



Université de Picardie Jules Verne
Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides

Sujet de thèse : Etude des interfaces dans les batteries tout solide par microscopie électronique à balayage environnementale

Noms des encadrant(e)s Davoisne Carine ; Morcrette Mathieu

Unité de recherche : Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides

Adresse postale : 33 RUE ST LEU - 80039 AMIENS CEDEX 1

Courriel : carine.davoisne@u-picardie.fr
mathieu.morcrette@u-picardie.fr

Site web : <https://www.lrcs.u-picardie.fr/>

Domaine scientifique : Matériaux, transport et stockage de l'énergie

Mots clés : MEB *in-situ*, batteries tout solide, mécanismes de dégradation

Description du sujet :

Dans le domaine du stockage de l'énergie, un intérêt croissant est porté aux **batteries tout solide** (épaisseur inférieure à 1 mm) notamment pour leur sécurité et pour envisager d'utiliser des électrodes métalliques (lithium, sodium) pour atteindre des densités d'énergie gravimétriques plus importantes. Le LRCS est fortement impliqué dans ces études avec le développement de matériaux spécifiques (Argyrodites et famille des LISICON ou NASICON notamment) pour ces applications^{1,2}.

Le comportement de ces batteries et leurs **mécanismes de dégradation** sont fortement étudiés^{3,4} essentiellement de façon post-mortem et peu d'outils d'analyse permettent de suivre les modifications à l'échelle de la batterie en temps réel. Les problèmes d'**interfaces, de stabilité chimique et électrochimique** font partie des principaux verrous à lever dans ces systèmes. En effet, pour atteindre les performances visées, les interfaces solide-solide entre les électrodes et l'électrolyte solide ou entre les grains eux même au sein de l'électrode composite, sont très importantes. Lors de la formation des batteries tout solide par « Spark Plasma Sintering » (SPS) ou encore pressage à froid ou chaud, les paramètres tels que la pression et la température, par exemple, vont avoir une influence sur la qualité des interfaces. De même, au cours du cyclage, plusieurs phénomènes peuvent les modifier :

- La formation de nouvelles phases ou interphases entre l'électrolyte solide et les électrodes pouvant avoir un effet plus ou moins néfaste,
- L'expansion volumique des grains conduisant à une perte de contact et la formation de fissures,
- La formation possible de dendrites pouvant mener au court-circuit de la batterie.

Il existe peu de techniques permettant d'étudier ces phénomènes. Parmi celles-ci, la **microscopie électronique à balayage environnementale** (MEBE) offre un bon compromis d'observation entre taille et résolution, avec la possibilité de réaliser des études au niveau des différents types d'interface avec une bonne résolution spatiale (résolution : 3 nm à 30 kV, 10 nm à 3 kV en mode « high vacuum »). En combinant l'imagerie et les analyses chimiques par spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDX), il est possible de faire une étude complète des **modifications morphologiques et chimiques induites à ces interfaces**. Pour suivre au mieux les évolutions en temps réel, le développement d'études *in situ* et *operando* dans le MEBE avec une atmosphère contrôlée neutre (He/H) est important et le LRCS fait partie des précurseurs dans ce domaine^{5, 6}. L'utilisation d'outils *in-situ* (micromanipulateurs, pointes de mesures bas-courant) dans le

MEB permettra de compléter les informations obtenues (spectroscopie d'impédance électrochimique EIS, ...).

Ainsi, le/la candidat(e) à la thèse aura pour objectif de répondre aux problématiques liées aux interfaces dans les batteries tout solide. Les premiers systèmes étudiés se composeront d'oxydes ou de sulfures (argyrodite, LISICON, ...) comme électrolyte solide, du carbone (ou du lithium métal) et LiCoO_2 (ou LiMn_2O_4 , $\text{LiNi}_x\text{Co}_y\text{Mn}_{1-x-y}\text{O}_2$) comme électrodes. Dans cette optique, le travail de thèse se basera sur deux axes : (i) une étude fondamentale pour la compréhension de l'influence des paramètres (pression, température, tailles de particules, mélanges, coatings etc...) sur la qualité des interfaces en synergie avec les doctorants actuels, et (ii) l'étude *in-situ* et *operando* dans le MEBE des mécanismes de dégradation (formation d'interphase, apparition de fissures, ...) via le développement et la mise en place de nouvelles cellules de cyclage électrochimique « home made » et innovantes adaptées aux microscopes présents sur la PME de l'UPJV. Les résultats obtenus seront comparés à des études sur des échantillons post-mortem à différents états de charge pour s'assurer de la fiabilité des observations.

1. F. Lalère, V. Seznec, M. Courty, R. David, J. N. Chotard, and C. Masquelier, *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, pp. 16198–16205, 2015.
2. S. Boulineau, M. Courty, J.-M. Tarascon, and V. Viallet, *Solid State Ionics*, vol. 221, pp. 1–5, 2012.
3. J. Auvergniot, A. Cassel, D. Foix, V. Viallet, V. Seznec, and R. Dedryvère, *Solid State Ionics*, vol. 300, pp. 78–85, Feb. 2017.
4. J. Auvergniot, A. Cassel, J.-B. Ledeuil, V. Viallet, V. Seznec, and R. Dedryvere, *Chem. Mater.*, vol. 29, pp. 3883–3890, 2017.
5. F. Orsini *et al.*, *J. Power Sources*, vol. 76, pp. 19–29, 1998.
6. M. L. Dollé, L. Sannier, B. Beaudoin, M. Trentin, and J.-M. Tarascon, *Electrochimica*, vol. 5, no. 12, pp. A286–A289, 2002.

Compétences / Pré-requis pour le (la) candidat(e) :

Le/la candidat(e) doit être titulaire ou en cours d'obtention d'un Master 2 ou diplôme d'ingénieur en chimie, électrochimie ou science des matériaux avec un très bon niveau. Des connaissances dans le domaine des batteries et/ou sur les techniques de caractérisation (microscopies électroniques, électrochimie, ...) seront appréciées.

Dossier de candidature :

- 1- CV
- 2- Relevés de notes du dernier diplôme
- 3- Diplôme de Master ou équivalent
- 4- Lettres de recommandation