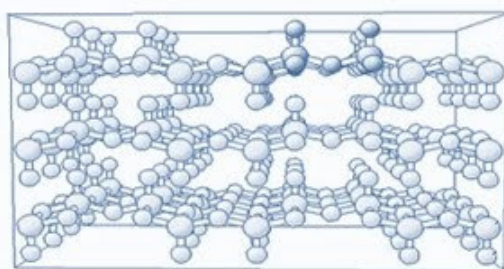
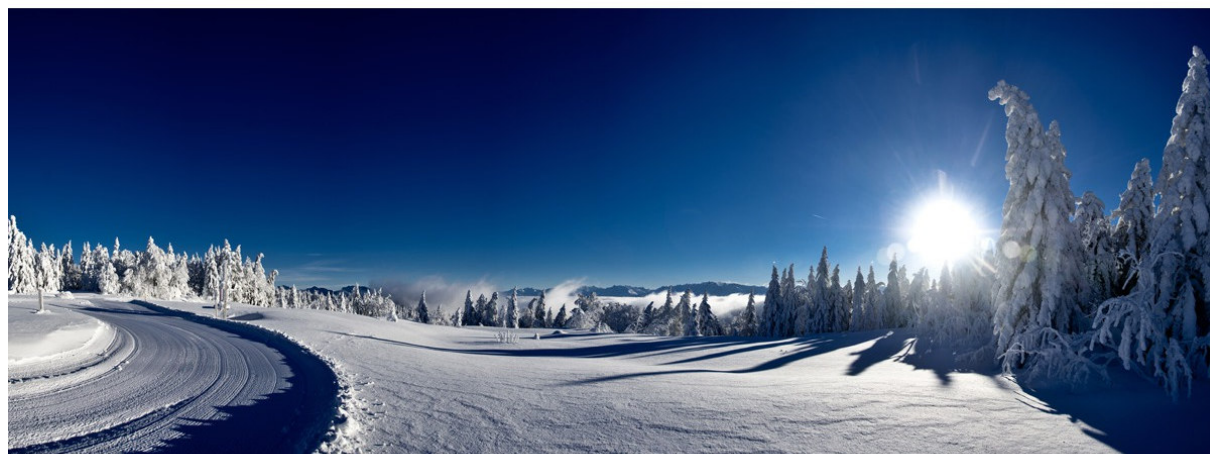


GFECI

GRUPE FRANÇAIS D'ÉTUDE DES COMPOSÉS D'INSERTION



AUTRANS – 16 AU 19 MARS 2015



LEPMI
Grenoble - Chambéry

SIMaP

DE LA RECHERCHE À L'INDUSTRIE
cea

cnrs
département de chimie minérale

Grenoble **INP**

Université Joseph Fourier
GRENOBLE

Princeton Applied Research

solartron analytical

BioLogic
Science Instruments



JACOMEX

AMETEK ADVANCED MEASUREMENT TECHNOLOGY

CEMAM
Laboratoire d'excellence

ENERGIE RS2E
Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie

PANalytical
get insight

GRENoble • ALPES
RÉGION

RhôneAlpes Région

Sommaire

Avant-Propos	Pages 4
Programme	page 5
Résumés des conférences invitées	page 9
Résumés des conférences du mardi	page 11
Résumés des conférences du mercredi	page 47
Résumés des conférences du jeudi	page 71
Résumés des posters	page 81

Comité d'Organisation

Le comité d'organisation est composé de :

Mélanie Alias, CEA INES

Fannie Alloin, LEPMI

Renaud Bouchet, LEPMI

Arnaud Mantoux, SIMaP

Saïd Obbade, LEPMI

Willy Porcher, CEA LITEN

Cécile Rossignol, LEPMI

Pierre-Xavier Thivel, LEPMI

Avant Propos

Le comité d'organisation de la réunion annuelle 2015 du Groupement Français d'Etude des Composés d'Insertion GFECI 2015 remercie les organismes et société pour le soutien à cette manifestation :



Nous remercions également tous les participants doctorants, post-doctorants et permanents qui, par leur présence active font de ce rassemblement une des rares opportunités d'échanger sur notre thématique à l'échelle nationale.

Le Groupement Français d'Etude des Composés d'Insertion se réunit pour cette année 2015 à Autrans, à 1 080 m d'altitude, dans le Parc Naturel Régional du Vercors. Situé à 35 km de Grenoble, la résidence l'Escandille offre un cadre privilégié idéal, avec de l'espace et du dépaysement, pour l'échange et le partage dans une ambiance conviviale. Nous espérons que les participants apprécieront cette région de caractère marquée d'une histoire, d'un terroir et d'une certaine villégiature.

Programme

Lundi 16 Mars			
	18h-20h	Accueil des participants - Ouverture du GFECI 2015	
Mardi 17 Mars			
<i>Présidents de Séance:</i>			
I1	8h30-9h15	C. Villevieille	Approche expérimentale et théorie pour étudier les mécanismes réactionnels de matériaux à base d'étain pour les batteries Na-ion
O1	9h15-9h35	C.C. Hoang Tran	Etude de la réactivité électrochimique du matériau $\text{Fe}_{1,18}\text{Sb}_{1,82}$ avec sodium et application aux batteries à ions sodium
O2	9h35-9h55	F. Murgia	Synthesis and Characterization of Bi and Mg_3Bi_2 ball-milled materials as negative electrodes of Mg batteries
O3	9h55-10h15	V. Simone	Caractérisations et performances électrochimiques des carbones durs pour accumulateurs sodium-ion
	10h15-10h45	Pause	
O4	10h45-11h05	D. Muller-Bouvet	Le bronze α' - NaV_2O_5 électroformé: un nouveau composé d'intercalation du sodium
O5	11h05-11h25	M. Freire	Oxyde de manganèse lithié $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$, une nouvelle matrice pour batteries Li-ion à haute densité
O6	11h25-11h45	S. Pajot	Développement d'oxydes lamellaires sous la forme de gradients de concentrations pour des batteries de fortes densités d'énergie
O7	11h45-12h05	A. Castets	Etude des mécanismes interfaciaux de nouveaux matériaux d'électrode positive $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$ à haute densité d'énergie pour batterie
O8	12h05-12h25	P.-E. Cabelguen	Analyse de la microstructure des matériaux actifs d'électrode positive de batteries lithium-ion
	12h30-14h	Déjeuner	
<i>Présidents de Séance:</i>			
I2	14h-14h45	D. Fruchart	Effets de l'insertion d'éléments légers comme hydrogène, bore, carbone, azote ..., dans les composés intermétalliques
O9	14h45-15h05	Q. Wang	Etude de la réactivité de molécules organiques utilisées comme superplastifiants dans les ciments vis-à-vis de la phase AFm $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot X \cdot n\text{H}_2\text{O}$
O10	15h05-15h25	S. Cahen	La microsonde nucléaire, un outil de choix propre à analyser un composé d'intercalation du graphite
	15h25-16h25	Présentation flash posters	
	16h25-17h20	Pause et session posters	
O11	17h20-17h40	J.-C. Badot	Apport de la spectroscopie diélectrique à l'étude multi-échelle des matériaux d'électrodes pour batteries au lithium
O12	17h40-18h00	N. Emery	Etude in-situ par Diffraction X et spectroscopie Mössbauer de la réponse structurale d'une électrode négative de Li_3FeN_2
O13	18h00-18h20	J.-B. Gieu	Compréhension des phénomènes à l'interface $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /électrolyte: influence de la température et de l'additif Carbonate de Vinylène
O14	18h20-18h40	N. Louvain	Surface-fluorination for active electrode protection technology - a glance at fluorinated titanium dioxide materials
O15	18h40-19h	D. Farhat	Etude du processus de lithiation/délithiation du graphite dans les batteries Li-ion dans les dinitriles: impact et rôle des additifs sur les performances et la formation de la SEI
	20h	Dîner	

Réunion annuelle du GFECI à Autrans du 16 au 19 mars 2015

Mercredi 18 Mars			
Présidents de Séance:			
I3	8h30-9h15	B. Pecquenard	Couches minces pour microbatteries tout solide au Li et Li-ion
O16	9h15-9h35	V. Chaudoy	Elaboration de microbatteries tout solide utilisant un électrolyte polymère et une anode en silicium poreux
O17	9h35-9h55	G. Piana	Nouvel électrolyte solide pour microbatteries au lithium: confinement d'un liquide ionique dans une matrice solide
O18	9h55-10h15	R. Grissa	Identification des processus redox au sein de couches minces de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, matériau d'électrode positive pour microbatteries au Li
	10h15-10h45	Pause	
O19	10h45-11h05	I. Tarhouchi	$\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$: un électrolyte et un matériau d'électrode pour batterie tout-solide
O20	11h05-11h25	Y. Deng	Structural and fast-ion conduction properties of the $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$ solid electrolytes
O21	11h25-11h45	B. Lestriez	Critical role of silicon nanoparticles surface on lithium cell electrochemical performance analyzed by FTIR, Raman, EELS, XPS, NMR and BDS Spectroscopies
O22	11h45-12h05	E. Luais	Electrode positive à base de LiCoO_2 poreuse synthétisée par électrospray pour microbatteries lithium-ion
O23	12h05-12h25	N. Besnard	Mise en évidence d'inhomogénéités locales à l'échelle de l'électrode sur des enductions pour cellule lithium-ion
	12h30-14h	Déjeuner puis balade en raquettes autour du site	
Président de Séance:			
O24	17h30-17h50	S. Franger	Caractérisation et modélisation de la porosité d'électrodes de batteries Li-ion par spectroscopie d'impédance électrochimique
O25	17h50-18h10	A. Etienne	Caractérisation d'électrodes pour batteries Li-ion par radiographie et tomographie à rayons X
O26	18h10-18h30	M. Reynaud	O26: FAULTS, an accessible program for refining powder diffraction
O27	18h30-18h50	N. Goubard	FeWO_4 en tant que matériau d'électrode à forte capacité volumique pour supercondensateur fonctionnant en milieu aqueux
	18h50-19h45	Session posters	
	20h30	Dîner	

Jeudi 19 Mars			
Présidents de Séance:			
I4	9h00-9h45	P. Rabu	Matériaux lamellaires hybrides : insertion, interfaces et propriétés
O28	9h45-10h05	A. Ladam	Matériaux intermétalliques pour batteries Li-ion système Sn-Ni-Ti
O29	10h05-10h25	M. Burbano	Li-ion dynamics in lithium garnets from atomic-scale simulations
	10h25-10h55	Pause	
O30	10h55-11h15	A. Cassel	Electrolytes solides pour l'étude des accumulateurs lithium-soufre
O31	11h15-11h35	N. Ait Laziz	Valorisation des ressources minérales locales pour le stockage électrochimique de l'énergie: pyrolusite et graphite naturel
O32	11h35-11h55	G. Lancel	Elaboration et caractérisation de membranes pour la conduction du Li^+ Application dans les batteries Li-air à base d'électrolyte aqueux
	12h-14h	Déjeuner et retour en bus sur Grenoble	

Mardi 17 Mars - Session Poster de 16h25 à 17h20		
Mercredi 18 Mars - Session Poster de 18h50 à 19h45		
P1	N. Tassali	Environnement local du Manganèse dans Li_7MnN_4 au cours d'un cycle électrochimique : Une étude par XANES <i>operando</i>
P2	C. Masquelier	Operando Neutron Diffraction Studies of Li-ion battery electrodes
P3	L. Croguennec	$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$: crystal structure and phase transformations upon Na^+ extraction of a promising positive electrode
P4	V. Pralong	Sodium Intercalation into the Iron Hydroxysulfate $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$: a Topotactic Reversible Reaction from a Crystalline Phase to an Inorganic Polymer-like structure
P5	L. Vitoux	Réarrangements structuraux dans les oxydes lamellaires Na_xMoO_2 lors de la (dés-) intercalation électrochimique du sodium
P6	S. Sallard	Le pyrophosphate de chrome, un nouveau matériau d'insertion pour batteries Li-ion
P7	M. T. Sougrati	Matériaux d'électrode pour le stockage et la conversion de l'énergie étudiés par spectroscopie Mössbauer
P8	S. Génies	Développement d'une électrode de référence en lithium-aluminium pour la technologie lithium-ion
P9	F. Ghamouss	Etude de l'interface TiSnSb/Electrolyte dans une batterie Li-ion: Impact de la formulation de l'électrolyte sur les performances, la tenue au cyclage et la nature de la SEI
P10	J. Santos-Peña	Etude de l'interface électrode/électrolyte dans des batteries 5V Graphite/ $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x=0.4,0.5$) : Rôle de l'additif dans l'électrolyte
P11	P. Dumaz	Protection de matériaux d'électrode positive à haut potentiel pour des batteries Li-ion à haute densité d'énergie
P12	M. Alias	Sécurité des batteries par capteurs acoustiques
P13	P.-X. Thivel	Emission Acoustique : Indicateurs d'état des batteries lithium ion
P14	Q. Evrard	Insertion-greffage de fluorènes phosphonates dans des hydroxydes lamellaires magnétiques de cobalt et de cuivre
P15	P. Antitomaso	Performance et mécanisme de lithiation/délithiation de SnSb, électrode négative pour batterie Li-ion
P16	Z. Karkar	Elaboration d'électrodes épaisses de silicium à forts grammages: corrélation entre mesures électriques et comportement électrochimique
P17	E. Luais	Electrodes négatives à base de silicium méso- et macroporeux pour microbatteries lithium-ion
P18	W. Porcher	Study of the failure mechanisms of silicon electrodes by using AES, XPS, and EIS
P19	W. Porcher	Laser pyrolysis for the one step synthesis of core-shell silicon/carbon nanoparticles: interest as anode material in Li-ion batteries
P20	L. Guerlou-Demourgues	Synthèse et caractérisation de cobaltates de sodium lamellaires nanométriques protonés
P21	D. Farhat	Etude des interfaces Si/Electrolyte et de la cyclabilité des tapis de nanofils de silicium autosupportés
P22	Siham Difi	Matériau d'électrode pour batteries Na-ion de type $\text{Na}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

I. 1

Approche expérimentale et théorie pour étudier les mécanismes réactionnels de matériaux à base d'étain pour les batteries Na-ion.

Leonie O. Vogt¹, Mario El Kazzi¹, Erik J. Berg¹, Riccarda Caputo², Claire Villevieille¹

¹Paul Scherrer Institute, Electrochemical Energy Storage Section, 5232 Villigen PSI, Switzerland

²ETHZ, Institute of Inorganic Chemistry, Department of Chemistry and Applied Biosciences, CH-8093 Zürich, Switzerland

Il y a quelques années, les recherches pour le développement de cathodes et d'anodes pour les batteries Na-ion ont augmenté exponentiellement. Au niveau de l'anode, la surprise est venue des matériaux de type antimoine (Sb), d'étain (Sn) ou bien encore du phosphore (P) [1-3] qui peuvent réagir avec le sodium pour conduire à des capacités réversibles de minimum 500 mAh/g (Sb et Sn) et plus de 1000 mAh/g (P) pendant plus de 100 cycles, lorsque le polymère plastifiant de type CMC est utilisé. Ces résultats plus que prometteurs sont également étonnants quand on les compare à leurs homologues dans les batteries Li-ion. Le liant le plus utilisé dans les batteries Li-ion actuelles est le PVDF ; Cependant, ce dernier ne semble pas fonctionner proprement dans les batteries Na-ion et très peu de caractérisations de la surface ou des propriétés structurales ne vient expliquer les raisons de son mauvais fonctionnement voire de son effet négatif sur les propriétés électrochimiques des batteries Na-ion. Il a été établi récemment par Dahbi et co. [4] que le liant de type CMC semble le plus prometteur (comparaison faite entre PVDF, PEO, PAA et CMC) pour les électrodes négatives de types carbone utilisées dans les batteries Na-ion. Ils ont aussi observé que l'additif de type FEC est essentiel pour améliorer la cyclabilité des électrodes contenant du PVDF.

A notre tour, nous avons été intrigués par les faibles performances électrochimiques obtenues avec le PVDF dans les batteries Na-ion et par l'effet de l'additif FEC. Nous avons donc sélectionné l'étain comme matériau modèle dans notre étude pour comprendre la relation qui existe entre la surface et le bulk des matériaux d'électrodes. Des analyses "post-mortem" en microscopie électronique à balayage et en spectrométrie photoélectronique X des électrodes ont été entreprises afin d'avoir une meilleure idée des mécanismes réactionnels essentiellement aux interfaces. Une étude de l'évolution des gaz a aussi été menée afin d'avoir une estimation des gaz qui peuvent être émis dans la batterie et ainsi donner une indication sur la décomposition des électrolytes et comprendre le mécanisme réactionnel de la SEI durant le premier cycle (cycle de formation, Figure 1).

Au niveau structural, une étude approfondie en diffraction des rayons X in situ a mis en lumière la difficulté de trouver des phases intermédiaires stables dans le diagramme de phases Na-Sn. Afin d'obtenir plus de renseignements sur ces phases, une approche théorique a été utilisée pour déterminer les possibles phases stables dans le binaire Na-Sn. En comparant et en analysant les résultats provenant de l'approche théorique avec l'approche expérimentale (diffraction des rayons-X in situ, Figure 2), nous avons pu identifier d'autres phases transitoires potentiellement stables.

L'ensemble de ces résultats (surface, interface, structure et théorique) a donc permis de comprendre le mécanisme réactionnel pendant la sodiation et desodiation de l'étain. La même

approche a été suivie pour l'étude de phases binaires de type MSn_2 ($M=Co, Mn, Fe$). L'ensemble de ces résultats sera discuté dans cette présentation.

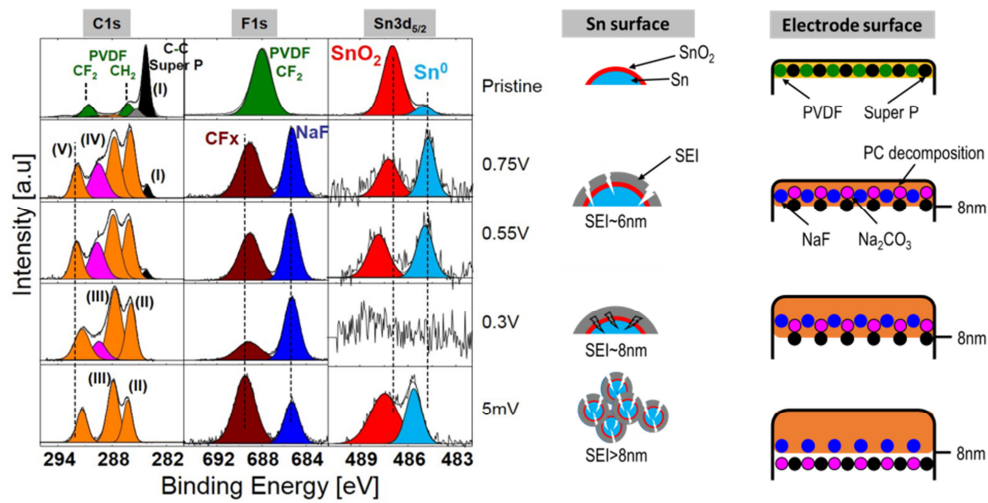


Figure 1. Ex situ XPS pendant la sodiation d'une électrode d'étain

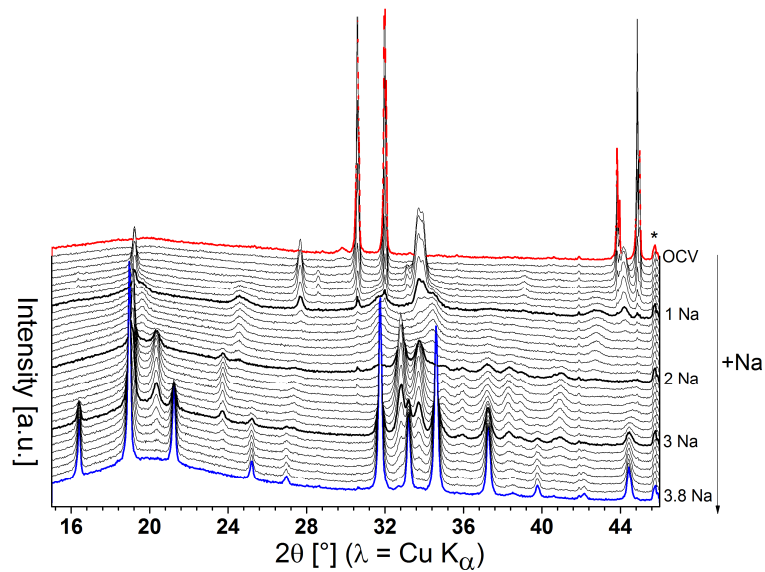


Figure 2. In situ DRX de la première sodiation d'une électrode d'étain.

References:

- [1] Kim, Y. et al., *Adv. Mat.* **2013**, 25, 3045.
- [2] Baggetto, L. et al., *Electrochem. Comm.* **2013**, 27, 168.
- [3] Baggetto, L. et al., *Journal of Power Sources* **2013**, 234, 48.
- [4] Dahbi, M. et al., *Electrochem. Comm.* **2014**, 44, 66.
- [5] Caputo, R. et al, *RSC Advances* **2013**, 3, 10230

Support:

Nous remercions le fonds national Suisse pour la science pour le support financier (projet no 200021_156597). Ce travail fait partie intégrante du réseau Swiss Competence Center of Energy Research Heat and Storage (SCCER).

I. 2

Effets de l'insertion d'éléments légers comme hydrogène, bore, carbone, azote ..., dans les composés intermétalliques

Daniel Fruchart

Institut Néel, 25 Rue des Martyrs, 38042 Grenoble

La structure de nombreux matériaux métalliques s'adapte à l'insertion dans des proportions souvent appréciables d'éléments légers comme hydrogène, bore, carbone, azote etc... En mettant en œuvre des liaisons chimiques le plus souvent de type d-p, il arrive que bon nombre de ces insertions adoptent un caractère métastable, voir réversible. Si certaines de ces réactions consistent à occuper des sites d'insertion existants dans la matrice métalliques, les liaisons chimiques alors opérées peuvent aussi conduire à la stabilisation de structures nouvelles.

Les réactions sont le plus souvent de types solide/solide (diffusion à l'état solide, mécanosynthèse...), solide/gaz (de basse à très haute pression), par voie électrochimique, ou encore par méthode de dépôt, assistée plasma par exemple.

Diverses méthodes de caractérisations structurales, jusque l'avancement des réactions peuvent être mises en œuvre... en utilisant notamment la diffusion des rayons X et mieux encore celle des neutrons. L'avantage indéniable de cette dernière technique réside dans le fait que les amplitudes de diffusion neutronique des éléments légers sont sensiblement équivalentes à celle de la plupart des métaux et autres éléments non métalliques. Il devient alors très intéressant de procéder à des réactions in-situ ou in operando où l'aspect cinétique des réactions prend toute son importance en fonction du temps, de la température, de la pression, du potentiel électrochimique...

