

Thèse de Doctorat

Approche Multimodale pour l'Etude des Phénomènes Dynamiques à l'origine des dégradations dans les cathodes $\text{Li}_x(\text{NiMn})_y\text{O}_2$ de Batteries Li-ion (MultiVision-Bat)

Laboratoire : LRCS, Amiens, France

Directeur de thèse (HDR) : Arnaud Demortière (CR, CNRS)

Collaborateurs : Laurence Croguennec (ICMBC, Bordeaux), Antonella Iadecola (RS2E, SOLEIL synchrotron), Matthieu Bugnet (MATEIS, Lyon)

Adresse e-mail : arnaud.demortiere@cnrs.fr

Téléphone : +33 6 95 76 01 65

Date de début de contrat : octobre 2023 (date limite de candidature 15 juin 2023)

Profil du candidat : physicien, physico-chimiste, science des données

Compétences : caractérisations avancées, processus dynamique, Imageries multimodales, code Python, IA

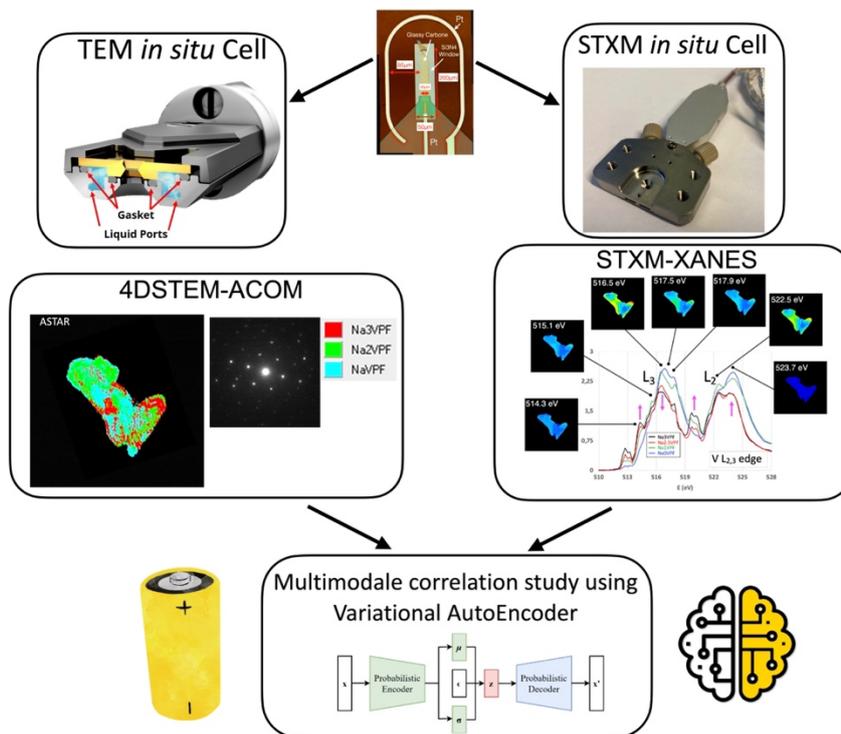


Figure 1. Pour l'étude des phénomènes dynamiques à l'origine des dégradations dans les particules individuelles de cathode ($\text{Li}_x(\text{NiMn})_y\text{O}_2$) une stratégie multimodale à partir de mesures TEM et STXM en cellule électrochimique in situ sera développée dans ce travail. En TEM avec l'analyse de cartographie en diffraction électronique 4D-STEM ACOM (résolution spatiale 1 nm) et en STXM avec l'analyse de cartographie en spectroscopie d'absorption XANES (résolution spatiale 20 nm). L'extraction des cartes de corrélation entre 4D-STEM et XANES se fera via l'utilisation d'algorithme d'apprentissage profond « variational AutoEncoder ».

