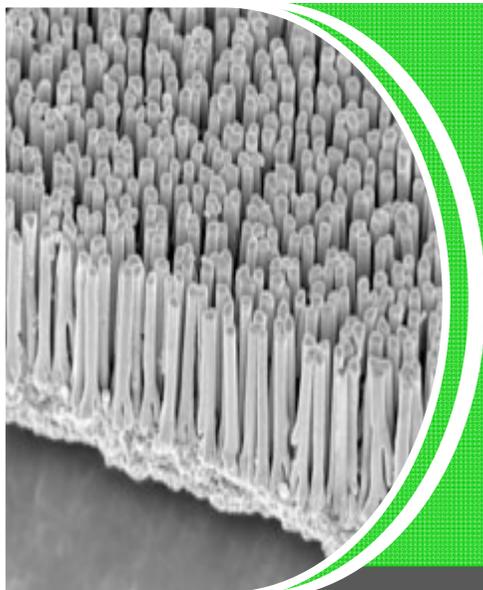




COLLÈGE
DE FRANCE
— 1539 —

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

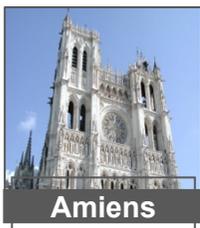
Chaire annuelle – Année académique 2010-2011



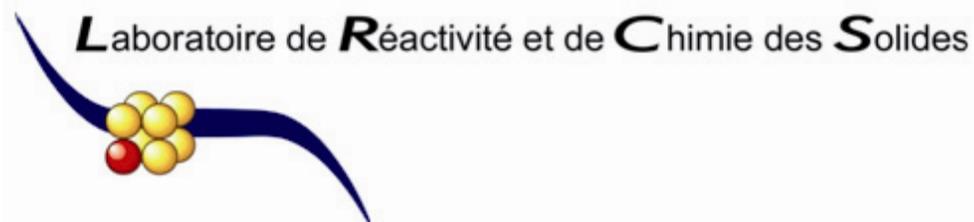
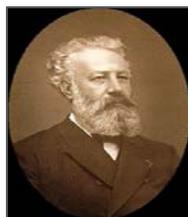
Matériaux pour l'énergie introduction et quelques aspects de synthèse

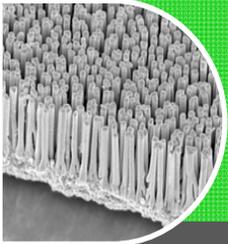
26 Janvier 2011

Prof. Jean-Marie Tarascon

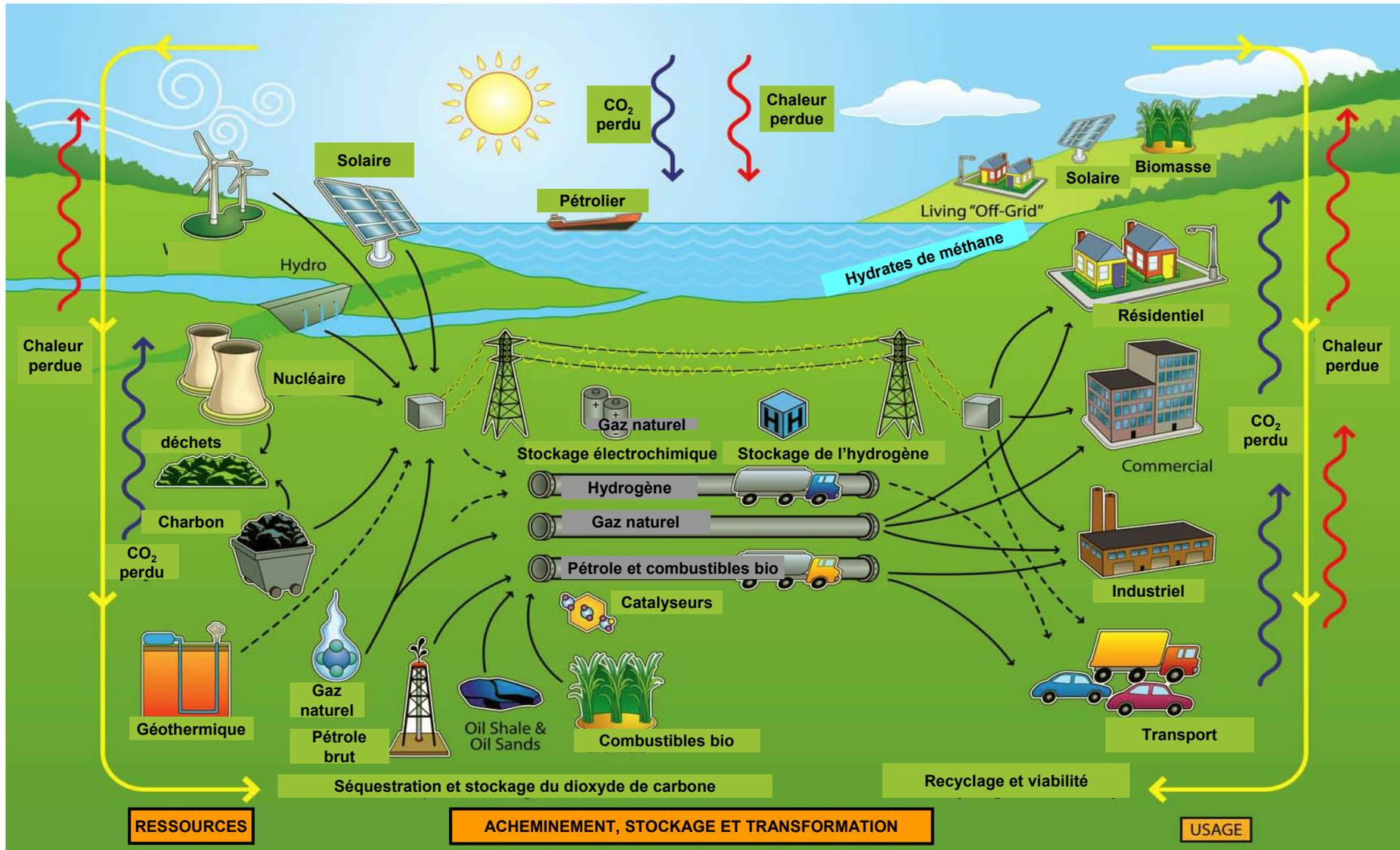


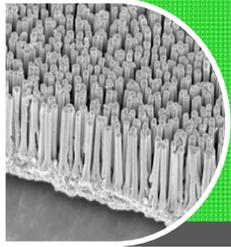
Amiens



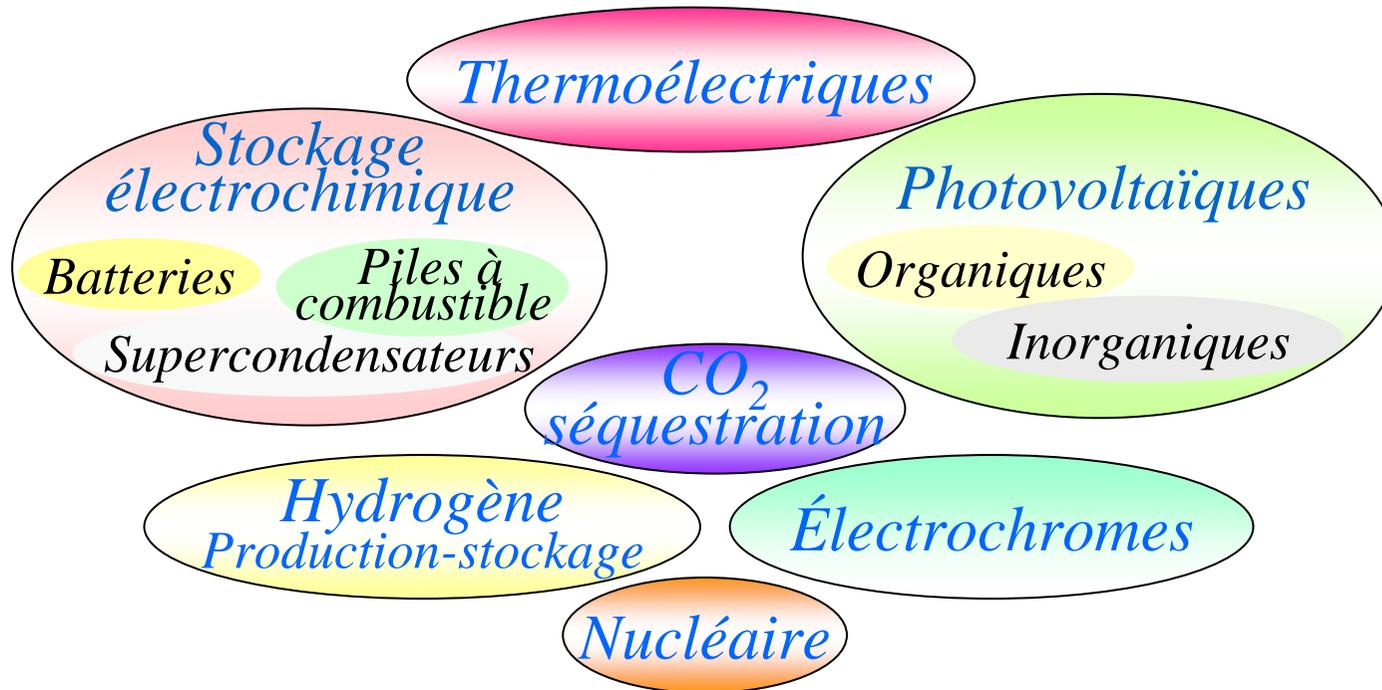


Le paysage de l'énergie





Différents secteurs de l'énergie: Un problème de matériaux

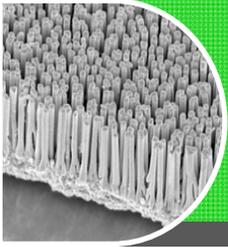


➤ *« Les matériaux sont essentiels quelles que soient les approches considérées, besoins constants de matériaux + performants »*

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

DARPA (circa 1960)

Matériaux pour l'énergie du futur: Défis



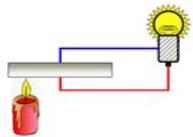
Au niveau des matériaux

Matériaux à propriétés multiples voire antinomiques

• Thermoélectriques

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

à Conflicting material properties !



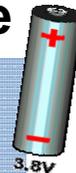
S: Seebeck coefficient
 σ : Electrical conductivity
 κ : Thermal conductivity



• Stockage électrochimique

Critères pour le matériau d'électrode idéal :

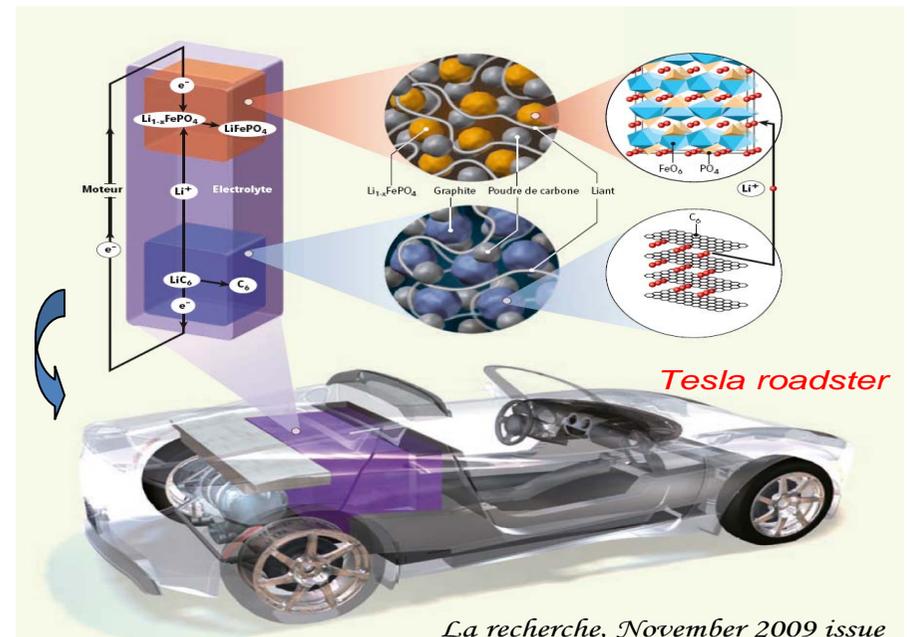
- ✓ Conduction électronique élevée
- ✓ Diffusion rapide des ions
- ✓ Sites cristallographiques vacants
- ✓ Grandes particules



Au niveau des systèmes

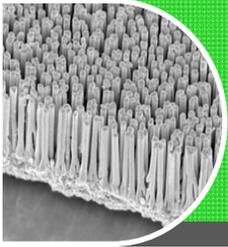
Matériaux  Applications

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

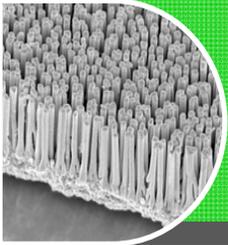
"Design" de
nouveaux
matériaux

Intuition

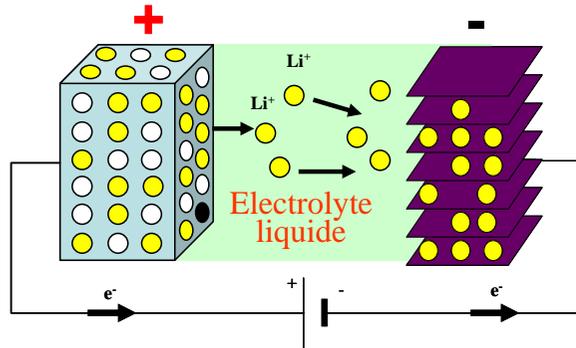
- Composition chimique, structure
- Morphologie via différents procédés d'élaboration

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

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



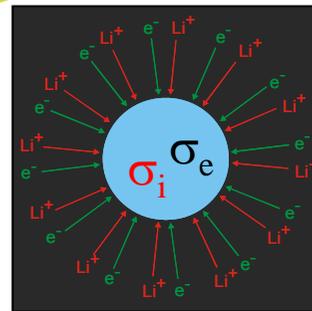
Matériaux pour le stockage électrochimique: Batteries



Matériaux adaptés à une chimie d'insertion



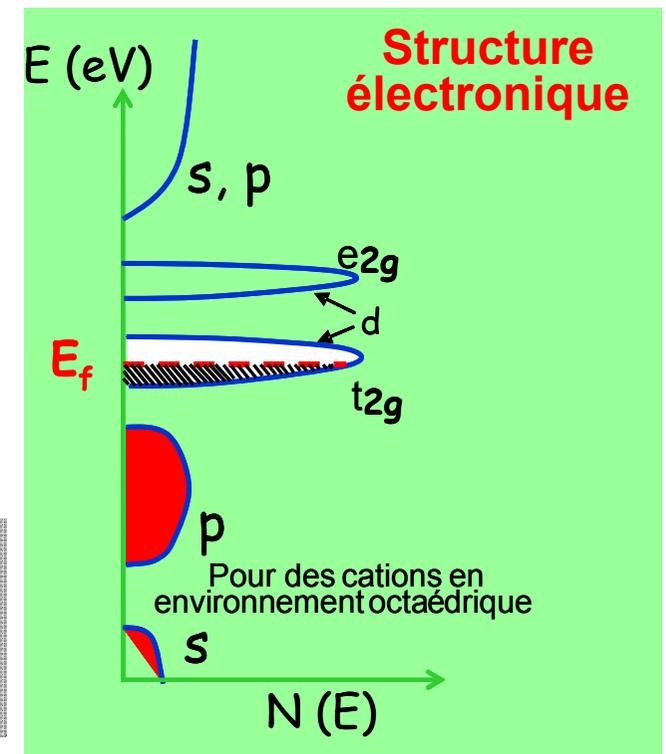
La dualité ions-électrons



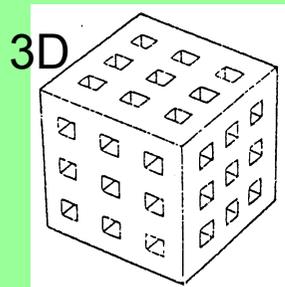
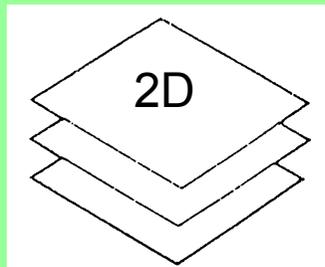
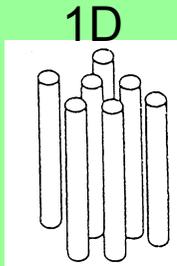
Matériaux possédant une conductivité ionique et électronique

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

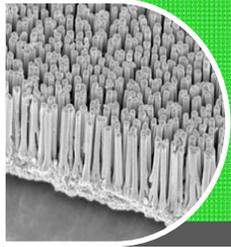
Nbr d' e- ou Li+ (pointing to Δx)
Masse Molaire (kg) (pointing to M)



Structure cristallographique



Structures ouvertes (tunnels, feuillets, ..)



Chimie de l'état solide préparatoire

≠ approches

➤ Méthodes classiques (hautes températures)

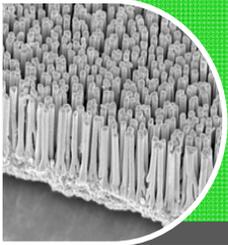
- Mobilité importante des réactants
- Le mécanisme de réaction est mis de côté
- Phases prévues par les considérations thermodynamiques sont obtenues

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

➤ Chimie douce (Basses températures)

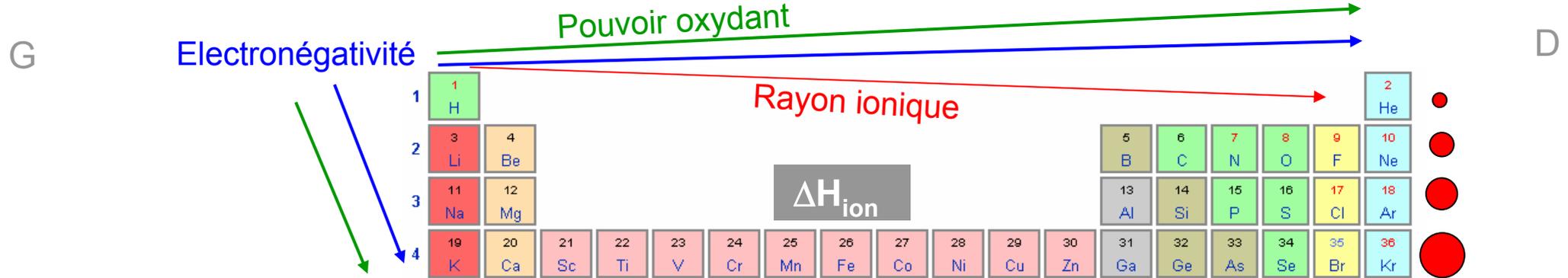
- permet la préparation de composés métastables
- mène à une relation structurelle étroite entre le produit de départ et le produit final

(LiFePO_4 , LiFePO_4F , $\text{Li}(\text{Na})\text{MSO}_4\text{F}$, TiO_2 (B))

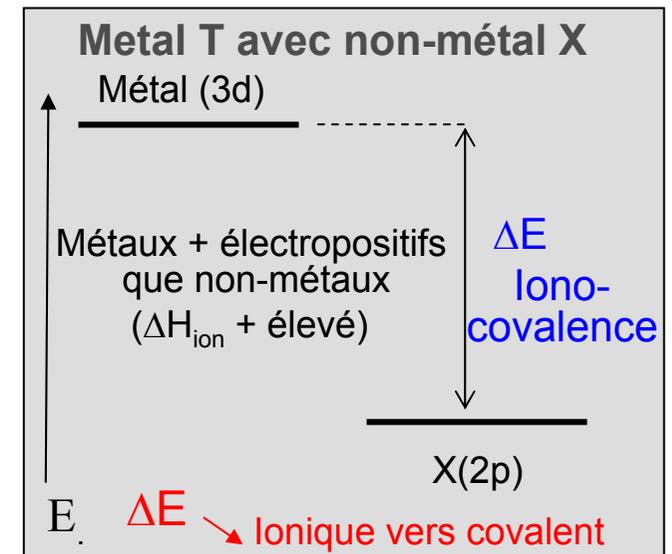
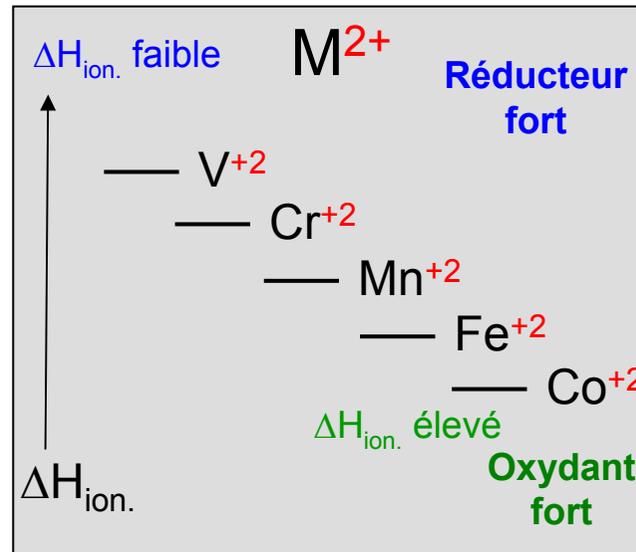
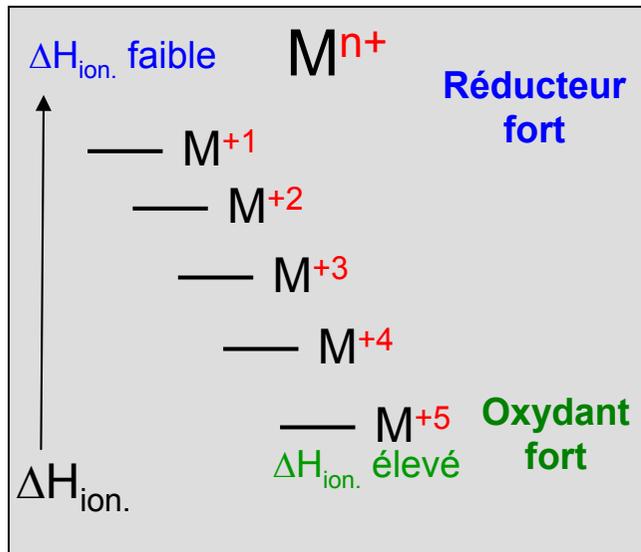


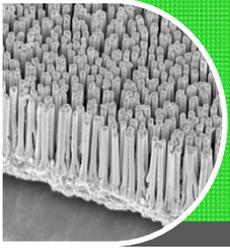
"Design" de nouveaux matériaux: Fondamentaux quelques grandes lignes; les 10 commandements

