

Sujet thèse / PhD subject 2025

Titre Thèse	Approche multi-techniques <i>operando</i> pour l'étude fondamentale du stockage de charges dans différents systèmes de stockage de l'énergie en couches minces.	
PhD Title		
(Co)-Directeur	Pr Christophe LETHIEN	E-mail : christophe.lethien@univ-lille.fr
(Co)-Directeur		E-mail :
(Co)-Encadrant (s)	Dr Wan-Yu TSAI	E-mail : wan-yu.tsai2@univ-lille.fr
Laboratoire	IEMN	Web : https://www.iemn.fr/
Groupe(s)	CSAM	Web : https://www.iemn.fr/la-recherche/les-groupes/groupe-csam
Projet phare principal	Energie ou nanocaracterisation	
Demande de fléchage IEMN ? (Energie / Nanocaractérisation / Technologies Neuromorphiques)	Oui / Non : OUI Flagship choisi : Le sujet est dual : ENERGIE et NANOCARACTERISATION	
Demande de labellisation Université de Lille (GREAL, labellisée)	Oui / Non : NON Label :	
Financement acquis Oui <input type="checkbox"/> Non <input checked="" type="checkbox"/> Partiel <input type="checkbox"/>	Si acquis (total ou partiel), préciser : (contrat, organisme, Université étrangère, ,) :	
Financement demandé	Contrat Doctoral Etablissement	ULille <input checked="" type="checkbox"/> Centrale Lille <input type="checkbox"/> JUNIA <input type="checkbox"/>
	Région ou Autre <input checked="" type="checkbox"/> Préciser :	Co financement (Préciser l'origine, demande en cours, et si acquis ou pas) :
	Demande région 2024/2025	Demande région 2024/2025

Résumé : Les futures générations de batteries intégreront des matériaux qui permettront d'améliorer leurs performances notamment pour des régimes de charges rapides. Avant de fabriquer ces futures batteries, il est impératif de comprendre et d'investiguer les mécanismes de stockage de charges de ces matériaux d'électrodes. Les films minces sont des matériaux modèles permettant d'étudier leurs propriétés intrinsèques et de comprendre les interactions entre des matériaux d'électrodes et les ions d'un électrolyte. Ce sujet de thèse est donc centré sur l'élaboration de films minces sous vide en phase vapeur à l'IEMN et les caractérisations électrochimiques, structurales, électriques, chimiques associées. Ces films minces seront intégrés comme électrodes ou électrolyte dans les (micro-)batteries au lithium et les (micro-)supercondensateurs fabriquées au laboratoire. Le/La candidat(e) développera des films minces par pulvérisation cathodique magnétron sur différents types de substrats (Si, verre, STO, MgO...). Des recuits en fours tubulaires à différentes températures et atmosphères (air, Ar, N₂, N₂/H₂) ou des recuits flash à haute température permettront de cristalliser ces films. Une approche par pulvérisation combinatoire sera menée par le candidat afin de balayer un grand nombre de compositions permettant la découverte de nouveaux matériaux fonctionnels notamment sur le volet électrolyte. Le candidat bénéficiera de l'environnement de l'IEMN pour développer et caractériser ces matériaux, des moyens de la fédération Chevreul pour la caractérisation avancée (TEM, XPS/TOFSIMS, DRX) et du support scientifique du réseau RS2E et du PEPR batterie. En parallèle de cette recherche de nouveaux matériaux, le candidat finalisera la mise au point à l'IEMN des bancs de mesures *operando* FTIR et Van Der Pauw sous stimulation électrochimique afin de caractériser les mécanismes de stockage de charges en temps réel. Ces bancs compléteront le parc de banc de mesure *operando* (Spectroscopie UV/Vis/IR, Raman, DRX, AFM) existant et des méthodologies de mesures et de traitement de données massives seront mises en place. Des caractérisations *operando* en rayonnement synchrotron à Soleil ou à ESRF (absorption X et diffraction X) seront planifiées pour compléter les besoins de compréhension fondamentaux. Les méthodologies d'analyses sur ces bancs de mesure seront mises au point sur des films minces « simples » et maîtrisés couvrant les matériaux faradiques de type micro-batterie Li-ion (Nb₂O₅, LiFePO₄, Li₄Ti₅O₁₂...) et des matériaux pseudocapacitifs (RuN, VN, W₂N, MoN...) pour micro-supercondensateur. Les propriétés mécaniques de ces matériaux seront investiguées par microscopie champ proche (AFM) et nanoindentation car la tenue mécanique des matériaux pilote la stabilité des futures générations de batterie. Des mesures seront mises en place en milieu aqueux, en milieu organique ou en électrolyte solide dans une boîte à gants selon les besoins de l'étude (batterie Li ion en électrolyte liquide organique, batterie Li ou Li-ion tout solide, supercondensateur en milieu aqueux). Par ailleurs, le candidat développera également la méthodologie permettant la caractérisation de ces matériaux sur de larges substrats (7 à 10 cm de diamètre) par des techniques de cartographies multimodales (cartographies structurales (Raman et DRX), chimiques (Fluorescence), électriques, mécaniques, électrochimiques).

