



LIVRET DES THÈSES

2026

L'Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel est un laboratoire qui se positionne comme un acteur majeur de la recherche publique en science des matériaux en France. Il est affilié au **CNRS** et à **Nantes Université** (UMR 6502).



4 Thématiques, 5 Equipes :

- **ID2M**
Ingénierie des Matériaux et Métallurgie
- **MIOPS**
Matériaux Innovants pour l'Optique, le Photovoltaïque et le Stockage
- **PCM**
Plasmas et Couches Minces
- **PMN**
Physique des Matériaux et Nanostructures
- **ST2E**
Stockage et Transformation Electrochimiques de l'Energie

Equipe ID2M

Valentin CLAVIER	Page 12
Marie GAMEIRO	Page 22
Gabin HARYOULI	Page 24
Arthur RAQUIN	Page 36

Equipe MIOPS

Axel AUBIN	Page 04
Elias DJANFFAR	Page 16
Karim OZEIR	Page 30
Ismail YUSUF	Page 46

Equipe PCM

Mehdi BELGHITI	Page 06
Coline CHARTRAIN	Page 10
Leo SEIGNEUR	Page 40

Equipe PMN

Anouar DELENDI	Page 14
Hajar ECHATE	Page 18
Alexandra PAPALETIOU	Page 32
Morgane PHILIPPE	Page 34
Ines RENARD	Page 38
Karl TROGER	Page 44

Equipe ST2E

Nolwenn BOUVIER	Page 08
Axel FLORENT	Page 20
Théo LEGRET	Page 26
Dylan NEAU	Page 28
Sara TALEB	Page 42



Axel AUBIN

Encadrants :

Maria Teresa CALDES, IMN-MIOPS

Hélène SERIER-BRAULT,

IMN-MIOPS

Clément MAHEU, IMN-PCM

Mots clés : Chalcogénures, Matériaux lamellaires, Nanomatériaux, Photocatalyse, Carburants solaires.

Chalcogénures lamellaires ambipolaires pour la production de combustibles solaires par photocatalyse dans le visible

Contexte général – questions scientifiques

La photocatalyse est un mécanisme permettant de convertir l'énergie solaire en énergie chimique. Concrètement, lorsqu'un catalyseur est irradié par de la lumière solaire, cette énergie peut être utilisée afin d'effectuer des réactions chimiques de type redox sur des molécules en contact avec celui-ci. Si cette molécule se trouve être de l'eau (H_2O), il est alors possible de la réduire en dihydrogène (H_2) et de l'oxyder en dioxygène (O_2). Cette réaction s'appelle la craquage photocatalytique de l'eau (water splitting). L'hydrogène solaire étant une ressource stratégique (haute densité énergétique, faible impact environnemental à l'utilisation), sa production par photocatalyse s'inscrit dans les enjeux environnementaux actuels. Les matériaux chalcogénures (à base de soufre, sélénium ou tellure) métalliques lamellaires possèdent des propriétés optoélectroniques très intéressantes pour ce genre d'application (un gap optique faible, faible masse effective des porteurs de charge, surface spécifique élevée...).

Récemment, une nouvelle famille de sulfures métalliques lamellaires nommées $CIGS_n$ a été identifiée dans le diagramme ternaire $Cu_2S-In_2S_3-Ga_2S_3$ par l'équipe MIOPS de l'Institut des Matériaux de Nantes Jean Rouxel [1]. L'exploration de leur potentiel pour des applications photoinduites s'inscrit dans le projet ANR PACHAS. A ce jour les matériaux $CIGS_n$ ont été synthétisés à l'état solide (matériaux massifs) et leurs diagrammes d'énergie ont été déterminés montrant des gaps optiques compatibles avec l'absorption dans le visible, un positionnement de la bande de conduction pertinent pour la réaction photocatalytique de réduction de l'eau [2], ainsi qu'un caractère ambipolaire pour certains composés.

Objectifs et enjeux

L'objectif de ce projet est d'étudier les moyens d'améliorer les propriétés photocatalytiques des matériaux $CIGS_n$ sous forme de nanoparticules. En effet, si les matériaux massifs sont déjà prometteurs, l'aspect nanométrique peut découpler les propriétés de surface et mener à une plus grande réactivité des particules.

En second lieu, d'autres techniques de mise en forme sont étudiées afin d'améliorer les propriétés photocatalytiques des matériaux $CIGS_n$. Puisque ces composés sont lamellaires, la modification de l'épaisseur des catalyseurs par exfoliation permet de moduler le gap optique et

d'augmenter la surface spécifique. D'autre part, la réalisation d'hétérojonctions nanométriques avec un co-catalyseur permettra d'optimiser la séparation efficace des porteurs de charge.

Méthodologie et Approches expérimentales

Les nanopoudres de CIGS_n sont synthétisées par une voie solvothermale assistée par micro-ondes. Cette technique permet d'obtenir des particules nanocristallisées de très petite taille ($< 20\text{nm}$). Par la suite, ces nanopoudres sont caractérisées structuralement et chimiquement à l'aide de diverses techniques de diffraction et de spectroscopie (DRX, PDF, STEM-EDX, XPS, spectroscopie Raman...)

Une caractérisation optoélectronique (spectroscopie UV-vis, XPS, photoélectrochimique) est aussi réalisée afin de déterminer le diagramme d'énergie des nanopoudres ainsi que les propriétés optoélectroniques de celles-ci. Finalement une étude des mécanismes photocatalytiques est réalisée. Cela permet de comprendre en quoi des modifications de la structure et/ou de la composition des nano-photocatalyseurs impactent les propriétés finales de production d' H_2 .

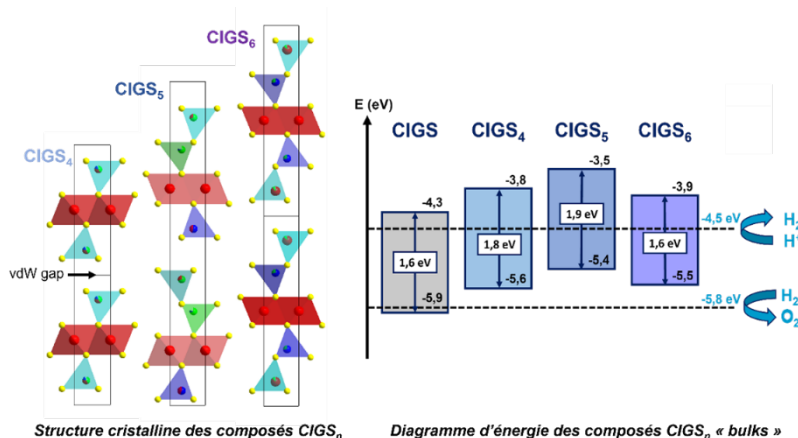


Figure : Structures et diagrammes d'énergie de la famille de sulfures lamellaires CIGS_n

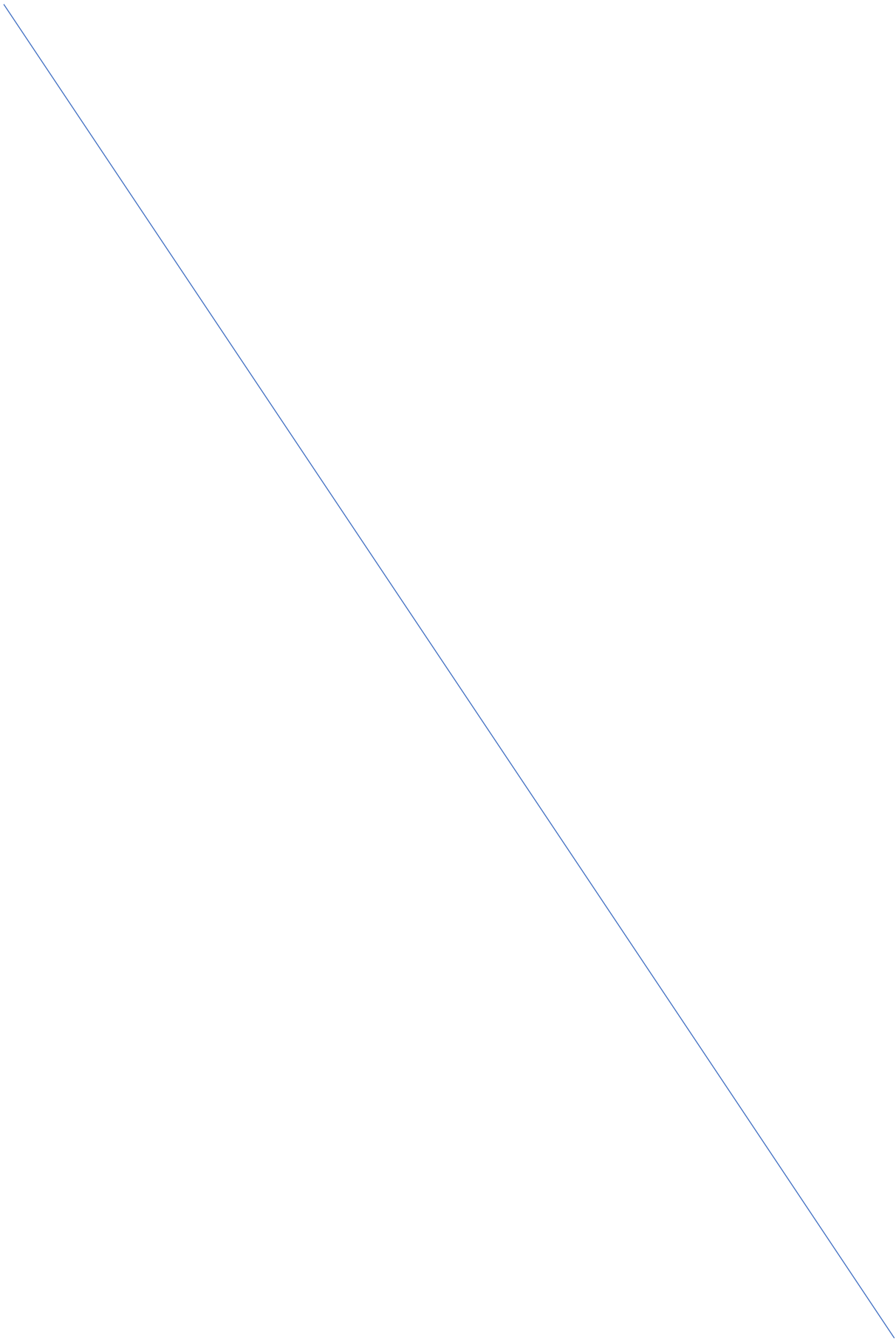
Principaux résultats

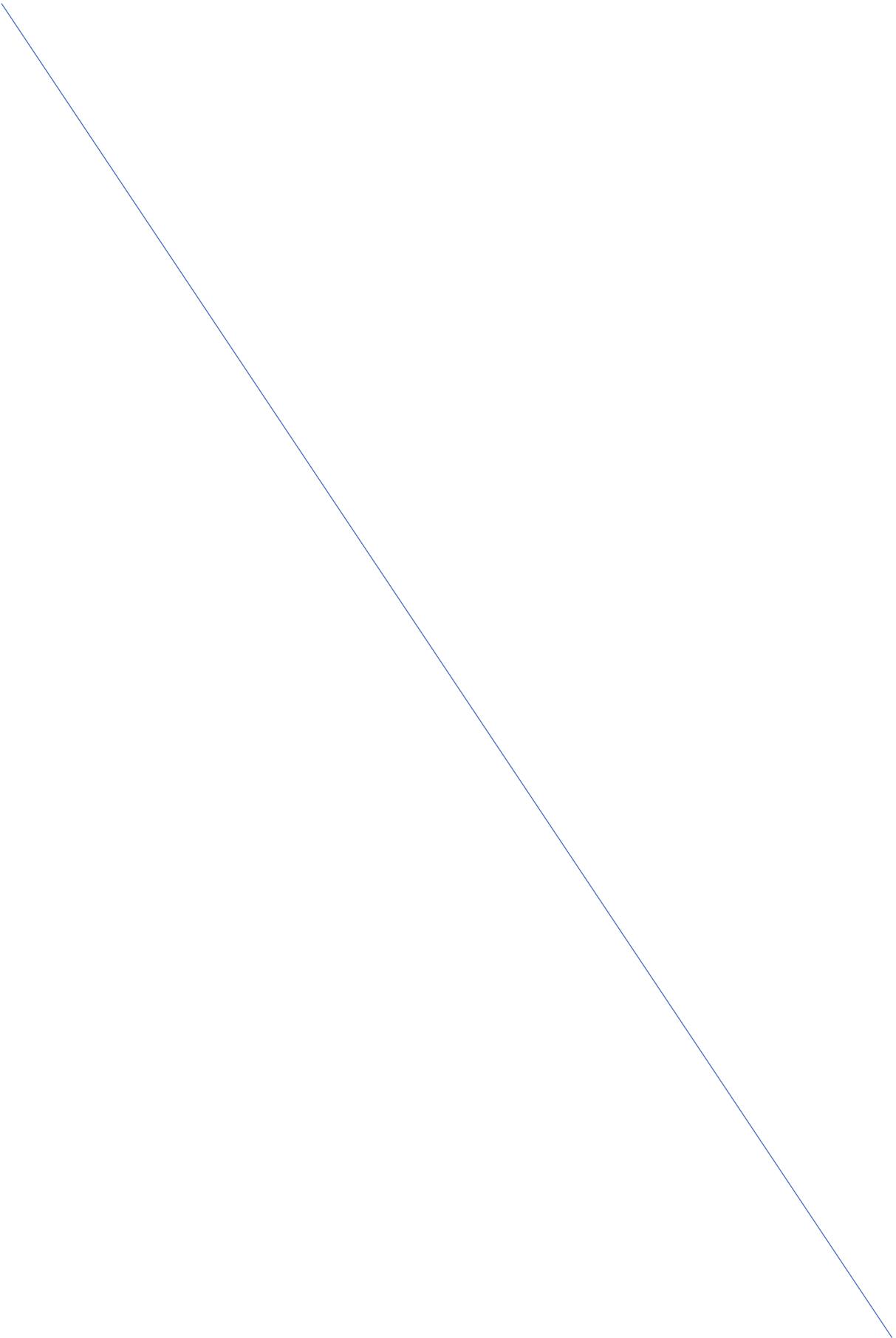
Dans un premier temps, l'impact du broyage mécanique (approche « top-down ») sur les propriétés photocatalytiques des matériaux CIGS_n massifs synthétisés à l'état solide a été étudié.

Parallèlement, des nanopoudres de CIGS_n ont été synthétisées avec succès. Des caractérisations nanostructurales avancées ont été menées confirmant leur nature lamellaire. La complexité d'obtenir des matériaux monophasiques a aussi été mise en lumière pour certains composés avec l'observation d'hétérojonctions avec d'autres composés à structure 3D, proches dans le diagramme ternaire. Ces résultats sont néanmoins très intéressants d'un point de vue photocatalytique avec un potentiel de modulation des transferts de charges. Leurs diagrammes d'énergie sont en cours d'établissement et leur positionnement est prometteur pour des applications photoinduites. Finalement des tests photocatalytiques préliminaires ont été menés. Ils démontrent que les nanomatériaux CIGS_n ont une production photocatalytique d' H_2 compétitive avec des matériaux analogues issus de la littérature [3].

Références

- [1] M.T. Caldes et al., Inorganic Chemistry, 59 (7), 4546-4553 (2020)
- [2] A. Belhcen et al., Electrochemical Acta 511 (2025) 145391
- [3] R. Janani et







Nolwenn BOUVIER

Encadrants :

Thierry BROUSSE, IMN-ST2E

Olivier CROSNIER, IMN-ST2E

Mots clés : Batteries-tout-solide, Li-ion, Na-ion, Oxydes de niobium, électrode négative, ionogel, performances électrochimiques.

Nouveaux matériaux d'électrodes négatives pour les batteries de forte puissance tout solide

Contexte général et Questions scientifiques :

Cette thèse se déroule dans le cadre du projet HiPoBat (High Power Batteries): un projet franco-allemand financé par le PEPR Batteries. Le projet HiPoBat se focalise sur les Batteries-tout-Solide (SSB) de haute puissance.

