

## Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales

### **Titre de la thèse : Synthèse de composés fluorés inédits : alliance de la réaction solide-gaz aux conditions extrêmes de pression et température**

Directeur de thèse : JOUFFRET Laurent

Unité de rattachement : ICCF

Equipe : MI

Etablissement de rattachement : UCA

Co-encadrant : LEMOINE Kevin

Courriel et téléphone : [laurent.jouffret@uca.fr](mailto:laurent.jouffret@uca.fr), [kevin.lemoine@uca.fr](mailto:kevin.lemoine@uca.fr), 04.73.40.71.02.

Unité de rattachement : ICCF

Etablissement de rattachement : UCA

### **Résumé :**

Les transitions structurales ou électroniques induites par la pression peuvent ouvrir de nouvelles propriétés fonctionnelles dans certaines familles de matériaux. L'un des exemples les plus étudiés est la transition structurale de la pérovskite (Pv) à la postperovskite (type pPv,  $\text{CaIrO}_3$ ) se produisant pour  $\text{MgSiO}_3$  dans la région D" du manteau, malheureusement impactée expérimentalement par la reproduction de la température et de la pression réelles de cette couche profonde (125 GPa et 2500 K). Pour résoudre ce problème, les fluorures ternaires  $\text{NaM}^{2+}\text{F}_3$  ( $M = \text{Ni, Co, Fe, Mn et Zn}$ ) sont les meilleurs composés analogues subissant également cette transition de Pv à pPv, mais à des conditions plus basses en pression et température (10-20 GPa et 800-1473 K). Ces fluorures  $\text{NaM}^{2+}\text{F}_3$  n'ont pas que cet intérêt, ils sont des candidats rapportés comme cathode pour les batteries rechargeables et souhaitant renforcer les propriétés électrochimiques avec une meilleure mobilité des ions dans la structure ; des tests de pression récents sur  $\text{NaFeF}_3$  ont permis le passage à 15 GPa à la forme lamellaire pPv  $\text{NaFeF}_3$ . Suivant ces résultats, l'exploration pour former une nouvelle phase  $\text{LiFe}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{F}_6$  a démontré qu'une pression de 2.7 GPa et une température de 500°C permettait d'obtenir une nouvelle forme HP- $\text{LiFe}_2\text{F}_6$  (Haute Pression). La structure haute-pression a une capacité de 160 mAh.g<sup>-1</sup> obtenue au premier cycle de recharge, soit le double de la phase obtenue sous pression ambiante. Ces études renforcent l'intérêt de se concentrer sur ces conditions atypiques de haute pression pour appliquer des contraintes sur les fluorures, étudier de nouvelles transitions structurales impossibles à réaliser à pression ambiante, pour stabiliser de nouveaux composés fluorés.

L'étude exploratoire se fera par une synthèse innovante avec d'abord la fluoration par réaction solide/gaz, qui permettra de développer de nombreux matériaux fluorés utilisés comme précurseurs. Cette étape va moduler plusieurs paramètres tels que la chimie en formant des fluorures et/ou oxyfluorures. Une partie physique, permettra de jouer soit sur la morphologie avec la taille visée (micro ou nanoparticules), ou la dimensionnalité (0D, 1D, 2D et 3D) des structures cristallines des précurseurs. Ensuite, avec l'utilisation de conditions extrêmes de pression et de température pour synthétiser des composés fluorés, ce projet vise l'obtention de phases métastables, ou des transitions structurales inédites. Les matériaux visés auront une application dans le stockage d'énergie, application fortement dépendantes des bandes électroniques qui seront

## Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales

impactées par les différentes contraintes appliquées. Il sera possible, avec des conditions expérimentales à la frontière entre la chimie et la géologie, de relever de nombreux défis scientifiques, notamment pour comprendre la compétition entre l'ordre atomique général ou local et les contraintes appliquées en jouant sur la nature des précurseurs à presser. La relation entre la nature des précurseurs pressés et les conditions minimums de pression nécessaire pour stabiliser certaines transitions sera aussi importante à élucider. Le tritypique synthèse/structure/propriété au sein de ces matériaux apportée par la DRX sera supporté aussi par différentes techniques spectroscopiques (RMN, RPE, IRTF, Raman...). La partie haute-pression se fera grâce à nombreux appareils à disposition sur la plateforme « Expérimentation HP-HT » de l'UCA. Deux presses multi-enclumes, instruments nationaux, permettent d'obtenir des pressions jusqu'à 26 GPa. En plus, un accès aux presses du groupe du Professeur Inaguma à Gakushuin University (Tokyo, Japon), ainsi que du groupe (Nano)Matériaux de l'Institut Lumière Matière (Lyon) seront possibles grâce à des collaborations déjà en place avec Kevin Lemoine. Enfin, l'ICCF possède également un savoir-faire étendu dans la fabrication de cellules électrochimiques, leurs tests électrochimiques en électrolyte liquide comme en électrolyte solide et dans les caractérisations IR, Raman, DRX de cellules électrochimiques, pouvant ainsi mettre en évidence l'apport bénéfique de la haute-pression sur les performances de ces composés. Suivant l'état de l'art décrit, les pérovskites  $\text{NaM}^{2+}\text{F}_3$  et les hexafluorures  $\text{LiM}^{2+}\text{M}^{3+}\text{F}_6$  seront les parfaits premiers candidats pour cette étude.

Le candidat à cette thèse devra avoir une formation en Sciences de Matériaux et/ou Cristallographie. Une première expérience dans le domaine des batteries serait un plus. Le candidat devra être autonome et curieux afin d'aborder les différents aspects de cette thèse (synthèses, caractérisation des matériaux et propriétés électrochimiques) et de travailler en interaction avec les différentes personnes impliquées dans cette étude au laboratoire et à l'extérieur. De plus, il devra faire preuve d'une excellente aisance au partage des connaissances en Français, mais aussi en Anglais. Le dossier de candidature doit contenir un CV, une lettre de motivation, ainsi que le relevé de notes du Master et une lettre d'avis du responsable de stage actuel.

Dossier à rendre sur le site de l'ADUM avant le 21/05/23, pour plus d'informations sur les modalités d'inscription :

[https://adum.fr/as/ed/voirproposition.pl?langue=&site=casf&matricule\\_prop=47594](https://adum.fr/as/ed/voirproposition.pl?langue=&site=casf&matricule_prop=47594)