Abstract: Next generations of rechargeable batteries will incorporate materials that will improve their performance, particularly for fast charge regimes. Before the fabrication of these future batteries, it is mandatory to understand and investigate the charge storage mechanisms of these electrode materials. Thin films technology is ideal model materials for studying their intrinsic properties and understanding the interactions between electrode materials and ions coming from an electrolyte. This thesis focuses on the development of thin films under vacuum in the vapor phase at IEMN, and the associated electrochemical, structural, electrical and chemical characterizations. These thin films will be integrated as electrodes or electrolyte in lithium based (micro-)batteries and (micro-) supercapacitors manufactured in the laboratory. The candidate will develop thin films electrodes and electrolyte by magnetron sputtering on different types of substrates (Si, glass, STO, MgO...). These films will be crystallized by annealing in tube furnaces at different temperatures and atmospheres (air, Ar, N₂, N₂/H₂) or by flash annealing at high temperatures. A combinatorial sputtering approach will be used by the candidate to scan a large number of compositions, enabling the discovery of new functional materials, particularly in terms of electrolytes. The candidate will benefit from the IEMN environment to develop and characterize these materials, from the resources of the Chevrel federation for advanced characterization (TEM, XPS/TOFSIMS, DRX) and from the scientific support of the RS2E network and the PEPR battery. In parallel with this search for new materials, the candidate will finalize the development of *operando* FTIR and Van Der Pauw measurement benches at the IEMN under electrochemical stimulation, in order to characterize charge storage mechanisms in real time. These benches will complement the existing *operando* measurement benches (UV/Vis/IR spectroscopy, Raman, DRX, AFM), and massive measurement and data processing methodologies will be put in place. *Operando* characterizations in synchrotron radiation at Soleil or ESRF (X-ray absorption and X-ray diffraction) will be planned to complete fundamental understanding needs. Methodologies on these measurement test setups will be developed on “simple” thin films covering faradic materials (Nb₂O₅, LiFePO₄, Li₄Ti₅O₁₂...) and pseudocapacitive materials (RuN, VN, W₂N, MoN...) for (micro-)supercapacitors. The mechanical properties of these materials will be investigated using near-field microscopy (AFM) and nanoindentation, as the mechanical strength of materials will determine the stability of future generations of batteries. Measurements will be carried out in an aqueous medium, an organic medium or a solid electrolyte in a glove box, depending on the needs of the study (Li ion battery in organic liquid electrolyte, Li or Li-ion all-solid battery, supercapacitor in aqueous medium). The candidate will also develop the methodology for characterizing these materials on large substrates (7 to 10 cm in diameter) using multimodal mapping techniques (structural (Raman and DRX), chemical (Fluorescence), electrical, mechanical, electrochemical).