Les propriétés et les caractéristiques chimiques, mécaniques, électriques, magnétiques des composés "insérés" se trouvent souvent être notablement différentes des intermétalliques de départ, et deux conséquences intéressantes sont à retenir:

- des méthodes de caractérisation très pertinentes peuvent être mises en œuvre comme par exemple les mesures magnétiques, les effets mécaniques, différents types de spectroscopies (RMN, Mössbauer, EXAFS, XMCD...)
- les propriétés révélées deviennent autant de challenges très intéressants en vue d'applications dans des domaines très variés.

Nécessairement avec l'expérience il faut considérer la modélisation et les approches théoriques ab-initio ou par simulation numérique.

Outre le passage en revue de ces multiples aspects phénoménologiques et de diverses caractérisations, l'exposé s'attachera à donner en exemple les plus récentes et performantes applications découlant de l'insertion d'éléments légers dans les intermétalliques.

I. 3

Couches minces pour microbatteries tout solide au Li et Li-ionB. Pecquenard^a, F. Le Cras^b, V. Pelé^{a,b}, F. Flamary^{a,b}, S. Cotte^a^a CNRS, Univ. Bordeaux, ICMCB, UPR 9048, 87 avenue du Dr. A. Schweitzer, Pessac, F-33608^b Univ. Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble

CEA, LETI, Minatec Campus, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble cedex

La miniaturisation des composants et des systèmes électroniques portables s'accompagne d'une demande accrue en microsources d'énergie performantes. Dans ce contexte, les microbatteries tout solide au lithium suscitent un intérêt croissant aussi bien au niveau académique qu'industriel. De nombreuses études ont été menées dans le groupe GEMBatt de l'ICMCB depuis plus de vingt ans dans le domaine des microbatteries au lithium (figure 1). La spécificité de ces microsystèmes réside principalement dans leur taille, l'utilisation d'un électrolyte solide inorganique conducteur des ions Li^+ (tel que le LiPON) et leur mode d'élaboration.

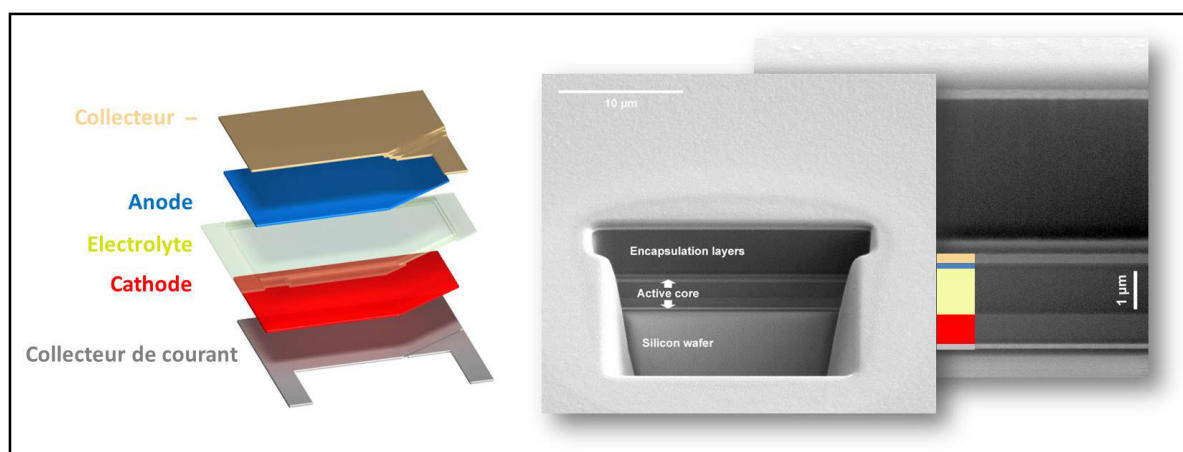


Figure 1: Schéma d'une microbatterie décrivant l'empilement des différentes couches, Photographie de microscopie électronique à balayage de la microbatterie incluant l'encapsulation

Les microbatteries sont élaborées par dépôts successifs, sur un substrat souple ou rigide, du collecteur de courant, de l'électrode positive, de l'électrolyte et de l'électrode négative (très souvent le lithium métallique). L'épaisseur de ces différentes couches est de l'ordre de quelques microns. Ensuite, intervient la phase d'encapsulation afin de protéger la microbatterie de l'humidité. Au final, la microbatterie est un système complexe constitué par l'empilement d'une dizaine de couches (incluant les couches barrières ou les couches intermédiaires qui permettent par exemple une bonne adhésion). L'épaisseur totale de l'empilement est de l'ordre de $10\ \mu\text{m}$. La capacité surfacique obtenue est de l'ordre de $200\ \mu\text{Ah}\cdot\text{cm}^{-2}$. La cyclabilité et la durée de vie calendaire des microbatteries dépendent bien évidemment de la nature chimique et structurale des matériaux d'électrodes et d'électrolyte, de l'architecture mais également de la qualité de l'encapsulation qui doit être extrêmement performante pour limiter la perméation de l'eau (typiquement inférieure à $5\text{-}10\ \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{jour}^{-1}$).

L'électrolyte solide le plus utilisé dans les microbatteries est le LiPON. Il s'agit d'un verre conducteur des ions lithium préparé par pulvérisation cathodique réactive sous atmosphère d'azote pur à partir d'une cible de Li_3PO_4 . Sa faible valeur de conductivité ionique (environ $3.10^{-6} \text{ S.cm}^{-1}$ à 25°C) est compensée par sa faible épaisseur (environ $1 \mu\text{m}$) dans la microbatterie. Cet électrolyte présente une large fenêtre de stabilité en potentiel (entre 0 et 5 V Vs Li^+/Li) et est par conséquent stable vis-à-vis du lithium métallique. Par ailleurs, il possède une conductivité électronique extrêmement faible (inférieure à $10^{-13} \text{ S.cm}^{-1}$) ce qui garantit une autodécharge très faible (inférieure à 5 % par an).

Ces systèmes constituent donc des sources d'énergie compactes adaptées à l'alimentation de secours de microcircuits (comme dans les téléphones portables pour alimenter l'horloge à temps réel, ou dans des cartes à puce afin de sécuriser les transactions), au stockage d'énergie pour des capteurs autonomes, à l'alimentation de dispositifs médicaux ou tout autre appareil miniaturisé nécessitant l'utilisation d'une source d'énergie de faible puissance. Les différentes applications envisagées pour ces microbatteries motivent des développements de nouveaux empilements actifs différents du système $\text{Li}/\text{LiPON}/\text{LiCoO}_2$ étudié et produit par la quasi-intégralité des acteurs industriels du domaine. Ils visent en particulier à obtenir des matériaux d'électrode à plus forte capacité spécifique, des matériaux permettant l'élaboration de microbatteries à plus basse tension de fonctionnement adaptées aux systèmes de récupération de l'énergie ou des matériaux permettant l'obtention de microbatteries Li-ion compatibles avec des températures de fonctionnement ou de conditionnement supérieures à la température de fusion du lithium métallique (181°C).

L'objectif de cette présentation vise à dresser un état de l'art des recherches menées sur les microbatteries complètes et sur les matériaux actifs en couches minces, ainsi que des perspectives envisagées pour améliorer leurs performances. Différents exemples pris parmi les travaux effectués au Laboratoire seront présentés afin d'illustrer l'influence des conditions de dépôt sur les propriétés physico-chimiques des couches minces actives (structure, morphologie, composition) et sur leurs performances électrochimiques [1-10].

Références :

- [1] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, M. Letellier, A. Levasseur, *Solid State Ionics*, 186 (2011) 29-36
- [2] B. Fleutot, B. Pecquenard, F. Le Cras, B. Delis, H. Martinez, L. Dupont, D. Guy-Bouyssou, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 10289-10296
- [3] B. Fleutot, B. Pecquenard, H. Martinez, A. Levasseur, *Solid state Ionics*, 206 (2012) 72-77
- [4] M. Ulldemolins, F. Le Cras, B. Pecquenard, V. P. Phan, L. Martin, H. Martinez, *Journal of Power Sources* 206 (2012) 245-252
- [5] V. P. Phan, B. Pecquenard, F. Le Cras, *Advanced Functional Materials*, 22 (2012) 2580-2584
- [6] M. Ulldemolins, F. Le Cras, B. Pecquenard, *Electrochemistry Communications*, 27 (2013) 22-25
- [7] L. Martin, H. Martinez, D. Poinot, B. Pecquenard, F. Le Cras, *Journal of Power Sources*, 248 (2014) 861-873
- [8] B. Pecquenard, F. Le Cras, D. Poinot, O. Sicardy, J.P. Manaud, *ACS Applied Materials & interfaces*, 6 (2014) 3413-3420
- [9] 'Procédé de préparation d'un film amorphe à base de sulfure ou d'oxysulfure métallique lithié', F. Le Cras, V. Dubois, D. Guy-Bouyssou, B. Pecquenard, brevet, WO2014/202875, 24 décembre 2014
- [10] F. Flamary, V. Pelé, L. Bourgeois, B. Pecquenard, F. Le Cras, *Electrochemistry Communications*, 51 (2015) 81-84

I. 4

Matériaux lamellaires hybrides : insertion, interfaces et propriétés

Pierre Rabu^a

^a IPCMS, UMR7504 CNRS-Université de Strasbourg and NIE,
23, rue du Loess, BP43 67034 Strasbourg cedex 2, France, pierre.rabu@ipcms.unistra.fr

Les matériaux de fonction, magnétiques, à transition isolant-conducteur, supraconducteurs, magnéto-électriques, ... sont essentiellement des composés de type métaux, oxydes, chalcogénures ou moléculaires, souvent de basse dimensionnalité.[1-4] Leurs propriétés dépendent de leur composition chimique et de leur structure. Des corrélations entre structure et propriétés peuvent être faites qui permettent d'identifier des motifs structuraux fonctionnels utilisables pour l'ingénierie de nouveaux matériaux à propriétés ciblées. La difficulté à maîtriser la synthèse de composés massifs tout autant que la nécessité d'intégrer les matériaux fonctionnels dans des dispositifs nanométriques a suscité un grand essor de l'élaboration par voie physique (Ablation Laser, Sputtering, CVD, ...) d'hétéro-structures sous forme de films multicouches. La combinaison de nanostructures à propriété magnétiques et électrique ad hoc a notamment permis la mise au point de dispositifs magnéto-électriques efficaces.[2, 5] Le but de cet exposé sera de présenter une approche chimique des matériaux multi-propriétés utilisant la synthèse de systèmes lamellaires hybrides organiques - inorganiques, c'est-à-dire des assemblages, à l'échelle moléculaire de briques ou composants nanométriques de différentes natures visant à élaborer de nouvelles (hétéro-)structures fonctionnelles. Des exemples issus de nos travaux permettront d'évaluer l'intérêt de cette approche pour concevoir de nouveaux matériaux ayant des propriétés prédéfinies et éventuellement couplées. Nous présenterons en particulier une série de résultats obtenus dans les composés d'insertion de type hydroxydes lamellaires de métaux de transition. Avec comme fil conducteur les mécanismes de couplage magnétique, nous insisterons sur la synthèse de systèmes multipropriétés associant le magnétisme avec la photoluminescence ou la chiralité. D'autres fonctionnalités seront également abordées. Nous montrerons comment nous avons pu développer des méthodologies de synthèse adaptées à la réalisation de systèmes modèles et comment les interfaces entre composantes influencent la réactivité, la dimensionnalité et les propriétés de composés d'insertion de métaux de transition post-modifiés.[6-10]

Références (Times New Roman, 10 points, selon le format détaillé ci-dessous) :

- (1) V.R. Shaginyan, M.Y. Amusia, A.Z. Msezane, K.G. Popov, Phys. Rep., 492 (2010) 31-109.
- (2) F.M. Granozio, G. Koster, G. Rijnders, MRS Bull., 38 (2013) 1017-1023.
- (3) A. Maignan, E. Guilmeau, F. Gascoin, Y. Bréard, V. Hardy, Sc. Tech. Adv. Mater., 13 (2012) 053003.
- (4) K.P. Goetz, D. Vermeulen, M.E. Payne, C. Kloc, L.E. McNeil, O.D. Jurchescu, J. Mater. Chem. C, 2 (2014) 3065-3076.
- (5) S. Okamoto, in: Multifunctional Oxide Heterostructures E Y. Tsybal, C.-B. Eom, and R. Ramesh (Ed.), Oxford : Oxford University Press, 2012, 214-253.
- (6) M. Taibi, N. Jouini, P. Rabu, S. Ammar, F. Fievet, J. Mater. Chem. C, 2 (2014) 4449-4460.
- (7) O. Palamarciuc, E. Delahaye, P. Rabu, G. Rogez, N. J. Chem., 38 (2014) 2016-2023.
- (8) R. Bourzami, S. Eyele-Mezui, E. Delahaye, M. Drillon, P. Rabu, N. Parizel, S. Choua, P. Turek, G. Rogez, Inorg. Chem., 53 (2014) 1184-1194.
- (9) E. Delahaye, S. Eyele-Mezui, M. Diop, C. Leuvre, D. Foix, D. Gonbeau, P. Rabu, G. Rogez, Eur. J. Inorg. Chem., (2012) 2731-2740.
- (10) G. Rogez, C. Massobrio, P. Rabu, M. Drillon, Chem. Soc. Rev., 40 (2011) 1031-1058.

O.1

Etude de la réaction électrochimique du matériau $Fe_{1.18}Sb_{1.82}$ avec sodium et application aux batteries à ions sodium

C.C. Hoang Tran^a, Christine Damas^a, Cécile Autret^b, Bénédicte Claude-Montigny^{a,c},
Jesùs Santos- Peña^{a,c}

^a Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (EA 6299)
Université François Rabelais, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

^b Research Group Materials, Microelectronics, Acoustics, Nanotechnologies (GREMAN) UMR 7341 ^b
Université François Rabelais/CNRS, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

^c Laboratoire de Recherche Correspondant CEA/PCM2E n°1
CEA/DAM, Le Ripault, F-37260, Monts, France

Le coût élevé et la pénurie du lithium constituent un défi pour le développement des batteries à ions lithium (LIB) et leur généralisation dans les véhicules électriques ou hybrides. Le lithium est présent dans la croûte terrestre à hauteur de 18 ppm. En revanche, le sodium est le 6^{ème} élément le plus abondant, en conséquence les batteries à ions sodium (SIB) ont été proposées comme alternatives aux LIB [1]. Par contre de nombreuses limitations sont rencontrées pour les électrodes négatives des SIB et une importante recherche est actuellement en cours à ce sujet. Dans ce contexte, les carbones durs semblent être des matériaux de choix en raison de leur bas coût, de leur production facile et de leurs capacités relativement compétitives (250 mAhg^{-1}) mais ils présentent une tenue en cyclage limitée à 100 cycles [2]. D'autres électrodes négatives sont à base de composites ou de composés contenant dans leurs formules un métal et un élément réactif vis-à-vis du sodium (Sn, Sb, P, Ge...). Le nombre limité de ces derniers diminue le nombre de matériaux susceptibles d'être étudiés.

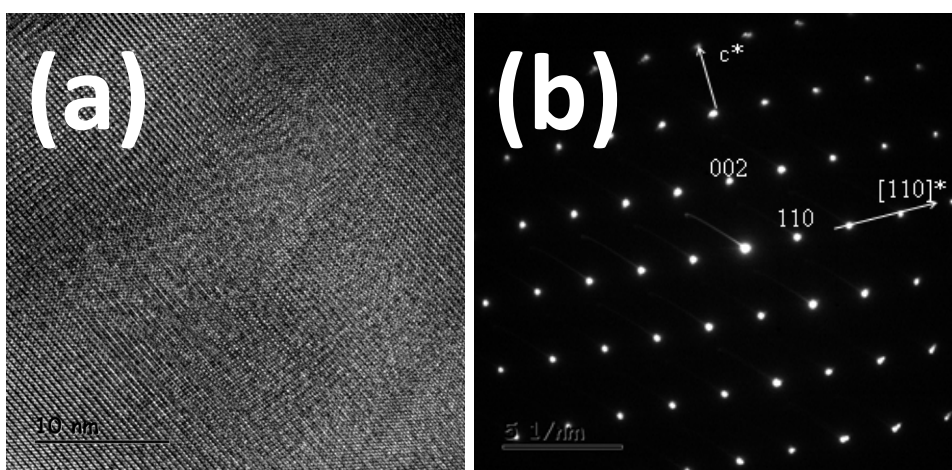
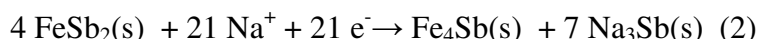
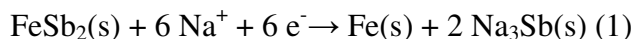


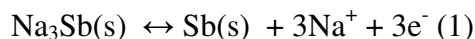
Figure 1. (a) Clichés de HRTEM et (b) diffraction du système $Fe_{1.18}Sb_{1.82}$. L' échelle correspond à 10 nm.

Très récemment, Johnson et al. [3] ont analysé la réactivité électrochimique de $FeSb_2$ avec le sodium. Deux réactions sont possibles dans une demi-cellule au sodium avec $NaClO_4$ 1M/PC comme électrolyte. Dans la première d'entre elles (réaction (1)), l'antimoniure se décompose

pour former Fe et Na₃Sb, à l'état amorphe. Dans la deuxième (réaction (2)), une phase amorphe, riche en Fe, Fe₄Sb, est formée à la place de Fe.



Une fois la phase Na₃Sb formée, celle-ci se désodie de façon limitée selon l'équilibre (3) :



Cet intérêt sur les antimoinures, déjà manifesté pour le matériau Sb [4], nous a amené à proposer d'autres solutions solides Fe_{1+x}Sb_{2-x} cristallisant dans le groupe d'espace Pnmn (Fig. 1). Dans cette communication, nous explorons les potentialités de Fe_{1.18}Sb_{1.82} comme électrode négative de SIB [5], et analysons l'utilisation d'un additif à l'électrolyte pour améliorer ses performances. L'influence de ce dernier sur la tenue en cyclage est expliquée grâce à l'application de la spectroscopie d'impédance électrochimique (Fig. 2).

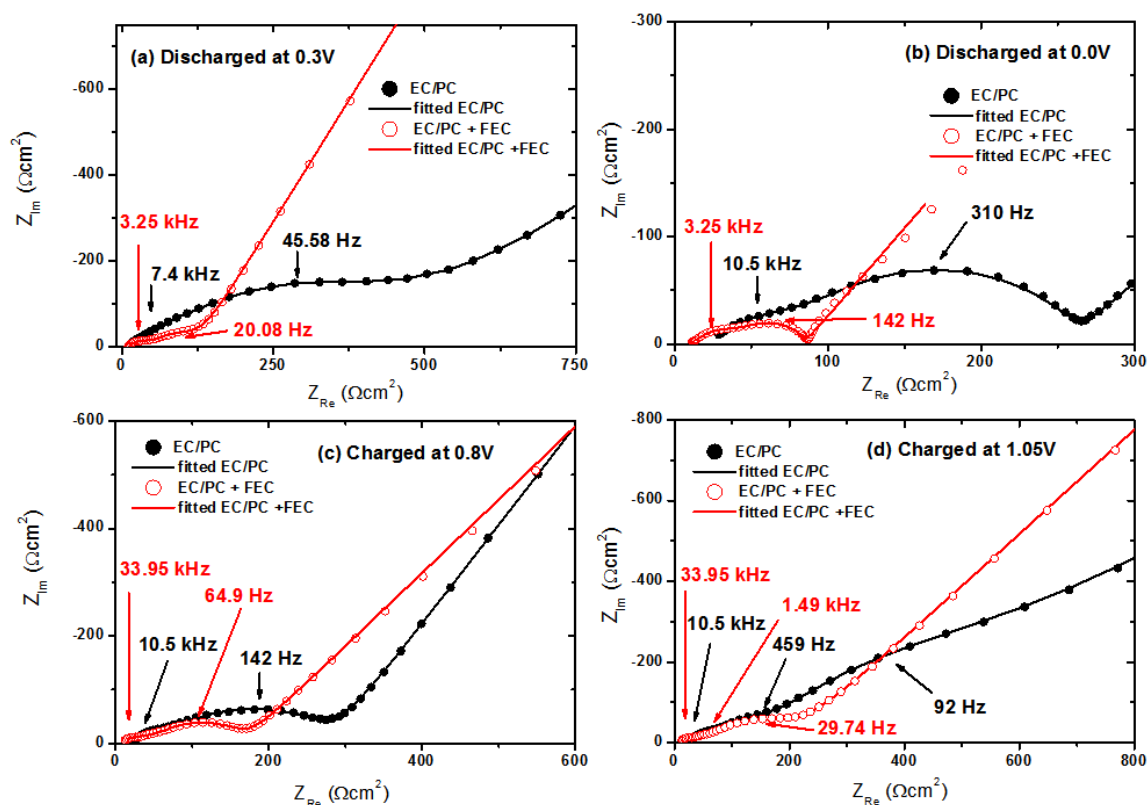


Figure 2. Diagrammes de Nyquist à différents états de charge/décharge de l'électrode Fe_{1.18}Sb_{1.82} en différentes configurations de demi-cellules au sodium en présence d'électrolyte à base de NaClO₄ IM.

Références :

- [1] B.L. Ellis, L. F. Nazar, *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 16 (2012) 168.
- [2] V. G. Pol, E. Lee, D. Zhou, F. Dogan, J. M. Calderon-Moreno, C. S. Johnson, *Electrochimica Acta* 127 (2014) 61.
- [3] L. Baggetto, H.-Y. Hah, C. E. Johnson, C. A. Bridges, J. A. Johnson, G. M. Veith, *Phys.Chem.Chem.Phys.* 16 (2014) 9538.
- [4] A. Darwiche, C. Marino, M. T. Sougrati, B. Fraisse, L. Stievano, L. Monconduit, *J. Am. Chem. Soc.* 134 (2012) 20805.
- [5] C.C.H. Tran, C. Damas, C. Autret, B. Claude-Montigny, J. Santos-Pena, *Electrochimica Acta* (soumis)

O.2

Synthesis and characterization of Bi and Mg₃Bi₂ ball-milled materials as negative electrodes of Mg batteries

Fabrizio Murgia, Romain Berthelot, Pierre-Emmanuel Lippens,
Lorenzo Stievano, Laure Monconduit

Institut Charles Gerhardt de Montpellier (UMR 5253 CNRS Unité Montpellier)
Equipe Agrégats Interfaces Matériaux pour l'Energie
2 place Eugène Bataillon – CC1502 – 34095 Montpellier
Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (FR3459)

Since their first commercial version in early 90's Li ion Batteries (LiB) rapidly flooded the market of portable energy storage. Today they power most of our electronic devices. However lithium resources are not widely spread on Earth and dramatic extraction costs are expected. Moreover despite great improvements in capacity delivery and lifetime, LiB might near their limits in the future. Therefore developing alternative systems gathering high energy density and moderate cost is crucial. [1] As Mg is light and divalent, high theoretical capacity is available. It is also abundant and cheap; however, it reacts with conventional electrolytes, and first prototypes of rechargeable Magnesium-ion Batteries (MiB) have to use air-sensitive and narrow-electrochemical-window organohaloaluminate-based electrolytes. [2]

Shifting from Mg metal to new anode materials that can fit with conventional electrolytes might be a solution to allow intensive search for performant positive cathode materials and to finally propose high-energy MiB prototypes. Toyota has pointed the way by showing that some *p*-block elements such as Bi or Sb prepared by electrodeposition or nanosized Sn may electrochemically alloy with Mg and therefore acts as good anode materials [3, 4]. This group already observed that Bi exhibits an important affinity with Mg, especially showing better reversible capacity compared to Sb or Sn. Recently another group confirmed this behavior in investigating bismuth nanotubes prepared by hydrothermal method [5]. Greatly inspired by these pioneering works, we have undertaken the preparation of negative electrode from Bi ball-milled powder. However in comparison with the above mentioned studies, in this work a special effort is made in designing simple electrode formulation especially using easy-made ball-milled sample powders.

