L'annuaire du Collège de France
Cours et travaux

114 | 2015
Annuaire du Collège de France 2013-2014

Chimie du solide et de l'énergie

Jean-Marie Tarascon

Édition électronique
URL : https://journals.openedition.org/annuaire-cdf/11894
DOI : 10.4000/annuaire-cdf.11894
ISBN : 978-2-7226-0448-3
ISSN : 2109-9227

Éditeur
Collège de France

Édition imprimée
Date de publication : 1 juillet 2015
Pagination : 223-239
ISBN : 978-2-7226-0414-8
ISSN : 0069-5580

Référence électronique
Jean-Marie Tarascon, « Chimie du solide et de l'énergie », *L'annuaire du Collège de France* [En ligne], 114 | 2015, mis en ligne le 23 mai 2016, consulté le 22 août 2022. URL : http://journals.openedition.org/annuaire-cdf/11894 ; DOI : https://doi.org/10.4000/annuaire-cdf.11894

Tous droits réservés

Chimie du solide et de l'énergie

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

ENSEIGNEMENT : DE L'ATOME À DES MATÉRIAUX POUR L'ÉNERGIE
VIA LA CHIMIE DU SOLIDE

Le développement de l'humanité a toujours été lié à celui des matériaux. Ce postulat ne cesse de se vérifier aujourd'hui, puisque les technologies émergentes restent toujours tributaires de la capacité de la chimie, parfois capricieuse, à fournir des matériaux plus performants et adaptés aux contraintes supplémentaires qu'on leur impose. Dans ce contexte, le mariage « chimie du solide » et « énergie » constitue un binôme essentiel pour répondre aux enjeux fondamentaux et appliqués liés à la transition énergétique. Ce cours tentera d'illustrer la démarche du chimiste du solide dans ce vaste domaine. Pour chacun des secteurs traités, liés à la collecte ou au stockage de l'énergie, il sera fait état des avancées et enjeux fondamentaux et appliqués liés au choix, à l'abondance et à l'« élaboration-design » des matériaux.

Leçon inaugurale. Chimie du solide et de l'énergie : exemples et avenir d'une science millénaire [a]

L'histoire de l'humanité a un lien fort avec celle des matériaux et de la chimie du solide : voyons deux exemples. Le premier concerne la synthèse de barreaux de Si (silicium) haute pureté dans les années 1960 pour donner à la microélectronique et à l'informatique l'essor qu'on leur connaît aujourd'hui. Le deuxième exemple, quant à lui, porte sur le développement des fibres optiques dans les années 1970,

a. La leçon inaugurale est éditée sous forme de livre imprimé (Collège de France/Fayard, 2014). Le texte intégral est publié en ligne, édition numérique de l'ouvrage, Collège de France, à paraître, 2014, http://books.openedition.org/cdf/156) et les enregistrements audio et vidéo sont disponibles sur le site internet du Collège de France : http://www.college-de-france.fr/site/jean-marie-tarascon/inaugural-lecture-2013-2014.htm [NdÉ].

qui a permis de révolutionner nos modes de communication et nos façons d'interagir. Quel est aujourd'hui l'enjeu sociétal auquel la chimie du solide doit répondre ?

Toutes les instances mondiales s'accordent à dire que l'énergie est le challenge prioritaire que notre planète devra relever dans les cinquante prochaines années car il faut en doubler la production tout en limitant les émissions en CO_2. Un espoir fort réside dans le remplacement des énergies fossiles en voie d'épuisement par les énergies renouvelables que sont l'énergie solaire et autres sources naturelles. Cependant, le succès de cette transition énergétique dépendra de notre capacité à gérer, convertir et stocker ces énergies renouvelables de façon fiable, à grande échelle et à bas coût. Cette gestion de la capture et de l'utilisation de l'énergie engendre de nombreuses technologies de collecte et conversion qui ont toutes un dénominateur commun, celui d'être limitées par l'absence de matériaux performants. De fait, le matériau est essentiel. Dans ce contexte, le mariage chimie du solide/ énergie constitue un binôme essentiel pour répondre aux enjeux fondamentaux et appliqués liés à l'énergie et incluant sa collecte, sa conversion et son stockage.

La chimie de nos ancêtres

Le couplage chimie du solide / énergie n'a rien d'original puisqu'il trouverait son origine dans l'Antiquité, si l'on s'en réfère aux archéologues dont les fouilles ont permis de mettre au jour un objet datant de trois siècles avant J.-C. et référencé comme la pile de Bagdad. Cette découverte témoigne que nos ancêtres maîtrisaient l'art de la poterie et savaient comment produire du fer et du cuivre *via* des procédés qui relient la chimie du solide à l'origine des civilisations. En effet, le potier d'antan, en transformant un mélange d'argile et d'eau en une pâte qui, une fois façonnée, était cuite *via* la puissance du feu pour obtenir une poterie, mimait déjà le procédé céramique tant utilisé de nos jours en chimie du solide pour la préparation des matériaux. Au cours du temps, avec la maîtrise des fours, les artisans de la fonderie purent obtenir de très hautes températures permettant ainsi d'élargir, à partir de la réduction de minéraux, le spectre des métaux obtenus, en particulier le fer. C'est ainsi qu'à travers les siècles, l'âge de pierre laissa place à l'âge du cuivre, du bronze et du fer, voire l'âge du silicium aujourd'hui, témoignant ainsi de la relation étroite entre l'humanité et les matériaux. Nos anciens se servirent également des minéraux de couleurs parfois variées à des fins cosmétiques. C'est ainsi que, pour pallier la rareté de certains de ces pigments très prisés, le premier pigment artificiel, le bleu égyptien, fut synthétisé 5000 ans avant J.-C. C'est ainsi que, par des approches essais/erreurs, des recettes fiables pour l'élaboration de poteries, métaux et pigments, avaient été mises au point par nos ancêtres. Bien qu'ils ne comprenassent pas la science sous-jacente, leur puissance créative et leur ingéniosité laissent le chercheur d'aujourd'hui admiratif.

Chimie du solide : de la recette à la science

Le passage de la recette à la science a été un travail de longue haleine qui n'a pas été facilité par les alchimistes qui associaient à la chimie magie, mysticisme et spiritualité. Ces alchimistes, qui manipulaient les quatre éléments combinés que sont le feu, l'air, la terre et l'eau pour préparer leurs matériaux, perpétuèrent l'empirisme de la chimie pendant de nombreux siècles. Il fallut plus de 2 000 ans pour passer de ces quatre éléments composés aux éléments chimiques qui les

constituaient et aux 33 éléments proposés par A. Lavoisier (1789), universellement reconnu comme le père fondateur de la chimie moderne.

