

# Annuaire du Collège de France

122<sup>e</sup> année

2021  
2022

Résumé des cours et travaux



COLLÈGE  
DE FRANCE  
— 1530 —

# CHIMIE DU SOLIDE ET DE L'ÉNERGIE

Jean-Marie Tarascon

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

---

La série de cours « Design de matériaux d'électrodes : des relations structure-electrochimie à leur élaboration et à leur mise en forme » est disponible, en audio et vidéo, sur le site internet du Collège de France (<https://www.college-de-france.fr/fr/agenda/cours/chimie-biologique-tendances-en-enzymologie-ii>), ainsi que sa série de séminaires (<https://www.college-de-france.fr/fr/agenda/seminaire/chimie-biologique-tendances-en-enzymologie-ii>).

---

## COURS ET SÉMINAIRE - DESIGN DE MATÉRIAUX D'ÉLECTRODES : DES RELATIONS STRUCTURE-ÉLECTROCHIMIE À LEUR ÉLABORATION ET À LEUR MISE EN FORME

Du 7 février au 14 mars 2022

Le stockage électrochimique de l'énergie *via* les batteries s'avère essentiel pour la lutte contre le réchauffement climatique, la sécurité énergétique et, de fait, pour la transition écologique. Ayant la densité énergétique la plus élevée, les modèles lithium-ion (Li-ion) sont devenus la technologie de choix pour la mobilité électrique et les applications réseau. Cependant, ils sont encore perfectibles. La recherche actuelle se focalise sur le développement d'électrolytes thermodynamiquement plus stables, sur l'introduction dans les batteries de fonctions de diagnostic et d'autoréparation pour augmenter leur durée de vie ainsi que sur la découverte de nouveaux matériaux d'électrodes négatives et positives. Après avoir traité les problématiques

des électrolytes et du diagnostic, les cours de 2022 ont porté sur les matériaux d'insertion pour les électrodes positives et les relations entre la structure et les propriétés. Il n'est pas surprenant que la chimie du solide, dont l'art est de manipuler, mélanger et assembler des atomes pour en faire des édifices à structure et morphologie contrôlées, ait joué dès les années 1970 un rôle central dans le développement de la technologie Li-ion.

Cette technologie doit notamment son existence à la découverte des composés d'insertion du Li. Les cours de cette année nous permettront de remonter le temps et de nous attarder sur les sulfures et les oxydes lamellaires substitués actuellement utilisés dans les batteries Li-ion. Nous devons rappeler que les pionniers de ces matériaux, à savoir S. Whittingham et J. Goodenough, sont tous deux lauréats du prix Nobel 2019. L'émergence récente d'oxydes lamellaires riches en Li, siège d'une activité redox anionique, constitue un changement de paradigme dans l'élaboration de nouveaux matériaux. Ce dernier point a également été abordé sous l'angle de considérations structurales et des structures de bandes, et ce indépendamment de la nature des ions alcalins ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ). L'effet de la dimensionnalité des matériaux d'électrodes (passage 2D à 3D) sur les propriétés d'insertion sera aussi traité *via* l'étude de composés de structure spinelles ou de phases polyanioniques à bases de phosphates, de borates, de silicates ou d'oxy-fluorures. Ces cours ont été suivis par des séminaires délivrés par des notoriétés françaises de la chimie du solide (A. Demourgues, L. Cario, C. Serre et D. Portehault) et des notoriétés internationales (Y. Gogotsi et S. Clarke).

## COURS 1 - DES BATTERIES LI-MÉTAL À LI-ION ASSOCIÉES AU PASSAGE DE SULFURES À DES OXYDES LAMELLAIRES

Le 7 février 2022

Les batteries Li-Ion qui font aujourd'hui partie intégrante de notre quotidien, reposent essentiellement sur l'utilisation de composés d'insertion. Ces derniers ont un fort impact puisqu'ils contrôlent la capacité, le potentiel de sortie de la batterie, son autonomie, et sa densité d'énergie. Quels sont ces matériaux d'insertion ou éponges à Li, Na...? C'est ce à quoi ce premier cours tente de répondre.

À travers ce cours, j'ai brièvement décrit le principe de fonctionnement des batteries avant de me focaliser sur les principes chimiques et physiques sous-tendant ces réactions d'insertion. De plus, j'ai rappelé les connaissances nécessaires en cristallographie (dimensionnalité des structures et symétrie des sites d'accueil) ainsi qu'en structure électronique (structure de bandes, niveau de Fermi, couple redox). Ces notions sont essentielles pour la compréhension de cette série de cours. Cela a aussi été l'occasion de présenter l'engouement suscité par la genèse des premiers matériaux d'intercalation (graphite, alliage lithiés et dichalcogénures de métaux de transition) dans le monde des batteries. Malgré de belles avancées scientifiques qui ont été parcourues, et qui ont conduit à l'identification d'une multitude de disulfures de

métaux de transition ( $MS_2$ ) lamellaires, les nombreuses tentatives d'industrialisation des batteries (Li- $MS_2$ ) n'ont connu que des déboires qui ont finalement conduit à son abandon. Cela peut s'expliquer par les problèmes de sécurité associés à la formation de Li très divisés et très réactifs lors du cyclage, pouvant former des dendrites créant alors des courts-circuits et éventuellement une explosion. Enfin, d'un point de vue plus fondamental il a été fait état, *via* de nombreux exemples de matériaux possédant des centres redox atomiques ou moléculaires, de la possibilité d'utiliser l'électrochimie comme une spectroscopie pour tester/sonder la structure de bande de certains composés d'insertion.

### SÉMINAIRE 1 – DES MINÉRAUX AUX NANOMATÉRIAUX : SYNTHÈSES INSPIRÉES DE LA GÉOLOGIE POUR DE NOUVEAUX SOLIDES FONCTIONNELS

David Portehault

La recherche de nouveaux matériaux est intimement liée au développement de techniques de synthèse en chimie du solide. Aujourd'hui, la diversité de ces méthodes permet d'aborder des gammes de conditions physico-chimiques larges. Celles-ci recouvrent aussi bien les hautes températures avec les voies céramiques, que les conditions de la chimie douce à basse température dans l'eau, les réactions en phase vapeur ou encore sous très hautes pressions. Néanmoins, beaucoup de ces procédés de synthèse sont énergivores et impliquent l'utilisation de volumes importants de produits organiques, donc un impact environnemental potentiellement élevé. S'inspirer de la nature semble dès lors une approche fructueuse pour développer de nouvelles méthodes de synthèse. Rechercher des voies alternatives de synthèse est aussi un moyen d'explorer de nouveaux chemins réactionnels et donc de nouveaux matériaux. Cette démarche est aujourd'hui bien illustrée par le développement des matériaux bioinspirés. D'autres phénomènes naturels n'impliquent pas directement le monde du vivant et peuvent servir de modèle. En particulier, il est possible de s'inspirer de nombreux processus géologiques, et ainsi de développer une chimie géoinspirée des matériaux, appliquée au développement de gammes variées de matériaux, mais aussi de nanomatériaux aux propriétés diverses. La Terre apparaît alors comme un formidable laboratoire de chimie proposant des conditions de synthèse très variées.

Après avoir défini le cadre de la chimie géoinspirée pour la synthèse de matériaux, nous avons montré à travers plusieurs cas d'école comment s'appuyer sur des processus géologiques pour fournir de nouvelles voies de synthèse, ou modifier des voies déjà bien connues : l'enjeu était d'apporter des solutions à des questions spécifiques de la chimie des solides et des matériaux. Nous avons en premier lieu abordé le problème de la conception de nouveaux oxydes métastables, en couplant la chimie douce dans l'eau et l'énergie de surface de nano-objets. Nous avons ensuite montré comment utiliser des sels fondus, inspirés des conditions de cristallisation des rubis, pour

la synthèse sélective d'oxydes de métaux de transition comme électrocatalyseurs de la réduction du dioxygène. Nous avons alors parlé de l'utilisation des sels fondus pour l'élaboration de matériaux non oxydes nanostructurés (borures, siliciures), notamment pour l'électrocatalyse de l'oxydation de l'eau. Nous avons en particulier montré comment coupler la réactivité des sels fondus et des nanomatériaux pour développer de nouveaux catalyseurs et de nouveaux composés de façon générale. Pour finir, nous avons abordé le domaine des procédés hautes pressions couplés aux nanomatériaux pour l'élaboration de matériaux superdurs.

