

La radiolyse comme outil de modification des matériaux d'électrode en vue d'améliorer leurs propriétés

Résumé L'action des rayonnements ionisants sur les électrolytes des batteries Li-ion permet d'étudier de façon accélérée leurs phénomènes de dégradation. La radiolyse peut aussi modifier la surface des matériaux d'électrodes. En effet, lors du fonctionnement d'une batterie, les électrolytes se décomposent pour former une couche de passivation à la surface des électrodes. Cette couche, appelée « interphase entre l'électrolyte et la surface » (SEI) est cruciale pour garantir les performances et la sécurité de la batterie tout au long de son utilisation. L'action des rayonnements ionisants sur des suspensions de nanoparticules dans l'électrolyte a permis de mettre en évidence la formation d'une SEI à la surface des particules. Elle a aussi montré que la présence d'un additif dans l'électrolyte peut modifier fortement la couverture, totale ou non, du matériau actif par cette SEI. Dans le cas de nanoparticules de carbone servant à modéliser le matériau de l'anode, les caractérisations électrochimiques ont montré que la SEI produite par la radiolyse améliore significativement l'efficacité du premier cycle de charge/décharge de la batterie. Ainsi, il apparaît intéressant d'utiliser l'irradiation comme un outil favorisant la formation artificielle d'une SEI contrôlée et pour produire des matériaux d'anode aux performances améliorées.

Mots-clés Batterie Li-ion, électrolyte, dégradation, radiolyse, matériau d'électrode, nanoparticules.

Abstract Radiolysis: a tool for modifying electrode materials to improve their properties

Radiolysis allows the accelerated study of degradation phenomena occurring in the electrolytes of lithium-ion batteries. It also changes the surface of the electrode materials. Indeed, during the operation of a battery, the electrolytes decompose to form a passivation layer on the surface called "interphase between the electrolyte and the surface" (SEI). A "good" SEI is crucial for battery performance and safety. The irradiation of nanoparticles/electrolyte suspensions has enabled demonstrating the formation of an SEI on the surface of the particles under ionizing radiation. Moreover, under irradiation, the presence of an additive in the electrolyte has significant consequences on the SEI coverage (total or not) at the surface of the particles. In the case of carbon nanoparticles, considered as a model of the anode material, the electrochemical characterizations have shown that the SEI generated by radiolysis, considerably improves the efficiency of the first charge/discharge cycle. Thus, irradiation can be interesting for the controlled formation of SEI and for the production of anode materials with improved performance.

Keywords Li-ion battery, electrolyte, degradation, radiolysis, electrode material, nanoparticles.

La mise en œuvre réussie des énergies renouvelables intermittentes (éolien, solaire...) est cruciale pour la transition énergétique. Cependant, elle est fortement liée à la capacité de stockage de l'électricité qui doit utiliser des dispositifs fiables, performants et robustes. De ce point de vue, les batteries Li-ion apparaissent particulièrement intéressantes [1-2]. Ces systèmes permettent en effet de stocker une densité d'énergie élevée et ont une durée de vie longue par rapport aux autres dispositifs rechargeables. La remise du prix Nobel de chimie en 2019 à J. Goodenough, M. Whittingham et A. Yoshino pour leurs travaux sur ces batteries montre bien l'intérêt qu'elles suscitent [3-4]. En général, elles sont composées d'une anode carbonée, d'une cathode en oxyde de métal de transition lithié, d'un électrolyte organique liquide et d'un séparateur [5]. Les électrolytes utilisés dans les batteries Li-ion sont le plus souvent constitués d'un sel de lithium, LiPF_6 , à une concentration de 1 mol L^{-1} , dissout dans un mélange de solvants organiques. Ce mélange est constitué de carbonates linéaires comme le carbonate de diéthyle (DEC, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OCOOC}_2\text{H}_5$, figure 1), de carbonates cycliques comme le carbonate d'éthylène (EC, figure 1) et d'un additif, présent à moins de 5 % en masse, comme le carbonate de fluoroéthylène (FEC); dans ce carbonate fluoré, un atome d'hydrogène de EC a été substitué par un atome de fluor. En effet, les propriétés requises de l'électrolyte, telles que la conductivité ou la viscosité, peuvent être optimisées en