Objectifs et Enjeux

Les objectifs de la thèse sont d'étudier des matériaux d'électrode négative qui seront assemblés avec des électrolytes solides et des cathodes de partenaires du projet HiPoBat afin d'obtenir une batterie de haute puissance tout-solide. Les enjeux reposent dans la mouillabilité de l'électrode et dans le contact ionique entre l'électrolyte et l'électrode mais également dans les interactions possibles entre le liquide ionique et le matériau de l'électrode.

Méthodologie et Approches expérimentales

Dans un premier temps, de nombreux oxydes de niobium ont été identifiés pour leur propriétés électrochimiques intéressantes avec un électrolyte liquide organique. Des oxydes avec une structure tunnel grande taille et des oxydes ayant une structure intermétallique poreuse : AgNbO_3 , $\text{H}_{0,25}\text{Cs}_{0,25}\text{Nb}_{2,5}\text{W}_{2,5}\text{O}_{14}$, $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_5$ ainsi que des oxydes de niobium de type Wadsley-Roth tel que : $\text{FeNb}_{11}\text{O}_{29}$, $\text{GaNb}_{11}\text{O}_{29}$, $\text{Ti}_2\text{Nb}_{10}\text{O}_{29}$ sont utilisés. Les matériaux de Wadsley Roth nous ont été fournis par Romain Berthelot, chercheur à l'ICG de Montpellier. Ces différents matériaux ont d'abord été testés avec un électrolyte liquide organique commercial (LiPF_6 1 M dans EC :DMC *LP30*) afin de vérifier la reproductibilité des résultats bibliographiques. Ils ont ensuite été testés avec un électrolyte liquide ionique à différentes concentrations de sels (LiFSI dans $\text{Pyr}_{13}\text{FSI}$). Pour les ensembles électrode/électrolyte pour lesquels les capacités les plus élevées étaient obtenues, les matériaux d'électrode négatives ont été testés avec un électrolyte ionogel correspondant au liquide ionique (voir Figure).

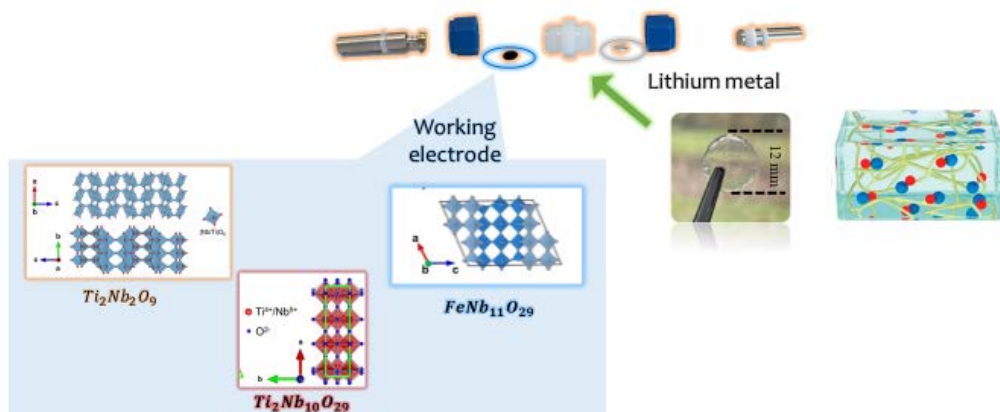


Figure: Procédure expérimentale d'essai électrochimique avec un électrolyte à base d'ionogel

Principaux résultats

Les matériaux suivants : AgNbO_3 , $\text{H}_{0,25}\text{Cs}_{0,25}\text{Nb}_{25}\text{W}_{25}\text{O}_{14}$ et $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ avec un électrolyte commercial (LP30) et un électrolyte à base de liquide ionique ont été testés en premier lieu. $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ a présenté le meilleur comportement électrochimique, avec une capacité pouvant atteindre 120 mAh/g à 0,1 A/g dans un électrolyte liquide ionique. Les meilleurs résultats ont été obtenus avec l'électrolyte présentant la plus faible concentration en sel (0,3 M de LiFSI dans $\text{Pyr}_{13}\text{FSI}$) et l'ionogel correspondant qui présentait la plus forte concentration en sel (1 M). Les matériaux à structure de Wadsley-Roth de l'ICGM (Romain Berthelot) conservent une capacité de 100 mAh/g avec un taux de charge de 2 A/g avec du LiFSI 1 M $\text{Pyr}_{13}\text{FSI}$.

Références

- [1] D. T. Schmaltz, « Solid-State Battery Roadmap 2035+ ».
- [2] N. B. Schorr, A. Bhandarkar, J. D. McBrayer, et A. A. Talin, « Composite Ionogel Electrodes for Polymeric Solid-State Li-Ion Batteries », *Polymers*, vol. 16, n° 13, p. 1763, juin 2024, doi: 10.3390/polym16131763, ».
- [3] Y. Zhou *et al.*, « Effect of particle size on thermodynamics and lithium ion transport in electrodes made of $\text{Ti}_2\text{Nb}_2\text{O}_9$ microparticles or nanoparticles », *Energy Storage Mater.*, vol. 52, p. 371-385, nov. 2022, doi: 10.1016/j.ensm.2022.08.010



Coline CHARTRAIN

Encadrants :

Ahmed RHALLABI, IMN-PCM

Rim ETTOURI, IMN-PCM

Mots clés : HiPIMS, Plasma, Couches Minces, Titane, Modélisation

Modélisation multi-échelle du plasma en pulvérisation magnétron à impulsions de haute puissance (HiPIMS) et, validation expérimentale, pour le dépôt de films minces de titane.

Contexte général et Questions scientifiques :

Les films minces à base de titane tels que le titane métallique, les oxydes ou les nitrures de titane sont utilisés dans de nombreux domaines : microélectronique, biomédical, capteurs, revêtements protecteurs ou fonctionnels. Leurs propriétés dépendent fortement de la manière dont ils sont déposés : composition chimique, densité, adhérence, rugosité ou encore organisation de la couche à l'échelle nanométrique.

Le procédé étudié dans cette thèse est la pulvérisation magnétron impulsionnelle de forte puissance, appelée HiPIMS pour *High Power Impulse Magnetron Sputtering*. Il s'agit d'une technique de dépôt sous vide (basse pression) dans laquelle une cible de titane est bombardée par des ions issus d'un plasma. Ce bombardement arrache des atomes de titane à la cible, qui se déplacent ensuite vers un substrat pour former une couche mince. La particularité du HiPIMS est d'utiliser des impulsions électriques très courtes et très intenses, capables de produire un plasma dense et fortement ionisé. Cette forte ionisation permet d'améliorer la qualité (densité, adhérence...) des films déposés, mais elle rend aussi le procédé plus complexe à analyser.

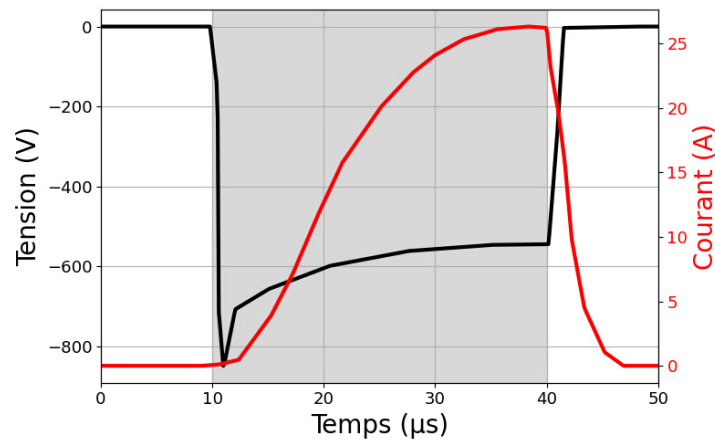
La question centrale de la thèse est donc la suivante : **comment la dynamique du plasma pendant une impulsion HiPIMS influence-t-elle l'ionisation du titane et, à terme, les propriétés du dépôt ?**

Objectifs et enjeux :

L'objectif principal est de développer un modèle physique simulant l'évolution temporelle d'un plasma Titane/Argon lors de décharges HiPIMS. Ce modèle doit permettre d'identifier les mécanismes physiques dominants, d'évaluer l'influence des paramètres opératoires (pression, débit de gaz), et d'analyser l'impact des formes d'impulsions plus complexes, notamment dans le cas du procédé e-HiPIMS, où des impulsions supplémentaires sont introduites pour modifier la dynamique du plasma.

Méthodologie et approches expérimentales :

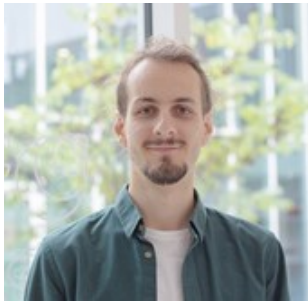
Le travail repose sur le développement d'un modèle cinétique global, dit modèle 0D, décrivant le plasma dans la région d'ionisation située près de la cible magnétron. Dans cette zone, le plasma est fortement influencé par le champ magnétique, qui confine les électrons et favorise les collisions. Le modèle suit l'évolution temporelle des principales espèces présentes dans le plasma : argon neutre, titane neutre (Ar, Ti), ions argon (Ar^+), ions titane (Ti^+ , Ti^{2+}) et électrons. Les résultats du modèle sont comparés à des mesures électriques et des diagnostics optiques, afin d'évaluer la capacité du modèle à reproduire les tendances expérimentales. Le modèle de la région d'ionisation est ensuite couplé à un modèle de diffusion décrivant le transport des espèces vers le substrat. Cette approche permet de relier la dynamique du plasma à la vitesse de dépôt et constitue une première étape vers une description multi-échelle du procédé, depuis la décharge plasma jusqu'à la croissance de la couche mince.



Caractéristiques courant-tension mesurées expérimentalement.

Principaux résultats :

Mise en évidence de la dynamique temporelle des impulsions sur : la densité électronique, le degré d'ionisation du titane, la contribution des espèces au flux et au courant ionique. Effet du procédé e-HiPIMS : augmentation de l'ionisation métallique, modification de la cinétique du plasma. Capacité du modèle à prédire l'évolution du plasma et à servir d'outil d'optimisation du procédé.



Valentin CLAVIER

Encadrants :

Bruno COURANT, GeM
David GLOAGUEN, GeM
Emmanuel BERTRAND, IMN-
ID2M

Mots clés : : Fabrication additive, Simulation numérique, Ti-6Al-4V

Simulation thermo-mécano-métallurgique de la fabrication de pièces en alliage de titane par le procédé WAAM et de leurs propriétés mécaniques par une approche à champs moyens.

Contexte général – questions scientifiques

La fabrication additive arc-fil (WAAM) permet de produire des pièces couche par couche par fusion d'un fil métallique à l'aide d'une torche de soudage à l'arc. Il s'agit d'un procédé flexible qui limite fortement les pertes de matière première. Cette technologie est particulièrement intéressante pour les industries aéronautique et navale, pour produire des pièces volumineuses en titane. Cependant, le WAAM impose un apport de chaleur local important à l'origine de phénomènes multiphysiques complexes. La compréhension de ces phénomènes et la maîtrise des paramètres du procédé est un enjeu critique pour éviter l'apparition de déformations et de contraintes résiduelles trop importantes dans les pièces.

Objectifs et enjeux

Améliorer la maîtrise du procédé WAAM pour déposer des pièces en Ti-6Al-4V.
Prédire/limiter l'apparition de déformations et contraintes résiduelles.

Méthodologie et Approches expérimentales

Pour répondre aux enjeux de cette thèse, une simulation numérique multiphysique est développée par la méthode des éléments finis. Un modèle phénoménologique est utilisé afin de modéliser la géométrie des dépôts [1,2]. Le procédé est d'abord simulé du point de vue de la thermique afin d'accéder aux champs de températures dans une pièce en cours de dépôt. Les résultats sont utilisés dans un modèle métallurgique permettant de décrire les transformations de phases et les constituants qui en résultent [3]. Finalement l'apparition de déformations et de contraintes résiduelles est prédite en introduisant les données des deux calculs dans une

simulation mécanique. En parallèle, une approche à champs moyens est utilisée pour décrire le lien entre les spécificités microstructurales de l'alliage étudié et ses propriétés mécaniques aux différentes échelles [4]. Enfin, des caractérisations géométriques, microstructurales et mécaniques de dépôts réalisés par procédé TIG (Tungsten Inert Gas) permettent d'optimiser et de valider les modèles utilisés.

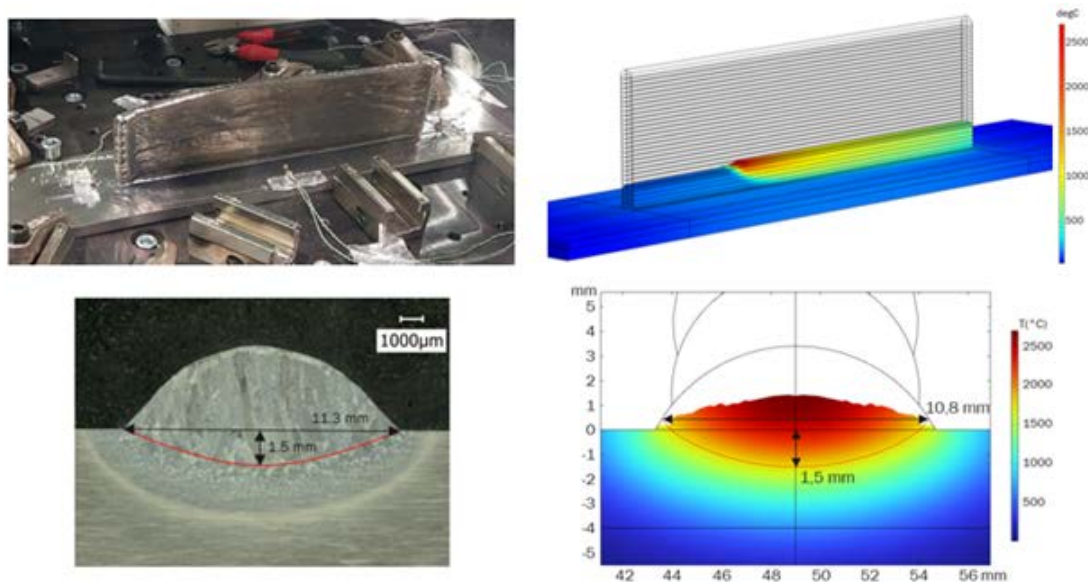


Figure : Comparaison de dépôts de Ti-6Al-4V par le procédé WAAM avec la simulation thermique par éléments finis

Principaux résultats

- Développement et validation d'une première simulation thermique
- Fabrication et caractérisation de murs par fabrication additive arc-fil en utilisant le procédé TIG
- Adaptation de modèles métallurgiques pour le Ti-6Al-4V

Références:

- [1] El Cheikh H. (2012), Fabrication directe par laser. Analyse expérimentale de dépôts d'acier 316l sur acier bas carbone. Modélisation et simulation de la géométrie des dépôts et des champs thermiques induits. Thèse de doctorat, Nantes Université.
- [2] Theodore J. (2023), Accommodation des contraintes et déformations résiduelles dans les soudures multipasses sur fortes épaisseurs par introduction d'une variabilité de la composition du métal d'apport. Thèse de doctorat, Nantes Université.
- [3] Kelly, S. M. (2004). Thermal and Microstructure Modeling of Metal Deposition Processes with Application to Ti-6Al-4V. Doctoral thesis, Faculty of the Virginia Polytechnic Institute and State University.G.
- [4] Doumenc et al. (2024), « Investigation of residual stresses and modeling of tensile deformation in wire-arc additive manufactured 6061 aluminum alloy: Diffraction and elastoplastic self-consistent model », Mater. Sci. Eng. A, vol. 890, p. 145891, doi: 10.1016/j.msea.2023.145891



Anouar Akacha DELEND

Encadrants :

Chris EWELS, IMN-PMN

Colin BOUSIGE, LMI

Mots clés : Matériaux multicouches, carbone, graphite, dislocations vis et coin, théorie de la densité fonctionnelle (DFT), potentiel interatomique en apprentissage automatique (machine learning : MLIP)

Dislocations dans les nano-matériaux multicouches à base de carbone

Contexte général et Questions scientifiques

Les dislocations sont des défauts linéaires à l'échelle atomique qui traversent les cristaux. Elles jouent un rôle crucial dans le comportement et la croissance des matériaux graphitiques. Elles ont été observées pour la première fois en 1952 par F. A. Horn [1]. Récemment il a été démontré que les dislocations de type vis augmentaient la conductivité thermique [2] et électrique. Tandis que celles de type coin pouvait aider à expliquer certaines propriétés magnétiques observées dans le graphite [3].

