

# CHIMIE DU SOLIDE ET ÉNERGIE

Jean-Marie TARASCON

Membre de l'Institut (Académie des sciences),  
professeur au Collège de France

---

Mots-clés : chimie, solide, batteries, énergie, stockage, conversion

---

La série de cours et séminaires « Procédés physico-chimiques pour l'élaboration et la mise en forme de matériaux inorganiques "sur mesure" pour l'énergie » est disponible, en audio et/ou en vidéo, sur le site internet du Collège de France (<http://www.college-de-france.fr/site/jean-marie-tarascon/course-2015-2016.htm>).

## ENSEIGNEMENT

COURS ET SÉMINAIRES – PROCÉDÉS PHYSICO-CHIMIQUES POUR L'ÉLABORATION ET LA MISE EN FORME DE MATÉRIAUX INORGANIQUES « SUR MESURE » POUR L'ÉNERGIE

La chimie du solide s'est résumée, pendant de nombreux siècles, à une chimie de hautes températures, qui a évolué durant le milieu du XX<sup>e</sup> siècle vers une chimie moins énergivore et connue aujourd'hui dans le monde entier sous le nom de « chimie douce ». Cette chimie, qui obéit aux préceptes du développement durable et qui est riche d'applications, a été l'objet du cours. Nous avons décrit sa richesse *via* les nombreux procédés qu'elle engendre en vue de faire des objets de dimensionnalités, de formes et de tailles variables. Le procédé sol-gel, l'approche *template* et autres méthodes pour préparer des colloïdes, des sols, des gels, des nano-architectures, voire des nanomatériaux, ainsi que les techniques d'élaboration de nanofils par électro-dépôt ou *electrospinning*, ou de couches minces par dépôts physiques, ont été détaillés. Le cours a été doublé par des séminaires, visant à montrer l'importance des procédés d'élaboration pour des applications ciblées. Ces séminaires ont été présentés par des experts venant à la fois d'industries telles que Saint-Gobain, Solvay ou EDF, ainsi que des universitaires spécialisés dans la confection de matériaux pour l'imagerie médicale, l'optique, ou la conversion photovoltaïque.

## **Cours – Texture, architecture et morphologie des matériaux : des leviers pour de nouvelles propriétés et de nouvelles applications**

8 février 2016

Les matériaux inorganiques sont caractérisés par i) les atomes présents qui définissent la composition, et la façon dont les atomes sont assemblés, ce qui définit la structure cristallographique et ii) le type de liaisons par lesquelles les atomes sont connectés, ce qui en gouverne les propriétés électrochimiques. Différentes méthodes de synthèse permettant d'obtenir toute une palette de matériaux – en jouant sur la température, la pression et la composition – ont été présentées, en passant notamment des méthodes céramiques qui conduisent seulement aux produits thermodynamiques aux méthodes de chimie douce qui offrent l'accès à une multitude de phases métastables. Ont été également exposées différentes synthèses reposant sur le concept de réactions topotactiques et mettant en jeu la chimie d'insertion, la chimie acido-basique, et la chimie de greffage. Le domaine de la chimie des colloïdes et des sols – dont l'importance est capitale dans le contexte actuel du développement durable – est au cœur du programme de cette année. En deçà de la composition, température et pression, ce domaine considère d'autres dimensions, telles la taille et la morphologie, pour la préparation de nouveaux produits ainsi que celle de produits existants mais avec des propriétés physiques exacerbées. Ce cours traite de différents procédés de synthèse tels les procédés sol-gel, d'auto-assemblage en présence de moules *via* des voies chimiques et électrochimiques, d'extrusion électro-assistée ainsi que la plupart des procédés de dépôt couches minces *via* des voies physiques. Dans ce contexte, le premier cours pose les bases nécessaires à la compréhension du programme 2015-2016. Sont tout d'abord rappelés l'effet de la taille, du rapport surface/volume mais surtout de l'énergie de surface sur les propriétés magnétiques, optiques, catalytiques et électrochimiques des matériaux. Nous montrons également comment l'aspect nano peut modifier les diagrammes de phases, la stabilité de polymorphes ou modifier les points de fusion. Les différences existant entre les colloïdes, sols, émulsions et suspensions qui servent souvent de précurseurs réactionnels sont mentionnées. L'aspect colloïdal étroitement lié à la diffusion de la lumière est par la suite commenté ainsi que la stabilité des colloïdes/sols *vs.* la floculation ou ségrégation décrite, pour enfin terminer sur les ferro-fluides, qui illustrent l'aspect appliqué des colloïdes.

## **Séminaire – De l'intérêt d'insérer des nanoparticules inorganiques au sein de dispositifs de délivrance de médicaments : le point de vue d'un chimiste des matériaux**

Étienne Duguet, professeur (université de Bordeaux), le 8 février 2016

Grâce aux progrès récents des nanosciences et des nanotechnologies, les nanoparticules inorganiques, à base d'oxydes métalliques ou de métaux nobles, peuvent être préparées de manière reproductible avec un bon contrôle de la composition chimique, de la forme, de la distribution en taille et de la nature et densité des fonctions de surface. Sachant qu'à cette échelle nanométrique ces composés présentent d'une part des propriétés physiques remarquables (ex. : superparamagnétisme pour les composés ferro- ou ferrimagnétiques ; résonance plasmon de surface pour les métaux) et sont d'autre part suffisamment petits pour circuler dans le sang et pénétrer dans les

différents compartiments cellulaires, ils ont désormais une véritable carte à jouer dans le développement de dispositifs injectables, notamment pour délivrer un jour des principes actifs de manière sûre et contrôlée.

Après un rapide aperçu du cahier des charges d'un dispositif de délivrance de médicaments (DDM), nous voyons ainsi que des nanoparticules de silice mésoporeuse obtenues par voie sol-gel peuvent héberger des molécules d'intérêt thérapeutique et donc servir de contenant pour transporter ces molécules jusqu'à leur cible. Nous voyons également que les nanoparticules d'oxyde de fer sont de très bons agents de contraste pour l'imagerie médicale par résonance magnétique (IRM) et que, insérées dans un DDM, elles permettent de suivre sa biodistribution après injection intraveineuse, et ainsi de déterminer l'instant où il a atteint sa cible. Ces mêmes nanoparticules magnétiques ont également le pouvoir de s'échauffer par induction, c'est-à-dire quand elles sont soumises à un champ magnétique alternatif. Cette propriété a permis de développer une nouvelle stratégie thérapeutique en cancérologie appelée l'hyperthermie par fluide magnétique, qui exploite le fait que les cellules tumorales sont plus sensibles à une élévation de température que les cellules saines. Ainsi, insérées dans un DDM, elles pourraient permettre de déclencher à distance le processus de libération des principes actifs. Selon le même principe, des nanobâtonnets d'or s'échauffent lorsqu'ils absorbent des rayonnements dans le proche IR. Les tissus vivants étant relativement transparents dans cette gamme de longueur d'onde, une technologie établie sur un laser et sur des DDM incorporant des nanobâtonnets d'or est en cours de développement.

