



## OFFRE D'ALLOCATION DE THESE / PhD GRANT

ÉCOLE DOCTORALE SCIENCES EXACTES ET LEURS  
APPLICATIONS - ED 211 / NATURAL SCIENCES DOCTORAL SCHOOL  
Avenue de l'université BP 1155 64 013 PAU Cedex – France

### SUJET DE THESE / PhD SUBJECT

#### TITRE / TITLE:

**Mécanismes de vieillissement de batteries innovantes potassium-ion**

**Aging mechanisms of innovative potassium-ion batteries**

#### **RESUME :**

Cette offre de thèse fait partie de "TROPIC" (Vers des batteries innovantes potassium-ion, *i.e.* TowarDs inOvative Potasslum-ion full-Cell), un projet de 4 ans financé par l'ANR (Agence Nationale de la Recherche). TROPIC a pour but de développer des batteries aux ions potassium comme système de stockage électrochimique de l'énergie alternatif à la technologie lithium-ion. Le principal objectif de TROPIC est donc d'obtenir des cellules complètes potassium-ion avec des performances optimisées. L'assemblage de cellules complètes avec les meilleurs matériaux d'électrodes négative et positive (préliminairement synthétisés/évalués par un autre doctorant) sera tout d'abord réalisé en collaboration avec l'IGCM de Montpellier et l'ICMCB de Bordeaux). Ensuite, les mécanismes de vieillissement des batteries potassium-ion seront étudiés en tant qu'objectif principal de la thèse. Cela sera réalisé en fonction des conditions de cyclage et de la formulation de l'électrolyte... en utilisant différentes techniques complémentaires pour étudier : (i) la SEI par XPS et SEM/Auger, (ii) la réactivité de l'électrolyte par GC/MS, (iii) le vieillissement du cœur des matériaux actifs par DRX ex situ...

#### **ABSTRACT:**

The PhD position is part of "TROPIC" (TowaRds inOvative Potasslum-ion full-Cell), a 4 years project funded by the ANR (Agence Nationale de la Recherche). TROPIC aims at developing potassium-ion battery as electrochemical energy storage systems alternative to the lithium-ion technology. The main objective of TROPIC is thus to obtain a K-ion full cells with optimized performance. Assembling full cells with the best negative and positive materials (preliminary synthetized/investigated by another PhD) will first be conducted in collaboration with ICGM at Montpellier and ICMCB at Bordeaux. Then, the potassium-ion full cells aging mechanisms will be investigated as the main objective of the PhD thesis. This will be performed as a function of the cycling conditions and electrolyte formulation... using several complementary techniques to study: (i) the SEI by XPS and SEM/Auger nanoprobe, (ii) the electrolyte reactivity by GC/MS, (iii) the active materials bulk aging by ex situ XRD...

#### **Mots clés (Keywords):**

Batteries au potassium-ion, cellules complètes, interfaces, analyse de surface : XPS, Auger  
Potassium-ion batteries, full cells, interfaces, surface analysis: XPS, Auger

### CONDITIONS D'EXERCICE / WORKING CONDITIONS

Laboratoire : IPREM UMR5254

Site web : <https://iprem.univ-pau.fr/fr/index.html>

Directeur de thèse (PhD Director): Hervé Martinez

Co-Directeur de thèse (PhD co-Director): Lénaïc Madec

Lieu (Place) : IPREM, Technopôle Helioparc, 2 avenue P. Angot, 64053 Pau Cedex 9

Date début (start): 01/10/2020

Durée (duration): 3 ans (years)

**Employeur (employer): Université de Pau et des Pays de l'Adour (UPPA)**

**Salaire mensuel brut (monthly salary before taxes): 1910 €**

## **SAVOIR-FAIRE DU LABORATOIRE / HOST LABORATORY PROFILE**

L'Institut des Sciences Analytiques et de Physico-Chimie pour l'Environnement et les Matériaux (IPREM, UMR5254) est notamment impliqué, avec une forte expérience, dans l'analyse de surface (XPS, Auger, ToF-SIMS, AMF) dans le domaine des batteries Li (Na, K, Mg)-ion à travers l'étude des matériaux d'électrodes, des changements chimiques ayant lieu à l'interface électrode/électrolyte durant le stockage/cyclage et les mécanismes de dégradation des électrolytes.