➤ Surfer avec le tableau périodique



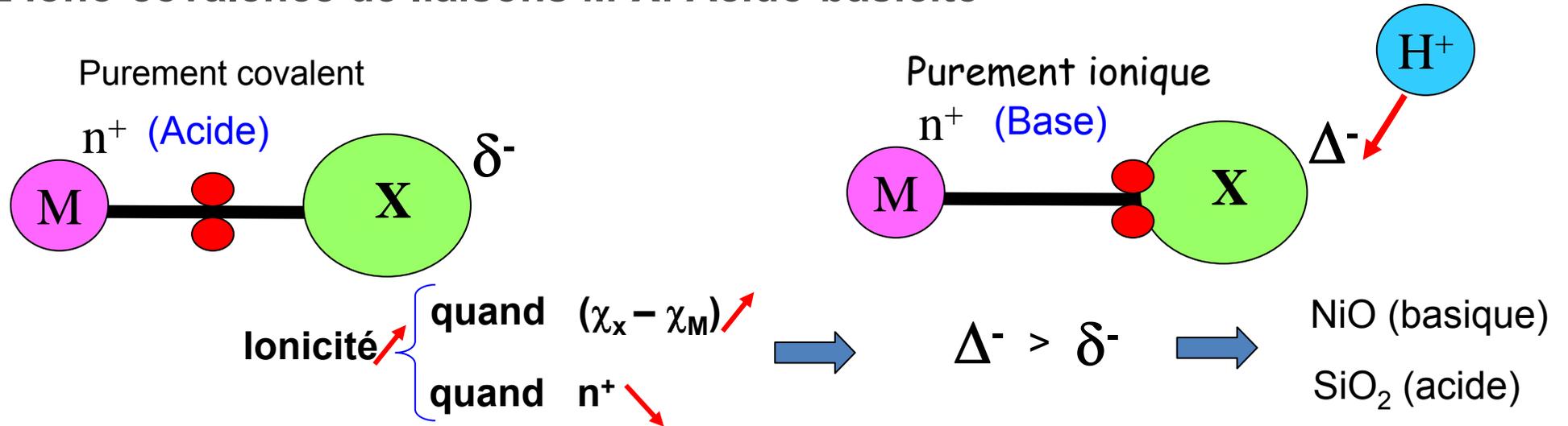
➤ Propriétés oxydo-réductrices



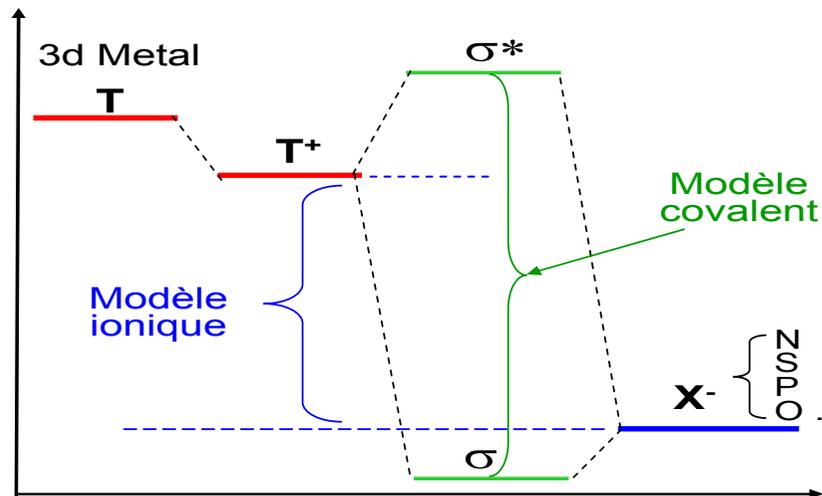


"Design" de nouveaux matériaux: Fondamentaux quelques règles générales

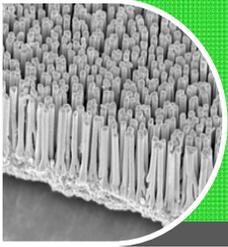
➤ L'iono-covalence de liaisons M-X: Acido-basicité



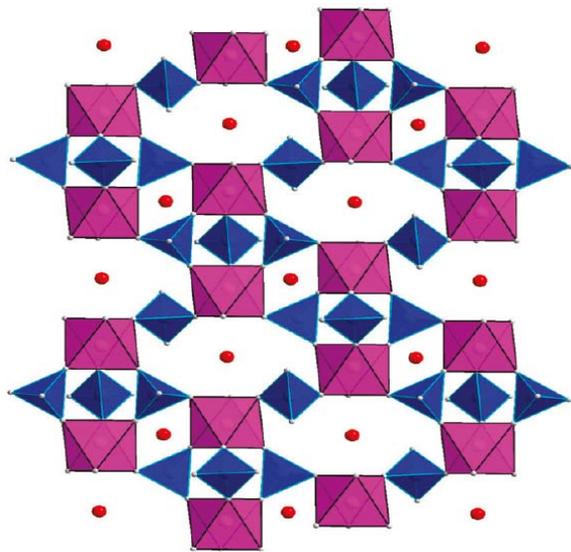
➤ Diagramme d'orbitales



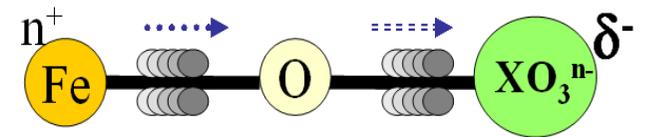
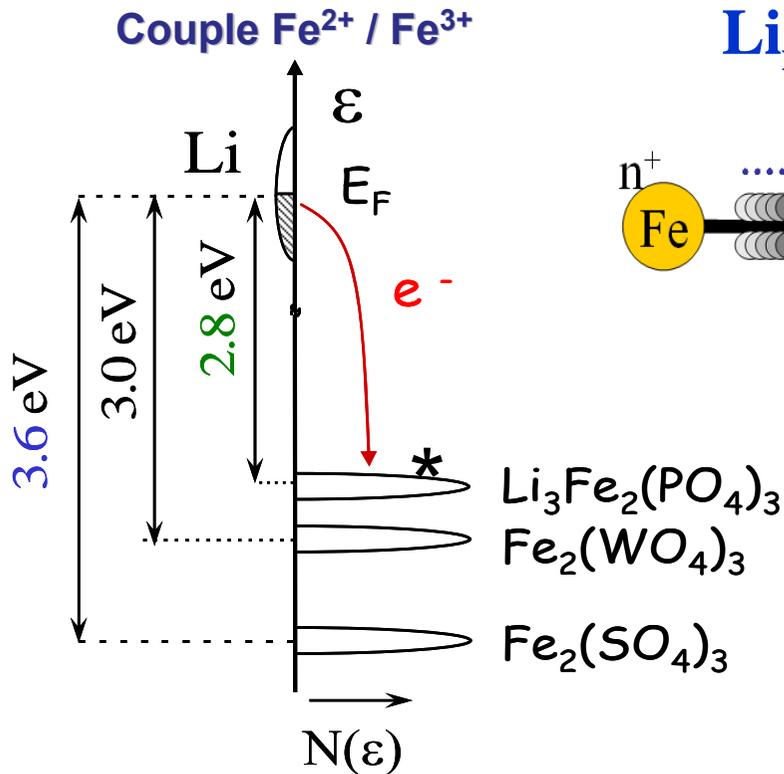
- Oxyde basique s'il donne un sel dont le métal est le cation
 $MnO \rightarrow Mn^{2+}SO_4^{2-}$
- Oxyde acide s'il donne un oxysel ou l'oxoanion correspondant contient le métal de l'oxyde
 $Mn_2O_7 \rightarrow [MnO_4]^-$



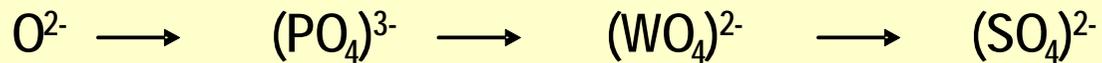
Effet inductif: un outil efficace dans la recherche de nouveaux matériaux à hauts potentiels



Charpente
NASICON

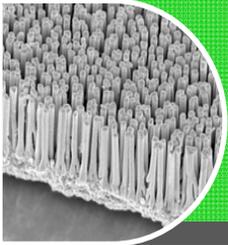


L'effet inductif...
(Goodenough, 1988)



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

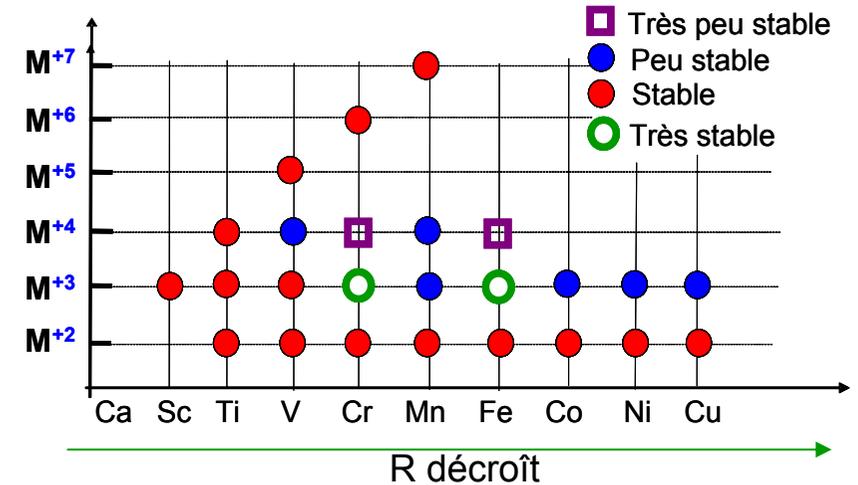
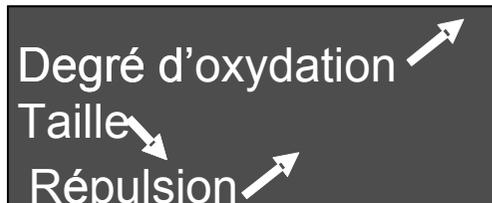
➤ • Potentiel vs. Li/Li+ augmente en conséquence



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

➤ Stabilité des ions: quelques tendances

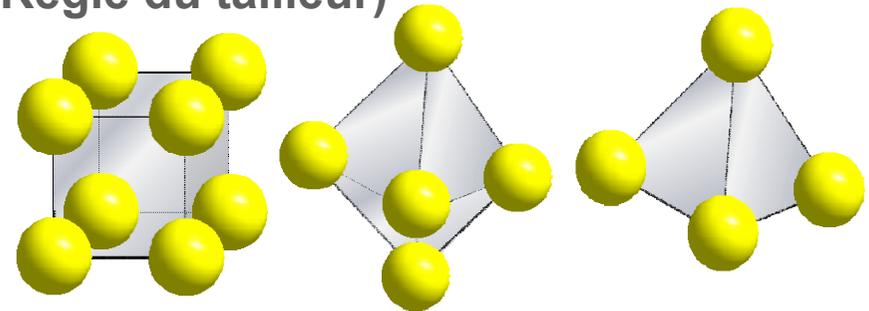
→ Degrés d'oxydations élevés
moins stables vers la droite



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

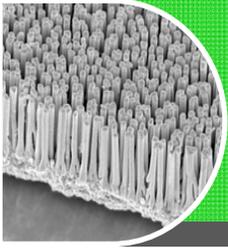
$R_T / R_F < 0.732$ Passe de 8 à 6,

$R_T / R_F < 0.414$ Passe de 6 à 4



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

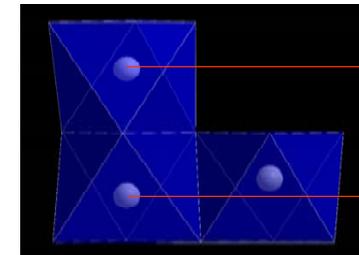
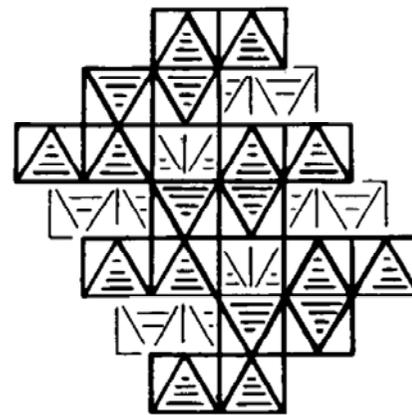
$R_{ion} Se > S > O \longrightarrow$ Pression moindre \longrightarrow Degré d'oxydation plus faible



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

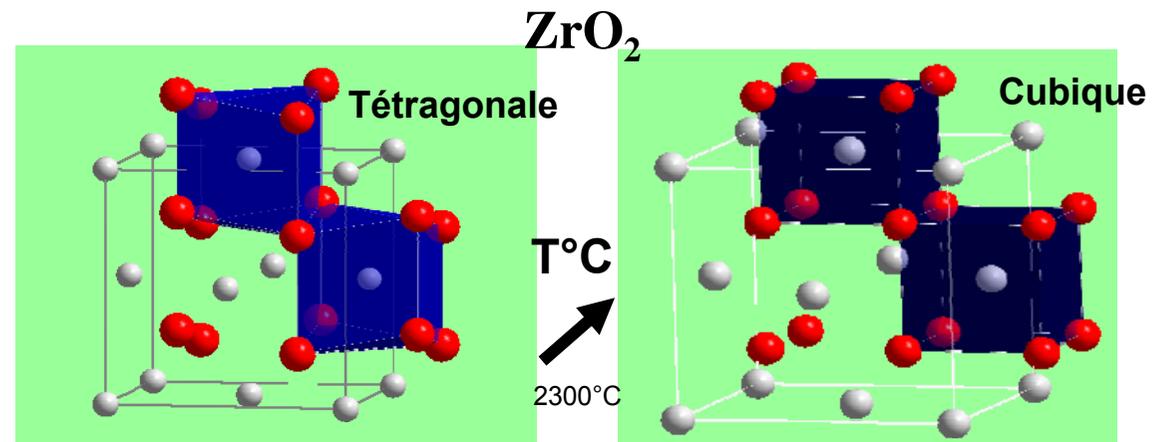


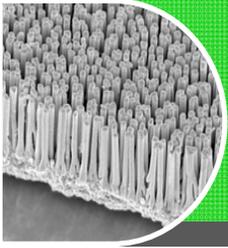
Basse température (<170K)
Monoclinique
Isolant

$d_{v,v}$
2.76 Å
2.70 Å

Température (>170K)
hexagonale
Conducteur métallique

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



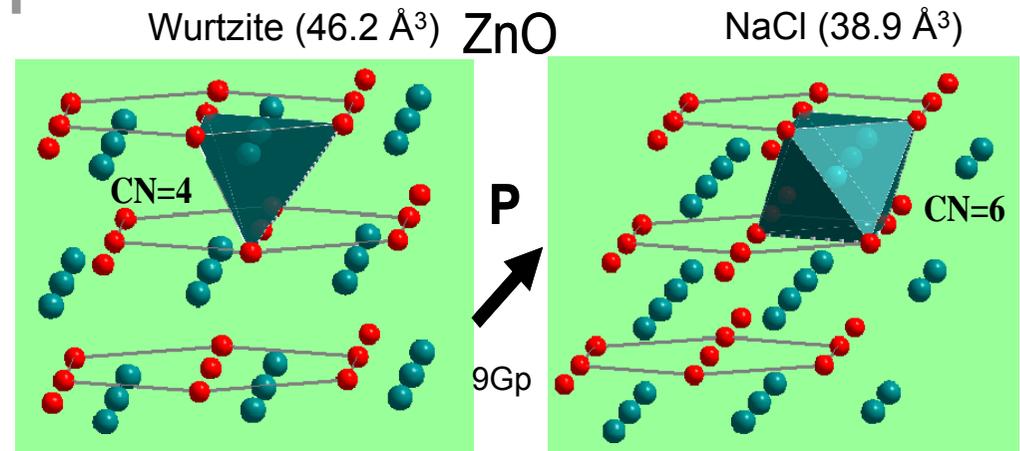


Polymorphisme dans les composés inorganiques:

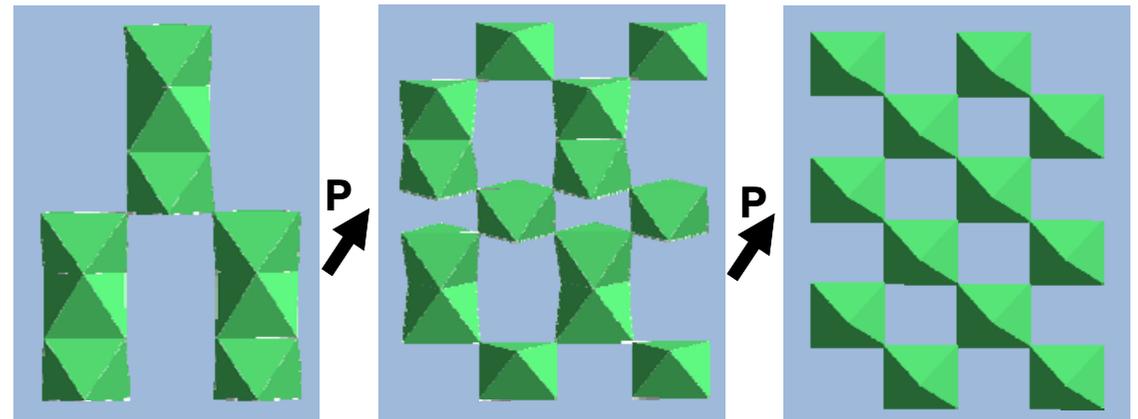
Quelques lignes générales sur l'effet de T et de P

➤ Augmentation de la pression

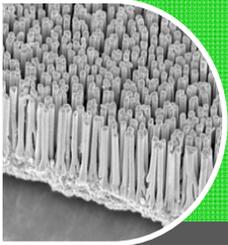
- Densité de la structure augmente ainsi que le nombre de coordination (Ex: ZnO)
9GP à T_{amb} à l'air



- 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

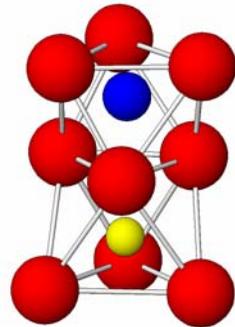
Moyens de jouer avec P et T

➤ Aspect physique

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

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

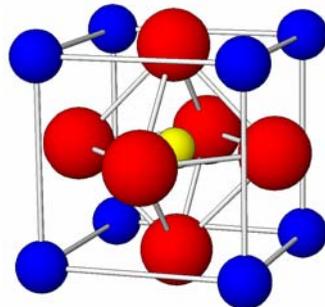
Terre



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

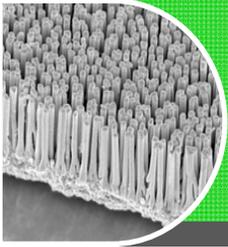
➤ Changement de phase

- 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'ionicité
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^+ ↗

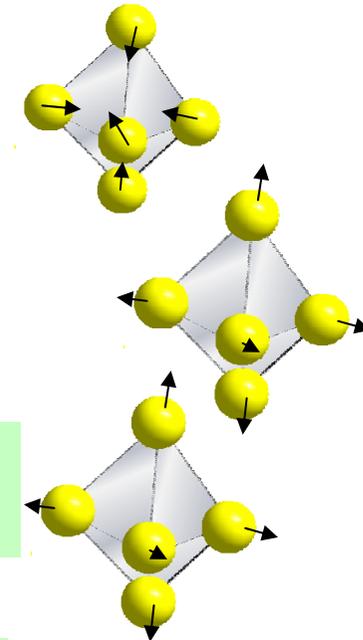
▶ Atmosphère: Réductrice (Ar/H_2)

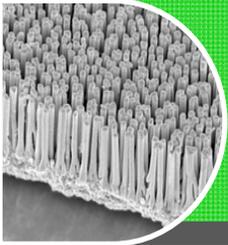
✓ Dilatation de l'octaèdre → augmentation de n^+ ↘

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

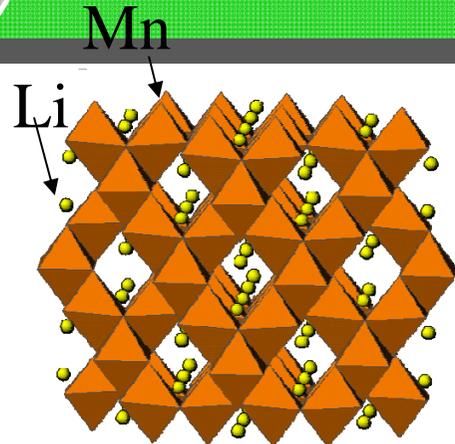
✓ Trempe favorisera n^+ plus faible

▶ Température et Pression: Effets opposés sur n^+

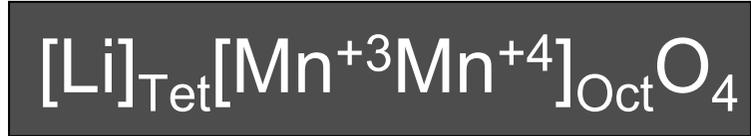




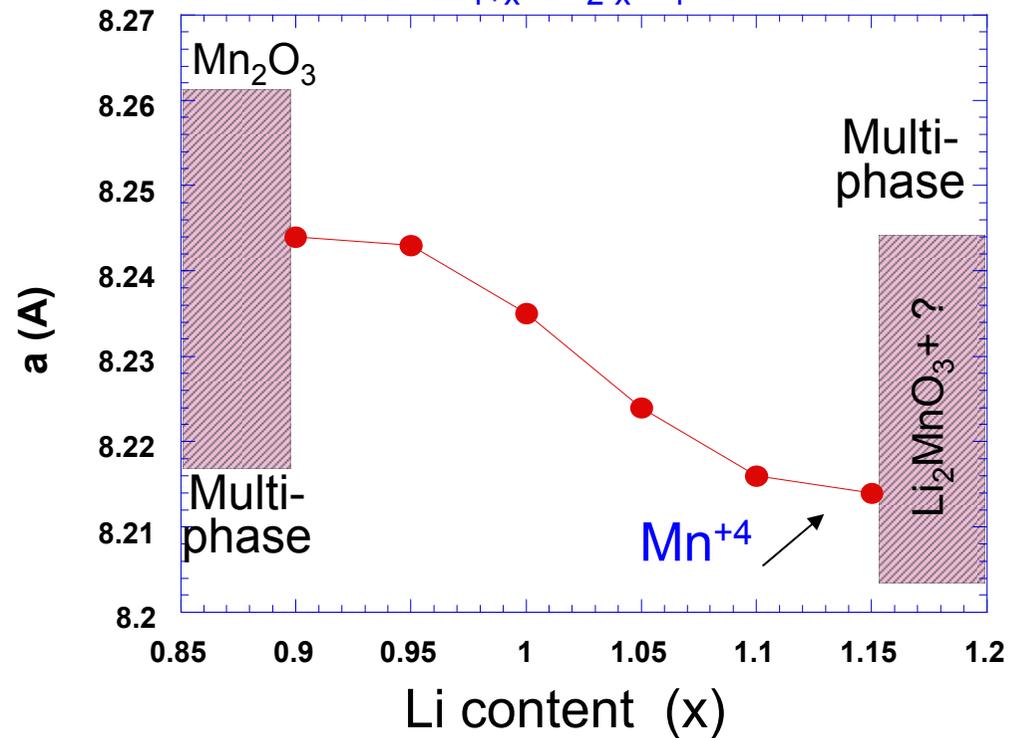
LiMn₂O₄ cas d'école pour synthèse céramique