## COURS 2 - LES MATERIAUX D'INSERTION (SULFURES OU OXYDES) ASSOCIÉS À LA TECHNOLOGIE LI-MÉTAL OU LI-ION

Le 14 février 2022

La densité d'énergie des batteries à base de Li-métal est gouvernée par la composition des matériaux qui affecte leur structure cristallographique et électronique, et de ce fait leur potentiel redox. Ainsi, le remplacement du soufre par l'oxygène permet d'obtenir des électrodes à haut potentiel tel  $V_2O_5$ , voire  $V_6O_{13}$  dont on en a précisé les performances électrochimiques vis-à-vis du  $Li^+$ . Bien que ces oxydes puissent être utilisés dans des batteries Li-métal à électrolyte liquide, pour des raisons de sécurité liées aux dendrites, de tels oxydes ont permis le développement de la technologie Li-métal polymère dont on a mentionné l'état d'industrialisation. Conçue pour également pallier les problèmes de dendrites, la technologie Li-ion, dont on a rappelé l'avènement, a également été présentée. Sa réalisation demande le remplacement de l'électrode de Li par le carbone et, de ce fait, l'utilisation d'un composé d'électrode positive, servant non seulement de réservoir de Li, mais présentant aussi un potentiel redox élevé pour compenser la pénalité associée au remplacement du Li par le carbone. Les phases  $LiCo(Ni)O_2$ , longuement étudiées pour leurs propriétés magnétiques, furent identifiées comme d'excellents matériaux d'électrodes par J.B. Goodenough. En raison de son instabilité à haut potentiel, la phase  $LiNiO_2$  fut délaissée par rapport à  $LiCoO_2$  qui est à l'origine des premiers accumulateurs. Tout au long des années, cette phase a fait l'objet d'une chimie de substitution riche qui a conduit aux matériaux actuels de type  $LiNi_{1-x-y}Co_xAl_yO_2$  (NCA) ou  $LiNi_{1-x-y}Mn_xAl_yO_2$  (NMC). La science, sous-tendant cette chimie de substitution qui repose sur des considérations de taille, d'état d'oxydation, d'électronégativité et de champ cristallin, a largement été détaillée et expliquée.

## SÉMINAIRE 2 - LES POREUX « METAL ORGANIC FRAMEWORKS » POUR LA CAPTURE ET LA VALORISATION DE PETITES MOLÉCULES

Christian Serre

Les solides poreux hybrides de type Metal Organic Frameworks (MOF) sont des composés cristallins micro- ou méso-poreux possédant une diversité chimique et structurale exceptionnelle, conduisant à des propriétés d'adsorption (sélectivité, régénération...) très facilement modulables. Ce sont tout particulièrement des adsorbants de choix pour la capture et/ou la séparation d'une grande variété de petites molécules gazeuses stratégiques (ex. : CO<sub>2</sub>) ou la capture de polluants (composés organiques volatils, oxydes d'azote...) en relation avec nombre d'applications dans le domaine de l'énergie ou de l'environnement. Nous avons décrit ici quelques exemples récents de MOF, construits à partir de métaux à haut degré d'oxydation et possédant la bonne fonctionnalité (site métallique, groupement polaire/apolaire, taille/forme des pores...), parfois combinés sous forme de composites avec d'autres nanomatériaux de référence (oxyde de graphène, nanoparticules inorganiques...), le tout conduisant à des performances exceptionnelles et/ou à de nouveaux mécanismes d'adsorption ou de séparation. Nous avons terminé l'exposé par des exemples récents de stratégies pour capturer puis convertir ces molécules que ce soit pour la photométhanation du CO<sub>2</sub> ou la réduction de l'acide formique pour la production d'hydrogène [1-4].

### Références bibliographiques :

- [1] Wang S., Cabrero-Antonino M., Navalón S., Cao C., Tissot A., Dovgaluk I., Marrot J., Martineau-Corcos C., Yu L., Wang H., Shepard W., García H. et Serre C., « A robust titanium isophthalate metal-organic framework for visible-light photocatalytic CO<sub>2</sub> methanation », *Chem (Cell Press)*, vol. 6, n° 12, 2020, p. 3409-3427, <https://doi.org/10.1016/j.chempr.2020.10.017>.
- [2] Muschi M., Devautour-Vinot S., Aureau D., Heymans N., Sene S., Emmerich R., Ploumistas A., Geneste A., Steunou N., Patriarche G., De Weireld G. et Serre C., « Metal-organic framework/graphene oxide composites for CO<sub>2</sub> capture by microwave swing adsorption », *J. Mater. Chem. A*, vol. 9, 2021, p. 13135, <https://doi.org/10.1039/D0TA12215G>.
- [3] Wang S., Chen L., Wahiduzzaman M., Tissot A., Zhou L., Ibarra I.A *et al.*, « A mesoporous zirconium-isophthalate multifunctional platform », *Matter (Cell Press)*, vol. 4, n° 1, 2021, p. 182-194, <https://doi.org/10.1016/j.matt.2020.10.009>.
- [4] Chen C., Cui F., Zhu X., Sapin P., Nouar F., Boissière C., Markides C.N., Hensen J. et Serre C., *Cell Reports Physical Science*, 2022, *in press*.

## COURS 3 - LES OXYDES LAMELLAIRES À BASE DE LI ET DE NA, UTILISÉS ACTUELLEMENT DANS NOS BATTERIES

Le 21 février 2022

Dans le cours précédent, nous avons pu discuter de l'émergence des oxydes lamellaires LiCo(Ni)O<sub>2</sub> comme composés d'insertion pour batteries à ions Li, ainsi que de

leur évolution majeure au fil des années. Ces avancées, obtenues *via* des substitutions chimiques, permirent l'amélioration de leurs performances électrochimiques tout en abaissant leur taux en Co pour des raisons géopolitiques et éthiques. Les oxydes utilisés à ce jour sont soit des phases  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{CoyAl}_{1-x-y})\text{O}_2$  dites « NCA », qui résultent de la substitution partielle du Co et du Ni par Al, soit des phases de formule  $\text{Li}(\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y})\text{O}_2$  dénommées « NMC », et dont la phase 622 (60 % de Ni, 20 % de Mn, et 20 % de Co) est une référence industrielle dans le monde des batteries. Nous avons montré la science sous-jacente à ces différentes substitutions en soulignant les considérations structurales et chimiques ayant conduit au choix d'éléments bien spécifiques. En raison de la problématique du Co, les recherches actuelles se tournent vers des phases riches en Ni dont l'aspect sécuritaire reste à améliorer. Pour adresser cet aspect, les études actuelles se focalisent sur le dopage de ces composés, mais aussi sur la modification de leur morphologie *via* le design de particules cœur-couronne ou à gradient de concentration. Nous avons noté que les électrodes NMC sont utilisées dans la plupart des véhicules car elles offrent le meilleur compromis possible entre coût, densité énergétique, et sécurité. Quant aux électrodes NCA, elles ont une meilleure densité énergétique. Toutefois, elles demandent une gestion en température plus fine car elles se dégradent à partir d'une température plus faible que les cathodes NMC.