*Institute of Analytical Sciences and Physical Chemistry for the Environment and Materials (IPREM, UMR5254) is especially involved with a strong background in surface analysis (XPS, Auger, ToF-SIMS, AFM) in the field of Li (Na, K, Mg)-ion batteries through the study of electrode materials, chemical changes occurring at the electrode/electrolyte interfaces upon storage/cycling and electrolytes degradation mechanisms.*

## **MISSION - ACTIVITES PRINCIPALES / MISSION – PRINCIPAL ACTIVITIES**

### **I. Le contexte scientifique / Scientific Context**

Le développement de système de stockage de l'énergie alternatif à la technologie Li-ion (LIB) français reste un challenge obligatoire dans le contexte du développement des énergies renouvelables qui requièrent de larges systèmes de stockage pour lesquels le coût est un facteur dominant et l'approvisionnement en lithium un problème potentiel. Les batteries K-ion avec des matériaux abondants à faible coût sont donc attractives et sont attendue pour délivrer des densités d'énergie et de puissance supérieure aux batteries Na-ion (NIB). KIB présentent cependant certains inconvénients comme la forte réactivité du potassium métal. Ainsi, passer du Li au Na et maintenant au K représente un challenge fort en terme de maîtrise à la fois des propriétés physiques et chimiques. Dans ce contexte, le projet TROPIC a pour but de répondre aux questions cruciales suivantes : est-ce que les KIB sont compétitives avec les LIB et les NIB ? Est-ce que les bénéfices de l'utilisation de K en terme de densité de puissance (relatif à sa forte conductivité ionique dans les électrolytes organiques), de densité d'énergie (relatif à son faible potentiel standard), d'abondance et de coût (incluant l'utilisant de collecteur de courant en aluminium) excèdent les limitations due à la fois à la plus forte masse atomique de  $K^+$  et son rayon ionique de Shannon supérieur comparé à  $Li^+$  et  $Na^+$  ainsi que les possibles problèmes de sécurité.

*Developing electrochemical energy storage systems alternative to the Li-ion technology (LIB) remains a mandatory challenge in the context of renewable energy development requiring large-scale storage systems for which cost is the dominant factor and lithium supply a possible issue. K-ion batteries (KIB) with low cost and abundant materials are thus attractive and are expected to have higher energy and power density compared to Na-ion batteries (NIB). KIB present, however, some drawbacks such as the high reactivity of K metal. Thus, going from Li and Na to K represents a challenging effort in terms of mastering both physical and chemical properties. In this context, the TROPIC project aims at answering to the following crucial questions: are KIB competitive with*

*LIB and NIB? Are the benefits in the use of K in terms of power density (related to its ionic conductivity in organic electrolytes), energy density (related to its very low standard potential), abundance and cost (including Al current collector), exceed the limitations due to both its higher atomic mass and Shannon's ionic radius compared to Li<sup>+</sup> and Na<sup>+</sup> and possible safety issues?*

## **II. Les objectifs / Objectives**

Pour répondre à ces questions, le projet TROPIC préparera des KIB combinant les électrodes positives et négatives les plus efficaces avec un électrolyte optimisé de façon à atteindre les meilleures performances en terme de densités d'énergie/puissance et de durée de vie. Pour atteindre ce but, à la fois les interfaces électrode/électrolyte (où les mécanismes de vieillissement ont généralement lieu) et la sécurité (avec l'utilisation de tests de cyclage sévères) seront considérés. Les objectifs de la présente thèse sont donc : (1) d'assembler des cellules complètes efficaces avec des densités d'énergie élevées et une durée de vie optimisée via la formulation d'électrolyte et (2) d'identifier les mécanismes de vieillissement des KIB complètes de façon à améliorer la cyclabilité et la sécurité.

