

Synthèse et texturation de phosphates de métaux de transition pour des applications de batteries au sodium. Caractérisation combinée par RMN du solide et DRX sur poudre.

Les batteries de type sodium-ion s'avèrent une alternative aux batteries lithium-ion de par le faible coût et la disponibilité importante des sources de sodium. Les phosphates et pyrophosphates sont considérés comme des familles de matériaux de cathode très prometteuses pour l'intercalation réversible des ions alcalins (Li^+ , Na^+) [1], parmi lesquels on distingue les NASICON, les olivines et les vanadophosphates lamellaires.

Contrairement à Li^+ , l'intercalation des ions Na^+ entraîne des variations importantes de structures cristallines et de volume des matériaux [2]. Par ailleurs la taille du cation limite sa diffusion au sein des matériaux et aux interfaces, et la stabilité thermique des composés. Il est donc nécessaire, en plus de la caractérisation structurale des composés, de s'intéresser à la taille et la morphologie des particules et la formation des phases aux interfaces électrode/électrolyte.

Le sujet de thèse consiste en la synthèse contrôlée et la caractérisation fine à plusieurs échelles de phosphates de métaux de transition, principalement de vanadium pour l'intercalation de sodium. En particulier, l'élaboration des composés pourra être réalisée par synthèse électrochimique, synthèse hydrothermale, décomposition thermique de précurseurs ou sonication, et la taille et la morphologie des grains, ainsi que la croissance contrôlée des cristaux, seront observées en microscopies électroniques et diffraction des rayons X.

La caractérisation structurale des composés à différentes échelles (ordre local et à longue distance) sera effectuée en combinant la RMN du solide et la diffraction des rayons X. Nous comptons entre autres utiliser de récentes avancées de méthodologie RMN mettant en œuvre l'utilisation d'impulsions adiabatiques pour la caractérisation de l'ordre local de composés paramagnétiques [3,4].

La stabilité des matériaux étant un point crucial lors des cycles intercalation/désintercalation, des études *in situ* sous atmosphères contrôlées permettront de mettre en évidence des phénomènes redox ou d'éventuelles décompositions et démixtions de phases.

Des tests électrochimiques sur les matériaux les plus prometteurs seront réalisés en collaboration avec un laboratoire partenaire expert du domaine.

[1] "Sodium-ion batteries: present and future". J.-Y. Hwang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun. *Chem. Soc. Rev.* (2017) 46, 3529.

[2] "Ascorbic Acid-Assisted Synthesis of Mesoporous Sodium Vanadium Phosphate Nanoparticles with Highly sp^2 -Coordinated Carbon Coatings as Efficient Cathode Materials for Rechargeable Sodium-Ion Batteries". T.-F. Hung, W.-J. Cheng, W.-S. Chang, C.-C. Yang, C.-C. Shen, Y.-L. Kuo, *Chem. Eur. J.* (2016) 22, 10620

[3] "Insights into the Nature and Evolution upon Electrochemical Cycling of Planar Defects in the β - NaMnO_2 Na-Ion Battery Cathode: An NMR and First-Principles Density Functional Theory Approach". R.J. Clément, D. S. Middlemiss, I. D. Seymour†, A. J. Ilot, and C. P. Grey. *Chem. Mater.* (2016) 28, 8228

[4] "Broadband inversion for MAS NMR with single-sideband-selective adiabatic pulses (S3APs)". A. J. Pell, G. Kervern, M. Deschamps, D. Massiot, L. Emsley, P. J. Grandinetti and G. Pintacuda. *J. Chem. Phys.* (2010) 134, 024117.

Profil du candidat

Le candidat aura un profil chimie ou physico-chimie des matériaux inorganiques, avec des compétences dans la synthèse en solution et par voie solide. Des connaissances approfondies en cristallographie (diffraction des rayons X, RMN du solide) sont souhaitables. Un bon niveau d'anglais et une aisance rédactionnelle sont également attendus.

Nature du financement

Contrat doctoral