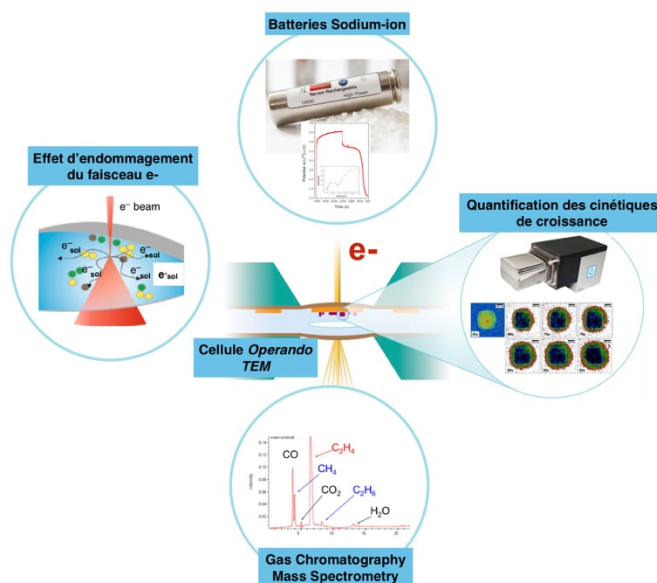


Stage de Master 2

Etude des produits de dégradation dans les batteries Na-ion par TEM liquide-électrochimique et GC/FTIR/MS



Laboratoire : Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS) et Réseau du Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E)

Adresse : 15 Rue Baudelocque, 80000 Amiens

Website : [Laboratoire LRCS](#) et [RS2E e-/X Microscopy Platform](#)

Superviseur : Dr. Grégory Gachot (IR-CNRS) et Dr. Arnaud Demortière (CR-CNRS)

Contacts : gregory.gachot@u-picardie.fr & arnaud.demortiere@u-picardie.fr

Compétences demandées : Chimie-Physique, Chimie analytique ou Science des Matériaux

Date du contrat : Début mars à fin juillet 2020

Salaire : 550€/mois (net)

Contexte : Malgré un effort considérable de la communauté scientifique ces dix dernières années pour améliorer notre compréhension des phénomènes impliqués dans les performances des systèmes de stockage de l'énergie, de nombreux mécanismes liés aux processus d'insertion et à leurs cinétiques restent mal connus. Un grand nombre de techniques de caractérisation (RMN, XRD, EXAFS ou PDF neutron) a été utilisé pour suivre l'évolution des matériaux de batterie pendant le cyclage électrochimique, s'appuyant sur l'émergence de cellules *in situ* adaptées aux contraintes de chaque technique. Ces techniques de caractérisation *in situ* présentent néanmoins un inconvénient majeur : elles ne fournissent qu'une information parcellaire et relativement moyennée qui limite notre compréhension des mécanismes réactionnels bien souvent complexes et dépendants des inhomogénéités locales. En effet, les défauts d'uniformités présents à l'échelle nanométrique induisent de grandes difficultés d'interprétation pour corrélérer les propriétés électrochimiques aux mécanismes microscopiques d'insertion. La quantification de ces inhomogénéités de structure avec une forte résolution spatiale et de leur évolution en fonction des régimes électrochimiques est fondamentale pour apporter une meilleure compréhension de ces systèmes de stockage de l'énergie.

Le développement récent de porte-objets TEM liquide et électrochimique permettant d'une part, d'immerger l'échantillon dans un électrolyte conventionnel (type LP30) (la cellule étant scellée et séparée du vide de la colonne) et, d'autre part, de réaliser des mesures électrochimiques à trois électrodes, ouvre la voie à des études jamais réalisées jusqu'à présent [1,2].

Etat de l'art : Les porte-échantillons TEM équipés d'une pointe métallique recouverte de Li-métal/LiO₂ et permettant le contact avec le matériau actif sont les premiers dispositifs utilisés pour réaliser des expériences électrochimiques en TEM *in situ* [3]. Ces dispositifs permettent de réaliser des études de grande qualité [4], en particulier en haute résolution, mais les conditions expérimentales sont très éloignées des conditions de fonctionnement d'une batterie ou d'un supercondensateur. En effet, l'ensemble du dispositif est placé dans le vide de la colonne TEM et les mesures électrochimiques sont faites en un point à partir d'un contact solide/solide donnant des résultats qui ne peuvent pas être corrélés avec ceux obtenus en ex situ. Depuis peu, l'émergence des cellules TEM pour l'électrochimie basée sur le couplage des technologies de microfluidique et de micro/nano-lithographie (pour la conception de chips spécifiques) ouvre la voie à des expériences qui se rapprochent fortement des conditions réelles de fonctionnement et par là même réduit les biais expérimentaux. A ce jour, quelques études *in situ* ont été réalisées sur des matériaux de batteries Li-ion à partir des porte-échantillons TEM liquide/électrique récents. D.A. Muller *et al.* sont les premiers à avoir montré la faisabilité d'utiliser l'imagerie filtrée EFTEM pour suivre la (dé)lithiation au sein du matériau d'électrode LiFePO₄ [5]. N.D. Browning *et al.* ont observé et quantifié la formation de dendrites de lithium sur une électrode de platine à partir d'un électrolyte aqueux [6]. Une étude de la cinétique de formation de la SEI sur une électrode de « glassy carbon » a été réalisée par R.R. Unocic *et al.* [7]. H. Zheng *et al.* ont observé et analysé l'interface électrode/électrolyte dans l'électrolyte LiPF₆/EC/DEC avec la formation de la SEI et ont mis en évidence l'apparition de décollement de la SEI induit par la formation de bulles de gaz [8]. Ce champ d'investigation est en pleine expansion et se confronte à une nécessité incontournable de complémentarité des compétences entre la microscopie électronique et l'électrochimie.

