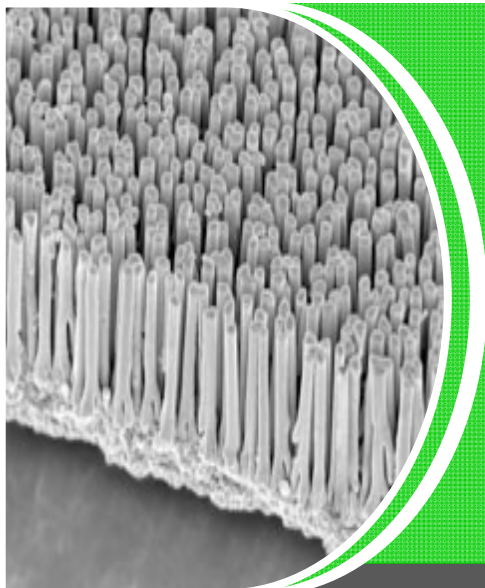




COLLÈGE
DE FRANCE
— 1539 —

Chaire **Développement durable**
Environnement, Énergie et Société

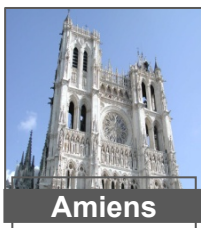
Chaire annuelle – Année académique 2010-2011



Matériaux pour l'énergie introduction et quelques aspects de synthèse

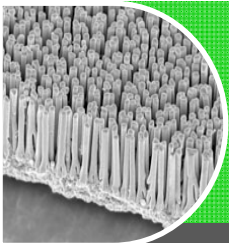
26 Janvier 2011

Prof. Jean-Marie Tarascon

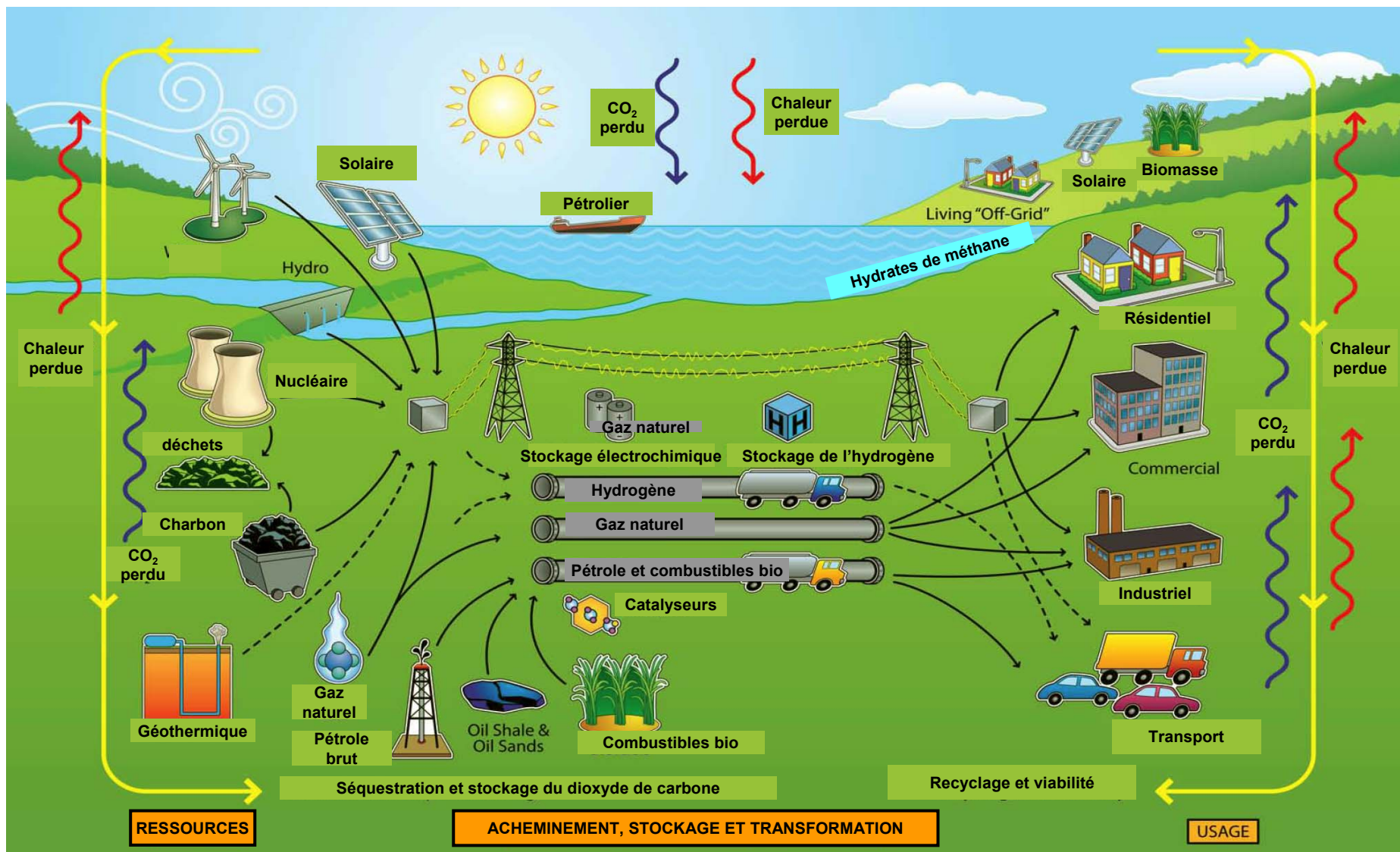


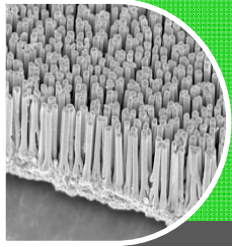
Amiens



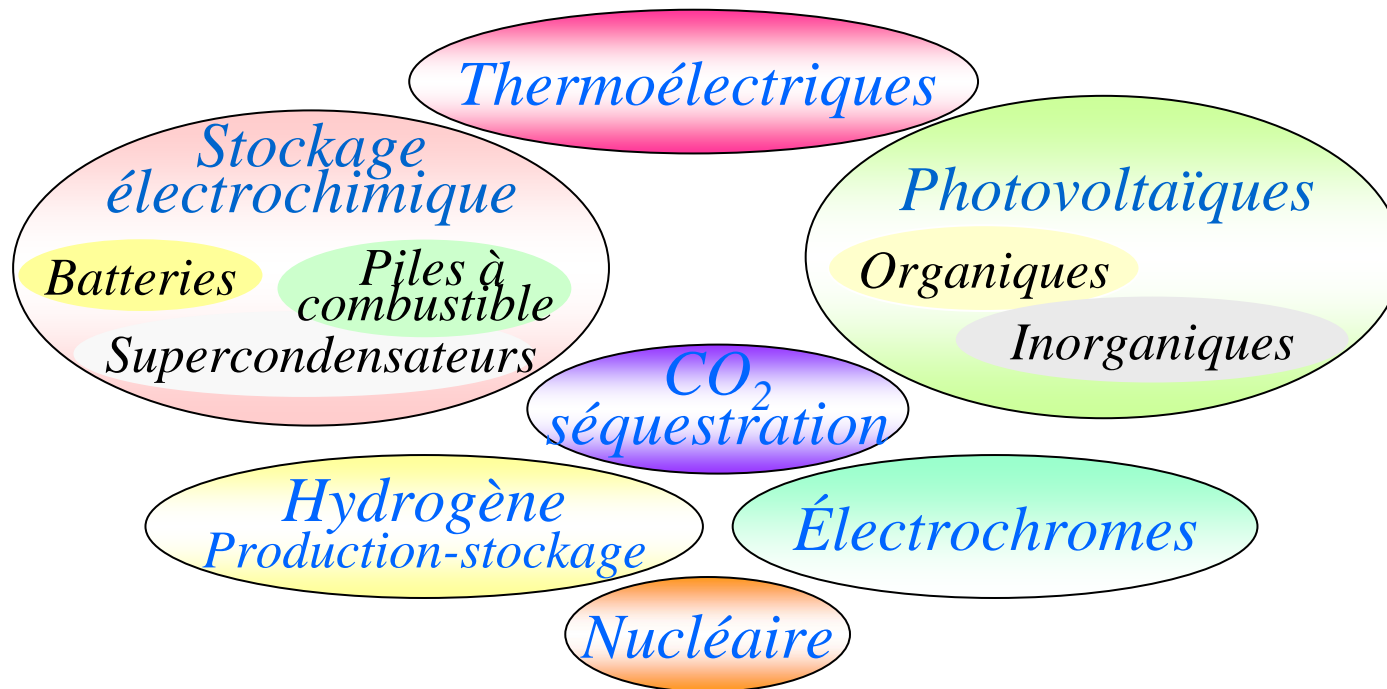


Le paysage de l'énergie





Différents secteurs de l'énergie: Un problème de matériaux

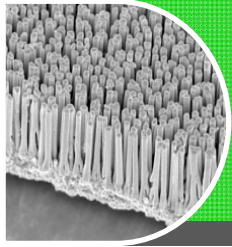


➤ *« Les matériaux sont essentiels quelles que soient les approches considérées, besoins constants de matériaux + performants »*

“La technologie est toujours limitée par la disponibilité des matériaux”

DARPA (circa 1960)

Matériaux pour l'énergie du futur: Défis



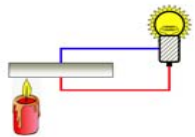
Au niveau des matériaux

Matériaux à propriétés multiples voire antinomiques

• Thermoélectriques

$$ZT = \frac{S^2 \sigma}{\kappa} T$$

à Conflicting material properties !



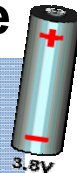
S: Seebeck coefficient
 σ : Electrical conductivity
 κ : Thermal conductivity



• Stockage électrochimique

Critères pour le matériau d'électrode idéal :

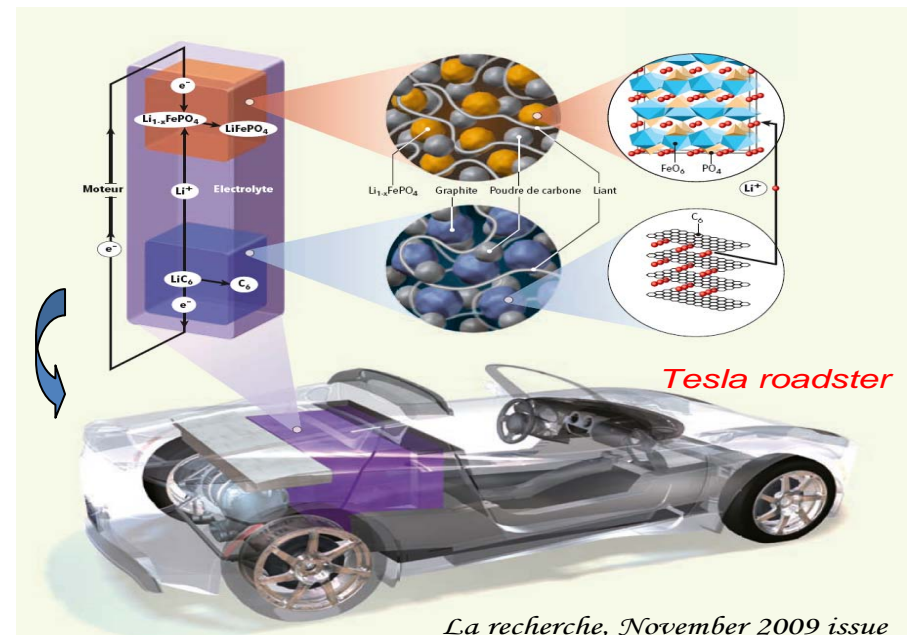
- ✓ Conduction électronique élevée
- ✓ Diffusion rapide des ions
- ✓ Sites cristallographiques vacants
- ✓ Grandes particules



Au niveau des systèmes

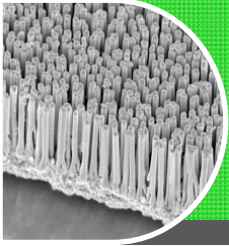
Matériaux  Applications

Intégration, Continuum



Contexte du développement durable

- Maîtrise de toutes les étapes de la vie du matériau, de son élaboration à sa dégradation



Vers de meilleurs matériaux pour des applications liées à l'énergie

Deux
approches

Amélioration des
matériaux
existants

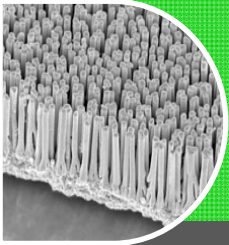
"Design" de
nouveaux
matériaux

Intuition

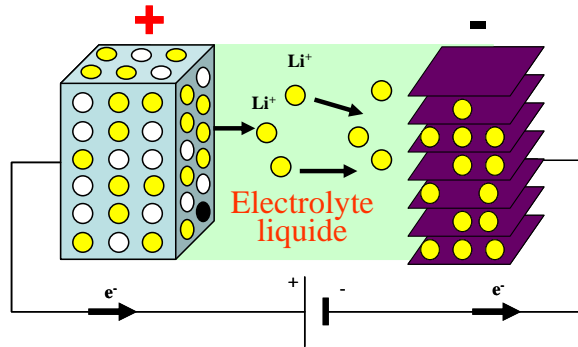
- Composition chimique, structure
- Morphologie via différents procédés d'élaboration

- Considérations chimiques, structurales thermodynamiques et d'iono-covalences
- Méthodes de théorie combinatoire

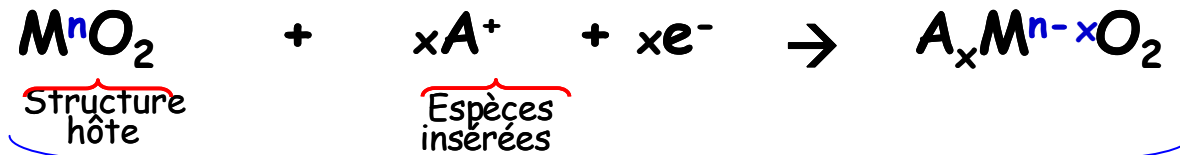
- Chimiste expérimental
 - Chimiste théoricien
- } Établir la boîte à outils



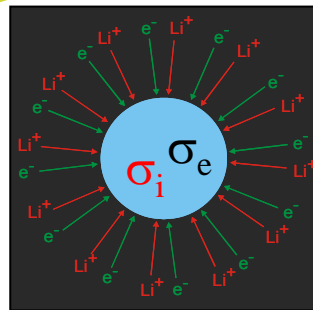
Matériaux pour le stockage électrochimique: Batteries



Matériaux adaptés à une chimie d'insertion



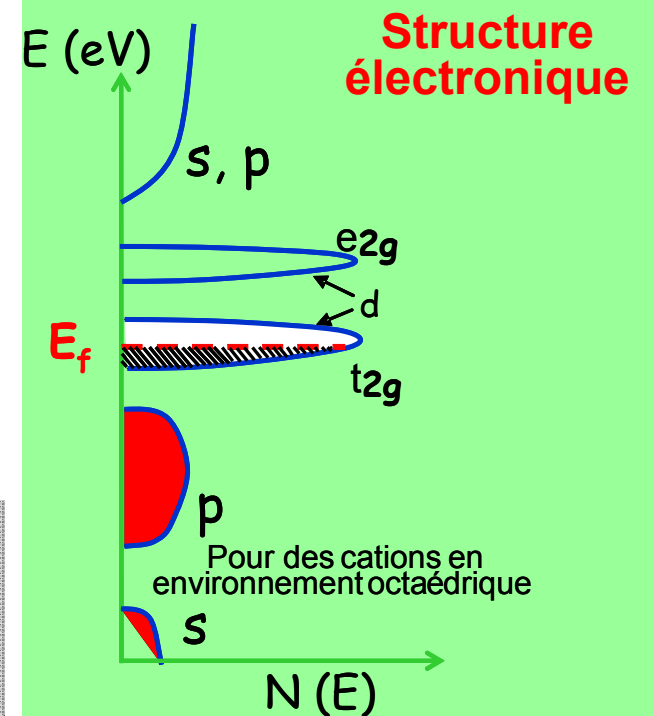
La dualité ions-électrons



Matériaux possédant une conductivité ionique et électronique

$$\text{Capacité Ah/kg} = \frac{26.8 \times \Delta x}{M}$$

Nbr d' e- ou Li+ (pointing to 26.8)
Masse Molaire (kg) (pointing to M)



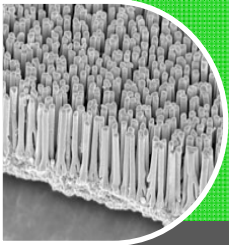
Structure cristallographique

1D

2D

3D

Structures ouvertes (tunnels, feuillets, ..)

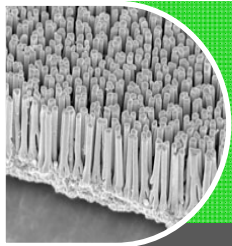


Le tableau périodique: Où travailler? Avec quels éléments?

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	
hydrogen 1 H 1.00794(7)													boron 5 B 10.811(7)	carbon 6 C 12.0107(8)	nitrogen 7 N 14.00674(7)	oxygen 8 O 15.9994(3)	fluorine 9 F 18.9984032(5)	
lithium 3 Li 6.941(2)													aluminium 13 Al 26.981538(2)	silicon 14 Si 28.0855(3)	phosphorus 15 P 30.973761(2)	sulfur 16 S 32.065(6)	chlorine 17 Cl 35.453(2)	
sodium 11 Na 22.989770(2)	magnesium 12 Mg 24.3050(9)		titanium 22 Ti 47.867(1)	vanadium 23 V 50.9415(1)	chromium 24 Cr 51.9961(6)	manganese 25 Mn 54.938049(9)	iron 26 Fe 55.845(2)	cobalt 27 Co 58.933200(9)	nickel 28 Ni 58.6934(2)	copper 29 Cu 63.546(3)	zinc 30 Zn 65.409(4)	gallium 31 Ga 69.723(1)						
		57-70 *																
			*lanthanoids															
			**actinoids															

Key: element name, atomic number, symbol, 2001 atomic weight (mean relative mass)

- Besoin de l'ensemble du tableau périodique pour tester de nouveaux principes - designs
- Contexte du développement durable (matériaux abondants et bas coûts)
 - Éléments abondants (Fe, Mn, Ti, Si, O, P, S ...)
 - Développer de nouvelles méthodes de synthèse éco efficaces



Chimie de l'état solide préparatoire

≠ approches

➤ Méthodes classiques (hautes températures)

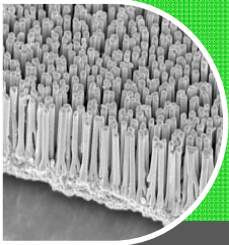
- Mobilité importante des réactants
- Le mécanisme de réaction est mis de côté
- Phases prévues par les considérations thermodynamiques sont obtenues



➤ Chimie douce (Basses températures)

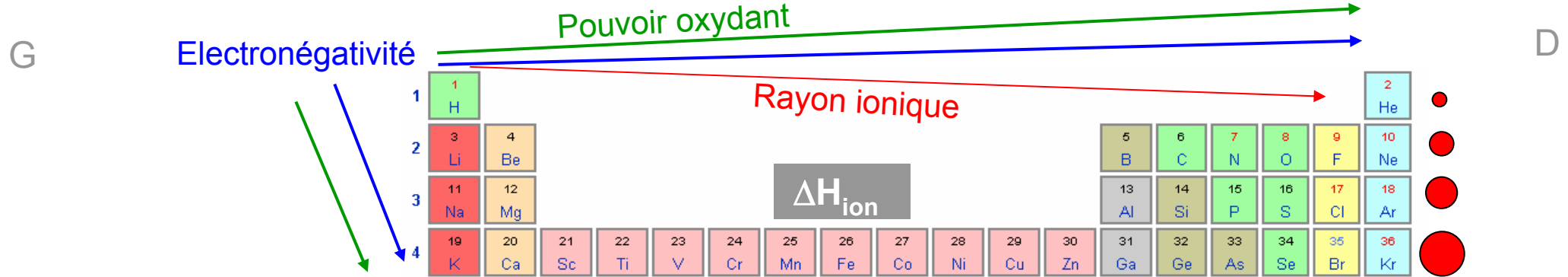
- permet la préparation de composés métastables
- mène à une relation structurelle étroite entre le produit de départ et le produit final



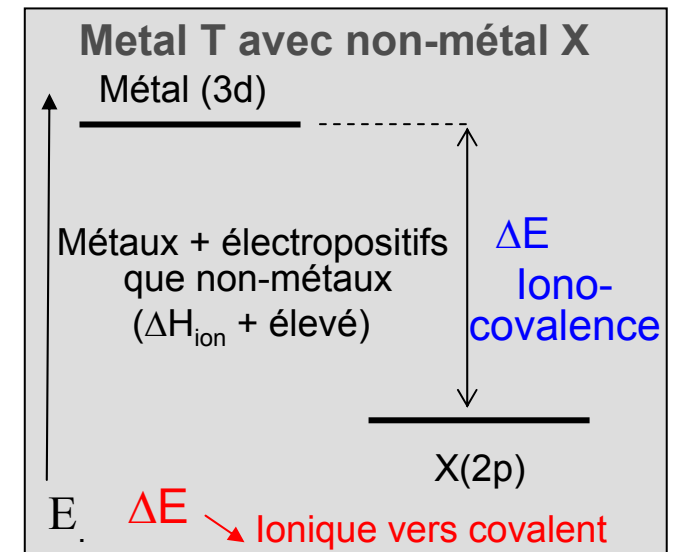
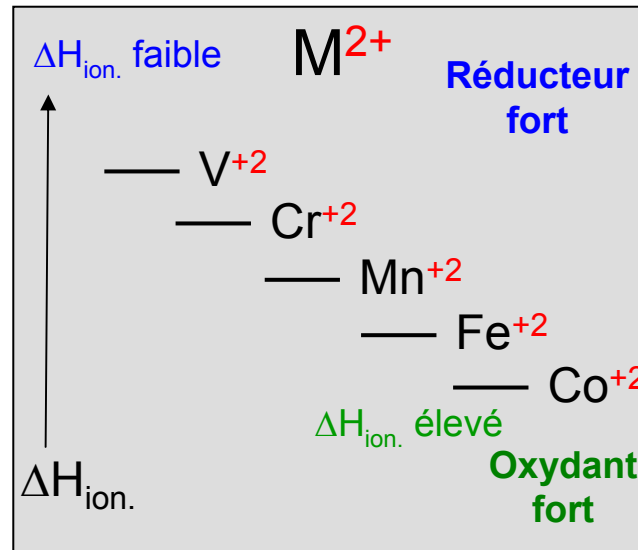
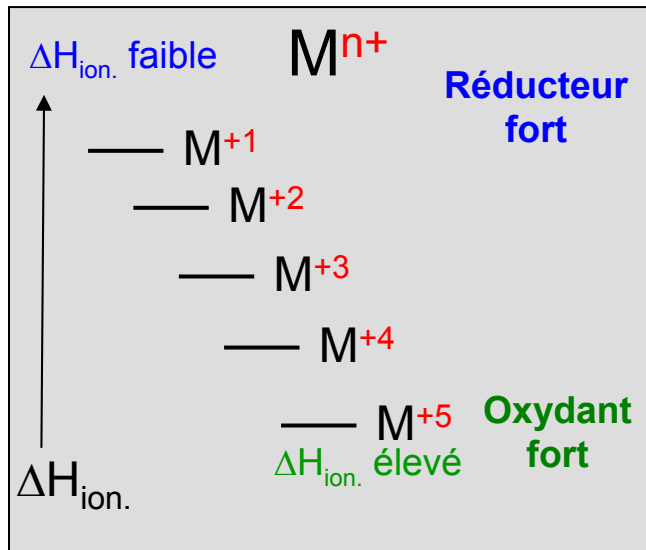


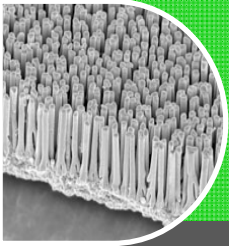
"Design" de nouveaux matériaux: Fondamentaux quelques grandes lignes; les 10 commandements