Les années qui suivirent furent riches en découvertes, dont celle du rayonnement X par Röntgen et celle de Max von Laue qui, en 1912, jeta les premières bases de la technique de diffraction X fortement exploitée par la suite par les frères Bragg, lesquels résolurent la structure de centaines de composés qui nous sont familiers tel que le sel de cuisine (NaCl) et bien d'autres. Parallèlement, à cette même époque, l'atomistique se développait, l'équation de Schrödinger permettait de comprendre la structure électronique de l'atome et, par là même, Linus Pauling levait le voile sur la nature de la liaison chimique. Enfin, il était montré que, dans un cristal, l'électron occupait un continuum de niveaux énergétiques, appelés « bandes », dont le degré de remplissage gouverne les propriétés physiques (électriques, magnétiques...) du matériau. Grâce à l'ensemble de ces travaux, la chimie du solide devint donc au milieu du XX^{e} siècle une science basée sur la relation propriétés-structures, pour l'élaboration de nouveaux matériaux à fonctionnalités spécifiques. Ce nouvel essor tira également parti, d'une part, des interactions fortes avec la physique du solide, mais aussi d'une conjoncture industrielle très favorable pour produire de nouveaux matériaux aux propriétés physiques remarquables.

La boîte à outils du chimiste

Le chimiste est chanceux de posséder le tableau périodique. Il devra cependant comprendre les informations (rayon ionique, électronégativité, énergie d'ionisation, acidité, basicité ou potentiel redox) qu'il cache sous sa toile. Fort de ses informations, il pourra ainsi contrôler la liaison chimique et par là même choisir astucieusement les éléments appropriés pour composer sa partition et concevoir de nouveaux composés. Ainsi, le « *design* » conceptuel d'un nouveau composé se résume pour le chimiste du solide en un jeu de boules (les atomes) et de bandes (les liaisons chimiques) avec cependant certaines règles, dont, entre autres, celle du « tailleur » qui va gouverner l'empilement des atomes et conduit à des édifices que la symétrie rend semblables à des œuvres d'art.

Possédant les notions de taille d'atomes, le chimiste du solide peut jouer à son jeu préféré qui est la substitution cationique ou anionique, le dopage voire la création de défauts qui ont tous la particularité de modifier de façon spectaculaire les propriétés électrochimiques, les propriétés de conductions ioniques magnétiques, voire les propriétés optiques d'un matériau. En deçà des atomes, il peut également jouer avec la structure de bandes qu'il sait manipuler en fonction de l'électronégativité des éléments qu'il utilise.

Pour préparer ses matériaux conçus sur mesure, le chimiste du solide a pendant de nombreuses années utilisé, comme le faisaient le potier ou le fondeur dans l'Antiquité, la méthode céramique qui nécessite des hautes températures et fait intervenir des séquences répétées de broyage et de chauffage. C'est finalement un problème de société, la crise pétrolière de 1973, qui a poussé le chimiste à délaisser les synthèses énergivores au profit d'une chimie basse température, connue aujourd'hui sous le nom de « chimie douce », dont J. Livage et J. Rouxel sont les pionniers.

Quelques exemples d'avancées

C'est cette chimie basée sur des réactions topotactiques qui a suscité ma passion et dont j'ai essayé de tirer profit au cours des années passées pour faire des matériaux magnétiques, supraconducteurs, ferroélectriques, optoélectroniques et redox utiles. Pour illustrer ma démarche scientifique, je me limiterai à ceux présentant un intérêt vis-à-vis de l'énergie tant pour l'économiser (supraconducteurs) que pour la stocker (matériaux d'électrodes pour batteries) et ce, *via* trois exemples traitant plus spécifiquement :

– *de supraconducteurs et matériaux d'électrodes vus par l'approche « chimie douce »*, dans le but de montrer, à travers des exemples choisis parmi les phases de Chevrel ou les cuprates supraconducteurs, que cette chimie est un outil exceptionnel de synthèse de par la possibilité d'insérer des espèces cationiques et anioniques dans des réseaux hôtes, voire de déplacer des ions ou encore de condenser des clusters pour stabiliser de nouvelles phases. Le plus encourageant reste cependant qu'après trente ans d'existence, cette chimie offre encore des perspectives vastes et originales à explorer pour la synthèse de matériaux écocompatibles ;

– *d'oxydes lamellaires pour le stockage de l'énergie* afin de révéler une avancée notoire dans le domaine des matériaux d'électrodes, laquelle permet d'envisager une augmentation d'autonomie de nos portables de 20 % mais aussi d'illustrer les bienfaits d'une solution des problèmes scientifiques fondamentaux émergeant de défis technologiques concrets ;

– *d'élaboration de matériaux d'électrodes dans le cadre du développement durable* afin de mettre en évidence que la chimie du solide est une science très adaptative, qui permet de répondre aux demandes sociétales. Cela sera illustré par les avancées essentielles que sont i) l'apport de l'approche ionothermale en synthèse inorganique pour la mise au jour de nouvelles familles de matériaux d'électrodes et ii) la possibilité de préparer certains matériaux d'électrodes par des approches inspirées du vivant telle la biominéralisation.

La chimie du solide de demain

Quelles que soient les technologies émergentes, force est de constater qu'elles restent toujours tributaires de la capacité de la chimie du solide, parfois capricieuse, à fournir des matériaux plus performants et adaptés aux contraintes supplémentaires qu'on leur impose. Les matériaux et les systèmes que nous concevons aujourd'hui doivent en effet être de plus en plus sophistiqués, miniaturisés, recyclables, respectueux de l'environnement, économes en énergie, très fiables et peu coûteux. C'est donc à partir d'une chimie transdisciplinaire que nous pourrons avancer dans cette quête vers les matériaux idéaux pour des systèmes de complexité variée. En effet, la chimie du solide voit aujourd'hui son périmètre s'élargir à de nouveaux domaines comme i) la biologie, avec la croissance de matériaux par des procédés de synthèse bio-inspirés et ii) des matériaux hybrides organiques-inorganiques.

