



*Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion
En distanciel – 16-18 Mars 2021*

Recueil de résumés étendus

Organisé par



Remerciements

Le comité d'organisation de la réunion annuelle du Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion tient à remercier les organismes et sociétés suivantes pour leur soutien à cette manifestation :

-le CNRS

-la Société Chimique de France

-le Réseau sur le Stockage de l'Energie

Comité d'organisation

Nathalie Barreau

Richard Baschera

Isabelle Berthaud

Olivier Crosnier

Nicolas Dupré

Comité scientifique

Laurence Croguennec (ICMCB, Bordeaux)

Claire Hérold (IJL, Vandoeuvre-lès-Nancy)

Jean-Pierre Pereira-Ramos (ICMPE, Thiais)

Guillaume Rogez (IPCMS, Strasbourg)

Christine Taviot-Guého (ICCF, Clermont-Ferrand)

Les organisateurs du GFECI 2021 remercient leurs partenaires :



Sommaire

Programme.....	6
Résumés des conférences sur invitation.....	9
Résumés des communications orales	21
Résumés des communications par affiche.....	90
Liste de participants	119

Programme

Programme du GFECI 2021: 16-18 Mars 2021

Mardi	16 Mars.		
	8h30-8h40		Ouverture du GFECI 2021
INV 1	8h40-9h20	C. Lethien	Micro-batteries Li-ion et micro-supercondensateurs au service de l'Internet des Objets miniaturisés
O1	9h20-9h40	C. Barcha	Stabilité des interfaces dans les batteries tout solides au lithium
O2	9h40-10h00	A.-K. Landry	Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ de structure anti-pérovskite
O3	10h00-10h20	A. Neveu	Exploration du système Li-P-S-O pour la découverte de nouveau électrolyte tout solide
	10h20-10h40		Pause
O4	10h40-11h00	R. Fang	Effect of the morphology on the electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ type electrode materials
O5	11h00-11h20	F. Er-Rami	Etude par RMN du $\text{LiCo}_{0.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ comme matériau d'électrode positive pour les batteries Li-ion: homogénéité et rôle du dopage sur les mécanismes
O6	11h20-11h40	A. Soloy	Influence of the $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC 622) layered oxide morphology on the positive electrode/electrolyte interface
O7	11h40-12h00	R. Boulé	Etude combinée par RMN et diffraction des rayons X des aspects structuraux, de la dynamique et du mécanisme de mise en ordre des charges dans les composés d'intercalations $\text{Li}_x\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
	12h00-13h30		Déjeuner
INV 2	13h30-14h10	F. Leroux	Hydroxydes Doubles lamellaires : Chimie intra et inter feuillets adaptable à un vaste champ d'applications
O8	14h10-14h30	D. Cornu	Un analogue de la rouille verte à base de manganèse
O9	14h30-14h50	F. Payet	Nouvelle approche d'obtention de nanofeuillets d'oxydes fonctionnels
O10	14h50-15h10	R. Choumane	Interactions entre polyoxométallate et hydroxyde double lamellaire : le comportement du tantale
O11	15h10-15h30	M. Chavalle	Mécanismes d'échange chlorure-sulfate dans les Hydroxydes Doubles Lamellaires de type $(\text{LiCl})\text{Al}_2(\text{OH})_6 \cdot n\text{H}_2\text{O}$
O12	15h30-15h50	N. Fodil Cherif	New insights into two ciprofloxacin-intercalated arrangements for layered double hydroxide carrier materials
	15h50-16h10		Pause
	16h10-17h30		Séance Posters

Mercredi	17 Mars.		
INV 3	8h30-9h10	L. Stievano	Analyses <i>operando</i> de matériaux d'électrodes pour batteries : techniques et méthodologies d'analyses
O13	9h10-9h30	J.-C. Badot	Caractérisation multi-échelle de l'influence des interfaces sur les transferts ioniques et électroniques dans des électrodes composites pour batteries au lithium
O14	9h30-9h50	L. Madec	Cross-section surface analysis to study aging mechanisms of Li-ion batteries and beyond
O15	9h50-10h10	V. Gau	Interrogation acoustique pour l'étude et la gestion des batteries
	10h10-10h30		Pause
O16	10h30-10h50	S. Rage	Matériaux d'anode de type core-shell à base de silicium pour batteries Li-ion
O17	10h50-11h10	L. Huet	Cross-linked Binders with Metallic Ions for Si-based Electrodes in Li-ion Batteries
O18	11h10-11h30	P. Chenevier	Matériaux d'anode de batterie lithium-ion haute densité à base de composites graphite-nanofils de silicium
O19	11h30-11h50	N. Kana	Natural polyphenols as new binders for Si-based electrodes in Li-ion batteries
	11h50-13h30		Déjeuner
INV 4	13h30-14h10	P.-E. Cabelguen	Développement de matériaux actifs d'électrode positive pour batteries Li-ion
O20	14h10-14h30	M. Cosson	Caractérisation et simulation de système de production et de stockage d'énergie électrique embarqué dans un drone solaire autonome
O21	14h30-14h50	L. Hamitouche	Conversion à l'état solide d'oxyde de métaux de transition lithiés en sulfates pour le recyclage des batteries Li-ion
O22	14h50-15h10	N. Louvain	Formulation and electrode processing upscale of a cathode material modified by atomic layer fluorination
	15h10-15h30		Pause
O23	15h30-15h50	C. Pechberty	Alloys negative electrode for Mg-ion/S
O24	15h50-16h10	F. Lambert	Modelling electrode materials for organic batteries
O25	16h10-16h30	L. Caracciolo	Towards innovative K-ion batteries
O26	16h30-16h50	Y. Adaba	Améliorer la capacité de cyclage de la batterie Li-O ₂ rechargeable en utilisant des cathodes à base d'hydrocarbures
	16h50-17h10		Pause
	17h10-17h40		Assemblée générale

Jeudi	18 Mars.		
INV 5	8h10-8h50	R. Baddour Hadlean	Vanadium-based Cathode Materials: A Promising Family for Emerging Metal-Ion batteries
O27	8h50-9h10	I. El Hajj	Alcalino-terreux et lanthanoïdes intercalés dans le graphite : intérêt des réactions en milieu sels fondus
O28	9h10-9h30	F. Brette	Simulations par DFT de données XPS de phases MAX et MXènes
O29	9h30-9h50	N. Makivic	Insertion réversible de protons dans des films nanostructurés de TiO ₂
O30	9h50-10h10	J.-P. Pereira-Ramos	Etude électrochimique et structurale de la réaction d'insertion du lithium dans le polymorphe γ' -V ₂ O ₅
	10h10-10h30		Pause
O31	10h30-10h50	T. Guillemain	Micro-supercondensateurs tout solide à base de ionogel
O32	10h50-11h10	M. Grandjean	Sélection et optimisation d'anodes silicium pour batteries tout-solide
O33	11h10-11h30	R. Invernizzi	Optimisation de nanocomposites pour électrode de supercondensateur préparés par exfoliation/réempilement d'oxydes lamellaires de Mn et de Co
O34	11h30-11h50	J.-C. Espinosa Angeles	Multicationic oxides as electrode materials for electrochemical capacitors: a study of Fe ₂ WO ₆ in mild aqueous conditions
	11h50		mot de la fin

Résumés des conférences sur invitation

Micro-batteries Li-ion et micro-supercondensateurs au service de l'Internet des Objets miniaturisé

Christophe Lethien^{1,2}, Pascal Roussel³, Frédéric Favier^{2,4}, Jean Le Bideau⁶, Patrice Simon^{2,5}, Thierry Brousse^{2,6}

¹IEMN CNRS UMR 8520, Université de Lille, France

²RS2E CNRS FR 3459, Amiens, France

³UCCS CNRS UMR 8181, Université de Lille, France

⁴ICGM, CNRS UMR 5253, Université de Montpellier, France

⁵CIRIMAT, CNRS UMR 5085, Université Paul Sabatier, Toulouse, France

⁶IMN CNRS UMR 6502, Université de Nantes, Nantes, France

En ce début du 21^{ème} siècle, nous assistons une explosion du nombre d'objets connectés dans notre quotidien. Nous rechargeons ces objets connectés de façon récurrente et cet état de fait est valable par ailleurs pour les futurs objets connectés miniaturisés. Assurer l'autonomie énergétique de capteurs connectés miniaturisés est à ce jour un challenge scientifique et technologique car l'énergie embarquée est de fait limitée par la faible empreinte surfacique du micro-dispositif de stockage (quelques mm²).

Pour adresser cette problématique, nous investiguons plusieurs voies de recherche afin d'augmenter leurs capacités de stockage. L'ingénierie technologique permet par exemple d'exacerber la densité d'énergie en développant des micro-dispositifs 3D où la quantité de matériaux actifs est significativement améliorée dès lors que ces matériaux sont déposés de façon conforme sur un squelette 3D performant. L'empreinte surfacique de tels micro-dispositifs de stockage 3D reste identique à celle de micro-dispositifs planaires. Cette voie est menée dans le cadre de la fabrication de micro-batteries 3D tout solide à ions lithium^{1,2} et de micro-supercondensateurs^{3,4} 3D à base de matériaux pseudocapacitifs. La fabrication de microstructures 3D usinées dans un substrat de silicium permet d'augmenter significativement les performances des électrodes faradiques⁵ en TiO₂ (film mince déposé par couche atomique ALD ~ 150 nm) jusque ~ 0.4 mAh cm⁻² à C/10. Des gains significatifs de performance ont été mesurés sur des électrodes 3D recouvertes de LiMn₂O₄ déposé par ALD (100 nm) et un électrolyte solide d'épaisseur nanométrique exhibant une conductivité ionique proche de 10⁻⁶ S cm⁻¹ a été mis au point par ALD, ouvrant la voie à la fabrication d'une micro-batterie 3D Li-ion tout solide sur la base de méthodes de production industrielles. Dans le cadre d'électrodes 3D à base de matériaux pseudocapacitifs déposés par voie électrolytique, les capacités mesurées oscillent entre 1.2 F cm⁻² (MnO₂) à plus de 3.5 F cm⁻² (RuO₂) quand ces électrodes sont testées en milieu aqueux.

Une seconde voie pour augmenter les performances de dispositifs de stockage miniaturisés consiste à augmenter l'épaisseur de l'ensemble des couches actives. Nous avons récemment réalisé la fabrication de micro-supercondensateurs à base de carbones dérivés de carbure métallique déposés par pulvérisation cathodique⁶. Ces micro-supercondensateurs à base de carbones nanoporeux dont le contrôle de la taille des pores se faisait précisément en ajustant la température de la réaction de conversion carbure métallique → carbone (chloration) ont été testés en milieu aqueux (1 V) et organique (3 V). Ces micro-supercondensateurs intégrés sur silicium démontraient un compromis densité d'énergie / densité de puissance encore inégalé à ce jour (> 30 μWh cm⁻² et > 100 mW cm⁻²), performances obtenues grâce à la synthèse d'électrodes de carbone nanoporeux de plus de 5 μm d'épaisseur (taille de pores de 0.5 à 1 nm). Plus récemment, nous avons démontré la possibilité de fabriquer des micro-

supercondensateurs ^{7,8} à base de nitrure de métaux de transition (VN, W₂N) dont les épaisseurs des électrodes variaient entre 0.3 à 16 μm. Des capacités de plus de 1.4 F cm⁻² ont été mesurées en milieu KOH 1M et le mécanisme de stockage du VN en milieu KOH a été finement investiguée par des techniques avancées de caractérisation *in situ / operando* ⁹. Tous ces résultats ouvrent la porte à la fabrication de micro-dispositifs de stockage sur puces performants pour l'alimentation de l'Internet des Objets miniaturisés.

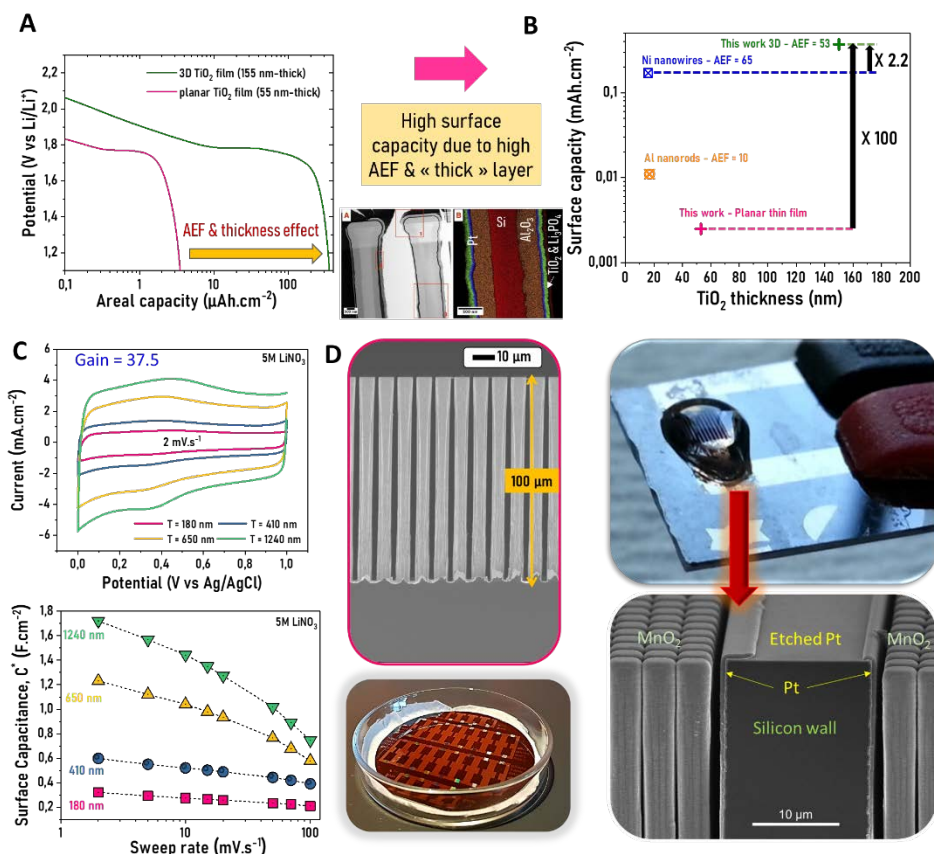


Figure 1 : Augmentation des performances d'électrodes par une architecture 3D performante. A-B. Volet « micro-batteries 3D Li-ion ». C-D. Volet « micro-supercondensateurs 3D »

Références

- Lethien, C. *et al.* Atomic Layer Deposition of Functional Layers for on Chip 3D Li-Ion All Solid State Microbattery. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1601402 (2016).
- Eustache, E. *et al.* Silicon-microtube scaffold decorated with anatase TiO₂ as a negative electrode for a 3D lithium-ion microbattery. *Adv. Energy Mater.* **4**, 1–11 (2014).
- Eustache, E. *et al.* High Areal Energy 3D-Interdigitated Micro-Supercapacitors in Aqueous and Ionic Liquid Electrolytes. *Adv. Mater. Technol.* **2**, 1700126 (2017).
- Lethien, C., Le Bideau, J. & Brousse, T. Challenges and prospects of 3D micro-supercapacitors for powering the internet of things. *Energy Environ. Sci.* **12**, 96–115 (2019).
- Lethien, C. *et al.* Atomic Layer Deposition of Functional Layers for on Chip 3D Li-Ion All Solid State Microbattery. *Adv. Energy Mater.* **7**, 1601402 (2016).
- Huang, P. *et al.* On-chip and freestanding elastic carbon films for micro-supercapacitors. *Science (80-.)*. **351**, 691–695 (2016).
- Ouendi, S. *et al.* Sputtered tungsten nitride films as pseudocapacitive electrode for on chip. *Energy Storage Mater.* (2019). doi:10.1016/j.ensm.2019.04.006
- Robert, K. *et al.* On Chip Interdigitated Micro-Supercapacitors Based on Sputtered Bifunctional Vanadium Nitride Thin Films with Finely Tuned Inter- and Intracolumnar Porosities. *Adv. Mater. Technol.* **3**, 1800036 (2018).
- Robert, K. *et al.* Novel insights into the charge storage mechanism in pseudocapacitive vanadium nitride thick films. *Energy Environ. Sci. Sci.* **1**, (2020).

Hydroxydes Doubles lamellaires : Chimie intra et inter feuillets adaptable à un vaste champ d'applications

Christine Taviot-Guého, Vanessa Prévot, Claude Forano, Guillaume Renaudin, Christine Mousty, and Fabrice Leroux

Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA Clermont, ICCF, F-63000 CLERMONT-FERRAND, FRANCE

Les matériaux bidimensionnels et leurs hétérostructures occupent une place croissante dans le développement de matériaux multifonctionnels, composants de dispositifs de plus en plus complexes. La recherche menée sur les matériaux Hydroxydes Doubles Lamellaires HDL à l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand (ICCF – UMR 6296 CNRS), au sein de l'équipe Matériaux Inorganiques, a contribué au développement des propriétés de ces matériaux en tant nano-réacteurs, nano-conteneurs et nano-composites. Les nombreux atouts de ces matériaux - propriétés d'intercalation, richesse de composition, voies de synthèse ouvertes sur des morphologies contrôlées, mises en forme variées - ont permis l'élaboration de nombreux assemblages multifonctionnels HDL hybrides, biohybrides et nanocomposite (1).

La recherche développée actuellement dans la thématique HDL comporte deux volets. Un premier centré sur le développement de nouvelles fonctionnalités pour ces matériaux. Ainsi, l'intercalation de substances actives telles que des nutriments ou des médicaments permet d'envisager l'application des HDL pour la vectorisation et la délivrance ciblée de substances actives dans les sols (2), dans le corps humain (3). Un autre exemple concerne l'élaboration de composites HDL polymères évalués dans des revêtements multifonctionnels pour l'automobile (résistance à l'impact), pour l'aéronautique (inhibition de corrosion), pour l'éclairage (4).

FONCTIONNALITES MULTIPLES ET CONTROLEES

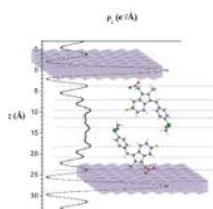
➤ Vectorisation et délivrance ciblée Nutriments



R. Borges et al. *Nanomaterials* 2019

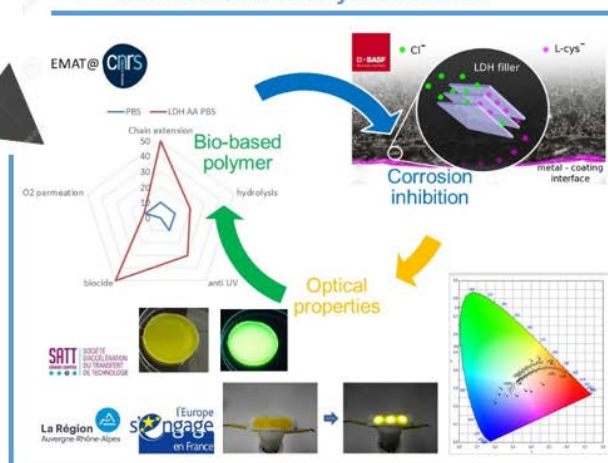
Principes actifs

HDL-Sulindac (anti-inflammatoire)



M. P. Figueiredo et al. *ACS Omega* 2018

➤ Revêtements multifonctionnels



T. Stimpfling et al. *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016

Figure 1 : Exemples de fonctionnalités des HDL (2-4)

Le second volet porte sur la réactivité des HDL avec notamment l'étude multi-échelles des propriétés électrochimiques des HDL, au sein des feuillets et de l'interfeuille (5). Les

matériaux biohybrides HDL-enzymes, HDL-bactéries offrent par ailleurs des perspectives d'applications intéressantes en catalyse enzymatique pour des réactions en cascade one-pot en synthèse en chimie verte, également dans le domaine des biocapteurs électrochimiques pour la détection de la mésotrione (pesticide) et de la vitamine B1 (6).

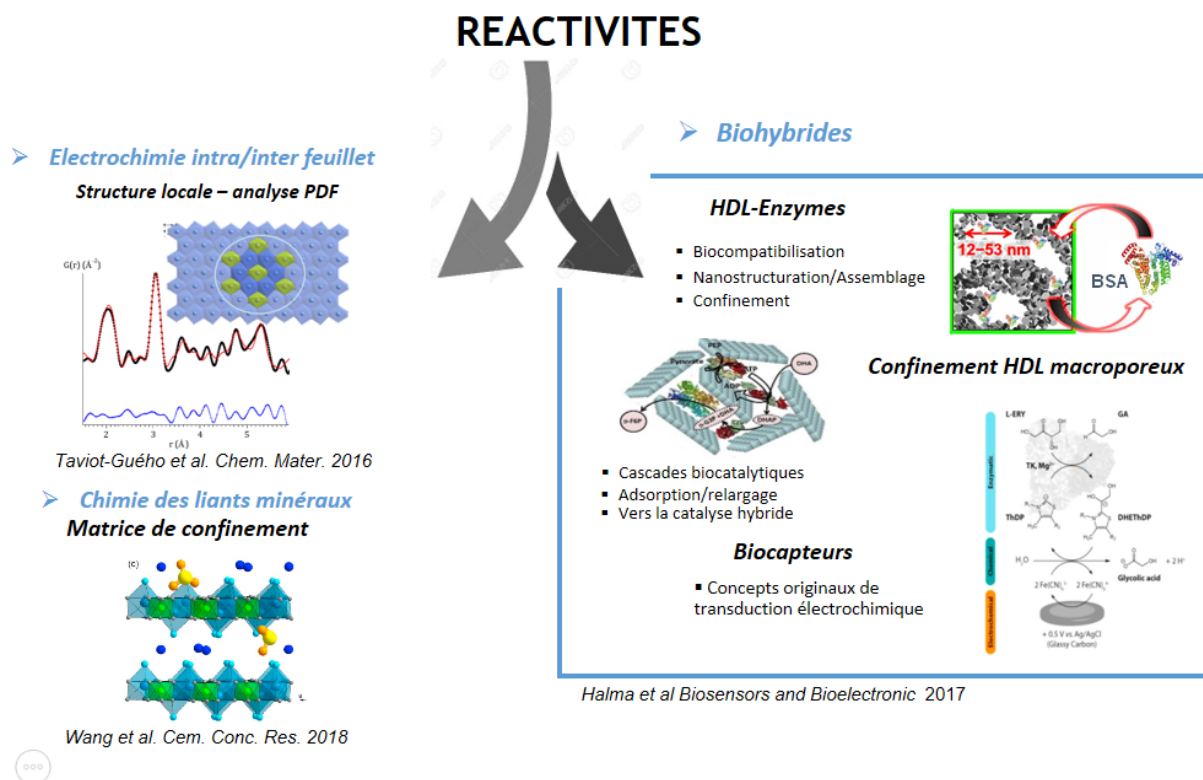


Figure 2 : Exemples de réactivités des HDL (5-7)

Références :

- (1) C. TAVIOT-GUÉHO, C. FORANO, C. MOUSTY, V. PREVOT, G. RENAUDIN, F. LEROUX *Adv. Funct. Mater.* 28(2018) 1703868.
- (2) F. WYPYCH, E. PETIT, R. BORGES, C. FORANO, V. PREVOT *Nanomaterials* 9(2019) 183.
- (3) M. FIGUEIREDO, V. CUNHA, F. LEROUX, C. TAVIOT-GUEHO, M. NAKAMAE, Y. KANG, R. SOUZA, A.M. MARTINS, I. KOH, V. CONSTANTINO *ACS Omega* (2018) 18263.
- (4) T. STIMPFLING, P. VIALAT, H. HINTZE-BRUENING, P. KEIL, V. SHKIRSKIY, P. VOLOVITCH, K. OGLE, F. LEROUX *Eur. J. Inorg. Chem.* (2016) 2006
- (5) C. TAVIOT-GUEHO, P. VIALAT, F. LEROUX, F. RAZZAGHI, H. PERROT, O. SEL, N.-D. JENSEN, U. G. NIELSEN, S. PEULON, E. ELKAIM, C. MOUSTY *Chem. Mater.* 28(2016) 7793.
- (6) M. HALMA, B. DOUMECHÉ, L. HECQUET, V. PREVOT, C. MOUSTY, F. CHARMANTRAY *Biosens. Bioelectron.* 87(2017) 850.
- (7) Q. WANG, C. TAVIOT-GUEHO, F. LEROUX, K. BALLERAT-BUSSEROLLES, C. BIGOT, G. RENAUDIN *Cem. Concr. Res.* 110(2018) 52.

Analyses operando de matériaux d'électrodes pour batteries : techniques et méthodologies d'analyses

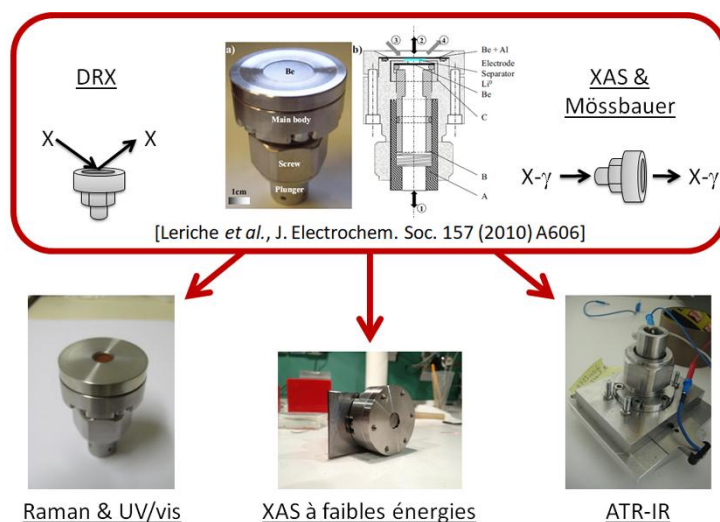
Lorenzo Stievano^{a,b}, Julien Fullenwarth^a, Moulay Tahar Sougrati^{a,b}, Bernard Fraise^a, Nicolas Louvain^{a,b}, Romain Berthelot^{a,b}, Laure Monconduit^{a,b}

^a ICGM (Institut Charles Gerhardt Montpellier), Univ. Montpellier, CNRS, Montpellier, France.

^b RS2E (Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie), CNRS, Amiens, France

La recherche de nouveaux matériaux d'électrodes pour batteries au lithium et post-lithium à haute performance implique une compréhension approfondie des mécanismes de réaction électrochimiques qui ont lieu pendant les processus de charge et décharge. Pour cela, les méthodes analytiques classiques *ex situ* sont désormais complétées par plusieurs méthodes avancées en mode *in situ* et *operando*.

Les méthodologies operando, un concept introduit d'abord dans le domaine de la catalyse par Miguel Bañares en 2000 [1] et aujourd'hui largement diffusé à plusieurs domaines de recherche, permet l'étude d'un matériau pendant les conditions les plus proches possibles de son application réelle en utilisant des cellules *in situ* spécifiquement conçues pour ça. Dans le cas des batteries, ces cellules doivent permettre la caractérisation des propriétés physico-chimiques et structurales des matériaux pendant les conditions de cyclage électrochimique.



Légende Figure 1 : (Times New Roman, 12 points, italique, interligne simple, centré)

Au sein de notre équipe à l'Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM), nous avons pu développer ces dernières années des cellules électrochimiques dédiées à l'analyse *operando* des différents composants de batteries (électrodes, électrolyte ou interfaces entre ces parties) par les techniques spectroscopiques et de diffraction. En nous basant sur une cellule électrochimique développée au préalable au synchrotron Soleil pour la spectroscopie d'absorption des rayons X (XAS) dans le cadre du projet ANR « PULSSE », [2] nous avons développé une cellule électrochimique dotée d'un corps principal unique et adaptable aux différentes techniques de caractérisation en adaptant les « fenêtres », *i.e.*, les parties de la cellule transparentes au rayonnement utilisé pour analyser le matériau contenu dans la cellule (cf. Figure 1). Ainsi, cette cellule électrochimique initialement conçue pour la diffraction de

rayons X [3], a été adaptée à la technique XAS à très basse énergie pour l'analyse du seuil K du soufre à 2,5 keV [4], à la spectrométrie Mössbauer [5], aux spectrométries Raman et UV-visible [6], à la spectroscopie infrarouge [7,8] et à l'analyse PDF.

L'avantage d'avoir un unique modèle de corps de cellule électrochimique *in situ*, similaire au corps des cellules utilisées pour les tests électrochimiques au laboratoire, est d'une part d'obtenir des résultats reproductibles et comparables avec ces derniers, et d'autre part d'utiliser diverses sondes fournissant des informations différentes et complémentaires non seulement sur les matériaux d'électrodes mais aussi sur d'autres éléments comme l'électrolyte ou le séparateur ; ces informations sont souvent nécessaires à une compréhension claire et univoque des performances des batteries.

Toutes ces techniques fournissent une quantité importante de données, demandent souvent des analyses longues et compliquées. Pour rendre plus rapide le traitement des données, et pour extraire en même temps toute l'information qu'elles contiennent, des méthodes chimiométriques alternatives comme la Principal Component Analysis (PCA) et la Multivariate Curve Resolution – Alternated Least Squares (MCR-ALS) ont été introduites.

La méthode PCA est utilisée pour extraire le nombre de composantes minimales pour décrire un set de données multivariées. Dans le cas des mesures *operando*, elle permet de déterminer le nombre de composantes indépendantes pour décrire le mécanisme électrochimique. Ce nombre est ensuite utilisé comme base pour l'analyse MCR-ALS, qui permet de reconstruire par une approche itérative les composantes « réelles ».[9–11]

Au cours de cette présentation, on montrera comme la spectrométrie Mössbauer et la XAS ont été utilisées en mode *operando* pour obtenir une description fine des mécanismes électrochimiques de matériaux d'électrodes négatives à base d'antimoine pour les batteries au sodium.[12–14] En particulier, on montrera comme l'application des méthodes chimiométriques d'analyse des données permet à la fois de révéler des intermédiaires réactionnels difficilement identifiables par une analyse classique, et comment elle peut éviter la surinterprétation de données intrinsèquement incapables de fournir les informations recherchées.

Références :

- [1] B.M. Weckhuysen, Chem. Commun. 38 (2002) 97–110.
- [2] J.-B. Leriche, S. Hamelet, J. Shu, M. Morcrette, C. Masquelier, G. Ouvrard, M. Zerrouki, P. Soudan, S. Belin, E. Elkaim, F. Baudelet, J. Electrochem. Soc. 157 (2010) A606–A610.
- [3] M. Morcrette, Y. Chabre, G.B.M. Vaughan, G.G. Amatucci, J.-B. Leriche, S. Patoux, C. Masquelier, J.-M. Tarascon, Electrochim. Acta 47 (2002) 3137–3149.
- [4] R. Dominko, M.U.M. Patel, V. Lapornik, A. Vizintin, M. Koželj, N. Novak Tušar, I. Arčon, L. Stievano, G. Aquilanti, J. Phys. Chem. C 119 (2015) 19001–19010.
- [5] M.T. Sougrati, J. Fullenwarth, A. Debenedetti, B. Fraisse, J.-C. Jumas, L. Monconduit, J. Mater. Chem. 21 (2011) 10069.
- [6] J. Hannauer, J. Scheers, J. Fullenwarth, B. Fraisse, L. Stievano, P. Johansson, ChemPhysChem 16 (2015) 2755–2759.
- [7] C. Marino, A. Boulaoued, J. Fullenwarth, D. Maurin, N. Louvain, J.-L. Bantignies, L. Stievano, L. Monconduit, J. Phys. Chem. C 121 (2017) 26598–26606.
- [8] A. Mullaliu, M.T. Sougrati, N. Louvain, G. Aquilanti, M.-L. Doublet, L. Stievano, M. Giorgetti, Electrochim. Acta 257 (2017) 364–371.
- [9] A. de Juan, J. Jaumot, R. Tauler, Anal. Methods 6 (2014) 4964.
- [10] C. Ruckebusch, L. Blanchet, Anal. Chim. Acta 765 (2013) 28–36.
- [11] M. Fehse, A. Iadecola, M.T. Sougrati, P. Conti, M. Giorgetti, L. Stievano, Energy Storage Mater. 18 (2019) 328–337.
- [12] M. Fehse, D. Bessas, A. Darwiche, A. Mahmoud, G. Rahamim, C. La Fontaine, R.P. Hermann, D. Zitoun, L. Monconduit, L. Stievano, M.T. Sougrati, Batter. Supercaps 2 (2019) 66–73.
- [13] A. Darwiche, M. Fehse, A. Mahmoud, C. La Fontaine, B. Fraisse, R. Hermann, M.-L. Doublet, L. Monconduit, M.T. Sougrati, M. Ben Yahia, L. Stievano, Batteries 4 (2018) 25.
- [14] M. Fehse, M.T. Sougrati, A. Darwiche, V. Gabaudan, C. La Fontaine, L. Monconduit, L. Stievano, J. Mater. Chem. A 6 (2018) 8724–8734.

Development of positive electrode material for automotive applications.

Pierre-Etienne Cabelguen^a

^a Umicore, New Business Incubation, 31 rue du Marais, B-1000 Brussels, Belgium

Positive electrode materials for Li-ion batteries rely for the moment on lithiated layered oxides of general composition $\text{LiNi}_{1-x-y}\text{Mn}_x\text{Co}_y\text{O}_2$ (NMC) that operate at an average of 3.8 V (vs Li^+/Li^0) and provide high reversible gravimetric capacity of 170 to 220 mAh/g depending on their composition. This family of materials is arguably the most successful in the Li-ion history, and at the basis of the growing electric vehicle market. Although they have been heavily studied for the last three decades, NMC materials are still at the center of intense R&D activities both in the academic and industrial communities.

The use of NMC materials for a massive electrification of vehicles is indeed a huge challenge which requires innovations on material design, chemical process and battery integration. This is due to demanding technical requirements but also the need to reduce the exposure to metal prices. At material level, two technical tracks are pursued in the industry. For high performance applications (typically high end cars), high nickel compositions (%Ni > 85%) are being developed as they exhibit high energy densities and high performances. A second track consists in the development of mid to low nickel (and mid to high manganese) compositions that will be cycled at high voltage. These materials will be used in medium-price cars and will reduce the exposure towards nickel prices, which is expected to increase in the near future. Besides, R&D on process to produce such materials is crucial due on one hand to the enormous volumes required by the automotive industry, and due on the other hand to increasing concerns regarding sustainability (CO_2 footprint for example).

The purpose of this talk is first to show how Umicore is positioning itself within the battery value chain. Starting from LiCoO_2 for portable applications in 1995, Umicore has built an extensive cathode portfolio during the last two decades and is capable of offering the full spectrum of NMC cathodes. We will show how Umicore has set up a sustainable business by securing sustainable metal source and developing scalable process. This talk will show through some examples how systematic studies are used to tackle the key challenges faced by the different layered oxide cathodes. Umicore is developing advanced products for the automotive industry using a set of basic characterizations such as ICP, XRD and/or SEM in combination with literature studies,

Vanadium-based Cathode Materials: A Promising Family for Emerging Metal-Ion batteries

Rita Baddour-Hadjean^a, Ankush Bhatia^a, Daureen Batyrbekuly^a, Nicolas Emery^a, Barbara Laik^a, Zhumabay Bakenov^b, Jean-Pierre Pereira-Ramos^a

^a Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS, UPEC, F-94320, Thiais, France

^b School of Engineering and Digital Sciences, National Laboratory Astana, Nazarbayev University, 53 Kabanbay Batyr Avenue, Astana, 010000 Kazakhstan

Li-ion batteries (LIBs), as today's most advanced and established energy storage devices, have gained great commercial success for their wide applications ranging from portable electronic devices to electric vehicles and power grid storage [1]. However, owing to the resource shortage, high cost and geographic distribution of Li in the Earth's crust as well as the rapid growing of the battery market in the world, research efforts are booming nowadays toward next generation storage systems. This explains the renewed interest in alternative M-ion batteries (M = Na, K, Zn) [2-6]. From a materials standpoint, the cathode material typically limits the storage capacity and affordability. Therefore, exploring suitable cathode materials is a key task for the development and application of these emerging technologies.

V-based materials have attracted much attention owing to the rich valence states of V, varying from +2 to +5, which means that a high capacity can be achieved. Besides, as V can combine with many other anions and cations, the V-based family has a large number of members with different compositions and crystal structures (layered, tunnel, chain-like, rock salt), which results in versatile electrochemical properties [7] and huge possibilities of choices for the investigation of electrode materials for emerging metal-ion batteries. Among all these compounds, vanadium oxides with layered structure constitute ideal frameworks for intercalation reactions of guest cationic species from which high discharge-charge rate and minimum structural distortions can be expected. This talk will be concerned with V₂O₅ polymorphs recently investigated in our group as cathode materials for M-ion batteries (M = Na, K, Zn). Special attention will be paid to the influence of their structure and morphology on the intercalation mechanisms and electrochemical properties.

The complexity and rich chemistry, crystallinity and morphology of the classical orthorhombic layered phase of vanadium pentoxide, α -V₂O₅, explain the great interest of this compound. Pr. Livage, the pioneer of the so-called "chimie douce", played a key role to promote the development and applications of vanadium chemistry in many fields such as sensors, electrochromic windows and actuators [8]. However, since the early work of Whittingham [9], the most intensive research on V₂O₅ has been focused on its application as a potential cathode material for LIBs. While electrochemical Na storage in α -V₂O₅ was initially proposed early in 1988 [10], it is only very recently that α -V₂O₅ has been recaptured as a cathode material for Na-ion batteries. The investigation of the Na⁺ storage mechanism carried in our group reveals an initial irreversible phase transformation from α -V₂O₅ to NaV₂O₅ [11]. The electrochemically formed NaV₂O₅ behaves as a genuine intercalation compound able to accommodate up to 0.8 Na/mole at an average voltage of 1.6 V vs. Na⁺/Na, corresponding to a discharge capacity of 120 mA h g⁻¹. During the Na⁺ insertion process, the integrity of the NaV₂O₅ structure is highly retained, as evidenced by the increase of its lattice parameter *c* by less than 1% after the full sodiation process [11].

The rich V-O phase diagram provides access to numerous metastable V_2O_5 polymorphs that hold greater promise for Na, K and Zn insertion. Double layers ε' - and puckered -layer γ' - V_2O_5 are designated as very promising NIBs cathodes, offering higher working voltage (3.5 V vs. Na^+/Na) and larger capacities (150 to 200 $mAh\ g^{-1}$) than the classical α - V_2O_5 (**Fig. 1**) [12].

The interest of mastering the particle size and morphology for enhanced electrochemical properties toward Na-insertion will be illustrated through the results obtained on the γ' - V_2O_5 polymorph. Preliminary encouraging results on K- and Zn- insertion properties in γ' - V_2O_5 will also be presented. A special emphasis will be given to a new high performance cathode material for sodium-ion batteries, γ - $Na_{0.96}V_2O_5$, synthesized via a facile and low-cost soft chemistry route [13].

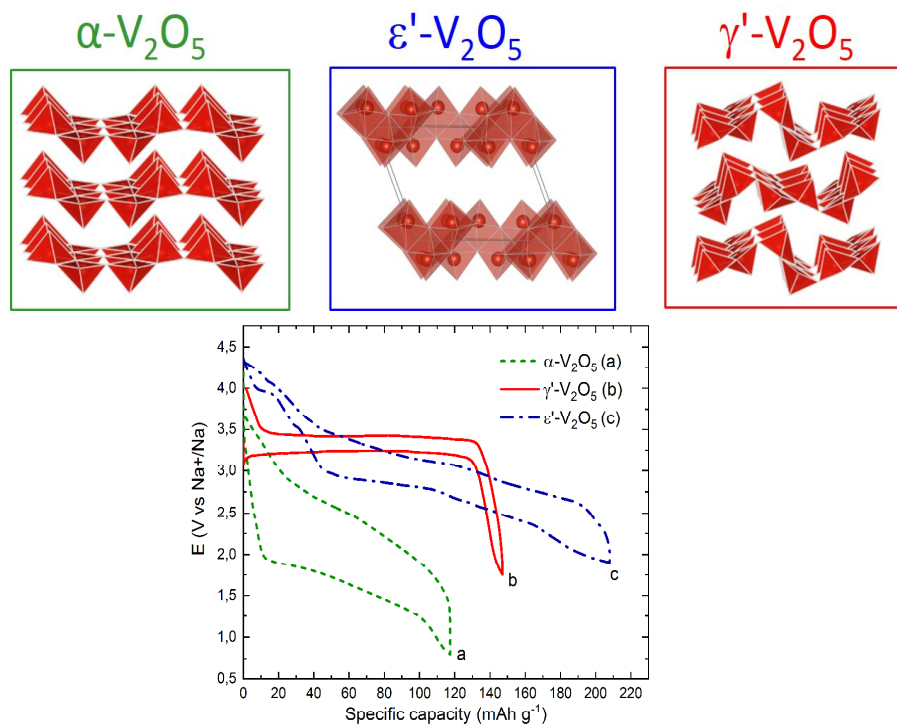


Figure 1 : Layered structures and electrochemical properties toward Na insertion of α -, ε' - and γ' - V_2O_5 polymorphs

References

- (1) J. M. Tarascon, M. Armand, Nature 414 (2001) 359.
- (2) S. Komaba, J. Electrochem. Soc. 87 (2019) 312.
- (3) K. Kubota, M. Dahbi, T. Hosaka, S. Kumakura, S. Komaba, Chem. Rec. 18 (2018) 459.
- (4) B. Tang, L. Shan, S. Liang, J. Zhou, Energy Environ. Sci., 12 (2019) 3288.
- (5) R. Demir-Cakan, M. R. Palacin, L. Croguennec, J. Mater. Chem. A, 7 (2019) 20519.
- (6) L. N. Chen, Q. Y. An, L. Q. Mai, Adv. Mater. Interfaces 6 (2019) 1900387.
- (7) N. A. Chernova, M. Roppolo, A. C. Dillon, M. S. Whittingham, J. Mater. Chem. 19 (2009) 2526.
- (8) J. Livage, Coord. Chem. Rev. 178-180 (1998) 999.
- (9) M. S. Whittingham, J. Electrochem. Soc. 123 (1976) 315.
- (10) K. West, Solid State Ionics 28-30 (1988) 1128.
- (11) D. Muller-Bouvet, R. Baddour-Hadjean, M. Tanabe, L. T. N. Huynh, M. L. P. Le, J. P. Pereira-Ramos, Electrochim. Acta 176 (2015) 586.
- (12) R. Baddour-Hadjean, M. Safrany Renard, N. Emery, L. T. N. Huynh, M. L. P. Le, J. P. Pereira-Ramos, Electrochim. Acta 270 (2018) 129.
- (13) N. Emery, R. Baddour-Hadjean, D. Batyrbekuly, B. Laik, Z. Bakenov, J. P. Pereira-Ramos, Chem. Mater. 30 (2018) 5305.

Résumés des communications orales

Stabilité des interfaces dans les batteries tout solides au lithium

Cédric Barcha^{a,b,c}, Vincent Seznec^a, Nathalie Delpuech^b,
Rémi Dedryvère^c, Lénaïc Madec^c, Christian Masquelier^a

^aLRCS, CNRS – Université de Picardie Jules Verne,
15 Rue Baudelocque, 80000 Amiens

^bGroupe RENAULT, Technocentre – 1 Avenue du Golf, 78280 Guyancourt

^cIPREM, CNRS – Université de Pau et des Pays de l'Adour
Hélioparc, 2 Avenue Pierre Angot, 64053 Pau

Les batteries Li-ion sont les systèmes de stockage les plus utilisés aujourd'hui notamment avec l'essor croissant du parc automobile électrique. Afin de répondre à une demande de densité d'énergie (Wh/l et Wh/kg) de plus en plus importante l'utilisation du lithium métallique (capacité spécifique ≈ 3860 mAh/g) est une des solutions envisagées. Cependant, le lithium métallique utilisé avec un électrolyte liquide peut engendrer la formation de dendrites. C'est donc pour cette raison que la technologie à électrolytes solides est l'une des solutions envisagées.

Les électrolytes solides connaissent un vif regain d'intérêt depuis 2011 suite à la publication de Kanno et al. démontrant l'existence d'une phase $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ dotée d'une conductivité ionique comparable à celle des électrolytes liquides à température ambiante ($10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$) [1]. Dans notre étude, nous nous intéressons à la réalisation de batterie tout solide, utilisant l'argyrodite ($\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$) comme électrolyte solide. Ce matériau bien connu au LRCS présente une conductivité de $1,33 \cdot 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ à 298 K, ce qui a permis de mettre en évidence l'intérêt des batteries « tout-solide » à base d'argyrodite [2] [3]. Hélas, en raison d'une fenêtre de stabilité électrochimique réduite comme la plupart des électrolytes solides vis-à-vis du lithium métal, des réactions de décomposition de l'argyrodite entraînent des pertes de performances des batteries.

De ce fait, la stabilité des interfaces entre le matériau actif et l'électrolyte solide limitent le développement des accumulateurs tout solides utilisant le lithium métallique à l'anode. En effet, des analyses XPS mettent clairement en évidence qu'en contact avec le lithium métallique, l'argyrodite (électrolyte solide : $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$) se réduit / décompose en Li_2S , Li_3P et LiCl (figure 1) [4].

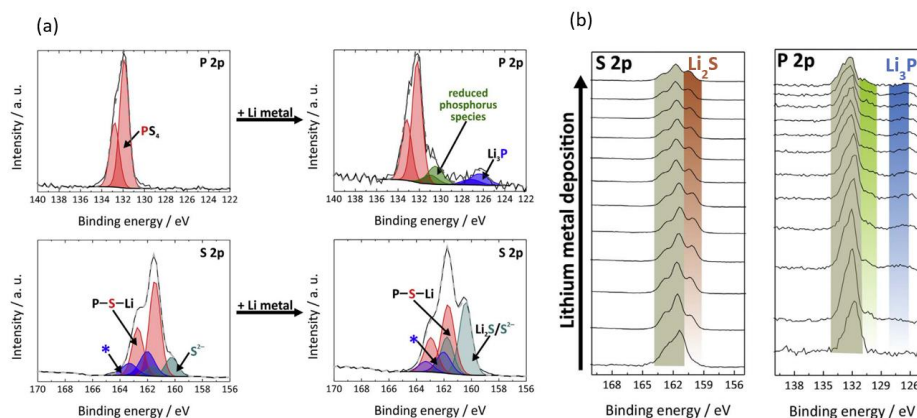


Figure 1 : (a) Spectres S_{2p} et P_{2p} du pristine de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ réduit en Li_2S et Li_3P (b) Spectres S_{2p} et P_{2p} XPS d'un échantillon de $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ en fonction de l'augmentation de la quantité de lithium métallique déposée (de bas en haut) [5]

Ces études montrent ainsi l'importance de la maîtrise de l'interface entre l'argyrodite et le lithium métal. S'inspirant de la nature des produits de dégradation ou phases créées aux interfaces (donc stable vis-à-vis du lithium métal), on utilise ces matériaux pour la protection lithium métal. Notre étude consiste à maîtriser cette interface, grâce au dépôt d'une interphase protectrice par une méthode de coating en solution et par Atomic Layer Deposition.

Les résultats de protection du lithium métal vis-à-vis de l'argyrodite par coating en solution seront présentés, les propriétés électrochimiques des batteries tout solides ainsi assemblées seront discutées, et les perspectives, notamment le coating par Atomic Layer Deposition seront abordées.

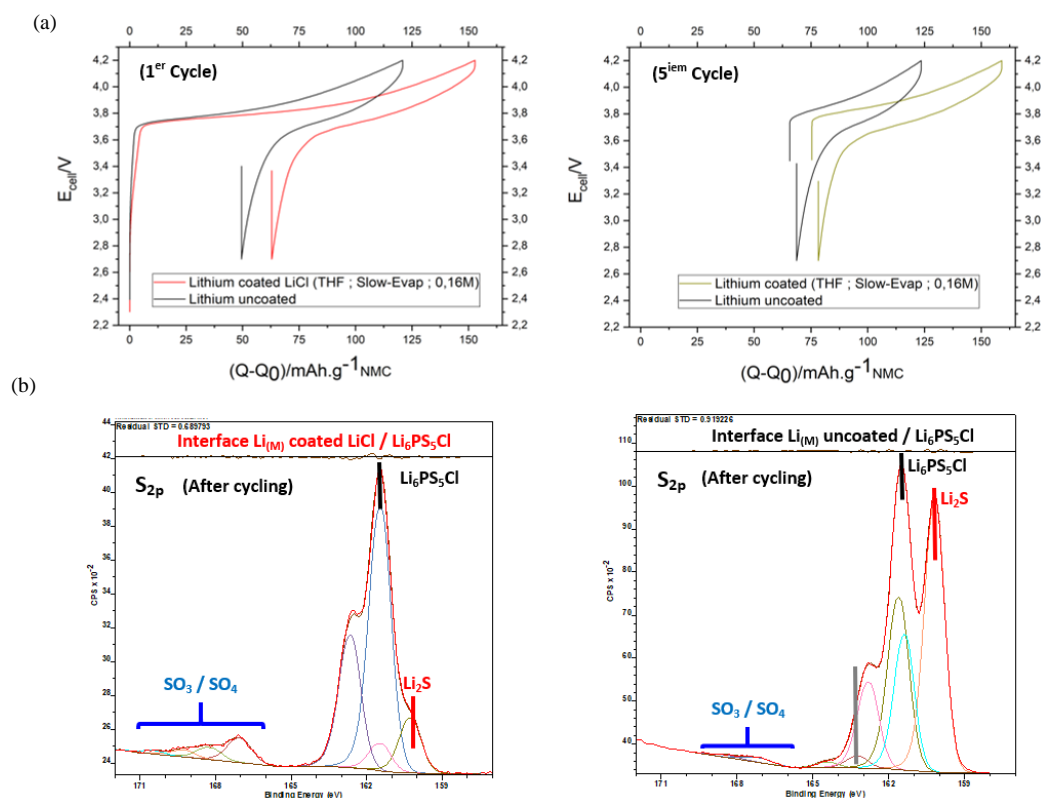


Figure 2 : (a) Premier et cinquième cycle d'une batterie $\text{Li}_{(M)}$ uncoated / $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ / NMC_{111} (noir), $\text{Li}_{(M)}$ coated LiCl / $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ / NMC_{111} (rouge) ; (b) Analyses XPS des interfaces $\text{Li}_{(M)}$ / $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ après cyclage

Références :

- [1] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 682.
- [2] S. Boulinau, M. Courty, J. M. Tarascon, V. Viallet, *Solid State Ionics* **2012**, *221*, 1.
- [3] W. Huang, B. Song, J. Liang, Q. Niu, G. Zeng, M. Shen, J. Deng, Y. Luo, X. Wen, Y. Zhang, *J. Hazard. Mater.* **2020**, 124187.
- [4] D. H. S. Tan, E. A. Wu, H. Nguyen, Z. Chen, M. A. T. Marple, J. M. Doux, X. Wang, H. Yang, A. Banerjee, Y. S. Meng, *ACS Energy Lett.* **2019**, 2418.
- [5] S. Wenzel, S. J. Sedlmaier, C. Dietrich, W. G. Zeier, J. Janek, *Solid State Ionics* **2018**, *318*, 102.

