

Stage de Master 2

Etude des propriétés structurales et électrochimiques des batteries tout-solide à base d'électrolyte $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$

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. Arnaud Demortière (CR-CNRS) et Sorina Cretu (PhD Student)

Contacts : arnaud.demortiere@u-picardie.fr

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

Date du contrat : Début février/mars à fin juillet 2021 **Indemnité de stage :** 550€/mois (net)

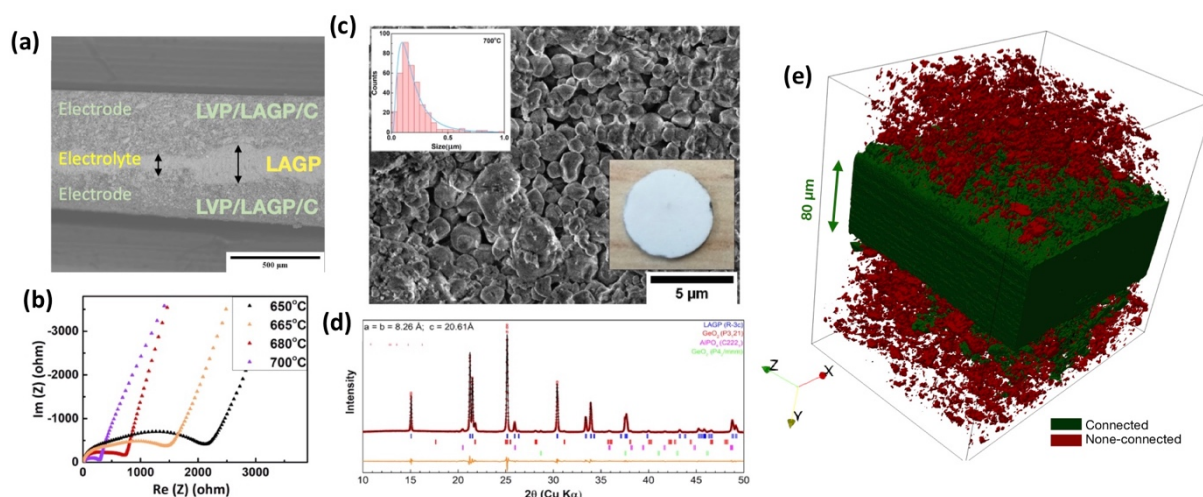


Figure 1. (a) Coupe transverse d'une batterie tout-solide où l'on peut distinguer les électrodes composition et la partie centrale en électrolyte solide d'épaisseur variable. (b) Spectres d'impédance complexe rendant compte de l'évolution de la conductivité ionique en fonction de la température de formation en SPS. (c) Image SEM d'une palette d'électrolyte solide LAGP céramique. Image optique de la palette et distribution de la taille des grains de LAGP (d) Diffractogramme XRD associé à l'électrolyte solide LAGP. (e) Représentation 3D d'une batterie tout-solide à partir d'une mesure tomographique des rayons X (microCT synchrotron APS) dans lequel on peut distinguer les grains LAGP connectés et non-connectés à la partie centrale d'électrolyte solide.

Contexte : Le réchauffement climatique lié à l'activité humaine représente l'un des problèmes les plus importants de notre société moderne [1]. Afin de diminuer les émissions de CO_2 dans l'atmosphère, des sources d'énergie renouvelables comme le solaire, l'éolien et la géothermie sont en fort développement [2]. Malheureusement, ces énergies renouvelables sont intermittentes et ne peuvent pas, pour l'instant, faire face à la forte demande d'énergie. Ainsi, les dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie sont devenus indispensables à la transition énergétique à grande échelle. Les batteries Li-ion conventionnelles (LiB) [3] [4] sont les dispositifs de stockage d'énergie les plus efficaces. Cependant, la technologie Li-ion actuelle présente des problèmes de sécurité élevés, elle utilise des électrolytes liquides contenant des solvants organiques inflammables et sa possibilité d'être utilisée dans diverses conditions climatiques est limitée car elle ne peut pas être utilisée à des températures élevées [5].

Les batteries tout-solide (ASSB) [6] [7] à base d'électrolytes solides (SE) [8] représentent des candidats prometteurs pour la prochaine génération de stockage d'énergie électrochimique car elle supprime le problème de sécurité dû à l'électrolyte organique inflammable et donne la possibilité d'utiliser des matériaux cathodiques à haut voltage ainsi que le lithium métal en anode donnant accès à des densités volumétriques très élevées.

Etat de l'art : Les électrolytes solides à base d'oxydes présentent un grand intérêt en raison de leur bonne stabilité chimique avec des matériaux à haute tension et parce qu'ils peuvent être facilement manipulés à l'air [9]. Les principales classes d'électrolytes solides d'oxyde sont de type grenat comme $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$, LISICON comme $\text{Li}_{14}\text{ZnGe}_4\text{O}_{16}$, pérovskite comme $\text{Li}_{3x}\text{La}_{(2/3)x}\text{TiO}_3$ et type NASICON comme $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_{1-x}\text{Ge}_{1+x}(\text{PO}_4)_3$ ou $\text{Li}_{1+x}\text{Al}_x\text{Ti}_{2-x}(\text{PO}_4)_3$. De la classe NASICON, le LAGP ($\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$) est l'un des électrolytes les plus étudiés car il présente la conductivité ionique la plus élevée (entre 10^{-3} et 10^{-5} $\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ à température ambiante) du groupe oxyde et ont une large fenêtre de stabilité électrochimique entre 1,7 et 7 V (vs Li +/ Li). De plus, il présente une très bonne compatibilité avec l'un des matériaux de cathode le plus connu : le LFP.