Bien que pluridisciplinaire, cet exposé se focalise sur le design des matériaux et l'exploitation de leur propriétés physiques. Il est donc largement incomplet sur les aspects biologiques, galéniques et médicaux.

### **Cours – Synthèse de matériaux divisés par le procédé sol-gel : des bases fondamentales à la fabrication de gels, aérogels pour le stockage de l'énergie ou autres**

15 février 2016

Imaginez que l'on puisse couvrir de larges surfaces par des couches d'oxydes à porosité contrôlée ou que l'on puisse préparer des verres à température ambiante : c'est exactement ce que permet le procédé sol-gel, apparu au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle avec la découverte du Français Jacques-Joseph Ebelmen qui remarqua que l'éther silicique se transformait progressivement en silice translucide sous l'action de l'humidité. Le procédé sol-gel permet en effet de préparer, à partir de précurseurs moléculaires simples et de réactions chimiques facilement contrôlables, des matériaux à structures optimisées pour des applications visées. Est ainsi détaillé l'aspect fondamental du procédé, incluant le choix des précurseurs, des catalyseurs acides ou basiques sur le degré d'avancement et la cinétique des réactions d'hydrolyse et de condensation/polymérisation. Forts de ces bases, nous présentons la synthèse sol-gel de matériaux hybrides organique/inorganique, en distinguant les gels hybrides de classe 1 et classe 2, avec pour ce dernier la formation de liaisons covalentes entre partie organique et inorganique.

Tout aussi important que la formation des gels est leur séchage, qui est gouverné par des problèmes de capillarité, de tension superficielle, d'interface liquide vapeur dont l'origine est expliquée. Le séchage par fluide supercritique (CO<sub>2</sub>) et la lyophilisation

qui court-circuite l'interphase liquide-vapeur permettent d'obtenir des aérogels alors que le séchage reposant sur l'association solvant polaire/non-polaire et l'évaporation conduisent à des matériaux à moindre porosité dénotés ambigel et xérogel, respectivement, chacun ayant leurs applications spécifiques. Celles-ci sont mentionnées mais seules les applications relevant du domaine du stockage de l'énergie sont détaillées. L'aspect bénéfique des aérogels de  $V_2O_5$  pour batteries à ions Lithium est souligné. De telles applications nécessitent des ajustements du procédé sol-gel afin de préparer des oxydes binaires dont  $Mn^{+4}$  est non stable en milieu aqueux, voire des oxydes de fer et autres. Sont alors décrits les procédés sol-gel fondés sur l'utilisation d'un oxyde de propylène comme précurseur de groupes hydroxyle pouvant ensuite être condensés et produire des aérogels. Ainsi, des aérogels de métaux 3D (FeOX, CoOX) et de terres rares, voire de composés spinelle, ont pu être obtenus et leurs performances en batteries, piles à combustible mentionnées. Enfin sont abordés les gels organiques résorcinol-formaldéhyde qui sont à la base d'aérogels de carbone d'architectures et de structures très diverses. Afin d'élargir ce cours, nous détaillons l'extension du procédé polyol à la synthèse de gels de chalcogénures, de composites voire d'approches sol-gel en milieu aqueux où l'oxygène n'est point apporté par l'eau mais par l'alcool réactionnel. Nous concluons sur l'apport de ces architectures ouvertes vis-à-vis du stockage électrochimique qui permettent des performances considérables au niveau puissance, grâce à la présence de réseaux interconnectés pour le transport d'ions voire d'oxygène, ainsi que des performances gravimétriques attrayantes. Il n'en demeure que les performances volumétriques de ces structures ouvertes sont désastreuses, ce qui explique qu'elles ont des difficultés à passer la porte du laboratoire pour des applications dans ce domaine.

### **Séminaire – Des terres rares aux LED via des procédés chimiques, une histoire industrielle des luminophores**

Valérie Buissette (Solvay), le 15 février 2016

Les terres rares sont un ensemble d'éléments chimiques particuliers, qui, utilisés en faible quantité, sont les « vitamines » indispensables au développement de nouvelles technologies, en particulier de technologies vertes. On peut penser notamment à leur utilisation dans les aimants de haute performance (pour les véhicules électriques, les éoliennes *offshore*), les systèmes de dépollution des véhicules essence et diesel (les pots catalytiques et les systèmes d'élimination des suies). Elles sont également utilisées dans les systèmes d'éclairage à économie d'énergie (les lampes dites « basse consommation » et les diodes électroluminescentes [LED]), ou les dispositifs d'exams médicaux (imagerie par résonance magnétique [IRM] et tomographie par émission de positons [PET Scan]). Les terres rares sont, pour la plupart, relativement abondantes. Néanmoins, leur exploitation – du minerai jusqu'à la production industrielle de matériau « utilisable » – nécessite une haute technicité et des investissements importants. Afin d'illustrer cette problématique, nous prenons l'exemple du développement industriel des luminophores. Les luminophores sont les éléments « actifs » du système d'émission de la lumière ; ils sont aujourd'hui principalement utilisés dans les lampes (lampes fluorescentes, lampes LED) et les écrans (écrans à plasma et rétroéclairage des écrans LCD).

Il est question, dans un premier temps, des enjeux de l'extraction et de la séparation des terres rares, ainsi que des solutions techniques mises en œuvre, en incluant les

nouveaux procédés de recyclage. Est ensuite abordée la synthèse de matériaux luminophores avancés, en explicitant les étapes inhérentes à chaque échelle de travail, du laboratoire de recherche à l'échelle de la production industrielle. Des exemples historiques mettent en évidence les luminophores-clés qui ont rendu possibles les ruptures technologiques, comme par exemple les premiers écrans cathodiques en couleur, les lampes fluorescentes les plus performantes, ou encore les lampes LED à haute qualité de lumière.

### **Cours – Matériaux inorganiques nanostructurés préparés par minéralisation en présence de gabarits ou de moules (colloïdes, fibres, micelles ou autres) et leurs applications**

