

## Chimie du solide et de l'énergie

M. Jean-Marie TARASCON, membre de l'Institut  
(Académie des sciences), professeur

ENSEIGNEMENT : MEILLEURS MATÉRIAUX POUR L'ÉNERGIE VIA LA CHIMIE  
DU SOLIDE : SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION <sup>a</sup>

La chimie du solide s'est résumée, pendant de nombreux siècles, à une chimie de hautes températures, identique à celle du potier d'antan, pour préparer une large variété de composés. C'est finalement un problème de société, et notamment la crise pétrolière de 1973, qui est à l'origine de sa diversification et du développement en France d'une chimie à basses températures moins énergivore et connue aujourd'hui sous le nom de « chimie douce » dans le monde entier. Il s'agit d'une chimie très versatile réalisée principalement via la solution par des approches hydro(solvo)(iono)-thermales ou mettant en jeu des synthèses par micro-ondes ou par sonification.

Ce cours décrit comment manipuler les atomes *via* ces divers procédés de synthèse basse et haute températures et en mentionne la spécificité pour l'élaboration de matériaux à valeurs ajoutées vis-à-vis d'applications reliées à l'énergie. La démarche poursuivie pour le choix des précurseurs, de la température, voire de l'atmosphère de réaction, est également exposée. Le cours est doublé par des séminaires, chacun effectué par des experts dans le domaine des rayons X, des neutrons, de la microscopie, de la RPE, RMN et XPS, qui font l'état de l'art sur ces techniques de caractérisation *ex situ* ou *in situ*. On montre qu'elles sont essentielles pour détecter l'arrangement des atomes, les défauts, l'ordre local, voire l'état de surface du solide, en vue de mieux contrôler leurs propriétés physiques.

---

a. Les enregistrements audio et vidéo des cours et des séminaires sont disponibles sur le site internet du Collège de France : <http://www.college-de-france.fr/site/jean-marie-tarascon/course-2014-2015.htm> [NdÉ].

## **Introduction à la synthèse inorganique : stratégie de l'approche céramique**

Cours du 9 février 2015

La chimie inorganique relève de la synthèse, de la structure et des propriétés des matériaux solides. Il s'agit d'une histoire millénaire témoignée par nos ancêtres qui maîtrisaient l'art de la poterie et savaient comment produire du fer et du cuivre via des procédés qui relient la chimie du solide à l'origine des civilisations. Nos ancêtres savaient synthétiser/extraire des métaux, fabriquer des pigments nouveaux via des réactions simples réalisées dans un bon ordre, soit via la puissance du feu ou en solution et en utilisant des techniques de broyage, filtration et décantation qui nous sont bien familières, et cela sans connaissance de réactions chimiques. Ce sont des approches essais/erreurs qui leur ont permis au fil des années (sans notion de temps) d'établir de nombreuses recettes fiables à partir desquelles ils pouvaient, sur la base d'observations, initier une approche déductive dont la créativité et l'ingéniosité nous laissent encore admiratifs. Durant ce premier cours, nous montrons comment la synthèse inorganique raisonnée – déductive et inductive – régie par des lois scientifiques et reposant sur des techniques variées permet rapidement la découverte de nombreux matériaux à propriétés recherchées permettant le développement des technologies d'aujourd'hui et de demain. On détaille tout d'abord l'élaboration des matériaux par la méthode céramique. Celle-ci, régie par le transport de matière à l'état solide, nécessite des hautes températures ainsi que des séquences répétées de broyage et chauffage, d'où le nom de la méthode « shake and bake ». Quelques aspects thermodynamiques de réactions à l'état solide sont présentés, ainsi que, via des exemples de synthèse concrète, la science sous-tendant le choix des précurseurs, des récipients de chauffe, des atmosphères réductrices ou oxydantes (diagrammes d'Ellingham-Richardson), et des températures de chauffe (règle de Tamman).

## **Rayons X et neutrons pour déterminer l'assemblage des atomes et lever le mystère de la matière**

Séminaire du 9 février 2015 : Gwenaëlle Rousse, Collège de France

La diffraction des rayons X a fêté son centenaire récemment ; en un siècle, elle a permis de révéler l'agencement des atomes dans la matière cristallisée. Si la diffraction sur monocristal n'a pas son pareil pour résoudre les structures, la diffraction sur poudre permet d'accéder, via les affinements Rietveld, à des informations quantitatives précises sur les positions atomiques, les distances interatomiques et la microstructure (taille, microdéformation) des échantillons. La diffraction de neutrons, plus confidentielle du fait de la difficulté de produire des neutrons en quantité, permet de pallier certaines limitations rencontrées pour les rayons X ; les atomes légers (H, Li) peuvent être localisés avec précision, et les atomes proches dans le tableau de Mendeleiev (Mn, Fe, Co, Ni) diffractent avec un contraste fort ; en effet, les neutrons interagissent avec le noyau des atomes et non avec le nuage électronique (cas des rayons X). D'autre part, la diffraction de neutrons est la méthode de choix pour obtenir les structures magnétiques, dont la connaissance permet de mieux comprendre les composés à propriétés électroniques remarquables (multiferroïques, supraconducteurs...). Le séminaire, illustré par des exemples tirés de la recherche dans les matériaux pour batteries, se termine par un

exposé sur les techniques de pointe actuelles et futures. On s'intéresse notamment à la façon d'étudier les composés lamellaires fautés, ainsi qu'aux possibilités offertes par le laser à électrons libres.

### **Matériaux inorganiques élaborés par des procédés hautes températures assistés par les réactions d'autocombustion**

Cours du 16 février 2015

Le rôle crucial du milieu réactionnel (atmosphère réductrice et oxydante) sur l'approche céramique ayant été souligné, nous illustrons la méthodologie utilisée par le chimiste dans sa quête de nouvelles phases au sein d'un diagramme binaire, ternaire, voire quaternaire. La règle des phases est rappelée et l'utilisation de la synthèse combinatoire raisonnée décrite. Bien que les oxydes constituent la base de notre raisonnement, nous l'extrapolons à l'élaboration de sulfures, chalcogénures, nitrures, et borures ; la différence résidant principalement dans le choix des récipients, de l'atmosphère et des moyens de chauffe. L'approche céramique classique « *bake and shake* » étant très énergivore, des alternatives plus éco-compatibles se développent. Parmi celles-ci on notera la synthèse auto-propagée à haute température (SHS) et synthèse par combustion spontanée à haute température (SCS). C'est-à-dire que des températures de 2 000 °C voire plus peuvent être obtenues sans aucun apport énergétique, d'où le grand intérêt de ces réactions dans le cadre du développement durable. Les variantes des approches (SHS vs SCS) très exploitées au niveau industriel et qui reposent sur des réactions fortement exothermiques, sont décrites au travers d'exemples. La spécificité de l'approche SHS, qui repose sur des réactions de métathèses et qui produit souvent un effet pyrotechnique spectaculaire, est qu'elle s'applique mal à l'élaboration des oxydes. L'approche SCS a été développée pour combler ce manque. SCS repose sur l'utilisation de complexes qui s'enflamment à basse température et entraînent une combustion spontanée avec l'évolution d'une grande quantité de gaz pour conduire à des poudres volumineuses d'oxydes. Il s'agit d'une synthèse se déroulant à partir de la solution qui doit contenir un oxydant et un combustible dans un rapport égal à 1, comme dans le moteur d'une fusée, pour libérer le maximum d'énergie. Nous appliquons cette méthode à l'élaboration de nombreux matériaux d'électrodes de tailles et de morphologies contrôlées afin d'obtenir des propriétés électrochimiques optimales.