Résumé du sujet de thèse : Lors des cycles en charge et décharge des batteries Li-ion, les matériaux d'électrode subissent des transformations chimiques et mécaniques qui sont à l'origine de dégradations induisant des pertes en capacité et des risques plus importants de dysfonctionnement. Ces transformations apparaissent à différentes échelles dans les électrodes mais c'est à l'échelle des cristaux primaires, là où les ions lithium s'insèrent et diffusent, que les premiers phénomènes prennent naissance. Il est donc crucial d'étudier la dynamique de lithiation dans ces grains primaires. Pour cela nous proposons ici une approche multimodale basée sur l'utilisation d'outils et de méthodologies de caractérisation in situ permettant de suivre



en temps-réel le cyclage électrochimique à l'échelle nanométrique des cristaux primaires. Il s'agira de suivre, d'une part, l'évolution des propriétés cristallographiques via les nouvelles techniques de diffraction électroniques en TEM (4DSTEM et 3DED) et d'autre part, les modifications des degrés d'oxydation des métaux de transition impliqués dans la lithiation via l'absorption des rayons X (STXM) en synchrotron (SOLEIL). Nos 2 cellules *in situ* électrochimiques nous permettront d'étudier les mêmes échantillons en mode corrélatif débouchant sur des cartes complémentaires des propriétés structurales et chimiques. L'utilisation d'autres techniques dans le TEM, comme l'imagerie STEM corrigée des aberrations, ainsi que les spectroscopies EDX et EELS, apportera une vision globale multi-échelle des mécanismes de dégradation de LiMnNiOx. Un accent particulier sera porté sur le traitement des données spectrales et de diffraction par des méthodes récentes d'intelligence artificielle, comme l'apprentissage profond avec les « Variational AutoEncoder (VAE) ».

Descriptif du sujet de recherche

1) Le sujet de recherche et son contexte scientifique et économique

La technologie la plus avancée sur le stockage de l'énergie est la batterie lithium-ion, car elle présente la meilleure combinaison entre densité énergétique, durée de vie, coût et sécurité. Cependant, l'amélioration des performances des batteries Li-ion est un enjeu majeur pour le développement de véhicules hybrides et tout-électriques à grande échelle. Avec la multiplication des dispositifs de batteries de stockage dans tous les secteurs de l'économie, la gestion de leurs temps de vie et la détection des défaillances et emballements, sont devenues des aspects cruciaux dans le développement des batteries de demain.

L'inhomogénéité des réactions d'insertion des ions au sein des cristaux est fortement dépendante des interfaces solide-liquide (cristal/électrolyte liquide) et solide-solide (cristal/collecteur de courant), et est à l'origine des contraintes, fractures mécaniques et migrations d'éléments (Ni, Mn, O) qui dégradent la réversibilité des réactions électrochimiques [1]. Ces défauts d'uniformités présents à l'échelle nanométrique sont à l'origine des difficultés d'interprétation entre l'évolution des propriétés électrochimiques et les mécanismes d'insertion des ions. De plus, ces accommodations structurales indispensables aux processus d'insertion des ions sont fortement dépendantes de la cinétique de réaction électrochimique. Ainsi, la quantification de ces inhomogénéités de structure, leurs interfaces et leurs évolutions en fonction de l'état de charge et du régime de cyclage électrochimique est la clé pour apporter une meilleure compréhension des processus à l'origine de la dégradation des retentions en capacité des batteries Li-ion. Dans cette étude nous allons étudier le matériau de $\text{Li}_x(\text{NiMn})_y\text{O}_2$ qui est un bon candidat pour les cathodes sans cobalt et présentant une haute densité d'énergie [2].

Les études *in situ / operando* des processus dynamiques électrochimiques des batteries Li-ion sont devenues fondamentales pour suivre les transformations structurales et morphologiques au cours du cycle en s'appuyant le plus possible sur de multiples techniques de caractérisations. Cette dernière décennie, de nombreuses techniques de caractérisation (XRD, EXAFS et PDF) ont été utilisées pour suivre l'évolution des matériaux de la batterie lors du cyclage électrochimique avec l'aide de cellules *in situ* spécifiques. Ces techniques de caractérisation *in situ* présentent néanmoins un inconvénient majeur car elles fournissent des informations quantitatives moyennes qui limitent notre compréhension des mécanismes complexes et doivent être complétées par des techniques de résolution spatiale plus élevées.