Outre l'autonomie, l'éco-compatibilité d'une batterie revêt une importance capitale pour des raisons sociétales et planétaires justifiant ainsi le développement des batteries Na-ion. L'inventaire des oxydes lamellaires à base de Na sera donc effectué en précisant les différences essentielles avec leurs homologues au Li. Elles présentent une cristallochimie riche et peuvent exister sous différentes structures selon que le Na occupe des sites octaédriques (structures de type O) ou trigonal-prismatiques (structures de type P). Afin d'établir des lignes directrices dans le design de structure de type O ou P, les diagrammes d'iconicité ainsi que des diagrammes de potentiel cationique seront présentés. Ce cours sera clôturé par une description de la chimie incrémentale ayant conduit à l'optimisation des phases O<sub>3</sub>, aujourd'hui les plus convoitées pour la prochaine génération de batteries à ions Na.

### SÉMINAIRE 3 - MXENES AS HOST STRUCTURES FOR CATIONS AND MOLECULES

Yuri Gogotzi

Discovery of new materials provides moments of inspiration and shifts in understanding, shaping the dynamic field of materials science. Following the graphene breakthrough, many other 2D materials emerged. Although many of them remain subjects of purely academic interest, others have jumped into the limelight due to their attractive properties, which have led to practical applications. Among the latter are 2D carbides and nitrides of early transition metals known as MXenes [1]. The

family of MXenes has been expanding rapidly since the discovery of  $Ti_3C_2$  in 2011. More than 30 different stoichiometric MXenes have been reported, and the structure and properties of numerous other MXenes have been predicted. Moreover, the availability of solid solutions on M and X sites, multi-element high-entropy MXenes, control of surface terminations, and the discovery of out-of-plane ordered double-M  $\sigma$ -MXenes (e.g.,  $Mo_2TiC_2$ ), as well as in-plane  $i$ -MXenes, offer a potential for producing up to a thousand of new distinct structures and an infinite number of solid solutions. This presentation will describe the state of the art in the synthesis of MXenes, their delamination into single-layer 2D flakes and assembly into films, fibers and 3D structures. The versatile chemistry of the MXene family renders their properties tunable for a large variety of applications. In particular, MXenes can act as host structures for cations and molecules. Chemical and electrochemical insertion of ions and molecules between the MXene layers allows modification of their properties, as well as electrochemical charge storage and harvesting, which use both, double-layer and redox mechanisms. We have developed an optical technique for monitoring the charge transfer during charge/discharge in-situ, which allows identification and quantitative analysis of changes in the oxidation state of transition metals without using expensive in-situ techniques, such as XAS or TEM/EELS. MXenes can also be used in telecommunication, sensing, energy, medical and optoelectronic device applications.

#### Référence bibliographique :

VahidMohammadi A., Rosen J. et Gogotsi Y., « The world of two-dimensional carbides and nitrides (MXenes) », *Science*, vol. 372, n° 6547, 2021, eabf1581, <https://doi.org/10.1126/science.abf1581>.

### COURS 4 - ÉMERGENCE DU REDOX ANIONIQUE DANS LES OXYDES LAMELLAIRES RICHES EN LI : BASES FONDAMENTALES

Le 28 février 2022

La chimie redox est à l'origine de nombreux dispositifs électrochimiques liés à l'énergie, parmi lesquels les batteries Li-ion (LIB) sont devenues la première technologie de stockage d'énergie pour l'électronique portable et l'électrification des véhicules. Tout au long de son histoire, la technologie LIB s'est appuyée sur les réactions redox cationiques comme seule source de capacité de stockage d'énergie. Cependant, en 2013 notre groupe a fait évoluer cette technologie en démontrant l'activation réversible du réseau anionique, notamment de l'oxygène avec la formation de groupes perroxo ( $O_2^{n-}$ ) lors du retrait de Li. Cette évolution a permis des augmentations exacerbées de la capacité de stockage d'énergie par un facteur 2. Cette découverte, qui a reçu l'attention de la communauté des chercheurs dans le domaine des batteries, représente une approche transformationnelle pour créer des matériaux énergétiques avancés, non seulement pour le stockage de l'énergie, mais également pour les

applications de fractionnement de l'eau, car les deux impliquent des espèces peroxy. Cependant, comme c'est souvent le cas avec les nouvelles découvertes, il est important de comprendre et rationaliser la science fondamentale qui se cache derrière ces découvertes. Plus précisément, quels sont les mécanismes de transport des ions et des électrons dans ces réactions redox anioniques pilotées par le Li et autres?

C'est ce à quoi ce cours a tenté de répondre en décrivant l'origine et les différentes étapes scientifiques clés, réalisées non sans embûche, et ayant conduit à l'avènement de ce nouveau paradigme. La possibilité de préparer la phase  $\text{CoO}_2$  en est certainement une, car l'existence d'un tel composé avec un état d'oxydation du Co inférieur à 4 laisse présager une oxydation de l'oxygène  $[(\text{O}_2)^{n^-}]$ , trous sur O] rappelant ainsi les travaux antérieurs de J. Rouxel sur la chimie des trous dans les chalcogénures. Nous avons cependant montré comment cette idée, très controversée dans la communauté des chercheurs sur les batteries, fut réalisée 15 ans plus tard avec l'avènement de la nouvelle génération d'oxydes lamellaires riches en Li, notamment  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ . Grâce à la synergie entre une chimie de substitution variée faisant intervenir des métaux (4d et 5d), l'utilisation d'outils de caractérisation classiques (rayons X, neutrons, microscopie), mais aussi de spectroscopies jusque-là peu utilisées (RPE, XPS, XAS, RIXS) et d'études théoriques fondamentales, il fut possible de comprendre l'origine fondamentale du redox anionique. Ce dernier est lié par la présence d'une bande non liante de l'oxygène située au voisinage de la bande « d » dans la structure électronique de ces matériaux, que l'extra-capacité peut facilement expliquer. Il restait cependant à comprendre le départ de  $\text{O}_2$  et la densification de surface à haut potentiel, la disparité entre les traces de potentiel de 1<sup>re</sup> charge et 1<sup>re</sup> décharge, la large hystérésis, voire même la nature spécifique des espèces oxydées  $(\text{O}_2)^n$ . Des travaux récents indiquant la formation de O-O moléculaire analogue à la façon dont  $\text{O}_2$  se fixe au fer de la molécule d'hémoglobine [donations métal-ligand ( $\text{Fe} \rightarrow \text{O}-\text{O}$ )], seront rapportés et commentés.

#### SÉMINAIRE 4 - INTERCALATION TOPOCHIMIQUE DANS DES COMPOSÉS (OXY)CHALCOGÉNURES BASÉE SUR L'ACTIVITÉ REDOX DES ANIONS

Laurent Cario

Les composés lamellaires de métaux de transition sont des matériaux très étudiés en raison de leurs propriétés électroniques et magnétiques non conventionnelles. Une recherche intense porte sur la conception raisonnée de ce type de matériaux en s'appuyant soit sur des techniques de prédiction structurale soit sur des techniques de chimie douce dites « topochimiques ». Les réactions topochimiques, qui permettent d'intercaler ou désintercaler des ions de matériaux hôtes tout en conservant leurs structures, constituent en effet l'une des méthodes les plus efficaces pour concevoir des matériaux lamellaires métastables. Au cours des dernières décennies, les réactions topochimiques reposant sur l'activité redox des cations ont été largement étudiées. À l'inverse, les réactions topochimiques basées sur l'activité redox des

anions ont été beaucoup moins explorées. Ce séminaire a présenté un état de l'art sur les premières études démontrant l'activité redox des anions notamment chalcogénures. Il a montré, ensuite, comment l'intercalation topochimique basée sur l'activité redox des anions peut être utilisée pour concevoir des matériaux (oxy)chalcogénures lamellaires présentant des propriétés et/ou des fonctionnalités intéressantes.

## COURS 5 - LE REDOX ANIONIQUE : UN VA-ET-VIENT ENTRE FONDAMENTAL ET APPLIQUÉ

Le 7 mars 2022

De grands espoirs ont récemment été placés sur l'émergence du redox anionique : approche transformationnelle permettant de concevoir des électrodes positives à forte capacité. Cependant, certaines questions ont été soulevées en particulier sur le fondement des origines du redox anionique et son potentiel à être appliqué. Ce cinquième cours a adressé, *via* une synergie chimie-théorie, les sous-jacents scientifiques qui déclenchent une activité redox anionique réversible et stable. Il a notamment souligné les lignes directives tant au niveau de la composition, de la dimensionnalité, ou de l'ordre pour le « design » de nombreux matériaux à haute densité d'énergie. De plus, il a mis en évidence les bienfaits d'une liaison covalente en comparaison à une liaison ionique limitant ainsi le départ du O<sub>2</sub> ou autre.

