède en stockage calendaire ainsi qu'en cyclage, que qualitativement par spectrométrie de masse *operando*. Il apparaît alors que le volume de gaz produit en cyclage par le composé $TiNb_2O_7$ est plus importante que dans le cas du composé LTO, à masse active égale. Toutefois, du fait d'une capacité en lithiation plus importante, cette production de gaz sur 100 cycles devient alors similaire à celle de $Li_4Ti_5O_{12}$, une fois normalisée par la capacité totale échangée. L'analyse des gaz produits a mis en évidence une production importante de dihydrogène dont l'origine reste encore à déterminer.

Cette étude met en lumière des propriétés électrochimiques particulièrement intéressantes avec notamment une excellente rétention de capacité lors de l'utilisation de régimes élevés ($> 5C$). Toutefois, la modification du comportement observée suite à la réalisation de cycles lents peut à terme poser de réels problèmes quant au développement de cette technologie à plus large échelle et sa commercialisation. Par ailleurs, la production de gaz en cyclage peut s'avérer extrêmement préjudiciable et induire d'importantes problématiques de sécurité en mettant en péril l'intégrité physique des cellules à boîtier rigide et empêchant l'utilisation d'emballages souples.

Dès lors, en vue d'obtenir une technologie suffisamment attrayante d'un point de vue commercial, un premier axe possible de poursuite de recherche devra s'articuler autour de la stabilisation de la structure cristalline du composé afin d'endiguer son réarrangement suite à une lithiation profonde comme nous avons pu l'observer. Une des solutions envisageables est alors l'utilisation d'éléments chimiques tiers pour doper et /ou substituer une partie des atomes métalliques initiaux.

Cette stratégie que nous avons pu tester rapidement a présenté des améliorations sur les performances en cyclage. Toutefois, nos essais préalables ont aussi amené d'autres problématiques comme l'apparition de phases annexes de stœchiométries proches. L'identification d'une composition dopée optimale, permettant la synthèse d'une seule phase stable en cyclage, sera donc nécessaire.

En second lieu, la problématique de la production de gaz en cyclage devra être prise en considération et étudiée plus en détail. Il sera nécessaire de trouver une solution pour garantir une bonne durée de vie de la cellule ainsi que la sécurité des utilisateurs. En premier lieu, l'identification claire de l'origine du dihydrogène produit sera nécessaire. Une expérience utilisant un solvant deutéré a été entreprise dans ce but dans le cadre de la thèse, mais n'a pu donner lieu à des résultats exploitables.

Suite à cela, plusieurs solutions sont envisageables. D'une part, il serait intéressant de mettre au point une nouvelle technique de séchage permettant alors de retirer un maximum d'humidité résiduelle du matériau. Il est également possible d'envisager l'utilisation d'une couche de protection jouant le rôle d'interface entre matériau d'électrode et électrolyte, par exemple par le biais d'un dépôt de carbone comme nous avons pu le présenter ou d'un composé inorganique et conducteur ionique de type LIPON par dépôt PVD. Enfin un travail sur la composition de l'électrolyte et l'utilisation possible d'additifs pourra être envisagé.

En dernier lieu et d'un point de vue plus général sur le système, le choix du matériau d'électrode positive devra être réalisé avec attention. En effet, c'est du choix du couple de matériaux d'électrode positive et négative que découle les propriétés de la batterie notamment sa densité d'énergie et son coût de revient, paramètre critique pour le déploiement d'une nouvelle technologie.

Dans le cadre de notre étude, outre les caractérisations menées en demi-cellule, nous avons pu mesurer les performances d'un système $\text{LiFePO}_4/\text{TiNb}_2\text{O}_7$. Cependant, comme on peut le voir sur la figure 13, bien que LiFePO_4 possède l'avantage de ne pas contenir de Cobalt, il possède un potentiel nettement inférieur aux autres matériaux de cathode.

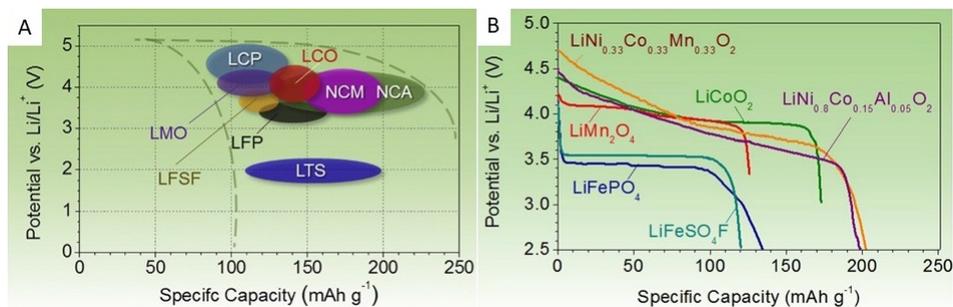


FIGURE 13 – Différents matériaux d'électrode positive [213]

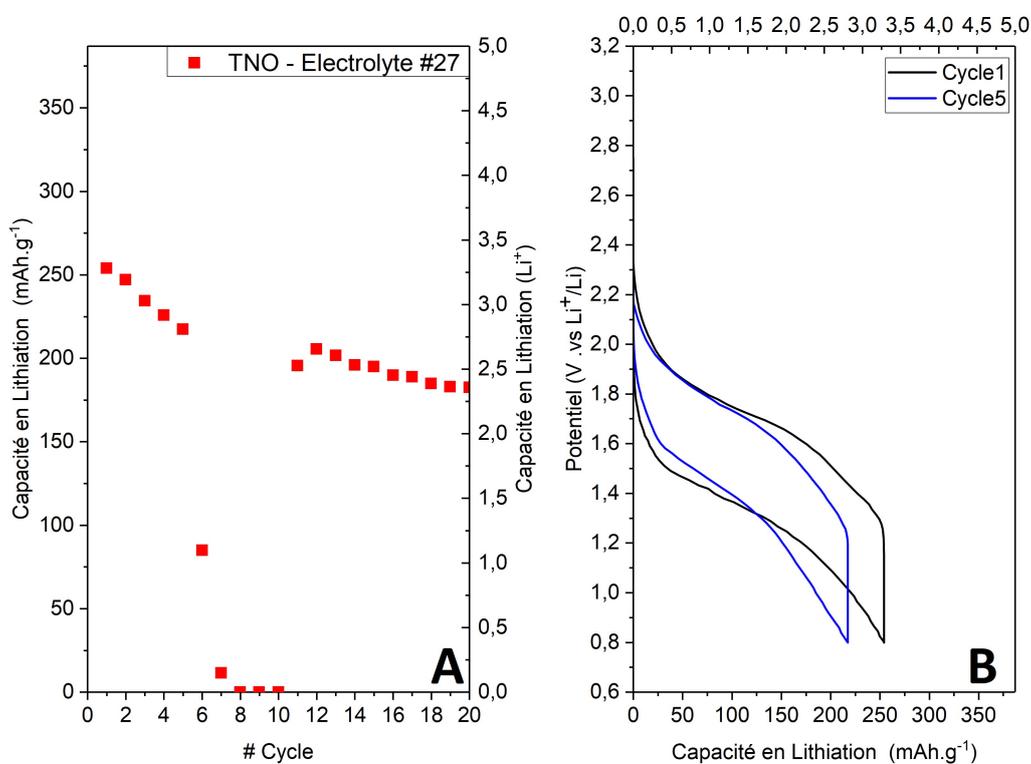
- A) Potentiel de l'électrode en fonction de la capacité pour différents matériaux actifs
- B) Courbe galvanostatique de différentes chimies d'électrodes

Du fait d'un potentiel de travail élevé (1,6 V vs. Li^+/Li pour le TiNb_2O_7), un matériau d'électrode positive à haut potentiel sera nécessaire pour garantir une densité d'énergie suffisante. L'idéal serait alors l'emploi d'un spinelle Lithium Manganèse Nickel de type $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ (LMNO) dont le potentiel de travail est de l'ordre de 4,7 V vs. Li^+/Li . Toutefois, ce matériau n'est pas encore suffisamment mature, notamment pour des problématiques de stabilité des électrolytes à haut potentiel, et une étape importante de recherche et développement sera nécessaire en vue de la mise au point d'un système abouti LMNO/TNO.

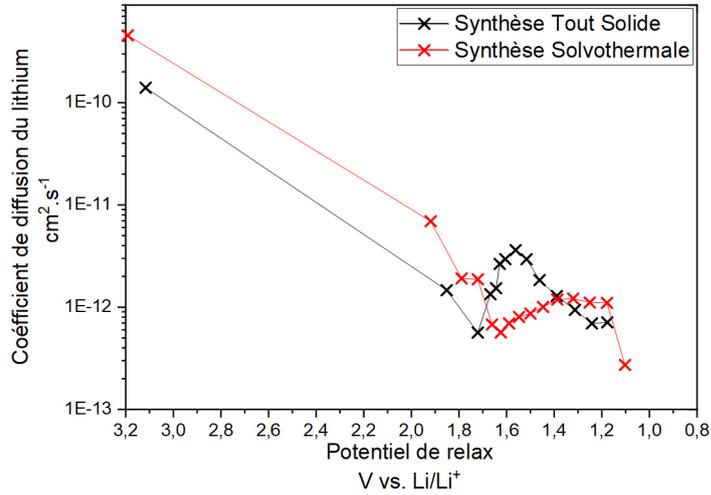
Annexes



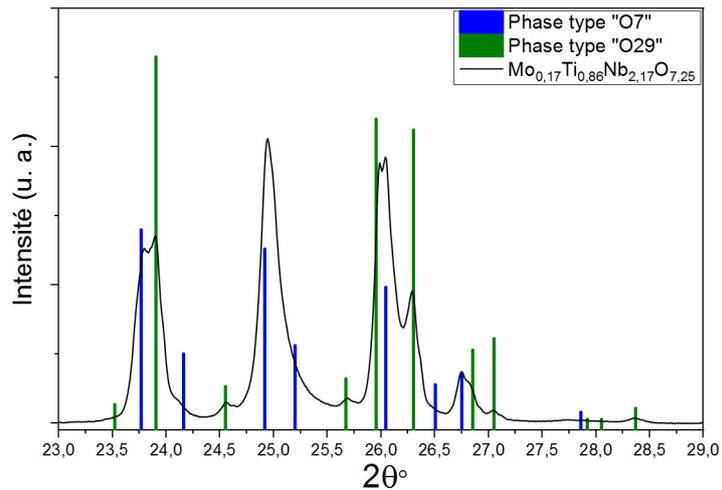
ANNEXE FIG.1 – Gonflement très important de la batterie d'un smartphone Samsung Galaxy Note 7 ayant eu pour conséquence le décollage de l'écran. Ces soucis récurrents de gonflement de cellule, provoquant dans certains cas un départ d'incendie conduira Samsung à retirer ce smartphone du commerce et rappelant 2,5 millions d'appareils [214]



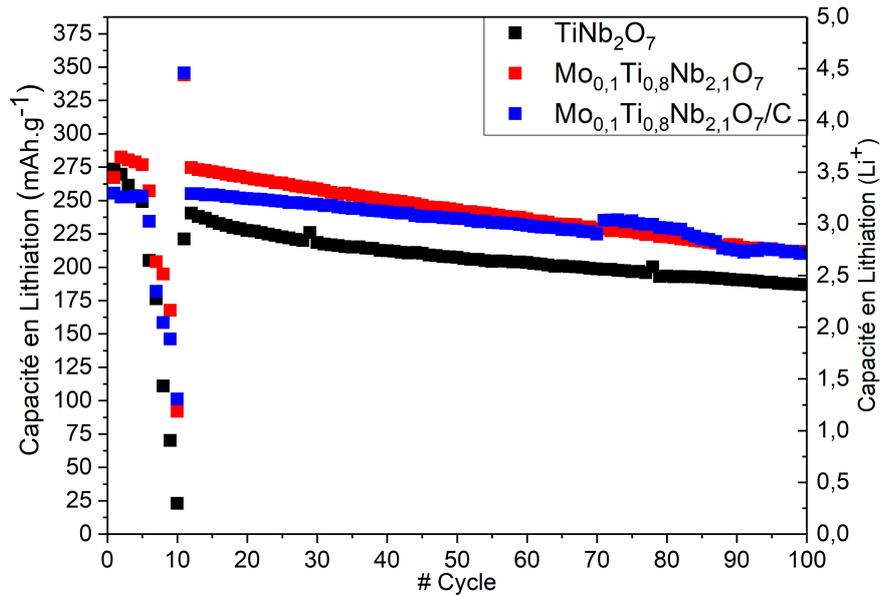
ANNEXE FIG.2 – Essais de l'électrolyte Ref 27 sans DMC utilisé pour l'analyse de gaz *operando* : (A) Capacité en lithiation mesurées pour un début de programme signature et (B) Courbe galvanostatique au 1^{er} et 5^{ème}