22 février 2016

Une autre approche d'élaboration de matériaux nano-architecturés, en dehors de la voie sol-gel décrite précédemment, est la synthèse *template*, c'est-à-dire la minéralisation en présence de modèles. Celle-ci repose sur l'application de moules/gabarits qui vont servir de bases d'appui pour élaborer des objets à formes variées et fonctionnalisés, avec une grande reproductibilité. Parmi la versatilité des modèles pouvant être utilisés, on distingue : i) les modèles colloïdaux (par ex. : solutions colloïdales de SiO<sub>2</sub> et autres), ii) les modèles non-colloïdaux (par ex. : membranes voire réseaux d'accueils), iii) les modèles mous (macro ou microémulsions voire micelles, polymères, peptides), iv) les modèles naturels (ailes d'insectes, pollen, feuilles). Ces modèles permettent de concevoir des objets/structures dont la forme n'est que limitée par notre imagination. Leur élaboration comporte généralement trois étapes avec tout d'abord le revêtement voire la fonctionnalisation des surfaces des modèles, l'élimination du modèle par des méthodes chimiques et enfin le post-traitement des matériaux qui en résultent. On peut ainsi réaliser des sphères creuses de TiO<sub>2</sub>, Pd, CuS, de polymères et autres ou dans le même esprit, des couronnes d'oxydes poreuses voire des structures *yolk-shell* pour support de catalyseurs par utilisation d'agent de protection. L'extension de cette approche à la fabrication de nanotubes de ZnAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> fabriqués *via* des gabarits selon l'effet Kirkendall est également rapportée. Par la suite, l'assemblage d'objets colloïdaux est étudié, en incluant leur élaboration, leur structure et leurs propriétés, notamment pour la fabrication de cristaux photoniques. Toute une science est d'ailleurs dédiée à la préparation de molécules colloïdales de morphologie originale (par ex. : silice avec 4 fossettes) homogènes en taille et en forme qui seront utilisées à leur tour comme briques élémentaires et assemblées pour fabriquer, *via* une chimie de LEGO, des structures cristallines non compactes ou des entités supra-particulaires plus sophistiquées, rejoignant ainsi la chimie supramoléculaire. Nous analysons enfin l'utilisation de nanocristaux comme modèles pour l'obtention d'autres phases *via* des réactions d'échanges cationiques (CdSe → Ag<sub>2</sub>Se). Il va de soi que la diversification des objets obtenus offre une multitude d'opportunités au niveau des applications, que ce soit dans le domaine de l'énergie, de la médecine, des capteurs, et autres. Par raison de temps, nous nous limitons au domaine du stockage de l'énergie avec notamment l'élaboration de carbones pour des applications supercondensateurs, voire la fabrication d'électrodes de batterie à partir d'opales, permettant ainsi des chemins préférentiels pour un transport efficace des ions et électrons.

## **Séminaire – Chimie d’architectures nanométriques pour applications innovantes en optique**

Thierry Gacoin (CNRS, École polytechnique), le 22 février 2016

Un grand nombre de dispositifs technologiques innovants utilisent la lumière. On peut citer par exemple les dispositifs d’éclairage (LED), d’affichage (écrans, lunettes connectées), les cellules solaires, les vitrages autonettoyants, les capteurs optiques, etc.

La mise au point de ces dispositifs et leur optimisation reposent en grande partie sur la mise en œuvre de matériaux qui, dans le cas de dispositifs optiques, présentent des propriétés remarquables d’émission de lumière ou des interactions spécifiques avec celle-ci.

La recherche dans le domaine des matériaux pour l’optique a longtemps porté sur la composition chimique des matériaux déterminant les propriétés intrinsèques des solides. Or, depuis une trentaine d’années, il est apparu clairement qu’un autre levier particulièrement intéressant consistait à jouer sur la microstructure des matériaux, notamment dans la gamme nanométrique. Dans cette gamme de taille, les propriétés électroniques de certains matériaux sont en effet profondément modifiées et les effets de surface sont exacerbés. Par ailleurs, les propriétés de différents matériaux associés à cette échelle peuvent être couplées puisque la gamme nanométrique correspond à bon nombre de dimensions caractéristiques de phénomènes physiques (libre parcours moyen de porteurs, couplages dipolaires, couplages magnétiques, etc.). Enfin, les propriétés optiques de transparence, diffusion, diffraction sont bien évidemment liées à la structure diélectrique des matériaux à diverses échelles dont celles des sub-longueurs d’onde.

Dans ce contexte, la réalisation de matériaux de structure contrôlée à diverses échelles est devenue un objectif majeur en chimie des matériaux. Parmi les stratégies possibles, les voies de chimie douce reposent sur la réalisation d’architectures inorganiques par assemblage contrôlé de précurseurs en solution. Diverses mises en forme peuvent être obtenues : nanoparticules colloïdales, gels, solides amorphes et/ou poreux souvent déposés en couches minces. Cette chimie permet également des combinaisons de matériaux associant composantes organique et minérale, oxydes et métaux... Le chimiste des matériaux dispose ainsi d’outils permettant de façonner les matériaux à diverses échelles en rapport avec l’obtention ou l’optimisation de propriétés spécifiques. De nombreux systèmes ont été développés dans les laboratoires, et commencent à en sortir pour accéder aux marchés industriels. Un premier exemple concerne les nanoparticules utilisées comme nanosources de lumières pour l’imagerie biomédicale ou comme briques élémentaires pour la réalisation de couches minces fonctionnelles, par exemple pour la photocatalyse. Un deuxième exemple concerne le développement de couches minces à micro/nanostructure diélectrique contrôlée de manière à optimiser la propagation de la lumière dans des dispositifs actifs. Ces innovations permettent par exemple d’obtenir des systèmes luminescents de haute luminosité ou d’optimiser le rendement de cellules photovoltaïques.

## **Cours – Formation de fibres, membranes, et de nano-architectures par extrusion électroassistée ainsi que par électrodéposition**

29 février 2016

Une extension du procédé *template* destinée à obtenir des membranes et des fibres consiste en l’utilisation de moules/gabarits physiques préparés par des procédés

d'oxydation électrochimique (par ex. : membranes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) voire par électrodéposition ou électrophorèse (substrats nano-architecturés) ou encore par extrusion électro-assistée, plus connue sous le nom anglo-saxon d'*electrospinning*. Avant d'illustrer ces techniques par de nombreux exemples, nous en définissons tout d'abord le principe de base. Les membranes d' $\text{Al}_2\text{O}_3$  de porosité colonnaire sont parmi les moules/gabarits les plus utilisés. Nous tirons parti des colonnes pour les remplir par injection de métaux et de polymères sous pression, voire par électrodéposition et ce, afin d'obtenir, après dissolution du gabarit par attaque chimique, des nanofibres de métaux (Bi, Te, Cu, carbones). Dans le cas de composés existant sous forme de bâtonnets et possédant un moment dipolaire et des charges de surface (par ex. : ZnO), des films nanoarchitecturés sont obtenus par l'application d'un champ électrique. L'interaction des dipôles et des charges de surface avec le champ permet respectivement l'obtention et la rotation des bâtonnets. Nous exposons finalement l'élaboration de nanofibres/nanotubes par la technique de l'*electrospinning* qui peut être vue comme une imitation de la nature pour la synthèse artificielle de fibres. Plus spécifiquement, un fluide polymérique est extrudé à partir de l'orifice d'une aiguille pour former une gouttelette soumise à un champ électrique. Sous l'influence de ce dernier et après optimisation des paramètres-clés que sont le potentiel, la distance et la vitesse d'alimentation, la goutte va s'étirer pour créer une myriade de fibres non orientées se déposant sur un substrat sous forme de nattes. Nous pouvons ainsi obtenir des fibres cœur-couronne, des nanofibres composites, voire des nanotubes de C poreux pouvant piéger des catalyseurs (Pd, Sn) en leur cœur. De tels objets s'avèrent d'une importance capitale pour de nombreuses applications potentielles (énergie, médecine, aéronautique, environnement), ce qui justifie la recherche effrénée dans ce domaine. Comme de coutume, cela est illustré par des exemples provenant du stockage électrochimie de l'énergie.