### **Virus et bactéries pour la synthèse à basse température de matériaux pour l'énergie**

Séminaire du 16 février 2015 : Dominique Larcher, université de Picardie Jules Verne

Trouver de nouveaux composés est une chose, mais les transformer en matériaux utiles dans le contexte du développement durable nécessite de nouvelles stratégies de synthèse parmi lesquelles on trouve les approches bio-inspirées/biomimétiques. On décrit par exemple l'utilisation de virus génétiquement modifiés pour la préparation d'électrodes nanostructurées mais aussi l'approche bactérienne, encore peu explorée dans le domaine des batteries Li-ion, qui s'appuie sur la capacité de certaines souches bactériennes à favoriser les réactions de biominéralisation, soit en modifiant localement la chimie du milieu, soit en offrant des surfaces favorables à la nucléation de phases minérales. L'application de ces réactions de bio-

minéralisation, qui engendre le processus de production de minéraux par les organismes vivants, est démontrée pour la synthèse de matériaux d'électrodes variés de  $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{FePO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  à tailles et morphologies contrôlées. Son extension à d'autres oxydes ainsi qu'à des phosphates et silicates de Fe et de Mn est également commentée. On conclut cet exposé en soulignant les nombreuses pistes que la synthèse via des virus ou des bactéries dans le domaine de la conversion piézoélectrique, de la photo-électrolyse de l'eau voire pour le développement de macro-générateurs électriques. La synthèse bio-inspirée de matériaux pour le domaine du stockage de l'énergie est en pleine évolution avec des progrès constants malgré la complexité croissante des méthodes de synthèse.

### **Matériaux inorganiques élaborés par l'action jointe des hautes températures et hautes pressions : de l'enclume de diamant au broyage mécanique**

Cours du 23 février 2015

Si la température est importante pour favoriser, *via* l'augmentation de la diffusion des espèces lors d'une réaction chimique à l'état solide, nous allons voir que la pression favorise également les contacts entre grains, permettant ainsi une meilleure réactivité et donc une diminution du temps de réaction. Au final, c'est cependant la thermodynamique qui impose ses lois, conduisant au matériau le plus stable. Les appareillages nécessaires pour obtenir des hautes pressions allant de 200 bar à 2 000 kbar (autoclave, frittage flash, enclumes de diamant, et autres) sont décrits en soulignant que le meilleur four naturel n'est rien d'autre que la terre qui, en son centre, peut atteindre des températures de 5 000 °C et des pressions de 4 000 kbar. Cet effet combiné température/pression permet d'obtenir de nouveaux polymorphes dont les propriétés électrochimiques des formes hautes pressions de  $\text{V}_2\text{O}_5$  et  $\text{FePO}_4$  ont été étudiées. Il permet par exemple de comprendre des phénomènes naturels liés à l'évolution de la structure des silicates au sein du manteau terrestre, un problème très cher à nos collègues géophysiciens. L'aspect écologique des réactions à haute pression reste cependant à améliorer en raison du simple fait que la quantité de matériau pouvant être traité décroît. Le broyage mécanique est une des approches actuellement poursuivies car elle est nettement plus simple à mettre en œuvre. Nous en décrivons son principe, qui repose sur la transformation d'énergie mécanique en énergie chimique, et exposons les règles fondamentales qui gouvernent ces réactions. Nous les appliquons (i) à la mise en forme de matériaux d'électrodes et de catalyseurs ; (ii) à la fabrication de composites voire au design de nouveaux matériaux (oxydes, alliages et composés lithiés).

### **La microscopie pour visualiser atomes, défauts, voire compter les atomes dans les nanomatériaux**

Séminaire du 23 février 2015 : Staf Van Tendeloo, EMAT, Université d'Antwerp

La microscopie électronique en transmission, mise au point en 1931 par Ernst Ruska et Max Knoll, a évolué énormément ces dix dernières années. Grâce à l'introduction des lentilles Cs (et Cc) corrigées, la résolution spatiale a grandement été améliorée et atteint aujourd'hui des valeurs bien en deçà de l'Angström. Mais, de façon peut-être encore plus remarquable, le développement de techniques comme

l'EELS et l'EDX a été tel qu'il est maintenant possible d'obtenir non seulement de l'information chimique à une échelle atomique, mais aussi de déterminer la valence des ions à une échelle atomique. La puissance de la microscopie électronique moderne est qu'il est possible de combiner simultanément les différentes informations structurales, chimiques et électroniques sur une même région.

Dans cette présentation, nous prenons comme exemple l'oxyde de cérium. Ces nanocristaux se trouvent sous forme octaédriques avec des surfaces {111} ou sous forme d'« octaèdres tronqués » avec des plans {111} et {100}. La super-haute résolution montre que la surface des plans {111} a une terminaison oxygène, mais que les plans {100} ont une terminaison cérium. De plus, l'analyse EELS révèle qu'à la surface le  $Ce^{4+}$  se réduit en  $Ce^{3+}$ . Cette réduction est plus prononcée sur les surfaces {111} que sur les plans {100}. L'imagerie en EELS nous permet de quantifier le nombre de plans affectés par cette réduction.

De par sa nature, la microscopie électronique en transmission est une technique purement 2D, mais il est possible de reconstruire des images en 3D grâce à la tomographie. Récemment, nous avons montré qu'il est possible de reconstruire des images en 3D jusqu'à l'échelle atomique (à condition que la nanostructure soit cristalline) !

### **Introduction à la synthèse à basse température (chimie douce : quelques exemples)**

Cours du 2 mars 2015

Jusqu'à présent, nous avons couvert les domaines hautes températures et hautes pressions pour préparer des composés inorganiques et nous avons montré comment les synthèses par combustion auto-propagées ou par broyage mécanique pouvaient donner lieu à des procédés moins énergivores de préparation de poudres à propriétés variées. Cependant, certaines applications technologiques nécessitent l'utilisation de cristaux inorganiques de taille et qualités variées. On ne saurait suffisamment rappeler que c'est la synthèse de barreaux de Si (silicium) haute pureté dans les années 1960 qui a permis de donner à la microélectronique et l'informatique l'essor qu'on leur connaît aujourd'hui. Ce cours traite donc de la croissance de monocristaux via des méthodes faisant intervenir une réactivité à l'état liquide plutôt que solide. De nombreuses voies de synthèse de monocristaux telles que la méthode Czochralski, le procédé Bridgman et Verneuil, mais aussi les procédés par zones flottantes, voire la croissance par transports en phase vapeurs ou par sels fondus, seront décrits via des exemples concrets. Une attention spéciale sera portée sur les sels fondus dont le chimiste Henri Moissan fut un des grands pionniers. La synthèse en sels fondus, dont l'art repose sur le choix du fondant (le sel) ayant une température de fusion des moins élevées et une compatibilité chimique avec les réactants, permet de préparer une multitude de cristaux, voire de nouveaux matériaux cristallins, nanocristallins ainsi que des poudres (d'oxydes, chalcogénures et autres). Enfin, dans le contexte du développement durable, il est essentiel de réaliser ces réactions en sels fondus à des températures plus modérées – l'arrivée des liquides ioniques comme fondant permettant ainsi de réaliser des synthèses à basses températures. C'est ainsi que la synthèse inorganique en milieu liquide ionique est en plein essor. Elle permet de préparer de nouveaux composés métastables à des températures inférieures à 300 °C.

## La RMN pour la caractérisation des électrodes : imagerie *in situ* et spectroscopie multidimensionnelle *ex situ*

Séminaire du 2 mars 2015 : Michael Deschamps, GEMHTI, CNRS

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est une technique spectroscopique permettant de caractériser l'environnement chimique des noyaux porteurs de spins. En particulier, la RMN du  $^7\text{Li}$  peut être utilisée pour l'étude des mécanismes à l'œuvre dans les électrodes de batteries de l'échelle nanométrique à l'échelle microscopique.