combinant des solvants de natures différentes. La stabilité d'un électrolyte dépend fortement de la valeur des potentiels des électrodes. Au-delà d'une tension maximale, l'électrolyte commence à se décomposer par oxydation (courant de charge); inversement, en dessous d'une tension minimale, il se décompose par réduction (courant de décharge). Ces réactions de décomposition provoquent la formation d'une couche de passivation à la surface des électrodes, appelée « interphase entre l'électrolyte et la surface » (SEI en anglais) [6]. Cette SEI est composée de nombreuses espèces chimiques, dont certaines piègent des ions lithium, ce qui réduit la capacité de stockage d'énergie de la batterie. Une SEI stable et bien formée est donc cruciale pour les performances et la sécurité de la batterie. En effet, sans elle, la décomposition continue de l'électrolyte conduirait à une défaillance du dispositif et à la formation de dihydrogène explosif et de gaz corrosifs comme HF [7]. Il est donc crucial d'obtenir une SEI stable et les fabricants de batteries appliquent des protocoles de charge/décharge sur les cellules avant distribution afin d'obtenir ce résultat, ce qui prend des jours, voire des semaines. Outre la perte de capacité initiale, ces protocoles impliquent des coûts énergétiques et de production importants répercutés sur le prix du produit final [8]. Un procédé passivant les matériaux d'anode rapidement avant la fabrication des cellules pourrait ainsi fournir des cellules plus sûres avec une capacité accrue et des coûts réduits.

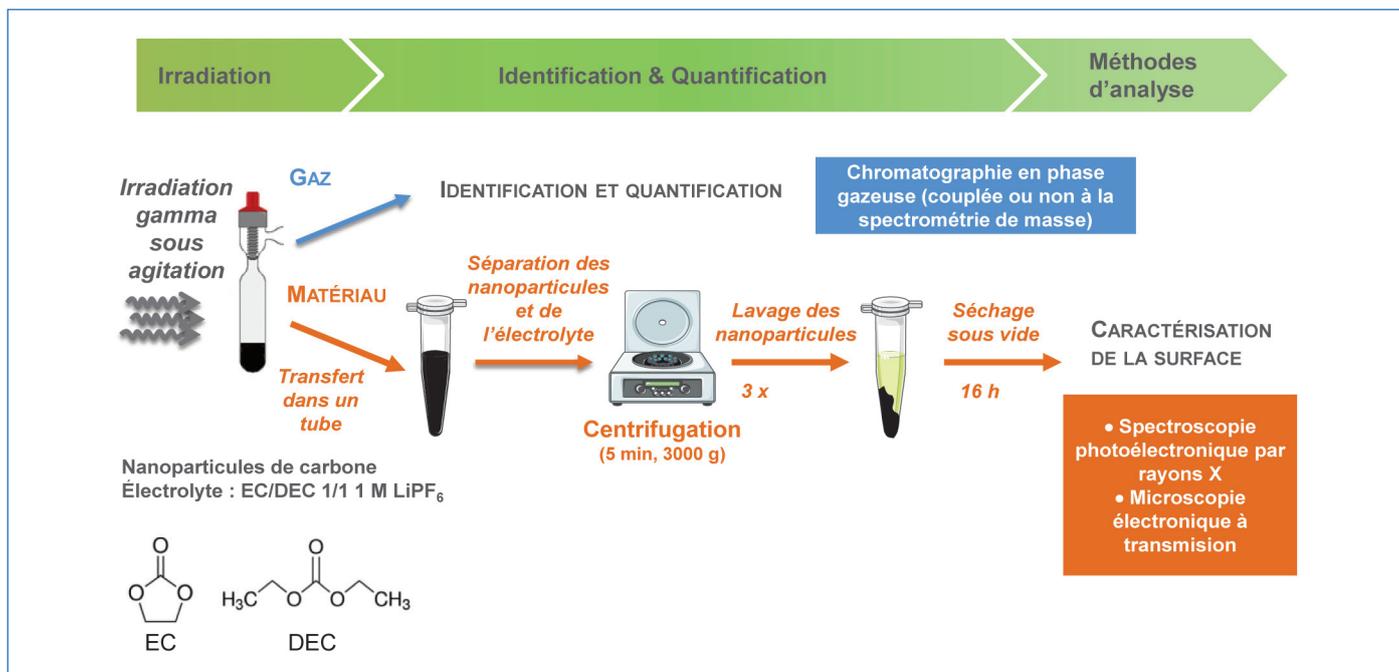


Figure 1 - Protocole d'irradiation des suspensions de nanoparticules de carbone dans un électrolyte, traitement et analyses correspondantes. La formule chimique des deux carbonates utilisés – le carbonate d'éthylène (EC) et le carbonate de diéthyle (DEC) – est donnée. Seule la partie correspondant aux études de caractérisation de surface est présentée dans cet article.

