

2018-2019
Proposition de Sujet de Stage master 2

Titre	Exploration de la Voie Solvothermale pour la Synthèse d'oxydes lamellaires de type $\text{Na}[\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ pour Les Batteries Sodium-ion
Laboratoire	Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides CNRS UMR 7314
Directeur	Mathieu Morcrette
Adresse	33 rue Saint-Leu, 80039 Amiens, France
Superviseur(s)	Dr. Nadir RECHAM (McF UPJV) et Dr. Arnaud Demortière (CR CNRS)
Téléphone(s)	03 22 82 53 39, 06 95 76 01 65
Adresse(s) e-mail(s)	nadir.recham@u-picardie.fr , arnaud.demortiere@u-picardie.fr

Projet Scientifique

Ces dernières années, l'augmentation exponentielle de la fabrication de batteries lithium-ion a mis en lumière les difficultés d'exploitation et le coût de production du lithium. Pour faire face à ces problématiques, de nombreux travaux de recherches sont menés sur l'extrapolation de cette technologie à d'autres éléments porteurs de charge de la famille des alcalins ou alcalino-terreux dont la disponibilité et le coût de production sont moins critiques. Compte tenu de l'abondance des ressources et du faible coût du sodium (0.17k\$/tonne contre 5k\$/tonne pour Li), **les batteries à base de sodium** pourraient fournir une alternative crédible aux batteries Li-ion et devenir compétitives sur certaines applications spécifiques (Startup TIAMAT accueillie au LRCS).

Les composés $\text{Na}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ [1,2] se positionnent comme un des candidats potentiels pour une application en tant que matériaux d'électrode positive pour les batteries à ions sodium. Leur impact environnemental réduit, l'abondance des éléments qui les constituent et leur grande capacité de 200 mAh/g font de cette famille de composés un candidat idéal. Cependant, leur **problème de stabilité sous air** (oxydation, humidité) rend plus complexe les étapes de préparation d'électrodes à grande échelle. L'une des solutions à ce problème serait le **revêtement des particules de ces composés par une couche protectrice** très fine (couche organique ou carbonée).

Depuis 2 ans, nous explorons au LRCS des méthodes solvothermales pour la synthèse de matériaux de cathode de type LiMPO_4 ($M = \text{Fe}, \text{Mn}$) avec des résultats intéressants sur le contrôle de la morphologie et de la taille des cristaux, par exemple avec l'obtention de nano plaquettes de LiMPO_4 possédant une épaisseur très fine (5 à 10 nm). Ces synthèses solvothermales sont basées sur l'utilisation conjointe de **solvants organiques** à haut point d'ébullition (entre 250 et 350°C) et de **ligand type oleylamine ou acide oléique** pour contrôler les étapes de nucléation et de croissance des cristaux [3]. De plus, ces méthodes de synthèses induisent la formation d'une **couche organique protectrice** d'une épaisseur de quelques nanomètres contrôlable suivant le type de ligands utilisés.

L'objectif principal de ce stage (6 mois) est : **(1) Explorer la voie solvothermale en milieu anhydre** utilisant différents solvants organiques spécifiques pour la synthèse de (nano-)particules de $\text{NaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_2$ **(2) Réaliser des traitement de surface** pour la transformation de cette couche protectrice en « coating » conducteur tout en conservant la morphologie et structure initiale et **(3) Etudes des propriétés structurales et électrochimiques** de ces composés synthétisés.

Techniques de caractérisation

Mesures électrochimiques (Galvanostatique, GITT, spectroscopie d'impédance), TEM (Diffraction électronique, HRTEM, EDX, EELS), DRX, ATG/DSC, FTIR, Raman

Références

[1] Martinez De Ilarduya, J.; Otaegui, L.; López del Amo, J. M.; Armand, M.; Singh, G. NaN_3 addition, a Strategy to Overcome the Problem of Sodium Deficiency in $\text{P}2\text{-Na}_{0.67}[\text{Fe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}]\text{O}_2$ cathode for Na-Ion Battery. *Journal of Power Sources* **2017**, *337*, 197–203.

[2] Slater, M. D.; Kim, D.; Lee, E.; Johnson, C. S. Sodium-Ion Batteries. *Advanced Functional Materials* **2013**, *23*, 947–958.

[3] M. Tebai, W. Dachraoui, O. Karakulina, N. Recham, T. Gorelik, O. Ersen, M. Becuwe, A. Abakumov, J. Hadermann, A. Demortière, $\text{LiFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{PO}_4$ Nanobundles toward High-Rate Capable Li-Ion Battery Electrodes, *Nanoletters* **2018** (in preparation).