➤ Surfer avec le tableau périodique



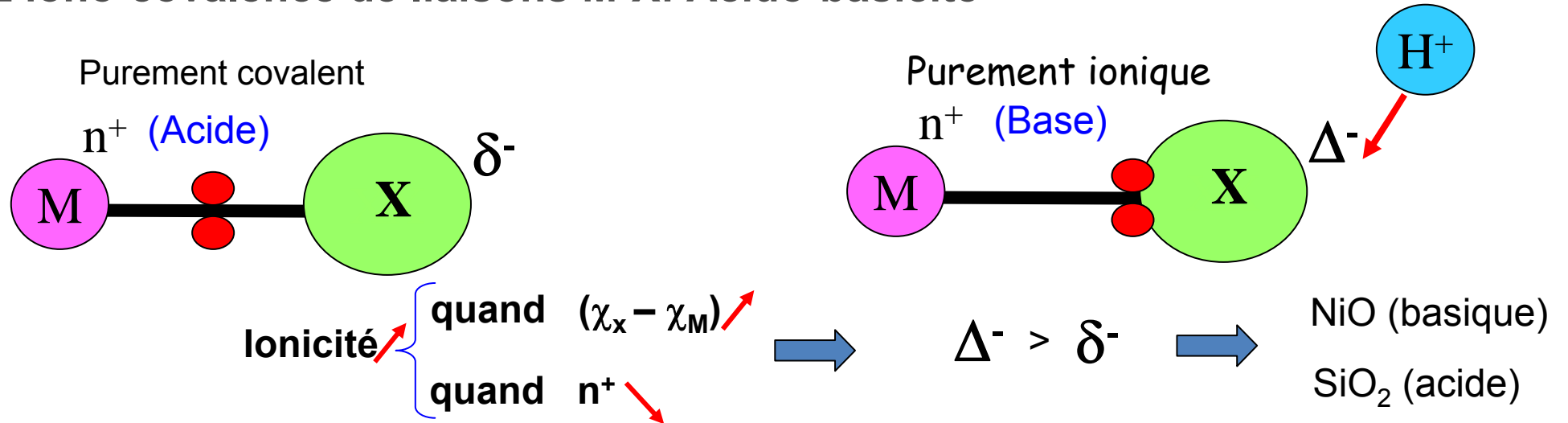
➤ Propriétés oxydo-réductrices



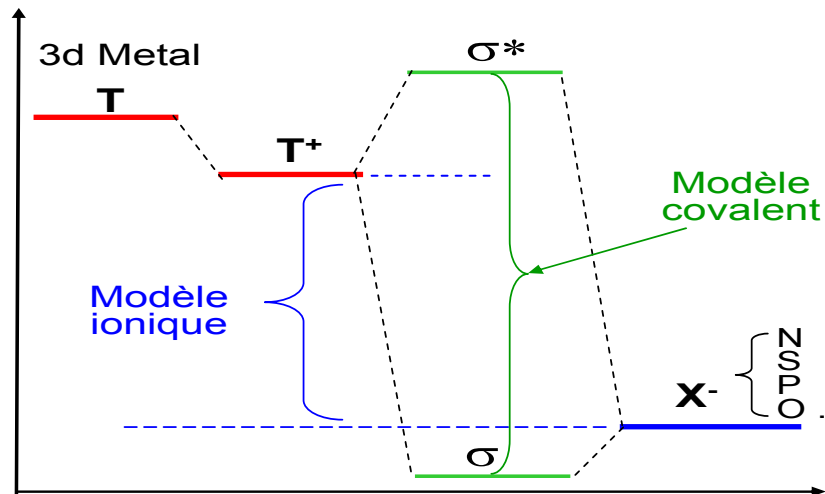


"Design" de nouveaux matériaux: Fondamentaux quelques règles générales

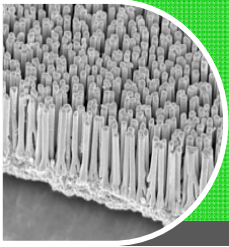
➤ L'iono-covalence de liaisons M-X: Acido-basicité



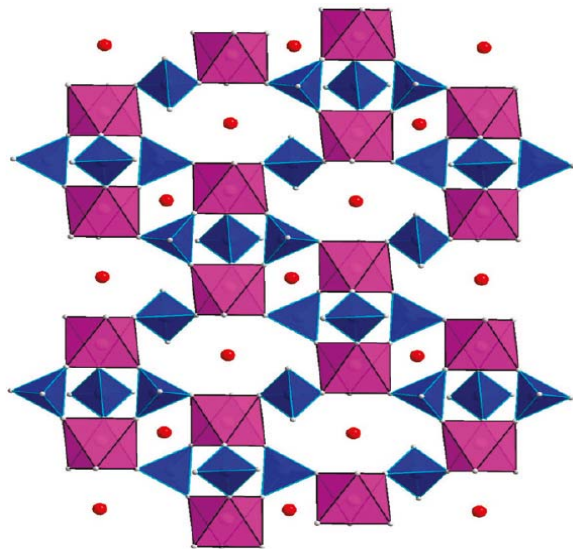
➤ Diagramme d'orbitales



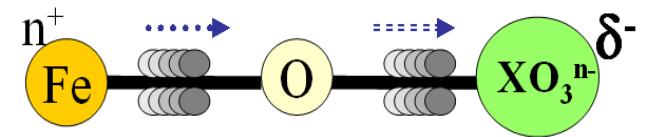
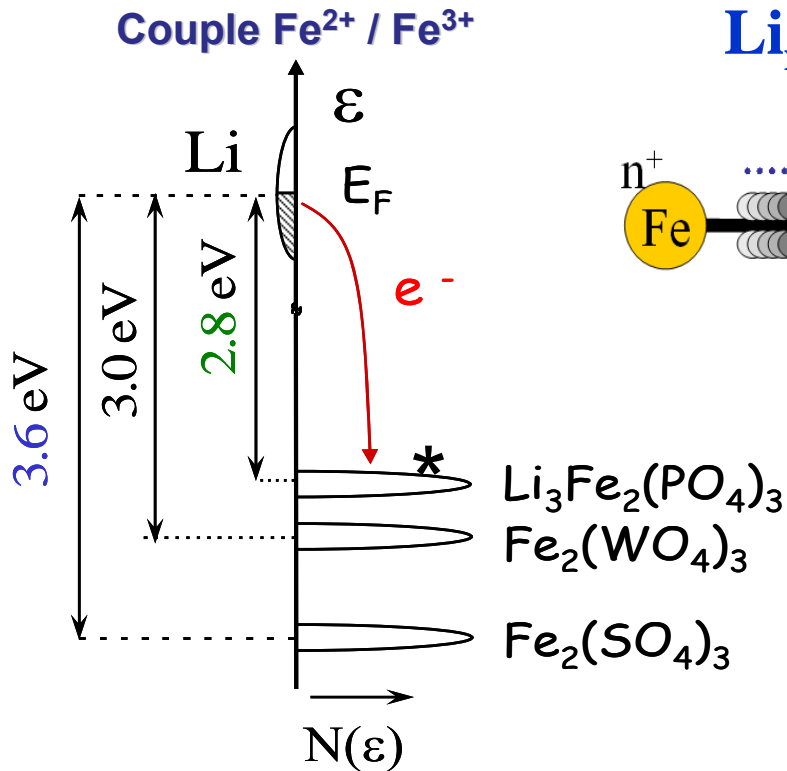
- Oxyde basique s'il donne un sel dont le métal est le cation
 $MnO \rightarrow Mn^{2+}SO_4^{2-}$
- Oxyde acide s'il donne un oxysel ou l'oxoanion correspondant contient le métal de l'oxyde
 $Mn_2O_7 \rightarrow [MnO_4]^-$



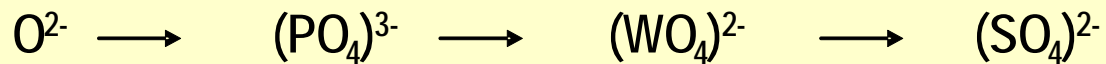
Effet inductif: un outil efficace dans la recherche de nouveaux matériaux à hauts potentiels



Charpente
NASICON

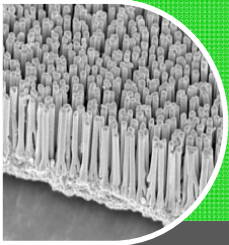


L'effet inductif...
(Goodenough, 1988)



➤ • La force de la liaison Fe-O diminue (+ ionique)

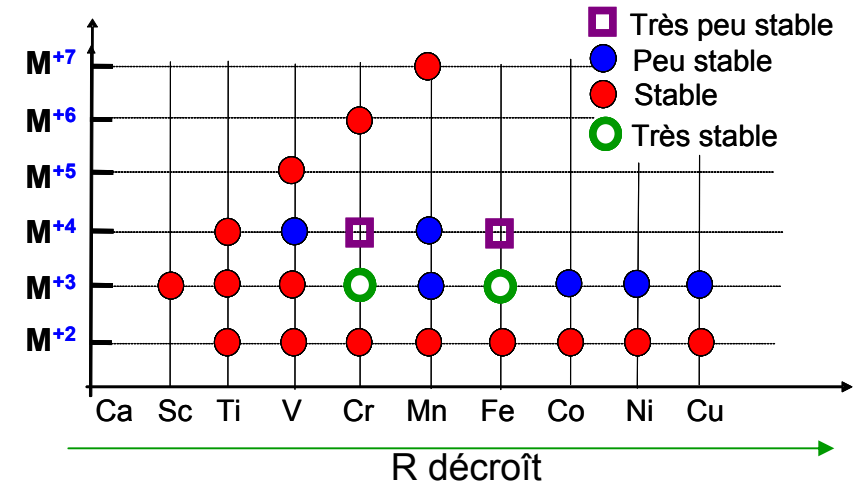
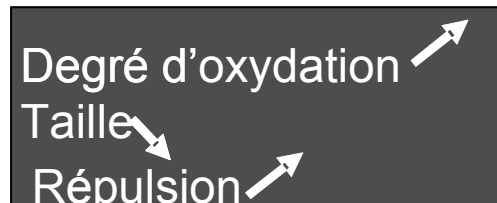
➤ • Potentiel vs. Li/Li+ augmente en conséquence



Stabilité des ions, Coordinence: tendances dédites de simples notions de répulsion et de géométrie

➤ Stabilité des ions: quelques tendances

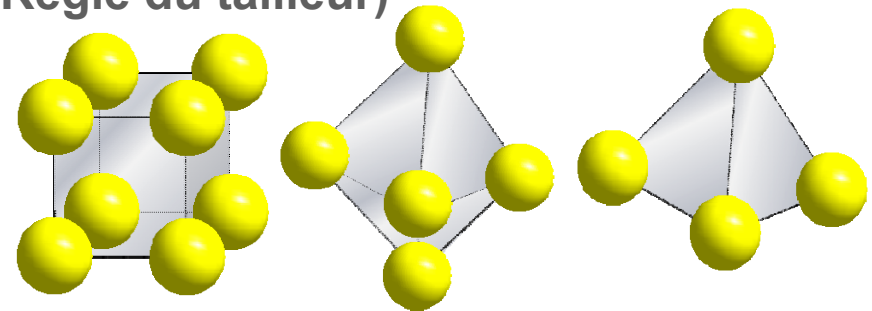
→ Degrés d'oxydations élevés
moins stables vers la droite



➤ Stabilité des ions: rôle du ligand (Règle du tailleur)

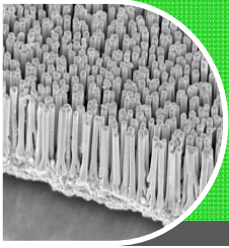
$R_T / R_F < 0.732$ Passe de 8 à 6,

$R_T / R_F < 0.414$ Passe de 6 à 4



→ États d'oxydation maximum se trouveront avec $O > S > Se$

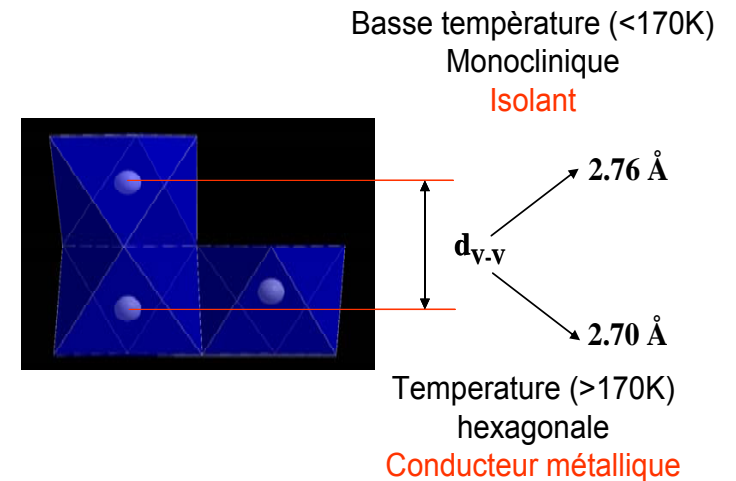
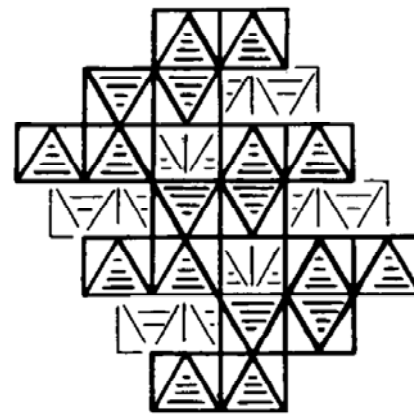
$R_{ion} Se > S > O \longrightarrow$ **Pression moindre** \longrightarrow **Degré d'oxydation plus faible**



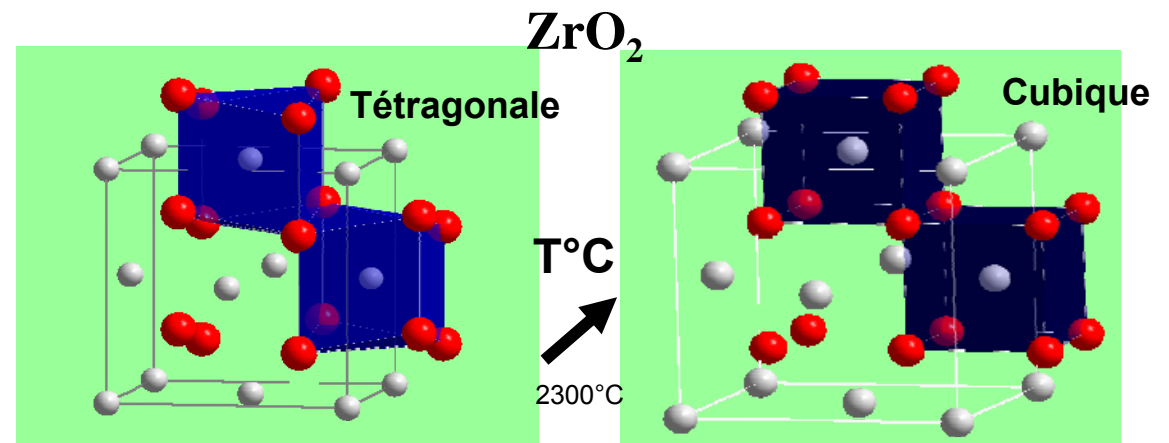
Polymorphisme dans les composés inorganiques: Quelques règles générales sur l'effet de T et de P

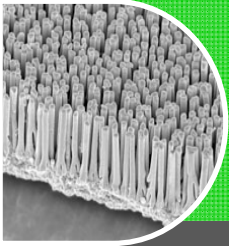
➔ Augmentation de température augmente la symétrie

- Transition Mono. → Hexa. dans V_2O_3 associée à une transition isolant-métal



- Symétrie tétragonale vs. cubique dans ZrO_2 avec augmentation de $T^\circ C$



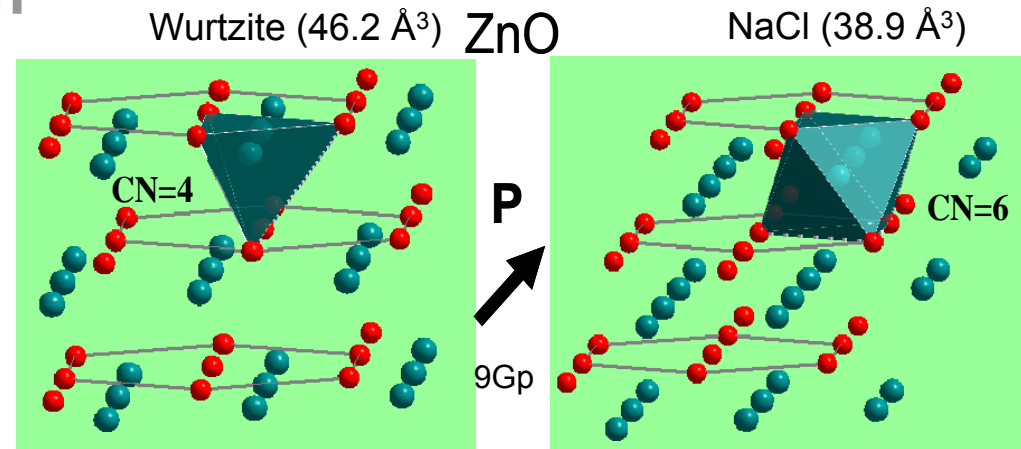


Polymorphisme dans les composés inorganiques:

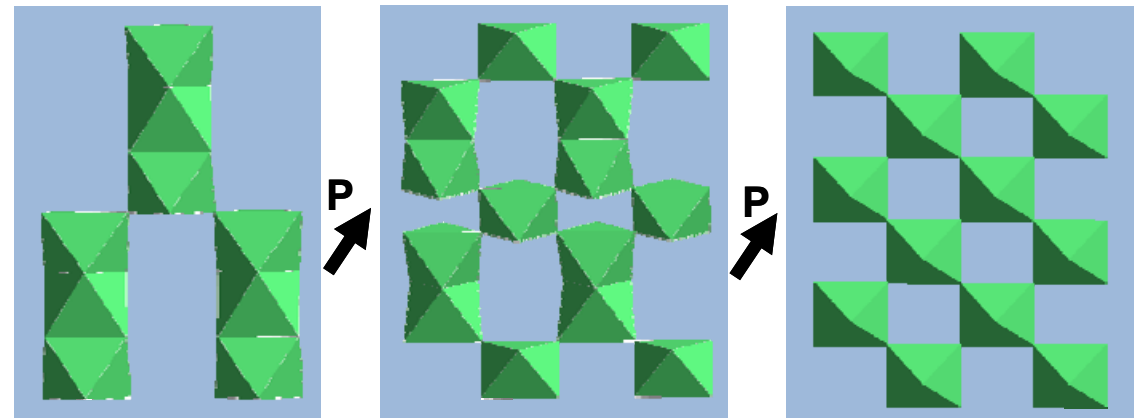
Quelques lignes générales sur l'effet de T et de P

➤ Augmentation de la pression

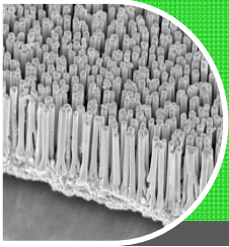
- Densité de la structure augmente ainsi que le nombre de coordination (Ex: ZnO)
9GP à T_{amb} à l'air



- Diminue le nombre d'oxygènes partagés par les polyèdres (Ex: Polymorphes ABO_3)



- ✓ La répulsion entre cations augmente → Ils s'éloignent les uns des autres (2 oxy par M)
- ✓ La distance M-M augmente selon la séquence (partage des faces, arêtes et sommets)



Polymorphisme dans les composés inorganiques: Quelques idées de stabilisation

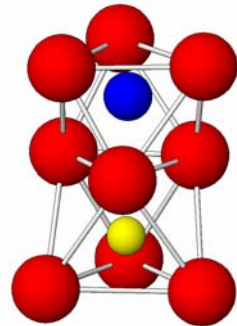
Moyens de jouer avec P et T

➤ Aspect physique

Utilisation d'outils extérieurs
(Presses, fours et autres ..)

• Vers 600 KM ...
ILMENITE
(Mg,Fe)SiO₃

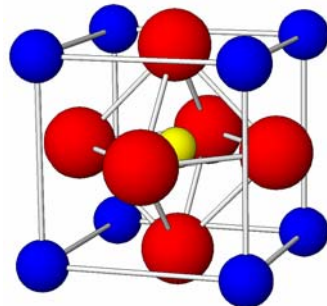
Terre



Mg,Fe :6

Si:6

• Vers 700 KM ...
PEROVSKITE
(Mg,Fe)SiO₃



Mg,Fe :12

Si:6

➤ Aspect Chimique

Substitution ou addition de
large ions dans une structure

➤ Changement de phase

- Effet de la température dans BaTiO₃
Quadratique → Cubique
$$\text{BaTiO}_3 \longrightarrow \text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{TiO}_3$$

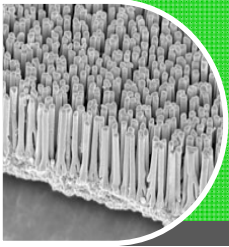
(quadratique) (cubique)

➤ États d'oxydation élevés

- Aspect chimique ≡ Pression externe
$$\text{La}_2\text{LiFeO}_6$$

$$\text{La}_2\text{Cu}^{+2}\text{O}_4 \rightarrow \text{La}_2\text{Li}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}^{+3}\text{O}_4$$

Jouer avec la covalence vs. l'ionicté
des liaisons



Synthèse céramique: Préparation du composé $A_xM_yO_z$

- Pourquoi ce composé ? Conception: Homothétie ou Calculs prédictifs
- Choix des précurseurs ? Coût, température de fusion ou décomposition caractère oxydant-réducteur
- Conditions de Température - Pression et d'atmosphère

▶ Atmosphère: Oxydante (O_2)

✓ Contraction de l'octaèdre → augmentation de n^+ ↗

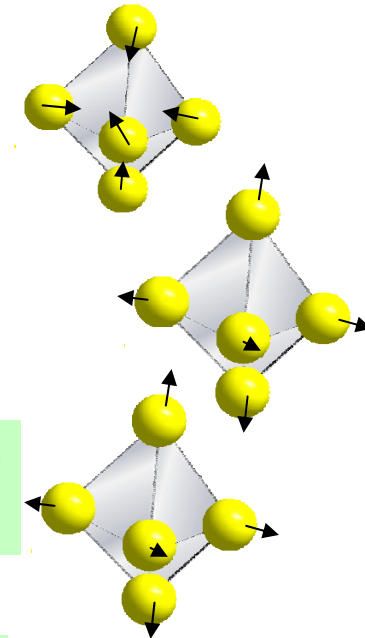
▶ Atmosphère: Réductrice (Ar/H_2)

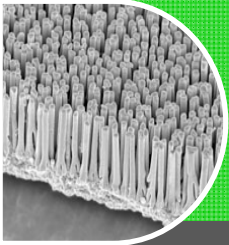
✓ Dilatation de l'octaèdre → augmentation de n^+ ↘

▶ Température: T ↗ Dilatation de l'octaèdre → n^+ faible

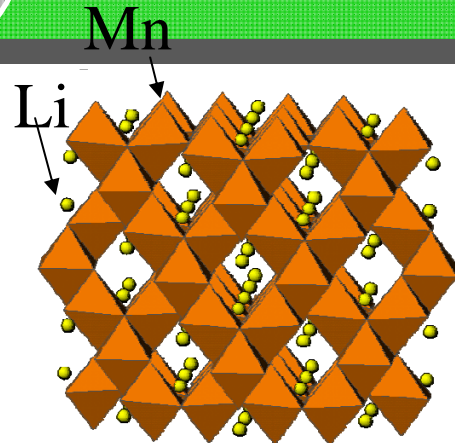
✓ Trempe favorisera n^+ plus faible

▶ Température et Pression: Effets opposés sur n^+

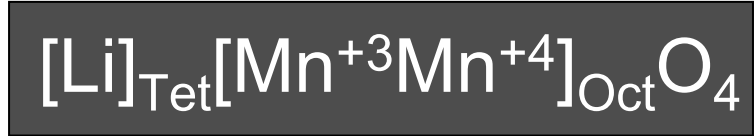




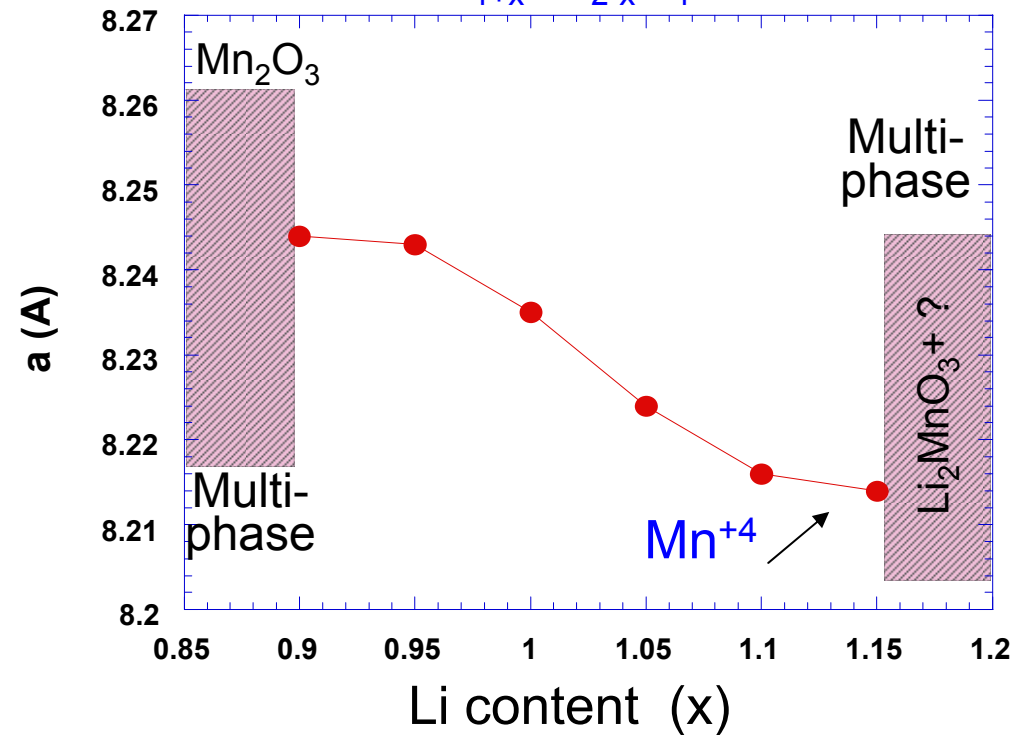
LiMn₂O₄ cas d'école pour synthèse céramique



