



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:

Sulfures complexes comme matériaux d'électrode positive à forte capacité pour accumulateurs tout-solide au lithium

Complex sulfides as high-capacity positive electrode materials for all-solid-state Lithium batteries

RESUME : Dans le cadre du développement de futures générations de batteries lithium plus sûres et présentant de meilleures capacités, cette thèse vise à conduire l'étude exhaustive d'une nouvelle famille de composés lamellaires d'intercalation dits « Li-rich » de formule $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{S}_2$ (LTS), à en déterminer les performances dans des batteries tout-solide utilisant un électrolyte de type verre-céramique $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ (LPS) et à assurer un meilleur contrôle de la stabilité des interfaces enfouies.

ABSTRACT: *Within the framework of the development of a new generation of lithium batteries with higher energy density and improved safety, this PhD aims at the comprehensive study of a new family of 'Li-rich' layered intercalation materials $\text{Li}[\text{Li}_x\text{Ti}_{1-x}]\text{S}_2$ (LTS), the assessment of their performance in all-solid-state lithium batteries based on $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ (LPS) glass-ceramics electrolytes and a greater control on the stability of the buried interfaces.*

Mots clés (Keywords):

Accumulateurs Lithium tout-solide, Sulfures lamellaires Li-Rich, interfaces solide/solide, processus redox, activation électrochimique

All-solid-state lithium battery; Li-rich layered sulfide; solid/solid interface; dual redox process; electrochemical activation

CONDITIONS D'EXERCICE / WORKING CONDITIONS

Laboratoire : IPREM CNRS UMR 5254

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

Directeur de thèse (PhD Director): Pr. Hervé Martinez

Co-Directeur de thèse (PhD co-Director): Dr. Yann Tison / Dr. Frederic Le Cras, CEA, (ICMCB, Bordeaux)

Lieu (Place) : PAU (IPREM UMR CNRS 5254) / BORDEAUX (ICMCB UMR CNRS 5026)

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

Au sein de l'IPREM, le groupe de Chimie des Surfaces et des Interfaces étudie les phénomènes électrochimiques se produisant aux interfaces dans les électrodes de batteries depuis une vingtaine d'années, en s'appuyant sur des techniques d'analyse de surface. Pour ce travail sur les interfaces enfouies, le projet profitera d'une plateforme analytique (XRISE) dédiée au stockage électrochimique de l'énergie. Elle combine des techniques de spectroscopie électronique et ionique de premier plan (XPS, Auger, TOF-SIMS) à des techniques de préparation des échantillons originales.

The Surface and Interface Chemistry team within IPREM has been investigating the electrochemical processes occurring at the interfaces of battery electrodes with Surface Science Techniques for approximately 20 years. To study such buried interfaces from an experimental point of view, this project will rely on a unique world-class analytical platform (XRISE) dedicated to the energy storage field. Indeed, this platform combines the latest technological equipment in electron and ion spectrometry techniques (XPS, Auger, ToF-SIMS) and original sample preparation techniques.

MISSION - ACTIVITES PRINCIPALES / MISSION – PRINCIPAL ACTIVITIES

I. Le contexte scientifique / Scientific Context

Les besoins en stockage électrochimique de l'énergie ne cessant d'augmenter, notamment en lien avec le développement des véhicules, il devient de plus en plus nécessaire de concevoir de nouvelles générations d'accumulateurs Li-ion intrinsèquement sûres et ne contenant pas d'éléments rares, coûteux ou dangereux. D'un point de vue sécurité, l'emploi d'électrolytes liquides empêche les possibles fuites de solvants volatiles et inflammables et réduit le risque d'explosions. Utiliser des accumulateurs tout-solide permettrait également d'augmenter la capacité volumique d'environ 50% par rapport aux accumulateurs Li-ion à électrolyte liquide (une capacité de 1000 Wh.L⁻¹ est attendue pour les systèmes tout solide (données SAFT), à comparer à 700 Wh.L⁻¹ pour la technologie Li-ion actuelle). Cette capacité accrue trouve son origine dans (i) l'emploi de Li métal à l'anode, (ii) l'augmentation de la fenêtre de stabilité électrochimique (i.e. augmentation de la tension de sortie) et (iii) une encapsulation plus flexible/compacte.