Toutefois, contrairement aux générations passées, nous ne disposons ni de milliers d'années ni de siècles, mais seulement de 30 à 40 ans pour réussir notre transition énergétique. Quelles sont nos chances ? Que pouvons-nous espérer ? Heureusement, nous disposons d'un tableau périodique riche d'éléments. C'est une chance énorme pour nous car nous pouvons à notre guise concevoir, sculpter de nouveaux matériaux

aux propriétés exacerbées *via* des approches écocompatibles. Mais ce tableau périodique peut aussi rapidement devenir un cauchemar car il y a trop de combinaisons possibles, d'où la difficulté de trouver la composition gagnante. Beaucoup d'espoir repose sur la chimie théorique combinatoire raisonnée afin de mimer au niveau des matériaux ce qui se fait au niveau du génome avec l'ADN. En dehors de la théorie, une autre façon de mieux comprendre, c'est de mieux voir. La diffraction X nous a permis de comprendre l'arrangement des atomes et la microscopie nous a permis de les voir. En dehors des atomes, les technologies de stockage et de conversion de l'énergie reposent majoritairement sur des réactions chimiques/électrochimiques qui englobent un transfert d'électrons. Pourquoi ne pas rêver et espérer qu'un jour on sera capable de voir ces fameux électrons ? Faire ce pari pourrait paraître aventureux. Il s'agit là d'un rêve osé dont la réalisation entraînerait une révolution scientifique au même titre que l'observation de l'atome par microscopie. Il changerait radicalement nos stratégies de conception et d'élaboration de matériaux.

Cours et séminaires [b]

Matériaux pour conversion et stockage de l'énergie : avancées et challenges

Cours du 3 février 2014

Les énergies renouvelables représentent un grand espoir pour répondre à nos besoins énergétiques de demain qui sont un doublement de notre production en énergie sans augmentation du taux de CO_2. Cela ne pourra se réaliser qu'en améliorant les technologies de conversion, de transport et de stockage de l'énergie dont un dénominateur commun de leurs performances limitées réside dans l'absence de matériaux performants. Les matériaux étant essentiels, voire stratégiques, on fera pour chaque secteur de la chaîne allant de la production de l'énergie à son utilisation un état des lieux et des perspectives au niveau des matériaux. Les technologies de conversion – photons-électricité (cellules solaires), mécanique → électricité (éoliennes), chaleur → électricité (thermoélectriques) – ainsi que les technologies de stockage englobant stations de pompage (STEPS), volants tournants et dispositifs électrochimiques (piles à combustible, supercondensateurs et batteries) sont considérées. Quel que soit le secteur considéré, les approches « évolutions » au niveau des matériaux sont similaires avec notamment le passage du matériau massif au matériau nano-architecturé, nano-texturé voire composite, ainsi qu'aux matériaux organiques (molécules, élastomères, polymères). Les matériaux bi-fonctionnels, obtenus par élaboration de particules cœur-couronne ou à gradient de concentration, deviennent très prisés tout autant que les systèmes hybrides du type batteries photorechargeables et autres. Les approches multidisciplinaires et systémiques prenant en compte le cycle de vie du matériau sont enfin reconnues comme essentielles pour réussir la transition énergétique nécessaire pour le futur de notre planète.

---

b. Les enregistrements audio et vidéo des cours et séminaires sont disponibles sur le site internet du Collège de France : http://www.college-de-france.fr/site/jean-marie-tarascon/course-2013-2014.htm et http://www.college-de-france.fr/site/jean-marie-tarascon/seminar-2013-2014.htm [NdÉ].

Matériaux stratégiques pour l'énergie et politiques nationales

Séminaire du 3 février 2014. Invitée : Anne de Guibert, SAFT

Les ressources minières sur terre sont limitées, mal réparties, sujettes à spéculation et à court ou moyen terme insuffisantes face à une demande croissante. La demande est portée par la croissance de la population mondiale, l'élévation du niveau de vie et l'émergence de nouvelles applications. Les matériaux pour l'énergie et de nouveaux secteurs industriels tels que les lasers, moteurs électriques à aimants permanents, pots catalytiques, batteries lithium-ion, sont par exemple en concurrence avec l'optoélectronique et l'éclairage basse consommation pour l'emploi des terres rares dont l'usage était presque inconnu il y a 50 ans. Ces applications sont importantes pour la réduction des émissions de CO_2. Nous avons analysé dans cette présentation l'usage des métaux rares et l'impact sur certaines productions industrielles. L'aspect stratégique de certains métaux a conduit des États importateurs à nouer des alliances et à investir dans des mines directement dans les pays producteurs. D'autres investissent dans la réouverture de mines de terres rares dont la rentabilité est incertaine. Enfin, d'autres sociétés investissent dans des filières de recyclage, les nouvelles « mines urbaines ». Les chercheurs recherchent des solutions de substitution, possibles dans certains cas.

Meilleurs matériaux pour batteries à ions lithium. L'approche déductive et inductive du chimiste

Cours du 10 février 2014

La performance des batteries à ions lithium est essentiellement gouvernée par la nature des matériaux constituant ses électrodes, positive négative, d'où la quête constante pour la recherche de nouveaux composés. Outre les conditions requises par leurs structures cristallographiques et de bandes qui contrôlent leur capacité et leur potentiel, ces matériaux devront également obéir aujourd'hui aux concepts du développement durable. Ces derniers limiteront non seulement le choix des éléments chimiques constituant nos matériaux d'électrodes, fer, manganèse et titane étant les plus prisés, mais aussi les procédés d'élaboration mis en œuvre pour leurs préparations. Les synthèses basses températures, *via* les approches hydro/solvo/ionothermales ou de biominéralisation, qui sont peu énergivores, seront favorisées. On illustrera cela par deux exemples portant i) sur la synthèse de $LiFePO_4$ *via* une réaction de biominéralisation à température ambiante et ii) sur la synthèse ionothermale à 250 °C d'une nouvelle famille de composées polyanioniques $LiMSO_4F$ présentant des performances électrochimiques attractives tout en reposant sur des éléments chimiques abondants et peu coûteux. Les avancés actuelles effectuées au niveau des oxydes lamellaires, avec notamment la possibilité d'utiliser l'activité redox du réseau anionique en plus de celle du réseau cationique, seront décrites. Cela mettra en évidence l'apport de la chimie théorique raisonnée dans le *design* de nouveaux matériaux.

Une chimie théorique combinatoire pour l'établissement d'un génome des matériaux

Séminaire du 10 février 2014. Invitée : Marie-Liesse Doublet, ICG Montpellier

La conception théorique de nouveaux matériaux d'électrodes pour batteries est l'une des stratégies envisageables pour répondre aux enjeux sociétaux et environnementaux majeurs de notre siècle en matière d'énergie. À cet égard, des approches de *material design* sont apparues dans le paysage scientifique international et pourraient prendre une grande ampleur dans le futur. Ces approches numériques se basent sur des algorithmes génétiques (darwiniens) ou probabilistes (bayésiens) couplés ou non aux bases de données cristallographiques, ou sur des procédures calculatoires à « haut débit » proches des méthodes combinatoires expérimentales. Développées dans le but de guider les expérimentateurs dans leur quête de matériaux toujours plus performants, elles ne peuvent et ne doivent en aucun cas remplacer les études théoriques plus fondamentales visant à comprendre les relations structures / propriétés et à développer les concepts et descripteurs indispensables à l'établissement d'un génome des matériaux plus « rationnel ». À ce titre, la chimie théorique est un outil complémentaire indispensable qui, de par les concepts simples qu'elle implique en termes de liaisons chimiques, permet de relier les propriétés macroscopiques d'un matériau d'électrode aux interactions microscopiques locales qui les gouvernent. Ces relations entre composition chimique / structure cristalline et propriétés électrochimiques peuvent alors être facilement extrapolées pour proposer des alternatives intéressantes aux matériaux d'électrodes actuels.