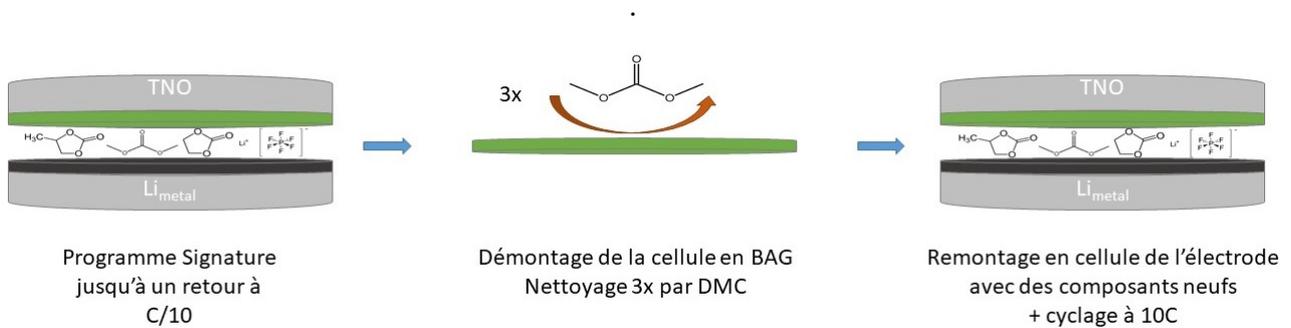
ANNEXE FIG.3 – Coefficient de diffusion du lithium dans le TNO, mesuré par GITT



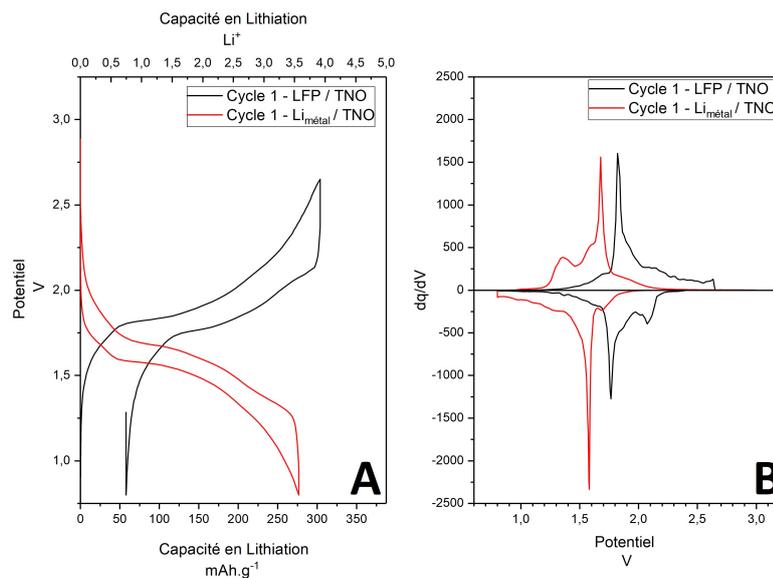
ANNEXE FIG.4 – Diagramme de diffraction des rayons X du Mo_{0,17}Ti_{0,85}Nb_{2,17}O_{7,25}



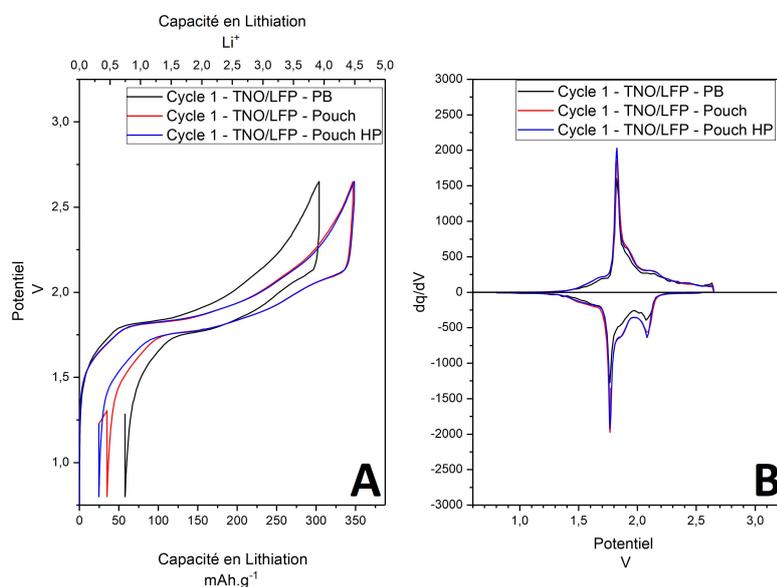
ANNEXE FIG.5 – Comparaison des capacité en décharge pour des composés dopés au molybdène et/ou avec revêtement carbone



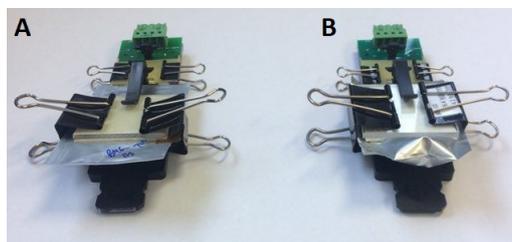
ANNEXE FIG.6 – Démontage, nettoyage et remontage d'une électrode de TNO



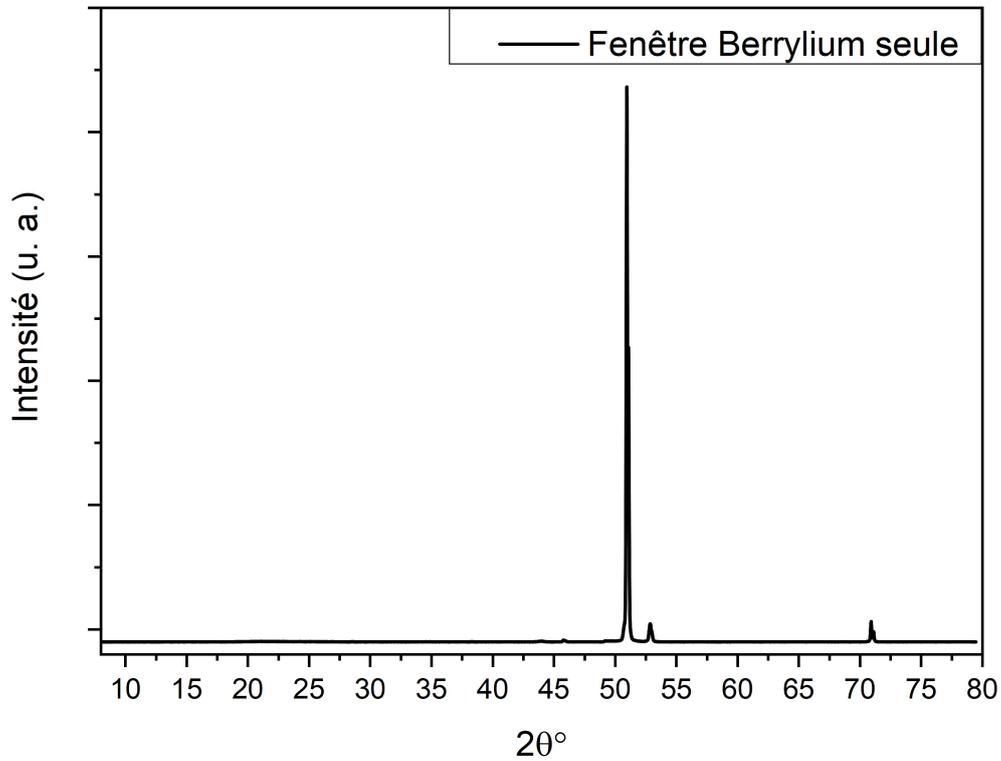
ANNEXE FIG.7 – Courbes galvanostatiques (A) et capacités intégrées (B) pour des piles bouton en fonction de la contre électrode utilisée



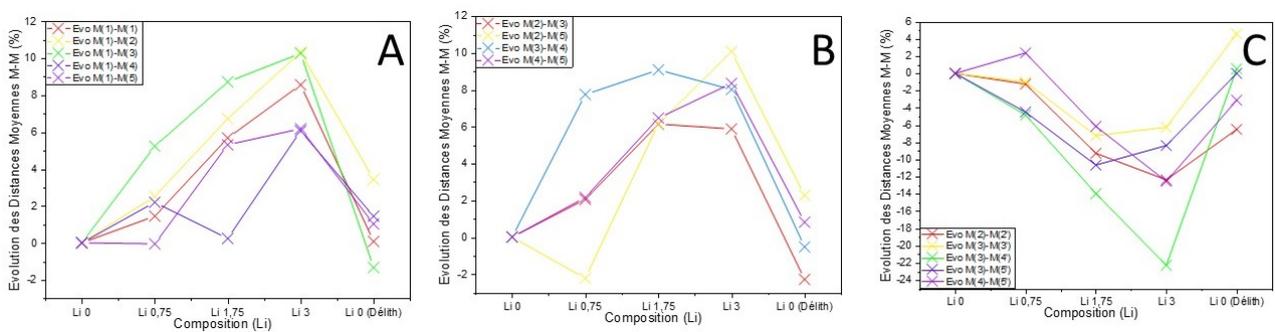
ANNEXE FIG.8 – Courbes galvanostatiques (A) et capacités intégrées (B) pour des cellules LFP/TNO en fonction du type de montage utilisé



ANNEXE FIG.9 – Montage utilisé pour le cyclage des cellule souple en vue d'une mesure de volume de gaz produit :
 A) Cellule sur le porte cellule à l'état initial // B) Cellule sur le porte cellule après cyclage et dégagement d'un volume de gaz important



ANNEXE FIG.10 – Diagramme de diffraction des rayons X de la fenêtre de béryllium seule



ANNEXE FIG.11 – Évolution des paramètres structuraux du $TiNb_2O_7$ au cours de la lithiation :
 A) Distances moyennes Métal-Métal au sein d'un block
 B) Distances moyennes Métal-Métal en bordure de block

Table des figures

1	Ventes envisagées de véhicules électriques pour différents scénarios, de 2018 à 2030 [2] Le premier scénario "New Policies Scenario" suit l'évolution actuelle du marché, le second prend en compte la campagne internationale EV30@30 d'incitation à la transition vers la mobilité électrique Notes : PLDVs (Passenger Light-Duty Vehicles) = Véhicule de tourisme léger; LCVs (Light-commercial vehicles) = Véhicule utilitaire léger; BEV (Battery electric vehicle) = Véhicule tout électrique; PHEV (Plug-in Hybrid Vehicle) = Véhicule hybride rechargeable	7
2	Énergie et quantité moyenne de cobalt par pack batterie pour des véhicules électriques [9]	8
3	Marché des différents matériaux d'électrodes négatives [10]	9
4	Coûts au kilo watt heure des différentes chimies de cellule [11]	9
5	Comparaison des durées de vie de cellule en fonction de leurs chimie d'électrode négative [12]	10
I.1	La structure du graphite et ses feuillets de graphènes	14
I.2	Structure cristalline du LiC_6 [26] (a) Selon le plan AB (b) Selon l'axe c	15
I.3	Représentation schématique de formation et de la composition de la SEI à la surface négative [31] a) Premier modèle dit "en double couche" [32], b) modèle en mosaïque ou " cluster" [33], c) modèle hybride "couche - cluster" [34]	16
I.4	Représentation schématique de la formation d'une dendrite à la surface de l'électrode négative de graphite [45] a) État pristine, b) Nucléation aléatoire du lithium, c) Début de croissance dendritique, d) Apparition de protubérances dendritiques, e) Dissolution des premières dendrites par impulsion à fort courant, aussi connue sous le nom "d'effet fusible" [46], f) État final avant emballage thermique	17
I.5	Représentation schématique de formation de la SEI à la surface des particules de silicium [53]	18
I.6	Structure atomique des différents polymorphes du TiO_2 : a) Rutile, b) Anatase, c) Brookite, d) Bronze, e) Columbite, f) Hollandite, g) Baddeleyite & h) Ramsdellite [57]	19
I.7	a) capacité gravimétrique (C_{gra}) et b) capacité volumique relative (RC_{vol}) pour les matériaux dont la densité est connue [68]	21
I.8	Performances en cyclages de titanates dopés par molybdène et niobium	21
I.9	a) voltamogramme cyclique du composé $\text{TiO}_2\text{-C@CNT}$ à une vitesse de balayage de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$, b) Profil de charge/décharge, c) Test en puissance d) Comparaison des résultats en puissance pour différents matériaux à base de TiO_2	22
I.10	Structures atomiques des trois phases existantes du LTO : a) $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, b) $\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ et c) $\text{Li}_9\text{Ti}_5\text{O}_{12}$	23
I.11	Variation des paramètres de maille de la spinelle $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ lors de la lithiation et délithiation	23
I.12	Performance du LTO en cyclage : a) rétention en puissance pour des régimes de 0,1 à 60C, b) capacité en décharge pour différents régimes allant de 1 à 60C	25
I.13	Gonflement à différentes étapes de l'assemblage d'une cellule souple	25

Développement d'électrodes négatives à base d'oxydes mixtes de Titane et de Niobium pour accumulateurs Li-Ion