Structure spinelle

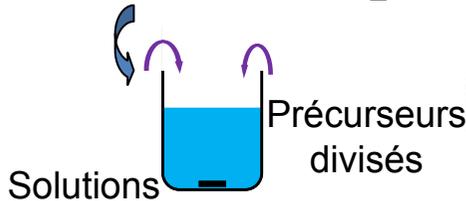
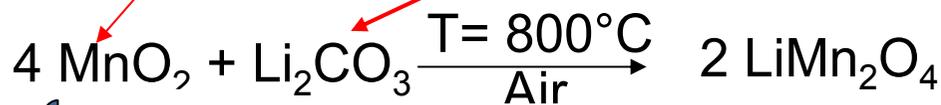
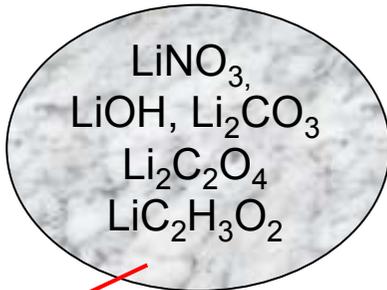
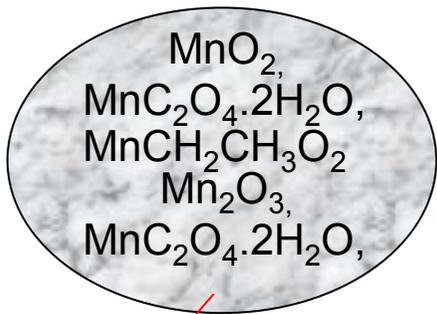


Variation de a en fonction de x

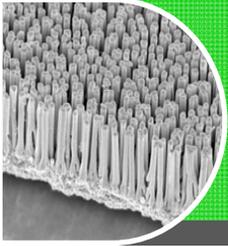


Mn sources:

Li sources:



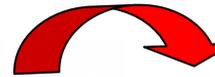
Broyage



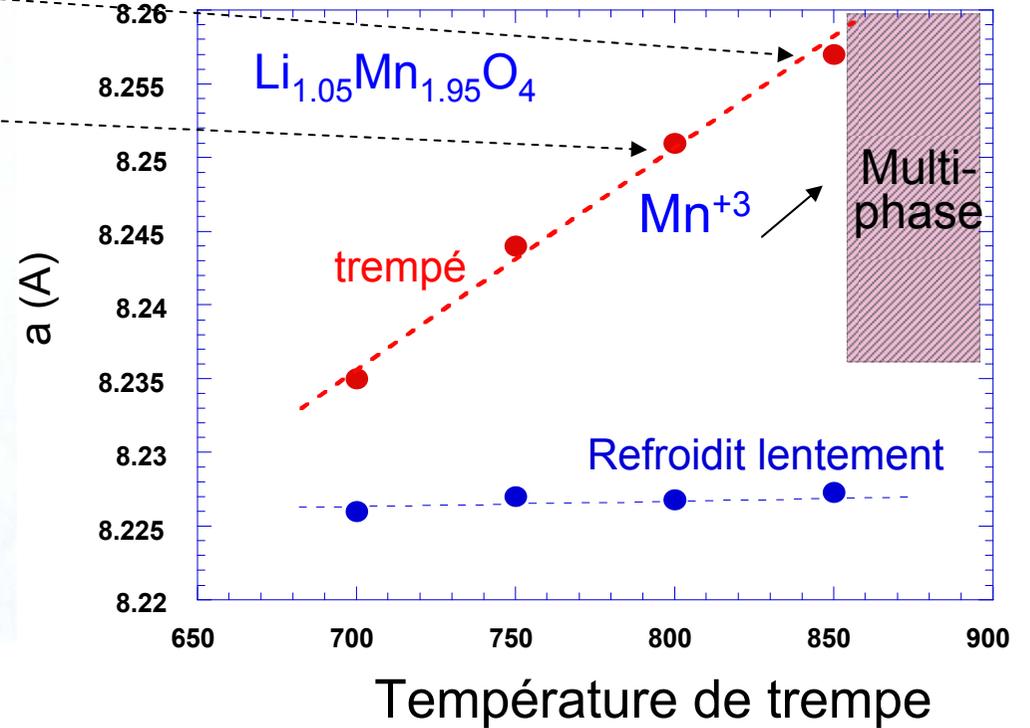
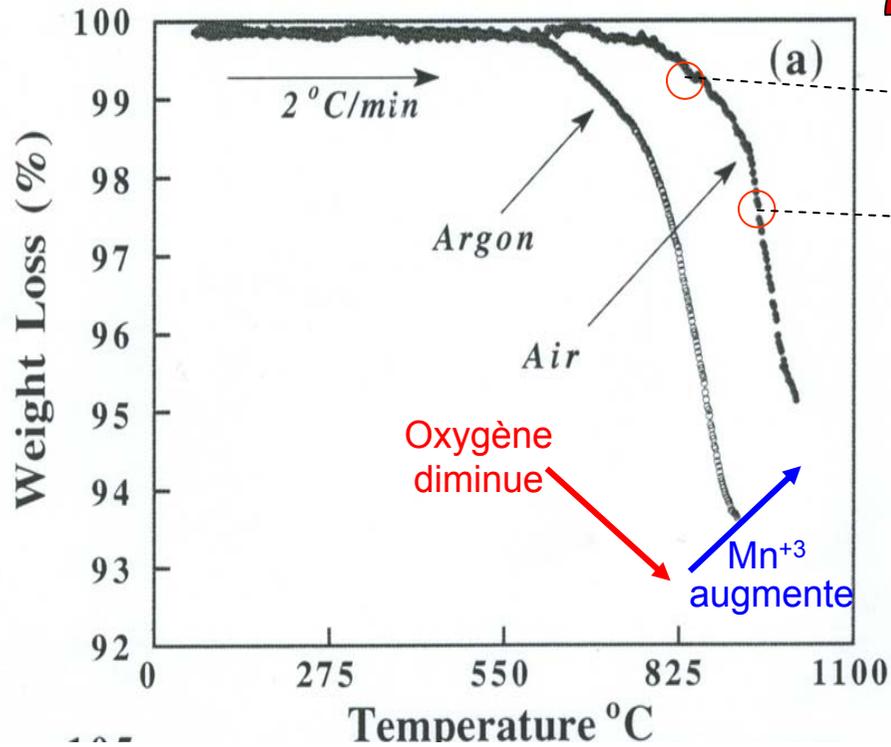
Traitements thermiques de LiMn_2O_4

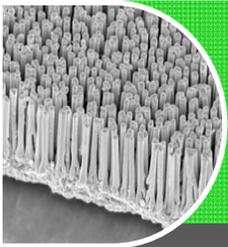
Mise en évidence de la non-stoichiométrie en oxygène

TREMPE



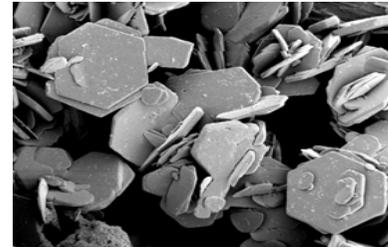
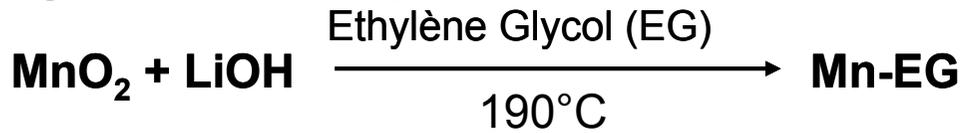
Variation de a selon la vitesse de refroidissement





Synthèse de LiMn_2O_4 à morphologie et porosité contrôlées

➤ Synthèse d'un précurseur à base de Mn



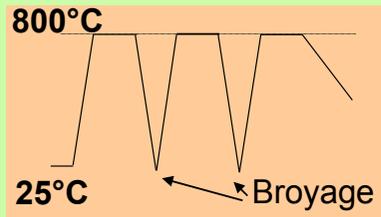
Morphologie en Plaquettes

➤ Synthèse d'un précurseur à base de Li

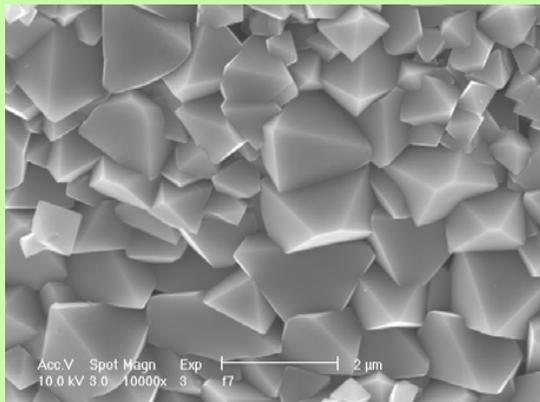


Temps de préparation : 3 jours

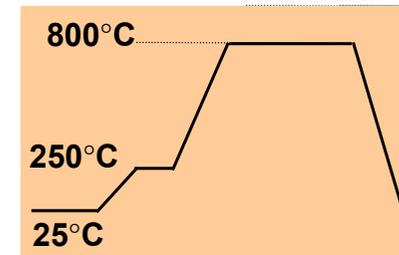
Voie classique



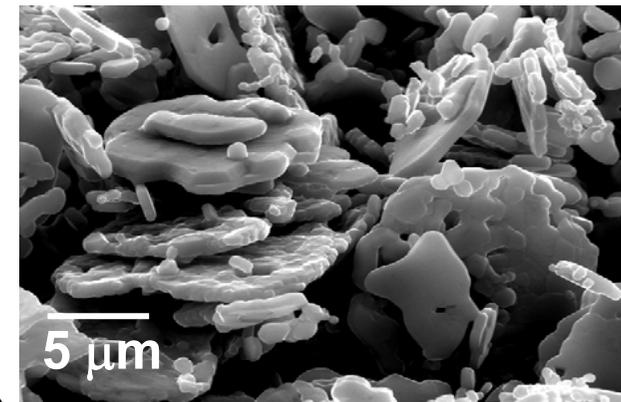
S = 0,8 m²/g



Pyrolyse d'un mélange Mn-EG/Li-EG

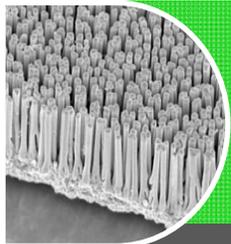


Temps de préparation : 1 jour



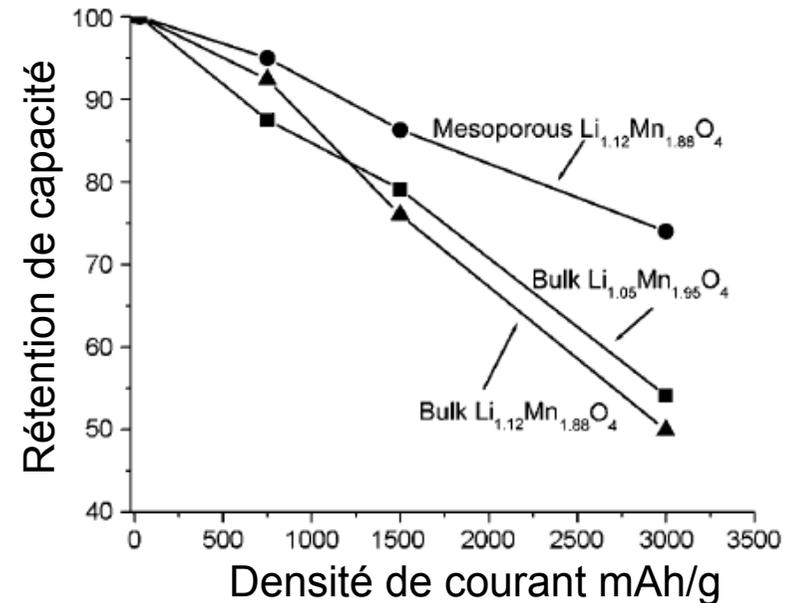
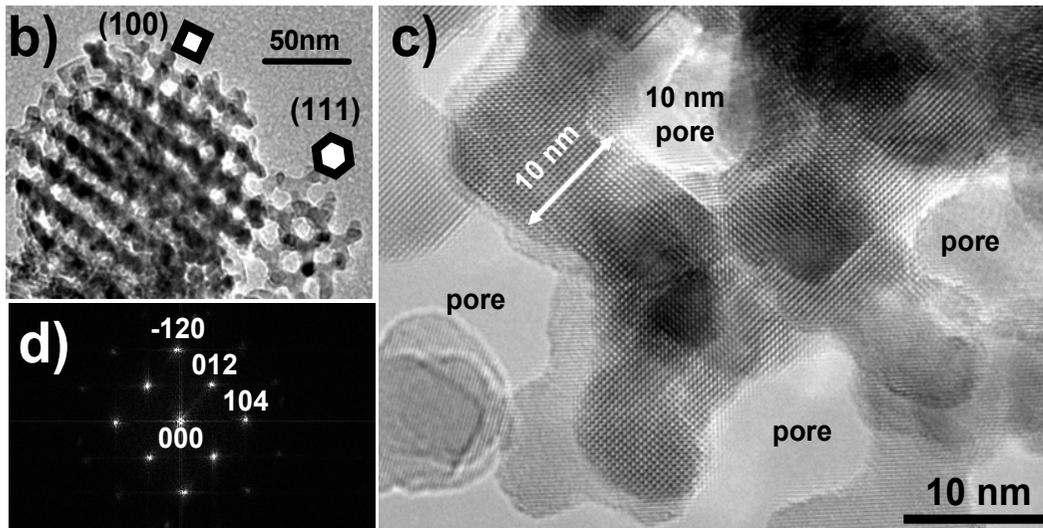
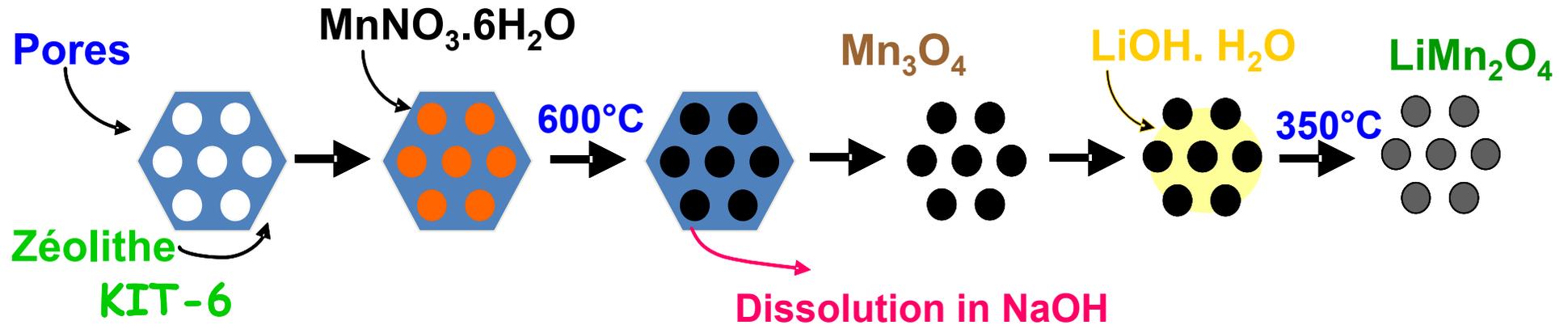
S = 1m²/g

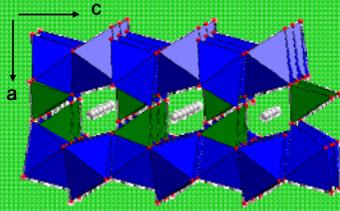
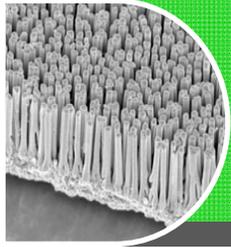
Larcher et al. (2002)



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, .)
 $500^\circ\text{C} < T < 800^\circ\text{C}$
 $T >$ formation de Fe_2P
- (Ar/ H_2) ou (N_2/H_2)

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

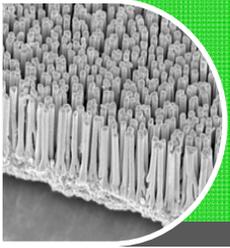
→ Sous atmosphère trop réductrice (mélanges Ar/ H_2), $T < 600^\circ\text{C}$ $\text{Fe}^{+2} \rightarrow \text{Fe}^0$

→ 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

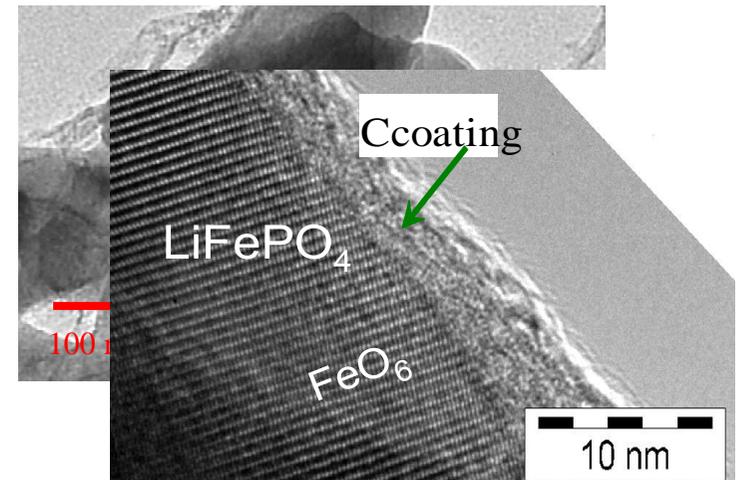
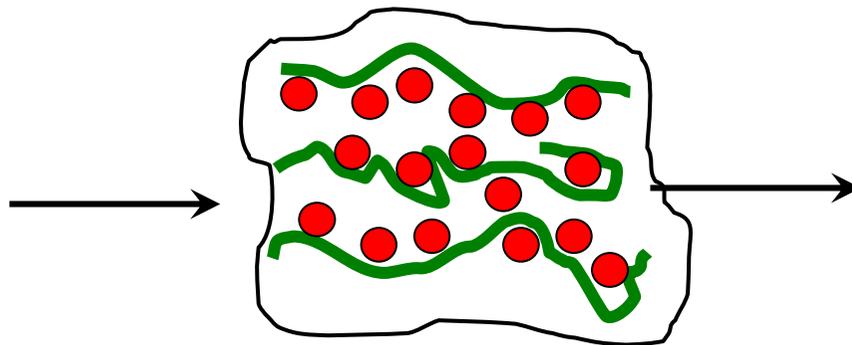
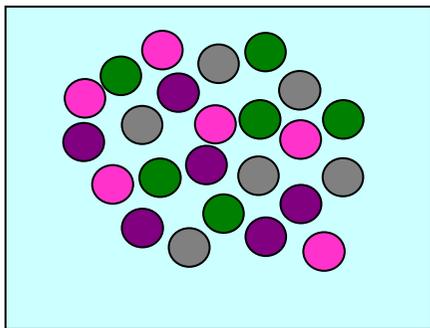


Synthèse Céramique de LiFePO_4 par un procédé dérivé de la méthode Pechini

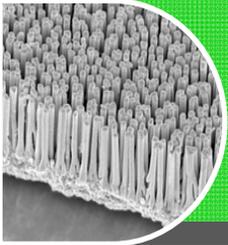
Deux réactions interdépendantes à partir de précurseurs
mélangés dans H_2O



Monomères \longrightarrow Polymères \longrightarrow 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

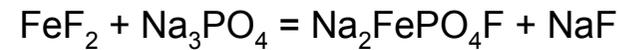
Tube d'acier scellé au four à arc

➤ Technique Classique

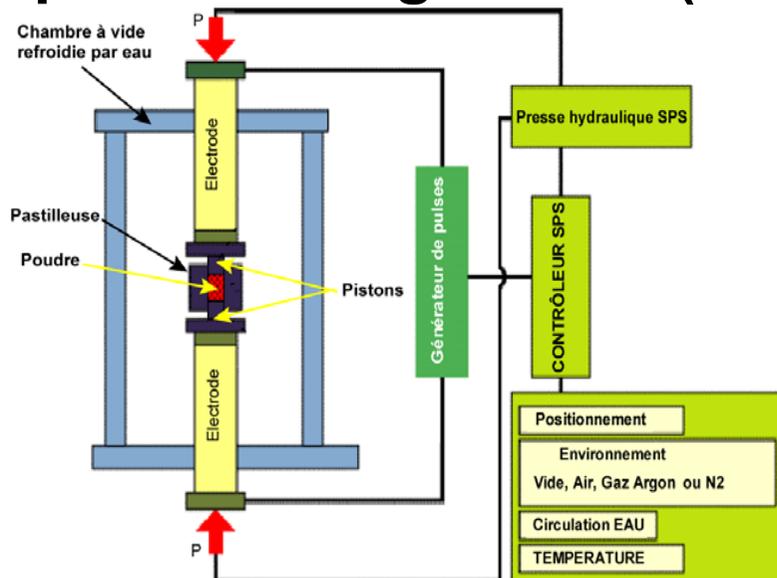


tube en
Acier
inoxydable

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

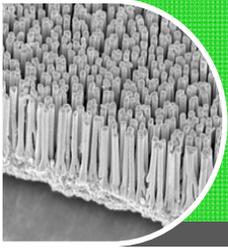


➤ Technique de Frittage flash: (SPS)



- 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

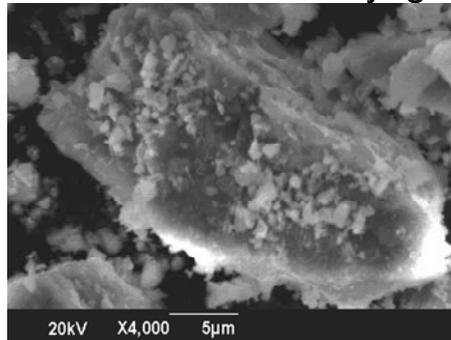
Composés inorganiques

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

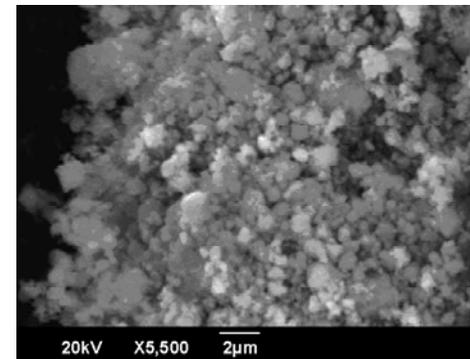


• voie céramique : **780°C 78h**

+ Post traitement broyage



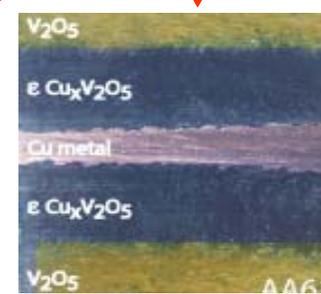
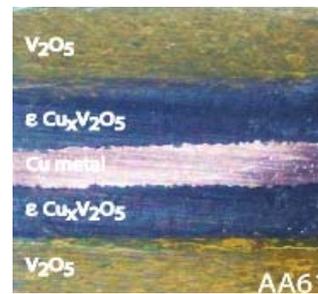
• Synthèse frittage (SPS) : **700°C, 9min**