La radiolyse comme outil de vieillissement accéléré

Les phénomènes de dégradation dans les batteries Li-ion sont spécifiques à la combinaison des matériaux utilisés (matière active/solvants/sel de Li) et concernent l'évolution de la surface des électrodes (phase solide), mais aussi les produits de dégradation de l'électrolyte formés dans les phases liquide et gazeuse. Des études de vieillissement spécifiques sont donc traditionnellement réalisées sur différents systèmes électrode/électrolyte afin d'établir des classements de ces différentes combinaisons. Cependant, ces études sont longues, coûteuses, et le plus souvent purement qualitatives [9]. Dans ce contexte, nous avons récemment démontré que la radiolyse – ensemble des processus chimiques résultant de l'interaction de rayonnements ionisants avec un matériau – pouvait être un outil puissant pour identifier rapidement (de quelques minutes à quelques jours) les produits de dégradation formés habituellement dans l'électrolyte lors des cycles de charge et décharge des batteries [10-13]. En effet, les espèces chimiques réactives créées dans la solution irradiée sont les mêmes que celles obtenues lors de la charge d'une batterie Li-ion utilisant des solvants similaires [11]. Après ces premières études qui s'intéressaient uniquement au comportement de l'électrolyte, l'objectif a été d'évaluer si en présence de rayonnement ionisant, le matériau de l'électrode se recouvrait d'une couche similaire à la SEI, et si cela pouvait conférer des propriétés intéressantes au matériau ainsi modifié.

Dans un premier temps, nous avons ainsi irradié des suspensions de nanoparticules de carbone amorphe, d'environ 80 nm de diamètre, dans un électrolyte EC/DEC/LiPF₆ 1M (figure 1) [14]. Ces particules ont été synthétisées par pyrolyse laser (voir encadré). Ce matériau est considéré comme modèle des anodes à base de carbone utilisées dans l'industrie. En outre, la présence de nanoparticules permet d'augmenter le rapport surface/volume, et donc de mieux mettre en évidence les phénomènes ayant lieu sur les surfaces. Les différentes expériences d'irradiation, de traitement après irradiation ainsi que les analyses réalisées sur ces nanoparticules de carbone

La pyrolyse laser : synthèse des nanoparticules de carbone et silicium comme modèles de matériau d'anode

La pyrolyse laser permet de synthétiser des nanoparticules après interaction d'un précurseur avec un faisceau laser de haute puissance (voir [a] pour une présentation plus détaillée). Un schéma de principe et les principaux éléments sont présentés sur la figure. La réaction se passe dans un réacteur à pression ambiante. Les réactifs (éthylène pour la fabrication des nanoparticules de carbone, silane pour celle de silicium) sont introduits dans le réacteur où ils rencontrent le faisceau laser. La réaction se produit avec apparition d'une flamme. Un gaz de confinement empêche l'interaction avec les parois du réacteur. Ce gaz sert aussi à extraire les particules pour les conduire vers un filtre sur lequel elles sont collectées. Cette réaction « sans parois » permet d'obtenir des produits dont la pureté chimique est limitée essentiellement par la pureté des réactifs. Cet aspect est particulièrement intéressant pour la synthèse des matériaux modèles souhaités ici.

[a] N. Herlin-Boime, Y. Leconte, D. Porterat, C. Reynaud, O. Sublemontier, La pyrolyse laser : une méthode souple de production de nanopoudres, *L'Act. Chim.*, **2008**, 317, p. 14-15.

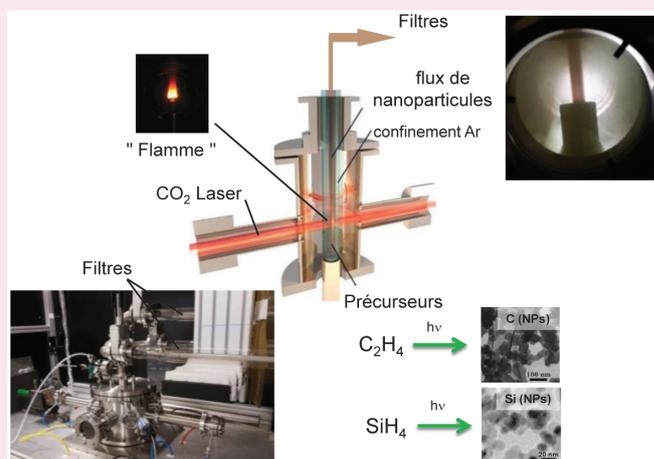


Schéma de principe et images de l'appareil permettant la synthèse de nanoparticules (NPs) par pyrolyse laser.