We managed to prepare electrode formulations exhibiting performant electrochemical performances and shows impressive resistance at high current rates. Our results are similar or sometimes better than those obtained with nanotubes Bi electrode (*cf.* Figure 1). In parallel with performances quests, the electrochemical mechanism was also investigated especially by *in situ* X-ray diffraction. For the first time, the electrochemical alloying Mg₃Bi₂ during discharge was observed. Even for low Mg content, there is no Mg insertion in the Bi lattice. In good agreement with the Bi-Mg phase diagram, it appears that Mg₃Bi₂ is directly formed. The biphasic domain between nominal Bi and final Mg₃Bi₂ is characterized by the absence of amorphization. Removing magnesium metal from the batteries leads to rechargeable Mg-ion batteries using conventional electrolytes. However it also involves that either the cathode or the anode material should initially contains Mg. Following this idea and using the same synthesis route, Mg₃Bi₂ was directly prepared by easy-handle ball-milling and evaluated in optimized formulations as MiB negative electrodes.

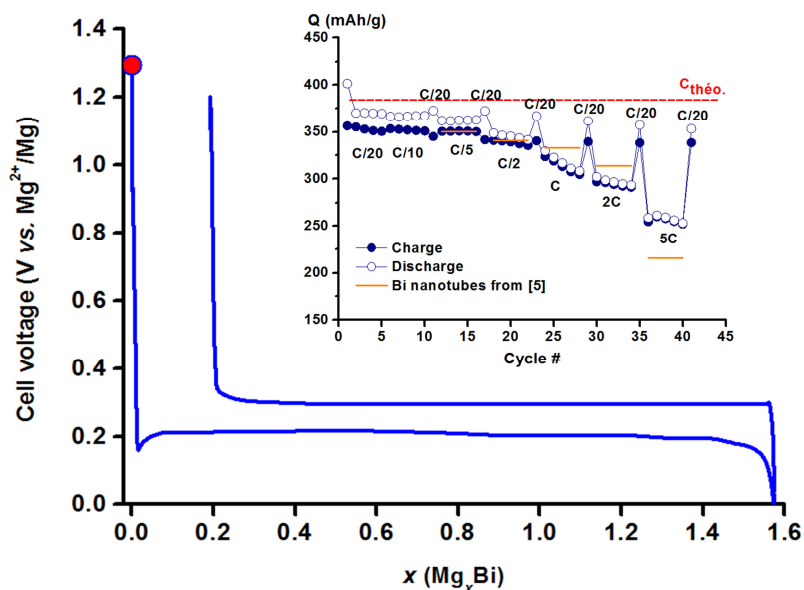


Figure 1: First cycle observed at C/100 and rate capability from C/20 to 5C of ball-milled Bi based negative electrodes.

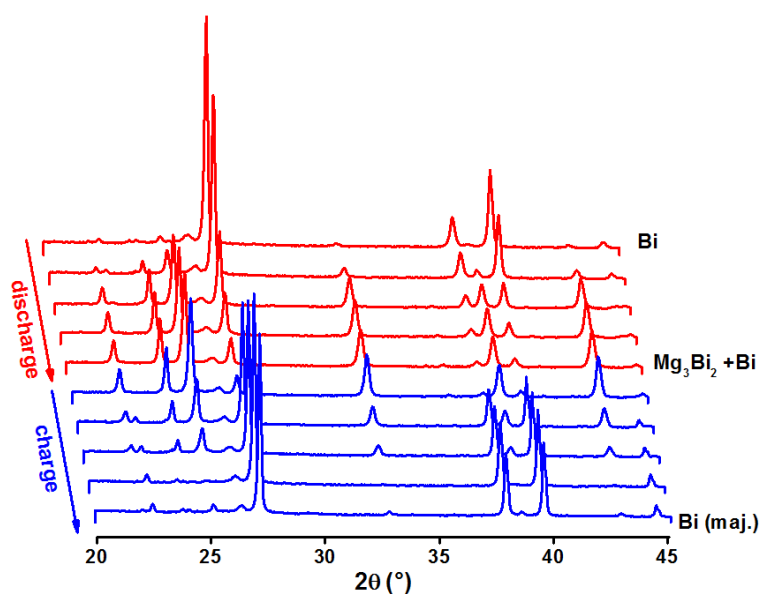


Figure 2: Electrochemical reversible alloying of Bi with Mg followed by in situ X-ray diffraction.

References:

- [1] R. Van Noorden. *Nature*, 50 (2014) 26
- [2] D. Aurbach, K. Gamolsky, B. Markovsky, G. Salitra, Y. Gofer, U. Heider, R. Oesten, M. Schmidt. *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) 1322
- [3] T. S. Arthur, N. Singh, M. Matsui. *Electrochem. Commun.*, 16 (2012) 103
- [4] N. Singh, T. S. Arthur, C. Ling, M. Matsui, F. Mizuno. *Chem. Commun.*, 49 (2013) 149
- [5] Y. Shao, M. Gu, X. Li, Z. Nie, P. Zuo, G. Li, T. Liu, J. Xiao, Y. Cheng, C. Wang, J.-G. Zhang, J. Liu. *Nano Lett.*, 14 (2013) 255

O. 3

Caractérisations et performances électrochimiques des carbones durs pour accumulateurs sodium-ion

Virginie Simone^a, Loic Simonin^a, Adrien Boulineau^a, Arnaud De Geyer^b, Sébastien Martinet^a

^aCEA-DRT/LITEN

^a17 rue des martyrs, 38054 Grenoble Cedex

^bCEA-DSM/INAC

^b17 rue des martyrs, 38054 Grenoble Cedex

De nos jours, les batteries lithium-ion (Li-ion) sont présentes dans de nombreuses applications telles que les téléphones et les ordinateurs portables, les véhicules électriques hybrides (HEV) et électriques (EV). Cependant, l'abondance, le coût et surtout l'accessibilité du lithium pourront mener à des problèmes limitant le développement des batteries Li-ion (1). Ceci a ainsi poussé la communauté scientifique à intensifier les recherches sur les batteries sodium-ion (Na-ion) qui avaient fortement ralenti depuis les années 90 suite à la commercialisation des batteries Li-ion. En effet, le sodium semble une alternative très intéressante au lithium compte tenu de son abondance et de son accessibilité. Néanmoins, des améliorations en termes de stabilité en cyclage, de capacité réversible et de capacité en puissance (2) sont nécessaires pour que la technologie Na-ion soit compétitive avec d'autres technologies.

Les carbones, utilisés comme électrodes négatives, ont été particulièrement étudiés dans la littérature : les carbones durs, les noirs de carbone, les nanosphères et nanotubes de carbone, les graphènes, etc.

Les nanotubes de carbone fabriqués à partir de la pyrolyse de polyaniline ont montré d'intéressantes performances (3). Une capacité réversible stable de 250 mAh/g a été obtenue à une densité de courant de 50 mA/g avec une rétention de capacité de 82% après 400 cycles. Cependant, l'irréversibilité au premier cycle reste très importante (environ 50%).

Ding et al. (4) ont synthétisé un carbone à partir de la pyrolyse de la tourbe (matière fossile organique). Ils ont obtenu une capacité stable de 255 mAh/g après 200 cycles avec un courant de 50 mA/g.

Dans notre étude, les carbones durs ont été synthétisés en effectuant la pyrolyse de la cellulose. La température finale de pyrolyse est un paramètre clé en ce qui concerne la structure des carbones. Nous l'avons ainsi faite varier de 700°C à 1600°C. Des caractérisations classiques telles que la granulométrie laser, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à balayage ont été entreprises. D'autres techniques de caractérisation, plus poussées, ont été effectuées telles que la microscopie électronique à transmission, la diffusion des rayons X aux petits angles et des isothermes. En plus de ces caractérisations, des tests électrochimiques ont été réalisés afin de connaître le comportement en cyclage et en puissance de nos carbones durs. Dans un premier temps, des tests sur la stabilité des électrodes de carbone dur en cyclage sont effectués à régime faible (C/10). La Figure 1 montre la stabilité en cyclage d'un carbone dur synthétisé. Une capacité réversible stable de 225 mAh/g pendant 200 cycles est obtenue avec une densité de courant de 37,2 mA/g (test toujours en cours). L'irréversibilité au premier cycle est de l'ordre de 20% seulement, ce qui est faible, par comparaison aux valeurs répertoriées dans la littérature. D'un

autre côté, des tests en puissance réalisés à différents régimes (de C/10 à 10C) sont appliqués aux demi-piles boutons carbone dur/Na métal.

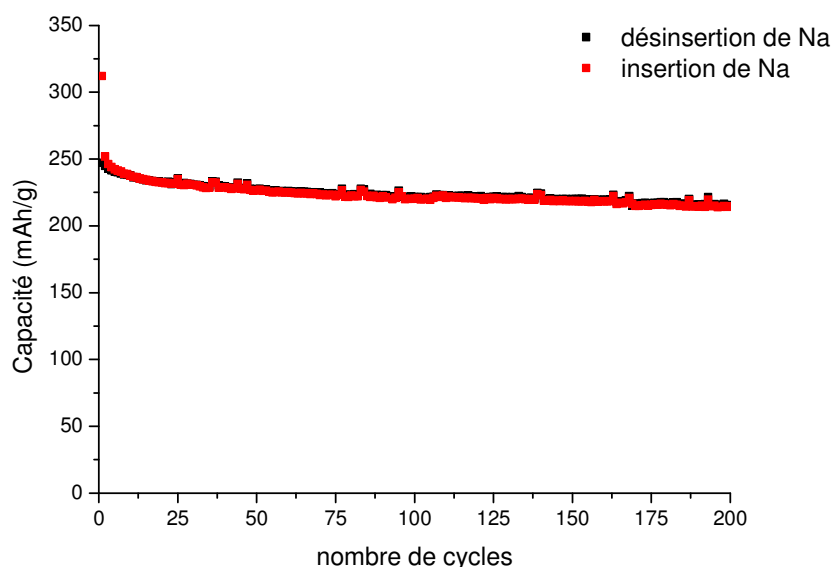


Figure 1 : Test électrochimique d'une cellule carbone dur/Na réalisé à C/10 (où $C=372\text{mAh/g}$) avec un potentiel constant imposé à 50mV en fin d'insertion du sodium – Electrolyte : 1M NaPF₆ EC:DMC (1:1)

Dans notre présentation, nous exposerons les différences morphologiques et structurales entre les différents carbones durs synthétisés, ainsi que leur influence sur les performances électrochimiques.

Remerciements

Je remercie la Direction Générale de l'Armement de m'avoir accordé un financement pour ces travaux de thèse.

Références :

- (1) S. Komaba, W. Murata, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, T. Ozeki, T. Nakayama, A. Ogata, K. Gotoh, and K. Fujiwara. *Advanced Functional Materials*, 21(2011) 3859
- (2) X. Zhou, X. Zhu, X. Liu, Y. Xu, Y. Liu, Z. Dai and J. Bao. *The Journal of Physical Chemistry*, 118 (2014) 22426.
- (3) Y. Cao, L. Xiao, M. L. Sushko, W. Wang, B. Schwenzer, J. Xiao, Z. Nie, L.V. Saraf, Z. Yang, and J. Liu. *Nanoletters*, 12 (2012) 3783.
- (4) J. Ding, H. Wang, Z. Li, A. Kohandehghan, K. Cui, Z. Xu, B. Zahiri, X. Tan, E.M. Lotfabad, B.C. Olsen, and D. Mitlin. *ACS Nano*, 7(2013) 11004.

O. 4

Le bronze α' - NaV_2O_5 électroformé : un nouveau composé d'intercalation du sodium

D. Muller-Bouvet^a, R. Baddour-Hadjean^a, M. Tanabe^a, N. Huynh^{a,b}, M. L. Le^b et J. P. Pereira-Ramos^a

^a Institut de Chimie et des Matériaux Paris Est, GESMAT, UMR 7182 CNRS-Université Paris Est, 2-8 rue Henri Dunant, 94320 Thiais.

^b Laboratoire de Chimie Physique appliquée (APC Lab), Université Nationale d'Ho Chi Minh Ville
^b Ho Chi Minh Ville, Vietnam.

Récemment le concept de batteries sodium-ion est étudié afin d'offrir une alternative aux systèmes lithium-ion pour des raisons de coût et de réserves limitées en lithium. Avec un potentiel standard plus élevé que celui du lithium de 0.3V, (-2.71 V/ENH au lieu de -3.04 V/ENH pour Li/Li⁺) on peut espérer obtenir des tensions raisonnables avec des matériaux d'intercalation appropriés. Par contre la taille plus importante de l'ion sodium laisse présager des capacités spécifiques inférieures au cas du lithium et probablement une cinétique de réaction d'insertion plus lente.

Le travail présenté concerne l'insertion du sodium dans du pentoxyde de vanadium V_2O_5 . Malgré une cinétique plus lente, on démontre que le sodium s'insère électrochimiquement dans V_2O_5 en 2 étapes bien définies dont une seule permet une rechargeabilité significative correspondant à une capacité de 120 mAh/g disponible aux alentours de 2V. Ces résultats se distinguent fortement du système au lithium tant du point de vue du comportement électrochimique que de la nature des phases impliquées.

Une étude structurale combinant la diffraction des Rayons X et la microspectrométrie Raman a été mise en œuvre afin d'élucider le mécanisme structural mis en jeu en fonctionnement. On a pu démontrer que la première étape correspondait à la formation électrochimique du bronze orthorhombique $\text{Na}_1\text{V}_2\text{O}_5$, formé de façon irréversible mais qui autorise l'insertion réversible de sodium dans un domaine de composition allant jusqu'à la composition $\text{Na}_{1.8}\text{V}_2\text{O}_5$.

Il est remarquable de noter que le bronze formé électrochimiquement $\text{Na}_1\text{V}_2\text{O}_5$, possède la symétrie, les valeurs de paramètres de maille, et la signature Raman de la phase orthorhombique NaV_2O_5 décrite par Pouchard et coll.¹ élaborée dans leur cas, par voie solide à haute température.

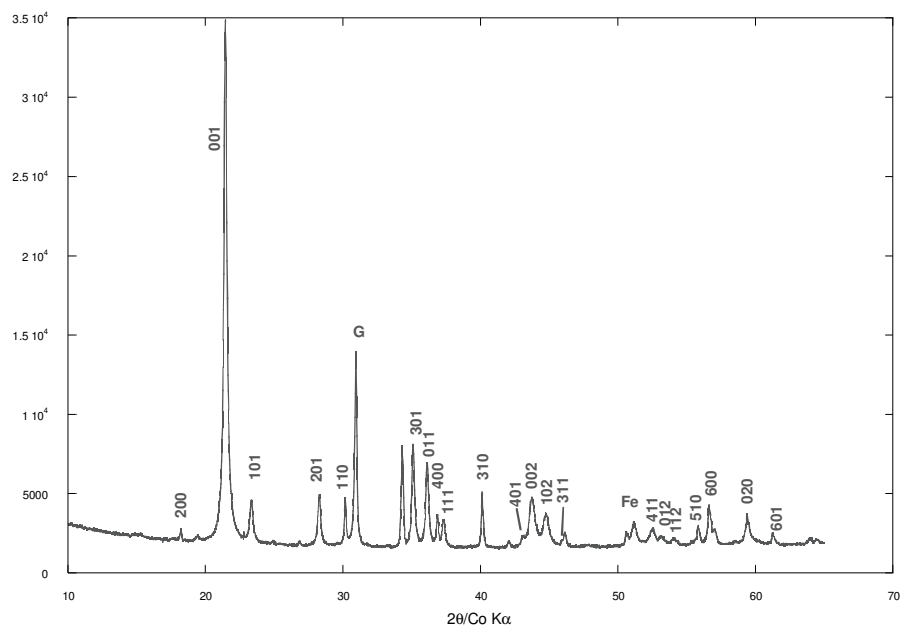


Figure 1 : Diffractogramme du bronze $\text{Na}_1\text{V}_2\text{O}_5$ électroformé.

Une cyclabilité très intéressante est observée pour la première fois avec une capacité spécifique de 120 et 80 mAh/g au régime de C/10 et C/5 respectivement sur 20 cycles.

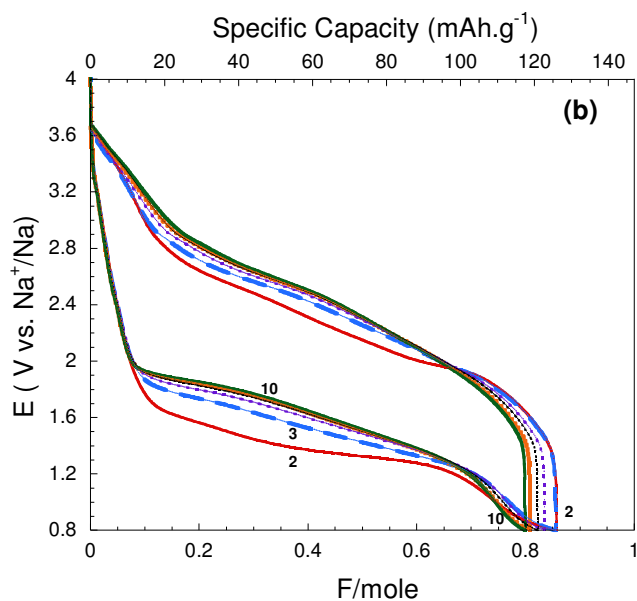


Figure 2 : Chronopotentiométrie à courant constant sur l'électrode électroformée (régime C/10)

Référence :

(1) M. Pouchard, A. Casalot, J. Galy, and P. Hagenmuller, Les bronzes oxygénés de Vanadium de formule $\text{Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$. *Bulletin de la société chimique de France*, 11 (1967) 4343.

O. 5

Oxyde de manganèse lithié $\text{Li}_x\text{Mn}_y\text{O}_z$, Une nouvelle matrice pour batteries Li-ion à haute densité

Mélanie Freire^a, Christian Jordy^b, Daniel Chateigner^a, Oleg Lebedev^a et Valérie Pralong^{a*}

^a Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux CRISMAT, Université de Caen

^a 6 Bd Maréchal Juin, F-14050 Caen 4, France.

^b Saft, Direction de la Recherche

^b 111/113 Bd Alfred Daney, 33074 Bordeaux, France.

Bien que le stockage de l'énergie soit l'un des enjeux majeurs du XXIème siècle, cela ne fait que 15 ans que la recherche dans le domaine des batteries Li ion est en pleine expansion. Avec l'émergence des nouvelles technologies, il y a une demande croissante d'objets « nomades et intelligents », d'où la nécessité de toujours améliorer ces batteries. Pour cela, il faut trouver de nouveaux matériaux d'électrode qui présentent de bonnes performances, qui soient non toxiques, économiquement intéressants et sans risque au niveau de la sécurité.

Les NMC présentent aujourd'hui les meilleures performances ; ce matériau déjà commercialisé est un dérivé du composé LiCoO_2 (1-4). Cependant dans le cadre de cette thèse, une nouvelle famille à base de manganèse a été découverte : le système Li-Mn-O se présente comme un nouveau matériau d'électrode positive pour batterie Li ion.

Dans cette présentation, les premiers résultats seront présentés en terme de performances électrochimiques, mais aussi de caractérisations physico-chimiques (diffraction des rayons X, microscopie, analyses thermiques, diffraction de neutrons, spectrométrie par torche plasma, absorption atomique, dosages redox et des mesures de magnétismes). L'obtention d'un matériau « nano », par mécanosynthèse, permet d'améliorer les performances électrochimiques au cours des cyclages. Ainsi, on cherche à mieux comprendre et améliorer les performances de ce nouveau matériau de cathode à haut potentiel.

- (1) B.L. Ellis, et al., *Chem. Mater.*, 22, (2010), 691
- (2) T. Ohzuku, et al., *Chem. Lett.*, (2001), 642H
- (3) Koga, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 160(6), (2013), A786
- (4) W.B. Luo et al., *Electrochim. Acta*, 54, (2009), 4655

O. 6

Développement d'oxydes lamellaires sous la forme de gradients de concentrations pour des batteries de fortes densités d'énergie

Ségolène Pajot^{1,2,3}, François Weill¹, Michel Ménétrier¹, David Peralta³, Frédéric Fabre³, Jean-Francois Colin³, Adrien Boulineau³, Gunay Yildirim², Loïc Simonin³ et Laurence Croguennec¹

¹ ICMCB-CNRS, Université de Bordeaux, Bordeaux INP
87 avenue du Dr Schweitzer - 33608 Pessac – France

² CEATech Aquitaine, 16 avenue Pey Berland - 33607 Pessac - France

³ CEA, LITEN, 17 rue des Martyrs - F-38054 Grenoble - France

Les batteries Li-ion font l'objet d'un intérêt particulier notamment pour leur application dans les véhicules électriques. Les oxydes lamellaires surlithiés $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$, où M est un métal de transition, et $0 < x < 1/3$, sont des matériaux d'électrode positive très attractifs. Ils délivrent en effet une capacité spécifique de 230-250 mAh/g lorsqu'ils sont désintercalés jusqu'à un potentiel de 4,8 V vs Li^+/Li . Cette capacité, exceptionnelle comparée à celles délivrées par les oxydes lamellaires stœchiométriques LiMO_2 (≤ 200 mAh/g), est associée à une réaction de désintercalation et de réintercalation du lithium compensée en partie par la participation de l'anion oxygène aux processus redox (1-5). En effet, selon la composition du matériau, et donc sa structure électronique, l'oxygène peut s'oxyder et se réduire de façon réversible ou non. Dans le cas d'une oxydation irréversible, une perte d'oxygène a lieu en surface et est ainsi à l'origine de réorganisations cationiques avec une migration des métaux de transition de la surface vers le cœur et une densification du réseau métal-oxygène. Ces modifications structurales de surface engendrent une chute continue du potentiel au cours du cyclage et de la densité d'énergie de ce système (2-7). Pour palier à cela, nous tentons actuellement de mettre au point la synthèse de matériaux riches en Li et en Mn sous la forme de gradients de concentrations, tels que ceux rapportés par Y.K. Sun pour des oxydes lamellaires riches en Ni (8). L'objectif est de préparer un matériau contenant au cœur un oxyde lamellaire riche en Li et en Mn, mettant en jeu des réactions redox à la fois sur le cation et sur l'anion, et en surface un oxyde lamellaire stœchiométrique LiMO_2 , présentant uniquement une activité redox sur le cation. L'idée est de modifier la chimie de surface des oxydes riches en Li et en Mn et de stabiliser ainsi la participation réversible de l'anion au redox.