Structure spinelle



Variation de a en fonction de x

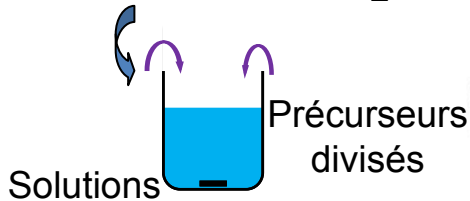
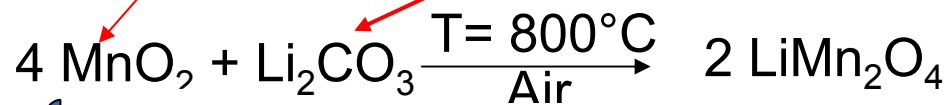


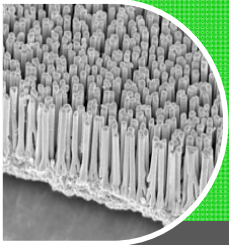
Mn sources:

Li sources:

- MnO₂,
- MnC₂O₄·2H₂O,
- MnCH₂CH₃O₂
- Mn₂O₃,
- MnC₂O₄·2H₂O,

- LiNO₃,
- LiOH, Li₂CO₃
- Li₂C₂O₄
- LiC₂H₃O₂





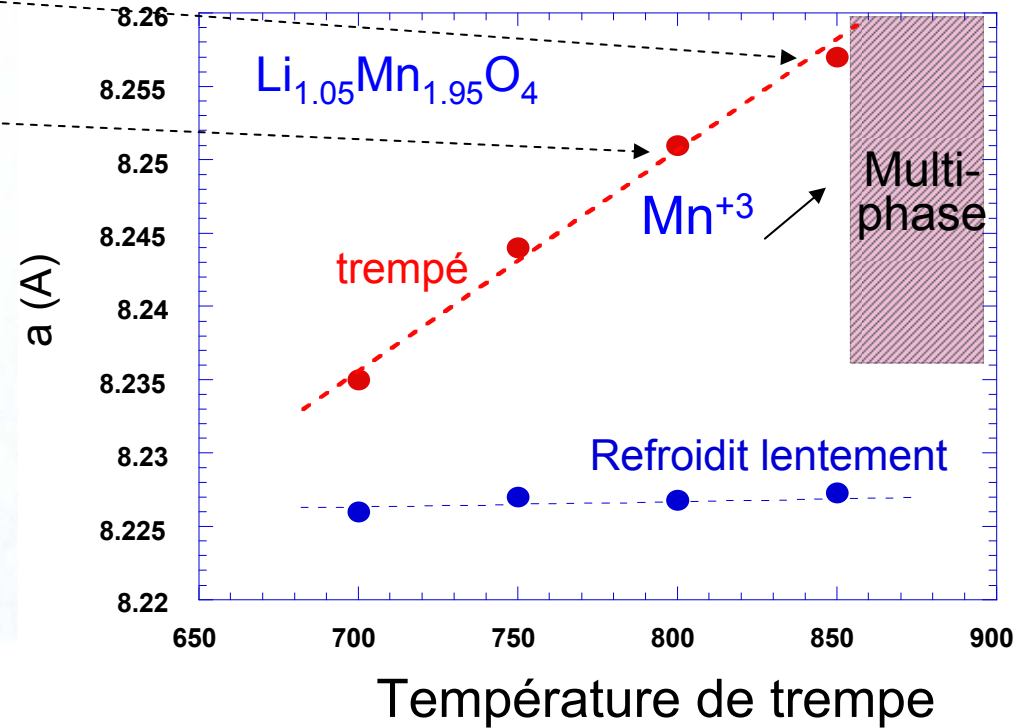
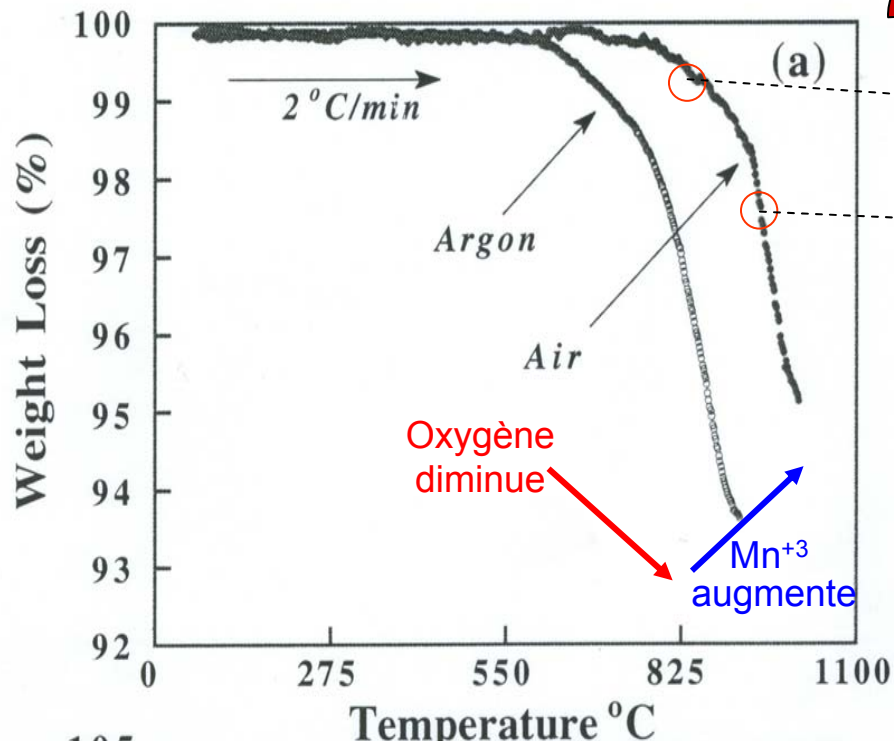
Traitements thermiques de LiMn_2O_4

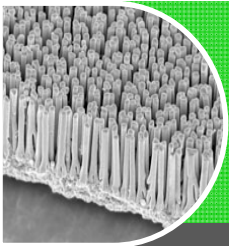
Mise en évidence de la non-stoichiométrie en oxygène

TREMPE

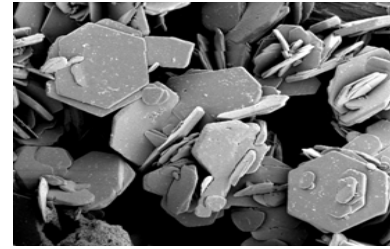
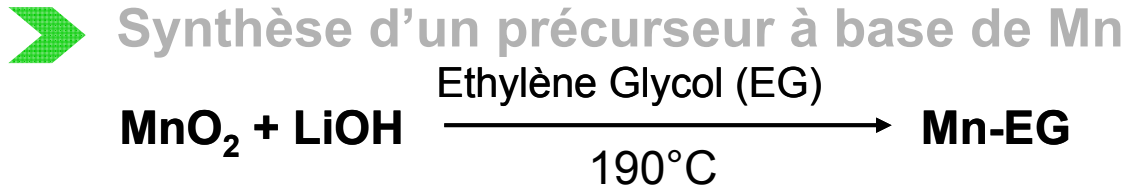


Variation de a selon la vitesse de refroidissement





Synthèse de LiMn_2O_4 à morphologie et porosité contrôlées

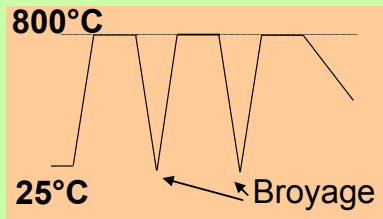


Morphologie en Plaquettes

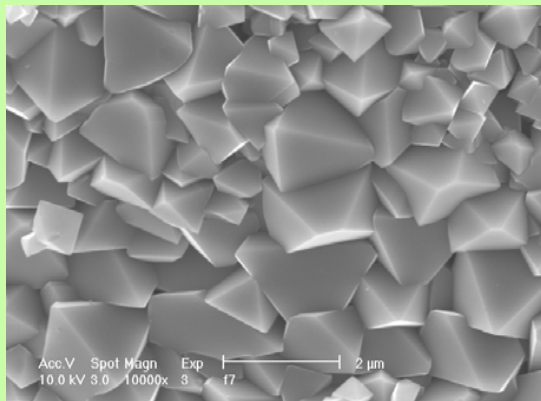


Temps de préparation : 3 jours

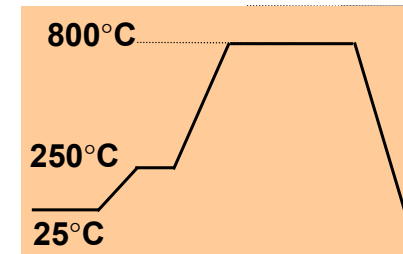
Voie classique



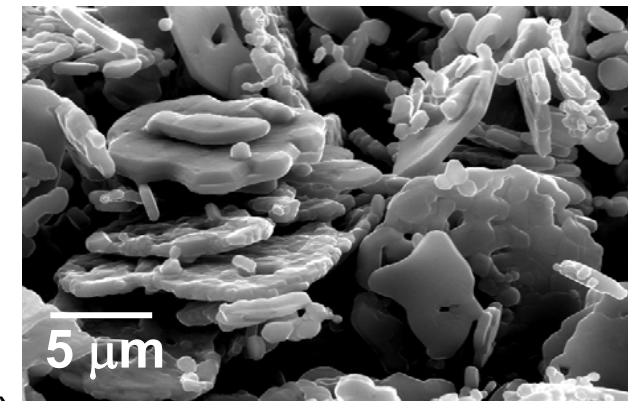
S = 0,8 m²/g



Pyrolyse d'un mélange Mn-EG/Li-EG



Temps de préparation : 1 jour

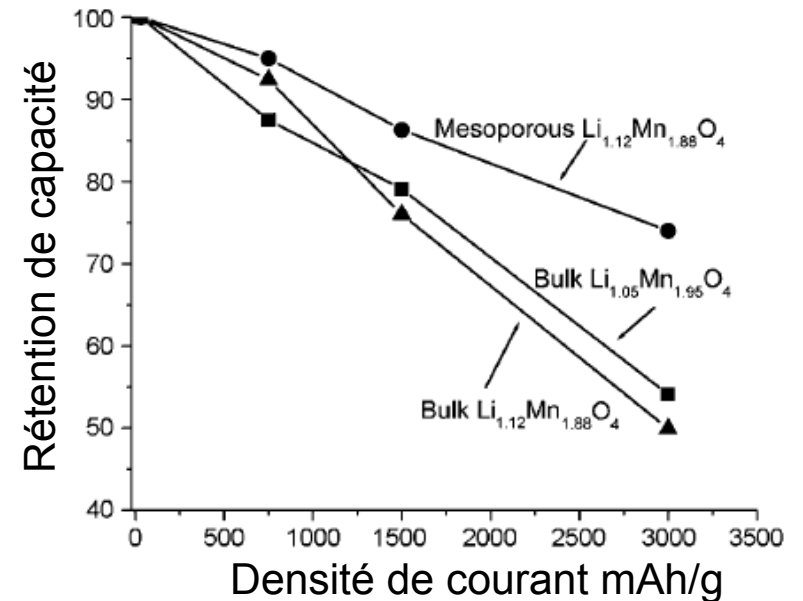
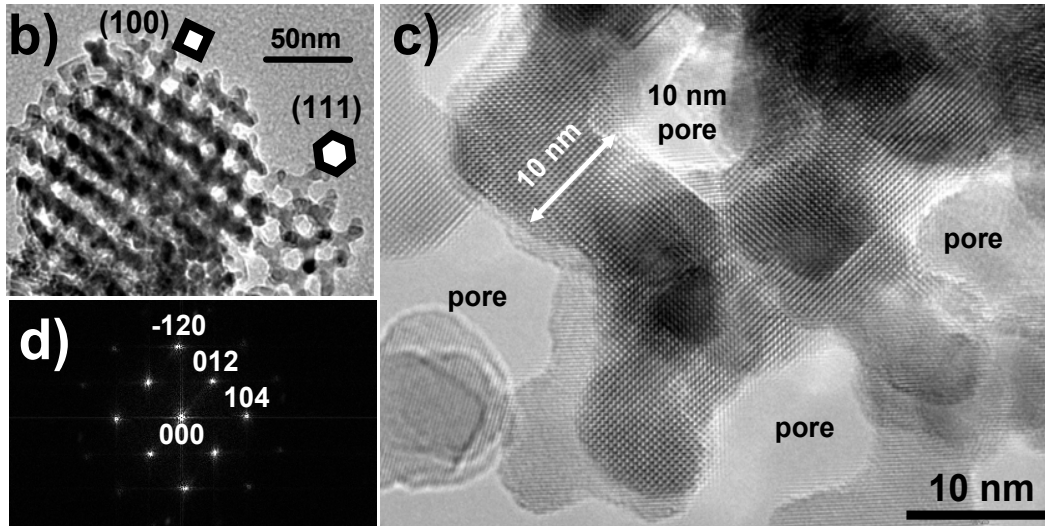
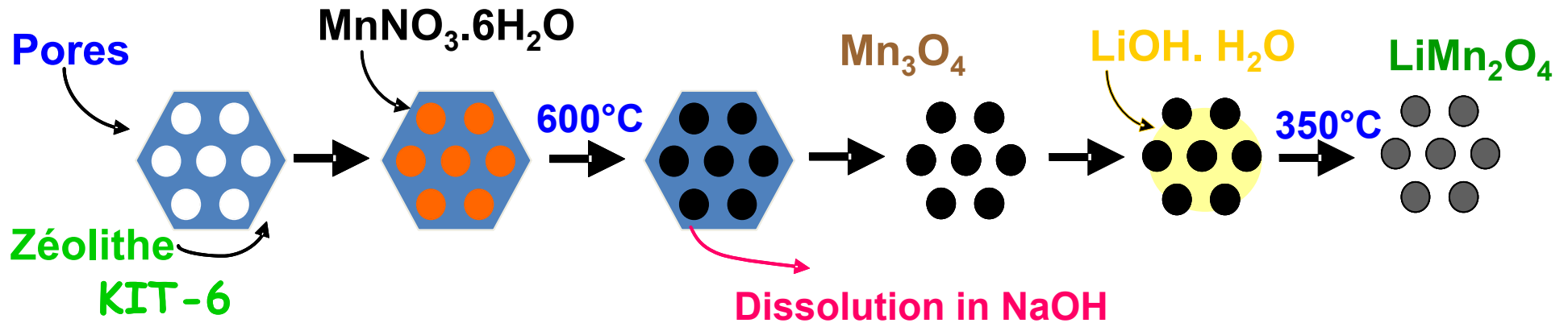


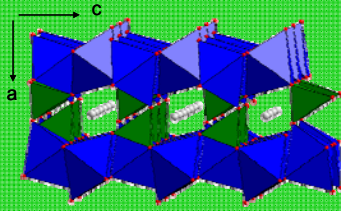
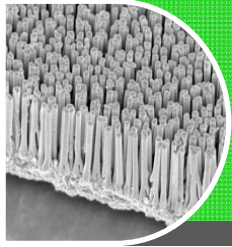
S = 1m²/g

Larcher et al. (2002)

Élaboration de LiMn_2O_4 mésoporeux: par voie céramique à partir de «moules»

Voie Template





Synthèse Céramique de LiFePO_4 : Plusieurs options

➤ Synthèse de LiFePO_4

- ✓ $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}^{+2}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
 - ✓ $\text{Fe}^{+2}\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{LiH}_2\text{PO}_4$
 - ✓ $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Fe}^{+3}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$
 - ✓ $\text{Fe}^{+3}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{LiH}_2\text{PO}_4$
- } Sous flux de gaz inerte (Ar, .)
500°C < T < 800°C
T > formation de Fe_2P
- } (Ar/H₂) ou (N₂/H₂)

Problématique: Maintenir le Fe dans son état d'oxydation +2

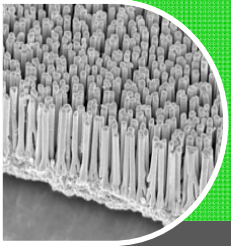
→ Sous atmosphère trop réductrice (mélanges Ar/H₂), T < 600°C $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^0$

→ Sous air normale $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$, formation de $\text{Li}_3\text{Fe}_2(\text{PO}_4)_3$, LiFeP_2O_7

➤ Enrobage de carbone pour activer Electro. le matériau

• Broyage avec Carbone

• Pyrolyse en présence de sucres

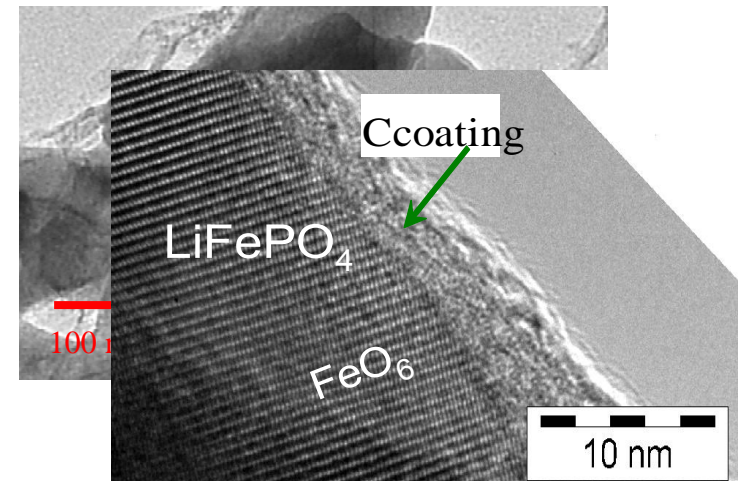
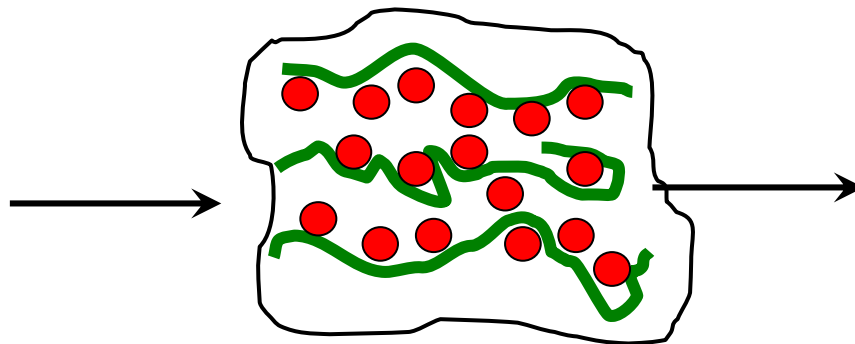
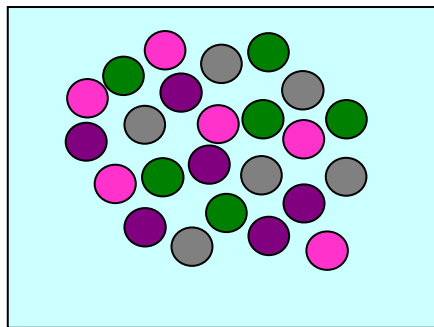


Synthèse Céramique de LiFePO_4 par un procédé dérivé de la méthode Pechini

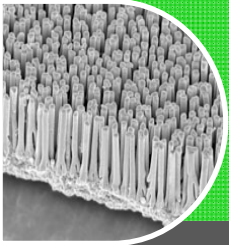
Deux réactions interdépendantes à partir de précurseurs
mélangés dans H_2O



Monomères \rightarrow Polymères \rightarrow Matériaux carbonés
(i.e.: acrylonitrile polyacrylonitrile CH_x ; $x=0.7-1$)



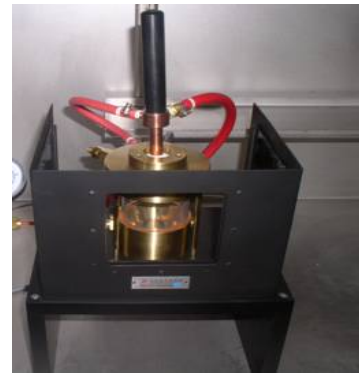
RT 50° 100°C 350°C 500°C 700°C



Méthode de synthèse de composés Lithiés

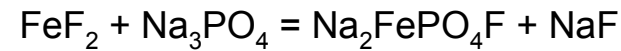
Tube d'acier scellé au four à arc

➤ Technique Classique

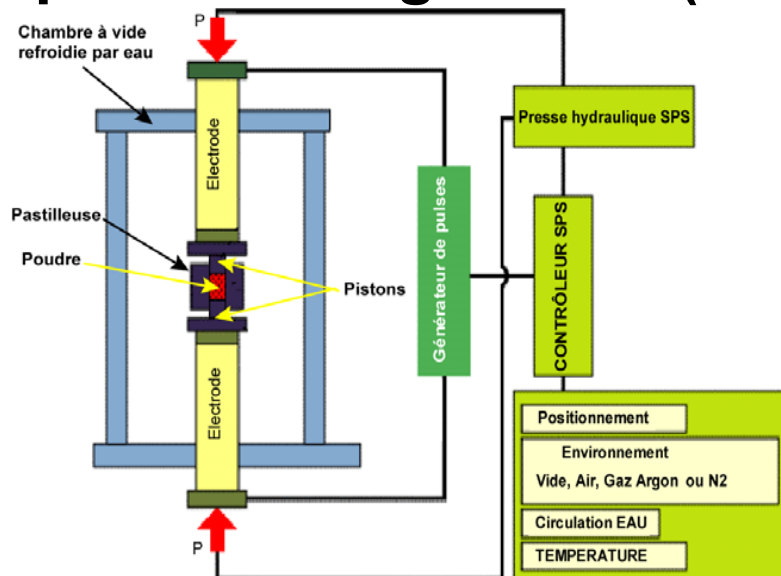


tube en
Acier
inoxydable

Composés lithiés
non stables
à l'air (Li_xBy) ou
fluorés (SiF₄)

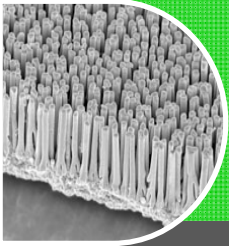


➤ Technique de Frittage flash: (SPS)



- Pression uniaxiale 200MPa
- Matrice en graphite
- Cellule sous vide secondaire ou atmosphère neutre
- Echauffement (2000°C) généré par trains de pulses (3ms) de courant continu I_{max} = 8000A; V = 0-5V

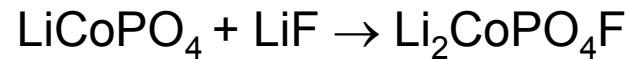
Densification
très rapide
(quelques minutes)