L'activité redox anionique peut également se trouver dans les structures rocksalt désordonnées, dénotées « DRX », qui présentent des capacités atteignant les 300 mAh/g mais une large hystérésis. Bien que le désordre soit contre-intuitif à la diffusion du Li, nous avons montré, par des approches combinées (expérience-théorie), comment il n'en est rien en présence de phases avec excès de Li. Nous avons distingué les matériaux totalement désordonnés de ceux présentant de l'ordre cationique à courte distance, néfaste à la diffusion du Li<sup>+</sup>. C'est ainsi que le design de matériaux à haute entropie, bien connu dans la métallurgie et la médecine, a été introduit dans le monde des batteries. Son principe repose sur l'utilisation de l'entropie de configuration de plusieurs éléments pour stabiliser à des températures moyennes de traitement, des phases multiéléments pures jamais rapportées jusque-là.

La richesse de cette nouvelle famille de matériaux à haute densité d'énergie ne permet cependant pas d'en assurer leur intégration directe dans la prochaine génération de batteries. La densité d'énergie n'est qu'une figure de mérite parmi tant d'autres pour l'aspect applicatif de ces matériaux. Hélas, de nombreux verrous technologiques restent encore à lever. On a souligné la nécessité de limiter le dégagement de O<sub>2</sub> à haut potentiel, le besoin de réduire l'hystérésis de potentiel entre charge et décharge qui en pénalise leur efficacité énergétique ainsi que leur chute de potentiel lors de long cyclage. Les approches actuellement envisagées pour remédier à ces difficultés ont aussi été présentées. Concernant la chute de potentiel, elle consiste à stopper la migration des cations *via* des substitutions chimiques, le design de nou-

velles structures présentant des connectivités de polyèdres différentes, voire de conception de particules cœur-couronne. Afin de s'affranchir du départ d'oxygène, outre la conception de matériaux lacunaires en oxygène, l'approche d'une substitution partielle de l'oxygène par le fluor est aujourd'hui privilégiée. Les voies de synthèse sont variées et s'appuient soit sur des procédés céramiques en présence de LiF, soit sur des procédés basse température en présence de XeF<sub>2</sub>, soit sur la synthèse de nouvelles phases désordonnées Li<sub>2</sub>MnO<sub>2</sub>F. On a conclu sur la problématique de l'hystérisis de potentiel qui a été traitée d'un point de vue fondamental *via* le design de composés modèles.

## SÉMINAIRE 5 - LES COMPOSÉS À ANIONS MIXTES : UN VOYAGE SAISISSANT DE LA CHIMIE DU SOLIDE À LA SOCIOLOGIE DES ATOMES

Alain Demourges

Lorsque l'atome gagne un ou plusieurs électrons parce qu'il est plus électronégatif que les autres, il se transforme en anion et possède dès lors une charge négative qui va lui permettre d'interagir avec les autres sociétaires en créant le lien chimique. L'état de la liaison chimique au sein du solide peut être en termes d'énergie et au sens quantique du terme, liant, antiliant ou non liant.

En élaborant des solides contenant plusieurs anions pour lesquels l'affinité électronique, l'électronégativité et la polarisabilité diffèrent, les interactions coulombiennes et de Van der Walls au sein d'un réseau de symétrie particulière vont contribuer à modifier radicalement la distribution électronique dans le solide et la charge portée par ces anions. Certains anions parmi les plus polarisables peuvent dès lors adopter un état de valence mixte avec des interactions dipôle-dipôle de type Van der Walls accrues. Les autres éléments plus électropositifs seront également perturbés par la présence de plusieurs anions où des états non liants, souvent indépendants et propres à un seul atome, apparaissent autour du niveau de Fermi. Il s'agit des derniers niveaux électroniques occupés, à l'origine des instabilités où chimistes et physiciens scrutent les propriétés d'un isolant, d'un semi-conducteur ou d'un métal.

De tout temps, l'homme s'est déplacé pour faire évoluer ses sociétés. Pour l'atome, c'est la charge  $q$  de l'élément ionisé ou sa densité de charge partielle associée à la probabilité de présence de l'électron dans son orbitale à une distance donnée du noyau  $\langle r \rangle$  qui sont des paramètres clés pour mieux appréhender la liaison chimique. La sociologie des atomes apparaît dès lors clairement et le rapport  $q/\langle r \rangle$  joue un rôle majeur. On peut ainsi comparer l'individu, dans un lieu et à un instant donné, en incluant son parcours de vie, à l'atome qui s'ionise et qui va acquérir une charge qui peut varier d'abord en fonction de la distribution radiale de l'électron dans son orbitale, puis de son environnement proche et plus étendu. Ainsi, la multiplication des éléments parmi les plus électronégatifs mais également polarisables au sein du réseau va permettre de générer des variations de charges partielles importantes autour de ces

éléments qui s'accompagnent de façon étonnante d'une faible variation d'énergie d'ionisation ou plus précisément d'affinité électronique. Nous avons ainsi vu comment la coexistence d'éléments plus ou moins électronégatifs comme le fluor, l'oxygène, le soufre ou l'hydrogène, de polarisabilité et de taille variable, va permettre par effets antagonistes ou concurrentiels d'accroître la densité d'états non liants au niveau de Fermi. Des instabilités d'origine électronique apparaissent avec ces densités d'états très particulières de la matière où certaines orbitales deviendront particulièrement polarisables ou déformables. En scrutant divers composés à anions mixtes et leurs structures cristallines, tels que des oxy-fluoro-sulfures, des fluoro-hydrures voire des fluoro-siliciures où vont coexister dans ce dernier cas des liaisons ioniques et des liaisons métalliques, des instabilités électroniques et/ou magnétiques peuvent apparaître et donner lieu le cas échéant à des phénomènes de supraconductivité [1]. Nous montrerons ainsi comment bien appréhender ces liaisons chimiques par des approches de chimiste du solide où nous regarderons les anions et leurs interactions qui nous conduisent à imaginer une certaine sociologie des atomes.

#### Référence bibliographique :

- [1] Vaney J.-B., Vignolle B., Demourgues A., Gaudin É., Durand É., Labrugère C., Bernardini F., Cano Á. et Tencé S., « Topotactic fluorination of intermetallics : a novel route towards quantum materials », *Nature Communication*, vol. 13, 2022, art. 1462, <https://doi.org/10.1038/s41467-022-29043-8>.

### COURS 6 - LA DIVERSIFICATION DU REDOX ANIONIQUE : DES COMPOSÉS AU LI À CEUX AU NA AINSI QUE DES OXYDES AUX SULFURES

Le 14 mars 2022

Ce cours fut l'objet d'un voyage de recherche de 40 ans sur les composés d'insertion du Li et du Na à structures lamellaires 2D. Nous avons tout d'abord couvert les sulfures et oxydes exempts de Li puis dans un deuxième temps ceux contenant du Li, en s'intéressant seulement au redox cationique. Les cours précédents permirent de traiter les bases fondamentales des composés riches en Li qui ont conduit à l'émergence du redox anionique ainsi que leurs forces et faiblesses vis-à-vis des applications possibles. Ce dernier, en revanche, a commencé par la compréhension de l'hystérisis dans ces phases riches en Li qui leur confèrent une faible densité énergétique et il a été suivi par la diversification du redox anionique à d'autres familles de composés différentes par la nature de l'alcalin ou la nature de l'anion.