*To address these questions, the TROPIC project will prepare KIB combining the most efficient positive and negative electrodes with an optimized electrolyte in order to reach the best performance in terms of power/energy densities and lifetime. To reach this goal, both electrode/electrolyte interfaces (where the failure mechanisms usually take place) and safety (with severe cycling tests) will be considered. The objective of the PhD thesis thus are: (1) Assembling efficient full KIB with high energy density and optimized lifetime via electrolyte formulation and (2) identifying the aging mechanism of K-ion full cells in order to improve cyclability and safety.*

## **III. Plan de travail / Work plan**

La meilleure électrode négative à base de carbone et les meilleures électrodes positives à base soit de KVPO<sub>4</sub>F soit d'Analogue de Bleu de Prusse seront sélectionnés pour assembler des KIB complètes avec comme cible une capacité de 90 mAh/g et un potentiel entre 3.5-4 V. la caractérisation électrochimique des cellules complètes sera réalisée en utilisant des cellules de type pile bouton 2032 mais aussi de cellules 3-électrodes de type Swagelok. De façon à analyser le vieillissement des KIB complètes, différentes techniques seront utilisées en fonction des conditions de cyclage et de la formulation de l'électrolyte : (i) la SEI par XPS et SEM/Auger, (ii) la réactivité de l'électrolyte par GC/MS, (iii) le vieillissement du cœur des matériaux actifs par DRX ex situ...

*The best carbon-based negative electrode and KVPO<sub>4</sub>F/Prussian Blue Analogue positive electrodes will be selected to assemble K-ion full cells with a targeted capacity of 90 mAh/g and a potential in the range of 3.5-4 V. Electrochemical characterization of full cells will be performed using standard 2032 coin cells as well as 3-electrode Swagelok-type cells. In order to analyse the aging mechanism of K-ion full cells, different techniques will be used as function of the cycling conditions and electrolyte formulation: (i) the SEI by XPS and SEM/Auger nanoprobe, (ii) the electrolyte reactivity by GC/MS, (iii) the active materials bulk aging by ex situ XRD...*

## **COMPETENCES REQUISES / REQUIRED COMPETENCES**

- Une excellente expérience en chimie des matériaux, physico-chimie et électrochimie
- Des connaissances en analyses de surface seront un avantage

- Autonomie, dynamisme, créativité, bonne communication orale et écrite
- *An excellent academic background in materials chemistry, physico-chemistry and electrochemistry*
- *Knowledge in surface analysis techniques would be an advantage.*
- *Autonomy, dynamism, creativity, good communication skills.*

## CRITÈRES D'ÉVALUATION DE LA CANDIDATURE / CRITERIA USED TO SELECT CANDIDATE

Processus de sélection (Selection process steps):

- Constitution d'un Jury de sélection. (Establishment of the selection committee.)
- Sélection des candidats sur dossier de candidature. (evaluation of the applicants cv's)
- Audition des candidats et classement. (Interview with the selected candidates and ranking.)

Critères d'évaluation de la candidature (Criteria used in selection of the candidate):

- La motivation, la maturité scientifique et la curiosité du candidat. (The candidate's motivation, scientific maturity and curiosity.)
- Ses connaissances en chimie des matériaux, physico-chimie et électrochimie. (candidate's knowledge in materials chemistry, physico-chemistry and electrochemistryorganic and physical chemistry).
- Ses notes et son classement en M1 et en M2. (candidate's marks and rankings in M1 and M2.)
- Maîtrise de l'anglais. (Proficiency in English)