I.14	Réaction de réduction des carbonates à la surface du LTO	26
I.15	Diffraction de rayons X sur un échantillon de TiO ₂ anatase mettant en évidence la formation d'une nouvelle phase et volume de gaz produit	26
I.16	Représentation schématique a) de la structure rutile du TiO ₂ , b) d'un octaèdre TiO ₆ [100]	27
I.17	Courbe galvanostatique du RuO ₂	27
I.18	Structure cristalline de différentes compositions présentant une structure de type Wadsley Roth : (a) Nb ₁₂ WO ₃₃ (groupe d'espace C2), (b) Nb ₁₄ W ₃ O ₃₃ (I4/m), (c) Nb ₁₆ W ₅ O ₅₅ (C2) Octaèdre MO ₆ d) en bord de bloc et e) au centre d'un bloc [104]	28
I.19	Performances électrochimiques du HfNb ₂₄ O ₆₂ : a) Voltamétrie Cyclique réalisé à 0,2 mV.s ⁻¹ , b) Courbe de décharge/charge, c) comparaison des performances de divers composés, d) courbe de décharge/charge à différents régimes, e) test en puissance Test de cyclabilité a f) 1C, g) 10C, h) voltamétrie cyclique à régime de balayage croissant et i) relation exponentielle entre le courant de pic des voltamétries cycliques et le régime de balayage	29
I.20	Structure cristallographique des oxydes mixtes Ti/Nb	30
I.22	Dégazage des différents composés TiNb ₂ O ₇ en cellule souple	32
II.1	Formation des interférences constructives lors de la diffraction de rayons X par un échantillon cristallin	39
II.2	Principe d'une mesure par diffraction des rayons X et paramètres physiques utilisés dans la relation de Bragg	39
II.3	Montage utilisé pour les mesures de diffraction des rayons X <i>in situ</i>	41
II.4	Résumé du programme de mesure de diffraction des rayons X <i>in situ</i>	41
II.5	Montage utilisé pour la mesure de densité d'Archimède	46
II.6	Assemblage d'une pile bouton de type 2032	48
II.7	Assemblage d'une cellule souple	49
II.8	Principe d'une étape de titrage galvanostatique	51
III.1	Diagramme de diffraction des rayons X des précurseurs de la synthèse <i>Tout Solide</i>	54
III.2	Granulométries des précurseurs de la synthèse <i>Tout Solide</i>	55
III.3	Cliché MEB du composé TiNb ₂ O ₇ <i>Tout Solide</i> , à un grossissement de 10kx	56
III.4	Cliché MEB du composé TiNb ₂ O ₇ <i>Solvothermal</i> , à un grossissement de 10kx	56
III.7	Capacité en lithiation du composé TiNb ₂ O ₇ synthétisé par voie <i>Tout Solide</i>	58
III.8	Courbe galvanostatique du composé TiNb ₂ O ₇ synthétisé par voie <i>Tout Solide</i>	59
III.9	Capacité en lithiation du composé TiNb ₂ O ₇ synthétisé par voie <i>Solvothermale</i>	60
III.10	Courbe galvanostatique du composé TiNb ₂ O ₇ synthétisé par voie <i>Solvothermale</i>	60
III.11	Principe du broyage à billes	61
III.12	Diagrammes de diffraction des rayons X de TiNb ₂ O ₇ pour différents essais de synthèse	65
III.13	Performances et Granulométrie de TiNb ₂ O ₇ dans le cas d'une synthèse comprenant une étape de broyage à billes	66
III.14	Évolution des courbes galvanostatiques pour une synthèse via broyeur à billes et <i>Tout Solide</i>	66
III.15	Diagrammes de diffraction des rayons X du composé TiNb ₂ O ₇ après différentes conditions de traitement thermique	68
III.16	Courbes ATD de formation de TiNb ₂ O ₇ à partir de différentes techniques de mélange	69
III.17	Précurseurs utilisés pour le revêtement carboné du composite TiNb ₂ O ₇ (TNO/C)	70
III.18	Capacité en lithiation du composite TiNb ₂ O ₇ /C en fonction du taux et du type de précurseur utilisé	70

Table des figures

III.19	Évolution des courbes galvanostatiques pour un composé TiNb_2O_7 avec revêtement carbone (0,85%) réalisé à partir de PVA	71
III.20	Capacité en lithiation de TiNb_2O_7 après un traitement réducteur	71
III.21	Diagramme de diffraction des rayons X des composés dopés selon une stœchiométrie de type $\text{D}_{0,1}\text{Ti}_{0,8}\text{Nb}_{2,1}\text{O}_7$	73
III.22	Diagramme de diffraction des rayons X du composé $\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,8}\text{Nb}_{2,1}\text{O}_7$	74
III.23	Capacités en lithiation du composé $\text{B}_{0,1}\text{Ti}_{0,8}\text{Nb}_{2,1}\text{O}_7$ à différents régimes	74
III.24	Capacités en lithiation du composé $\text{Mo}_{0,1}\text{Ti}_{0,8}\text{Nb}_{2,1}\text{O}_7$ à différents régimes	75
III.25	Capacité en lithiation du composé $\text{Al}_{0,1}\text{Ti}_{0,8}\text{Nb}_{2,1}\text{O}_7$ à différents régimes	76
III.26	Procédé de synthèse optimisé du composé TiNb_2O_7	77
III.27	Procédé de synthèse optimisé du composite $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$	77
IV.1	Capacité en lithiation de TiNb_2O_7 en fonction du programme de test utilisé	79
IV.2	Capacité en lithiation à 10C d'une électrode ayant subi des cycles lents	80
IV.3	Capacité en lithiation, après cyclage à C/10 avec limitation de la profondeur de décharge à 120 mAh.g^{-1} (I) puis cyclée sans restriction à 10C (II) et 5C (III)	81
IV.4	Comparaisons des capacités insérées à 10C après une phase de cyclage à faible régime avec et sans contrainte de cyclage	81
IV.5	Évolution de la capacité en lithiation à 10C après 5 cycles à différents potentiels de coupure, allant de 1,5 à 0,8 V vs. Li^+/Li	82
IV.6	Type de site accueillant des atomes métalliques dans une structure de Wadley-Roth à 3×3	83
IV.7	Performances en cyclage d'une électrode de TiNb_2O_7 à différentes températures A) Capacité en lithiation mesurée à -20, 22 et 55 °C B) Courbes galvanostatiques du 1 ^{er} cycle et du 5 ^{ème} cycle à un régime de C/10 mesurées à -20, 22 et 55 °C	84
IV.8	A) Courbe voltampérométrique obtenue pour différents potentiels de coupure B) Courbe de potentiel en fonction de la capacité pour différents potentiels de coupure	86
IV.9	A) Courbe voltampérométrique obtenue pour différentes vitesses de balayage B) Courbe de potentiel en fonction de la capacité pour différentes vitesses de balayage	87
IV.10	Évolution du courant de pic en réduction et en oxydation en fonction de la vitesse de balayage	88
IV.11	Courant total mesuré (Exp) et calculé (Calc) ainsi que la contribution capacitive déterminée pour une vitesse de balayage de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$	89
IV.12	Voltampérométrie cyclique successive (A) et <i>mono</i> étape (B)	90
IV.13	Évolution du courant de pic en réduction et en oxydation pour la série <i>mono</i> étape en fonction de la vitesse de balayage	91
IV.14	Courant total mesuré (Exp) et calculé (Calc) ainsi que la contribution capacitive déterminée pour une vitesse de balayage de $0,1 \text{ mV.s}^{-1}$	92
IV.15	Courbe potentiostatique complète de la première lithiation d'un titrage galvanostatique (GITT) réalisé sur une électrode de TiNb_2O_7 "pilote" par pas de 0,05 Li à un régime de C/20 et exemple d'une phase de lithiation suivie de sa relaxe	92
IV.16	Courbe potentiostatique à l'équilibre des trois premières lithiations résultants d'un titrage galvanostatique (GITT) réalisé par pas de 0,05 Li à un régime de C/20 sur une électrode de TiNb_2O_7 "pilote"	93
IV.17	Coefficient de diffusion du lithium dans une électrode TiNb_2O_7 déterminé par GITT A) En fonction du potentiel de relaxe en V vs. Li^+/Li B) En fonction du taux de lithium inséré en $\text{Li}^+/\text{formule}$	94
IV.18	Courbe potentiostatique d'une cellule à trois électrodes $\text{LiFePO}_4/\text{Lithium métal}/\text{TiNb}_2\text{O}_7$	95

IV.19	A) Courbe voltampérométrique obtenue pour différents potentiels de coupure face à une contre électrode de LFP B) Courbe de potentiel en fonction de la capacité pour différents potentiels de coupure	95
IV.20	Étude des performances en cyclage de piles bouton en fonction de la contre-électrode	96
IV.21	Étude des performances en cyclage de piles bouton en fonction du type de montage	97
IV.22	Capacité en lithiation du composé $TiNb_2O_7$ face à une contre-électrode de LFP en fonction du programme de test utilisé	98
IV.23	Observation MEB sur une électrode pristine de $TiNb_2O_7$, grossissement x 5 000	99
IV.24	Observation MEB sur une électrode pristine de $TiNb_2O_7$, grossissement x 20 000	99
IV.25	Observation MEB en tranche sur une électrode pristine de $TiNb_2O_7$, grossissement x 2 500	100
IV.26	Observation MEB sur une électrode <i>post mortem</i> de $TiNb_2O_7$, grossissement x 5 000	100
IV.27	Observation MEB sur une électrode <i>post mortem</i> de $TiNb_2O_7$, grossissement x 25 000	101
IV.28	Observation MEB en tranche sur une électrode <i>post mortem</i> de $TiNb_2O_7$, grossissement x 2 500	101
IV.29	Observation MEB en tranche sur une électrode <i>post mortem</i> de $TiNb_2O_7$ cyclée à 10C sur 200 cycles, grossissement x 5 000	102
IV.30	Observation MEB en tranche sur une électrode <i>post mortem</i> de $TiNb_2O_7$ cyclée à C/10 avec une limitation de capacité insérée équivalente à 120 mAh.g ⁻¹ , grossissement x 10 000	102
IV.31	Observation MEB sur une électrode <i>post mortem</i> de Mo-TNO, grossissement x 10 000	103
IV.32	Diffractogramme de rayons X d'électrode de $TiNb_2O_7$ <i>post mortem</i> après 25, 50 et 100 cycles à C/10 entre 3 et 0,8V Li ⁺ /Li	104
IV.33	Diffractogramme aux rayons X d'électrode de $TiNb_2O_7$ <i>post mortem</i> après 25 cycles à C/10 entre 3 et 1,3, 1,2, 1,1 et 0,8V Li ⁺ /Li	105
V.1	Diagramme de diffraction des rayons X de haute précision et affinement par la méthode de Le Bail	109
V.2	Diagramme de diffraction des rayons X de haute précision et affinement par la méthode de Rietveld	110
V.3	Structure affinée du composé $TiNb_2O_7$ étudié	110
V.4	Nomenclature utilisée pour l'identification des octaèdres MO_6 au sein d'un bloc	111
V.5	Diagramme de diffraction des rayons X en fonction du taux de lithiation et la courbe d'électrochimie à l'équilibre associée	113
V.6	Carte d'intensité de diffraction des rayons X en fonction du taux de lithiation . .	114
V.7	Diagramme de diffraction des rayons X haute résolution temporelle en fonction du taux de lithiation et la courbe d'électrochimie associée	115
V.8	Carte d'intensité haute résolution temporelle de diffraction des rayons X en fonction du taux de lithiation	116
V.9	Paramètres de maille après affinement via JANA2006 des axes <i>a</i> (A), <i>b</i> (B), <i>c</i> (C) et angle β (D) en fonction du taux de lithium au sein du composé $TiNb_2O_7$. . .	117
V.10	Diagramme de diffraction des rayons X et affinement par la méthode de Rietveld du composé $Li_{1,25}TiNb_2O_7$ en cellule <i>in situ</i>	118
V.11	Diagramme de diffraction des rayons X et affinement par la méthode de Rietveld du composé $TiNb_2O_7$ en cellule <i>in situ</i>	119
V.12	Modèle 3D issu de la méthode de Rietveld du composé $TiNb_2O_7$ en cellule <i>in situ</i>	121

