

Apport de la spectrométrie photoélectronique à la caractérisation des interfaces dans les accumulateurs tout-solide Li[Li t Ti 1-t]S 2 (t

Mathieu Caspar, Yohan Biecher, Yann Tison, Brigitte Pecquenard, Frédéric Le Cras, Hervé Martinez

▶ **To cite this version:**

Mathieu Caspar, Yohan Biecher, Yann Tison, Brigitte Pecquenard, Frédéric Le Cras, et al.. Apport de la spectrométrie photoélectronique à la caractérisation des interfaces dans les accumulateurs tout-solide Li[Li t Ti 1-t]S 2 (t

HAL Id: hal-03810451

https://univ-pau.hal.science/hal-03810451

Submitted on 11 Oct 2022

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Apport de la spectrométrie photoélectronique à la caractérisation des interfaces dans les accumulateurs tout-solide $Li[Li_tTi_{1-t}]S_2$ (t<0,33) || $Li_{5,7}PS_{4,7}Cl_{1,3}$ || Li

Mathieu Caspar [a], Yohan Biecher[b,c], Yann Tison[a], Brigitte Pecquenard[c], Frederic Le Cras[b], Hervé Martinez [a,*]

a Universite de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, CNRS, IPREM, Pau, 64000, France

b Universite Grenoble Alpes, CEA, LITEN, DTNM, Grenoble Cedex 9, 38045, France

c Universite de Bordeaux, CNRS, Bordeaux INP, ICMCB UMR 5026, F-33600, Pessac, France

CONTACT* : *herve.martinez@univ-pau.fr*

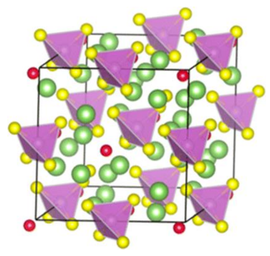
Problématique

- Développement de batteries au lithium à électrolyte solide
- Electrolyte sulfure à haute conductivité ionique à température ambiante (10^{-3}-10^{-2} $S.cm^{-1}$)
- Domaine de stabilité réduit (1,8V -2,5V)
- Utilisation d'une nouvelle famille d'électrodes positives

Objectifs

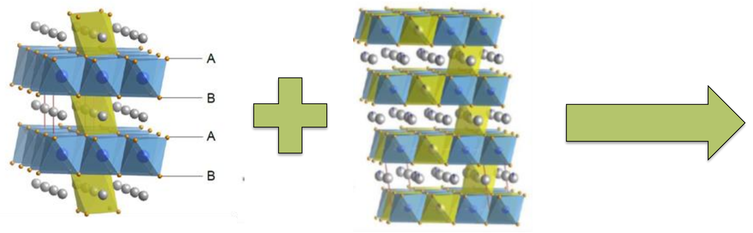
- **Etude des interfaces entre l'électrolyte solide et une électrode d'insertion de type sulfure**
- **Etude du comportement électrochimique de cellules tout-solide**

Electrolyte Argyrodite ($Li_{5,7}PS_{4,7}Cl_{1,3}$) :



- Conductivité ionique : 6,4 $mS.cm^{-1}$ à température ambiante

Nouvelle famille de sulfures lamellaires :



$LiTiS_2$ Li_2TiS_3

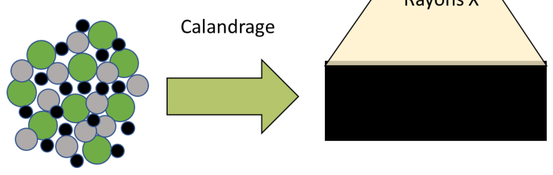
$Li[Li_tTi_{1-t}]S_2$ (t<0,33)

$Li[Li_{1,20}Ti_{0,8}S_2]$ (LTS)