En raison de son abondance et de son bas coût, les composés d'insertion au Na ont regagné un intérêt considérable qui a conduit à la mise sur le marché de la technologie à ions Na. Il s'agit d'une alternative intéressante au Li pour de nombreuses applications, à condition d'augmenter la densité d'énergie des matériaux d'électrodes. Vers cet objectif inspiré par la découverte de la haute capacité dans des oxydes lamel-

laires riches en Li reposant sur des procédés redox cationiques et anioniques cumulés, des efforts intenses furent dédiés à la conception d'oxydes lamellaires riches en Na présentant une activité anionique redox. Cela put être réalisé *via* l'introduction d'éléments divalents, de lacunes de métaux de transition, ou bien de Li dans les feuillets  $\text{MO}_2$  et ce afin de créer des orbitales 2p de l'oxygène non liantes qui sont connues comme précurseur du redox anionique. Ainsi, toute une série d'exemples a été commentée en associant structures et propriétés électrochimiques, telles que les phases au sodium lacunaires substituées au Mg ou au Zn, voire contenant du Na dans les feuillets de Van Der Waals et du Li dans les feuillets  $\text{MO}_2$ . Cependant, ces phases au Na comme leurs équivalentes au Li, présentent une forte hystérosis qui se traduit par une faible efficacité énergétique.

Afin de contourner cette difficulté, nous nous intéresserons à des composés présentant une covalence plus importante. Les sulfures lamellaires riches en Li, dont l'archétype est la phase  $\text{Li}_2\text{TiS}_3$ , remplissent cette condition, mais ils sont électrochimiquement inactifs. Son activité peut cependant être déclenchée *via* plusieurs approches qui consistent i) à la doper par des métaux 3d donneurs tel  $\text{Ti}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$ , ii) à préparer un polymorphe de structure rocksalt désordonnée et iii) à remplacer le S par le Se. Des composés ayant des capacités de 270 mAh/g sans irréversibilité, avec faible hystérosis, haute puissance et efficacité énergétique supérieure à 95 % furent ainsi obtenus. Ces derniers sont fortement convoités pour la prochaine génération de batteries tout solide, dont un de leurs composants, l'électrolyte solide, est aussi un sulfure, favorisant ainsi la compatibilité chimique.

En guise de conclusion de cette série de cours, il a été fait état de l'importance sociétale des matériaux traités par le biais des applications dans lesquels ils contribuent, évoquant ainsi les gigafactories et la souveraineté européenne. Les nouvelles perspectives dans la recherche accélérée de nouveaux matériaux d'électrodes reposant sur la synergie robotique-*Machine Learning* et intelligence artificielle ont également été mentionnées.

## SÉMINAIRE 6 - SOFT CHEMISTRY TOWARDS HIGH-TEMPERATURE SUPERCONDUCTING INTERCALATES OF IRON SELENIDE AND NOVEL LAYERED TRANSITION METAL OXIDE SULFIDES AND SELENIDES

Simon Clarke

Iron arsenide and selenide high temperature superconductors burst onto the scene unexpectedly in 2008. While the precise nature of the physics of these materials remains obscure, there are some chemical factors which enable control of the superconductivity in these compounds which are fairly clear. This talk will include descriptions of the soft chemical transformation of iron chalcogenide superconductors and the insight this gives to the importance of structural features and electron count in determining the existence or not of superconductivity in these compounds.

In particular the focus will be on intercalation reactions of iron selenide [1,2], and the value of post-synthetic soft chemical transformations in iron hydroxide selenides  $\text{Li}_{0.8}\text{Fe}_{1.2-\gamma}\text{Se}(\text{OH})$  to turn on superconductivity by ensuring defect-free iron selenide layers and reduction of iron below the formal oxidation state of +2 [3]. The work on the iron arsenide and chalcogenide superconductors has driven an expansion of the chemistry of related multi-anion materials including oxide chalcogenides and oxide pnictides. In these cases the use of low temperature transformations to produce new kinetically stable products and tune physical properties have proved to be fruitful, and cases including the control of the structure and magnetism in layered oxide chalcogenides such as  $\text{Sr}_2\text{MnO}_2\text{Cu}_{1.5}\text{S}_2$  and its relatives through cation and anion redox processes carried out at low temperatures will be described [4-6].

### Références bibliographiques :

- [1] Burrard-Lucas M., Free D., Sedlmaier S. *et al.*, « Enhancement of the superconducting transition temperature of FeSe by intercalation of a molecular spacer layer », *Nature Materials*, vol. 12, 2013, p. 15-19, <https://doi.org/10.1038/nmat3464>.
- [2] Sedlmaier S.J., Cassidy S.J., Morris R.G., Drakopoulos M., Reinhard C., Moorhouse S.J., O'Hare D., Manuel P., Khalyavin D. et Clarke S.J., « Ammonia-rich high-temperature superconducting intercalates of iron selenide revealed through time-resolved in situ X-ray and neutron diffraction », *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 136, 2014, p. 630, <https://doi.org/10.1021/ja411624q>.
- [3] Sun H. *et al.*, « Soft Chemical Control of Superconductivity in Lithium Iron Selenide Hydroxides  $\text{Li}_{1-x}\text{Fe}_x(\text{OH})\text{Fe}_{1-y}\text{Se}$  », *Inorg. Chem.*, vol. 54, n° 4, 2015, p. 1958-1964, <https://doi.org/10.1021/ic5028702>.
- [4] Blandy J.N. *et al.*, « Soft chemical control of the crystal and magnetic structure of a layered mixed valent manganite oxide sulfide », *APL Mat.*, vol. 3, 2015, 041520, <https://doi.org/10.1063/1.4918973>.
- [5] Cassidy S.J. *et al.*, « Layered CeSO and LiCeSO oxide chalcogenides obtained via topotactic oxidative and reductive transformations », *Inorg. Chem.*, vol. 58, n° 6, 2019, p. 3838-3850, <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.8b03485>.
- [6] Dey S. *et al.*, « Structural evolution of layered manganese oxysulfides during reversible electrochemical lithium insertion and copper extrusion », *Chem. Mater.*, vol. 33, n° 11, 2021, p 3989-4005, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c00375>.

### RECHERCHE

Le dénominateur commun de mes recherches repose sur le « design », l'élaboration et la mise en forme de nouveaux matériaux inorganiques d'électrodes, répondant aux meilleurs critères d'éco-compatibilité, et ce en vue d'accroître la performance des accumulateurs. Associé à cet aspect scientifique des matériaux, un autre axe tout aussi important de mon activité est dédié à l'électrochimie, avec notamment la compréhension des mécanismes redox et leur impact sur la structure locale du matériau, la maîtrise des réactions parasites, le contrôle des interfaces et l'identification de pro-

ducts de décomposition. L'ensemble nécessite d'ailleurs le développement de nouvelles techniques analytiques. Cette dualité matériaux/électrochimie, complétée par une composante technique analytique, se retrouve parfaitement dans mes travaux sur la période 2021-2022. Certaines des avancées sont illustrées ci-dessous.

## NOUVEAUX MATERIAUX MODELES : UN TRANSFERT DE CHARGE À L'ORIGINE DE L'HYSTÉRÈSE

Malgré les bonnes performances des batteries à ions Li, les chercheurs et les industriels souhaitent encore pouvoir augmenter la densité d'énergie des matériaux pour répondre aux exigences élevées des utilisateurs, en particulier dans le domaine de la mobilité électrique. Dans ce contexte, nous nous intéressons (voir rapports antérieurs) au potentiel des matériaux de type Li-rich dont la structure type est  $\text{Li}_{1+x}\text{TM}_{1-x}\text{O}_2$ . En effet, ces matériaux, en raison du mécanisme récemment découvert nommé redox anionique, dont nous sommes les pionniers, présentent une densité d'énergie théorique plus élevée que les matériaux classiques. Malheureusement, en pratique, la commercialisation de batteries intégrant des matériaux de ce type est compromise par une cinétique incertaine, une chute de potentiel marquée et un phénomène d'hystérèse.