Par exemple, dans un matériau comme  $\text{LiVPO}_4\text{F}$ , qui semble bien ordonné du point de vue de la diffraction des RX et du MET, le spectre du  $^7\text{Li}$  montre que 10-20 % des lithiums appartiennent à un site différent du site cristallographique attendu. Les expériences de corrélation bidimensionnelle par recouplage dipolaire montrent que ces sites sont voisins dans l'espace (séparés d'une distance inférieure au nanomètre) et qu'il s'agit de défauts dans la structure, dont la nature peut être expliquée par des calculs DFT de déplacement chimique. Dans les matériaux où les lithiums sont mobiles comme  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$ , l'échange chimique entre les trois sites de la structure peut être mesuré précisément par une expérience 2D (*Exchange Spectroscopy*) et l'énergie d'activation de chaque mécanisme de saut peut être inversement corrélée avec la taille de l'espace disponible entre les oxygènes pour le passage du lithium. L'utilisation de gradients de champ magnétique permet d'encoder la position des spins dans leur fréquence de résonance. Ceci permet d'obtenir des images spectroscopiques avec le spectre RMN du  $^7\text{Li}$  dans une dimension et la position des spins émetteurs dans l'autre, avec une résolution de 100 nm, et de caractériser *in situ* la charge et la décharge de la batterie, en montrant par exemple que l'évolution de l'électrode est homogène pour  $\text{LiCoO}_2$  mais que la partie de l'électrode de  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  proche du séparateur a tendance à réagir en premier, sans doute à cause de la compétition entre la diffusion du lithium à travers l'électrode et sa consommation rapide par  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ . Les gradients de champ permettent aussi de mesurer les coefficients d'auto-diffusion des ions lithium ou des anions (RMN du  $^{19}\text{F}$ ), notamment dans les électrolytes solides. La diffusion des ions doit s'effectuer sur une longueur de l'ordre du millimètre et permet d'obtenir les nombres de transport ou la contribution relative des cations et des anions à la conductivité. Dans les électrolytes copolymères à blocs comme le PS-PEO-PS, la mesure de coefficient de diffusion permet d'obtenir la tortuosité du réseau de PEO. De nombreux développements instrumentaux en RMN (*ultra-fast MAS*, micro-bobines...) vont augmenter encore son champ d'application, notamment dans le domaine des matériaux de batteries.

## Matériaux inorganiques élaborés par voies hydro (solvo) ionothermales

Cours du 9 mars 2015

Dans la continuité de la chimie basse température, nous abordons dans ce cours la synthèse hydro(solvo)thermale. On commence par un rappel historique tout en soulignant le fait que la synthèse hydrothermale a trouvé ses racines dans le domaine de la géologie/géochimie. La nature est en effet riche de systèmes hydrothermaux qui reposent sur l'échauffement de l'eau souterraine par des roches magmatiques, permettant ainsi à l'eau d'atteindre des températures et pressions élevées et par là même de jouer le rôle de fluide supercritique. Les geysers, sources d'eau chaude

qui jaillissent par intermittence en projetant à haute température et à haute pression de l'eau et de la vapeur, n'en sont qu'une simple illustration de tous les jours. Ces réactions hydrothermales naturelles sont à l'origine de l'altération des roches qui donnent des paysages magnifiques. Elles sont également responsables de la formation de gisements métallifères, du transport et déposition d'oxydes, et bien sûr de la plupart des cristaux naturels de couleurs variées pouvant facilement atteindre le kilogramme et au-delà. Il nous appartiendra donc de voir comment le chimiste a pu mimer cela au niveau du laboratoire via i) l'utilisation d'autoclaves et de minéralisateurs pour ajuster la solubilité de produits précurseurs et ii) le choix de fluides caloporteurs variés (non-aqueux, alcool, glycol, ammoniac) donnant lieu aux synthèses solvo(alco)(glycol)(ammono)-thermales. On appliquera ce processus à la synthèse de nombreux matériaux d'électrodes, de particules nanométriques, de composés ferroélectriques et autres. Outre l'utilisation d'autoclaves, une avancée notable dans la réalisation de synthèses hydrothermales est l'utilisation récente d'appareils microondes. Ces appareils, dont on décrit le fonctionnement, permettent de placer certains fluides dans leurs régimes supercritiques et donc d'obtenir des matériaux d'électrodes avancés dans un temps record de synthèse (quelques minutes). La synthèse hydrothermale est assurément partie intégrante de nombreux secteurs technologiques, même si les exemples donnés ici proviennent surtout des technologies de l'environnement (y compris le recyclage, et autres).

### **L'apport de la RPE pour l'étude du solide ainsi que l'apport de l'imagerie RPE pour les matériaux d'électrodes**

Séminaire du 9 mars 2015 : Hervé Vezin, CNRS, université de Lille

Les nouveaux matériaux d'électrodes pour batteries développés aujourd'hui sont d'une extrême complexité et il est primordial de pouvoir caractériser les changements rédox et structuraux s'opérant au cours de leur vie. L'une des techniques de choix aujourd'hui est la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE). La RPE, spectroscopie magnétique, représente un outil majeur pour caractériser les centres paramagnétiques comportant un métal de transitions dans des composés modèles, dans des matériaux mais aussi les sites actifs des métalloenzymes ainsi que les radicaux organiques générés par auto-oxydation ou par voie photochimique. Les informations apportées par la RPE quant à la composition, la structure ou l'environnement directement lié au centre paramagnétique sont obtenus par l'analyse du facteur de Landé (structure électronique et géométrie des systèmes), couplage hyperfin, et parfois par le couplage quadrupolaire, couplage provenant des interactions entre le spin électronique et le spin nucléaire associé soit aux noyaux du ligand ou soit à ceux de son environnement immédiat à savoir par  $^1\text{H}$  ( $I = 1/2$ ),  $^{13}\text{C}$  ( $I = 1/2$ ),  $^{14}\text{N}$  ( $I = 1$ ),  $^{31}\text{P}$  ( $I = 1/2$ ),  $^{19}\text{F}$  ( $I = 1/2$ )...

L'objectif principal de l'étude des centres paramagnétique en RPE est donc de déterminer les valeurs de couplage de spin des noyaux avoisinant le centre paramagnétique (couplage hyperfin et couplage quadrupolaire). La détermination précise de ces valeurs donne des renseignements précis sur la structure chimique, électronique et moléculaire du composé étudié. Ainsi pour des échantillons solides – poudre ou solutions congelées – que l'on dénomme polycristallins ou désordonnés, les spectres RPE obtenus sont des enveloppes contenant une somme de raies de résonance élémentaires correspondant à toutes les orientations possibles du centre

paramagnétique par rapport au champ magnétique externe. Le profil d'un spectre RPE est déterminé par deux paramètres principaux que sont le tenseur  $g$  (facteur de Landé) et le tenseur hyperfin d'anisotropie  $A$ , ainsi que la largeur de raie du spectre ; les interactions quadrupolaires non-nulles pour des spins nucléaires  $I > 1/2$  ont quant à eux des effets du second ordre. Les valeurs de ses différents paramètres se traduisent sur le spectre RPE par l'apparition de couplages.

La spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) a démontré son efficacité dans la caractérisation de tels centres paramagnétiques tant sur le plan de leur quantification que sur le plan de la détermination de leur nature chimique. Néanmoins malgré ces nombreuses informations disponibles par cet outil spectroscopique, qu'en est-il de la distribution de ces espèces dans les matériaux ? Le développement récent de l'imagerie RPE permet de localiser désormais spatialement ces centres, nous renseignant sur leur distribution spatiale et permettant de distinguer ceux qui sont de nature différente.

### **Matériaux inorganiques élaborés par chimie douce *via* des réactions topotactiques**

Cours du 16 mars 2015

La synthèse par « chimie douce » dont J. Livage et J. Rouxel, anciens professeurs au Collège, sont les pionniers, clôt cette série de cours. Qu'est-ce en réalité que cette chimie douce ? Elle repose sur le principe de réactions topotactiques, c'est-à-dire de réactions qui gardent en mémoire le squelette structural du précurseur de départ, ne faisant donc pas appel à des coupures de liaisons – ce qui explique le faible apport d'énergie pour les mettre en jeu. Parmi celles-ci, les plus répandues (car à l'origine du fonctionnement des accumulateurs à ions  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) sont les réactions d'intercalation. Elles consistent, un peu à l'image des millefeuilles, en l'insertion d'ions alcalins entre les feuillets de la structure hôte. Les fondements de ces réactions d'insertion faisant appel à des notions de cristallographie, des structures de bandes sont rappelées et leurs réalisations via des approches électrochimiques (accumulateurs) et chimiques (agents réducteurs ou oxydants appropriés) décrites à l'aide d'exemples concrets d'actualité. Par ailleurs, nous décrirons quelques aspects de la chimie acido-basique qui relève également de processus topochimiques mettant en jeu des réactions d'échange et de condensation. Celle-ci inclut la chimie des solutions qui conduit à la formation de polyanions ou polycations, à l'élaboration de sols ou gels, et qui recouvre également les processus naturels de formation de nombreux édifices dans la famille des silicates. Nous abordons ensuite la chimie de greffage qui permet d'introduire au sein des structures hôtes lamellaires des entités moléculaires conduisant au pontage des argiles (en vue de développer des tamis moléculaires). Enfin, nous abordons les réactions de greffage et de polymérisation de l'aniline entre les feuillets d'oxydes lamellaires – utiles à la préparation de matériaux hybrides pour les accumulateurs.

