

Synthèse et caractérisation de cristaux plastiques comme nouveaux conducteurs ioniques pour les batteries tout solide de nouvelle génération

Ce sujet dépend de l'obtention d'un financement via le concours de l'Ecole Doctorale 397. Prendre contact avec Arnaud Perez (arnaud.perez@sorbonne-universite.fr) si vous êtes intéressés.

<https://ed397.sorbonne-universite.fr/fr/future-doctorate-candidate/ed397-competition.html>

Mots-clés : Chimie du solide, Conducteurs ioniques, Oxy-sulfures, Synthèse, Electrochimie

Résumé du projet de thèse

Parmi les technologies de stockage d'énergie de nouvelle génération, les batteries tout solide (ASSB) sont très proches de la commercialisation et attirent un effort de recherche intense de la part des chercheurs et des entreprises. En remplaçant l'électrolyte liquide et l'anode en carbone utilisés dans les batteries Li/Na-ion par un électrolyte solide et une anode en lithium/sodium métallique, cette technologie a le potentiel d'atteindre des densités énergétiques 70 % supérieures à celles des batteries Li/Na-ion, ainsi qu'une densité de puissance plus élevée qui signifie des cycles de charge et de décharge plus rapides.¹

La principale limitation au développement de cette technologie est d'identifier de nouveaux matériaux inorganiques avec des structures atomiques permettant la diffusion rapide des ions lithium/sodium à température ambiante, avec des conductivités atteignant 10^{-2} S/cm et plus.

La quête pour synthétiser de meilleurs conducteurs ioniques est en cours, plusieurs familles structurales se distinguant par leurs propriétés remarquables. Ces dernières années, la communauté scientifique s'est considérablement intéressée à une famille de matériaux aux propriétés de conductivité ionique remarquables.²⁻⁶ Les cristaux plastiques sont des matériaux aux propriétés intermédiaires entre un solide et un liquide.⁷ Ils possèdent des structures cristallines dynamiques avec des anions moléculaires subissant des mouvements de rotation rapides qui sont corrélés à une migration rapide des cations. Généralement, ces matériaux sont stabilisés à haute température, quand ils ont suffisamment d'énergie pour permettre la réorientation des anions. Pour utiliser ces matériaux dans les batteries de nouvelle génération, il existe un défi évident pour développer des cristaux plastiques à température ambiante avec une conductivité ionique élevée.^{8,9}

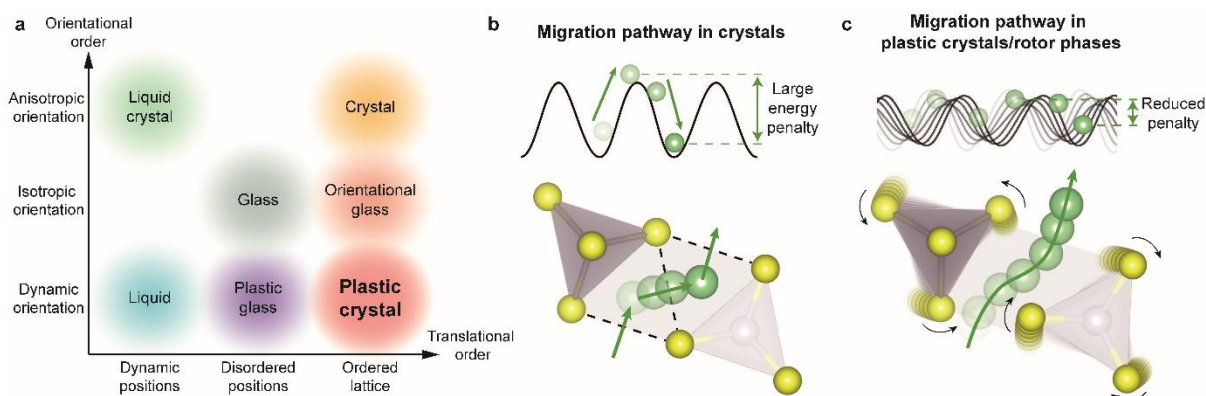


Figure 1: (a) Plastic crystals, or rotor phases, are one of the intermediate states of matter between solid and liquids, with orientational freedom of molecular species at fixed lattice points. (b) The migration of cations in ordered crystals is hindered by the passage through structural "bottlenecks" which results in large energy penalties for migration. (c) In plastic crystals, the rotational properties of molecular anions flatten the energy landscape for cation migration.