### **Séminaire – L'aventure solaire : du grain de sable aux panneaux solaires à hauts rendements**

Negar Naghavi (CNRS, IRDEP-UMR 7174), le 29 février 2016

La Terre baigne dans l'énergie solaire, une énergie tellement évidente qu'on l'oublie souvent. Pourtant, avec 885 000 000 TWh par an, l'énergie solaire incidente représente plus de 6 000 fois la consommation mondiale d'énergie primaire. Il s'agit donc d'une énergie abondante, renouvelable, qui pourrait parfaitement couvrir une grande part de nos besoins énergétiques. Dans le contexte actuel de prise de conscience généralisée de la nécessité de lutter contre le réchauffement climatique, un recours massif à l'énergie solaire s'impose comme une évidence. Actuellement, la seule façon de transformer directement cette énergie inépuisable en électricité est d'utiliser l'effet photovoltaïque. Découvert au XIX<sup>e</sup> siècle par le chercheur français Antoine Becquerel, l'effet photovoltaïque désigne les propriétés de certains matériaux, les semi-conducteurs, consistant à générer un courant électrique lorsqu'ils sont exposés à la lumière du soleil. Ces propriétés sont mises en œuvre dans la production d'électricité à partir d'installations solaires photovoltaïques. La forme actuelle de la cellule solaire a été inventée en 1954 dans les laboratoires Bell aux États-Unis. Depuis, le photovoltaïque est devenu l'une des énergies renouvelables ayant la plus forte croissance et devrait jouer un rôle majeur à l'avenir dans le mix énergétique. L'objectif de cette présentation est de donner une vue globale sur les

différentes filières photovoltaïques, leurs marges de progression et leurs limites, puis de faire le point sur la situation actuelle de la recherche dans ce domaine. Parmi les acteurs de la recherche, on pense d'abord aux physiciens et aux spécialistes des dispositifs électroniques, mais on oublie souvent les chimistes qui jouent aussi un rôle-clé dans le développement du photovoltaïque. Nous voyons ainsi en quoi la chimie a apporté des contributions décisives, qu'il s'agisse de la purification du silicium, de la synthèse des couches minces ou encore de la compréhension des matériaux et des interfaces. L'apport de la chimie est également mesurée à l'aune de la conception de nouveaux procédés d'élaboration moins coûteux. L'augmentation des rendements photovoltaïques est un axe stratégique pour favoriser le développement des différentes technologies à très grande échelle et permettre leur viabilité industrielle, avec la baisse des coûts de production des cellules. La chimie pourrait ainsi devenir une source d'innovation et d'inspiration importante pour les nouveaux concepts photovoltaïques.

### **Cours – Croissance de couches minces / super-réseaux d'oxydes ou de sulfures par des techniques de dépôts physiques incluant ablation laser, jets moléculaires, pulvérisation cathodique, etc.**

7 mars 2016

Nous avons jusqu'ici abordé les procédés de revêtement de surface à partir de l'état liquide, soit par le procédé sol-gel soit par le dépôt électrochimique. Ici nous traitons plus spécifiquement de l'utilisation de précurseurs gazeux pour le dépôt de couches minces *via* des méthodes répertoriées sous la rubrique PVD (pour dépôt physique en phase vapeur) ou CVD (pour dépôt chimique en phase vapeur). Ce cours vise à définir le bénéfice du dépôt en couches minces, tant au niveau fondamental qu'appliqué. Les bienfaits au niveau fondamental sont multiples, avec notamment la possibilité d'injecter de nouvelles propriétés/fonctions aux matériaux *via* l'élaboration d'hétéro-structures et de super-réseaux d'oxydes ou de chalcogénures. Ainsi, en raison d'une réactivité (diffusion, nucléation, croissance) accrue au niveau de l'interface, de nouvelles phases métastables peuvent être obtenues. Une phase particulière peut souvent être obtenue en déposant ces constituants dans une séquence ordonnée correspondant à la disposition atomique de ces constituants dans la phase souhaitée. C'est ainsi que tous les membres  $n$  de la famille des phases d'Aurivillius  $\text{Bi}_2\text{O}_2(\text{A}_{n-1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1})$  peuvent être synthétisés, ce qui n'est point possible avec les méthodes de synthèse classique. Nous exposons également les problèmes de substrat et d'épitaxie, et ce, de façon à montrer comment l'on peut jouer avec ces contraintes épitaxiales (extensives ou compressives) pour stabiliser de nouvelles phases voire ajuster/contrôler les propriétés magnétiques ou ferroélectriques (par ex. : transition paraélectrique  $\rightarrow$  ferroélectrique) dans  $\text{BaTiO}_3$ . Forts de ces aspects fondamentaux, nous décrivons les différentes techniques de dépôts que sont les méthodes MOCVD (dépôt chimique métal-organique en phase vapeur), ALD (*atomic layer deposition*), MBE (dépôt par jets moléculaires), PLD (dépôt par ablation laser) et *sputtering* (dépôt par pulvérisation cathodique), et soulignons les avantages/inconvénients de ces techniques. Il en sera de même des techniques de suivi/contrôle de croissance de couches telles la diffraction des électrons à incidence rasante (RHEED) et la microscopie à effet tunnel. En guise de conclusion, nous mentionnons les applications variées des couches et super-réseaux

d'oxydes et chalcogénures qui sont d'importance considérable pour une multitude d'applications tels les vitrages et jouent un rôle capital en microélectronique.

### **Séminaire – Le verre, du sable aux vitrages intelligents**

François Creuzet (Saint-Gobain Recherche), le 7 mars 2016

Selon la légende, le verre fut découvert par des Phéniciens dans les cendres d'un feu sur une plage de sable. Au cours des siècles, des améliorations constantes sur le choix des matières premières et les méthodes de fabrication ont apporté au verre ses caractéristiques premières de transparence et d'esthétique par les couleurs, et l'ont rendu essentiel à la fabrication des miroirs comme ceux de la galerie des Glaces.

Dans un passé plus récent, de nombreux travaux ont apporté une compréhension plus scientifique du rôle des constituants chimiques, des phénomènes mis en jeu au cours de la fusion et de la mise en forme, de la structure des verres, etc. Cela a conduit à une diversification des compositions de verres d'oxydes. Nous présentons quelques exemples des étapes-clés de l'histoire de ces verres, soulignant le lien étroit entre composition verrière, procédé de formage et application.

Aujourd'hui, les vitrages bâtiment et automobile apportent des solutions aux enjeux de l'environnement, des économies d'énergie et du confort. Ce sont des produits verriers plus complexes pour lesquels les fonctionnalités sont essentiellement apportées par des modifications de la surface du verre, le plus souvent *via* des dépôts multicouches, dont nous explicitons quelques applications majeures. Ces vitrages tendent à devenir « intelligents », répondant à une sollicitation extérieure, comme c'est le cas pour les vitrages électrochromes dont la transmission lumineuse peut être contrôlée électroniquement.