Bien qu'elle ne soit vieille que de trente ans, cette chimie douce est déjà très riche et variée. Elle comporte de nombreuses facettes que je n'ai pu aborder faute de temps. Il s'agit, par exemple, des méthodes de synthèse des verres à basses températures ou de l'élaboration de céramiques à 100 °C pour des applications de recouvrements de surfaces. Il y a également toute une chimie entre le liquide et le solide (chimie des sols, des gels, colloïdes ou des ferros fluides) que je n'ai pas

abordée. Ces différents aspects feront l'objet du cours 2016 qui traitera plus spécifiquement des procédés physico-chimiques pour l'élaboration et la mise en forme de matériaux inorganiques « sur mesure » pour l'énergie.

### **La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X (XPS) et son apport pour la chimie des matériaux pour l'énergie**

Séminaire du 16 mars 2015 : Danielle Gonbeau, CNRS, université de Pau

La spectroscopie photoélectronique à rayonnement X est basée sur un phénomène connu de longue date, la photoémission, mais c'est aux progrès des techniques du vide, de l'électronique ainsi qu'aux talents et à la ténacité de Kai Siegbahn (prix Nobel de physique en 1981) et de son équipe à Uppsala que l'on doit son développement.

Cette spectroscopie consiste à analyser en énergie les électrons émis d'un système irradié par un rayonnement électromagnétique X. Elle permet d'accéder directement à l'énergie de liaison des électrons de cœur et de valence fournissant des informations uniques sur la structure chimique et électronique des systèmes étudiés. L'énergie de liaison d'un électron de cœur est spécifique de l'atome concerné, permettant son identification et son dosage pour tous les éléments du tableau périodique à l'exception de l'hydrogène et de l'hélium. La distribution en énergie des électrons de valence renseigne sur la nature des liaisons chimiques et les structures électroniques. Dans le cas des solides, sa sélectivité de surface lui permet d'occuper une place de choix dans les domaines relevant de la science des surfaces.

Ces différentes facettes et la variété des problèmes scientifiques et technologiques que cette spectroscopie contribue à résoudre sont à la base de sa popularité. Plusieurs milliers de travaux sont publiés chaque année et rien ne laisse à penser que son intérêt et son usage diminue dans le futur, les domaines abordés (catalyse, polymères, métallurgie, adhésion, énergie, biologie...) n'ayant cessé de s'étendre ces dernières décennies. Elle est ainsi bien placée pour contribuer à relever les nombreux défis du futur en matière de développement d'une chimie durable.

Les fondements, les caractéristiques et les différents modes d'exploitation de cette spectroscopie ont été présentés. Son apport a été illustré dans le secteur des matériaux pour l'énergie et plus spécifiquement dans celui des accumulateurs au lithium où les problématiques liées aux matériaux d'électrode et aux interfaces électrode/électrolyte ont été abordées dans le cadre d'approches « multi-sondes ». C'est ainsi que les liens insertion/extraction du lithium / transfert électronique incluant le rôle des anions, les aspects chimie de surface / réactivité, la connaissance chimique des couches interfaciales / interfaces « enterrées » ont été abordées dans l'optique d'illustrer la richesse des informations accessibles par cette spectroscopie.

#### ENSEIGNEMENT À L'EXTÉRIEUR

7 heures de cours réparties en deux conférences grand public et 5 heures de cours ont été données à l'université de Toulouse Paul Sabatier du 30 mars au 10 avril 2015 sur : « Comment vivre sans les énergies fossiles : quelles recherches ? De la pile de Volta aux batteries Li et au-delà ? » et « Meilleurs matériaux pour l'énergie via la chimie du solide ».

**Première conférence : comment vivre sans les énergies fossiles : quelles recherches ?** La situation énergétique actuelle, son évolution et ses conséquences pour la planète ont été décrites afin de quantifier l'ampleur du défi actuel. Les perspectives liées aux énergies renouvelables, afin de vivre sans les énergies fossiles, ont ensuite été évoquées ainsi que les problématiques liées à leur stockage. Ont aussi été abordées les dernières avancées, fortement tributaires de la chimie, dans le domaine du stockage électrochimique et, notamment, des batteries Li-ions afin de faciliter le déploiement des véhicules propres et les applications réseaux.

**Deuxième conférence : de la pile de Volta aux batteries Li et au-delà ?** La présentation retrace brièvement l'origine des piles (Volta, Danieli, Leclanché) et leur évolution vers les accumulateurs (Pb-Acid, Ni-Od, Ni-MH) avec le récent développement des batteries à ion Li et leur commercialisation en 1990. On a ensuite commenté les avancées récentes de la technologie comprenant l'utilisation de nano-matériaux avant de s'intéresser aux récents efforts traitant du développement des batteries à ions Li durables et écologiques. L'accent a été mis sur les nouveaux procédés de synthèse éco-efficaces des matériaux d'électrodes et sur la possibilité d'utiliser des précurseurs à base végétale plutôt que minérale.

**Série de cours :** On a montré initialement les multifacettes de la synthèse inorganique et plus précisément comment manipuler et assembler les atomes *via* divers procédés de synthèse basses et hautes températures pour l'élaboration de matériaux à valeurs ajoutées vis-à-vis d'applications reliées à l'énergie. Ensuite, l'état de l'art au niveau des matériaux d'électrodes pour batteries à ions ou des conducteurs ioniques a été présenté.

#### ACTIVITÉS DE RECHERCHE

Mes activités de recherche 2014-2015 reposent essentiellement sur la maîtrise des réactions redox dans des composés au Li ou au Na et se situent aux confins de plusieurs disciplines incluant une chimie du solide évolutive et une chimie biomimétique mariant des aspects biologiques et inorganiques comme illustré ci-dessous.

#### **Matériaux d'électrodes pour batteries à ions Li**

Les nouveaux matériaux d'électrodes positives à haute densité d'énergie sont au cœur de mes activités de recherche, par l'exploration notamment de la possibilité d'échanger plus d'un électron par métal 3d via l'implication de l'anion comme centre redox, mais aussi d'augmenter le potentiel. Ces deux approches sont illustrées ci-dessous.

#### *Polyanions à base de sulfates*

Cette recherche, dont le but est d'élaborer des composés polyanioniques (composés dans lesquels le ligand  $O^{2-}$  est remplacé par un polyanion) se déroule dans le cadre de l'ANR HIPOLITE. Il y a cinq ans nous mettions au jour une nouvelle famille de fluorosulfates à performances électrochimiques attractives. Outre le fait de pouvoir être synthétisé à partir d'éléments abondants et à faible température,

$\text{LiFeSO}_4\text{F}$  insère réversiblement les ions  $\text{Li}^+$  à un potentiel de 3,9 V, le plus haut jamais rapporté jusqu'à présent pour le couple  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ . Fort de ces résultats, notre stratégie de synthèse reposant sur l'utilisation de liquides ioniques à basses températures a pu être étendue à l'élaboration d'hydroxysulfates et d'oxysulfates de fer ou, tout récemment, d'oxysulfates de cuivre  $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ . Ce dernier, qui insère réversiblement le  $\text{Li}^+$  à un potentiel de 4,7 V repose sur le couple  $\text{Cu}^{3+}/\text{Cu}^{2+}$ . De plus, grâce au couple  $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ , il réagit également vis-à-vis du  $\text{Li}^+/\text{Li}$  à 2,5 V, ce qui lui confère un caractère amphotère avec une capacité cumulée de 200 mAh/g. D'autres sulfates contenant des ions  $\text{K}^+$  mobiles du type  $\text{KFeSO}_4\text{F}$  furent obtenus. Suite au retrait du  $\text{K}^+$ , les structures ouvertes résultantes peuvent alors insérer des ions Mg pouvant ainsi être utilisés comme matériaux pour des batteries à cations multivalents. Tout aussi important au niveau des applications fut la reconnaissance de la grande sensibilité de ces matériaux d'électrodes à l'humidité, ce qui en complique leurs utilisations et nécessite la mise au point d'une chimie de greffage pour minimiser les réactivités.

