



## VERS DES NOUVEAUX ÉLECTROLYTES SOLIDES INORGANQUES CONDUCTEURS D'IONS MG<sub>2</sub><sup>+</sup> POUR BATTERIES TOUT SOLIDE POST-LITHIUM

### EXPLORING NEW INORGANIC MG<sub>2</sub><sup>+</sup> SOLID ELECTROLYTES WITH HIGH ROOM-TEMPERATURE CONDUCTIVITY FOR POST-LI BATTERIES APPLICATIONS

**Etablissement** Sorbonne Université SIM (Sciences, Ingénierie, Médecine)

**École doctorale** Physique et Chimie des Matériaux

**Spécialité** Physique et chimie des matériaux

**Unité de recherche** Laboratoire de Chimie de la matière condensée de Paris

**Encadrement de la thèse** Damien BREGIROUX ([detailResp.pl?resp=84581](#))

**Financement** du 02-10-2023 au 01-10-2026

**Début de la thèse le** 1 octobre 2023

**Date limite de candidature (à 23h59)** 15 avril 2023

#### Mots clés - Keywords

Batteries tout solide, Chimie du solide, Stockage de l'énergie

All solid state batteries, Solid state chemistry, Energy storage, Post lithium batteries

#### Description de la problématique de recherche - Project description

Les batteries Li-ion ont atteint un stade de maturité scientifique et technologique très avancé leur permettant une commercialisation massive pour un large panel d'applications. Augmenter les performances (puissance, autonomie, durée de vie, etc), réduire les coûts, les impacts environnementaux et les dépendances stratégiques vis-à-vis de certains métaux, passe désormais par le développement de nouveaux concepts de stockage électrochimique. Les systèmes dits « post Li-ion » font donc l'objet d'efforts de recherche très importants. Depuis quelques années, de nouveaux systèmes émergent, basés sur l'utilisation de porteurs de charge multivalents (Mg<sub>2</sub><sup>+</sup>, Ca<sub>2</sub><sup>+</sup>, Zn<sub>2</sub><sup>+</sup>, Al<sub>3</sub><sup>+</sup>). Parmi eux, le magnésium se positionne comme une solution intéressante, avec une capacité volumique de 3833 mAh·cm<sup>-3</sup> (contre 2061 mAh·cm<sup>-3</sup> pour Li) pour un potentiel standard du couple Mg<sub>2</sub><sup>+</sup>/Mg de - 2.37 V vs. SHE (contre - 3 V vs. SHE pour Li<sup>+</sup>/Li). D'autre part, le magnésium présente l'avantage d'être une ressource abondante, facilement accessible et par conséquent peu cher. L'article « High magnesium mobility in ternary spinel chalcogenides » publié en 2017 par Canepa et al. marque une étape très importante dans la recherche d'électrolytes solides inorganiques conducteurs d'ion magnésium pour batteries rechargeables tout solide. En effet, les matériaux présentés dans cet article sont les premiers, et pour le moment les seuls, à présenter une conductivité ionique à température ambiante acceptable (de l'ordre de 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup>) pour une telle application.

L'objectif de la thèse consiste, à partir de ces travaux, à développer de nouveaux matériaux inorganiques conducteurs d'ions magnésium à température ambiante basés sur des éléments non toxiques et abondants. Les phases obtenues seront ensuite caractérisées d'un point de vue structural par diffraction des rayons X. Des demandes de temps de faisceau au synchrotron et à l'ILL (diffraction de neutrons) seront faites pour caractériser finement les meilleurs échantillons. La conductivité ionique (et électronique) sera mesurée par spectroscopie d'impédance à température ambiante et jusqu'à 100-150 °C pour déterminer l'énergie d'activation. Certains échantillons seront également caractérisés par RMN (25Mg MAS), pour obtenir la dynamique locale de l'ion Mg<sub>2</sub><sup>+</sup> dans le solide. A terme, l'objectif sera enfin de tester les meilleurs matériaux d'électrolyte en configuration de cellule complète (anode/électrolyte/cathode). Le succès de ce projet devra permettre une avancée significative dans le développement de batteries tout solide post-lithium.