Nous nous intéressons aux oxydes lamellaires du type $\text{Li}_{1,2}\text{Mn}_{0,6}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_2$ avec l'objectif d'optimiser leurs propriétés, et notamment leur stabilité structurale. Nous avons choisi cette composition comme point de départ car sa synthèse a déjà été optimisée au CEA (9-10). Dans le cadre de cette présentation, nous discuterons les ajustements des conditions de synthèse qui ont été nécessaires pour parvenir à obtenir des agrégats sphériques présentant des gradients de concentrations, ainsi que les caractérisations des propriétés structurales, physico-chimiques et électrochimiques des matériaux ainsi obtenus.

La synthèse de ce matériau riche en Li et présentant un gradient de concentrations est réalisée par co-précipitation et demande l'ajustement de plusieurs paramètres dont la température, le pH, le débit et la vitesse d'agitation. Nous montrerons par exemple que le temps et la vitesse d'ajout des précurseurs sont critiques pour contrôler la croissance et la sphéricité des agrégats de carbonates formés au cours

de la synthèse (figure 1), la sphéricité des agrégats étant déterminante pour l'obtention de performances électrochimiques optimales.

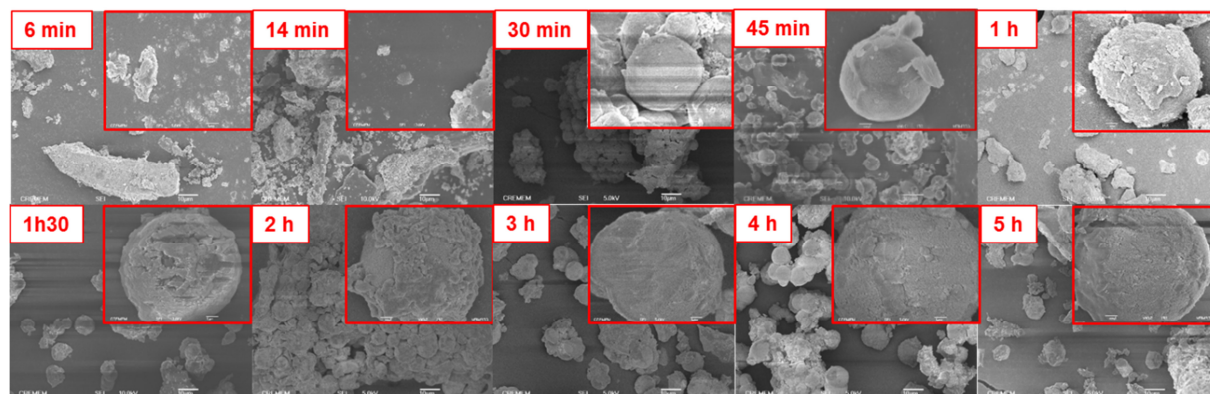


Figure 1 : Croissance des agrégats sphériques de carbonates lors d'une synthèse réalisée à débit lent, suivie par microscopie électronique à balayage en réalisant une succession de prélèvements.

Remerciements :

Nous remercions le personnel de la Plateforme PLACAMAT pour son soutien aux caractérisations de microscopie, la Région Aquitaine pour le financement du projet et l'industriel EV Tronic pour son intérêt pour le projet.

Références :

- (1) M. N. Richard, E. W. Fuller, and J. R. Dahn, *Solid State Ionics*, **3**, 81 (1994).
- (2) Lu, Z.; Dahn, J. R., *J. Electrochem. Soc.*, **149**(7), A815 (2002).
- (3) H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, P. Manessiez, F. Weill and C. Delmas, *J. Power Sources*, **236**, 250 (2013).
- (4) M. Sathiya, K. Ramesha, D. Foix, D. Gonbeau, A. S. Prakash, M. L. Doublet, K. Hemalatha and J-M. Tarascon, *Chem. Mater.*, **25**, 1121 (2013).
- (5) A. Boulineau, L. Simonin, J-F Colin, C. Bourbon and S. Patoux, *Nano Letters*, **13**, 3857 (2013).
- (6) J. R. Croy, K. G. Gallagher, M. Balasubramanian, B. R. Long and M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.*, **161**(3), A318 (2014).
- (7) M. Bettge, Y. Li, K. Gallagher, Y. Zhu, Q. Wu, W. Lu, I. Bloom and D. P. Abraham, *J. Electrochem. Soc.*, **160**, A2046 (2013).
- (8) Y.-K. Sun, Z. Chen, H.-J. Noh, D.-J. Lee, H.-G. Jung, Y. Ren, S. Wang, C.-S. Yoon, S. T. Myung and K. Amine, *Nat. Mater.*, **11**, 941 (2012)
- (9) D. Peralta, F. Fabre, P. Feydi, S. Martinet, M. Rey, L. Simonin. Demande de brevet Français n°13 57477
- (10) D. Peralta, J.-F. Colin, A. Boulineau, L. Simonin, F. Fabre, J. Bouvet, P. Feydi, M. Chakir, M. Chapuis, S. Patoux, soumis en Novembre 2014.

O. 7

Etude des mécanismes interfaciaux de nouveaux matériaux d'électrode positive $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$ à haute densité d'énergie pour batteries Li-ion

Aurore Castets^a, Julie Pires^b, Dominique Foix^a, Laure Timperman^b, Erwan Dumont^c,
Cécile Tessier^c, Jesús Santos-Peña^b, Rémi Dedryvère^a

^a IPREM/ECP

^a UMR 5254, CNRS, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, 2 Avenue Pierre Angot,
64053 Pau Cedex 9

^b PCM2E

^b EA 6299, Université François Rabelais, Parc de Grandmont, 37200 Tours

^c SAFT-Direction de la Recherche

^c 111-113 Boulevard Alfred Daney, 33074 Bordeaux Cedex

La recherche actuelle sur les accumulateurs Li-ion a plusieurs objectifs: augmenter les densités d'énergie, améliorer les performances tout au long du cyclage, stabiliser les batteries pour les rendre plus sûres, mais également réduire les coûts de fabrication dans un plus grand respect environnemental. Dans cette optique, une nouvelle génération de matériaux d'électrode positive aux capacités et performances très prometteuses a vu le jour ces dix dernières années: les oxydes lamellaires de Ni, Mn et Co, riches en lithium et manganèse.⁽¹⁻²⁾ Ces matériaux, de type composite $x\text{Li}_2\text{MnO}_3 \cdot (1-x)\text{Li}(\text{Ni},\text{Mn},\text{Co})\text{O}_2$, à grande capacité réversible, doivent cependant subir une première étape d'activation électrochimique afin de leur conférer les propriétés recherchées. Cette étape consiste en un premier cycle complet avec une charge à haut potentiel. Grâce à celle-ci, des changements structuraux ont lieu et les capacité et durée de vie de ces batteries sont nettement améliorées. Les mécanismes régissant ce premier cycle sont très discutés aujourd'hui et non totalement compris et il apparaît indispensable de les maîtriser pour pouvoir améliorer ces matériaux. De plus, les électrolytes classiques sont instables face aux hauts potentiels utilisés pour le cyclage de ces matériaux, limitant de ce fait leur utilisation. Pour contrer ce problème, des additifs peuvent être ajoutés à la formulation d'électrolyte. Ceci permet de stabiliser l'électrolyte, aussi bien au premier cycle d'activation que durant tout le long cyclage, avec une influence sur la surface du matériau lui-même.

L'étude fine de l'extrême surface de l'électrode par des techniques adaptées permet de comprendre les changements survenant pendant le cyclage, aussi bien pour le matériau actif que dans la couche de passivation. Ceci peut être appréhendé grâce à la spectroscopie photo-électronique à rayonnement X, ou XPS. Cette technique permet en effet de sonder l'extrême surface des échantillons analysés et de donner des informations sur les éléments présents, leur état d'oxydation ainsi que leur environnement chimique.

Dans cette étude, des demi-piles ont été stoppées à différentes étapes du premier cycle d'activation électrochimique. Les électrodes positives ont été prélevées et analysées par XPS, afin d'observer l'évolution de leur surface pendant l'étape d'activation. La Figure 1 présente les spectres Ni 3p, Co 3p, Mn 3p et Li 1s de l'électrode de départ n'ayant subi aucun cyclage. Pour comparaison, la Figure 2 présente les mêmes spectres pour deux autres électrodes ayant toutes deux subi une charge à 4,7V en présence de deux électrolytes différents. En effet, le type d'électrolyte ayant une influence sur la surface des électrodes pendant le cyclage, sur

l'épaisseur et la nature de la couche de passivation recouvrant l'électrode et sur les capacités des batteries, plusieurs électrolytes ont été testés et les surfaces des électrodes positives ont été comparées. Cette étude montre que le processus d'activation du matériau lui-même est influencé par la nature de l'électrolyte.

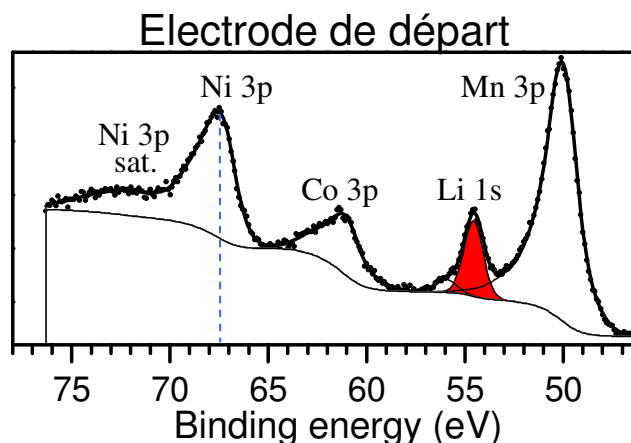


Figure 1 : Spectre XPS $M 3p$ ($M = Ni, Co, Mn$) et $Li 1s$ de l'électrode avant tout cyclage électrochimique.

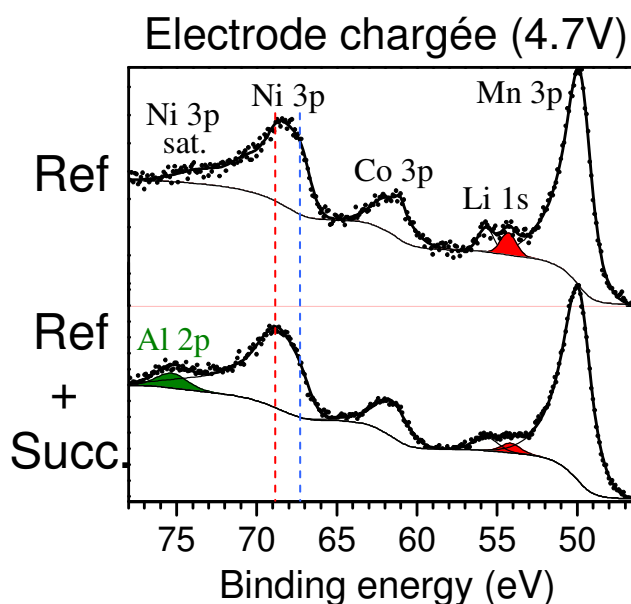


Figure 2 : Spectres XPS $M 3p$ ($M = Ni, Co, Mn$) et $Li 1s$ de l'électrode après une charge à 4,7V pour des batteries cyclées en présence de deux électrolytes différents. Ref: électrolyte de référence (mélange de carbonates); Succ.: anhydride succinique)

(1) M. M. Thackeray, S. H. Kang, C. S. Johnson, J. T. Vaughey, R. Benedek, S. A. Hackney, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 3112.

(2) R. Marom, S. F. Amalraj, N. Leifer, D. Jacob, D. Aurbach, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 9938.

O. 8

Analyse de la microstructure des matériaux actifs d'électrode positive de batteries lithium-ion.

Pierre-Etienne Cabelguen^a, David Peralta^b, Frédéric Fabre^b, Jean-François Colin^b, Mikael Cugnet^a, Nicolas Guillet^a, Arnaud Delaille^a, Marlène Chapuis^b.

^a Univ. Grenoble Alpes, INES, F-73375 Le Bourget du Lac, France

^a CEA, LITEN, Département des Technologies Solaires, F-73375 Le Bourget du Lac, France

^b Univ. Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France

^b CEA, LITEN, Département de l'Electricité et de l'Hydrogène pour les Transports, F-38000 Grenoble, France

Parmi le vaste panel de matériaux d'électrode positive existant, la famille des matériaux d'oxyde métallique lamellaire peut être considérée comme la plus aboutie pour les applications dans les batteries lithium-ion (1). Les activités de recherche sur la synthèse de ces matériaux ont très largement démontré l'importance de la morphologie finale du matériau actif sur ses performances électrochimiques. Généralement, ils sont constitués d'agrégats sphériques micrométriques de particules primaires qui sont, elles, nanométriques. La taille et la porosité de ces agrégats impactent directement la tenue en capacité, les performances en puissance et les densités d'énergie de ces matériaux (2).

Jusqu'à présent, les relations liant la morphologie aux performances électrochimiques ont principalement été étudiées expérimentalement puisque l'approche de modélisation traditionnelle des batteries se place à l'échelle de l'électrode. Celle-ci intègre les influences de la microstructure par le biais de grandeurs caractéristiques effectives (coefficient de diffusion, de conduction et surface d'échange), ce qui a permis de s'affranchir d'une description complète de la microstructure coûteuse en puissance de calcul (3). Aujourd'hui, grâce à l'augmentation considérable de cette dernière, des stratégies de simulations numériques se plaçant à l'échelle particulière sont développées afin d'obtenir une meilleure compréhension de l'impact de la microstructure sur le transport et l'électrochimie dans les matériaux d'électrode (4). A cause de la diversité des phénomènes mis-en-jeu, l'impact de la microstructure sur la diffusion du lithium, la stabilité mécanique, ou encore l'imprégnation de l'électrolyte ne reste que partiellement compris à ce jour.

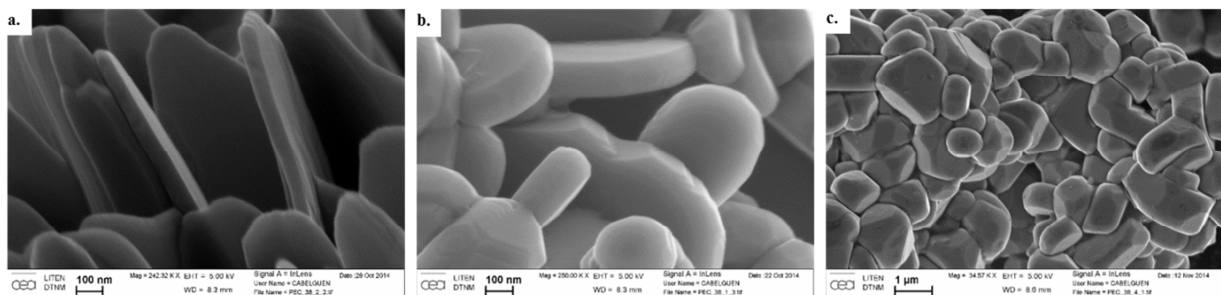


Figure 1. Morphologie des particules primaires constituant le matériau NMC obtenue pour différentes températures de calcination.

Dans un tel contexte, le travail présenté ici propose d'allier une approche expérimentale à la modélisation multiphysique pour mettre en perspective les mécanismes de

transport et différentes microstructures. $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ a été choisi comme modèle de par sa popularité. Sa synthèse par co-précipitation a été optimisée afin d'obtenir des matériaux composés de particules secondaires sphériques de différentes tailles et porosités. Il a été également possible d'obtenir des morphologies de particules primaires différentes comme montré sur la Figure 1. Le comportement de ces matériaux et l'imprégnation de l'électrolyte dans la microstructure ont été étudiés par des méthodes de microscopie et d'électrochimie réalisées à la fois sur des électrodes classiques et sur le matériau seul.

Parallèlement, des activités de simulation numérique ont permis de travailler sur une géométrie idéalisée (empilement de sphères) de la morphologie des agrégats observée avec la librairie gengeo (5) comme montré sur la Figure 2.a. Ces simulations ont ensuite été adaptées pour rendre compte de la diversité des morphologies observées par microscopie. Le facteur de tortuosité a ensuite été calculé pour les différentes situations grâce au logiciel GeoDict (6) et comparée à la relation de Bruggeman, couramment utilisée dans la modélisation des batteries lithium-ion. Les premières observations pourraient être utilisées à terme pour corriger les modèles multiphysiques classiques des batteries lithium-ion.

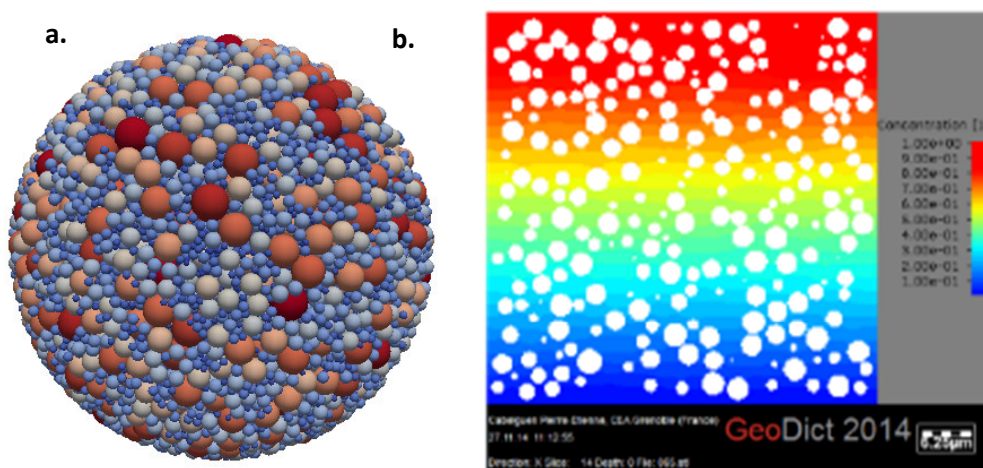


Figure 2. a. Simulation numérique d'un agrégat sphérique constitué de particules primaires sphériques b. Calcul de tortuosité par résolution de l'équation de Laplace utilisant le logiciel GeoDict.

- (1) L.E. Ellis, K. T. Lee, L.F. Nazar *Chem. Mater.* 22 (2010) 691.
- (2) M.-H. Lee, Y.-J. Kang, S.-T. Myung, Y.-K. Sun *Electrochem. Acta* 50 (2004) 939.
- (3) M. Doyle, T. F. Fuller, J. Newmann *J. Electrochem. Soc.* 6 (1993) 1526.
- (4) D.-W. Chung, M. Ebner, D. R. Ely, V. Wood, R. E. Garcia *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 21 (2013).
- (5) Le code source de gengeo est disponible via le répertoire du logiciel Esys-particle : <https://launchpad.net/esys-particle>
- (6) Math2Market, GeoDict <http://www.geodict.de/>

O.9

Etude de la réactivité de molécules organiques utilisées comme superplastifiants dans les ciments vis-à-vis de la phase AFm $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot X \cdot n\text{H}_2\text{O}$

Qirong Wang^a, Christine Taviot-Gueho^a, Guillaume Renaudin^a

^a ICCF – UMR 6296

^a 24 avenue des Landais, BP 80026, 63171 Aubière Cedex

Les superplastifiants sont des adjuvants utilisés dans la formulation des ciments. Ils sont utilisés pour améliorer l'ouvrabilité du béton frais ainsi que les performances du béton durci en termes de résistance mécanique et de résistance aux agressions extérieures. Des études antérieures ont montré qu'une partie du superplastifiant, molécule organique, peut être immobilisée par les phases AFm (hydrates cimentiers lamellaires pouvant se former lors de l'hydratation d'un ciment de type Portland, de formule générale $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot X \cdot n\text{H}_2\text{O}$ avec X un anion monovalent ou $\frac{1}{2}$ anion bivalent) de manière définitive ou temporaire, ce qui réduit leur efficacité. La Figure 1 montre des cristaux bien cristallisés de monocarboaluminate ; la phase AFm insérant les anions carbonate.

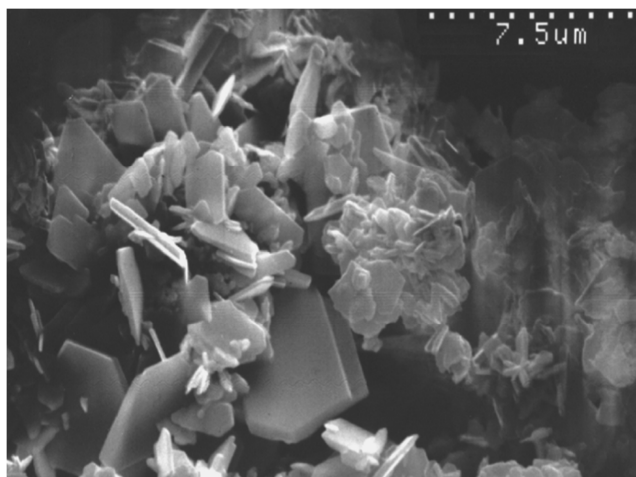


Figure 1 : Image MEB de cristaux d'AFm $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{OH})_6 \cdot \frac{1}{2}\text{CO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

L'objectif de ce travail est d'aboutir à une meilleure compréhension des mécanismes d'interaction entre superplastifiants et phases AFm : formation de phases AFm hybrides. Trois molécules modèles $\text{C}_6\text{H}_5\text{-R}$ ($R = \text{CO}_2^-$, SO_3^- et PO_3^{2-}), simulant les trois familles de superplastifiants connus ont été utilisées dans un premier temps afin de synthétiser les trois phases AFm-hybrides correspondantes. Les synthèses par coprécipitation et par échange ionique (utilisation du précurseur AFm- NO_3) ont été étudiées pour la préparation de ces composés. Les échantillons préparés ont été caractérisés par diffraction des rayons X, spectroscopie infrarouge, spectroscopie Raman, le titrage complexométrique et analyses thermiques. L'ordre d'affinité de la fonction chimique $-\text{PO}_3^{2-} \lll -\text{CO}_2^- < -\text{SO}_3^-$ a pu être clairement établi et doit être pris en compte en termes d'efficacité de superplastifiant et également en termes de superplastifiant immobilisé dans le béton durci.