Bien que primordiale, les dislocations dites de type vis sont encore mal comprises à l'échelle atomique. Comme elles présentent des champs de déformation à longue portée et un désordre d'empilement qui s'étend sur plusieurs nanomètres, elles sont généralement placées au-delà de la gamme de tailles accessibles par les calculs conventionnels de la théorie de la densité fonctionnelle (DFT).

Objectifs et Enjeux

L'objectif de cette thèse est de mener des études plus approfondies et exhaustives qui permettront la réduction du gap entre la modélisation et l'expérimentation. Notre tenterons de comprendre le comportement des dislocations dans les matériaux multicouches à base de carbone afin de prédire et d'améliorer les propriétés mécaniques et physiques des dispositifs à base de carbone destinés à la production de l'énergie verte. La maîtrise de ces défauts permettrait ainsi de faire progresser significativement la science des matériaux.

Méthodologie et Approches expérimentales

Dans un premier temps, nous nous concentrons sur les dislocations de type vis et leur impact sur les matériaux multicouches, principalement le graphite. Nous utiliserons l'approche DFT pour la modélisation: soit basée sur la description gaussienne des fonctions d'ondes via **Ab Initio Modelling PROgram (AIMPRO)**, soit basée sur une description des fonctions d'ondes planes **Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)**.

Nous utiliserons **Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator (LAMMPS)** avec un potentiel interatomique basé sur l'apprentissage automatique (MLIP), ce dernier étant un modèle de régression appelé : **Atomic Cluster Expansion (ACE)** [4, 5].

Nous développerons également un potentiel interatomique de machine learning.

Principaux résultats

Nous avons récemment publié un article dans la revue Carbon, intitulé : "Influence of screw dislocations on stacking order in graphite" avec notre partenaire à l'université de Curtin en australie. Nous avons montré que :

- Les vis simples sont stables dans le graphite ABC, tandis que les vis doubles sont stables dans le graphite AB.
- Au-delà d'une densité critique des vis, le graphite se déforme et prend une structure turbostratique.
- Un nouveau code permet de quantifier la qualité et le type d'empilement des couches dans les matériaux à base de carbone.
- Evaluation comparative d'un potentiel interatomique provenant de l'apprentissage automatique (machine-learning)

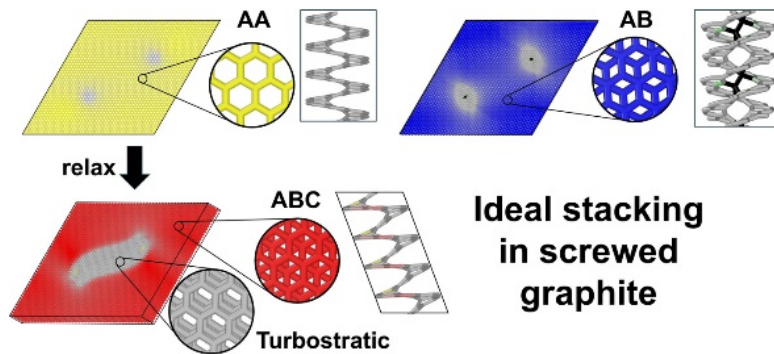


Figure : Observation des dislocations vis dans le graphite. Empilement passe d'une structure AA instable à une structure ABC plus stable. Les "doubles vis" sont stables dans le graphite avec un empilement AB.

Nous avons également participé à l'article : "Defects and defect-mediated engineering of two-dimensional materials: challenges and open questions" dans lequel nous essayons de répondre à la question: "qu'elles sont les limites des potentiel interatomiques en apprentissage automatique pour les matériaux 2D, compte tenu de leurs propriétés extrêmes en anisotropies?" ("How far can we go with machine learning potentials for 2D materials, given their often extreme anisotropy in properties?")

Publications

- Influence of screw dislocations on stacking order in graphite
Francas, Gabriel R., et al. "Influence of screw dislocations on stacking order in graphite." Carbon (2025): 120995.
- Defects and defect-mediated engineering of two-dimensional materials: challenges and open questions
Krashennnikov, Arkady V., et al. "Defects and defect-mediated engineering of two-dimensional materials: challenges and open questions." Beilstein Journal of Nanotechnology 17.1 (2026): 454-488.

Références

- [1] F. A. Horn, Spiral growth on graphite, Nature 170 (4327) (1952) 581.
- [2] Y. Li, Z. Zhao, Z. Zhang, Y.-W. Zhang, J.-W. Jiang, Anomalous strain-dependent thermal conductivity in superelastic screw-dislocated graphites, arXiv preprint arXiv:2510.07075 (2025).
- [3] J. G. McHugh, P. Mouratidis, A. Impellizzeri, K. Jolley, D. Erbahar, C. P. Ewels, Prismatic edge dislocations in graphite, Carbon 188 (2022) 401–419.
- [4] R. Drautz, Atomic cluster expansion for accurate and transferable interatomic potentials, Physical Review B 99 (1) (2019) 014104.
- [5] M. Qamar, M. Mrovec, Y. Lysogorskiy, A. Bochkarev, R. Drautz, Atomic cluster expansion for quantum-accurate largescale simulations of carbon, Journal of Chemical Theory and Computation 19 (15) (2023) 5151–5167.



Elias DJANFFAR

Encadrants :
Remi DESSAPT, IMN-
MIOPS
Julien BOIXEL, ISCR

Mots-clés : Anti-contrefaçon, chiralité, photochromisme, photoluminescence, organique-inorganique

Vers des réponses optiques complexes à l'état solide : une étude pas à pas des briques organiques aux assemblages hybrides organique-inorganique.

Contexte général et Questions scientifiques

Avec la forte croissance de l'e-Commerce, le secteur de l'anti-contrefaçon requiert des matériaux stimulables avec des réponses complexes afin de limiter leur reproduction. Parmi les stimuli externes les plus utilisés, la lumière Ultra-Violette (UV) induit des réponses optiques facilement observables et distinguables. On distingue alors trois niveaux de réponses en fonction de leur complexité.¹

Le niveau 1 correspond à une émission de luminescence (photoluminescence) ou à un changement de couleur (photochromisme) après illumination avec une lampe UV.^{2,3}

Le niveau 2 combine émission de luminescence et photochromisme donnant une intensité d'émission lumineuse qui décroît au cours du temps (photoluminescence photocommutable) sous illumination UV.⁴

Le niveau 3 reprend le niveau 2 et ajoute une dernière caractéristique liée à la symétrie du matériau (chiralité). Dans le cas du niveau 3, le matériau sera uniquement réactif à une lumière UV polarisée/orientée dans une direction précise. De ce fait, de plus en plus de matériaux ayant des critères de niveau 3 sont recherchés.

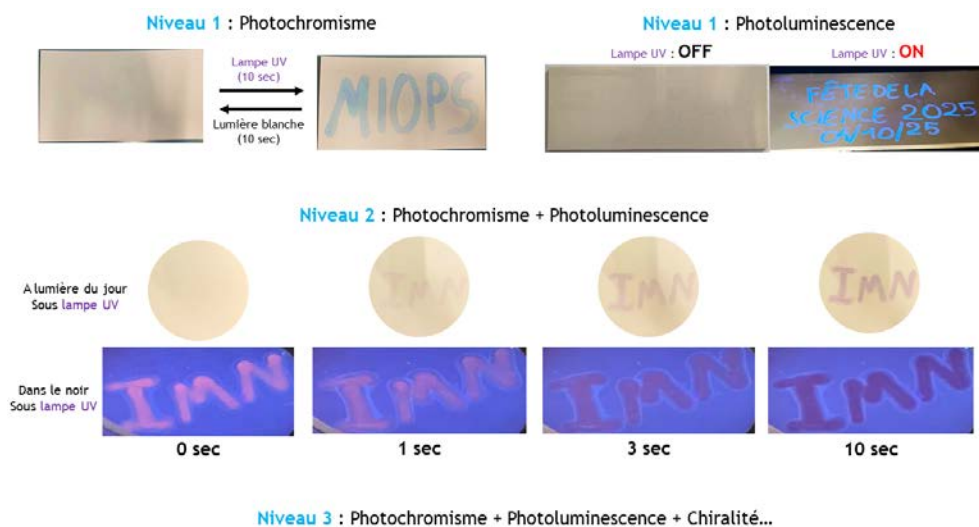


Figure – Différents niveaux de réponses à la lumière UV recherchés dans le secteur de l'anticontréfaçon.

Méthodologie et Approches expérimentales

Le but de cette thèse est d'obtenir un matériau répondant aux critères d'anti-contrefaçon de niveau 3 à l'état solide. Ces matériaux hybrides sont constitués à la fois d'une partie inorganique et d'une partie organique.^{3,5} La brique inorganique contient la propriété de photoluminescence. Quant à celle organique, étudiée indépendamment au cours de cette thèse, elle devra posséder les propriétés de photochromisme et de chiralité. La première année de thèse a porté sur la synthèse et les analyses physico-chimiques afin de vérifier l'authenticité des composés mais également sur l'étude des propriétés optiques de nouvelles molécules organiques. Ces nouvelles molécules sont photochromes et possèdent la propriété de chiralité grâce à un encombrement stérique de leur structure.^{6,7} La suite de la thèse sera de combiner la partie organique avec la partie inorganique qui est photoluminescente, et ainsi de vérifier si un matériau de niveau 3 est obtenu.

Références

- 1 X. Yu, H. Zhang and J. Yu, *Aggregate*, 2021, **2**, 20–34.
- 2 P. Bolle, N. Albrecht, T. Amiaud, B. Humbert, E. Faulques, R. Dessapt and H. Serier-Brault, *Inorg. Chem.*, 2019, **58**, 16322–16325.
- 3 O. Stetsiuk, P. Bolle, M. Cordier, J. Boixel and R. Dessapt, *J. Mater. Chem. C*, 2022, **10**, 899–907.
- 4 Z. Li, X. Liu, G. Wang, B. Li, H. Chen, H. Li and Y. Zhao, *Nat Commun*, 2021, **12**, 1363.
- 5 P. Bolle, C. Menet, M. Puget, H. Serier-Brault, S. Katao, V. Guerchais, F. Boucher, T. Kawai, J. Boixel and R. Dessapt, *J. Mater. Chem. C*, 2021, **9**, 13072–13076.
- 6 E. Djanffar, V. Gousseau, M. Escadeillas, J. Boixel, N. Vanthuyne, M. Cordier, T. Roisnel, E. Caytan, A. Fihey and R. Dessapt, *J. Mater. Chem. C*, DOI:10.1039/D6TC00714G.
- 7 M. Walko and B. L. Feringa, *Chem. Commun.*, 2007, 1745–1747.



Hajar ECHATE

Encadrants :

Laurent CARIO, IMN
Shunsuke SASAKI, IMN
Olivier HERNANDEZ, IMN

Mots clés : Polychalcogénures, Topochimie redox anionique, désintercalation, chimie douce, contrôle sélective

Conception de nouvelles synthèses chimiques douces pour le contrôle de la topochimie redox anionique des matériaux chalcogénures

Contexte général – questions scientifiques

Le contrôle des transformations topochimiques dans les matériaux polychalcogénures 2D constitue le fil conducteur de ce travail de thèse. La topochimie redox anionique est récemment apparue comme une nouvelle voie de synthèse capable de modifier sélectivement des liaisons anion-anion covalentes tout en préservant l'architecture globale de la structure hôte [1]. Il a notamment été démontré que les dimères de chalcogènes $[\text{Ch}_2]^{2-}$, présents dans certains composés lamellaires dits polychalcogénures, peuvent être réduits jusqu'à la rupture de la liaison covalente au cours de réactions redox impliquant des métaux sous forme élémentaire. Cette rupture de liaisons Ch-Ch peut alors produire l'intercalation de cations métalliques [2] ou la désintercalation d'anions chalcogènes [3], constituant un outil prometteur pour l'exploration et la conception de nouvelles phases métastables à compositions originales difficilement accessibles par les voies classiques de chimie du solide.

Néanmoins, malgré l'important potentiel de la topochimie redox anionique, certaines limitations persistent. Le contrôle et la prédiction de ces réactions demeurent particulièrement délicats. En effet, une compétition peut notamment apparaître entre les mécanismes d'intercalation et de désintercalation, rendant difficile l'orientation sélective de la réaction vers la voie souhaitée, ainsi que la possibilité de décomposition conduisant à une perte de filiation structurale avec le précurseur.

Objectifs et enjeux

L'objectif de ce projet est d'identifier et développer des stratégies permettant de mieux contrôler la compétition entre ces processus à travers une approche rationnelle portant à la fois sur l'optimisation des paramètres réactionnels (choix des réactifs et des conditions de synthèse) comme sur le choix des matériaux hôtes. Une attention particulière est, de ce fait, portée sur l'influence de la rigidité structurale des composés hôtes ainsi que sur la nature des anions présents dans le réseau. L'exploration de nouvelles structures hôtes constitue un enjeu majeur, non seulement compte tenu de leur rareté, mais également pour tester leur réactivité pour la découverte de nouveaux matériaux.

Méthodologie et Approches expérimentales

La méthodologie développée dans cette thèse repose sur une approche combinant la conception de nouveaux matériaux hôtes, leur caractérisation structurale approfondie et l'étude de leur réactivité par des processus topochimiques. Les composés lamellaires sont synthétisés par différentes méthodes (voie céramique dans des tubes scellés, solvo/ionothermal, mécanosynthèse, ligne de Schlenk...).

L'utilisation de techniques de diffraction des rayons X sur poudre et sur monocristal, complétées par des affinements structuraux, permet d'établir les relations entre la structure des matériaux, leur rigidité et leur capacité à subir des transformations. Des réactions d'intercalation et de désintercalation sont ensuite explorées afin d'évaluer l'influence des paramètres réactionnels, de la nature des espèces insérées et des caractéristiques du réseau hôte sur les mécanismes de transformation. Cette approche permet ainsi d'identifier les facteurs structuraux et chimiques favorisant un meilleur contrôle de la réactivité des matériaux chalcogénures lamellaires et d'orienter la découverte de nouvelles phases.

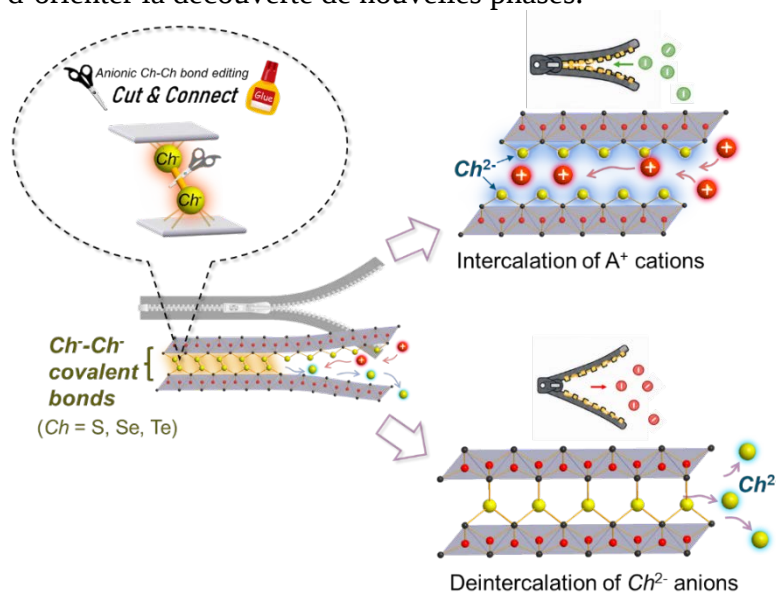


Figure : Illustration schématique de la topochimie « zipper-type » (fermeture éclair) induite par l'activité redox des dimères anioniques de chalcogène $[Ch_2]^{2-}$ ($Ch = S, Se, Te$), qui relient les couches 2D inertes

Principaux résultats

Une étude systématique des conditions de synthèse a été entreprise afin d'identifier les paramètres permettant de contrôler ce processus. Plusieurs expériences ont été réalisées en faisant varier l'agent réducteur (i.e. différents composés organiques), sa stœchiométrie, la température ainsi que les méthodes de synthèse (voie céramique dans des tubes scellés, solvo/ionothermal, mécanosynthèse, ligne de Schlenk...). Une nouvelle voie a été découverte pour une désintercalation sélectivement contrôlée.