Conducteurs ioniques inorganiques pour dispositifs électrochimiques

Cours du 17 février 2014

La bioélectricité est le phénomène électrique des processus du vivant soulignant ainsi le rôle essentiel du transport ionique pour le fonctionnement de notre organisme. Les effets ioniques membranaires concertés permettent ainsi d'expliquer la capacité de l'anguille électrique à envoyer de fortes décharges électriques. Hormis cela, les conducteurs ioniques sont également le dénominateur commun de tous les systèmes électrochimiques ; ils assurent le transport d'ions de l'électrode positive à l'électrode négative tout en bloquant le passage des électrons. Ils peuvent être de nature liquide, polymérique voire « tout solide ». Les céramiques conductrices par ions O_2^-, H^+, Li^+ voire Na^+ sont aujourd'hui très étudiées afin d'augmenter les performances des piles à combustible voire de faciliter le développement d'accumulateurs « tout solide ». Ces derniers, de par leur aspect sécuritaire, ont suscité l'engouement de nombreux industriels. Dans ce contexte, il est important de comprendre les aspects fondamentaux de la conduction ionique afin de concevoir et d'élaborer de nouvelles céramiques ioniques. C'est ce à quoi ce cours a répondu i) en décrivant le panorama des recherches dans ce domaine et ii) en soulignant les avancées récentes, dont notamment la découverte de la phase $Li_7Ge_{12}S_{24}$ qui a une conductivité à température ambiante voisine, voire supérieure, à celle d'un électrolyte liquide. C'est ainsi que la société Toyota a fait du développement des batteries « tout solide » son prochain cheval de bataille.

Du composé à l'électrode pour batterie : jeux d'architecture et de matériaux composites

Séminaire du 17 février 2014, B. Lestriez (IMN Nantes)

La technologie de batterie Li-ion repose sur l'insertion réversible du lithium dans la structure de matériaux actifs ($LiFePO_4$ par exemple). Dans l'électrode, la poudre du matériau actif doit être associée à divers additifs, tels que des liants polymères et des agents conducteurs électroniques, qui confèrent à l'électrode les propriétés mécaniques et électriques adéquates pour assurer les opérations d'assemblage du film d'électrode avec les autres éléments de la batterie (séparateur, deuxième électrode) et son bon fonctionnement au cours de la vie de la batterie. Ces additifs doivent rester en quantité faible dans l'électrode afin de ne pas trop diminuer la densité d'énergie de l'accumulateur. De ces considérations naît la problématique de la formulation d'électrodes qui consiste à déterminer la combinaison d'additifs optimale pour atteindre les meilleures performances du matériau actif. Cet objectif technologique nécessite d'analyser l'influence du procédé d'élaboration de l'électrode sur son architecture, de comprendre l'ensemble des interactions entre les différents constituants de l'électrode sous l'action de différents stimuli (mécanique, chimique, électrique), et requiert une approche multidisciplinaire et multi-échelle avec le développement de techniques de caractérisations pointues, tant les électrodes sont des matériaux composites complexes. Cette démarche vers la quête de meilleures électrodes sera présentée.

Matériaux inorganiques pour la photoélectrolyse : quel avenir ?

Cours du 24 février 2014

Le soleil et l'eau étant les ressources les plus abondantes de notre planète, il importe de savoir comment les exploiter au mieux dans la transition énergétique actuelle. Une stratégie consiste à stocker l'énergie provenant du soleil sous forme chimique pour produire H_2 et O_2 et la convertir ensuite en énergie électrique *via* la pile à combustible. Cela nécessite la maîtrise des réactions de photocatalyse/ électrolyse afin de mettre à profit les propriétés de jonctions semi-conductrices – liquides pour dissocier l'eau en H_2 et O_2. Les lois physiques de la photo-catalyse ou de la photoélectrocatalyse sont bien connues, mais nous tardons à réaliser des photoélectrolyseurs performants. Il s'agit là encore principalement d'un problème de matériaux : quelles photoanodes, quelles photocathodes ? Comment ajuster leurs *band gaps* ? Quels catalyseurs, quels électrocatalyseurs ? Voilà autant de questions qui restent posées. Un jeu de composition chimique tout autant que d'élaboration (taille-morphologie-microstructure) au niveau du matériau a permis d'augmenter le photocourant alors que le choix avisé de catalyseurs a permis de réduire la surtension. Actuellement, le matériau le plus efficace pour la photoélectrolyse (~ 6 %) est un Fe_20_3 nano-texturé contenant IrO_2 comme catalyseur. Pour franchir cette barrière, les travaux actuels portent sur la confection d'électrocatalyseurs obtenus soit par chimie de surface-greffage, soit par électrodéposition *in situ* ; le plus prometteur étant à ce jour Co-Pi, un matériau obtenu par électrodéposition à partir d'un bain électrolytique $Co(NO_3)_2$ et K_3PO_4. Les avancées réalisées au niveau des dispositifs sont aussi importantes avec notamment le développement de cellules tandem et hybrides tirant avantage de la nanostructuration et mimant le « schéma en Z » de la photosynthèse. Le rêve est de fabriquer une feuille artificielle de conception simple

à partir de matériaux abondants et avec un minimum d'ingénierie (D. Nocera, MIT). En effet, le soleil étant une source illimitée d'énergie, peu importe le rendement, le seul véritable challenge demeure la réalisation d'électrolyseurs sans fil à grande échelle, fiables et à faible coût. La route reste encore longue.

Les matériaux pour le stockage de l'hydrogène : existe-t-il une solution ?

