

AVIS DE SOUTENANCE DE THÈSE

Madame Karama GHAMGUI

Candidate au Doctorat de Chimie,
de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

Soutiendra publiquement sa thèse intitulée :

Caractérisation physico-chimique des interfaces électrode/électrolyte dans les batteries Li-ion constituées d'une anode de TNO.

Dirigée par Monsieur HERVE MARTINEZ et Madame Cécile COURREGES

le 11 décembre 2025 à 9h30

Lieu : Laboratoire IPREM Technopôle Hélioparc, 2 Av. du Président Pierre Angot, 64000, Pau

Salle : Amphithéâtre IPREM 1

Composition du jury :

M. Hervé MARTINEZ, Professeur des universités	Université de Pau et des Pays de l'Adour	Directeur de thèse
Mme Cécile COURREGES, Ingénieur de recherche CNRS	Université de Pau et Pays de l'Adour	Co-directrice de thèse
M. Bruno DOMENICHINI, Professeur des universités	Université de Bourgogne	Rapporteur
M. Thierry DJENIZIAN, Professeur des universités	École nationale supérieure des mines de Saint-Étienne	Rapporteur
M. Antonin GAJAN, Ingénieur de recherche	SAFT	Examinateur
M. Nicolas GAUTHIER, Ingénieur de recherche	Commissariat à l'Énergie Atomique et aux Énergies Alternatives (CEA)	Examinateur

Mots-clés : Batterie Li-ion, anode TiNb₂O₇, interfaces, analyses de surface, effets température/tension, électrolyte

Résumé :

Le développement des accumulateurs lithium-ion et les progrès visant à améliorer leur stabilité, durabilité et sécurité constituent un enjeu majeur pour accompagner la transition vers la mobilité électrique. Dans ce contexte, le TiNb₂O₇ (TNO) apparaît comme un matériau d'anode prometteur pour les applications à haute puissance et à charge rapide. Son potentiel d'insertion élevé (~1,6 V vs Li⁺/Li⁰) élimine les risques de formation de dendrites de lithium, tout en offrant une capacité spécifique élevée (387 mAh g⁻¹) et une diffusion rapide des ions Li⁺. Cependant, le comportement interfacial du TNO au cours du cyclage demeure complexe et peu étudié, bien qu'il constitue un enjeu majeur pour l'amélioration de ses performances électrochimiques. Ainsi, ce travail de thèse vise à étudier les phénomènes chimiques aux interphases en lien avec les performances électrochimiques dans deux configurations : en demi-pile (TNO//Li), permettant d'évaluer le comportement intrinsèque du matériau sans influence de la cathode, et en pile complète (TNO//NMC), destinée à analyser la stabilité interfaciale dans un système plus représentatif des batteries commercialisées. Pour cela, des mesures électrochimiques ont été combinées à des analyses de surface complémentaires: la spectroscopie photo-électronique à rayonnement X (XPS), qui permet d'identifier l'environnement chimique des éléments en surface de manière quantitative, la spectrométrie de masse d'ions secondaires à temps de vol (ToF-SIMS), qui offre une caractérisation moléculaire en extrême surface et en profondeur avec une grande sensibilité, et la microscopie Auger à balayage (SAM) qui permet de cartographier la distribution élémentaire à l'échelle nanométrique. En demi-pile, trois conditions de cyclage ont été étudiées afin d'évaluer l'influence de la tension de coupure et la température : 1,2 V/25 °C (référence), 1,2 V/60 °C et 0,8 V/25 °C. Dans le premier cas, la SEI est fine, homogène et composée d'un mélange d'espèces organiques et inorganiques (ROCO₂Li, ROLi, Li₂CO₃, LiF, phosphates), assurant une bonne stabilité. À 0,8 V/25°C, la réduction accrue des solvants carbonatés conduit à une SEI organique plus épaisse et à une modification potentielle structurale du TNO qui induit une chute de capacité. À 1,2V/60 °C, la décomposition accélérée du LiPF₆ favorise la formation de LiF et de phosphates, rendant la couche plus dense et résistive, ce qui accroît la polarisation et accélère la perte de capacité. Ainsi, les conditions de cyclage influent sur la chimie interfaciale du TNO avec une décomposition accrue des solvants à basse tension et une dégradation plus importante des sels de lithium à haute température. En pile complète, une chute progressive de la capacité est observée à 60°C par rapport à 25°C, liée d'une part à l'instabilité du Li₂CO₃ formé à l'interface et à la décomposition du LiPF₆, et d'autre part à une dégradation du matériau TNO marquée par la migration de Ti et Nb vers la cathode (phénomène de cross-talking entre électrodes). L'étude de l'influence de l'électrolyte sur la SEI, a montré que le mélange EC/EMC favorise la formation d'une SEI fine, homogène et stable, tandis que sans EC, une couche plus épaisse et inorganique se forme engendrant une chute de la capacité sur le long terme. L'ajout de VC à l'EC/EMC induit une couche polymérique initialement protectrice, mais sa densification et son enrichissement en espèces inorganiques accélèrent la perte de capacité. Cette partie de l'étude montre donc l'instabilité de l'interface et du matériau actif à température élevée mais également révèle l'importance du solvant EC dans l'électrolyte et l'effet délétère de l'additif VC. Ces résultats de thèse soulignent le rôle central des conditions de cyclage et de la composition électrolytique dans la stabilité interfaciale du TNO, ouvrant la voie à l'optimisation d'électrolytes et de revêtements protecteurs pour des batteries Li-ion plus sûres et durables.