L'exploration de deux nouveaux composés dans la famille de Ba-F-Se dans différentes conditions synthétiques (ambient /haute pression) est actuellement à l'étude ...

Références

- [1] Sasaki *et al.* Anionic Redox Topochemistry for Materials Design: Chalcogenides and Beyond. ACS Org. Inorg. 2023.
- [2] Sasaki *et al.* Topochemical Approach to Synthesize Layered Materials Based on the Redox Reactivity of Anionic Chalcogen Dimers. Angew. Chem. Int. Ed. 2018, 57, 13618.
- [3] Sasaki *et al.* Design of Metastable Oxychalcogenide Phases by Topochemical (de)Intercalation of Sulfur in $La_2O_2S_2$. Nat. Commun. 2021, 12, 3605.



Axel FLORENT

Encadrants :

Philippe POIZOT, IMN-ST2E
Stéven RENAULT, IMN-ST2E
Thomas DEVIC, IMN-ST2E

Mots clés : Batterie organique, batterie anion-ion, matériau de type *p*, viologènes, matériau d'électrode à faible potentiel

Design, synthèse et caractérisations électrochimiques de matériaux d'insertion organiques à bas potentiel pour le développement d'électrodes négatives de batteries anion-ion organique

Contexte général – questions scientifiques

La demande sans cesse croissante en énergie et le besoin de dispositifs permettant de la stocker (tels que les batteries lithium-ion) exercent une pression considérable sur les ressources métalliques mondiales. Dans ce contexte, le développement de matériaux organiques pour les électrodes, qui évitent l'utilisation de métaux rares, pourrait constituer une alternative prometteuse pour une nouvelle génération de batteries durables. Ils ouvrent notamment la voie au développement de batteries anion-ion opérant selon un mécanisme d'oxydo-réduction réversible dit de type *p*. Cependant, la conception de matériaux d'électrode négative présentant un potentiel de fonctionnement suffisamment bas reste un verrou majeur [1].

Objectifs et enjeux

C'est dans ce cadre général que s'inscrit ce travail de recherche, qui vise à concevoir des matériaux d'insertion de type *p* appartenant à la famille moléculaire des viologènes (bipyridiniums), fonctionnant à l'état solide, et à abaisser autant que possible leur potentiel moyen de fonctionnement afin de maximiser la différence de potentiel avec l'électrode positive en vue de leur intégration par prototypage.

Méthodologie et Approches expérimentales

Ces objectifs sont répartis selon trois axes. Un premier axe concerne la synthèse organique, dans le but de fabriquer le matériau souhaité à l'état pur. Un deuxième axe porte sur la réalisation de caractérisations physico-chimiques telles la RMN, l'IR, la DRX, le MEB/EDX, l'ATG-DSC et autre visant à confirmer la pureté des produits. Enfin, un troisième se focalise sur la formulation des composés cibles en matériaux d'électrode, puis leur intégration en batterie, avec comme électrode de référence le lithium métal afin de déterminer leurs propriétés électrochimiques et leurs capacités de stockage de l'énergie. Le composé offrant les meilleures performances sera retenu pour une intégration en cellule complète de type *p* sans métaux.

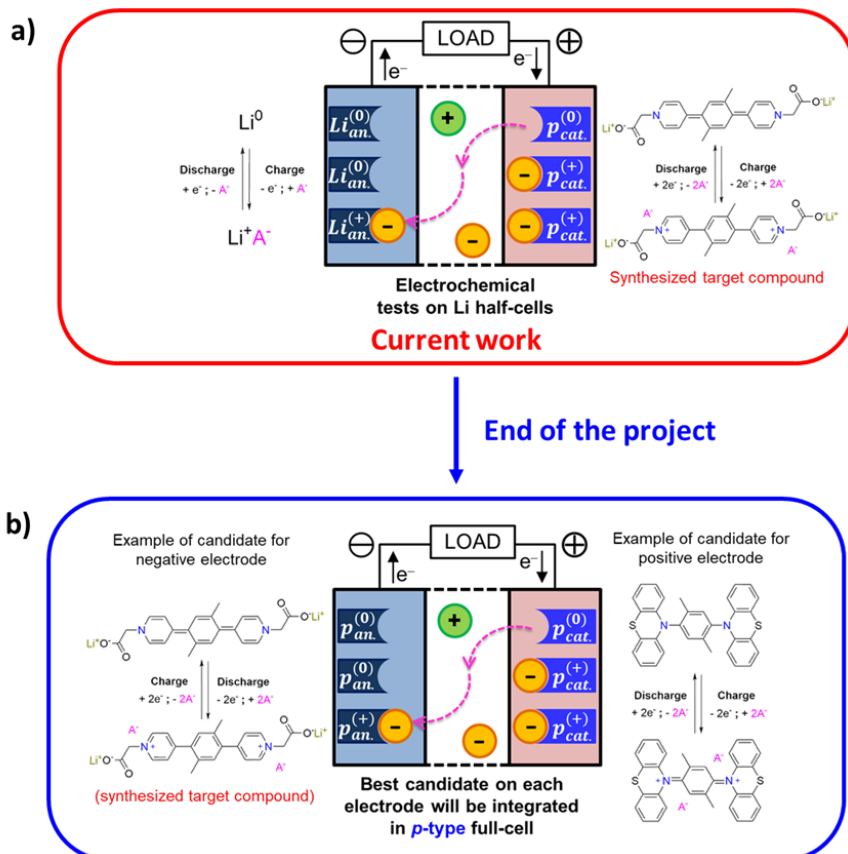


Schéma de fonctionnement d'une batterie avec le matériau cible synthétisé, versus le couple redox Li^+/Li . b) Batterie complète comprenant deux matériaux sans métaux à chaque électrode et insérant/désinsérant réversiblement des anions.

Principaux résultats

La première partie de la thèse a été consacrée à l'étude d'un dérivé bipyridinium (composé cible présenté sur l'image). Dans un premier temps, une synthèse a été menée en cinq étapes en se basant sur des travaux antérieurs de la littérature [2,3,4]. Deux dérivés ont été synthétisés en adoptant une stratégie d'introduction de groupements carboxylates afin de former des doubles sels insolubles dans les électrolytes organiques utilisés : un dérivé contenant des anions ClO_4^- et un autre contenant des anions BF_4^- . Des caractérisations ont été menées tout au long de ces cinq étapes de synthèse afin de confirmer progressivement le succès et la pureté des dérivés cibles. Les matériaux obtenus ont ensuite été formulés en électrodes et testés en batterie versus le lithium. Ceux-ci présentent un potentiel moyen de 1,8 V vs Li^+/Li , soit le potentiel le plus bas obtenu à ce jour parmi les dérivés bipyridiniums déjà étudiés au laboratoire. Cependant, une perte importante de capacité à faible régime nous pousse à explorer d'autres stratégies d'insolubilisation, telles que la polymérisation ou l'élaboration d'un réseau bidimensionnel (2D). D'autres dérivés de viologène sont également à l'étude.

Références

- [1] P. Poizot ; F. Dolhem ; J. Gaubicher. *Current Opinion in Electrochemistry*. **9**, (2018) 70–80.
- [2] G. Tang ; Y. Liu ; Y. Li ; K. Peng ; P. Zuo ; Z. Yang ; T. Xu. *JACS Au*, **2**, (2022), 1214–1222.
- [3] A. Jouhara ; E. Quarez ; F. Dolhem ; M. Armand ; N. Dupré ; P. Poizot. *Angew Chem Int Ed*, **58**, (2019), 15680–15684.
- [4] A. Rocheteau, L. Rzesny, A. Singh, T. Devic, M. Hermann, J. Gaubicher, N. Dupré, S. Renault, B. Esser, P. Poizot, *Batteries*



Marie GAMEIRO

Encadrants :

Dimitri DENELEE, IMN-ID2M
William WILSON, Sherbrooke
University

Mots clés : Ciment, Système Cimentaire Bas Carbone, Microstructure, SCMs, SEM, EDXIA

Etude de la microstructure des matériaux pour comprendre leurs propriétés : le cas des systèmes cimentaires bas-carbone

Contexte général – questions scientifiques

L'industrie du ciment est responsable de plus de 7 % des émissions mondiales de CO₂, soit quelques 2,5 milliards de tonnes par an. Des mesures urgentes sont indispensables pour atteindre la neutralité carbone en 2050 et ainsi limiter au maximum le réchauffement climatique globale à 1,5°C.

Le clinker est l'un des constituants principaux pour fabriquer du ciment. La production de ce clinker est responsable de 90 % de l'empreinte carbone du ciment. Il est devenu impératif de développer des ciments bas carbone. La substitution de SCMs (Supplementary Cementitious Materials i.e. ajouts cimentaires) d'une partie du clinker apparaît comme une solution mais conduit à l'emploi d'un système cimentaire (binaire ou tertiaire) plus complexe pouvant modifier les mécanismes d'hydratation, la microstructure et les propriétés de durabilité.

La question de recherche qui émerge est : « Quel est l'impact de ces ajouts cimentaires, et plus particulièrement des argiles calcinées sur la densité, la porosité des phases hydratées et comment les modifications des systèmes cimentaires hydratés affectent-elles les propriétés mécaniques et de transport ? »

Objectifs et enjeux

L'objectif de cette thèse est de comprendre et de quantifier le rôle des SCMs, en particulier des argiles calcinées, dans l'évolution microstructurale des ciments bas carbone au cours de l'hydratation

Méthodologie et Approches expérimentales

La démarche adoptée dans ce projet repose sur une analyse multi-échelle et multi-technique combinant observations microscopiques, mesures physico-chimiques et essais mécaniques. Elle sera appliquée à des systèmes cimentaires avec SCMs, comparés à un ciment Portland, sur différentes durées d'hydratation. L'objectif est d'établir des corrélations entre microstructure et

propriétés macroscopiques des ciments bas carbone au cours du temps, en menant une analyse comparative entre différents systèmes et formulations.

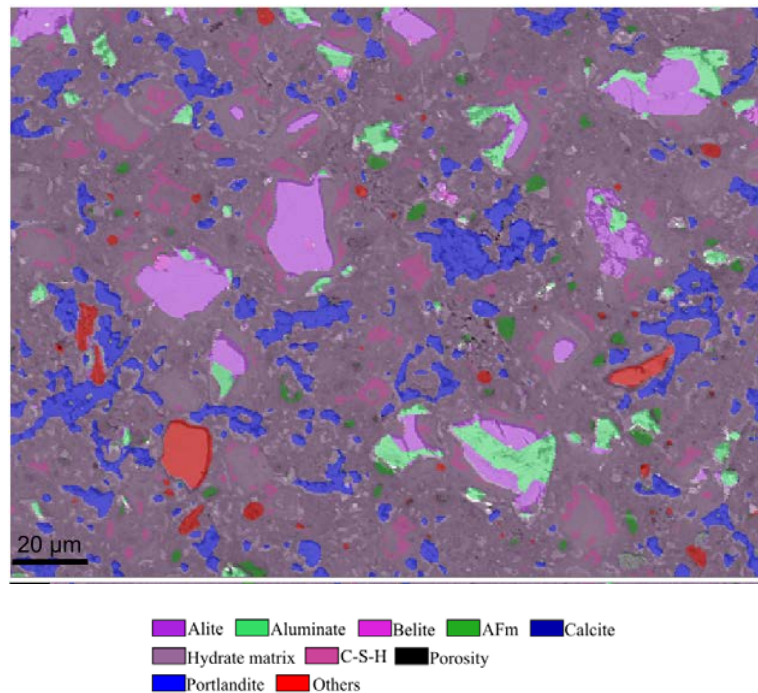


Figure : Identification et distinction des phases anhydres et hydrates d'un ciment portland à 28 jours d'hydratation en utilisant le méthode EDXIA

Principaux résultats

Plusieurs résultats majeurs ont été obtenus dans cette étude. L'un concerne la caractérisation détaillée aussi bien des phases et de leur composition chimique que du réseau poreux. Un autre réside dans le développement d'une méthode innovante MEB-BSE-EDS permettant de déterminer la porosité propre à chaque phase. Par ailleurs, l'impact des argiles calcinées, notamment les palygorskites, ainsi que d'autres SCMs, sur l'évolution microstructurale a été quantifié. Enfin, la méthodologie sera étendue à des bétons à faible teneur en eau, en collaboration avec l'Université de Sherbrooke, afin d'analyser l'effet de l'eau et des SCMs.



Gabin HARYOULI

Encadrants :

Yann MORIZET, LPG

Michaël PARIS, IMN

Dimitri DENELEE, IMN-ID2M

Mots clés : Verres aluminoborosilicatés, iode-129, confinement nucléaire, haute pression, module d'Young, vitrocéramiques, propriétés mécaniques

Immobilisation des déchets volatils issus de l'énergie nucléaire dans des matériaux de haute pression : approche expérimentale sur les verres et les vitrocéramiques

Contexte général – questions scientifiques

Le confinement des déchets radioactifs constitue un enjeu majeur pour l'industrie nucléaire. Parmi ces déchets, l'iode-129 représente un élément particulièrement critique en raison de sa très longue durée de vie et de sa forte mobilité dans l'environnement. Les verres et vitrocéramiques aluminoborosilicatés sont envisagés comme matériaux de confinement car ils peuvent incorporer différents éléments radioactifs tout en présentant une bonne durabilité chimique. Cependant, les relations entre composition chimique, structure atomique et propriétés mécaniques restent encore mal comprises.

- Comment la composition chimique et la structure atomique des verres aluminoborosilicatés contrôlent-elles les propriétés mécaniques ?
- Comment la synthèse sous haute pression ainsi que l'incorporation d'eau et d'iode modifient-elles la structure et le comportement mécanique des verres nucléaires ?
- Les domaines cristallins riches en iode présents dans les vitrocéramiques peuvent-ils constituer une barrière mécanique complémentaire à la barrière chimique pour améliorer le confinement des radionucléides ?

Objectifs et enjeux

- Comprendre les relations entre structure atomique et propriétés mécaniques des verres aluminoborosilicatés ;
- Développer des modèles capables de prédire le module d'Young à partir de la composition chimique ;
- Étudier l'effet de la pression, de l'eau et de l'iode sur les propriétés mécaniques ;

- Évaluer le rôle des phases cristallines dans les vitrocéramiques comme barrière mécanique complémentaire à la barrière chimique.

Méthodologie et Approches expérimentales

- Synthèse de verres à haute température
- Expériences sous haute pression (piston-cylindre)
- Élaboration de vitrocéramiques riches en iode
- RMN du solide
- Spectroscopie infrarouge (FTIR)
- XPS
- Diffraction des rayons X (XRD)
- Microscopie électronique (SEM)
- Nanoindentation
- Microscopie à force atomique (AFM)
- Développement de modèles semi-empiriques de prédiction du module d'Young

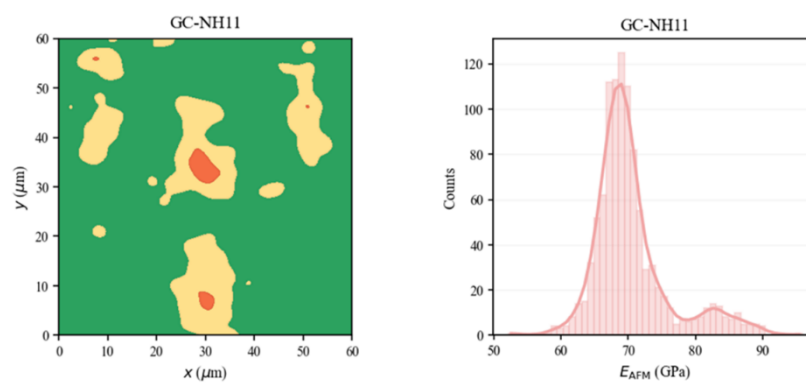


Figure : Cartographie mécanique du module d'Young obtenue par microscopie à force atomique (AFM), mettant en évidence une double barrière mécanique constituée de domaines cristallins d'iodosodalite plus rigides au sein de la matrice vitreuse.