O.10

La microsonde nucléaire, un outil de choix propre à analyser un composé d'intercalation du graphite.

Mélissa Fauchard^a, Sébastien Cahen^a, Pascal Berger^b, Philippe Lagrange^a, Claire Hérold^a

^aInstitut Jean Lamour, Département Chimie et Physique des Solides et des Surfaces,
UMR 7198 CNRS-Université de Lorraine, B.P. 70239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex

^bLaboratoire d'Etude des Eléments Légers (LEEL)
Service Nanosciences, Innovation, Matériaux, Biomédecine et Energie & UMR SIS2M
CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex

Depuis la découverte en 1926 des premiers composés d'intercalation du graphite (CIG) avec les métaux alcalins lourds, de nombreuses phases binaires et ternaires ont été synthétisées au moyen de différentes méthodes. La réaction d'intercalation dans le graphite s'accompagne systématiquement d'un transfert électronique, qui joue en fait un rôle important au niveau des propriétés physiques du composé d'intercalation obtenu. Ces composés font l'objet de recherches soutenues, dont l'un des objectifs principaux est la mise en évidence des relations structure-propriétés.

L'analyse structurale de ces composés est réalisée au regard de leur composition chimique. Des techniques nombreuses et variées (dosage chimique, EDXS, microsonde de Castaing, cristallographie, ...) ont été mises en œuvre afin de déterminer leur formule chimique. Ces différentes méthodes présentent chacune leurs avantages mais elles se doivent généralement d'être associées car elles ne permettent que rarement d'évaluer simultanément dans un même échantillon la quantité de chaque élément qui y est présent. De plus, elles se montrent, pour certaines d'entre elles évidemment, destructives.

L'analyse par faisceaux d'ions à la microsonde nucléaire, qui s'avère être une technique bien adaptée aux CIG, permet de contourner cet écueil. Elle donne en effet accès à un dosage simultané, pour un même échantillon, de tous les éléments chimiques qui s'y trouvent présents, et ceci aussi bien latéralement qu'en profondeur. De plus, elle permet de mettre en évidence d'éventuelles hétérogénéités apparues au sein de l'échantillon.

C'est ainsi qu'il a été possible de déterminer la composition chimique des composés synthétisés au sein du système graphite-potassium-or en une seule mesure grâce aux informations fournies par la diffusion élastique d'un faisceau de protons sur un CIG contenant les trois éléments, carbone, potassium et or (Figure 1).

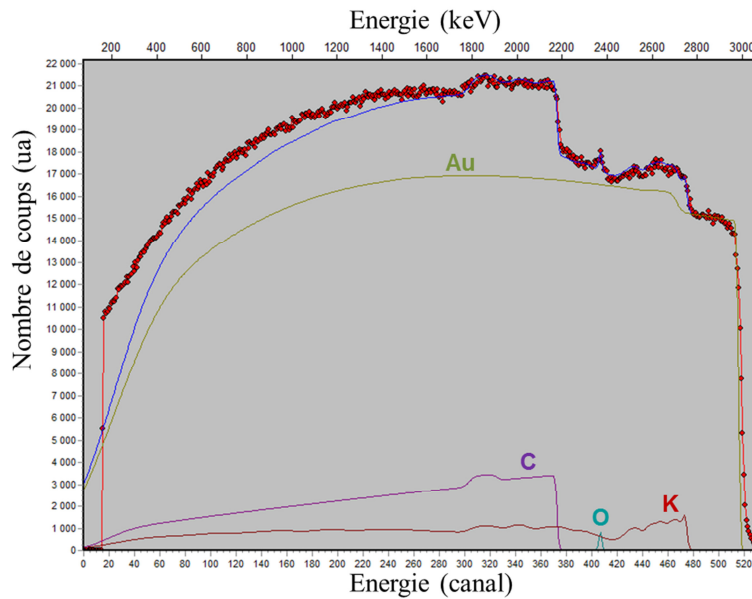


Figure 1 : Spectre expérimental (rouge) et simulé (bleu) du composé $K_{1,3}Au_{1,5}C_4$.

Par ailleurs, l'analyse par faisceau d'ions a également permis, en couplant les informations issues de la diffusion élastique des protons par les éléments présents dans le système étudié et celles obtenues par réaction nucléaire avec les atomes de lithium, de déterminer aisément les formules chimiques des composés issus des systèmes graphite-lithium-calcium et graphite-lithium-europium (1,2,3). Dans ces derniers cas, il a de plus été possible de mettre en évidence des zones profondes excédentaires ou déficitaires en l'élément lithium (Figure 2).

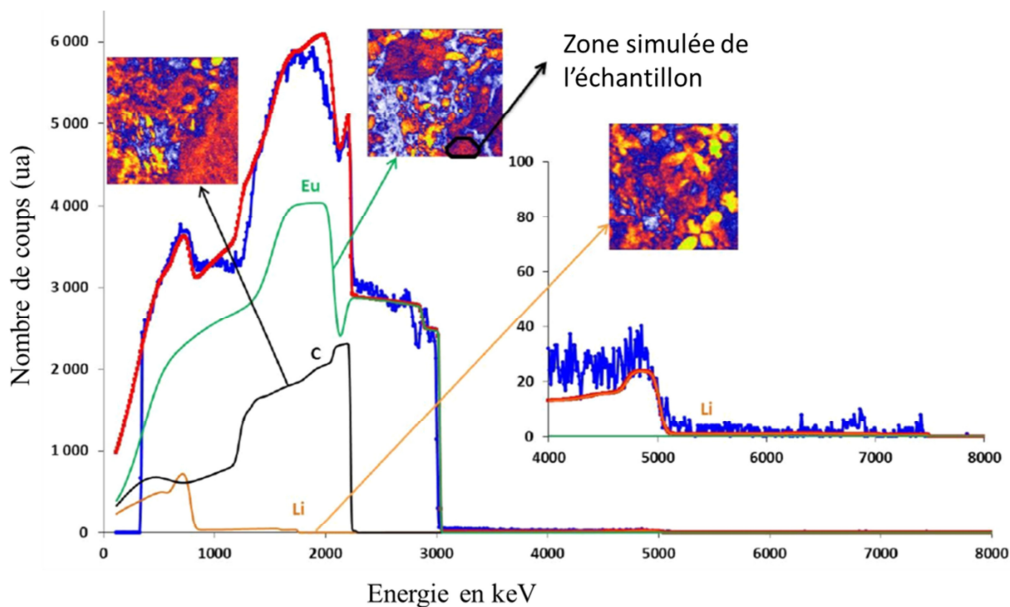


Figure 2 : Spectre expérimental (bleu) et simulé (rouge) d'un composé du système graphite-lithium-europium.

- (1) S. Pruvost, P. Berger, C. Hérold, P. Lagrange, *Carbon* 42 (2004) 2049.
- (2) P. Berger, S. Pruvost, C. Hérold, P. Lagrange, *NIM B* 219-220 (2004) 1005.
- (3) S. Cahen, H. Rida, M. Fauchard, P. Berger, P. Lagrange, J.-F. Maréché, C. Hérold, *Carbon* 77 (2014) 803.

O.11

Apport de la spectroscopie diélectrique à l'étude multi-échelle des matériaux d'électrodes pour batteries au lithium

Jean-Claude Badot^{a,§}, Olivier Dubrunfaut^b, et Bernard Lestriez^{c,§}

^a Institut de Recherche de Chimie Paris, RM2D, Chimie ParisTech (ENSCP), CNRS
11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05, France

^b Group of Electrical Engineering-Paris (GeePs), CNRS, SUPELEC, Sorbonne Universités-UPMC,
Univ Paris-Sud, 11 rue Joliot Curie, Plateau de Moulon, 91192 Gif sur Yvette, France

^c Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes, CNRS
2 rue de la Houssinière, BP32229, 44322 Nantes cdx3, France

[§] Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, France

La spectroscopie diélectrique large bande (de 40 à 10^{10} Hz) est utilisée pour mesurer la conductivité électronique à toutes les échelles de matériaux composites (électrodes) pour batteries au lithium (1-3). Ces matériaux contiennent un composé actif, du noir de carbone et un liant polymère. Comme les polarisations aux différentes échelles sont additives en raison de leur caractère vectoriel, leurs contributions respectives (relaxations) peuvent être mises en évidence à l'aide des diagrammes de Nyquist pour la permittivité complexe (ϵ) dépendante de la fréquence.

Dans les matériaux d'électrodes, les polarisations sont essentiellement d'origine électronique aux différentes échelles, c'est-à-dire de l'échelle interatomique à l'échelle macroscopique^{1,2}. Les fluctuations des polarisations (dus à des mouvements électroniques) induisent des relaxations diélectriques dont les amplitudes et les fréquences (temps) caractéristiques s'étalent sur plusieurs ordres de grandeurs de l'échelle macroscopique à l'échelle interatomique (Figure 1). Lorsque les électrodes poreuses sont imbibées d'électrolyte, la technique in-situ permet d'observer la contribution ionique aux basses fréquences et l'influence de l'électrolyte (solvant, ions) sur les transfert électroniques aux plus hautes fréquences (3).

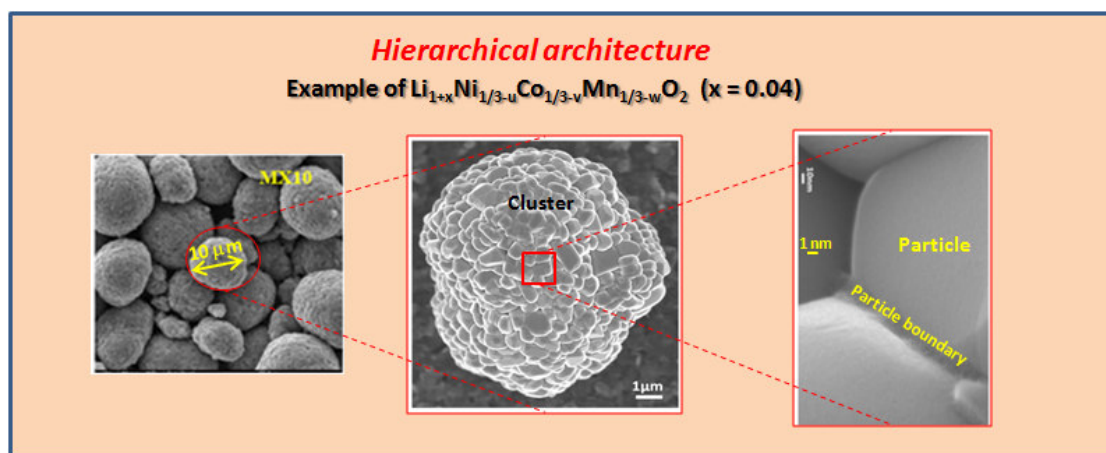


Figure 1 : Exemple d'architecture hiérarchique ($\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$) montrant l'existence d'agglomérats (photo de gauche), de particules (photo du milieu) et de joints de grains (photo de droite)

En reportant l'énergie d'activation de chaque phénomène en fonction de leur fréquence de relaxation associée, il est possible de discriminer et de classer les différents types de polarisations en connaissant le facteur pré-exponentiel (ν_0) de la fréquence de relaxation (Figure 2).

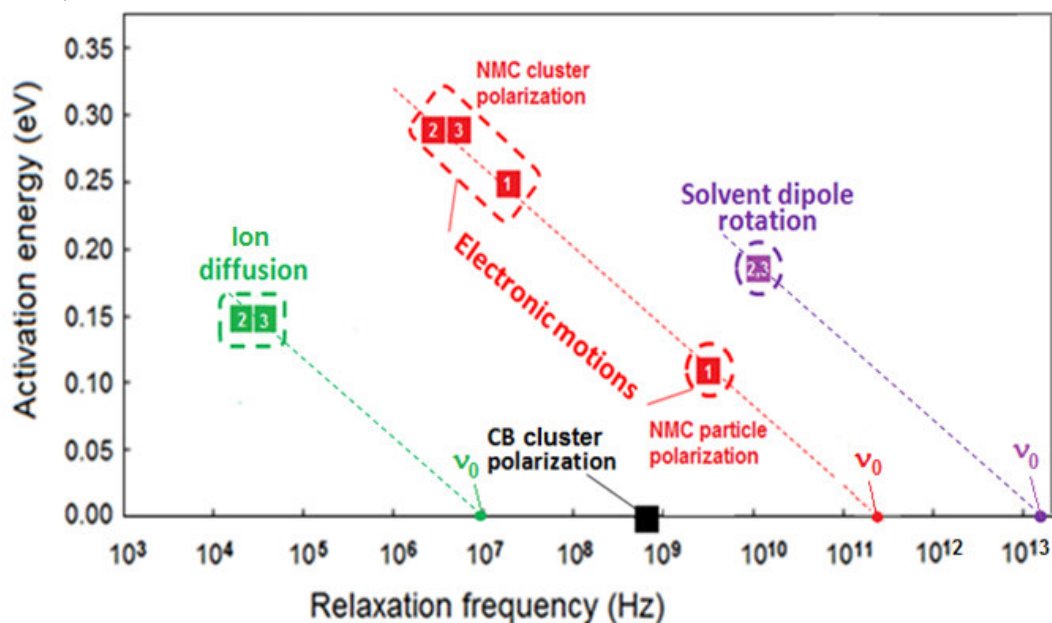


Figure 2 : Energies d'activation en fonction des fréquences de relaxation (à 298 K) attribuées aux différents phénomènes: diffusion des ions (PF_6^- et Li^+) dans les pores remplis d'électrolyte, polarisation des agglomérats et particules (grains) de $\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ (mouvements de trous), polarisation des agglomérats (clusters) du noir de carbone (CB) (mouvements d'électrons) et rotation des molécules de solvant. La pente des droites en pointillés correspond à l'énergie thermique à 298 K et donne les facteurs pré-exponentiels (ν_0) des fréquences de relaxation des différentes catégories de phénomènes.

(1: poudre de $\text{Li}_{1/3}\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$; 2: électrode imbibée d'électrolyte LP30 avant la 1^{ère} charge; 3: électrode imbibée d'électrolyte LP30 après le 1^{ère} charge).

En conclusion, la spectroscopie diélectrique large bande (techniques ex-situ et in-situ) permet donc de comprendre les mécanismes de transport électronique quelque soit l'échelle à laquelle est observé un matériau. Ces études multi-échelles devraient apporter en partie une meilleure connaissance des propriétés d'insertion et de leurs différentes applications.

- (1) J.C. Badot, E. Ligneel, O. Dubrunfaut, D. Guyomard, B. Lestriez, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2009) 2749.
 (2) K. A. Seid, J.C. Badot, O. Dubrunfaut, S. Levasseur, D. Guyomard, B. Lestriez, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 2641.
 (3) K. A. Seid, J.C. Badot, C. Perca, O. Dubrunfaut, P. Soudan, D. Guyomard, B. Lestriez, *Adv. Energy Mater.* 1400903, DOI: 10.1002/aenm.201400903 (2014).

O.12

Etude in-situ par Diffraction X et spectroscopie Mössbauer de la réponse structurale d'une électrode négative de Li_3FeN_2

N. Emery¹, M.-T. Sougrati³, E. Panabière¹, B. Fraisse³, S. Bach^{1,2}, J.-C. Jumas³,
J.-P. Pereira-Ramos¹, P. Willmann⁴

¹ Institut de Chimie et Matériaux Paris-Est-Gesmat, UMR7182 CNRS-UPEC, 94320 Thiais

² Université d'Evry Val d'Essonne, Département Chimie, Bd François Mitterrand, 91025 Evry

³ Institut Charles Gerhardt UMR5253 CNRS-Univ Montpellier 2, 34095 Montpellier

⁴ Centre National d'Etudes Spatiales, 31401 Toulouse

En raison d'une plus faible ionicité de la liaison métal-azote par rapport à la liaison métal oxygène, les nitrures de métaux de transition lithiés présentent généralement des potentiels de travail plus faibles que leurs équivalents oxydes [1]. Ces phases apparaissent donc comme de possibles électrodes négatives. Parmi les composés les plus prometteurs, Li_7MnN_4 apparaît comme une possible alternative à $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, avec une capacité spécifique de 300mAh g^{-1} à régime C et de 150mAh g^{-1} à régime 5C à un potentiel moyen de travail de $1,2\text{V vs Li}^+/\text{Li}$ [2]. Ce composé de structure cubique avec un motif dérivé de l'antifluorine a été largement étudié ces dernières années. Li_3FeN_2 , un autre composé dérivé de la structure antifluorine, n'a fait l'objet d'aucune étude approfondie malgré une capacité de 280mAh g^{-1} [3].

Le travail présenté dans cet exposé s'inscrit dans une approche de la compréhension des relations structure-propriétés électrochimiques de Li_3FeN_2 . En effet, une étude in-situ par diffraction X et spectroscopie Mössbauer permet de mieux comprendre les mécanismes structuraux et redox associés aux 3 plateaux successifs observés entre 1 et 1,7 V sur la courbe électrochimique (Figure 1). Ces données indiquent clairement que la simple oxydation du Fe^{+3} en Fe^{+4} ne permet pas d'expliquer la totalité du bilan faradique enregistré suggérant ainsi un processus redox plus complexe avec une participation des ions N^{3-} . Ce constat est renforcé par l'apparition d'un signal attribué à du Fe^{+5} haut spin dès l'apparition de la seconde phase dont la contribution reste quasi constante ($\sim 10\%$, Figure 2) durant tout le processus avant de disparaître uniquement en fin de réduction. Ce nitrure, contrairement à Li_7MnN_4 , présente une mauvaise cyclabilité puisque la moitié de la capacité initiale est perdue en environ 20 cycles. Ces analyses effectuées lors du premier cycle complétées par des mesures d'impédances complexes sur plusieurs cycles développées dans cet exposé suggèrent plusieurs hypothèses expliquant l'importante perte de capacité de ce matériau. En effet, l'importante variation volumique uniaxiale, de l'ordre de 10 %, explique en partie ce mauvais comportement et la migration d'une partie des ions Fe^{+3} est également suspectée.

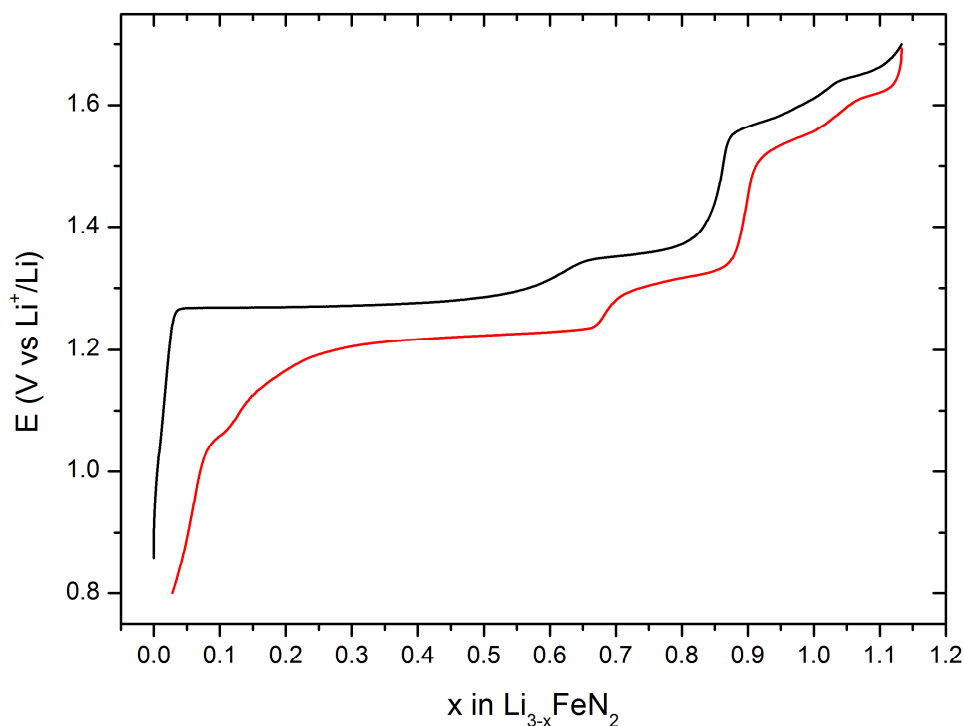


Figure 1 : Courbe galvanostatique de Li_3FeN_2 enregistrée à régime C/10.

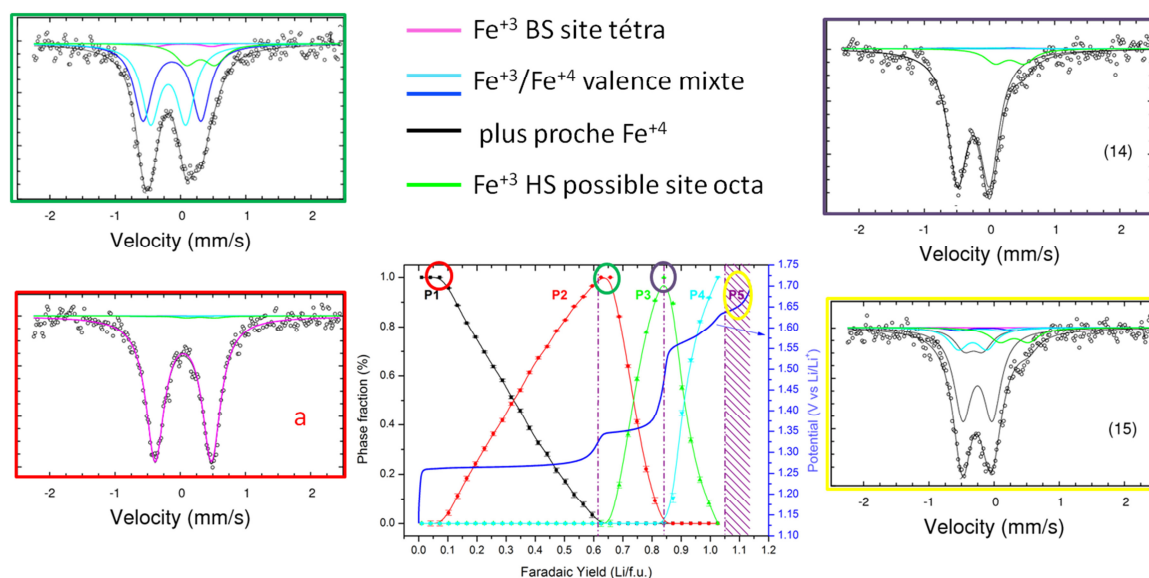


Figure 2: Spectres Mössbauer des différentes phases impliquées dans le processus rédox de Li_3FeN_2 enregistré *in-situ* operando.

