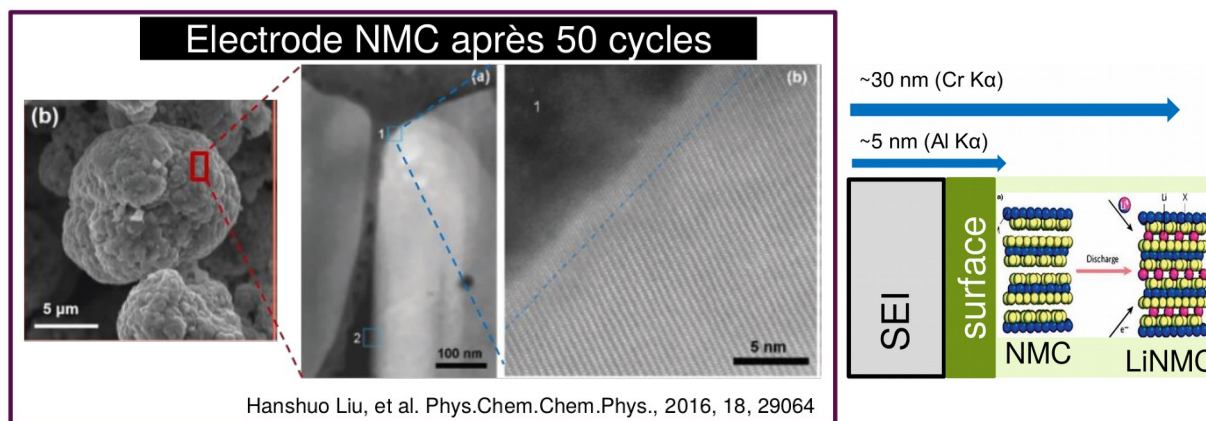


# SUJET DE THESE : ETUDE DES MATÉRIAUX DE CATHODE POUR ACCUMULATEURS LITHIUM-IONS PAR SPECTROSCOPIE DE PHOTOÉMISSION À RAYONNEMENT X-MOUS ET DURS EXPÉRIMENTALE ET THÉORIQUE



La spectroscopie par photoémission (par rayons X, XPS, ou dans l'ultraviolet, UPS) est le reflet direct de la structure électronique des matériaux, qui est au coeur des processus redox en jeu dans les batteries à l'échelle atomique. Elle est cependant limitée par l'extrême sensibilité à la surface du matériau, avec une longueur typique de parcours du photoélectron de quelques nanomètres aux énergies usuellement accessibles en laboratoire. De plus, l'interprétation des spectres nécessite d'être capable de modéliser cette structure électronique avec précision, ce qui est particulièrement délicat dans le cas des matériaux de cathode qui contiennent des métaux de transition et sont utilisés dans une large plage de composition en Lithium. La structure électronique de ces matériaux présente ainsi des effets de corrélations électroniques dont le caractère dépend de la composition chimique locale.

Dans cette thèse, nous proposons de lever ces limitations pour explorer la structure électronique de surface comprenant l'interphase électrolyte solide (SEI), et celle du coeur de la particule active de cathode. Nous tirerons avantage du premier spectromètre en rayons X durs de laboratoire en France (HAXPES), qui permettra de sonder les matériaux jusqu'à une trentaine de nanomètres. La comparaison entre les spectres XPS et HAXPES, durant l'opération de la batterie (in operando) et sur la même zone, permettra de découpler les spectres de surface et de coeur pour différentes compositions chimiques et à différents stades du cycle de vie de la batterie. L'interprétation des spectres de photoémission sera faite par comparaison directe avec des calculs ab initio combinant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) avec la théorie du champ moyen dynamique (DMFT). Ce couplage permettra à la fois d'interpréter les spectres au-delà des techniques usuelles basées sur des modèles de cluster et de valider la qualité des prédictions théoriques sur les effets de corrélations électroniques (masse effective, potentiel transfert de poids spectral vers les bandes de Hubbard).

La thèse comportera une partie de développement instrumental (en particulier, calibration des surfaces efficaces sur des systèmes modèles) et théorique (prédiction des spectres de photoémission de coeur sur la base de calculs DFT+DMFT), puis s'attachera à comparer la performance et le vieillissement de différents matériaux de cathode (LiCoO<sub>2</sub>, NMC de différentes compositions) en combinaison avec des électrolytes liquides et solides et une anode Li métal.

Le candidat sera accueilli dans les laboratoires du CEA à Grenoble pour mener ses travaux, et bénéficiera de la dynamique globale impulsée par le programme FOCUS Simulation Batteries du CEA (14 thèses débutant en septembre 2020).

Contact : [anass.benayad@cea.fr](mailto:anass.benayad@cea.fr) et [ambroise.vanroekhem@cea.fr](mailto:ambroise.vanroekhem@cea.fr)