Les conducteurs ioniques inorganiques à base de sulfures apparaissent comme des éléments clés des futures accumulateurs tout-solide du fait de leur grande conductivité ionique à température ambiante (jusqu'à 25.10⁻³ S.cm⁻¹ pour Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3})^{1,2}, leur faible densité (~2 g.cm⁻³), leur ductilité³ et l'absence d'éléments rares, coûteux ou dangereux.

Dans cette quête de matériaux de cathode répondant à ces spécifications, une nouvelle famille de sulfures lamellaires de type « Li-rich » de formule (Li[Li_tTi_{1-t}]₂S₂, 0 < t ≤ 0.33) a été découverte et développée à Bordeaux par une équipe mixte CEA/ICMB avec le soutien de l'IPREM^{4,5}. Cette famille est constituée, sur une grande plage de composition, de solutions solides LiTiS₂/LiTiS₃ et présente des propriétés électrochimiques proches de celles des oxydes lamellaires dits Li-rich, i.e. la présence d'un plateau à « haut voltage » et une capacité réversible importante en cyclage.

Afin d'évaluer le potentiel de ces matériaux pour une utilisation dans les accumulateurs tout-solide, deux questions principales doivent être traitées. Premièrement, les propriétés électrochimiques intrinsèques de ces matériaux doivent être améliorées afin d'atteindre des performances proches des valeurs théoriques. Deuxièmement, la compatibilité de ces matériaux mettant en jeu le couple S²⁻/S₂²⁻ avec les électrolytes solides vitreux de type Li₂S-P₂S₅, ainsi que les propriétés des interfaces entre ces deux types de matériaux doivent être évaluées.

While the size and quantity of lithium-ion batteries continue to expand to meet the demand of a rapidly growing electrified vehicle market, designing new generations of lithium batteries that do not contain critical raw materials and that are intrinsically safe gets more necessary than ever. From a safety viewpoint, the use of solid electrolytes eliminates possible leakage of volatile and flammable solvents and also significantly decreases the risk of flammability. The use of all-solid-state batteries could improve the volumetric energy density by up to 50% compared with conventional liquid electrolyte-based Li-ion batteries (an energy density of 1,000 Wh.L⁻¹ is expected for all-solid-state batteries (SAFT data), as compared to 700 Wh.L⁻¹ for the current Li-Ion Technology). This increased energy density originates from (i) the use of metallic lithium at the anode, (ii) the increase of the electrochemical voltage stability window (i.e. increase of the cell operating voltage) and (iii) the more flexible/compact cell packaging.

Sulfide-based inorganic ionic conductors appear as a key component of future all-solid-state batteries owing to their particularly high ionic conductivity at room temperature (up to 25.10⁻³ S.cm⁻¹ for Li_{9.54}Si_{1.74}P_{1.44}S_{11.7}Cl_{0.3})^{1,2}, their low density (~2 g.cm⁻³), their ductility³ and finally the possible absence of critical elements.

In a search for cathode materials meeting these specifications, a new family of lithium-rich layered sulphide ($\text{Li}[\text{Li}_t\text{Ti}_{1-t}]\text{S}_2$, $0 < t \leq 0.33$) positive electrode materials was discovered and developed jointly in Bordeaux by CEA and ICMCB, with the contribution of IPREM^{4,5}. This family forms a solid solution over a large compositional range in the LiTiS_2 - Li_2TiS_3 system, and exhibits electrochemical behaviour comparable to the one observed for Li-rich layered oxides, i.e. the presence of an initial 'high voltage' plateau and a large reversible capacity upon cycling.