Synthèse céramique rapide par frittage

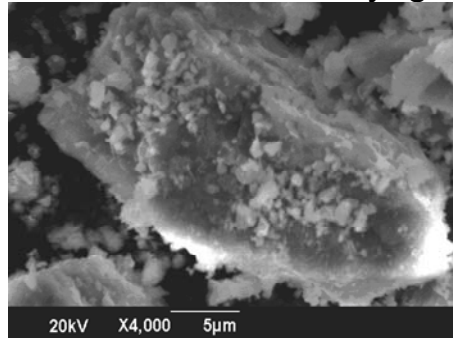
Composés inorganiques

➤ Synthèse des fluorophosphates $\text{Li}_2\text{MPO}_4\text{F}$ (M=Co, Mn)



• voie céramique : **780°C 78h**

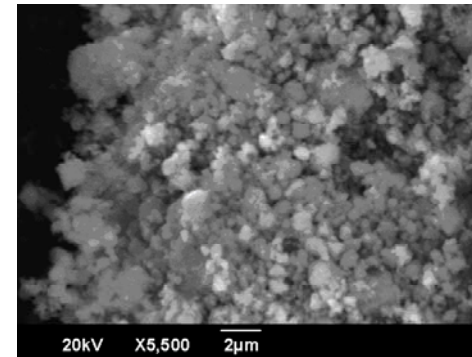
+ Post traitement broyage



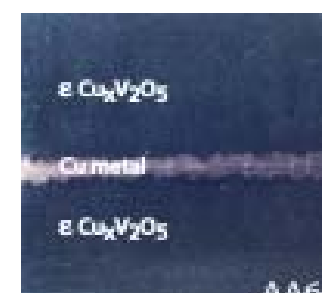
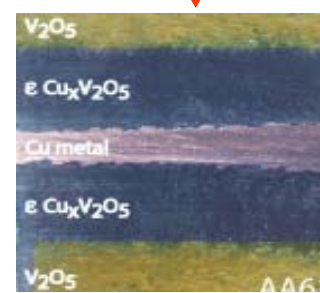
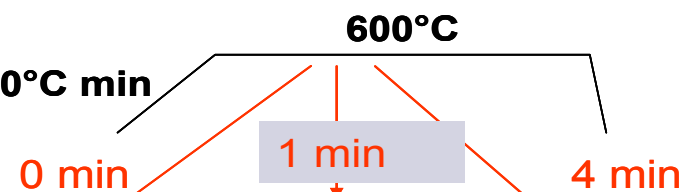
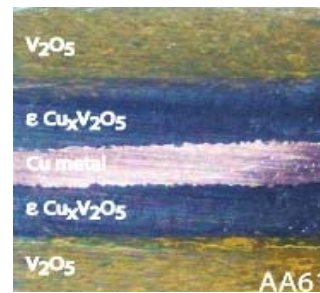
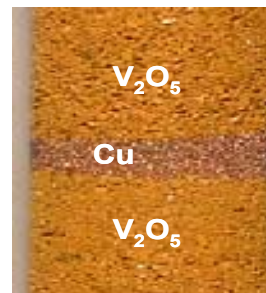
Limitation croissance grain

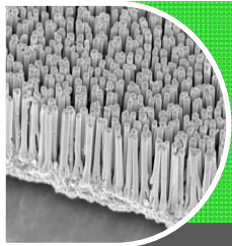


• Synthèse frittage (SPS) : **700°C, 9min**



➤ Synthèse de la phase $\epsilon\text{-CuV}_2\text{O}_5$





Chimie de l'état solide préparatoire

≠ approches

➤ Méthodes classiques (hautes températures)

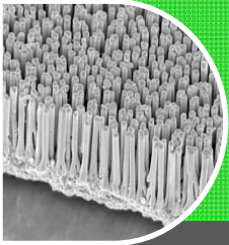
- Mobilité importante des réactants
- Le mécanisme de réaction est mis de côté
- Phases prévues par les considérations thermodynamiques sont obtenues

(LiMn_2O_4 , LiFePO_4 , $\text{Li}_2\text{FeSiO}_4$, $\text{Li}_2\text{CoPO}_4\text{F}$)

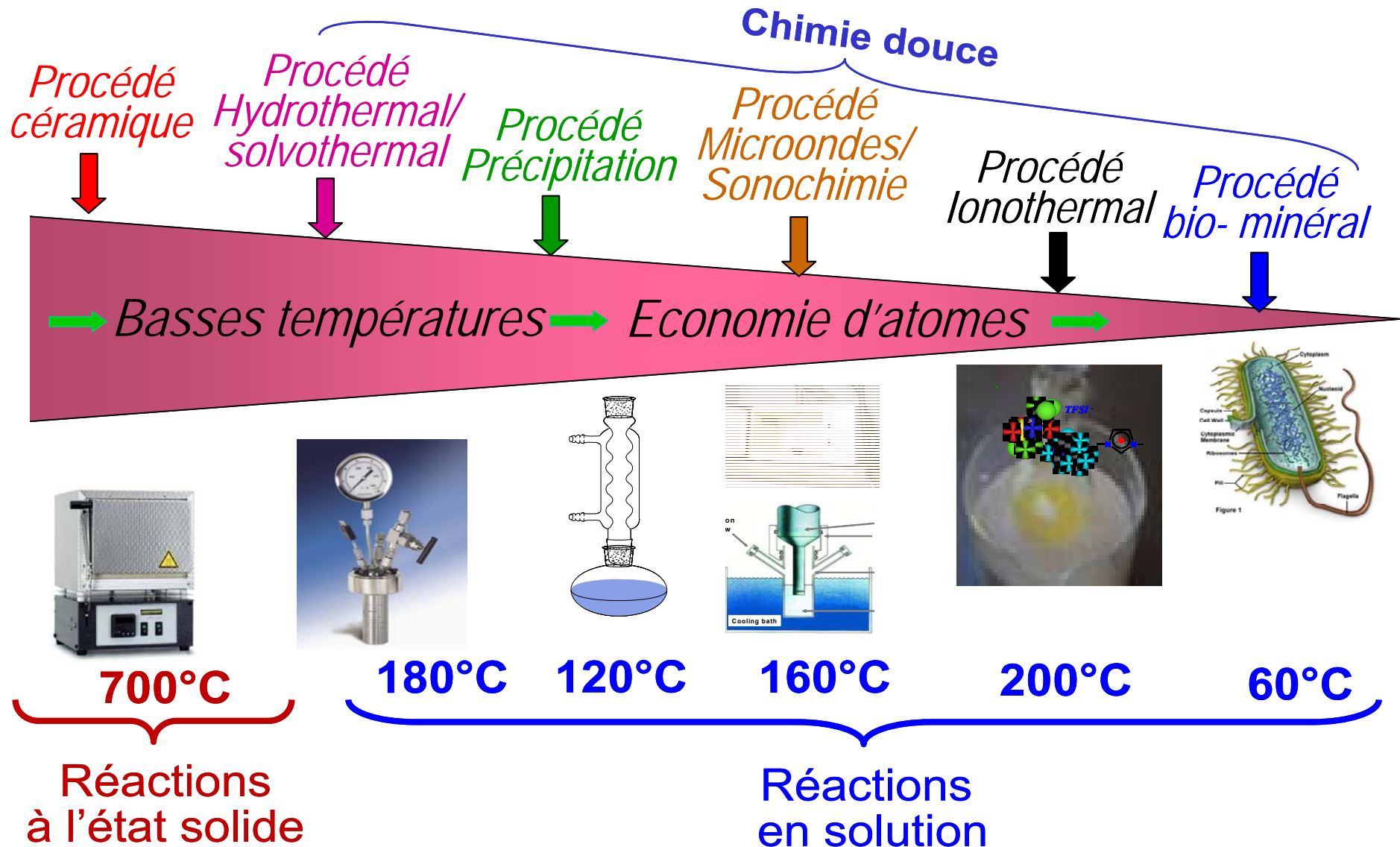
➤ Chimie douce (basses températures)

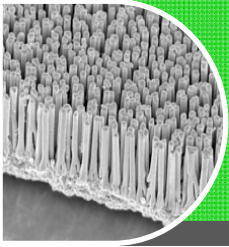
- permet la préparation de composés métastables
- mène à une relation structurelle étroite entre le produit de départ et le produit final

(LiFePO_4 , LiFePO_4F , $\text{Li}(\text{Na})\text{MSO}_4\text{F}$, $\text{TiO}_2(\text{B})$)



Vers une économie d'énergie et d'atomes pour la préparation de matériaux





Différents moyens d'utiliser la chimie douce

➤ Procédé Hydrothermal/solvothermal

- ✓ Précurseurs: Sels solubles de métaux ou non métaux + base appropriée

(LiFePO₄)

➤ Procédé basé sur la chimie d'insertion-désinsertion

- ✓ Précurseurs solides préparés par des méthodes céramiques, VS₂, FeS₂, MnO₂, en partant de LiVS₂, Li₂FeS₂, LiMn₂O₄



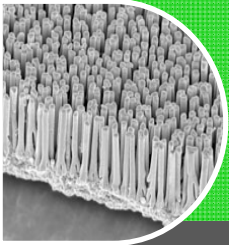
➤ Procédé basé sur la chimie douce acide-base

- ✓ Précurseurs moléculaires, procédé sol-gel (J. Livage)
- ✓ Précurseurs solides préparés par la méthode céramique (TiO₂(B))

➤ Procédé ionothermal

- ✓ Précurseurs solides partiellement solubles combinés à des liquides ioniques appropriés (stabilité, solvant ...)

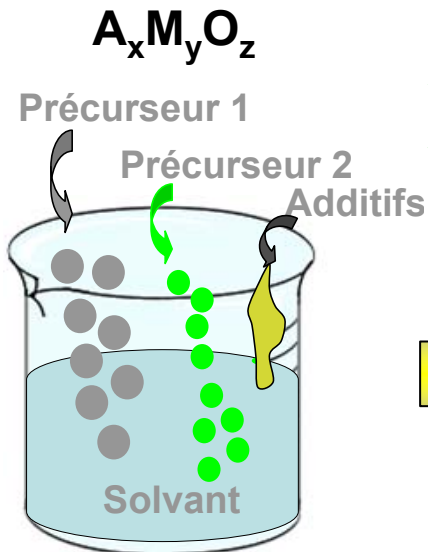
(LiFePO₄ → LiFePO₄F → AMSO₄F)



Synthèse inorganique en solution: quelques grandes lignes

➤ Choix et nature des précurseurs

- Degré d'oxydation identique, solubilité, coûts ...



Température,
pH, concentration

➤ Choix et nature des solvants

- Aqueux, non-aqueux (NMF, DMSO), Volatilité,
 T_{eb} , Pouvoir solvatant (ϵ)

Chimie de solutions

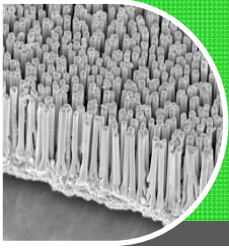


➤ Choix des additifs

- Minéraux ou bases organiques latentes: ajuster le pH ...
- Agents complexant: Moduler la solubilité des sels
Contrôler le D_{oxy} de l'élément 3d et sa stabilité
- Surfactants: (anionic,) moduler la taille des particules, agent structurant

Construction d'un modèle thermodynamique: Établir un diagramme de stabilité

- Écrire les \neq réactions chimiques possibles
- Déterminer les conc. à l'équilibre des \neq espèces



Développement d'un nouveau procédé de Précipitation à basses températures

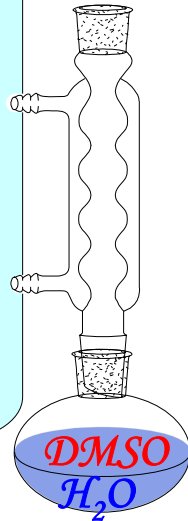
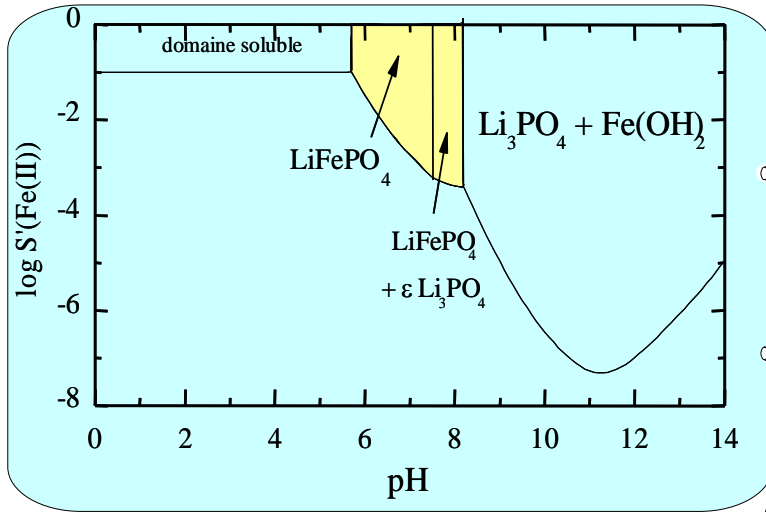
Thermodynamiques

1st step

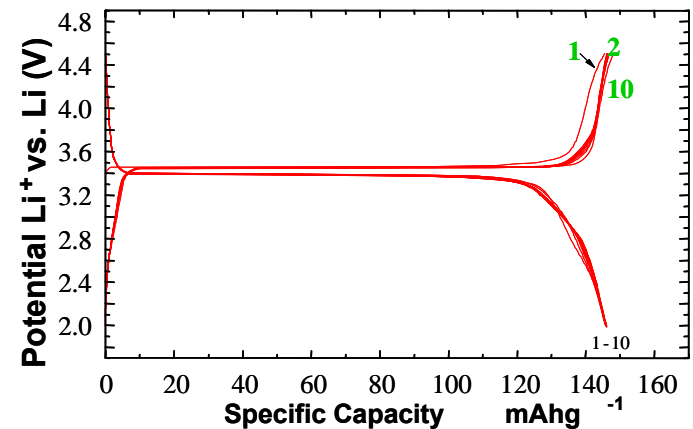
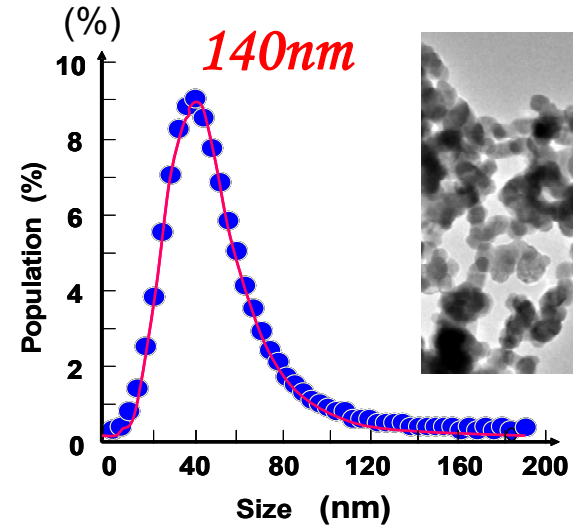
2nd step

Cinétiques

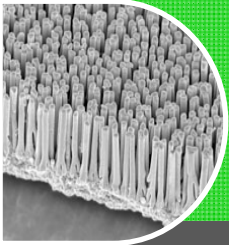
Etablir le diagramme solubilité-pH



Solvant ayant une température d'ébullition Élevée a été ajouté

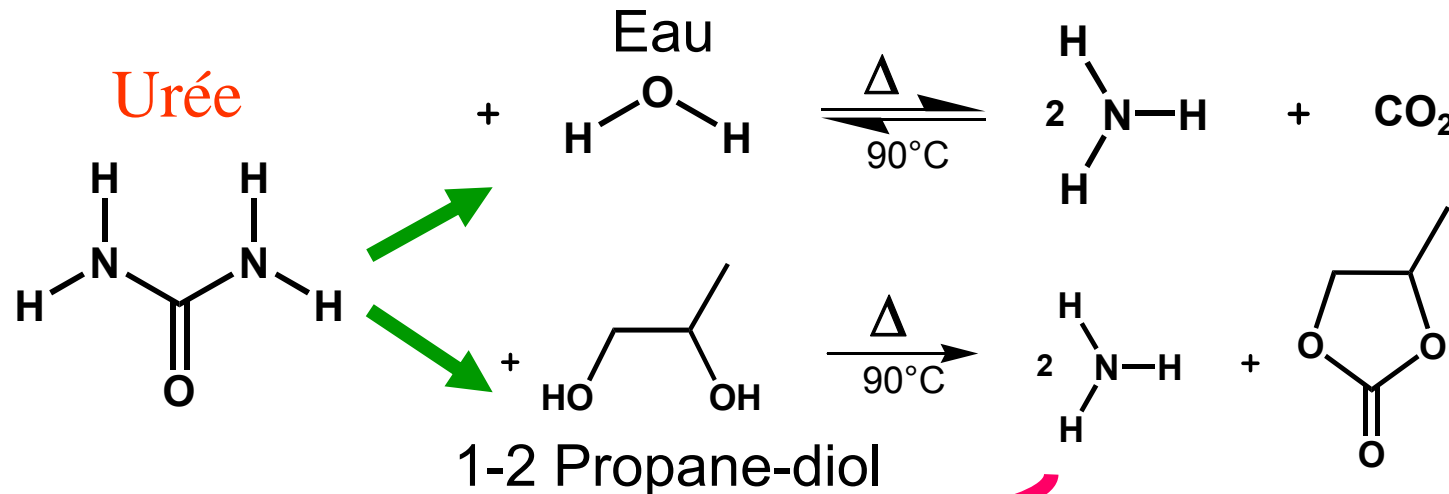


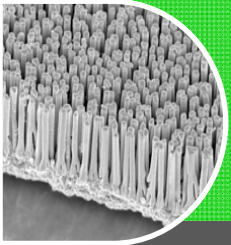
Synthèse Solvothermale de LiFePO_4



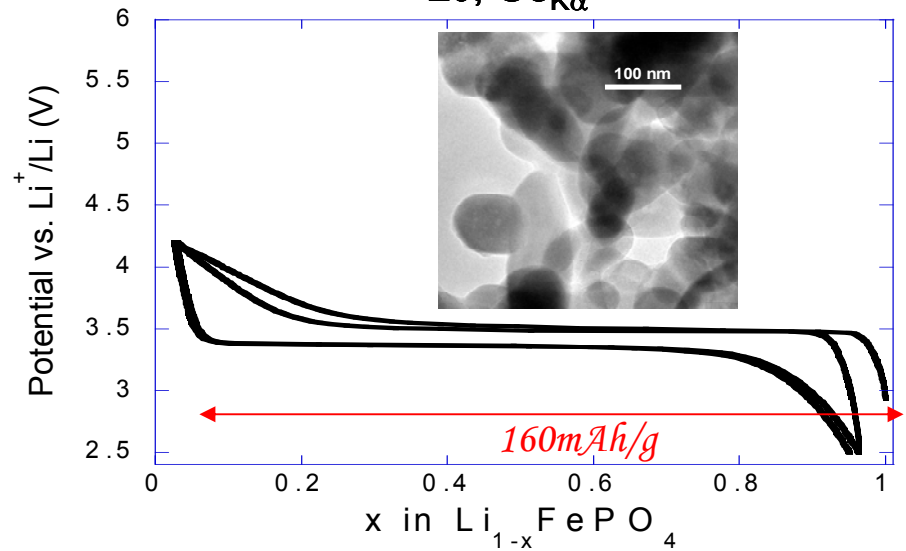
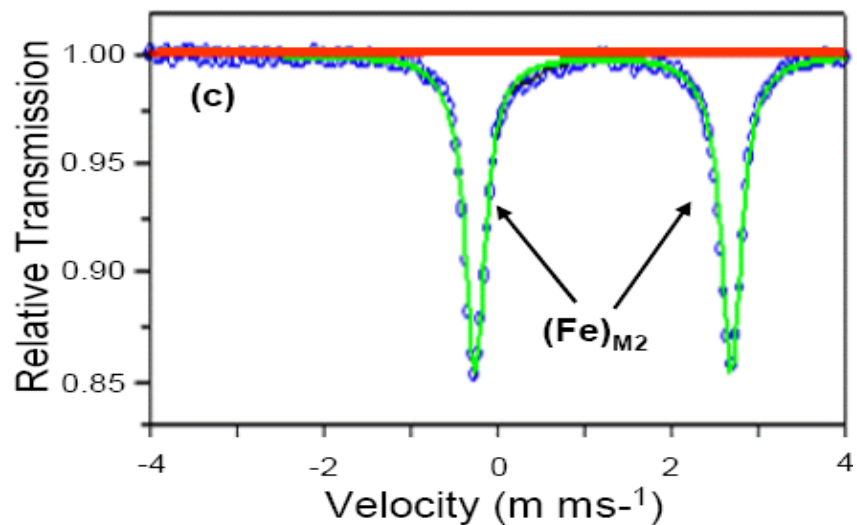
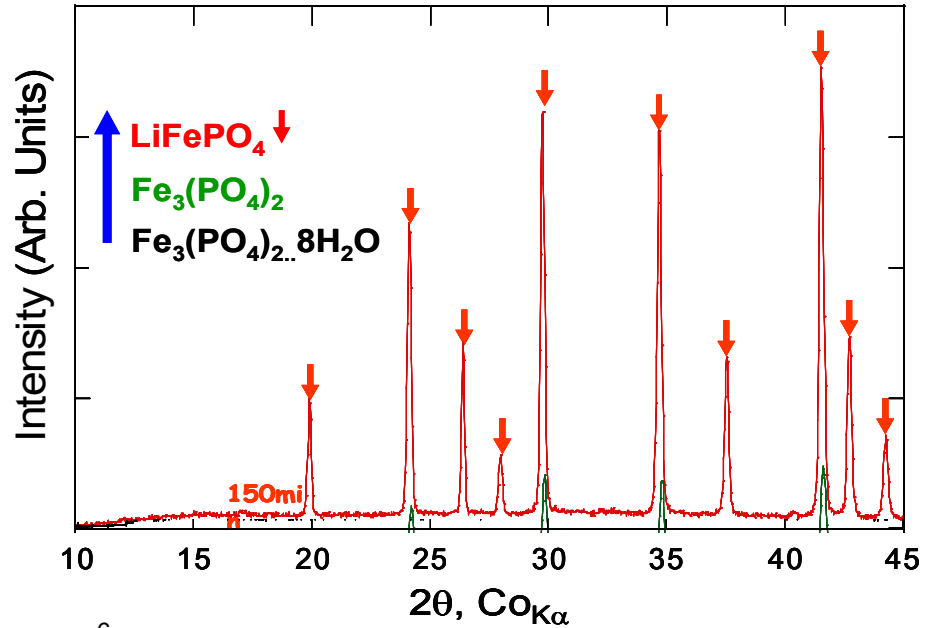
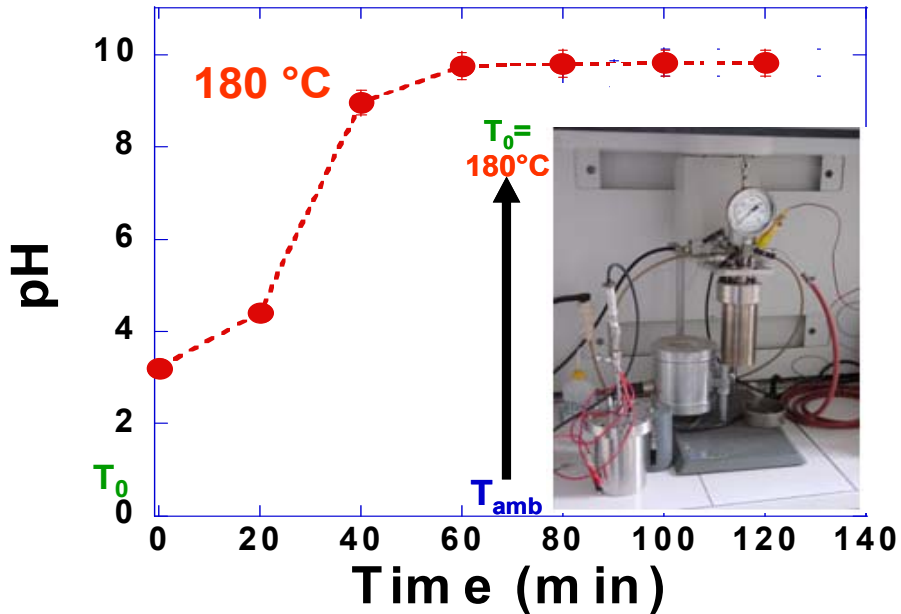
➤ pH basique :
oxydation de Fe(II) en Fe(III)