Si la communauté des batteries accepte l'idée que la chute de potentiel est due à la migration irréversible des cations dans les matériaux Li-rich, les débats sont beaucoup plus vifs quant à l'origine de l'hystérèse. L'explication par la migration irréversible cationique est aussi avancée dans ce cas mais elle se révèle insuffisante.  $\text{Na}_2\text{RuO}_3$  en est notamment un contre-exemple : le matériau est le siège d'un phénomène d'hystérèse sans pour autant présenter de migration cationique. Pour clore les débats, nous avons, sur la base de matériaux modèles appartenant au ternaire Li-Ni-Ti-O (B. Li, *Nature Materials*, 2021), proposé une explication pour l'origine de ce phénomène et identifié quelques pistes pour l'atténuer. Au terme de nos résultats, l'hystérèse serait en fait due à un transfert de charge cinétiquement lent entre les atomes d'oxygène (O) et les atomes métalliques (M). Cette explication a le mérite de pouvoir s'appliquer de manière plus universelle aux matériaux Li-rich que les hypothèses précédemment mises en avant tout en évitant un trop grand nombre d'exceptions. De plus, nous avons montré que cette hystérèse augmente avec le degré de polarisation des liaisons M-O, c'est-à-dire d'autant plus que l'iconicité du système augmente. En nous fondant sur ces conclusions, nous avons proposé deux solutions pour atténuer l'hystérèse. La première est d'accroître la covalence des liaisons M-O ou d'utiliser des anions moins électronégatifs, c'est-à-dire S ou Se à la place de O (B. Li, *Nature Communications*, 2021). La deuxième actuellement en cours est de jouer sur la structure locale de l'électrode pour transférer directement les électrons de l'oxygène sans impliquer des espèces intermédiaires cationiques.

## LES BATTERIES NA-ION : NOUVEAUX ÉLECTROLYTES, NOUVELLES PHASES

Bien que discutable en 2017, la commercialisation de la technologie Na-ion basée sur la chimie NVPF-HC est devenue viable grâce à l'optimisation de la formulation de l'électrolyte comme indiqué précédemment (rapport 2020-2021). Afin d'affiner les performances électrochimiques des cellules NVPF-HC, une étude détaillée sur le mécanisme de détérioration possible du NVPF a été réalisée en 2022. L'étude montre que la dissolution du métal de transition (vanadium) en cas d'état de charge élevé (SOC > 75 %) et à des températures élevées est la principale source de dégradation de la cellule. Le vanadium dissous entraîne une activité redox dans l'électrolyte ainsi qu'un empoisonnement du carbone qui conduisent tous deux à d'autres réactions parasites et à un éventuel dégagement de gaz dans la cellule. La dissolution du vanadium dépend de la nature du sel de l'électrolyte. NaFSI et NaTFSI, par exemple, présentent une dissolution moindre, ce qui conduit à l'utilisation de ces sels dans la formulation de l'électrolyte. En outre, l'étude indique également l'importance d'un revêtement uniforme de carbone sur le NVPF afin de réduire sa réactivité avec l'électrolyte à des tensions élevées. L'ensemble des études (P. Desai, *Energy Storage Materials*, 2023) sur la dissolution du vanadium dans le NVPF a permis d'améliorer la synthèse du NVPF et la formulation de l'électrolyte. Certaines de ces avancées furent intégrées dans la technologie TIAMAT.

À ce stade, le seul problème qui subsistait dans la formulation de l'électrolyte était l'impédance de transfert de charge élevée qui réduisait la capacité de puissance de la cellule ainsi que les performances de cyclage à basse température. Afin de résoudre ce problème, une étude basée sur des co-solvants peu visqueux a été réalisée et de l'acétate de méthyle a été introduit dans la formulation de l'électrolyte afin de réduire l'impédance et d'atteindre une capacité de puissance élevée (> 80 % de charge en moins de 10 minutes) tout en maintenant la stabilité de cycle des cellules. Ces études (P. Desai *et al.*, *Electrochimica Acta*, 2022) ont permis de lever un verrou technologique en même temps qu'une meilleure compréhension scientifique.

## LA DÉTECTION OPTIQUE POUR RENTRER DANS LA VIE PRIVÉE DES BATTERIES

Au cours des deux années précédentes, nous avons réalisé des avancées majeures dans la surveillance en temps réel des batteries. À titre d'exemple, nous avons démontré le décodage opérationnel des événements chimiques et thermiques dans les cellules ioniques Na(Li) commerciales grâce à des capteurs à réseau de Bragg (FBG) inscrits sur des fibres optiques et nous avons développé une nouvelle technique de calorimétrie optique pour accéder aux métriques thermodynamiques des batteries. Cependant, à ce stade, nous étions encore orphelins d'informations chimiques relatives aux matériaux des électrodes, à l'inventaire du Li ou à l'indice de réfraction (IR)

de l'électrolyte entourant les fibres qui est affecté par les réactions chimiques parasites se produisant lors du cyclage de la cellule. La mesure des variations de IR nécessite un principe de détection optique qui repose sur l'interaction du champ évanescant à la frontière entre la fibre et le milieu environnant, comme c'est le cas pour les capteurs à ondes évanescentes à fibre optique (FOEWS). Il faut pour cela modifier la conception de la fibre optique afin que la lumière se propageant dans la direction de l'axe de la fibre puisse s'échapper partiellement du cœur et non être concentrée au cœur de la fibre comme dans le cas des réseaux, afin d'atteindre l'interface fibre/milieu environnant. Une solution pour obtenir des ondes évanescentes pénétrant dans le milieu extérieur sur des distances de l'ordre de la centaine de nanomètres consiste à incliner partiellement le plan de réseau des FBG, ce qui conduit à d'autres types de dispositifs appelés capteurs à réseau de Bragg à fibre inclinée (TFBG). Sachant que la lumière des modes de la gaine du TFBG pénètre dans l'environnement de la fibre, le TFBG est sensible à l'indice de réfraction de l'électrolyte l'entourant, d'où notre idée d'appliquer cette approche au domaine de la surveillance des batteries.

Sa réalisation a consisté à injecter un TFBG dans le vide central d'une cellule commerciale Na-ion de format 18650 pré-percée. Contrairement au seul pic relatif au FBG, les riches caractéristiques des spectres « type peigne » des TFBG facilitent le découplage de multiples paramètres, tels que T et IR dans des conditions de travail réelles. En suivant les changements de l'indice de réfraction (IR) pendant le cycle de formation dans divers électrolytes, il a été possible de retracer les chemins réactionnels de décomposition de l'électrolyte (par exemple, la formation de méthoxyde de sodium et d'oxalate de diméthyle en présence de carbonate de diméthyle [DMC]) et de faire des commentaires sur la stabilité de l'électrolyte pendant le cyclage (J. Huang, *Energy and Environment Science*, 2022). Une dégradation importante de l'électrolyte peut occasionnellement provoquer une précipitation de particules qui entraîne une modification de la turbidité de l'électrolyte. Ce phénomène peut également être détecté par les TFBG en raison de la diffusion et de l'absorption optiques induites par les particules.

Récemment, nous avons décrit et démontré l'utilisation de capteurs TFBG pour suivre, par le biais du suivi de l'indice de réfraction, les changements couplés électrolyte/électrode qui contrôlent fondamentalement les batteries au lithium-soufre. Grâce à la détection quantitative de la concentration de soufre dans l'électrolyte, nous avons démontré que la voie de nucléation de Li<sub>2</sub>S et de sa cristallisation régit les performances de cyclage, établissant ainsi une relation entre la baisse de capacité et la dynamique de dissolution/précipitation des polysulfures au cours du cyclage, et ce à différentes vitesses de cyclage. En parallèle, nous avons pu décoder, *via* des expériences GITT, la cinétique chimique et la réponse thermodynamique du polysulfure soluble dans l'électrolyte et accéder au processus dynamique de disproportions des polysulfures lié au flux de transport des espèces solubles.