### **Cours – Application des procédés de croissance, dépôts à fabrication de microprocesseurs, fibres optiques, et conclusions**

14 mars 2016

Cette série de cours a traité divers procédés d'élaboration de colloïdes, sols et de particules à formes diverses ainsi que de revêtements de surfaces, *via* l'élaboration de couches épaisses, couches minces, voire de super-réseaux. Elle a permis d'acquérir une plateforme de connaissances essentielle en vue de multiples applications industrielles. Par contrainte de temps, nous nous limitons à trois exemples illustratifs qui traitent i) des particules à gradients de concentration pour électrodes de batteries, ii) des fibres optiques à gradients d'indice de concentration et iii) du cheminement scientifique permettant de passer du barreau de Si au microprocesseur. Pour ce qui est des batteries, nous illustrons les avantages des particules à gradient de concentration, élaborées par combinaison de méthodes chimie douce/céramiques, en termes de durée de vie et de cyclage et montrons que ce type de particules est actuellement fortement convoité pour la prochaine génération de batteries à ions lithium pour véhicules électriques. Le second exemple porte quant à lui sur l'historique des fibres optiques et rappelle la physique qu'elles sous-tendent avant d'en présenter les élaborations selon trois étapes que sont l'élaboration de la préforme, l'étirage de la fibre et son gainage. Parmi les différentes méthodes de fabrication, nous distinguons le procédé de dépôt chimique en phase vapeur (MCVD), ainsi que le dépôt axial en phase vapeur (VAD). Nous illustrons

comment la contribution de la chimie du solide à la formulation de verres à indices de réfraction variables ainsi qu'aux procédés de dépôt en phase vapeur a permis l'élaboration de fibres unimodales ou polymodales, conductrices de lumière par lesquelles transitent les informations, qui aujourd'hui révolutionnent nos modes de communication et nos façons d'interagir. Ce panorama des applications se termine par le passage du grain de sable au microprocesseur, qui est le cœur de l'électronique. Pour ce faire, nous rappelons les deux moments-clés du monde de l'électronique que sont i) la création en 1946 du premier ordinateur ENIAC (*electronic numerical integrator and computer*) et ii) la réalisation en 1947 du premier transistor mais aussi les bases rudimentaires fondamentales de la physique des transistors avant d'en aborder leur fabrication. Celle-ci comprend le passage du sable au silicium polycristallin, puis aux cristaux de Si qui sont ensuite découpés pour l'obtention de *wafers* qui servent de plateforme pour la construction de circuits intégrés *via* la microlithographie, celle-ci pouvant être définie comme une répétition d'étapes de dépôt voire d'électrodépôt, protection, exposition, dopage et gravures. Nous insistons sur la maîtrise de ces procédés de fabrication qui devraient permettre d'obtenir dès 2016 des microprocesseurs contenant 7 milliards de transistors.

### **Séminaire – Manipulation d'atomes et dimensionnement d'objets : propriétés, applications et perspectives**

Dominique Larcher, professeur (LRCS, Amiens), le 14 mars 2016

Par le contrôle de la taille et de l'organisation des objets, le physico-chimiste peut moduler un nombre conséquent de leurs propriétés. Afin d'illustrer cette variété, certaines de ces dépendances taille/propriétés sont d'abord décrites dans ce séminaire (interaction avec la lumière, résistance mécanique, cinétique, etc.) ainsi que quelques applications/conséquences (par exemple, l'ultramicroscope). Tirer bénéfice de la relation taille/organisation/propriétés implique une forte capacité à contrôler et concevoir les objets, ce qui peut être envisagé par i) l'utilisation de méthodes de synthèse adaptées (par ex. : fullerènes, nanotubes), ii) la manipulation individuelle d'atomes ou de groupes d'atomes que l'on peut ainsi agencer et étudier à la demande (par ex. : microscopie à effet tunnel), et iii) la capacité à s'inspirer du vivant (par ex. : nanomoteurs). Au-delà de la description illustrée de ces trois principes généraux et de leurs principales applications, certaines orientations prospectives peuvent être discutées.

### **COURS À L'EXTÉRIEUR DU COLLÈGE EN 2015**

Hong Kong University of Science and technology (KHUST), septembre 2015

All governmental institutions throughout the world commonly agree that energy is the most important challenge that our planet will have to face over the next 50 years as we have to double our production without increasing the CO<sub>2</sub> release. Great hopes are placed in the use of renewable energies coming from the sun, wind, and biomass and so on. Therefore our success towards this energy transition will depend on our inability to manage, transport, convert and store electricity at both large scale and low cost.

The use of renewable energies enlists numerous conversion technologies such as photovoltaics, thermoelectrics or wind turbines, storage technologies such as

batteries, supercapacitors or fuel cells or transport technologies relying on superconductors. Therefore a common denominator to all of these technologies is that their performance is always limited by the performance of the materials, illustrating that the material is essential. So the lectures will focus on chemical means to manipulate, arrange, and assemble atoms, via either high and low temperature synthesis routes so as to elaborate, prepare and design new materials for energy related applications. The energy hungry classical ceramic approaches enlisting either higher temperatures or high pressures will first be described. Afterwards, the speaker will present energy-saving synthesis processes, falling under the general discipline of “chimie douce”, enlisting hydro(solvo)(iono)-thermal approaches relying on topotactic reactions realized via the use of microwave and sonification.

#### Programme

25 septembre 2015 : Introduction to inorganic synthesis: Strategies pertaining to the ceramic approach ; Inorganic materials obtained at either high temperatures or high pressures

12 octobre 2015 : Inorganic materials prepared by either molten salts or by reactive ball milling ; Inorganic materials assembled by hydro(solvo)(iono)-processes

14 octobre 2015 : Inorganic materials designed by « chimie douce » via topotactic reactions ; Inorganic materials synthesized by sol-gel methods

### RECHERCHE DU GROUPE CHIMIE DU SOLIDE ET ÉNERGIE

Le groupe Chimie du solide et énergie, créé en 2013, a reçu le soutien du CNRS *via* la création d'une FRE 3677, qui début 2016 fut transformée en UMR 8260. Il comporte aujourd'hui 4 permanents et 18 post-docts/PhD's. Ses activités reposent essentiellement sur le stockage et la conversion de l'énergie et relève d'une expertise double en science des matériaux et électrochimie. Les efforts portent sur le design de nouveaux matériaux d'électrodes et électrolytes inorganiques pour des technologies d'accumulateurs variées (Li(Na)-ion Li-(Na)air, redox flow...) ainsi que sur de nouveaux catalyseurs pour l'électrolyse de l'eau. Ils s'étendent également à la compréhension des mécanismes réactionnels régissant ses différents systèmes électrochimiques, ce qui fait appel à des approches analytiques voire théoriques. Nos recherches se situent ainsi aux confins de plusieurs disciplines incluant une chimie du solide évolutive mariant des aspects biologiques et inorganiques mais également une électrochimie variée reposant sur un arsenal de techniques de caractérisations comme illustré ci-dessous.