Principaux résultats

- Développement de modèles prédictifs du module d'Young avec des coefficients de détermination proches de $R^2 = 0,80-0,85$
- Mise en évidence du rôle de la structure atomique dans la rigidité des verres aluminoborosilicatés
- Mise en évidence, dans les vitrocéramiques, de domaines cristallins riches en iode présentant une rigidité supérieure à celle de la matrice vitreuse

Références:

Morizet, Y., Haryouli, G., Soudani, S., Hu, H., Paris, M., Deniard, P., Campayo, L., Navaro, P. *Low pressure glass-ceramics for the immobilization of long-lived iodine radioisotopes*. Journal of Nuclear Materials, 615, 155999, 2025.

Haryouli, G., Soudani, S., Grolleau, S., Paris, M., & Morizet, Y. *The effect of pressure on the aluminoborosilicate glass optical basicity*. Journal of the American Ceramic Society, 2025. DOI: 10.1111/jace.20359



Théo LEGRET

Encadrants :
Eric QUAREZ, IMN
Olivier JOUBERT, IMN

Mots clés : Piles à combustible, Conducteur protonique, structure, conductivité

Synthèse, structure et conductivité de matériaux d'électrolyte conducteurs protoniques céramiques.

Contexte général – questions scientifiques

La transition énergétique nécessite de développer des technologies capables de produire de l'électricité avec un impact environnemental réduit. Parmi elles, les piles à combustible occupent une place importante. Ces dispositifs convertissent directement l'énergie chimique issue des réactions d'oxydoréduction aux électrodes en énergie électrique, avec un rendement élevé et de faibles émissions polluantes.¹ Les matériaux d'électrolyte, séparant les deux électrodes, jouent un rôle central dans le fonctionnement des PCFC, puisqu'ils assurent le transport des espèces protoniques tout en garantissant la séparation des réactifs. Les électrolytes à conduction protonique de référence sont des matériaux pérovskites contenant les éléments Ba, Zr, Ce, Y et Yb, comme $\text{BaZr}_{0,8-x}\text{Ce}_x\text{Y}_{0,1}\text{Yb}_{0,1}\text{O}_{2,9}$ (BZCYYb, $0 \leq x \leq 1$). Dans ces structures pérovskite, la substitution d'éléments tétravalents ($\text{Zr}^{4+}/\text{Ce}^{4+}$) par des éléments trivalents ($\text{Y}^{3+}/\text{Yb}^{3+}$), engendre la création de lacunes d'oxygène, pouvant réagir avec la vapeur d'eau formant l'espèce OH_O responsable de la conductivité protonique. Malheureusement la température indispensable dans les synthèses engendre des dégradations qui affectent les propriétés de l'électrolyte. Abaisser la température de densification apparaît comme un enjeu critique pour maintenir le bon fonctionnement de la pile et augmenter sa durée de vie.

Objectifs et enjeux

La littérature rapporte différents métaux de transition (NiO, ZnO, CuO, LiO, etc), permettant de diminuer ces températures. Deux stratégies principales peuvent être envisagées pour l'utilisation de ces aides au frittage, l'utilisation d'un ajout externe (~ 1 %) dans la poudre avant frittage ou l'incorporation d'un agent de frittage dans le réseau cristallin.² Quelle que soit l'approche choisie, l'effet de ces éléments en ajout externe ou interne sur les propriétés structurales et de transport ionique reste insuffisamment compris. Afin de sélectionner un élément trivalent capable de substituer l'yttrium et l'ytterbium, nous avons décidé de suivre le rapport de la Commission européenne portant sur l'étude des matériaux critiques dans l'UE publié en 2023.³ À partir de cette analyse, nous avons choisi de remplacer les éléments Y et Yb par des éléments moins critiques.

Méthodologie et Approches expérimentales

La méthodologie suivie durant cette thèse se partage en deux approches complémentaires :

- Le développement de nouveaux électrolytes conducteurs protoniques en remplaçant certains éléments critiques, comme l'yttrium et l'ytterbium, par des éléments moins critiques tels que l'indium et le zinc.
- La modification contrôlée de la nature du cation trivalent M^{3+} introduit dans le matériau.

L'objectif est de comprendre comment le choix de ce cation M^{3+} influence la structure cristalline, la stabilité du matériau et sa capacité à conduire les protons. Les matériaux synthétisés sont ensuite caractérisés à l'aide de techniques complémentaires comme diffraction des rayons X et des neutrons par exemple. Ces analyses permettent ainsi d'établir des liens entre composition chimique, structure et performances.

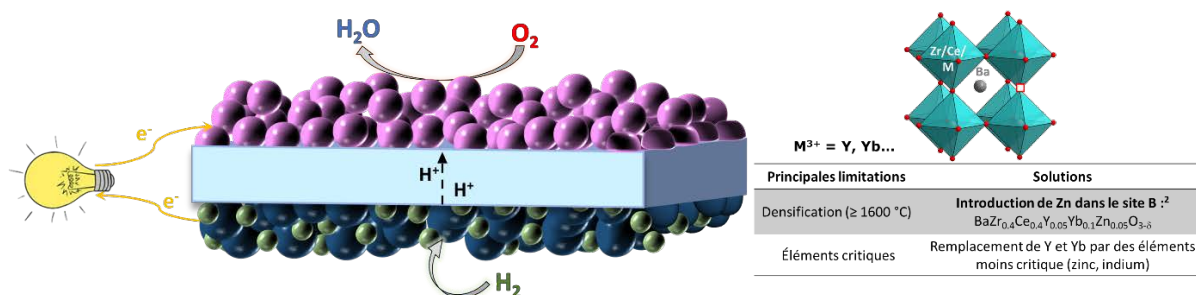


Figure : Schéma de fonctionnement d'une pile à combustible (à gauche) et représentation structurale du matériau d'électrolyte avec ses principales limitations (à droite).

Principaux résultats

Des études préliminaires ont été réalisées via la synthèse d'une solution solide de formulation $BaZr_{0.6-x}Ce_{0.4}Zn_xO_{3-x}$ (BZCZn, avec $0 \leq x \leq 0,2$), afin de mieux comprendre le rôle du zinc en aide au frittage interne, sur la structure et les propriétés de conductivité. A la suite de ces travaux, dans le but d'obtenir des matériaux d'électrolyte conducteur protonique performant, une solution solide contenant de l'indium comme dopant, de formulation $BaZr_{0.55-x}Ce_{0.4}In_xZn_{0.05}O_{3-\delta}$ (BZCInZn, avec $0 \leq x \leq 0,15$) a été synthétisée et caractérisée.

L'effet de l'indium en substitution du zirconium a été suivie dans un premier temps par diffraction des rayons X pour en relever l'impact sur la structure cristalline. Cette analyse a permis de mettre en évidence une transition de phase induite par la substitution de Zr^{4+} par In^{3+} au sein de la solution solide. De plus, les compositions contenant de l'indium présentent des conductivités encourageantes pour des matériaux électrolytes conducteurs protoniques. Cette famille de matériaux apparaît donc prometteuse pour la suite des travaux.

Références :

- [1] Rehman, J.; et al., Energy Fuels **2024**, 38 (23), 22637–22665.
- [2] Hamze, L.; et al., International Journal of Hydrogen Energy **2025**, 139, 316–324.
- [3] Étude sur les matières premières critiques pour l'UE 2023 - Commission européenne.



Dylan NEAU

Encadrants :

Ivan LUCAS, IMN-ST2E
Joël GAUBICHER, IMN-ST2E

Mots clés : Batteries Zn-ion, mécanisme réactionnel, caractérisation operando, dynamique locale

Etude operando des mécanismes de fonctionnement des batteries aqueuses Zn/MnO₂

Contexte général et Questions scientifiques

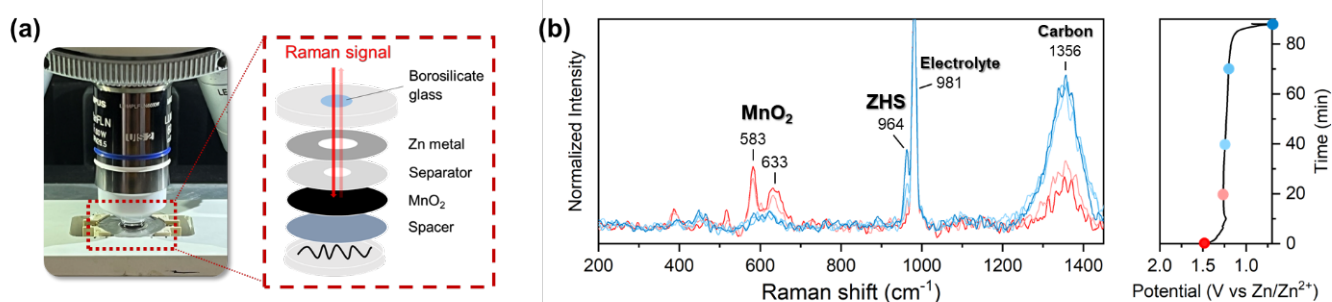
Les batteries lithium-ion (LIBs) dominent actuellement le domaine du stockage de l'énergie. Toutefois, les batteries zinc-ion (ZIBs) émergent comme une alternative plus sûre et durable, bien que leur mécanisme de stockage de charge demeure controversé. Les études récentes semblent s'accorder en faveur d'un processus de dissolution/dépôt du matériau actif MnO₂, couplé à la formation de sulfate d'hydroxyde de zinc (ZHS) induite par les variations locales de pH, suggérant ainsi un chemin réactionnel complexe et multi-étapes.

Objectifs et Enjeux

Ce projet doctoral, issu d'une collaboration entre la société SAFT et l'IMN, vise à approfondir la compréhension du mécanisme de fonctionnement des batteries Zn/MnO₂ en couplant des méthodes électrochimiques adaptées à des techniques de caractérisation operando complémentaires, parmi lesquelles la spectroscopie Raman, le suivi de pH par effet SERS et la diffraction des rayons X. Les connaissances et l'expertise industrielle de la société SAFT seront mises à profit pour concevoir des architectures d'électrodes intégrant les contraintes mécanistiques inhérentes au système, dans l'objectif d'en améliorer les performances

Méthodologie et Approches expérimentales

Des méthodes électrochimiques à courant contrôlé et à potentiel contrôlé ont respectivement permis de sonder les comportements cinétique et thermodynamique du système, tandis que la spectroscopie Raman operando a assuré un suivi direct de l'évolution des phases en temps réel. La mise en œuvre de cette dernière a requis la conception d'une cellule spectroélectrochimique dédiée et l'optimisation systématique des paramètres d'acquisition, incluant la longueur d'onde d'excitation, la puissance laser et le choix de l'objectif. Une méthode innovante de suivi du pH, fondée sur l'effet SERS (amplification du signal Raman par des nano-amplificateurs métalliques), a par ailleurs été développée.



(a) Operando μ Raman setup using an immersion objective and a spectroelectrochemical cell. **(b)** Operando μ Raman spectra and corresponding voltage profile collected during the first discharge of a Zn/MnO_2 cell.

Principaux résultats

La spectroscopie Raman operando a confirmé l'existence d'un processus couplé entre la dissolution du MnO_2 et la précipitation du ZHS induite par des variations locales de pH. Par conséquent, même si le ZHS n'est pas redox-actif, il est susceptible d'avoir un impact déterminant sur les performances du système. D'ailleurs, la caractérisation électrochimique a révélé une limitation cinétique pendant la décharge (probablement associée au ZHS), responsable de la perte de capacité significative observée durant les premiers cycles. De plus, la technique pH-SERS operando a mis en évidence que le potentiel d'électrode est directement régi par les variations locales du pH suggérant un comportement électrochimique intrinsèquement relié au pH, indiquant l'existence d'un mécanisme de fonctionnement sous-jacent complexe.



Karim OZEIR

Encadrants :

Nicolas BARREAU, IMN-MIOPS

Olivier DURAND, FOTOM

Thomas LE PETIT, IMN-MIOPS

Mots clés : CIGSe, Si, couches minces, couches de recombinaison, cellules solaires, tandem, interface.

Cellules solaires tandem combinant les technologies c-Si et CIGSe

Contexte général – questions scientifiques

La conversion photovoltaïque (PV) transforme le rayonnement solaire en électricité, et constitue un pilier important pour la production d'électricité verte. Cependant, les cellules solaires classiques ont atteint des niveaux de performances proches de leur limite théorique, ce qui rend toute amélioration supplémentaire difficile [1]. Une possibilité pour aller au-delà de cette limite consiste à développer des cellules solaires tandem. Une cellule solaire tandem consiste à empiler deux cellules solaires: une cellule supérieure à base d'un semi-conducteur à large bande interdite et une cellule inférieure à base d'un matériau à bande interdite plus étroite. La cellule supérieure absorbe les photons à haute énergie (généralement compris entre 300 nm et 750 nm) et la cellule inférieure absorbe les photons de plus faible énergie, transmis par la cellule supérieure (généralement entre 750 nm et 1 200 nm). Une telle structure permet de minimiser les pertes dues à la thermalisation des porteurs photo-générés, et ainsi d'augmenter le rendement de conversion pouvant être atteint.

Objectifs et enjeux

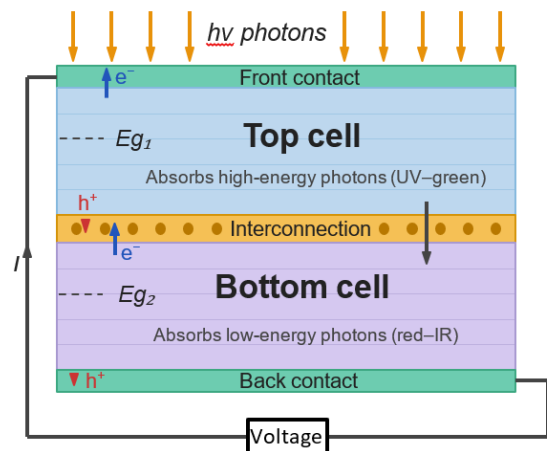
Actuellement, les technologies à base de silicium cristallin représentent 98 % du marché mondial (données de 2024) [2]. Par conséquent, la plupart des travaux sur les cellules tandem utilisent des cellules en silicium cristallin (c-Si) comme cellule inférieure. Les cellules tandem associant le c-Si et les pérovskites halogénées ont atteint un rendement impressionnant de 35 % [3]. Toutefois, ces structures ne sont pas encore suffisamment stables. L'approche que nous suivons repose sur l'utilisation de dispositifs de couche mince à large bande interdite à base de chalcogénures à structure chalcopyrite (i.e. $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$) comme cellule supérieure. Cette technologie produit des cellules stables et a déjà été développée à l'échelle industrielle.

Méthodologie et Approches expérimentales

L'objectif de cette thèse est de fabriquer et d'étudier des cellules solaires tandem c-Si/ $\text{Cu}(\text{In,Ga})\text{Se}_2$. Mon travail de thèse s'inscrit dans le cadre d'un projet national appelé IOTA, qui fait partie du programme PEPR-TASE. L'objectif du projet est de développer des dispositifs en tandem, et plus précisément de mettre au point de nouvelles couches d'interconnexion. Ces couches assurent la connexion en série entre la cellule supérieure et la cellule inférieure, et jouent un rôle capital pour le fonctionnement optimal du tandem. Comme le montre la figure 1, cette couche est placée entre les cellules supérieure et inférieure et sert de connexion électrique

entre elles. Elle permet aux charges générées dans chaque sous-cellule de traverser correctement le dispositif. Elle doit être choisie avec soin afin de garantir une bonne conductivité électrique et de minimiser les pertes altérant les performances du dispositif.