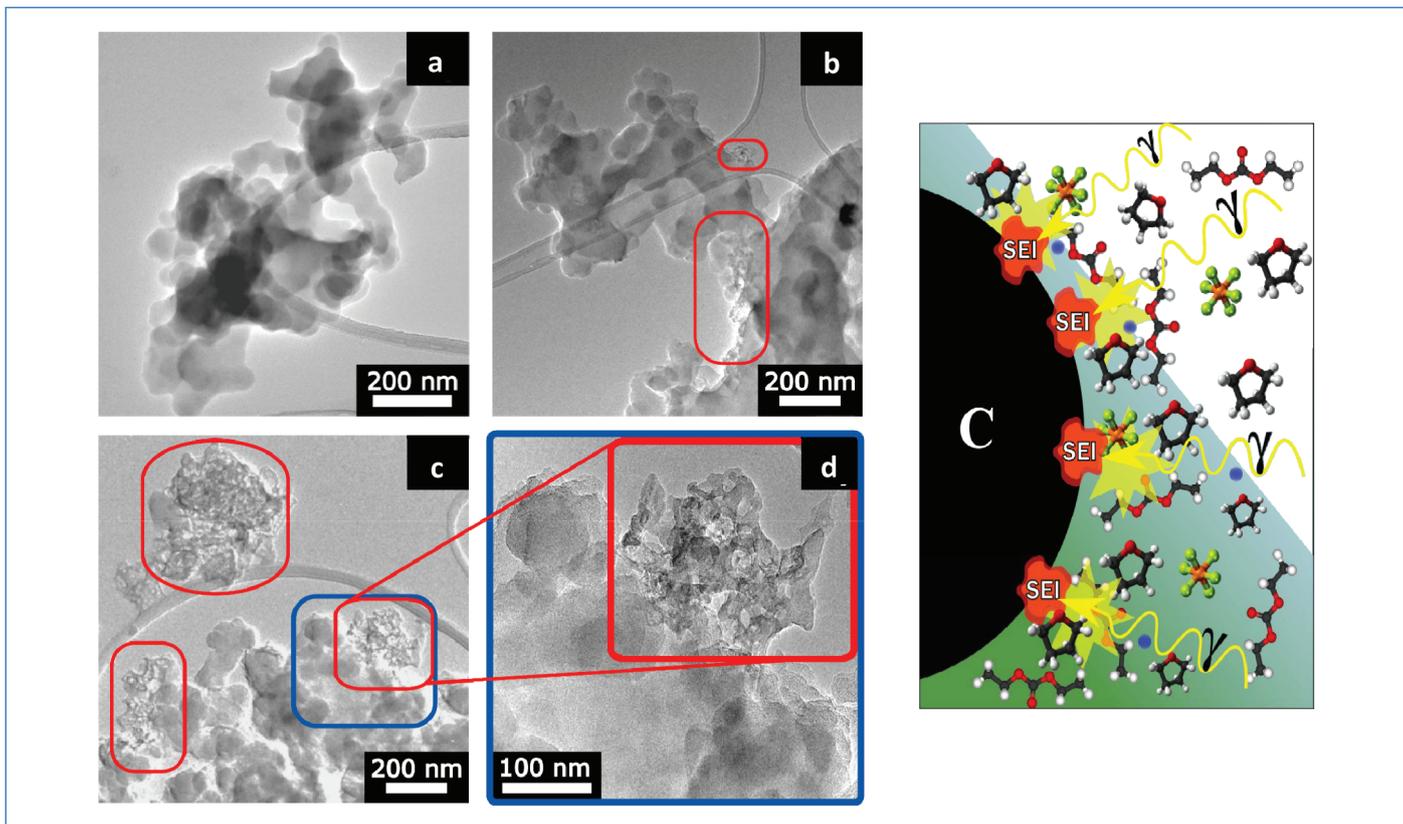


Figure 2 - À gauche, images par microscopie électronique à transmission des nanoparticules exposées à l'électrolyte : a) non irradiées ; b) après irradiation à une dose de 55 kGy ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1}$) et c) après une irradiation à une dose de 93 kGy. d) Agrandissement de la partie encadrée en bleu dans c). Les parties encadrées en rouge indiquent la présence d'agglomérats de produits de dégradation. À droite : schéma de la formation de SEI sur les nanoparticules de carbone sous l'action des rayonnements ionisants. Figures issues de [14], reproduites avec l'autorisation de la Royal Society of Chemistry.

sont schématisées sur la *figure 1*. Notons que les travaux décrits ici font partie d'un programme de recherche associant notamment un laboratoire spécialisé en chimie sous rayonnement (NIMBE, CEA/Saclay), un autre en caractérisation des surfaces (DEC/SCCME, CEA/Saclay) et plusieurs spécialisés dans les phénomènes physico-chimiques se produisant dans les batteries Li-ion (LITEN/DEHT/SCGE, CEA/Grenoble ; LPMC, École Polytechnique et ICMMO, Université Paris Saclay).