Synthèse et caractérisation de conducteurs ioniques $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ de structure anti-pérovskite

Annie-Kim Landry^{a,b}, Gillian R. Goward^c, Dany Carlier^b, Frédéric Le Cras^a, Brigitte Pecquenard^b

^a Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, 38054 Grenoble, France

^b CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UMR 5026, 33600 Pessac, France

^c McMaster Univ., Hamilton ON, Canada

Le remplacement de l'électrolyte liquide utilisé dans les accumulateurs Li-ion actuels par un électrolyte solide ininflammable et plus stable (électro)chimiquement constitue une voie privilégiée pour l'amélioration de la sécurité des batteries. Parmi les composés inorganiques conducteurs d'ions Li^+ envisagés, les matériaux de structure anti-pérovskite Li_3OX apparaissent comme des candidats intéressants du fait de leur bonne conductivité ionique et de leur faible densité. En 2012, Zhao *et al.* ont obtenu une conductivité ionique atteignant $0,85 \times 10^{-3}$ S/cm à température ambiante pour le composé Li_3OCl (1).

Dans le cadre de cette étude, des composés $\text{Li}_{3-x}\text{H}_x\text{OCl}$ ont été synthétisés et caractérisés afin de mieux comprendre la relation entre la structure et la mobilité ionique des ions lithium dans ces composés. Pour ces matériaux, la structure cubique favorise une plus grande mobilité ionique induite par les chemins de diffusion isotropes (1-3). Le composé Li_2HOCl présente une transition de phase structure orthorhombique/structure cubique aux alentours de 37 °C menant à une augmentation de la conductivité ionique d'un ordre de magnitude. Afin de stabiliser la phase cubique à température ambiante, le ratio Li/H a été modifié et le composé $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ a été synthétisé.

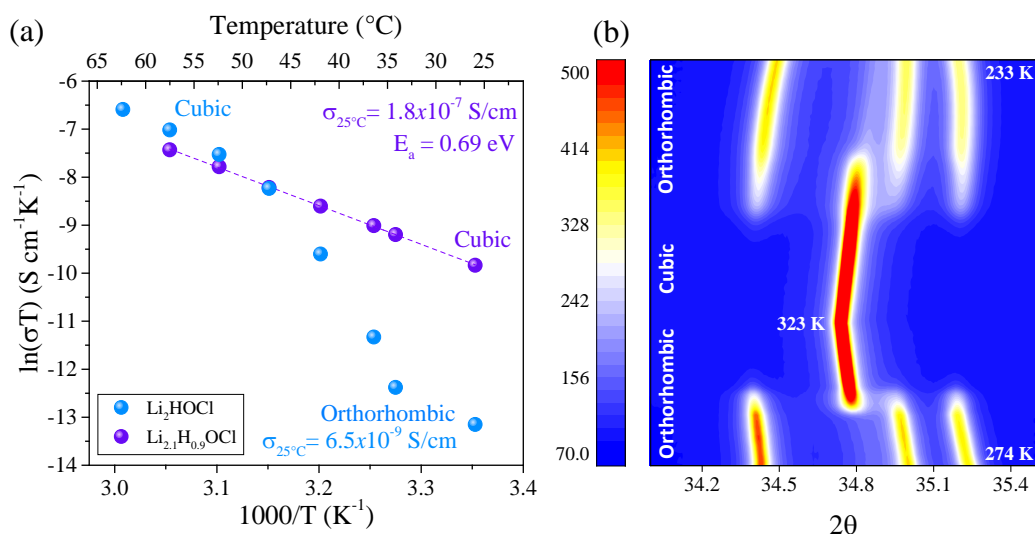


Figure 1 : (a) Droites d'Arrhenius obtenues par SIE sur les composés Li_2HOCl et $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ et (b) diffraction synchrotron en température de Li_2HOCl .

La conductivité ionique des deux matériaux a été étudiée par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique (SIE) et est présentée à la *Figure 1a*. À température ambiante, le composé de structure cubique $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{Cl}$ présente une plus forte conductivité ionique que le composé Li_2HOCl de structure orthorhombique, mais au-delà de 45°C , les deux composés ont une conductivité équivalente. Cette évolution est due à un changement structural de la phase orthorhombique ($Pmmm$) vers la phase cubique ($Pm\bar{3}m$) mis en évidence par diffraction synchrotron en température pour le composé Li_2HOCl (figure 1b)

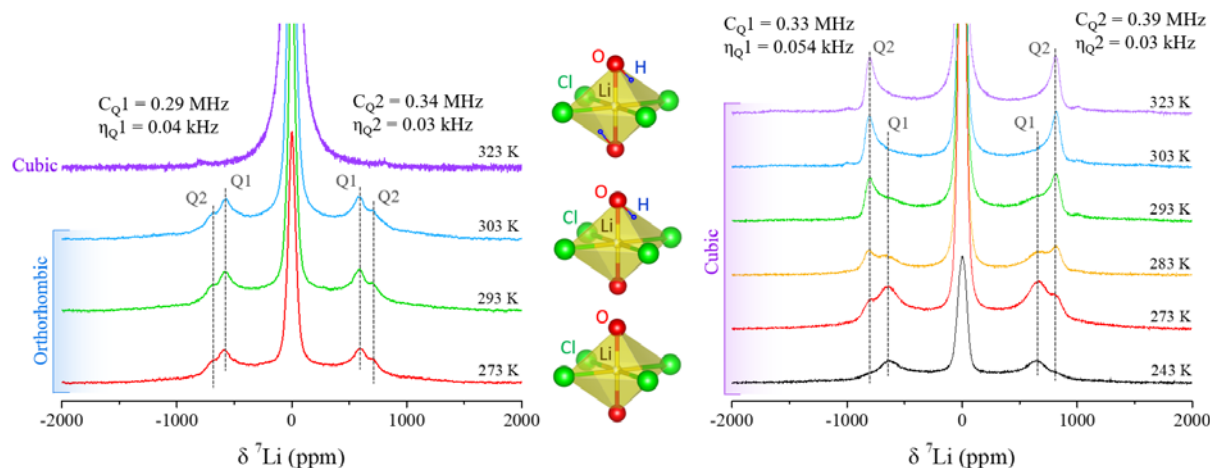


Figure 2 : ^7Li RMN en statique (a) Li_2HOCl et (b) $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$ entre 243 K et 323 K

L'analyse de ces matériaux par spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) permet de mieux comprendre la relation entre la structure locale et la mobilité ionique. Des analyses ^7Li et ^1H RMN ont été réalisées en température, en statique et en rotation à l'angle magique, mais également par RMN à gradient de champ pulsé. Les analyses ^7Li RMN en statique permettent d'observer des interactions quadripolaires du premier ordre qui seraient associées à différents sites du lithium et sont présentées à la *Figure 2*. Pour le composé Li_2HOCl , les interactions Q1 et Q2 disparaissent entre 303 et 323 K lors de la transition de la phase orthorhombique/ cubique. Pour le composé cubique $\text{Li}_{2,1}\text{H}_{0,9}\text{OCl}$, ces interactions sont toujours présentes aux différentes températures et seraient associées à des sites de lithium non-mobiles.

D'autres matériaux de structure anti-pérovskite dans lesquels l'halogène est partiellement ou totalement remplacé par un superhalogène (BH_4^- , BF_4^- et AlH_4^-) ont été étudiés par la théorie de la fonctionnelle de la densité par Fang *et al.* Ces études semblent montrer que les matériaux Li_3OBH_4 et $\text{Li}_3\text{OCl}_{0,5}(\text{BH}_4)_{0,5}$ pourraient atteindre des conductivités de l'ordre de 10^{-4} - 10^{-3} S/cm (4). Sun *et al.* ont d'ailleurs synthétisé le Na_3OBH_4 présente une conductivité de $4,4 \times 10^{-3}$ S/cm à 300 K (5). Ces éléments nous ont conduits à la préparation et à la caractérisation (DRX, SEI) de nouveaux matériaux à partir de LiBH_4 .

Références :

- (1) Y. Zhao and L. L. Daemen *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 15042.
- (2) M. H. Braga, J. A. Ferreira, V. Stockhausen, J. E. Oliveira and A. El-Azab *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 5470.
- (3) [3] X. Lü, J. W. Howard, A. Chen, J. Zhu, S. Li, G. Wu, P. Dowden, H. Xu, Y. Zhao and Q. Jia *Adv. Sci.* 3 (2016) 1500359.
- (4) H. Fang, S. Wang, J. Liu, Q. Sun and P. Jena *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 13373.
- (5) Y. Sun, Y. Wang, X. Liang, Y. Xia, L. Peng, H. Jia, H. Li, L. Bai, J. Feng, H. Jiang and J. Xie *J. Am. Chem. Soc.* 141 (2019) 5640.

Exploration du système Li-P-S-O pour la découverte de nouveau électrolyte tout solide

Audric Neveu¹, Vincent Pelé², Christian Jordy², Valerie Pralong¹

¹Normandie Univ, Ensicaen, Unicaen, CNRS, Crismat, 14000 Caen, France

²SAFT, 111-113 Bd Alfred Daney 33074 Bordeaux, France

Les batteries lithium-ion sont issues d'une technologie mature et permettent de stocker 250Wh/kg^[1]. Cependant, l'électrolyte utilisé dans cette technologie fabriquée à partir de solvant organique présente donc des problèmes de sécurité si la batterie vient à être endommagée. Avec l'arrivée sur le marché de voitures électriques équipées de batteries bien plus grosse en terme de capacité de celles utilisées pour les applications nomades (i.e, smartphone, PC portable, objets connectés...), il est désormais nécessaire d'améliorer la sécurité des accumulateurs pour prévenir tout incident.

Pour parvenir à cela, l'électrolyte liquide peut être remplacé par un électrolyte solide. Ce solide doit être un bon conducteur ionique et être stable chimiquement et électrochimiquement face au lithium^[2]. Plusieurs familles de composé répondant à ces critères^[3] ont été découvert et parmi ces familles de matériaux, les sulfures présentent les plus hautes conductivités ioniques (Fig. 1). Notons cependant une plus faible stabilité électrochimique qu'il faut améliorer^[4].

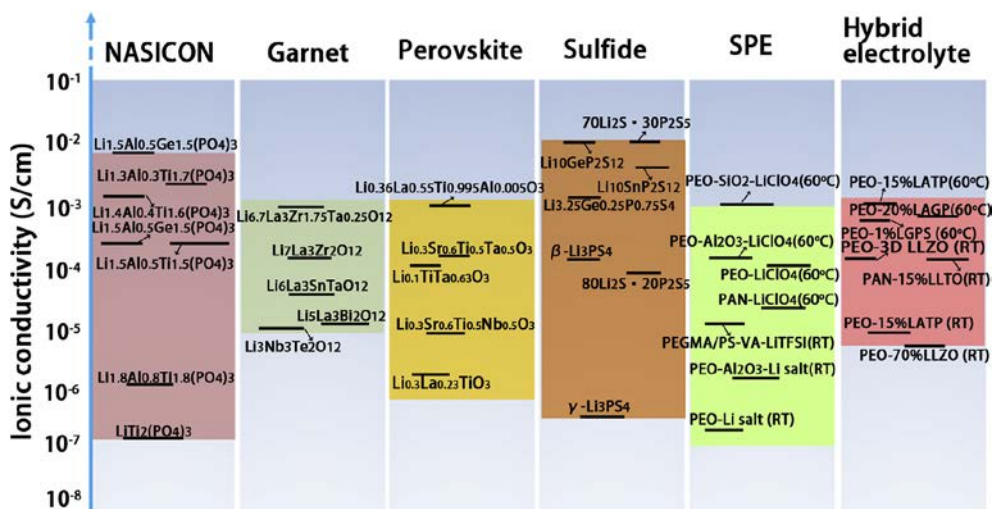


Figure 1. Familles de conducteurs ionique en fonction de leur conductivité ionique^[3]. Trois familles sont identifiables. Les conducteurs inorganiques (Nasicon, Garnet, perovskite et sulfure) les conducteurs polymères (SPE) et les conducteurs hybrides (mélange des deux précédentes familles).

En 2011, Kammaya et al.^[5] ont découvert le super conducteur ionique $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ (LGPS) qui donnera son nom aux composés isostructuraux^[6]. Cependant ces composés ne sont pas stables face au lithium et se réduisent à son contact^{[7][8]}. Deux méthodes permettent d'améliorer cette instabilité : la substitution partielle du soufre par de l'oxygène^{[9][10]} ou la suppression de l'élément métallique (M=Ge, Si, Sn) de la structure^[11]. Nous verrons dans cette présentation l'effet de ces deux méthodes sur la structure, la conduction ionique ainsi que l'électrochimie (Fig. 2).

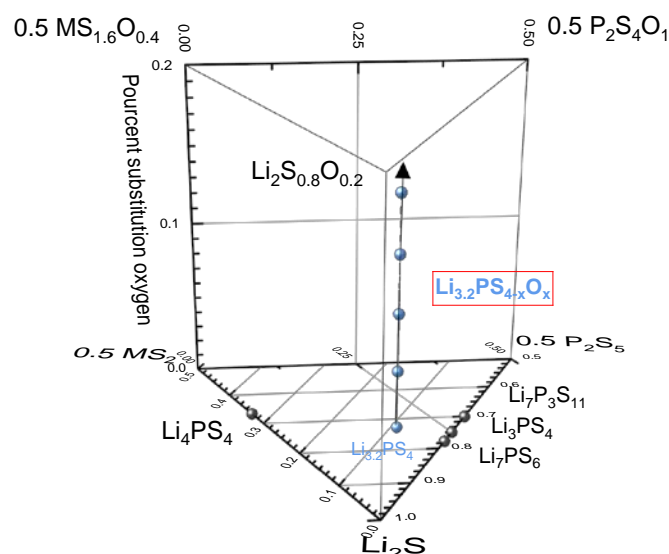


Figure 2 : Pseudo-quaternaire constitué de deux pseudo-ternaires. Le premier situé en bas avec les composées complètement soufrés (Li_2S , P_2S_5 , MS_2 $M = \text{Ge}$, Si , Sn , P) et le second avec les mêmes précurseurs partiellement substitué en oxygène. Les compositions $\text{Li}_{3.2}\text{PS}_{4-x}\text{O}_x$ y sont représenté en bleu.

Références

- [1] H. Zhang, C. Li, G.G. Eshetu, S. Laruelle, S. Grugeon, K. Zaghbi, C. Julien, A. Mauger, D. Guyomard, T. Rojo, N. Gisbert-Trejo, S. Passerini, X. Huang, Z. Zhou, P. Johansson, M. Forsyth, *Angewandte Chemie* **2020**, *132*, 542.
- [2] F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M.O. Lai, L. Lu, *Journal of Power Sources* **2018**, *389*, 198.
- [3] J. Liang, J. Luo, Q. Sun, X. Yang, R. Li, X. Sun, *Energy Storage Materials* **2019**, *21*, 308.
- [4] W.D. Richards, L.J. Miara, Y. Wang, J.C. Kim, G. Ceder, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 266.
- [5] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nature Materials* **2011**, *10*, 682.
- [6] Y. Kato, S. Hori, R. Kanno, *Adv. Energy Mater.* **2020**, 2002153.
- [7] S. Wenzel, S. Randau, T. Leichtweiß, D.A. Weber, J. Sann, W.G. Zeier, J. Janek, *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 2400.
- [8] J.M. Whiteley, J.H. Woo, E. Hu, K.-W. Nam, S.-H. Lee, *Journal of The Electrochemical Society* **2014**, *161*, A1812.
- [9] Y. Sun, K. Suzuki, K. Hara, S. Hori, T. Yano, M. Hara, M. Hirayama, R. Kanno, *Journal of Power Sources* **2016**, *324*, 798.
- [10] S. Hori, K. Suzuki, M. Hirayama, Y. Kato, R. Kanno, *Front. Energy Res.* **2016**, *4*.
- [11] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. Kanno, *Nature Energy* **2016**, *1*, 16030.

Effect of the morphology on the electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ type electrode materials

Runhe Fang^{a, c}, Jacob Olchowka^{b, c, d}, Laurence Croguennec^{b, c, d}, Sophie Cassaignon^{a, c}

^a CNRS, Sorbonne Université, Collège de France, LCMCP UMR7574, 75005 Paris, France

^b CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UMR 5026, 33600 Pessac, France

^c RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, CNRS 3459,
80039 Amiens Cedex 1, France.

^d ALISTORE-ERI European Research Institute, CNRS 3104, 80039 Amiens Cedex 1, France

The Na-ion battery technology has been widely studied in recent years, because of the easily-access, natural abundance and low cost of sodium as well as similar working principle as that of already commercialized lithium-ion batteries (LIBs). Among all the positive electrode materials explored, the sodium vanadium oxyfluoride phosphate family, $\text{Na}_3\text{V}^{\text{III}}_{2-x}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ (NVPFO), has attracted extensive attention for its high operating voltage and structural stability. ^{[1]-[3]}

In order to promote even better performance at higher rates (75Wh/kg at 1C rate), ^[4] it appears interesting to consider the correlation between NVPFO's composition, morphology (size and shape) and electrochemical properties, as Na^+ diffusion occurs preferentially in channels situated in the ab plane. Here, hydrothermal and solvothermal syntheses were considered in order to obtain a series of $\text{Na}_3\text{V}^{\text{III}}_{2-x}(\text{V}^{\text{IV}}\text{O})_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}$ compounds showing different O/F compositions and morphologies. Indeed, solid-state synthesis often leads to the growth of rather isotropic particles without any preferential orientation according to a crystallographic direction.

We have shown that playing with different parameters such as the water/ethanol ratio, the stoichiometry of the precursors' mixture, the heating rate and the nature of the surfactant can lead to different morphologies for NVPF, such as, spheres and desert rose etc.

A selection of NVPFO samples has been fully characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and infra-red, NMR, and energy dispersive X-ray spectroscopy and scanning electron microscopy to determine their chemical composition, structure and morphology. Their electrochemical performances are minutely studied in coin cells versus Na metal in order to determine the effect of different morphologies on electrochemical performance. This relationship will be discussed in details.

Reference:

- [1] M. Bianchini, N. Brisset, F. Fauth, F. Weill, E. Elkaim, E. Suard, C. Masquelier, L. Croguennec, *Chem. Mater.* **2014**, 26, 4238–4247.
- [2] T. Broux, B. Fleutot, R. David, A. Brüll, P. Veber, F. Fauth, M. Courty, L. Croguennec, C. Masquelier, *Chem. Mater.* **2018**, 30, 358–365.
- [3] L. H. B. Nguyen, T. Broux, P. S. Camacho, D. Denux, L. Bourgeois, S. Belin, A. Iadecola, F. Fauth, D. Carlier, J. Olchowka, et al., *Energy Storage Mater.* **2019**, DOI 10.1016/j.ensm.2019.04.010.
- [4] T. Broux, F. Fauth, N. Hall, Y. Chatillon, M. Bianchini, T. Bamine, J.-B. Leriche, E. Suard, D. Carlier, Y. Reynier, et al., *Small Methods* **2018**, 2, 1800215.

Étude par RMN du $\text{LiCo}_{0.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ comme matériau d'électrode positive pour les batteries Li-ion : homogénéité et rôle du dopage sur les mécanismes

Fatima-Ezzahra Er-rami^{a,b,c}, Marie Duffiet^{a,b,c}, Jérémie Auvergniot^c, Pierre-Etienne Cabelguyen^c, Kyeongse Song^b, Maxime Blangero^b, Dany Carlier-Larregaray^a, Claude Delmas^a

^a Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux

^a ICMCB, CNRS UMR 5026, University of Bordeaux, Bordeaux INP F-33600 PESSAC - France

^b Umicore, Materials Research and Development

^b Cheonan-Si, Chungnam-Do 330-200 - Corée du Sud

^c Umicore Rechargeable battery materials

^c 31 rue du marais, Brussels BE-1000 - Belgique

L'oxyde lamellaire $\text{O}_3\text{-LiCoO}_2$ (groupe d'espace R-3m) est l'un des matériaux de cathode les plus utilisés pour les batteries lithium-ion en raison de sa densité d'énergie volumique élevée, qui pourrait potentiellement être encore améliorée en chargeant à des tensions plus élevées.¹⁻² La capacité de la batterie subit une chute relativement importante après un cyclage à haut potentiel (délithiation au-dessus de 4.3V, ce qui signifie plus de 50% d'extraction de Li). Ce phénomène est attribué à plusieurs causes, entre autres des transitions de phase.³⁻⁵ Des études approfondies ont été consacrées à l'augmentation de la densité d'énergie en augmentant la tension des cellules. La substitution du cobalt par un ion métallique est l'une des méthodes classiques, nous allons nous concentrer ici sur le composé d'intercalation $\text{LiCo}_{0.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$. Il a été synthétisé par voie solide et caractérisé par RMN et DRX synchrotron afin de déterminer la répartition des cations Al^{3+} . Les résultats obtenus ont montré l'homogénéité du dopage dans ce matériau ; le comportement électrochimique du matériau dopé est légèrement différent de celui de LiCoO_2 . La distorsion monoclinique observée à $x=0.5$ pour LiCoO_2 disparaît lors de la substitution : les mécanismes à hauts potentiels semblent différents.

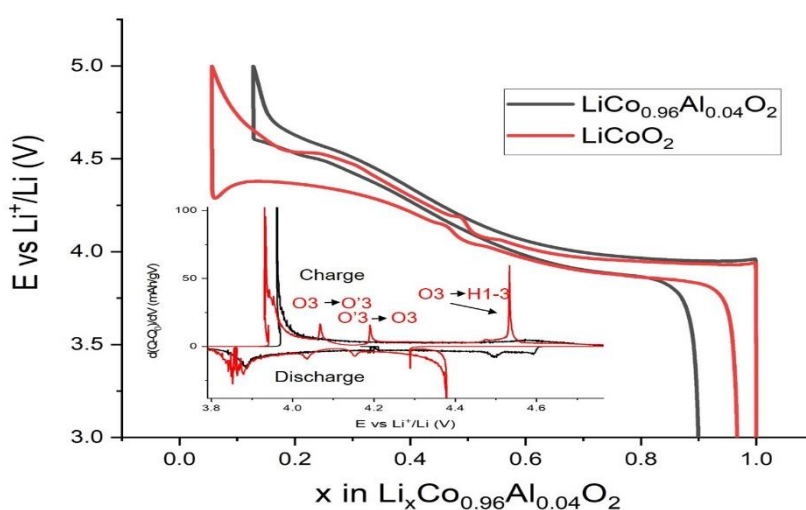


Figure 1 : Premier cycle galvanostatique d'une cellule $\text{Li} // \text{LiCo}_{0.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ et $\text{Li} // \text{LiCoO}_2$ (régime de C/20) avec les courbes $d(Q-Q_0)/dV$ correspondantes

Plusieurs phases $\text{Li}_x\text{Co}_{0.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ ont été étudiées par RMN du ^7Li , ^{59}Co , ^{27}Al et par diffraction des rayons X, afin de mieux comprendre les mécanismes liés à l'extraction électrochimique du lithium. La RMN nous permet d'étudier les environnements locaux des ions Li dans $\text{Li}_x\text{Co}_{0.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$, et les informations obtenues sont complétées par DRX.

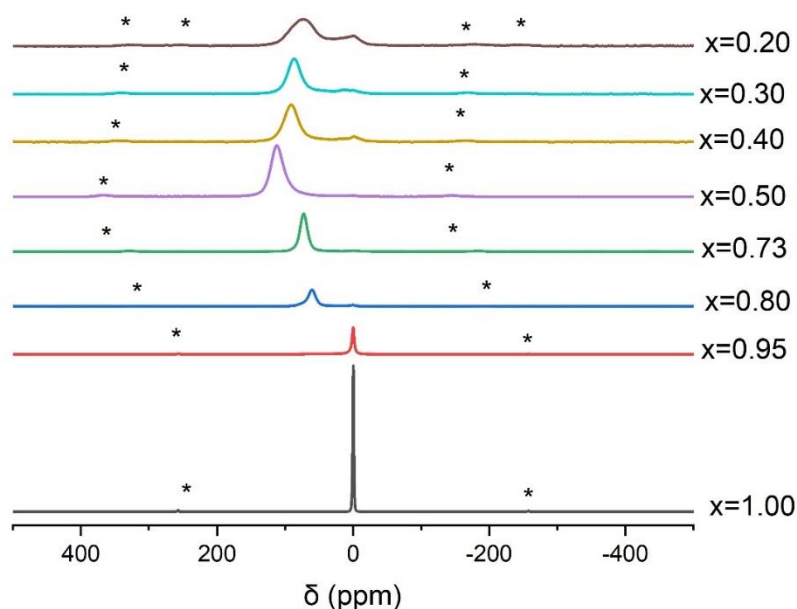


Figure 2 : Spectre RMN MAS du ^7Li du matériau $\text{Li}_x\text{Co}_{0.96}\text{Al}_{0.04}\text{O}_2$ (Hahn echo, $B_0 = 7.05\text{T}$, *: bandes de rotation)

Lors de la désintercalation du lithium, la RMN MAS du ^7Li a montré que le système se comporte localement comme un domaine biphasé pour $0.8 \leq x < 1.00$: domaine avec des électrons localisés et domaine avec des électrons délocalisés sur les ions Co^{n+} de type (déplacement de Knight), même pour une très faible quantité de désintercalation ($x = 0.98$), ce qui a été aussi confirmé par DRX. Alors qu'un domaine monophasé est observé pour les matériaux désintercalés avec $0.4 \leq x \leq 0.8$ et également à l'échelle de la RMN, un seul signal est observé. Ce signal se déplace vers les valeurs de déplacement isotrope élevées et augmente en intensité au détriment du signal à 0 ppm, puis diminue dans le domaine de composition de $0.2 \leq x \leq 0.4$. Par ailleurs, les signaux obtenus pour les matériaux chargés à haut potentiel sont plus larges et différents des autres signaux, ce qui peut être attribué à un nouvel environnement de Li en raison du glissement des feuillets.

Références :

- (1) L. Wang, B. Chen, J. Ma, G. Cui, L. Chen, Chem. Soc. Rev. 47 (17), (2018), 6505–6602
- (2) Wang, L.; Chen, B.; Ma, J.; Cui, G.; Chen, L. Soc. Rev., 47 (17), (2018), 6505–6602.
- (3) S. Kalluri, M. Yoon, M. Jo, S. Park, S. Myeong, J. Kim, S. X. Dou, Z. Guo, J. Cho, Adv. Energy Mater. 7 (2017), 1601507.
- (4) A. Yano, M. Shikano, A. Ueda, H. Sakaebe, Z. Ogumi, J. Electrochem. Soc. 2017, 164 (1), (2017)A6116–A6122
- (5) Amatucci, G. G.; Tarascon, J. M.; Klein, L. C. 83 (1), (1996), 167–173.00231-6.

Influence of the $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ (NMC 622) layered oxide morphology on the positive electrode/electrolyte interface

Adrien Soloy^a, Delphine Flahaut^{b,d}, Joachim Allouche^{b,d}, Dominique Foix^{b,d}, Germain Vallverdu^{b,d}, Erwan Dumont^c, Lucille Gal^c, François Weill^{a,d,e} and Laurence Croguennec^{a,d,e}

^a CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux – UMR 5026, 87 Avenue du Docteur Albert Schweitzer 33608 Pessac Cedex, France

^b CNRS, Université de Pau et des Pays de l'Adour, E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux – UMR 5254, Technopôle Hélioparc, 2 Avenue du Président Angot 64053 Pau Cedex 9, France

^c SAFT, Direction de la Recherche,

111 Boulevard Alfred Daney 33074 Bordeaux, France

^d RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459, 33 rue Saint Leu 80039 Amiens Cedex 1, France

^e ALISTORE-ERI European Research Institute, FR CNRS 3104, 33 rue Saint Leu 80039 Amiens Cedex 1, France

The $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ layered oxide is a very attractive positive electrode material for Li-ion batteries and possibly in a near future for all-solid-state batteries, thanks to good capacity, stability and cyclability upon long range cycling in the former^{1,2}. To optimize its performances in both systems, a better knowledge of its reactivity, versus liquid and solid electrolyte, is needed. The aim of this work is to tailor its morphology, particle size and shape, in order to determine their impact on the reactivity. A series of samples with crystallographic structure close to the ideal 2D layered structure (less than 5% Ni^{2+} ions into the Li^+ sites) and the targeted composition were obtained by a two-step synthesis, consisting of a coprecipitation followed by a solid-state reaction.

Firstly, the primary particle size of a series of $\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ layered oxide samples was tailored by playing on (i) the annealing temperature (from 780°C to 930°C), (ii) the atmosphere (air or O_2) and (iii) the excess of lithium carbonate added to the mixed transition metal precursor to prepare the lithiated composition ($\text{Li}/\text{TM}=1.05$ with 1 wt.% or 5 wt.%). Samples with primary particle sizes ranging from 200 nm to 2 μm were obtained, as shown in Figure 1. Electrochemical performances were determined in different conditions in coin cells versus Lithium metal (see Figure 1). At the end of these cycling tests, the electrode materials were recovered from the batteries in glove box under argon and washed with an excess of dimethyl carbonate. Then, they were analysed by X-ray Photoelectron and Auger spectroscopies in order to study the electrode/electrolyte interface and compare the reactivity of the materials as function of their morphology. The presentation will be focused on the study versus liquid electrolyte, the one versus solid electrolyte is just being started.

$\text{LiNi}_{0.6}\text{Mn}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ layered oxide samples with platelet-shaped particles were obtained by using a large amount of ammonium hydroxide as template during the coprecipitation step of the synthesis. By varying the annealing temperature of the following solid state reaction, it was possible to obtain platelets with thicknesses around 10 nm and 85 nm, as shown in Figure 2. The study of the electrode/electrolyte interface revealed a specific reactivity for the platelets, in comparison with that observed for conventional particles. The thinnest/smallest platelets were shown to be more prone to activate the degradation of the electrolyte salt. They also suffer more

important volume variations during cycling compared to conventional morphologies. Interestingly, the thickest platelets were shown to be less covered with the Solid Electrolyte Interphase while the conventional particle's one contained a higher quantity of degradation products from the electrolyte solvents.

Acknowledgements: the authors thank the Région Nouvelle Aquitaine and Saft for the funding of this project.

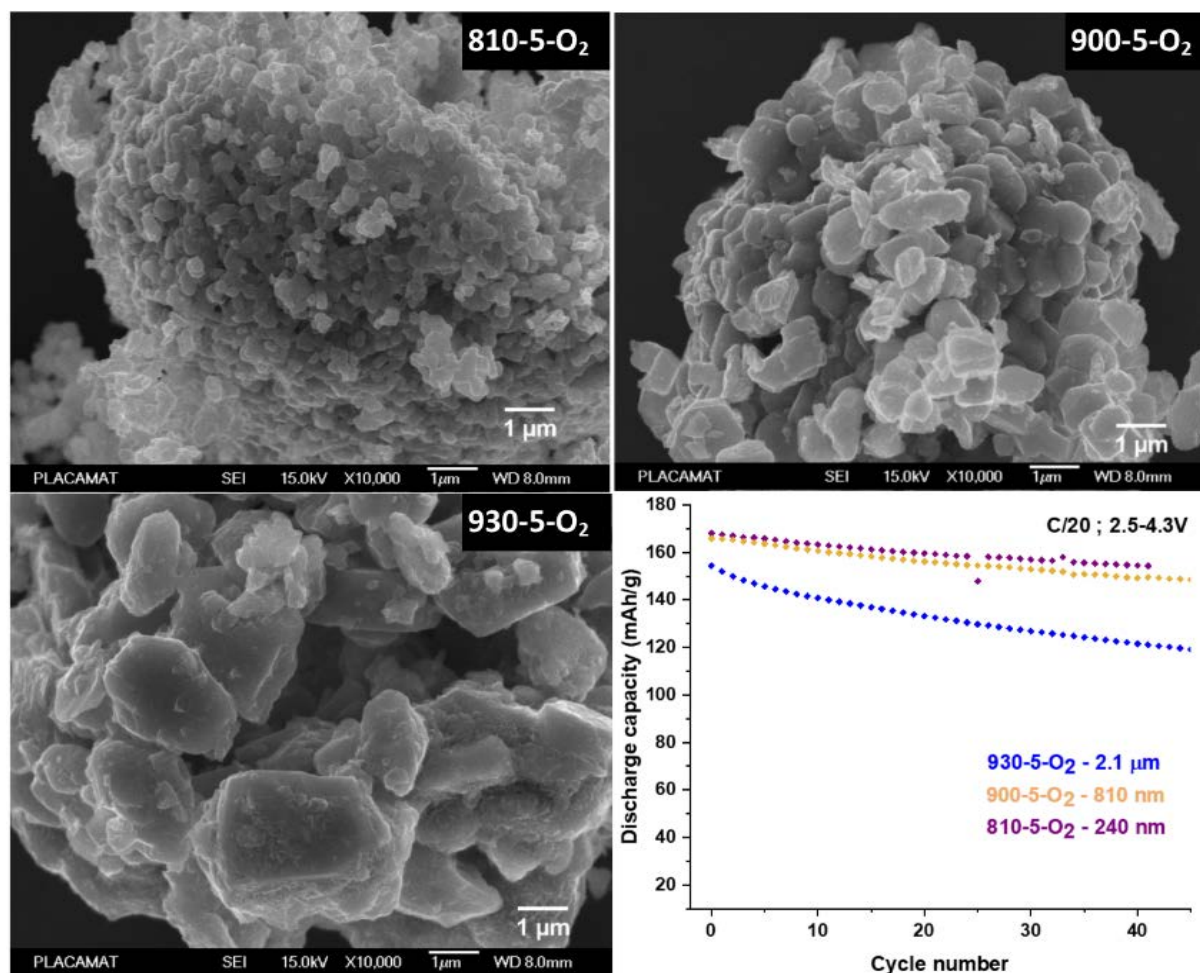


Figure 1: Morphologies of selected samples. They are named according to their synthesis conditions: lithiation temperature – wt.% Li_2CO_3 excess – lithiation atmosphere

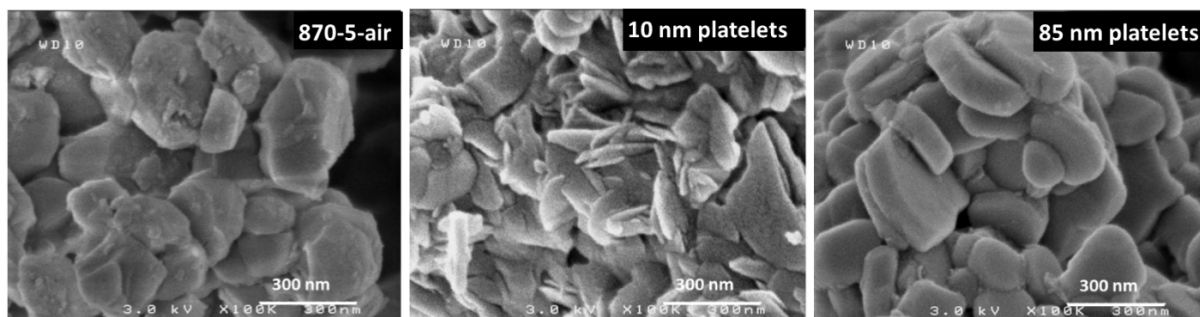


Figure 2: Morphologies of platelets-shaped particles compared with conventional ones

References

- (1) H.-J. Noh, S. Youn, C. S. Yoon, Y.-K. Sun, *Journal of Power Sources* **2013**, 233, 121–130
- (2) K.-S. Lee, S.-T. Myung, K. Amine, H. Yashiro, Y.-K. Sun, *J. Electrochem. Soc.* **2007**, 154 (10), A971–A977

Etude combinée par RMN et diffraction des rayons X des aspects structuraux, de la dynamique et du mécanisme de mise en ordre des charges dans les composés d'intercalation $\text{Li}_x\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Roald Boulé^a, Cassandre Kouvat^{a,b}, Claire Roiland^a, Thierry Bataille^a, Véronique Alonzo^a,
Éric Le Fur^a, Laurent Le Pollès^a

^a Univ Rennes, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS, ISCR-UMR 6226
^a F-35000 Rennes, France

^b Laboratoire Catalyse et Spectrochimie, Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS
^b 6 Marechal Juin, 14050 Caen, France

Mots-clés : Composés d'intercalation, RMN MAS ^7Li et ^{31}P , ordre local, dynamique, diffraction des rayons X sur poudre ;

Les composés à base de phosphate de vanadium font l'objet de nombreux travaux dus à leurs propriétés d'intercalation ainsi qu'à leur flexibilité électronique (1). Notre étude s'est portée sur $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, un matériau lamellaire synthétisé pour la première fois par Ladwig (2) en 1965. Sa structure fut déterminée par Tietze (3) une vingtaine d'années plus tard. Ce matériau lamellaire est composé de couche VOPO_4 empilées selon l'axe c lui conférant des propriétés d'intercalations d'espèces neutre comme des molécules organiques (amines, alcools ...) ou d'espèces cationiques. L'intercalation de cation implique la réduction du vanadium présent dans les couches VOPO_4 ce qui permet d'accéder à trois états d'oxydation (+5, +4, +3) (4). Les premiers travaux d'intercalation de cation furent réalisés par Jacobson *et al.* (5-6) et ont été suivi par de nombreux groupes de recherche se focalisant sur l'insertion du lithium pour des applications en batterie. Récemment, une détermination structurale de $\text{LiVOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ a été proposée par Hameed *et al.* (7).

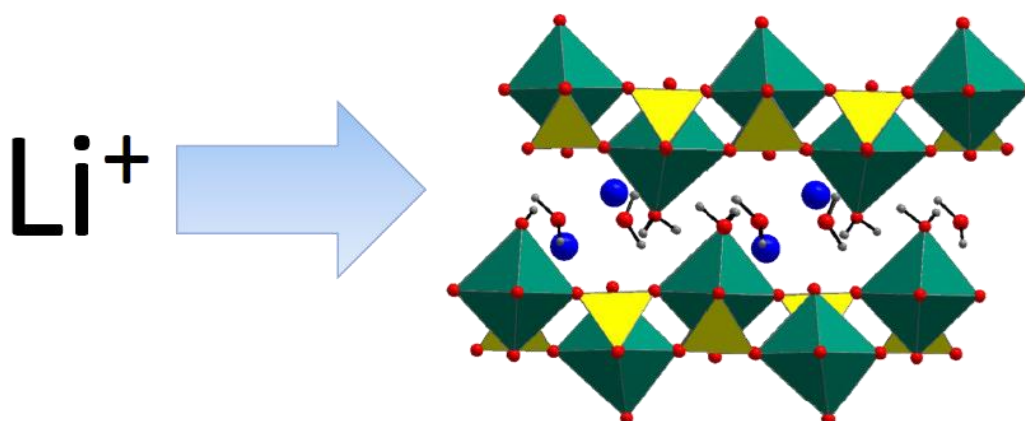


Figure 1 : Schéma représentant la structure du $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ au moment de l'insertion du lithium. Les ions lithium sont ici représentés en bleu, les groupes PO_4 en jaune, les groupes VO_6 en vert, les oxygènes en rouge et les hydrogènes en blanc.

Notre étude s'est portée sur la dynamique du lithium intercalé (RMN ^7Li) et sur la mise en évidence d'un mécanisme de mise en ordre des charges au sein de $\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (RMN ^{31}P). Lors d'une l'intercalation partielle du lithium, la diffraction des rayons X sur poudre n permet pas de mettre clairement en évidence l'absence de périodicité d'occupation des sites de lithium. La RMN, apportant une vision de l'ordre local et de la dynamique basse fréquence, a permis de mettre en évidence un vieillissement inattendu du matériau lié à la dynamique du lithium entre les couches VOPO_4 notamment grâce aux expériences d'EXchange SpectroscopY sur ^7Li (Figure 2). Un mécanisme de mise en ordre des charges $\text{V}^{4+}/\text{V}^{5+}$ à l'intérieur des couches VOPO_4 a pu être observé via des expérience RMN sur ^{31}P (8) à une échelle de temps de plusieurs jours à température ambiante.

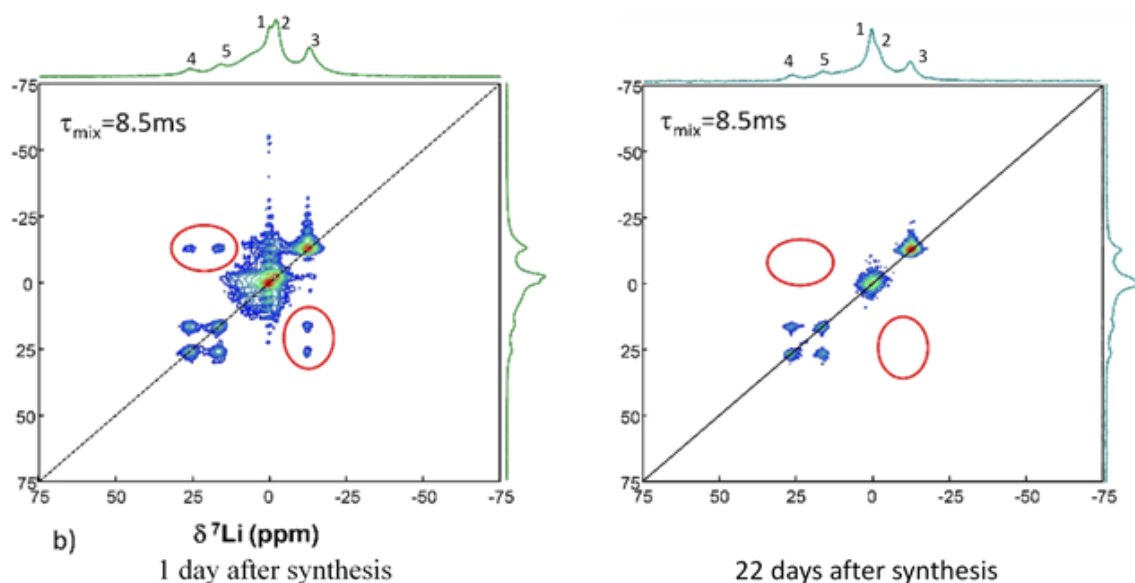


Figure 2 : Expériences RMN EXSY ^7Li réalisées sur $\text{Li}_{0.5}\text{VOPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à 1 et 22 jours après la synthèse.

- (1) C. Wu, X. Lu, L. Peng, K. Xu, X. Peng, J. Huang, G. Yu, Y. Xie, *Nature Communications*, 4 (2013) 2431.
- (2) G. Ladwig, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 338 (1965) 266.
- (3) H.R. Tietze, *Aust. J. Chem.* 34 (1981) 2035.
- (4) Y. Shi, H. Zhou, S. Britto, I.D. Seymour, K.M. Wiaderek, F. Omenya, N.A. Chernova, K.W. Chapman, C.P. Grey, M.S. Whittingham, *Electrochemistry Comm.* 105 (2019) 106491.
- (5) J.W. Johnson, A.J. Jacobson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 22 (1983) 412.
- (6) A.J. Jacobson, J.W. Johnson, J.F. Brody, J.C. Scanlon, J.T. Lewandowski, *Inorg. Chem.* 24 (1985) 277
- (7) A.S. Hameed, M. Nagarathinam, M.V. Reddy, B.V.R. Chowdari, J.J. Vittal, *J. Matter. Chem.* 22 (2012) 7206
- (8) R. Boulé, C. Kouvatas, C. Roiland, T. Bataille, V. Alonzo, E. Le Fur, L. Le Pollès, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, 104 (2019) 101623

Un analogue de la rouille verte à base de manganèse

Damien Cornu^a, Romain Coustel^a, Pierrick Durand^b, Martine Mallet^a, Aurélien Renard^a,
Christian Ruby^a

^a LCPME, UMR 7564 CNRS/Université de Lorraine
405, rue de Vandoeuvre, F-54600 Villers-lès-Nancy

^b CRM2 UMR 7036, CNRS/Université de Lorraine

BP 70239, Boulevard des Aiguillettes 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy CEDEX

1. Introduction

Les hydroxides double lamellaires (HDL), de formule $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-x/n}]^{x-} \cdot mH_2O$ ont une structure comportant des ions divalents et trivalents issus en général d'éléments différents et un composé intercalé anionique A^- . Par exemple, l'hydrotalcite associe l'aluminium comme cation trivalent et le magnésium comme divalent. Néanmoins, deux espèces sont connues où le même élément chimique joue à la fois les rôles de cation divalent et de trivalent : la rouille verte (à base de fer)^[1,2] et un matériau à base de cobalt^[3]. Il est à noter que l'une des applications de la rouille verte, la réduction d'ions nitrates, est réalisée de manière non optimale car le composé a un pouvoir réducteur trop prononcé et transforme une partie significative des ions nitrates NO_3^- en ammonium NH_4^+ ^[4]. Une solution à cela est d'utiliser un cation moins réducteur tel le manganèse. Cette étude consiste à synthétiser et à caractériser une HDL analogue de la rouille verte mais utilisant uniquement du manganèse.

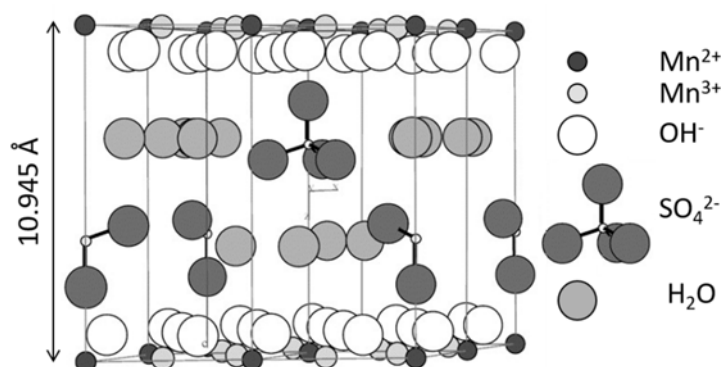


Figure 1 : Structure cristallographique adaptée de celle de la rouille verte sulfatée^[5]

2. Synthèse

Le sulfate de manganèse présente une caractéristique intéressante lors de sa précipitation en présence d'hydroxyde de sodium. En effet, un solide intermédiaire, de formule supposée $Mn_4(OH)_6SO_4$ est visible sur des diffractogrammes X des solides pour une quantité de soude ajoutée $R = \frac{n(OH^-)}{n(Mn^{2+})}$ égale à 1.5. L'oxydation de ce solide par du persulfate de sodium ajouté en quantité $x = \frac{2n(S_2O_8^{2-})}{n(Mn^{2+})}$ (x est égal à la fraction de Mn^{2+} théoriquement oxydé en Mn^{3+}) produit de manière intermédiaire un matériau de type hydroxyde double lamellaire de formule $Mn_6(OH)_{12}(SO_4) \cdot xH_2O$.

3. Caractérisations

En figure 2 sont présentés les diffractogrammes pour des produits issus de l'oxydation d'une solution de sulfate de manganèse avec une quantité d'hydroxydes $R = 1,5$. Pour une quantité

d'oxydant ajoutée x égale à 0,24 (soit environ $\frac{1}{4}$ du manganèse initial converti en Mn^{3+}) le diffractogramme indique la présence d'une phase unique d'HDL avec des paramètres proches de ceux de la rouille verte.

Cette structure est confirmée par des analyses de spectroscopie vibrationnelles IR et Raman, qui confirment la présence de sulfate dans la structure, mais aussi par des mesures XPS qui permettent de montrer que la proportion de manganèse à l'état d'oxydation +III est bien égale à $\frac{1}{3}$.

La stabilité de ce matériau est bien supérieure à celle de la rouille verte. En effet, après 9 jours à l'air, la structure HDL est toujours visible, même si sa cristallinité a fortement décru et que une structure avec une distance entre deux couches égale à 8.66 Å apparaît au côté de l'HDL de base pour laquelle cette distance vaut 10,95 Å.