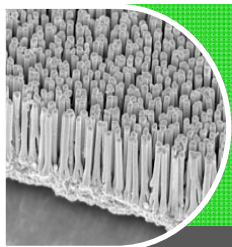
Excès de lithium





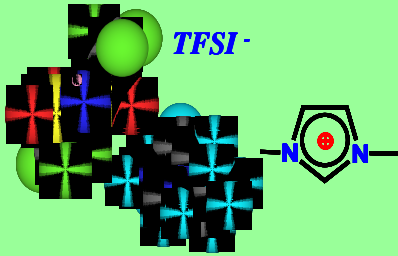
Mécanisme réactionnel pour la synthèse de LiFePO_4 en présence d'urée





Implémentation de la synthèse ionothermale dans le domaine de la chimie inorganique

➤ Liquides ioniques: (sels fondus)

- 😊 Pas de tension de vapeur
 - 😊 Stabilité thermique > 300°C
 - 😊😊 Ininflammable
 - 😊 Bon solvant pour de nombreux sels et polymères
 - 😊 Combinaisons cations-anions (estimées à 15000, 1000 réalisées)
- 

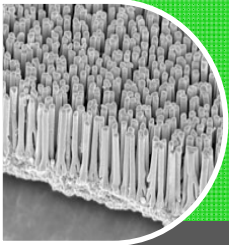


Réalisation à grande échelle coûteuse

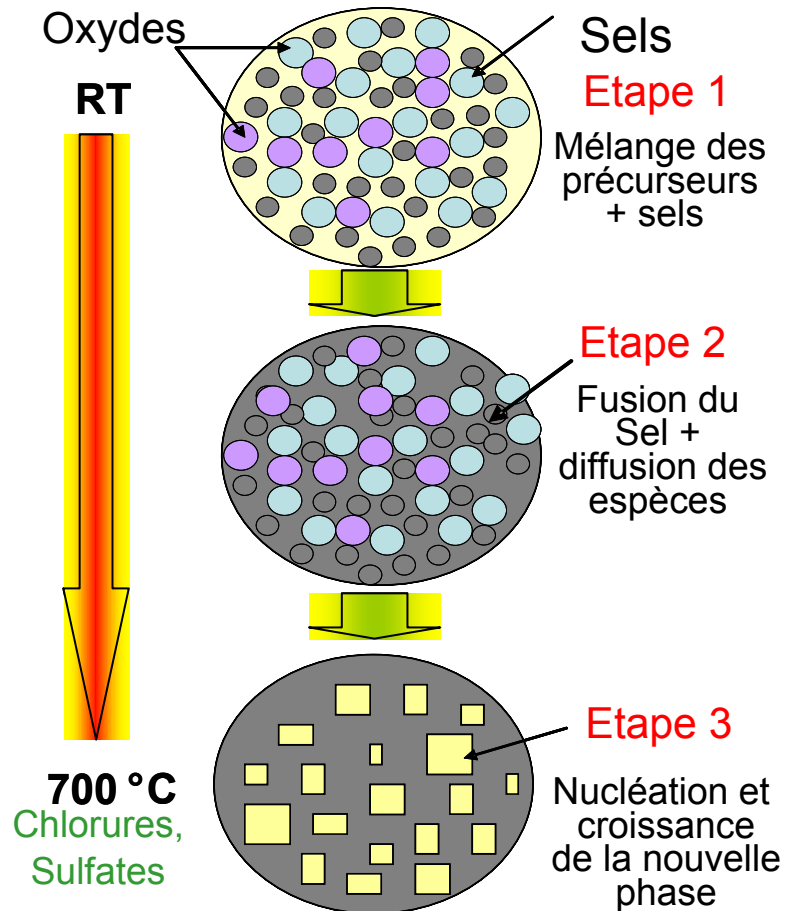
Autoclave
↓
Round flask



*Pourquoi ne pourrions-nous pas utiliser les liquides ioniques comme **sels fondus** pour pratiquer la synthèse inorganique sous pression atmosphérique jusqu'à des températures de 300-320°C*



Synthèse en sels fondus



➤ **Synthèse de divers composés**
Oxydes, chalcogenides, fluorures, intermétalliques

➤ **Limitations**

↪ **Procédé à haute température**

→ Phases métastables pour $T_{sta} < T_f$

↪ **Récupération de phase pas facile**

→ Centrifugation à chaud

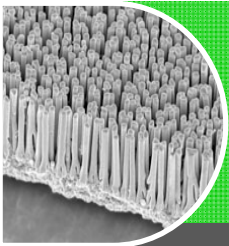
→ Attaque acide du flux

↪ **Choix de sels limité**

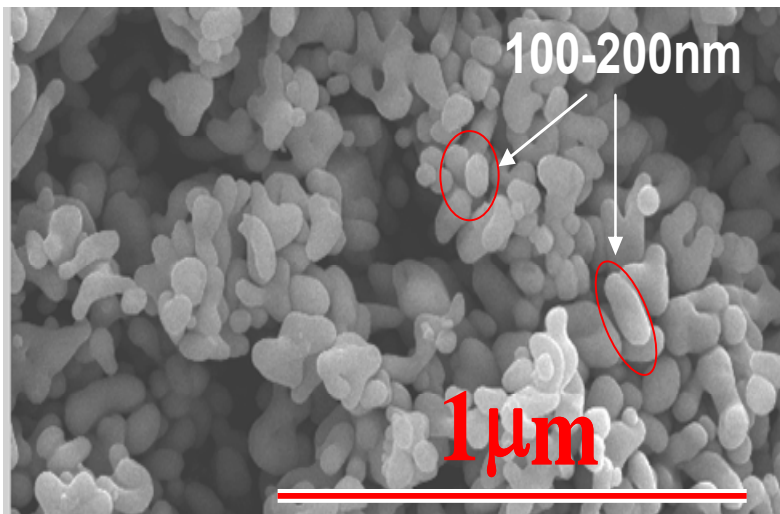
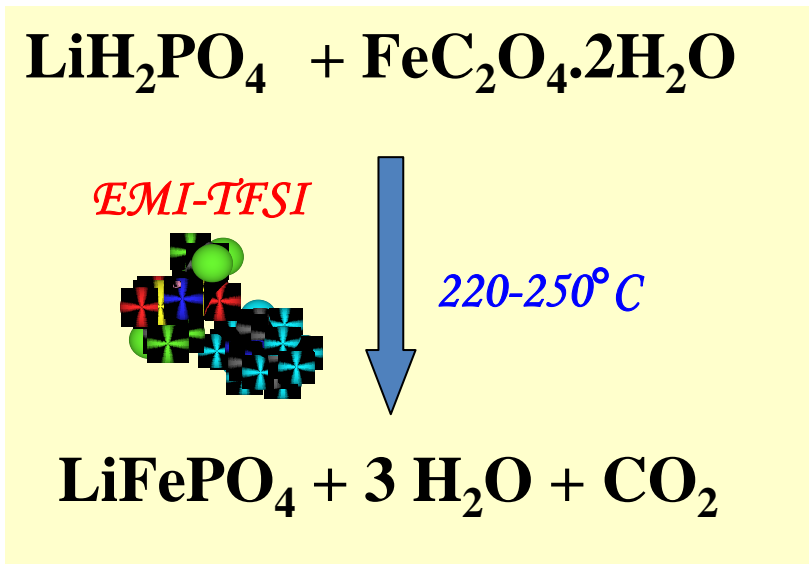
➤ **Liquides ioniques:**

✓ Myriade de combinaisons

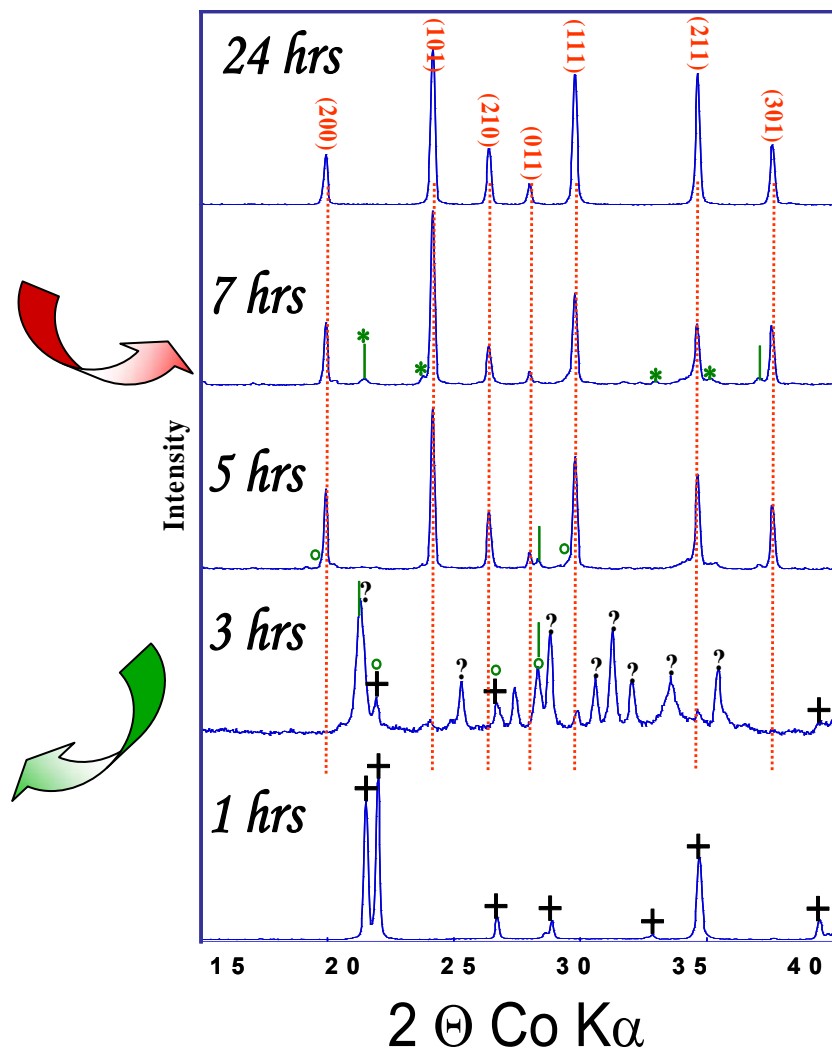
✓ Récupération: étape de lavage avec CH_2CL_2 + centrifugation

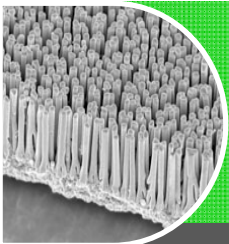


Synthèse Ionothermale de LiFePO_4



LiFePO_4 * $\text{Li}_4\text{P}_2\text{O}_7$ | Fe_3O_4 ° LiPO_3 + $\text{FeC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



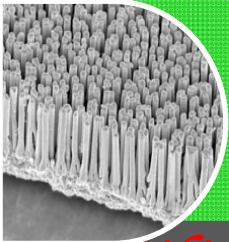


Effet de la nature du Li sur la croissance: morphologie de LiFePO₄

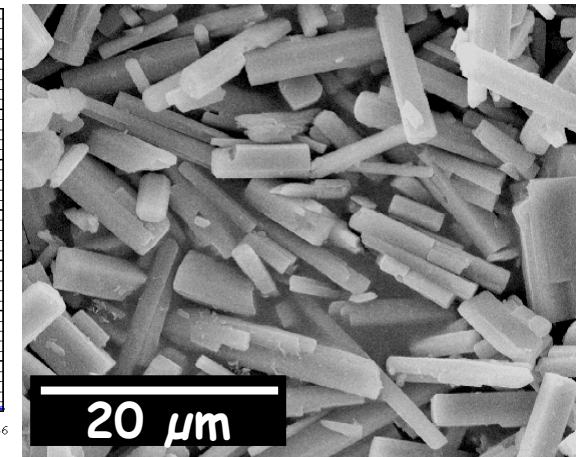
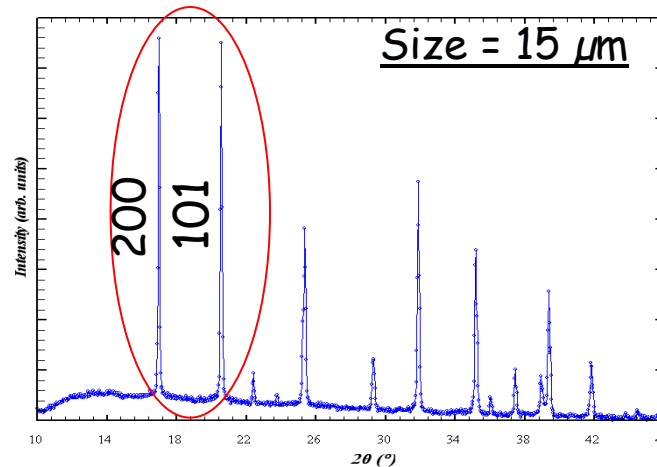
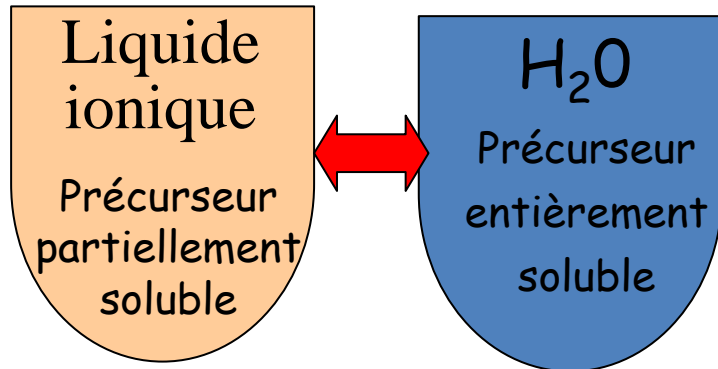
Ionic liquid	XRD	SEM
<p><i>C2 proton role</i></p> <p>proton acidity</p>		
<p><i>Nature of the cation-anion pair</i></p>		
<p><i>Side chain length effect</i></p>		
<p><i>Ionic liquid polarity</i></p>		

Le liquide ionique agit à la fois comme solvant et comme agent structurant

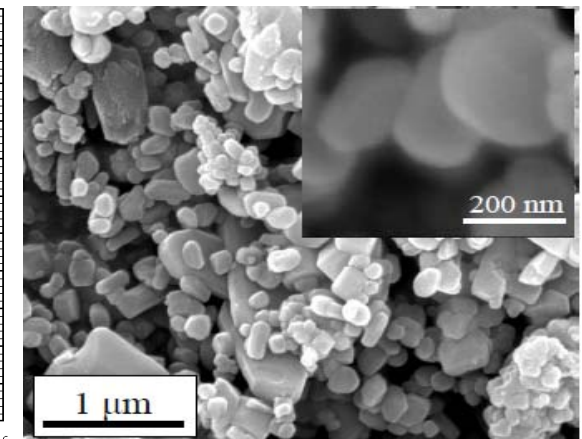
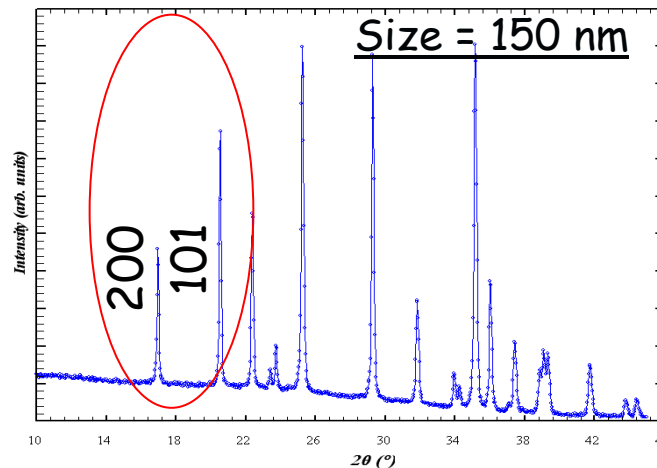
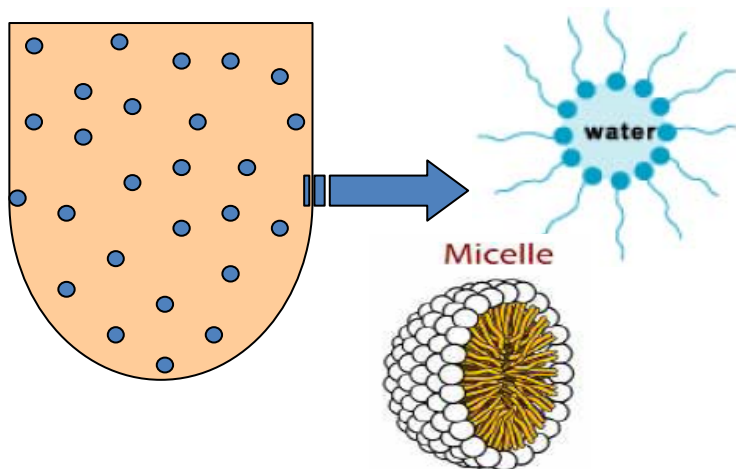
Synthèse en milieu liquide ionique modifié: Formation de micelles



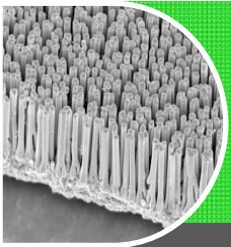
Milieux réactionnels



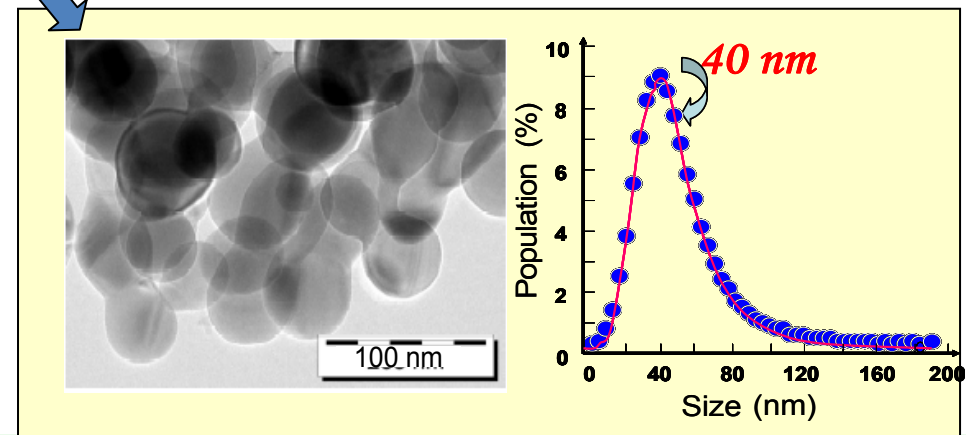
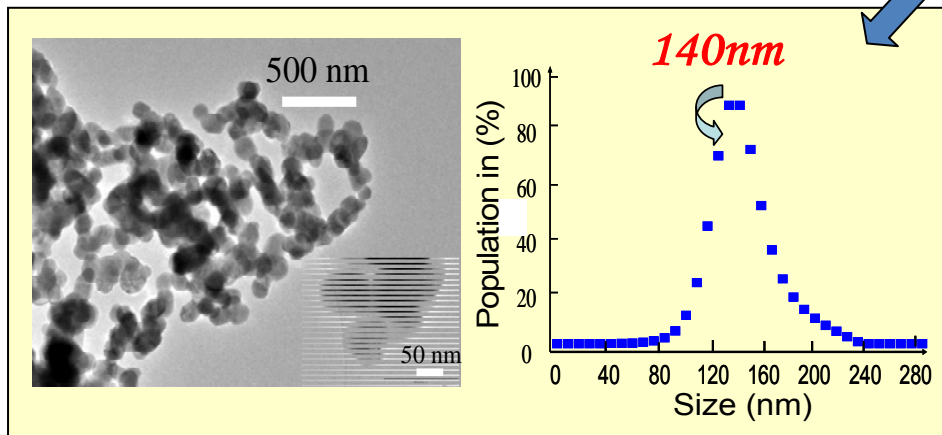
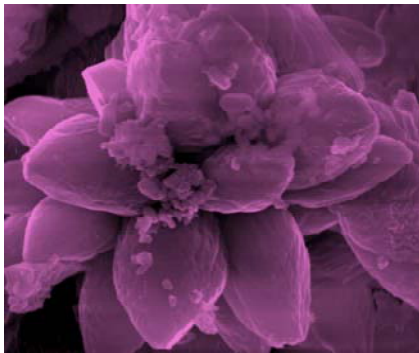
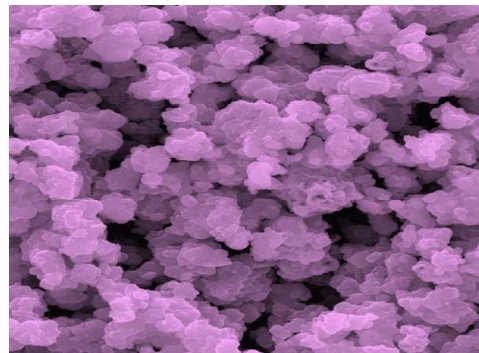
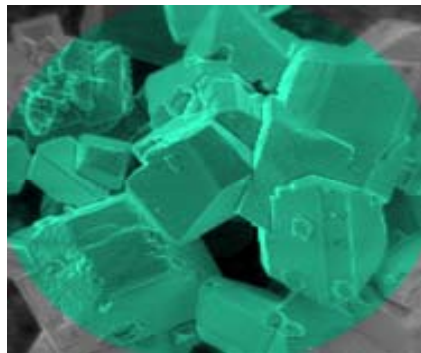
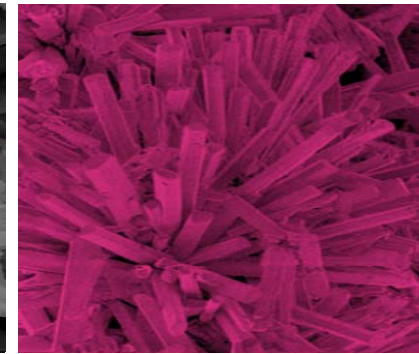
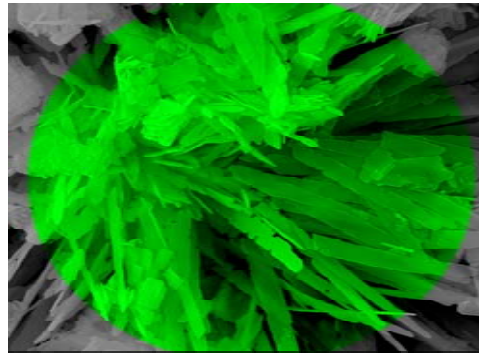
+ Surfactant (Brij)

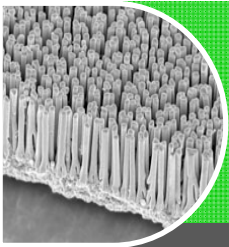


- ✓ Précurseur de préférence soluble dans les gouttes d'eau. Formation de nano-réacteurs
- ✓ Les micelles gênent la croissance des grains et favorisent les nanoparticules

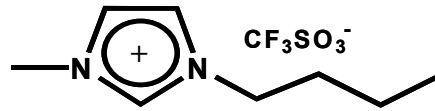
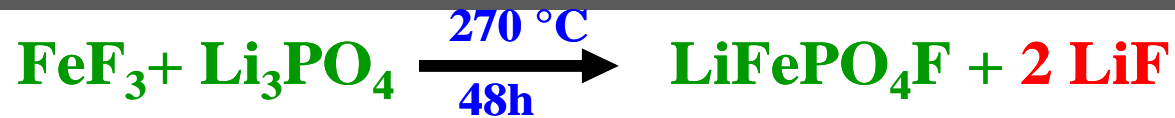


Changement de morphologie pour LiMPO_4 en jouant avec la nature des liquides ioniques



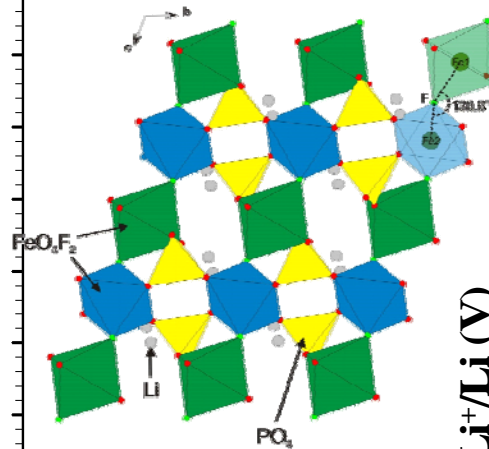
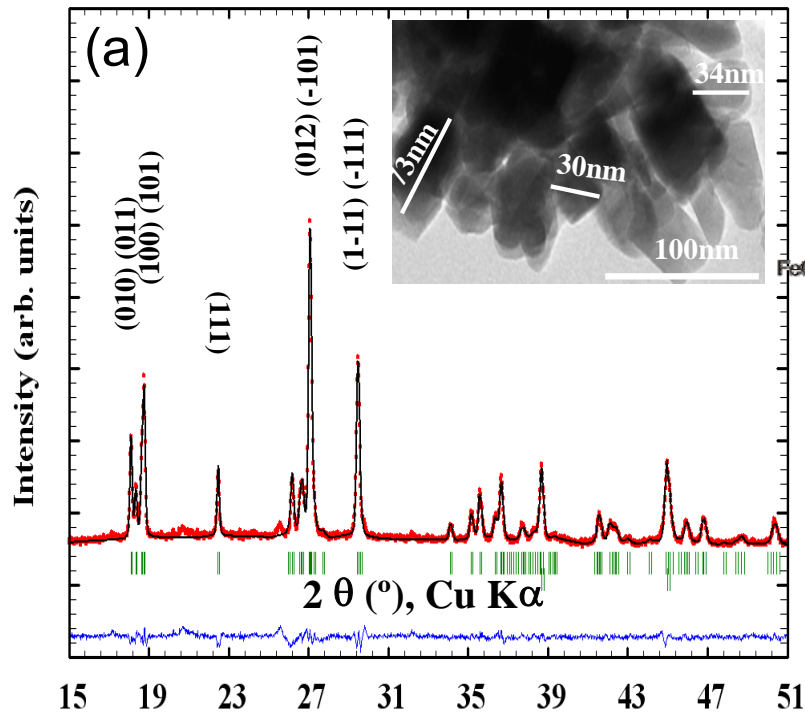


Implémentation dans les fluorophosphates à base de Li ..