Limitation croissance grain



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



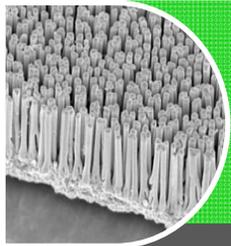
100°C min

600°C

0 min

1 min

4 min



Chimie de l'état solide préparatoire

≠ approches

➤ Méthodes classiques (hautes températures)

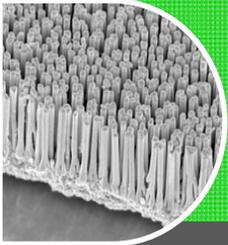
- Mobilité importante des réactants
- Le mécanisme de réaction est mis de côté
- Phases prévues par les considérations thermodynamiques sont obtenues

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

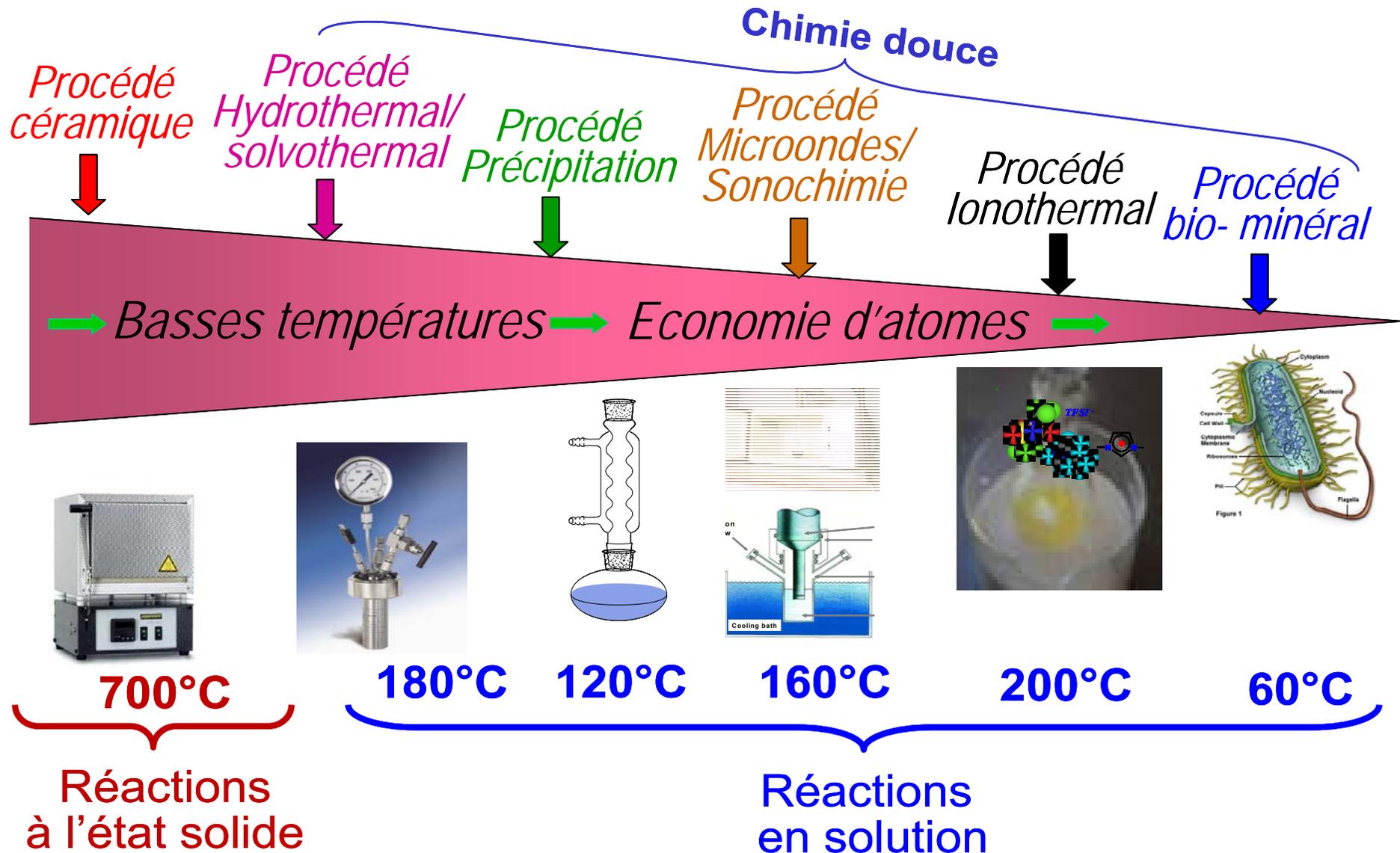
➤ Chimie douce (basses températures)

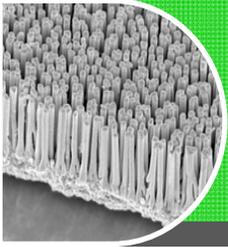
- permet la préparation de composés métastables
- mène à une relation structurelle étroite entre le produit de départ et le produit final

(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



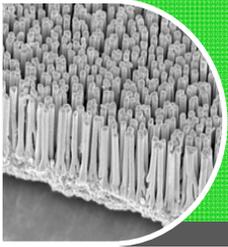
➤ Procédé basé sur la chimie douce acide-base

- ✓ 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 ...)

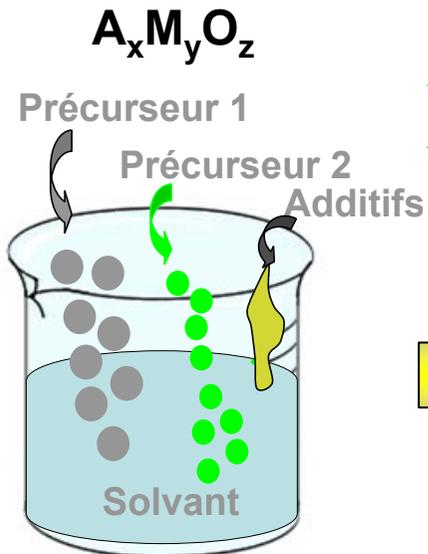
(LiFePO₄ → LiFePO₄F → AMSO₄F)



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

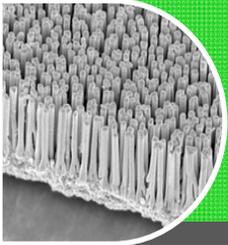


➤ Choix des additifs

- 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

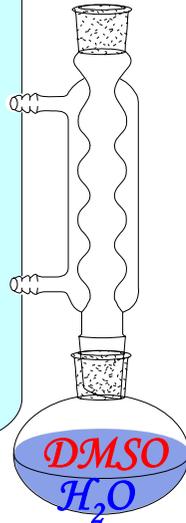
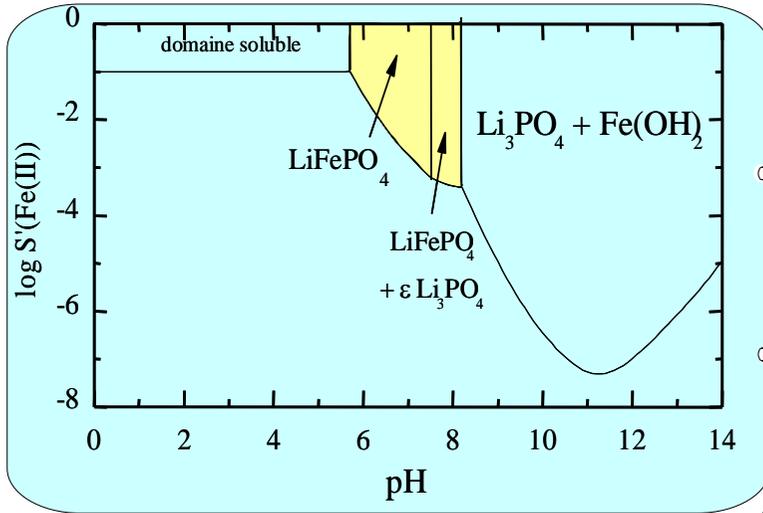
Thermodynamiques

1st step

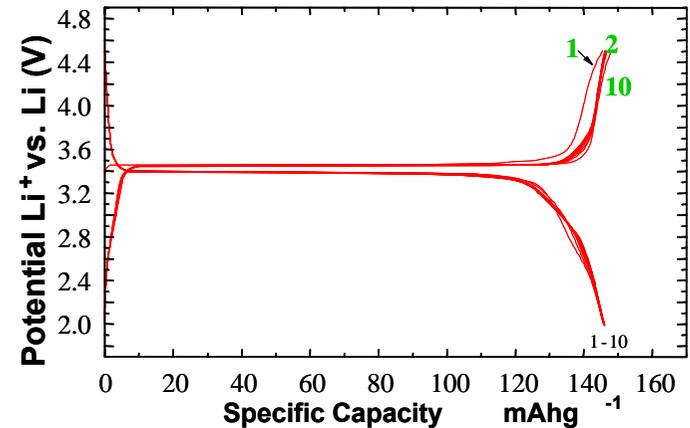
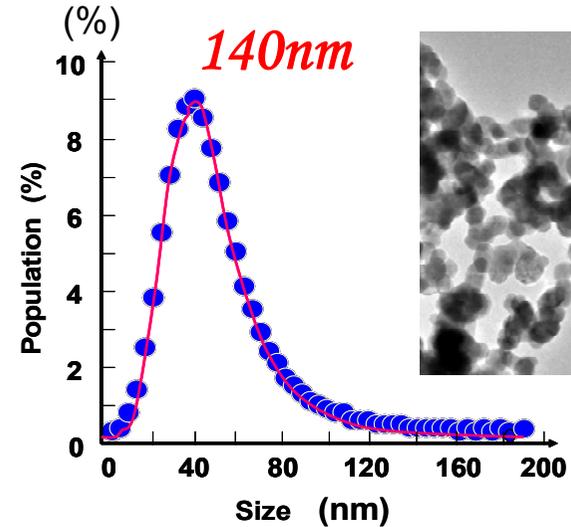
2nd step

Cinétiques

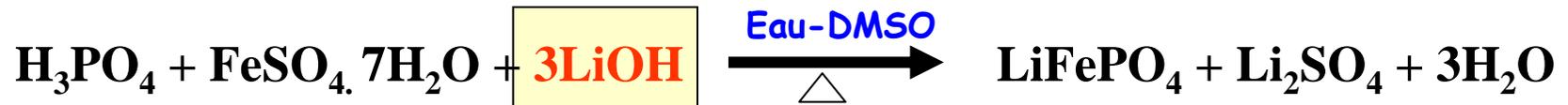
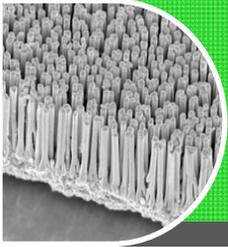
Etablir le diagramme solubilité-pH



Solvant ayant une température d'ébullition Élevée a été ajouté

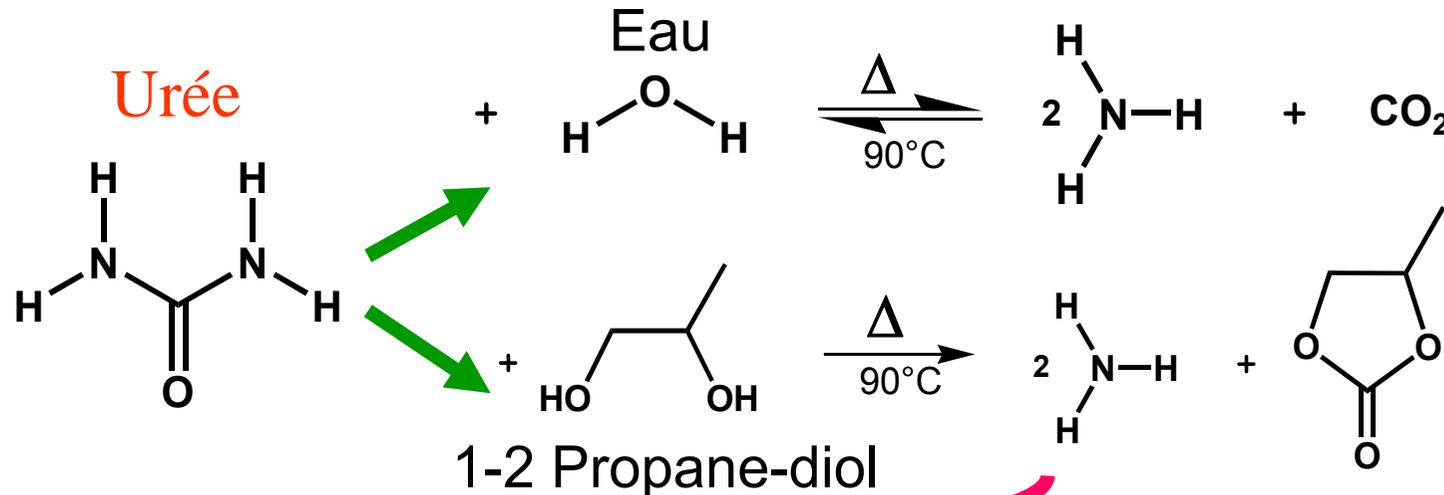


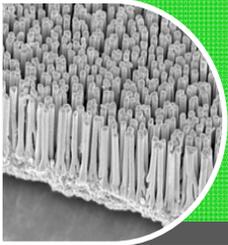
Synthèse Solvothermale de LiFePO_4



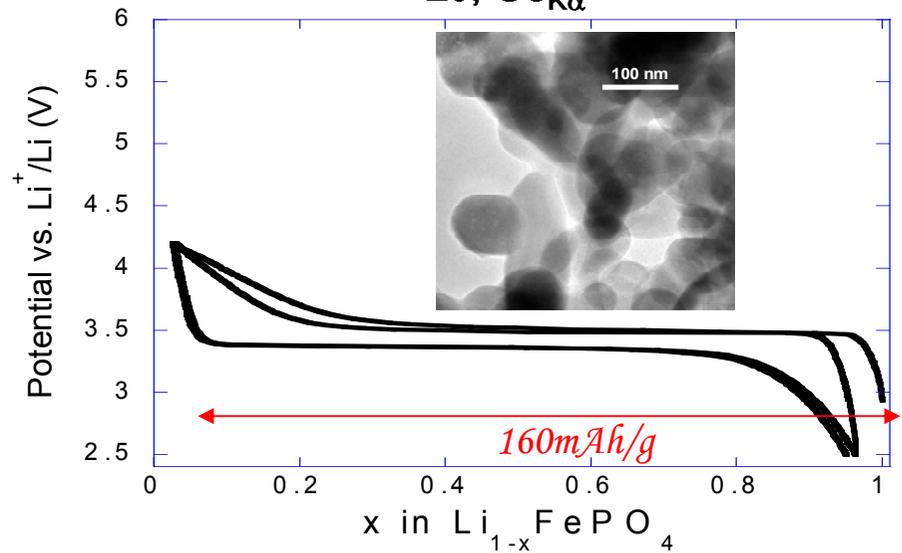
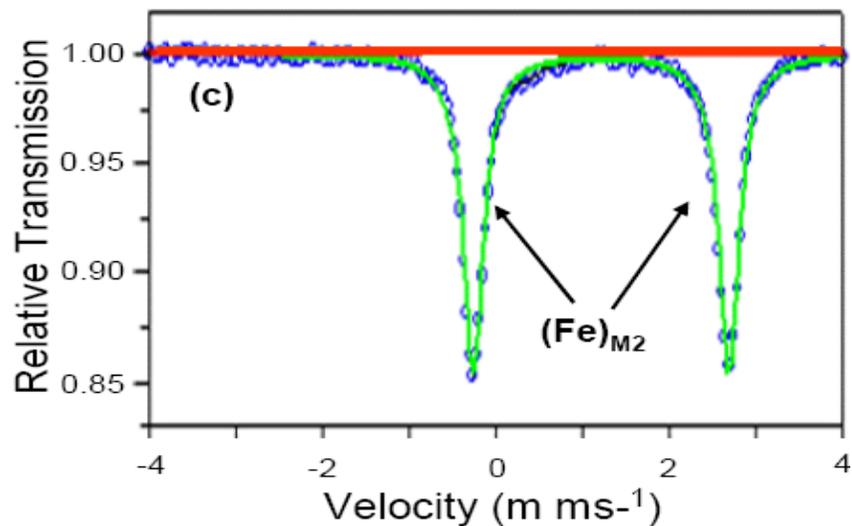
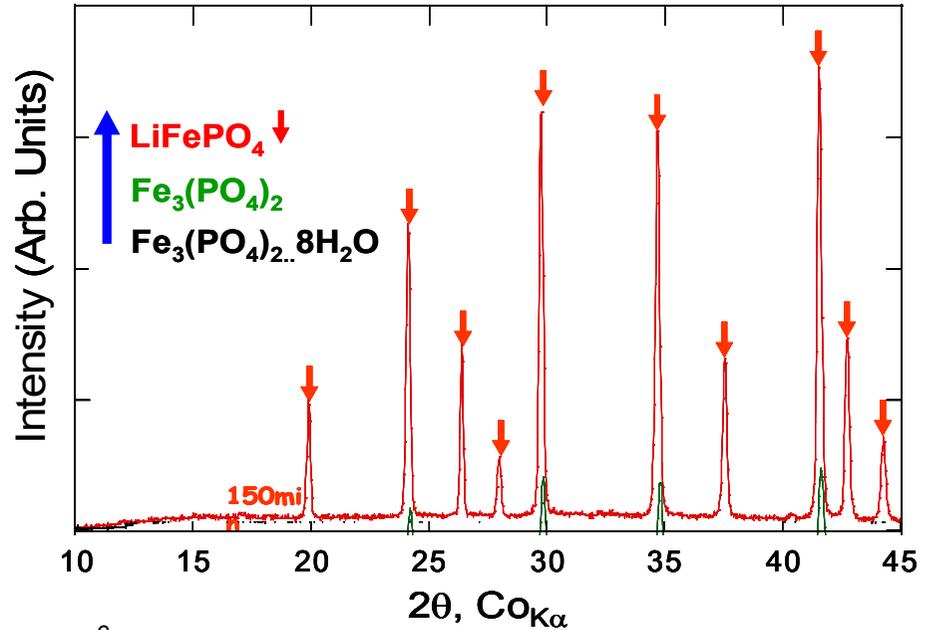
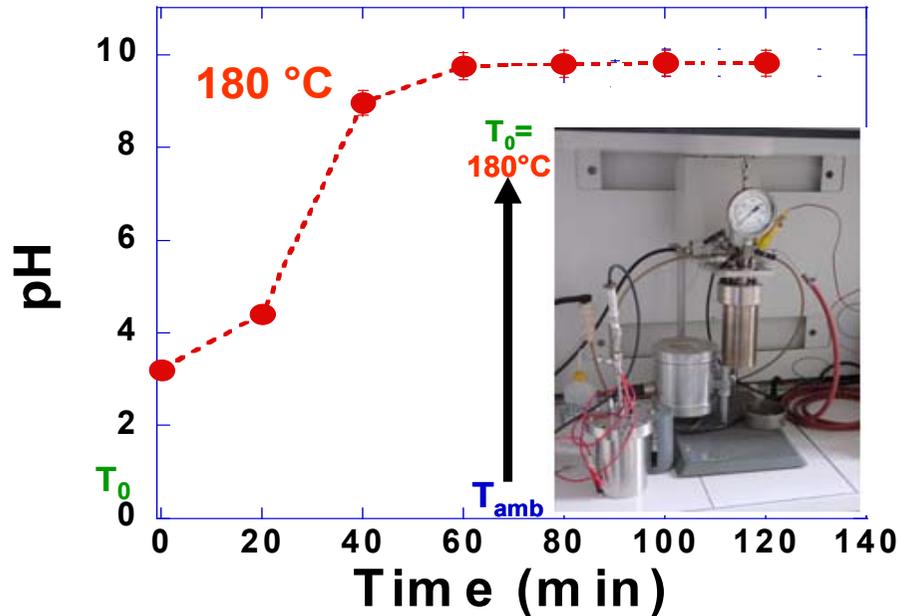
➤ pH basique :
oxydation de Fe(II) en Fe(III)

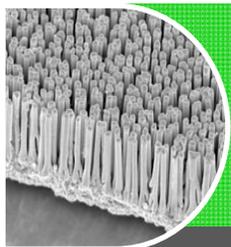
Excès de lithium





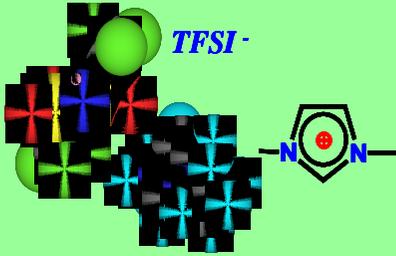
Mécanisme réactionnel pour la synthèse de LiFePO_4 en présence d'urée