Évolution de la surface des nanoparticules de carbone après irradiation

La formation d'agglomérats à la surface des nanoparticules a été observée par microscopie TEM (*figure 2*). La quantité de ces agglomérats croît avec la dose d'irradiation. Cette dose est fournie par un irradiateur gamma abritant une source ^{60}Co . La dose (D) correspond à l'énergie cédée par les photons gamma au milieu qu'ils traversent. Elle s'exprime en Gray (Gy) ($1 \text{ Gy} = 1 \text{ J kg}^{-1}$). La nature chimique de ces agglomérats a également été étudiée par spectroscopie photoélectronique par rayons X (XPS). Cette technique permet de mettre en évidence les liaisons chimiques présentes sur les surfaces. Cette étude a montré que les produits de décomposition de l'électrolyte sont chimiquement similaires à la SEI habituellement formée par voie électrochimique sur les nanoparticules de carbone [15]. Ceci souligne à nouveau que des mécanismes de dégradation similaires se produisent par radiolyse ou dans les batteries en fonctionnement. Fondamentalement, les rayonnements gamma excitent l'électrolyte en présence du matériau de l'anode, permettant ainsi à une SEI de se former spontanément (*figure 2*).

Comme décrit dans l'introduction, le premier cycle d'une batterie, souvent appelé « étape de formation », est utilisé pour générer une SEI stable qui passive les surfaces des électrodes. C'est une étape importante pour les performances et la sécurité de la cellule pendant toute sa durée de vie. Elle a un coût relativement élevé, notamment en termes de temps. Une formation préalable de SEI pourrait ainsi s'avérer particulièrement intéressante. Afin de savoir si la SEI formée sous irradiation présente des fonctionnalités intéressantes, des électrodes ont été fabriquées à partir de plusieurs types d'échantillons contenant des nanoparticules de carbone : des nanoparticules non irradiées (échantillon de référence) et des nanoparticules irradiées à des doses croissantes. Des piles boutons ont été fabriquées à partir de ces matériaux et ont été cyclées. Le premier cycle de charge/décharge réalisé en utilisant l'échantillon de référence ou deux échantillons irradiés à des doses croissantes est représenté sur la *figure 3*. Le temps limite de 60 heures programmé pour le cyclage est obtenu pour l'échantillon de référence et celui irradié à 92 kGy sans que le potentiel nul soit atteint. En revanche, dans l'expérience avec l'échantillon irradié à 202 kGy, la valeur de potentiel égale à 0 V est obtenue (*figure 3*). Lors de la formation de la SEI, qui a principalement lieu sur le plateau entre 0,6 et 0,8 V, l'échantillon irradié à la plus forte dose est celui qui présente la plus faible consommation de courant total. Le matériau de référence (non irradié) est celui qui consomme le plus de courant lors de la formation de la SEI [14]. Par ailleurs, ces résultats montrent, à partir des courants spécifiques intégrés de lithiation et de délithiation, une amélioration de 170 % de l'efficacité coulombique du premier cycle entre les matériaux irradiés et le matériau de référence. Dans ce cas, l'irradiation