#### MATÉRIAUX D'ÉLECTRODES POUR BATTERIES À IONS LI

Nos travaux se partagent entre la recherche de nouveaux composés polyanioniques et oxydes lamellaires à hautes performances électrochimiques, pouvant être élaborés par des procédés éco-compatibles. Pas moins d'une vingtaine de nouvelles phases polyanioniques furent ainsi obtenues avec notamment un composé  $\text{Li}_2\text{Cu}_2\text{O}(\text{SO}_4)_2$  qui présente un potentiel de 4,7 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ . Quant aux oxydes lamellaires qui constituent l'activité phare du groupe, nous travaillons sur les phases  $\text{Li}(\text{Li}_{0,2}\text{Co}_{0,13}\text{Mn}_{0,54}\text{Ni}_{0,1})\text{O}_2$  qui présentent des capacités exacerbées (280 mAh/g)

dont l'origine était inconnue. Par des astuces chimiques, nous avons pu mettre en évidence l'activité électrochimique du réseau anionique dans ces composés, qui s'ajoute à l'activité cationique expliquant ainsi ces capacités exacerbées. Ce résultat inattendu constitue aujourd'hui un nouveau paradigme dans la recherche de matériaux d'électrodes que nous poursuivons activement via l'ERC ARPEMA. Ces travaux ont fait l'objet de publications dans *Science* et *Nature* notamment.

En parallèle, nous travaillons sur la recherche de meilleurs conducteurs ioniques à ions  $\text{Li}^+$  ou  $\text{Na}^+$  via une approche duale synthèse-modélisation en vue de développement d'accumulateurs Li(Na)-ion à zéro risque. Des conducteurs ioniques à base de borates, silicates voire d'oxydes lamellaires sont actuellement à l'étude.

## NOUVELLES CHIMIES POUR UN DÉVELOPPEMENT DURABLE

### Le système Na-ion

Notre groupe a été l'un des pionniers dans le renouveau de la technologie Na-ion dès 2011 avec la mise à jour i) d'une nouvelle anode à base de Ti ( $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7$ ), ii) la fabrication de composites carbonés et enfin iii) une formulation d'électrolytes à base de carbonates stables sur un vaste domaine de potentiel. Ces résultats nous ont permis de décrocher une ANR-Descartes ainsi qu'un programme européen NAIADES reposant sur la chaîne électrochimique  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}/\text{Electrolyte}/\text{C}$ . Parmi les innovations effectuées au niveau de chacun des composants du système, nous soulignons trois avancées ayant fait l'objet de trois brevets :

- l'élaboration de carbones durs de hautes capacités en quelques minutes, par chauffage laser ;
- la démonstration, à l'encontre de toutes les croyances bien établies, de la possibilité de préparer des alliages  $\text{Na}_3\text{P}$  à température ambiante par broyage mécanique du Na, un métal très ductile et collant, avec du P, approche étendue à de nouvelles phases surchargées en sodium ( $\text{Na}_{3+x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ) ;
- l'utilisation de ces phases ( $\text{Na}_{3+x}\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ) comme réservoir de Na pour compenser l'irréversibilité associée au phénomène de formation de la SEI à l'électrode négative dans les batteries Na-ion, permettant ainsi une augmentation de leur efficacité énergétique d'au moins 15 %.

### Les systèmes Li(Na)-air

Nous étudions également en parallèle les systèmes Li-Air et Na-air dont les prouesses en matière de densités d'énergie théoriques sont très attrayantes mais non atteignables à ce jour en raison de verrous technologiques majeurs restant à lever au niveau de l'électrode à oxygène de l'électrolyte ainsi que de l'électrode de Si. Des approches fondamentales sont menées pour élucider les mécanismes de nucléation/croissance des peroxydes de lithium ( $\text{Li}_2\text{O}_2$ ) ou superoxydes de sodium ( $\text{NaO}_2$ ) résultant respectivement de la réduction électrochimique de  $\text{O}_2$  par le Li ou le Na. Ainsi, nous avons montré que la formation de ces espèces peut avoir lieu soit en solution, soit par réaction à l'état solide. Ces connaissances fondamentales fournissent des critères pertinents (nombre donneur, concentration en sels) pour concevoir des électrolytes avancés pour batteries Li et Na-air.

En dehors de ces études fondamentales et de nos tentatives de remplacer l'électrode de Li par une électrode de Si dans les cellules Li-air, un autre aspect de

nos recherches vise à tirer profit de la haute réactivité de l'ion superoxyde  $O_2^-$  vis-à-vis des espèces carbonatées et en particulier vis-à-vis du  $CO_2$ , permettant ainsi de capturer le  $CO_2$  et de le transformer en une source d'énergie.

#### CONVERSION DE L'ÉNERGIE : NOUVEAUX ÉLECTROCATALYSEURS

Ces travaux, partie intégrante de l'ERC ARPEMA, sont motivés par la découverte de l'activité redox dans les oxydes qui a ouvert une multitude d'opportunités incluant l'élaboration de meilleurs électrocatalyseurs pour l'électrolyse de l'eau. Nous avons ainsi pu mettre en évidence l'importance de l'activation du réseau d'oxygène de catalyseurs de type pérovskites pour la formation d'espèces de type peroxyde  $O_2^{2-}$  ou superoxyde  $O_2^-$  en surface. De plus, nous avons démontré que l'instabilité souvent observée pour les surfaces des catalyseurs les plus actifs s'explique par l'activation du réseau d'oxygène du catalyseur. Nous étudions actuellement des greffages de surface et l'utilisation de couches protectrices afin de pouvoir contrôler ces phénomènes et de pouvoir augmenter la durée de vie des catalyseurs présentant les meilleures activités électrocatalytiques.

#### PUBLICATIONS

PALACÍN M.R., SIMON P. et TARASCON J.M., « Nanomaterials for electrochemical energy storage: the good and the bad », *Acta Chimica Slovenica*, vol. 63, n° 3, 2016, p. 417-423.

ZHANG B., KANG F., TARASCON J.-M. et KIM J.-K., « Recent advances in electrospun carbon nanofibers and their application in electrochemical energy storage », *Progress in Materials Science*, vol. 76, 2016, p. 319-380, DOI : 10.1016/j.pmatsci.2015.08.002.

SUN M., ROUSSE G., CORTE D.D., SAUBANÈRE M., DOUBLET M.-L. et TARASCON J.-M., « A fully ordered triplite,  $LiCuSO_4F$  », *Chemistry of Materials*, vol. 28, n° 6, 2016, p. 1607-1610, DOI : 10.1021/acs.chemmater.5b04478.

SUN M., ROUSSE G., SAUBANÈRE M., DOUBLET M.-L., DALLA CORTE D. et TARASCON J.-M., «  $A_2VO(SO_4)_2$  (A = Li, Na) as electrodes for Li-Ion and Na-Ion batteries », *Chemistry of Materials*, vol. 28, n° 18, 2016, p. 6637-6643, DOI : 10.1021/acs.chemmater.6b02759.