Pour pallier ces limites expérimentales, nous proposons dans ce projet de développer une stratégie/méthodologie afin de réaliser des mesures électrochimiques *in situ / operando* au sein du TEM pour caractériser en temps réel les matériaux d'électrode en utilisant deux nouvelles techniques d'analyse en diffraction électroniques : le 4D-STEM et le 3DED. Le 4D-STEM consiste à réaliser une cartographie résolue spatialement (résolution de 1 nm) de clichés de diffraction électronique sur un grain individuel [3]. Il s'agit de cartes de structure dans lesquelles chaque pixel contient l'information cristallographique d'orientation, de phase et de contrainte ainsi que les paramètres de mailles associés. Le 3DED consiste à réaliser l'acquisition tomographique de l'espace réciproque d'un cristal individuel et de réaliser un affinement de la structure cristalline à partir de l'information 3D des clichés de diffraction électroniques. Ces 2 techniques de diffraction électronique seront couplées à notre cellule liquide électronique permettant de réaliser le cyclage des matériaux de cathodes au sein du TEM.

Nous pourrions nous appuyer sur une expertise forte sur le TEM électrochimique *operando* [4, 5, 6] développé au LRCS depuis 8 ans dans l'équipe Image&Diffraction du docteur Arnaud Demortière (CR, CNRS). De plus, l'acquisition d'une nouvelle TEM au LRCS (été 2024) équipé du STEM corrigé de l'aberration sphérique



permettra de réaliser des études de haute résolution et quantitatives des interfaces et des joints de grain à la résolution atomique avec la technique 4DSTEM, et l'analyse chimique EDX à grande capacité de détection. L'évolution des joints de grain, des défauts cristallins, des taux d'occupations et des états d'oxydations pourra être évalué et quantifié à l'aide de la simulation d'image HR(S)TEM (Dr Probe, QSTEM). Un travail important sera effectué préalablement sur la fabrication des échantillons et à l'obtention de référence en cyclage électrochimique.

Les mesures des modifications des degrés d'oxydation des métaux de transition impliqués dans la lithiation seront réalisées à l'aide de la technique STXM au synchrotron SOLEIL, sur la ligne HERMES, pour laquelle nous avons des collaborations déjà établies [7]. La cellule *in situ* électrochimique dédiée au STXM, récemment acquise auprès de la société Protochips, nous permettra d'étudier les mêmes échantillons en mode corrélatif donnant accès à des cartes complémentaires des propriétés chimiques [8]. Les variations spectrales observées en STXM seront corrélées aux modifications structurales, obtenues par 4DSTEM, 3DED et HRSTEM, et aux variations chimiques, obtenues par EDX, à l'échelle nanométrique. Des analyses complémentaires en spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) dans le TEM pourront être effectuées sur des échantillons *post-mortem*, à différents états de cyclage, pour obtenir des informations sur la structure électronique à l'échelle nanométrique. Afin de réaliser des cartes de corrélation entre les données spectrales et de diffraction, des méthodes récentes d'intelligence artificielle (IA), comme les réseaux « Variational AutoEncoder (VAE) » [9] avec des stratégies de mise en commun et de comparaison des espaces latents des différents modes d'analyses. L'aspect dynamique extrait des observations *operando* sera également traité par les réseaux LSTM-VAE permettant d'analyser les caractères évolutifs dans les images TEM et STXM.

Il s'agit ici d'initier la construction d'une plateforme collaborative entre le synchrotron SOLEIL et le LRCS sur les approches multimodales et corrélatifs pour l'étude des matériaux de batterie. L'association des expertises en expérience *operando* électrochimique à haut degré de technicité en TEM et en STXM avec une même cellule *operando* électrochimique est unique en France et extrêmement rare à l'échelle européenne.