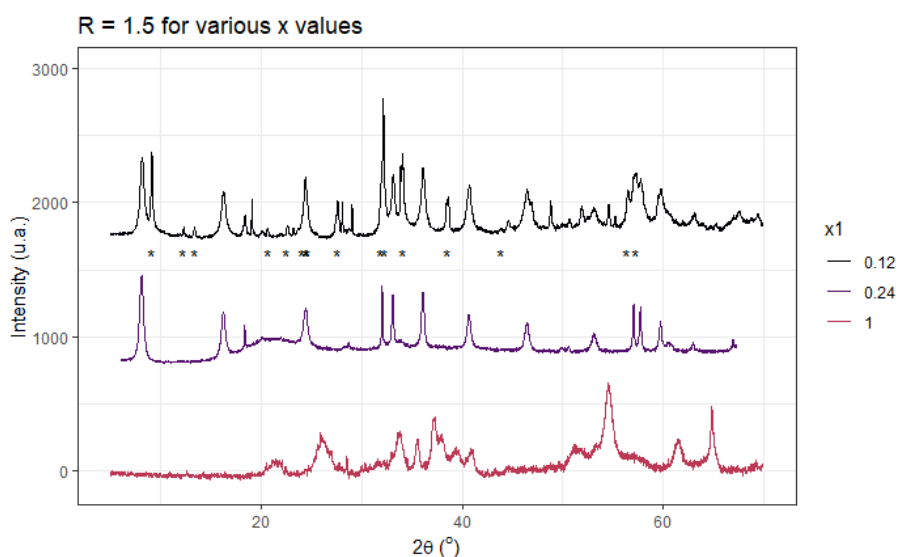


Figure 2 : diffractogrammes des solides obtenus pour une valeur de $R = 1,5$ avec différentes quantités d'oxydant. Les étoiles indiquent la phase $Mn_7(OH)_{14}MnSO_4 \cdot H_2O$ produite de manière intermédiaire à partir de $Mn_4(OH)_6(SO_4)$.

4. Conclusion

Un analogue de la rouille verte à base de manganèse et avec du sulfate comme anion intercalant a bien été synthétisé. Sa plus grande stabilité et sa réactivité supposée moindre par rapport à celle de la rouille verte peut en faire un matériau intéressant pour des applications en dépollution, mais aussi pour des systèmes rédox mettant en jeu deux degrés d'oxydation du manganèse.

Références:

1. Feitknecht, W. & Keller, G. *Zeitschrift für anorganische Chemie* 262 (1950) 61–68.
2. Trolard, F. *et al. Geochimica et Cosmochimica Acta* 61 (1997) 1107–1111.
3. Ma, R. *et al. Angewandte Chemie* 120 (2008) 92–95.
4. Etique, M., Zegeye, A., Grégoire, B., Carteret, C. & Ruby, C. *Water Research* 62 (2014) 29–39.
5. Simon, L. *et al. Solid State Sciences* 5 (2003) 327–334.

Approche top-down pour la synthèse de nanofeuillets d'oxyde fonctionnalisés

Frédéric Payet^a, François Schosseler^b, Cédric Leuvrey^a, Christine Taviot-Guého^c, Fabrice Leroux^c, Corinne Bouillet^a, Pierre Rabu^a, Guillaume Rogez^a

^a Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, UMR7504
23 rue du Loess, BP43, 67034 Strasbourg cedex 2, France

^b Institut Charles Sadron, CNRS UPR22

23 rue du Loess, BP4047, 67034 Strasbourg cedex 2, France

^c Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Université de Clermont Auvergne, UMR CNRS 6296
24 avenue des Landais, BP80026, 63171 Aubière cedex, France

A l'aune d'une chimie nouvelle, celle des nano-assemblages dirigés, les matériaux 2D constituent un vivier intéressant de briques élémentaires (1,2). Leur large gamme de propriétés (catalytiques, magnétiques, électriques,...), leur faible dimensionnalité et leur versatilité chimique leur octroient une place de choix dans des nano-architectures multifonctionnelles (3). Parmi eux, les feuillets d'oxyde présentent une structure stable et solide ainsi qu'une réactivité chimique de surface permettant d'y greffer des molécules. Ainsi, par un choix judicieux du greffon organique, il est envisageable de les intégrer dans des structures hybrides via des interactions autres qu'électrostatiques.

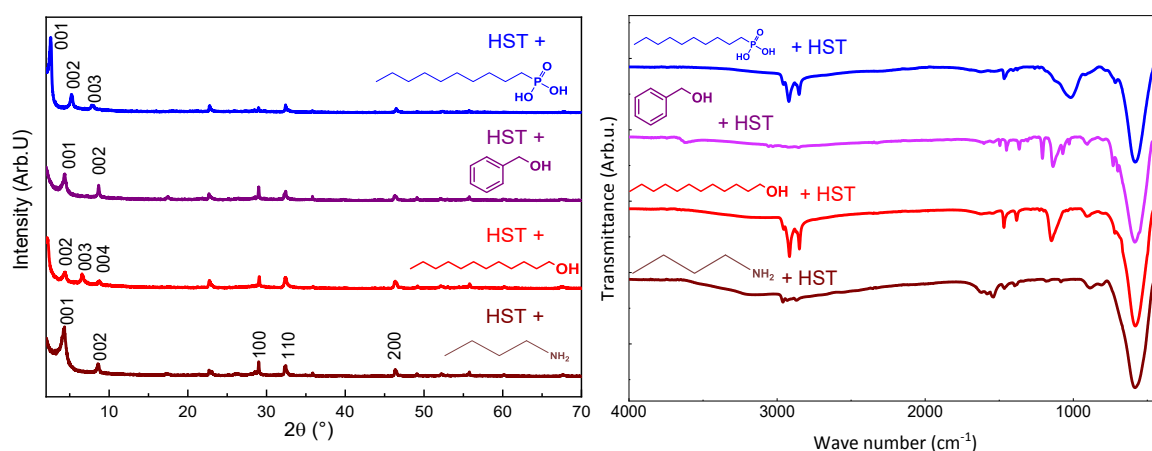


Figure 1 : Diffractogrammes (gauche) et spectres infrarouges (droite) de phases hybrides organiques inorganiques obtenues par assistance de micro-ondes

Néanmoins, l'obtention même du nanofeuillet d'oxyde fonctionnalisé demeure aujourd'hui un défi. Les voies « bottom-up » se sont grandement développées pour les oxydes mais limitent fortement les possibilités d'assemblage en hétéro-structure. Les méthodes « top-down » en solution fournissent des nano-objets qui se prêtent plus aisément à une manipulation post-synthèse. Il s'agit ainsi d'exfoliation c'est-à-dire la délamination d'un matériau lamellaire en feuillets uniques en solution. Pour les oxydes lamellaires chargés (interactions électrostatiques fortes entre les feuillets), l'exfoliation se fait majoritairement par l'utilisation d'un cation volumineux, typiquement un ammonium quaternaire (4). Celui-ci s'insère dans l'espace interlamellaire et s'ensuit un gonflement de la structure jusqu'à la perte de cohérence totale entre les feuillets. D'autre part, l'exfoliation par assistance de forces

mécaniques (de cavitation ou de cisaillement) demeure réservée aux matériaux dits de Van der Waals comme le graphène où les interactions entre les feuillets sont faibles (5).

Nous présentons ici la synthèse top-down de nanofeuillets d'oxyde fonctionnalisés à partir d'un système modèle : l'oxyde lamellaire de tantale à structure pérovskite, $\text{H}_2\text{SrTa}_2\text{O}_7$, qui est ensuite fonctionnalisé par des molécules possédant une fonction d'accroche (*Figure 1*). Pour ce faire, nous avons développé l'insertion et le greffage de molécules dans l'espace interlamellaire d'oxydes chargés via l'assistance de micro-ondes (6,7). Ainsi, nous avons grandement diminué le temps de réaction tout en maintenant une bonne cristallinité de la phase hybride par rapport à une voie classique. Ce matériau lamellaire hybride constitue le point de départ pour l'obtention de nanofeuillets correspondants.

Il est exfolié en phase liquide par assistance de forces de cisaillement. Cette utilisation inédite de forces mécaniques pour l'exfoliation d'oxydes est uniquement permise par la fonctionnalisation des feuillets : elle diminue globalement l'interaction entre les feuillets. La suspension de nanomatériaux résultante subit une étape de centrifugation visant à séparer rapidement les nanomatériaux de ceux non-exfoliés. Des centrifugations supplémentaires à vitesse croissante aboutissent à une solution de nanofeuillets de qualité supérieure en termes de taille et d'épaisseur. Cette dernière suspension stable de nanomatériaux est directement caractérisée par diffusion de lumière (SLS/DLS), diffusion des rayons X (SAXS) et est dosée par ICP-AES. Ainsi nous déterminons la taille latérale et l'empilement moyens des feuillets en solution, critères de qualité du procédé d'exfoliation. Les nanomatériaux sont aussi caractérisés localement par microscopie électronique (TEM/STEM) (*Figure 2, c et d*) et à force atomique (AFM) après dépôt sur un substrat (*Figure 2, a et b*)

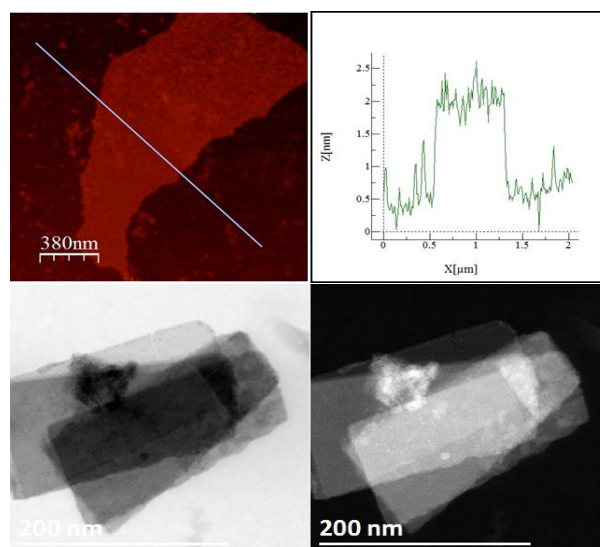


Figure 2 : a,b) image AFM d'un monofeuillet et le profil topographique correspondant et c,d) images STEM d'un empilement de feuillets, obtenus par exfoliation via des forces de cisaillement

Références

- (1) M. Osada, T. Sasaki, *Dalton Transactions* 47 (2017) 2841
- (2) L. Nicole, C. Laberty-Robert, L. Rozes, C. Sanchez, *Nanoscale* 6 (2014) 6267
- (3) R. Uppuluri, A. Gupta, A. Rosas, T. Mallouk, *Chemical Society Review* 47 (2018) 2401
- (4) J. ten Elshof, H. Yuan, P. Rodriguez, *Advanced Energy Materials* 6 (2016) 1600355
- (5) J. Coleman *et al.*, *Science* 331 (2011) 568
- (6) Y. Wang, E. Delahaye, C. Leuvrey, F. Leroux, P. Rabu, G. Rogez, *Inorganic Chemistry* 55 (2016) 4039
- (7) Y. Wang, C. Leuvrey, E. Delahaye, F. Leroux, P. Rabu, C. Taviot-Guého, G. Rogez, *Journal of Solid State Chemistry* 269 (2019) 532

Interactions entre polyoxométallate et hydroxyde double lamellaire : le comportement du tantale

Rana Choumane^a, Grégory Lefèvre^a, Victor Carpentier^b

^a PSL Université, Chimie ParisTech – CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris, France.

^b TND, ZAC du Val de la Deûle, rue de la filature, 59890 Quesnoy sûr Deûle.

L'extraction de polyoxométallate (POM) de V, Mo et W à partir d'une solution par des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) a été largement étudiée dans la littérature [1-3], mais jusqu'à ce jour aucune étude n'a visé le tantale. Ce métal est considéré comme critique, présent dans les minerais et les déchets électroniques, et des procédés d'extraction innovant basés sur les HDL pourraient être intéressants. D'après le diagramme de répartition, Ta est soluble dans un milieu basique dont le pH est supérieur à 10. Il forme des POM fortement chargés tels que $H_2Ta_6O_{19}^{6-}$, $HTaO_{19}^{7-}$ ou $Ta_6O_{19}^{8-}$ [4]. Ce domaine de pH contraint le choix de la HDL : une composition de type Mg-Fe-CO₃ permet d'obtenir une faible solubilité à des pH élevés, contrairement à l'hydrotalcite (Mg-Al-CO₃). Nous avons donc synthétisé un HDL de formule $Mg_{0,168}Fe_{0,056}(CO_3)_{0,049}(OH)_{0,407} \cdot 0,199 H_2O$ dans le but de suivre l'échange des ions carbonates par les POM Ta. En effet, il a été montré que l'échange des ions carbonate par des POM de tungstène ou de molybdène étaient possibles, du fait de la forte différence de charge [1-3]. Néanmoins, nos résultats indiquent que la mise en contact de cette HDL avec une solution de POM Ta aboutit à la sorption de tantale à hauteur de 14% de sa capacité d'échange anionique (AEC).

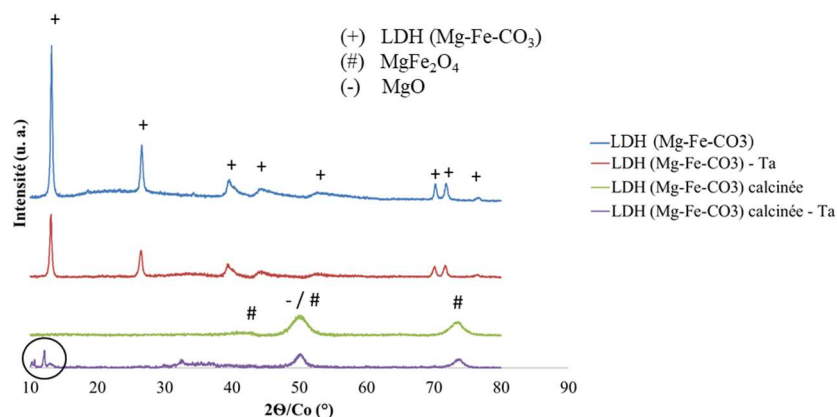


Figure 1 : Diffractogrammes des rayons X des HDL sous différentes conditions

De plus, la caractérisation par DRX de HDL avant et après extraction du Ta ne montre aucun changement au niveau de son diffractogramme (**figure 1**), ce qui signifie que le Ta n'est pas intercalé dans la structure de HDL. Malgré la forte sensibilité du tantale en XRD, aucun nouveau pic n'est présent dans le diffractogramme, ce qui conduit à faire l'hypothèse d'une adsorption. La caractérisation par zétamétrie a permis de confirmer cette interprétation puisque la charge globale de la surface de la HDL s'inverse après extraction du tantale (**figure 2**).

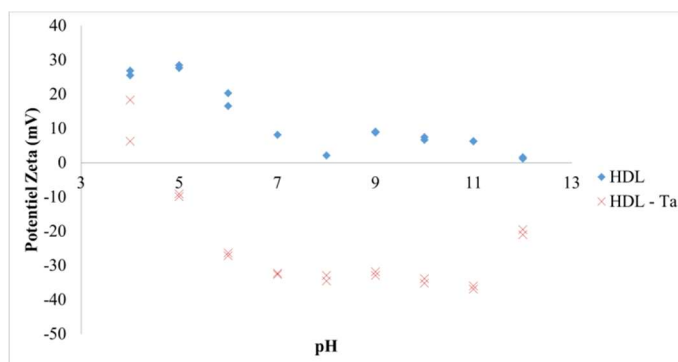


Figure 2 : Potentiel zêta de HDL seule et HDL-Ta.

Un autre protocole a alors été suivi pour intercaler le POM Ta : une calcination de la HDL à 400°C a été faite dans le but de reconstruire la HDL calcinée dans une solution de tantale. Cette expérience a permis de sorber une quantité de tantale équivalente à 100% de l'AEC. Néanmoins, le diffractogramme de cet échantillon ne correspond pas à la structure de la HDL. En effet, la HDL calcinée est caractérisée en XRD comme un mélange d'oxydes métalliques (MgO et MgFe₂O₄). Après son interaction avec la solution de tantale, des pics supplémentaires à ce mélange d'oxydes métalliques sont observés, (**figure 1**), indiquant qu'un composé contenant du tantale se forme au côté de la HDL calcinée. Des analyses par μ Raman ont confirmé l'existence de ces deux phases, sous forme d'un précipité contenant du tantale sous forme de POM à la surface de la HDL. Ceci pourrait s'expliquer par la solubilité du MgO formé par la calcination de la HDL, qui provoquerait la précipitation d'un tantalate de magnésium. Afin de valider cette hypothèse, une solution de POM Ta a été mise en contact avec une poudre de MgO ou mélangée à une solution MgCl₂. Ces deux protocoles ont conduit à une chute de la concentration du tantale en solution, et l'analyse XRD des solides analysés a conduit à des diffractogrammes similaires à celui obtenu précédemment (**figure 1**).

En conclusion, la mise en contact de solutions de POM Ta avec cette HDL conduit à une sorption du tantale selon des mécanismes d'adsorption ou de précipitation de surface. Les deux protocoles suivis à partir d'une HDL de type Mg-Fe-CO₃ n'ont pas permis d'intercaler l'anion Ta₆O₁₉⁸⁻. Les prochains travaux consisteront à modifier la composition de la HDL pour réduire ces réactions parasites et privilégier le mécanisme d'intercalation.

[1] A. Davantes, G. Lefèvre, *J. Phys. Chem. A*, 117, 2013, 12922.

[2] A. Davantes, D. Costa, G. Lefèvre, *J. Phys. Chem. C*, 119, 2015, 12356.

[3] G. Lefèvre, J. Lion, A. Makolana, *Separation Science and Technology*, 54, 2018, 549.

[4] E. Balogh, T.M. Anderson, J. R. Rustad, M. Nyman, W.H. Casey, *Inorganic Chemistry*, 46, 2007, 7032.

Chloride-sulfate exchange mechanisms in (LiCl)Al₂(OH)₆ type Layered Double Hydroxides

Marc Chavalle^{a,b}, Domitille Giaume^a, Philippe Barboux^a, Denis Beltrami^b, Fabien Burdet^b

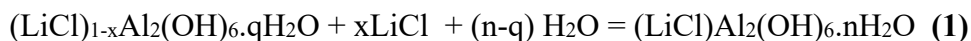
^a Chimie Paristech, PSL Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP)

^a 11 rue Pierre et Marie Curie 75005 Paris, France

^b ERAMET Ideas

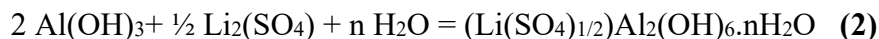
^b 1 avenue Albert Einstein, 78190 Trappes, France

The brines of the South American salars are the most important lithium resources in the world. Lithium is most often extracted at industrial scale according to conventional process based on natural evaporation with a high environmental footprint, high quantity of salts precipitation and low overall performance. Processes based on the selective extraction of lithium by ion exchange are extensively developed as an alternative to the conventional process. In particular lithiated aluminium hydroxides appear as performant materials for extracting lithium salts according to the reaction:

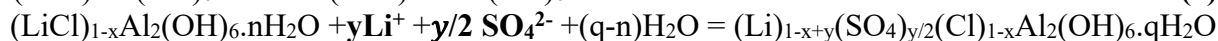
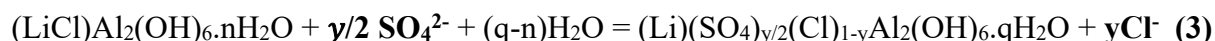


While the insertion of lithium is very selective from most of brine cations (with respect to sodium for example) due to the fact that it occupies a precise crystallographic site, the insertion of chloride, placed in the hydrated interlayer space, competes with other anions of the brine (sulfates, nitrates, carbonates, ...) as already reported in literature for similar material. The diffusion of lithium is strongly correlated with that of the anion. Understanding the exchange and diffusion mechanisms is therefore essential to optimize the process and adapt it to a wide variety of brines.

We present here a study on the exchange of chloride for sulfate in these Li/Al-Cl Layered Double Hydroxides (LDH) one of the impurities present in South American brines. Up to now, only the (de)insertion mechanisms between sulfates and aluminum hydroxides have already been studied¹ along reaction (2).



However, no studies have been conducted on sulfate exchange in already lithiated aluminum hydroxides. Several hypotheses exist to describe this exchange: it can be either an exchange of interfoliar anions only (3), or an exchange of pairs Li-Cl and Li-(SO₄)_{1/2} (4), or a hybrid exchange depending on the level of lithium contained in the material.



A mapping of the brine was carried out to determine the influence of the brine composition on the equilibria starting from Li/Al-Cl LDH, and in particular the influence of the concentrations

of Li^+ , Cl^- and SO_4^{2-} . Li^+ , Cl^- and SO_4^{2-} contents in solution and in solid were determined by elemental analysis, and structural analysis of the solid was also performed.

There are two trends depending on the $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ ratio, defined by the parameter $x_{\text{SO}_4^{2-}} = 2n_{\text{SO}_4^{2-}} / (2n_{\text{SO}_4^{2-}} + n_{\text{Cl}^-})$ (figure 1-a) : for high $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ ratio solutions ($x_{\text{SO}_4^{2-}} \text{ solution} < 0,08$), sulfate inserts into the material up to $x_{\text{SO}_4^{2-}} \text{ solide} = 0,25$ without any change of the structure (single phase exchange). For low $[\text{Cl}^-]/[\text{SO}_4^{2-}]$ ratio solutions ($x_{\text{SO}_4^{2-}} \text{ solution} > 0,08$), sulfation increases and a biphasic system is obtained above $x_{\text{SO}_4^{2-}} \text{ solution} = 0,2$.

An accurate analysis of the diffractograms (figure 1-b) of sulfated materials suggests that the sulfate insertion is initially carried out without deformation of the material structure (solid solution). Then, when the quantity of sulfate becomes important ($x_{\text{SO}_4^{2-}} \text{ solide} > 0,6$), a two-phase system appears in which the quantity of water inserted increases causing a swelling of the material. The phases resulting from a high sulfation of the material can have different hydration states.

To determine the mechanisms of sulfate insertion, a study of the exchange kinetics was undertaken. It suggests through Avrami Erofeev² laws and Sharp-Hancock's method³ that sulfation mechanism is entirely controlled by the diffusion of the sulfate into the layer.

Unlike the intercalation of lithium sulfate in a simple aluminum hydroxide, it is not necessary to strongly spread the hydroxide sheets to allow the intercalation of anions and water: the sheets are already hydrated and insertion is probably easier.

To better understand the exchange mechanisms we need to study the x-ray diffraction patterns with a higher accuracy and to better enhance the electronic contrast between anions, we will continue the study with bromides and selenides during in-situ studies.

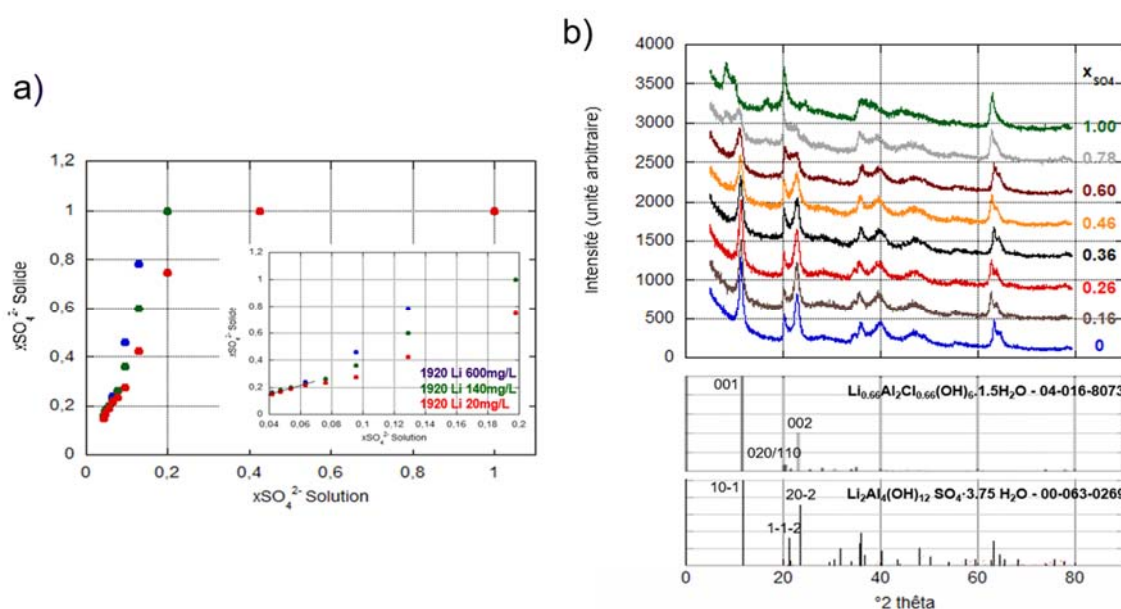


Figure 1 : a) Sulfation equilibria study for several lithium content ($x_{\text{SO}_4^{2-}} = 2n_{\text{SO}_4^{2-}} / (2n_{\text{SO}_4^{2-}} + n_{\text{Cl}^-})$) – b) XRD of several sulfated materials from equilibria study, distinguished by their $x_{\text{SO}_4^{2-}}$ content, measured by elemental analysis. JCPDS files of sulfated (00-063-0269) and chlorinated (04-016-8073) bayerite phases are also presented.

Références :

- (1) K. A. Tarasov *et al.* *J. Mater. Chem.*, 14(2004) 1443.
- (2) Avrami, M. J. *Phys. Chem.*, 8 (1940) 212
- (3) Hancock, J. D. *et al.* *Ceram. Soc.*, 55 (1972) 74.

Caractérisation Multi-échelles de l'hybride Ciprofloxacine/Hydroxydes Doubles Lamellaires

Nawal Fodil Cherif^{a,b,c}, Vera Regina Leopoldo Constantino^d, Fabrice Leroux^a, Christine Taviot-Guého^a

^a Université Clermont Auvergne, CNRS, ICCF, F-63000 CLERMONT-FERRAND, FRANCE.
Campus des Cézeaux, 24 avenue des Landais. B.P. 800 26. 63171 Aubière, France.

^b Laboratory of Environmental Engineering. University Badji Mokhtar. P.O. Box 12, 23000 Annaba. Algérie.

^c Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques. B.P. 384, Zone Industrielle Bou-Ismaïl. Tipaza. Algérie.

^d Instituto de Quimica, Universidade de Sao Paulo. Av. Prof. Lineu Prestes 748, 05508-000 Sao Paulo, Brazil.

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont très étudiés comme systèmes de vectorisation de médicaments car leur biocompatibilité et leur propriété d'échange permettent de contrôler dans le corps, la délivrance de molécules d'intérêt thérapeutiques intercalées entre les feuillettes cationiques [1]. La ciprofloxacine (CIP), fait partie de la famille des fluoroquinolones, antibiotique à large spectre antibactérien. La CIP existe sous la forme zwitterion à pH physiologique et donc peu soluble, sa solubilité dans l'eau dépend du pH de la solution et la CIP est capable de complexer des cations di-ou trivalents (en particulier le zinc, le cuivre, le magnésium, l'aluminium..) [2]. Quand la CIP est déprotonée, la délocalisation de la charge permet la création de deux sites potentiels pour la complexation des ions métalliques (*via* le groupement carboxylique et le groupement carbonyle).

Les hybrides Zn_2Al -CIP ont été synthétisés par coprécipitation et échange anionique. Nous avons systématiquement étudié un certain nombre de paramètres synthétiques (forme de CIP, rapport molaire CIP/Al) afin d'évaluer leurs effets sur la composition (ICP, CHN, EDX), les propriétés morphologiques (DRX, MEB et MET), thermiques (ATG, ATG-MS) et spectroscopiques (IRTF, FT-Raman et ^{13}C RMN) des matériaux hybrides. Les résultats obtenus à travers cette multitude de techniques ont permis une meilleure compréhension du phénomène de libération de la CIP dans un tampon phosphate à pH 7.5 [3].

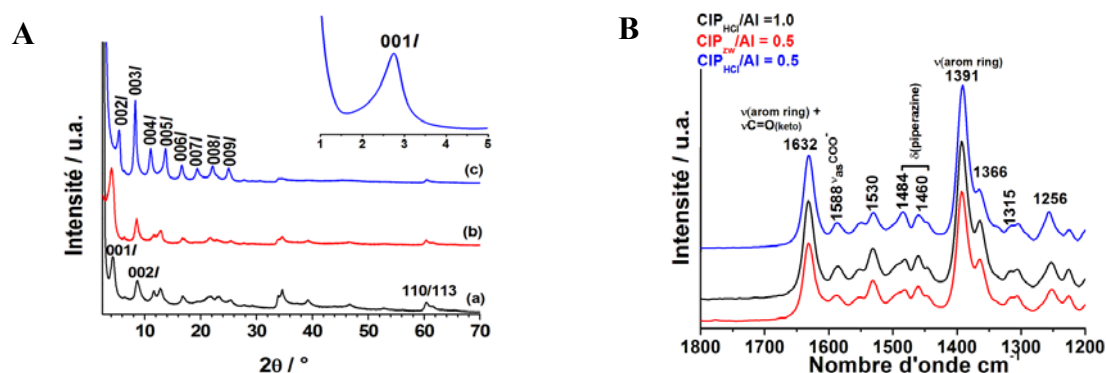


Figure 1: (A) Diffractogrammes RX de (a) Zn_2Al -CIP_{zw}@0.5, (b) Zn_2Al -CIP_{HCl}@0.5 et (c) Zn_2Al -CIP_{HCl}@1.0. (B) Spectres FT-Raman des hybrides correspondants.

Tableau 1. Paramètres de synthèse, formules chimiques des hybrides Zn₂Al-CIP.

Echantillon	Sel CIP	CIP/Al	d ₀₀₃ (Å)	Disposition de la CIP
CIP _{zw} @0.5	CIP zwitterion	0,5	20,8	Verticale mono-couche interpénétrée
63% Zn _{2.0} Al _{1.0} (OH) ₆ (CIP) _{1.0} 3.0 H ₂ O + 23% Zn _{2.0} Al _{1.0} (OH) ₆ (NO ₃) _{1.0} 3.0 H ₂ O + 9% Zn _{2.2} Al _{0.8} (OH) ₆ (CO ₃) _{0.4} 2.0 H ₂ O + 5% CIP				
CIP _{HCl} @0.5	CIP _{HCl}	0,5	21,2	verticale mono-couche interpénétrée
66% Zn _{2.0} Al _{1.0} (OH) ₆ (CIP) _{1.0} 3.5 H ₂ O + 11% Zn _{2.0} Al _{1.0} (OH) ₆ (NO ₃) _{1.0} 3.0H ₂ O + 19.5% Zn _{2.2} Al _{0.8} (OH) ₆ (CO ₃) _{0.4} 2.0H ₂ O + 3.5% CIP				
CIP _{HCl} @1.0	CIP _{HCl}	1,0	32,1	verticale bi-couche
Zn _{2.14} Al _{0.86} (OH) ₆ (CIP) _{0.86} CIP _{0.41} Al _{0.14} ·8.0 H ₂ O				

La réussite de l'intercalation de la CIP dans la phase Zn₂Al HDL, a été observée seulement par coprécipitation et pour deux rapports molaires CIP/Al = 0,5 et 1,0. En présence de la CIP, On observe clairement sur les diffractogrammes un déplacement vers les bas angles, de la réflexion basale (003). Les résultats des analyses chimiques, complétés par la spectroscopie UV-Visible, montrent que la structure Zn₂Al-CIP_{HCl}@1.0 (d₀₀₃ = 32Å) intègre à la fois des anions CIP et un complexe Al(CIP)₃. Compte tenu de la dimension de la molécule, cette dernière adopte une orientation verticale inter-pénétrée pour un rapport molaire 0,5 et en bi-couche pour une rapport égal à 1,0. Les spectroscopies IRTF, FT-Raman et la RMN du ¹³C à l'état solide ont montré que la structure de la CIP dans les hybrides est conservée après le processus d'intercalation.

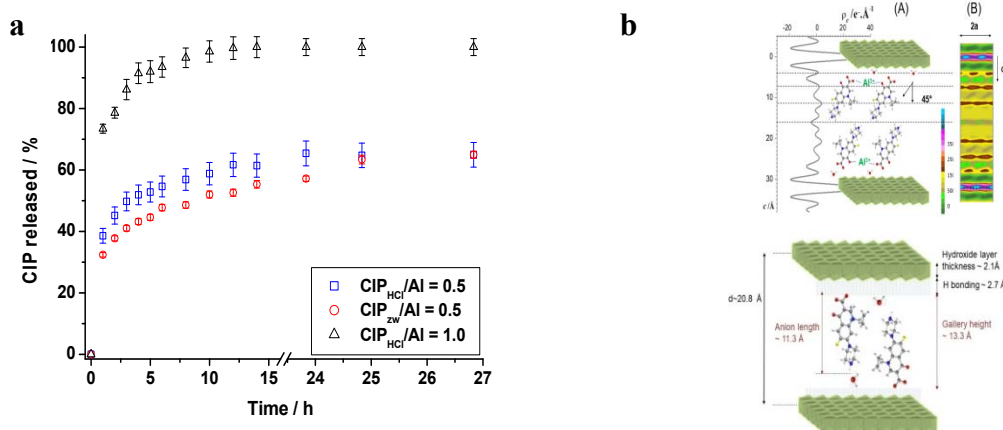


Figure 2: (a) Cinétique de libération de la CIP, (b) arrangement des molécules de la CIP au sein des deux structures hybrides CIP/HDL

La libération de la CIP, étudiée *in vitro* dans un tampon PBS pH 7.5, a permis de montrer un mécanisme de diffusion par échange mais avec des taux de libération et des cinétiques différentes en fonction de la structure.

Références :

- (1) C. Taviot-Guého, V. Prévot, C. Forano, G. Renaudin, C. Mousty, F. Leroux. *Advanced Functional Materials* 28 (2018) 1703868 ; T. Rongere, A. Langry, K. Bennis, C. Taviot-Gueho, Sylvie Ducki, F. Leroux. *Journal of Solid State Chemistry* 268 (2018) 159.
- (2) R.W. Frost, K.C. Lasseter, A.J. Noe, E.C. Shamblen, J.T. Lettieri. *Antimicrobial Agents and Chemotherapy* 36 (1992) 830 ; V. Uivarosi. *Molecules* 18 (2013) 11153.
- (3) N. Fodil Cherif, V. R. L. Constantino, O. Hamdaoui, F. Leroux, C. Taviot-Guého. *New Journal of Chemistry* 44 (2020) 10076-10086

Caractérisation multi-échelle de l'influence des interfaces sur les transferts ioniques et électroniques dans des électrodes composites pour batteries au lithium

Anshuman Agrawal^{a,b,c}, Jean-Claude Badot^{a,e}, Loïc Assaud^b, Olivier Dubrunfaut^c,
Sylvain Franger^b, Bernard Lestriez^d

^a Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS, Chimie ParisTech, PSL

^a 11 rue P. et M. Curie, 75231 Paris, France

^b Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, CNRS, Université Paris-Saclay

^b 410 rue du Doyen Georges Poitou 91405 Orsay, France

^c Group of electrical engineering-Paris, CNRS, CentraleSupélec, Université Paris-Saclay

^c Sorbonne Université, 11 rue Joliot Curie 91192 Gif sur Yvette, France

^d Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel

^d IMN, F-44000 Nantes, France

^e Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, France

Comprendre les transferts électronique et ionique dans les électrodes composites pour batteries est primordial pour améliorer leurs performances électrochimiques. Ces électrodes composites sont poreuses et généralement constituées d'un matériau actif (par exemple, $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{O}_2$ ou NMC532), d'un additif conducteur de noir de carbone et d'un liant polymère (par exemple, PVdF). La nature et la qualité des interfaces, qui dépendent des morphologies des particules du matériau actif et du mélange CB/PVdF, peuvent fortement limiter les transferts électroniques et ioniques au sein d'électrodes composites. La résistance de contact à l'interface entre le collecteur de courant et l'électrode peut entraver partiellement les transferts de charge. De plus, de fortes interactions se produisent entre l'électrolyte liquide (à savoir les dipôles et les ions) et le matériau actif, ainsi qu'entre l'électrolyte et le noir de carbone (1). Les charges d'espace, créées à la surface de matériaux conducteurs électroniques (matériau actif et noir de carbone), génèrent des polarisations électriques dont les réponses en fréquence dépendent de la nature des interfaces (1,2). La présence d'un électrolyte influe sur les intensités et la dynamique des polarisations de charge d'espace dues aux interactions ion-électron et dipôle-électron. Le développement d'une instrumentation prenant en compte à la fois les contraintes imposées par la nature des échantillons et les mobilités des espèces mobiles (ions, électrons) est donc nécessaire. La spectroscopie diélectrique (BDS) in et ex situ permet de réaliser cet objectif sur une large gamme de fréquence de 40 Hz à 10 GHz entre 200 et 300 K (1-2).

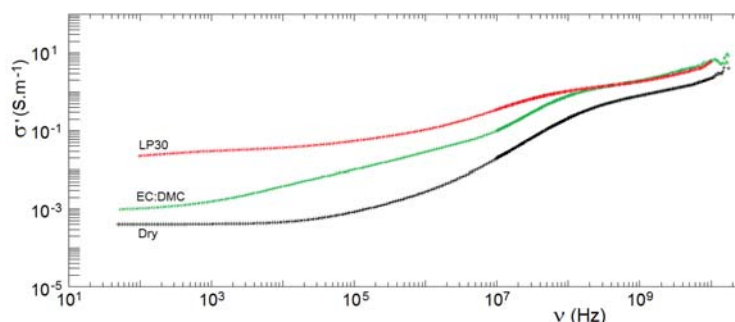


Figure 1 : Conductivité en fonction de la fréquence pour NMC532 sec, imbibé par EC:DMC et par LP30 (EC:DMC + LiPF_6). Température = 296 K.

Afin de mieux comprendre les interactions de l'électrolyte (LP30) avec le matériau actif NMC532, la caractérisation par BDS a été effectuée à différentes températures, en commençant par une étude du mélange NMC532 / PVDF à sec, mouillé par le solvant EC-DMC et par l'électrolyte LP30 (Figure 1). Les résultats montrent que les dipôles du solvant et les ions de l'électrolyte ont une forte influence sur les transferts électroniques de NMC532.

*L'ANR est remerciée pour le financement de cette étude dans le projet PEPITE
ANR-15-CE05-0001-01*

Références :

- (1) K.A. Seid, J.C. Badot, C. Perca, O. Dubrunfaut, P. Soudan, D. Guyomard, B. Lestriez, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1400903.
- (2) E. Panabière, J.C. Badot, O. Dubrunfaut, A. Etienne, B. Lestriez, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 8364.

Cross-section surface analysis to study aging mechanisms of Li-ion batteries and beyond

Lénaïc Madec^{a,d}, Jean-Bernard Ledeuil^a, Grégory Gachot^b, Gaël Coquil^c, Laure Monconduit^{c,d}, Hervé Martinez^{a,d}

^a CNRS/ UNIV Pau & Pays Adour/ E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR5254, 64000, Pau, France

^b ICG-AIME, Bat 15, cc 15-02, Université Montpellier 2, Pl. E. Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France

^c Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), CNRS, UMR 7314, Université de Picardie Jules Verne, 33 Rue Saint Leu, Amiens, France

^d Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR3459, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex, France

Interfacial phenomena govern both performance and aging mechanism of Li-ion batteries and beyond, especially when conversion type materials are considered. Indeed, they suffer from high volume expansion during lithiation/delithiation, which leads in pulverization of active material, loss of electrical contact and continuous electrolyte degradation due to the solid electrolyte interphase (SEI) breaking and reforming upon cycling.[1] To tackle these issues, composite materials made of electrochemically active/inactive elements have been successfully developed.[2] However, direct evidence of the electrochemical conversion reaction as well as the role of the inactive elements over long term cycling still remains to be elucidated. To do so, reaching interfaces, including the buried ones (in the electrode thickness for instance) is thus of great interest but remains a continuous challenge.

Here, the interest of cross-section preparation (by ion-milling) coupled to surface analysis (Auger, XPS...) will be discussed through the example of conversion (MSnSb with M=Ti or Nb) type electrodes.[3,4] Importantly, cross-section Auger imaging allowed revealing the chemical/morphological evolution of such electrodes while demonstrating the occurrence of the conversion mechanism even after 400 cycles, which was unexpected.[5,6]

Finally, the interest of cross-section surface analysis applied to all-solid-state batteries (for which buried interfaces have to be reached) will be discussed briefly.

References

- [1] L.Y. Beaulieu, K.W. Eberman, R.L. Turner, L.J. Krause, J.R. Dahn, *Electrochem. Solid-State Lett.* 4 (2001) A137.
- [2] V. Aravindan, Y.S. Lee, S. Madhavi, *Adv. Energy Mater.* 5 (2015) 1402225.
- [3] L. Madec, G. Gachot, G. Coquil, H. Martinez, L. Monconduit, *J. Power Sources.* 391 (2018) 51.
- [4] G. Coquil, M.T. Sougrati, S. Biscaglia, D. Aymé-Perrot, P.F. Girard, L. Monconduit, *Electrochim. Acta.* 281 (2018) 619.
- [5] L. Madec, J.B. Ledeuil, C. Coquil, L. Monconduit, H. Martinez, *ACS Applied Energy Material*, 2019, 2, 5300-5307
- [6] L. Madec, J.B. Ledeuil, C. Coquil, G. Gachot, L. Monconduit, H. Martinez, *J. Power Sources*, 2019, 441, 227213-227218

Interrogation acoustique pour l'étude et la gestion des batteries.

Vincent Gau^a, Pierre Xavier Thivel^b, Nicolas Guillet^a

^a Univ. Grenoble Alpes, CEA, Liten, Campus Ines, 73375 Le Bourget du Lac, France

^b Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

Un accumulateur Li-ion est un système complexe caractérisé à la fois par la chimie et la géométrie de ses électrodes. Le choix de conception et de chimies d'électrodes, comme par exemple l'épaisseur de ses électrodes ou les procédés de fabrication, déterminent ses caractéristiques afin de proposer des technologies qui correspondent à différents besoins. Au cours du fonctionnement d'une batterie Li-ion, les propriétés physiques des matériaux actifs des électrodes positives et négatives peuvent évoluer notablement. Si l'on néglige le vieillissement lors d'un cycle de charge – décharge, plusieurs paramètres tels que la densité, la porosité des matériaux ainsi que leur module d'Young peuvent évoluer de manière réversible (insertion/désinsertion des ions lithium dans les électrodes illustré figure 1) [1]. Nous proposons de développer une technique de caractérisation non invasive, non destructive et facile à mettre en place pour étudier en fonctionnement les batteries et améliorer leur gestion. Cette technique de caractérisation consiste à étudier l'évolution de la propagation d'ondes acoustiques ultrasonores à travers l'ensemble des matériaux composant l'accumulateur au cours du fonctionnement. Les travaux dans le domaine montrent déjà des résultats prometteurs pour améliorer la gestion des batteries [2]–[4].

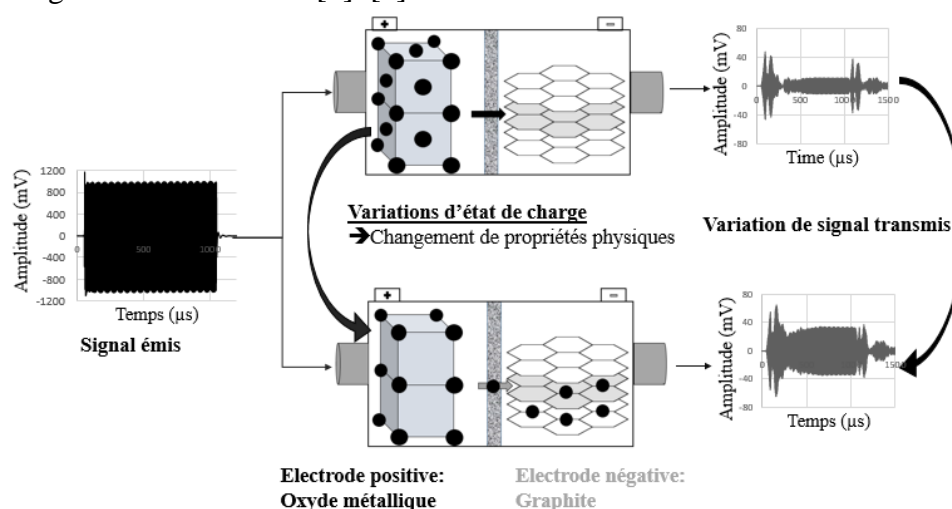


Figure 1 Illustration du principe de l'interrogation acoustique par l'intercalation du lithium dans les sites interstitiels du graphite [5].

Le but de notre travail est d'identifier des phénomènes qui modifient la structure des matériaux et d'observer leur influence sur les variations de signaux acoustiques. Les résultats que nous présentons sont ceux réalisés lors de voltampérométries cycliques (CV) sur deux technologies d'accumulateurs. La première technologie est composée d'une électrode positive d'oxyde métallique de lithium manganèse (LMO) et d'une électrode négative d'oxyde de titane (LTO). La seconde est composée d'un mélange de différents oxydes métalliques à la positive (LMO-NCA-NMC) et de graphite à la négative. Les CV assurent un régime pseudo-stationnaire lors du balayage en potentiel de l'accumulateur qui permet d'éviter l'accumulation de produit ou d'éventuels intermédiaires réactionnels au cours du cyclage.

La température a un impact direct sur les propriétés physiques que sont la densité et le module d'Young. Une partie de notre travail a donc consisté à essayer d'isoler l'influence des phénomènes thermiques réversibles (entropie des réactions électrochimiques) et irréversible (effet Joule) des phénomènes liés à l'évolution des propriétés physiques des matériaux d'électrodes.

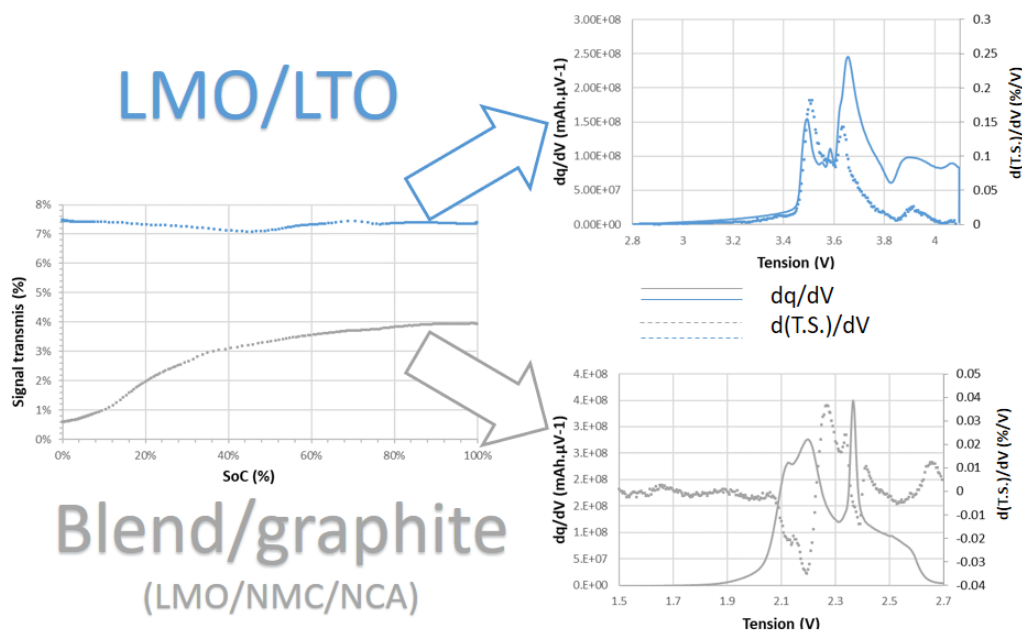


Figure 2 Evolution comparée de l'atténuation du signal acoustique sur deux technologies: Blend (LMO/NMC/NCA)/Graphite – LMO/LTO à 25 °C et 15 μVs^{-1} .

La figure 2 présente un résultat expérimental, le module du signal acoustique transmis (T.S. en %) en fonction de l'état de charge de la cellule. À droite, sont présentées les courbes de la dérivée du module par rapport à la tension, $d(T.S.)/dV$, construites par analogie avec les courbes de courant normalisé de voltampérométrie cyclique dQ/dV .

La variation du signal transmis à travers la batterie avec l'électrode négative de LTO est plus faible que pour celle avec du graphite. Ce résultat est cohérent avec le fait que la technologie LTO est qualifiée de « zéro-stress »[6], c'est-à-dire sans modification sensible de la structure au cours du cyclage. La variation signal transmis présente certains comportements qui se rapprochent de ceux du courant dans les courbes de voltampérométrie cyclique dans chacun des deux cas.

La méthode de caractérisation à partir de mesure acoustique ultrasonore devrait donc permettre une analyse de l'évolution des paramètres physiques et d'apporter un regard nouveau et complémentaire pour l'étude des accumulateurs électrochimiques.

- [1] Y. Dai, L. Cai, et R. E. White, « Simulation and analysis of stress in a Li-ion battery with a blended LiMn 2 O 4 and LiNi 0.8 Co 0.15 Al 0.05 O 2 cathode », *Journal of Power Sources*, vol. 247, p. 365- 376, févr. 2014.
- [2] B. Sood, M. Osterman, et M. Pecht, « Health monitoring of lithium-ion batteries », in *2013 IEEE Symposium on Product Compliance Engineering (ISPC)*, 2013, p. 1–6.
- [2] L. Gold *et al.*, « Probing lithium-ion batteries' state-of-charge using ultrasonic transmission – Concept and laboratory testing », *Journal of Power Sources*, vol. 343, p. 536- 544, mars 2017
- [3] G. Davies *et al.*, « State of Charge and State of Health Estimation Using Electrochemical Acoustic Time of Flight Analysis », *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 164, n° 12, p. A2746- A2755, 2017.
- [5] C. Daniels, « In situ characterization of fatigue behaviour of electrodes », 2010.
- [6] T. Nordh, *Li4Ti5O12 as an anode material for Li ion batteries in situ XRD and XPS studies*. 2013.

La polydopamine au secours des électrodes à base de silicium pour les batteries Li-ion.

Bastien Rage^a, Léa Montaner^a, Nicolas Louvain^a, Diane Delbégue^b, Pierre-Emmanuel Lippens^a

^a Institut Charles Gerhardt de Montpellier,
UMR 5253 Université de Montpellier, CNRS, ENSCM, Montpellier, France.