PEREZ A.J., BATUK D., SAUBANÈRE M., ROUSSE G., FOIX D., MCCALLA E., BERG E.J., DUGAS R., H. W. VAN DEN BOS K., DOUBLET M.-L., GONBEAU D., ABAKUMOV A.M., VAN TENDELOO G. et TARASCON J.-M., « Strong oxygen participation in the redox governing the structural and electrochemical properties of Na-Rich layered oxide  $Na_2IrO_3$  », *Chemistry of Materials*, vol. 28, n° 22, 2016, p. 8278-8288, DOI : 10.1021/acs.chemmater.6b03338.

LANDER L., REYNAUD M., RODRÍGUEZ-CARVAJAL J., TARASCON J.-M. et ROUSSE G., « Magnetic structures of orthorhombic  $Li_2M(SO_4)_2$  (M = Co, Fe) and  $Li_xFe(SO_4)_2$  (x = 1, 1.5) phases », *Inorganic Chemistry*, vol. 55, n° 22, 2016, p. 11760-11769, DOI : 10.1021/acs.inorgchem.6b01844.

STRAUSS F., ROUSSE G., SOUGRATI M.T., DALLA CORTE D.A., COURTY M., DOMINKO R. et TARASCON J.-M., « Synthesis, structure, and electrochemical properties of  $Na_3MB_5O_{10}$  (M = Fe, Co) containing  $M^{2+}$  in tetrahedral coordination », *Inorganic Chemistry*, vol. 55, n° 24, 2016, p. 12775-12782, DOI : 10.1021/acs.inorgchem.6b02070.

FOIX D., SATHIYA M., MCCALLA E., TARASCON J.-M. et GONBEAU D., « X-ray photoemission spectroscopy study of cationic and anionic redox processes in high-capacity Li-Ion battery layered-oxide electrodes », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, n° 2, 2016, p. 862-874, DOI : 10.1021/acs.jpcc.5b10475.

- LUTZ L., YIN W., GRIMAUD A., ALVES DALLA CORTE D., TANG M., JOHNSON L., AZACETA E., SAROU-KANIAN V., NAYLOR A.J., HAMAD S., ANTA J.A., SALAGER E., TENA-ZAERA R., BRUCE P.G. et TARASCON J.-M., « High capacity Na–O<sub>2</sub> batteries: Key parameters for solution-mediated discharge », *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 120, n° 36, 2016, p. 20068-20076, DOI : 10.1021/acs.jpcc.6b07659.
- ZHANG B., ROUSSE G., FOIX D., DUGAS R., CORTE D.A.D. et TARASCON J.-M., « Microsized Sn as advanced anodes in glyme-based electrolyte for Na-Ion batteries », *Advanced Materials*, vol. 28, n° 44, 2016, p. 9824-9830, DOI : 10.1002/adma.201603212.
- ZHANG B., GHIMBEU C.M., LABERTY C., VIX-GUTERL C. et TARASCON J.-M., « Correlation between microstructure and Na storage behavior in Hard Carbon », *Advanced Energy Materials*, vol. 6, n° 1, 2016, DOI : 10.1002/aenm.201501588.
- SAUBANÈRE M., MCCALLA E., TARASCON J.-M., DOUBLET M.-L. « The Intriguing Question of Anionic Redox in High-Energy Density Cathodes for Li-Ion Batteries », *Energy Environ. Sci.*, vol. 9, 2016, p. 984-991.
- STRAUSS F., ROUSSE G., CORTE D.A.D., HASSINE M.B., SAUBANÈRE M., TANG M., VEZIN H., COURTY M., DOMINKO R. et TARASCON J.-M., « Electrochemical activity and high ionic conductivity of lithium copper pyroborate Li<sub>6</sub>CuB<sub>4</sub>O<sub>10</sub> », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, n° 22, 2016, p. 14960-14969, DOI : 10.1039/C6CP01581F.
- LANDER L., REYNAUD M., CARRASCO J., KATCHO N.A., BELLIN C., POLIAN A., BAPTISTE B., ROUSSE G. et TARASCON J.-M., « Unveiling the electrochemical mechanisms of Li<sub>2</sub>Fe(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> polymorphs by neutron diffraction and density functional theory calculations », *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 18, n° 21, 2016, p. 14509-14519, DOI : 10.1039/C6CP02175A.
- SHIVARAMAIAH R., LANDER L., NAGABHUSHANA G.P., ROUSSE G., TARASCON J.-M. et NAVROTSKY A., « Thermodynamic properties of polymorphs of fluorosulfate based cathode materials with exchangeable potassium ions », *ChemPhysChem*, vol. 17, n° 21, 2016, p. 3365-3368, DOI : 10.1002/cphc.201600960.
- ASSAT G., DELACOURT C., CORTE D.A.D. et TARASCON J.-M., « Practical assessment of anionic redox in Li-rich layered oxide cathodes: A mixed blessing for high energy Li-Ion batteries », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, n° 14, 2016, A2965-A2976, DOI : 10.1149/2.0531614jes.
- DUGAS R., ZHANG B., ROZIER P. et TARASCON J.M., « Optimization of Na-Ion battery systems based on polyanionic overlayers positive electrodes and carbon anodes », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, n° 6, 2016, A867-A874, DOI : 10.1149/2.0051605jes.
- DUGAS R., PONROUCH A., GACHOT G., DAVID R., PALACIN M.R. et TARASCON J.M., « Na reactivity toward carbonate-based electrolytes: The effect of FEC as additive », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, n° 10, 2016, A2333-A2339, DOI : 10.1149/2.0981610jes.
- LEPOIVRE F., GRIMAUD A., LARCHER D. et TARASCON J.-M., « Long-time and reliable gas monitoring in Li-O<sub>2</sub> batteries via a swagelok derived electrochemical cell », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, n° 6, 2016, A923-A929, DOI : 10.1149/2.0421606jes.
- LEPOIVRE F., LARCHER D. et TARASCON J.-M., « Electrochemical activation of silica for enhanced performances of SI-based electrodes », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, n° 13, 2016, A2791-A2796, DOI : 10.1149/2.1221613jes.
- MIRVAUX B., RECHAM N., MIOT J., COURTY M., BERNARD S., BEYSSAC O., DAVOISNE C., SOUGRATI M., DEMORTIÈRE A., GUYOT F., TARASCON J.M. et LARCHER D., « Iron phosphate/bacteria composites as precursors for textured electrode materials with enhanced electrochemical properties », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, n° 10, 2016, A2139-A2148, DOI : 10.1149/2.0101610jes.
- TUŁODZIECKI M., TARASCON J.-M., TABERNA P.-L. et GUÉRY C., « Non-equilibrium ionic liquid-electrode interface at elevated temperature and its influence on Co<sup>2+</sup> reduction

process », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 163, n° 8, 2016, D355-D365, DOI : 10.1149/2.0101608jes.

ZHANG B., DUGAS R., ROUSSE G., ROZIER P., ABAKUMOV A.M. et TARASCON J.-M., « Insertion compounds and composites made by ball milling for advanced sodium-ion batteries », *Nature Communications*, vol. 7, 2016, 10308, DOI : 10.1038/ncomms10308.