Table des figures

V.13	Structures issues des affinements par méthode de Rietveld pour différents taux de lithium insérés : A,E non lithiés, B= 0.75 Li, C= 1,75 Li et D complètement lithié (Li =3) Les carrés verts présentent les blocs de dimension 3x3xn caractéristique des structure de Wadsley-Roth, les carrés bleu représentent les blocs décalés d'une demi maille dans le plan	121
V.14	Évolution des distances entre positions atomiques du composé $TiNb_2O_7$ au cours de la lithiation : A) Distances moyennes Métal-Métal au sein d'un bloc, par rapport au centre B) Distances moyennes Métal-Métal en bordure de bloc C) Distances moyennes Métal-Métal entre différents blocs	123
V.15	Structure cristalline d'un composé $Li_{3,33}TiNb_2O_7$ obtenue par diffractions des neutrons. La position des atomes de lithium est matérialisée par des sphères sombres [112]	124
V.16	Digramme de diffraction des rayons X Initial et Final	125
V.17	Résumé des performances électrochimique du composé $TiNb_2O_7$ en cyclage dans une cellule destinée aux mesures DRX <i>in situ</i> : A) Capacité en lithiation à différents régimes B) Courbe galvanostatique en décharge, mesurée à un régime de C/10 C) Courbe galvanostatique en décharge, lors du test en puissance, c'est à dire C/2 et C et D) Courbe galvanostatique en décharge, <i>post</i> puissance, mesurée à un régime de C/10	126
V.18	Diffractogrammes aux rayons X réalisés sur la cellule <i>in situ</i> à l'état initial puis après 5 cycles à C/10, une rampe en puissance composée de trois cycles à C/2, C et 3C, puis de nouveau 5 cycles à C/10	128
V.19	Paramètres de maille après affinement via JANA2006 des axes a (A), b (B), c (C) et angle β (D) après cyclage à différents régimes	129
V.20	Courbes galvanostatiques mesurées sur des électrodes de $TiNb_2O_7$ à C/100, C/10 et 10C pour une capacité insérée limitée à 120 mAh.g ⁻¹	130
V.21	Diffractogrammes au rayons X des électrodes <i>post mortem</i> lithiées	131
V.22	Paramètres de maille après affinement via JANA2006 des axes a (A), b (B), c (C) et angle β (D) après lithiation à 120 mAh.g ⁻¹ à différents régimes	132
V.23	Cellule pour l'analyse de composé sensible à l'air en spectroscopie Raman	133
V.24	Courbe galvanostatique à l'équilibre de lithiation et de délithiation du $TiNb_2O_7$ en cellule Swagelock	133
V.25	Spectre Raman acquis sur les composés $TiNb_2O_7$ pristine et <i>post mortem</i>	134
V.26	Processus supposé de dégradation du composé $TiNb_2O_7$ en cyclage à lithiation profonde A) Structure initiale du composé $TiNb_2O_7$ comportant des défauts structuraux NbO_4 B) Structure en cours de lithiation profonde : apparition de contraintes sur les plans formés par les tétraèdres de NbO_4 C) Structure finale après délithiation : suite aux fortes contraintes les tétraèdres de NbO_4 ont disparu laissant place à une structure sans défaut cristallin	135
VI.1	Volume de gaz produit par gramme de matériau actif en stockage calendaire	138
VI.2	Capacité en décharge et volume de gaz produit par gramme de matériau actif dans le cas de deux enductions de $TiNb_2O_7$ réalisées par différentes techniques et comparées à une électrode de LTO, matériau référence	139
VI.3	Capacité en décharge et volume de gaz produit par gramme de matériau actif pour deux échantillons de $TiNb_2O_7$, avec ou sans revêtement de carbone	140
VI.4	Capacité en décharge et volume de gaz produit par gramme de matériau actif pour deux échantillons dopés : $Mo_{0,1}TiNb_2O_7$ et $B_{0,1}TiNb_2O_7$	141
VI.5	Capacité en décharge et volume de gaz produit par gramme de matériau actif dans le cas d'un électrolyte standard « sec » et d'un électrolyte hydraté	142
VI.6	Histogramme récapitulatif du volume de gaz total produit par gramme de matériau actif et par mAh échangé par gramme de matériau actif	143

VI.7	Cellule El-Cell @utilisée pour l'analyse des gaz produits en cyclage, A) démontée et B) assemblée	144
VI.8	Mesure de gaz <i>operando</i> par spectrométrie de masse A) H ₂ , B) C ₂ H ₄ , C) H ₂ O, D) CO, E) C ₃ H ₆ , F) CO ₂	144
VI.9	Composés chimiques présents dans l'électrolyte (a) : Hexafluorophosphate de Lithium, sel utilisé comme source de lithium dans l'électrolyte (b) : Carbonate d'éthylène, solvant (c) : Carbonate de propylène, solvant (d) : Carbonate de diméthyle, solvant	145
VI.10	Réactions de réduction des solvants de l'électrolyte via une catalyse par les cations Ti ⁴⁺ de surface	147
11	Procédé de synthèse optimisé du composé TiNb ₂ O ₇	149
12	Performances électrochimiques du composé TiNb ₂ O ₇ optimisé, du composé avec revêtement carbone (TiNb ₂ O ₇ /C) et du composé dopé Mo _{0,1} Ti _{0,8} Nb _{2,1} O ₇ .	150
13	Différents matériaux d'électrode positive [213] A) Potentiel de l'électrode en fonction de la capacité pour différents matériaux actifs B) Courbe galvanostatique de différentes chimies d'électrodes	152
Annexe Fig.1	Gonflement très important de la batterie d'un smartphone Samsung Galaxie Note 7 ayant eu pour conséquence le décollement de l'écran. Ces soucis récurrents de gonflement de cellule, provoquant dans certain cas un départ d'incendie conduira Samsung à retirer ce smartphone du commerce et rappelant 2,5 millions d'appareils [214]	153
Annexe Fig.2	Essais de l'électrolyte Ref 27 sans DMC utilisé pour l'analyse de gaz <i>operando</i> : (A) Capacité en lithiation mesurées pour un début de programme signature et (B) Courbe galvanostatique au 1 ^{er} et 5 ^{ème}	153
Annexe Fig.3	Coefficient de diffusion du lithium dans le TNO, mesuré par GITT	154
Annexe Fig.4	Diagramme de diffraction des rayons X du Mo _{0,17} Ti _{0,85} Nb _{2,17} O _{7,25}	154
Annexe Fig.5	Comparaison des capacité en décharge pour des composés dopés au molybdène et/ou avec revêtement carbone	155
Annexe Fig.6	Démontage, nettoyage et remontage d'une électrode de TNO	155
Annexe Fig.7	Courbes galvanostatiques (A) et capacités intégrées (B) pour des piles bouton en fonction de la contre électrode utilisée	155
Annexe Fig.8	Courbes galvanostatiques (A) et capacités intégrées (B) pour des cellules LFP/TNO en fonction du type de montage utilisé	156
Annexe Fig.9	Montage utilisé pour le cyclage des cellule souple en vue d'une mesure de volume de gaz produit : A) Cellule sur le porte cellule à l'état initial// B) Cellule sur le porte cellule après cyclage et dégagement d'un volume de gaz important	156
Annexe Fig.10	Diagramme de diffraction des rayons X de la fenêtre de béryllium seule	157
Annexe Fig.11	Évolution des paramètres structuraux du TiNb ₂ O ₇ au cours de la lithiation : A) Distances moyennes Métal-Métal au sein d'un block B) Distances moyennes Métal-Métal en bordure de block	157

Liste des tableaux

I.1	Chimies d'électrodes positives utilisées dans les batteries Lithium-Ions	13
I.2	Performance électrochimique de l'oxyde TiO_2 en fonction de la phase utilisée [59]	20
I.3	Données cristallographiques pour le LTO, spinelle et rock salt	24
I.4	Répartition des atomes métalliques dans la maille du TiNb_2O_7	30
I.5	Performances électrochimiques et axes d'amélioration pour différentes compositions d'oxyde mixte Titane - Niobium [126]	34
III.1	S_{BET} , diamètres de particules calculés et mesurés en fonction de la voie de synthèse utilisée	56
IV.1	Type et composition des sites métalliques obtenue par diffraction des neutrons [176]	83
IV.2	Résumé des performances initiales et de leurs évolutions lors du cyclage en fonction de la température	84
IV.3	Résultats des régressions réalisé sur les courbes d'évolution du courant de pic en réduction et en oxydation en fonction de la vitesse de balayage	87
IV.4	Détermination des régimes de cyclage équivalents subis par l'électrode de TiNb_2O_7	90
IV.5	Résultats des régressions réalisées sur les courbes d'évolution du courant de pic en réduction et en oxydation pour la série mono étape en fonction de la vitesse de balayage	91
V.1	Paramètres structuraux du modèle 3D du composé TiNb_2O_7	111
V.2	Distances sites métalliques-oxygènes pour les différents octaèdres M- O_6 présents dans la structure du composé TiNb_2O_7	112
V.3	Paramètres structuraux du composé TiNb_2O_7 obtenus en cellule <i>in situ</i> et variation avec le modèle affiné sur poudre	120

Bibliographie

- [1] Clean Energy Ministerial. EV30/30 increasing uptake of electric vehicles.
- [2] IEA. IEA (2020), World Energy Outlook 2020, 2020.
- [3] Sarah Lozanova. 6 Issues Facing Electric Vehicles.
- [4] François Lemaur. Voitures hybrides rechargeables : avantages et inconvénients, July 2020.
- [5] Renault. Simulateur de temps de chargement de votre Nouvelle ZOE, 2021.
- [6] ZePlug. Combien coûte réellement une voiture électrique?, April 2020.
- [7] Meike Fleischhammer, Thomas Waldmann, Gunther Bisle, Björn-Ingo Hogg, and Margret Wohlfahrt-Mehrens. Interaction of cyclic ageing at high-rate and low temperatures and safety in lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 274 :432–439, January 2015.
- [8] Tesla Modèle S P100D, 2021.
- [9] Michael Torregrossa. Voiture électrique : la question du cobalt au cœur d'un rapport européen, November 2018.
- [10] Christophe Pillot. The Rechargeable Battery Market and Main Trends 2016-2025, March 2017.
- [11] Gaojie Xu, Pengxian Han, Shanmu Dong, Haisheng Liu, Guanglei Cui, and Liquan Chen. $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based energy conversion and storage systems : Status and prospects. *Coordination Chemistry Reviews*, 343 :139–184, July 2017.
- [12] Norio Takami, Kazuki Ise, Yasuhiro Harada, Takuya Iwasaki, Takashi Kishi, and Keigo Hoshina. High-energy, fast-charging, long-life lithium-ion batteries using TiNb_2O_7 anodes for automotive applications. *Journal of Power Sources*, 396 :429–436, August 2018.
- [13] Cornelia Breitung and Karen Swider-Lyons. *Springer handbook of electrochemical energy*. Springer Berlin Heidelberg, New York, NY, 1st edition edition, 2016.
- [14] Erik J. Berg, Claire Villevieille, Daniel Streich, Sigita Trabesinger, and Petr Novák. Rechargeable batteries : Grasping for the limits of chemistry. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(14) :A2468–A2475, 2015.
- [15] Gilbert N. Lewis and Frederick G. Keyes. The potential of the Lithium electrode. *Journal of the American Chemical Society*, 35(4) :340–344, 1913.
- [16] Michel Armand and J.-M. Tarascon. Building better batteries. *Nature*, 451(7179) :652–657, 2008.
- [17] Celina Mikolajczak, Michael Kahn, Kevin White, and Richard Thomas Long. *Lithium-ion batteries hazard and use assessment*. Springer Science & Business Media, 2012.
- [18] Michael Buser and Jochen Mähliß. *Batteries au lithium Sécurité des batteries au lithium : Connaître les risques et mieux prévenir les sinistres*, volume 1. Risk Expert, August 2016.
- [19] Charles Monroe and John Newman. Dendrite Growth in Lithium/Polymer Systems. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(10) :A1377, 2003.
- [20] Kevin N. Wood, Eric Kazyak, Alexander F. Chadwick, Kuan-Hung Chen, Ji-Guang Zhang, Katsuyo Thornton, and Neil P. Dasgupta. Dendrites and Pits : Untangling the Complex Behavior of Lithium Metal Anodes through Operando Video Microscopy. *ACS Central Science*, 2(11) :790–801, November 2016.

-
- [21] C. John Wen. Thermodynamic and Mass Transport Properties of "LiAl". *Journal of The Electrochemical Society*, 126(12) :2258, 1979.
- [22] M. Stanley Whittingham and Robert A. Huggins. Measurement of Sodium Ion Transport in Beta Alumina Using Reversible Solid Electrodes. *The Journal of Chemical Physics*, 54(1) :414–416, January 1971.
- [23] Stanley Whittingham. Electrical Energy Storage and Intercalation Chemistry. *Science*, 192(4244) :1126–1127, June 1976.
- [24] B. T. Kelly. *Physics of graphite*. Applied Science, London; Englewood, N.J, 1981.
- [25] Zaheen Ullah Khan, Ayesha Kausar, and Hidayat Ullah. A Review on Composite Papers of Graphene Oxide, Carbon Nanotube, Polymer/GO, and Polymer/CNT : Processing Strategies, Properties, and Relevance. *Polymer-Plastics Technology and Engineering*, 55(6) :559–581, April 2016.
- [26] J. Langer, V. Epp, P. Heitjans, F. A. Mautner, and M. Wilkening. Lithium motion in the anode material LiC₆ as seen via time-domain ⁷Li NMR. *Phys. Rev. B*, 88(9) :094304, September 2013.
- [27] Kang Xu. Nonaqueous Liquid Electrolytes for Lithium-Based Rechargeable Batteries. *Chem. Rev.*, 104(10) :4303–4418, October 2004.
- [28] S. Malmgren, K. Ciosek, M. Hahlin, T. Gustafsson, M. Gorgoi, H. Rensmo, and K. Edström. Comparing anode and cathode electrode/electrolyte interface composition and morphology using soft and hard X-ray photoelectron spectroscopy. *Electrochimica Acta*, 97 :23–32, May 2013.
- [29] Seong Jin An, Jianlin Li, Claus Daniel, Debasish Mohanty, Shrikant Nagpure, and David L. Wood. The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling. *Carbon*, 105 :52–76, August 2016.
- [30] Magali Gauthier, Thomas J. Carney, Alexis Grimaud, Livia Giordano, Nir Pour, Hao-Hsun Chang, David P. Fenning, Simon F. Lux, Odysseas Paschos, Christoph Bauer, Filippo Maglia, Saskia Lupart, Peter Lamp, and Yang Shao-Horn. Electrode–Electrolyte Interface in Li-Ion Batteries : Current Understanding and New Insights. *J. Phys. Chem. Lett.*, 6(22) :4653–4672, November 2015.
- [31] Zhuobin Yu, Eric R. Waclawik, Zhijian Wang, Xianmo Gu, Yong Yuan, and Zhanfeng Zheng. Dual modification of TiNb₂O₇ with nitrogen dopants and oxygen vacancies for selective aerobic oxidation of benzylamine to imine under green light. *J. Mater. Chem. A*, 5(9) :4607–4615, 2017.
- [32] E. Peled. Film forming reaction at the lithium/electrolyte interface. *Journal of Power Sources*, 9(3) :253–266, January 1983.
- [33] E. Peled. Advanced Model for Solid Electrolyte Interphase Electrodes in Liquid and Polymer Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 144(8) :L208, 1997.
- [34] Kristina Edström, Marie Herstedt, and Daniel P. Abraham. A new look at the solid electrolyte interphase on graphite anodes in Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 153(2) :380–384, February 2006.
- [35] Kang Xu. Toward Reliable Values of Electrochemical Stability Limits for Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 146(11) :4172, 1999.
- [36] Johannes Wandt, Anna Freiberg, Rowena Thomas, Yelena Gorlin, Armin Siebel, Roland Jung, Hubert A. Gasteiger, and Moniek Tromp. Transition metal dissolution and deposition in Li-ion batteries investigated by operando X-ray absorption spectroscopy. *J. Mater. Chem. A*, 4(47) :18300–18305, 2016.
- [37] Doron Aurbach, Arie Zaban, Yosef Gofer, Yair Ein Ely, Idit Weissman, Orit Chusid, and Oleg Abramson. Recent studies of the lithium-liquid electrolyte interface Electrochemical, morphological and spectral studies of a few important systems. *Journal of Power Sources*, 54(1) :76–84, 1995.
- [38] J.R. Dahn, A.K. Sleight, Hang Shi, J.N. Reimers, Q. Zhong, and B.M. Way. Dependence of the electrochemical intercalation of lithium in carbons on the crystal structure of the carbon. *Electrochimica Acta*, 38(9) :1179–1191, June 1993.
-