Figure 1 : Représentation schématique d'une cellule solaire tandem illustrant la sous-cellule supérieure, la sous-cellule inférieure et la couche d'interconnexion reliant les deux sous-cellules.



Le projet IOTA rassemble plusieurs partenaires aux compétences complémentaires. Chacun d'entre eux contribue à des aspects spécifiques du dispositif en tandem, tels que la fabrication des cellules inférieures en silicium cristallin (c-Si) ou le développement des matériaux destinés aux couches d'interconnexion. Mon projet de thèse vise à développer et à optimiser la cellule supérieure, qui s'appuie sur la technologie des couches minces de chalcopirite (Cu(In,Ga)Se_2 , i.e. CIGSe), mais également de comprendre l'influence de la nature de la couche d'interconnexion.

Principaux résultats

La cellule supérieure en CIGSe est constituée d'un empilement de couches minces, à savoir du CIGSe, du CdS et du ZnO. Le CIGSe est obtenu par évaporation simultanée sous vide de ses éléments constitutifs (Cu, In, Ga, Se). Le CdS est déposé par un procédé en phase liquide et le ZnO est déposé par pulvérisation cathodique à partir d'une cible en céramique. Les cellules inférieures en c-Si sont fournies par les partenaires d'IOTA, avec une couche d'interconnexion constituée soit d'oxydes conducteurs, soit de semi-conducteurs III-V. Les matériaux sont caractérisés à l'aide des techniques disponibles à l'IMN et à l'institut FOTON (MEB, EDX, spectroscopie Raman, transmission et réflectivité optiques, etc.). Les performances des cellules tandem assemblées sont évaluées par des mesures de courant-tension ($I(V)$) et de rendement quantique externe (EQE).

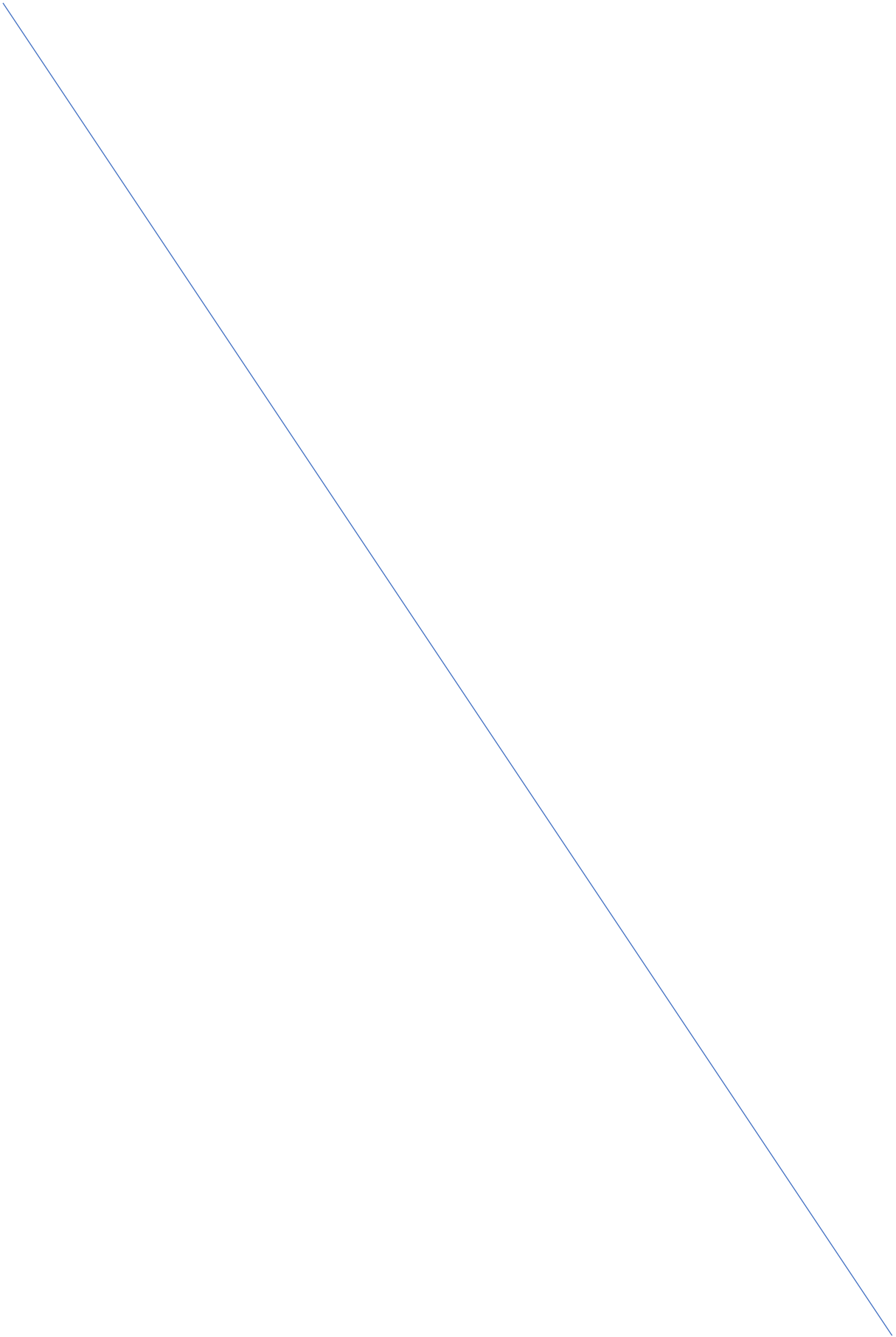
À ce jour, des cellules tandem basées sur des structures c-Si/ITO/CIGSe, avec une tension de sortie d'environ 1,3 V ont été fabriquées. Les performances de ces dispositifs apparaissent limitées par une faible résistance parallèle, qui affecte le facteur de forme des tandems. Les futurs travaux se concentrent désormais sur la détermination des origines de ces pertes.

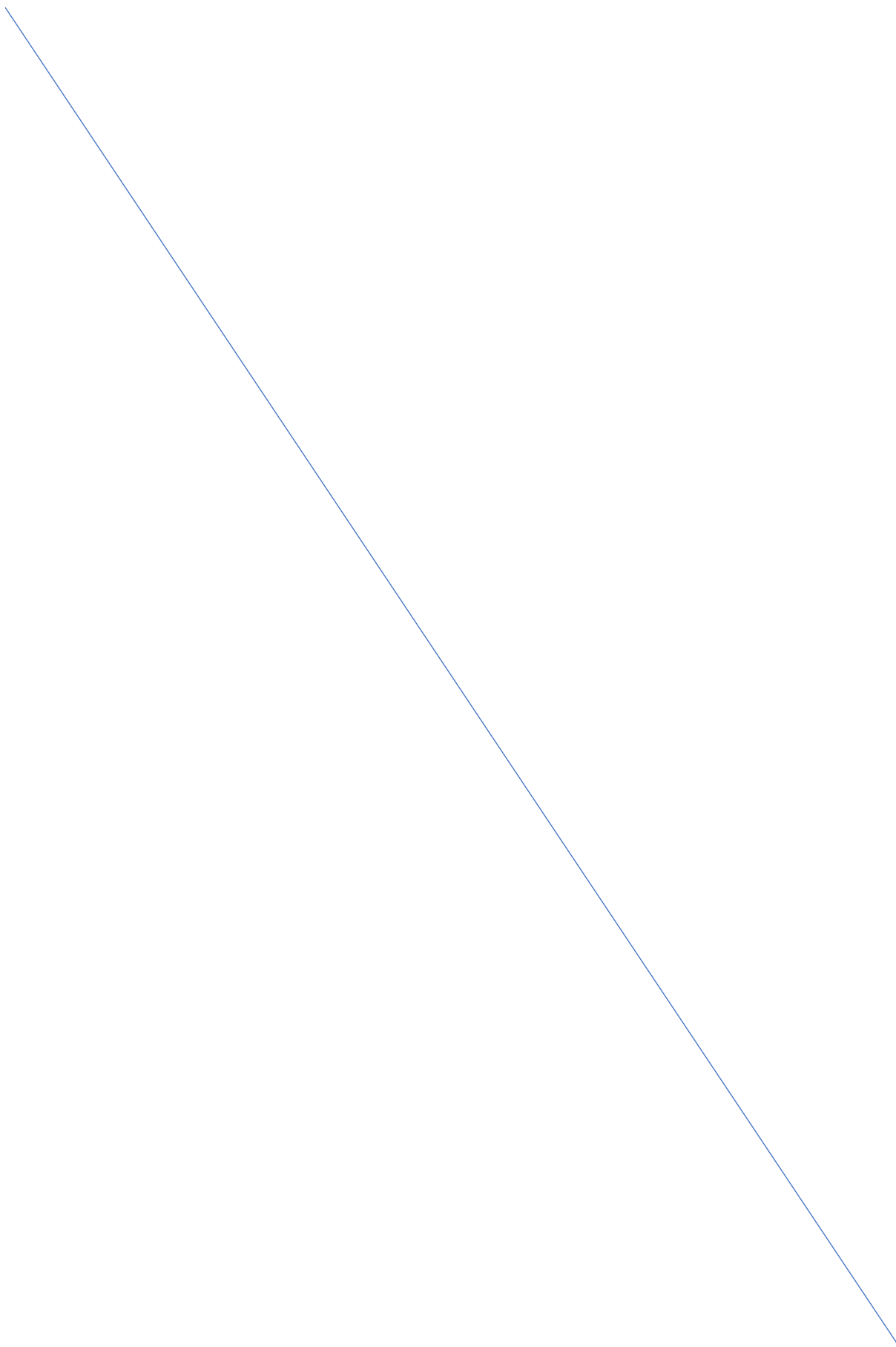
Remerciements:

Ces travaux bénéficient du soutien du gouvernement français dans le cadre du programme « France 2030 », subvention n° 22-PETA-0005, gérée par l'Agence nationale de la recherche.

Références

- [1] Shockley W, Queisser HJ. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. J Appl Phys 1961;32:510–9. <https://doi.org/10.1063/1.1736034>.
- [2] Fraunhofer Institute for Solar Energy Systems ISE. "Photovoltaics Report." Freiburg: Fraunhofer ISE, 2025.
- [3] LONGi Green Energy. "34.85%! LONGi Breaks World Record for Crystalline Silicon-Perovskite Tandem Solar Cell Efficiency." longi.com, April 2025.







Morgane PHILIPPE

Encadrants :

Philippe MOREAU, IMN-ST2E

Estelle COUALLIER, GEPEA

Patricia ABELLAN, IMN-PMN

Mots clés : microscopie électronique à balayage, faisceau ionique focalisé, conditions cryogéniques, membrane, filtration

Développement de méthodes de cryo- microscopie électronique pour l'étude de membranes de filtration fonctionnalisées par des enzymes et colmatées dans des conditions natives (hydratées)

Contexte général – questions scientifiques

La filtration est un procédé utilisé, en particulier dans l'industrie alimentaire, afin de séparer différents composants d'une solution en fonction de leur taille en deux phases : le perméat, correspondant à la fraction de la solution passant à travers la membrane, et le rétentat, composé des composés ne passant pas la membrane et qui restent à la surface de la membrane. Dans le cas d'extraits réels de microalgues, la solution à filtrer contient des lipides, des protéines, des polysaccharides... qui se retrouvent dans ces deux phases. L'un des verrous majeurs de cette technique, notamment à l'échelle industrielle, est la déposition de matière à l'interface solution-membrane induisant une diminution de flux au travers de la membrane, et ainsi un colmatage. Le projet PREMIUM est un projet international entre trois laboratoires aux expertises complémentaires, il explore l'utilisation de l'immobilisation d'enzymes sur et dans la membrane de microfiltration en nylon de géométrie plane afin de diminuer l'aggrégation de matière à la membrane, et *in fine* de restreindre efficacement le colmatage. A terme, le projet prévoit le développement de membranes de microfiltration en nylon de géométrie en fibres creuses. L'apport de la microscopie électronique à balayage couplée à un faisceau ionique focalisé permet en évaluant le greffage et la distribution des enzymes, la répartition du colmatage sur et dans la membrane, d'établir les liens en fonction des variations de la fonctionnalisation, des conditions opératoires et de colmatage. Dans des conditions cryogéniques, cette technique préserve la structure des différentes molécules présentes dans le colmatage tout en ayant une résolution en trois dimensions inférieure à 10 nm.

Objectifs et enjeux

Les objectifs de la thèse : Caractérisation des membranes de nylon planes (porosité, taille des pores, connectivité des pores, tortuosité des pores...); Caractérisation de la distribution du colmatage à la surface et dans la membrane, ainsi que son impact sur les caractéristiques de la membrane mesurés ; Développement de l'immunomarquage aux billes d'or dirigées contre les

enzymes greffées sur les membranes (distribution spatiale, différenciation entre les enzymes greffées dans le cas d'un double greffage, caractérisation des impacts des enzymes greffées sur la membrane et le colmatage...); Transposition des techniques de cryo-FIB/MEB à la géométrie en fibres creuses.

L'enjeu du projet est de trouver est de développer une méthode applicable aux membranes de géométrie en fibres creuses afin de limiter leur colmatage et optimiser leur nettoyage pour un usage industriel.

Méthodologie et Approches expérimentales

La méthodologie utilisée dans le cadre de cette thèse est la microscopie électronique à balayage couplée à un faisceau ionique focalisé dans des conditions cryogéniques et à température ambiante ((cryo-)FIB/MEB) pour faire des acquisitions d'un stock d'images se suivant (acquisition d'un volume). Les échantillons sont congelés dans l'azote liquide afin de préserver la structure du colmatage. Les images sont ensuite traitées avec le logiciel Dragonfly® (segmentation des images en trois dimensions et analyses avec mesures des différentes caractéristiques d'intérêt).

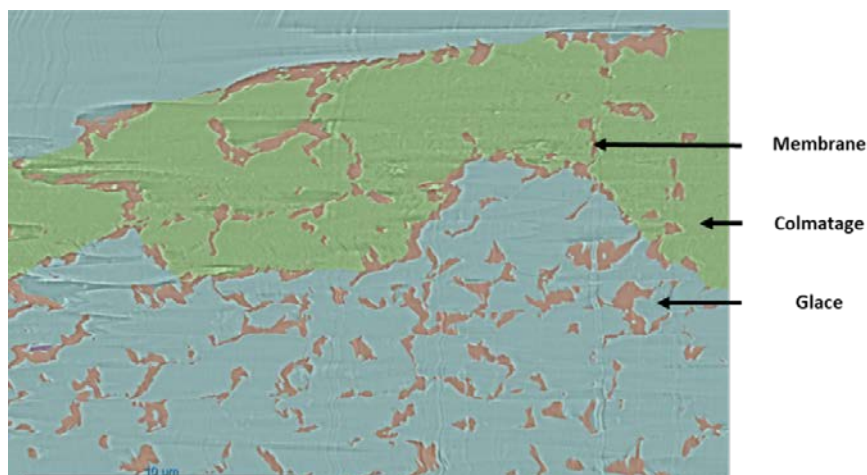


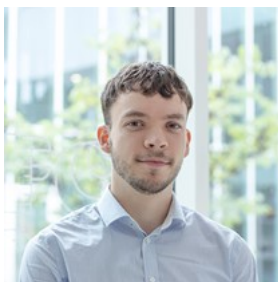
Figure : Image acquise en cryo-FIB/MEB avec projection d'une classification pour le modèle U-Net++ (module Segmentation Wizard) sur le logiciel Dragonfly®. En vert le colmatage, en bleu la glace, en orange la membrane.