TANG M., SAROU-KANIAN V., MELIN P., LERICHE J.-B., MÉNÉTRIER M., TARASCON J.-M., DESCHAMPS M. et SALAGER E., « Following lithiation fronts in paramagnetic electrodes with in situ magnetic resonance spectroscopic imaging », *Nature Communications*, vol. 7, 2016, 13284, DOI : 10.1038/ncomms13284.

GRIMAUD A., HONG W.T., SHAO-HORN Y. et TARASCON J.-M., « Anionic redox processes for electrochemical devices », *Nature Materials*, vol. 15, n° 2, 2016, p. 121-126, DOI : 10.1038/nmat4551.

GREY C.P. et TARASCON J.M., « Sustainability and in situ monitoring in battery development », *Nature Materials*, vol. 16, n° 1, 2017, p. 45-56, DOI : 10.1038/nmat4777.

GRIMAUD A. et TARASCON J.-M., « Les batteries : évolution et vision », *L'actualité chimique*, vol. 408-409, 2016, p. 24-29.

GRIMAUD A., DEMORTIÈRE A., SAUBANÈRE M., DACHRAOUI W., DUCHAMP M., DOUBLET M.-L. et TARASCON J.-M., « Activation of surface oxygen sites on an iridium-based model catalyst for the oxygen evolution reaction », *Nature Energy*, vol. 2, 2016, 16189, DOI : 10.1038/nenergy.2016.189.

ROUSSE G., RADTKE G., KLEIN Y. et AHOUARI H., « Long-range antiferromagnetic order in malonate-based compounds  $\text{Na}_2\text{M}(\text{H}_2\text{C}_3\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (M = Mn, Fe, Co, Ni) », *Dalton Transactions*, vol. 45, n° 6, 2016, p. 2536-2548, DOI : 10.1039/C5DT04527D.

ROUSSE G. et RODRÍGUEZ-CARVAJAL J., « Oxalate-mediated long-range antiferromagnetism order in  $\text{Fe}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  », *Dalton Transactions*, vol. 45, n° 36, 2016, p. 14311-14319, DOI : 10.1039/C6DT02740G.

BORGHETTI P., MERIGGIO E., ROUSSE G., CABAILH G., LAZZARI R. et JUPILLE J., « Photoemission fingerprints for structural identification of titanium dioxide surfaces », *The Journal of Physical Chemistry Letters*, vol. 7, n° 16, 2016, p. 3223-3228, DOI : 10.1021/acs.jpcclett.6b01301.

VERGER L., DARGAUD O., ROUSSE G., COTTE M. et CORMIER L., « The stability of gahnite doped with chromium pigments in glazes from the French manufacture of Sèvres », *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 100, n° 1, 2016, p. 86-95, DOI : 10.1111/jace.14452.

VERGER L., DARGAUD O., ROUSSE G., ROZSÁLYI E., JUHIN A., CABARET D., COTTE M., GLATZEL P. et CORMIER L., « Spectroscopic properties of  $\text{Cr}^{3+}$  in the spinel solid solution  $\text{ZnAl}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$  », *Physics and Chemistry of Minerals*, vol. 43, n° 1, 2016, p. 33-42, DOI : 10.1007/s00269-015-0771-8.

HUAN T.N., PRAKASH P., SIMON P., ROUSSE G., XU X., ARTERO V., GRAVEL E., DORIS E. et FONTECAVE M., «  $\text{CO}_2$  reduction to CO in water: carbon nanotube-gold nanohybrid as a selective and efficient electrocatalyst », *ChemSusChem*, vol. 9, n° 17, 2016, p. 2317-2320, DOI : 10.1002/cssc.201600597.

HENDON C.H., BONNEFOY J., QUADRELLI E.A., CANIVET J., CHAMBERS M.B., ROUSSE G., WALSH A., FONTECAVE M. et MELLOTT-DRAZNIKS C., « A simple and non-destructive method for assessing the incorporation of bipyridine dicarboxylates as linkers within metal-organic frameworks », *Chemistry - A European Journal*, vol. 22, n° 11, 2016, p. 3713-3718, DOI : 10.1002/chem.201600143.

LARCHER D. et TARASCON J.-M., « The lithium ion », in G.S. MALHI, M. MASSON et F. BELLIVIER (dir.), *The Science and Practice of Lithium Therapy*, Cham, Springer International Publishing, 2017, p. 3-23, DOI : 10.1007/978-3-319-45923-3\_1.

- CHOTARD J.-N., ROUSSE G., DAVID R., MENTRÉ O., COURTY M. et MASQUELIER C., « Discovery of a Sodium-Ordered Form of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  below Ambient Temperature », *Chemistry of Materials*, vol. 27, n° 17, 2015, p. 5982-5987, DOI : 10.1021/acs.chemmater.5b02092.
- DOUBLET M.-L., SAUBANERE M., MCCALLA E., TARASCON J.-M. et DOUBLET M.-L., « The intriguing question of anionic redox in high-energy density cathodes for Li-ion batteries », *Energy & Environmental Science*, vol. 9, n° 3, 2016, p. 984-991, DOI : 10.1039/C5EE03048J.
- LANDER L., ROUSSE G., ABAKUMOV A.M., SOUGRATI M., TENDELOO G. van et TARASCON J.-M., « Structural, electrochemical and magnetic properties of a novel  $\text{KFeSO}_4\text{F}$  polymorph », *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, n° 39, 2015, p. 19754-19764, DOI : 10.1039/C5TA05548B.
- MCCALLA E., ABAKUMOV A.M., SAUBANÈRE M., FOIX D., BERG E.J., ROUSSE G., DOUBLET M.-L., GONBEAU D., NOVÁK P., VAN TENDELOO G., DOMINKO R. et TARASCON J.-M., « Visualization of O-O peroxy-like dimers in high-capacity layered oxides for Li-ion batteries », *Science (New York, N.Y.)*, vol. 350, n° 6267, 2015, p. 1516-1521, DOI : 10.1126/science.aac8260.
- ROZIER P. et TARASCON J.-M., « Li-rich layered oxide cathodes for next-generation Li-ion batteries: Chances and challenges », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 162, n° 14, 2015, A2490A2499, DOI : 10.1149/2.0111514jes.
- SUBBAN C.V., ROUSSE G., VANNIER R.-N., LABERTY-ROBERT C., BARBOUX P. et TARASCON J.-M., « Search for Li-electrochemical activity and Li-ion conductivity among lithium bismuth oxides », *Solid State Ionics*, vol. 283, 2015, p. 68-74, DOI : 10.1016/j.ssi.2015.10.016.
- TARASCON J.-M., *Chimie du solide et énergie. Exemples et avenir d'une science millénaire. Leçon inaugurale prononcée le jeudi 23 janvier 2014*, Paris, Collège de France, 2015, coll. « Leçons inaugurales », n° 243, DOI : 10.4000/books.cdf.3698, <http://books.openedition.org/cdf/3698>.