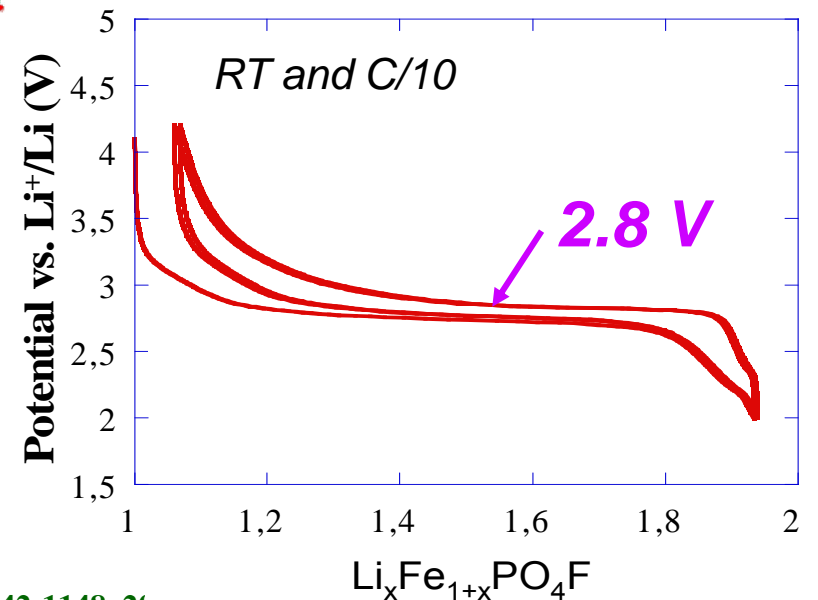


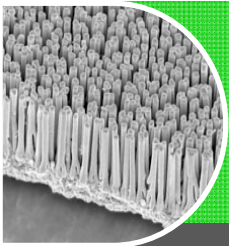
Elimination cold water

LiFePO₄F

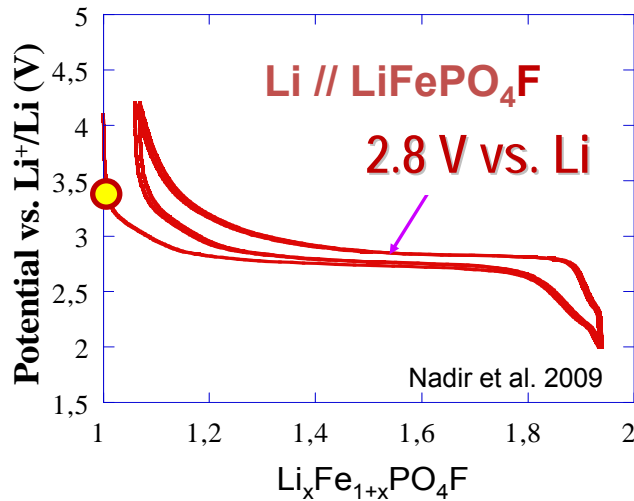
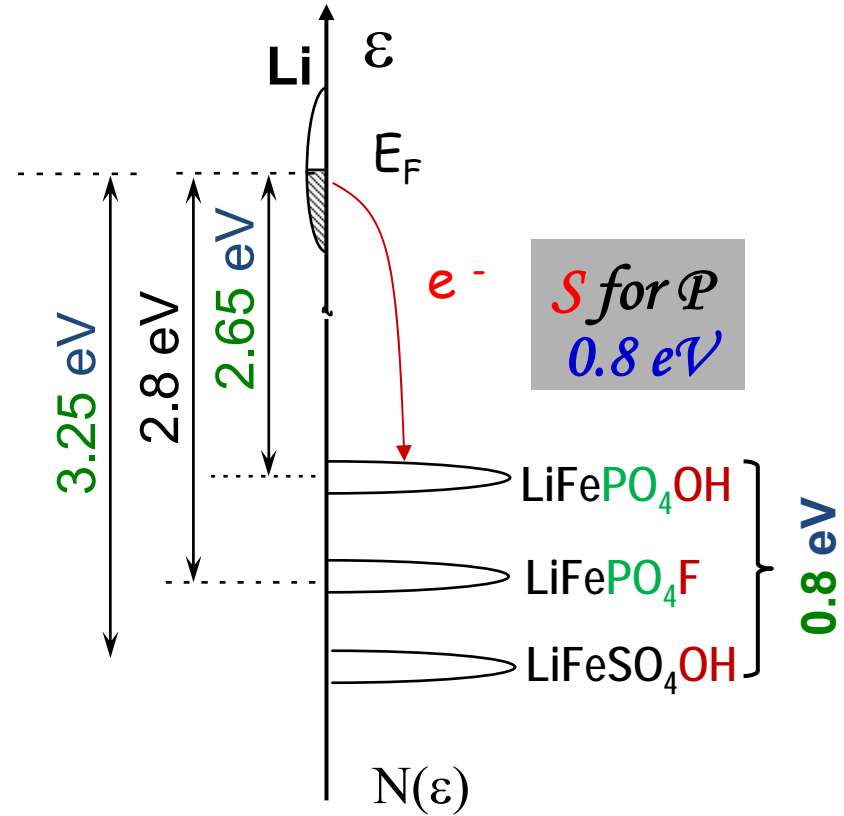
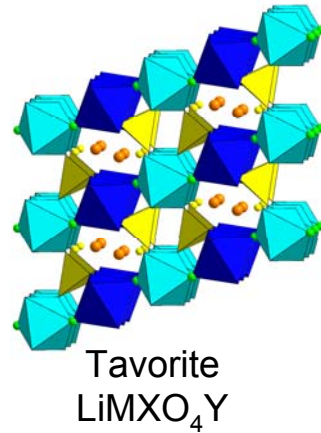
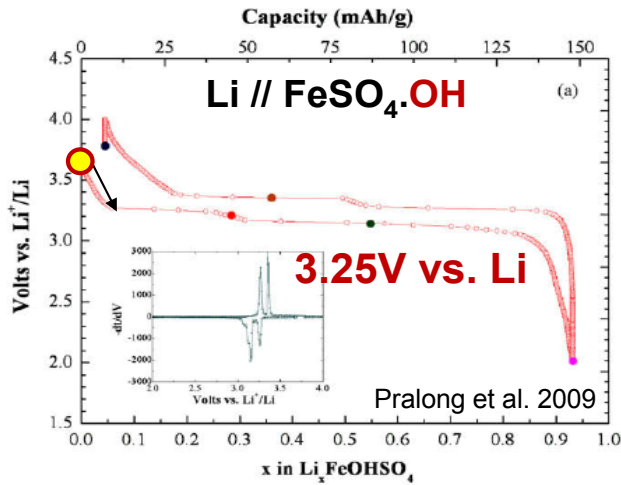


La structure appartient à la grande famille des prétendus LiMPO₄(F,OH) « de structure de type tavorite »

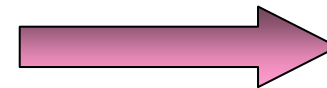




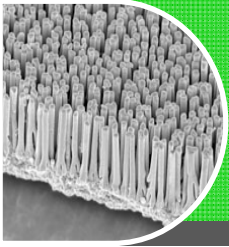
Effet inductif: Un guide précieux dans la recherche de nouveaux matériaux



LiFePO₄F
2.8 V
vs. Li/Li⁺

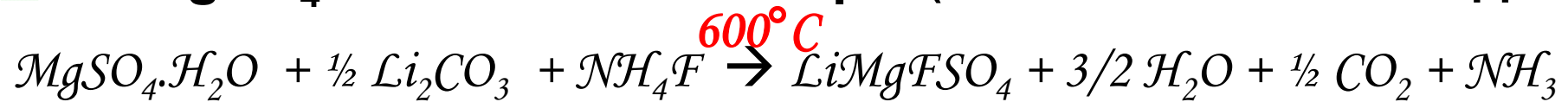


LiFeSO₄F
3.6 V
vs. Li/Li⁺ ???



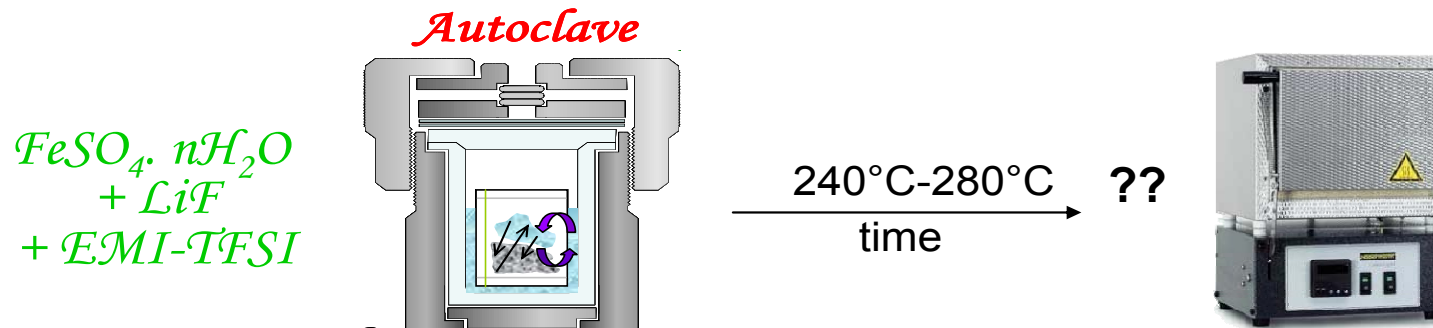
Vers les fluorosulfates???

➤ **LiMgSO₄F: méthode céramique (Un seul Fluorosulfate rapporté)**



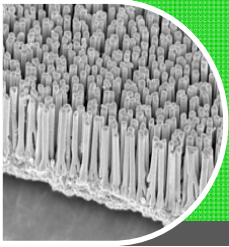
(LiMSO₄F) ??? Piffard, Y., et al. J. Mater. Chem. 12, 374-377 (2002)

➤ **Peut-on les fabriquer avec des liquides ioniques ?**

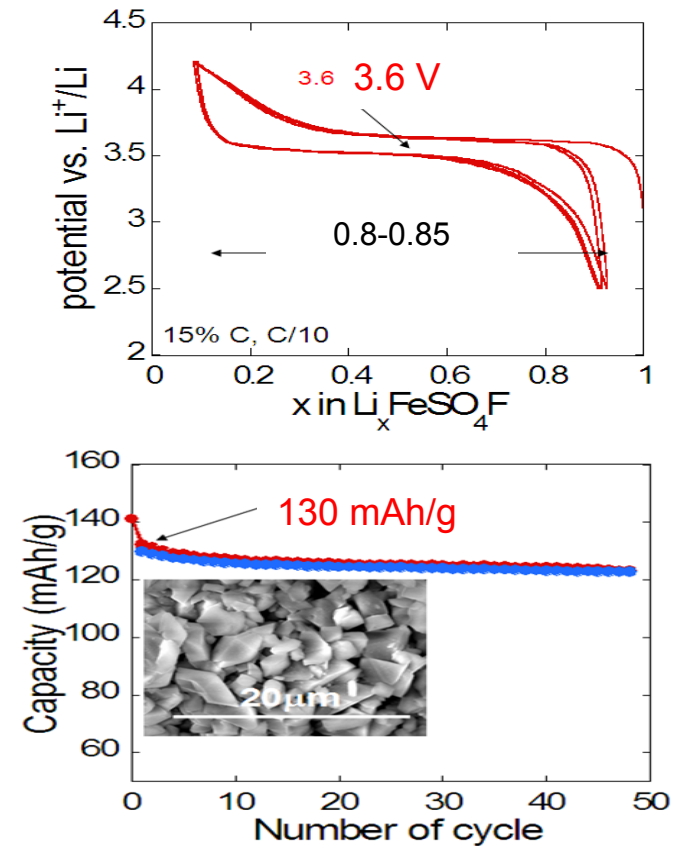
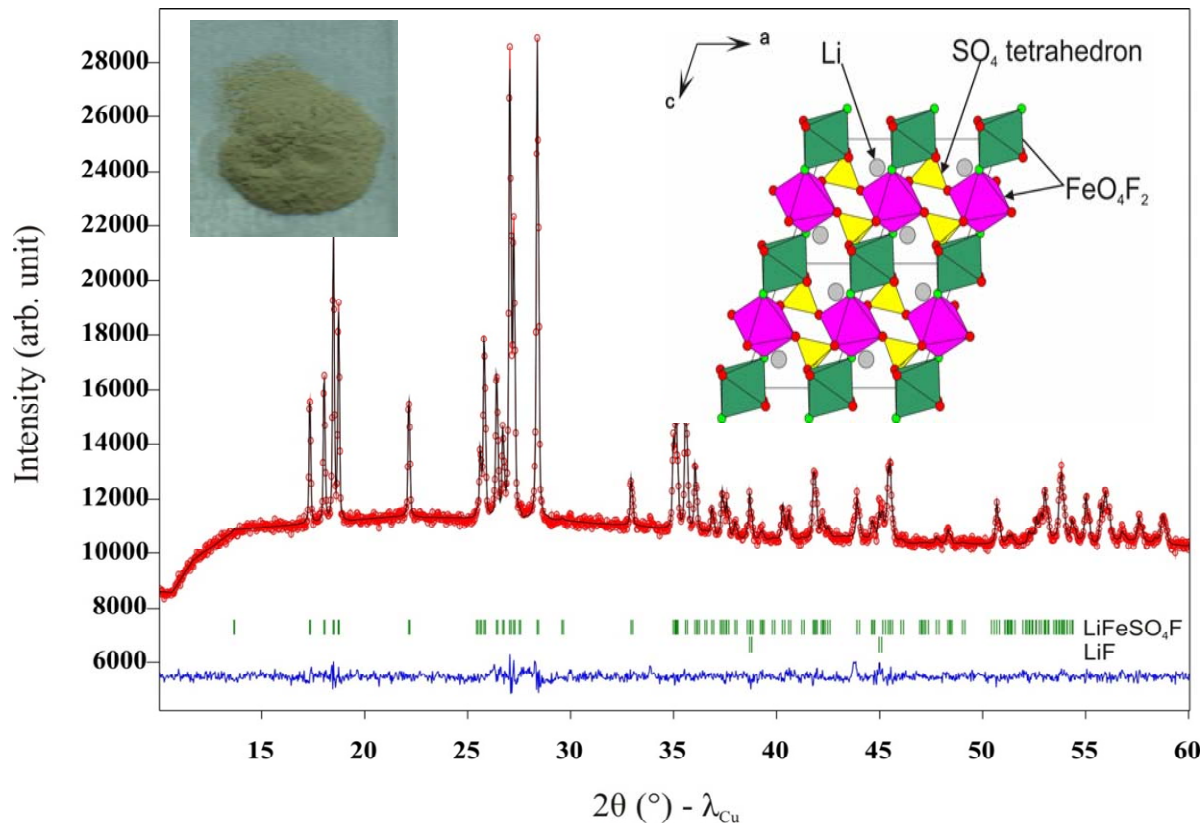
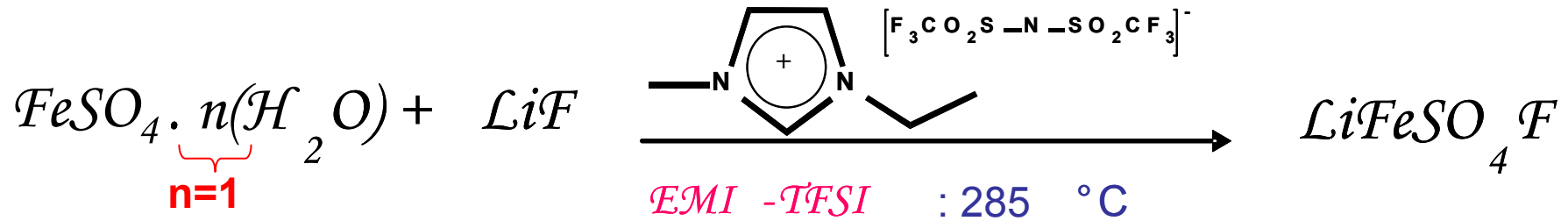


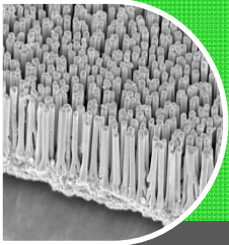
Méthode "Edison" : essais - erreurs

- Mélange avec une phase devenant prédominante quand
 - Température approche 280°C
 - quand n= 1 plutôt que 7
 - Liquides ioniques hydrophobes plutôt qu'hydrophiles



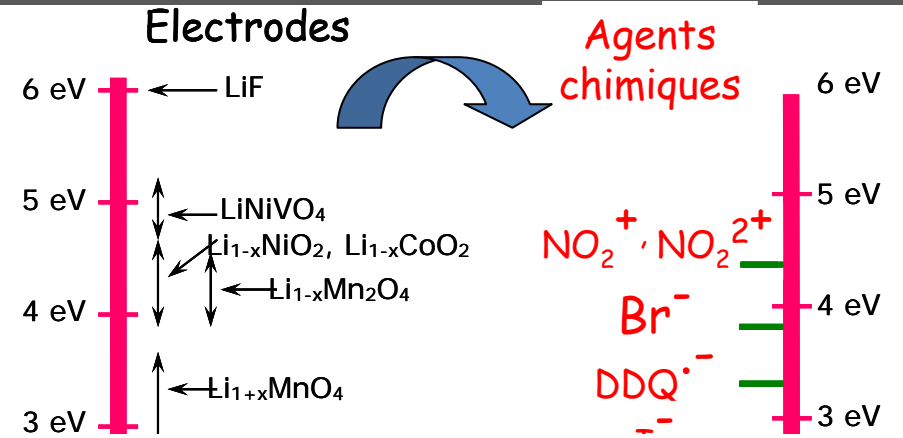
Synthèse de LiFeSO_4F





Chimie d'insertion-désinsertion: appliquée à LiFeSO_4F

➔ Désinsertion chimique en présence d'agents oxydants

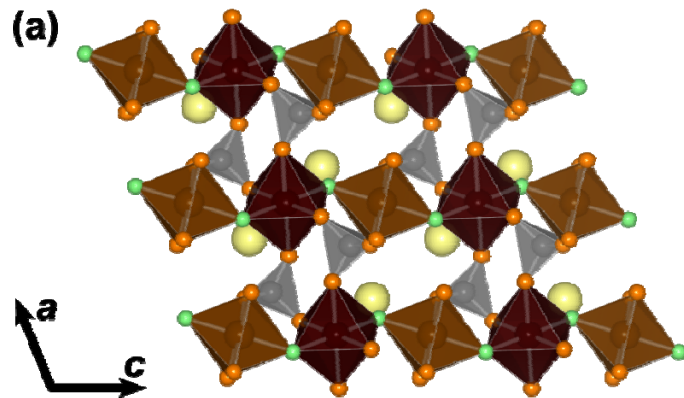


Acétonitrile



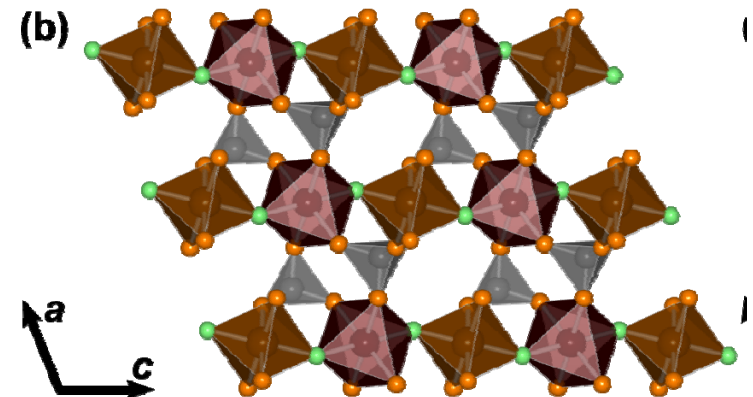
$$V = 182.57(1) \text{ \AA}^3$$

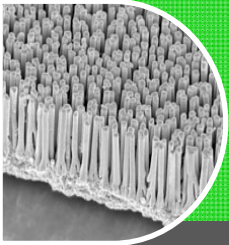
$$V = 163.64(1) \text{ \AA}^3$$



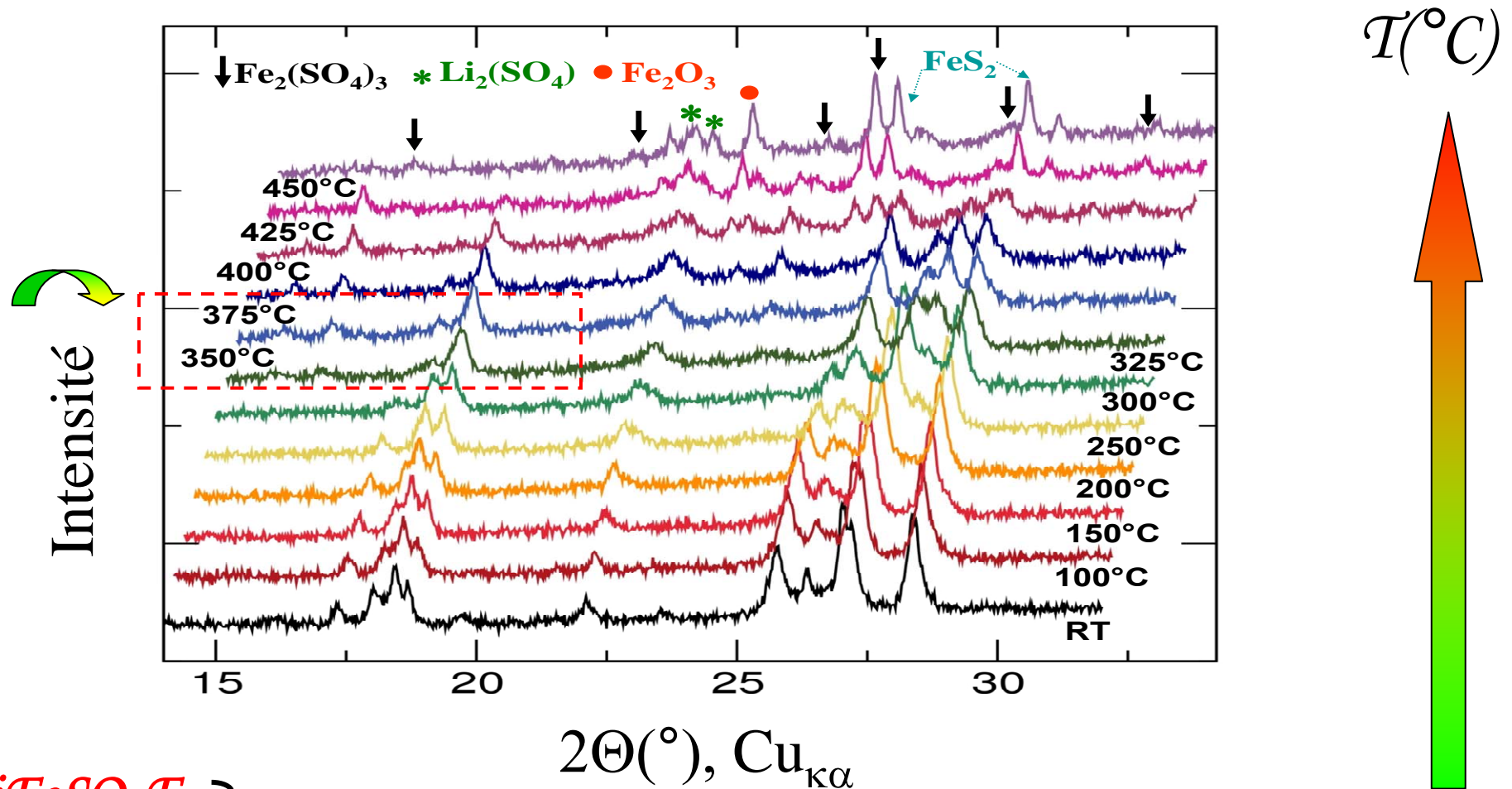
(Réaction topotactique

$$\Delta V/V = 10\%$$

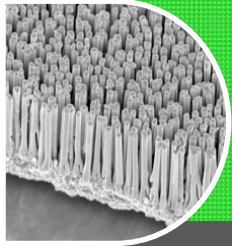




Stabilité thermique de LiFeSO_4F

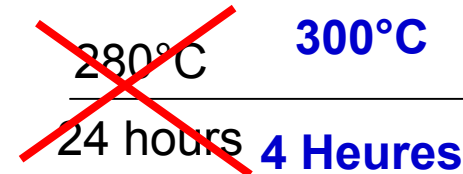
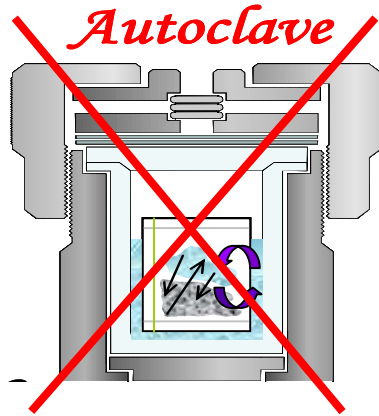
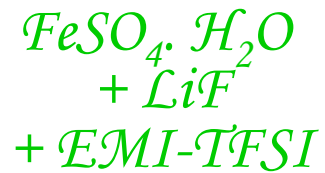