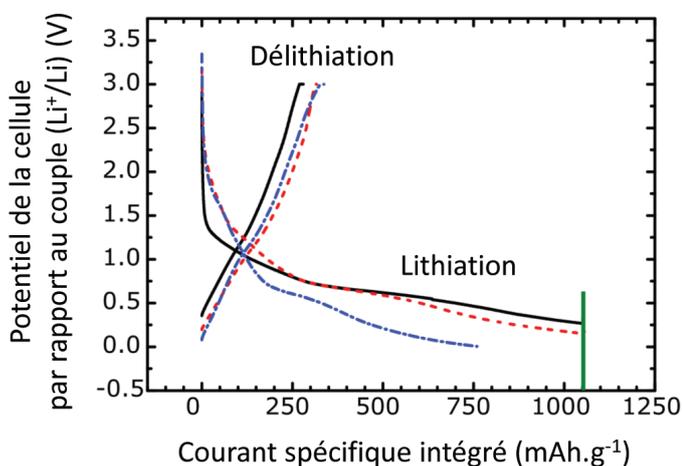


Figure 3 - Premier cycle de charge/décharge (cyclage galvanostatique) réalisé à courant constant entre 0 et 3 V pour l'échantillon de référence (trait plein noir) et deux échantillons irradiés à des doses croissantes : 92 kGy (tirets rouges) et 202 kGy (points-tirets bleus). La ligne verticale verte correspond au temps limite de l'expérience (60 heures). Figure issue de [14], reproduite avec l'autorisation de la Royal Society of Chemistry.

préalable des matériaux de l'anode conduit donc à une amélioration des performances de la batterie.

La radiolyse est un outil puissant pour donner rapidement une image des phénomènes se déroulant dans les batteries Li-ion. En outre, le traitement par irradiation est une méthode prometteuse pour conditionner *ex situ* des matériaux d'électrode. En effet, l'irradiation des matériaux d'électrodes avant leur mise en œuvre dans les batteries pourrait considérablement réduire les coûts de fabrication associés à l'étape de formation électrochimique de la SEI. Ces effets de la radiolyse peuvent être obtenus en utilisant différents types de rayonnements ionisants (γ , β ...) couramment utilisés dans les hôpitaux, par l'industrie alimentaire ou médicale pour la stérilisation, ou encore pour le traitement de l'eau [16].

Étude des suspensions contenant des nanoparticules de silicium : importance du rôle joué par l'additif dans l'électrolyte

La capacité de charge relativement faible des anodes à base de graphite (370 mAh g^{-1}) est un facteur limitant l'énergie pouvant être stockée par la batterie [17]. Parmi les divers matériaux d'anode, le silicium apparaît comme un matériau prometteur [18], avec une capacité gravimétrique théorique environ dix fois supérieure à celle du graphite ($\sim 3580 \text{ mAh g}^{-1}$) [19]. Cependant, lors des processus de lithiation/délithiation, le silicium subit d'importants changements de volume ($> 300\%$), ce qui entraîne des contraintes et des fissurations importantes de la SEI [20]. Cette fissuration conduit à exposer davantage de silicium nu à chaque cycle, à la formation de toujours plus de SEI, et finalement à une défaillance du dispositif [18]. Afin de surmonter ces problèmes, plusieurs solutions ont été explorées comme :

- la synthèse de matériaux à base de silicium à l'échelle nanométrique, qui a donné des résultats intéressants en termes de capacité et de durée de vie, car le silicium nanométrique réduit les contraintes mécaniques et s'adapte aux changements de volume survenant lors du cycle, stabilisant ainsi la SEI [21] ;

- l'étude et l'utilisation de nouveaux électrolytes et additifs [22].

Nous avons irradié des suspensions de nanoparticules de silicium de 15 nm de diamètre environ, synthétisées par pyrolyse laser, dans un électrolyte contenant EC et DEC, avec une concentration du sel LiPF_6 molaire, et en option FEC (2 %) comme additif [23]. L'évolution de la morphologie des nanoparticules avec l'irradiation a été suivie par microscopie électronique en transmission à balayage (STEM) (figure 4). Après la procédure de nettoyage et de séchage des électrolytes, des résidus de carbone apparaissent sur les nanoparticules de silicium dans tous les échantillons (figure 4a et c). La figure 4b montre les nanoparticules de silicium après une irradiation de 190 kGy, dans l'électrolyte ne contenant pas d'additif. Dans ce cas, des « patches » de carbone sont détectés à la surface des nanoparticules. En revanche, pour une irradiation à une dose similaire (200 kGy) dans l'électrolyte contenant du FEC, une couche homogène contenant du carbone et ayant une épaisseur d'environ 2,5 nm se forme à la surface des nanoparticules (figure 4d). Ces images fournissent des preuves du rôle crucial joué par l'additif dans la formation sous radiolyse d'une couche continue.