#### *Anion comme centre redox*

L'intermittence des énergies renouvelables (ER) ainsi que le besoin d'embarquer de fortes densités d'énergie à bord des véhicules électriques pour en assurer une autonomie suffisante font du stockage et de la conversion de l'énergie un défi des prochaines décennies. Beaucoup d'espoir repose aujourd'hui sur les accumulateurs à ions lithium qui envahissent les marchés des portables et qui sont fortement convoités pour les véhicules électriques, voire les applications réseaux. La réussite d'une telle conquête dépendra cependant de la capacité du chimiste à créer des matériaux d'électrodes plus performants.

Les accumulateurs à ions Li reposent, depuis leur apparition, sur l'insertion réversible du Li + associée au couple redox cationique. Dans la course au matériau idéal, notamment au niveau des cathodes, la communauté scientifique internationale consacre un effort considérable aux oxydes lamellaires  $\text{Li}_{1,2}\text{Ni}_{0,13}\text{Co}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{O}_2$  riches en Li, c'est-à-dire ayant un rapport  $\text{Li}/\text{M} > 1$ . Cet engouement a pour origine la capacité exceptionnelle ( $> 270$  mAh/g) de ces matériaux, allant bien au-delà de la capacité pouvant être escomptée sur la base du couple redox cationique. Nous avons levé ce mystère fondamental via une chimie de substitution consistant en la synthèse de phases modèles lamellaires ( $\text{Li}_2\text{RuO}_3$ ) à hautes capacités. Ainsi nous avons pu montrer, en combinant les spectroscopies XPS et RPE, la participation réversible de l'oxygène aux processus redox, une situation illicite pour des matériaux présentant une forte hybridation des bandes d et p des réseaux cationique et anionique, respectivement.

La mise au jour de la nouvelle activité anionique au sein d'un oxyde, publiée dans *Nature Materials*, ouvre un océan d'opportunités pour le design de meilleures électrodes pour accumulateurs au Li voire au Na, et ce d'autant plus que nous avons également compris l'origine de leur chute en potentiel lors du cyclage. Elle est liée au piégeage de petits atomes, tel le Mn (et non l'étain), en sites tétraédriques lors de leurs migrations entre sites octaédriques. Cependant, pour concrétiser ces travaux au niveau appliqué, il nous appartient maintenant de travailler au remplacement du ruthénium qui est un métal rare et cher.

Les migrations des cations tout autant que la structure de type O3 n'étaient pas propices à l'observation visuelle des dimères. Pour diminuer la migration des cations, on doit piéger ceux-ci davantage par renforcement de la liaison covalente au sein des

feuilletés métalliques. Afin d'augmenter la covalence, nous avons remplacé le Ru par de l'Ir qui, en raison de ces orbitales de plus larges et plus étendues, renforcera le caractère covalent. C'est ainsi que nous avons étudié les phases  $\text{Li}_2\text{IrO}_3$ , qui ne montrent aucune migration cationique lors du retrait du Li, mais de plus se transforment en une structure O1 au sein de laquelle les atomes de Ir ne masquent plus ceux d'oxygène, ce qui nous a permis pour la première fois de visualiser les dimères  $(\text{O}-\text{O})^n$  au sein du composé. De nouvelles phases de type  $\text{Li}_4\text{MM}'\text{O}_6$  ( $\text{M}' = \text{Fe}, \text{Ni}, \dots$  ;  $\text{M} = \text{Sb}, \text{Te}, \dots$ ) sont en cours d'étude. Outre l'aspect matériaux d'électrodes, le redox anionique permet également de concevoir de meilleurs électro-catalyseurs pour la dissociation de l'eau voire le design de pseudocapaciteurs tirant profit de groupes *peroxo* de surface.

### *Nouvelles chimies pour un développement durable*

Malgré la découverte de nouveaux matériaux ou la mise au jour de l'activité redox anionique dans les procédés d'insertion, les marges d'amélioration de la technologie à ions Li s'amenuisent. En revanche, les exigences des consommateurs s'accroissent, avec notamment la demande d'une autonomie de 500 km pour le véhicule électrique (par comparaison, on a une autonomie de 180 km à ce jour), et ce pour un moindre coût. Pour les applications réseaux, les critères de choix sont des systèmes sans maintenance et à très bas coût, peu importe la densité d'énergie. De plus, une contrainte supplémentaire, quelle que soit l'application, est la nécessité de développer de nouveaux accumulateurs dans le cadre du développement durable. Ce changement dans le panorama du stockage de l'énergie avec des applications nouvelles, des exigences différentes et des contraintes d'environnement, fait qu'aucune technologie existante ne peut répondre à elle seule à la demande – et loin s'en faut. Cette situation, généralement propice à la diversification, est à l'origine de la recherche prolifique de nouveaux accumulateurs allant au-delà du Li-ion, afin de répondre aux nouvelles exigences. C'est dans ce contexte que nous poursuivons au sein de mon groupe des recherches sur les technologies Na-ion, Li et Na-air. Ce rapport décrira les avancées réalisées dans chacune de ces thématiques.

### *Technologie Na-ion*

Notre groupe a été l'un des pionniers dans le renouveau de cette technologie dès 2011 avec la mise au jour d'une nouvelle anode à base de Ti ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ), la fabrication de composites carbonés et enfin la formulation d'électrolytes dérivant de ceux du Li<sup>+</sup>. Cela nous a permis de décrocher une ANR-Descartes « SODIUM » ainsi qu'un programme européen « NAIADES ». Nos travaux sont consacrés à l'optimisation de cette technologie et se focalisent plus particulièrement sur l'équilibrage du système et sur la mise au point nécessaire pour compenser l'irréversibilité du système, ces deux aspects faisant appel à du « fondamental ». Pour le premier, des mesures galvanostatiques et potentiostatiques en 3 électrodes ont été effectuées afin de servir de plateforme à l'établissement d'un modèle fiable et robuste pouvant être utilisé quelle que soit la nature des électrodes positives ou négatives considérées. La seconde avancée concerne l'utilisation du composé d'insertion  $\text{Na}_3\text{P}$  dont la capacité correspond à 75 % de la capacité du Na et dont le potentiel d'insertion est de 0,5 V versus Na/Na<sup>+</sup> comme réservoir de Na dans les accumulateurs Na-ion afin de compenser l'irréversibilité associée à l'électrode négative due à la formation d'une couche SEI (*Solid Electrolyte Interface*). Ainsi,

nous avons pu augmenter de  $\sim 15\%$  l'efficacité énergétique des systèmes C/P2-Na<sub>0,67</sub>Fe<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>2</sub> ou C/Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>F<sub>3</sub> existants. De plus, nous avons démontré, à l'encontre de toutes les croyances, l'obtention de Na<sub>3</sub>P à température ambiante par broyage mécanique du Na, un métal très ductile et collant, avec du P. Il s'agit d'une nouvelle méthode jamais rapportée pour la synthèse de composés à base de sodium, que nous avons brevetée tout autant que l'idée d'utiliser Na<sub>3</sub>P comme réservoir de Na.