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)
- 

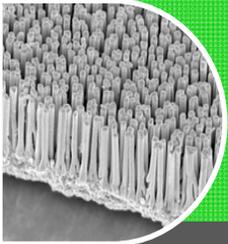


Réalisation à grande échelle coûteuse

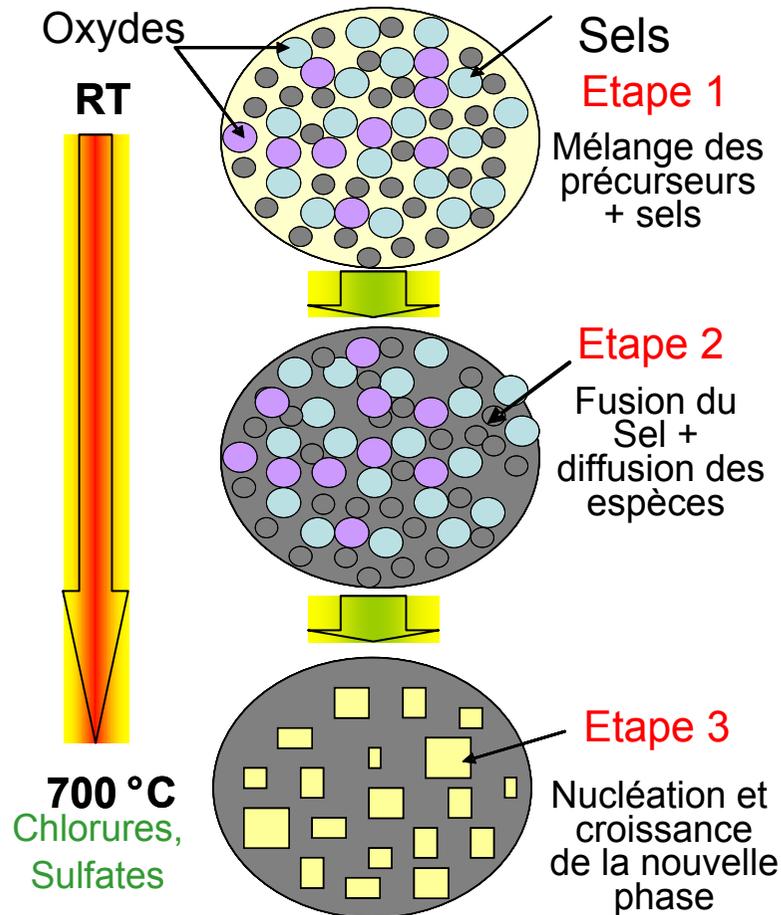
↓
Round flask



*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

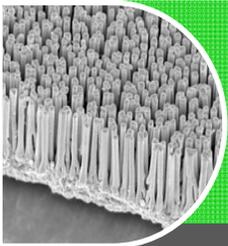
→ Attaque acide du flux

↪ **Choix de sels limité**

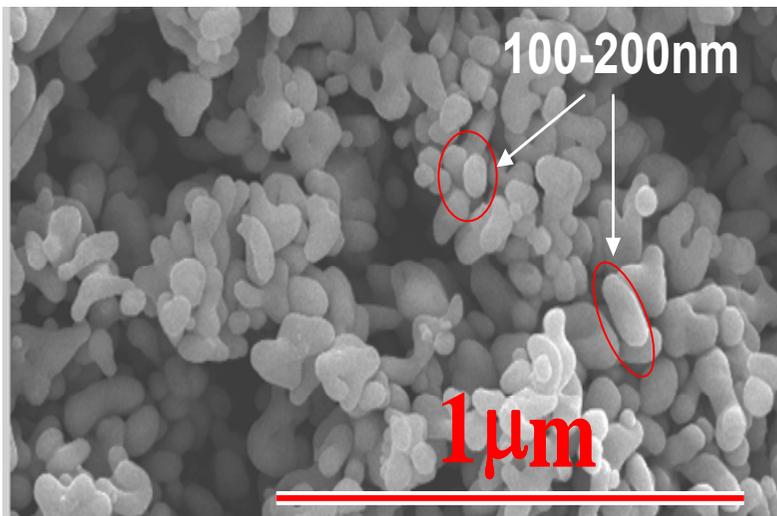
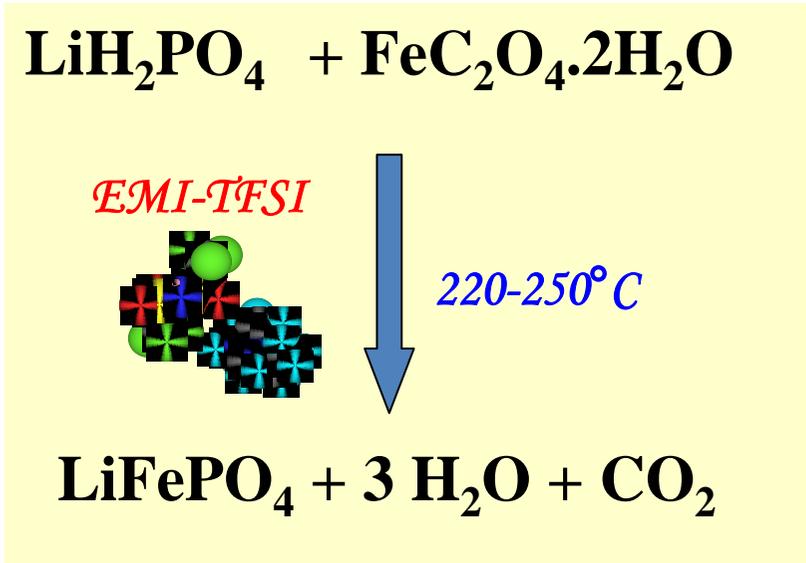
➤ **Liquides ioniques:**

✓ Myriade de combinaisons

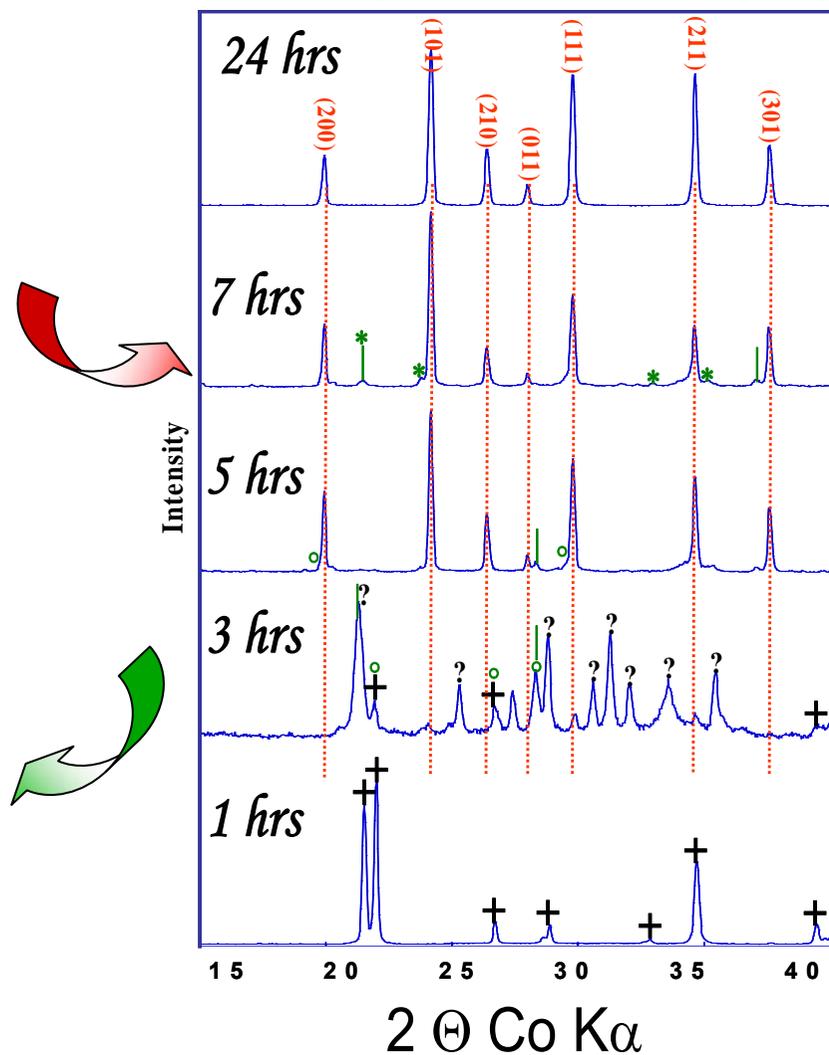
✓ Récupération: étape de lavage avec CH_2CL_2 + centrifugation

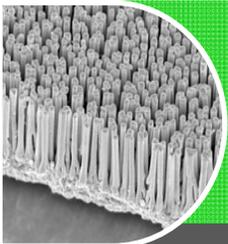


Synthèse Ionothermale de LiFePO_4



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



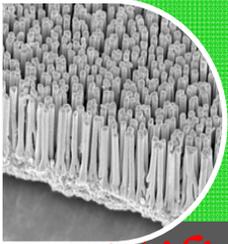


Effet de la nature du Li sur la croissance: morphologie de LiFePO₄

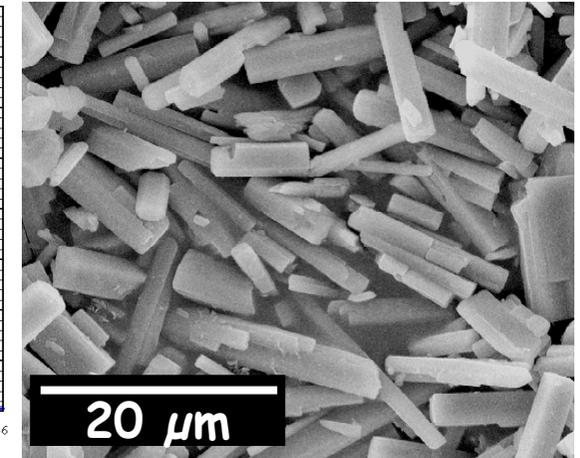
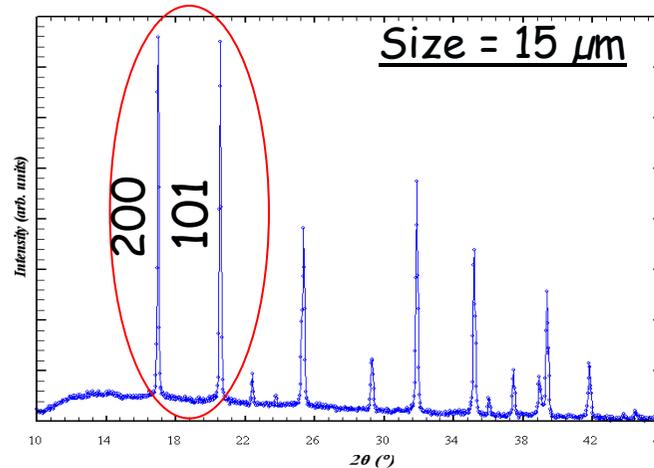
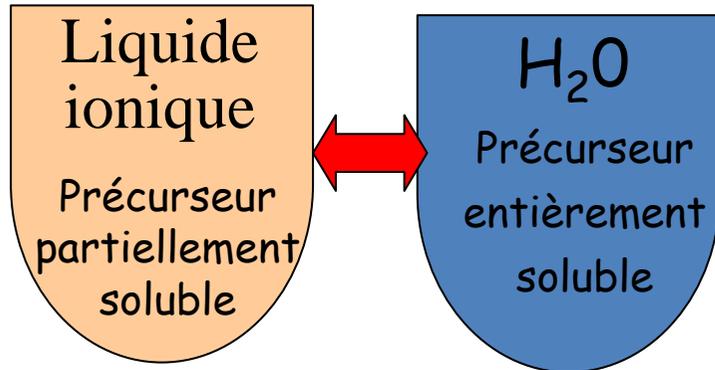
Ionic liquid	XRD	SEM
<p><i>C2 proton role</i></p> <p>proton acidity</p>		
<p><i>Nature of the cation-anion pair</i></p>		
<p><i>Side chain length effect</i></p>		
<p><i>Ionic liquid polarity</i></p>		

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

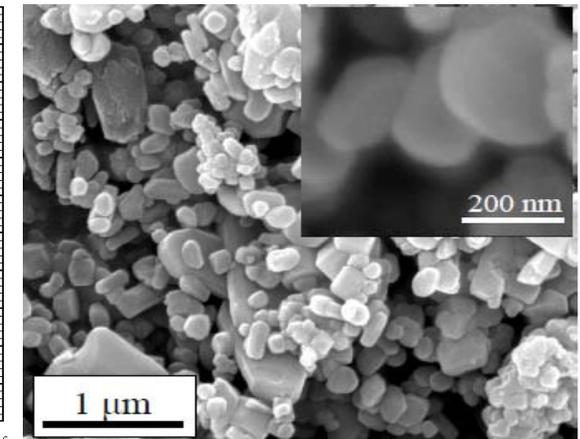
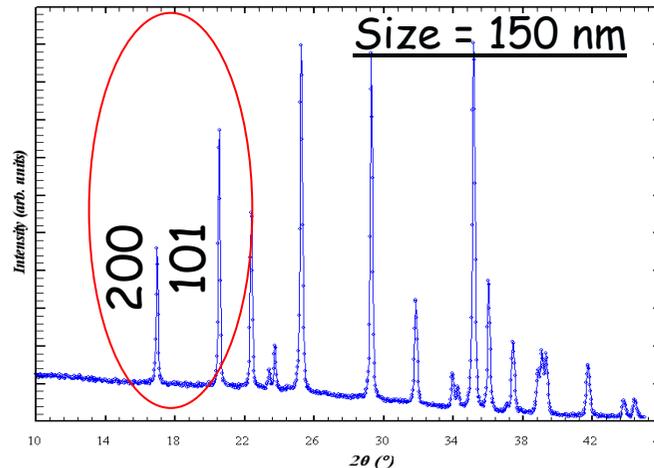
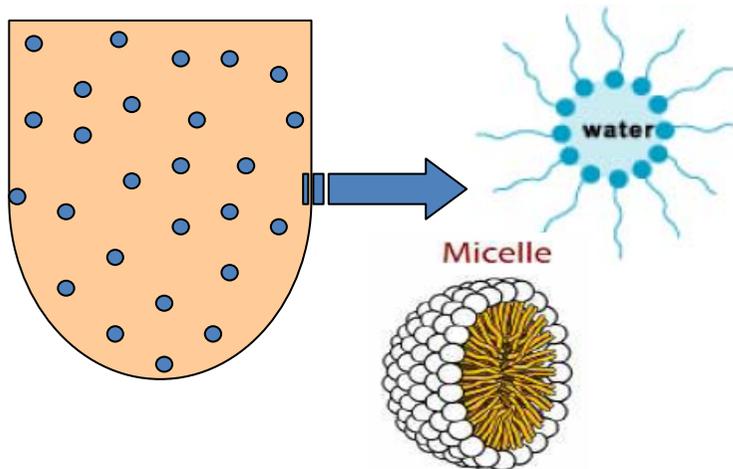
Synthèse en milieu liquide ionique modifié: Formation de micelles



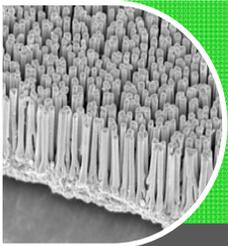
Milieux réactionnels



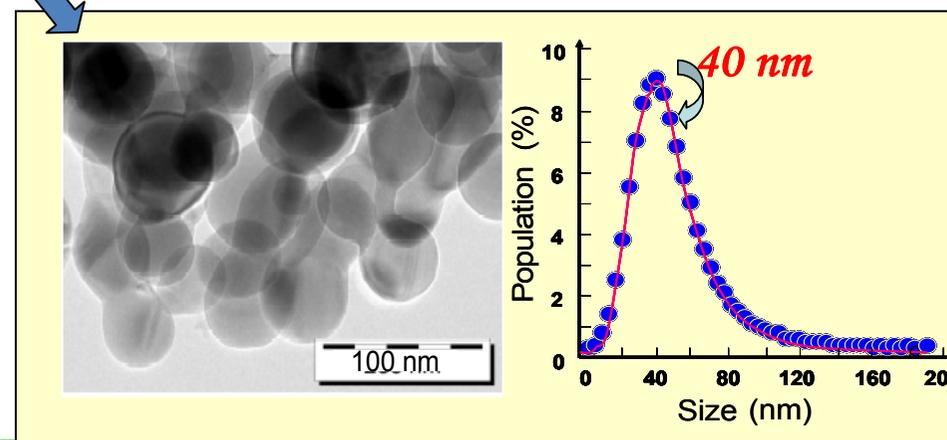
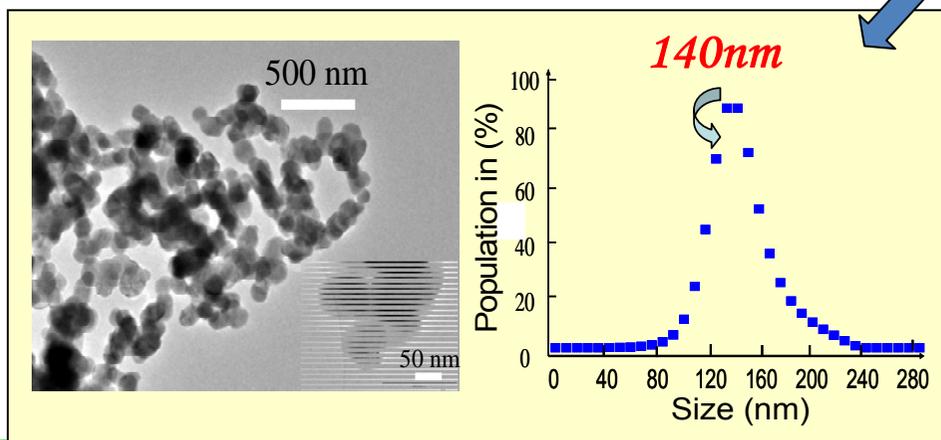
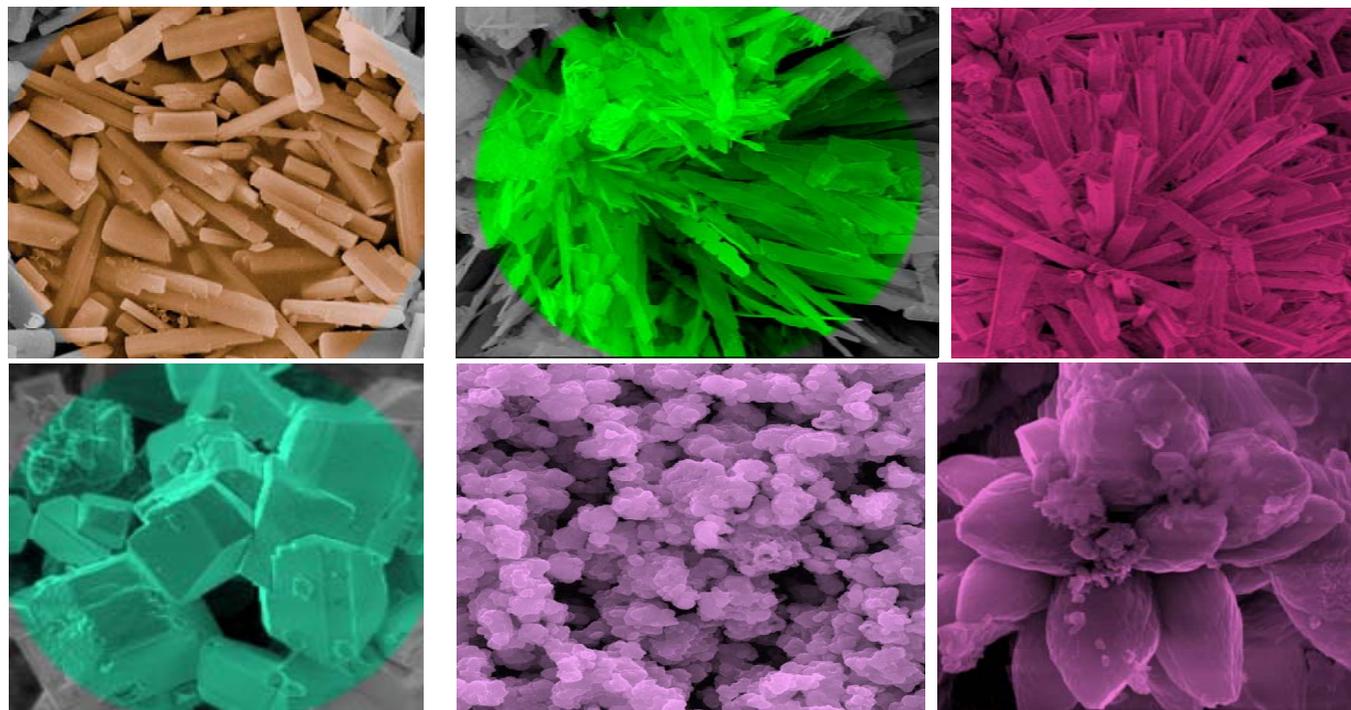
+ Surfactant (Brij)

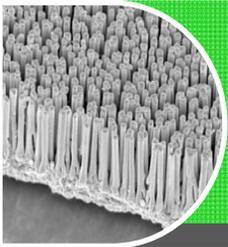


- ✓ Précurseur de préférence soluble dans les gouttes d'eau. Formation de nano-réacteurs
- ✓ Les micelles gênent la croissance des grains et favorisent les nanoparticules

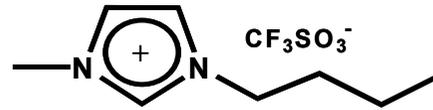
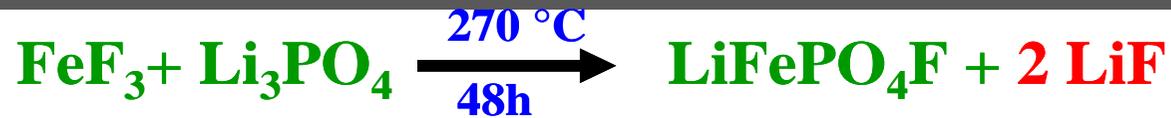


Changement de morphologie pour LiMPO_4 en jouant avec la nature des liquides ioniques



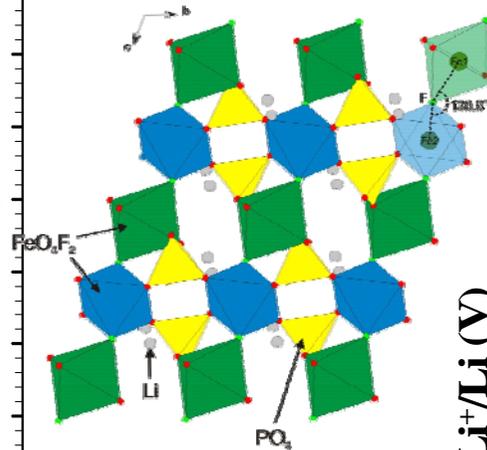
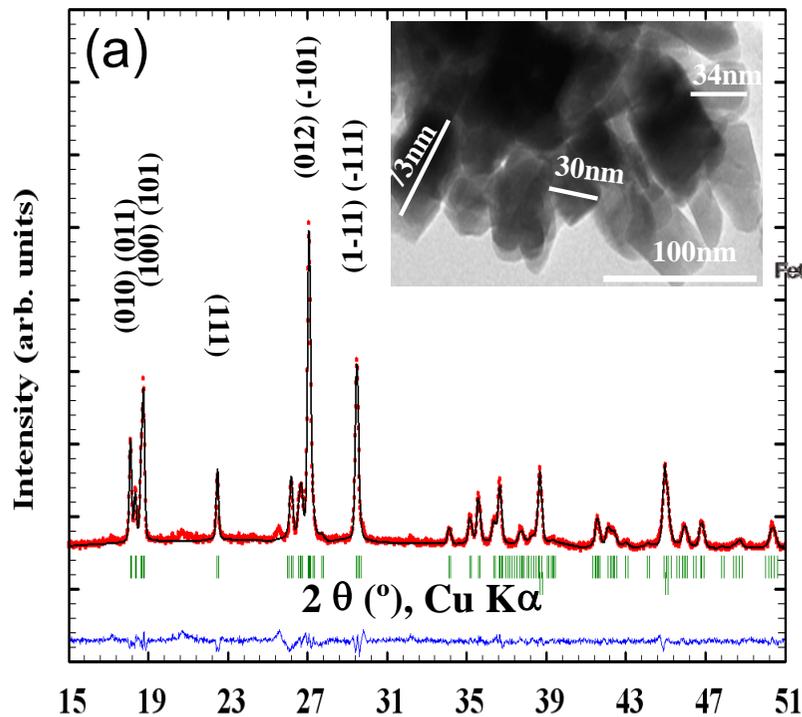


Implémentation dans les fluorophosphates à base de Li ..