D'autres expériences ont permis d'identifier les produits formés dans la phase solide. Ces produits sont semblables à ceux obtenus durant le cyclage des batteries : Li_2CO_3 , $\text{Li}_x\text{PF}_y\text{O}_z$ en présence d'électrolyte sans FEC, et Li_2CO_3 , LiF, Li_xPO_y et des composés présentant des liaisons $-\text{Si}-\text{F}$ pour des irradiations réalisées dans l'électrolyte contenant le FEC. De plus, dans les deux cas, un polymère est formé à la surface des nanoparticules lors de l'irradiation. Des résultats de spectroscopie infrarouge, obtenus sur ces mêmes systèmes et non présentés ici, ont mis en évidence que le FEC favorise la formation d'un polymère présentant des propriétés élastomériques. Ces résultats sont cohérents avec des études antérieures qui

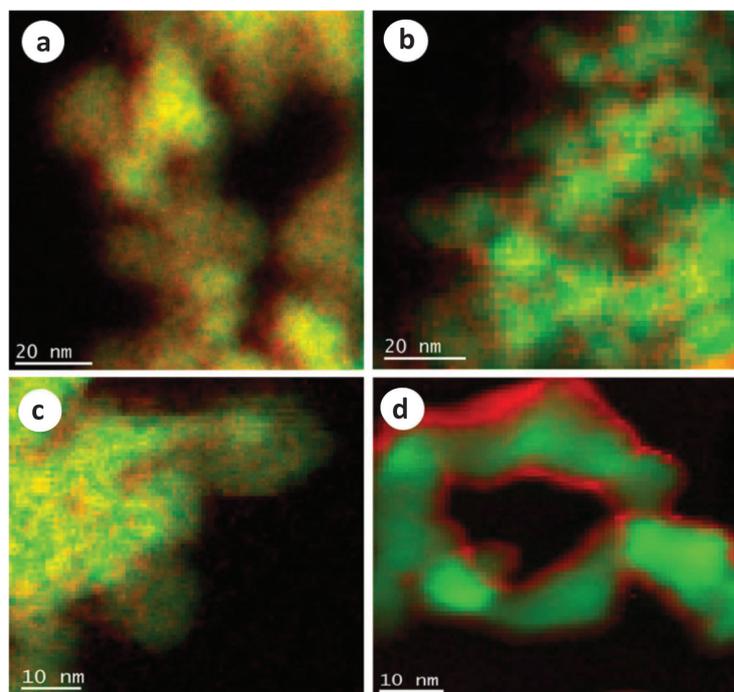


Figure 4 - Images STEM et cartographie par spectroscopie de perte d'énergie électronique (EELS) de nanoparticules de Si après : a) exposition à l'électrolyte EC/DEC/ LiPF_6 ; b) irradiation à 190 kGy dans un électrolyte EC/DEC/ LiPF_6 ; c) exposition à l'électrolyte EC/DEC/FEC/ LiPF_6 ; d) irradiation à 200 kGy dans un électrolyte EC/DEC/FEC/ LiPF_6 . La couleur verte représente le silicium et la rouge le carbone. La couleur jaune provient de régions comportant moins de carbone que les régions indiquées en rouge. Figure issue de [23], reproduite avec l'autorisation de l'American Chemical Society.

montrent que le polymère formé en présence de FEC se réticule lors des cyclages électrochimiques [24]. Ceci explique donc le fait qu'en présence de l'électrolyte contenant du FEC, une couverture totale de la surface des nanoparticules soit observée. En revanche, et contrairement à ce qui a été observé avec les nanoparticules de carbone, l'irradiation ne conduit pas à des matériaux aux propriétés améliorées. En effet, cette SEI artificiellement formée conduit à la diminution du transfert des ions lithium entre les électrodes, comme montré par spectroscopie d'impédance [23].

Même si une optimisation de cette couche est nécessaire pour obtenir des propriétés intéressantes, la couverture complète de la surface des nanoparticules suggère que dans ce cas aussi, la radiolyse est une méthode prometteuse pour former une SEI artificielle *ex situ*. Bien sûr, davantage de travail est requis afin d'optimiser les conditions expérimentales en vue d'améliorer le plus possible les propriétés des matériaux obtenus. Le présent travail ouvre cependant la voie à l'utilisation des processus de radiolyse pour la « fabrication » de matériaux présentant une SEI artificielle.

[1] J.-M. Tarascon, M. Armand, Issues and challenges facing rechargeable lithium batteries, *Nature*, **2001**, 414, p. 359-67.

[2] D. Larcher, J.-M. Tarascon, Towards greener and more sustainable batteries for electrical energy storage, *Nat. Chem.*, **2015**, 7, p. 19-29.

[3] M.S. Whittingham, Electrical energy storage and intercalation chemistry, *Science*, **1976**, 192, p. 1126-27.

[4] M.S. Whittingham, Lithium batteries and cathode materials, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, p. 4271-302.