## CONSTITUTION DU DOSSIER DE CANDIDATURE / REQUIRED DOSSIER,

Envoyer par email un dossier de candidature comprenant (send an e-mail with your candidature containing):

- CV (CV)
- lettre de motivation (cover letter detailing candidate's motivations)
- relevé de notes et classements en Master (candidate's MSc marks and ranking)
- lettres de recommandation (any letters of recommendation)
- coordonnées de personnes du milieu professionnel (minimum two) à contacter (contact details for 2 referees)

**DATE LIMITE DE DEPOT DU DOSSIER (limiting date):**

**31/05/2020**

## CONTACTS

e-mail : herve.martinez@univ-pau.fr / lenaic.madec@univ-pau.fr

### Mode opératoire à usage interne pour le Directeur de thèse

Veuillez trouver les informations en application de la charte européenne du chercheur, pour la procédure de recrutement d'un doctorant :

- Compléter et transmettre à l'école doctorale pour affichage sur le site web, cette fiche d'offre d'allocation. L'affichage de l'offre doit également se faire sur au moins 3 autres supports de communication, par exemple : <http://www.intelligence.fr/> ; <http://ec.europa.eu/euraxess/> ; <http://www.phdinfance.net/offer.php> ; <http://www.docteurs-chimie.org/>

- Constituer le jury de sélection composé de personnes de sexe différent et de 3 personnes au minimum. De plus, un membre du Conseil de l'ED211 devra faire partie du comité pour l'audition des candidats (liste disponible sur l'intranet ED211).
- Pour toute demande de co-direction de thèse par un enseignant chercheur ou chercheur non habilité à diriger des recherches, une demande officielle d'autorisation à co-diriger la thèse est obligatoire (dossier disponible sur l'intranet ED211). Ce dossier devra être transmis à l'école doctorale avant réception du dossier d'inscription du doctorant concerné. L'ED transmettra ensuite à la commission de la recherche qui statue sur ces demandes.
- Sélectionner, auditionner obligatoirement les candidats retenus et enfin établir un classement. Pour les candidats qui ne seraient pas encore titulaires du Master, il est possible de noter la mention "sous réserve d'obtention du Master 2". Cette procédure devrait permettre de recruter de très bons candidats en adéquation avec le projet que vous avez proposé. Cette étape doit idéalement se tenir fin mai début juin.
- Télécharger la fiche bilan de recrutement sur le site intranet, et la compléter avec le classement, CV et notes du candidat classé 1<sup>er</sup> pour examen de la candidature par le Bureau de l'Ecole doctorale. Il faudra préciser le nombre total de candidats et le nombre d'étudiants étrangers candidats à cette offre de thèse. Après avis favorable du Bureau de l'ED, le doctorant sera autorisé à s'inscrire en doctorat.

Attention pour l'établissement du contrat de travail UPPA : une demande d'autorisation financière de recrutement est obligatoire (voir formulaire intranet DRH3). Cette fiche retrace les crédits alloués pour la réalisation de la thèse. Elle doit être renseignée par le laboratoire avec la Direction des finances qui donnera les informations budgétaires et fera le lien avec la fiche CSC le cas échéant. Cette fiche signée par le directeur de thèse et de laboratoire sera transmise à l'Ecole Doctorale pour signature. Elle la fera parvenir à la DRH3, pour passage obligatoire en commission de recrutement de l'établissement. Après avis favorable de la commission, le contrat de travail du doctorant sera établi par les services de la DRH1 avec qui le doctorant doit prendre contact pour sa mise en place.

Si le doctorant est étranger et a besoin d'une convention d'accueil pour obtenir son visa, il faudra contacter la DRH1 qui transmettra ce document à la Préfecture pour accord, dès que l'autorisation financière DRH3 aura été validée.

- Le doctorant pourra parallèlement s'inscrire en doctorat en allant sur le site de l'école doctorale : <http://ed-sea.univ-pau.fr/fr/faire-sa-these/inscription.html>