Séminaire du 21 février, R. Janot (LRCS, Amiens)

Le développement de la « filière hydrogène » est de toute première importance car elle permettrait de réduire fortement les émissions de CO_2 de notre société. Toutefois, deux problèmes majeurs restent à résoudre : la production efficace de l'hydrogène à partir de l'eau (par exemple par électrolyse ou photocatalyse) et son stockage de façon sure et compacte. Ce séminaire passé en revue les différentes méthodes de stockage de l'hydrogène. Dans un premier temps sont présentées les méthodes physiques conventionnelles de stockage de l'hydrogène : les réservoirs cryogéniques (hydrogène liquide à − 253 °C) et les réservoirs hautes pressions (hydrogène comprimé à 700 bar) ; puis les principales familles de matériaux de stockage de l'hydrogène. Les performances des matériaux capables de physisorber des molécules de H_2 à basses températures ont été discutées ; les matériaux possédant de très grandes surfaces spécifiques sont notamment les carbones méso-/microporeux et les charpentes organométalliques (MOFs). Enfin ont été présentés les composés solides capables de réagir avec l'hydrogène pour former des hydrures. De nombreux composés existent : par exemple les hydrures métalliques tels MgH_2 ou $LaNi_5H_6$ et les hydrures complexes tels les alanates $MAlH_4$, les borohydrures MBH_4 ou les silanures $MSiH_3$. On a souligné les récentes avancées dans le domaine et discuté des mécanismes de stockage, ainsi que des performances de ces matériaux (capacités massique et volumétrique, cinétiques d'absorption/désorption de l'hydrogène, propriétés thermodynamiques).

Matériaux pour la conversion photovoltaïque de l'énergie

Cours du 3 mars 2014

Le soleil reste à ce jour l'unique vecteur intarissable et écocompatible d'énergie ; cependant, la difficulté majeure reste de convertir cette énergie en électricité de manière efficace et à bas coût. La conversion photovoltaïque permet d'effectuer cette opération. Cette voie reste toutefois un challenge colossal malgré les nombreuses filières de cellules solaires existantes (inorganiques, organiques ou à colorants) que nous décrivons en en rappelant les principes de fonctionnement et les rendements. Les cellules inorganiques et organiques de rendements respectifs de 22 et 10 % fonctionnent par l'absorption d'un photon par un semi-conducteur pour créer une paire électron-trou qui est dissociée à la jonction pn pour générer de l'électricité. Les cellules à colorants, quant à elles, copient la photosynthèse végétale, c'est-à-dire que la création d'électrons et de trous est générée par l'absorption de lumière par un colorant pigmenté (l'équivalent de la chlorophylle dans les plantes). Les évolutions de ces différentes technologies avec notamment 1) le développement d'hétérostructures, de cellules bipolaires ou de concentration permettant d'atteindre des rendements de 40 % ou 2) des cellules à colorants, ou organiques, par le développement de nouveaux pigments, ou reposant sur des couples accepteurs-donneurs de molécules organiques

judicieusement choisis, ont été passées en revue. Le rêve pour de plus grands rendements peut être permis puisque des calculs théoriques indiquent que des rendements supérieurs à 85 % pourraient être obtenus. Pour avancer dans cette direction, les chercheurs tentent aujourd'hui de jouer avec la taille des particules et de passer à l'échelle nanométrique, situation dans laquelle l'électron se comporte plus comme une onde que comme une particule « boîte quantique ». Parmi les nouveaux concepts poursuivis, le problème récurrent demeure le ralentissement de la vitesse de refroidissement des porteurs photoexcités. Des pistes consistent en leur collecte *via* la réduction de la vitesse de thermalisation des phonons, soit en récupérant de l'énergie thermique par création de plusieurs paires électrons-trou (excitons) soit par un couplage photovoltaïque-phononique (réduction de la vitesse de thermalisation des phonons). Ces progrès font que le coût de l'énergie photovoltaïque par kWh rejoindra celui du nucléaire vers les années 2030.

Matériaux pour le stockage thermique de l'énergie

Séminaire du 3 mars 2014, V. Py (Université de Perpignan)

Au Paléolithique, l'homme utilisait déjà les roches comme matériaux de stockage thermique à des fins de gestion et d'optimisation de l'énergie. L'inertie thermique intégrée aux foyers a ainsi permis d'utiliser des combustibles rapides pour des cuissons longues ou pour produire de la vapeur. L'incompatibilité entre l'eau et le feu a été résolue par stockage/déstockage itératif de chaleur jusqu'à ébullition à l'aide de galets entre le foyer et une réserve d'eau. De nos jours, l'enjeu mondial de la transition énergétique ne saurait être relevé sans la contribution massive du stockage thermique à différentes échelles. Si les principes fondamentaux de ce type de stockage sont maintenant bien connus, les quantités de matériaux de stockage et les propriétés attendues de ces derniers ouvrent de nouveaux défis. Le séminaire a pour objet de décrire l'état de l'art des processus et matériaux de stockage thermique et surtout de présenter les filières alternatives actuellement étudiées. Parmi les plus prometteuses, des céramiques réfractaires de stockage haute température sont élaborées à partir de déchets industriels tels que les déchets amiantés, les cendres volantes ou les laitiers sidérurgiques. L'usage énergétique de ces céramiques recyclées offre des temps de retour économiques et environnementaux très avantageux. Ce type de démarche illustre l'actuel développement des écotechnologies et des filières intégrées nécessaires à une transition énergétique raisonnée.

Cours à l'étranger

9 heures de cours ont été données à l'université de science et de technologie de Hong Kong (HKUST) durant la période du 10 avril au 6 mai.

RECHERCHE

Mes activités de recherche 2013-2014 reposent essentiellement sur la maîtrise des réactions redox dans des composés au Li ou au Na et se situent aux confins de plusieurs disciplines incluant une chimie du solide évolutive et une chimie biomimétique mariant des aspects biologiques et inorganiques, comme illustré ci-dessous.

Matériaux d'électrodes pour batteries à ions lithium

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

Matériaux à deux électrons

Nous nous intéressons ainsi aux éléments de la colonne V du tableau périodique, comportant un doublet libre dirigé et dont le degré d'oxydation ne peut théoriquement être modifié que par un saut de deux électrons, tel le couple Bi^{III}-Bi^{V}. Un *screening* de l'ensemble des composés à base de Bi (Bi^{3+} ou Bi^{5+}) a été réalisé, avec notamment $Li_3Bi^{III}O_3$, théoriquement le plus intéressant avec la possibilité de désintercaler 2 Li *via* l'oxydation de Bi^{III} en Bi^{V}. Malheureusement, ces travaux ont montré que les phases Li-Bi-O présentent une activité électrochimique uniquement en réduction, associée à des réactions irréversibles de conversion ($Bi^{3+} \rightarrow Bi^{\circ}$). Ces recherches (à risques) se poursuivent actuellement et sont étendues à des oxysulfures et borates de bismuth et de lithium, familles de matériaux encore inexplorées en tant qu'électrodes positives de batteries à ions lithium.

Anion comme centre redox

Les batteries qui sont actuellement dans nos portables utilisent des composés lamellaires à base de lithium, nommés NMC car ils contiennent également du nickel, du manganèse et du cobalt. Il a été montré récemment que des phases similaires mais contenant du lithium en excès pouvaient conduire à des capacités supérieures à 250 mAh/g, ce qui correspond à une augmentation du temps d'autonomie de nos portables de plus de 30 %. Cependant, en raison de difficultés majeures, notamment une chute du potentiel moyen de l'accumulateur en fonction du nombre de cycles de charges et décharges, ces matériaux n'ont pas encore été commercialisés, et ce, malgré une recherche internationale extrêmement active et compétitive.

