

## Sujet de thèse pour la rentrée 2016

**Laboratoire** : Institut des Molécules et des Matériaux du Mans (IMMM - UMR CNRS 6283), Faculté des Sciences et Techniques - Université du Maine, avenue Olivier Messiaen 72085 Le MANS Cedex 9

**Titre du sujet de thèse** : Elaboration et caractérisation de matériaux fluorés pour batteries Li-ion et Na-ion

**Financement de thèse acquis** : Bourse du ministère (MES)

**Equipe d'encadrement** : J. Lhoste, A. Ribaud, V. Maisonneuve ([jerome.lhoste@univ-lemans.fr](mailto:jerome.lhoste@univ-lemans.fr))

### Présentation du sujet

Les nombreuses études publiées récemment démontrent que les matériaux fluorés sont des composés dignes d'intérêt en électrochimie en tant que matériaux de cathodes. Ces propriétés sont principalement dues à la singularité de l'élément fluor et en particulier sa forte électronégativité. C'est le cas par exemple du fluorure de fer  $\text{FeF}_3$ , qui en tant que cathode dans une batterie lithium, conduit à des potentiels plus élevés que les oxydes équivalents ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).<sup>1</sup> Comme autre exemple remarquable, citons le cas du fluorosel découvert dans notre laboratoire à la fin des années 90,  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ , et considéré aujourd'hui comme un des matériaux cathodiques de référence pour batteries Na-ion<sup>2</sup> dont un prototype a été développé en 2015.<sup>3</sup>



Prototype batterie Na-ion format 18650 (Journal CNRS, 2015)

Dans ce cadre, le sujet de thèse proposé concerne l'élaboration et l'évaluation des propriétés électrochimiques de matériaux fluorés inorganiques à base d'éléments 3d tels que le fer et le manganèse. Selon le degré de cristallinité du solide souhaité et le taux de substitution F/OH, différentes voies d'accès seront suivies pour préparer ces fluorures : de la voie céramique, pour l'obtention de solides microcristallins afin de caractériser finement les structures, aux méthodes douces telles que la synthèse hydro(solvo)thermale assistée par chauffage micro-ondes et la mécanosynthèse pour la préparation de nanofluorures afin d'évaluer les effets de la structuration sur les propriétés. Concernant les matériaux, plusieurs fluorures inorganiques simples, comme le pyrochlore- $\text{FeF}_3$  ou la phase amorphe formulée  $\text{FeF}_3 \cdot x\text{HF}$ , seront initialement envisagés. La synthèse de nouveaux fluorures, fluorosels (phosphates, sulfates) ou oxyfluorures sera également tentée par l'étude de nouveaux systèmes chimiques et par la fluoration partielle d'oxydes. Enfin, les comportements électrochimiques de fluorures hybrides microporeux à petites cavités (plus favorables à l'insertion des ions  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$ ), découverts récemment dans l'équipe, seront aussi considérés.

La caractérisation des matériaux fluorés fera appel aux techniques classiques de la chimie du solide telles que la diffraction des rayons X, l'analyse thermique (ATG-ATD couplée masse), la microscopie électronique MEB et MET (M.-P. Crosnier) et les spectroscopies Mössbauer (J.-M. Grenèche). Des compléments d'informations d'ordre chimique seront également recherchés à l'aide de dosages classiques ou de techniques spectroscopiques telles que l'IRTF. Enfin, les deux nouvelles lignes de fluoration automatisées capables de fluorer soit sous HF anhydre, soit sous l'agent oxydant  $\text{F}_2$  permettront de préparer de nouveaux oxyfluorures mais aussi de moduler au besoin le taux de substitution F/OH des nanofluorures synthétisés en milieu aqueux. Enfin, l'évaluation des propriétés électrochimiques sera effectuée en collaboration avec l'équipe de J.-M. Tarascon du Collège de France.

<sup>1</sup> "An  $\text{FeF}_3 \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$  polytype: A microporous framework compound with intersecting tunnels for Li and Na batteries". C. Li, C. Yin, L. Gu, R. E. Dinnebier, X. Mu, P. A. van Aken, J. Maier. *J. Am. Chem. Soc.* **135** (2013) 11425.

<sup>2</sup> "Insertion compounds and composites made by ball milling for advanced sodium-ion batteries". B. Zhang, R. Dugas, G. Rousse, P. Rozier, A. M. Abakumov, J.-M. Tarascon. *Nature Com.* **7** (2015).

<sup>3</sup> <https://lejournel.cnrs.fr/articles/batterie-sodium-ion-une-revolution-en-marche>