} Se décomposent à l'air à des températures supérieures
 à $\approx 350^{\circ}\text{C}$ + solubles dans l'eau



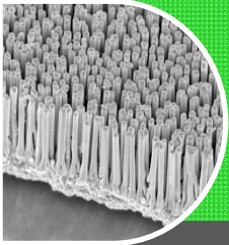
Mécanisme réactionnel

Rôle du liquide ionique, importance du précurseur



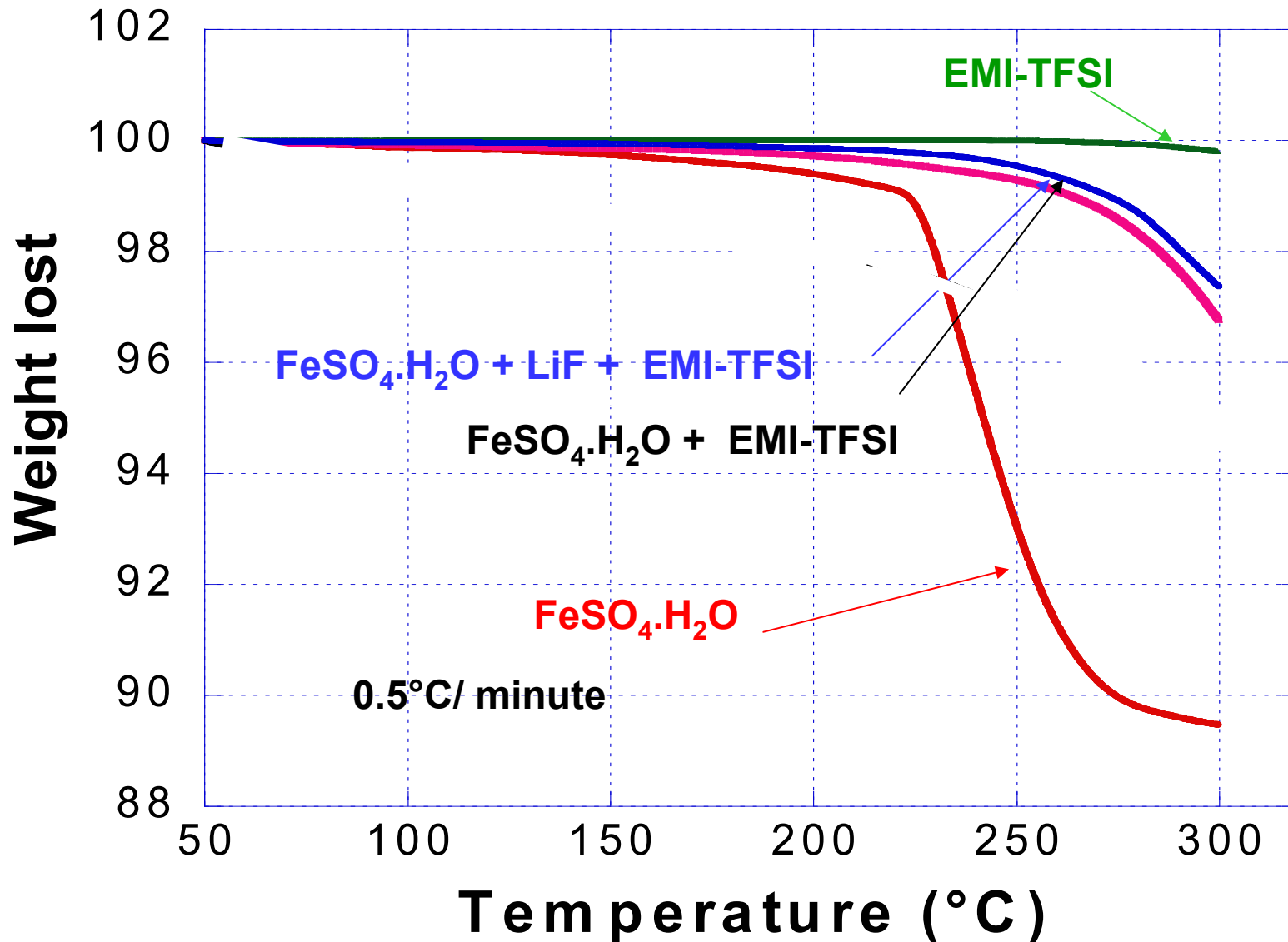
➤ Pourquoi est-ce important que $n = 1$ (1. H_2O)?

➤ Quel est le rôle du liquide ionique ?

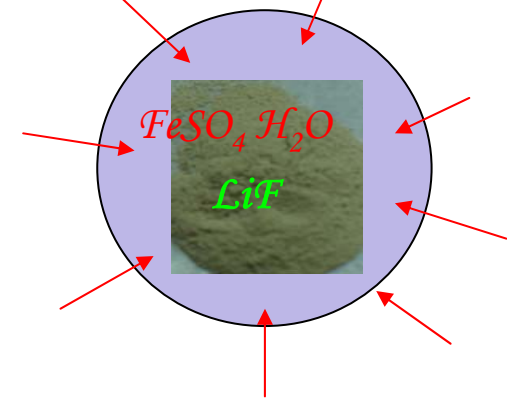


Mécanisme réactionnel

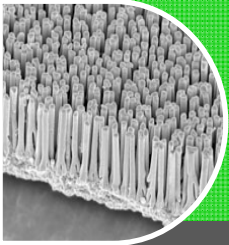
Rôle de l'eau



*encapsulation
par le
liquide ionique*

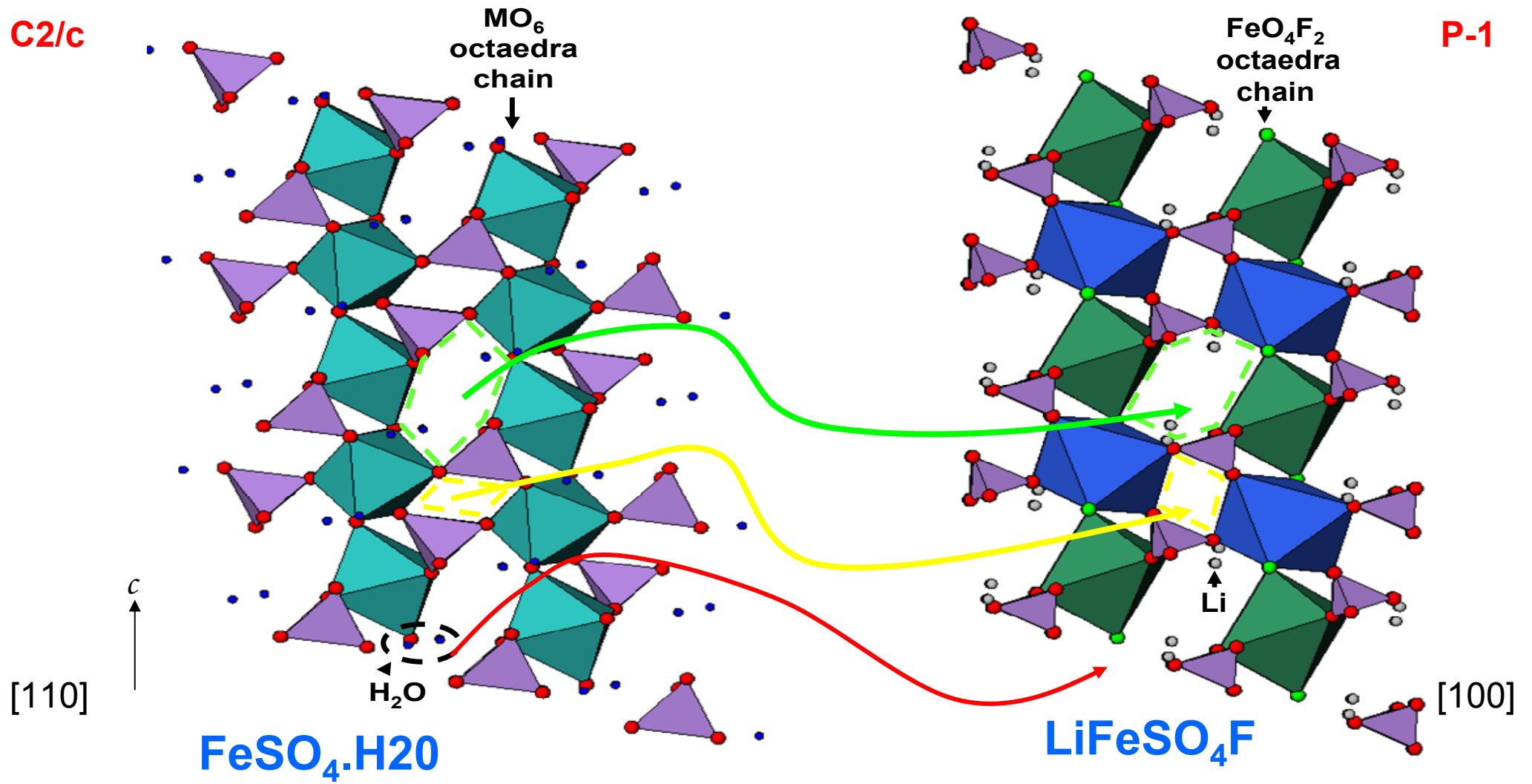


*Décalage
cinétique
dans le
départ de
l'eau*

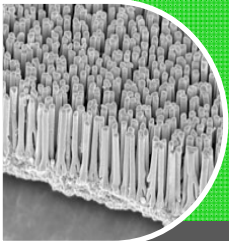


Mécanisme réactionnel

Relation structurale entre le précurseur et la phase synthétisée

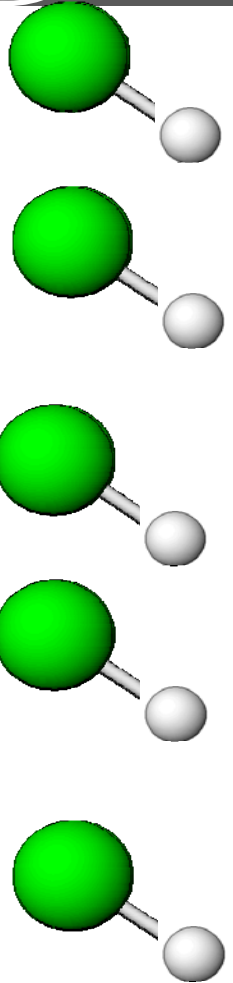


F⁻ remplace O²⁻ avec insertion de Li⁺ pour compenser la charge



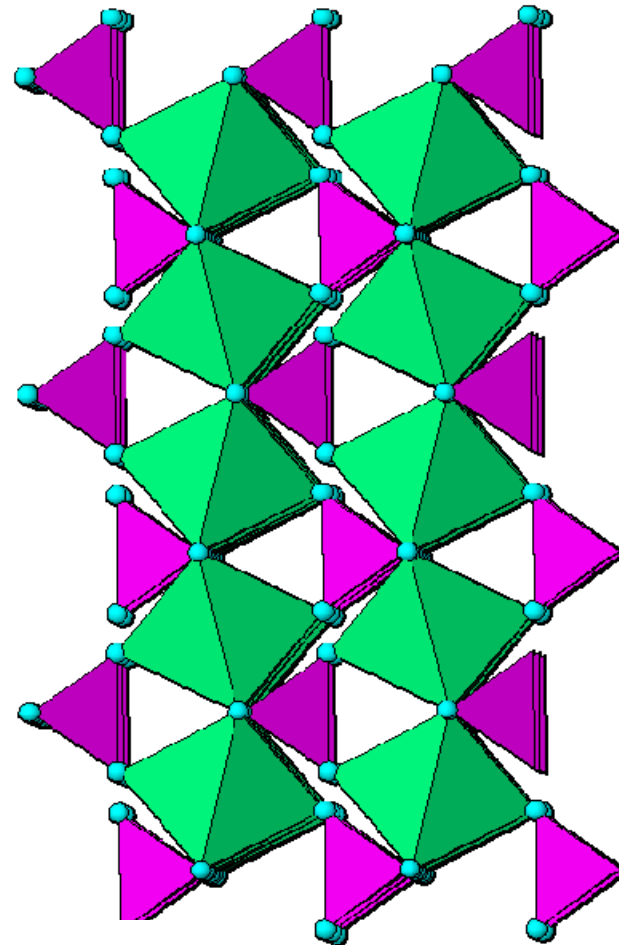
Mécanisme réactionnel

1er scénario: départ rapide de l'eau



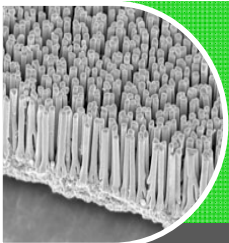
LiF

Cmcm



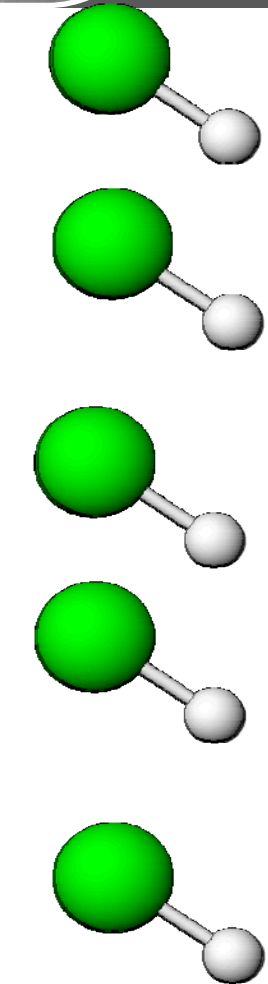
[100]

FeSO₄ ·



Mécanisme réactionnel

2nd scénario: départ lent de l'eau (Liquide ionique)



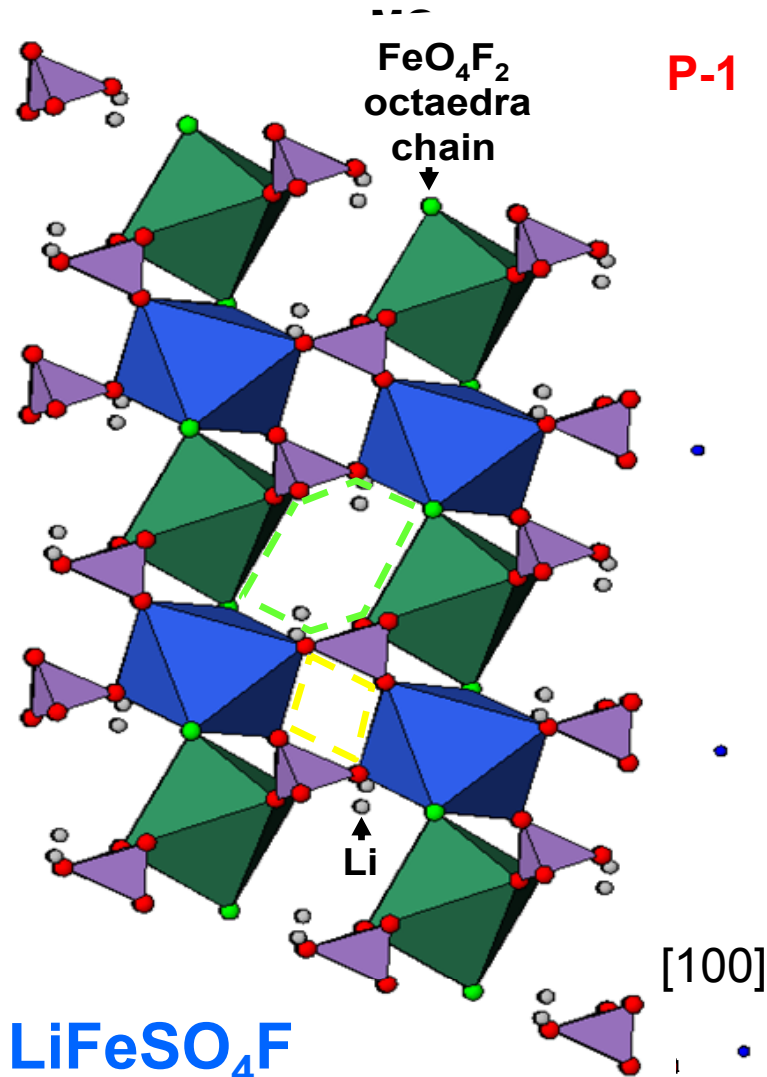
LiF

C2/c

[110]

c

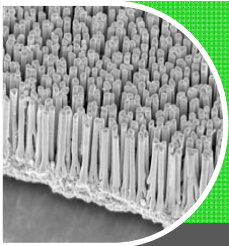
LiFeSO₄F



FeO₄F₂
octahedra
chain

P-1

[100]

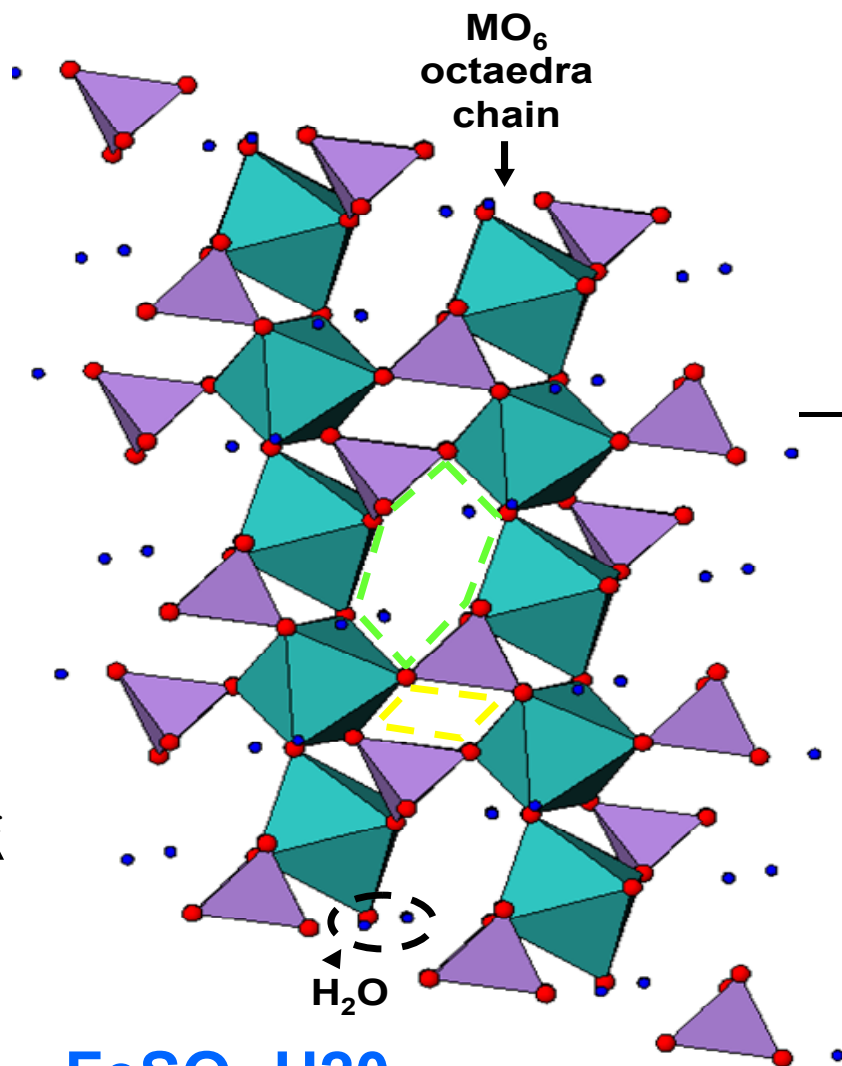


Synthèse en milieu liquide ionique

Généralisation à d'autres fluorosulfates

Phases $M\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

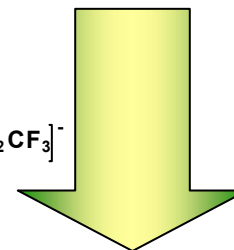
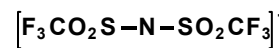
$C2/c$



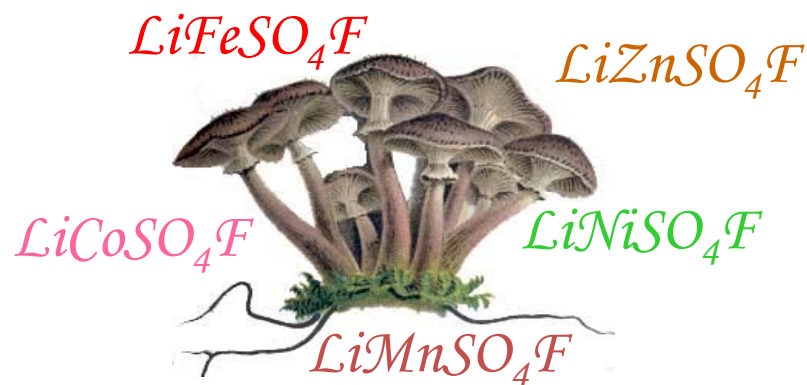
$\text{FeSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$

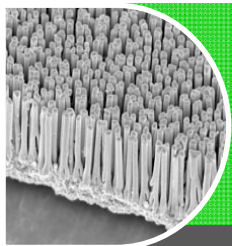
$M = \text{Mn}, M = \text{Ni}, M = \text{Co},$
 $M = \text{Mg}, M = \text{Zn}, M = \text{Cu}$