Afin de lever le voile sur ces problèmes, notre groupe a synthétisé de nouvelles familles d'oxydes lamellaires $Li_2Ru_{1-x}M_xO_3$ (M = Sn, Ti...), qui sont structurellement proches des NMC mais de composition chimique plus simple. Par combinaison des spectroscopies XPS et RPE, nous avons pu mettre en évidence la participation réversible de l'oxygène au processus redox. On a pu ainsi prouver que l'accumulation de l'activité cationique et anionique au sein d'un même matériau était responsable de sa capacité exacerbée. De plus, parmi les composés substitués, seuls ceux substitués à l'étain ne présentaient pas de chute de potentiel. Des mesures comparatives de microscopie à haute résolution sur ces matériaux substitués au titane ou à l'étain ont permis de révéler que la chute de potentiel en cyclage dans ces matériaux provenait de la migration des cations et notamment de la capture des petits cations (Ti) dans les sites tétraédriques lors du cyclage.

La mise au jour de la nouvelle activité anionique au sein d'un oxyde (publication dans *Nature Materials*) ouvre un océan d'opportunités pour le *design* de meilleures électrodes pour accumulateurs au lithium, voire au sodium, et ce d'autant plus que

nous avons également compris l'origine de leur chute en potentiel lors du cyclage. Cependant, pour concrétiser ces travaux au niveau appliqué, il nous appartient maintenant de travailler au remplacement du ruthénium, qui est un métal rare et cher. C'est ce que nous ferons au sein du projet ANR DELIREDOX. Outre les intuitions du chimiste, nous aurons recours à des calculs théoriques pour nous guider dans le choix des compositions à explorer. De nouvelles phases de type $Li_4MM'O_6$ (M = Fe, Ni, … ; M' = Sb, Te...) sont en cours d'étude.

Polyanions à base de sulfates

Les matériaux $LiMXO_4Y$ sont également étudiés intensivement, notamment pour mieux comprendre le polymorphisme dans ces structures de type tavorite, triplite et sillimanite, et être ainsi en mesure de proposer de nouvelles électrodes positives à haute densité d'énergie. La richesse de cette famille de matériaux, avec la possibilité de modifier la nature du métal de transition M, de l'anion XO_4 mais aussi de l'anion pontant Y, comme nous faisons au sein de l'ANR Progelec HIPOLITE que je coordonne, permet de faire évoluer de façon raisonnée le potentiel redox. De nouveaux polymorphes $FeSO_4F$ obtenus par retrait électrochimique du potassium de la phase $KFeSO_4F$ de structure KTP et offrant des canaux très larges pour l'insertion d'alcalins ou d'alcalinoterreux ont été obtenus. Enfin, le premier oxosulfate de fer de formule générale $Fe_2O(SO_4)_3$ a pu être obtenu. Il insère réversiblement 1,8 lithiums par unité formulaire à un potentiel moyen de 3 V.

Matériaux d'électrodes pour un développement durable

Trouver de nouveaux de composés est une chose, mais les transformer en matériaux utiles dans le contexte du développement durable nécessite de nouvelles stratégies de synthèse. Pour ce faire, mon groupe a dévié des méthodes céramiques énergétivores, utilisant des températures élevées pour assurer la diffusion des réactants nécessaires à la croissance de nouvelles phases, vers des méthodes basses températures connues sous le terme de « chimie douce » et faisant appel à des synthèses en solution revisitant des procédés bien connus tels que les procédés hydrothermal, solvothermal, voire en explorant de nouvelles routes à l'image de l'approche ionothermale ainsi que des approches bio-inspirées/biomimétiques comme celles décrites ci-après.

Synthèse ionothermale

Notre groupe a été l'un des pionniers dans l'introduction des liquides ioniques en synthèse inorganique comme milieu réactionnel et agent de structuration. C'est par cette voie que nous avions mis à jour à jour une toute nouvelle famille de fluorosulfates qui continue à s'agrandir et compte aujourd'hui plus de vingt membres à propriétés physiques et électrochimiques variées. Il est évident que nous continuons à exploiter cette approche en la couplant à la synthèse micro-ondes pour tenter de stabiliser des pyrosulfates, pyroborates de métaux 3d (Fe) électrochimiquement actifs.

Synthèse par approches bio-inspirées

L'approche bactérienne, précédemment utilisée pour la synthèse de $LiFePO_4$ à 60 °C, peut également être utilisée pour la préparation de matériaux texturés, comme nous venons de le réaliser en collaboration avec D. Larcher et J. Miot dans le cadre de la thèse de B. Mirvaux pour la préparation de l'hématite α-Fe_2O_3. On utilise cette fois une bactérie ferroxydante du genre *Acidovorax* qui, en présence d'une solution de Fe^{2+} à 30 °C, va entraîner la formation de nanoparticules de FeOOH qui précipitent préférentiellement dans la paroi inter-membranaire très confinée (40 nm). Les particules nanométriques précipitées sont alors agencées pour former une coque épousant la forme de la bactérie. Un chauffage rapide sous air à 700 °C permet d'éliminer la partie organique/vivante du composite tandis que FeOOH est transformé en hématite α-Fe_2O_3 tout en préservant non seulement la forme de coques creuses mais aussi l'agencement en chapelets des nanoparticules d'hématite. Cette texture alvéolaire originale induite par la bactérie confère à ces échantillons d'hématite texturés, lorsqu'ils sont utilisés comme matériaux d'électrodes, des propriétés électrochimiques intéressantes en termes de comportement en puissance puisque seulement 30 % de la capacité est sacrifiée quand l'électrode est déchargée en six minutes. Fortes de ces résultats démontrant l'intérêt de ces synthèses biologiquement assistées, nos études se concentrent dorénavant sur l'utilisation d'autres souches bactériennes (*Bacillus pasteurii* par exemple) pour la précipitation contrôlée et directe, entre autres, de phosphates de fer amorphes et hydratés.

Technologies au-delà du lithium

Dans le cadre du développement durable, la technologie sodium-ion pourrait être une alternative séduisante au lithium-ion en raison de l'abondance et du faible coût du sodium. Dans le même contexte, la technologie lithium-air à base de composants peu polluants et abondants (O_2) est intéressante, et ce, d'autant plus qu'elle peut théoriquement délivrer des densités d'énergie dix fois supérieures au lithium-ion. Cependant, pour que ces nouvelles technologies deviennent réalité, de nombreux verrous scientifiques restent à lever ; d'où la raison de notre intérêt pour ces systèmes.