Two main issues remain to be studied to complete the assessment of these materials for a practical use in all-solid-state lithium batteries. Firstly, the intrinsic electrochemical properties of these Li-rich layered sulfides need to be improved in order to reach performances close to the theoretical values. Secondly, the actual compatibility of these cathodes materials, in which the $\text{S}^{2-}/\text{S}_2^{2-}$ couple is involved, with fast ion-conducting Li_2S - P_2S_5 glass ceramics electrolytes and the properties of the solid/solid interface (interphase?) between them need to be assessed.

II. Les objectifs / Objectives

Les objectifs principaux sont de (i) mieux comprendre les phénomènes aux interfaces dans ces matériaux et les paramètres qui les influencent, (ii) d'optimiser les matériaux (composition, taille de particules...) afin d'atteindre des performances pratiques proches des valeurs théoriques et (iii) de déterminer le comportement électrochimique dans un accumulateur tout solide (évolution structurale du LTS, interfaces LTS/LPS, cohésion du système...).

The main goals are (i) to achieve a clear understanding of the phenomena at stake in these materials and their influencing parameters, (ii) to optimize the materials (composition, particle size,...) in order to reach practical performance close to the theoretical ones and (iii) to assess the electrochemical behaviour when embedded in an all-solid-state device (structural evolution of LTS, LTS/LPS interfaces, cohesion of the system...).

III. Plan de travail / Work plan

Le travail de thèse sera organisé en 3 tâches principales :

1-Elaboration et caractérisation des matériaux

1a. Synthèse des sulfures lamellaires Li-rich (LTS) (4-5 composition de $\text{Li}[\text{Li}_t\text{Ti}_{1-t}]\text{S}_2$ ($0.25 \leq t \leq 0.33$) ; 4-5 Matériaux « dopés » $\text{Li}[\text{Li}_{0.25-a}\text{Ti}_{0.75-b}\text{M}_c]\text{S}_2$). Modification de la distribution en taille des particules par broyage à basse température.

1b. Caractérisation structurale, morphologique et chimique des poudres pristines :XRD, HR-STEM, SEM, SS-NMR, ICP...

2-Processus électrochimiques

2a. Etude du comportement électrochimique des matériaux en pile bouton (électrolyte liquide) : cyclage galvanostatique et potentiostatique, EIS, GITT, paramètres cinétiques (activation), mesure operando (XRD (conventionnelle et synchrotron), XAS (Synchrotron)), préparation d'échantillons pour mesures ex situ (XPS, ToF-SIMS, HR-STEM...)

2b. Etude des processus redox et d'activation par XPS, ToF-SIMS, nanosonde Auger...

3-Systèmes tout-solide

3a. Préparation de cellules tout-solide : synthèse (broyage mécanique) et caractérisation (conductivité ionique (Li^+)) d'un verre céramique $75\text{Li}_2\text{S}$ - P_2S_5 (LPS), préparation de l'électrode avec une couche de LIPON

3b. Caractérisation électrochimique des cellules tout-solide et préparation d'échantillons pour analyses ex situ de l'interface électrode/électrolyte dans plusieurs conditions (état de charge, nombre de cycles)

3c. Etude exhaustive de l'interface LTS/LPS : XPS nanosonde Auger, ToF-SIMS, HR-STEM

The work plan is organized in 3 main tasks:

1-Materials Elaboration and Characterization:

1a. Synthesis of Li-rich layered sulphides (LTS) via ceramic routes (4-5 compositions of $\text{Li}[\text{Li}_t\text{Ti}_{1-t}]\text{S}_2$, ($0.25 \leq t \leq 0.33$), 4-5 'doped' $\text{Li}[\text{Li}_{0.25-a}\text{Ti}_{0.75-b}\text{M}_c]\text{S}_2$). Modification of the Particle size distribution of a given material by cryogenic milling.

1b. Structural, morphological and chemical characterization of pristine material powders: XRD, HR-STEM, SEM, SS-NMR, ICP,...