^b Centre National d'Etudes Spatiales,
Toulouse, France

Le silicium est étudié depuis plusieurs années comme possible matériau d'anode de forte capacité pour batteries Li-ion. Il possède, en contrepartie de ses propriétés électrochimiques exceptionnelles, des défauts intrinsèques extrêmement limitants : faible conductivité et expansion volumique durant les réactions de lithiation/délithiation. Il est déjà bien connu qu'un moyen efficace pour réduire les pertes de capacité dues à l'expansion volumique est de réduire la fraction massique du silicium dans l'électrode ainsi que d'utiliser des particules nanométriques¹. Le silicium est d'ailleurs maintenant utilisé comme additif dans des électrodes commerciales à base de carbone graphite, afin d'augmenter leur capacité. Cependant l'instabilité de la SEI du silicium, qui consomme du lithium à chaque cycle de charge/décharge de la batterie, reste un problème à résoudre.

Ce travail s'inscrit dans une volonté de protéger la surface des particules de silicium avec une couche permettant de limiter la dégradation de l'électrolyte à l'interface avec ces particules, mais aussi d'augmenter la conductivité, qu'elle soit ionique ou électronique. La couche doit être à la fois assez épaisse pour résister aux fortes variations volumiques et assez fine pour faciliter l'accès des ions Li⁺ et perturber le moins possible les propriétés électrochimiques du silicium.

En s'appuyant sur l'auto-polymérisation de la dopamine, il est en principe possible de modifier les propriétés de surface des nanoparticules de silicium. En effet, la dopamine, plongée dans une solution à pH = 8,5 (ici une solution de Tris-HCl), se réarrange par oxydation et auto-polymérise autour de la surface des particules mises en solution². Cette couche de polydopamine (PDA), contrôlable en épaisseur, peut être utilisée pour fonctionnaliser la surface des particules Si@PDA tant elle est polyvalente.

Dans un premier temps, nous avons réalisé la synthèse de nanoparticules Si@PDA, puis effectué un traitement thermique pour transformer la PDA en une couche de carbone conductrice (riche en azote), mais aussi protectrice vis-à-vis des variations volumiques. Le résultat d'une telle synthèse (Si@C) est représenté figure 1. Les paramètres de la synthèse influencent directement l'épaisseur de la couche. De plus, il est aussi possible de modifier les caractéristiques structurales et les propriétés physico-chimiques de cette couche.

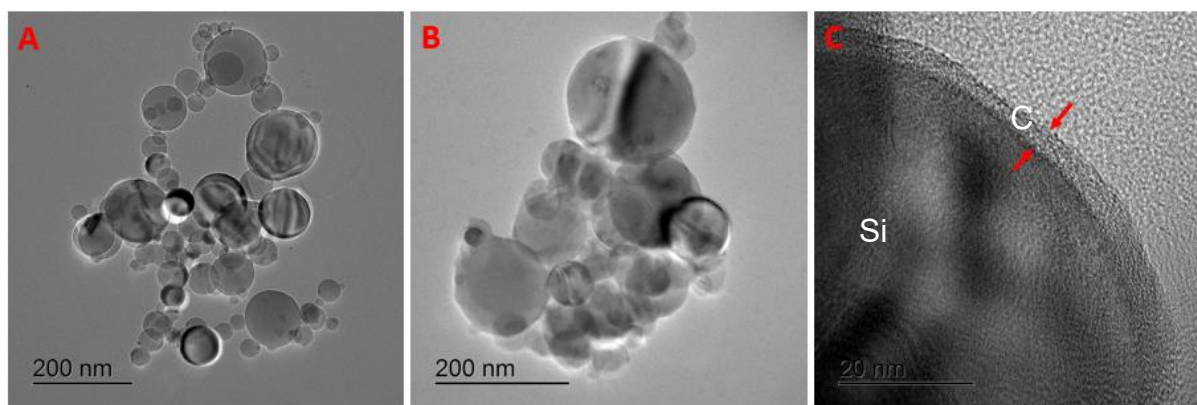


Figure 1 : Clichés TEM des nanoparticules de silicium (A), et de Si@C (B et C).

Nous présentons une analyse de l'influence des conditions de synthèse sur les caractéristiques de la couche de carbone et sur le silicium par différentes techniques. Des tests électrochimiques ont été effectués pour déterminer les effets de la couche de carbone sur les performances du silicium nanométrique vs lithium. La figure 2 montre les caractéristiques en cyclage galvanostatique (500mA/g) d'un des matériaux synthétisés pour cette étude. Comme exemple de la polyvalence de la PDA, des résultats préliminaires sur la possibilité d'enrichir la couche de carbone avec d'autres atomes est aussi présentée.

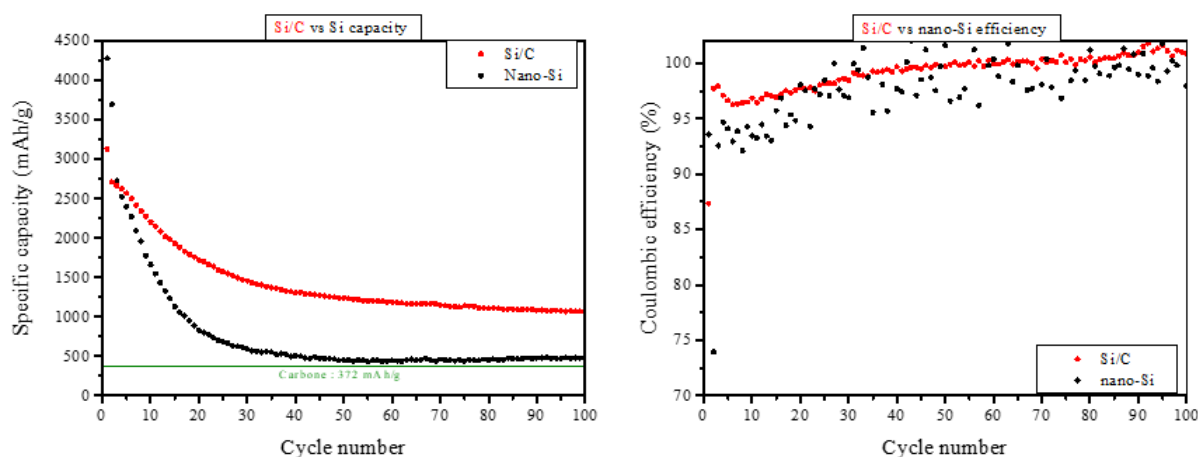


Figure 2 : Comparaison des capacités spécifiques et des efficacités coulombiques de Si@C et du silicium nanométrique en cyclage galvanostatique.

- (1) Liu, X. H.; Zhong, L.; Huang, S.; Mao, S. X.; Zhu, T.; Huang, J. Y. Size-Dependent Fracture of Silicon Nanoparticles During Lithiation. *ACS Nano* **2012**, 6 (2), 1522–1531. <https://doi.org/10.1021/nn204476h>.
- (2) Lee, H. A.; Park, E.; Lee, H. Polydopamine and Its Derivative Surface Chemistry in Material Science: A Focused Review for Studies at KAIST. *Adv. Mater.* **2020**, 1907505. <https://doi.org/10.1002/adma.201907505>.

Cross-linked Binders with metallic ions for Si based Electrodes in Li-ion Batteries

Lucas Huet^{a,b}, Lionel Roué^b, Bernard Lestriez^a, Thomas Devic^a, Philippe Moreau^a

^a Institut des Matériaux Jean Rouxel UMR 6502 CNRS – Université de Nantes

^a 2 rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 03, France

^b Institut National de la Recherche Scientifique – Énergie, Matériaux et Télécommunications

^b 1650 Boulevard Lionel-Boulet, Varennes, QC J3X 1S2, Canada

Silicon is a very promising anode material for Li-ion batteries, compared to commercially available graphite, thanks to its ~ x3 and x10 higher volumetric and specific capacity respectively. However, this capacity comes from the high alloyable lithium content (up to $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$), inducing a proportional volume expansion (~ 280%)¹ at the origin of many electrode failure mechanisms, which are:

- The fragmentation and delamination of the electrode coating, because of binder failure;
- The continuous electrolyte degradation, stemming from the destabilization of the previously formed SEI layer.

From a more material standpoint, there are also the problems of silicon particle fracture with the accumulation of stress through lithiation and an evolution towards a porous particle structure during the delithiation².

In this context, the optimization of the binder properties used for the electrode processing is crucial to mitigate the mechanical degradations. In the present work, the crosslinking ability of poly(carboxylic acid) binder through metal-carboxylate coordination bonds is exploited. Among all possible benefits, the highest expectation is that those bonds will endow the reticulated the binder network with self-healing properties, allowing a better stress dissipation during cycling.

Experimentally, a poly(carboxylic acid) binder solution is made of dissolved NaCMC in pH ~ 3 buffer solution (citric acid plus KOH or NaOH). Then, zinc salt or oxide is added and dissolved in the medium, with further addition of the silicon and graphene nanoplatelets (as conductive additive). Electrodes are prepared by tape casting the as-prepared slurry onto copper current collector. Importantly, inks viscosity is measured to be the same between different formulations to ensure proper comparison between them, as it would impact electrode microstructure. Finally, electrodes are punched (active mass loading ~ $1.75 \text{ mg}_{\text{Si}} \cdot \text{cm}^{-2}$), dried and transferred into a glove box (H_2O and O_2 content < 1 ppm) for Swagelok cell assembly (LP30 + 10 w% FEC is used as an electrolyte).

The occurrence of the zinc-carboxylate bonds in the binder phase is verified with IR spectroscopy. Moreover, at the silicon particle level, zinc is homogeneously dispersed in a particle covering binder phase, as shown by STEM-EDX captures (figure 1 carbon and sodium act as binder markers), which testify of the binder phase reticulation. Electrochemical results (figure 2) for reference and coordinated binder samples clearly show highest discharge capacity retention for the later. Moreover, zinc containing samples will most of the time present higher coulombic efficiency, this being especially marked at the first cycle.

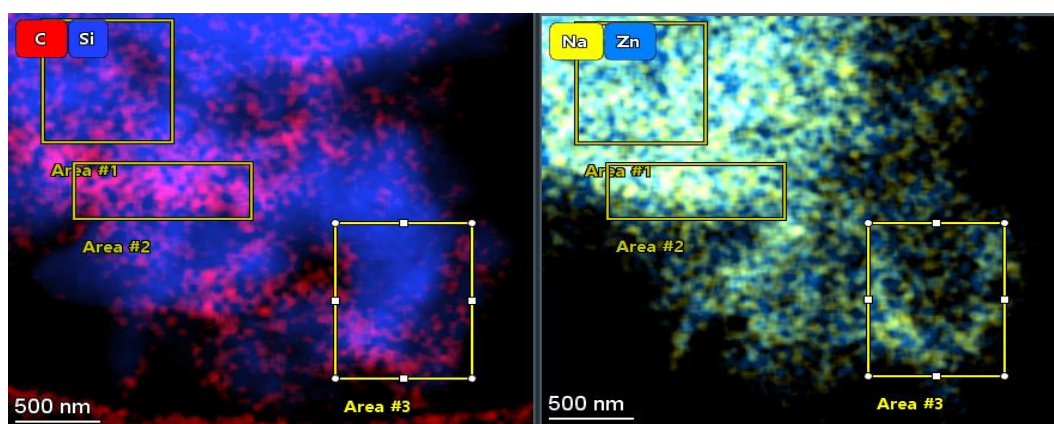


Figure 1: STEM-EDX capture of Si and Zn coordinated binder

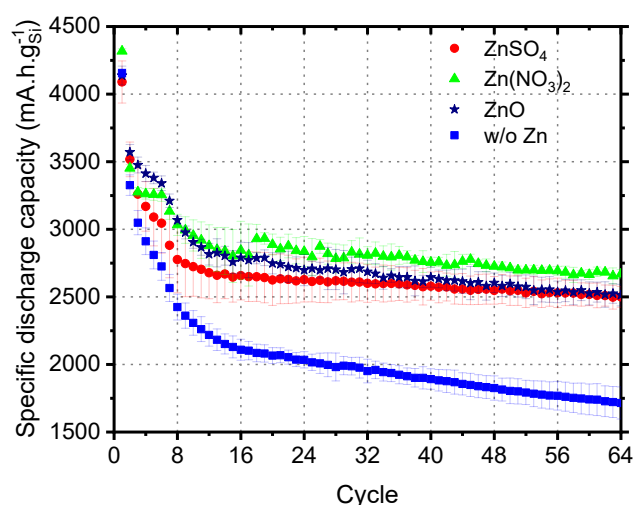


Figure 2: Discharge capacity over cycling for coordinated and reference samples

Finally, the assumption that improved cycling with coordinated binders came from improved mechanical behavior of the electrodes was checked with scratch test and in situ dilatometry. The former allows the evaluation of the adhesive (with the current collector) and cohesive strength of the electrode coating. The ZnSO_4 sample was found to be resistant to a ~ 4 times higher loading than the reference. The later technique can probe the thickness variation of the electrode during cycling. Tests showed that the uncoordinated sample was not able to withstand full lithiation and that during partial lithiation/delithiation experiments, its relative thickness variation was more than 3 times higher than a ZnSO_4 coordinated sample (for a same active mass loading of $\sim 2 \text{ mg}_{\text{Si}} \cdot \text{cm}^{-2}$).

To sum up, the addition of zinc salt or oxide to a poly(carboxylic acid) binder created metal-carboxylate bonds which further reticulated the binder network. This way the mechanical properties and integrity of the electrodes was improved which translated to a better capacity retention. However, silicon electrode failures don't solely come from mechanical degradations. Thus, experiments like impedance spectroscopy and diamagnetic Li and F quantification by RMN will be the further steps of this work, in order to evaluate the impact of the coordinated binder on the SEI.

References:

- (1) M. N. Obrovac, V. L. Chevrier, *Chem. Rev.* **114** (2014) 11444-11464.
- (2) Q. Chen, K. Sieradzki, *Nature Mater.* **12** (2013) 1102-1106.

Matériaux d'anode de batterie lithium-ion haute densité à base de composites graphite-nanofils de silicium

Saravanan Karupiah^{a,b}, Caroline Keller^{a,b}, Praveen Kumar^c, Gérard Lapertot^d, Pierre-Henri Jouneau^c, Cédric Haon^b, Pascale Chenevier^a

^a SYMMES, IRIG, CEA, CNRS, Université Grenoble Alpes

^a 17 rue des Martyrs, 38000 Grenoble, France

^b DEHT, LITEN, CEA, Université Grenoble Alpes

^b 17 rue des Martyrs, 38000 Grenoble, France

^c MEM, IRIG, CEA, Université Grenoble Alpes

^c 17 rue des Martyrs, 38000 Grenoble, France

^d PHELIQS, IRIG, CEA, Université Grenoble Alpes

^d 17 rue des Martyrs, 38000 Grenoble, France

Le silicium (Si) est le matériau le plus prometteur pour accroître la densité énergétique des anodes de batteries lithium-ion de prochaine génération. C'est un matériau d'anode par alliage de lithium offrant une très forte capacité initiale qui chute souvent rapidement en cyclage en raison de fortes contraintes mécaniques dans le Si. Ces contraintes induisent pulvérisation du matériau, perte de contact et réaction continue avec l'électrolyte consommant du lithium dans l'interphase (SEI). De nombreuses recherches se sont portées sur l'amélioration des performances électrochimiques de matériaux d'anode à base de Si, avec succès (1). Cependant il n'existe pas encore de matériaux simples à produire à grande échelle, et offrant une stabilité satisfaisante à la fois en cyclage long et en électrode suffisamment chargée au regard des standards industriels.

Dans ce travail, nous proposons une approche simple et compatible avec un transfert à grande échelle pour la synthèse de nanocomposites constitués de nanofils de silicium (NFSi) obtenus par croissance directe sur une micropoudre de graphite (Gt). La synthèse, basée sur un processus de type VLS, utilise des nanoparticules d'or comme catalyseurs de croissance déposées sur graphite. La décomposition thermique à 430°C d'un organosilane, le diphénylsilane, fournit la source de Si. Le procédé (2, 3) est nouveau par sa compacité, le réacteur de 150mL fournissant des lots de 500mg de NFSi ou 1,2g de composite. Il est facile à utiliser en sécurité grâce à la stabilité à l'air du diphénylsilane et les moyennes pressions mises en œuvre (< 20 bars). Le composite Gt-NFSi, obtenu en une seule étape, peut être ajusté de 5 à 40% en masse de Si. Le risque « nanopoudre » est largement évité par la taille micronique de la poudre, les NFSi étant fortement ancrés sur le graphite.

Les anodes fabriquées à partir de composites Gt-NFSi à 32% de Si montrent une capacité réversible de 950mAh g⁻¹ après 180 cycles (à C/5, rétention de capacité 82%). Les images en coupe par faisceau d'ion (FIB-SEM) de l'anode montrent que le Gt et les NFSi participent tous les deux activement à la lithiation/délithiation. Des pores apparaissent au cours du cyclage le long du graphite comme préalablement observé sur des composites Gt-Si par mélange (4), mais la porosité est plus fine et largement dirigée par l'orientation des plaquettes de graphite. Cette propriété, associée à la dispersion très homogène du Si dans la couche active grâce à sa fixation directe sur le graphite, permet d'accommoder les changements de

volume au cyclage et prévient efficacement la pulvérisation et l'apparition de fissures macroscopiques dans l'anode.

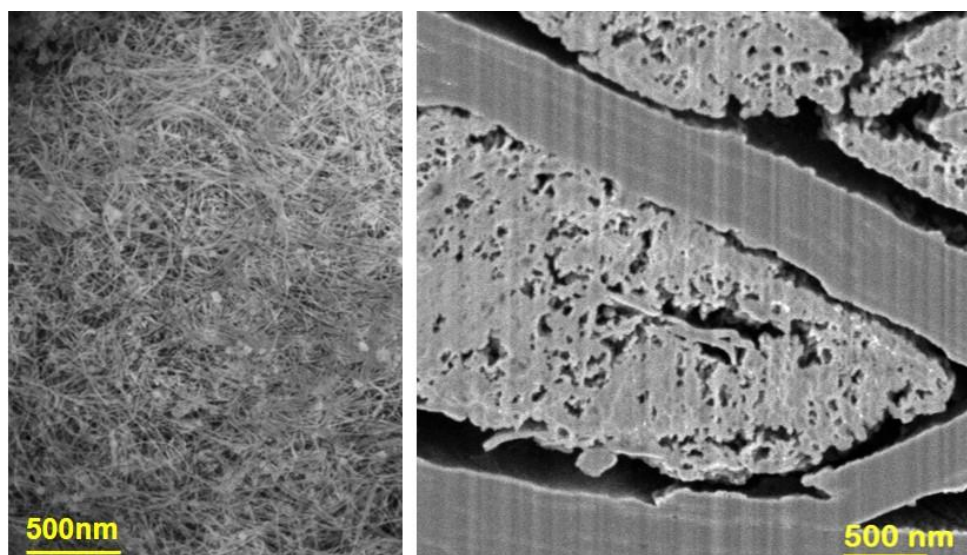


Figure 1 : Images de microscopie électronique à balayage (SEM) de NFSi après synthèse (gauche) et de composite Gt-NFSi après 210 cycles en anode de batterie lithium métal (coupe par faisceau d'ions FIB-SEM).

Les anodes Gt-NFSi obtenues par enduction atteignent une densité volumique de 1.6 g cm^{-3} , compatible avec les standards industriels. Même à une vitesse de cyclage de 2C, elles conservent 87% de leur capacité après 500 cycles et se montrent plus stables à long terme que les composites à base de nanoparticules de Si carbonées (5). Elles peuvent être chargées jusqu'à $2,7 \text{ mg cm}^{-2}$, fournissant une densité de courant jusqu'à $2,5 \text{ mAh cm}^{-2}$ et peuvent être cyclées en cellules complètes contre NMC jusqu'à 250 cycles. Ce travail a été publié dans ACSNano en 2020 (6).

Pour mieux comprendre la réactivité du matériau, nous étudions l'effet de la taille des NFSi sur les propriétés électrochimiques en cyclage. Notre étude sur anode de silicium a montré une corrélation claire entre surface spécifique et perte de capacité irréversible initiale (7). En ce qui concerne les composites Gt-NFSi, le remplacement de l'or par l'étain comme catalyseur de croissance permet un accès simple à des nanofils de plus grand diamètre moyen, et une réduction de coût. La structure des NFSi est modifiée, les NFSi sur étain présentant de nombreux coudes, mais la capacité et la stabilité en cyclage des Gt-NFSi obtenus sur étain sont semblables à ceux obtenus sur or, avec une meilleure capacité irréversible.

Références :

- (1) H. Wu, Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries, Nano Today 2012, 7, 414
- (2) O. Burchak, et al., Scalable chemical synthesis of doped silicon nanowires for energy applications, Nanoscale 2019, 11, 22304.
- (3) Procédé de préparation de nanofils de silicium, O. Burchak, P. Chenevier, P. Reiss, dépôt de brevet 1455431 du 10 juin 2014
- (4) C Berhaut, et al, Si composite anode Li-ion battery aging study by X-ray scattering and microscopy, ACS Nano 2019, 13 (10), 11538
- (5) J. Sourice, et al, Core-shell amorphous silicon-carbon nanoparticles for high performance anodes in lithium ion batteries, J Power Sources 2016, 328, 527
- (6) S.Karuppiah et al., A Scalable Silicon Nanowires-Grown-On-Graphite Composite for High-Energy Lithium Batteries, ACS Nano 2020, 10.1021/acsnano.0c05198
- (7) C. Keller et al., Effect of size and shape on nano-Silicon based lithium battery anodes, Nanomaterials "Editor's choice" 2021, 11, 307, 10.3390/nano11020307

Natural polyphenols as new binders for Si-based electrodes in Li-ion batteries

Nassima KANA^a, Thomas DEVIC^a, Bernard LESTRIEZ^a

^a Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

Coordination polymers have been the subject of some research in the field of electrochemical energy storage in recent years, for example as active materials, coatings, or binders in silicon electrodes. Silicon is considered as one of the most promising active materials for the anodes of Li-ion batteries with its high specific and volumetric capacities, about 3579 mAh.g⁻¹ and 2200 mAh.cm⁻³ respectively¹. However, during the lithiation (Li_xSi, x ~ 3.75) the silicon undergoes an expansion of about 280% of its initial volume which induces numerous damages to the electrode. As a result, the silicon micrometer particles tend to be pulverized, the cohesion of the Si particles with each other and the adhesion of the Si electrode to the current collector are also damaged by these volume variations. This drastically reduces the electrochemical performance and lifetime of the Si electrode².

To circumvent those issues, several studies have suggested that coordination polymers used as a binder improve the performance of silicon electrode in Li-ion batteries. The characteristics of the coordination bonds, notably their tunability, medium strength, and dynamic character, can confer to these materials original mechanical properties, which would be particularly adapted to the problem of the considerable volume variation of silicon electrodes^{3,4,5}.

In this purpose, we propose a new formulation of composite electrode with an original binder based on a natural polyphenol, namely tannic acid.⁶ Here the tannic acid is explored as small molecule binder with abundant polyphenol moieties. The originality of this binder comes from these polyphenol moieties which can make a strong link with the surface of Si and be reticulated through cation (e.g. Ti(IV) complexation, see Figure 1). We provide here physico-chemical characterizations of the binders as well as the electrochemical performance, which are compared with the ones of already established binders (organic and coordination polymers).⁷

¹ M.N. Obrovac, V.L. Chevrier, Chem. Rev. 2014, 114, 11444

² A. Etienne, A. Tranchot, T. Douillard, H. Idrissi, E. Maire, L. Roué, J. Electrochem. Soc. 2016, 163, A1550

³ T. Devic, B. Lestriez, L. Roué, ACS Energy Lett. 2019, 4, 550

⁴ D. Mazouzi, R. Grissa, M. Paris, Z. Karkar, L. Huet, D. Guyomard, L. Roué, T. Devic, B. Lestriez, Electrochimica Acta, 2019, 304, 495

⁵ Y. Yu, C. Yue, Y. Han, C. Zhang, M. Zheng, B. Xu, S. Lin, J. Li, J. Kang, RSC Adv. 2017, 7, 53680

⁶ K. T. Sarang, X. Li, A. Miranda, T. Terlier, E.S. Oh, R. Verduzco, J. L. Lutkenhaus, ACS Appl. Energy Mater. 2020, 3 (7), 6985

⁷ T. Kwon, J.W. Choi, A. Coskun, Chem. Soc. Rev. 2018, 47, 2145

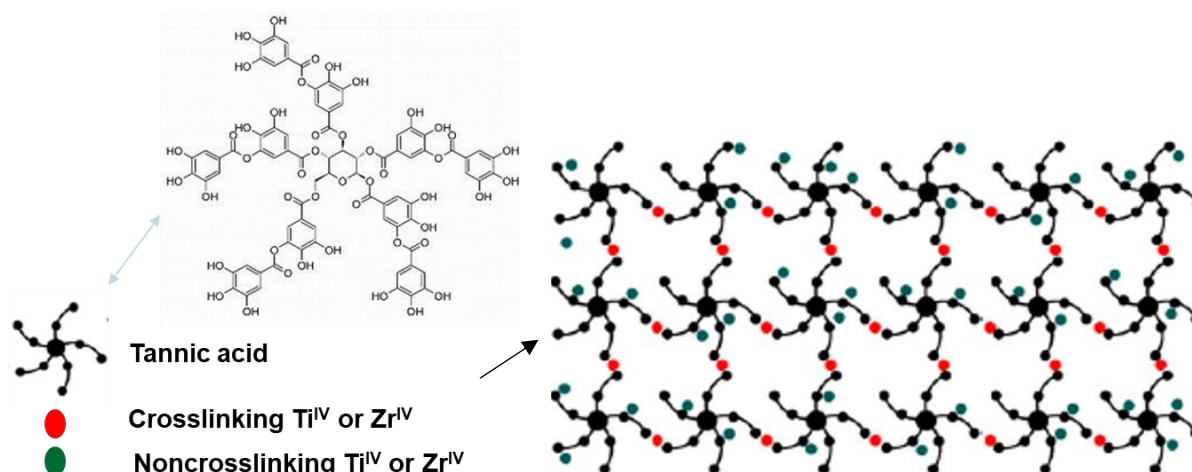


Figure 1: Typical structure model of coordination polymer based on acid tannic and Ti^{IV} or Zr^{IV} cation

In this study, we try to prepare several coordination polymers based on tannic acid as ligand and Ti^{IV} or Zr^{IV} as cations. By playing on the experimental parameters (nature of the metallic precursor, molar ratio Ligand/Metal, concentration, solvent), different hybrid materials were formed (gel, solid). After that, these materials are integrated as a binder in composite slurries based on Si/conductive additive/binder. The main measurements carried out on these slurries are: 1) viscosity measurement, to address the physical state of the materials, which may be related to the level of reticulation and / or the formation of coordination bonds, 2) settling tests, in order to evaluate the slurry stability and 3) Zeta potential measurements, to investigate molecular interactions in the electrode slurry. Galvanostatic cycling experiments were also conducted to determine the performances and cycling stability of these Si electrodes. Our final aim is to study the relationship between the structure of binder, the mechanical properties and the electrochemical performance.

Keys words: Si electrode, binder, coordination polymer, electrochemical performances

Caractérisation et simulation de systèmes de production et de stockage d'énergie électrique embarqués dans un drone solaire autonome

Mickaël Cosson^{a,b}, Ahmed Rhallabi^a, Philippe Poizot^a, Ludovic Arzel^a, Benjamin David^b

^a Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

^b XSun, 5 Route de la Croix Moriau, 44350, Guérande

Le monde du drone aéroporté autonome est au cœur des recherches ces dernières années. Le drone à voilure fixe, cependant, est le plus adéquat pour des missions sur de longues distances et de longues durées. ⁽¹⁾ La société XSun a pour objectif de concevoir et d'opérer des drones autonomes en décision, ainsi qu'en énergie, grâce à un système couplant la production photovoltaïque et un stockage électrochimique au moyen de batteries Li-ion. Cette grande autonomie rend possible des missions comme la détection d'anomalies sur des infrastructures d'importance telles que les lignes à haute tension ou encore les réseaux aériens de fluides (oléoducs, gazoducs) permettant ainsi de supplanter l'usage d'hélicoptères ou d'avions pour ce type de tâches. Le système énergétique étant le cœur du drone il est important de pouvoir le modéliser le plus fidèlement possible.

L'objectif de ce projet de recherche est de développer un modèle numérique simulant le fonctionnement de cellules solaires de type couches minces (III-V) en arséniure de gallium (GaAs), ainsi qu'un modèle représentant le comportement d'un système de stockage à base de batteries du type Li-ion. Ces deux modèles sont ensuite couplés et implantés dans un simulateur de gestion d'énergie pour prédire l'autonomie du drone. Les usages sont multiples : prédiction de missions suivant un plan de vol, design d'un couple batteries et cellules solaires pour vol en continu, diagnostic du drone après mission.

Le drone solaire (Figure 1) et son modèle énergétique se présentent sous forme de trois modules distincts mais travaillant ensemble : un module de *production photovoltaïque*, un module de *stockage électrochimique de l'énergie électrique* et enfin un module de *gestion* (Energy Management System ou EMS).

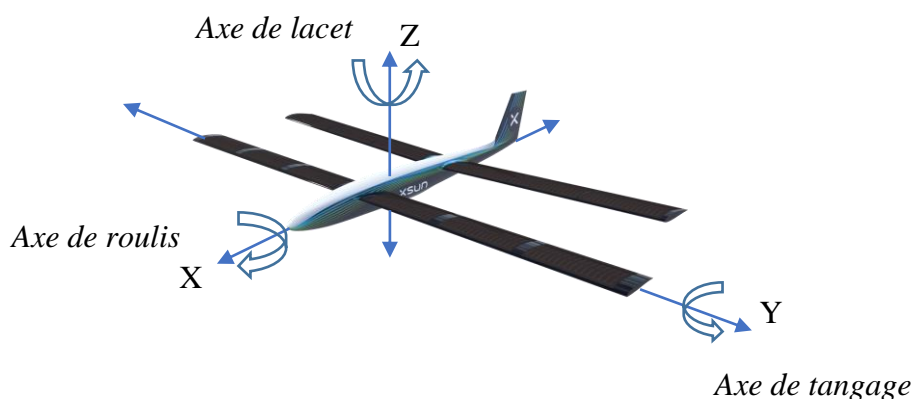


Figure 1 : Représentation du drone dans son repère présentant sa trajectoire

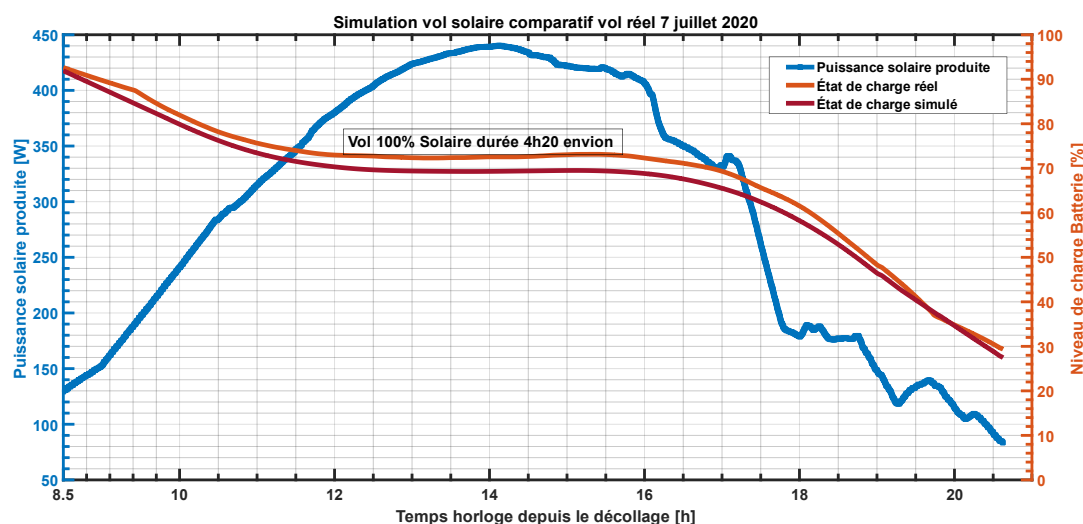
Le module photovoltaïque est composé d'un certain nombre de panneaux solaires en série et en parallèle. Un panneau étant composé d'un certain nombre de cellules solaires. Le modèle

équivalent sélectionné ici est le modèle simple diode. Un modèle couplant simplicité et facilité de mise en œuvre avec un temps de calcul très rapide. ⁽²⁾

Le module de stockage est composé d'un arrangement de cellule Li-ion en série et en parallèle de type 18650 suivant un montage 11P-6S. Le premier modèle développé est un modèle simpliste composé d'une capacité idéale. Un modèle plus détaillé est étudié également, le modèle à double polarisations permettant un bon compromis entre la fidélité dans les phases de charge ou décharge transitoires et la rapidité de calcul. ⁽³⁾

Une attention particulière a été apportée sur la mesure des caractéristiques électrochimiques réelles à l'échelle d'une cellule Li-ion 18650 avec étude de répétabilité. Une étude en cyclage a d'abord été menée dans l'optique d'isoler les paramètres du modèle équivalent électrique. En couplant des mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique avec des cycles de charge décharge à puissance constante, nous pouvons établir une table de vérité des paramètres du modèle équivalent avec le vieillissement de la batterie. Le même type de mesure sera faite sur un groupe de cellules en montage série-parallèle représentatif du pack pour parfaire le modèle. La Figure 2 présente la comparaison entre les données d'un vol réel et le même vol simulé grâce aux données d'entrée. Les entrées regroupent la production solaire, l'état de charge initiale de la batterie, le plan de vol suivant la trajectoire du drone. Le vol a duré de 8h30 à 20h30 pour un total de 12h. Les états de charge des batteries ainsi que la puissance solaire produite sont présentés. L'atterrissage est effectué avec 30% d'état de charge environ.

Figure 2 : Évolution de l'état de pack batterie Li-ion et de la puissance solaire



Ce simulateur rend possible l'étude du degré d'autonomie du drone solaire selon des plans de vol définis. Les études de caractérisation électriques des cellules photovoltaïques et du pack batterie utilisés dans le drone donneront accès à d'autres effets qui ont été négligés jusqu'à présent, comme l'impact du vieillissement des batteries. Ces nouvelles données permettront d'améliorer l'aspect prédictif du simulateur.

Références :

- (1) S. Norouzi Ghabi et al., Quadrotors unmanned aerial vehicles: a review, *International Journal on Smart Sensing and Intelligent Systems*, **9** (2016) 309.
- (2) V. Tamrakar, S.C. Gupta, Y. Sawle, Single-Diode PV cell modeling and study of characteristics of single diode and two-diode equivalent circuit, *Electrical and Electronics Engineering: an International Journal*, vol 4(2015) 13
- (3) T. Huria, M. Ceraolo, L. Lazzarino, J. Gazzari, R. Jackey, High fidelity Electrical Model with Thermal Dependence for characterization and Simulation of High Power Lithium Battery Cells, conference paper, *IEEE* (2012)

Conversion à l'état solide d'oxyde de métaux de transition lithiés en sulfates pour le recyclage des batteries Li-ion.

Lydia Hamitouche^{a,b}, Anne-Laure Rollet^{a,b}, Tiffany Phou^{a,b}, Ana Gabriela Porras Gutierrez^{a,b}, Denise Krulic^{a,b}, Nicolas Fatouros^{a,b}, Valérie Briois^c, Olaf Borkiewicz^d, and Damien Dambournet^{a,b}

^a Sorbonne Université, CNRS, Physico-chimie des électrolytes et nano-systèmes interfaciaux, PHENIX, F-75005 Paris, France

^b Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, 80039 Amiens cedex, France

^c Synchrotron SOLEIL L'orme des Merisiers, 91192, Gif-sur-Yvette Cedex, France

^d X-ray Science Division, Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, Argonne, Illinois 60439, USA

L'exploration de nouvelles méthodes de recyclage des batteries Li-ion usagées est indispensable pour faire face à la demande croissante d'éléments stratégiques et contribuer à réduire les impacts environnementaux liés à leur extraction. Outre les méthodes de recyclage existantes que sont la pyrométallurgie et l'hydrométallurgie^{1,2}, nous proposons une approche alternative permettant de convertir par une voie chimique les oxyde de métaux de transition lithié en produits sulfates solubles dans l'eau. Le processus comprend une réaction à l'état solide entre un matériau cathodique et le sel fondu d'hydrogénosulfate. Les hydrogénosulfates sont des réactifs ayant des propriétés acido-basiques et redox³. Dans notre étude, nous avons utilisé les hydrogénosulfates de potassium pour convertir les oxydes de métaux de transition lithiés en sulfates. Le traitement thermique du mélange à 400°C pendant 4h sous air du LiMO₂ (M=Co, Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3}, Ni_{0.82}Co_{0.15}Al_{0.03}...) induit la formation de la langbeinite K₂M₂(SO₄)₃ et des sulfates de potassium/lithium (*eq 1* cas LiCoO₂). Les produits à base de sulfate formées sont très solubles dans l'eau, ce qui permet la récupération des métaux d'intérêt par des méthodes de précipitations sélectives. Le mécanisme de réaction a été confirmé par un affinement Rietveld des données XRD du produit à base de sulfates (figure 1).

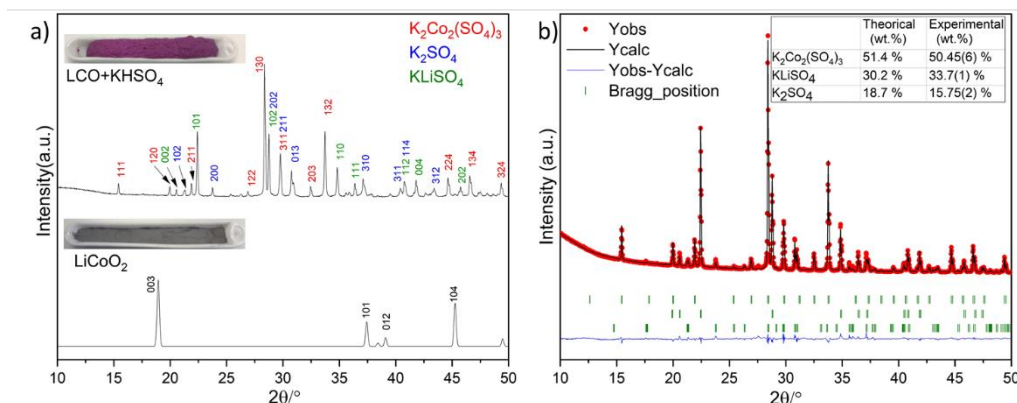
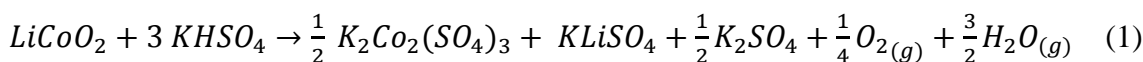


Figure 1 : a) Diffraction des rayons X du LiCoO₂ vierge et de l'échantillon traité thermiquement. b) Affinement Rietveld du XRD LiCoO₂/KHSO₄ après traitement thermique.

Pour comprendre les mécanismes chimiques intervenant lors de la conversion de LiCoO_2 en sulfates. La réaction $\text{LiCoO}_2/\text{KHSO}_4$ a été suivie par spectroscopie d'absorption des rayons X *in situ* effectuée au seuil K du cobalt, soit à 7709 eV. Au cours de l'expérience, le mélange $\text{LiCoO}_2 / \text{KHSO}_4$ a été chauffé de la température ambiante à 400°C. Les données sur la figure 2.a montrent un déplacement progressif du seuil d'absorption vers des énergies plus faible lors du traitement thermique, signifiant la réduction en continue du Cobalt. L'analyse de ces données par des méthodes chimiométriques a indiqué la présence de quatre composantes principales au cours de la réaction. Dans le but d'identifier les phases intermédiaires, nous avons préparé des échantillons traités thermiquement à des températures choisies correspondant à la gamme d'existence de ces composés (voir figure 2.b L'évolution du profil de concentration des composantes en fonction de la température). En utilisant la diffraction des rayon-X, on a identifié la nature de la CP1 et CP2 qui correspondent à une phase délithié du précurseur LiCoO_2 . Puis $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ se transforme en compétition en CP4 et CP3. La CP3 identifié par DRX comme $\text{Co}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$ apparait suit au changement de réactivité du milieu dû à la fusion des KHSO_4 . Ensuite CP3 est convertie en Cp4.

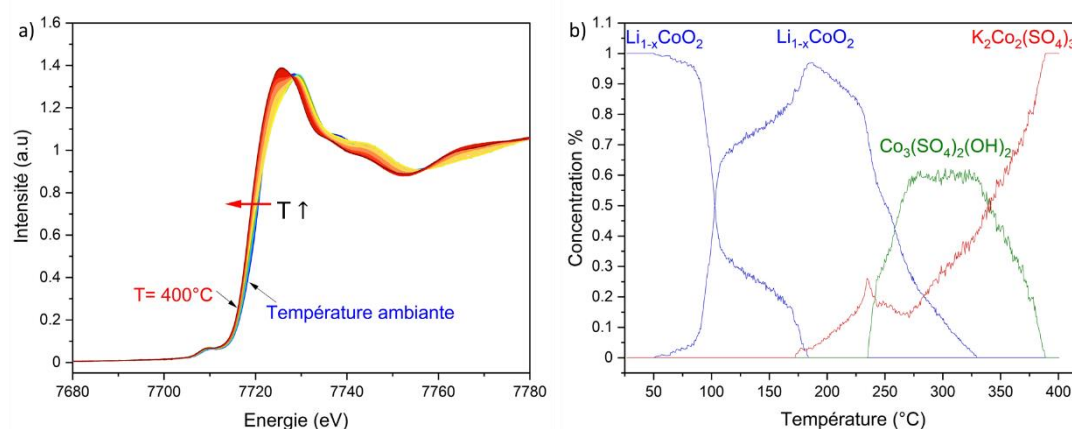


Figure 2 : a) Diffraction des rayons X du LiCoO_2 vierge et de l'échantillon traité thermiquement. B) Affinement Rietveld du XRD de LCO/KHSO_4 après traitement thermique.

En conclusion, Le traitement des d'oxyde de métaux de transition lithiés type LiMO_2 avec les hydrogénosulfate de potassium KHSO_4 en quantité stœchiométrique engendre la formation de produits à base de sulfate soluble dans l'eau. Cette approche a été vérifié sur les LiCoO_2 (LCO), $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC) et $\text{LiNi}_{0.82}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.03}\text{O}_2$ (NCA). Lors du traitement de LiCoO_2 avec les hydrogénosulfates de potassium, la réaction implique un échange ionique Li^+/H^+ entre LiCoO_2 et KHSO_4 lors de la formation de la phase délithié $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$. Par la suite, la fusion du KHSO_4 induit l'apparition d'une phase intermédiaire $\text{Co}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_2$ avant la conversion totale en $\text{K}_2\text{CO}_2(\text{SO}_4)_3$.

1. Brückner, L., Frank, J. & Elwert, T. Industrial Recycling of Lithium-Ion Batteries—A Critical Review of Metallurgical Process Routes. *Metals* **10**, 1107 (2020) p. 1107.
2. Shin, S. M., Kim, N. H., Sohn, J. S., Yang, D. H. & Kim, Y. H. Development of a metal recovery process from Li-ion battery wastes. *Hydrometallurgy* **79**, 172–181 (2005) pp. 172–181.
3. Le Ber, F. Electrochemical study in the molten sodium acid sulphate - potassium acid sulphate eutectic; Etude électrochimique dans l'eutectique fondu sulfate acide de sodium - sulfate acide de potassium (1964).

Formulation and electrode processing upscale of a cathode material modified by atomic layer fluorination

Xiaoyang Lu,^a Mohamed Baccour,^a Laure Monconduit,^{a,b} Nicolas Louvain^{a,b}

^a Institut Charles Gerhardt Montpellier, Université de Montpellier, CNRS, Montpellier (France).

^b Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, France

Atomic layer fluorination (ALF) is a technique that allows the chemical modification of a material surface with a minimal number of fluorine atoms yet giving rise to enhanced and augmented properties.¹⁻² We are working on electrode materials of Li-ion systems such as LTO, LCO, NCA, or LCP. Each ALF-modified material displays improved properties. We will focus here on NCA, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$, an intercalation compound. It could accommodate up to 0.8 Li^+ and has a higher specific capacity than LiCoO_2 (LCO), higher energy density, and is made for moderate rate applications.³ This limitation is mostly due to slow lithium diffusion. If the NCA could be used for high charge/discharge applications, it would lead to an incremental breakthrough in the industry.⁴⁻⁸ Surface protection of Li-ion cathode is instrumental to provide clean and efficient batteries in the near future. Today, most battery providers rely on expensive electrolyte additives. We propose a real working solution, with a $< 1 \text{ wt.}\%$ coating, that protects the electrode particle outer surface with F atoms.

The present study focuses on the electrode processing, from formulation to calendaring, of ALF-modified cathode materials and their electrochemical properties. It is an important step to thoroughly study the influence of the ALF-coating on battery life.

Our present objective is to develop the study of full Li-ion cells composed of ALF-modified cathodes and graphite-based anodes and demonstrate the impact of the surface protection on the overall performances of Li-ion battery cell.

The study of full Li-ion cells requires the preparation of formulated and calendared electrodes to provide repeatability and reproducibility of the measurements conditions and results. Nevertheless, the formulation and calendaring processes are not straightforwardly applicable and must be thoroughly studied for each material.

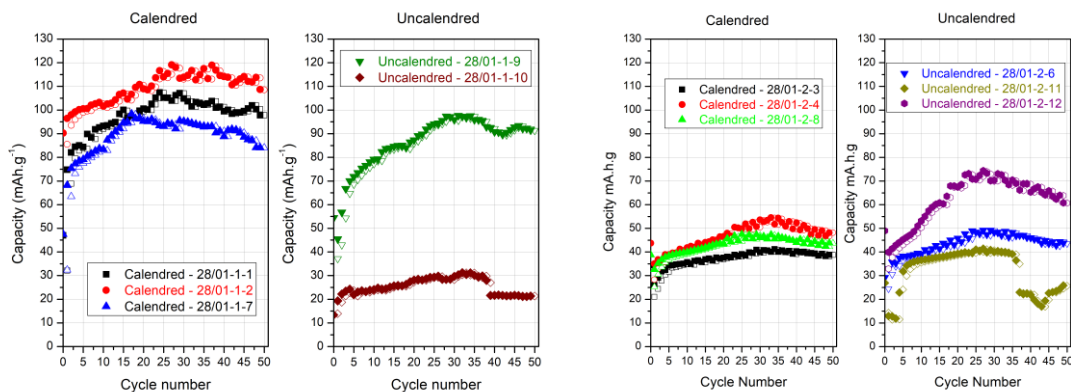


Figure 1: First galvanostatic results of calendared and uncalendared graphite electrodes

The Figure 1 displays the first galvanostatic results of calendared and uncalendared GRDH15-4 carbon-coated natural graphite formulated electrodes in half-cells. The experimental specific capacities are far from the expected 372 mA h g^{-1} for graphite, as the parameters are not yet optimized. The important point is that the calendared electrodes tend to present more homogeneous and less dispersed results. Most recent results on calendared anodes and ALF-modified NCA cathodes will be presented and discussed, and the impact of the fluorination process will be discussed and compared to the initial cycling tests (Figure 2).

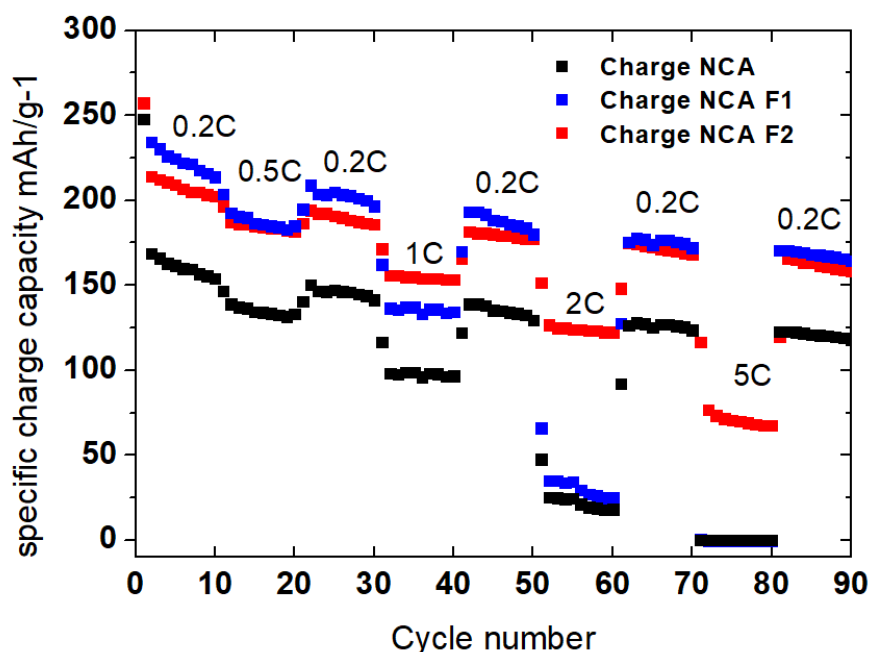


Figure 2. Galvanostatic cycling of NCA, NCA-F1, and NCA-F2.³

References:

1. Charles-Blin, Y.; Flahaut, D.; Ledeuil, J.-B.; Guérin, K.; Dubois, M.; Louvain, N.; Monconduit, L.; Martinez, H., *J. Electrochem. Soc.* **2019**, *166* (10), A1905-A1914.
2. Charles-Blin, Y.; Flahaut, D.; Ledeuil, J.-B.; Guérin, K.; Dubois, M.; Deschamps, M.; Perbost, A.-M.; Monconduit, L.; Martinez, H.; Louvain, N., *ACS Applied Energy Materials* **2019**, *2* (9), 6681-6692.
3. Charles-Blin, Y.; Louvain, N.; Monconduit, L.; Flahaut, D.; Martinez, H.; Guérin, K.; Dubois, M.; Deschamps, M., **2019**, *Submitted*.
4. Xia, S.; Li, F.; Cheng, F.; Li, X.; Sun, C.; Liu, J.-J.; Hong, G., *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165* (5), A1019-A1026.
5. Liu, C.; Qian, K.; Lei, D.; Li, B.; Kang, F.; He, Y.-B., *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6* (1), 65-72.
6. Xiao, P.; Lv, T.; Chen, X.; Chang, C., *Sci. Rep.* **2017**, *7* (1), 1408.
7. Kim, D. W.; Shiiba, H.; Zettsu, N.; Yamada, T.; Kimijima, T.; Sanchez-Santolino, G.; Ishikawa, R.; Ikuhara, Y.; Teshima, K., *Npg Asia Mater* **2017**, *9*, 10.
8. Wu, N.; Wu, H.; Liu, H.; Zhang, Y., *J. Alloys Compd.* **2016**, *665*, 48-56.