Principaux résultats

Les premiers résultats de cette thèse proviennent d'acquisitions en deux dimensions permettant de mesurer les paramètres de taille de pores moyenne et de porosité surfacique entre les membranes contrôles et les membranes colmatées, en utilisant le logiciel Dragonfly®. L'aire de chaque pore est mesurée, puis est transformée en le diamètre d'un cercle. La valeur de référence de la taille des pores donnée par le fabricant est d'environ 450 nm. Nous avons mesuré des pores contrôles d'environ 638 nm (205 271 pores détectés) et des pores colmatés d'environ 740 nm (9 417 pores détectés). La taille des pores détectés augmente de 14 %, mais la détection s'est faite avec un modèle U-Net++ entraîné sur des images de membranes colmatées (et donc, la détection est moins performante pour des membranes contrôles). La porosité surfacique des membranes contrôles est d'environ 11,99 %, et pour les membranes colmatées est d'environ 0,74 %, soit une diminution de 93,83 % due au dépôt de matière à la surface de la membrane.

Références

Roberge et al., Separation and Purification Technology, 2026



Arthur RAQUIN

Encadrants :

Pascal PAILLARD, IMN-ID2M

Emmanuel BERTRAND, IMN-ID2M

Laurent COUTURIER, IMN-ID2M

Mots clés : vibration ; sonotrode ; Ti-6Al-4V ; TA6V ; titane ; solidification ; microstructure ; anisotropie ; grains ; affinement ; EBSD ; microscopie ; MEB ; WAAM ; TIG ; DED ; fabrication additive ; propriétés mécaniques ; traction.

Amélioration des propriétés mécaniques du Ti-6Al-4V en WAAM-TIG par vibration du bain de fusion

Contexte général – questions scientifiques

L'alliage Ti-6Al-4V est un alliage répandu dans les milieux de la défense, de l'aéronautique et de l'aérospatial, principalement en raison de son rapport entre résistance mécanique et densité. Les propriétés mécaniques sont importantes lors de l'utilisation de certains procédés conventionnels comme le forgeage. A l'inverse les procédés de fabrications additifs, et particulièrement les procédés DED (Direct Energy Deposition) provoquent des microstructures colonnaires et anisotropes défavorables aux propriétés mécaniques.

De nombreuses méthodes ont été testées dans la littérature afin de réduire l'anisotropie de propriétés mécaniques par la modification de la microstructure obtenue. La plupart des méthodes déjà explorées mènent généralement à des résultats inefficace ou inhomogène ou à des procédés difficiles à mettre en œuvre dans le cadre de la fabrication additive. Cette étude se concentre sur l'affinement de la microstructure adapté au procédé WAAM-TIG du Ti-6Al-4V par vibration d'un second fil d'apport plongé dans le bain de fusion liquide.

Objectifs et enjeux

D'après G.ESKIN [1], la vibration à haute fréquence permet de dépasser le seuil de cavitation du métal liquide, provoquant la germination de bulles de cavitation. L'implosion dû à l'instabilité de ces bulles permettrait d'augmenter localement la surfusion et par conséquent d'augmenter le taux de germination. Les résultats obtenus par M. HAUTESERRE [2] montrent des grains plus équiaxes et de plus petite taille, avec une plus faible texture de la phase β . Cependant les images EBSD montrent que l'effet de la vibration n'est pas homogène sur la totalité du cordon de fabrication (voir Figure) . Par conséquent, l'étude actuelle vise à optimiser l'affinement microstructural par vibration pour garantir de meilleures propriétés mécaniques, de manière homogène sur l'entièreté des pièces fabriquées en répondant aux contraintes industrielles.

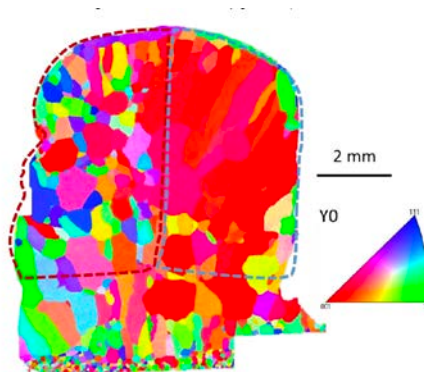


Figure: Images EBSD représentant l'orientation de la phase β au sein d'un mur ayant subi des vibrations.

Méthodologie et approche expérimentale

Cette thèse s'articule en différentes phases permettant pour chacune d'entre elles de lever les verrous que constitue la problématique de la thèse :

- **Phase 1** : Détermination du domaine de soudabilité du Ti-6Al-4V en WAAM TIG monofil.
- **Phase 2** : Détermination du domaine de soudabilité du Ti-6Al-4V en WAAM TIG bifil.
- **Phase 3** : Fabrication d'éprouvettes multicouches pour la réalisation de campagnes d'essais de traction.
- **Phase 4** : Optimisation du système de vibration.
- **Phase 5** : Optimisation du procédé d'affinement microstructural par vibration du bain de fusion.

Principaux résultats

Un système de vibration a été fabriqué. La majorité du travail s'est concentré sur la mise au point d'une sonotrode (partie vibrante du système) adaptée à la vibration d'un fil de Ti-6Al-4V. Ces travaux ont été réalisés avec l'aide de l'entreprise E-PIEZO spécialiste des systèmes piézo-électriques. La sonotrode employée permet à son extrémité une vibration allant jusqu'à 20 micromètres pour une fréquence de fonctionnement autour de 40 kHz. L'amplitude de vibration restant pilotable.

La thèse nécessite le développement d'un robot WAAM-TIG fonctionnant en boîte à gant, pour limiter l'effet délétère de l'oxygène sur le titane à haute température, qui peut s'avérer néfaste pour les propriétés mécaniques finales.

La première phase de travail se concentre sur la variation de trois paramètres de premier ordre sur la réalisation d'éprouvettes. Ces essais permettront de déterminer la plage de paramètres permettant la fabrication d'une géométrie stable mais également de déterminer le mode de transfert correspondant.

Le mode de transfert correspond ici à l'état dans lequel le fil d'apport se trouve quand celui-ci pénètre dans le bain de fusion liquide. Le mode de transfert recherché correspond ici à un fil arrivant solide dans le bain de fusion, qui permet la transmission des vibrations au bain de fusion liquide.

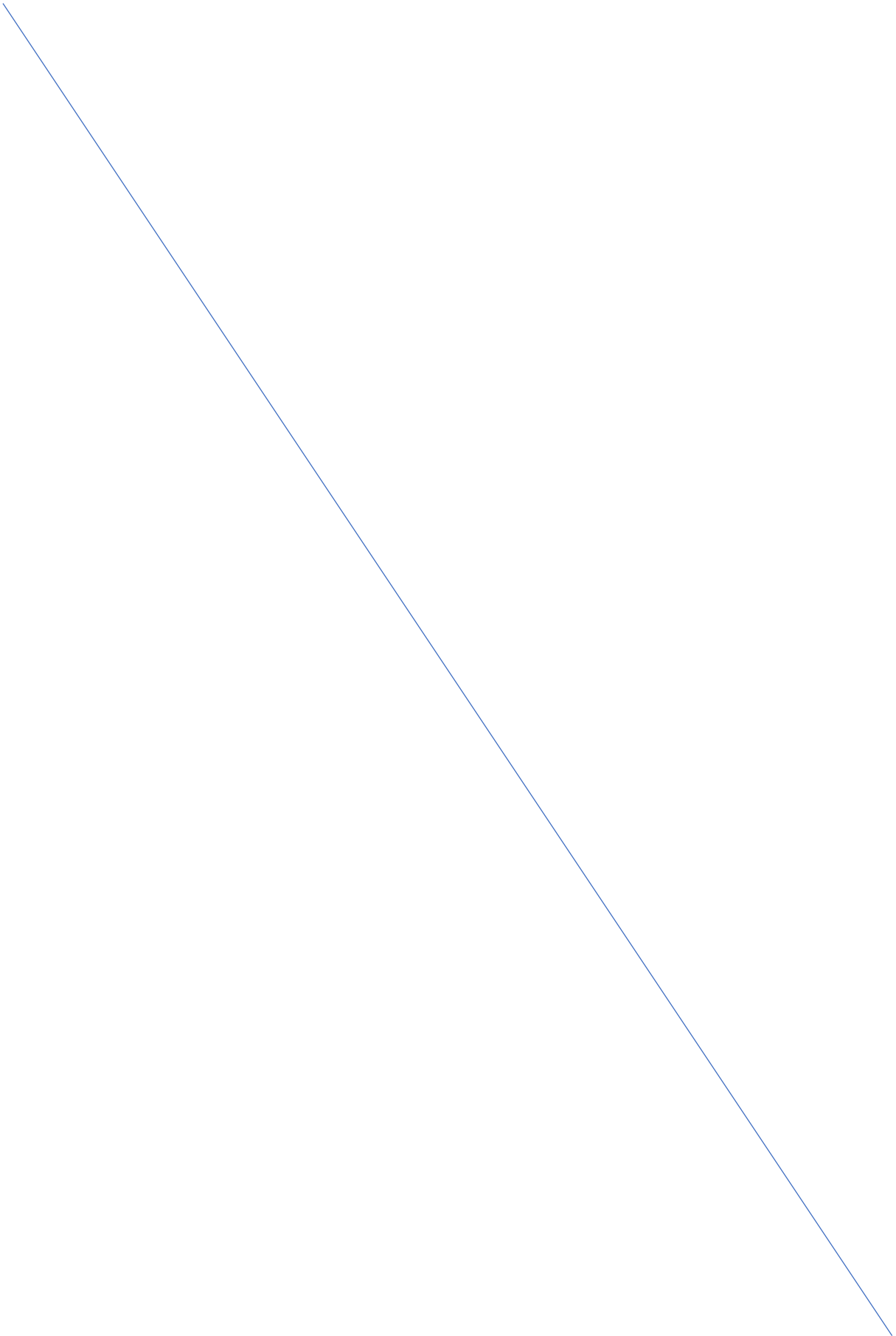
La seconde phase repose sur la même méthodologie avec l'ajout d'un second fil.

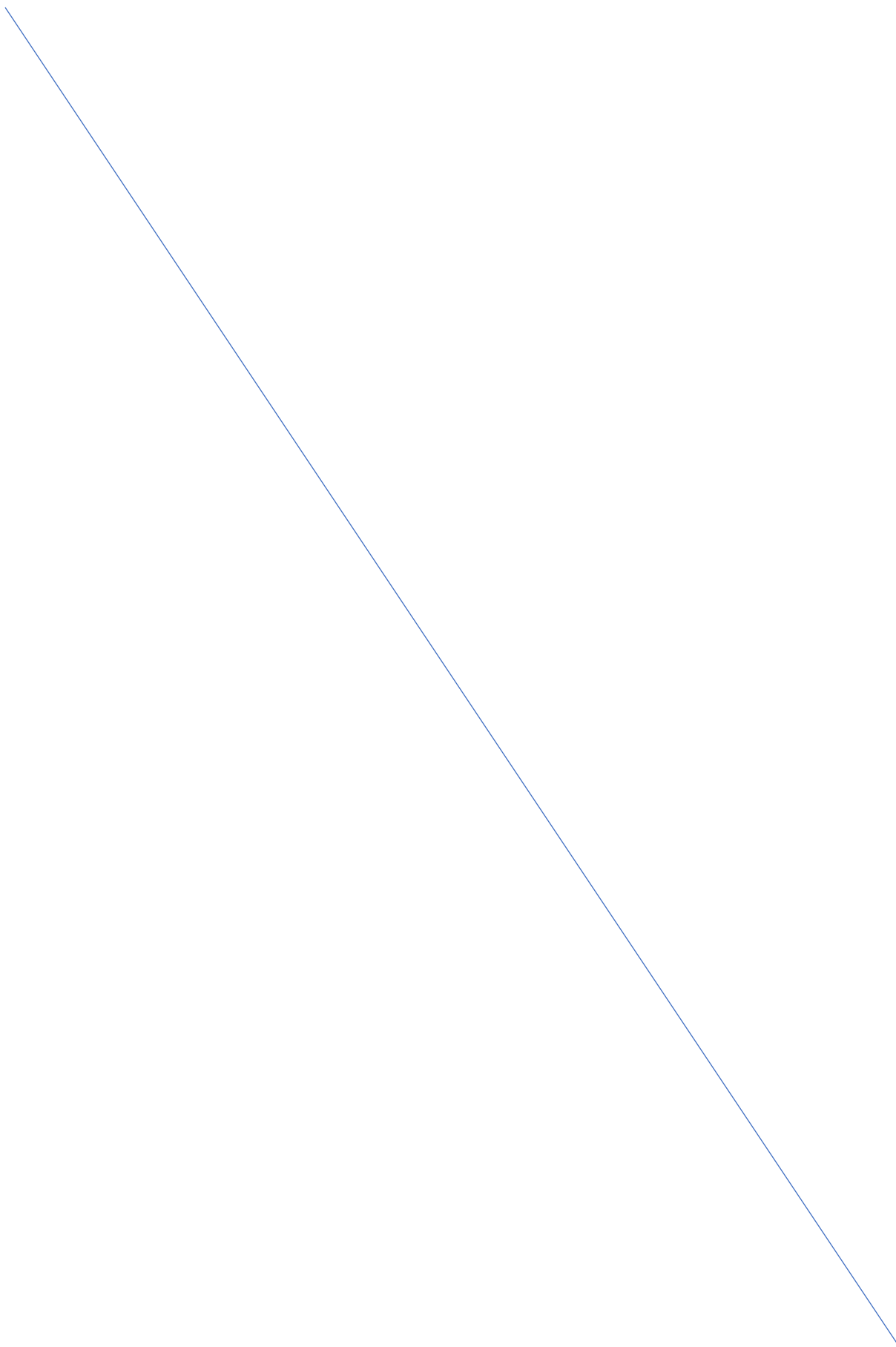
La phase 4 consiste à comprendre et mettre au point le système de vibration dans son environnement final. Parmi plusieurs analyses, l'amplitude de vibration à l'extrémité du fil sera mesurée pour mieux appréhender la transmission des vibrations entre la sonotrode et le fil.

Finalement, le système de vibration sera appliqué au procédé de fabrication WAAM-TIG lors de la cinquième phase. Le système sera optimisé selon les paramètres de vibrations mais également selon les paramètres de fabrication pour permettre l'affinement microstructural.

Références

- [1] Todaro, C. J. et Al. (2020). Nature Communications, 11(1), 142. <https://doi.org/10.1038/s41467-019-13874-z>.
- [2] Eskin, G. Eskin, D. 2014. Ultrasonic treatment of light alloy melts.
- [3] Thèse, M. HAUTESSE (2022). Université de Nantes.







Léo SEIGNEUR

Encadrants :

Jérémy BARBE, IMN-PCM

Marie-Paule BESLAND, IMN-PCM

Mots clés : HiPIMS, DC, plasma, couches minces, micro-supercondensateurs

Dépôt d'électrodes en couches minces par pulvérisation magnétron en régime d'impulsions de haute puissance (HiPIMS) pour la réalisation de micro-supercondensateurs 3D

Contexte général – questions scientifiques

La miniaturisation des appareils connectés (capteurs, implants médicaux, ...) liés à l'Internet des Objets nécessitent des dispositifs de stockage d'énergie de taille de plus en plus réduite pour les alimenter tout en conservant des performances adaptées à l'application visée. Les micro-supercondensateurs sont de bons candidats pour ce type d'usage : ils peuvent stocker et libérer de l'énergie rapidement, même à échelle réduite.

Ce travail vise à développer des électrodes en nitrure de titane (TiN) et nitrure de vanadium (VN_y) pour intégrer ces micro-supercondensateurs. Le TiN et autres nitrures de métaux de transition sont bien adaptés à cet usage du fait de leur grande conductivité électrique et leur capacité de stockage de charge élevée.