This project deals with the development of new crystalline inorganic sulfide-based solids with high Mg<sub>2</sub><sup>+</sup> mobility at room temperature (> 10<sup>-4</sup> S.cm<sup>-1</sup>) for the development of next generation (post lithium) all-solid-state batteries. Our goal is to develop a new generation of multivalent cation electrolytes based on safer, inexpensive and earth-abundant elements which would have the potential to alleviate resource issues with Li-ion systems.

This project is organized into 3 interconnected axes:

- i) Powders with different compositions will be synthesized by high temperature solid state route. In order to decrease the reaction temperature, we will explore a very innovative synthesis method, namely current-assisted reactive sintering.
- ii) Phase purity of the synthesized powders will be checked by X-ray diffraction. Advanced structural characterization with synchrotron radiation will be performed on the best samples; complementary neutron powder diffraction will be also performed to accurately determine atomic positions and Mg diffusion paths.
- iii) Ionic and electronic conductivity will be characterized by impedance spectroscopy, in relationship with the composition and the process parameters.

In parallel, an in-depth screening of the ICSD crystal structure database will be performed in order to find potential other structures that could lead to interesting Mg<sup>2+</sup> transport properties and thus be experimentally tested.

We expect that this exploratory research project will bring new insights on the Mg<sup>2+</sup> transport mechanisms in solid sulfide-based electrolytes. The success of this project would be a significant milestone for the development of an all-solid-state magnesium battery.

## Thématique / Contexte

---

Stockage de l'énergie/Batteries tout solide

## Objectifs

---

Développer des nouveaux matériaux inorganiques conducteurs d'ions magnésium à température ambiante basés sur des éléments non toxiques et abondants pour le développement de batteries tout solide au magnésium

## Méthode

---

Synthèse de poudres inorganiques par voie solide à haute température

Frittage réactif par Spark Plasma Sintering

Caractérisation structurale par diffraction des rayons X et diffraction de neutrons sur équipements de laboratoire ou lignes synchrotron (Soleil ou ESRF) ou sources de neutrons (ILL)

Spectroscopie d'impédance complexe pour mesure de conductivité ionique à température ambiante ou haute température

## Références bibliographiques

---

Canepa, P., et al., High magnesium mobility in ternary spinel chalcogenides. *Nat Commun*, 2017, 8(1), 1759

Dominko, R., et al., Magnesium batteries: Current picture and missing pieces of the puzzle. *Journal of Power Sources*, 2020, 478

Ponrouch, A., et al., Multivalent rechargeable batteries. *Energy Storage Materials*, 2019, 20, 253- 262.

## Précisions sur l'encadrement - Details on the thesis supervision

---

Suivi régulier par réunion périodique hebdomadaire avec le ou les encadrants. Interactions du doctorant avec les autres membres de l'équipe RMES du LCMCP et participation aux réunions d'équipe (2 fois par mois)

Comité de suivi de thèse

## Conditions scientifiques matérielles et financières du projet de recherche

---

Financement demandé à l'ED 397

Déroulement de la thèse dans les laboratoires du LCMCP et des plateformes expérimentales associées

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

---

congrès/colloques nationaux + 1 congrès international minimum avec présentation orale au cours de la thèse.

Publication des résultats dans des journaux internationaux

Dépôt de brevet possible

## Collaborations envisagées

---

Collaborations possibles avec des laboratoires français et étrangers  
Participation aux manifestations nationales en lien avec le sujet (réseau RS2E, école d'été, etc.)

### **Profil et compétences recherchées**

---

Le/la candidat.e sélectionné.e devra présenter une appétence forte pour la recherche expérimentale et le travail en équipe. Il/elle devra présenter des bases solides en chimie du solide et dans les techniques de caractérisation associées (diffraction des rayons X principalement).

Dernière mise à jour le 9 février 2023