- [1] S. Suzuki, T. Shodai, Solid State Ionics, 116 (1999) 1-9
 [2] E. Panabière et al, Electrochim. Acta 97(2013) 393 ; J. Cabana et al, Inorg Chem 43 (2004) 7050 ; N. Emery et al, J Power Sources, 247 (2014) 402
 [3] M. Nishijima et al, J. Solid State Chem. 113 (1994) 205

O.13

Compréhension des phénomènes à l'interface $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ /électrolyte : Influence de la température et de l'additif Carbonate de Vinylène

Jean-Baptiste Gieu^a, Hervé Martinez^a, Cécile Courrèges^a, Cécile Tessier^b, Loubna El Ouatani^b

^a IPREM/ECP (UMR 5254 CNRS) - Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, 2 av. Pierre Angot, 64053 Pau cedex 9, France

^b SAFT, 111-113 bd. Alfred Daney, 33074 Bordeaux cedex, France

L'essor de l'électronique portable, des automobiles hybrides et tout-électriques ont fait croître la demande et les exigences en termes de performances (capacité, température) et de sécurité des batteries, notamment des accumulateurs Lithium-ion (Li-ion).

Les performances électrochimiques d'un accumulateur Li-ion dépendent d'une part des propriétés intrinsèques des matériaux actifs qui serviront de structure hôte aux ions lithium et d'autre part des interfaces électrode/électrolyte. Ainsi, la formation d'une « Solid Electrolyte Interphase »¹ (SEI) détermine en partie les performances générales des batteries Li-ion. Cette SEI est constituée de produits de dégradation des solvants de l'électrolyte et du sel de lithium. Elle doit assurer la passivation de la surface de l'électrode tout en conservant une bonne diffusion des ions lithium.

Parmi les nombreux matériaux d'anode étudiés, le titanate $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ (LTO) présente des caractéristiques intéressantes. Même si sa capacité théorique (175 mAh.g^{-1}) reste inférieure à celle du graphite (372 mAh.g^{-1}), sa très faible expansion volumique lors de la lithiation conduit à des performances remarquables en cyclages prolongés². Par ailleurs, la lithiation/délithiation du LTO (réaction topotactique) se manifeste par un plateau de potentiel stable à $1,55 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}^0$, supérieur au potentiel de réduction de la majorité des solvants organiques³. Néanmoins, différentes études ont mis en évidence la formation d'une SEI en surface des LTO⁴⁻⁶.

Cette étude consiste donc à comprendre les mécanismes de formation de la SEI sur les LTO en fonction de la température et de la présence de l'additif Carbonate de Vinylène (VC) dans l'électrolyte. Les électrodes sont composées du matériau actif $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$, de noir de carbone comme percolant électronique et de PVdF comme liant. La formulation de l'électrolyte comprend les solvants EC et DMC et le sel de lithium LiPF_6 . Des piles boutons sont assemblées afin de réaliser un cyclage face au lithium à température ambiante (TA), 60°C et 85°C . Le cyclage est interrompu à différentes étapes du premier cycle, les électrodes extraites puis analysées par spectroscopie photoélectronique par rayonnement X (XPS) et spectroscopie des électrons Auger (AES) en mode imagerie.

L'analyse XPS des pics Ti 2p et O 1s caractéristiques du LTO, met en évidence le recouvrement de l'électrode en fin de première lithiation. Lorsque l'électrolyte est formulé avec VC, une élévation de la température se traduit par la formation d'une SEI d'épaisseur supérieure à 5 nm, comme le montre la disparition du pic O 1s du LTO (en gris figure 1). Par ailleurs, l'espèce majoritaire de la SEI formée sans additif est LiF (Figure 2-a) tandis que les espèces organiques sont majoritaires lorsque l'électrolyte contient l'additif.

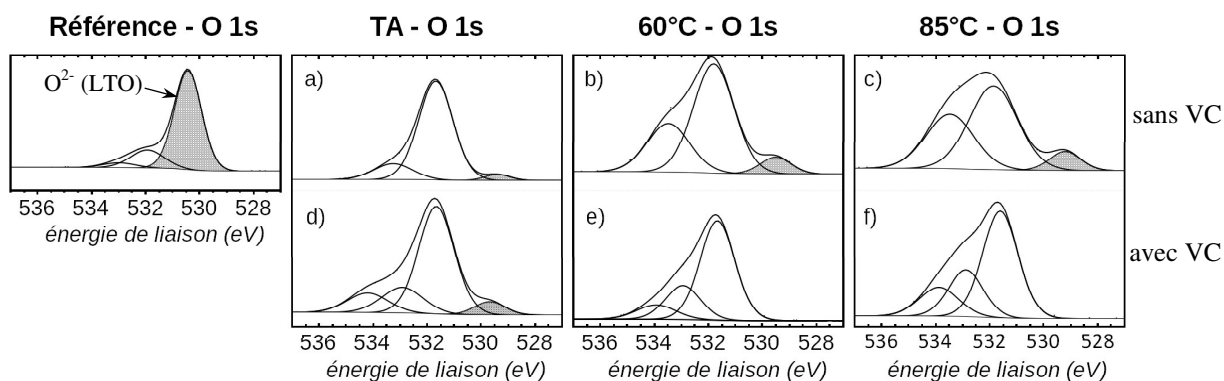


Figure 1 : Spectres O 1s en fin de lithiation : sans VC à a) TA, b) 60°C et c) 85°C ; avec VC à d) TA, e) 60°C et f) 85°C

L'imagerie Auger permet d'apporter des informations complémentaires quant au recouvrement du matériau actif par rapport au noir de carbone ou PVdF. Il est ainsi possible de différencier les particules de LTO et de noir de carbone en surface de l'électrode de référence (figure 2-b). L'histogramme ci-dessous présente les principales espèces de la SEI identifiées lors de l'analyse XPS, en fonction de la température et de la présence d'additif VC dans l'électrolyte.

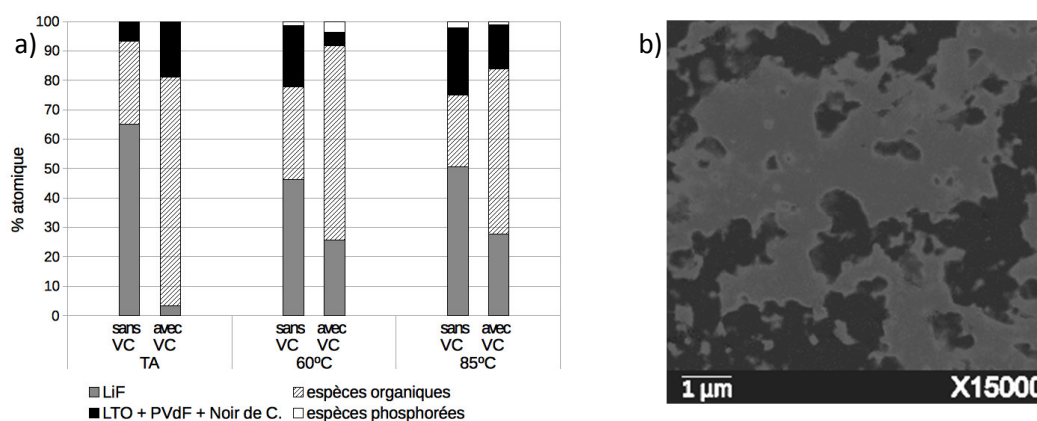


Figure 2 : a) Histogramme quantitatif (% atomique) des espèces détectées en XPS, en fonction de la température et de l'ajout de VC à l'électrolyte ; b) Imagerie Auger (X15000) de l'électrode de référence : l'élément carbone en gris et l'élément oxygène en noir

Les mêmes analyses réalisées en fin de délithiation montrent une dissolution partielle de la SEI. À TA et 60°C, la part de LiF dans la SEI augmente, tandis que celle des espèces organiques diminue sans et avec additif. Le constat inverse est fait à 85°C.

Le travail effectué contribue à une meilleure compréhension des phénomènes aux interfaces LTO/électrolyte. Cette étude sera complétée par la réalisation de cyclages prolongés puis étendue à la compréhension des phénomènes interfaciaux dans le cas d'une batterie complète.

- (1) Peled, E. Journal of The Electrochemical Society 126, no. 12 (December 1, 1979): 2047–51.
- (2) Ohzuku, T. *et al* Journal of the Electrochemical Society 142, no. 5 (1995): 1431–35.
- (3) He, Y.-B. *et al* Journal of Power Sources 239 (October 2013): 269–76.
- (4) Dedryvère, R. *et al*. Journal of Physical Chemistry C 114, no. 24 (2010): 10999–8.
- (5) He, Y.-B. *et al*. Scientific Reports 2 (2012).
- (6) Song, M.-S. *et al*. Journal of Materials Chemistry A 2, no. 3 (2014): 631–36.

O.14

Surface-fluorination for active electrode protection technology - a glance at fluorinated titanium dioxide materials

Nicolas Louvain,^a Katia Guérin,^b Marc Dubois,^b Delphine Flahaut,^c Hervé Martinez,^c and Laure Monconduit^a

^a Institut Charles Gerhardt UMR CNRS 5253, Université Montpellier 2, CC1502, place E. Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France

^b Institut de Chimie de Clermont-Ferrand UMR CNRS 6296, Clermont Université, Université Blaise Pascal, Chimie 5, BP80026, 24, avenue des Landais, 63171 Aubière cedex, France

^c Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux UMR CNRS 5254, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélioparc, 2 avenue Président Angot, 64053 Pau Cedex 09, France

In all domains, materials need protection: protection against corrosion, weathering, or scratches. Our objective is to provide protection to metal oxides in the field of energy storage. Used as electrode, metal oxides are extremely sensitive to their chemical environment.^{1,2} For instance, in Li-ion batteries, metal oxides are slowly degraded by the electrolyte. Such degradation, coupled with other inherent problems of batteries, leads to what is tagged as irreversible capacity: a lost electrochemical capacity that cannot be brought back. We propose a solution to protect metal oxides materials by surface fluorination, an innovative concept applied to metal oxides. **In Li-ion batteries, the surface fluorination of metal oxides will provide a surface protection against capacity fading by preventing its cause: the unwanted lithium consumption.** To put it simply, it may be possible to get your mobile running for a longer period of time.

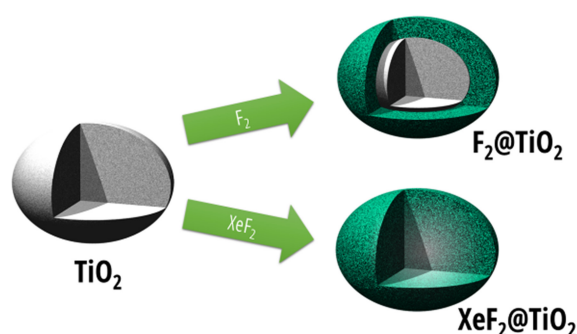
We endeavoured to work on titanium oxides to demonstrate the efficiency of our approach. Indeed, titanium oxides are attractive anode energy materials owing to their versatile redox chemistry, relative abundance, and nontoxic nature, and, worth mentioning, they are industrially produced on a wide scale, up to 5 million metric tons worldwide in 2010,³ as they found many applications, including pigments, sunscreen and UV-absorber, photocatalysis and photovoltaics.^{4,5} In theory, they are able to deliver a capacity of 1342.5 mAh g⁻¹ upon complete reduction of the metal, and 335.6 mAh g⁻¹ when only one lithium ion is considered. Some recent reports claim that fluorination of TiO₂ is a process that could improve their electrochemical properties,⁶⁻⁹ but such an apparently simple chemical reaction is poorly documented, and hence the motivation of our current project: first we investigated the synthesis and properties of the bulk material TiOF₂ and, as a second step, the surface fluorination of TiO₂ samples is undertaken in Montpellier, in collaboration with the team of Marc Dubois at Clermont-Ferrand's ICCF.¹⁰

First step: BULK

Reactivity of pure molecular fluorine F₂ allows the creation of new materials with unique electrochemical properties. We demonstrated that titanium oxyfluoride TiOF₂ can be obtained under molecular fluorine from anatase titanium oxide TiO₂, while the fluorination of rutile TiO₂ leads only to pure fluoride form TiF₄.¹⁰

Contrary to most fluorides, TiOF_2 is air-stable and hydrolyses poorly in humid conditions. That makes it a potential electrode material for Li-ion secondary batteries systems. It shows capacities as high as 220 mAh g^{-1} and good cyclability at high current rates at an average potential of $2.3 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$. At such a potential, only Li^+ insertion occurs, as proven by in operando XRD/electrochemistry experiments.¹⁰

Second step: SURFACE



The idea behind this is as simple as it seems: re-enforce the surface of TiO_2 electrode surface with fluorine, the same way toothpaste acts everyday on your own teeth! The main objective is to study the influence of the surface fluorination (through molecular or atomic fluorine) on the electrochemical behaviour of TiO_2 electrodes under operating conditions. In Li-ion batteries, one of the main drawbacks for

titanium oxides is the large irreversible capacity on the first charge/discharge cycle that is associated with surface reactions between the electrolyte and the electrode. Thus, surface fluorination is the key, as presented on Figure 1.

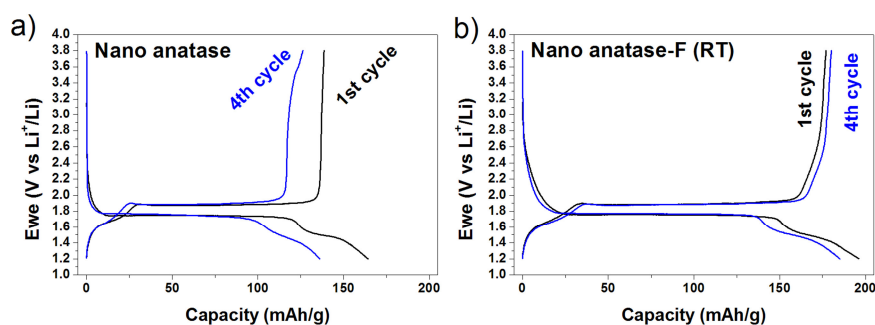


Figure 1: Galvanostatic charge-discharge curves for TiO_2/Li (a) and $\text{TiO}_2\text{-F}/\text{Li}$ (b) half-cells, at $C/20$ current density; electrolyte is $\text{LiPF}_6 \text{ EC:PC:3DMC } 1\text{M}$.

1. S. K. Martha, E. Markevich, V. Burgel, G. Salitra, E. Zinigrad, B. Markovsky, H. Sclar, Z. Pramovich, O. Heik, D. Aurbach, I. Exnar, H. Buqa, T. Drezen, G. Semrau, M. Schmidt, D. Kovacheva and N. Saliyski, *J. Power Sources*, 2009, **189**, 288-296.
2. Y. B. He, B. Li, M. Liu, C. Zhang, W. Lv, C. Yang, J. Li, H. Du, B. Zhang, Q. H. Yang, J. K. Kim and F. Kang, *Sci. Rep.*, 2012, **2**, 913.
3. TDMA, *Cefic - The European Chemical Industry Council*, 2010.
4. G. Bedinger, in *US Geological Survey - Mineral commodity summaries*, 2013, pp. 172-173.
5. X. Chen and S. Mao, *Chem. Rev.*, 2007, **107**, 2891-2959.
6. M. Saito, Y. Nakano, M. Takagi, T. Maekawa, A. Tasaka, M. Inaba, H. Takebayashi and Y. Shodai, *Key Eng. Mater.*, 2014, **582**, 127-130.
7. Y. Zeng, W. Zhang, C. Xu, N. Xiao, Y. Huang, D. Y. Yu, H. H. Hng and Q. Yan, *Chem. Eur. J.*, 2012, **18**, 4026-4030.
8. L. Chen, L. Shen, P. Nie, X. Zhang and H. Li, *Electrochim. Acta*, 2012, **62**, 408-415.
9. D. Dambournet, K. Chapman, P. Chupas, R. Gerald, N. Penin, C. Labrugere, A. Demourgues, A. Tressaud and K. Amine, *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, **133**, 13240-13243.
10. N. Louvain, Z. Karkar, M. El-Ghozzi, P. Bonnet, K. Guerin and P. Willmann, *J. Mater. Chem. A*, 2014, **2**, 15308-15315.

O.15

Etude du processus de Lithiation/délithiation du graphite dans les batteries Li-ion dans les dinitriles : impact et rôle des additifs sur les performances et la formation de la SEI

Douaa FARHAT, Fouad GHAMOISS, Jesus SANTOS PENA, Daniel LEMORDANT,
François TRAN-VAN

Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (PCM2E), EA 6299.
Université François Rabelais, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

Dans les systèmes Li-ion, l'électrolyte standard utilisé par les concepteurs de batteries est composé d'un mélange ternaire d'alkyle carbonate aprotique (PC, EC, et DMC ou DEC). Le lithium est utilisé sous forme ionique dont la source est un sel de lithium soluble tel que LiPF_6 ou LiTFSI . L'énergie stockée provient des réactions électrochimiques réversibles et la double intercalation/dé- intercalation des ions Li^+ se produisant sur les électrodes. La grande majorité des systèmes actuellement commercialisés utilise une négative à base de graphite associée à une positive constituée d'un oxyde métallique comme le LiCoO_2 . Les systèmes « classiques » à anode en graphite sont très largement décrits dans la littérature scientifique, et aujourd'hui le fonctionnement de ces électrodes est relativement bien maîtrisé. Cependant, un des verrous majeurs à lever dans les systèmes Li-ion actuels concerne les problèmes de sécurité liés à l'utilisation de solvants organiques inflammables, et pouvant se décomposer sur les électrodes en générant des gaz dans le cœur du dispositif de stockage. En effet, à l'état chargé, l'électrolyte inflammable se trouve au contact d'une électrode positive hautement oxydante ($E > 4\text{V vs Li/Li}^+$) et une négative fortement réductrice. De plus, dans des conditions adiabatiques, l'auto-échauffement entraîne un emballement thermique qui peut conduire à une explosion de la batterie. Des études sont alors menées depuis plusieurs années afin de proposer des alternatives aux solvants habituellement utilisés. Toutefois, les études engagées pour améliorer et résoudre les problèmes liées à l'inflammabilité et à la réactivité des électrolytes dans les batteries Li-ion conduisent souvent à des pertes significatives des performances (cyclabilité, énergie, puissance, rendement faradique, impédance interne). C'est le cas par exemple des liquides ioniques, solvant non inflammable, et possédant, pour certains d'entre eux, des fenêtres électrochimiques supérieurs à 5 V, mais présentant le plus souvent des performances électrochimiques bien en deçà de celles des électrolytes classiques.

De par leur faible tension de vapeur, et de leur inertie électrochimique (fenêtre électrochimique $> 6\text{ V}$), les dinitriles ($\text{NC}(\text{CH}_2)_n\text{CN}$) sont aujourd'hui proposés comme solvants alternatifs aux alkyle carbonate dans les batteries Li-ion (1). Ces solvants peuvent dissoudre des sels de lithium à des concentrations relativement élevées, et possèdent des viscosités modérées. L'adiponitrile ($n=4$), et le glutaronitrile ($n=3$) ont ainsi été utilisées pour la formulation d'électrolytes compatibles avec les systèmes Li-ion et les supercondensateurs (1-4). Toutefois, l'utilisation de co-solvants capables de former une couche de passivation stable sur l'électrode négative a été jugée nécessaire pour le fonctionnement des batteries.

L'objectif de notre travail est d'étudier le comportement et la compatibilité des électrolytes à base de dinitrile sur des négatives à base de graphite. Ces solvants seront utilisés seuls ou en

mélange avec des additifs, dont le rôle sera d'améliorer la qualité de la couche de passivation (SEI). La faculté de ces électrolytes à former une SEI stable et conductrice sera étudiée et suivie par plusieurs moyens physico-chimiques. La microbalance à quartz, la spectroscopie d'impédance électrochimique et la voltamétrie cyclique seront utilisées afin d'identifier tous les processus irréversibles se produisant à l'interface et tout particulièrement lors de la première lithiation : prise en masse lors de la première réduction, correspondance entre quantité de charge consommée lors de la première réduction et la prise en masse sur l'électrode, identification des potentiels de réduction des solvants et additifs sur le graphite, évolution de l'impédance de la cellule en fonction du solvant et de l'additif. La microscopie électronique à balayage sera utilisée afin d'identifier la morphologie des couches de passivation formées sur l'électrode. La nature chimique des SEI en fonction des dinitriles utilisés et l'effet de l'incorporation de certains additifs fluorés seront élucidés par spectroscopies IR et XPS. Enfin, les performances électrochimiques (capacité spécifiques, cyclabilité et rendement faradique) seront présentées et discutées en fonction de la nature des dinitriles utilisés et la présence ou non d'additifs.

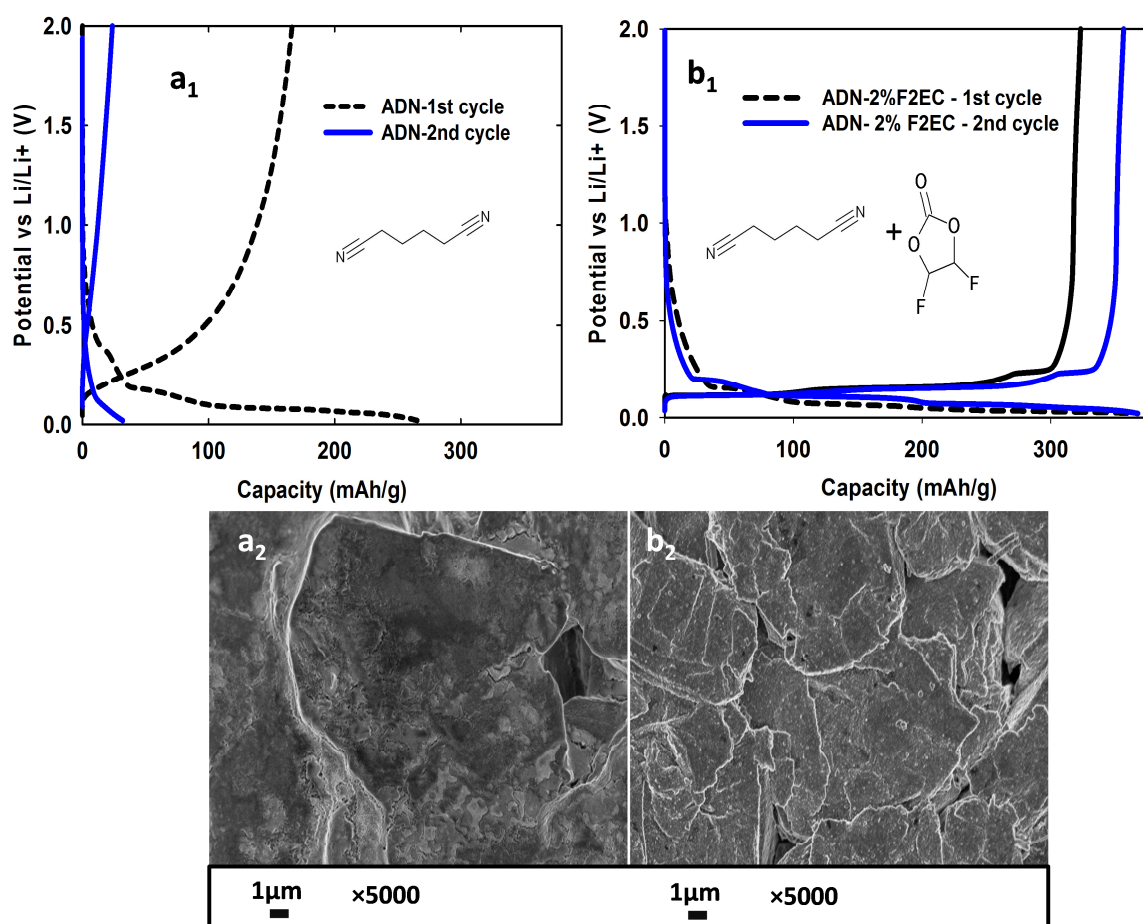


Figure : Première et deuxième charge/décharge galvanostatique à C/20 d'une électrode de graphite ainsi que les images MEB enregistrées en fin de charge (delithiation) dans : a₁, et a₂ adiponitrile+1M LiTFSI, b₁ et b₂, adiponitrile +1M LiTFSI +2% F2EC (2% en masse).