- [39] M Scarselli, P Castrucci, and M De Crescenzi. Electronic and optoelectronic nano-devices based on carbon nanotubes. *J. Phys. : Condens. Matter*, 24(31) :313202, August 2012.
- [40] Wu Xu, Jiulin Wang, Fei Ding, Xilin Chen, Eduard Nasybulin, Yaohui Zhang, and Ji-Guang Zhang. Lithium metal anodes for rechargeable batteries. *Energy Environ. Sci.*, 7(2) :513–537, 2014.
- [41] Qiang Shi, Shuai Heng, Qunting Qu, Tian Gao, Weijie Liu, Li Hang, and Honghe Zheng. Constructing an elastic solid electrolyte interphase on graphite : a novel strategy suppressing lithium inventory loss in lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 5(22) :10885–10894, 2017.
- [42] Xuning Feng, Minggao Ouyang, Xiang Liu, Languang Lu, Yong Xia, and Xiangming He. Thermal runaway mechanism of lithium ion battery for electric vehicles : A review. *Energy Storage Materials*, 10 :246–267, January 2018.
- [43] Jianwu Wen, Yan Yu, and Chunhua Chen. A Review on Lithium-Ion Batteries Safety Issues : Existing Problems and Possible Solutions. *Mat Express*, 2(3) :197–212, September 2012.
- [44] Doron Aurbach, Ella Zinigrad, Yaron Cohen, and Hanan Teller. A short review of failure mechanisms of lithium metal and lithiated graphite anodes in liquid electrolyte solutions. *Solid state ionics*, 148(3) :405–416, 2002.
- [45] Ruidie Zhu, Jiemin Feng, and Zhansheng Guo. In Situ Observation of Dendrite Behavior of Electrode in Half and Full Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 166(6) :A1107–A1113, 2019.
- [46] Michel Rosso, Claire Brissot, Anna Teyssot, Mickaël Dollé, Lucas Sannier, Jean-Marie Tarascon, Renaud Bouchet, and Stéphane Lascaud. Dendrite short-circuit and fuse effect on Li/polymer/Li cells. *Electrochimica Acta*, 51(25) :5334–5340, July 2006.
- [47] Pankaj Arora. Mathematical Modeling of the Lithium Deposition Overcharge Reaction in Lithium-Ion Batteries Using Carbon-Based Negative Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 146(10) :3543, 1999.
- [48] Maureen Tang, Paul Albertus, and John Newman. Two-Dimensional Modeling of Lithium Deposition during Cell Charging. *J. Electrochem. Soc.*, 156(5) :A390, 2009.
- [49] Zhansheng Guo, Jianyu Zhu, Jiemin Feng, and Shiyu Du. Direct in situ observation and explanation of lithium dendrite of commercial graphite electrodes. *RSC Adv.*, 5(85) :69514–69521, 2015.
- [50] Cai Shen, Guohong Hu, Ling-Zhi Cheong, Shiqiang Huang, Ji-Guang Zhang, and Deyu Wang. Direct Observation of the Growth of Lithium Dendrites on Graphite Anodes by Operando EC-AFM. *Small Methods*, 2(2) :1700298, February 2018.
- [51] Martin Winter and Jürgen O. Besenhard. Electrochemical lithiation of tin and tin-based intermetallics and composites. *Electrochimica Acta*, 45(1-2) :31–50, September 1999.
- [52] Biao Zhang, Zhen-Dong Huang, Sei Woon Oh, and Jang-Kyo Kim. Improved rate capability of carbon coated $\text{Li}_{3.9}\text{Sn}_{0.1}\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ porous electrodes for Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 196(24) :10692–10697, December 2011.
- [53] Hui Wu, Gerentt Chan, Jang Wook Choi, Ill Ryu, Yan Yao, Matthew T. McDowell, Seok Woo Lee, Ariel Jackson, Yuan Yang, Liangbing Hu, and Yi Cui. Stable cycling of double-walled silicon nanotube battery anodes through solid–electrolyte interphase control. *Nature Nanotech*, 7(5) :310–315, May 2012.
- [54] Zhao-Hui Wu, Juan-Yu Yang, Bing Yu, Bi-Meng Shi, Chun-Rong Zhao, and Zhang-Long Yu. Self-healing alginate–carboxymethyl chitosan porous scaffold as an effective binder for silicon anodes in lithium-ion batteries. *Rare Met.*, 38(9) :832–839, September 2019.
- [55] Eun-Ho Lee, Jang-Hoon Park, Ju-Hyun Cho, Sung-Ju Cho, Dong Wook Kim, He Dan, Yongku Kang, and Sang-Young Lee. Direct ultraviolet-assisted conformal coating of nanometer-thick poly(tris(2-(acryloyloxy)ethyl) phosphate) gel polymer electrolytes on high-voltage $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cathodes. *Journal of Power Sources*, 244 :389–394, December 2013.
- [56] Tong Zhu and Shang-Peng Gao. The Stability, Electronic Structure, and Optical Property of TiO_2 Polymorphs. *J. Phys. Chem. C*, 118(21) :11385–11396, May 2014.

- [57] Vanchiappan Aravindan, Yun-Sung Lee, Rachid Yazami, and Srinivasan Madhavi. TiO₂ polymorphs in 'rocking-chair' Li-ion batteries. *Materials Today*, 18(6) :345–351, July 2015.
- [58] Xinjian Feng, Karthik Shankar, Oomman K. Varghese, Maggie Paulose, Thomas J. Latempa, and Craig A. Grimes. Vertically Aligned Single Crystal TiO₂ Nanowire Arrays Grown Directly on Transparent Conducting Oxide Coated Glass : Synthesis Details and Applications. *Nano Lett.*, 8(11) :3781–3786, November 2008.
- [59] Zheng Liu, Yuri G. Andreev, A. Robert Armstrong, Sergio Brutti, Yu Ren, and Peter G. Bruce. Nanostructured TiO₂(B) : the effect of size and shape on anode properties for Li-ion batteries. *Progress in Natural Science : Materials International*, 23(3) :235–244, June 2013.
- [60] Y.-S. Hu, L. Kienle, Y.-G. Guo, and J. Maier. High Lithium Electroactivity of Nanometer-Sized Rutile TiO₂. *Adv. Mater.*, 18(11) :1421–1426, June 2006.
- [61] I. Exnar, L. Kavan, S.Y. Huang, and M. Grätzel. Novel 2 V rocking-chair lithium battery based on nanocrystalline titanium dioxide. *Journal of Power Sources*, 68(2) :720–722, October 1997.
- [62] M. Anji Reddy, M. Satya Kishore, V. Pralong, U. V. Varadaraju, and B. Raveau. Lithium Intercalation into Nanocrystalline Brookite TiO₂. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 10(2) :A29, 2007.
- [63] M. Anji Reddy, V. Pralong, U. V. Varadaraju, and B. Raveau. Crystallite Size Constraints on Lithium Insertion into Brookite TiO₂. *Electrochem. Solid-State Lett.*, 11(8) :A132, 2008.
- [64] René Marchand, Luc Brohan, and Michel Tournoux. TiO₂(B) a new form of titanium dioxide and the potassium octatitanate K₂Ti₈O₁₇. *Materials Research Bulletin*, 15(8) :1129–1133, August 1980.
- [65] Thomas P. Feist and Peter K. Davies. The soft chemical synthesis of TiO₂ (B) from layered titanates. *Journal of Solid State Chemistry*, 101(2) :275–295, December 1992.
- [66] A. Robert Armstrong, Graham Armstrong, Jesus Canales, and Peter G. Bruce. TiO₂-B nanowires as negative electrodes for rechargeable lithium batteries. *Journal of Power Sources*, 146(1-2) :501–506, August 2005.
- [67] Jun Song Chen, Hao Liu, Shi Zhang Qiao, and Xiong Wen (David) Lou. Carbon-supported ultra-thin anatase TiO₂ nanosheets for fast reversible lithium storage. *J. Mater. Chem.*, 21(15) :5687, 2011.
- [68] Yu Ren, Zheng Liu, Frédérique Pourpoint, A. Robert Armstrong, Clare P. Grey, and Peter G. Bruce. Nanoparticulate TiO₂(B) : An Anode for Lithium-Ion Batteries. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 51(9) :2164–2167, February 2012.
- [69] Dustin Bauer, Alexander J Roberts, Noriyoshi Matsumi, and Jawwad A Darr. Nano-sized Mo- and Nb-doped TiO₂ as anode materials for high energy and high power hybrid Li-ion capacitors. *Nanotechnology*, 28(19) :195403, May 2017.
- [70] Bin Wang, Huolin Xin, Xiaodong Li, Jianli Cheng, Guangcheng Yang, and Fude Nie. Mesoporous CNT@TiO₂-C Nanocable with Extremely Durable High Rate Capability for Lithium-Ion Battery Anodes. *Sci Rep*, 4(1) :3729, May 2015.
- [71] Mike Sanders. Lithium-Ion Battery Raw Material Supply and Demand 2016 – 2025, 2016.
- [72] K. M. Colbow, J. R. Dahn, and R. R. Haering. Structure and electrochemistry of the spinel oxides LiTi₂O₄ and Li₄₃Ti₅₃O₄. *Journal of Power Sources*, pages 397–402, 1989.
- [73] Claire Jamin. *Synthèse et étude du composé Li₄Ti₅O₁₂ comme électrode négative dans les accumulateurs Li-ion*. PhD thesis, Université de Liège, Liège, Belgique, March 2014.
- [74] X.L. Yao, S. Xie, H.Q. Nian, and C.H. Chen. Spinel Li₄Ti₅O₁₂ as a reversible anode material down to 0V. *Journal of Alloys and Compounds*, 465(1-2) :375–379, October 2008.
- [75] T. Ohzuku, A. Ueda, and N. Yamamoto. Zero-Strain Insertion Material of Li[Li_{1/3}Ti_{5/3}]O₄ for Rechargeable Lithium Cells. *The Electrochemical Society*, 142(5) :1431, May 1995.
- [76] Jie Shu. Electrochemical behavior and stability of Li₄Ti₅O₁₂ in a broad voltage window. *J Solid State Electrochem*, 13(10) :1535–1539, October 2009.