[5] K. Xu, Nonaqueous liquid electrolytes for lithium-based rechargeable batteries, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, p. 4303-418.

[6] K. Xu, Electrolytes and interphases in Li-ion batteries and beyond, *Chem. Rev.*, **2014**, 114, p. 11503-618.

[7] D. Aurbach, Review of selected electrode-solution interactions which determine the performance of Li and Li-ion batteries, *J. Power Sources*, **2000**, 89, p. 206-18.

[8] S.J. An *et al.*, The state of understanding of the lithium-ion-battery graphite solid electrolyte interphase (SEI) and its relationship to formation cycling, *Carbon*, **2016**, 105, p. 52-76.

[9] G. Gachot *et al.*, Deciphering the multi-step degradation mechanisms of carbonate-based electrolyte in Li batteries, *J. Power Sources*, **2008**, 178, p. 409-21.

[10] D. Ortiz *et al.*, Radiolysis as a solution for accelerated ageing studies of electrolytes in lithium-ion batteries, *Nat. Commun.*, **2015**, 6, 6950.

[11] D. Ortiz *et al.*, Electrolytes ageing in lithium-ion batteries: a mechanistic study from picosecond to long timescales, *ChemSusChem*, **2015**, 8, p. 3605-16.

[12] D. Ortiz *et al.*, Role of PF₆⁻ in the radiolytical and electrochemical degradation of propylene carbonate solutions, *J. Power Sources*, **2016**, 326, p. 285-95.

[13] S. Le Caër, La radiolyse comme outil de vieillissement accéléré des électrolytes utilisés dans les batteries lithium-ion, *L'Act. Chim.*, **2017**, 416, p. 26-31.

[14] F. Varenne *et al.*, *Ex situ* solid electrolyte interphase synthesis via radiolysis of Li-ion battery anode-electrolyte system for improved coulombic efficiency, *Sustain. Energy Fuels*, **2018**, 2, p. 2100-08.

[15] S. Malmgren *et al.*, Comparing anode and cathode electrode/electrolyte interface composition and morphology using soft and hard X-ray photoelectron spectroscopy, *Electrochim. Acta*, **2013**, 97, p. 23-32.

[16] *Applications of Ionizing Radiation in Materials Processing*, Y. Sun, A.G. Chmielewski (eds), Vol. 2, Warszawa: Institute of Nuclear Chemistry and Technology, **2017**, p. 516.

[17] M.T. Armand, J.-M. Tarascon, Building better batteries, *Nature*, **2008**, 451, p. 652-57.

[18] H. Wu, Y. Cui, Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries, *Nano Today*, **2012**, 7, p. 414-29.

[19] M.N. Obrovac, L. Christensen, Structural changes in silicon anodes during lithium insertion/extraction, *Electrochem. Solid-State Lett.*, **2004**, 7, p. A93-96.

[20] A Wang, S. Kadam, H. Li, S. Shi, Y. Qi, Review on modeling of the anode solid electrolyte interphase (SEI) for lithium-ion batteries, *Npj Comput. Mater.*, **2018**, 4, 15.

[21] M. Ge, X. Fang, J. Rong, C. Zhou, Review of porous silicon preparation and its application for lithium-ion battery anodes, *Nanotechnology*, **2013**, 24, 422001.

[22] S. Zhang, M. He, C.-C. Su, Z. Zhang, Advanced electrolyte/additive for lithium-ion batteries with silicon anode, *Curr. Opin. Chem. Eng.*, **2016**, 13, p. 24-35.

[23] C.S. Bongu *et al.*, Artificial solid electrolyte interphase formation on Si nanoparticles through radiolysis: importance of the presence of an additive, *J. Phys. Chem. C*, **2019**, 123, p. 28550-60.

[24] Y. Jin *et al.*, Understanding fluoroethylene carbonate and vinylene carbonate based electrolytes for Si anodes in lithium ion batteries with NMR spectroscopy, *J. Am. Chem. Soc.*, **2018**, 140, p. 9854-67.

Nathalie HERLIN-BOIME*, directrice de recherche au CEA, et **Sophie LE CAËR***, directrice de recherche au CNRS, NIMBE, UMR 3685, CNRS, CEA, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette.

* nathalie.herlin@cea.fr ; sophie.le-caer@cea.fr

Suivez les actus de la SCF, du RJ-SCF et de la chimie

 Facebook Société Chimique de France

 Facebook Réseau des Jeunes Chimistes-SCF

 Twitter@reseauSCF

 Twitter@RJ_SCF