Références :

- 1) Y. Abu-Lebdeh et al. *Journal of The Electrochemical Society*. (2009)156 1 A60
- 2) A. Brandt. *Journal of The Electrochemical Society*. (2012)159 (12) A2053
- 3) F. Ghamouss et al *J Appl Electrochem* (2013) 43, 375–385
- 4) F. Ghamouss et al *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118 (26), pp 14107

O.16

Elaboration de Microbatteries Tout Solide Utilisant un Electrolyte Polymère et une Anode en Silicium Poreux

Victor Chaudoy^{a,c}, Erwann Luais^b, Thomas Defforge^b, Joe Sakai^b, Gaël Gautier^b, Jean-Christophe Houdbert^c, François Tran Van^a, Fouad Ghamouss^a

^a Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (PCM2E), EA 6299
Université François Rabelais, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

^b Groupe de Recherche En Matériaux, Microélectronique, Acoustique et Nanotechnologies
(GREMAN), UMR 7347

Université François Rabelais, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

^c STMicroelectronics

Rue Pierre et Marie Curie, BP7155, 37071 Tours Cedex 2

Aujourd'hui, le développement de nouveaux systèmes d'énergies miniaturisés efficaces est un sujet très important pour les fabricants de composants électroniques. Avec l'arrivée sur le marché de nouvelles technologies portables et autonomes de type micro-capteurs, étiquettes RFID et la demande dans le secteur bancaire de réaliser des cartes embarquant un système de sécurité nécessitant des batteries pour le stockage de l'énergie provoque une demande en systèmes de stockage d'énergie miniaturisés. Les systèmes Li-ions classiques ne peuvent pas satisfaire ces nouvelles technologies du fait de leurs trop grandes dimensions par rapport aux composants électroniques. De plus, ils utilisent un électrolyte de type liquide (solvants organiques avec un sel de lithium dissout) qui pose des problèmes de sécurité.

Dans ce contexte, le développement de microbatteries tout solide fut la plus adéquat des solutions pour pallier aux problèmes suggérés. Après la première proposition de microbatterie par Kanehori en 1983, de nombreux systèmes comprenant de nouveaux matériaux d'électrode et d'électrolyte ont pu voir le jour (1). Aujourd'hui l'électrolyte de référence pour les microbatteries est un oxyde inorganique (LiPON) qui possède un très bon nombre de transport ($t_{Li}^+ = 1$) mais une conductivité ionique faible (10^{-6} S.cm⁻¹), ce qui limite son utilisation à basse température. De plus, industriellement, le dépôt de ce type d'électrolyte reste très onéreux du fait de son caractère « isolant électrique ».

En ce qui concerne l'anode, de nombreux matériaux furent développés, mais le lithium voit à ce jour un fort intérêt industriel du fait de sa facilité à déposer et de sa grande stabilité en système Li/LiPON/LiCoO₂ (2). Cependant il reste très réactif et peut poser des problèmes de sécurité en cas de court-circuit de la batterie. Il est donc nécessaire de développer un nouveau matériau d'anode pour le remplacer.

Dans cette communication nous présenterons l'utilisation du silicium macroporeux (pSi) en tant qu'anode pour microbatterie tout solide comprenant un électrolyte polymère à base de PVdF/HFP et de N-méthyl-N propylpyrrolidinium bis(fluorosulfonyl)imide (P13FSI) en présence de LiTFSI (3). L'électrolyte polymère a été caractérisé chimiquement (RMN à gradient de champ pulsée), thermiquement (DSC), mécaniquement (traction/rupture) et électrochimiquement (voltammétrie cyclique, EIS). Par rapport à l'électrolyte de référence, le « LiPON », les électrolytes polymères possèdent de bien meilleures propriétés de conductivité ionique. En effet l'électrolyte polymère utilisé permet d'atteindre une conductivité ionique supérieure à 10^{-3} S.cm⁻¹ à 25°C tandis que la conductivité ionique du LiPON est de l'ordre de 10^{-6} S.cm⁻¹. A -10°C la conductivité ionique de l'électrolyte polymère atteint 4×10^{-4} S.cm⁻¹

et $6 \times 10^{-8} \text{ S.cm}^{-1}$ pour le LiPON. De plus cet électrolyte possède une très bonne stabilité électrochimique et un nombre de transport proche de 0.3. L'utilisation d'un co-solvant lors de la préparation permet d'obtenir un mélange réactionnel homogène et permet de réaliser un dépôt de façon très simple par enduction.

Pour déterminer la compatibilité du polymère avec le pSi, plusieurs assemblages Li/polymère/pSi ont été caractérisés électrochimiquement par EIS et cyclage galvanostatique. Lors des phénomènes de lithiation/délithiation (4), le silicium voit son volume changer de façon importante. Pour limiter cette expansion de volume, nous avons limité la capacité au cours du cyclage pour ne pas perturber l'interface polymère/pSi. Les cellules ont été caractérisées à différents régimes de charge/décharge (C/20, C/10, C/5, C/2) avec une limitation de capacité de 500, 750 et 1000 mAhg⁻¹. Dans le cas d'une limitation de capacité à 500 mAhg⁻¹, la capacité de la cellule aux régimes C/20, C/10 et C/5 atteint 500 mAhg⁻¹. Cependant, il est intéressant de constater qu'à plus haut régime (C/2), la capacité chute à 230 mAhg⁻¹.

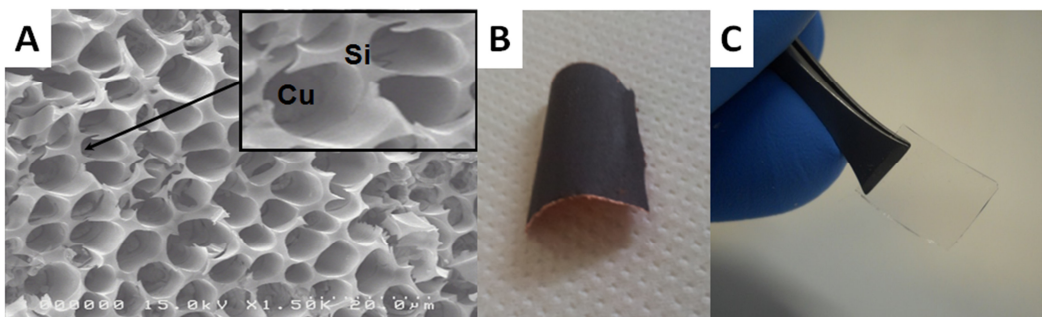


Figure 1 : (A) et (B): Electrode de Silicium macroporeux sur un collecteur de cuivre; (C): Electrolyte polymère à base de PVdF/HFP et P13FSI + LiTFSI

Un prototype de microbatterie complète a ensuite été réalisé sous forme d'une cellule LiCoO₂/électrolyte polymère/pSi. Le dispositif présenté sur la Figure 2A a été testé à différents régimes de charge/décharge (35, 70, 140, 230 et 350 $\mu\text{A.cm}^{-2}$). Les performances électrochimiques de la cellule sont présentées sur la Figure 2B. A un régime de 35 $\mu\text{A.cm}^{-2}$, on obtient des capacités de l'ordre de 400 $\mu\text{Ah.cm}^{-2}$.

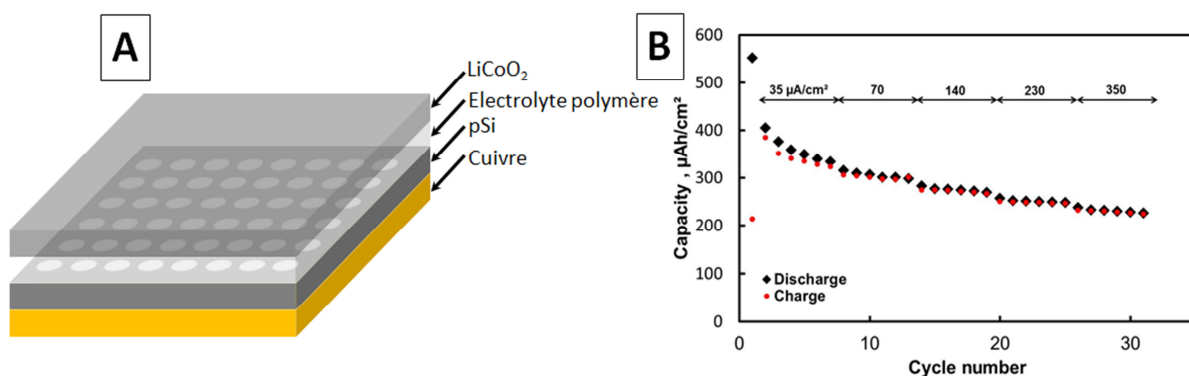


Figure 2 : (A): Prototype de microbatterie LiCoO₂/polymère électrolyte/pSi; (B): Capacité de charge/décharge à différents régimes

Références

- (1) K. Kanehori, K. Matsumoto, K. Miyauchi, T. Kudo, *Solid State Ionics* 9 (1983) 1445
- (2) N. Grillon, E. Bouyssou, S. D. Fabre, D. Guyomard, B. Lestriez, S. Jacques, G. Gautier, *ECS Meetings abstracts* 2014
- (3) V. Chaudoy, F. Ghamouss, J. Jacquemin, J-C Houdbert, F. Tran Van, *Journal of Solution Chemistry* (2014) *accepted*
- (4) Y. He, X. Yu, G. Li, R. Wang, H. Li, Y. Wang, H. Gao, X. Huang, *Journal of Power Sources* 216 (2012) 131

O.17

Nouvel électrolyte solide pour microbatteries au lithium : confinement d'un liquide ionique dans une matrice solide

Giulia Piana^{a,b}, Hélène Porthault^a, Jean-Marc Duffault^b et Sylvain Franger^b

^aCEA - LMBE

^a Univ. Grenoble Alpes / CEA LETI, MINATEC Campus, F-38054 Grenoble, France

^b ICMMO-ERIEE (UMR CNRS 8182)

^b Université Paris Sud, 15 avenue G. Clemenceau F-91405 Orsay, France

Une microbatterie au lithium est un accumulateur électrochimique tout solide dont l'épaisseur totale est inférieure à 10 μm et dont la surface peut descendre jusqu'au mm^2 . Elle est constituée d'un empilement de couches minces (Figure 1) et sa capacité de stockage est de l'ordre de 50-200 $\mu\text{Ah}/\text{cm}^2$ (1).

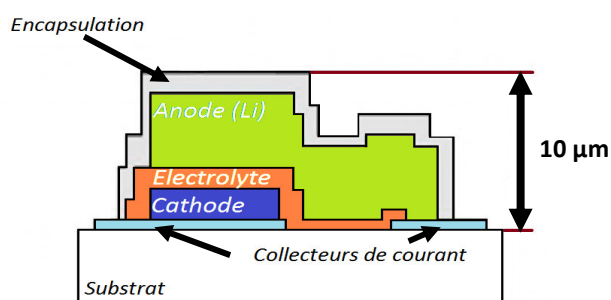


Figure 1 : schéma de l'empilement d'une microbatterie

Cette étude porte sur l'élaboration de membranes conductrices ioniques contenant des liquides ioniques pour une application en microbatterie tout solide.

Les liquides ioniques (LI) possèdent des propriétés remarquables en termes de stabilité thermique et en potentiel $\text{vs Li}^+/\text{Li}$ qui, associés à un sel de lithium de type LiTFSI, les rendent intéressants comme électrolytes dans les dispositifs pour le stockage d'énergie. En plus d'être peu volatils et non inflammables, ils peuvent également être emprisonnés dans une matrice solide poreuse, tout en conservant de bonnes propriétés physiques et électrochimiques (2).

Dans un premier temps, l'étude des propriétés électrochimiques (stabilité en potentiel et conductivité ionique) et physico-chimiques (stabilité en température) des liquides ioniques sera présentée. Cette étude a permis de choisir le liquide ionique le plus adapté parmi 3 types de cations (Tableau 1) couplés avec les anions Bis(trifluorométhane)sulfonimide (TFSI) ou Bis(fluorosulfonyl)imide (FSI).

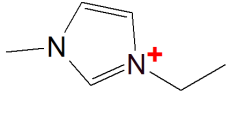
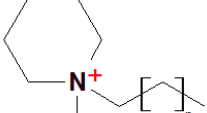
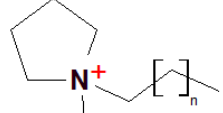
Cation	1-Ethyl-3-Méthylimidazolium (EMI ⁺)	1-alkyl-1-méthylpiperidinium (PIP _{1n} ⁺)	1-alkyl-1-Méthylpyrrolidinium (Pyr _{1n} ⁺)
Formule chimique			

Tableau 1 : formules chimiques des cations des liquides ioniques testés

Un premier type d'électrolyte solide est obtenu en confinant un liquide ionique (EMITFSI + LiTFSI) dans une matrice de silice. La solidification du réseau inorganique est obtenue *in situ* par une voie sol-gel non hydrolytique, ce qui permet d'obtenir des gels contenant jusqu'à 90 % (en masse) de liquide ionique. Ces gels ont une conductivité ionique de l'ordre de 10^{-5} S/cm à 20°C et une très bonne stabilité thermique jusqu'à 350°C. Cependant, la déformation sous contrainte, liée la nature gélatineuse des matériaux, et la rétraction lors du séchage, rendent leur manipulation difficile.

Pour obtenir une meilleure tenue mécanique, un électrolyte organique solide est ensuite obtenu en confinant le liquide ionique dans une matrice polymère de type polyméthacrylate. La solution initiale est composée d'un mélange de liquide ionique, de monomères acrylates et du photo-amorceur Darocur[®]. Après polymérisation radicalaire par irradiation sous rayonnement UV, le matériau est souple, homogène et avec une bonne tenue mécanique. Il présente une conductivité ionique de l'ordre de 10^{-3} S/cm, à température ambiante, ainsi qu'une bonne stabilité en potentiel vs Li⁺/Li.

De plus, son état liquide initial permet de le mettre en forme facilement par enduction ou spin coating pour réaliser des couches minces d'épaisseur contrôlée (entre 10 et 100 µm).

Les performances de ce matériau seront présentées en tant qu'électrolyte solide en batterie lithium.

Références :

- (1) M. Martin, A. Levasseur, B. Pecquenard, P. Vinatier, R. Salot, F. Le Cras. *Techniques de l'ingénieur Accumulateurs d'énergie* (2013). ref. article : d3342.
- (2) P. Mutin, A. Vioux, *Journal of Materials Chemistry A*, 1(2013). 38, 11504.

O.18

Identification des processus redox au sein de couches minces de $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$, matériau d'électrode positive pour microbatteries au Li

Rabeb Grissa^a, Lucille Bodenes^a, Hervé Martinez^a,
Stéphane Cotte^b, Vincent Pelé^b, Brigitte Pecquenard^b, Frédéric Le Cras^c

^a Laboratoire IPREM - UMR 5254

^a Technopole Hélioparc, 2 avenue du Président Pierre Angot - 64053 Pau cedex 09

^b ICMCB, CNRS- UPR 9048, Université de Bordeaux, Bordeaux INP

87 Av du Dr. Schweitzer, Pessac F-33608, France

^c Univ. Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France

CEA, LETI, Minatec Campus, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble cedex, France

De nouveaux systèmes communicants autonomes intégrés associant capteurs, dispositifs de récupération et de stockage d'énergie font l'objet d'intenses recherches. Le développement de ces systèmes nomades, de leurs performances et de leurs fonctionnalités conduit à une intensification de la recherche consacrée aux microbatteries au lithium. Ces dernières dont l'épaisseur totale ne dépasse pas 10 μm , sont préparées par dépôts successifs réalisés en phase vapeur (CVD, PVD). L'utilisation d'un électrolyte solide inorganique vitreux (LiPON) permet l'emploi du lithium métallique en tant qu'électrode négative. Pour parvenir à stocker l'énergie électrique avec un bon rendement, la tension délivrée par la microbatterie doit rester relativement basse, typiquement autour de 3V. Cette contrainte conduit à la recherche de matériaux d'électrode répondant à cette spécificité.

Le molybdate de fer $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ (FM) se présente comme un excellent candidat en tant qu'électrode positive. Ce dernier a fait l'objet d'une étude sous forme de couche mince face au sodium [1]. Il est étudié ici pour la première fois en couche mince face au lithium. L'objectif de ce travail est d'étudier de manière approfondie les processus redox se produisant lors du cyclage.

Avant de caractériser ce matériau en système tout solide, la première étape consiste à en étudier le comportement électrochimique en électrolyte liquide. A cet effet, des couches minces d'une épaisseur d'environ 500 nm ont été préparées après une étape d'optimisation des paramètres de dépôt (puissance, pression partielle et totale dans l'enceinte, température de recuit, ...), puis caractérisées sur le plan structural (DRX), morphologique (SEM) et chimique (XPS, RBS, ICP). Les courbes galvanostatiques obtenues avec un électrolyte de type 1M dans EC:DMC 1:1 ainsi que la tenue au cours du cyclage sont présentées sur la Figure 1.

La caractérisation des échantillons par XPS en fin de décharge et de charge permet de déterminer les différents degrés d'oxydation des métaux à différentes étapes du processus électrochimique. L'homogénéité de la lithiation au sein de la couche mince a également été étudiée à partir de différentes analyses après décapage qui permettent de s'affranchir de la couche de passivation formée à l'interface électrode/électrolyte.

L'insertion de deux ions Li^+ au sein de la structure monoclinique $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ conduit à la formation d'une phase orthorhombique $\text{Li}_2\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3$ [2-4]. A partir des spectres de cœur XPS Fe2p (Figure2), ce phénomène se traduit par l'augmentation de la quantité de Fe^{2+} par rapport à celle de Fe^{3+} (FM). Le degré d'oxydation initial du Fe n'est pas

complètement régénéré suite à la première charge ce qui traduit un fonctionnement partiellement réversible.

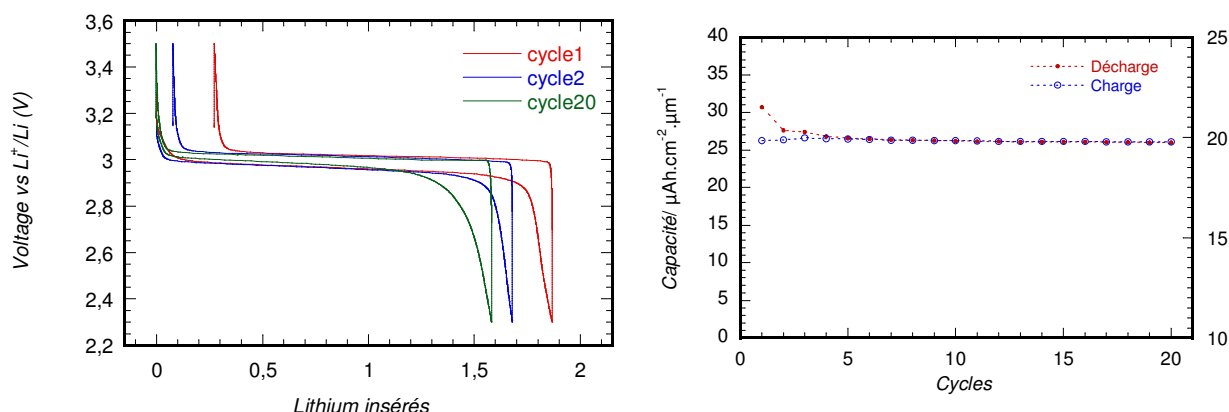


Figure 3: Courbe de cyclage galvanostatique d'une couche mince de $Fe_2(MoO_4)_3$ correspondant au 1^{er}, 2^{ème} et 20^{ème} cycle. Evolution de la capacité en décharge et charge en fonction du nombre de cycles.

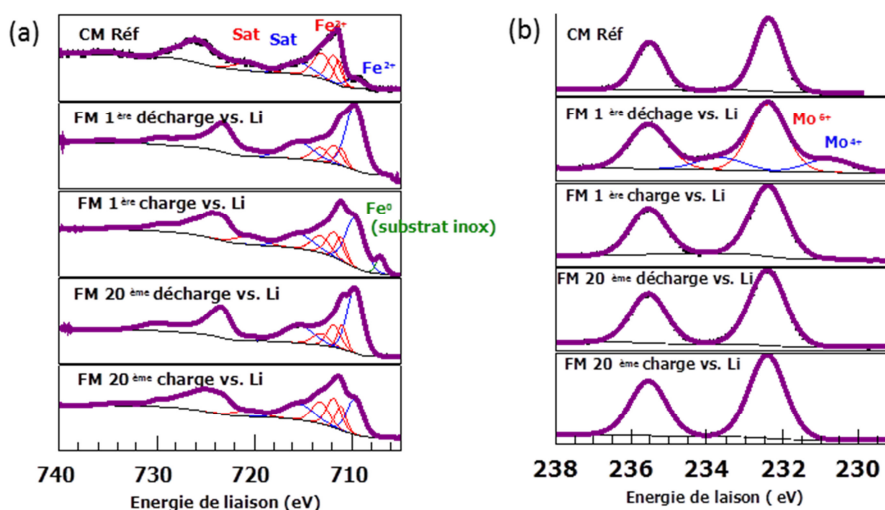


Figure 4 : Spectres des pics de coeur Fe 2p (a) et Mo (b) des couches minces $Fe_2(MoO_4)_3$ à différentes étapes du processus électrochimique

Après un cyclage prolongé (20 cycles), on observe que les processus redox se reproduisent de la même façon avec, par rapport aux premiers cycles, une légère augmentation de l'épaisseur de la SEI estimée à partir de la quantité de matériau actif détecté.