- [77] Jean-François Colin, Vikram Godbole, and Petr Novák. In situ neutron diffraction study of Li insertion in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Electrochemistry Communications*, 12(6) :804–807, June 2010.
- [78] Wan Lin Wang, Van Hiep Nguyen, and Hal-Bon Gu. Favorable binding effect for improving the electrochemical performance of cobalt oxide anode for lithium ion batteries. *Applied Surface Science*, 288 :742–746, January 2014.
- [79] Xiangbo Meng, Mohammad Norouzi Banis, Dongsheng Geng, Xifei Li, Yong Zhang, Ruying Li, Hakima Abou-Rachid, and Xueliang Sun. Controllable atomic layer deposition of one-dimensional nanotubular TiO_2 . *Applied Surface Science*, 266 :132–140, February 2013.
- [80] Ping Zhang, Yudai Huang, Wei Jia, Yanjun Cai, Xingchao Wang, Yong Guo, Dianzeng Jia, Zhipeng Sun, Ruiying Wang, Xincun Tang, and Lishi Wang. High Rate Capability of Lithium Chromium Titanium Oxide Hierarchical Mesoporous Microspheres Anode Materials Synthesized by a One-Pot Co-Precipitation for Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(9) :A1920–A1926, 2016.
- [81] Anulekha K. Haridas, Chandra S. Sharma, and Tata N. Rao. Donut-Shaped $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Structures as a High Performance Anode Material for Lithium Ion Batteries. *Small*, 11(3) :290–294, January 2015.
- [82] Florian Meierhofer, Haipeng Li, Michael Gockeln, Robert Kun, Tim Grieb, Andreas Rosenauer, Udo Fritsching, Johannes Kiefer, Johannes Birkenstock, Lutz Mädler, and Suman Pokhrel. Screening Precursor–Solvent Combinations for $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Energy Storage Material Using Flame Spray Pyrolysis. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(43) :37760–37777, November 2017.
- [83] Ladislav Kavan, Jan Procházka, Timothy M Spitler, Martin Kalbáč, Markéta Zukulová, Thierry Drezen, and Michael Grätzel. Li Insertion into $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (Spinel) Charge Capability vs. Particle Size in Thin-Film Electrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 150(7) :A1000–A1007, 2003.
- [84] Jin-Wook Shin, Chang-Hoon Hong, and Dang-Hyok Yoon. Effects of TiO_2 Starting Materials on the Solid-State Formation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$. *Journal of the American Ceramic Society*, 95(6) :1894–1900, June 2012.
- [85] Yong-Qing Wang, Lin Gu, Yu-Guo Guo, Hong Li, Xiao-Qing He, Susumu Tsukimoto, Yuichi Ikuhara, and Li-Jun Wan. Rutile- TiO_2 Nanocoating for a High-Rate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Anode of a Lithium-Ion Battery. *Journal of the American Chemical Society*, 134(18) :7874–7879, May 2012.
- [86] Chang-Hoon Hong, Alfian Noviyanto, Ji Heon Ryu, Jaemyung Kim, and Dang-Hyok Yoon. Effects of the starting materials and mechanochemical activation on the properties of solid-state reacted $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ for lithium ion batteries. *Ceramics International*, 38(1) :301–310, January 2012.
- [87] C. Lai, Y.Y. Dou, X. Li, and X.P. Gao. Improvement of the high rate capability of hierarchical structured $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ induced by the pseudocapacitive effect. *Journal of Power Sources*, 195(11) :3676–3679, June 2010.
- [88] Laifa Shen, Changzhou Yuan, Hongjun Luo, Xiaogang Zhang, Sudong Yang, and Xiangjun Lu. In situ synthesis of high-loading $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -graphene hybrid nanostructures for high rate lithium ion batteries. *Nanoscale*, 3(2) :572–574, 2011.
- [89] Rachid Yazami, editor. *Nanomaterials for lithium-ion batteries : fundamentals and applications*. Pan Stanford Publ, Singapore, 2014. OCLC : 871612521.
- [90] Ilias Belharouak, Gary M. Koenig, Taison Tan, Hiroyuki Yumoto, Naoki Ota, and K. Amine. Performance degradation and gassing of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / LiMn_2O_4 lithium-ion cells. *Journal of the electrochemical society*, 159(8) :A1165–A1170, 2012.
- [91] Kai Wu, Jun Yang, Yang Liu, Yao Zhang, Chenyun Wang, Jinmei Xu, Feng Ning, and Deyu Wang. Investigation on gas generation of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ / $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ cells at elevated temperature. *Journal of Power Sources*, 237 :285–290, September 2013.
- [92] Christopher R. Fell, Liyuan Sun, Peter B. Hallac, Bernhard Metz, and Brian Sisk. Investigation of the Gas Generation in Lithium Titanate Anode Based Lithium Ion Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 162(9) :A1916–A1920, 2015.
-

- [93] Kai Wu, Jun Yang, Yao Zhang, Chenyun Wang, and Deyu Wang. Investigation on $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ batteries developed for hybrid electric vehicle. *Journal of Applied Electrochemistry*, 42(12) :989–995, December 2012.
- [94] R. Dedryvère, D. Foix, S. Franger, S. Patoux, L. Daniel, and D. Gonbeau. Electrode/Electrolyte Interface Reactivity in High-Voltage Spinel $\text{LiMn}_{1.6}\text{Ni}_{0.4}\text{O}_4/\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Lithium-Ion Battery. *J. Phys. Chem. C*, 114(24) :10999–11008, June 2010.
- [95] Jiali Liu, Peiwen Bian, Jia Li, Wenjiao Ji, Hao Hao, and Aishui Yu. Gassing behavior of lithium titanate based lithium ion batteries with different types of electrolytes. *Journal of Power Sources*, 286 :380–387, July 2015.
- [96] Yan-Bing He, Baohua Li, Ming Liu, Chen Zhang, Wei Lv, Cheng Yang, Jia Li, Hongda Du, Biao Zhang, Quan-Hong Yang, Jang-Kyo Kim, and Feiyu Kang. Gassing in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based batteries and its remedy. *Scientific Reports*, 2(1), December 2012.
- [97] Ming Liu, Yan-Bing He, Wei Lv, Chen Zhang, Hongda Du, Baohua Li, Quan-Hong Yang, and Feiyu Kang. High catalytic activity of anatase titanium dioxide for decomposition of electrolyte solution in lithium ion battery. *Journal of Power Sources*, 268 :882–886, December 2014.
- [98] Jingjing Gao, Benli Gong, Qingtang Zhang, Guodong Wang, Yangjie Dai, and Weifeng Fan. Study of the surface reaction mechanism of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ anode for lithium-ion cells. *Ionics*, 21(9) :2409–2416, September 2015.
- [99] Rebecca Bernhard, Stefano Meini, and Hubert A. Gasteiger. On-Line Electrochemical Mass Spectrometry Investigations on the Gassing Behavior of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ Electrodes and Its Origins. *Journal of The Electrochemical Society*, 161(4) :A497–A505, 2014.
- [100] G. C. Vásquez, S. Zh. Karazhanov, D. Maestre, A. Cremades, J. Piqueras, and S. E. Foss. Oxygen vacancy related distortions in rutile TiO_2 nanoparticles : A combined experimental and theoretical study. *Phys. Rev. B*, 94(23) :235209, December 2016.
- [101] D.W. Murphy, F.J. Di Salvo, J.N. Carides, and J.V. Waszczak. Topochemical reactions of rutile related structures with lithium. *Materials Research Bulletin*, 13(12) :1395–1402, December 1978.
- [102] Isobel J. Davidson and J.E. Greedan. Neutron and X-ray powder diffraction study of Li_xRuO_2 and Li_xIrO_2 : The crystal structure of $\text{Li}_{0.9}\text{RuO}_2$. *Journal of Solid State Chemistry*, 51(1) :104–117, January 1984.
- [103] D.E Cox, R.J Cava, D.B McWhan, and D.W Murphy. A neutron powder diffraction study of the lithium insertion compound LiMoO_2 from 4–440K. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 43(8) :657–666, 1982.
- [104] Can P. Koçer, Kent J. Griffith, Clare P. Grey, and Andrew J. Morris. Cation Disorder and Lithium Insertion Mechanism of Wadsley–Roth Crystallographic Shear Phases from First Principles. *J. Am. Chem. Soc.*, 141(38) :15121–15134, September 2019.
- [105] Jack David Dunitz and James Arthur Ibers. *Perspectives in structural chemistry Vol.3. Vol.3*. Wiley, New York; Chichester, 1970. OCLC : 1101343119.
- [106] George Simkovich and Vladimir S. Stubican, editors. *Transport in Nonstoichiometric Compounds*, volume 129 of *NATO ASI Series*. Springer US, Boston, MA, 1985.
- [107] Qingfeng Fu, Haijie Cao, Guisheng Liang, Lijie Luo, Yongjun Chen, Vignesh Murugadoss, Shide Wu, Tao Ding, Chunfu Lin, and Zhanhu Guo. A highly Li^+ -conductive $\text{HfNb}_{24}\text{O}_{62}$ anode material for superior Li^+ storage. *Chemical Communications*, 56(4) :619–622, 2020.
- [108] Kent J. Griffith, Kamila M. Wiaderek, Giannantonio Cibin, Lauren E. Marbella, and Clare P. Grey. Niobium tungsten oxides for high-rate lithium-ion energy storage. *Nature*, 559(7715) :556–563, July 2018.
- [109] RS Roth and LW Coughanour. Phase equilibrium relations in the systems titania-niobia and zirconia-niobia. *J. Res. Nat. Bur. Stand*, 55(4) :209, 1955.

- [110] R. S. Roth and A. D. Wadsley. Mixed oxides of titanium and niobium : the crystal structure of $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}(\text{TiO}_2.12\text{Nb}_2\text{O}_5)$. *Acta Crystallographica*, 18(4) :724–730, April 1965.
- [111] R. J. Cava, D. W. Murphy, and S. M. Zahurak. Lithium Insertion in Wadsley-Roth Phases based on Niobium Oxide. *Journal of The Electrochemical Society*, 130(12) :2345–2351, 1983.
- [112] Michele Catti, Ilya Pinus, and Kevin Knight. Lithium insertion properties of $\text{Li}_x\text{TiNb}_2\text{O}_7$ investigated by neutron diffraction and first-principles modelling. *Journal of Solid State Chemistry*, 229 :19–25, September 2015.
- [113] J. T. Han and J. B. Goodenough. 3-V Full Cell Performance of Anode Framework TiNb_2O_7 /Spinel $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$. *Chemistry of Materials*, 23(15) :3404–3407, August 2011.
- [114] Chunfu Lin, Shu Yu, Shunqing Wu, Shiwei Lin, Zi-Zhong Zhu, Jianbao Li, and Li Lu. $\text{Ru}_{0.01}\text{Ti}_{0.99}\text{Nb}_2\text{O}_7$ as an intercalation-type anode material with a large capacity and high rate performance for lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 3(16) :8627–8635, 2015.
- [115] Lei Hu, Chunfu Lin, Changhao Wang, Chao Yang, Jianbao Li, Yongjun Chen, and Shiwei Lin. TiNb_2O_7 nanorods as a novel anode material for secondary lithium-ion batteries. *Functional Materials Letters*, 09(06) :1642004, December 2016.
- [116] Shuaifeng Lou, Xinqun Cheng, Yang Zhao, Andrew Lushington, Jinlong Gao, Qin Li, Pengjian Zuo, Biqiong Wang, Yunzhi Gao, Yulin Ma, Chunyu Du, Geping Yin, and Xueliang Sun. Superior performance of ordered macroporous TiNb_2O_7 anodes for lithium ion batteries : Understanding from the structural and pseudocapacitive insights on achieving high rate capability. *Nano Energy*, 34 :15–25, April 2017.
- [117] Kazuki Ise, Sayaka Morimoto, Yasuhiro Harada, and Norio Takami. Large lithium storage in highly crystalline TiNb_2O_7 nanoparticles synthesized by a hydrothermal method as anodes for lithium-ion batteries. *Solid State Ionics*, 320 :7–15, July 2018.
- [118] Guangyin Liu, Bo Jin, Ruixue Zhang, Keyan Bao, Haiquan Xie, Jiali Guo, Ming Wei, and Qing Jiang. Synthesis of $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ /C composite as an anode material for lithium-ion batteries. *International Journal of Hydrogen Energy*, 41(33) :14807–14812, September 2016.
- [119] Lucienne Buannic, Jean-François Colin, and Marlene Rey. Oxyde mixte de Titane et de Niobium comprenant un metal trivalent, January 2014.
- [120] Lucienne Buannic, Jean-François Colin, and Lise Daniel. Procédé de préparation d'un oxyde mixte de titane et de niobium par traitement solvothérmal ; électrode et accumulateur au lithium comprenant ledit oxyde mixte, August 2014.
- [121] Chao Yang, Shu Yu, Yu Ma, Chunfu Lin, Zhihao Xu, Hua Zhao, Shunqing Wu, Peng Zheng, Zi-Zhong Zhu, Jianbao Li, and Ning Wang. Cr^{3+} and Nb^{5+} co-doped $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ materials for high-performance lithium-ion storage. *Journal of Power Sources*, 360 :470–479, August 2017.
- [122] Weiqiang Lv, Jianmin Gu, Yinghua Niu, Kechun Wen, and Weidong He. Gassing mechanism and suppressing solutions in $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ -based lithium-ion batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(9) :A2213–A2224, 2017.
- [123] Shuaifeng Lou, Yulin Ma, Xinqun Cheng, Jinlong Gao, Yunzhi Gao, Pengjian Zuo, Chunyu Du, and Geping Yin. Facile synthesis of nanostructured TiNb_2O_7 anode materials with superior performance for high-rate lithium ion batteries. *Chem. Commun.*, 51(97) :17293–17296, 2015.
- [124] Hyunjung Park, Taeseup Song, and Ungyu Paik. Porous TiNb_2O_7 nanofibers decorated with conductive $\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{N}$ bumps as a high power anode material for Li-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 3(16) :8590–8596, 2015.
- [125] Chunfu Lin, Lei Hu, Chuanbing Cheng, Kai Sun, Xingkui Guo, Qian Shao, Jianbao Li, Ning Wang, and Zhanhu Guo. Nano- TiNb_2O_7 /carbon nanotubes composite anode for enhanced lithium-ion storage. *Electrochimica Acta*, 260 :65–72, January 2018.
- [126] Lei Hu, Lijie Luo, Lingfei Tang, Chunfu Lin, Renjie Li, and Yongjun Chen. $\text{Ti}_2\text{Nb}_{2x}\text{O}_{4+5x}$ anode materials for lithium-ion batteries : a comprehensive review. *Journal of Materials Chemistry A*, 6(21) :9799–9815, 2018.