Alliages pour électrode négative de batteries Mg/S

Clément Pechberty^{a,b}, Lorenzo Stievano^{a,b} and Romain Berthelot^{a,b}

^a ICGM, UMR 5253 CNRS, Université de Montpellier, 2 place Bataillon, 34095 Montpellier, France

^b RS2E, FR3459 CNRS, HUB de l'Energie, 15 rue Baudelocque, 80039 Amiens, France

Les batteries Lithium-ion ont révolutionné le domaine du stockage de l'énergie. Elles sont aujourd'hui présentes dans la majorité de l'électronique portable, équipent les nouvelles générations de voitures électriques et sont également considérées pour le stockage stationnaire des énergies renouvelables. La production mondiale de batterie a explosé ces dernières années, et la demande sera encore croissante à l'avenir. Si la filière du recyclage se développe, on peut néanmoins craindre des problèmes d'approvisionnement ou de coûts de certaines matières premières (notamment le cobalt et le nickel rentrant dans la composition des matériaux d'électrode positive). Face à ce constat, il est donc important d'envisager une alternative à la technologie lithium-ion.

Parmi les systèmes dits « post-lithium », les batteries Mg-ion sont intéressantes. Le magnésium a théoriquement une capacité élevée, et son potentiel redox bas est compatible avec le design de batteries à haute densités d'énergie. Néanmoins, la difficile diffusion d'ions divalents (Mg^{2+}) dans les structures hôtes classiques des matériaux d'électrode positive (composés lamellaires ou polyanioniques) est un challenge¹. La solution pourrait être de considérer des électrodes positives à base de soufre, dont le processus électrochimique de conversion (menant dans ce cas aux sulfures MgS) offre là aussi théoriquement des capacités très élevées^{2,3}. De plus le soufre est un élément abondant et donc peu onéreux. La recherche fondamentale liée aux batteries Mg/S a débuté en 2011³. Les électrolytes utilisés doivent être compatibles avec le soufre électrophile, mais également éviter la passivation du magnésium. Les premières formulations proposées sont notamment les mélanges $Mg(HMDS)_2-AlCl_3$ ou $MgCl_2-AlCl_3$ dans des solvants éthers⁴. La présence de chlorures augmente la nature corrosive de l'électrolyte, ce qui ne convient pas à un transfert industriel. Très récemment, le groupe de Zhao-Karger a proposé des électrolytes à base d'alkoxyborate de magnésium, non corrosifs mais encore éloignés d'un transfert industriel.

Nous avons proposé en 2019 l'utilisation d'alliages pour remplacer le magnésium à l'électrode négative et ainsi pouvoir utiliser des électrolytes plus simples notamment à base du sel $Mg(TFSI)_2$ ⁵. Ceci découle du bon comportement électrochimique de certains éléments du bloc p (bismuth, étain, *etc.*) avec les ions magnésium⁶. Ce concept a été validé initialement avec l'alliage Mg_3Bi_2 comme électrode négative et un électrolyte $Mg(TFSI)_2/DME$ (Figure 1)⁷.

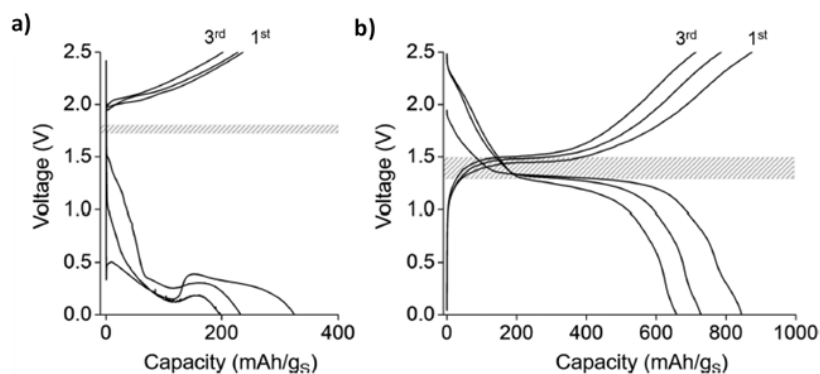


Figure 1 : Comparaison entre une batterie Mg/S (a) et Mg₃Bi₂/S (b) avec un électrolyte Mg(TFSI)₂/DME (cycle galvanostatique à C/20, électrode positive composite ACC/S⁵).

Notre objectif est maintenant d'améliorer le concept, en optimisant méthodiquement les différents composants : électrode négative, électrolyte et électrode positive. Nous présenterons ici une première évaluation des alliages Mg₃Bi₂, Mg₂Sn et Mg₂Pb préparés par mécanosynthèse, et la comparaison de leur comportement électrochimique dans un système le plus standardisé possible (*loading* d'alliage similaire, même électrolyte et même électrode composite soufre-carbone, etc.).

Références :

- (1) P. Canepa, G. Sai Gautam, D. C. Hannah, R. Malik, M. Liu, K. G. Gallagher, K. A. Persson and G. Ceder, *Chem. Rev.*, (2017), **117**, 4287.
- (2) X. Yu, M. J. Boyer, G. S. Hwang and A. Manthiram, *Adv. Energy Mater.*, (2019), **9**, 1.
- (3) H. S. Kim, T. S. Arthur, G. D. Allred, J. Zajicek, J. G. Newman, A. E. Rodnyansky, A. G. Oliver, W. C. Boggess and J. Muldoon, *Nat. Commun*, **2**, (2011), 427.
- (4) Z. Zhao-Karger and M. Fichtner, *MRS Commun.*, (2017), **7**, 770.
- (5) Z. Meng, D. Foix, N. Brun, R. Dedryvère, L. Stievano, M. Morcrette and R. Berthelot, *ACS Energy Lett.*, (2019), **4**, 2040.
- (6) F. Murgia, L. Stievano, L. Monconduit and R. Berthelot, *J. Mater. Chem. A*, (2015), **3**, 16478.
- (7) T. S. Arthur, N. Singh and M. Matsui, *Electrochem. commun.*, (2012), **16**, 103.

Remerciements : RS2E et ANR (JCJC Mistrale ANR-19-CE05-0013)

Modelling electrode materials for organic batteries

F. Lambert^{1,2}, Y. Danten³, C. Gatti⁴, C. Frayret^{1,5,6}*

¹ Université de Picardie Jules Verne, Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, UMR 7314 (LRCS)

¹ 15 rue Baudelocque, 80000 Amiens Cedex 1, France

² French Environment and Energy Management Agency (ADEME)

² 20, avenue du Grésillé- BP 90406 49004 Angers Cedex 01, France

³ Institut des Sciences Moléculaires, UMR CNRS 5255

³ 351 Cours de la Libération, 33405 Talence, France

⁴ CNR SCITEC, CNR Istituto di Scienze e Tecnologia Chimiche "Giulio Natta"

⁴ Sede Via C. Golgi, 19,20133 Milano, Italy

⁵ Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, HUB de l'Energie

⁵ 15 rue Baudelocque, 80039 Amiens, France

⁶ ALISTORE-European Research Institute, FR CNRS 3104, HUB de l'Energie

⁶ 15 rue Baudelocque, 80039 Amiens, France

As current batteries are consuming scarce materials and are toxic for the environment, organic electrodes could be good candidates to overcome these problems. In order to actively participate in the development of this type of redox-active materials made of abundant and environmentally friendly compounds, we have recently established a computational methodology able to relate structural and electronic features with electrochemical properties, and thus reveal the origin of the redox potential ranking among a set of substituted carbonyl-based compounds (1). Different functionalized *ortho*-quinones potentially extractible from biomass (through existing catechol systems) were studied according to this procedure, as a function of lithium (Li), sodium (Na) and magnesium (Mg) electrochemistry: *i.e.* 4-(hydroxymethyl)-1,2-benzoquinone (HMQ), dopamine-*o*-quinone (DOPA), 3-chloro-dopamine-*o*-quinone (Cl-DOPA), L-dopaquinone (L-DOPA), caffeoquinone (CQ) and indole-5,6-quinone (IQ) (Figure 1).

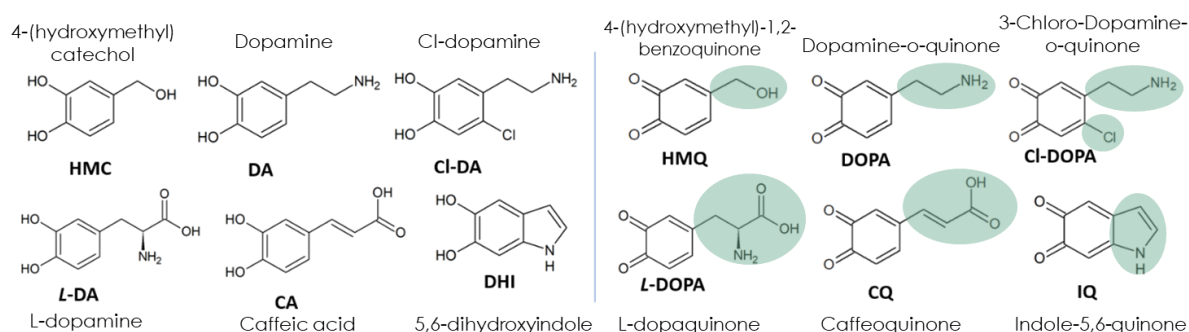


Figure 1: Catechol systems (left) and corresponding investigated *ortho*-quinones (right).

Among the set of studied compounds, Cl-DOPA and CQ exhibit a higher redox potential than other molecules whatever the reduction type (single or double) and the nature of the electrochemistry. Moreover, the nature of the counter-ion proves to have a significant impact on the redox potential with the following ranking observed for all systems: Mg > Li > Na. We first used molecular electrostatic surface potential (ESP) maps to account for the preferred location of metal ions (*i.e.* Li⁺, Na⁺, Mg²⁺) and this tool has proven to be very effective.

Additionally, the variations of electron delocalization indices (*i.e.* the harmonic oscillator model of aromaticity (HOMA) and the aromatic fluctuation index (FLU) descriptors) were useful to account for the variation of the quinoidic ring stability as a function of the reduction stage. They provide invaluable information, especially to rationalize the higher ranking of Li compared to Na or the differentiation between one- and two-electron processes. However, these quantities are in fact insufficient to fully account for the electrochemical ranking among the compounds or as a function of electrochemistry. To go further, we employed the global energy partitioning of the molecule into atomic or atomic group energy contributions which may shed light on the predominant and relative roles played by some moieties in the global stabilization/destabilization features or account for the eventual balance between some competitive effects during the electrochemical process. As already evidenced through Δ HOMA or Δ FLU trends, an important energetic stabilization for the ring was outlined. Furthermore, this procedure is more powerful since it allows to highlight the destabilization which is systematically brought by the quinonic oxygen atoms along with the stabilization/destabilization effect that can be ascribed to the functional group (FG). Finally, the electrostatic interactions were estimated and revealed their involvement in the higher redox voltage of Mg compared to Li.

Some key findings were evidenced : (1) single reduction involves higher redox potential values than double reduction, owing at least in large part to the higher extent of stabilization of the ring; (2) an upshift/downshift of the redox potential by switching from Li to Mg/Na electrochemistry was revealed regardless of the type of electrochemical process (either single (only between Li and Na in that case) or double); (3) different substituent effects were observed on the single/double reduction potentials and as a function of the type of electrochemistry, with significantly larger FG contribution to the two-electron redox potentials compared to the one-electron process in the case of Li electrochemistry; (4) the Δ E partitioning constitutes a robust approach to decipher the effects of combined functionalization or tuning of substituent effects (*e.g.* comparison of Cl-DOPA/DOPA on one hand and L-DOPA/CQ on the other hand).



Reference:

(1) F. Lambert, Y. Danten, C. Gatti, C. Frayret, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 22 (2020) 20212

Figure 2: Illustration of the strategy, specific tools and types of material considered in this work.

Towards innovative K-ion batteries

Laure Caracciolo^a, Romain Wernert^b, Emmanuel Petit^{b,e}, Grégory Gachot^{c,e}, Laurence Croguennec^{b,e}, Dany Carlier^{b,e}, Laure Monconduit^{d,e}, Lénaïc Madec^{a,e}, Hervé Martinez^{a,e}
^a CNRS/ UNIV Pau & Pays Adour/ E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux, UMR5254, 64000, Pau, France
^b ICMCB, Université de Bordeaux, CNRS UMR5026, F-33600 Pessac, France
^c LRCS, Université Picardie Jules Verne, CNRS UMR7314, 33 Rue Saint-Leu, 80039 Amiens, France
^d ICG-AIME, Université Montpellier 2, Pl. E. Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France
^e RS2E, CNRS FR3459, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex, France

In recent years, the demand for stationary energy storage systems has rapidly increased due to the energy transition. Indeed, renewable but intermittent energies (such as solar, wind) have grown considerably but do not meet the needs throughout the day. To tackle this issue, efficient and low-cost batteries are highly required. In that direction, potassium is a promising alternative to lithium as K i) is much more abundant than lithium in the earth's crust and concomitantly much cheaper ; ii) has a low redox potential in non-aqueous solvent so that high voltage is expected and iii) has the lowest Lewis acidity and desolvation energy (compared to Na⁺ and Li⁺), which should lead to higher ionic conductivity and faster electrode/electrolyte interface diffusion kinetics so that high power potassium-ion batteries (KIBs) are expected.¹

However, for the practical use of KIBs, high energy density cathode materials are required. In that direction, polyanionic compounds offer various structural frameworks working at high voltage. Among them, KVPO₄F showed reversible capacity up to ~105 mAh.g⁻¹ with an average discharge potential of ~4.3 V vs. K⁺/K with excellent rate performance.²⁻⁵ Moreover, KVPO₄F shows 4 distinct plateaus in both charge and discharge due to successive phase transitions.²⁻⁵ However, the exact electrochemical redox processes of K_xVPO₄F remains to be better understood, especially above 4.5 V (*i.e.* from x=0.5 to x=0), to further improve its electrochemical performance.

To fill this gap, the carbon-coating impact of the KVPO₄F material on the electrolyte reactivity and the polarization will first be presented. Then, the vanadium average oxidation state of K_xVPO₄F-C was followed upon charge/discharge in half cell using X-ray photoelectron spectroscopy. Importantly, it will be shown that the obtained results not only validate the occurrence of a redox process from x=0.5 to x=0 but also provide the extent of this process, which was never reported before. Also, a severe electrolyte degradation issue above 4.5 V was observed.^{3,6} An additional study carried out on other materials of the KVPO₄F_{1-y}O_y family also showed a very good correlation between XPS and XAS results, thus clearly demonstrating the contribution and relevance of XPS analyses in the understanding of redox phenomena in batteries.

Moreover, the electrolyte reactivity of K metal will be briefly discussed.

- 1 K. Kubota, M. Dahbi, T. Hosaka, S. Kumakura and S. Komaba, *Chem. Rec.*, 2018, **18**, 459–479.
- 2 S. S. Fedotov, N. R. Khasanova, A. S. Samarin, O. A. Drozhzhin, D. Batuk, O. M. Karakulina, J. Hadermann, A. M. Abakumov and E. V. Antipov, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 411–415.
- 3 K. Chihara, A. Katogi, K. Kubota and S. Komaba, *Chem. Commun.*, 2017, **53**, 5208–5211.
- 4 H. Kim, D. H. Seo, M. Bianchini, R. J. Clément, H. Kim, J. C. Kim, Y. Tian, T. Shi, W. S. Yoon and G. Ceder, *Adv. Energy Mater.*, 2018, **8**, 1–12.
- 5 H. Kim, Y. Ishado, Y. Tian and G. Ceder, *Adv. Funct. Mater.*, 2019, **29**, 1–8.
- 6 L. Caracciolo, L. Madec, E. Petit, V. Gabaudan, D. Carlier, L. Croguennec and H. Martinez, *J. Electrochem. Soc.*, 2020, **167**, 130527.

Utilisation de cathodes à base d'hydrocarbures pour l'amélioration de la cyclabilité de batteries Li-O₂

Yao Adaba,^a Laurent Castro,^b Philippe Poizot,^a Stéven Renault^a

^a Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel, IMN, F-44000 Nantes, France

^b TME - Toyota Motor Europe NV / SA, Research & Development 1, Hoge Wei 33 A, B-1930 Zaventem, Belgique

Les batteries Li-O₂ sont considérées comme l'un des meilleurs dispositifs potentiels pour le stockage de l'énergie à l'avenir, grâce à leur capacité théorique d'énergie très élevée pouvant atteindre 3600 Wh.kg⁻¹ et qui pourraient augmenter sensiblement l'autonomie des voitures électriques et alimenter des avions de ligne.^{1,2} Mais les applications pratiques de ce dispositif de stockage restent encore limitées par de nombreux verrous telles que les réactions parasites aux deux électrodes, la décomposition de l'électrolyte et surtout la surtension lors de la charge et de la décharge de la batterie. Récemment, dans la littérature, l'utilisation de médiateurs redox solubles dissous dans l'électrolyte ou insolubles incorporés dans l'électrode à air a été proposé afin de réduire cette surtension et d'éviter la formation de produits secondaires de décharges tels que le carbonate de lithium, l'hydroxyde de lithium, l'acétate de lithium, etc.

Lors de notre étude, nous avons incorporé des hydrocarbures tels que le pyrène, le coronène, le perylène et un allotrope du carbone (le fullerène) dans l'électrode à air comme médiateurs redox. Des électrodes à air ont été préparées en mélangeant ces composés avec un additif conducteur et un liant dans différentes proportions. Des batteries ont été assemblées en utilisant du LFP initialement préchargé comme contre-électrode et cyclées en présence d'oxygène pur et comparées avec des tests effectués sans médiateurs redox (Figures 1 et 2).

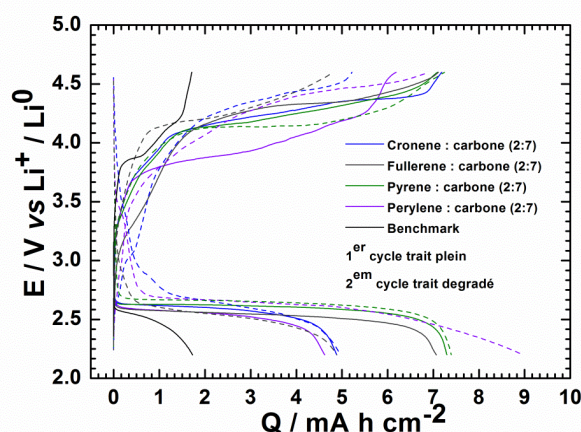


Figure 1 : Profil des 2 premiers cycles galvanostatiques à 0,2 mA.cm⁻² dans le TEGDME LiTFSI 1 M.

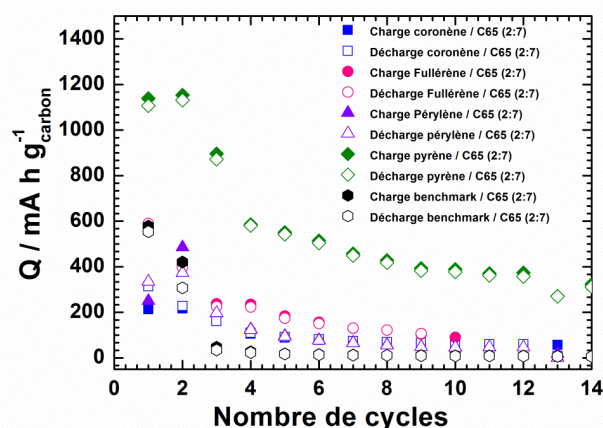


Figure 2 : Capacité gravimétrique du carbone en fonction du nombre de cycles.

Dans cette communication, nous montrerons que certains de ces médiateurs redox améliorent sensiblement les performances de batteries Li-O₂ par rapport à une expérience témoin (benchmark) que ce soit par l'amélioration des capacités réversibles observées ou par la diminution de la surtension. Différentes méthodes de caractérisations permettront également de démontrer que les produits formés lors du cyclage sont conformes aux mécanismes attendus (Figure 3).

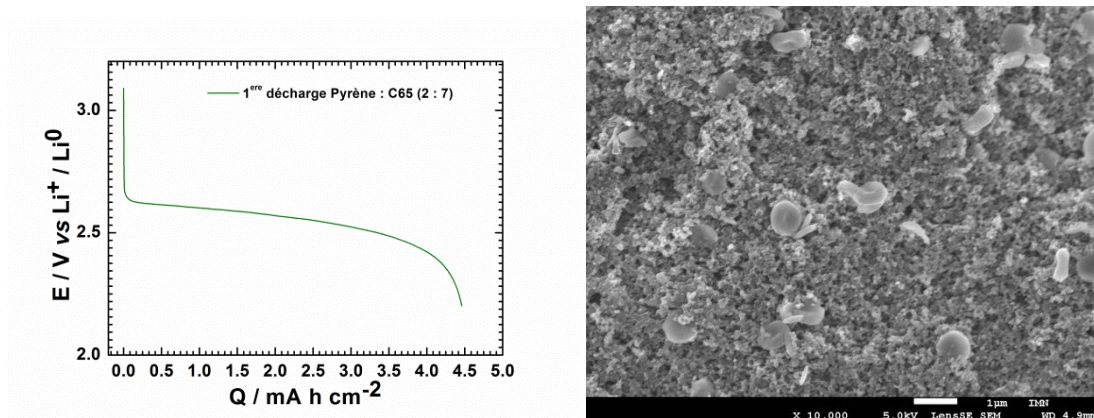


Figure 3 : Profil de la première décharge avec le pyrène comme médiateur redox (gauche) et photo par microscope à balayage électronique de l'électrode correspondante à l'issue de la première décharge (droite).

Références :

1. R. Black, B. Adams, L. F. Nazar, *Adv. Energy Mater.* 2, (2012), 801.
2. T. Nguyen, *ACS Cent. Sci.* 5, (2019), 1738.

Personne à contacter: yao.adaba@cnsr-immn.fr

Format souhaité : Communication.

Alcalino-terreux et lanthanoïdes intercalés dans le graphite : intérêt des réactions en milieu sels fondus

Inass El Hajj, Lucie Speyer, Sébastien Cahen, Philippe Lagrange,
Ghouthi Medjahdi, Claire Hérold

Institut Jean Lamour - UMR7198 - CNRS - Université de Lorraine
Campus Artem, 2 allée André Guinier, BP 50840, 54011 Nancy Cedex, France

Les faibles liaisons de van der Waals liant entre eux les plans de graphène permettent au graphite d'accueillir de nombreuses espèces atomiques ou moléculaires à l'intérieur de ses intervalles graphitiques. Les composés obtenus présentent une large gamme de propriétés physiques spécifiques. C'est ainsi que certains d'entre eux deviennent notamment supraconducteurs à basse température.

Ce travail vise à proposer une nouvelle voie de synthèse en recourant au milieu eutectique fondu LiCl-KCl, qui a déjà montré son efficacité lors de la préparation de composés d'intercalation binaires insérés à cœur tels que le composé de premier stade EuC_6 (1). Les expériences sont effectuées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon. Le métal étudié est dissous dans le mélange eutectique LiCl-KCl porté à 450°C , puis une plaquette de graphite pyrolytique est immergée dans ce milieu liquide. La réaction d'intercalation est menée dans des conditions de température et de durée bien déterminées. Les composés d'intercalation du graphite (CIG) ainsi formés sont caractérisés dans un premier temps par diffraction des rayons X (diffractogrammes $00l$ et $hk0$, cristal tournant).

Cette étude se concentre sur l'intercalation des alcalino-terreux, et en particulier du strontium et du baryum, en vue de synthétiser des composés binaires massifs destinés à réaliser leur étude structurale complète. Les CIG de premier stade ainsi obtenus sont particulièrement intéressants au regard de leur caractère supraconducteur qui se manifeste à des températures critiques de 1,65 K pour SrC_6 (2) et de 65 mK pour BaC_6 (3). Pour ces deux systèmes, une exploration systématique des conditions expérimentales (température, durée, quantité de métal dissous) a permis de préparer des composés binaires purs, intercalés à cœur. La figure 1 présente les diagrammes de diffraction X de leurs réflexions $00l$.

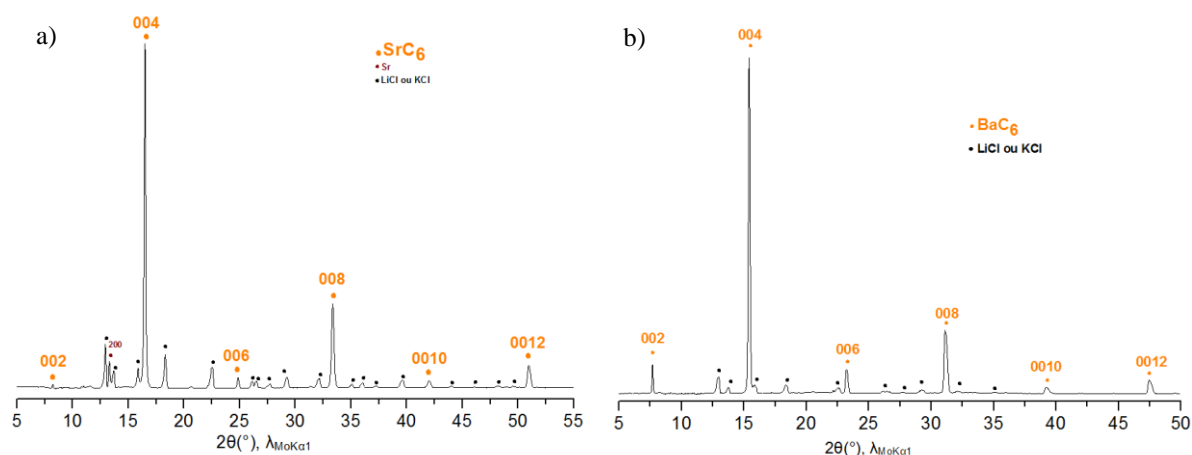


Figure 1 : diffractogrammes $00l$ des composés binaires de premier stade a) SrC_6 et b) BaC_6

Par ailleurs, en faisant varier les conditions expérimentales, de nouveaux composés à feuillets insérés poly-couches totalement inédits ont pu être mis en évidence. La détermination de leur composition chimique de même que celle de leur structure nécessiteront des investigations ultérieures. Le diffractogramme des réflexions 00*l* de l'un d'entre eux (obtenu à partir de baryum) est représenté sur la figure 2.

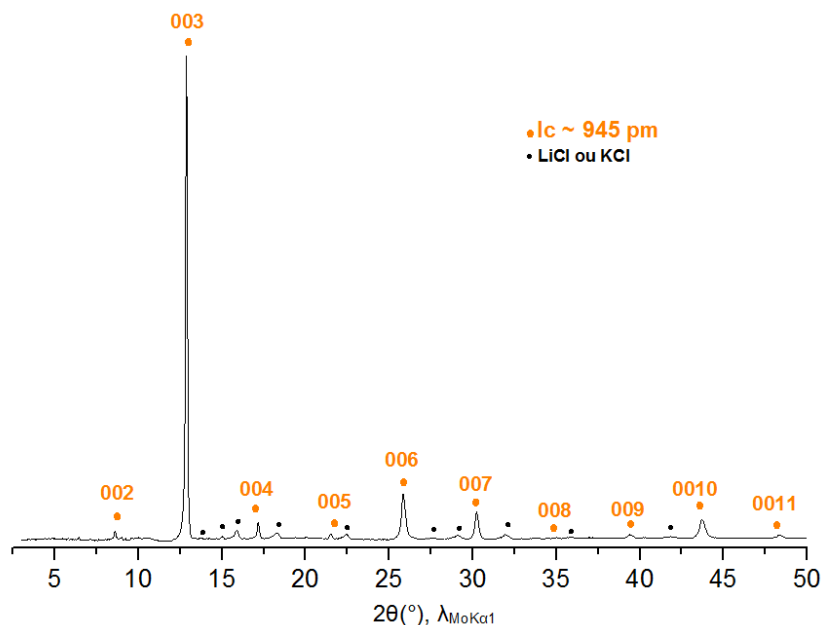


Figure 2 : diffractogramme 00*l* du composé à feuillets insérés poly-couches obtenu à partir du baryum

Enfin, différents essais ont été effectués avec les lanthanoïdes et en particulier l'ytterbium. Ils mettent d'ores et déjà en évidence la présence au sein des échantillons obtenus de domaines constitués de la phase YbC₆ pure.

Références :

- (1) M. Bolmont, S. Cahen, M. Fauchard, R. Guillot, G. Medjahdi, P. Berger, G. Lamura P. Lagrange, C. Hérold, *Carbon* 133 (2018) 379.
- (2) R. P. Smith, T. E. Weller, C. A. Howard, M. P. M. Dean, K. C. Rahnejat, S. S. Saxena, M. Ellerby, *Physica C* 514 (2015) 50.
- (3) S. Heguri, N. Kawade, T. Fujisawa, A. Yamaguchi, A. Sumiyama, K. Tanigaki, M. Kobayashi, *Phys. Rev. Lett.* 114 (2015) 247201.

Simulations par DFT de données XPS de phases MAX et MXènes

Florian Brette^a, Thomas Bilyk^a, Hanna Pazniak^a, Christine Canaff^b, Jérôme Pacaud^a, Stéphane Célièrier^b, Florent Boucher^c, Vincent Mauchamp^a

^a Institut Pprime

Boulevard M. et P. Curie Téléport 2 BP 30179 86962 Chasseneuil du Poitou-Futuroscope Cedex - France

^b Institut des Milieux et Matériaux de Poitiers (IC2MP)

Université de Poitiers, Bat B27, 4 rue Michel Brunet, TSA 51106, 86073 Poitiers Cedex 9 – France

^c Institut des matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS,

2 rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes Cedex 3 -France

Les MXènes sont des matériaux bidimensionnels, constitués de feuillets de carbures et/ou nitrures de métaux de transition, et obtenus par exfoliation de céramique nanolamellaires appelées phases MAX. Ces dernières cristallisent dans une structure hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ pouvant être décrite comme un empilement de n ($n = 1, 2$ ou 3) couches d'octaèdres MX (où M est un métal de transition et X est C et/ou N) intercalées entre des plans purs d'un élément A (Al ou Si dans notre cas). Du fait du processus d'exfoliation chimique de la couche A , les feuillets de MXènes résultants sont fonctionnalisés par différents groupements terminaux par réaction en solution ($T = -O, -OH, -F, -Cl$), donnant une composition $M_{n+1}X_nT_x$ (voir la figure 1-a). L'optimisation des propriétés de ces feuillets, à travers le contrôle de leur fonctionnalisation, est un enjeu majeur notamment dans le domaine de la conversion de l'énergie (1).

Dans ce contexte, la spectroscopie de photoélectron X (XPS) est une technique propice à la caractérisation de la fonctionnalisation de ces feuillets et de son impact sur leur structure électronique. Cependant, la complexité structurale et chimique des MXènes (désordre sur les groupements terminaux, distance variable entre les feuillets, etc.) et la présence d'impuretés (oxydes, fluorures) compliquent l'exploitation des signaux obtenus en XPS, conduisant à des divergences d'interprétation dans la littérature (2).

L'objectif de ce travail est de calculer les énergies de liaison (Binding Energy - BE) des niveaux électroniques de cœur dans les MXènes pour différentes fonctionnalisations, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) dans l'Approximation du Gradient Généralisé (GGA) (3) avec le code WIEN2k, un code tous électrons et potentiel complet (4). Notre intérêt se porte sur les MXènes de type $Ti_3C_2T_x$, les plus étudiés et les plus prometteurs à l'heure actuelle.

Deux méthodes de calcul des BE ont été utilisées et comparées. La première repose sur la différence des énergies totales entre deux calculs auto-cohérents correspondant respectivement à l'état fondamental et un état excité, *i.e.* en présence d'un trou de cœur sur le niveau électronique sondé (5). La seconde méthode est basée sur les états de transition de Slater et le théorème de Janak (6). Elle repose sur la détermination de la position en énergie du niveau électronique d'intérêt en considérant une occupation partielle de celui-ci. On montre que ces deux approches donnent des résultats très similaires, notamment pour l'étude des décalages chimiques.

Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de différents paramètres structuraux sur les BE calculées dans les phases MAX, l'idée étant d'étendre ensuite cette

approche aux MXènes. Nous concluons que pour le calcul des BE, il convient d'utiliser les paramètres de mailles expérimentaux et des positions atomiques relaxées par DFT.

Dans un deuxième temps, ce protocole de calcul a été appliqué aux MXènes. Nous observons que les interactions de type Van der Waals n'ont que peu d'influence sur les quantités observées, mais constatons en revanche des effets différenciés des groupements terminaux sur les BE. Les états 1s du carbone sont peu sensibles à la nature des groupements de surface, ce qui est en accord avec les spectres XPS expérimentaux. La position des états 2p du titane, elle, évolue avec la nature des groupements terminaux. Notre interprétation du décalage des états 2p du titane est cependant en désaccord avec celle donnée dans la littérature (voir figure 1).

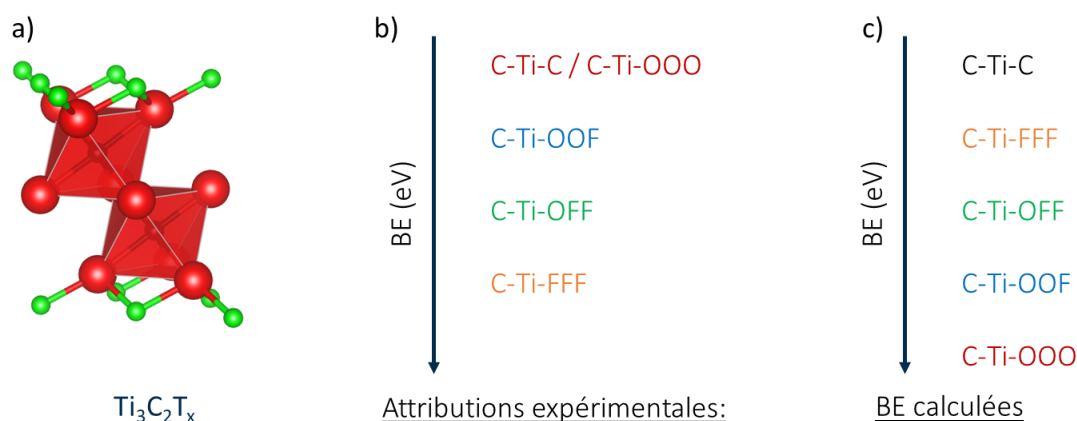


Figure 1 : a) Modèle structural de $Ti_3C_2T_x$; b) attributions des contributions aux spectres XPS expérimentalement, d'après (2) ; c) BE calculées dans les MXènes en fonction la nature des groupements de surface.

Expérimentalement, à mesure que la proportion en fluor augmente, les BE des états 2p des titanes sont attendus à une énergie plus profonde (voir figure 1-b). Cette interprétation est basée sur les différences d'électronégativités des groupements de surface et sur la comparaison à des données recueillies sur d'autres matériaux. À l'inverse, nos calculs montrent un décalage vers des énergies plus profondes quand la proportion en oxygène augmente à la surface des feuillets (voir figure 1-c). Ces résultats peuvent être interprétés par l'étude des charges portées par les atomes à l'aide de la méthode Bader. Ces différences d'interprétation entre l'expérience et la simulation semblent trouver leur origine dans la nécessité de considérer à la fois l'électronégativité des groupements terminaux et les évolutions des distances interatomiques au sein des feuillets MXènes. Ces effets couplés ne sont en général pas considérés dans l'interprétation des données expérimentales à partir de matériaux de référence, alors que les simulations démontrent qu'elles peuvent avoir un impact fort sur les valeurs des BE.

- (1) B. Anasori, M. R. Lukatskaya, Y. Gogotsi *Nature Reviews Materials* **2** (2017) 16098.
- (2) V. Natu, M. Benchakar, C. Canaff, A. Habrioux, S. Célièrier, M.W. Barsoum *Matter* **4**, 1-28 (2021)
- (3) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof *Physical Review Letters* **77** (1996) 3865.
- (4) P. Blaha, K. Schwarz, G. K. H. Madsen, D. Kvasnicka, J. Luitz, R. Laskowski, F. Tran, L. D. Marks *An Augmented Plane Wave + Local Orbitals Program for Calculating Crystal Properties*.
- (5) M. Walter, M. Moseler, L. Pastewka *Physical Review B* **94** (2016) 4.
- (6) J. F. Janak *Physical Review B* **18** (1978) 12.

Reversible proton insertion in nanostructured TiO₂ films

N. Makivić^a, K.D. Harris^b, J.-M. Tarascon^c, B. Limoges^a & V. Balland^a

^a Laboratoire d'Electrochimie Moléculaire, Université de Paris, UMR CNRS 7591, 15 rue J-A de Baïf, 75013 Paris

^b NRC National Institute for Nanotechnology, Edmonton, Alberta T6G 2M9, Canada

^c Chimie du Solide et de l'Energie, UMR 8260, Collège de France, 11 Place Marcelin Berthelot, 75231 Paris Cedex 05, France

The increase in the share of renewable and intermittent energies in the energy mix requires the implementation of energy storage devices at different scales that meet demanding criteria of economic and ecological sustainability.^[1,2] This is currently motivating the development of rechargeable batteries operating in mild aqueous conditions, which combine high conductivity, high safety and low cost, particularly the one based on an abundant charge carrier alternative to lithium ions.^[3]

In this context, it is worth noting that H⁺ as charge carrier received little attention, despite its small size facilitating rapid diffusion with a minimum of steric constraints. The study of H⁺ insertion and diffusion properties has been mainly limited to the NiOOH electrodes of alkaline NMH batteries. It is only very recently that the proton appeared as a massive insertion charge carrier over a range of hydrated (and mostly layered) metal oxides upon cycling in acidic aqueous electrolytes.

Here, we present a systematic analysis of the morphology and electrochemical charge storage properties of nanostructured amorphous and anatase TiO₂ electrodes in a mild aqueous buffered electrolyte. We demonstrate that both materials allow for reversible bulk proton insertion up to a maximal reversible gravimetric capacity of 150 mA·h·g⁻¹ associated to the following reaction:^[4,5]



We also show that the material crystallinity governs the energetics of the charge storage process, modelled by opposite short-range interactions in both phases, but has little effect on the interfacial charge-transfer rate as well as on the proton apparent diffusion coefficient, which is found one order of magnitude higher than that of Li⁺ in the same material. Finally, with both TiO₂ electrodes, reversible proton insertion allows to benefit from a gravimetric capacity as high as 95 mA·h·g⁻¹ at a high rate of 11 A·g⁻¹, outperforming the performances achieved with layered titanate films.

[1] D. Larcher, J. M. Tarascon, *Nat. Chem.* **2015**, 7, 19.

[2] X. Ji, *Energy Environ. Sci.* **2019**, 12, 3203.

[3] R. Demir-Cakan, M. R. Palacin, L. Croguennec, *J. Mater. Chem. A* **2019**, 7, 20519.

[4] Y.-S. Kim, S. Kriegel, K. D. Harris, C. Costentin, B. Limoges, V. Balland, *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 10325.

[5] Y.-S. Kim, K. D. Harris, B. Limoges, V. Balland, *Chem. Sci.* **2019**, 10, 8752.

Etude électrochimique et structurale de la réaction d'insertion du lithium dans le polymorphe γ' -V₂O₅

Jean-Pierre Pereira-Ramos¹, Rita Baddour-Hadjean¹, Marianne Safrany Renard¹

¹Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est-Université Paris-Est Créteil
Centre National de la Recherche Scientifique, UMR7182, 2 rue Henri Dunant 94320 Thiais

Le polymorphe α -V₂O₅ a été parmi l'un des tous premiers oxydes de métaux de transition à être identifié comme matériau d'intercalation du lithium [1]. Sa structure lamellaire est constituée d'un empilement de feuillets d'oxyde avec de faibles interactions de Van der Waals entre ces derniers. En outre, la présence de vanadium au degré d'oxydation 5+ permet d'obtenir des capacités spécifiques élevées proches de $\approx 150 \text{ mAh g}^{-1}$ (pour $0 < x \leq 1$ dans Li_xV₂O₅ dans la gamme de tension 3,5 V – 2,5 V) ou $\approx 300 \text{ mAh g}^{-1}$ (pour $0 < x \leq 2$ dans la gamme de tension plus étendue 3,5 V – 2,3 V). Le cyclage de α -V₂O₅ entre 3,5 et 2,3 V a permis d'identifier un autre polymorphe γ' -V₂O₅, présent en mélange avec la phase α après un cycle de décharge-charge, et responsable d'un gain en tension de 200 mV [2].

Nous avons exploité l'intérêt de disposer de ce polymorphe pré-déformé γ' -V₂O₅ qui conserve la structure en feuillets plissés de son précurseur γ -LiV₂O₅ à l'issue de l'oxydation chimique ou électrochimique de ce dernier (**Fig. 1a**). Cette caractéristique laisse entrevoir des variations structurales de plus faible amplitude que celles connues pour la forme α . De plus, des études DFT ont souligné l'intérêt des phases métastables vierges de tout cation M, obtenues par oxydation chimique des bronzes M_xV₂O₅ (M = Li, Cu, Ag) : un potentiel de travail plus élevé combiné à une énergie d'activation plus faible pour la diffusion cationique dans la structure ont été calculés [3-4].

Dans ce travail nous décrivons pour la première fois les principales caractéristiques structurales et électrochimiques de γ' -V₂O₅ dans un large domaine de composition ($0 \leq x < 2$) et de tension (4 V – 2,15 V) [5]. Le polymorphe γ' -V₂O₅ a été préparé par réaction d'oxydation chimique en solution du composé lithié γ -LiV₂O₅, lui-même issu d'une réaction de carboréduction tout solide. Les propriétés de cyclage ont été évaluées dans les domaines 4 V-2,4 V, 3,6 V-2,4 V et 4 V-2,15 V. L'empreinte électrochimique du composé fait apparaître deux étapes de réaction d'insertion bien réversibles à haut potentiel (3,58 V et 3,47 V) et deux autres à plus bas potentiel (2,42 V et 2,36V) séparées par une chute de potentiel de 1 V (**Fig. 1b**). Une capacité de 170 mAh g⁻¹ est obtenue à C/10 dans le domaine étendu 4 V – 2,15 V. L'étude structurale par diffraction des RX et spectroscopie Raman a permis d'établir le diagramme de phase du système γ' -V₂O₅/Li dans le domaine de composition $0 \leq x \leq 1,94$ dans Li_xV₂O₅. Les résultats obtenus permettent d'associer le profil de la courbe tension-composition (**Fig. 1b**) aux changements structuraux suivants : un premier domaine diphasique dans la région $0 \leq x < 0,4$ suivi par un domaine de solution solide étendu pour $0,4 \leq x \leq 1,4$, puis un second domaine diphasique dans la région $1,4 < x < 1,94$. La signature Raman de la phase la plus réduite ξ -Li_{1,94}V₂O₅, obtenue pour la première fois dans ce travail, indique un réarrangement structural important des feuillets au niveau atomique au cours de la transition γ -Li_{1,4}V₂O₅ \rightarrow ξ -Li_{1,94}V₂O₅ (plateau à 2,36 V). Les tests en cyclage montrent une baisse importante de capacité dans le domaine étendu 4 V-2,15 V incluant cette transition vers la phase ξ -Li_{1,94}V₂O₅. En revanche, une excellente rétention de

capacité est obtenue en se limitant au domaine de solution solide, avec des capacités stables de 120-185 mAh g⁻¹ dans les plages 3,6 V-2,4 V et 4 V-2,4 V, respectivement.

L'étude de la cinétique d'insertion électrochimique du lithium a été réalisée dans le domaine haut potentiel 3,5 V – 2,5 V, c'est-à-dire pour $0 < x \leq 1$ dans $\text{Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ [6]. Bien que très réversibles, ces deux premières étapes sont très sensibles à la densité de courant avec une capacité qui décroît de 145 mAh g⁻¹ à C/10 à 130 mAh g⁻¹ à C/2 et seulement 80 mAh g⁻¹ à 2C. Une étude par spectroscopie d'impédance complexe démontre qu'à partir de la mi-décharge (début du domaine de solution solide), malgré une diffusion plus élevée (**Fig. 2**) qu'en première partie (milieu biphasé), la cinétique de transfert de charge plus lente et l'impédance plus élevée de l'électrode pénalisent la « rate capability » du composé $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$. Le caractère fortement localisé de l'électron dans $\gamma\text{-LiV}_2\text{O}_5$ peut expliquer en partie ce résultat. Cependant, la taille de grain micrométrique (plusieurs μm) est également un facteur limitant que nos travaux récents ont permis d'optimiser.

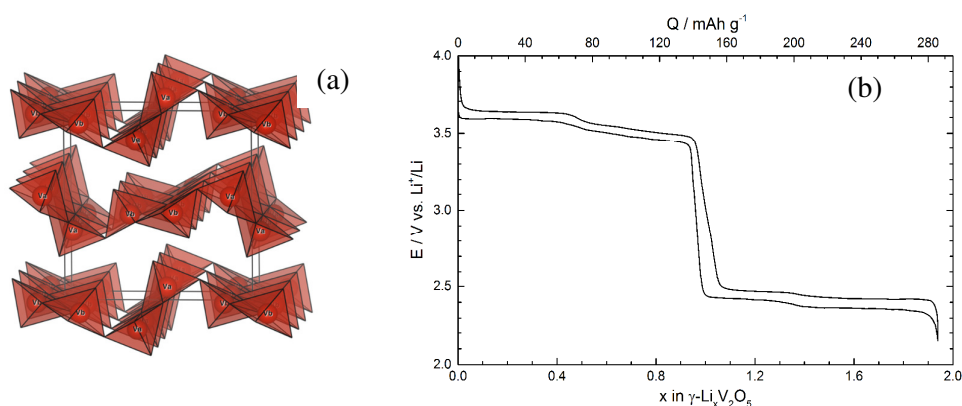


Figure 1 : Structure de $\gamma\text{-V}_2\text{O}_5$ (a) et premier cycle de décharge-charge à C/20 (b)

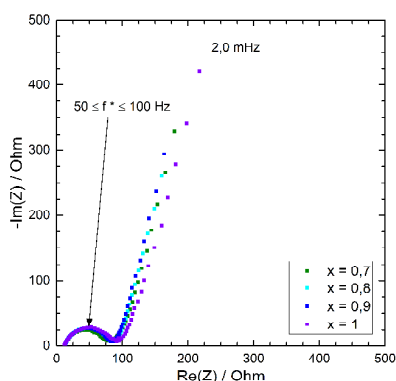


Figure 2 : Spectres d'impédance de $\gamma\text{-Li}_x\text{V}_2\text{O}_5$ $0.7 \leq x \leq 1$

References

- 1- M.S. Whittingham, Chem Rev. 104 (2004) 4271-4301.
- 2- J. M. Cocciantelli, J. P. Doumerc, M. Pouchard, M. Broussely, J. Labat, J Power Sources 34 (1991) 103-111.
- 3- A. Parija, D. Prendergast, S. Banerjee, ACS Appl. Mater. Interfaces 9 (2017) 23756-23765.
- 4- A. Parija, Y. Liang, J.L. Andrews, L.R. De Jesus, D. Prendergast, S. Banerjee, Chem. Mater. 28 (2016) 5611-5620.
- 5- R. Baddour-Hadjean, M. Safrany-Renard, J. P. Pereira-Ramos, Acta Materialia 165 (2019) 183-191.
- 6- R. Baddour-Hadjean, M. Safrany-Renard, J. P. Pereira-Ramos, J. Electrochem. Soc., 166 (2019) A3474-A3479.

Micro-supercondensateurs tout solide à base de ionogel

T. Guillemin^a, B. Bounor^a, A. Marie^a, C. Douard^a, K. Robert^b, B. Asbani^b,
C. Lethien^b, T. Brousse^a, J. Le Bideau^a

^a Université de Nantes, CNRS, Institut des Matériaux Jean Rouxel,
IMN, F-44000 Nantes, France

^b Institut d'électronique de microélectronique et de nanotechnologie (IEMN),
CNRS – Université Lille, 59652, Lille, France

L'Internet des Objets est amené à se développer rapidement via la miniaturisation des capteurs mais aussi des dispositifs de récupération d'énergie pour les rendre autonomes. Le caractère souvent variable de l'énergie récupérée pour alimenter ces capteurs rend l'utilisation d'un moyen de stockage de l'énergie indispensable. Ce moyen de stockage de l'énergie se doit d'être compact et durable pour répondre aux contraintes de miniaturisation et d'autonomie recherchées.

Les micro-supercondensateurs proposent une réponse adaptée à ces contraintes. En effet, ils sont reconnus pour leur densité de puissance élevée et leur longue durée de vie (1).