Ainsi, cette technique permet de franchir une étape cruciale non seulement pour le développement de cellules à chimie contrôlée, mais aussi dans l'exploration de nouvelles chimies (Na-ion ou Zn-MnO<sub>2</sub>). Étant donné que chaque pic de résonance du spectre optique transmis par le TFBG répond différemment à l'indice de réfraction de l'électrolyte, T et  $\epsilon$ , ces capteurs se transforment en une plateforme capable d'acquérir en même temps plusieurs observables qui peuvent être découplés les uns des autres (par exemple, quantifier la pression interne en tant qu'observable supplémentaire en inscrivant des TFBG sur une fibre MOF). Il s'agit là d'une avancée majeure vers notre rêve de réaliser notre plateforme analytique « laboratoire sur fibre » pour la surveillance des batteries (J. Huang, *e-transportation*, 2022).

## LES BATTERIES TOUT SOLIDE

Les batteries à l'état solide (ASSB) qui reposent sur l'utilisation d'électrolytes solides (SE) à forte conductivité ionique sont en cours de développement. Les électrolytes solides (SE) à haute conductivité ionique sont le Saint-Graal de la technologie des batteries, car ils pourraient permettre à la fois une plus grande densité énergétique et une plus grande sécurité. Cependant, l'application pratique des ASSB est toujours entravée par des difficultés à maîtriser les interphases SE/électrode. Une solution existe-t-elle? Cette question est celle à laquelle nos recherches actuelles tentent de répondre. Deux stratégies se focalisant sur le matériau d'électrode et l'électrolyte solide sont développées au sein du groupe.

La première concerne la morphologie de notre conducteur ionique Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> et l'utilisation d'un composé d'insertion à base de soufre (Li<sub>1.12</sub>Ti<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>S<sub>2</sub>) pour le remplacement de LiCoO<sub>2</sub>, afin de s'affranchir de l'étape d'enrobage qui est nécessaire dans le cadre des oxydes. Ainsi des cellules tout solide type « pile bouton » de composition [(Li<sub>1.12</sub>Ti<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.3</sub>S<sub>2</sub>-Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>) / Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub>/ InLi] présentant une bonne cyclabilité et un bon rendement énergétique (faible polarisation entre charge et décharge) ont pu être assemblée sans application de pression (F. Marchini *et al.*, *Advanced Energy Materials*, 2021). Ces travaux brevetés démontrent ainsi la possibilité de maîtriser l'interface électrolyte/électrode positive, avec cependant un prix à payer en termes de densité d'énergie, dû au remplacement d'un oxyde par un sulfure au niveau de l'électrode positive.

La seconde stratégie s'est portée sur une large exploration d'électrolytes, dont les conducteurs ioniques à base d'halogénures, qui sont prometteurs bien qu'ils ne soient pas stables par rapport aux électrodes négatives de Li ou de Li<sub>x</sub>In<sub>y</sub>, d'où la nécessité d'assembler des cellules à double couche d'électrolytes, c'est-à-dire comportant un conducteur ionique, l'argyrodite Li<sub>6</sub>PS<sub>5</sub>Cl précédentement étudié, et un halogénure Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub>. La compatibilité électrochimique/chimique de Li<sub>3</sub>InCl<sub>6</sub> avec une électrode positive d'oxyde en couche (LiNi<sub>0.6</sub>Mn<sub>0.2</sub>Co<sub>0.2</sub>O<sub>2</sub>, NMC622) et un additif de carbone a tout d'abord été étudiée en fonction des conditions de cyclage et de vieillissement.

Par combinaison des techniques électro-analytiques et spectroscopiques, nous avons mis en évidence l'apparition de réactions de décomposition parasites électro-chimiques entre  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  et NMC622/carbone à des potentiels plus faibles (3,3 V vs LiIn/In) que ce qui est théoriquement attendu dans la littérature. Pour remédier à cette incompatibilité chimique entre les deux électrolytes solides (argyrodites/halogénures), notre approche a consisté à déposer par des techniques de dépôt par couches atomiques (ALD) une couche protectrice de surface d'épaisseur nanométrique (1 ou 2 nm) de  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  entre  $\text{Li}_3\text{InCl}_6$  et  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ . Grâce à ce processus d'ingénierie de surface, conduisant à des films minces très conformes et sans « pin-hole », des piles tout solide à base d'halogénures ont pu être obtenues. Elles présentent, par rapport aux résultats de la littérature, une rétention de capacité spectaculaire (plus de 400 cycles avec une perte de capacité < à 4 %). Ces travaux brevetés et publiés (T. Koç *et al.*, *ACS Energy Letters*, 2022) font des conducteurs ioniques inorganiques de type d'halogénures des concurrents sérieux pour le développement des ASSB de demain.

## INTERFACES ET CARACTÉRISATIONS

Les interfaces régissent les performances des dispositifs liés à l'énergie en termes de puissance, de durabilité et de durée de vie. Bien qu'elles soient cruciales, elles sont encore mal comprises en raison de leurs aspects dynamiques et du manque d'instruments dotés d'une résolution temporelle et spatiale suffisante, et ce indépendamment du fait qu'il s'agisse d'interfaces solide-solide, liquide-solide ou liquide-liquide. Notre principale contribution à l'étude de la dynamique des interfaces solide-liquide concerne l'introduction d'un nouveau mode de EQCM, l'électro-gravimétrie en courant alternatif, dans le domaine des batteries. Nous avons utilisé ces mesures comme empreinte directe des interactions entre les molécules de solvant et les cations lorsqu'ils sont insérés à l'interface électrode/électrolyte des matériaux de batterie. Un résultat majeur (P. Lemaire *et al.*, *ACS Applied Mater. Interfaces*, 2022) dans l'étude de l'insertion du  $\text{Li}^+$  dans le  $\text{LiFePO}_4$  (LFP) en milieu aqueux ou organique a été la démonstration d'un comportement interfacial dépendant du solvant. Il y a une désolvatation près de la surface des ions lithium de leur coquille de solvatation dans l'électrolyte aqueux par opposition à une désolvatation plus éloignée dans les molécules organiques, ce qui explique la différence de capacité de vitesse de LFP dans les électrolytes respectifs.

Nous avons mis en œuvre cette stratégie pour décrypter la complexité des batteries aqueuses  $\text{Zn}-\text{MnO}_2$  (I. Aguilar, *Energy Storage Mater.*, 2022) et ainsi fournir des preuves expérimentales de l'électro-dissolution de  $\text{MnO}_2$  et de la rétro-électrodéposition, conjointement à la formation d'hydroxydes de zinc solubles jusqu'à la précipitation chimique et la rétro-dissolution d'une phase  $\text{Zn}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ . Cette phase s'avère essentielle dans le tamponnage du pH du système, d'où le rôle bénéfique de sa présence initiale dans le composite de l'électrode positive. Ces informations (I. Aguilar, *Energy Storage Materials*, 2022) fournissent des liens man-

quants concernant l'interaction entre les réactions électrochimiques conjointes de dissolution-précipitation de  $MnO_2$  et  $Zn_4SO_4(OH)_6 \cdot xH_2O$  qui régissent le fonctionnement des batteries rechargeables Zn-MnO<sub>2</sub>, ce qui constitue un pas en avant vers leur développement.

### BREVETS

EP 21306068.4 (WO2023006966A1), « Method for operando characterization of chemical species within a battery using infrared spectroscopy », J.-M. Tarascon, C. Gervillie, C. Boussard, X.H. Zhang et J.-L. Adam.

EP 53482751.6, « Invention on lithiated D0-metal oxide and transition metal oxide composites », L. Biao, J.-M. Tarascon, et P.E. Cabelguen.

EP 61257313.5, « Optimization of halide solid electrolyte interface for ASSB », J.T. Koç, M. Hallot, C. Lethien et J.-M. Tarascon.

A22012-EP-EPA, « Lithium-rich nickel-rich positive electrode active material », Li Biao, J.-M. Tarascon et Pe Cabelguen.