- [127] Chao Yang, Chunfu Lin, Shiwei Lin, Yongjun Chen, and Jianbao Li. $\text{Cu}_{0.02}\text{Ti}_{0.94}\text{Nb}_{2.04}\text{O}_7$: An advanced anode material for lithium-ion batteries of electric vehicles. *Journal of Power Sources*, 328 :336–344, October 2016.
- [128] Chunfu Lin, Shu Yu, Hua Zhao, Shunqing Wu, Guizhen Wang, Lei Yu, Yanfang Li, Zi-Zhong Zhu, Jianbao Li, and Shiwei Lin. Defective $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{27.1}$: an advanced anode material for lithium-ion batteries. *Scientific Reports*, 5(1), 2015.
- [129] Wan Lin Wang, Byeong-Yun Oh, Ju-Young Park, Hangil Ki, Jaewon Jang, Gab-Yong Lee, Hal-Bon Gu, and Moon-Ho Ham. Solid-state synthesis of $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ /reduced graphene oxide composites with enhanced lithium storage capability. *Journal of Power Sources*, 300 :272–278, September 2015.
- [130] Guangyin Liu, Xiaodi Liu, Yiyang Zhao, Xiaoguang Ji, and Jiali Guo. Synthesis of Ag-coated TiNb_2O_7 composites with excellent electrochemical properties for lithium-ion battery. *Materials Letters*, 197 :38–40, June 2017.
- [131] Chao Yang, Shengjue Deng, Chunfu Lin, Shiwei Lin, Yongjun Chen, Jianbao Li, and Hui Wu. Porous $\text{TiNb}_{24}\text{O}_{62}$ microspheres as high-performance anode materials for lithium-ion batteries of electric vehicles. *Nanoscale*, 8(44) :18792–18799, 2016.
- [132] Kun Tang, Xiaoke Mu, Peter A. van Aken, Yan Yu, and Joachim Maier. “Nano-Pearl-String” TiNb_2O_7 as Anodes for Rechargeable Lithium Batteries. *Advanced Energy Materials*, 3(1) :49–53, January 2013.
- [133] Hyunjung Park, Dong Hyeok Shin, Taeseup Song, Won Il Park, and Ungyu Paik. Synthesis of hierarchical porous TiNb_2O_7 nanotubes with controllable porosity and their application in high power Li-ion batteries. *J. Mater. Chem. A*, 5(15) :6958–6965, 2017.
- [134] Hongsen Li, Laifa Shen, Gang Pang, Shan Fang, Haifeng Luo, Kai Yang, and Xiaogang Zhang. TiNb_2O_7 nanoparticles assembled into hierarchical microspheres as high-rate capability and long-cycle-life anode materials for lithium ion batteries. *Nanoscale*, 7(2) :619–624, 2015.
- [135] Qiushi Cheng, Jianwen Liang, Ning Lin, Cong Guo, Yongchun Zhu, and Yitai Qian. Porous TiNb_2O_7 Nanospheres as ultra Long-life and High-power Anodes for Lithium-ion Batteries. *Electrochimica Acta*, 176 :456–462, September 2015.
- [136] Guozhen Zhu, Qing Li, Yunhao Zhao, and Renchao Che. Nanoporous $\text{TiNb}_2\text{O}_7/\text{C}$ Composite Microspheres with Three-Dimensional Conductive Network for Long-Cycle-Life and High-Rate-Capability Anode Materials for Lithium-Ion Batteries. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 9(47) :41258–41264, November 2017.
- [137] Shengjue Deng, Zhibin Luo, Yating Liu, Xiaoming Lou, Chunfu Lin, Chao Yang, Hua Zhao, Peng Zheng, Zhongliang Sun, Jianbao Li, Ning Wang, and Hui Wu. $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29-x}$ mesoporous microspheres as promising anode materials for high-performance lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 362 :250–257, September 2017.
- [138] Ruixue Sun, Guangyin Liu, Shuzhi Cao, Bitao Dong, Xiaodi Liu, Min Hu, Miao Liu, and Xinying Duan. High rate capability performance of ordered mesoporous $\text{TiNb}_6\text{O}_{17}$ microspheres anodes for lithium ion batteries. *Dalton Transactions*, 46 :17061, 2017.
- [139] Chunfu Lin, Shengjue Deng, David J. Kautz, Zhihao Xu, Tao Liu, Jianbao Li, Ning Wang, and Feng Lin. Intercalating $\text{Ti}_2\text{Nb}_{14}\text{O}_{39}$ Anode Materials for Fast-Charging, High-Capacity and Safe Lithium-Ion Batteries. *Small*, 13(46) :1702903, December 2017.
- [140] Hyunjung Park, Hao Bin Wu, Taeseup Song, Xiong Wen David Lou, and Ungyu Paik. Porosity-Controlled TiNb_2O_7 Microspheres with Partial Nitridation as A Practical Negative Electrode for High-Power Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials*, 5(8) :1401945, April 2015.
- [141] Ernst Ruska – Facts, March 2020.
- [142] H. Busch. Berechnung der Bahn von Kathodenstrahlen im axialsymmetrischen elektromagnetischen Felde. *Ann. Phys.*, 386(25) :974–993, 1926.
- [143] A. Kleitz and D. Boulaud. Granulométrie des particules en mouvement et des aérosols, July 1995.

- [144] J Roussel. Diffraction de Fraunhofer, January 2019.
- [145] Åke Kvick. X-Ray Diffraction, Materials Science Applications. In *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, pages 648–655. Elsevier, 2017.
- [146] M. Morcrette, Y. Chabre, G. Vaughan, G. Amatucci, J.-B. Leriche, S. Patoux, C. Masquelier, and J.-M. Tarascon. In situ X-ray diffraction techniques as a powerful tool to study battery electrode materials. *Electrochimica Acta*, 47(19) :3137–3149, July 2002.
- [147] W. C. Röntgen. On a New Kind of Rays. *Science*, 3(59) :227–231, February 1896.
- [148] Armel Le Bail. Whole powder pattern decomposition methods and applications : A retrospection. *Powder Diffr.*, 20(4) :316–326, December 2005.
- [149] H. M. Rietveld. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J Appl Crystallogr*, 2(2) :65–71, June 1969.
- [150] Václav Petříček, Michal Dušek, and Lukáš Palatinus. Crystallographic Computing System Jana2006 : General features. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 229(5), January 2014.
- [151] Václav Petříček, Michal Dušek, and Jakub Plášil. Crystallographic computing system Jana2006 : solution and refinement of twinned structures. *Zeitschrift für Kristallographie - Crystalline Materials*, 231(10), January 2016.
- [152] P. Bordet. Rappels de cristallographie. In *Études Structurales par Diffraction des Neutrons*, volume 9, pages 1–17, Maubuisson (Gironde) France, 2008. EDP Sciences.
- [153] G. S. Pawley. Unit-cell refinement from powder diffraction scans. *J Appl Crystallogr*, 14(6) :357–361, December 1981.
- [154] G. Caglioti, A. Paoletti, and F.P. Ricci. Choice of collimators for a crystal spectrometer for neutron diffraction. *Nuclear Instruments*, 3(4) :223–228, October 1958.
- [155] R. W. Cheary and A. Coelho. A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting. *J Appl Crystallogr*, 25(2) :109–121, April 1992.
- [156] Ji-Xin Cheng and Xiaoliang Sunney Xie, editors. *Coherent Raman scattering microscopy*. Series in cellular and clinical imaging. CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, 2013.
- [157] G.B. Saupe, Y. Zhao, J. Bang, N.R. Yesu, G.A. Carballo, R. Ordonez, and T. Bubphamala. Evaluation of a new porous titanium-niobium mixed oxide for photocatalytic water decontamination. *Microchemical Journal*, 81(1) :156–162, August 2005.
- [158] C. P. Aiken, J. Xia, David Yaohui Wang, D. A. Stevens, S. Trussler, and J. R. Dahn. An Apparatus for the Study of In Situ Gas Evolution in Li-Ion Pouch Cells. *J. Electrochem. Soc.*, 161(10) :A1548–A1554, 2014.
- [159] J.A. Dean, N.A. Lange, G.M. Forker, and R.S. Burington. *Lange's Handbook of Chemistry*. Handbook of Chemistry : A Reference Volume for All Requiring Ready Access to Chemical and Physical Data Used in Laboratory Work and Manufacturing. McGraw-Hill, 1967.
- [160] Dennis W. Dees, Shigehiro Kawauchi, Daniel P. Abraham, and Jai Prakash. Analysis of the Galvanostatic Intermittent Titration Technique (GITT) as applied to a lithium-ion porous electrode. *Journal of Power Sources*, 189(1) :263–268, April 2009.
- [161] Doaa Hasan Alshora, Mohamed Abbas Ibrahim, and Fars Kaed Alanazi. Nanotechnology from particle size reduction to enhancing aqueous solubility. In *Surface Chemistry of Nanobiomaterials*, pages 163–191. Elsevier, 2016.
- [162] A. K. Padhi, K. S. Nanjundaswamy, and J. B. Goodenough. Phospho-olivines as Positive-Electrode Materials for Rechargeable Lithium Batteries. *Journal of The Electrochemical Society*, 144(4) :1188–1194, 1997.
- [163] N. Ravet, Y. Chouinard, J.F. Magnan, S. Besner, M. Gauthier, and M. Armand. Electroactivity of natural and synthetic triphylite. *Journal of Power Sources*, 97-98 :503–507, July 2001.

- [164] Shengjue Deng, Yan Zhang, Dong Xie, Liang Yang, Guizhen Wang, XuSheng Zheng, Junfa Zhu, Xiuli Wang, Yan Yu, Guoxiang Pan, Xinhui Xia, and Jiangping Tu. Oxygen vacancy modulated $Ti_2Nb_{10}O_{29-x}$ embedded onto porous bacterial cellulose carbon for highly efficient lithium ion storage. *Nano Energy*, 58 :355–364, April 2019.
- [165] Yupeng Zhang, Mengqi Zhang, Yangyang Liu, He Zhu, Lei Wang, Yang Liu, Mei Xue, Bo Li, and Xutang Tao. Oxygen vacancy regulated $TiNb_2O_7$ compound with enhanced electrochemical performance used as anode material in Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 330 :135299, January 2020.
- [166] Hannah Song and Yong-Tae Kim. A Mo-doped $TiNb_2O_7$ anode for lithium-ion batteries with high rate capability due to charge redistribution. *Chem. Commun.*, 51(48) :9849–9852, 2015.
- [167] Huiqiao Li and Haoshen Zhou. Enhancing the performances of Li-ion batteries by carbon-coating : present and future. *Chem. Commun.*, 48(9) :1201–1217, 2012.
- [168] Hui Wu, Guihua Yu, Lijia Pan, Nian Liu, Matthew T. McDowell, Zhenan Bao, and Yi Cui. Stable Li-ion battery anodes by in-situ polymerization of conducting hydrogel to conformally coat silicon nanoparticles. *Nature Communications*, 4(1), October 2013.
- [169] Xinlu Li, Hao Wang, Hongfang Song, Hongyi Li, Jiamu Huang, Seong-ho Yoon, and Feiyu Kang. In-situ Preparation and Electrochemical Performance of an Urchin-like Carbon Nanofibers@ $LiFePO_4$ Hybrid. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 7 :8, 2012.
- [170] Xiaoran Sun, Jiajun Li, Chunsheng Shi, Zhiyuan Wang, Enzo Liu, Chunnian He, Xiwen Du, and Naiqin Zhao. Enhanced electrochemical performance of $LiFePO_4$ cathode with in-situ chemical vapor deposition synthesized carbon nanotubes as conductor. *Journal of Power Sources*, 220 :264–268, December 2012.
- [171] Ruiyuan Tian, Haiqiang Liu, Yi Jiang, Jiankun Chen, Xinghua Tan, Guangyao Liu, Lina Zhang, Xiaohua Gu, Yanjun Guo, Hanfu Wang, Lianfeng Sun, and Weiguo Chu. Drastically Enhanced High-Rate Performance of Carbon-Coated $LiFePO_4$ Nanorods Using a Green Chemical Vapor Deposition (CVD) Method for Lithium Ion Battery : A Selective Carbon Coating Process. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(21) :11377–11386, June 2015.
- [172] Kent J. Griffith, Ieuan D. Seymour, Michael A. Hope, Megan M. Butala, Leo K. Lamontagne, Molleigh B. Preefer, Can P. Koçer, Graeme Henkelman, Andrew J. Morris, Matthew J. Cliffe, Siân E. Dutton, and Clare P. Grey. Ionic and Electronic Conduction in $TiNb_2O_7$. *Journal of the American Chemical Society*, 141(42) :16706–16725, October 2019.
- [173] Yasuhiro Harada, Norio Takami, and Kazuki Ise. Active material, Electrode, Secondary Battery, Battery Pack, And Vehicle, September 2019.
- [174] Ting-Feng Yi, Ying Xie, Li-Juan Jiang, Jie Shu, Cai-Bo Yue, An-Na Zhou, and Ming-Fu Ye. Advanced electrochemical properties of Mo-doped $Li_4Ti_5O_{12}$ anode material for power lithium ion battery. *RSC Adv.*, 2(8) :3541, 2012.
- [175] Sundaramurthy Jayaraman, Vanchiappan Aravindan, Palaniswamy Suresh Kumar, Wong Chui Ling, Seeram Ramakrishna, and Srinivasan Madhavi. Exceptional Performance of $TiNb_2O_7$ Anode in All One-Dimensional Architecture by Electrospinning. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(11) :8660–8666, June 2014.
- [176] R. B. Von Dreele and A. K. Cheetham. The structures of some titanium-niobium oxides by powder neutron diffraction. In *Proceedings of the Royal Society of London A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, volume 338, pages 311–326. The Royal Society, 1974.
- [177] Florian Hall, Jonas Touzri, Sabine Wußler, Hilmi Buqa, and Wolfgang G. Bessler. Experimental investigation of the thermal and cycling behavior of a lithium titanate-based lithium-ion pouch cell. *Journal of Energy Storage*, 17 :109–117, June 2018.
- [178] Kikuko Hayamizu. Temperature Dependence of Self-Diffusion Coefficients of Ions and Solvents in Ethylene Carbonate, Propylene Carbonate, and Diethyl Carbonate Single Solutions and Ethylene Carbonate + Diethyl Carbonate Binary Solutions of $LiPF_6$ Studied by NMR. *J. Chem. Eng. Data*, 57(7) :2012–2017, July 2012.