La capacité atteinte par un supercondensateur est proportionnelle à la surface de ses électrodes en raison du stockage capacitif des charges. Dans le cas d'un micro-supercondensateur dont la taille est limitée, un moyen d'accroître la capacité est d'augmenter la surface spécifique en utilisant des électrodes 3D. Une voie prometteuse est la micro-gravure de wafer de silicium (2). Des structures telles que les piliers creux peuvent être obtenues via cette technique, cela permet de multiplier la surface des électrodes du micro-supercondensateur jusqu'à 70 fois. Cette technique permet aussi d'obtenir des électrodes interdigitées, ce qui facilite l'assemblage du micro-supercondensateur (voir Figure 1 (a)).

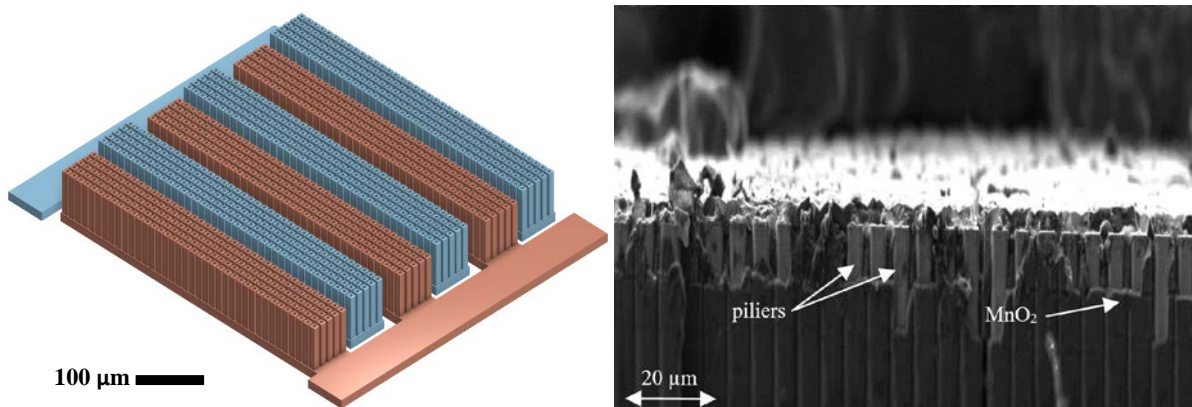


Figure 1 : (a) Schéma des électrodes microstructurées et interdigitées; (b) Image MEB des piliers recouverts de MnO₂

Face aux micro-batteries auxquelles ils sont souvent comparés, les micro-supercondensateurs accusent d'une densité d'énergie plus faible ; d'importants efforts ont été menés sur les matériaux d'électrode dans le but de l'améliorer. Le dioxyde de manganèse (MnO_2) permet de l'augmenter considérablement lorsqu'il est déposé en couche fine sur les électrodes (3). Le MnO_2 est un matériau pseudocapacitif : des réactions redox réversibles ont lieu à sa surface et sont assimilable à un caractère capacitif de par leur rapidité. Ce matériau peut être déposé de façon contrôlée et homogène sur les électrodes obtenues par micro-gravure par déposition électrolytique (voir Figure 1 (b)).

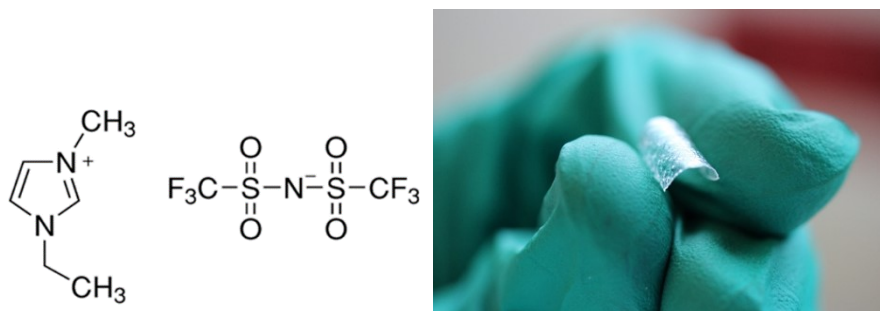


Figure 2 : (a) Schéma du liquide ionique 1-Ethyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide; (b) Ionogel à base de EMImTFSI (80%_w) et PVDF

L'utilisation d'un électrolyte solide est nécessaire pour répondre aux besoins de sécurité et durée de vie requis pour l'utilisation de ces micro-supercondensateurs dans le réseau de l'Internet des Objets. Les ionogels sont une catégorie d'électrolyte solide intéressante vis-à-vis de leur conductivité élevée (4). Ils sont constitués d'un réseau solide, ici le polymère polyfluorure de vinylidène (PVDF), dans lequel est confiné un liquide ionique. On dispose alors d'un électrolyte mis en forme comme un solide mais qui présente les propriétés de diffusion du liquide ionique.

Un liquide ionique est un sel liquide à température ambiante, celui utilisé ici est le 1-Ethyl-3-méthylimidazolium bis(trifluorométhylsulfonyl)imide (EMImTFSI) (voir Figure 2 (a)), dont la conductivité est proche de celle des électrolytes organiques utilisés habituellement. Mais ils ne sont pas sujets à la même volatilité et inflammabilité des électrolytes organiques. La proportion de liquide ionique dans les ionogels utilisés ici est de 80%_w, cela permet d'atteindre des valeurs de conductivité proches du liquide ionique non-confiné mais en ayant un caractère mécanique solide (voir Figure 2 (b)). La composition de ces ionogels peut être modifiée de différentes manières pour favoriser certaines de leurs propriétés (5). L'ajout d'ions lithium et sodium dans le liquide ionique permet par exemple d'améliorer la conductivité.

La combinaison des électrodes interdigitées et micro-gravées avec la pseudocapacité apportée par l'oxyde de manganèse et un ionogel comme électrolyte solide permet d'obtenir un micro-supercondensateur tout solide qui présente des performances intéressantes.

- (1) C. Lethien J. Le Bideau, T. Brousse, *Energy Environ. Sci.*, 12, (2019), 96-115
- (2) E. Eustache, C. Douard, A. Demortière, V. De Andrade, M. Brachet, J. Le Bideau, T. Brousse, C. Lethien, *Adv. Mater. Technol.*, 2, (2017) 1700126
- (3) E. Eustache, C. Douard, R. Retoux, C. Lethien, T. Brousse, *Adv. Mater. Technol.*, (2015) 1500680
- (4) M.A. Néouze, J. Le Bideau, P. Gaveau, S. Bellayer, A. Vioux, *Chem. Mat.*, 18, (2006), 3931-3936
- (5) A. Guyomard-Lack, J. Abusleme, P. Soudan, B. Lestriez, D. Guyomard, J. Le Bideau, *Adv. Energy Mat.*, 4, (2014), 1301570

Sélection et optimisation d'anodes silicium pour batteries tout-solide

Martine Grandjean^{a, b}, Mélanie Pichardo^{a, b}, Saravanan Karupiah^{a, b}, Cédric Haon^b, Pascale Chenevier^a

^a SYMMES, IRIG, CEA, CNRS, Université Grenoble Alpes
17 avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France

^b DEHT, LITEN, CEA, Université Grenoble Alpes
17 avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France

Dans le domaine du stockage de l'énergie, la technologie Lithium-ion est la plus répandue aujourd'hui sur le marché. Cependant, ses performances atteignent leurs limites. En effet, la quantité d'énergie à stocker devient de plus en plus importante et les matériaux utilisés dans ces batteries ne permettent pas d'obtenir une densité d'énergie plus élevée à l'heure actuelle. Ainsi, de nombreuses recherches portent sur le développement de nouveaux matériaux d'anodes tel que le silicium qui offre une capacité plus importante que celle du graphite, utilisé dans les batteries Lithium-ion : 3579mAh/g contre 372mAh/g vs Li/Li⁺^[1]. De plus, l'électrolyte liquide présent dans ces batteries peut engendrer des problèmes au niveau de la sécurité à cause des problèmes d'inflammabilité de l'électrolyte. Le développement des batteries tout-solide devrait permettre de diminuer ces risques.

Nos travaux portent sur la recherche de couples de matériaux silicium - électrolyte solide et sur la compréhension de la réactivité et des mécanismes de dégradation. Il existe deux types d'électrolytes solides inorganiques : les oxydes et les sulfures. Le choix s'est porté sur ceux à base de soufre car ils présentent des conductivités ioniques plus élevées et des propriétés mécaniques adaptées pour la formation d'une pastille par simple pressage^[2]. Les électrolytes solides sélectionnés sont des matériaux commerciaux à base de soufre : Li₆PS₅Cl (LPSCl) et Li₁₀SnP₂S₁₂ (SSE-10) qui possèdent respectivement une conductivité ionique de 9,3.10⁻⁴ S/cm et 1,0.10⁻³ S/cm (données fournisseur) à température ambiante. Contrairement au graphite, le silicium va former un alliage avec les ions lithium pouvant aller jusqu'à la formation de la phase Li₁₅Si₄. Cependant, lors de la formation de cet alliage, le silicium subit une expansion volumique de près de 300% qui engendre des dégradations importantes comme l'instabilité de la couche de passivation, la pulvérisation des particules de silicium et la délamination des électrodes. Il existe différentes techniques pour limiter ces défaillances, et l'une d'elles consiste à utiliser des particules de silicium de taille nanométrique^[3]. Ainsi, dans cette étude trois matériaux silicium ont été utilisés: des particules commerciales de silicium de taille micronique (SiMicro) (2-10µm), des particules commerciales de taille submicronique (SiSubmicro) (0,3µm) et des nanofils de silicium (SiNWs) (10nm) synthétisés au laboratoire par un procédé de croissance chimique. Pour étudier ces couples matériaux silicium – électrolyte solide, deux types de cellules ont été utilisé : des cellules souples « Pouch Cell » où les pastilles ont un diamètre de 13mm, et des cellules « 2.0 » où les pastilles ont un diamètre de 7mm. Ces dernières présentent l'avantage de ne pas exposer les matériaux à l'air, et aussi de pouvoir réaliser les mesures électrochimiques directement dans le système. Pour la fabrication des pastilles, l'électrolyte est d'abord pressé entre 90 et 255MPa selon le type de cellule pendant 3 minutes. Le composite à base de silicium (avec un ratio matière active : électrolyte solide : agent conducteur de 30 : 50 : 20) est ensuite ajouté d'un côté de la pastille d'électrolyte avec un collecteur de courant en acier inoxydable et l'ensemble est pressé entre 90 et 255MPa pendant 5 minutes. Enfin, une électrode constituée d'un alliage lithium-indium et un collecteur de courant sont ajoutés de l'autre côté, et l'ensemble est pressé entre 45 et 127MPa pendant 5

minutes. Les tests électrochimiques sont réalisés avec les équipements de mesure Biologic MPG2 et VMP3 à température ambiante. Les cyclages galvanostatiques limités en potentiel se passent entre -0.6V et 1V vs Li-In à un régime de cyclage C/50 et à une pression initiale entre 45 et 127MPa.

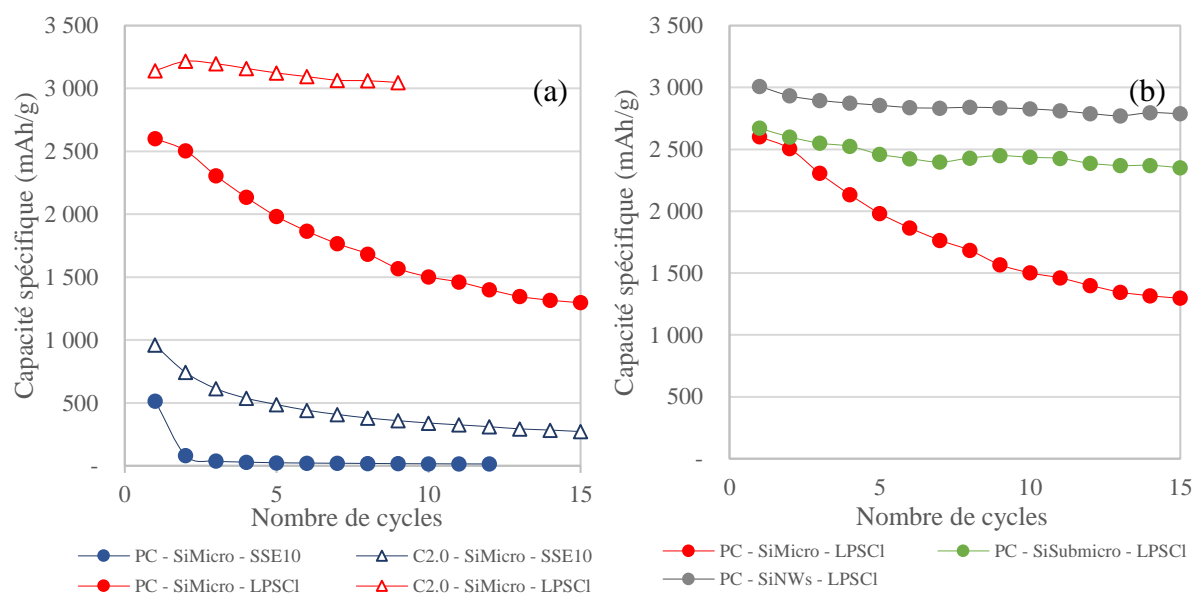


Figure 1 : (a) Comparaison de la capacité spécifique de charge en fonction du nombre de cycles pour les électrolytes SSE10 (bleu) et LPSCI (rouge) avec SiMicro en cellule souple « Pouch Cell » (rond) ou en cellule « 2.0 » (triangle) (b) Comparaison de la capacité spécifique en fonction du nombre de cycles pour les matériaux silicium SiMicro (rouge), SiSubmicro (vert) et SiNWs (gris) avec LPSCI en cellule souple « Pouch Cell »

Les premiers résultats présentés sur la figure 1 montrent tout d'abord une nette différence entre les deux électrolytes. En effet, en cellule « 2.0 » l'électrolyte LPSCI avec SiMicro permet d'obtenir une capacité spécifique de plus de 3000mAh/g contre moins de 1000mAh/g pour l'électrolyte SSE10. L'étude de ces électrolytes par spectroscopie électrochimique d'impédance (EIS) explique cette différence. En effet, la résistance due au transfert de charge et à la formation de la SEI est bien plus importante pour l'électrolyte SSE10. Cet écart entre les électrolytes est aussi visible avec les cellules souples « Pouch Cell », même si les capacités obtenues sont inférieures, et surtout diminuent plus rapidement. La différence entre les deux types de cellules s'explique par la plus grande polarisation du système « Pouch Cell ». En ce qui concerne les matériaux silicium étudiés avec LPSCI en cellule souple, les capacités initiales sont légèrement meilleures pour les nanofils de silicium, et quasiment identiques pour SiMicro et SiSubmicro, et dans tous les cas supérieures à 2500mAh/g. Après 15 cycles, la capacité spécifique de SiMicro a fortement diminué pour atteindre 50% de la capacité initiale. A l'opposé, les valeurs des capacités pour SiNWs et SiSubmicro restent stables après 15 cycles pour atteindre respectivement 93% et 88% de la capacité initiale. A ce stade de l'étude, nous manquons d'informations pour expliquer ces différences. Ces résultats seront donc par la suite complétés par d'autres outils de caractérisation comme par exemple de la microscopie électronique à balayage pour connaître l'organisation électrolyte / matériaux actifs / agent conducteur au sein de l'électrode composite avant et après cyclage.

(1) N. Nitta, F. Wu, J.T. Lee, G. Yushin, « Li-Ion battery materials : present and future », Mater. Today, vol.18, n°5, p.252-264, 2015

(2) M. Shoji, E. J. Cheng, T. Kimura, et K. Kanamura, « Recent progress for all solid state battery using sulfide and oxide solid electrolytes », J. Phys. Appl. Phys., vol. 52, n°10, p.103001, 2019

(3) J. W. Choi and D. Aurbach, Nat. Rev. Mater., 2016, **1**, 16013

Optimisation de nanocomposites pour électrode de supercondensateur préparés par exfoliation/réempilement d'oxydes lamellaires de Mn et de Co

Ronan Invernizzi^{1,2}, Jacob Olchowka^{1,2,3}, Alexia Lemoine⁴, Delphine Flahaut^{2,4}, Germain Vallverdu^{2,4}, François Weill¹, Liliane Guerlou-Demourgues^{1,2,3}

¹ CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UMR 5026, F-33600 Pessac, France.

² RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459, F-80039 Amiens Cedex 1, France.

³: Advanced Lithium Energy Storage Systems - ALISTORE (FRANCE) CNRS : FR3104F-80039 Amiens Cedex 1 - France

⁴ : Université de Pau et des Pays de l'Adour, IPREM/ECP (UMR 5254), Hélioparc, 2 av. Pierre Angot, 64053 Pau Cedex 9, France

L'intérêt pour les supercondensateurs (SC) est croissant ces dernières années en raison de leur très bonne densité de puissance, qui en font des systèmes de stockage complémentaires aux batteries. Cependant, la densité d'énergie des systèmes actuels (EDLC) est un point faible et doit être augmentée pour étendre le domaine d'application des supercondensateurs. Pour répondre à ce critère, le développement de supercondensateurs hybrides représente une voie très prometteuse (1). Ces derniers combinent la plupart du temps une électrode négative en carbone ayant un stockage capacitif pour conserver de bonnes performances de puissance et une électrode positive de type batterie ou pseudocapacitive pour augmenter la densité d'énergie. La phase birnessite δ -MnO₂, de par sa capacité théorique élevée (~300 mAh/g), apparaît comme un matériau prometteur pour les supercondensateurs, notamment grâce à son faible coût, son abondance élevée et son absence de nocivité environnementale. Néanmoins sa faible conductivité électronique impose de lui adjoindre un additif conducteur carboné pour permettre son application dans un système de stockage électrochimique à haut régime (2).

Dans ce contexte, l'obtention d'un matériau composite à base d'oxyde manganèse et de cobalt apparaît comme une voie prometteuse. Des études antérieures réalisées à l'ICMCB ont démontré que l'utilisation à l'électrode positive de nanocomposites mixtes Mn-Co préparés par exfoliation/réempilement de phase lamellaires est encourageante, notamment à des régimes élevés (3). Afin de poursuivre cette voie et de mieux comprendre cette synergie entre le manganèse et le cobalt, nous avons décidé de jouer sur les tailles et morphologies des matériaux initiaux afin d'obtenir une série de matériaux mixtes Mn-Co de nano-structurations variées. Ainsi les synthèses par exfoliation/réempilement ont donné lieu à une première série de matériaux mixte Mn-Co avec 3 morphologies différents de matériaux au manganèse ((i) MnO₂ voilaire V-MnO₂, (ii) MnO₂ plaquettaire P-MnO₂ et (iii) MnO₂ obtenu à haute température avec des plaquettes micrométriques HT-MnO₂) et une morphologie de plaquettes hexagonale pour le cobalt autour de 80 nm (β 3-H_xCoO₂). Les clichés TEM obtenus (figure 1) sur cette première série de matériaux mixtes Mn-Co attestent du succès du réempilement avec 3 morphologies bien distinctes pour les matériaux finaux : des nano-objets en forme de voiles (Mn) V-MnO₂/β₃, de large feuillet de plusieurs centaines de nm (Mn) pour HT-MnO₂/β₃, et de très grandes plaquettes de l'ordre de 500-600 nm (Mn) pour P-MnO₂/β₃.

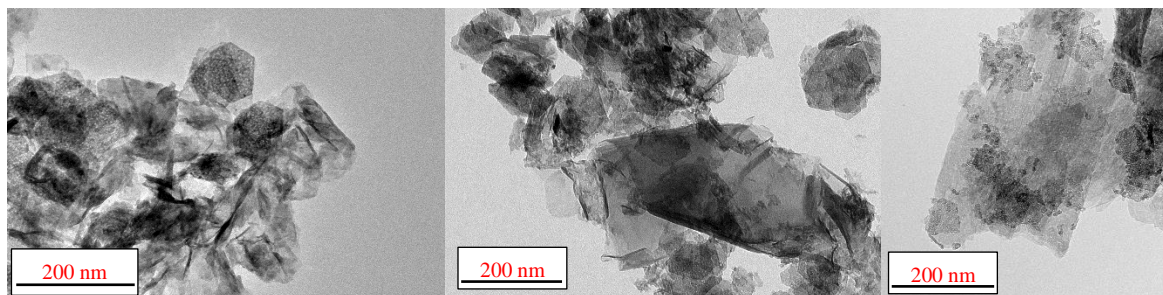


Figure 1 : Clichés TEM des phases réempilées V-MnO₂/β₃ (gauche), HT-MnO₂/β₃ (milieu) et P-MnO₂/β₃ (droite)

Pour chaque matériau, les analyses DRX et ICP confirment la signature des précurseurs au manganèse et au cobalt ainsi que le ratio choisi pour les matériaux réempilés (ratio molaire Mn/Co=3). Finalement les expériences de cyclage galvanostatique et de voltamétrie cyclique révèlent d'une part que la capacité des matériaux finaux est stable sur la durée, et d'autre part que la capacité des matériaux réempilés est supérieure à la capacité théorique moyennée des matériaux réempilés (capacité calculée grâce aux capacités des précurseurs). Cette différence de capacité démontre qu'il existe un effet de synergie entre le cobalt et le manganèse pour les matériaux réempilés, et la meilleure morphologie est la combinaison V-MnO₂/β₃ notamment à haut régime (figure 2).

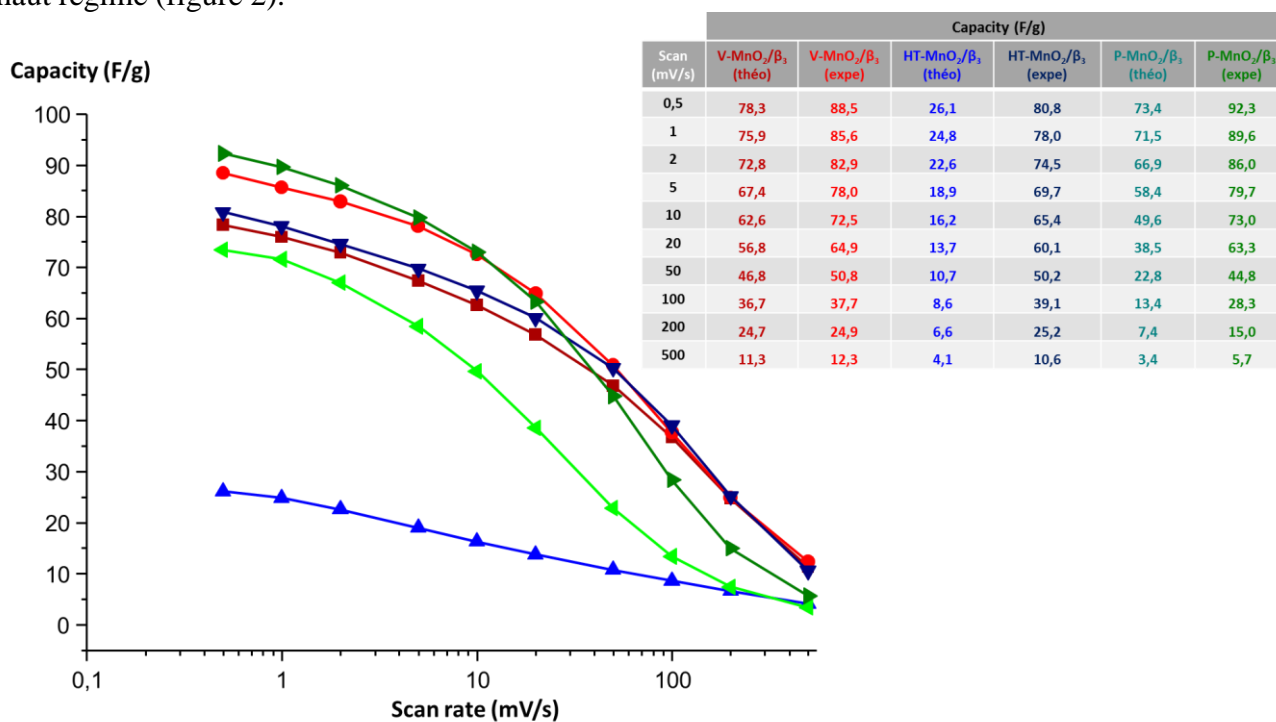


Figure 2 : Capacités théoriques et expérimentales des matériaux réempilés à différentes vitesses de balayage et tableau récapitulatif des capacités en fonction de la vitesse de balayage

- (1) M. Salanne, B. Rotenberg, K. Naoi, K. Kaneko, P. L. Taberna, C. P. Grey, B. Dunn and P. Simon, *Nat. Energy*, 1, 2016, 16070
- (2) Zhu, S. et al. *Nanoscale Advances*, 2, 37-54 (2020)
- (3) C. Tang et al., *ACS Appl. Energy Mater.* 2019, 2, 11, 7832–7842

Multicationic oxides as electrode materials for electrochemical capacitors: a study of Fe_2WO_6 in mild aqueous conditions

Julio César ESPINOSA-ÁNGELES^{a, b}, Olivier CROSNIER^{a, b}, Eric QUAREZ^a, Christophe PAYEN^a, Moulay Tahar SOUGRATI^{b, c} and Thierry BROUSSE^{a, b}

^a Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), CNRS - Université de Nantes
44300 Nantes, France

^b RS2E, French Network on Electrochemical Energy Storage (Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie) CNRS FR 3459
80039 Amiens Cedex, France

^c Institut Charles Gerhardt Montpellier-UMR 5253 CNRS - Université Montpellier 2
34095 Montpellier, France

Electrochemical capacitors fill the gap between high energy density and high power storage devices. Within this matter EDLCs, Electric Double Layer Capacitors, which store charge electrostatically, are the most studied using most of the time carbon based materials. They present an excellent performance concerning specific capacitance and cyclability, capable to undergo up to one million of cycles¹. However, these materials present a low density, due to the activated carbon, making them unsuitable for applications where a high volumetric capacitance is required. For this special scope, high-density multicationic oxides present a reliable advantage over the normal carbon based materials².

Iron tungstate, Fe_2WO_6 , was successfully synthesized by ceramic and polyol-mediated route³. The material obtained underwent different heat treatments in order to improve a crystalline structure. Afterwards, the different samples were characterized by X-ray diffraction, Scanning and Transmission Electron Microscopy, Energy dispersive X-ray spectroscopy, Mössbauer Spectroscopy and BET surface area. Figure 1 shows the evolution of the crystallinity by XRD while heating up the sample. It was found that around 600 °C the crystalline phase begins to appear, this sample was chosen to be studied by TEM displaying an agglomeration of several small particles creating a pile of aggregates.

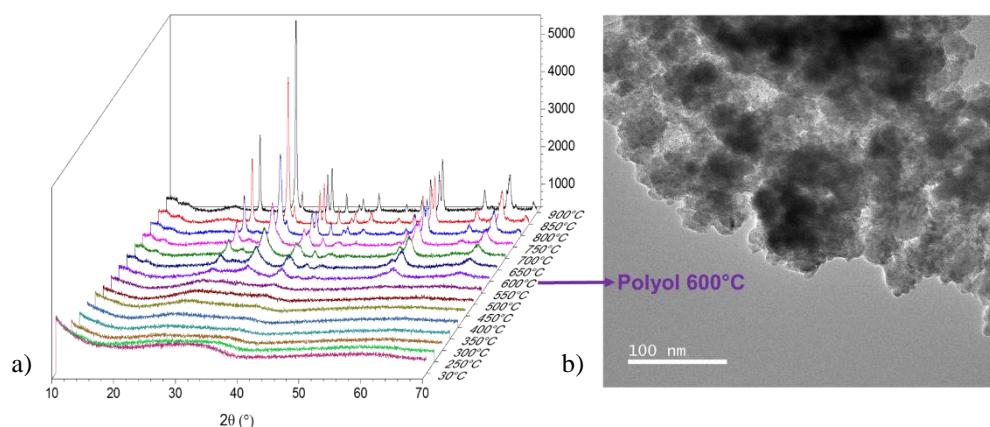


Figure 1: a) XRD under temperature showing the growth of the crystalline phase around 600 °C. b) Pile of aggregates of smaller particles of the sample polyol 600 by TEM.

Fe_2WO_6 was used to prepare a composite electrode to be studied in a three electrode set up in aqueous LiNO_3 5M by cyclic voltammetry from -0.6 V to 0 V (vs Ag/AgCl as the reference electrode). The results showed a compromise between the specific surface area, the particle size, morphology and crystal structure that have a direct effect in the final electrochemical performance of the material. The sample synthesized using the polyol method, and heated up to 600°C achieved the best performance. A classic quasi-rectangular voltammogram was observed (see figure 2a), confirming thus a pseudocapacitive behavior where the iron cations onto the surface of the material interact with the cations in the electrolyte to carry out fast and reversible faradic reactions.

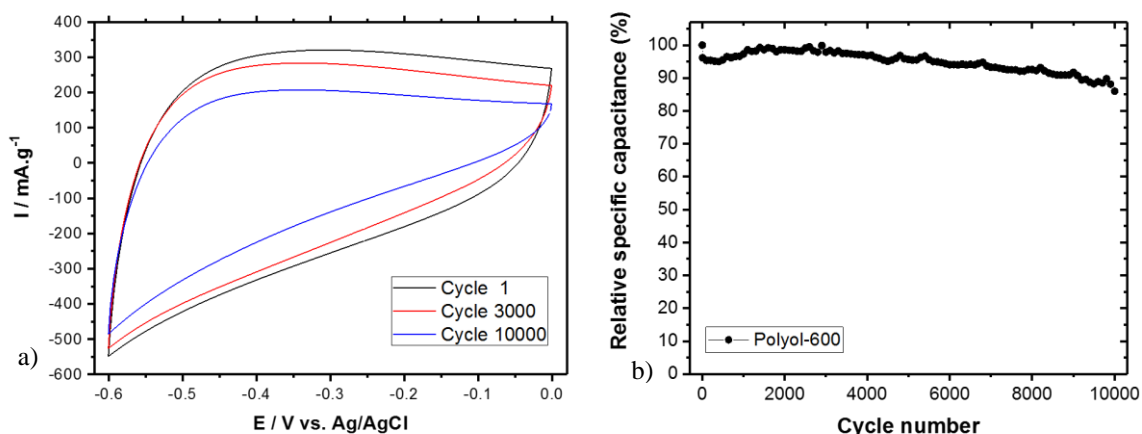


Figure 2: a) Cyclic voltammogram of Fe_2WO_6 of polyol 600 at 20 mV s^{-1} in LiNO_3 5M electrolyte showing the different voltammograms after the 3000th and the 10000th cycle and b) Cyclability of Fe_2WO_6 polyol 600 at 20 mV s^{-1} showing a really good stability up to 10000 cycles.

In this work, Fe_2WO_6 material is studied for the first time as a negative electrode material for electrochemical capacitors operating in aqueous electrolyte. A specific capacitance of 38 F g^{-1} at 2 mV s^{-1} , corresponding to a volumetric capacitance of 260 F cm^{-3} , three times higher than activated carbon $\sim 80 \text{ F cm}^{-3}$, has been achieved. Moreover, this material exhibited the best stability upon cycling, 10000 cycles at 20 mV s^{-1} (see figure 2b).

References

- (1) P. Simon and Y. Gogotsi, Nature Materials. 7 (2008) 845.
- (2) O. Crosnier, N. Goubard-Bretesché, G. Buvat, L. Athouël, C. Douard, P. Lannelongue, F. Favier and T. Brousse, Current Opinion in Electrochemistry. 9 (2018) 87.
- (3) N. Goubard-Bretesché, O. Crosnier, C. Payen, F. Favier and T. Brousse, Electrochemistry Communications. 57 (2015) 61.

Liste des présentations par affiche

P1 - Effet de l'acide borique sur la déposition du nickel dans le bain de Watts

Amel Boukhouiete, Nour El Houda Sobhi, Juan Creus

P2 - Etude de la réactivité entre un matériau d'électrode positive de type spinelle $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ et un électrolyte solide céramique $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ développés pour l'application batterie tout solide

Gwenaëlle Courbaron, U-Chan Chung, Nathalie Delpuech et Laurence Croguennec

P3 - Famille $\text{A}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ avec $\text{A}=\text{H}, \text{Li}, \text{Na}, \text{K}$: insertion et échange ionique

J. Jean, A. Neveu, P. Boullay, V. Caignaert et V. Pralong

P4 - Implantation de défauts et l'étude de leurs influences sur les propriétés électrochimiques du Nitrure de Vanadium

Etienne Le Calvez, Kevin Robert, Olivier Crosnier, Christophe Lethien, Thierry Brousse

P5 - Intercalation à coeur du strontium dans le graphite en milieu fondu LiCl-KCl

Inass El Hajj, Lucie Speyer, Sébastien Cahen, Philippe Lagrange, Ghouti Medjahdi, Claire Hérold

P6 - Nouveaux matériaux d'électrode positive pour batteries K-ions

Erwan Chandler, Lorenzo Stievano et Valérie Pralong

P7 - Nouveaux oxydes lamellaires de type Na_xRhO_2 : de la batterie au matériau

Marie Guignard, Louisiane Verger, Francois Fauth

P8 - Nouveaux oxydes lamellaires riches en lithium comme matériaux d'électrode positive pour batterie lithium-ion

Valentin Saibi, Laurent Castro, Marie Guignard, Claude Delmas

P9 - Structure et propriétés des phases $\text{KVPO}_4\text{F}_y\text{O}_{1-y}$ de structure KTP comme électrodes positives pour batteries potassium-ion

Romain Wernert, Long H.B. Nguyen, Emmanuel Petit, Paula Sanz-Camacho, Antonella Iadecola, Lorenzo Stievano, Laure Monconduit, Dany Carlier, Laurence Croguennec

P10 - Structured catalyst in layered hydroxide materials for selective CO₂ electroreduction reaction

Juan Sebastian Aguirre-Araque, Christine Mousty, Vanessa Prévot, Cyrille Costentin, Sylvie Chardon, Guillaume Rogez

P11 - Synthèse d'oxydes lamellaires hautes performances à base de Ni, Mn et Co : élaboration d'un procédé industriel et application à l'électrode positive d'un accumulateur Li-ion

André Oliveira, Nicolas Parisse, Isabelle Génois, Bernard Haye, Julien Sourice, Sophie Cassaignon

P12 - The effect of substitution for vanadium on the structure and electrochemical performance of Na₃V₂(PO₄)₂F₃

Jacob Olchowka, Long Nguyen, Paula Sanz Camacho, Dany Carlier, Christian Masquelier et Laurence Croguennec

P13 - Vibration des cations métalliques insérés dans une structure birnessite

Romain Coustel, Erwan André, Pierrick Durand, Cédric Carteret, Christian Ruby, Damien Cornu

Effect of Boric Acid on Nickel Deposition from Watts Bath

Effet de l'acide borique sur la déposition du nickel dans le bain de Watts

Amel Boukhouiete^a, Nour El Houda Sobhi^b, Juan Creus^c.

^a Laboratoire de Métallurgie Physique et Propriété des Matériaux,
^a Université Badji-Mokhtar, Annaba, Algeria.

^b Laboratoire sciences et techniques de l'eau et environnement

^b Université Mohamed Chérif Messaadia - Souk-Ahras, Algeria.

^c Laboratoire LaSIE

^c Université de La Rochelle, 17042 La Rochelle, France.

Dans le présent travail nous nous sommes intéressés à l'élaboration des revêtements de nickel par électrodéposition, en portant une attention particulière à l'influence des paramètres opératoires sur les propriétés des dépôts (densité de courant, température, courant pulsé). Afin de contrôler au mieux la pureté des dépôts, nous avons choisi, de ne pas incorporer d'additifs à nos bains. Le bain d'électrodéposition est un bain classique de Watts dont la composition est reportée dans le tableau 1.

Tableau 1 : composition du bain de l'électrodéposition

Composé	Concentration (g/l)	Pureté/Provenance
NiSO ₄ .7H ₂ O	300	Pour analyse >99,0% (Fluka)
NiCl ₂ .6H ₂ O	45	Pour analyse >98% (Rdh)
H ₃ BO ₃	45	>99,5(Labosi)

Dans un premier temps, nous avons choisi d'aborder ce travail par l'étude du bain d'électrodéposition par voltamétrie cyclique afin d'obtenir une meilleure compréhension des mécanismes se produisant à la surface de l'électrode.

Par comparaison des courbes de voltamétrie cyclique avec et sans agitation de la figure 1, nous constatons qu'il y a peu de différences ce qui suggère que la diffusion des espèces a peu d'influence sur la cinétique de déposition du nickel. Ce qui nous permet de déduire que la cinétique de déposition du nickel est régie par le transfert de charge qui est alors l'étape cinétiquement limitante. Il a été établi que le pic de réduction du nickel correspond

simplement au changement de pente de la courbe cathodique du voltammogramme c.à.d. vers $-0.8V$. Le second pic observé vers les valeurs de potentiel plus négatives $-1.7V/ ECS$ est associé à la réaction d'évolution du dihydrogène, donc la réduction du proton est déplacée vers des valeurs plus cathodiques ce qui laisse supposer que la réduction du nickel se produit avant la réaction la réaction d'évolution du dihydrogène. Ce phénomène a été attribué à la présence de l'acide borique dans le bain qui joue le rôle surfactant en inhibant l'adsorption de certaines espèces lors de l'électro-croissance du film de nickel[1,2].

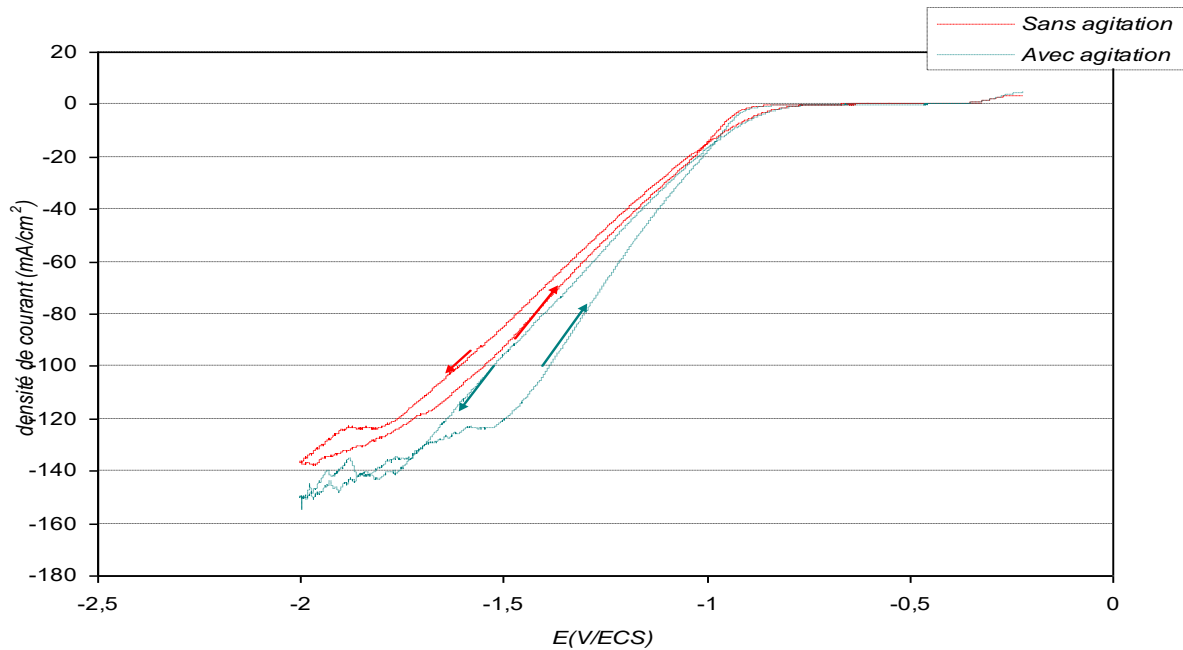


Figure 1 : Voltamétrie cyclique du dépôt de nickel dans le bain de watts tracée à température ambiante, avec et sans agitation ($V_b = 20mV/s$).

Références

- (1) James P. HOARE. *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 3102.
- (2) H. Brown and B.B. Knapp, in "Modern Electroplating" 3rd ed., F. A. Lowenheim, Editor, p. 289, The Electrochemical Society, Princeton, NJ(1974).

Etude de la réactivité entre un matériau d'électrode positive de type spinelle $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ et un électrolyte solide céramique $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ développés pour l'application batterie tout solide

Gwenaëlle Courbaron^{a,b}, U-Chan Chung^a, Nathalie Delpuech^{b,c,d} et Laurence Croguennec^{a,c,d}

^a CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UMR 5026
87 avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac, France

^b Renault SAS, Technocentre
1 avenue du golf, 78280 Guyancourt, France

^c RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459
80039 Amiens cedex, France

^d ALISTORE-ERI European Research Institute, FR CNRS 3104
80039 Amiens Cedex France

Afin de réduire l'empreinte environnementale liée au transport, les constructeurs automobiles se voient contraints de révolutionner la mobilité, notamment en électrifiant leurs véhicules. Pour répondre aux exigences d'autonomie, de temps de charge, d'impact environnemental mais également de coût, il est indispensable de développer une technologie de batteries en rupture permettant de délivrer des densités d'énergie massiques et volumiques respectivement supérieures à 300 Wh/kg et 800 Wh/L (données de référence pour les batteries Li-ion conventionnelles). Les batteries tout solide massives sont ainsi l'une des voies envisagées pour embarquer une forte densité d'énergie dans un pack plus petit. En effet, cette technologie ouvre la possibilité d'avoir recours à de nouvelles chimies : cathode à haut potentiel inutilisable avec les électrolytes liquides actuels et l'utilisation du lithium métal côté anode. L'étude de la réactivité entre un matériau d'électrode positive dit à haut potentiel de type spinelle, $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$ (LNMO), et un électrolyte solide de type céramique $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (LATP) fait l'objet de cette présentation.

La première étape de l'étude a consisté à déterminer la meilleure voie de densification de l'électrolyte solide LATP de structure Nasicon afin de limiter, lors de son utilisation, la propagation de dendrites de lithium. Ainsi, la technique de frittage « flash » (par Spark Plasma Sintering (SPS)) a permis d'atteindre des taux de densification supérieur à 90% à une température de frittage optimale de 750°C. Selon les conditions utilisées, une décomposition partielle de la phase $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}^{\text{IV}}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ peut être observée avec la réduction du Ti^{4+} en Ti^{3+} , associée à un changement de couleur de blanc à bleu. Un traitement de ré-oxydation post densification est néanmoins possible sous oxygène à 700°C, même si l'objectif est in fine d'éviter ce second traitement thermique. Les résultats obtenus seront discutés en détail, sur la base d'analyses menées principalement par diffraction des rayons X et spectroscopie RMN du solide (^7Li , ^{27}Al , ^{31}P) afin de suivre cette réactivité (réduction et ré-oxydation).

L'objectif ultime étant de réaliser un empilement dense tout solide Matériau d'électrode positive/Electrolyte solide, des mélanges de poudres LATP/LNMO ont été réalisés dans différentes proportions massiques (15/85, 25/75, 50/50) afin d'étudier leur réactivité en température par diffraction des rayons X. Les résultats obtenus pour le mélange 15/85 sont présentés à la figure 1 : le mélange est stable jusqu'à 500°C.

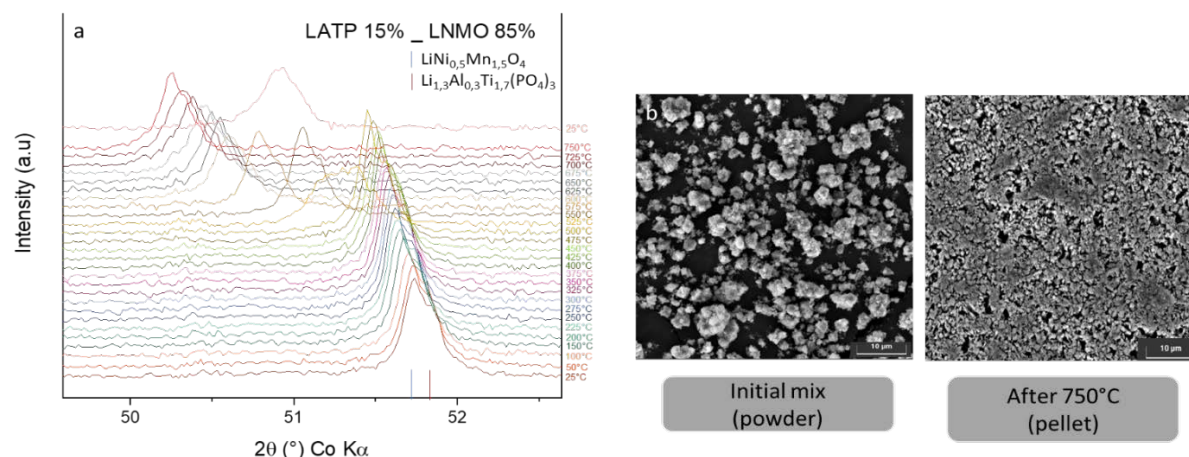


Figure 1: Evolution du diagramme des rayons X du mélange 15/85 LATP/LNMO en fonction de la température (a) et clichés MEB de la poudre initiale puis de la pastille récupérée après DRX (b)

Des essais de mise en forme d'électrode composite LNMO/LATP sont actuellement menés par SPS, avec des vitesses de frittage très rapides (de 50 à 350°C/min), afin d'obtenir un empilement dense et de contrôler la réactivité aux interfaces. Les premiers résultats montrent la formation d'un empilement dense mais une forte évolution des phases en présence comme le montre la figure 2.

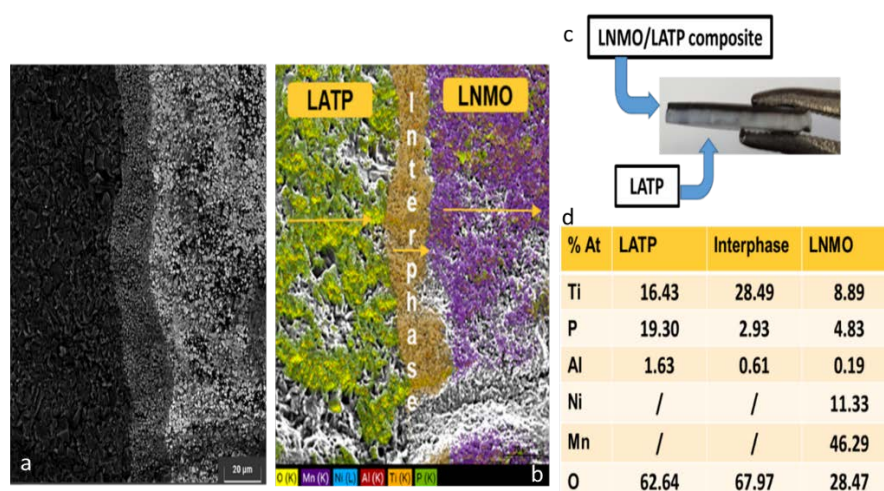


Figure 2: Image MEB de la tranche de l'empilement LATP/LNMO fritté par SPS à 750°C, 200°C/min, 5min sous vide, refroidissement par trempe (a). Cartographie par EDS des principaux éléments chimiques présents dans la tranche (b). Empilement tout solide réalisé par SPS (c). Pourcentages atomiques des différents éléments présents dans la tranche (d).

Remerciements : Les auteurs remercient également Jon Serrano ainsi que Dany Carlier pour les premières analyses RMN réalisées.

Références

- (1) L. Miara, A. Windmüller, C. L. Tsai, W. D. Richards, Q. Ma, S. Uhlenbruck, ... & G. Ceder, *ACS applied materials & interfaces* Vol 8 (2016) 26842.
- (2) C. Y. Yu, J. Choi, V. Anandan, & J. H. Kim *The Journal of Physical Chemistry C*, Vol 124, (2020) 14963.
- (3) M. Pérez-Estébanez, J. Isasi-Marín, A. Rivera-Calzada, C. León, & M. Nygren, (2015). *Journal of Alloys and Compounds*, Vol 651(2015) 636.

Famille $A_3Ti_5NbO_{14}$ avec $A=H, Li, Na, K$: insertion et échange ionique

J. Jean, A. Neveu, P. Boullay, V. Caignaert and V. Pralong*
Normandie Univ, Ensicaen, Unicaen, CNRS, Crismat, 14000 Caen, France

Nous avons exploré les échanges ioniques à partir de la phase $K_3Ti_5NbO_{14}$ [1]. Ces réactions topotactiques avaient déjà été utilisées lors d'une précédente étude à partir de la phase $KTiNbO_5$ [2-4] et nous avait permis de préparer les phases $LiTiNbO_5$ et $Ti_2Nb_2O_9$. Ainsi, en milieu acide la phase protonée $H_3Ti_5NbO_{14}$ a pu être préparée. Par déshydratation de cette dernière nous avons pu stabiliser le matériau $Ti_{10}Nb_2O_{25}$. Enfin un échange par sel fondu à partir de $H_3Ti_5NbO_{14}$ nous a permis de synthétiser la phase $Li_3Ti_5NbO_{14}$. La structure de ce nouveau matériau a été résolue par précession des électrons en mode tomographie ; révélant ainsi le très fort lien de parenté entre les deux structures. Notons aussi le caractère topotactique de ces réactions est confirmé par le maintien de la morphologie des matériaux.