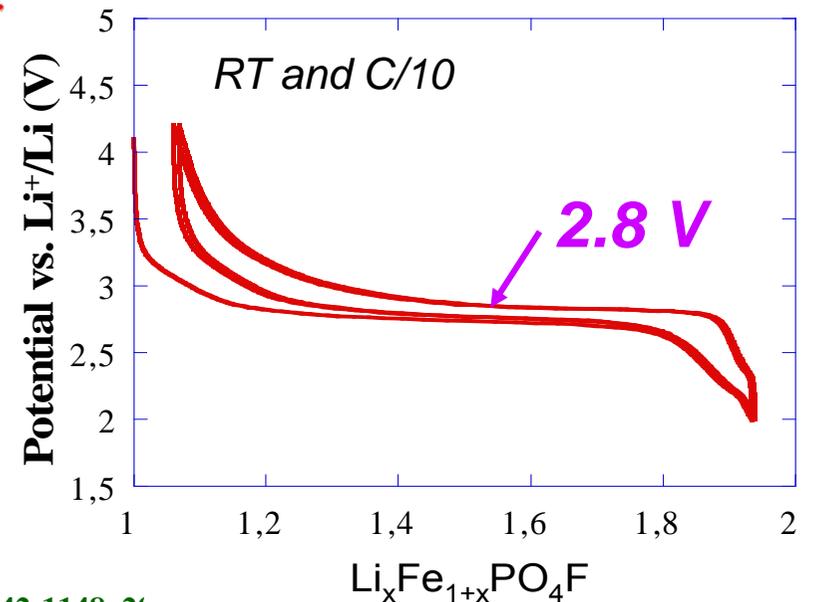


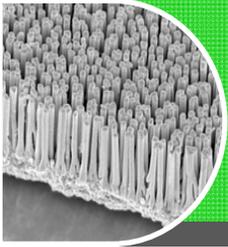
Elimination cold water

LiFePO₄F

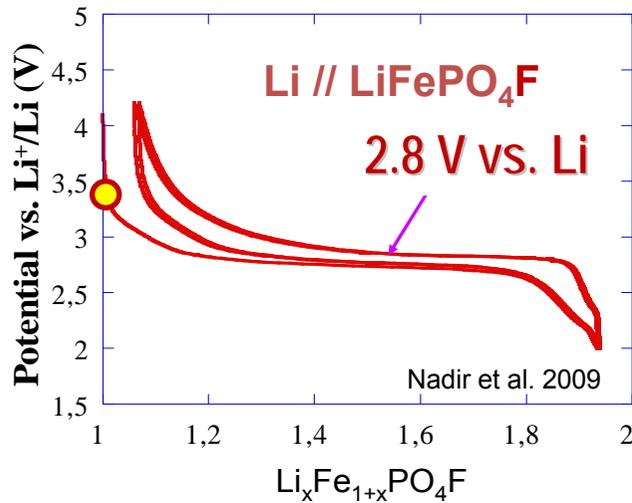
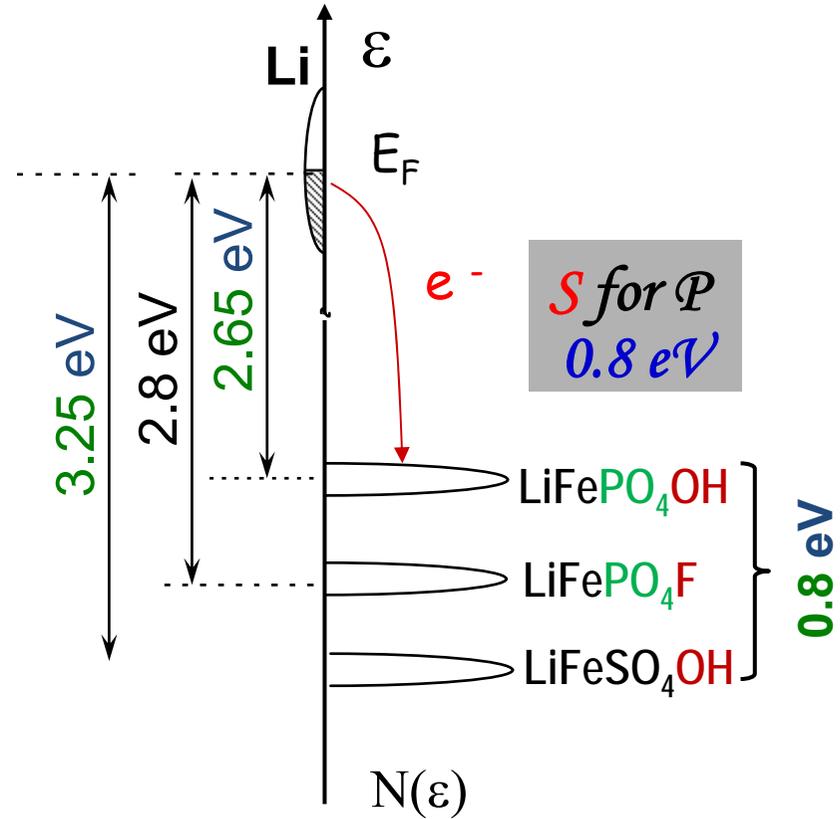
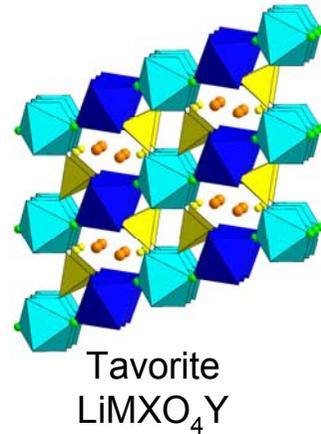
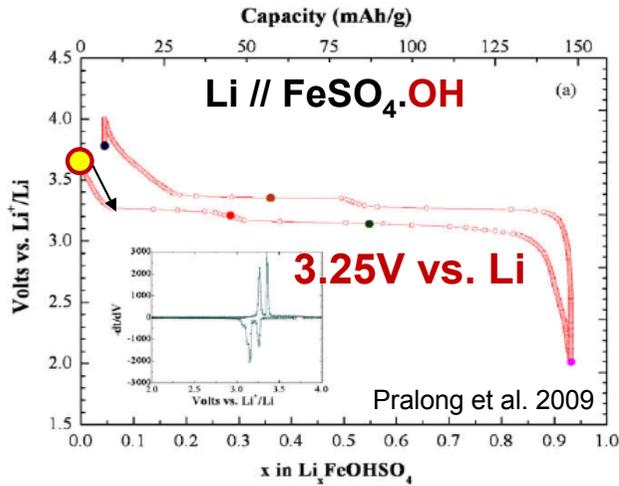


La structure appartient à la grande famille des prétendus LiMPO₄(F,OH) « de structure de type tavorite »





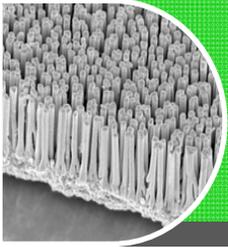
Effet inductif: Un guide précieux dans la recherche de nouveaux matériaux



LiFePO₄F
2.8 V
vs. Li/Li⁺

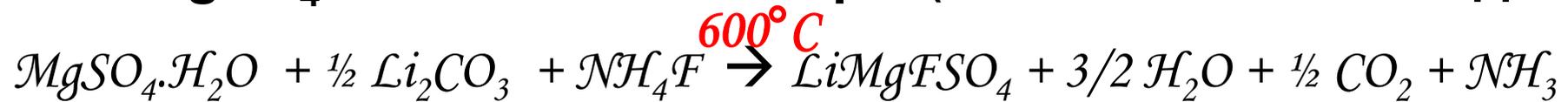


LiFeSO₄F
3.6 V
vs. Li/Li⁺ ???



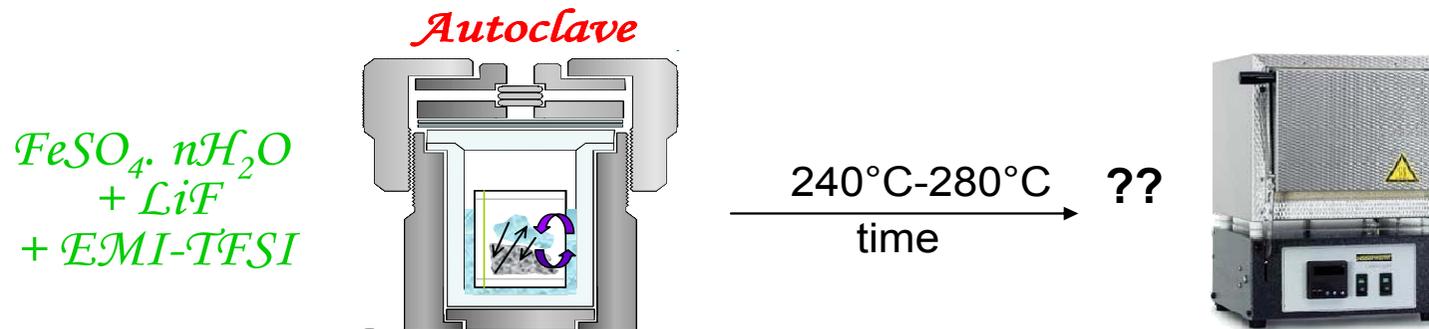
Vers les fluorosulfates???

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



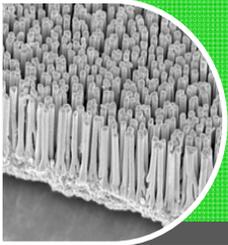
(LiMSO₄F) ??? Piffard, Y., et al. *J. Mater. Chem.* 12, 374-377 (2002)

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

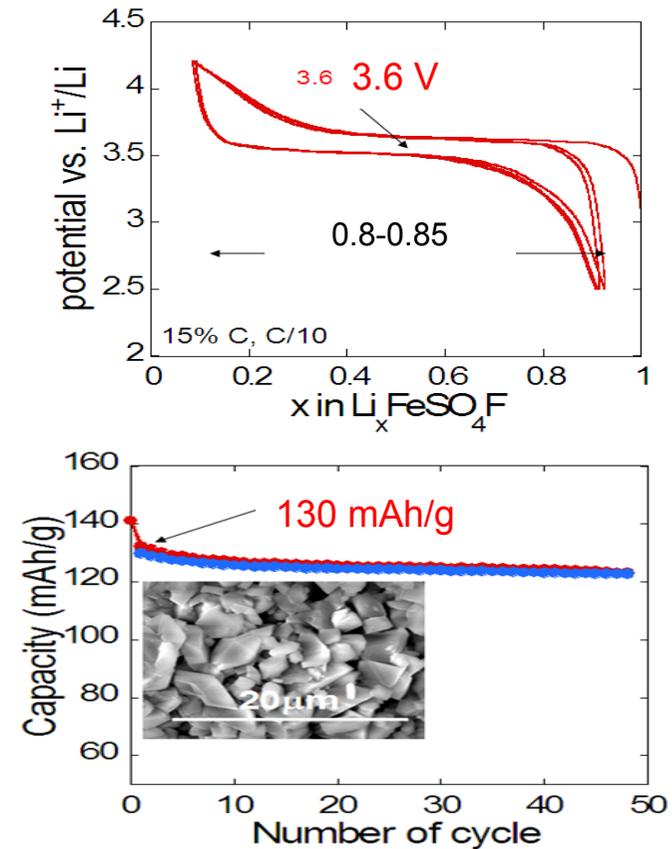
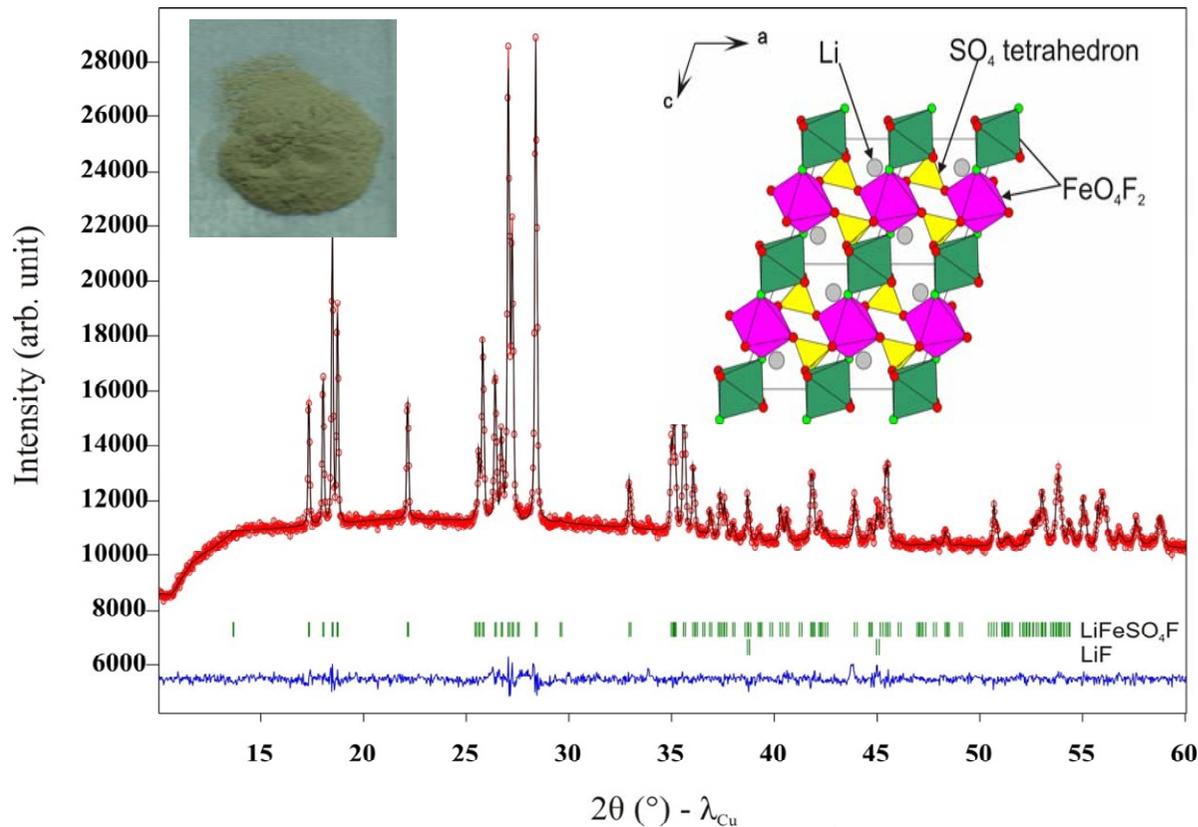
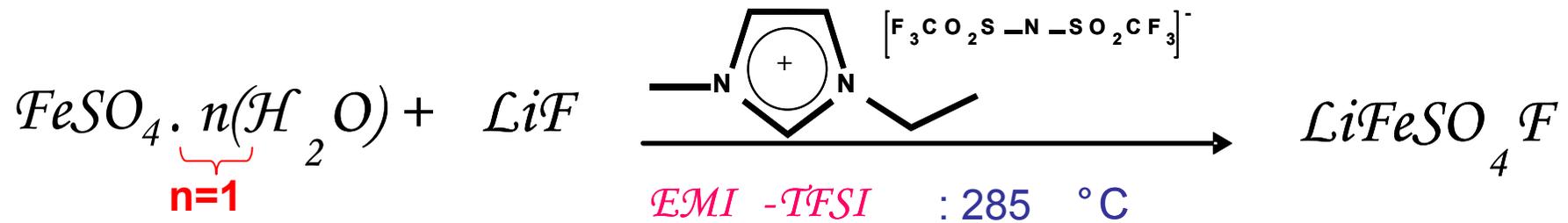


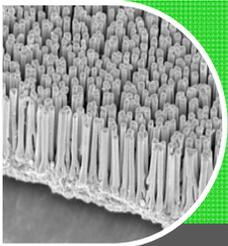
Méthode "Edison" : essais - erreurs

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



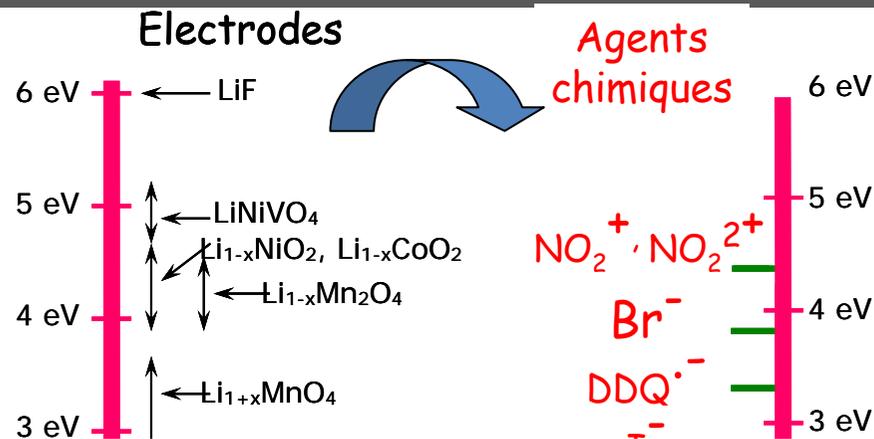
Synthèse de LiFeSO_4F





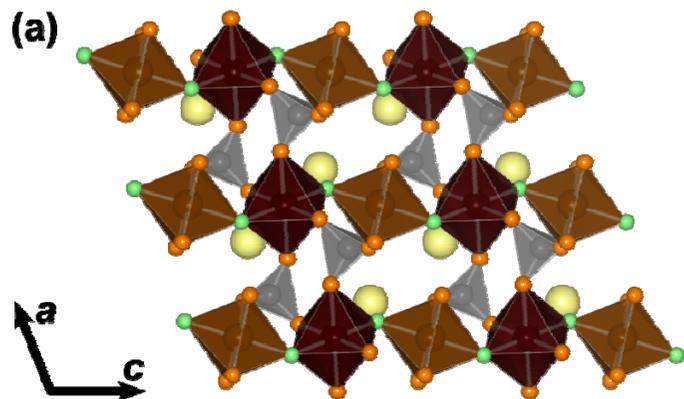
Chimie d'insertion-désinsertion: appliquée à LiFeSO_4F

➔ Désinsertion chimique en présence d'agents oxydants



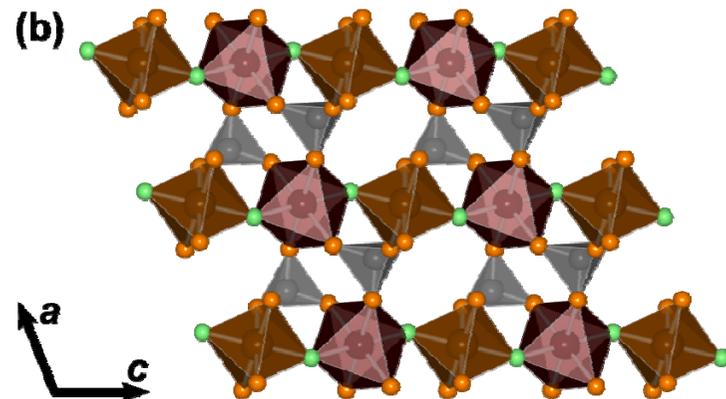
$$V = 182.57(1) \text{ \AA}^3$$

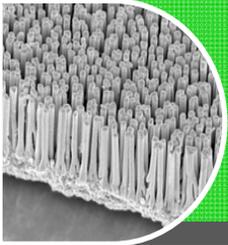
$$V = 163.64(1) \text{ \AA}^3$$



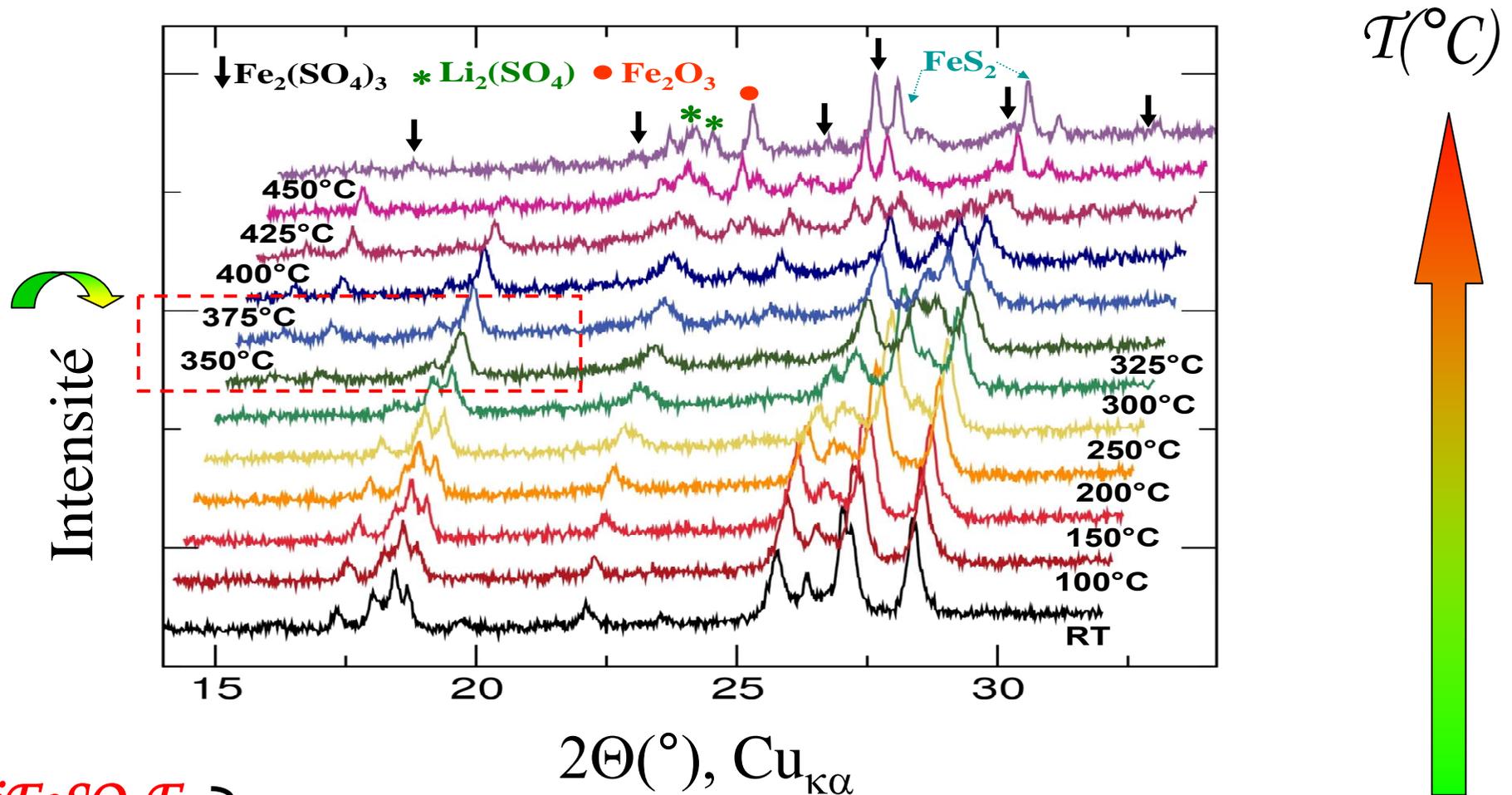
(Réaction topotactique

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

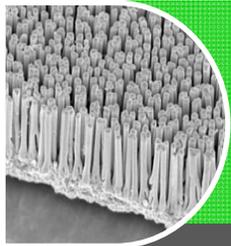




Stabilité thermique de LiFeSO_4F

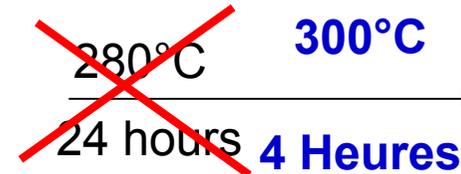
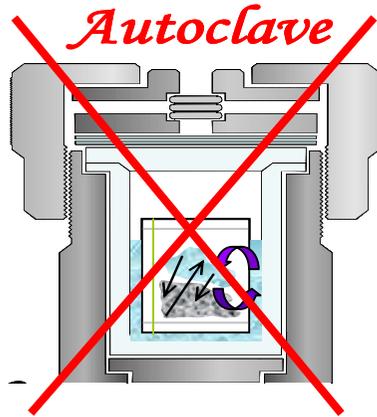
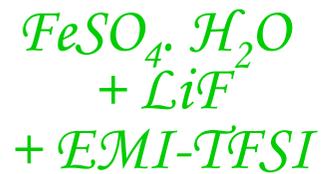