2) L'état du sujet dans les laboratoires

Nous pourrions nous appuyer sur l'expertise du laboratoire LRCS sur les matériaux et les propriétés électrochimiques des batteries Li-ion et sur la fabrication de batteries Li-ion. Ces dernières années, Le LRCS a développé un savoir-faire sur la caractérisation *in situ* et *operando* des matériaux de cathode avec le développement de méthodologie en TEM liquide électrochimique et le STXM en rayonnement synchrotron. De nombreux systèmes *in situ* ont déjà été étudiés en TEM (LiFePO₄, Na-air, graphite, micro-batteries) avec des électrolytes liquides et tout-solides à l'aide de notre porte-échantillon liquide électrochimique permettant de faire cycliser les matériaux en milieu liquide tout en analysant ces matériaux via les différentes techniques de caractérisations du TEM. Ainsi, une expertise unique se renforce au LRCS avec le couplage des connaissances en microscopie électronique et en électrochimie permettant de mener à bien des expériences électrochimiques TEM *operando* avec une compréhension fine des phénomènes impliqués et de leurs impacts sur les performances des batteries Li-ion.

Depuis 5 ans, dans l'équipe de A. Demortière Image&Diffraction du LRCS, un développement important a été réalisé autour du traitement d'images et de données de grand volume à parti d'algorithmes d'apprentissage profond et de machine learning [10, 11]. Ces développements et expertises s'appuient sur la création de codes Python, la préparation et le management des données massives et l'apprentissage d'algorithmes de deep learning tels que CNN, VAE et LSTM. Les aspects de segmentation d'images multiphasées, de séries temporelles et de clustering ont été étudiés.

Ce sujet de thèse repose également sur l'expertise en analyse des signaux en spectroscopie de perte d'énergie des électrons (EELS) associée à l'imagerie STEM haute résolution du groupe SNMS au MATEIS Laboratory (UMR 5510 CNRS-INSALyon-UCBL). MATEIS a une expertise reconnue en microscopie électronique analytique et environnementale, et de nouvelles méthodes en microscopie électronique y sont développées pour étudier la fonctionnalité des matériaux dans leur environnement d'application avec des approches *post mortem* et *in situ*. Dr. M. Bugnet a notamment une expertise reconnue dans l'imagerie STEM corrigée des aberrations, et l'interprétation des structures fines en spectroscopie d'absorption dans le MET (EELS) et sur synchrotron (XAS/STXM), en termes de liaison chimique et de structure électronique d'un grand nombre de matériaux cristallins, comme les céramiques et les matériaux pour piles à combustible et batteries.



L'activité du groupe « Energie : Matériaux et Batteries » de l'ICMCB (UMR 5026 CNRS, Université de Bordeaux, Bordeaux INP) consiste à mettre en œuvre une démarche de Chimie du Solide autour de matériaux pour batteries au Li (ou au Na). Le groupe centre ses investigations sur des oxydes lamellaires d'éléments de transition au Li et au Na, des matériaux à charpentes polyanioniques au Li et au Na, des oxydes, hydroxydes et oxyhydroxydes de métaux de transition, et des matériaux en couches minces pour microbatteries. Outre les caractérisations structurales et physiques «classiques» ou via les grands instruments (diffraction des neutrons et des rayons X et spectroscopie d'absorption des rayons X), les caractérisations développées au sein du groupe sont la caractérisation électrochimique, la diffraction des rayons X, in situ ou operando lors du fonctionnement de la batterie et la microscopie électronique. Le groupe « Energie : Matériaux et Batteries » de l'ICMCB est partenaire du réseau français RS2E sur le stockage électrochimique de l'énergie.

3) Le programme de travail avec les livrables et l'échéancier prévisionnel

1. Les matériaux de cathode Li-rich $\text{Li}_x(\text{NiMn})_y\text{O}_2$ seront utilisés dans l'ensemble du projet. Il s'agira d'étudier leurs propriétés structurales, chimiques et électrochimiques afin d'avoir des références ex situ avant les expériences *in situ / operando*.
2. Expériences operando en TEM liquide (LP30 électrolyte liquide) à partir des grains individuels Li-rich $\text{Li}_x(\text{NiMn})_y\text{O}_2$ (et des lames FIB associées) et suivi des propriétés cristallographiques à l'aide du 4DTSEM et 3DED.
3. Expériences operando en STXM en ligne synchrotron (LP30 électrolyte liquide) à partir des grains individuels Li-rich $\text{Li}_x(\text{NiMn})_y\text{O}_2$ ainsi que des lames FIB associées. Suivi des propriétés chimiques (degré d'oxydation).
4. Etude des corrélations structure/degré d'oxydation à l'aide des algorithmes de « Variational Autoencoder ». Analyses des propriétés dynamiques et des séries temporelles (fonction de l'état de charge du matériau) à l'aide des réseaux de neurones LSTM.