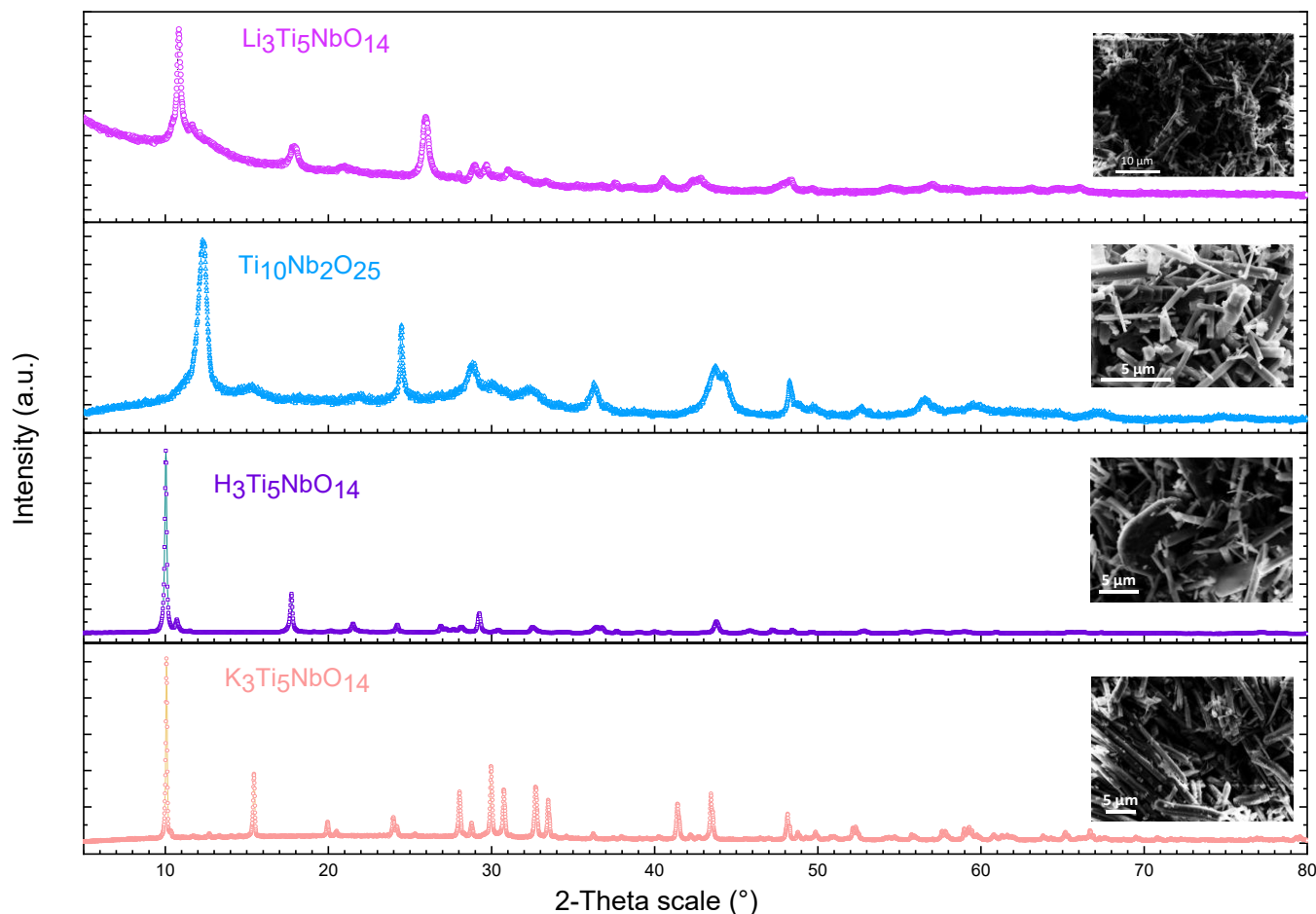


Figure 1. Diagrammes de diffraction des rayons X et image SEM de leur morphologie respective des phases $K_3Ti_5NbO_{14}$, $H_3Ti_5NbO_{14}$, $Ti_{10}Nb_2O_{25}$, $Li_3Ti_5NbO_{14}$.

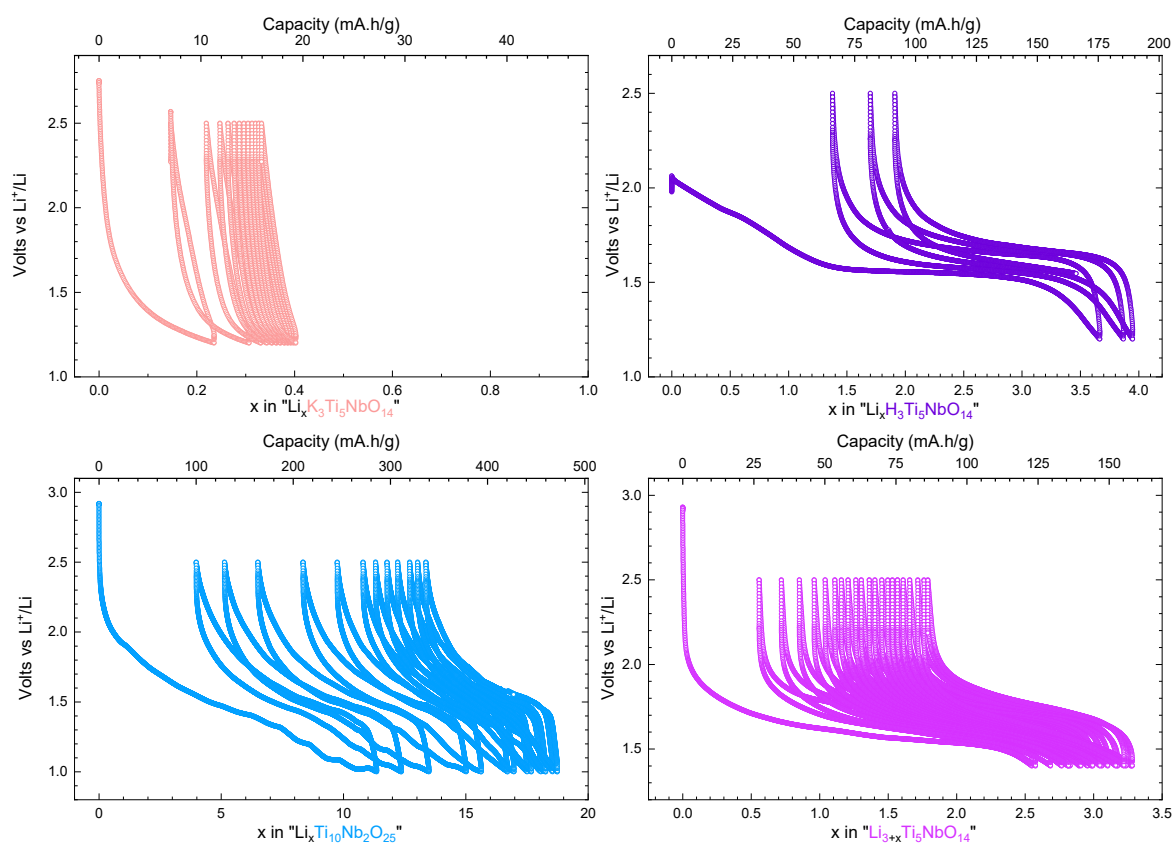


Figure 2. Courbes potentiel-composition lors du cyclage galvanostatique à C/20 versus Li^+/Li pour les phases $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$, $\text{H}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$, $\text{Ti}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{25}$, $\text{Li}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$.

L'insertion de lithium a été explorée pour ces phases et s'est révélée très intéressante hormis la phase mère $\text{K}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ qui ne présente aucune activité électrochimique entre 0.8-2.5V. Pour les autres matériaux : quatre ions lithiums peuvent être insérés dans la phase $\text{H}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ et près de trois lithium pour la phase $\text{Li}_3\text{Ti}_5\text{NbO}_{14}$ avec une réversibilité de 2 lithium ; soit une capacité de 80mAh/g au potentiel redox de 1.7V vs Li^+/Li . Une capacité réversible de 170mAh/g est également obtenue pour le matériau déshydraté $\text{Ti}_{10}\text{Nb}_2\text{O}_{25}$ puis broyé 2 heures afin de réduire la taille des particules de l'ordre de 100nm de diamètre.

La synthèse, la structure et les propriétés de ces matériaux seront discutées lors de notre présentation [5].

Références

- [1] M. Hervieu et al., *J. Solid State Chem.*, 35, 200, 1980
- [2] JF. Colin et al., *J. Mater. Chem.*, 18, 3121, 2008
- [3] JF. Colin et al., *Inorg. Chem.*, 45, 18, 2006
- [4] JF. Colin et al., *Chem. Mater.*, 20, 1534, 2008
- [5] J. Jean et al., *to be submitted*, 2021

Implantation de défauts et l'étude de leurs influences sur les propriétés électrochimiques du Nitrure de Vanadium.

Etienne Le Calvez^a, Kevin Robert^b, Olivier Crosnier^a, Christophe Lethien^b, Thierry Brousse^a.

^a Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), CNRS UMR 6502 – Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière BP32229, 44322, Nantes cedex 3, France

^b Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies (IEMN), Université de Lille, CNRS, Centrale Lille, ISEN, Université de Valenciennes, UMR 8520 - IEMN, F-59000, Lille, France

Les microscondensateurs apparaissent comme des dispositifs intéressants pouvant résoudre la problématique du stockage de l'énergie pour l'internet des objets. Une des difficultés que rencontrent les microscondensateurs actuels est la production de couches minces ayant de bonnes performances à grande échelle. Le nitrure de vanadium (VN) est un des matériaux les plus prometteurs pour résoudre ce problème, et de surcroît il peut être utilisé à la fois comme collecteur de courant et matériau actif.

Dans ce travail et pour la première fois, un VN produit par pulvérisation cathodique, ayant une architecture en colonnes, a été dopé par implantation ionique avec de l'arsenic. Les ions arsenic ont été implantés à différentes énergies pour investiguer les propriétés physico-chimiques et électrochimiques de la couche mince de VN ainsi modifiée. L'augmentation de l'énergie d'implantation étant directement corrélée à l'augmentation de la vitesse des ions lors de l'implantation, les simulations effectuées montrent que les couches minces ayant subi un dopage à haute énergie auront des ions implantés plus en profondeur, comme le montre la fig1.a. Cette étude propose donc une voie pour contrôler l'implantation d'ions et comprendre ces effets en se basant sur un matériau connu, le VN.

Les caractéristiques de cette couche mince ont été imagées par microscopie électronique à balayage comme le montre la fig.1.b. Cette couche mince, d'une épaisseur de 310 nm, possède une architecture en colonne et présente une couche d'oxynitrure en sa surface par réaction avec l'O₂ présent dans l'air. De nombreuses études montrent que c'est cette surface oxygénée qui est à l'origine du comportement pseudocapacitif de VN (1).

L'analyse électrochimique des différentes couches minces permet de mettre en lumière plusieurs informations et est exposée fig.1.(a,b,c,d). Chaque couche mince a un comportement capacitif à 2 mV/s, caractérisé par une forme quasi-rectangle en voltamétrie cyclique. A basse vitesse de balayage, le VN non implanté dispose de la plus grande capacité surfacique. L'augmentation de la vitesse de balayage entraîne une diminution des performances du VN non implanté. C'est une caractéristique que l'on retrouve souvent dans les matériaux pseudocapacitifs du à la limitation cinétique des réactions d'oxydoréduction de surface. Cependant, les matériaux dopés, tout spécialement ceux à 20 keV et 50 keV, gardent une bonne capacité. La capacité du VN non implanté diminue très rapidement lorsque la vitesse de balayage augmente, comparée aux films minces de VN implantés à l'Arsenic.

La caractérisation des matériaux par XPS ainsi qu'une analyse des CVs ont permis de comprendre l'origine de ces différences.

Une analyse des différents oxydes présents à la surface du matériau en fonction de l'implantation a été réalisée par spectroscopie photoélectronique X (XPS). Les résultats sont présentés fig.2.(a,b,c,d,e,f). Sur tous les spectres sont présents le VN ainsi que 2 oxydes différents, V₂O₃ et VO₂. Cependant, la présence de V₂O₃ diminue au fur et à mesure du dopage en faveur de VO₂. Ainsi, une augmentation du degré d'oxydation moyen du vanadium est observée.

Comme représenté fig.2.g, les différentes origines possibles du stockage de charges ont été quantifiés grâce à l'utilisation des méthodes dites de Trasatti et de Dunn (2,3). Ces dernières permettent de séparer et de quantifier les contributions provenant de la double couche, des processus faradiques non limités par la diffusion (pseudocapacité) ainsi que des processus faradiques limités par la diffusion (type électrode de batterie).

L'augmentation de la capacité due à la double couche pour les matériaux ayant subi une implantation ionique à 20 keV et 50 keV est à mettre en lien avec l'augmentation de la surface d'échange disponible créée par les ions Arsenic pendant l'implantation. D'autre part, la baisse de la composante pseudocapacitive pourrait être corrélée à la diminution de l'oxyde de vanadium III (V_2O_5) au profit de l'oxyde de vanadium IV (VO_2) qui semble être moins actif dans le processus de stockage pseudocapacitif comme le démontre Chen et al. (4)

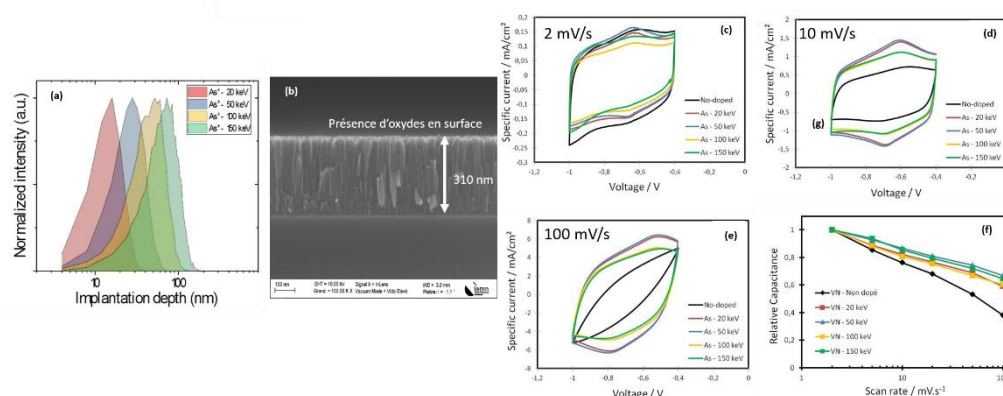


Figure 1 : (a) Simulation de la profondeur de pénétration des ions Arsenic en fonction de l'énergie d'implantation (b) Image MEB des couches minces de nitrure de Vanadium (c, d, e) Voltammétrie cyclique pour différentes énergies de dopage (c) à 2 mV/s (d) à 20 mV/s (e) à 100 mV/s dans 1 M KOH (f) Capacité relative pour différentes énergies de dopage en fonction de la vitesse de balayage.

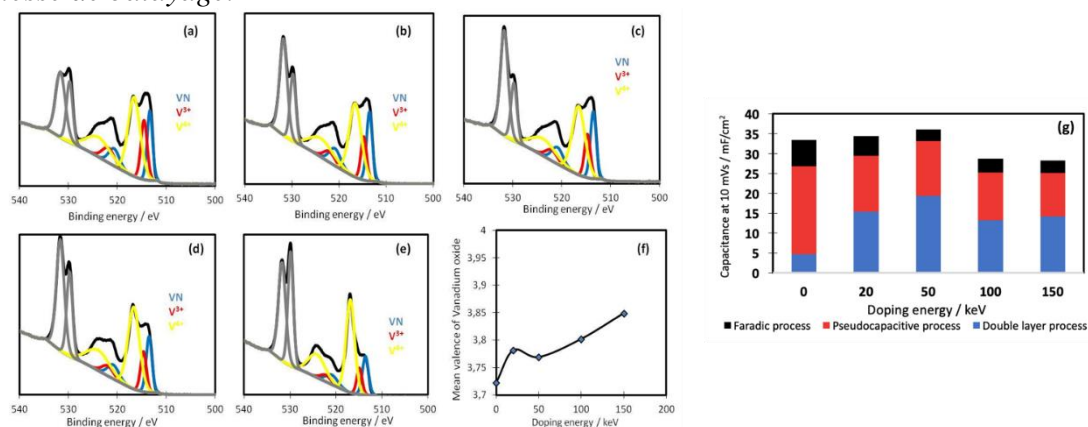


Figure 2 : (a,b,c,d,e) Spectres XPS déconvolués pour le VN non dopé, 20 keV, 50 keV, 100 keV, 150 keV, respectivement. (f) Valence moyenne du Vanadium en fonction de l'énergie de dopage. (g) Contribution des différents mécanismes de stockage (Capacité de double couche, pseudocapacité, réaction faradique) pour différentes énergies de dopage.

Références :

- (1) K. Robert, C. Douard, A. Demortière, F. Blanchard, P. Roussel, T. Brousse, C. Lethien, *Adv. Mater. Technol.* **3**, (2018)1.
- (2) Wang, J., Polleux, J., Lim, J. & Dunn, B, *J. Phys. Chem. C* **111**, (2007)14925.
- (3) S.Ardizzone, G.Fregonara, S.Trasatti, *Electrochimica Acta* **35** (1989)5.
- (4) B. Chen, Long.Han, Baoyin Li, *Materials Chemistry and Physics*, **236** (2019) 121820

Intercalation à cœur du strontium dans le graphite en milieu fondu LiCl-KCl

Inass El Hajj, Lucie Speyer, Sébastien Cahen, Philippe Lagrange,
Ghouti Medjahdi, Claire Hérold

Institut Jean Lamour - UMR7198 - CNRS - Université de Lorraine
Campus Artem, 2 allée André Guinier, BP 50840, 54011 Nancy Cedex, France

La première synthèse du composé d'intercalation du graphite (CIG) de premier stade SrC_6 a été réalisée en 1980 sur de très petits échantillons monocristallins par voie solide-vapeur (1). Toutefois, cette méthode n'a jamais conduit qu'à une intercalation très superficielle dans le cas d'échantillons massifs de plus grandes dimensions. Le caractère supraconducteur de ce composé a malgré tout pu être mis en évidence en-dessous de 1,65 K, sa température critique (2), de sorte que ce composé suscite en fait une attention toute particulière. Toutefois, une étude approfondie de sa supraconductivité nécessite l'obtention d'échantillons massifs.

La méthode utilisant le lithium comme vecteur d'intercalation mise au point par Pruvost *et al.* (3) permet, dans bien des cas, de préparer de tels échantillons massifs de CIG : c'est le cas des composés BaC_6 , CaC_6 et EuC_6 . Malheureusement, cette voie reste inopérante dans le cas du strontium. Aussi, ce travail met-il à profit une troisième méthode récemment mise au point (4) pour intercaler divers métaux dans le graphite, en vue de mener à bien l'intercalation à cœur du strontium et obtenir de façon homogène le composé de premier stade SrC_6 .

Les manipulations se déroulent dans une boîte à gants sous argon purifié. Un mélange eutectique de sels LiCl-KCl est chauffé à 450°C dans lequel du strontium est dissous; une plaquette de pyrographite y est ensuite immergée. La réaction d'intercalation est effectuée dans des conditions expérimentales bien définies de température et de durée. L'échantillon est finalement extrait du milieu réactionnel, toujours en boîte à gants, puis conditionné pour effectuer des caractérisations par diffraction des rayons X. La figure 1 montre le diffractogramme des réflexions 00*l* du composé binaire synthétisé à l'issue d'une réaction de 12 jours à 450°C dans un mélange eutectique contenant 2% at. de strontium.

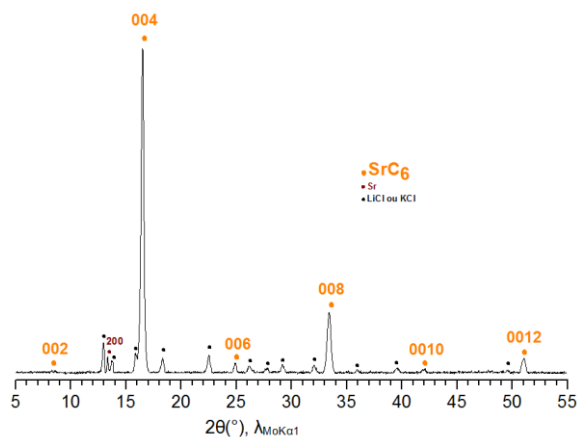


Figure 1 : diffractogramme 00*l* du composé binaire SrC_6

Il apparaît clairement que l'échantillon obtenu est un composé de premier stade, de distance interplanaire égale à 494 pm, le diagramme indiquant par ailleurs une absence totale de graphite non intercalé.

La figure 2 présente un cliché de cristal tournant de ce même composé, révélant les réflexions $00l$, $hk0$ et hkl dont l'indexation a pu être effectuée. Ce cliché permet de déterminer la nature hexagonale de la maille du composé ainsi que ses paramètres : $a = 431$ pm et $c = 988$ pm. Ils s'avèrent être en parfait accord avec les résultats de premiers travaux qui proposaient en effet une maille hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ (1).

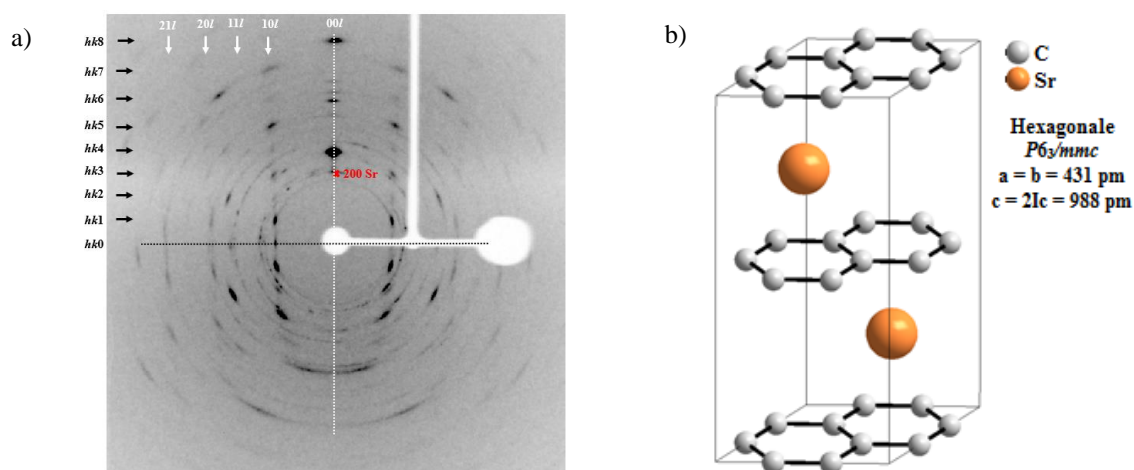


Figure 2 : a) cliché de cristal tournant et b) maille cristalline de la structure de SrC_6

Des analyses par microsonde nucléaire ont confirmé l'homogénéité et la formule chimique de ce composé. La méthode d'intercalation en milieu sels fondus nous a ainsi permis d'obtenir des échantillons massifs du composé SrC_6 , à la fois purs et insérés à cœur, qui permettront l'étude approfondie des propriétés physiques de ce composé.

Références :

- (1) D. Guérard, M. Chaabouni, P. Lagrange, M. El Makrini, A. Hérold, *Carbon* 18 (1980) 257.
- (2) R. P. Smith, T. E. Weller, C. A. Howard, M. P.M. Dean, K. C. Rahnejat, S. S. Saxena, M. Ellerby, *Physica C* 514 (2015) 50.
- (3) S. Pruvost, C. Hérold, A. Hérold, P. Lagrange, *Carbon* 41 (2003) 1281.
- (4) M. Bolmont, S. Cahen, M. Fauchard, R. Guillot, G. Medjahdi, P. Berger, G. Lamura P. Lagrange, C. Hérold, *Carbon* 133 (2018) 379.

Nouveaux matériaux d'électrode positive pour batteries K-ions

Erwan Chandler^{a,b}, Lorenzo Stievano^{b,c} et Valérie Pralong^{a, b*}

^a Normandie Univ, Ensicaen, Unicaen, CNRS, Crismat, 6 Bd Maréchal Juin 14000 Caen

^b RS2E, CNRS, 80039 Amiens, France

^c ICGM, CNRS, Univ. Montpellier, 8 rue de l'Ecole Normale 34100 Montpellier, France

La technologie des batteries potassium-ion est développée depuis plusieurs années et présente de nombreux avantages. Deux avantages majeurs de cette technologie sont le faible coût du potassium, 7^{ème} élément le plus répandu de la croûte terrestre, ainsi que son potentiel redox élevé, similaire au lithium. De plus une étude de Z. Yan et M.N. Obrovac^[1] a démontré que le coût d'une batterie « K »-NMC/graphite de 50kWh n'est que 2.4% plus cher que leur équivalent au lithium (Fig.1) et que leur coût diminuerait encore si leur durée de vie ainsi que leur capacité sont améliorées.

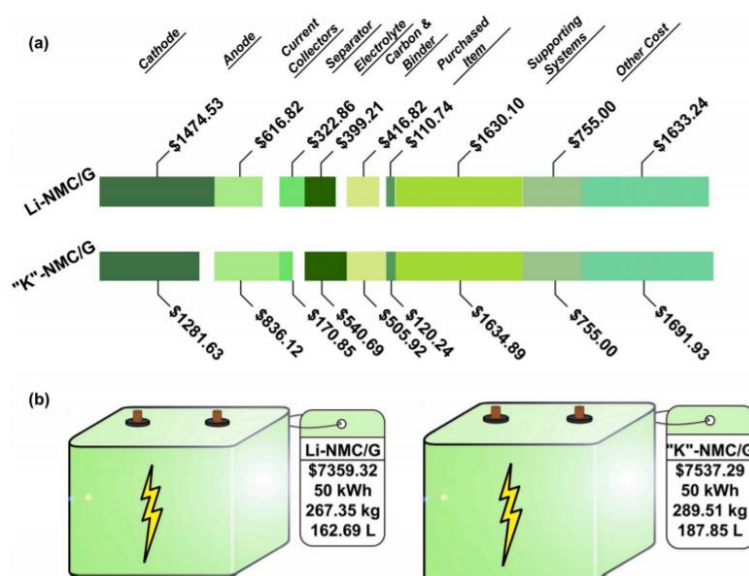


Figure 1. Comparatif de prix entre les batteries LNMC/G et KNMC/G ^[1]

Pour parvenir à développer des batteries potassium-ion intéressantes, il est nécessaire de relever le défi qui est posé par la taille de l'ion potassium dans le solide (1.38Å). Cet important rayon ionique du potassium peut provoquer d'important changement de volume du matériau au cours du cyclage ainsi qu'une faible diffusion ionique. De fait, il est intéressant d'avoir des matériaux nanostructurés avec des structures mono ou tridimensionnel.

Nous avons ici choisi d'explorer le système peu cher et non toxique K-Mn-O. Dans ce système, seuls les matériaux bidimensionnels de type K_xMnO_2 ont été étudiés comme matériaux d'électrodes pour les KIB ^[1]. Néanmoins d'autres compositions plus riche en alcalin existent et ont été reportées pour leur propriétés magnétiques ; c'est le cas des compositions $K_2Mn_2O_3$ ou encore $K_5Mn_2O_6$ ^[2,3] (Fig.2).

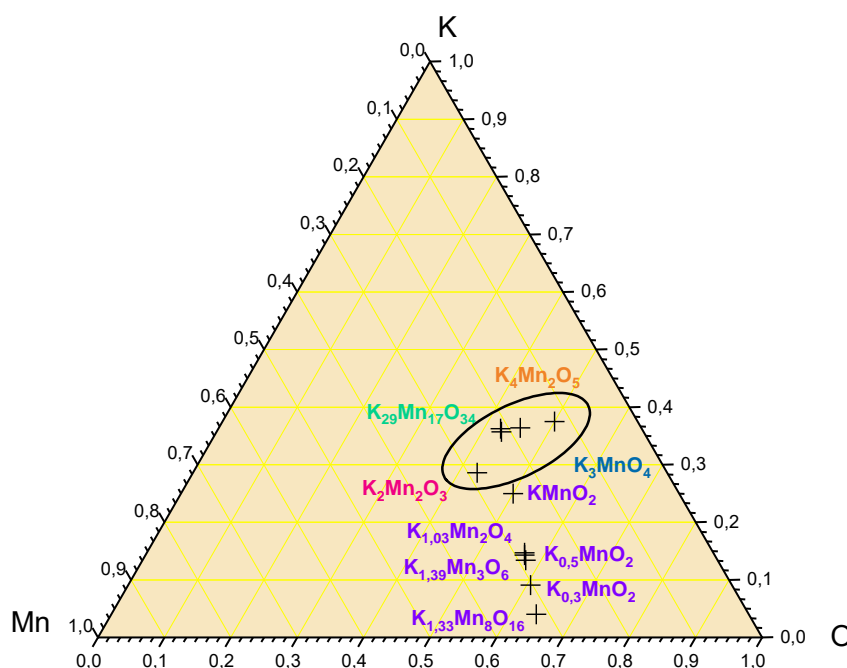


Figure 2. Diagramme de phase ternaire du système K-Mn-O. Les compositions reportées dans ce diagramme sont celles déjà étudiées pour les batteries K-ion.

Pour ces matériaux, la valence du manganèse est comprise entre 2 et 3, et le taux important de potassium suggère la possibilité de fortes capacités. Lors de notre présentation nous aborderons l'intérêt de tels matériaux ainsi que les défis auxquels nous sommes confrontés dans leur mise en œuvre en tant que cathodes pour KIB.

Références :

- [1] Z. Yan, M.N. Obrovac *Journal of Power Sources* 464 (2020) 228228
- [2] T. Hosaka, K. Kubota, A. S. Hameed, S. Komaba, *Chem. Rev.* 2020, 120, 14, 6358.
- [3] E. Seipp, R. Hoppe, *Z. anorg. allg. Chem.* 530 (1986) 117
- [4] J. Nuss, P. L. V. K. Dasari, M. Jansen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2015, 641, (2), 316

Nouveaux oxydes lamellaires de type Na_xRhO_2 : de la batterie au matériau

Marie Guignard^a, Louisiane Verger^a, Francois Fauth^b

^a ICMCB – CNRS

^a 87 avenue du Docteur Albert Schweitzer, 33600 Pessac, France

^b Synchrotron Alba

^b 08290 Cerdanyola del Vallès, Barcelona, Espagne

Les oxydes lamellaires de sodium de formule générale Na_xMO_2 (où x est compris entre 0 et 1 et M est un métal de transition) ont été récemment étudiés intensivement pour être utilisés comme matériaux d'électrode positive dans les batteries au sodium-ion. De plus, certaines de ces phases, en particulier dans le système Na_xCoO_2 , présentent des propriétés physiques exceptionnelles telles que la supraconductivité [1], une puissance thermoélectrique élevée [2] et des transitions métal-isolant [3].

Alors que les systèmes Na_xMO_2 où M est un élément 3d ont déjà été intensivement étudiés avec $M = \text{Ti}, \text{V}, \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ et Ni , seules quelques études rapportent sur les phases Na_xMO_2 , où M est un élément 4d. Des structures en couches ont été signalées pour les systèmes Na_xMO_2 avec $M = \text{Nb}, \text{Mo}, \text{Rh}$ et Ru [4–7], et l'intercalation électrochimique au sodium a été réalisée dans une batterie au sodium pour les systèmes Na_xMO_2 avec $M = \text{Nb}, \text{Mo}$ et Rh [8-10]. Plus récemment, le système Na_xRhO_2 a attiré plus d'attention. Les calculs de la théorie fonctionnelle de la densité ont été utilisés pour étudier les propriétés thermoélectriques de plusieurs phases dans le système Na_xRhO_2 , et ce travail théorique a montré qu'une puissance thermoélectrique élevée pouvait être obtenue dans différentes phases [11].

Dans le système Na_xCoO_2 , les phases présentant la puissance thermoélectrique la plus élevée cristallisent avec la structure de type P2 (les différents types structuraux des oxydes lamellaires sont représentés en Figure 1) et ont une composition comprise entre $\text{Na}_{0.85}\text{CoO}_2$ et $\text{Na}_{0.97}\text{CoO}_2$ [12]. Dans le système Na_xRhO_2 , nous avons montré très récemment qu'il était possible de synthétiser une structure de type P2 en phase Na_xRhO_2 avec une composition proche de $\text{Na}_{0.7}\text{RhO}_2$ [13]. Son coefficient Seebeck a été mesuré entre 5 K et 300 K et il a atteint la valeur de $56 \mu\text{V} / \text{K}$ à température ambiante [14]. Cette valeur est très comparable à celle mesurée pour $\text{Na}_{0.7}\text{CoO}_2$ (environ $80 \mu\text{V} / \text{K}$ à température ambiante) rendant très intéressante la recherche de nouvelles phases dans le système Na_xRhO_2 qui pourraient présenter un pouvoir thermoélectrique élevé.

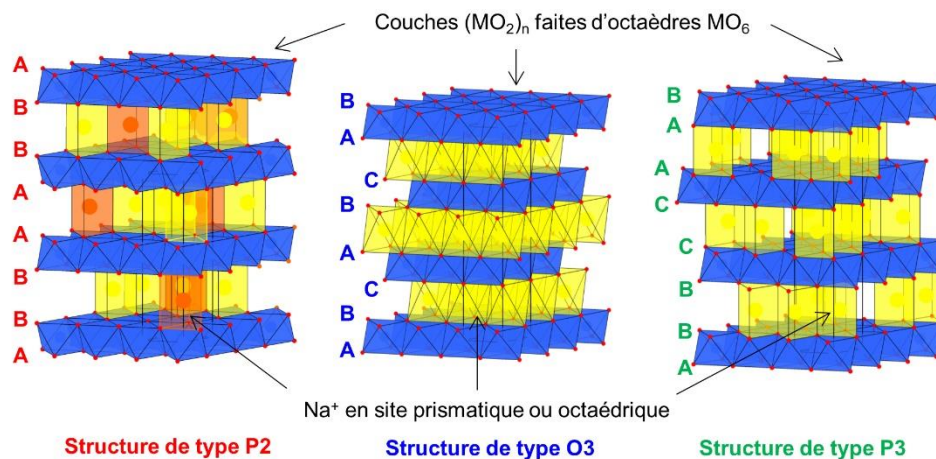


Figure 1 : Principaux types structuraux observés pour les oxydes lamellaires de type Na_xMO_2

Afin de découvrir de nouvelles phases dans les systèmes $O3\text{-Na}_x\text{RhO}_2$ et $P2\text{-Na}_x\text{RhO}_2$, nous avons étudié leur diagramme de phase en couplant la diffraction des rayons X *in situ* pendant la désintercalation électrochimique du sodium. Les expériences de diffraction des rayons X ont été réalisées sur la ligne de lumière BL04-MSPD au synchrotron Alba et elles ont montré l'existence de nombreuses phases dans chacun des deux systèmes comme le montre l'évolution des diagrammes de diffraction des rayons X au cours de la désintercalation électrochimique (Figure 2).

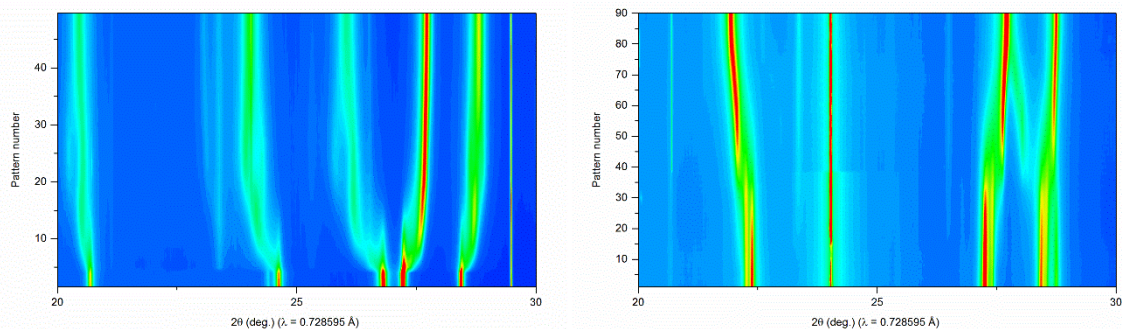


Figure 2 : Evolution des diagrammes de diffraction des rayons X dans les systèmes $O3\text{-Na}_x\text{RhO}_2$ (gauche) et $P2\text{-Na}_x\text{RhO}_2$ (droite) au cours de la désintercalation électrochimique

Références

- (1) Takada, K.; Sakurai, H.; Takayama-Muromachi, E.; Izumi, F.; Dilanian, R. A.; Sasaki, T. *Nature* 2003, 422 (6927), 53–55.
- (2) Molenda, J.; Delmas, C.; Hagenmuller, P. *Solid State Ionics* 1983, 9-10 (1), 431–435. Terasaki, I.; Sasago, Y.; Uchinokura, K. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* 1997, 56 (20), R12685–R12687.
- (3) Huang, Q.; Foo, M. L.; Lynn, J. W.; Zandbergen, H. W.; Lawes, G.; Wang, Y.; Toby, B. H.; Ramirez, A. P.; Ong, N. P.; Cava, R. J. *J. Phys.: Condens. Matter* 2004, 16 (32), 5803–5814. Meyer, G.; Hoppe, R. *Z. Anorg. Allg. Chem.* 1976, 424 (2), 128–132.
- (4) Ringenbach, C.; Kessler, H.; Hatterer, A. *C. R. Acad. Sc. Paris, Série C* 1969, 269, 1394–1397.
- (5) Réau, J.-M.; Fouassier, C.; Hagenmuller, P. *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1970, 11, 3827–3829.
- (6) Shikano, M.; Delmas, C.; Darriet, J. *Inorg. Chem.* 2004, 43 (4), 1214–1216.
- (7) Scheer, J. J.; Van Arkel, A. E.; Heyding, R. *DCan. J. Chem.* 1955, 33 (4), 683–686.
- (8) Chang, S. O.; Park, H.-H.; Maazaz, A.; Delmas, C. *C. R. Acad. Sc. Paris, Série II* 1989, 308, 475–478.
- (9) Tarascon, J. M.; Hull, G. W. *Solid State Ionics* 1986, 22 (1), 85–96.
- (10) Mendiboure, A.; Eickenbusch, H.; Schöllhorn, R.; Rao, G. V. S. *J. Solid State Chem.* 1987, 71 (1), 19–28.
- (11) Saeed, Y.; Singh, N.; Schwingenschlögl, U. *Sci. Rep.* 2015, 4, 4390.
- (12) Lee, M.; Viciu, L.; Li, L.; Wang, Y.; Foo, M. L.; Watauchi, S.; Pascal, R. A.; Cava, R. J.; Ong, N. P. *Nat. Mater.* 2006, 5, 537–540.
- (13) Verger, V.; Guignard, M.; Delmas, C. *Inorg. Chem.* 2019, 58, 2543–2549.
- (14) Publication en cours de préparation.

Nouveaux oxydes lamellaires riches en lithium comme matériaux d'électrode positive pour batterie lithium-ion

Valentin Saibi^a, Laurent Castro^b, Marie Guignard^a, Claude Delmas^a

^a Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UMR5026

^a 87 Avenue du Dr. Albert Schweitzer, 33608 Pessac cedex, France

^b Toyota Motor Europe

^b B-1930 Zaventem, Belgique

Les oxydes lamellaires de métaux de transition riches en lithium $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ sont utilisés en tant que matériaux d'électrode positive dans les batteries lithium-ion. Généralement décrits selon un empilement oxygéné de type O3 (Figure 1), ils ont d'abord suscité un intérêt certain en raison de leur grande capacité spécifique (supérieure à 225 mAh/g dans le cas de $\text{Li}_{1.2}\text{Ni}_{0.13}\text{Co}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{O}_2$) obtenue par des réactions supplémentaires d'oxydoréduction de l'oxygène [1]. Toutefois, leur application pratique est en partie rendue difficile par des chutes continues de capacité et de tension lors du cyclage. Ces inconvénients proviennent principalement de la transformation de la phase O3 vers une configuration de type spinelle par migration du manganèse vers les feuillets de lithium [2].

Dans ce contexte, diverses solutions ont été élaborées afin de supprimer ces transitions structurales (coating, gradient de concentration, dopage...). Dans notre cas, une approche plus fondamentale par modification intrinsèque de la structure du matériau a donné lieu à de nouveaux oxydes lamellaires riches en lithium et dépourvus de cobalt, dont l'empilement oxygéné est plutôt de type O2 (Figure 1). Leur étude montre qu'il est possible d'obtenir de grandes capacités réversibles de l'ordre de 220-250 mA.h/g sans perte importante de capacité ou de tension à l'issue d'une vingtaine de cycles [3]. En l'occurrence, le partage simultanée de faces et d'arrêtes entre les octaèdres MO_6 et les octaèdres LiO_6 défavorise la migration du manganèse [4]. Cependant, ces phases O2 sont métastables et ne peuvent pas être obtenues par synthèse directe. Un oxyde lamellaire au sodium de type P2 (Figure 1) est alors utilisé comme précurseur pour une réaction d'échange ionique vers la phase lithiée de type O2.

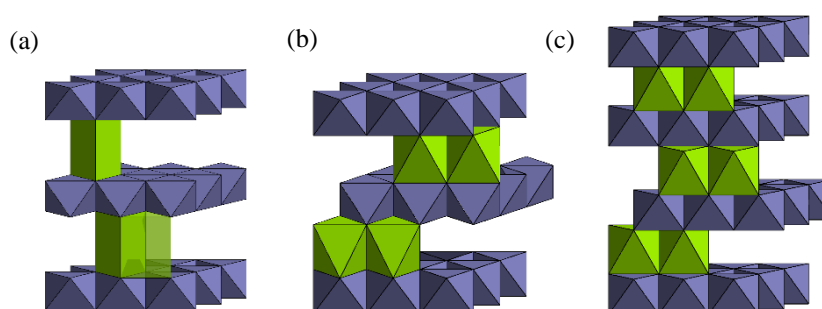


Figure 1 – Les différentes structures dans les oxydes lamellaires $\text{A}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_2$
(a) P2, (b) O2 et (c) O3, où les octaèdres de métaux de transition MO_6 (violets) alternent avec les feuillets d'alcalins AO_6 (verts)

Les performances électrochimiques du matériau $\text{O2-Li}_x\text{M}_{1-y}\text{O}_2$ obtenu après échange ionique sont ensuite évaluées face à une électrode négative de lithium métal au cours du cyclage galvanostatique de demi pile-bouton. Les résultats expérimentaux sont encourageants (Figure 2), car les valeurs de capacités spécifiques obtenues sont élevées (260 mAh/g puis 200 mAh/g) et de l'ordre de celles rapportées pour les composés de type O3.

De plus, contrairement aux matériaux de type O3, la capacité et le potentiel moyen ne semblent pas chuter immédiatement ici.

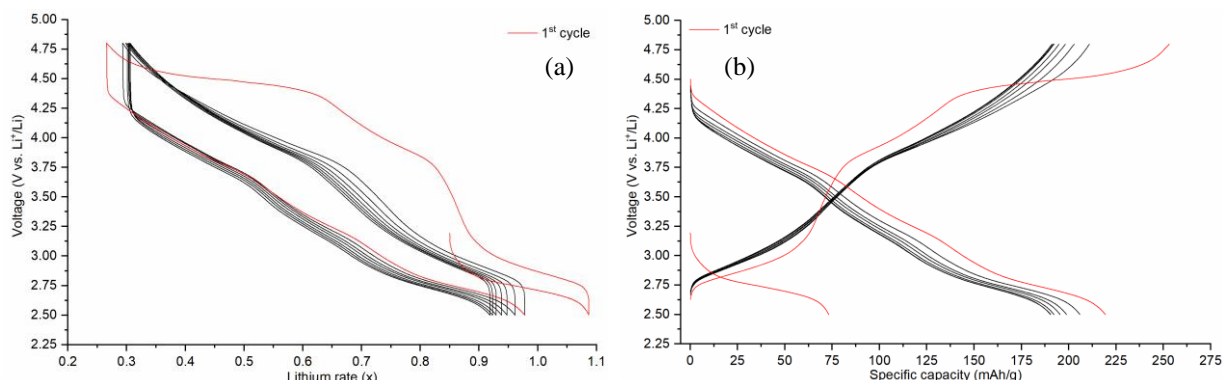


Figure 2 – Courbes électrochimiques représentant (a) la variation du taux de lithium (des)intercalé, et (b) les valeurs de capacités spécifiques

La réaction d'échange ionique de la phase P2 au sodium vers l'oxyde lamellaire lithié est associée à des mouvements de translation entre les feuillets d'octaèdres de métaux de transition MO_6 . Ces glissements ne sont vraisemblablement pas collaboratifs, et donnent lieu à des fautes d'empilement dans le matériau [5]. A l'aide du logiciel *Faults*, la simulation de diagrammes de diffraction des rayons X sur le composé $O2-Li_xM_{1-y}O_2$ confirme la présence de ces défauts et le caractère non idéal de l'empilement oxygéné.

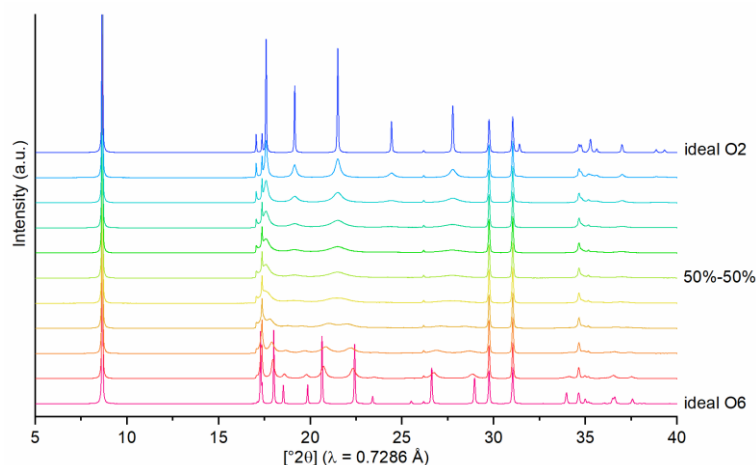


Figure 3 – Diagrammes de diffraction des rayons X simulés sur *Faults*

- [1] H. Koga, L. Croguennec, P. Manessiez, M. Ménétrier, F. Weill, L. Bourgeois, M. Duttine, E. Suard, C. Delmas, *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 13497.
- [2] D. Eum, B. Kim, S. J. Kim, H. Park, J. Wu, S.-P. Cho, G. Yoon, M. H. Lee, S.-K. Jung, W. Yang, W. M. Seong, K. Ku, O. Tamwattana, S. K. Park, I. Hwang, K. Kang, *Nat. Mater.* **2020**, *19*, 419.
- [3] B. M. de Boisse, J. Jang, M. Okubo, A. Yamada, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, *165*, A3630.
- [4] C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller, *Physica B+C* **1980**, *99*, 81.
- [5] N. Yabuuchi, R. Hara, M. Kajiyama, K. Kubota, T. Ishigaki, A. Hoshikawa, S. Komaba, *Adv. Energy Mater.* **2014**, *4*, 1301453.

Valentin Saibi – valentin.saibi@icmcb.cnrs.fr

Structure et propriétés des phases $KVPO_4F_yO_{1-y}$ de structure KTP comme électrodes positives pour batteries potassium-ion

Romain Wernert^{a,b,c}, Long H.B. Nguyen^{a,c}, Emmanuel Petit^{a,c},
Paula Sanz-Camacho^a, Antonella Iadecola^c, Lorenzo Stievano^{b,c},
Laure Monconduit^{b,c}, Dany Carlier^{a,c}, Laurence Croguennec^{a,c}

^a Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux, UMR 5026
87 Avenue du Dr. Albert Schweitzer, 33600 Pessac

^b Institut Charles Gerhardt, UMR 5253

2 Place Eugène Bataillon, 34090 Montpellier

^c RS2E, Réseau français sur le stockage électrochimique de l'énergie, FR3459
33 rue Saint Leu, 80039 Amiens

Alors que la technologie des batteries sodium-ion est à l'aube de la commercialisation, et que celle-ci s'est montrée complémentaire à celle des batteries lithium-ion^[1], il est intéressant de se demander comment se positionne la technologie potassium-ion (K-ion) vis-à-vis de celles-ci. Les études menées sur les matériaux d'électrodes K-ion sont peu nombreuses et les électrodes positives présentant les meilleures performances sont les analogues du bleu de Prusse (grande capacité) et les composés polyanioniques (haut potentiel redox). Les matériaux $KVOPO_4$ et $KVPO_4F$ sont déjà rapportés dans la littérature et possèdent en théorie une densité volumique d'énergie supérieure à $500 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ ^[2,3,4] mais leur comportement électrochimique est mal compris, et les composés aux stœchiométries intermédiaires, avec une substitution partielle de l'oxygène au fluor, n'ont pas encore été explorés.

Pour répondre à ces interrogations nous avons synthétisé les phases à anions mixtes $KVPO_4F_yO_{1-y}$ ($y=0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) par voie solide dont les diffractogrammes sont présentés à la Figure 1a. Ces phases cristallisent toutes dans une structure de type $KTiOPO_4$ (KTP, orthorhombique $Pna2_1$) comme présentée à la Figure 1b. La substitution du fluor par l'oxygène s'accompagne d'une distorsion des octaèdres réguliers $V^{III}O_4F_2$ en octaèdres distordus VO_6 présentant une liaison vanadyle courte ($1,6 \text{ \AA}$) et très covalente ($V^{IV}=O$)²⁺. En combinant la diffraction des rayons X, la spectroscopie d'absorption X et la résonance magnétique nucléaire du ³¹P, nous montrons que les phases substituées peuvent être considérées comme des solutions solides des composés $KVOPO_4$ et $KVPO_4F$ avec une distribution aléatoire des ions oxygène et fluor.