Les dommages ou modifications induites par le faisceau d'électrons peuvent être minimisés en ajustant la tension d'accélération, le diaphragme condenseur, la taille de spot et le grandissement. Lorsque les électrons à haute énergie (200 kV) irradient la solution, des diffusions primaires et secondaires se produisent, générant des radicaux et des électrons solvatés. Le faisceau d'électron peut agir alors comme un agent réducteur, où les radicaux créés, tels que les électrons solvatés, induisent la réduction des espèces chimiques en solution comme l'éthylène carbonate (EC) et le diméthyle carbonate (DMC) carbonate donnant naissance à des produits de réaction gazeux (C₂H₄, CH₄ et C₂H₆). Ces radicaux peuvent également réagir fortement avec les matériaux d'électrode à sa surface et provoquer des réactions parasites.

Lors de ce stage nous allons étudier l'effet du faisceau électronique sur l'électrolyte liquide NP30 qui est utilisé pour le cyclage de matériaux de type NVPF (Na₃V₂(PO₄)₂F₃) (électrode positive) et carbone dur (Hard Carbon-HC) (électrode négative) pour les batteries sodium-ion [9,10]. Cet électrolyte liquide peut être associé à des additifs VC et FEC pour l'électrode négative et phenyl methyl carbonate (diphenyl carbonate, biphenyl) pour l'électrode négative.

Le but de ce stage sera triple :

1 - La mise au point d'un système permettant la récupération de l'électrolyte (liquide) et des gaz formés dans la cellule *in situ* liquide TEM dans un récipient adapté afin d'en faire l'analyse par GC/MS et GC/FTIR/MS, et ainsi pouvoir mesurer le niveau de dégradation subit par l'électrolyte [11].

Nous allons étudier les phénomènes de dégradation induits par le faisceau électronique et par la réaction électrochimique via l'électrode de travail transparente.

2 - Tester différents mélange électrolytique (en particulier différents additifs), ainsi que différents matériaux (NVPF et HC) afin de mesurer l'impact de ces modifications sur la tenue en cyclage de la batterie.

3 - Faire cycliser, en parallèle de la cellule TEM, des batteries « pouch cell » possédant les mêmes paramètres (matériaux, électrolyte) afin de comparer les résultats obtenus dans ces deux configurations afin de viabiliser les résultats obtenus dans la cellule.

NVPF – HC – électrolyte (NaPF₆, EC:DMC 1:1) et additifs négative (VC, FEC) et positive (phenyl methyl carbonate, diphenyl carbonate, biphenyl).

Taches :

- a) Tests de stabilité sous le faisceau d'électron en fonction des conditions d'observation et de la composition de l'électrolyte.
- b) Etude du sodium « plating » sur le glassy carbon electrode : observation de dynamique de formation et analyse liquide/gaz des produits de dégradation.
- c) Etude séparée du matériau de positive NVPF et de négative HC : observation de l'insertion des ions sodium et de la formation de la CEI/SEI en fonction de la composition de l'électrolyte (avec ou sans additif), et analyse liquide/gaz des produits de dégradation.

Références:

- [1] O. Karakulina, A. Demortiere, W. Dachraoui, A. Abakumov, J. Hadermann, *Nanoletters* 2018,18,10,6286.
- [2] L. Lutz, W. Dachraoui, A. Demortière, L. R. Johnson, P. G. Bruce, A. Grimaud, J-M. Tarascon, *Nanoletters* 2018,18,2,1280
- [3] Liu, X. H.; Liu, Y.; Kushima, A.; Zhang, S.; Zhu, T.; Li, J.; Huang, J. Y. *Advanced Energy Materials* 2012, 2, 722–741.
- [4] Liu, X. H.; Huang, J. Y. *Energy & Environmental Science* 2011, 4, 3844.
- [5] Muller, D.A, et al. *Nano letters* 14.3 (2014): 1453-1459.
- [6] Browning, N.D. et al. *Nano letters* 15.3 (2015): 2168-2173.
- [7] Unocic, R.R., et al. *Nano letters* 15.3 (2015): 2011-2018.
- [8] Zheng, H., et al. *Nano letters* 14.4 (2014).
- [9] T. Broux, T. Bamine, F. Fauth, M. Ménétrier, D. Carlier, C. Masquelier, L. Croguennec, *Chem. Mater.* 2016, 28(21), 7683-7692.
- [10] T. Broux, B. Fleutot, R. David, A. Brüll, P. Veber, F. Fauth, L. Croguennec, C. Masquelier, *Chem. Mater.* 2018, 30 (2), pp 358–365.
- [11] Gachot, G. ; Grugeon, S ; Jimenez-Gordon, I. ; Eshetu, G. ; Boyanov, S. ; Lecocq, A. ; Marlair, G. ; Pilard, S. ; Laruelle, S. ; *Analytical Methods*, 2014, 6(15) ; 6120