La technologie sodium-ion

Nous menons cette étude dans le cadre du programme ANR Descartes intitulé « SODIUM » que je coordonne. Les résultats notoires de notre contribution, en collaboration avec L'ICMAB dans le cadre d'une thèse (P. Senguttuvan) et actuellement d'un post-doct (R. Dugas), se situent au niveau de l'électrode négative et de l'électrolyte. Nous avons par exemple identifié les oxydes de titane suivants, $Na_2Ti_3O_7$, $Na_3Ti_2(PO_4)_3$ et $Ti_2(SO_4)_3$, comme étant des matériaux d'électrodes attractifs pour servir d'électrodes négatives dans les accumulateurs à ion sodium en raison de leur aptitude à pouvoir insérer réversiblement du sodium à des potentiels inférieurs à 1 V. Pour ce qui est des électrolytes, la meilleure formulation déterminée jusqu'ici, en tenant compte de la solvatation, l'acido-basicité, la constante diélectrique et la viscosité, s'avère être à ce jour 1M $NaPF_6$ (EC-PC-DMC).

La technologie lithium-air

Ces accumulateurs utilisent comme électrode négative une électrode de lithium métal et comme électrode positive une électrode à air, constituée d'un catalyseur déposé sur un tissu de carbone à haute porosité. Grâce à la maîtrise de la nanostructuration, nous avons pu élaborer dans le passé, en collaboration avec l'équipe de P. Bruce à Saint Andrews, des électrodes supportées de carbone contenant α-MnO_2 dispersé et nanométrique, capable de cycler sur 5 ou 6 cycles avec des densités d'énergie de 5 à 6 fois plus élevées que celle des électrodes positives à ions lithium. Cependant, le challenge pour cette technologie lithium-air demeure la polarisation élevée et surtout la présence d'ions superoxydes O_2^- très nucléophiles décomposant pratiquement tous les électrolytes utilisés jusque-là. Une des pistes poursuivies pour lever ce verrou technologique nous a conduits (thèse de Chunmei Li) à lancer une étude fondamentale sur la mécanistique de la formation des espèces superoxyde LiO_2 et peroxyde Li_2O_2 dans ces systèmes. Contrairement aux croyances bien établies, nous avons montré que le phénomène de croissance des oxydes implique la solution électrolytique plutôt que la surface de l'électrode, mettant ainsi en avant l'importance du nombre donneur (ND) des solvants utilisés, ignorés jusque-là. Le nombre donneur d'un solvant caractérise sa force de solvatation vis-à-vis des cations existants dans le système, ici Li^+, qui sera d'autant plus forte que DN sera élevé. Notre modèle, soumis à *Nature Chemistry*, se résume ainsi : l'oxygène O_2 arrivant à l'électrode positive est tout d'abord réduit à la surface de l'électrode par la capture d'un électron pour produire l'ion superoxyde O_2^- ; par la suite, le devenir de ce radical va dépendre du ND du solvant. Pour des solvants à forts ND, le Li^+ fortement solvaté sera un acide mou conduisant à des entités « Li-S-O_2^- » faiblement instables qui se « disproportionneront » lentement dans la solution en Li_2O_2 qui se dépose au sein de l'électrode. Par contre, pour des solvants à faible ND, le Li^+ non solvaté agit comme un acide fort qui réagira avec la base molle O_2^- pour produire un LiO_2 très instable, au contraire de l'entité « Li-S-O_2^- », qui va se décomposer rapidement en Li_2O_2. Ainsi, la morphologie de Li_2O_2 obtenu dépend de son mode de croissance rapide ou lent, avec des conséquences drastiques au niveau de la performance de l'électrode. Les solvants tels DMSO à fort ND ($\approx$ 29) conduisent à des capacités nettement supérieures aux solvants à faible ND, tels CH_3CN (ND $\approx$ 14). Pour ces derniers, le procédé rapide de disproportion conduit à un film de Li_2O_2 bloquant à la surface totale de l'électrode. Ces travaux sont actuellement poursuivis dans le cadre de la thèse de F. Lepoivre sur la technologie lithium-air et seront étendus au système sodium-air, avec la thèse de L. Lutz qui commencera le 15 octobre 2014.

PUBLICATIONS [1]

SATHIYA M., ABAKUMOV A.M., FOIX D., ROUSSE G., RAMESHA K., SAUBANÈRE M., DOUBLET M.L., VEZIN H., LAISA C.P., PRAKASH A.S., GONBEAU D., VANTENDELOO G. et TARASCON J.-M., « Origin of voltage decay in high-capacity layered oxide electrodes », *Nature Materials* (accepté).

1. Juillet 2013-juillet 2014.

LARCHER D. et TARASCON J.-M., « Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage », *Nature Chemistry* (sous presse).

MIOT J., RECHAM N., LARCHER D., GUYOT F., BREST J. et TARASCON J.-M., « Biomineralized α-Fe_2O_3: texture and electrochemical reaction with Li », *Energy & Environmental Science*, 7(1), 2014, 451-460, DOI : 10.1039/c3ee41767k.

FÉDÈLE L., SAUVAGE F., BOIS J., TARASCON J.-M. et BÉCUWE M., « Lithium insertion / de-insertion properties of π-extended naphthyl-based dicarboxylate electrode synthesized by freeze-drying », *Journal of The Electrochemical Society*, 161(1), 2014, A46-A52, DOI : 10.1149/2.013401jes.

REYNAUD M., ROUSSE G., ABAKUMOV A.M., SOUGRATI M.T., TENDELOO G.V., CHOTARD J.-N. et TARASCON J.-M., « Design of new electrode materials for Li-ion and Na-ion batteries from the bloedite mineral $Na_2Mg(SO_4)_2{\cdot}4H_2O$ », *Journal of Materials Chemistry A*, 2(8), 2014, 2671-2680, DOI : 10.1039/C3TA13648E.

CLARK J.M., EAMES C., REYNAUD M., ROUSSE G., CHOTARD J.-N., TARASCON J.-M. et ISLAM M.S., « High voltage sulphate cathodes $Li_2M(SO_4)_2$ (M = Fe, Mn, Co): atomic-scale studies of lithium diffusion, surfaces and voltage trends », *Journal of Materials Chemistry A*, 2(20), 2014, 7446-7453, DOI : 10.1039/c3ta15064j.

RADHA A.V., SUBBAN C.V., SUN M.L., TARASCON J.M. et NAVROTSKY A., « Possible correlation between enthalpies of formation and redox potentials in $LiMSO_4OH$ (M = Co, Fe, Mn), Li-ion polyanionic battery cathode materials », *Journal of Materials Chemistry A*, 2(19), 2014, 6887-6894, DOI : 10.1039/C3TA15457B.