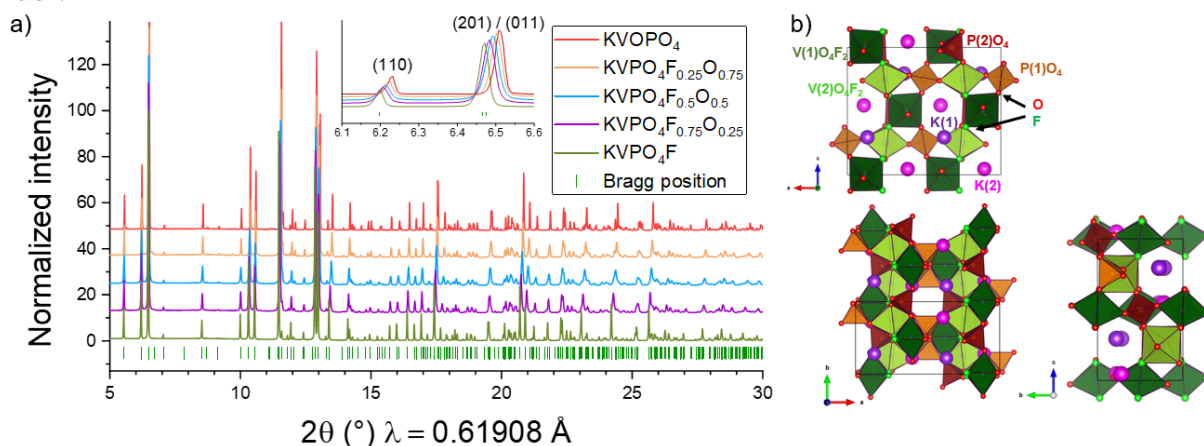


Figure 1 : a) Diffractogrammes de rayons X des phases $KVPO_4F_yO_{1-y}$ ($0 \leq y \leq 1$) et b) description de leur structure cristallographique

Les caractérisations électrochimiques de ces matériaux ont été réalisées face au potassium métal. Nous montrons sur la Figure 2 que les propriétés électrochimiques sont très affectées par la stœchiométrie anionique. Les différences observées sur la capacité spécifique, l'efficacité coulombique, ou la nature du processus de désintercalation ont pu être attribuées aux effets de la substitution. Des expériences complémentaires de spectroscopie d'absorption X *operando* au seuil K du vanadium, dont l'analyse est en cours, permettront de déterminer le mécanisme redox des différentes compositions au cours du cyclage.

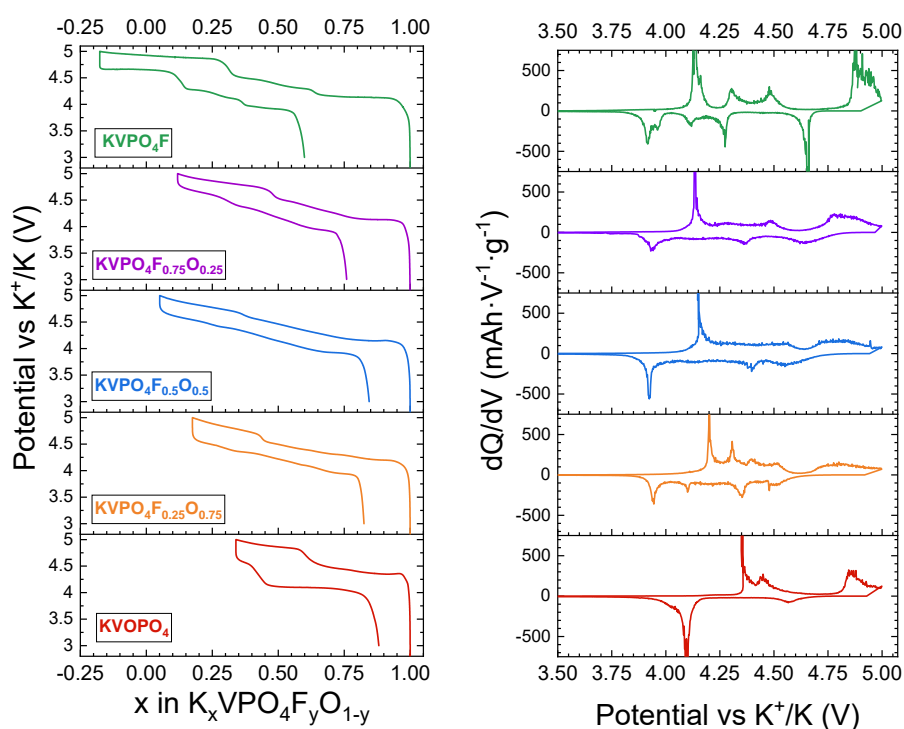


Figure 2 : Premier cycle de charge-décharge en conditions galvanostatiques à C/20 entre 3 et 5 V vs K⁺/K pour les 5 composés synthétisés et courbes dérivées correspondantes

Références :

- (1) J-M. Tarascon. *Joule* vol (4) 1616.
- (2) S. Fedotov, NR Khasanova, A. Samarin, O. Drozhzhin, D. Batuk, O. Karakulina, J. Hadermann, A. Abakumov, E. Antipov. *Chemistry of Materials* vol (28) 411.
- (3) K. Chihara, A. Katogi, K. Kubota, S. Komaba. *Chemcomm* vol (37) 5208.
- (4) H. Kim, D. Seo, M. Bianchini, R. Clément, H. Kim, J. Kim Y. Tian, T. Shi, W. Yoon, G. Ceder. *Advanced Energy Materials* vol (8) 1801591.

Structured catalyst in layered hydroxide materials for selective CO₂ electroreduction reaction

Juan Sebastian Aguirre-Araque^a, Christine Mousty^b, Vanessa Prévot^b, Cyrille Costentin^c,
Sylvie Chardon^c, Guillaume Rogez^a

^a Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg UMR 7504 - DCMI
^a 23, rue du Loess, B.P. 43, 67034 Strasbourg Cedex 2 France

^b Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, Université Clermont Auvergne, UMR CNRS 6296
^b SIGMA Clermont, 24 avenue des Landais, BP 80026, 63171 Aubière cedex, France

^c Université Grenoble Alpes / CNRS UMR-5250 Département de Chimie Moléculaire Equipe Chimie
Inorganique Redox (CIRE)
^c 301 rue de la chimie CS 40700 - 38058 Grenoble Cedex 9

The production of reduced carbon-based chemicals and energetic compounds from carbon dioxide remain as a major endeavor for scientists in chemistry and catalysis. In this matter, carbon monoxide and formic acid emerge as suitable products from CO₂ electroreduction for hydrogen storage under ambient conditions.¹

To this date CO₂ electroreduction relies on the efficiency and improvement of the catalytic systems in terms of lower overpotentials and durability. In order to overcome some inherent drawbacks in the CO₂ERR, many catalysts have been developed, among them, metallic-organic complexes, metals,² metal alloys,³ metal oxides⁴ and porous materials.⁵

The present poster describes the first results on a project which aims at developing new layered hydroxide matrices based on copper and zinc which host Ru, Mn bipyridyl compounds and Co, Fe porphyrins suitable for CO₂ERR. This will be achieved *via* anion exchange, chemical grafting and post synthetic modifications.

It is expected the lamellar structure of the copper and zinc hydroxides (CuLH and ZLH) provides stabilization and sturdiness for the hosted molecules allowing higher conversion rates and catalytic cycles. In this matter, a synergistic approach will be met by combining the CO₂ adsorption/activation and selective electrochemical conversion in both matrices.

CuLH have shown high crystallinity when functionalized with acetate (OAc), dodecylsulfate (DS), dodecanesulfonate (D₁₀S₀), employing either anion exchange or coprecipitation. Figure 1 exhibits the PXRD pattern and SEM images for CuLH-DS obtained for the one-pot coprecipitation (left) and the anion exchange (right) routes. These compounds jointly with CuLH-OAc/D₁₀S₀ will be tested towards CO₂ERR as precursors for Cu⁰ nanostructures, since recent publications have employed CuLHs for this purpose showing promising results in faradaic efficiency and product selectivity.^{6,7}

On the other hand, ZLHs have been successfully obtained with DS and dodecylbenzenesulfonate (DBS₀) with interlamellar distances of 31.0 and 33.5 Å respectively, aiming for anion exchange synthetic routes. Furthermore, FeTPPS and CoTPPS (TPPS: tetraphenylsulfonate porphyrin) have been intercalated in ZLH for CO₂ERR tests. Figure 2 shows the PXRD patterns for these materials affording interlamellar distances of 24.1 Å for the iron porphyrin and two phases at 25.1 and 23.3 Å for the cobalt analogue. These two phases for the CoTPPS are currently under investigation.

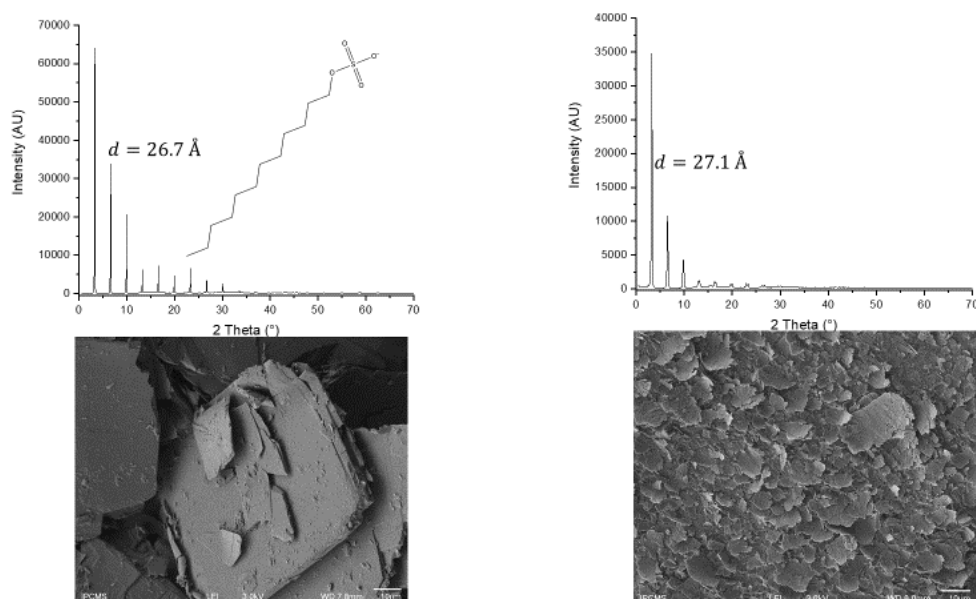


Figure 1 : PXRD and SEM from CuLH-DS by coprecipitation (left) and anion exchange (right).

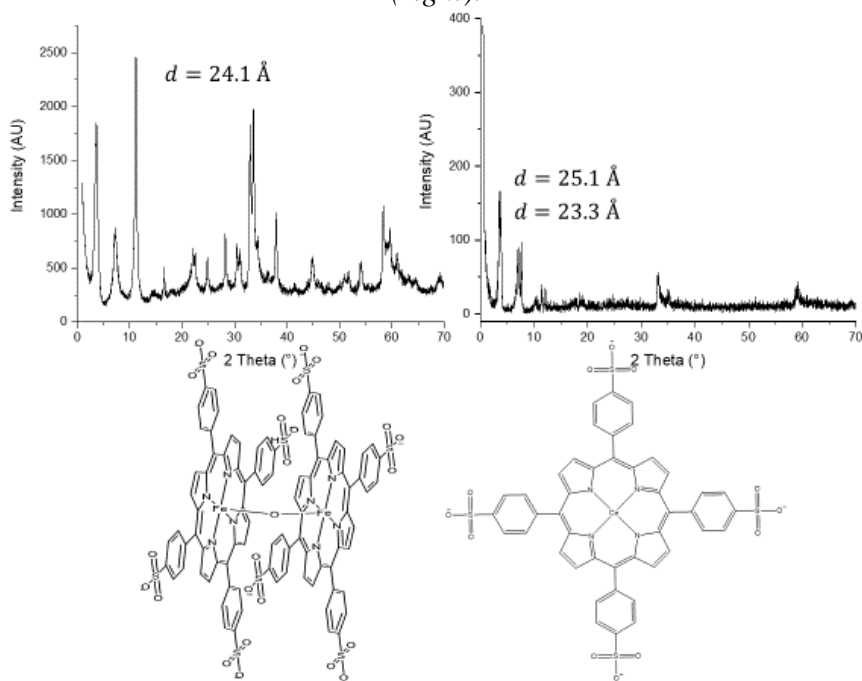


Figure 2 : PXRD and intercalated molecules for ZLH-FeTPPS (left) and ZLH-CoTPPS (right).

- (1) Aresta, M.; Dibenedetto, A.; Angelini, A. *Chem. Rev.* **114** (2014), 1709.
- (2) Wang, Q.; Wang, X.; Wu, C.; Cheng, Y.; Sun, Q.; Dong, H.; Yu, H. *Sci. Rep.* **7** (2017), 1.
- (3) Shan, C.; Martin, E. T.; Peters, D. G.; Zaleski, J. M. *Chem. Mater.* **29** (2017), 6030.
- (4) Liu, S.; Xiao, J.; Lu, X. F.; Wang, J.; Wang, X.; Lou, X. W. (David). *Angew. Chemie - Int. Ed.* **58** (2019), 8499.
- (5) Maihom, T.; Wannakao, S.; Boekfa, B.; Limtrakul, J. *J. Phys. Chem. C.* **117** (2013), 17650.
- (6) Wang, M.; Zhang, Q.; Xie, Q.; Wan, L.; Zhao, Y.; Zhang, X.; Luo, J. *Nanoscale* **12** (2020), 17013.
- (7) De Luna, P.; Quintero-Bermudez, R.; Dinh, C. T.; Ross, M. B.; Bushuyev, O. S.; Todorović, P.; Regier, T.; Kelley, S. O.; Yang, P.; Sargent, E. H. *Nat. Catal.* **1** (2018), 103.

Acknowledgement: This work is supported by ANR (CALHYCO₂: Structured catalyst in layered hydroxide materials for selective CO₂electroreduction reaction, project N° ANR-19-CE05-0015-02)

Synthèse d'oxydes lamellaires hautes performances à base de Ni, Mn et Co : élaboration d'un procédé industriel et application à l'électrode positive d'un accumulateur Li-ion

André Oliveira^{a, b}, Nicolas Parisse^b, Isabelle Génois^a, Bernard Haye^a, Julien Sourice^b, Sophie Cassaignon^a

^a Laboratoire de chimie de la matière condensée de Paris
Sorbonne Université – Tour 44-43 / Et.4 ; 4 Place Jussieu, 75005 Paris

^b Nanoe SAS
6 rue des frênes, 91160 Ballainvilliers

Avec l'essor des véhicules électriques et hybrides, la recherche d'accumulateurs toujours plus performants en termes d'autonomie, de puissance et de stabilité suscite un intérêt croissant dans le monde entier. Plusieurs technologies existent mais la plus populaire pour les futurs véhicules est celle des accumulateurs Li-ion. Cependant, d'un point de vue industriel, la quasi-totalité de la production se fait en Asie et plus particulièrement en Chine, au Japon et en Corée. Afin de réduire la dépendance à l'importation de l'Europe, la création d'un pôle européen de développement, de fabrication et de retraitement des accumulateurs devrait voir le jour d'ici 2025 [1]. Dans ce contexte, la société Nanoe, en collaboration avec le Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris (LCMCP) et dans le cadre du Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), travaille sur l'élaboration d'un procédé industriel innovant pour la synthèse de matériaux d'électrode pour les accumulateurs Li-ion.

Parmi les électrodes positives, les oxydes lamellaires de métaux de transition riches en nickel, $\text{Li}[\text{Ni}_{1-x-y}\text{Co}_x\text{Mn}_y]\text{O}_2$ ($1-x-y \geq 0,6$; NMC), sont parmi les candidats les plus intéressants pour les véhicules électriques. Ils ont été étudiés de manière approfondie en raison de leur capacité réversible élevée, de leur bonne tenue en puissance et de leur coût relativement faible [2]. L'objectif des travaux présentés est de synthétiser ces matériaux en utilisant une méthode de synthèse alternative à la méthode traditionnelle par coprécipitation. Le nouveau procédé développé doit permettre une élaboration plus économique (économie d'atome, procédé plus court). Grâce au savoir-faire des procédés céramiques de la société Nanoe, un procédé de synthèse en voie solide a été développé pour la production de ces matériaux d'électrode.

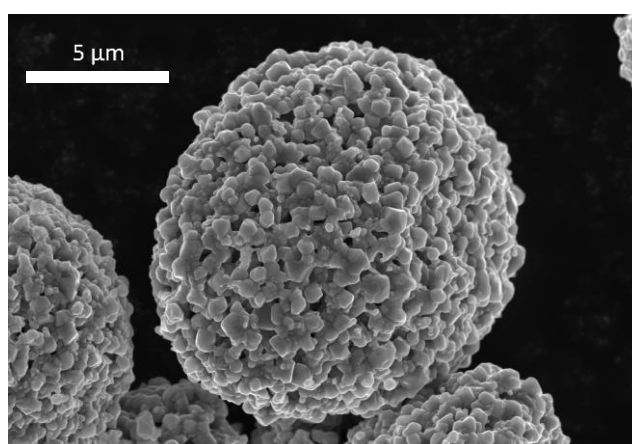


Figure 1 : Image par microscopie électronique à balayage d'une NMC622 synthétisée

Le procédé de synthèse en voie solide a été le premier mis en place pour la synthèse d'oxydes lamellaires avec l'industrialisation du LiCoO_2 [3]. Cependant, il avait l'inconvénient de ne pas

permettre la synthèse des oxydes ternaires NMC ou NCA purs sans phases secondaires [4]. En effet, les précurseurs sont mélangés plus grossièrement que dans le cas de la synthèse par coprécipitation du fait de l'utilisation de précurseurs broyés à l'échelle micrométrique, ne permettant pas une réaction totale les uns avec les autres. Les industriels ont alors massivement adopté la coprécipitation, un procédé permettant une homogénéité optimale pour la synthèse d'oxydes comprenant plus d'un métal de transition.

Pour ces travaux, l'oxyde de nickel (NiO), l'oxyde de cobalt (Co₃O₄), le carbonate de manganèse (MnCO₃) et le carbonate de lithium (Li₂CO₃) ont été utilisés en tant que réactifs. Ces précurseurs ont été broyés, attrités finement en une suspension stable et homogène, puis structurés sous la forme d'agglomérats sphériques par atomisation-séchage. Cette poudre de précurseurs granulée est ensuite traitée thermiquement à haute température pour obtenir l'oxyde lamellaire. Ce procédé permet de contrôler facilement la composition des NMC, ainsi il a été possible d'élaborer des NMC111, NMC622 et NMC811, c'est-à-dire des compositions toujours plus riches en nickel. L'analyse DRX montre que la phase désirée est toujours obtenue sans produit secondaires et les stœchiométries ont été vérifiées par fluorescence X.

La comparaison des performances électrochimiques des matériaux synthétisés avec les matériaux de référence est effectuée par cyclage galvanostatique à potentiel limité (GCPL) et par spectroscopie d'impédance (EIS). Les matériaux sont pour cela introduits dans des piles-bouton CR2032 et cyclés entre 3V et 4,3V vs Li⁺/Li.

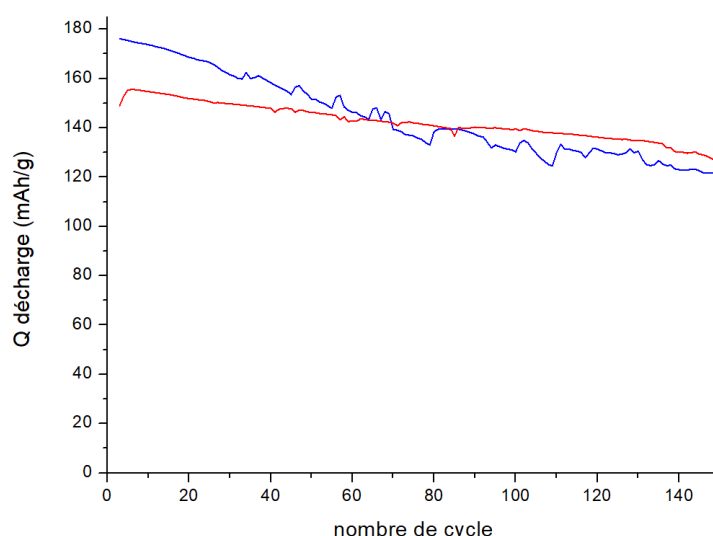


Figure 2 : Cyclage longue durée à 1C de NMC622 commercial (bleu) et synthétisé (rouge)

On constate que les performances sont proches mais quelques améliorations restent à étudier pour obtenir des résultats optimaux tels que des traitements de surface (revêtements, dopage) ou l'optimisation morphologique.

Références :

- [1] European Commission Representation in France, "Aides d'État : la Commission autorise une aide publique de 2,9 milliards € accordée par 12 États membres pour un projet européen de recherche et d'innovation sur les batteries," *Publicnow*, 2021. [Online]. Available: <https://www.zonebourse.com/actualite-bourse/Aides-d-Etat-la-Commission-autorise-une-aide-publique-de-2-9-milliards-accordee-par-12-Etats-mem--32279588/>.
- [2] A. Manthiram, B. Song, and W. Li, "A perspective on nickel-rich layered oxide cathodes for lithium-ion batteries," *Energy Storage Materials*. 2017.
- [3] S. H. Park, S. H. Kang, I. Belharouak, Y. K. Sun, and K. Amine, "Physical and electrochemical properties of spherical Li_{1+x}(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})_{1-x}O₂ cathode materials," *J. Power Sources*, 2008.
- [4] J. M. Kim, N. Kumagai, and H. T. Chung, "Improved electrochemical properties and structural stability of overlithiated Li_{1+x}(Ni_{1/3}Co_{1/3}Mn_{1/3})_{1-x}O₂ prepared by Spray-Drying Method," *Electrochem. Solid-State Lett.*, 2006.

The effect of substitution for vanadium on the structure and electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$

Jacob Olchowka^{a,c,d}, Long Nguyen^{a,b,c}, Paula Sanz Camacho,^a Dany Carlier,^{a,c,d} Christian Masquelier^{b,c,d} and Laurence Croguennec^{a,c,d}

^a CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UMR 5026, F-33600 Pessac, France.

^b Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides, CNRS-UMR#7314, Université de Picardie Jules Verne, F-80039 Amiens Cedex 1, France.

^c RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie, FR CNRS 3459, F-80039 Amiens Cedex 1, France.

^d ALISTORE-ERI European Research Institute, FR CNRS 3104, F-80039 Amiens Cedex 1, France.

Owing to the natural abundance and low cost of sodium, Na-ion batteries (NIBs) are emerging and viable alternative to the currently used Li-ion batteries. Among the different positive electrode materials studied for NIBs, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$ series remains one of the most promising due to its highly stable polyanionic framework, elevated redox potential and high capacity.^{1,2}

For $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, only two Na^+ ions can be reversibly de-intercalated per formula unit in the stability windows of the current electrolyte, probably due to the stabilization of V^{3+} - V^{5+} pairs in $\text{Na}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$.³ Thus, the substitution of one vanadium by a lighter metal ion would theoretically increase the electrode material capacity while keeping enough redox element for the reversible extraction of two Na^+ .

Following this idea and in order to explore the possibility to drive the potential and the redox couples involved in the insertion-deinsertion reactions, we studied the effects of Al and Fe partial substitution for vanadium on the structure and electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2(\text{F},\text{O})_3$.

Different synthesis routes were explored to perform the cationic substitution. For aluminum, we performed the sol-gel synthesis in acidic and basic media and demonstrated that the pH has a great influence on the crystal structure of the phases obtained. The acidic media leads to the formation of limited solid solution $\text{Na}_3\text{V}^{3+}_{2-z}\text{Al}_z(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($0 \leq z \leq 0.5$) whereas the basic media to the full solid solution $\text{Na}_3\text{V}^{4+}_{2-z}\text{Al}_z(\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+z}\text{O}_{2-z}$ (See Figure 1).⁴

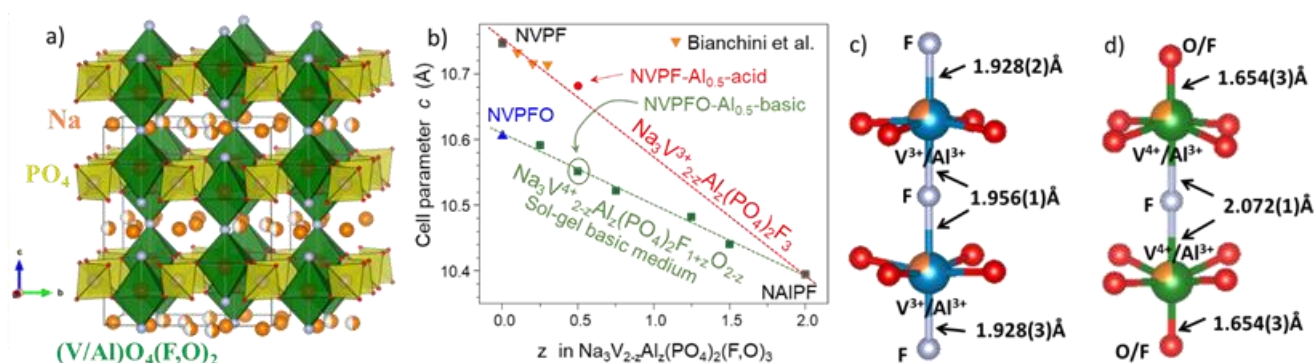


Figure 1. a) Representation of the $\text{Na}_3(\text{V},\text{Al})_2(\text{PO}_4)_2(\text{F},\text{O})_3$ crystal structure; b) Evolution of the c unit cell parameter of Al-substituted $\text{Na}_3\text{V}_{2-z}\text{Al}_z(\text{PO}_4)_2(\text{F},\text{O})_3$ phases as a function of the aluminum content; c-d) Description of the vanadium/aluminum bi-octahedra in $\text{Na}_3\text{V}^{3+}_{1.5}\text{Al}^{3+}_{0.5}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ (NVPF-Al_{0.5}-acidic) and $\text{Na}_3\text{V}^{4+}_{1.5}\text{Al}^{3+}_{0.5}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{1.5}\text{O}_{1.5}$ (NVPF-Al_{0.5}-basic).

As for the Aluminum, different synthesis approaches to perform Fe for V substitution lead to series of materials $\text{Na}_3(\text{V}^{3+}, \text{V}^{4+})_{2-z}\text{Fe}_z(\text{PO}_4)_2\text{F}_{1+y}\text{O}_{2-y}$ where the average oxidation of vanadium state can be tailored (V^{3+} rich or V^{4+} rich materials).^{5,6}

The structure and the chemical composition of these series of materials was carefully determined by a combination of XRD, elemental analyses, solid-state NMR, Mossbauer and infrared spectroscopy.

Finally, the influence of the cationic substitution was investigated on the electrochemical energy storage performance and will be discussed in the presentation.

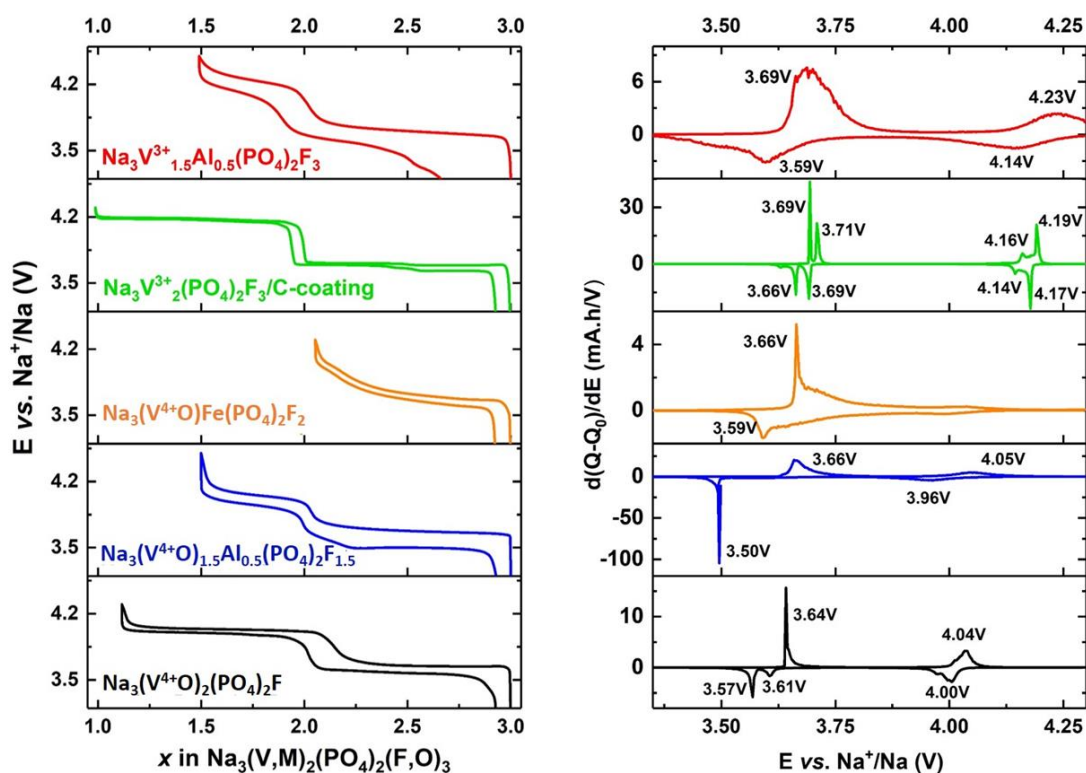


Figure 2. The electrochemical profile recorded for the half cell Na// $\text{Na}_3(\text{V},\text{M})_2(\text{PO}_4)_2(\text{F},\text{O})_3$ in the potential range 3.4 - 4.4V vs. Na^+/Na (left). The corresponding first derivative curves (right)

Reference:

1. Yan, G., Dugas, R. & Tarascon, J.-M. The Na₃V₂(PO₄)₂F₃/Carbon Na-Ion Battery: Its Performance Understanding as Deduced from Differential Voltage Analysis. *J. Electrochem. Soc.* **165**, A220–A227 (2018).
2. Nguyen, L. H. B. *et al.* Stability in water and electrochemical properties of the Na₃V₂(PO₄)₂F₃ – Na₃(VO)₂(PO₄)₂F solid solution. *Energy Storage Mater.* **20**, 324–334 (2019).
3. Broux, T. *et al.* V IV Disproportionation Upon Sodium Extraction From Na₃V₂(PO₄)₂F₃ Observed by Operando X-ray Absorption Spectroscopy and Solid-State NMR. *J. Phys. Chem. C* **121**, 4103–4111 (2017).
4. Olchowka, J. *et al.* Aluminum substitution for vanadium in the Na₃V₂(PO₄)₂F₃ and Na₃V₂(PO₄)₂FO₂ type materials. *Chem. Commun.* **55**, 11719–11722 (2019).
5. Nguyen, L. H. B. *et al.* Monitoring the Crystal Structure and the Electrochemical Properties of Na₃(VO)₂(PO₄)₂F through Fe³⁺ Substitution. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **11**, 38808–38818 (2019).
6. Palomares, V. *et al.* Investigating low-valent compositions in the Na₃V₂O₂x(PO₄)₂F₃–2x family: structural transitions and their consequences. *Dalt. Trans.* **47**, 2610–2618 (2018).

Vibration des cations métalliques insérés dans une structure birnessite

Romain Coustel ^a, Erwan André ^a, Pierrick Durand ^b, Cédric Carteret ^a, Christian Ruby ^a,
Damien Cornu ^a

^a LCPME, UMR 7564 CNRS/Université de Lorraine
 405, rue de Vandoeuvre, F-54600 Villers-lès-Nancy

^b CRM2 UMR 7036, CNRS/Université de Lorraine
 BP 70239, Boulevard des Aiguillettes 54506 Vandoeuvre-lès-Nancy CEDEX

1. Introduction

La birnessite est un des oxydes de manganèse les plus abondants de l'environnement. Il est notamment suspecté de participer au cycle biogéochimique de l'azote dans les sédiments océaniques^[1,2]. Ce composé lamellaire est formé d'octaèdres MnO₆ - où le manganèse adopte les degrés d'oxydation III et IV - structurés sous la forme de feuillets chargés négativement. Ces charges sont compensées par des cations hydratés localisés dans l'espace interfeuille. La composition de la birnessite peut être ajustée en jouant sur le degré d'oxydation moyen du Mn ou la nature du cation interfoliaire (Na⁺, K⁺, Ca²⁺, ...).

Ce travail porte sur la compréhension de l'impact de l'hydratation sur les propriétés structurales et vibrationnelles de la birnessite. Dans ce cadre, une attention particulière est accordée aux modes de vibration des cations intercalés. Nous présentons les résultats obtenus par absorption volumétrique d'eau, diffraction des rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge (FTIR) dans le domaine des infrarouges moyen et lointain sur des échantillons maintenus à degré d'hydratation contrôlée.

2. Synthèse

La birnessite triclinique sodique de formule [Mn^{III}_{0.33}Mn^{IV}_{0.67}O₂][x H₂O, 0.33 Na⁺] et son analogue potassique ont été obtenues par réaction entre Mn²⁺ et MnO₄⁻ en milieu alcalin^[3]. L'analogue calcique a été obtenu à l'issue d'une étape post synthèse d'échange cationique.

3. Caractérisations

La figure 1 présente les spectres d'absorption FTIR de birnessites sodique, potassique et calcique sous vide secondaire. Les bandes les plus intenses localisées dans la gamme 350-600 cm⁻¹ sont attribuables aux modes de vibration des liaisons Mn-O. Néanmoins, des bandes supplémentaires apparaissent à plus bas nombre d'onde, qui semblent spécifiques du cation intercalé.

Dans les argiles, des bandes d'absorption infra-rouge sont attribuées à des vibrations de cations potassium dans l'espace interfeuille est attribuée au potassium jusqu'à des nombre d'onde de 190 cm⁻¹ ^[4]. La plus grande proximité entre les cations métalliques et les anions O²⁻ de la birnessite (2.82 Å) par rapport à ce qui est observé dans les argiles (2.97 Å) ^[5] peut expliquer que ce nombre d'onde soit plus important pour les birnessites.

Les positions des bandes à $\sim 250\text{ cm}^{-1}$ sont modifiées lorsque l'échantillon est exposé à des degrés d'hydratation croissants alors même que la distance interfoliaire mesurée par DRX s'accroît.

Ces résultats expérimentaux sont confrontés à ceux de la simulation numérique afin de proposer une description de l'effet de l'hydratation sur cette classe de matériaux. La modélisation de ces matériaux au niveau quantique (DFT, fonctionnelle B3LYP, base triple ζ) a été réalisée via une approche périodique en utilisant le code de calcul CRYSTAL 17 dont la particularité est d'employer des bases localisées, particulièrement adaptée à la modélisation des propriétés vibrationnelles.

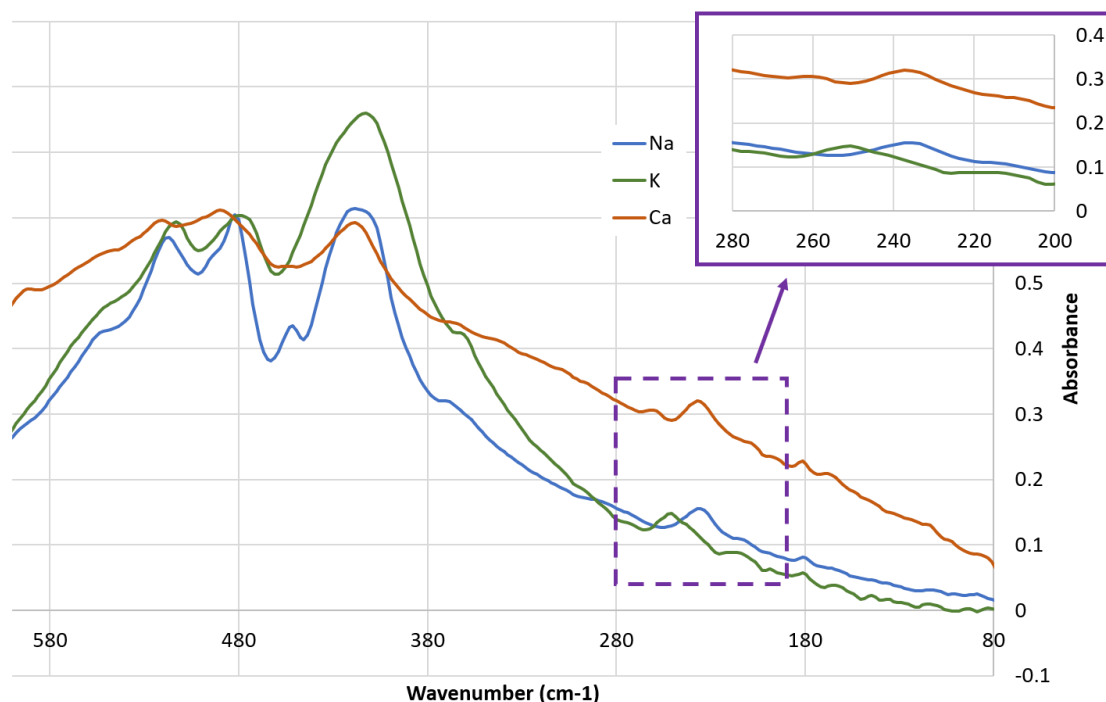


Figure 1 : Spectres FTIR de birnessites sodique, potassique et calcique obtenus sous vide secondaire.

Références :

1. Mogollón, J. M., Mewes, K. & Kasten, S. *Geophysical Research Letters* 43 (2016) 7114–7123.
2. Boumaiza, H., Coustel, R., Despas, C., Ruby, C. & Bergaoui, L. *Journal of Solid State Chemistry* 258 (2018) 543–550.
3. Boumaiza, H., Coustel, R., Medjahdi, G., Ruby, C. & Bergaoui, L. *Journal of Solid State Chemistry* 248 (2017) 18–25.
4. Laperche, V. & Prost, R. *Clays and Clay Minerals* 39 (1991) 281–289.
5. Cygan, R. T., Post, J. E., Heaney, P. J. & Kubicki, J. D. *American Mineralogist* 97 (2012) 1505–1514.

Liste des participants

Nom	Prénom	Courriel	Organisme
Adaba	Yao	yao.adaba@cnrs-imn.fr	IMN, Nantes
Aguirre Araque	Juan Sebastian	juan.aguirre@ipcms.unistra.fr	IPCMS, Strasbourg
ALDON	Laurent	laurent.aldon@umontpellier.fr	ICGM, Montpellier
Assaud	Loïc	loic.assaud@universite-paris-saclay.fr	Université Paris Saclay, Orsay
Ateba Mba	Jean-Marcel	jean-marcel.ateba@zsw-bw.de	ZSW, Ulm
Auvergniot	Jérémie	jeremie.auvergniot@eu.unicore.com	Umicore, Grenoble
Ayim	Sayfaddine	a.sayfaddine@gmail.com	LCPME, Villers-Lès-Nancy
Baccour	Mohamed	mohamed.baccour@umontpellier.fr	ICGM, Montpellier
Baddour-Hadjean	Rita	baddour@icmpe.cnrs.fr	ICMPE, Thiais
Badot	Jean-Claude	jc.badot@chimieparistech.psl.eu	Chimie Paris Tech, PARIS
Barcha	Cédric	cedric.barcha@u-picardie.fr	LRCS, Amiens
Bautista Quisbert	Edgar Ramiro	edgar.bautista@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, PESSAC
Becuwe	Matthieu	matthieu.becuwe@u-picardie.fr	UPJV, Amiens
Benincasa	Louise	louise.benincasa@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Bordeaux
Bernard	Lou	lou.bernard@renault.com	Renault, Guyancourt
berthelot	romain	romain.berthelot@umontpellier.fr	ICGM, Montpellier
Biecher	Yohan	yohan.biecher@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Bordeaux
Boucher	Florent	Florent.Boucher@cnrs-imn.fr	IMN, Nantes
Boukhouiete	Amel	amelboukhouiete@yahoo.fr	Université Badji-Mokhtar, Annaba
Boulé	Roald	roald.boule@ensc-rennes.fr	Université Rennes 1, Rennes
Brette	Florian	florian.brette@univ-poitiers.fr	Université de Poitiers, Poitiers
Cabelguen	Pierre-Etienne	pierre-etienne.cabelguen@eu.unicore.com	Umicore, Bruxelles
Cahen	Sébastien	sebastien.cahen@univ-lorraine.fr	Université de Lorraine, Nancy
Caracciolo	Laure	laure.caracciolo@univ-pau.fr	IPREM, Pau
Carlier	Dany	dany.carlier@icmcb.cnrs.fr	ICMCB,

Carpentier	Victor	victor.carpentie@tndmetal.com	Pessac TND, Quesnoy-sur-Deûle
Castillo	Leslie	leslie-estefania.castilloiracheta@cea.fr	CEA, Grenoble
Celle	Caroline	caroline.celle@cea.fr	CAE-LITEN, Grenoble
Chandler	Erwan	erwan.chandler@ensicaen.fr	ENSICAEN, Caen
Chavalle	Marc	marc.chavalle@chimieparistech.psl.eu	Chimie ParisTech, Paris
Chenevier	Pascale	pascale.chenevier@cea.fr	Univ. Grenoble Alpes, CEA, Grenoble
Choumane	Rana	rana.choumane@chimieparistech.psl.eu	PSL Université, Chimie ParisTech, Paris
Cochet	Damien	damien.cochet@bruker.com	Bruker France, Champs sur Marne
Cornu	Damien	damien.cornu@univ-lorraine.fr	Université de Lorraine, Villers-lès-Nancy
Cosson	Mickaël	mickael.cosson@cnrs-imn.fr	IMN, Nantes
Courbaron	Gwenaëlle	gwenaëlle.courbaron@icmcb.cnrs.fr	Renault, Pessac
Croguennec	Laurence	laurence.croguennec@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, PESSAC
Denoue	Killian	killian.denoue@univ-rennes1.fr	Université de Rennes 1, Rennes
Denoyelle	Quentin	quentin.denoyelle@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Bordeaux
Devaux	Didier	didier.devaux@grenoble-inp.fr	INP, Grenoble
devic	thomas	thomas.devic@cnrs-imn.fr	IMN, Nantes
Deville	Quentin	quentin.deville@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Pessac
Dumaz	Philippe	philippe.dumaz@grenoble-inp.fr	UGA, grenoble
Dupré	Nicolas	nicolas.dupre@cnrs-imn.fr	IMN, Nantes
El Hajj	Inass	inass.el-hajj@univ-lorraine.fr	Université de Lorraine, Nancy
Er-Rami	Fatima-Ezzahra	fati.erm09@gmail.com	ICMCB, Pessac
Espinosa-Angeles	Julio Cesar	julio.espinosa@cnrs-imn.fr	IMN, Nantes
Fang	Runhe	runhe.fang@sorbonne-universite.fr	Sorbonne Université, Paris
Flahaut	Delphine	delphine.flahaut@univ-pau.fr	IPREM, Pau
Fodil Cherif	Nawal	fodilcherifnawel@gmail	ICCF, Clermont Ferrand
Foix	Dominique	dominique.foix@live.fr	IPREM, Pau
Fraisse	Bernard	bernard.fraisse@umontpellier.fr	ICGM,

Franger	Sylvain	sylvain.franger@universite-paris-saclay.fr	Montpellier Université Paris-Saclay, Orsay
gau	vincent	vincent.gau@cea.fr	CEA, Chambéry
Goussian	Alain	alain.goussian@universite-paris-saclay.fr	Université Paris-Saclay, Verneuil-sur-Seine
Grandjean	Martine	martine.grandjean@cea.fr	CEA-LITEN, Grenoble
Guignard	Marie	marie.guignard@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Pessac
Guillemin	Thibaud	thibaud.guillemin@cnrs-imn.fr	IMN, Nantes
Hamitouche	Lydia	lydia.hamitouche@upmc.fr	Sorbonne université, Paris
Haon	Cédric	cedric.haon@cea.fr	CEA, Grenoble
Herlin Boime	Nathalie	nathalie.herlin@cea.fr	CEA, saclay
Héroid	Claire	claire.herold@univ-lorraine.fr	IJL, Nancy
Huet	Lucas	lucas.huet@cnrs-imn.fr	IMN, Nantes
Invernizzi	Ronan	ronan.invernizzi@u-bordeaux.fr	ICMCB, Bordeaux
Jacquet	Quentin	quentin.jacquet@cea.fr	CEA, Grenoble
Janot	Raphael	raphael.janot@u-picardie.fr	UPJV, Amiens
Jean	Justine	justine.jean@ensicaen.fr	ENSICAEN, Caen
Jousseaume	Thibaut	thibaut.jousseaume@cea.fr	CEA, Grenoble
Kana	Nassima	nassima.kana@cnrs-imn.fr	IMN, Nantes
Keller	Caroline	caroline.keller@univ-grenoble-alpes.fr	CEA, Grenoble
Klein	Antoine	antoine.klein2@phelma.grenoble-inp.fr	ICGM, Montpellier
Kufel	Lukasz	lukasz.kufel95@gmail.com	ICMCB, Bordeaux
Lambert	Fanny	fanny.lambert@u-picardie.fr	UPJV, Amiens
Landry	Annie-Kim	annie-kim.landry@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Bordeaux
Laurita	Angelica	Angelica.Laurita@cnrs-imn.fr	IMN, Nantes
Le Calvez	Etienne	etienne.lecalvez@cnrs-imn.fr	IMN, Nantes
Le-Pham	Phuong-Nam	phuong-nam.le-pham@umontpellier.fr	ICGM, Montpellier
Leroux	Fabrice	fabrice.leroux@uca.fr	UCA,

Lestriez	Bernard	Bernard.lestriez@cnrs-imn.fr	Aubière IMN, Nantes
lethien	christophe	christophe.lethien@univ-lille.fr	IEMN, Villeneuve d Ascq
Lombard	Tristan	tristan.lombard@u-picardie.fr	UPJV, Amiens
Louvain	Nicolas	nicolas.louvain@umontpellier.fr	ICGM, Montpellier
Madec	Lénaïc	lenaic.madec@univ-pau.fr	IPREM, Pau
Makivić	Nikolina	Nikolina.Makivic@univ-paris-diderot.fr	Université Paris Diderot, Paris
Martinez	Cynthia	cymartin@ing.uc3m.es	Universidad Carlos III de Madrid, Madrid
Monconduit	Laure	Laure.monconduit@umontpellier.fr	ICGM, Montpellier
Morcrette	Mathieu	mathieu.morcrette@u-picardie.fr	LRCS, Amiens
Mumba Mpanga	Eunice	eunicemumba35@gmail.com	ICGM, Montpellier
Murer	Nicolas	nicolas.murer@biologic.net	BioLogic, Seyssinet-Pariset
Neveu	Audric	audric.neveu@ensicaen.fr	ENSICAEN, Caen
Nguyen	Long	long-hoang- bao.nguyen@umontpellier.fr	ICGM, Montpellier
Nguyen	Thi Khanh Ly	khanhlynguyen151@gmail.com	INP, Saint Martin d Hères
Olchowka	Jacob	jacob.olchowka@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Pessac
Oliveira	André	a.oliveira@nanoe.com	Nanoe, Sorbonne Université, Paris
Oney	Gozde	gozde.oney@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Pessac
Oularbi	Hassan	oularbi.hassan@u-picardie.fr	UPJV, Amiens
Pablos	Chloé	chloe.pablos@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Pessac
Park	Sunkyu	sunkyu.park@u-picardie.fr	LRCS, Amiens
Payet	Frédéric	frederic.payet@ipcms.unistra.fr	IPCMS, Strasbourg
Pechberty	Clément	clement.pechberty@umontpellier.fr	ICGM, Montpellier
Pecquenard	Brigitte	brigitte.pecquenard@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Pessac
Pereira-Ramos	Jean-Pierre	pereira@icmpe.cnrs.fr	ICMPE, Thiais
Perrenot	Patrice	patrice.perrenot@cea.fr	CEA, Grenoble

Picard	Tanguy	tanguy.picard@grenoble-inp.fr	INP, Gières
Pichardo	MELANIE	mel.p-64@hotmail.fr	CEA, Grenoble
Poitau	Gilles	gilles.poitau@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Bordeaux
Poizot	Philippe	philippe.poizot@cnrs-imn.fr	IMN, Nantes
Pralong	Valerie	Valerie.pralong@ensicaen.fr	ENSICAEN, Caen
Rabu	Pierre	pierre.rabu@ipcms.unistra.fr	IPCMS, Strasbourg
rage	bastien	bastien.rage@umontpellier.fr	ICGM, Montpellier
Raghibil	Mohamed	mouhamedraghibi@gmail.com	INP, Saint Martin d Hères
Rahimi	Sajad	sajadd2652@gmail.com	INP, Grenoble
Razafindramanana	Volatiana	raza.volatiana@gmail.com	ICMCB, Bordeaux
Renault	Stéven	steven.renault@cnrs-imn.fr	IMN, Nantes
Rigaut	Thomas	rigaut.thomas@hotmail.com	UPJV, Amiens
Rogez	Guillaume	rogez@unistra.fr	IPCMS, Strasbourg
Saibi	Valentin	valentin.saibi@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Pessac
Salomez	Baptiste	baptiste.salomez@etud.u-picardie.fr	UPJV, Amiens
Sanchez	JEAN-YVES	jean-yves.sanchez@lepmi.grenoble-inp.fr	INP, Saint-Martin-d Hères
Soloy	Adrien	adrien.soloy@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Pessac
Stievano	Lorenzo	lorenzo.stievano@umontpellier.fr	ICGM, Montpellier
Tardif	Samuel	Samuel.tardif@gmail.com	CEA, Grenoble
Taviot-Gueho	Christine	christine.taviot-gueho@uca.fr	UCA, Clermont Ferrand
Touja	Justine	justine.touja@umontpellier.fr	ICGM, Montpellier
Urrutia	Adolfo	a.urrutia@u-picardie.fr	UPJV, Amiens
Valay	Maxime	maxime.valay@origalys.com	Origalys, Rillieux-La-Pape
Verret	Sebastien	sebastien.verret@htds.fr	HTDS, Massy
Viallet	Virginie	virginie.viallet@u-picardie.fr	UPJV, Amiens
Villevieille	Claire	claire.villevieille@grenoble-inp.fr	LEPMI, Grenoble

Weill	Francois	francois.weill@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Pessac
Wernert	Romain	romain.wernert@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Bordeaux