} Se décomposent à l'air à des températures supérieures
 à $\approx 350^{\circ}\text{C}$ + solubles dans l'eau



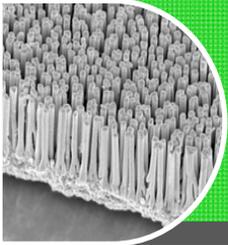
Mécanisme réactionnel

Rôle du liquide ionique, importance du précurseur



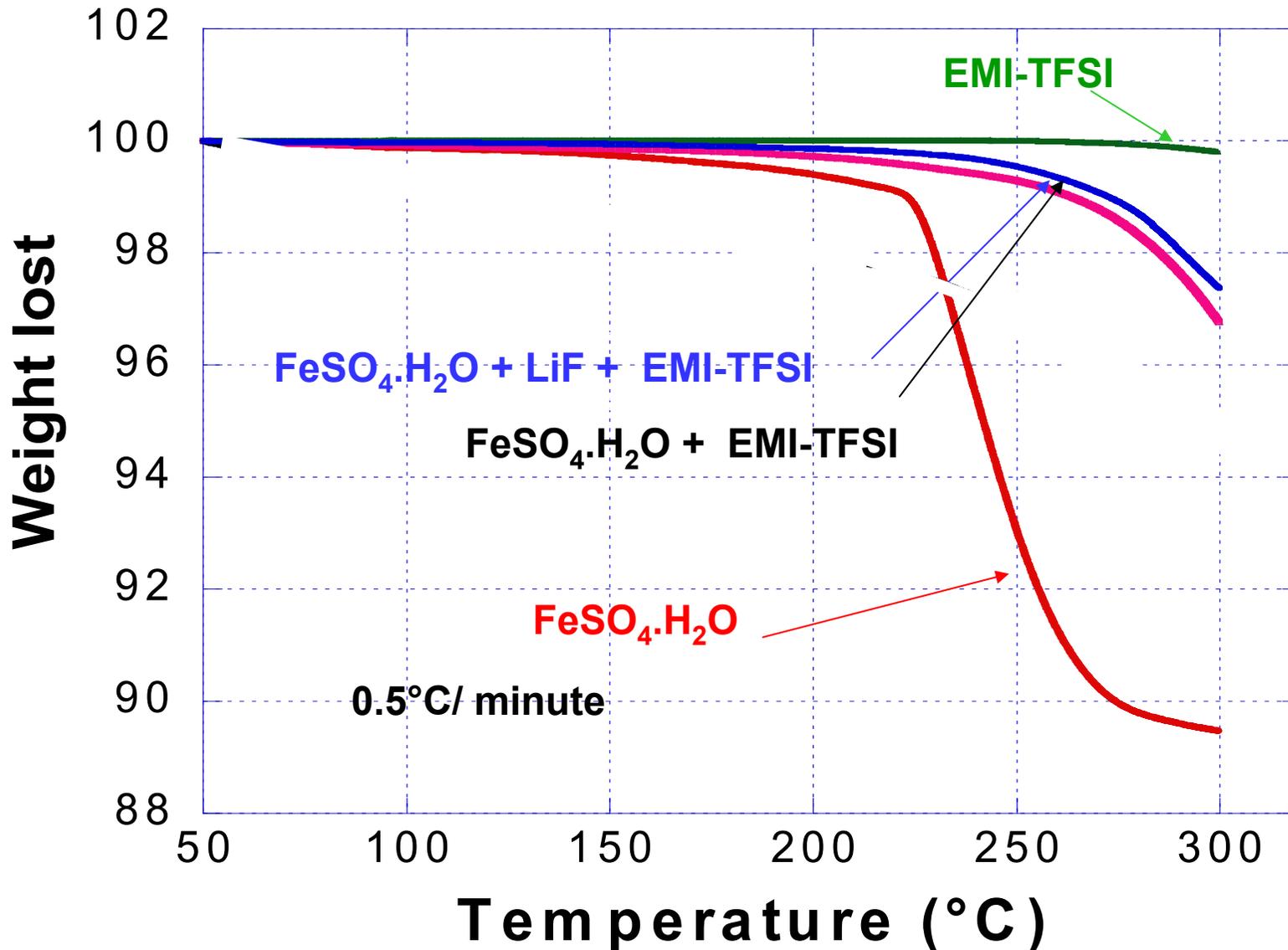
➤ Pourquoi est-ce important que $n = 1$ (1. H_2O)?

➤ Quel est le rôle du liquide ionique ?

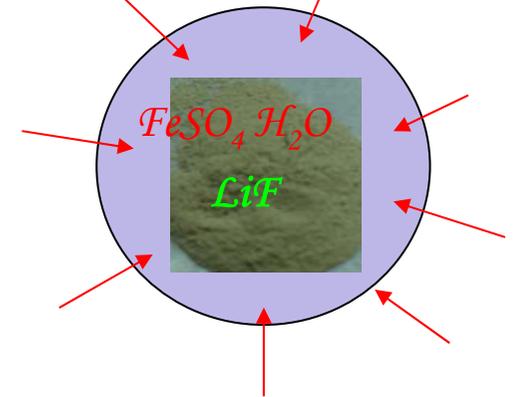


Mécanisme réactionnel

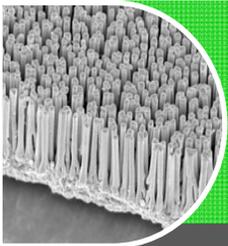
Rôle de l'eau



*encapsulation
par le
liquide ionique*

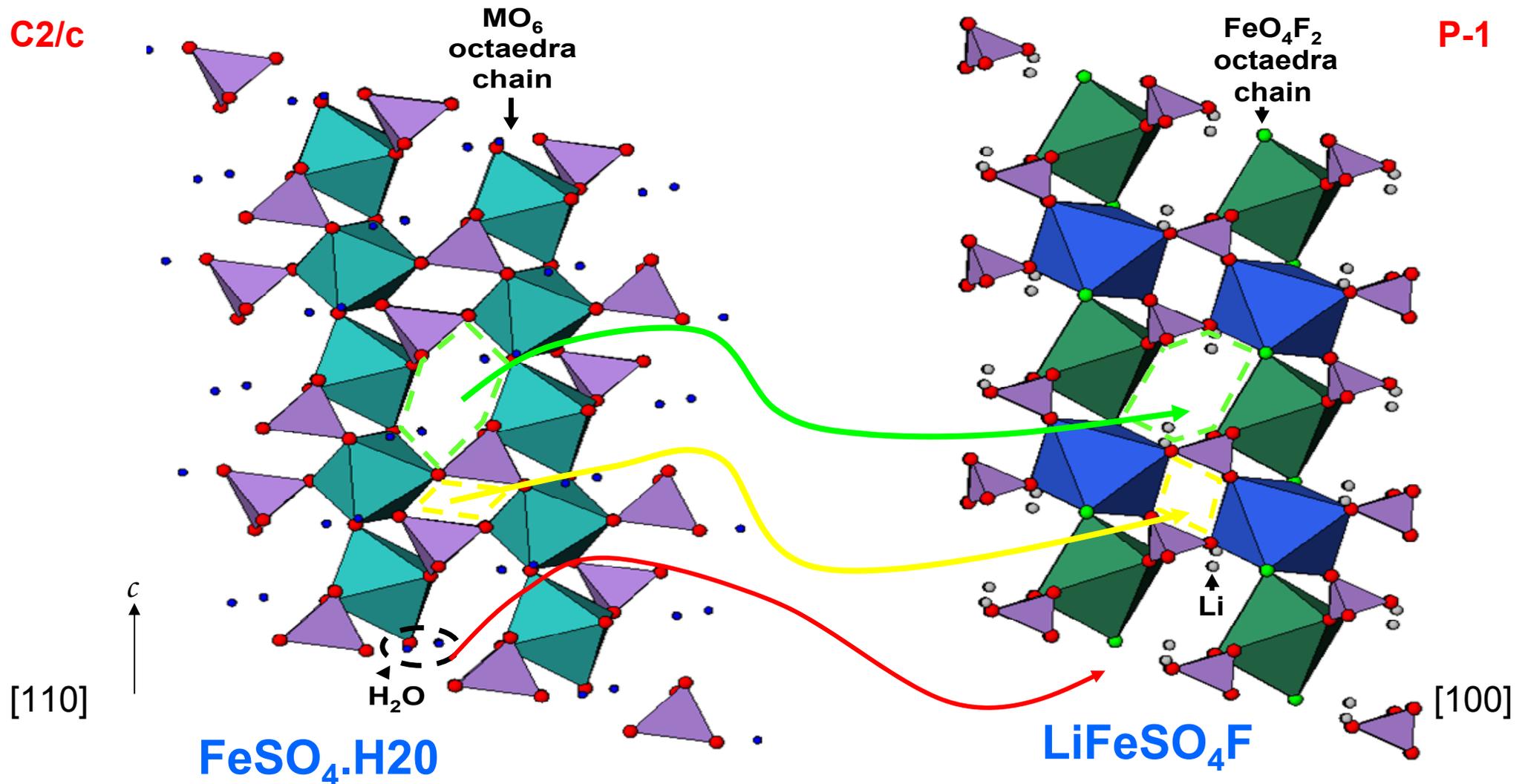


*Décalage
cinétique
dans le
départ de
l'eau*

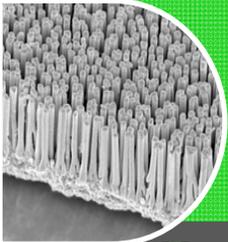


Mécanisme réactionnel

Relation structurale entre le précurseur et la phase synthétisée

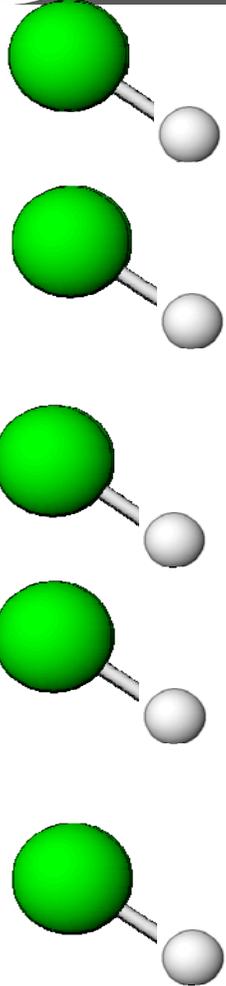


F⁻ remplace O²⁻ avec insertion de Li⁺ pour compenser la charge



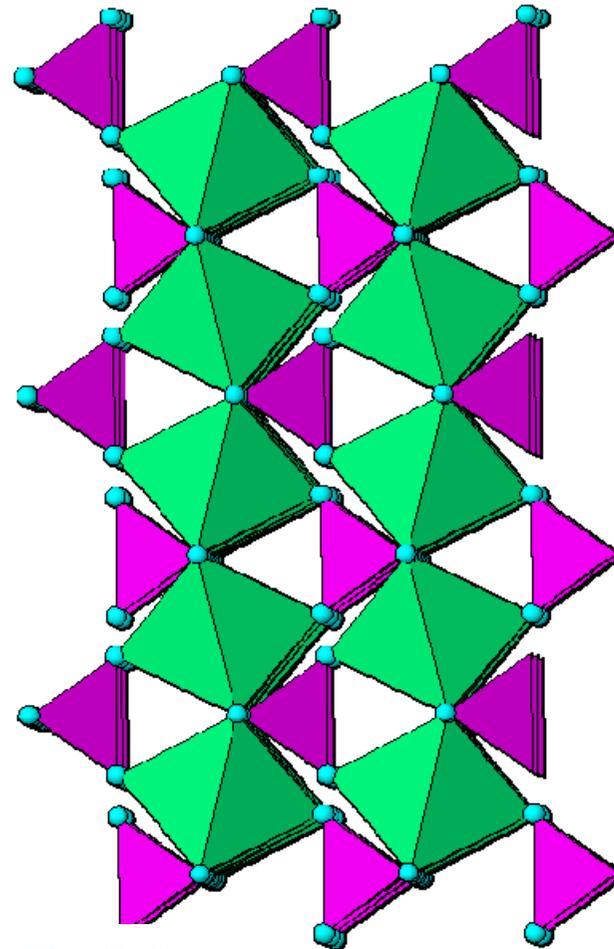
Mécanisme réactionnel

1er scénario: départ rapide de l'eau



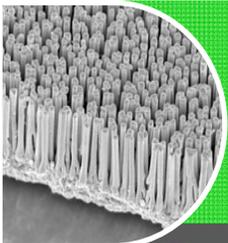
LiF

Cmcm



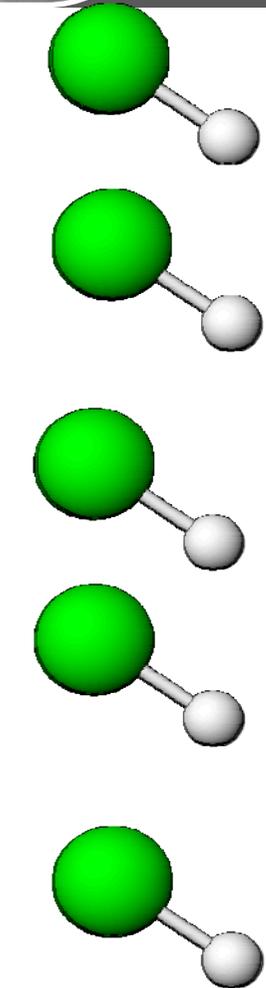
[100]

FeSO₄ ·



Mécanisme réactionnel

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

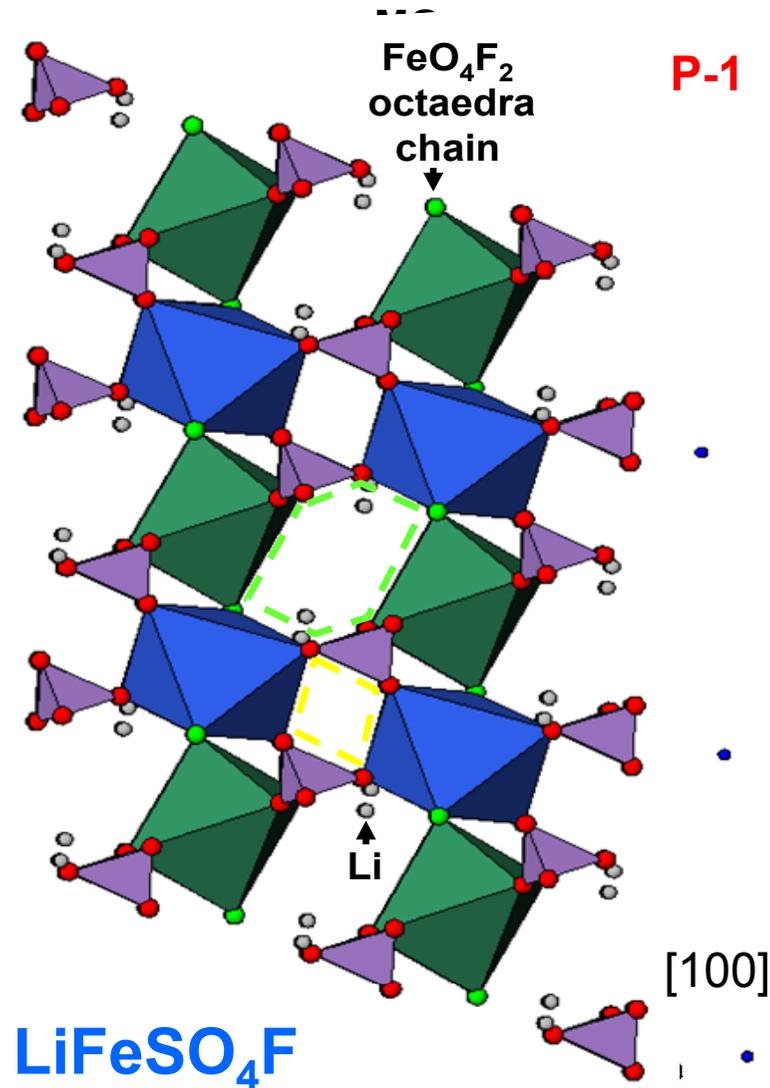


LiF

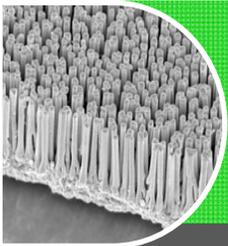
C2/c

[110]

c



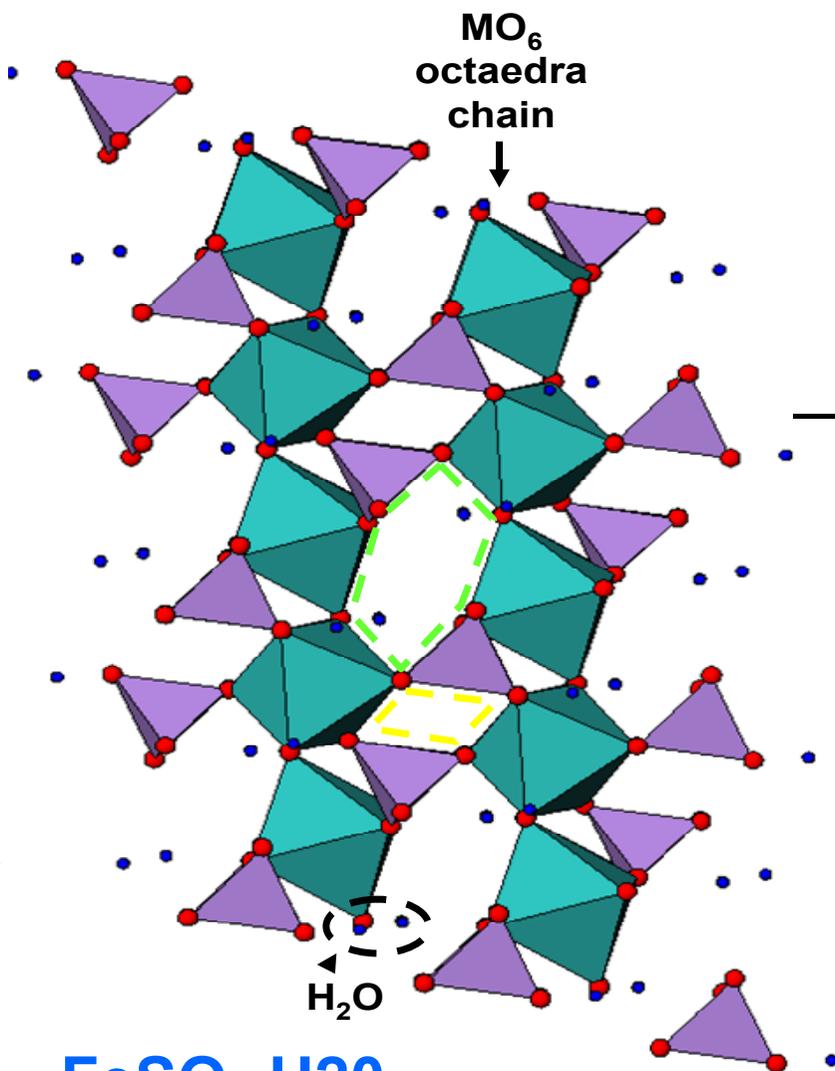
LiFeSO₄F



Synthèse en milieu liquide ionique

Généralisation à d'autres fluorosulfates

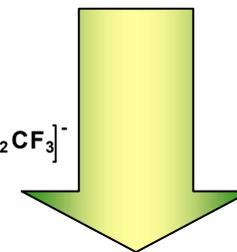
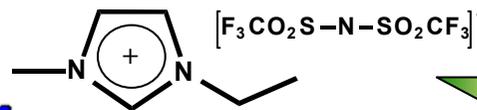
C2/c