### *Technologie Li-air*

Les systèmes métaux-air et plus spécialement le lithium-air suscitent aujourd'hui l'engouement en raison de leur densité d'énergie théorique (3 500 Wh/kg) quinze fois supérieure à celle des accumulateurs à ions lithium. Ces accumulateurs utilisent comme électrode négative une électrode de Li métal et comme électrode positive une électrode à air, constituée d'un catalyseur déposé sur un tissu de carbone à haute porosité. Cependant, pour rendre de tels systèmes opérationnels, de nombreux verrous scientifiques et technologiques liés à l'efficacité énergétique et à la tenue en cyclage, pour ne citer que ceux-là, doivent être levés. C'est afin de lever certains de ces verrous que nous avons entrepris en 2014, en collaboration avec P. Bruce, une étude fondamentale sur la mécanistique de la formation des espèces superoxydes LiO<sub>2</sub> et peroxyde Li<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans ces systèmes. Nous mettons ainsi en évidence l'importance du nombre donneur (ND) avec les solvants à hauts ND  $\approx 29$  (DMSO) favorisant un mécanisme de croissance par solution à l'opposé d'une croissance supportée par l'électrode pour de faibles DN  $\approx 14$  (acétonitrile).

Un autre challenge pour la technologie Li-air demeure l'électrode négative de Li qui est très propice à la formation de dendrites. Une des pistes poursuivies pour lever ce verrou technologique est de remplacer l'électrode de Li par une électrode de Si (thèse de F. Lepoivre) sachant cependant que celle-ci dans sa forme lithiée réagit fortement à l'oxygène. Dans un premier temps, nous avons préparé des particules de Si nanométriques dont le taux de recouvrement en SiO<sub>2</sub> s'est révélé critique. Un résultat inédit fut la possibilité d'obtenir, via des étapes de dépôt successif de Li, une tenue en cyclage spectaculaire de ces électrodes enrobées. Via un arsenal de techniques de caractérisations incluant entre autres i) des spectrométries d'impédance, ii) une calorimétrie différentielle et iii) une microscopie électronique, nous avons pu conclure que mécanisme mis en jeu entraîne une participation de la couche SiO<sub>2</sub> à la structuration de la SEI lors du cyclage. Fort de ces résultats, des cellules Li-air complètes utilisant les électrodes de Si optimisés furent assemblées. Plusieurs charges-décharges ont pu être effectuées avec cependant une chute rapide de capacité due à la faible étanchéité de la couche de SiO<sub>2</sub> vis-à-vis d'O<sub>2</sub>. Pour contrecarrer cela, une chimie de greffage sur la couche de SiO<sub>2</sub> est actuellement développée.

Un autre aspect de nos recherches sur la technologie Li-air vise à tirer profit de la haute réactivité de l'ion superoxyde O<sub>2</sub><sup>•-</sup> vis-à-vis de CO<sub>2</sub>, permettant ainsi la capture du CO<sub>2</sub> et sa transformation en une source d'énergie. En effet, l'espèce superoxyde O<sub>2</sub><sup>•-</sup> réagit avec la molécule de CO<sub>2</sub> pour former un radical CO<sub>4</sub><sup>•-</sup>. Ce radical, après réduction et réaction avec un alcalin tel que Li<sup>+</sup> présent dans l'électrolyte, peut entraîner la précipitation d'une espèce carbonate. Cette réaction, dont la capacité théorique est proche de 1 200 mAh/g Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, peut ainsi devenir une source d'énergie capable de transformer le CO<sub>2</sub> en un produit qui peut aisément être valorisé. Des premières expériences effectuées en batteries Li-O<sub>2</sub> sous atmosphère contenant du

CO<sub>2</sub> montrent clairement la faisabilité de ce type de batteries primaires. Cependant, le mécanisme de cette réaction reste entièrement à découvrir. En effet, alors que la formation et la réactivité de l'espèce superoxyde O<sub>2</sub><sup>-</sup> dans un solvant aprotique a été étudiée dans le cadre des batteries Li-O<sub>2</sub>, la formation de l'espèce carbonate par réaction avec l'ion Li<sup>+</sup> d'un radical CO<sub>4</sub><sup>-</sup> reste largement incomprise. Plusieurs questions restent donc en suspens : quel est le rôle du solvant dans la stabilisation du radical et la formation du carbonate ? Quel est le rôle de l'alcalin Li<sup>+</sup> ? Existe-t-il un effet catalytique du matériau d'électrode ? Pour répondre à toutes ces questions, un travail de fond d'électrochimie est nécessaire. C'est ce type d'études que nous conduisons au sein du groupe via la thèse de Yin WEI.

### *Technologie Na-air*

Dans le cadre du développement durable, la technologie Na-air présente des avantages par rapport au Li-air, comme le Na-ion par rapport au Li-ion. Le principe de fonctionnement est analogue au Li-air au seul avantage près d'une meilleure stabilité du superoxyde de sodium NaO<sub>2</sub>. Il en résulte une réactivité moindre de l'ion superoxyde. Nous avons cependant démontré, par des mesures de RMN et d'UV, l'importance du nombre donneur (ND) du solvant par rapport aux mécanismes de nucléation de la phase NaO<sub>2</sub> qui n'est qu'un procédé à un électron. Le challenge réside cependant dans la possibilité d'utiliser le second électron à travers la maîtrise de la formation de Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. L'utilisation de la balance microquartz s'avère ici être un outil précieux, avec justement la formation de Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dans le cas des solvants de faibles nombres donneurs. Notre apport majeur dans ce travail réside dans la mise au jour de l'importance du nombre donneur cumulé (NDc) prenant en compte les propriétés physico-chimiques du sel et du solvant constituant l'électrolyte. En deçà de l'électrolyte et sa formulation, nous tentons également de remplacer l'électrode de sodium par un alliage de Na<sub>3</sub>Sb ou autres afin d'éliminer les problèmes associés à la croissance de dendrites.

### *Autres domaines d'exploration*

Les autres domaines d'exploration sont principalement au nombre de deux et sont motivés par 1) la découverte de l'activité redox dans les oxydes qui a ouvert une multitude d'opportunités allant bien au-delà des matériaux pour batteries mais comprenant également l'élaboration de meilleurs électrocatalyseurs pour l'électrolyse de l'eau, et 2) par la nécessité d'élaborer des électrolytes solides à meilleurs conducteurs ioniques fin de faciliter le développement des batteries Li-Air, Na-air voire Li-S.

La première est assurée au sein du groupe par Alexis Grimaud (CR2) qui a une forte expertise dans le domaine des piles à combustibles ainsi que dans le design de meilleurs catalyseurs pour les réactions d'oxydation (OER) et de réduction (ORR) de l'oxygène. La possibilité de mécanismes plus complexes faisant intervenir les espèces peroxyde O<sub>2</sub><sup>2-</sup> ou superoxyde O<sub>2</sub><sup>-</sup> du *bulk* et de la surface est ici étudié. Des oxydes de structure Brownmillerite / Perovskite tels que Sr<sub>2</sub>M<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/SrMO<sub>3-δ</sub> (M = Fe ou Co) et Ruddlesden-Popper La<sub>2-x</sub>Sr<sub>x</sub>MO<sub>4+δ</sub> (M = Co ou Cu) sont actuellement préparés et testés pour leurs propriétés catalytiques, avec également un intérêt pour les phases au Cu par rapport à la réduction de CO<sub>2</sub>.

L'effort constituant le développement de meilleurs conducteurs ioniques se fait à travers une approche duale synthèse-modélisation que G. Rousse supervise. Notre stratégie repose ici sur l'utilisation de l'approche des valences de liaison (*Bond Valence Sum-BVS*) comme outil de prospection de structures connues à base de Li ou Na afin de déterminer les meilleures conceptions ioniques inorganiques. Cette technique permet, à partir de la structure des composés provenant des bases de données ICSD, de tracer pour chacune d'entre elles les chemins possibles de diffusion du Li ou du Na et d'établir un seuil énergétique à partir duquel ces chemins de diffusion percolent dans 1, 2 voire 3 directions. Les composés correspondant aux seuils énergétiques de percolation les plus faibles sont ensuite synthétisés et étudiés pour leurs propriétés de conduction ioniques. Notre objectif actuel est de valider la robustesse de l'indicateur seuil énergétique dans la sélection de nouveaux conducteurs ioniques.