Les couches sont déposées par pulvérisation cathodique magnétron. Dans une enceinte sous vide poussé (de l'ordre de 10^{-5} Pa), une cible du matériau ou d'un élément du matériau à déposer (disque en métal ou céramique d'épaisseur 2-5 mm) est placée en face d'un porte substrat. Un gaz pur (typiquement l'Ar) ou un mélange de gaz (Ar/N₂ ou Ar/O₂) est introduit dans l'enceinte jusqu'à une pression de 0,1 à 1-2 Pa. Un champ électrique important est appliqué entre une cible de Ti (cathode soumise à une tension de 100-1000 V) et le substrat (anode), qui est connecté aux parois de l'enceinte de dépôt (à la masse). La différence de potentiel appliquée au niveau de la cible permet d'ioniser le gaz injecté pour former un plasma (i.e. un mélange globalement neutre d'ions, d'électrons et de fraction de molécules de gaz). Les ions de la décharge (en particulier Ar⁺) vont bombarder la cible et en arracher des atomes qui formeront le film mince souhaité sur le substrat.

Pour améliorer les performances, des électrodes avec des surfaces développées sont obtenues en utilisant des supports de dépôt (substrats) présentant des motifs structurés en profondeur et à petite échelle en trois dimensions.

Pour les dépôts, une décharge HiPIMS (High Power Impulse Magnetron Sputtering) est utilisée. La tension appliquée à la cible est composée de pulses courts (30 à 100 μ s) de très forte tension

(jusqu'à 1000 V). L'HiPIMS permet d'obtenir un plasma plus dense et une proportion d'atomes chargés (ions) bien plus importante comparé à une tension continue. Cette ionisation importante est intéressante car elle permet de mieux contrôler les espèces chargées dans le plasma, en appliquant par exemple une tension de polarisation sur le substrat, ce qui va attirer les ions de manière différente suivant leur charge. L'HiPIMS permet notamment de déposer des couches de meilleure qualité et d'améliorer la conformité soit l'uniformité du recouvrement sur des substrats avec du relief en trois dimensions.

Objectifs et enjeux

L'objectif de cette thèse est de déposer des couches de nitrure de titane (TiN) et de nitrure de vanadium (VN_y) par pulvérisation cathodique réactive sur des substrats avec du relief pour atteindre une conformité importante, soit un dépôt de même épaisseur sur tous les reliefs du substrat. Pour cela, des dépôts réalisés avec une décharge HiPIMS sont étudiés et comparés à ceux obtenus avec une décharge en courant continu.

L'enjeu est de mieux comprendre l'apport de l'HiPIMS pour le dépôt de couches minces et l'influence des paramètres de dépôt sur les propriétés des couches.

Méthodologie et Approches expérimentales

Le plasma est analysé à travers différents diagnostics résolus en temps pour identifier les espèces présentes au sein du gaz ionisé et leur énergie. Cette étude du plasma est corrélée ensuite aux propriétés des films déposés, telles que la morphologie, la structure, la composition chimique et les propriétés fonctionnelles (densité, résistivité, performances électrochimiques). La conformité sur des substrats 3D est également étudiée.

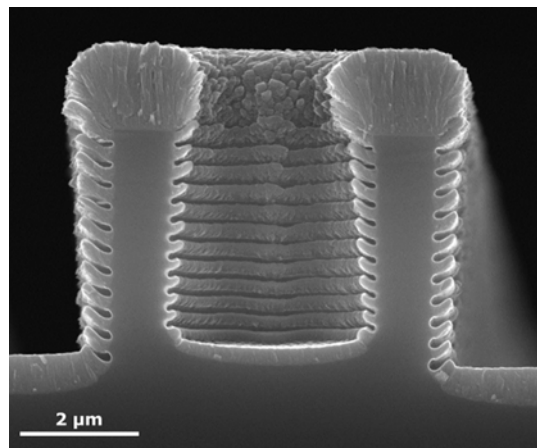
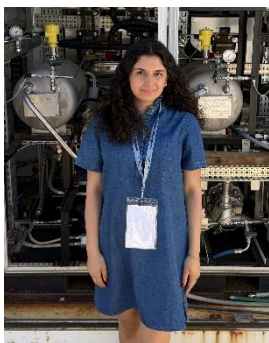


Figure : Image de microscopie électronique de la section transverse d'un dépôt sur substrat avec relief

Principaux résultats

Le travail réalisé met en évidence que la technique HIPIMS permet effectivement d'améliorer la conformité d'un dépôt sur des substrats avec du relief en comparaison avec un dépôt fait en courant continu, effet amplifié en appliquant une polarisation sur le substrat. Notre étude doit encore être approfondie en utilisant d'autres types de substrats 3D.

Avec l'application d'une polarisation, l'HiPIMS permet de déposer des couches beaucoup plus denses et plus conductrices, changeant la morphologie et la composition des couches, ces paramètres ont un impact direct sur les performances électrochimiques des électrodes



Sara TALEB

Encadrants :

Olivier JOUBERT, IMN-ST2E

Clément NICOLLET, IMN-ST2E

Mots clés : Electrolyseurs à oxydes solides, Electrode à hydrogène, Cérine dopée, Exsolution, Spectroscopie Raman, Spectroscopie d'impédance électrochimique.

Recherche de nouveaux matériaux pour électrolyseurs à hautes températures

Contexte général – questions scientifiques

Le système énergétique mondial reste encore dominé à 86 % par le trio pétrole-gaz-charbon, malgré leurs ressources limitées et leur contribution au réchauffement climatique. La transition vers des sources d'énergie décarbonées doit donc se réaliser à un rythme accéléré. Cependant, le caractère intermittent des énergies renouvelables comme le solaire et l'éolien rend nécessaire le développement de moyens de stockage efficaces. Dans ce contexte, la conversion de l'électricité en dihydrogène par électrolyse de l'eau se présente comme une solution durable et propre. C'est à cette échelle que se positionne cette thèse, s'inscrivant dans le cadre du projet CELCER-EHT du PEPR-H2.

Bien que le cermet Ni/YSZ constitue l'électrode à hydrogène de référence la plus communément utilisée dans les cellules d'électrolyse à oxyde solide, le cermet Ni/GDC (céline dopée au Gd) suscite actuellement un intérêt croissant en tant qu'alternative prometteuse. Ceci s'explique par de meilleures performances à plus basse température, dues à leurs propriétés de conductivité mixte, électronique et ionique, sous atmosphère réductrice. Toutefois, cette technologie reste limitée par sa durabilité à long terme. L'électrode à hydrogène constitue en effet une source majeure de dégradation, liée à des évolutions microstructurales irréversibles du nickel, telles que son agglomération et sa migration, entraînant une perte des sites actifs et une diminution des performances de la cellule.

Objectifs et enjeux

Pour pallier la migration du nickel, cette thèse propose une stratégie innovante qui consiste en l'exsolution du Ni à partir de la céline pure ou dopée avec un lanthanide. Dans cette approche, le catalyseur, qui est le Ni, est d'abord introduit en tant que dopant dans la matrice hôte, l'oxyde à base de céline, sous conditions oxydantes lors de la synthèse, formant ainsi une solution solide $\text{Ce}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2-\delta}$ ou $(\text{Ce}_{0.8}\text{Ln}_{0.2})_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{2-\delta}$. Le Ni sera ensuite poussé à l'extérieur de la maille cristalline lors d'un traitement thermique sous H_2 , donnant lieu à des nanoparticules (NPs) métalliques de Ni, dites exsolues, ancrées à la surface des grains de la céline. Par exsolution, on a accès à des interactions métal-oxyde suffisamment fortes pour stabiliser les NPs de Ni en surface et entraver alors leur agglomération. À ce jour, l'exsolution demeure peu explorée dans les oxydes de type fluorine, tels que les oxydes à base de céline, la solubilité du Ni n'y étant

pas évidente. Un premier objectif consistera alors à mener une étude détaillée sur la solubilité du Ni dans la maille de la cérine, ainsi que son exsolution. Un deuxième objectif portera sur l'intégration de ces matériaux dans des électrodes à hydrogène.

Méthodologie et Approches expérimentales

Les phases de cérine ont été synthétisées par auto-combustion selon la voie nitrate-glycine, puis ensuite calcinés à différentes températures. Afin d'étudier la limite de solubilité du Ni, des analyses par DRX, couplées à des affinements de Rietveld, ont été réalisées. Cette approche a été confrontée à une limitation majeure : la difficulté d'affiner des phases secondaires présentes en très faible quantité, ainsi que l'absence de variation significative des paramètres de maille. Ceci nous a incité à recourir à la spectroscopie Raman, plus sensible à la symétrie locale de la maille, ainsi qu'à la microscopie électronique (MEB/STEM-EDS/EELS), un outil incontournable pour examiner la solubilité du Ni à l'échelle du grain, mais également pour observer minutieusement les NPs de Ni exsolues et les interfaces entre ces NPs et les grains de cérine.

En tant qu'application, ces matériaux sont intégrés, par infiltration, dans des électrodes à hydrogène, d'abord conventionnelles (Ni/YSZ) et émergentes (GDC) de cellules symétriques, ensuite de cellules complètes commerciales. L'infiltration est une technique de modification de surface à la fois simple et rapide. Dans cette thèse et pour la première fois, une étude est consacrée à l'effet de l'infiltration d'une phase de cérine co-dopée au Ni et aux lanthanides (CNXO/CLNXO), ainsi qu'à l'exsolution in situ de NPs de Ni à partir de ces phases infiltrées, à l'intérieur des pores de l'électrode à hydrogène. Pour évaluer l'impact de ces phases infiltrées dans la porosité des électrodes à hydrogène sur les performances de celles-ci, des mesures d'impédance électrochimiques ont été réalisées.



De gauche à droite : propagation de la flamme d'autocombustion lors de la synthèse des matériaux - cellule symétrique ayant pour électrode le cermet Ni/YSZ prête pour l'infiltration - phase infiltrée dans le squelette Ni/YSZ observée par MEB

Principaux résultats

Il a été constaté durant cette thèse que la température du recuit sous air, ainsi que la nature du métal terre rare substituant le cérium, ont une influence sur la formation de la solution solide CNXO/CLNXO, et par suite, sur le phénomène d'exsolution. La solubilité du Ni dans la cérine, ainsi que son exsolution liée à son caractère métastable, ont été démontrées grâce à une approche rigoureuse nécessitant la variation d'un grand nombre de paramètres et le couplage de multiples techniques de caractérisation. En outre, des premières mesures d'impédance réalisées sur des cellules symétriques, avec comme électrode le cermet Ni/YSZ infiltré avec du CGN50 ont montré que la résistance de polarisation est améliorée d'un ordre de grandeur à 600 °C sous H₂ humidifié.



Karl TROGER

Encadrants :
Laurent Cario, IMN
Julien Tranchant, IMN
Laurent Berthelot, IMN

Mots clés : Intelligence Artificielle, Matériaux quantiques, Nanomatériaux, Isolant de Mott, Calcul neuromorphique.

Des matériaux quantiques pour de l'Intelligence Artificielle à faible coût énergétique

Contexte général – questions scientifiques

Le sujet de thèse s'inscrit dans un contexte mondial où l'intelligence artificielle (IA) est devenue un enjeu central, aussi bien pour ses promesses techniques et technologiques que pour les défis environnementaux qui accompagnent son développement. En effet, l'essor de cette technologie vient avec une forte demande en énergie. On peut l'expliquer par le fait que nous avons à faire à un nouveau paradigme de calcul, pour lequel nos ordinateurs n'ont pas été pensés. En effet, l'architecture d'un ordinateur sépare l'unité logique (CPU) de l'unité mémoire (RAM). Cette séparation engendre un coût énergétique en transfert de donnée environ 3500 fois plus important que le coût engendré par le calcul en lui-même. L'une des solutions est donc de penser une nouvelle façon architecturale d'opérer ces calculs d'IA, en envisageant des solutions bio-inspirées. L'idée étant de reproduire la manière dont un cerveau de mammifère traite une information, en confondant calcul (neurones) et mémoire (synapses). Cette approche, dites neuromorphique, est déjà prometteuse et suscite l'intérêt de nombreux industriels. Cependant, pour les deux composants clefs que sont les neurones et les synapses, la technologie CMOS (largement utilisée dans l'industrie) n'est pas optimale au sens où cette dernière nécessite d'être assemblée sous forme de circuit électronique. Ces derniers sont complexes et coûteux d'un point de vue intégration sur puce. Les chercheurs se tournent donc vers de nouveaux matériaux utilisés comme mono-composants pour reproduire le comportement d'un neurone ou d'une synapse.

Objectifs et enjeux

L'objectif de ce projet est d'utiliser la transition isolant-métal (TIM) induit dans les isolants de Mott afin de reproduire le comportement d'un neurone ou d'une synapse biologique. Ce changement d'état, dans ces matériaux dits innovants, est de nature quantique. Il y a 20 ans, il fut découvert à l'IMN que cette TIM pouvait être induite par pulse électrique. Cette découverte ouvra la voie à l'utilisation de ces matériaux à l'industrie de la nano-électronique. Il existe deux types de transitions : volatile (neurone) ou non-volatile (synapse). En maîtrisant ces deux transitions de manière fiable et reproductible, il sera possible d'assembler toutes les briques nécessaires à la réalisation d'un premier réseau de neurone pleinement hardware entièrement réalisé en isolant de Mott pour de la reconnaissance d'image simple.

Méthodologie et Approches expérimentales

Un réseau de neurone codé en software (sur CPU) agit comme un multiplicateur vectoriel de matrice (MVM). Afin de transposer cette idée sur puce matérielle, il faut pouvoir reproduire ces opérations matricielles directement sur nos composants électroniques à base d'isolant de Mott. Cette opération est rendue possible grâce à l'architecture crossbar où la conductance de chaque memristor, au sein de ce dernier, correspond au poids synaptique entre deux neurones de couches différentes. Les opérations MVM seront donc les mêmes en software qu'en hardware, où l'information d'entrée sera un pulse de tension et l'information en sortie une valeur de courant (**Figure 1**). Le premier réseau de neurone fonctionnel de Mott doit pouvoir reconnaître des images à 9 pixels des lettres N, Z et V.

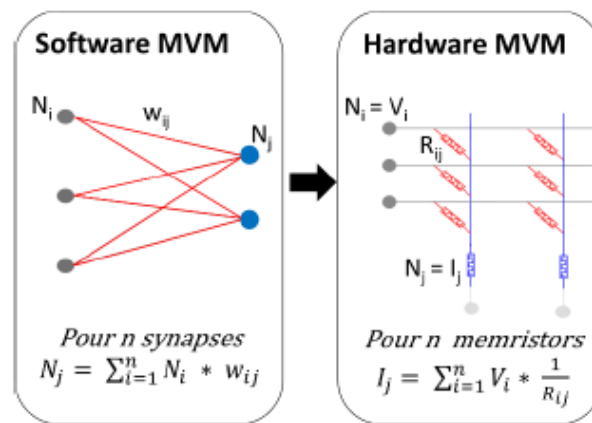


Figure 1 – Représentation d'un réseau de neurones et de son fonctionnement en software et en hardware

Principaux résultats

L'une des motivations sur ce projet est la réduction du coût en énergie d'un système d'IA. Afin de se rendre compte, à petite échelle, du gain potentiel que pourrait engendrer le dispositif, nous avons cherché à calculer les coûts en énergie. La librairie python PyJoules nous a permis d'obtenir une première estimation du coût en énergie lors d'une inférence à partir du réseau de neurone software, sur une des trois lettres « N, Z, V ». Cette dernière communique directement avec le processeur grâce à la technologie d'Intel RAPL. Lors d'une inférence, on mesure alors une énergie consommée par le processeur de 13,55 mJ pour un dispositif classique d'intelligence artificielle, codé sur python.

Afin d'estimer l'énergie consommée par le circuit hardware, nous avons utilisé le logiciel de modélisation électronique NgSpice. Il s'agit d'un outil de modélisation électronique, permettant de construire notre futur circuit en implémentant directement nos composants électroniques ainsi que leurs caractéristiques. On calcule alors que la consommation, pour le dispositif hardware, est de l'ordre de 12.9 nJ pour des pulses d'entrée de 100 μ s. Soit 10^6 ordres de grandeur d'écart. Cette estimation, à petite échelle, rend compte du gain énergétique possible d'un tel dispositif. A titre de comparaison, toutes proportions gardées, s'il fallait un panneau solaire pour alimenter notre dispositif hardware, le CPU nécessiterait un réacteur nucléaire pour faire tourner le code générant la reconnaissance.