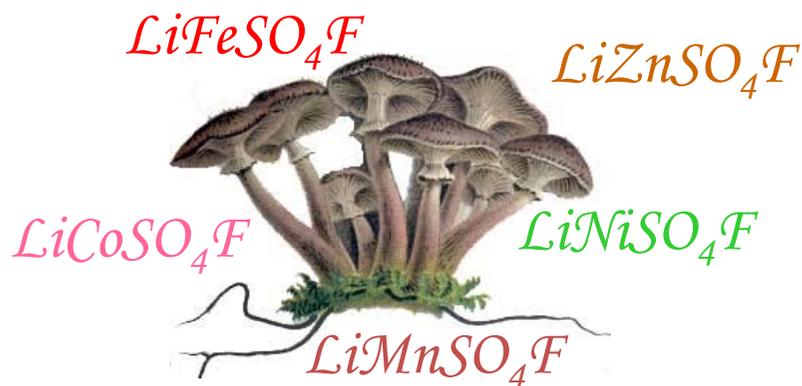
FeSO₄·H₂O

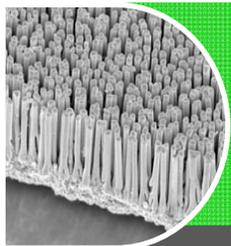
Phases MSO₄·H₂O

M = Mn, M = Ni, M = Co,
M = Mg, M = Zn, M = Cu } **Existent**



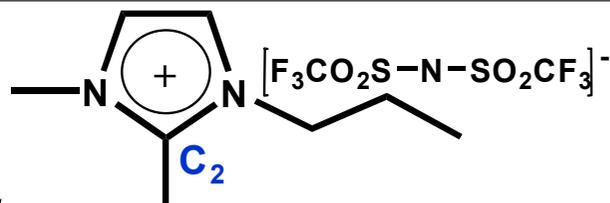
+ LiF



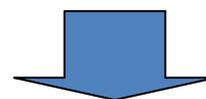
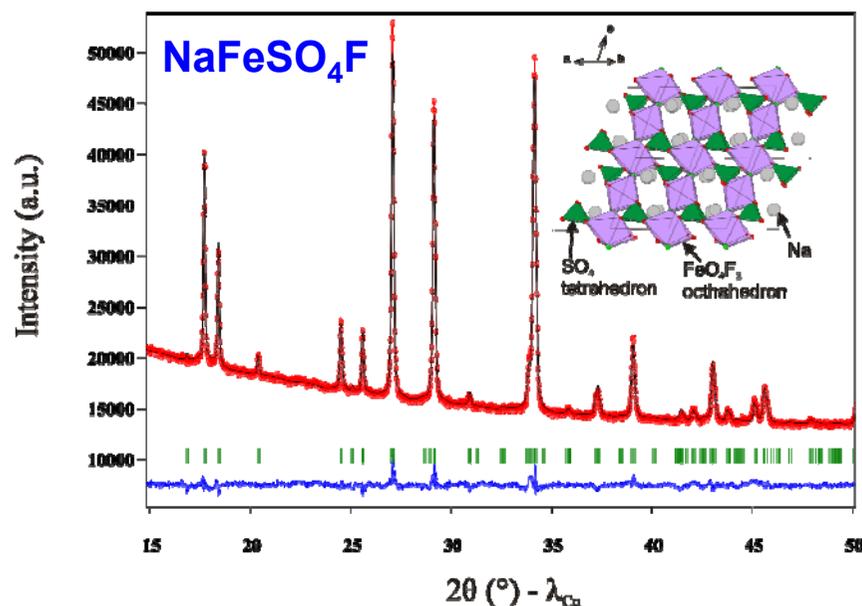


Synthèse en milieu liquide ionique

Généralisation aux fluorosulfates de Na



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



$NaFeSO_4F$

$NaCoSO_4F$

$NaMnSO_4F$



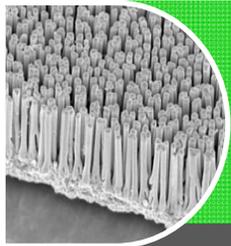
$NaZnSO_4F$

$NaNiSO_4F$

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

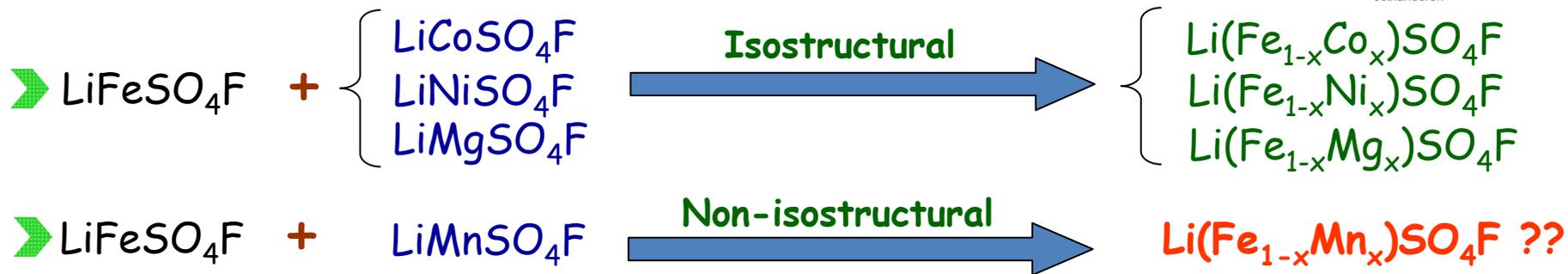
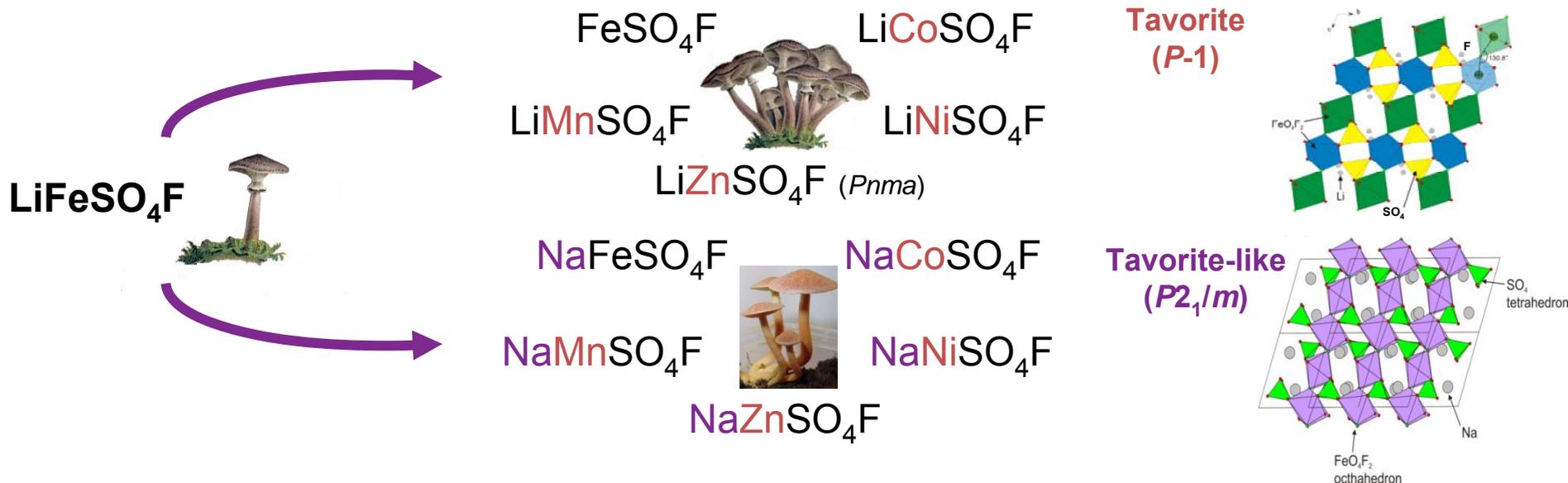


Fluorosulfates à base de Na
Monoclinique: $P2_1/c$



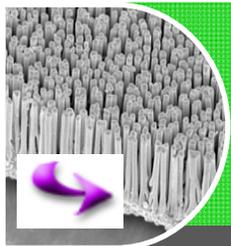
Synthèse en milieu liquide ionique

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



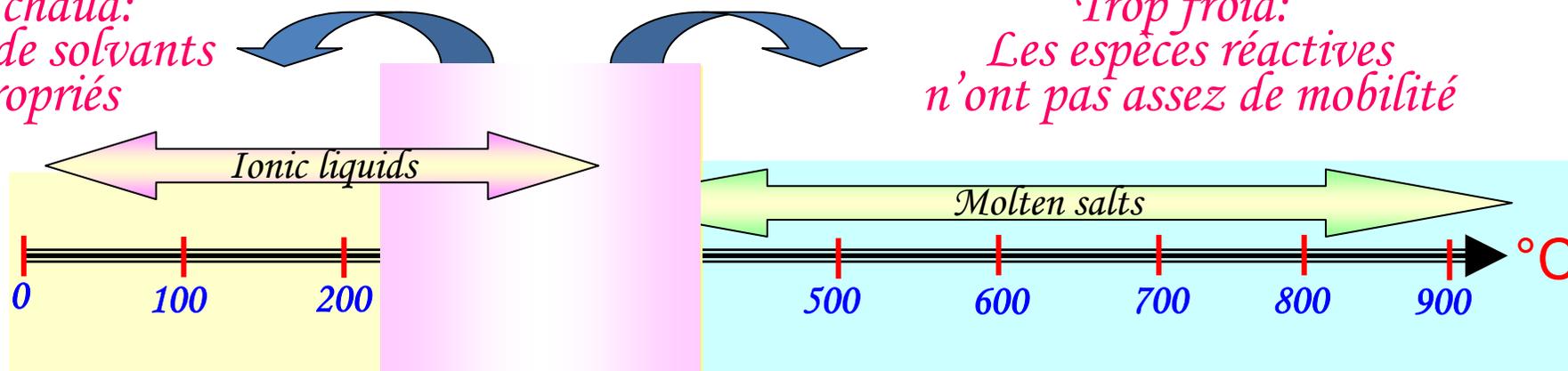
• **Matériau d'électrode**
 LiFeSO₄F : 3.6 V vs. Li/Li⁺

• **Conducteur Ionique**
 LiZnSO₄F : 8 x 10⁻⁵ Scm⁻¹



Les Liquides ioniques: Une nouvelle jeunesse pour la chimie inorganique

*Trop chaud:
Absence de solvants
appropriés*



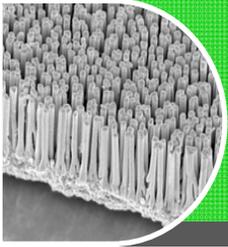
*Trop froid:
Les espèces réactives
n'ont pas assez de mobilité*

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*

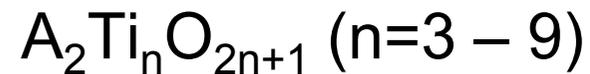
*'Il reste encore à découvrir un grand nombre de nouveaux
composés inorganiques et de matériaux d'électrode à base de Li'*



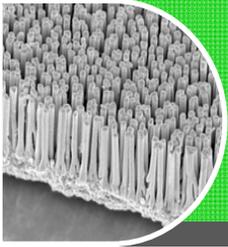
Exemple de Chimie Acide-Base



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



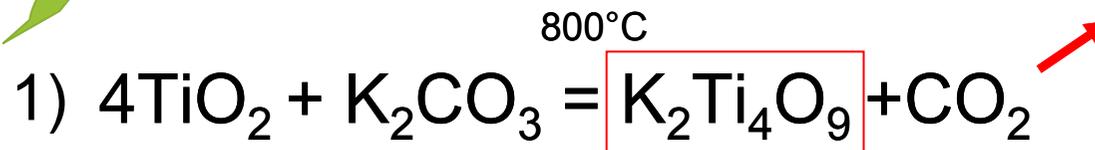
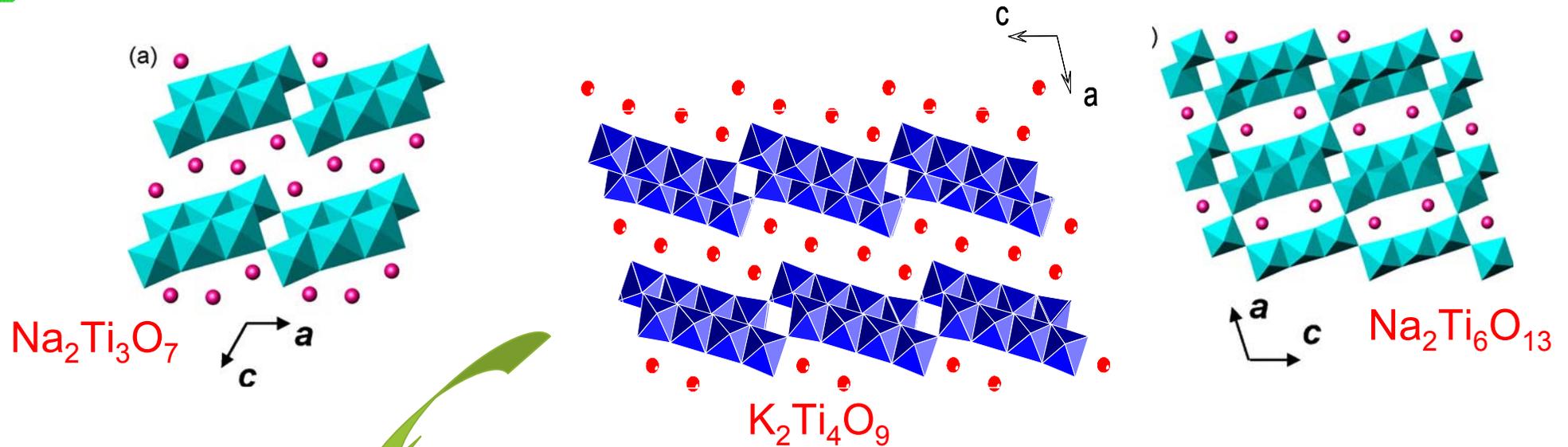
D'après les travaux de M. Tournoux

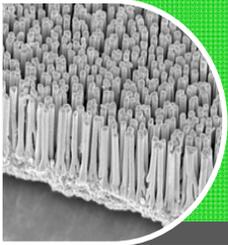


La chimie douce acide-base

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

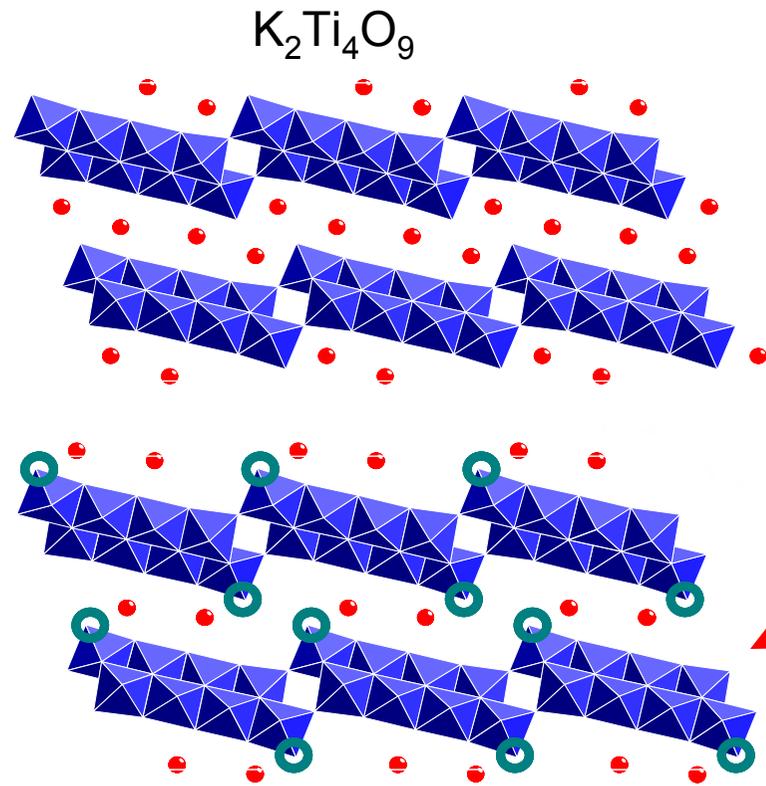
➔ Synthèse céramique ou par échange en sels fondus





La chimie douce acide-base

Procédé d'Hydroxylation-condensation appliqué à $K_2Ti_4O_9$



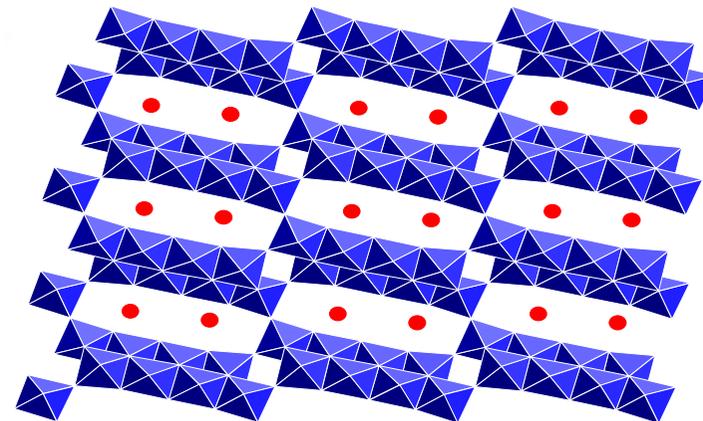
La réaction d'échange en milieu acide conduit à $K_{2-x}(H_2O)_nTi_4O_{9-x}(OH)_x$, $0 < x < 2$

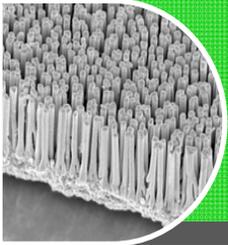
A 200°C oxy hydroxydes anhydres



At 500°C $K_2Ti_8O_{17}$

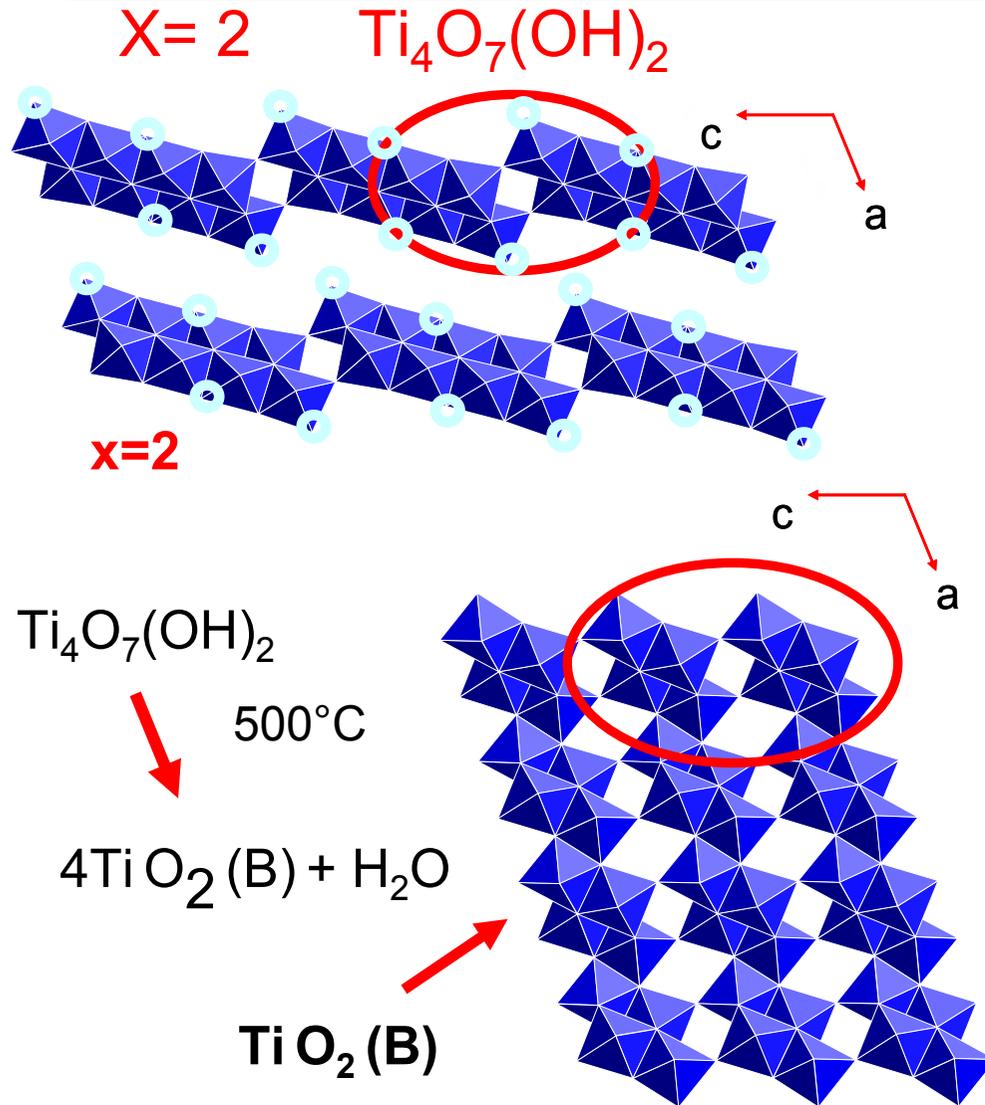
500°C



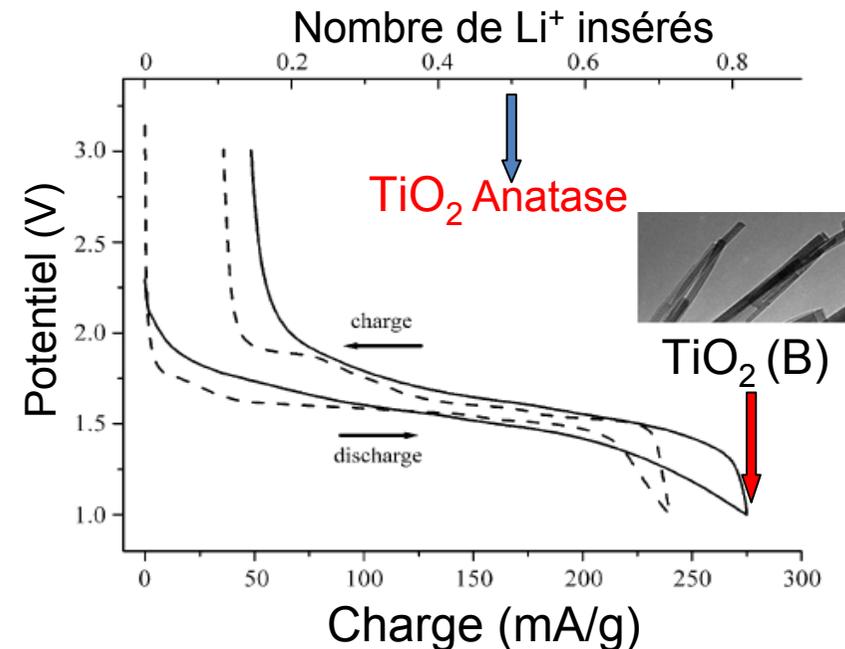


La chimie douce acide-base

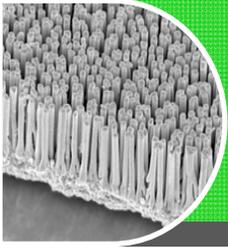
Réaction d'hydroxylation + déshydratation



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

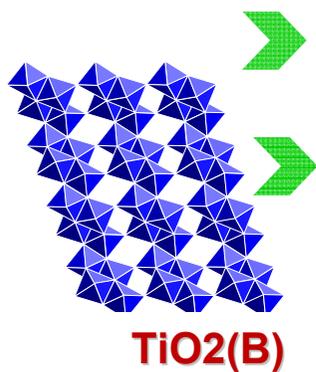


P. Bruce et al. (2004)



Conclusions

Importance des matériaux, complexité de leur élaboration



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

✓ Céramique, SPS

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

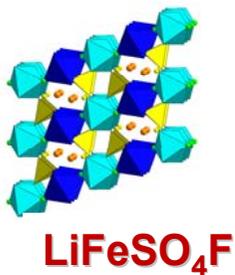
✓ Réactions acido-basiques

✓ 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