#### PUBLICATIONS

CLARK J.M., EAMES C., REYNAUD M., ROUSSE G., CHOTARD J.-N., TARASCON J.-M., ISLAM M.S., « High voltage sulphate cathodes  $\text{Li}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2$  (M = Fe, Mn, Co): atomic-scale studies of lithium diffusion, surfaces and voltage trends », *Journal of Materials Chemistry A*, 2(20), 2014, 7446-7453, DOI : 10.1039/c3ta15064j.

RADHA A.V., SUBBAN C.V., SUN M.L., TARASCON J.M. et NAVROTSKY A., « Possible correlation between enthalpies of formation and redox potentials in  $\text{LiMSO}_4\text{OH}$  (M = Co, Fe, Mn), Li-ion polyanionic battery cathode materials », *Journal of Materials Chemistry A*, 2(19), 2014, 6887-6894, DOI : 10.1039/c3ta15457b.

DEMIR-CAKAN R., MORCRETTE M., LERICHE J.-B. et TARASCON J.-M., « An aqueous electrolyte rechargeable Li-ion/polysulfide battery », *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(24), 9025-9029, DOI : 10.1039/c4ta01308e.

EAMES C., CLARK J.M., ROUSSE G., TARASCON J.-M. et ISLAM M.S., « Lithium Migration Pathways and van der Waals Effects in the  $\text{LiFeSO}_4\text{OH}$  Battery Material », *Chemistry of Materials*, 26(12), 2014, 3672-3678, DOI : 10.1021/cm5008203.

TULODZIECKI M., TARASCON J.-M., TABERNA P.L. et GUERY C., « Importance of the double layer structure in the electrochemical deposition of Co from soluble  $\text{Co}^{2+}$  - based precursors in Ionic Liquid media », *Electrochimica Acta*, 134, 10 juillet 2014, 55-66, DOI : 10.1016/j.electacta.2014.03.042.

LANDER L., REYNAUD M., ROUSSE G., SOUGRATI M.T., LABERTY-ROBERT C., MESSINGER R.J., DESCHAMPS M. et TARASCON J.-M., « Synthesis and Electrochemical Performance of the Orthorhombic  $\text{Li}_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2$  Polymorph for Li-Ion Batteries », *Chemistry of Materials*, 22 juillet 2014, 26(14), 4178-4189, DOI : 10.1021/cm5012845.

MELOT B.C., SCANLON D.O., REYNAUD M., ROUSSE G., CHOTARD J.-N., HENRY M. et TARASCON J.-M., « Chemical and Structural Indicators for Large Redox Potentials in Fe-Based Positive Electrode Materials », *Acs Applied Materials & Interfaces*, 6(14), 23 juillet 2014, 10832-10839, DOI : 10.1021/am405579h.

NAVA-AVENDANO J., PALACIN M.R., ORO-SOLE J., PONROUCH A., TARASCON J.-M. et RECHAM N., « High temperature electrochemical performance of hydrothermally prepared  $\text{LiMn}_{1-x}\text{M}_x\text{PO}_4$  (M = Fe, Mg) », *Solid State Ionics*, 263, octobre 2014, 157-160, DOI : 10.1016/j.ssi.2014.06.007.

SUN M.L., ROUSSE G., ABAKUMOV A.M., VAN TENDELOO G., SOUGRATI M.-T., COURTY M., DOUBLET M.-L. et TARASCON J.-M., « An Oxy-sulfate  $\text{Fe}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  Electrode for

Sustainable Li-Based Batteries », *Journal of the American Chemical Society*, 136(36), 10 septembre 2014, 12658-12666, DOI : 10.1021/ja505268y.

TOBIAS G., ARMAND M., ROUSSE G., TARASCON J.-M., CANADELL E., PALACIN M.R. et RECHAM N., « On a new FeOF polymorph: Synthesis and stability », *Solid State Sciences*, 38, décembre 2014, 55-61, DOI : 10.1016/j.solidstatesciences.2014.10.001.

SUBBAN C.V., ROUSSE G., COURTY M., BARBOUX P. et TARASCON J.-M., « Polymorphism in  $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$  », *Solid State Sciences*, 38, décembre 2014, 25-29, DOI : 10.1016/j.solidstatesciences.2014.09.008.

JOHNSON L., LI C.M., LIU Z., CHEN Y.H., FREUNBERGER S.A., ASHOK P.C., PRAVEEN B.B., DHOLAKIA K., TARASCON J.-M. et BRUCE P.G., « The role of  $\text{LiO}_2$  solubility in  $\text{O}_2$  reduction in aprotic solvents and its consequences for Li- $\text{O}_2$  batteries », *Nature Chemistry*, 6(12), décembre 2014, 1091-1099, DOI : 10.1038/NCHEM.2101.

SALAGER E., SAROU-KANIAN V., SATHIYA M., TANG M., LERICHE J.-B., MELIN P., WANG Z., VEZIN H., BESSADA C., DESCHAMPS M. et TARASCON J.-M., « Solid-State NMR of the Family of Positive Electrode Materials  $\text{Li}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Sn}_y\text{O}_3$  for Lithium-Ion Batteries », *Chemistry of Materials*, 26(24), 23 décembre 2014, 7009-7019, DOI : 10.1021/cm503280s.

LARCHER D. et TARASCON J.-M., « Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage », *Nature Chemistry*, 7(1), janvier 2015, 19-29, DOI : 10.1038/NCHEM.2085.

DEMIR-CAKAN R., MORCRETTE M. et TARASCON J.-M., « Use of ion-selective polymer membranes for an aqueous electrolyte rechargeable Li-ion-polysulphide battery », *Journal of Materials Chemistry A*, 3(6), 2015, 2869-2875, DOI : 10.1039/c4ta05756b.

RADHA A.V., LANDER L., ROUSSE G., TARASCON J.M. et NAVROTSKY A., « Thermodynamic stability and correlation with synthesis conditions, structure and phase transformations in orthorhombic and monoclinic  $\text{Li}_2\text{M}(\text{SO}_4)_2$  (M = Mn, Fe, Co, Ni) polymorphs », *Journal of Materials Chemistry A*, 3(6), 2015, 2601-2608, DOI : 10.1039/c4ta05066e.

MCCALLA E., PRAKASH A.S., BERG E., SAUBANERE M., ABAKUMOV A.M., FOIX D., KLOBES B., SOUGRATI M.-T., ROUSSE G., LEPOIVRE F., MARIYAPPAN S., DOUBLET M.-L., GONBEAU D., NOVAK P., VAN TENDELOO G., HERMANN R.P. et TARASCON J.-M., « Reversible Li-Intercalation through Oxygen Reactivity in Li-Rich Li-Fe-Te Oxide Materials », *Journal of the Electrochemical Society*, 162(7), 2015, A1341-A1351, DOI : 10.1149/2.0991507jes.

SATHIYA M., ABAKUMOV A.M., FOIX D., ROUSSE G., RAMESHA K., SAUBANERE M., DOUBLET M.L., VEZIN H., LAISA C.P., PRAKASH A.S., GONBEAU D., VAN TENDELOO G. et TARASCON J.-M., « Origin of voltage decay in high-capacity layered oxide electrodes », *Nature Materials*, 14(2), février 2015, 230-238, DOI : 10.1038/NMAT4137.

SATHIYA M., LERICHE J.-B., SALAGER E., GOURIER D., TARASCON J.-M. et VEZIN H., « Electron paramagnetic resonance imaging for real-time monitoring of Li-ion batteries », *Nature Communications*, 6, février 2015, 6276, DOI : 10.1038/ncomms7276.