Malheureusement, l'un des inconvénients des batteries à électrolyte céramique est leur mauvais contact interfacial entre l'électrolyte et le matériau actif. Le frittage SPS a été identifié comme étant l'une des approches les plus efficaces pour la fabrication de grains hautement densifiés en quelques minutes, et en utilisant des températures plus basses par rapport aux méthodes conventionnelles [10]. Le SPS a été utilisé pour la fabrication de pastilles solides d'électrolyte comme $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$, $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ ou $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}$ [11] [12] [13] qui présentaient de très bonnes propriétés de compacité et de conductivité ionique. En 2011, A. Aboulaich *et al.* préparent une batterie tout-solide complète utilisant LAGP comme électrolyte solide, LVP comme anode et LFP comme cathode montrant des performances de cyclage similaires à une batterie utilisant un électrolyte liquide [14].

Depuis quelques années au LRCS, nous avons mis en place un protocole efficace pour la fabrication via la technique SPS de palette de pur électrolyte LAGP, l'électrode composite de type LAGP/C/LVP ou LFP et de batterie complète (voir figure 1). Il s'agira pendant ce stage de focaliser sur l'étude de leurs propriétés électrochimiques avec les cyclages galvanostatique et sur l'étude des propriétés structurales (et chimiques) avec l'utilisation du TEM/SEM et du microCT et. Plusieurs configurations seront étudiées : Li-métal/LAGP/Li-métal, Li-métal/LAGP/LAGP-LFP-C, LAGP-LVP-C/LAGP/ LAGP-LFP-C. L'étude de la stabilité chimique et électrochimique de l'électrolyte solide LAGP vis-à-vis du lithium métal et l'évolution au cours du cyclage seront les deux aspects principalement étudiés.

Le but de ce stage sera triple : (1) Mesures électrochimiques des différentes configurations envisagées en mode galvanostatique à différent régime et avec une attention particulière portée aux problématiques de résistance de contact et de conductivités ioniques et électroniques. (2) Analyse des propriétés interfaciales, structurales et morphologiques par TEM/SEM et microCT dans les états pristines et cyclés. (3) Compréhension des phénomènes limitant les performances électrochimiques dans les batteries tout-solide à base d'électrolyte $\text{Li}_{1.5}\text{Al}_{0.5}\text{Ge}_{1.5}(\text{PO}_4)_3$. L'étudiant.e en stage sera encadré.e par une étudiante en thèse Sorina Cretu qui travaille directement sur ce sujet et un CR CNRS Arnaud Demortière.

Références : [1] D. Larcher and J. M. Tarascon, "Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage," *Nat. Chem.*, vol. 7, no. 1, pp. 19–29, 2015. [2] S. Chu, Y. Cui, and N. Liu, "The path towards sustainable energy," *Nat. Mater.*, vol. 16, no. 1, pp. 16–22, 2016. [3] J.M. Tarascon and M. Armand, "Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries," *Nature*, vol. 414, pp. 359–367, 2001. [4] J. B. Goodenough and K. S. Park, "The Li-ion rechargeable battery: A perspective," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 135, no. 4, pp. 1167–1176, 2013. [5] M. R. Palacin and A. De Guibert, "Batteries: Why do batteries fail?," *Science (80-.)*, vol. 351, no. 6273, 2016. [6] J. Janek and W. G. Zeier, "A solid future for battery development," *Nat. Energy*, vol. 1, no. 9, pp. 1–4, 2016. [7] Y. Wang *et al.*, "Design principles for solid-state lithium superionic conductors," *Nat. Mater.*, vol. 14, no. 10, pp. 1026–1031, 2015. [8] T. Famprukis, P. Canepa, J. A. Dawson, M. S. Islam, and C. Masquelier, "Fundamentals of inorganic solid-state electrolytes for batteries," *Nat. Mater.*, vol. 18, no. 12, pp. 1278–1291, 2019. [9] K. Nie *et al.*, "Interfaces between cathode and electrolyte in solid state lithium batteries: Challenges and perspectives," *Front. Chem.*, vol. 6, no. DEC, pp. 1–19, 2018. [10] J. Joseph, A. T. Murdock, D. H. Seo, Z. J. Han, A. P. O'Mullane, and K. (Ken) Ostrikov, "Plasma Enabled Synthesis and Processing of Materials for Lithium-Ion Batteries," *Adv. Mater. Technol.*, vol. 3, no. 9, pp. 1–19, 2018. [11] C. M. Chang, Y. Lee, S. H. Hong, and H. M. Park, "Spark plasma sintering of $\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$ 3-based solid electrolytes," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 88, no. 7, pp. 1803–1807, 2005. [12] K. H. Kim *et al.*, "Characterization of grain-boundary phases in $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ solid electrolytes," *Mater. Charact.*, vol. 91, pp. 101–106, 2014. [13] A. Nadeina, P. Rozier, and V. Seznec, "Facile Synthesis of a Common Na-Ion Battery Cathode Material $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ by Spark Plasma Sintering," *Energy Technol.*, vol. 2, pp. 3–7, 2020. [14] A. Aboulaich *et al.*, "A new approach to develop safe all-inorganic monolithic li-ion batteries," *Adv. Energy Mater.*, vol. 1, no. 2, pp. 179–183, 2011.