Existent



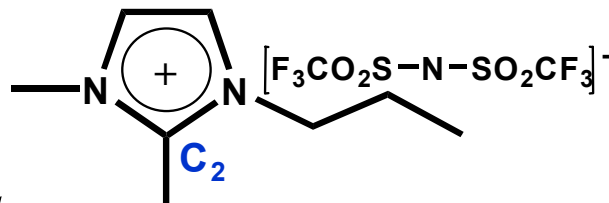
+ LiF



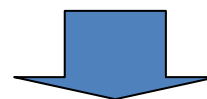
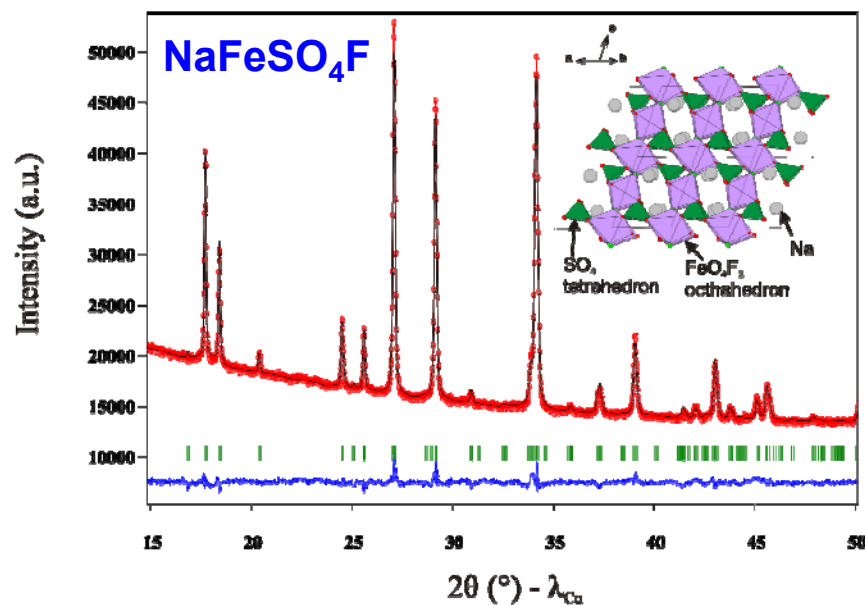


Synthèse en milieu liquide ionique

Généralisation aux fluorosulfates de Na



F^-_{NaF} plus basique que F^-_{LiF}



$NaFeSO_4F$

$NaCoSO_4F$

$NaMnSO_4F$



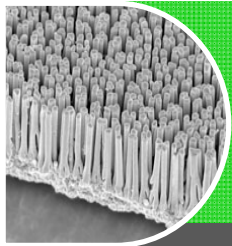
$NaZnSO_4F$

$NaNiSO_4F$

Fluorosulfates à base de Li
Triclinique: $P-1$

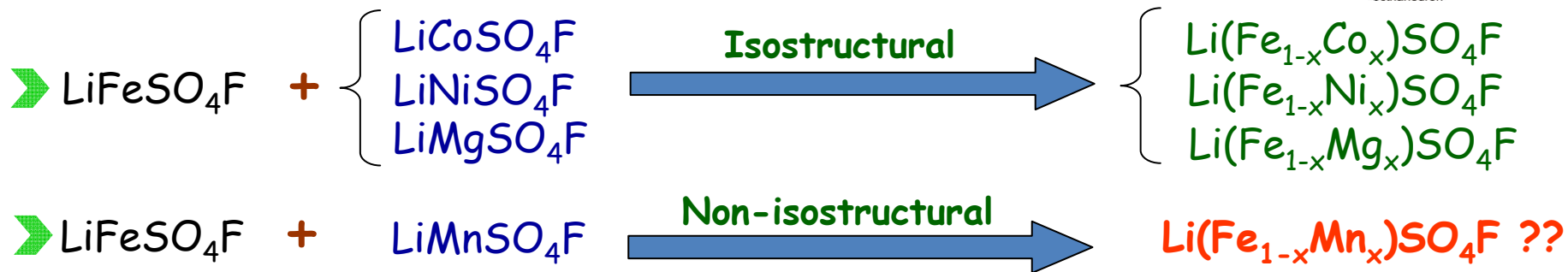
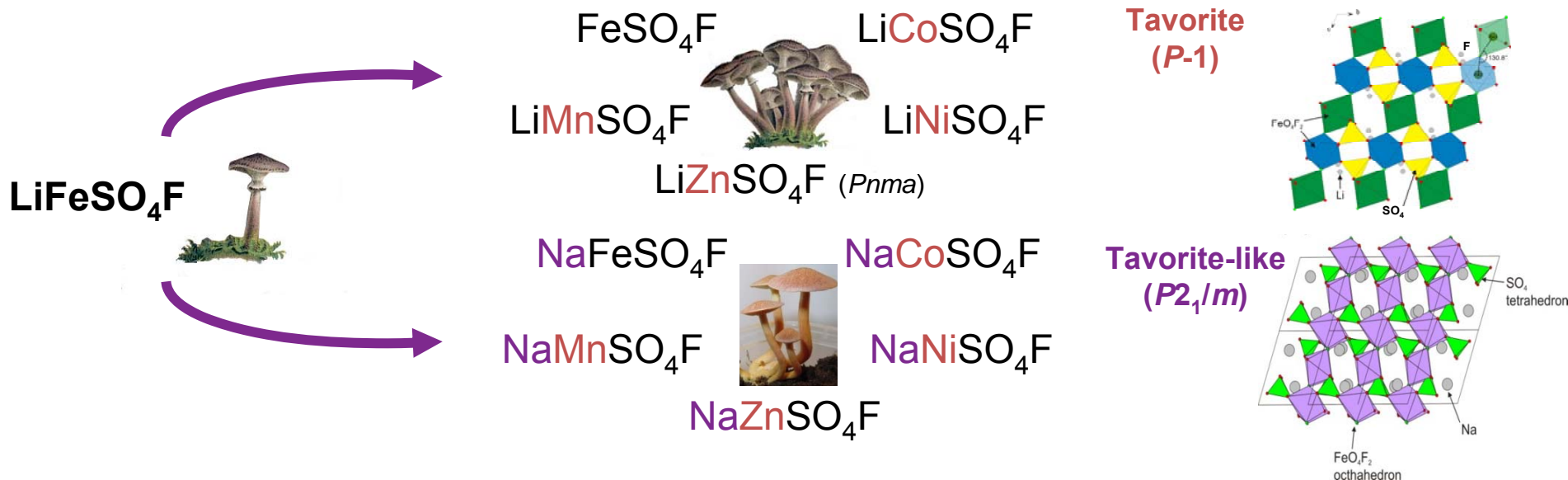


Fluorosulfates à base de Na
Monoclinique: $P2_1/c$



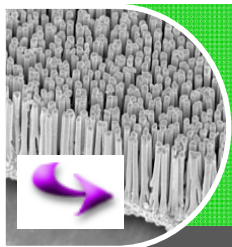
Synthèse en milieu liquide ionique

Prolifique pour les fluorosulfates de métaux 3d à base de Li ou Na



• Matériau d'électrode
 LiFeSO_4F : 3.6 V vs. Li/Li⁺

• Conducteur Ionique
 LiZnSO_4F : $8 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$

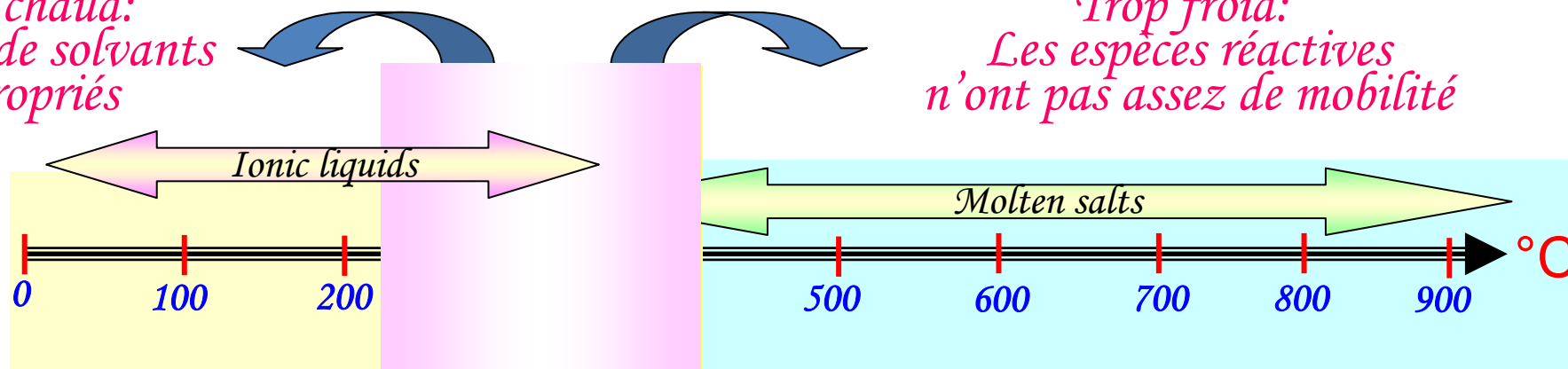


Les Liquides ioniques:

Une nouvelle jeunesse pour la chimie inorganique

*Trop chaud:
Absence de solvants
appropriés*

*Trop froid:
Les espèces réactives
n'ont pas assez de mobilité*

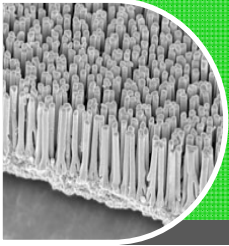


Chimistes de solution
(Solvants chimiques
appropriés pour
cet éventail de
températures)

Céramistes
(Température pour obtenir
la mobilité des réactants)

Ouvre une myriade de possibilités de synthèses
pour stabiliser de nouvelles phases

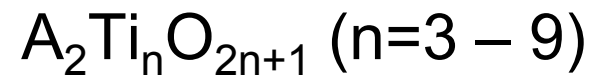
*'Il reste encore à découvrir un grand nombre de nouveaux
composés inorganiques et de matériaux d'électrode à base de Li'*



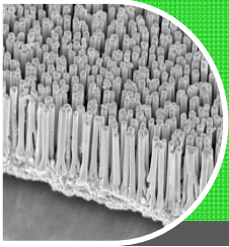
Exemple de Chimie Acide-Base



Chimie douce reposant sur des précurseurs solides préparés par la méthode céramique



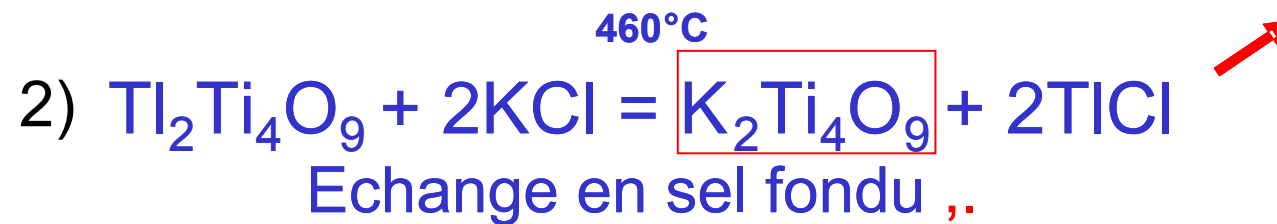
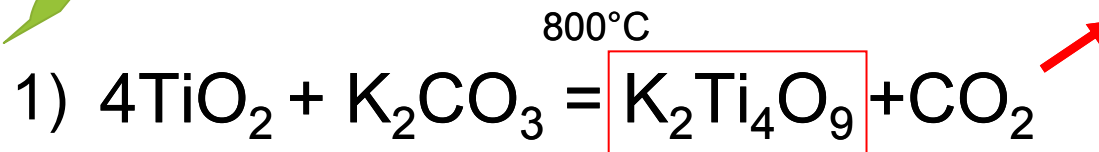
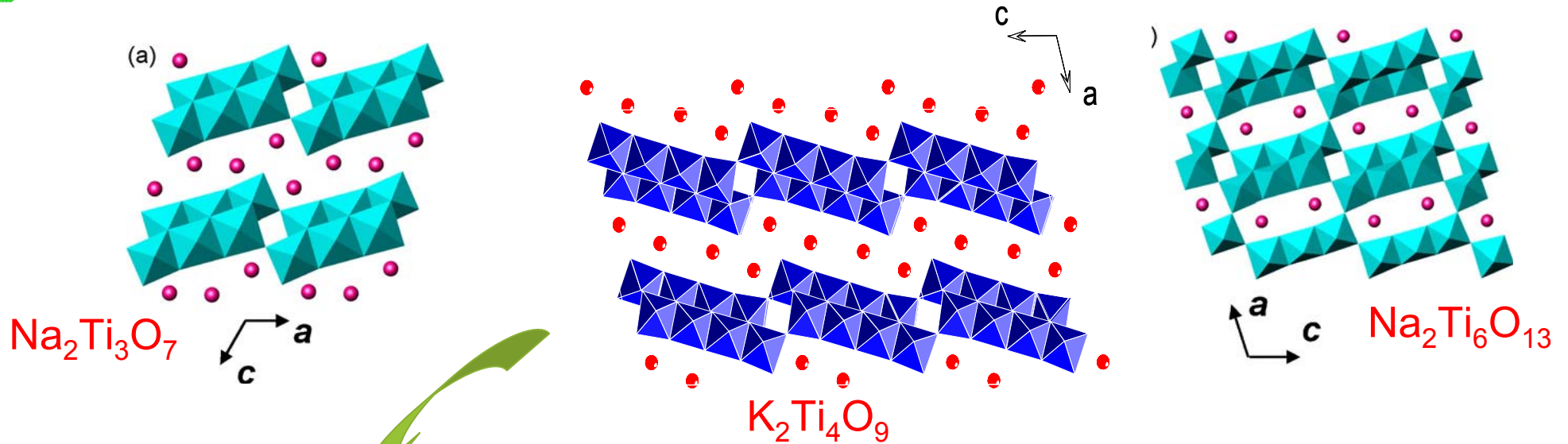
D'après les travaux de M. Tournoux

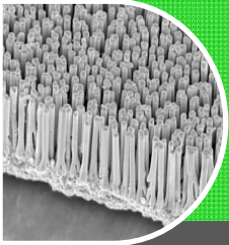


La chimie douce acide-base

Appliquée aux phases de formule $A_2Ti_nO_{2n+1}$ ($n=3 - 9$)

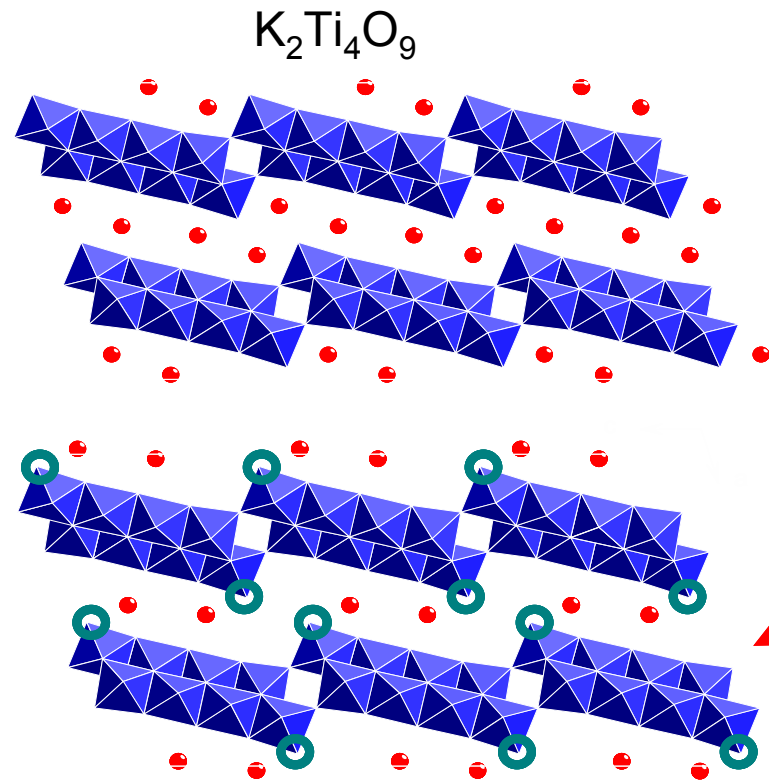
➔ Synthèse céramique ou par échange en sels fondus





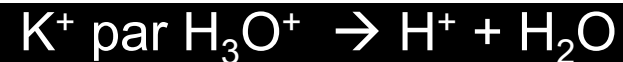
La chimie douce acide-base

Procédé d'Hydroxylation-condensation appliqué à $K_2Ti_4O_9$



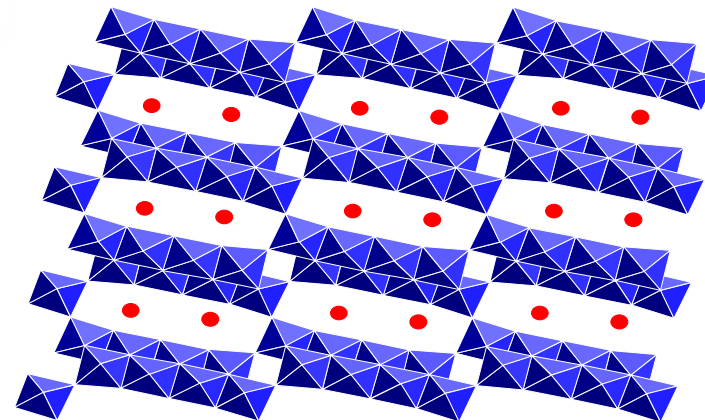
La réaction d'échange en milieu acide conduit à $K_{2-x}(H_2O)_nTi_4O_{9-x}(OH)_x$, $0 < x < 2$

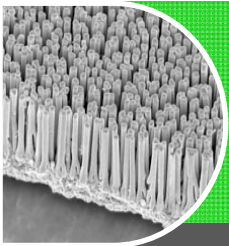
A 200°C oxy hydroxydes anhydres



At 500°C $K_2Ti_8O_{17}$

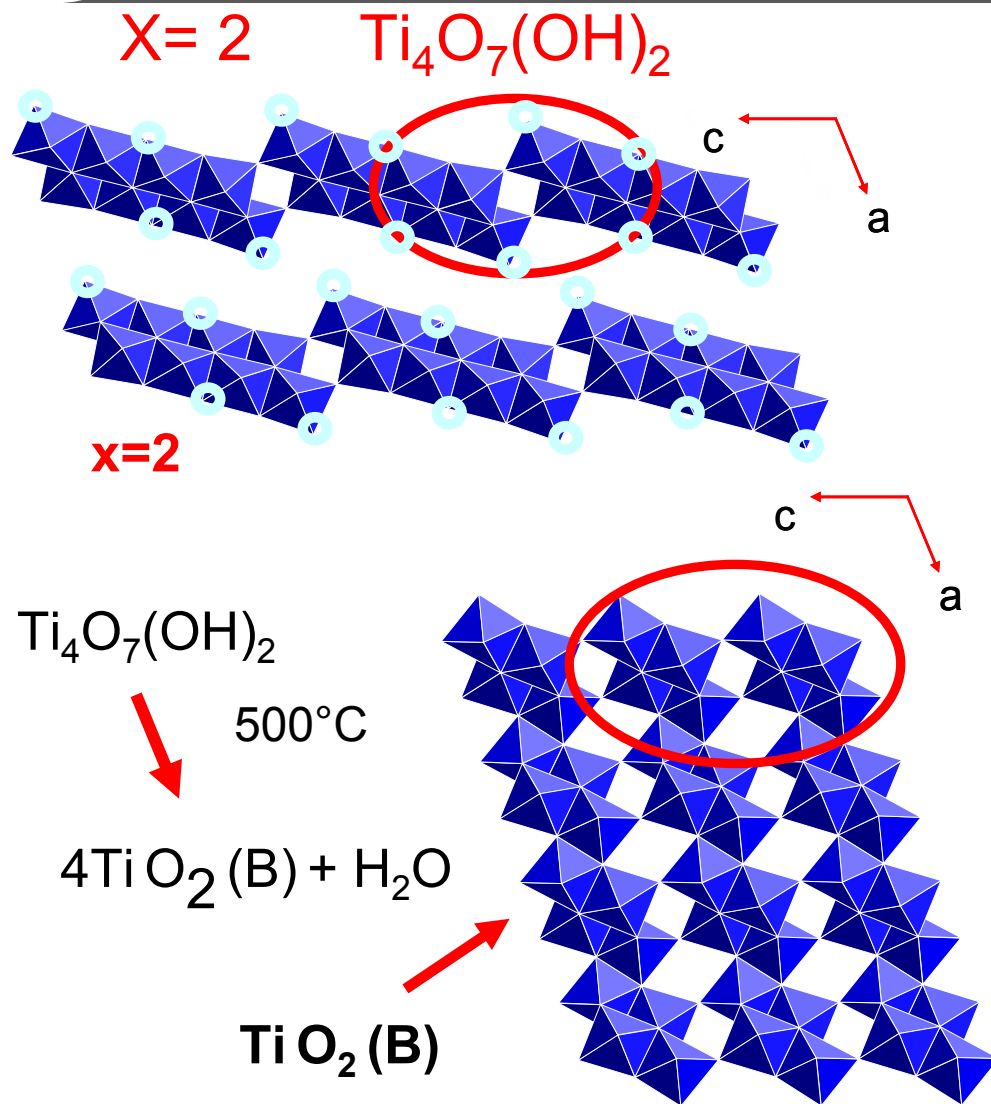
500°C



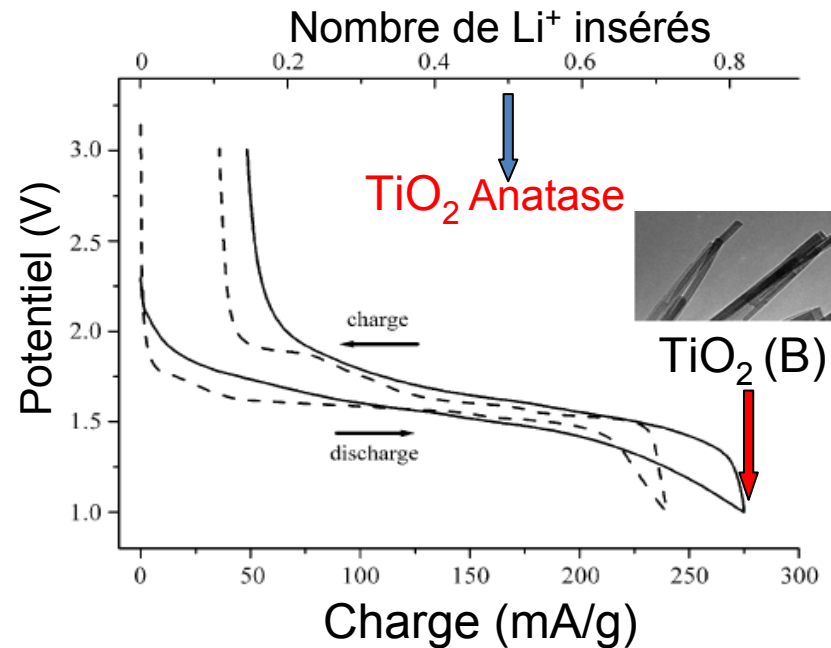


La chimie douce acide-base

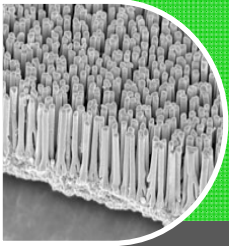
Réaction d'hydroxylation + déshydratation



$TiO_2(B)$ peut-être décrit comme formé de colonnes de type ReO_3 qui sont associées via des octaèdres partageant entre eux des arêtes.

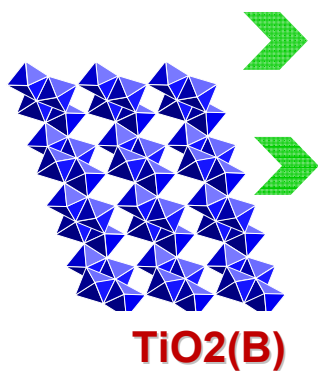


P. Bruce et al. (2004)



Conclusions

Importance des matériaux, complexité de leur élaboration



➔ **Chimie dure** (conditions extrêmes de T et P)

✓ Céramique, SPS

➔ **Chimie douce:** Phases métastables + Nano-structuration

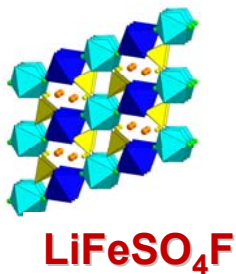
✓ Réactions acido-basiques

✓ Réactions d'insertion de désinsertion

✓ Réactions hydrothermales

✓ Réactions ionothermales: Extra dimension de synthèse

➔ **Chimie** vers des approches bio-mimétiques bio-inspirées



Synthèse inorganique repose sur un jeu de règles peu nombreuses - place à la créativité et l'opportunité

Chimie = intuition + prédiction + expérience + observation