MCCALLA E., ABAKUMOV A., ROUSSE G., REYNAUD M., SOUGRATI M.T., BUDIC B., MAHMOUD A., DOMINKO R., VAN TENDELOO G., HERMANN R.P. et TARASCON J.-M., « Novel Complex Stacking of Fully-Ordered Transition Metal Layers in  $\text{Li}_4\text{FeSbO}_6$  Materials », *Chemistry of Materials*, 27(5), 10 mars 2015, 1699-1708, DOI : 10.1021/cm504500a.

AHOUARI H., ROUSSE G., RODRIGUEZ-CARVAJAL J., SOUGRATI M.-T., SAUBANERE M., COURTY M., RECHAM N. et TARASCON J.-M., « Unraveling the Structure of Iron(III) Oxalate Tetrahydrate and Its Reversible Li Insertion Capability », *Chemistry of Materials*, 10 mars 2015, 27(5), 1631-1639, DOI : 10.1021/cm5043149.

AHOUARI H., ROUSSE G., KLEIN Y., CHOTARD J.-N., SOUGRATI M.T., RECHAM N. et TARASCON J.-M., « Synthesis, structure and electrochemical properties of metal malonate  $\text{Na}_2\text{M}(\text{H}_2\text{C}_3\text{O}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  (n = 0, 2) compounds and comparison with oxalate  $\text{Na}_2\text{M}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Compounds », *Solid State Sciences*, avril 2015, 42, 6-13, DOI : 10.1016/j.solidstatesciences.2015.02.009.

ROZIER P., SATHIYA M., PAULRAJ A.-R., FOIX D., DESAUNAY T., TABERNA P.-L., SIMON P. et TARASCON J.-M., « Anionic redox chemistry in Na-rich  $\text{Na}_2\text{Ru}_{1-y}\text{Sn}_y\text{O}_3$  positive electrode material for Na-ion batteries », *Electrochemistry Communications*, avril 2015, 53, 29-32, DOI : 10.1016/j.elecom.2015.02.001.

MCCALLA E., SOUGRATI M.T., ROUSSE G., BERG E.J., ABAKUMOV A., RECHAM N., RAMESHA K., SATHIYA M., DOMINKO R., VAN TENDELOO G., NOVAK P. et TARASCON J.-M., « Understanding the Roles of Anionic Redox and Oxygen Release during Electrochemical Cycling of Lithium-Rich Layered  $\text{Li}_4\text{FeSbO}_6$  », *Journal of the American Chemical Society*, 137(14), 15 avril 2015, 4804-4814, DOI : 10.1021/jacs.5b01424.

SUN M., ROUSSE G., ABAKUMOV A.M., SAUBANERE M., DOUBLET M.-L., RODRIGUEZ-CARVAJAL J., VAN TENDELOO G. et TARASCON J.-M., «  $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$ : a Possible Electrode for Sustainable Li-Based Batteries Showing a 4.7 V Redox Activity vs  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$  », *Chemistry of Materials*, 28 avril 2015, 27(8), 3077-3087, DOI : 10.1021/acs.chemmater.5b00588.

HONG W.T., RISCH M., STOERZINGER K.A., GRIMAUD A., SUNTIVICH J. et SHAO-HORN Y., « Toward the rational design of non-precious transition metal oxides for oxygen electrocatalysis », *Energy & Environmental Science*, 8(5), mai 2015, 1404-1427, DOI : 10.1039/C4EE03869J.

TAO L., ROUSSE G., SOUGRATI M.T., CHOTARD J.-N. et MASQUELIER C., «  $(\text{NH}_4)_{0.75}\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2[\text{BP}2\text{O}_8] \cdot 0.25\text{H}_2\text{O}$ , a  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  Mixed Valence Cathode Material for Na Battery Exhibiting a Helical Structure », *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(9), mars 2015, 4540-4549, DOI : 10.1021/jp5117596.

YAO K.P.C., RISCH M., SAYED S.Y., LEE Y.-L., HARDING J.R., GRIMAUD A., POUR N., XU Z., ZHOU J., MANSOUR A., BARDÉ F. et SHAO-HORN Y., « Solid-state activation of  $\text{Li}_2\text{O}_2$  oxidation kinetics and implications for Li-O<sub>2</sub> batteries », *Energy & Environmental Science*, 8(8), juillet 2015, 2417-2426, DOI : 10.1039/C5EE00967G.

## Brevets

Titre : *Method for producing electrode active material or electrode composite material for Na-ion battery* ; auteurs : B. Zhang, P. Rozier, J.M. Tarascon ; date de dépôt : 19 juin 2015. N° de dépôt : EP15305957

Titre : *Process for the preparation of Na-based compounds by ball milling* ; auteurs : B. Zhang, P. Rozier, J.M. Tarascon ; date de dépôt : 19 juin 2015. N° de dépôt : EP15305956

Titre : *Spectroanalytical adaptor for in situ and operando UV-Vis Investigation* ; auteurs : L. Lutz, D. Alves Dalla Corte, A. Grimaud, J.M. Tarascon ; dépôt de brevet en attente.

## AUTRES ACTIVITÉS

Coordinateur de l'ANR SODIUM (2013-2017) gérée par le Collège de France.

Co-coordinateur avec G. Rousse de l'ANR DELIREDOX (2014-2018) gérée par le Collège de France.

Participant de l'ANR DEVEGA (2014-2018) avec gestion financière par le Collège de France.

Co-coordinateur d'un programme Européen NAIADES : janvier 2015-janvier 2019.

Obtention d'un *ERC Advanced Grant* : octobre 2016-octobre 2021.

## Principales conférences invitées

*CU Energy day 2014 : The Chinese University of Hong Kong*, 20 août 2014, « From Volta to Li-ion and beyond ».

*HKUST-CALTECH'S workshop*, 18-19 août, 2014 « Redox flow system for electrochemical mass storage ».

*INREP Annual Meeting*, Bar-Ilan University (Israël), 8-11 décembre, 2015, « Li-ion and beyond : Achievements plus a few thoughts ».

*Advanced Automotive Battery Conference (AABC)*, Mainz (Allemagne), 26-29 janvier, 2015 « Li-ion batteries and beyond: Recent Advances ».

*Fourth International Conference on Multifunctional, Hybrid and Nanomaterials*, Sitges (Espagne), 9-13 mars 2015, « Recent materials advances within the field of Li-based batteries and beyond ».

*31th PSI Electrochemistry symposium*, 6 mai 2015, « Recent advances on Li-batteries and beyond: new chemistries ».

*NextgenNanoPV 2015, Nanotechnology for next generation of high efficiency photovoltaics*, Minorque, îles Baléares (Espagne), 20-24 avril 2015, « Electrochemical storage for EV's and renewable energies: What to expect? ».

*18th International Symposium on Intercalation Compounds (ISIC 18)*, Strasbourg, 25 mai-4 juin 2015, « Recent materials advances within the field of Li (Na)-based batteries and beyond ».

SCF 15 ; Congrès de la société CHIMIQUE de France, Chimie et transition énergétique, Lille, 4-9 juillet 2015, « Contributions of chemistry to the design of battery electrodes ».

*18th National Conference on Electrochemistry of China*, Harbin, 7-11 août, 2015, « Materials advances for Li (Na)-ion batteries ».

*45th IUPAC World Chemistry Congress*, Busan (Corée), 10-14 août 2015 « The chemistry beyond electrochemical storage ».

*15th European conference on solid state chemistry*, 23-26 août 2015, Vienne (Autriche), « Design of insertion materials for better batteries ».

## Direction de thèses

A. Pérez (1<sup>er</sup> octobre 2014) : « Synthèse de matériaux lamellaires au sodium ».

L. Lutz (1<sup>er</sup> octobre 2014) : « Compréhension des électrolytes et autres pour la technologie Na-air ».

L. Zhang (1<sup>er</sup> octobre 2014) : « Synthèse *in situ* de composés fluorés à capacités exacerbées ».

F. Strauss (1<sup>er</sup> octobre 2014) : « Synthèse de nouveaux borates ».

M. Sun (1<sup>er</sup> octobre 2013) : J.-M. Tarascon et G. Rousse : « Oxysulfates de métaux de transition ».