Dans ce projet, nous étudierons les facteurs contrôlant la température de transition de phase vers la phase de cristaux plastiques, afin de comprendre comment cette phase peut être stabilisée à température ambiante. Nous utiliserons des anions oxysulfures originaux développés dans notre équipe, avec différentes propriétés de symétrie pour modifier systématiquement les propriétés de rotation de l'anion. La synthèse de ces matériaux a déjà été explorée dans notre équipe, en utilisant des méthodes de synthèse à basse température en milieu aqueux. Nous utiliserons ces matériaux, ainsi que d'autres compositions à identifier, et étudierons leurs propriétés de rotation en fonction de la température à l'aide de différentes techniques de caractérisation.

Une meilleure compréhension des relations structure-propriété dans les cristaux plastiques nous guidera pour proposer de nouvelles compositions et les tester dans des batteries tout-solide.

Modalités d'encadrement

Le doctorant sera supervisé par Arnaud Perez (Chargé de recherche CNRS, 2 thèses encadrées, 1 soutenue dont 1 financements de l'ED397). La direction de thèse sera assurée par Christel Laberty-Robert (Professeure Sorbonne Université, HDR). Le doctorant profitera de l'environnement de l'équipe RMES (Reactive Material for Energy deviceS) au sein du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) ainsi que des formations et missions proposées par l'ED397 de Sorbonne Université. Des réunions régulières avec les encadrants permettront un suivi proche de l'avancement des recherches.

Thématique

Stockage d'énergie/Batteries à l'état solide/Synthèse de nouveaux conducteurs ioniques/Cristaux plastiques

Domaine

Matériaux pour le stockage électrochimique de l'énergie

Objectifs

Synthèse et caractérisation de nouveaux matériaux.

Compréhension des relations structure-propriété dans les cristaux plastiques.

Contexte

Ce projet sera réalisé au Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, rattaché à Sorbonne Université, au sein de l'équipe Reactive Material for Energy DeviceS (RMES) (<https://lcmcp.upmc.fr/site/rmes-2/>). Le groupe dispose d'un large éventail d'expertises couvrant les matériaux organiques/inorganiques/hybrides, la synthèse, la transformation et le frittage des céramiques et les méthodes de caractérisation électrochimique qui le placent dans une position idéale pour développer des idées innovantes au carrefour des disciplines de la science des matériaux, une culture scientifique largement développé au LCMCP.

L'équipe RMES fait partie du Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (<https://www.energie-rs2e.com/fr>) qui entretient des liens scientifiques forts entre laboratoires de recherche pour accélérer le développement du stockage d'énergie. L'équipe bénéficie ainsi de collaborations dynamiques ainsi que du développement et de la mutualisation de techniques avancées de caractérisation in situ/operando, y compris au sein des installations synchrotron.

Méthode

Ce projet impliquera l'utilisation de méthodes de synthèse de chimie douce (basse température, en milieu eau/solvant). Des caractérisations structurales (diffraction X/neutrons, PDF, RMN) et spectroscopiques (XAS, impédance électrochimique) seront combinées pour développer un modèle complet des matériaux découverts. Une attention particulière sera portée aux techniques donnant accès à des informations sur la structure locale et les propriétés dynamiques.

Des techniques in situ et operando seront utilisées pour comprendre pleinement les propriétés dépendantes de la température des matériaux préparés.

Résultats attendus

Ce projet permettra d'améliorer notre compréhension des propriétés dynamiques des conducteurs ioniques. Nous espérons que ces nouvelles connaissances nous aideront à découvrir de nouveaux matériaux adaptés au développement des batteries à l'état solide de nouvelle génération.

Conditions scientifiques matérielles (conditions de sécurité spécifiques) et financières du projet de recherche

Financement via une bourse doctorale de l'ED397. Le doctorant bénéficiera des équipements du LCMCP et des plateformes de caractérisation de Sorbonne Université.

Ouverture internationale

Ce projet s'inscrit dans la recherche internationale sur les matériaux, avec les principales équipes concurrentes aux Etats-Unis, Japon, Angleterre, Allemagne. Ce projet est ouvert aux collaborations internationales et à la participation à des conférences à l'étranger.

Collaborations envisagées

L'équipe fait partie du réseau collaboratif RS2E, donnant accès à un large spectre d'expertise et d'outils de caractérisation dédiés aux matériaux de stockage de l'énergie, y compris au sein des lignes synchrotron.

Objectifs de valorisation des travaux de recherche du doctorant : diffusion, publication et confidentialité, droit à la PI.