### PUBLICATIONS

Wang Q., Mariyappan S., Rousse G., Morozov A.V., Porcheron B., Dedryvère R., Wu J., Yang W., Zhang L., Chakir M., Avdeev M., Deschamps M., Yu Y.-S., Cabana J., Doublet M.-L., Abakumov A.M. et Tarascon J.-M., « Unlocking anionic redox activity in O<sub>3</sub>-type sodium 3d layered oxides via Li substitution », *Nature Materials*, vol. 20, 2021, p. 353-361, <https://doi.org/10.1038/s41563-020-00870-8> [hal-03126950].

Dutoit C.-E., Tang M., Gourier D., Tarascon J.-M., Vezin H. et Salager É, « Monitoring metallic sub-micrometric lithium structures in Li-ion batteries by in situ electron paramagnetic resonance correlated spectroscopy and imaging », *Nature Communications*, vol. 12, 2021, art. 1410, <https://doi.org/10.1038/s41467-021-21598-2> [hal-03269688].

Koç T., Marchini F., Rousse G., Dugas R. et Tarascon J.-M., « In search of the best solid electrolyte-layered oxide pairing for assembling practical all-solid-state batteries », *ACS Applied Energy Materials*, vol. 4, n° 12, 2021, p. 13575-13585 <https://doi.org/10.1021/acsael.1c02187> [hal-036019Koç24].

Huang J., Han X., Liu F., Gerville C., Albero Blanquer L., Guo T. et Tarascon J.-M., « Monitoring battery electrolyte chemistry via in-operando tilted fiber Bragg grating sensors », *Energy & Environmental Science*, vol. 14, 2021, p. 6464-6475, <https://doi.org/10.1039/D1EE02186A> [hal-03602910].

Dugas R., Dupraz Y., Quemin É., Koç T. et Tarascon J.-M., « Engineered three-electrode cells for improving solid state batteries », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 168, n° 9, 2021, p. 090508, <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac208d> [hal-03340373].

Desai P., Huang J., Hijazi H., Zhang L., Mariyappan S. et Tarascon J.-M., « Deciphering interfacial reactions via optical sensing to tune the interphase chemistry for optimized Na-ion

electrolyte formulation », *Advanced Energy Materials*, vol. 11, n° 36, 2021, p. 2101490, <https://doi.org/10.1002/aenm.202101490> [hal-03318049].

Marchini F., Porcheron B., Rousse G., Albero Blanquer L., Droguet L., Foix D., Koç T., Deschamps M. et Tarascon J.-M., « The hidden side of nanoporous  $\beta$ -Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> solid electrolyte », *Advanced Energy Materials*, vol. 11, n° 34, 2021, p. 2101111, <https://doi.org/10.1002/aenm.202101111>.

Zhang L., Tsolakidou C., Mariyappan S., Tarascon J.-M. et Trabesinger S., « Unraveling gas evolution in sodium batteries by online electrochemical mass spectrometry », *Energy Storage Materials*, vol. 42, 2021, p. 12-21, <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2021.07.005> [hal-03403831].

Droguet L., Hobold G.M., Lagadec M.-F., Guo R., Lethien C., Hallot M., Fontaine O., Tarascon J.-M., Gallant B.M. et Grimaud A., « Can an inorganic coating serve as stable SEI for aqueous superconcentrated electrolytes? », *ACS Energy Letters*, vol. 6, n° 7, 2021, p. 2575-2583, <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.1c01097> [hal-03320269].

Huang J., Albero Blanquer L., Gervillie C. et Tarascon J.-M., « Distributed fiber optic sensing to assess in-live temperature imaging inside batteries: Rayleigh and FBGs », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 168, n° 6, 2021, p. 060520, <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ac03f0>.

Vegge T., Tarascon J.-M. et Edström K., « Toward better and smarter batteries by combining AI with multisensory and self-healing approaches », *Advanced Energy Materials*, vol. 11, n° 3, p. 2100362, <https://doi.org/10.1002/aenm.202100362>.

Leube B.T., Robert C., Foix D., Porcheron B., Dedryvère R., Rousse G., Salager É., Cabelguen P.-É., Abakumov A.M., Vezin H., Doublet M.-L. et Tarascon J.-M., « Activation of anionic redox in d0 transition metal chalcogenides by anion doping », *Nature communications*, vol. 12, 2021, art. 5485, <https://doi.org/10.1038/s41467-021-25760-8> [hal-03354961].

Li B., Sougrati M.T., Rousse G., Morozov A.V., Dedryvère R., Iadecola A., Senyshyn A., Zhang L., Abakumov A.M., Doublet M.-L. et Tarascon J.-M., « Correlating ligand-to-metal charge transfer with voltage hysteresis in a Li-rich rock-salt compound exhibiting anionic redox », *Nature Chemistry*, vol. 13, 2021, p. 1070-1080, <https://doi.org/10.1038/s41557-021-00775-2> [hal-03355093].

Dubouis N., Marchandier T., Rousse G., Marchini F., Fauth F., Avdeev M., Iadecola A., Porcheron B., Deschamps M., Tarascon J.-M. et Grimaud A., « Extending insertion electrochemistry to soluble layered halides with superconcentrated electrolytes », *Nature Materials*, vol. 20, 2021 p. 1545-1550, <https://doi.org/10.1038/s41563-021-01060-w> [hal-03332137].

Marchandier T., Dubouis N., Fauth F., Avdeev M., Grimaud A., Tarascon J.-M. et Rousse G., « Crystallographic and magnetic structures of the VI<sub>3</sub> and LiVI<sub>3</sub> van der Waals compounds », *Physical Review B*, vol. 104, 2021, p. 014105, <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.104.014105>.

Hijazi H., Desai P. et Mariyappan S., « Non-aqueous electrolytes for sodium-ion batteries: challenges and prospects towards commercialization », *Batteries & Supercaps*, vol. 4, n° 6, 2021, p. 881-896, <https://doi.org/10.1002/batt.202000277> [hal-03286753].

Lemaire P., Serva A., Salanne M., Rousse G., Perrot H., Sel O. et Tarascon J.-M., « Probing the electrode-electrolyte interface of a model K-ion battery electrode—The origin of rate capability discrepancy between aqueous and non-aqueous electrolytes », *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 14, n° 18, 2022, p. 20835-20847, <https://doi.org/10.1021/acsami.1c24111>.

Desai P., Abou-Rjeily J., Tarascon J.-M. et Mariyappan S., « Practicality of methyl acetate as a cosolvent for fast charging Na-ion battery electrolytes », *Electrochimica Acta*, vol. 416, 2022, p. 140217, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2022.140217>.

Huang J., Boles S.T. et Tarascon J.-M., « Sensing as the key to battery lifetime and sustainability », *Nature Sustainability*, vol. 5, n° 3, 2022, p. 194-204, <https://doi.org/10.1038/s41893-022-00859-y>.

Albero Blanquer L., Marchini F., Seitz J.R., Daher N., Betermier F., Huang J., Gerville C. et Tarascon J.-M., « Optical sensors for operando stress monitoring in lithium-based batteries containing solid-state or liquid electrolytes », *Nature Communications*, vol. 13, n° 1, 2022, art. 1153, <https://doi.org/10.1038/s41467-022-28792-w>.

Leube B.T., Salager É., Chesneau E., Rousse G., Vezin H., Abakumov A.M. et Tarascon J.-M., « Layered sodium titanium trichalcogenide  $\text{Na}_2\text{TiCh}_3$  framework ( $\text{Ch}=\text{S}$  and  $\text{Se}$ ): a richcrystal and electrochemical chemistry », *Chemistry of Materials*, vol. 34, n° 5, 2022, p. 2382-2392, <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.1c04374>.

Koç T., Hallot M., Quemin É., Hennequart B., Dugas R., Abakumov A.M., Lethien C. et Tarascon J.-M., « Toward optimization of the chemical/electrochemical compatibility of halide solid electrolytes in all-solid-state batteries », *ACS Energy Letters*, vol. 7, n° 9, 2022, p. 2979-2987, <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.2c01668>.