- [179] Lars Ole Valøen and Jan N. Reimers. Transport Properties of LiPF₆-Based Li-Ion Battery Electrolytes. *J. Electrochem. Soc.*, 152(5) :A882, 2005.
- [180] Xianfu Wang and Guozhen Shen. Intercalation pseudo-capacitive TiNb₂O₇@carbon electrode for high-performance lithium ion hybrid electrochemical supercapacitors with ultrahigh energy density. *Nano Energy*, 15 :104–115, July 2015.
- [181] A. Le Viet, M. V. Reddy, R. Jose, B. V. R. Chowdari, and S. Ramakrishna. Nanostructured Nb₂O₅ Polymorphs by Electrospinning for Rechargeable Lithium Batteries. *J. Phys. Chem. C*, 114(1) :664–671, January 2010.
- [182] Xia Lu, Zelang Jian, Zheng Fang, Lin Gu, Yong-Sheng Hu, Wen Chen, Zhaoxiang Wang, and Liquan Chen. Atomic-scale investigation on lithium storage mechanism in TiNb₂O₇. *Energy & Environmental Science*, 4(8) :2638, 2011.
- [183] Binson Babu and M.M. Shaijumon. Studies on kinetics and diffusion characteristics of lithium ions in TiNb₂O₇. *Electrochimica Acta*, 345 :136208, June 2020.
- [184] Yong-Seok Lee and Kwang-Sun Ryu. Study of the lithium diffusion properties and high rate performance of TiNb₆O₁₇ as an anode in lithium secondary battery. *Scientific Reports*, 7(1), December 2017.
- [185] Chao Yang, Yelong Zhang, Fan Lv, Chunfu Lin, Yao Liu, Kai Wang, Jianrui Feng, Xiaohong Wang, Yongjun Chen, Jianbao Li, and Shaojun Guo. Porous ZrNb₂₄O₆₂ nanowires with pseudocapacitive behavior achieve high-performance lithium-ion storage. *J. Mater. Chem. A*, 5(42) :22297–22304, 2017.
- [186] Guang-Yin Liu, Yi-Yang Zhao, Yu-Feng Tang, Xiao-Di Liu, Miao Liu, and Peng-Jiang Wu. In situ sol-gel synthesis of Ti₂Nb₁₀O₂₉/C nanoparticles with enhanced pseudocapacitive contribution for a high-rate lithium-ion battery. *Rare Metals*, 39(9) :1063–1071, September 2020.
- [187] John B. Cook, Hyung-Seok Kim, Yan Yan, Jesse S. Ko, Shauna Robbennolt, Bruce Dunn, and Sarah H. Tolbert. Mesoporous MoS₂ as a Transition Metal Dichalcogenide Exhibiting Pseudocapacitive Li and Na-Ion Charge Storage. *Advanced Energy Materials*, 6(9) :1501937, May 2016.
- [188] Hongsen Li, Laifa Shen, Jie Wang, Shan Fang, Yingxia Zhang, Hui Dou, and Xiaogang Zhang. Three-dimensionally ordered porous TiNb₂O₇ nanotubes : a superior anode material for next generation hybrid supercapacitors. *J. Mater. Chem. A*, 3(32) :16785–16790, 2015.
- [189] D. Saritha and U.V. Varadaraju. Studies on electrochemical lithium insertion in isostructural titanium niobate and tantalate phases with shear ReO₃ structure. *Materials Research Bulletin*, 48(7) :2702–2706, July 2013.
- [190] Yan Li, Chunwen Sun, and John B. Goodenough. Electrochemical Lithium Intercalation in Monoclinic Nb₁₂O₂₉. *Chemistry of Materials*, 23(9) :2292–2294, May 2011.
- [191] Xinzhan Wu, Shuaifeng Lou, Xinqun Cheng, Chunhua Lin, Jinlong Gao, Yulin Ma, Pengjian Zuo, Chunyu Du, Yunzhi Gao, and Geping Yin. Unravelling the Interface Layer Formation and Gas Evolution/Suppression on a TiNb₂O₇ Anode for Lithium-Ion Batteries. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 10(32) :27056–27062, August 2018.
- [192] Min-Sang Song, Ryoung-Hee Kim, Seung-Wook Baek, Kug-Seung Lee, Kyusung Park, and Anass Benayad. Is Li₄Ti₅O₁₂ a solid-electrolyte-interphase-free electrode material in Li-ion batteries? Reactivity between the Li₄Ti₅O₁₂ electrode and electrolyte. *J. Mater. Chem. A*, 2(3) :631–636, 2014.
- [193] Yan-Bing He, Ming Liu, Zhen-Dong Huang, Biao Zhang, Yang Yu, Baohua Li, Feiyu Kang, and Jang-Kyo Kim. Effect of solid electrolyte interface (SEI) film on cyclic performance of Li₄Ti₅O₁₂ anodes for Li ion batteries. *Journal of Power Sources*, 239 :269–276, October 2013.
- [194] Shuwei Wang, Kai Yang, Fei Gao, Deyu Wang, and Cai Shen. Direct visualization of solid electrolyte interphase on Li₄Ti₅O₁₂ by in situ AFM. *RSC Adv.*, 6(81) :77105–77110, 2016.
- [195] A.G. Ashish, P. Arunkumar, Binson Babu, P. Manikandan, Som Sarang, and M.M. Shaijumon. TiNb₂O₇/Graphene hybrid material as high performance anode for lithium-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 176 :285–292, September 2015.

- [196] Shuai Ma, Modi Jiang, Peng Tao, Chengyi Song, Jianbo Wu, Jun Wang, Tao Deng, and Wen Shang. Temperature effect and thermal impact in lithium-ion batteries : A review. *Progress in Natural Science: Materials International*, 28(6) :653–666, December 2018.
- [197] G. Nagasubramanian. Electrical characteristics of 18650 Li-ion cells at low temperatures. *Journal of Applied Electrochemistry*, 31(1) :99–104, 2001.
- [198] S.S. Zhang, K. Xu, and T.R. Jow. The low temperature performance of Li-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 115(1) :137–140, March 2003.
- [199] Anthony Barré, Benjamin Deguilhem, Sébastien Grolleau, Mathias Gérard, Frédéric Suard, and Delphine Riu. A review on lithium-ion battery ageing mechanisms and estimations for automotive applications. *Journal of Power Sources*, 241 :680–689, November 2013.
- [200] Madeleine Ecker, Pouyan Shafiei Sabet, and Dirk Uwe Sauer. Influence of operational condition on lithium plating for commercial lithium-ion batteries – Electrochemical experiments and post-mortem-analysis. *Applied Energy*, 206 :934–946, November 2017.
- [201] Hiroaki Ishikawa, Omar Mendoza, Yuuki Nishikawa, Yuki Maruyama, and Minoru Umeda. Thermal characteristics of lithium ion secondary cells in high temperature environments using an accelerating rate calorimeter. *Journal of Renewable and Sustainable Energy*, 5(4) :043122, July 2013.
- [202] B. Guo, X. Yu, X. G. Sun, M. Chi, Zhen-An Qiao, Jue Liu, Yong-Sheng Hu, Xiao-Qing Yang, J. B. Goodenough, and Sheng Dai. A long-life lithium-ion battery with a highly porous TiNb_2O_7 anode for large-scale electrical energy storage. *Energy Environ. Sci.*, 7(7) :2220–2226, 2014.
- [203] Winnie Wong-Ng, Howard F. McMurdie, Boris Paretzkin, M.A. Kuchinski, and Alan L. Dragoo. Standard X-Ray Diffraction Powder Patterns of Fourteen Ceramic Phases. *Powder Diffr.*, 4(1) :40–54, March 1989.
- [204] W. Wong-Ng, H.F. McMurdie, C.R. Hubbard, and A.D. Mighell. JCPDS-ICDD Research Associateship (cooperative program with NBS/NIST). *J. Res. Natl. Inst. Stand. Technol.*, 106(6) :1013, November 2001.
- [205] R. S. Roth and A. D. Wadsley. Multiple phase formation in the binary system $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-WO}_3$. I. Preparation and identification of phases. *Acta Cryst*, 19(1) :26–32, July 1965.
- [206] Olivier Charles Gagne and Frank Christopher Hawthorne. Bond-length distributions for ions bonded to oxygen : results for the transition metals and quantification of the factors underlying bond-length variation in inorganic solids. *IUCrJ*, 7(4) :581–629, July 2020.
- [207] A. Ann McConnell, J.S. Aderson, and C.N.R. Rao. Raman spectra of niobium oxides. *Spectrochimica Acta Part A : Molecular Spectroscopy*, 32(5) :1067–1076, January 1976.
- [208] Yan-Bing He, Feng Ning, Baohua Li, Quan-Sheng Song, Wei Lv, Hongda Du, Dengyun Zhai, Fangyuan Su, Quan-Hong Yang, and Feiyu Kang. Carbon coating to suppress the reduction decomposition of electrolyte on the $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ electrode. *Journal of Power Sources*, 202 :253–261, March 2012.
- [209] Aurelien Du Pasquier, Irene Plitz, Serafin Menocal, and Glenn Amatucci. A comparative study of Li-ion battery, supercapacitor and nonaqueous asymmetric hybrid devices for automotive applications. *Journal of Power Sources*, 115(1) :171–178, March 2003.
- [210] Pallavi Verma, Pascal Maire, and Petr Novák. A review of the features and analyses of the solid electrolyte interphase in Li-ion batteries. *Electrochimica Acta*, 55(22) :6332–6341, September 2010.
- [211] Tetsuya Kawamura, Shigeto Okada, and Jun-ichi Yamaki. Decomposition reaction of LiPF₆-based electrolytes for lithium ion cells. *Journal of Power Sources*, 156(2) :547–554, June 2006.
- [212] Sheng Shui Zhang. A review on electrolyte additives for lithium-ion batteries. *Journal of Power Sources*, 162(2) :1379–1394, November 2006.
- [213] Naoki Nitta, Feixiang Wu, Jung Tae Lee, and Gleb Yushin. Li-ion battery materials : present and future. *Materials Today*, 18(5) :252–264, June 2015.
- [214] *Arrêt total de la production du Galaxy Note 7 : comment Samsung a fini par prendre cette mesure exceptionnelle.* October 2016.

Résumé

Ce travail de doctorat concerne l'étude du matériau TiNb_2O_7 en tant qu'électrode négative pour batteries Li-ion.

Dans ce cadre une technique de synthèse simple et robuste a été mise au point, permettant la réalisation d'une large quantité de matériau dont la pureté et la granulométrie sont contrôlées et compatibles avec la production d'électrodes de qualité. Une étude détaillée sur le comportement en électrochimie du composé TiNb_2O_7 a été menée et des mesures en cyclage galvanostatique à différents régimes ont permis de mettre en évidence des propriétés intéressantes, notamment lors d'un emploi à haut régime avec des capacités en insertion de 150 mAh.g^{-1} à 10C et 275 mAh.g^{-1} à C/10.

Toutefois ces mesures ont également mis en avant une dégradation supposée du matériau suite à la réalisation d'un cycle lent et l'atteinte d'un haut taux de lithium. Pour comprendre ce phénomène, la diffraction des rayons X *in situ* et *post mortem* a été utilisée. Ceci a permis de mettre en évidence un processus de lithiation impliquant une succession de trois réactions de solution solide menant à une importante dilatation volumique, de l'ordre de 10% sans pour autant montrer d'évolution de la structure. Une étude complémentaire en spectroscopie Raman a mis en évidence une possible disparition de défauts et la possible évolution de la structure. En dernier lieu nous nous sommes attachés à caractériser le gaz produit par une électrode de TiNb_2O_7 . Ce composé présente un dégagement gazeux important mais qui reste équivalent à celui de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, une fois rapporté à sa capacité. Des analyses *operando* ont permis de montrer que ce gaz est majoritairement composé de dihydrogène.

Abstract

This PhD work was about the study of the material TiNb_2O_7 as a negative electrode for Li-ion batteries.

In this framework a simple and robust synthesis method has been developed, for the production of a large quantity of material with controlled purity and granulometry that are compatible with the realization of high quality electrodes. A detailed study on the electrochemical behavior of the compound TiNb_2O_7 was achieved and measurements in galvanostatic cycling at different C-rates have highlighted interesting properties, especially when used at high cycling rates with insertion capacities of 150 mAh.g^{-1} at 10C and 275 mAh.g^{-1} at C/10.

However, these measurements also revealed a supposed degradation of the material following the realization of a cycle at low rate and the deep lithiation of the material. To understand this phenomenon, *in situ* and *post mortem* X-ray diffraction have been used. This revealed a lithiation process involving a succession of three solid solution reactions leading to significant volume expansion, of the order of 10% without showing any structural evolution after ageing. A complimentary study using Raman spectroscopy highlighted a possible removal of the defects and the possible evolution of the structure. Finally, we have characterized the gas produced by a TiNb_2O_7 electrode. The corresponding gas generation is equivalent to the one of $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, once related to its specific capacity. *Operando* analyses have shown that this gas is mainly composed of dihydrogen.