Participation à des congrès nationaux et internationaux. Publication des résultats dans les revues à comité de lecture. Dépôt de brevets possible.

Profil et compétences recherchées

Le doctorant doit avoir une appétence forte pour la recherche expérimentale et le travail en équipe. Une expérience antérieure en recherche en synthèse de matériaux inorganiques, en cristallographie et/ou en électrochimie est idéale, mais toute autre expérience en science des matériaux qui pourrait sembler pertinente pour ce projet doit être mise en avant lors de la candidature.

Ce projet fera appel à de multiples techniques de caractérisation, nécessitant une bonne communication au sein de l'équipe et avec les collaborateurs pour comprendre et maîtriser les techniques utilisées. Un bon niveau d'anglais est requis, tant à l'écrit qu'à l'oral, car des publications de résultats dans des revues scientifiques et des participations à des conférences internationales sont attendues.

Références bibliographique

- (1) Schnell, J.; Günther, T.; Knoche, T.; Vieider, C.; Köhler, L.; Just, A.; Keller, M.; Passerini, S.; Reinhart, G. All-Solid-State Lithium-Ion and Lithium Metal Batteries – Paving the Way to Large-Scale Production. *Journal of Power Sources* **2018**, 382, 160–175. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.062>.
- (2) Hanghofer, I.; Gadermaier, B.; Wilkening, H. M. R. Fast Rotational Dynamics in Argyrodite-Type $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{X}$ (X: Cl, Br, I) as Seen by ^{31}P Nuclear Magnetic Relaxation—On Cation–Anion Coupled Transport in Thiophosphates. *Chem. Mater.* **2019**, 31 (12), 4591–4597. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b01435>.
- (3) Famprikis, T.; Dawson, J. A.; Fauth, F.; Clemens, O.; Suard, E.; Fleutot, B.; Courty, M.; Chotard, J.-N.; Islam, M. S.; Masquelier, C. A New Superionic Plastic Polymorph of the Na^+ Conductor Na_3PS_4 . *ACS Materials Lett.* **2019**, 1 (6), 641–646. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00322>.
- (4) Skripov, A. V.; Skoryunov, R. V.; Soloninin, A. V.; Babanova, O. A.; Tang, W. S.; Stavila, V.; Udovic, T. J. Anion Reorientations and Cation Diffusion in $\text{LiCB}_{11}\text{H}_{12}$ and $\text{NaCB}_{11}\text{H}_{12}$: ^1H , ^7Li , and ^{23}Na NMR Studies. *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119 (48), 26912–26918. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10055>.
- (5) Tang, W. S.; Yoshida, K.; Soloninin, A. V.; Skoryunov, R. V.; Babanova, O. A.; Skripov, A. V.; Dimitrievska, M.; Stavila, V.; Orimo, S.; Udovic, T. J. Stabilizing Superionic-Conducting Structures via Mixed-Anion Solid Solutions of Monocarba-Closo-Borate Salts. *ACS Energy Lett.* **2016**, 1 (4), 659–664. <https://doi.org/10.1021/acsenerylett.6b00310>.
- (6) Sun, Y.; Wang, Y.; Liang, X.; Xia, Y.; Peng, L.; Jia, H.; Li, H.; Bai, L.; Feng, J.; Jiang, H.; Xie, J. Rotational Cluster Anion Enabling Superionic Conductivity in Sodium-Rich Antiperovskite Na_3OBH_4 . *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141 (14), 5640–5644. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b01746>.
- (7) Ding, J.; Gupta, M. K.; Rosenbach, C.; Lin, H.-M.; Osti, N. C.; Abernathy, D. L.; Zeier, W. G.; Delaire, O. Liquid-like Dynamics in a Solid-State Lithium Electrolyte. *Nat. Phys.* **2025**, 1–8. <https://doi.org/10.1038/s41567-024-02707-6>.
- (8) Zhang, Z.; Li, H.; Kaup, K.; Zhou, L.; Roy, P.-N.; Nazar, L. F. Targeting Superionic Conductivity by Turning on Anion Rotation at Room Temperature in Fast Ion Conductors. *Matter* **2020**, 2 (6), 1667–1684. <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.04.027>.
- (9) Zhang, Z.; Roy, P.-N.; Li, H.; Avdeev, M.; Nazar, L. F. Coupled Cation–Anion Dynamics Enhances Cation Mobility in Room-Temperature Superionic Solid-State Electrolytes. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141 (49), 19360–19372. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b09343>.