DEMIR-CAKAN R., MORCRETTE M., LERICHE J.-B. et TARASCON J.-M., « An aqueous electrolyte rechargeable Li-ion/polysulfide battery », *Journal of Materials Chemistry A*, 2(24), 2014, 9025-9029, DOI : 10.1039/C4TA01308E.

ROUSSE G. et TARASCON J.M., « Sulfate-Based Polyanionic Compounds for Li-Ion Batteries: Synthesis, Crystal Chemistry, and Electrochemistry Aspects », *Chemistry of Materials*, 26(1), 2014, 394-406, DOI : 10.1021/cm4022358.

REYNAUD M., RODRÍGUEZ-CARVAJAL J., CHOTARD J.-N., TARASCON J.-M. et ROUSSE G., « Magnetic structure and properties of orthorhombic $Li_2Ni(SO_4)_2$: A possible magnetoelectric material », *Physical Review B*, 89(10), 2014, 104419, DOI : 10.1103/PhysRevB.89.104419.

SATHIYA M., RAMESHA K., ROUSSE G., FOIX D., GONBEAU D., GURUPRAKASH K., PRAKASH A.S., DOUBLET M.L. et TARASCON J.-M., « Li_4NiTeO_6 as a positive electrode for Li-ion batteries », *Chemical Communications,* 49(97), 2013, 11376-11378, DOI : 10.1039/c3cc46842a.

SENGUTTUVAN P., ROUSSE G., ORÓ-SOLÉ J., TARASCON J.M. et PALACÍN M.R., « A low temperature TiP_2O_7 polymorph exhibiting reversible insertion of lithium and sodium ions », *Journal of Materials Chemistry A*, 1(48), 2013, 15284-15291, DOI : 10.1039/C3TA13756B.

SENGUTTUVAN P., ROUSSE G., VEZIN H., TARASCON J.-M. et PALACÍN M.R., « Titanium(III) Sulfate as New Negative Electrode for Sodium-Ion Batteries », *Chemistry of Materials*, 25(12), 2013, 2391-2393, DOI : 10.1021/cm401181b.

REYNAUD M., ROUSSE G., CHOTARD J.-N., RODRÍGUEZ-CARVAJAL J. et TARASCON J.-M., « Marinite $Li_2M(SO_4)_2$ (M = Co, Fe, Mn) and $Li_1Fe(SO_4)_2$: model compounds for super-super-exchange magnetic interactions », *Inorganic Chemistry*, 52(18), 2013, 10456-10466, DOI : 10.1021/ic401280e.

ROUSSE G., ARROYO-DE DOMPABLO M.E., SENGUTTUVAN P., PONROUCH A., TARASCON J.-M. et PALACÍN M.R., « Rationalization of Intercalation Potential and Redox Mechanism for $A_2Ti_3O_7$ (A = Li, Na) », *Chemistry of Materials*, 25(24), 2013, 4946-4956, DOI : 10.1021/cm4032336.

SATHIYA M., ROUSSE G., RAMESHA K., LAISA C.P., VEZIN H., SOUGRATI M.T., DOUBLET M.-L., FOIX D., GONBEAU D., WALKER W., PRAKASH A.S., BEN HASSINE M.,

DUPONT L. et TARASCON J.-M., « Reversible anionic redox chemistry in high-capacity layered-oxide electrodes », *Nature Materials*, 2013, 12(9), 827-835, DOI : 10.1038/nmat3699.

Brevets

Titre : *Batterie, dite « redoxflow », transformant une énergie chimique en électricité de manière réversible*. Auteurs : S. Hamelet, J.M. Tarascon, B. Pavageau, A. Colin. Date de dépôt : 24/12/13. N° de dépôt : FR 13 63539.

Titre : *Cellule électrochimique pour une pile à combustibles liquides, en particulier pour une batterie dite « redoxflow »*. Auteurs : S. Hamelet, J.M. Tarascon, B. Pavageau, A. Colin. Date de dépôt : 24/12/13. N° de dépôt : FR 13 63538.

AUTRES ACTIVITÉS

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

Coordinateur avec G. Rousse du programme ANR DELIREDOX (2014-2018) géré par le Collège de France.

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

Dépôt d'un programme européen NAIADES – résultat en octobre 2014.

Principales conférences sur invitation

« Li and Na Compounds for Next Generation of Batteries : Materials and Transport Issues », The 19th International Conference on Solid State Ionics, Kyoto, Japon, 2-7 juin, 2013.

« Matériaux pour accumulateurs à ions Li avancés : quel intérêt pour les physiciens ? », 22e Congrès Général de la Société Française de Physique, Marseille, 1-5 juillet 2013.

« High capacity electrode materials : a status of their understanding », 6th International Conference on Advanced Lithium Batteries for Automotive Applications, Argonne, États-Unis, 9-11 septembre 2013.

« Fluorine : A key element for various components of Li-ion batteries », 17th European Symposium on Fluorine Chemistry, 21-25 juillet, 2013.

« Batteries beyond Li-ion », The 54th Battery Symposium In Osaka, Japon, 7-9 octobre 2013.

« Perspective insight on cathode materials », The 2nd International Symposium on New Generation Batteries for Automobile, 10 octobre, Osaka, Japon.

« The high capacity layered oxide électrodes : A status of their understanding », The 17th International Meeting on Lithium Batteries, 10-14 juin 2014, Côme, Italie.

« Positive and negative aspects of the nano-approach within the field of Li-based batteries », XIIe International Conference on Nanostructured Materials (Nano 2014), 13-18 juillet 2014, Moscou, Russie.

Cours - *workshops*

São Paulo School of Advanced Sciences on Electrochemistry, Energy Conversion and Storage – SPASECS.

From Volta to today Li-ion batteries (1 h 30).

Beyond Li-ion (1 h 30).

Conférences nationales dans différentes universités (Diderot, Sorbonne…) et entreprises (EDF, IFP...).

Distinctions

Reçu en 2013 « IALB award » from the Internationnal Automotive Battery Association.

Nommé membre étranger de la Royal Society en 2014.

Direction de thèses

L. Lander (01/10/2013) : « Synthèse et compréhension de matériaux d'électrodes polyanioniques de type $LiFeSO_4(F,OH)$ (à base de sulfates) » (J.M. Tarascon et G. Rousse).

F. Lepoivre (01/10/2013) : « Amélioration d'électrodes négatives pour la technologie Li-air » (J.M. Tarascon.

B. Mirvaux (01/10/2013) : « Avantage des procédés de bio-minéralisation pour la préparation de matériaux d'électrodes » (D. Larcher, J.M. Tarascon et J. Miot).