

Fluoruration de phosphates sodés pour matériaux de batteries

Domaine : chimie du solide, matériaux pour l'énergie et le développement durable.

Contexte et objectifs

La thématique « Fluoruration et Matériaux Fluorés » de l'ICCF développe depuis de nombreuses années des matériaux fluorés pour des applications dans les domaines de l'énergie et de l'environnement. Dans les matériaux d'électrode, l'introduction de fluor peut modifier la structure, les potentiels redox, la stabilité chimique et le comportement électrochimique. Cette stratégie a notamment été explorée sur LiFePO_4 , où les conditions de fluoruration conduisent à une forte diversité de compositions et de transformations structurales.

Le sujet s'inscrit dans le cadre du PEPR Batteries et du projet COFLUENSS (Coextrusion et Fluoruration pour batterie à ions sodium tout solide optimisées), qui étudie le rôle de la fluoruration dans l'amélioration des matériaux d'électrode pour batteries sodium-ion. Les matériaux de type phosphates comme le $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ (NVP), électrode positive de type NASICON, constitue l'un des systèmes modèles du projet. COFLUENSS prévoit notamment sa fluoruration, sa caractérisation et son évaluation électrochimique, afin de comparer directement le matériau initial et ses dérivés fluorés.

L'objectif du stage sera d'aller au-delà d'une simple comparaison avant/après traitement et de comprendre **comment la nature de l'agent fluorant et les conditions de réaction contrôlent la localisation du fluor, le degré de fluoruration et les transformations structurales du NVP**. Il s'agira notamment de distinguer les frontières entre les modifications limitées à la surface et l'insertion plus profonde du fluor avec l'éventuelle formation de nouvelles phases.

Travail proposé

Plusieurs voies de fluoruration seront mises en œuvre et comparées afin de moduler la réactivité et la profondeur du traitement :

- décomposition thermique de XeF_2 comme agent fluorant solide ;
- fluoruration sous F_2 dilué afin de contrôler la réactivité de surface ;
- mécanochimie, afin d'explorer une voie de fluoruration à plus basse température ;
- comparaison avec les fluorurations gaz/solide sous F_2 pur et à températures plus élevées déjà engagées au laboratoire.

Certaines réactions seront suivies in situ par spectroscopie infrarouge en phase gazeuse, à l'aide d'une cellule permettant d'identifier les espèces volatiles relarguées au cours du traitement. Ce suivi permettra de relier l'évolution des produits gazeux à la température et aux conditions de fluoruration, et d'apporter des informations directes sur les mécanismes réactionnels.

Les solides obtenus seront caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopies Raman et FTIR, RMN du solide et microscopies électroniques. L'analyse croisée de ces données visera à établir une relation entre **conditions de fluoruration / composition / structure du matériau**. Selon l'avancement, les compositions les plus pertinentes seront soumises à de premières évaluations électrochimiques afin de déterminer si les modifications structurales et chimiques observées se traduisent par un bénéfice mesurable pour l'électrode.

Profil recherché

Étudiant(e) de niveau Master 2 en chimie, science des matériaux ou domaine proche, avec un intérêt pour la chimie du solide, la synthèse inorganique, les matériaux pour batteries et la caractérisation physico-chimique en général. Une appétence pour l'expérimentation, l'analyse croisée de plusieurs techniques et l'interprétation des mécanismes réactionnels sera particulièrement appréciée.

Encadrants :

Kevin Lemoine : kevin.lemoine@uca.fr

Pierre Bonnet : pierre.m.bonnet@uca.fr

Marc Dubois : marc.dubois@uca.fr