- Capacité : 265 mAh,g^{-1}
- Potentiel moyen : 2,5 V

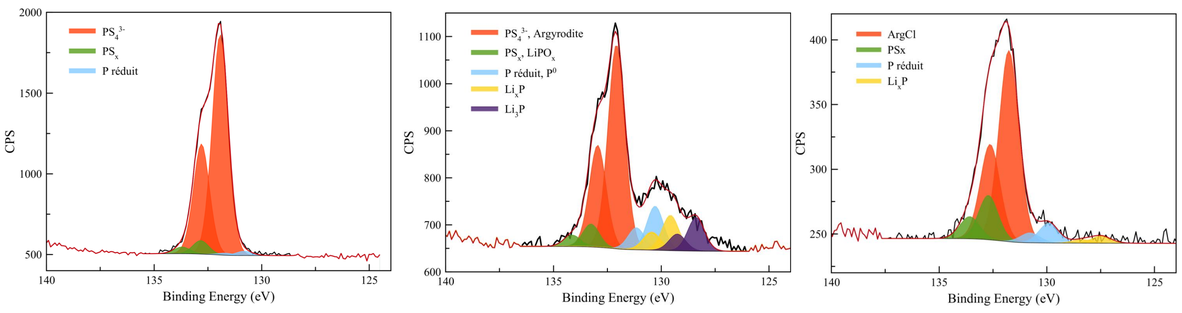
Etude des interfaces sans cyclage

- Etude interfaces dans l'électrode positive par fabrication d'une pastille composite

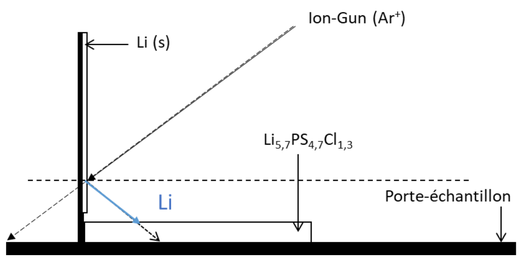


Argyrodite | Argyrodite + LTS | Argyrodite + LTS + noir de carbone

P2p

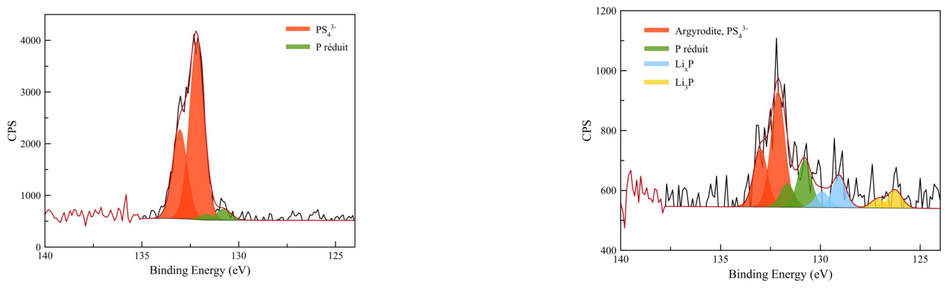


- Etude interface électrolyte / Li^0 (électrode négative) par lithiation *in-situ*



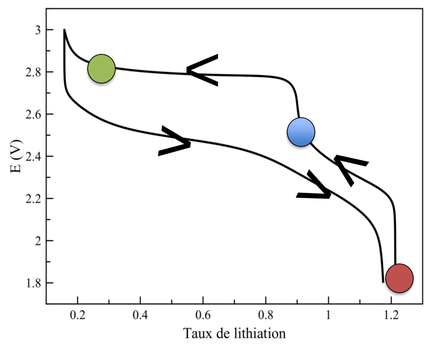
Argyrodite avant lithiation | Argyrodite après lithiation