4) Les collaborations prévues

Des interactions fortes avec le réseau français des batteries RS2E seront entraînées car le laboratoire LRCS sont entraînées dans ce réseau autant pour le développement de nouveaux matériaux pour batteries Li-ion que pour les caractéristiques in situ et l'opérande des matériaux.

Il sera également retenu de faire des demandes de temps d'utilisation sur le synchrotron SOLEIL pour la ligne HERMES (STXM). Les synchrotrons SLS (Suisse) et CLS (Canada) sont également des partenaires potentiels dans ce projet.

Référence :

- [1] Lim, J., Li, Y., Alsem, D. H., So, H., Lee, S. C., Bai, P., & Chueh, W. C. (2016). Origin and hysteresis of lithium compositional spatiodynamics within battery primary particles. *Science*, 353(6299), 566-571.
- [2] Delmas, C., Menetrier, M., Croguennec, L., Saadoune, I., Rougier, A., Poullier, C., & Fournes, L. (1999). An overview of the Li (Ni, M) O₂ systems: syntheses, structures and properties. *Electrochimica Acta*, 45(1-2), 243-253.
- [3] Folastre, N., Cherednichenko, K., Cadiou, F., Bugnet, M., Rauch, E., Olchowka, J., ... & Demortière, A. (2021). Multimodal study of disodiation mechanisms within individual Na₃V₂(PO₄)₂F₃ cathode crystals using 4D-STEM-ASTAR and STXM-XANES. *Microscopy and Microanalysis*, 27(S1), 3446-3447.
- [4] Bhatia, A., Cretu, S., Hallot, M., Folastre, N., Berthe, M., Troadec, D., & Demortière, A. (2022). In Situ Liquid Electrochemical TEM Investigation of LiMn_{1-x}Ni_xO₂ Thin Film Cathode for Micro-Battery Applications. *Small Methods*, 6(2), 2100891.
- [5] Lutz, L., Dachraoui, W., Demortière, A., Johnson, L. R., Bruce, P. G., Grimaud, A., & Tarascon, J. M. (2018). Operando monitoring of the solution-mediated discharge and charge processes in a Na-O₂ battery using liquid-electrochemical TEM. *Nano Letters*, 18(2), 1280-1289.
- [6] Karakulina, O. M., Demortière, A., Dachraoui, W., Abakumov, A. M., & Hadermann, J. (2018). In situ electron diffraction tomography using a liquid-electrochemical TEM cell for crystal structure determination of cathode materials for Li-ion batteries. *Nano Letters*, 18(10), 6286-6291.
- [7] Spence, S., Lee, W.-K., Lin, F., & Xiao, X. Transmission x-ray microscopy and its applications in battery material research—a short review. *Nanotechnology* 32, 442003 (2021).
- [8] Hitchcock, A. P., Wang, X., Grandfield, K., Everett, J., Collingwood, J. F., & Telling, N. D. (2019). Correlative spectromicroscopy and tomography for biomedical applications involving electron, ion, and soft X-ray microscopies. *Microscopy Today*, 27(2), 12-19.
- [9] Yaman, M. Y., Kalinin, S. V., Guye, K. N., Ginger, D., & Ziatdinov, M. (2022). Learning and predicting photonic responses of plasmonic nanoparticle assemblies via dual variational autoencoders. *Nano-Micro-Small*, 202205893
- [10] Su, Z., Decencièrre, E., Nguyen, T. T., El-Amiry, K., De Andrade, V., Franco, A. A., Demortière, A. (2022). Artificial neural network approach for multiphase segmentation of battery electrode nano-CT images. *npj Computational Materials*, 8(1), 1-11. 2022.
- [11] Zhang, K., Nguyen, T. T., Su, Z., & Demortière, A. (2022). Self-supervised image quality assessment for X-ray tomographic images of Li-ion battery. *npj Computational Materials*, 8(1), 194.