2-Electrochemical Processes

2a. Study of the electrochemical behaviour of the material in button cells (liquid electrolyte): galvanostatic/potentiostatic cycling, EIS, GITT, evaluation of the activation kinetics, operando experiments (XRD (conventional and synchrotron), XAS (synchrotron)), preparation of specific samples for ex situ experiments (XPS, ToF-SIMS, HR-STEM,...)

2b. Study of the course of both the redox and the activation processes by means of XPS, ToF-SIMS, Auger-nanoprobe.

3-All-Solid-State Systems

3a. Preparation of all-solid-state cells: synthesis (ball-milling) and characterization (Li^+ conductivity) of a $75\text{Li}_2\text{S}-25\text{P}_2\text{S}_5$ (LPS) glass-ceramics electrolyte, preparation of the composite electrode + LiPON coating.

3b. Electrochemical characterization of all-solid-state cells and preparation of selected samples for ex situ characterization of the electrode/electrolyte interface at different stages (State-of-Charge, Cycles).

3c. Comprehensive study of the LTS/LPS interface: XPS, ToF-SIMS, Auger nano-probe, HR-STEM

IV. Références bibliographiques (Literature References)

- (1) Kamaya, N.; Homma, K.; Yamakawa, Y.; Hirayama, M.; Kanno, R.; Yonemura, M.; Kamiyama, T.; Kato, Y.; Hama, S.; Kawamoto, K.; et al. A Lithium Superionic Conductor. *Nature Materials* **2011**, *10* (9), 682–686. <https://doi.org/10.1038/nmat3066>.
- (2) Kato, Y.; Hori, S.; Saito, T.; Suzuki, K.; Hirayama, M.; Mitsui, A.; Yonemura, M.; Iba, H.; Kanno, R. High-Power All-Solid-State Batteries Using Sulfide Superionic Conductors. *Nat Energy* **2016**, *1* (4), 1–7. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.30>.
- (3) Park, K. H.; Bai, Q.; Kim, D. H.; Oh, D. Y.; Zhu, Y.; Mo, Y.; Jung, Y. S. Design Strategies, Practical Considerations, and New Solution Processes of Sulfide Solid Electrolytes for All-Solid-State Batteries. *Advanced Energy Materials* **2018**, *8* (18), 1800035. <https://doi.org/10.1002/aenm.201800035>.
- (4) Flamary-Mespoulie, F. Synthèse et caractérisation de sulfures de métaux de transition comme matériaux d'électrode positive à forte capacité pour microbatteries au lithium. phdthesis, Université de Bordeaux, 2016.
- (5) Flamary-Mespoulie, F.; Boulineau, A.; Martinez, H.; Suchomel, M. R.; Delmas, C.; Pecquenard, B.; Le Cras, F. Lithium-Rich Layered Titanium Sulfides: Cobalt- and Nickel-Free High Capacity Cathode Materials for Lithium-Ion Batteries. *Energy Storage Materials* **2020**, *26*, 213–222. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.12.033>.

COMPÉTENCES REQUISES / REQUIRED SKILLS

- Une excellente expérience en chimie des matériaux, physico-chimie et électrochimie

- Des connaissances en analyses de surface seraient 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 FOR THE CANDIDATE SELECTION

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-physique, physico-chimie des matériaux et en électrochimie. (candidate's knowledge in physical chemistry, Materials Science and electrochemistry).
- Ses notes et son classement en M1 et en M2. (candidate's marks and rankings in M1 and M2.)
- Maîtrise de l'anglais et du français. (English and French proficiency)

CONSTITUTION DU DOSSIER DE CANDIDATURE / REQUIRED DOCUMENTS

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 (deadline for application):

15/06/2020

CONTACTS

e-mail : herve.martinez@univ-pau.fr; yann.tison@univ-pau.fr / frederic.lecras@cea.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.phdinfrance.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^{er} 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>