P2p



- Réduction du P de l'argyrodite au contact de Li^0

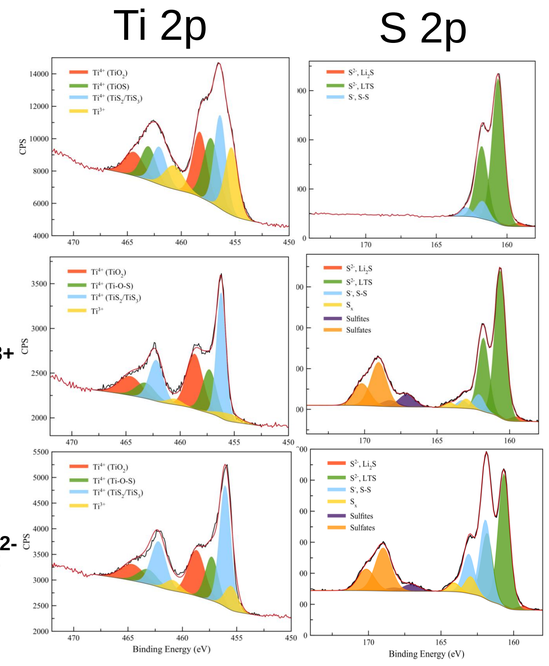
Etude du comportement électrochimique de LTS avec électrolyte liquide



1,8 V

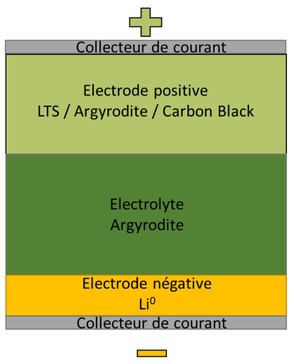
2,5 V Ti^{4+}->Ti^{3+}

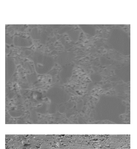
2,8 V S^{2-} -> S_2^{2-}



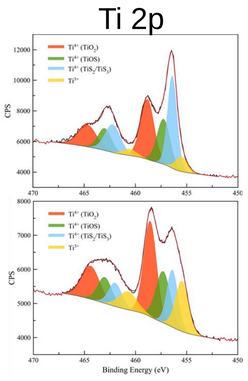
- **Contribution des couples Ti^{4+}/Ti^{3+} et S^{2-}/S_2^{2-} aux processus électrochimiques**

Etude du comportement électrochimique de LTS en cellule tout-solide





XPS après cyclage :



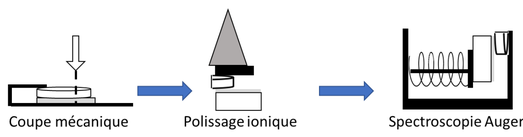
Près du collecteur de courant : **Pas de Ti^{3+}**

Près de l'électrolyte : **Présence de Ti^{3+}**

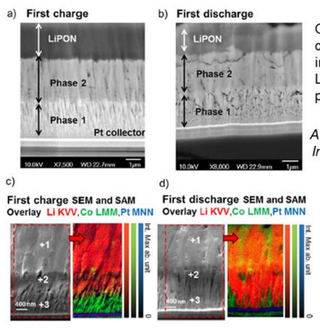
- Capacité très faible : **réaction limitée à l'interface électrolyte / électrode positive**

Optimisation de l'assemblage nécessaire

Perspective : interfaces en cellule tout-solide

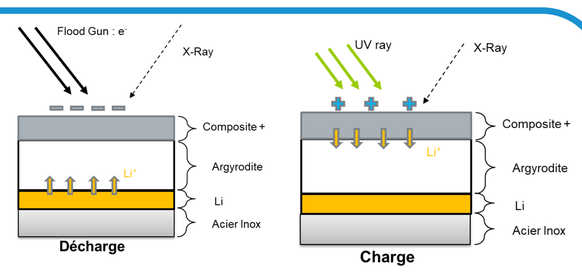


Cartographie Auger en cross-section



Cartographie chimique d'une interface $LiCoO_2$/LIPON par AES

A. Uhart *et al.*, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2017.



XPS *Operando*

Inspiré de Wenzel et *al.*,Solid State Ionics, 2015