Cette étude a permis d'optimiser la composition de couches minces de FM et de mieux appréhender les processus redox se produisant au cours des premiers cycles électrochimiques. Les perspectives de ce travail s'inscrivent dans la caractérisation de ces matériaux en utilisant un électrolyte solide, ce qui implique des techniques de caractérisation différentes de la spectroscopie XPS. Ainsi, différents processus de découpe de batteries complètes associés à des analyses par nano-sonde Auger de la tranche devraient permettre d'accéder à des informations non seulement sur le caractère redox mais également sur la nature des interphases à l'interface électrode/électrolyte solide.

Références :

- [1] Sun, Q., Ren, Q.-Q., Fu, Z.-W. *Electrochemistry Communications*, 23 (1) (2012) 145-148.
- [2] Rapposch, M.H., Anderson, J.B., Kostiner, E. *Inorganic Chemistry*, 19 (11)(1980) 3531-3539.
- [3] Manthiram, A., Goodenough, J.B. *Journal of Solid State Chemistry*, 71 (2) (1987) 349-360.
- [4] Torardi, C.C., Prince, E. *Materials Research Bulletin*, 21 (6) (1986) 719-726.

O.19

Li₁₀SnP₂S₁₂ : un électrolyte et un matériau d'électrode pour batterie tout-solide

Ilyas Tarhouchi^{a,b,c}, Virginie Viallet^{b,c}, Philippe Vinatier^{a,c}, Michel Ménétrier^{a,c}

^a CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, UPR 9048, 87 av. Schweitzer, 33608 Pessac cedex

^b LRCS UMR-7314, Université Picardie Jules Verne, 33, rue St Leu, 80039 Amiens cedex

^c RS2E, FR CNRS 3459

Les électrolytes organiques utilisés actuellement dans les batteries Li-ion peuvent être à l'origine de problèmes de sécurité. Une solution serait de les remplacer par des électrolytes solides, et former ainsi des batteries tout-solide. Jusqu'à peu l'utilisation des électrolytes solides était limitée, entre autres, du fait de leur conductivité ionique à température ambiante (10^{-3} S.cm⁻¹) inférieure à celle des électrolytes organiques (10^{-2} S.cm⁻¹).

En 2011, l'équipe de Kanno est à l'origine d'un vif regain d'intérêt pour les électrolytes solides après la publication sur un nouveau matériau, Li₁₀GeP₂S₁₂ avec une nouvelle structure quadratique dite structure LGPS. Cet électrolyte présente une conductivité à température ambiante égale à 12 mS.cm⁻¹ comparable, voire supérieure à celle des électrolytes organiques utilisés actuellement dans les batteries Li-ion. Ce matériau est de plus présenté comme stable jusqu'à 5V vs. Li⁺/Li, permettant d'envisager son application dans des batteries à haute densité d'énergie¹. Pourtant, les calculs publiés par l'équipe de Ceder sur les Li₁₀MP₂S₁₂ (M=Si, Ge, Sn) indiquent que ces matériaux sont instables électrochimiquement, rendant peu probable leur utilisation en batterie tout-solide². Parmi les phases Li₁₀MP₂S₁₂ de structure LGPS, nous présentons ici une étude de Li₁₀SnP₂S₁₂ commercialisé par NEI depuis mai 2013.

L'analyse par DRX (affinement Rietveld) montre une structure quadratique LGPS identique à celle obtenue depuis par l'équipe de Dehnen³, avec toutefois la présence de Li₂SnS₃ en impureté (6% massique). L'analyse par RMN du ³¹P nous a permis d'observer la présence d'autres impuretés non décelables par DRX (Li₃PO₄ et β-Li₃PS₄). L'intensité relative des pics des phosphores nous a permis de déterminer la composition de la phase de structure LGPS comme étant Li_{9.78}Sn_{0.78}P_{2.72}S₁₂ (x=0.74 dans la notation Li_{4-x}Sn_{1-x}P_xS₄) au lieu de Li₁₀SnP₂S₁₂ (x=0.67 dans la notation Li_{4-x}Sn_{1-x}P_xS₄).

Les mesures d'impédance en température de pastilles de Li₁₀SnP₂S₁₂ montrent qu'après le chauffage (110°C), un phénomène d'interfaces ou intergranulaires apparaît, se traduisant par un demi-cercle supplémentaire sur les diagrammes d'impédance (Figure 1a). Ce phénomène est moins important quand les mesures se font jusqu'à moins basses fréquences (Figure 1b). Ainsi, la mesure d'impédance elle-même dégrade les interfaces avec les électrodes d'or. Ce phénomène n'a pas encore été répertorié dans la littérature.

Afin d'évaluer la stabilité électrochimique de Li₁₀SnP₂S₁₂ par voltammétrie cyclique, nous avons utilisé une cellule à trois électrodes ayant pour référence un mélange Ag₃SI/Ag. L'utilisation de cette dernière permet d'éviter une réaction possible avec le lithium généralement utilisé comme électrode de référence. Ces mesures ont montré une fenêtre de stabilité électrochimique très réduite, particulièrement à bas potentiel.

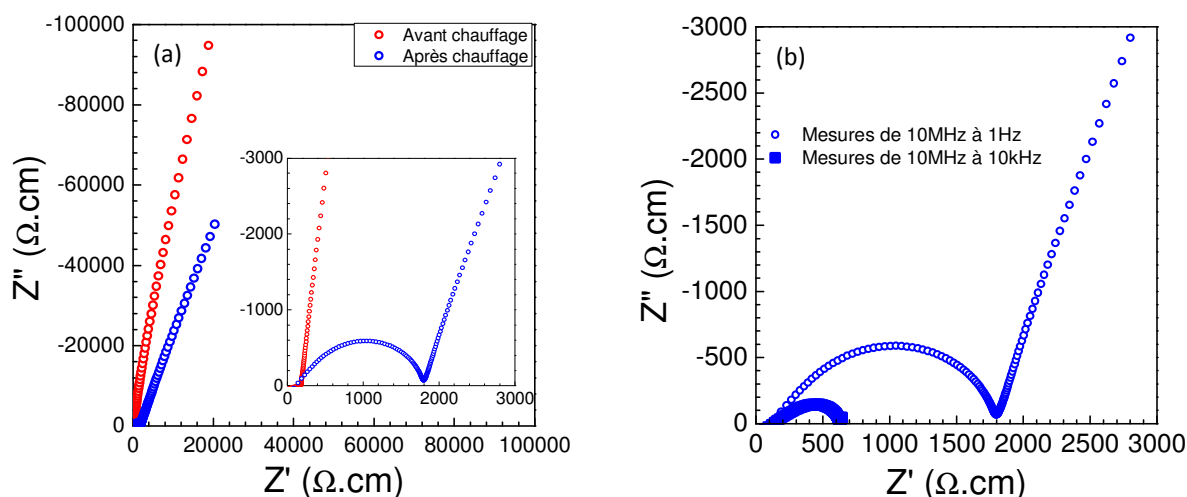


Figure 1 : (a) Diagrammes d'impédance de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ avant et après chauffage
(b) Effet de la gamme de fréquence sur la dégradation après chauffage

L'instabilité à bas potentiel nous a amenés à envisager l'utilisation de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ comme matériau d'électrode. Nous avons assemblé des batteries tout solide utilisant comme électrolyte l'argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}^4$ (stable vis-à-vis du lithium utilisé comme négative), et $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ comme matériau de positive. La première décharge montre la réaction d'au moins 8 lithiums avec $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ et une irréversibilité (figure 2a), compatibles avec une réaction de conversion/d'alliage. Nous avons alors utilisé $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ dans une batterie tout-solide à la fois comme électrolyte et comme électrode négative, LiCoO_2 étant le matériau d'électrode positive. Lors de la première charge, 0,5 lithium ont pu être désintercalés de LiCoO_2 (figure 2b), démontrant ainsi la possibilité d'utiliser $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ comme électrolyte solide et matériau de négative (même si la réaction de négative est clairement irréversible dans ces conditions).

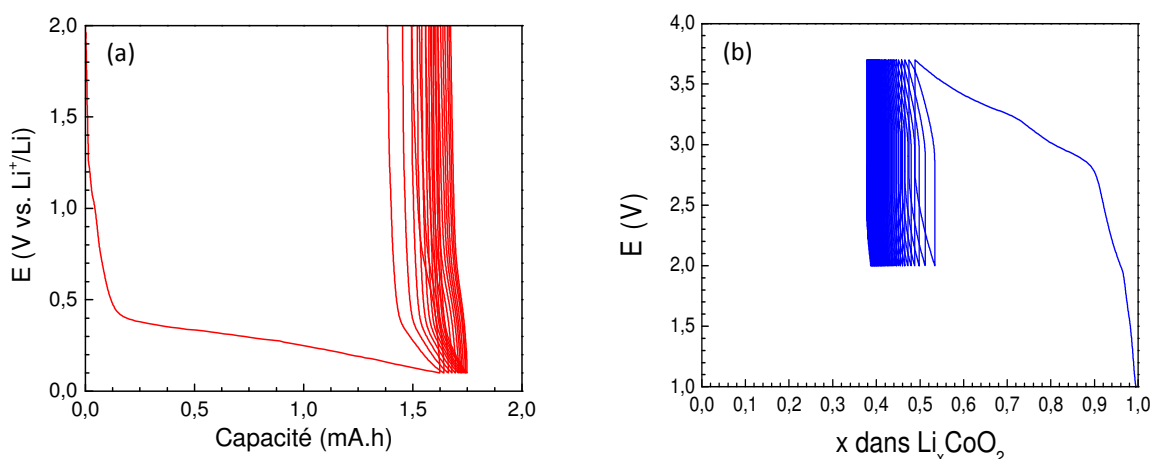


Figure 2 : (a) Cyclage galvanostatique de $\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}/\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}/\text{Li}$ (1Li en 3h - $64\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)
(b) Cyclage galvanostatique d'une batterie $\text{LiCoO}_2/\text{Li}_{10}\text{SnP}_2\text{S}_{12}$ (1Li en 30h - $64\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$)

Références :

- (1) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kamawoto, A. Mitsui, *Nature Materials* 10 (2011) 682.
- (2) S.P. Ong, Y. Mo, W.D. Richards, L. Mara, H.S. Lee, G. Ceder, *Energy and Environ. Sci.*, 6 (2013) 148.
- (3) Bron P., S. Johansson, K. Zick, J. Schmedt auf der Günne, S. Dehnen, B. Roling, *JACS*, 135 (2013) 15694
- (4) S. Boulineau, thèse de doctorat en chimie, Université Picardie Jules Verne, 2013.

Remerciement : La thèse d'Ilyas Tarhouchi est financée par le RS2E

O. 20

Structural and Fast-Ion Conduction Properties of the $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$ Solid Electrolytes

Yue Deng^a, Christopher Eames^b, Jean-Noël Chotard^a, M.Saiful Islam^b, Christian Masquelier^a

^a Laboratoire de Réactivité de Chimie des Solides (UMR 7314), Université de Picardie Jules Verne

^a 33 rue Saint-Leu, 80039 Amiens Cedex, France

^b Department of Chemistry, University of Bath

^b University of Bath, Bath, BA2 7AY, UK

The revolution in electric vehicles and portable electronic devices has been powered by lithium-ion batteries. Batteries with liquid electrolytes have severe safety issues and all-solid-state batteries with inorganic electrolytes are regarded as a safer long term solution¹⁻⁴. Many crystal systems have been investigated as potential solid electrolytes, such as NASICON, LISICON and thio-LISICON. Recently, a sulfur-based $\text{Li}_2\text{S-P}_2\text{S}_5$ glass-ceramic solid electrolyte has been reported to show higher ionic conductivity than liquid electrolytes⁵. Although oxides do not currently have as high an ionic conductivity as sulphides, they exhibit high stability and thus are easier to synthesis and handle.

Kanno et al. investigated materials and corresponding ionic conductivities of some of the LISICON (oxides) and thio-LISICON (sulphides) systems³. The LISICON-type solid solutions within $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$, originally investigated by West⁶, deserve further investigation due to their chemical stability and light weight. Varying the amounts of vacancies and interstitial sites within the $\text{Li}_{4-x}\text{Si}_{1-x}\text{P}_x\text{O}_4$ ($0 \leq x \leq 0.4$) or $\text{Li}_{3+y}\text{Si}_y\text{P}_{1-y}\text{O}_4$ ($0 \leq y \leq 0.5$) systems results in a remarkable increase of 3 orders of magnitude of ionic conductivity.

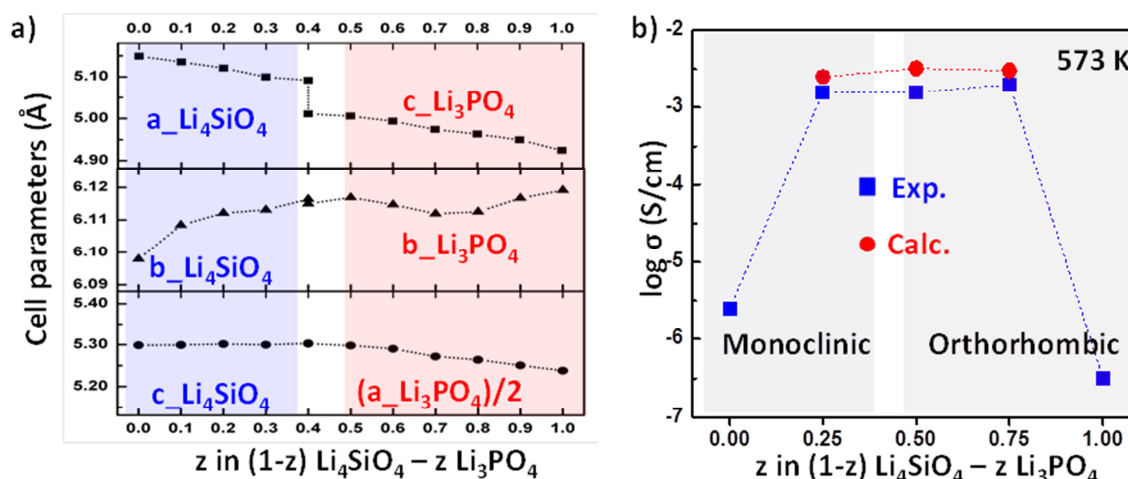


Figure 1 : a) Lattice parameters variation as a function of z in $(1-z)\text{Li}_4\text{SiO}_4 - z\text{Li}_3\text{PO}_4$. b) Experimental (blue) and computer simulated (red) Li ionic conductivity values

Here, we re-investigate the crystal chemistry and ion transport properties of solid solutions compositions within the $\text{Li}_4\text{SiO}_4\text{-Li}_3\text{PO}_4$ system, by a powerful combination of experimental and computational techniques. High purity samples were obtained and investigated by various diffraction techniques. Experimental (AC impedance) and simulated (molecular dynamics, MD) ion transport properties were explored in much details and confronted and show remarkable consistence to address a cooperative knock-on mechanism.

With the high purity samples obtained from solid state reactions, refinements from X-ray powder diffraction show that: for $0 \leq z < 0.4$, the $\text{Li}_{4-z}\text{Si}_{1-z}\text{P}_z\text{O}_4$ compounds can be indexed in the space group $P2_1/m$, as Li_4SiO_4 ; for $0.5 \leq z \leq 1$, the $\text{Li}_{4-z}\text{Si}_{1-z}\text{P}_z\text{O}_4$ compounds can be indexed in the space group $Pnma$, as Li_3PO_4 . An immiscibility zone is found around $0.35 \leq z \leq 0.45$. Along the two solid solutions, the a , b and c parameters vary smoothly except one abrupt decrease from $a_{\text{Li}_4\text{SiO}_4}$ towards $c_{\text{Li}_3\text{PO}_4}$ at $z = 0.4$ where two phases coexist (Figure 1a). Detailed conductivity study by experimental and computer modelling works have been concentrated on the two end members Li_4SiO_4 and $\gamma\text{-Li}_3\text{PO}_4$, and three intermediate compositions $\text{Li}_{3.75}\text{Si}_{0.75}\text{P}_{0.25}\text{O}_4$, $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$ and $\text{Li}_{3.25}\text{Si}_{0.25}\text{P}_{0.75}\text{O}_4$, $z = 0.25, 0.5, 0.75$ respectively. Conductivity values derived from MD simulations show good consistence with experimental values measured through AC impedance methods (Figure 1b).

Density plots of the lithium ion trajectories over the simulated time scale are a useful tool to visualize the migration pathways and regions in the lattice which are frequently traversed by the mobile Li -ions, as shown in Figure 2a. There is significantly more lithium diffusion in the mixed compositions than in the end members, and such diffusion trajectories form a continuous 3D diffusion network, which can have a major impact on the Li diffusion rate.

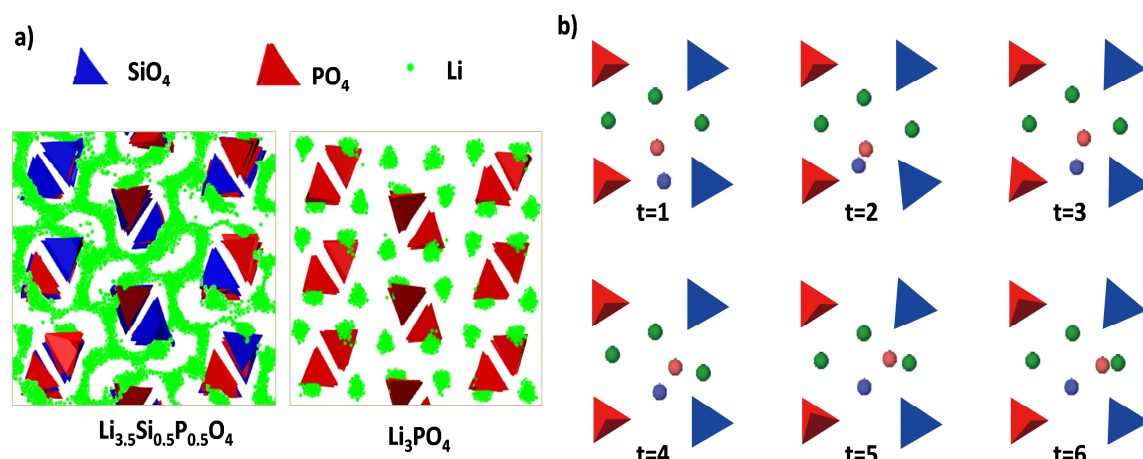


Figure 2 : a) MD density plot of Li^+ overlaid after 500 ps. Left: $\text{Li}_{3.5}\text{Si}_{0.5}\text{P}_{0.5}\text{O}_4$; Right: Li_3PO_4 . b) The cooperative knock-on like mechanism: the migrating interstitial Li^+ (blue) displaces another Li^+ (red) towards a neighbour site which leads to further Li migration.

A deeper examination of the atomistic mechanisms gives microscopic level details. Figure 2b shows a series of snapshots (timestep $t=1$ to 6) of the lithium ions in the mixed composition. This illustration suggests that Li^+ diffusion happens by a cooperative interstitialcy or knock-on type mechanism in which the migrating interstitial Li -ion (blue) displaces another Li ion (red) into a third interstitial position in the neighbouring polyanion layer. Such a cooperative type mechanism facilitates lithium-ion diffusion can explain the high ionic conductivity and is not found in the two end members.

Références :

- (1) N. Kamay, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nature Materials* 10 (2011) 682.
- (2) C. Masquelier, *Nature Materials* 10 (2011) 649.
- (3) R. Kanno, M. Murayama, *Journal of The Electrochemical Society* 148 (7) (2001) A742
- (4) F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, M. Tatsumisago, *Advanced Materials* 17 (2005) 918
- (5) Y. Seino, T. Ota, K. Takada, A. Hayashi, M. Tatsumisago, *Energy & Environmental Science* 7 (2014) 627
- (6) A. Khorassani, G. Izquierdo, A. R. West, *Materials Research Bulletin* 16 (1981) 1561

O. 21

Critical Role of Silicon Nanoparticles Surface on Lithium Cell Electrochemical Performance Analyzed by FTIR, Raman, EELS, XPS, NMR and BDS Spectroscopies

N. Delpuech,^{†,‡} D. Mazouzi,[†] N. Dupré,[†] P. Moreau,[†] M. Cerbelaud,[†] J.S. Bridel,[‡] J-C. Badot,[§] E. De Vito,[⊥] D. Guyomard,[†] B. Humbert[†], B. Lestriez,[†]

[†]. Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes-CNRS, Nantes, France

[‡]. Umicore Group Research & Development Kasteelstraat 7, Olen, Belgium

[§]. Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, CNRS, Chimie ParisTech, UPMC Univ Paris 06, Paris, France

[⊥]. CEA, LITEN, Nanocharacterization Center, Minatec Campus, Grenoble, France

A pluri-disciplinary approach and a combination of techniques were here used to finely describe the surface of silicon nanoparticles used as active material in negative composite electrodes for lithium batteries [1]. Although the surface of silicon particles is playing a major role in the electrochemical performance, it has rarely been characterized in depth.

Three different nanometric silicon powders are studied: (i) a commercial one from Alpha Aesar Si_A; and two home synthesized silicon powders (ii) Si_U and (iii) Si_{Ud}. Si_{Ud} has a specially designed surface.

TEM-EELS and Raman revealed the presence of a very thin layer of silicon suboxide at the surface of Si_U. Conversely, there is a very well defined SiO₂ layer (2 nm) at the surface of Si_A. From DRIFT spectroscopy coupled with ATG, we were able to quantify the number of SiOH per nm². The density of silanol group in Si_A is very close to that found in silica of cristobalite (4.9 OH.nm⁻²), whereas it is significantly lower for Si_U. The latter material was modified (Si_{Ud}) to form at its surface a well defined SiO₂ layer. BDS shows the SiO₂ layer increases the resistivity of the silicon powder. Moreover, the presence of a SiO₂ layer, although contributing to the first cycle irreversible capacity loss through the formation of lithium silicate, is very beneficial and mandatory for a good cyclability of the Si-based composite electrode. Indeed, the electrochemical performance of Si_A and Si_{Ud} are significantly superior to Si_U. The latter shows higher irreversible losses and lower cycle life. The grafting of the CMC binder at the surface of both Si_A and Si_{Ud} was demonstrated by DRIFT. The occurrence of grafting is possible when a well defined SiO₂ layer is covering the surface of the silicon particles, likely as a consequence of favourable zeta potential and molecular interactions in the electrode slurry with the CMC chains. The grafting of the CMC binder increases the mechanical strength of the composite electrode and its ability to reversibly sustain the volume variations of the silicon particles upon (de)alloying with lithium. Furthermore, the surface reactivity of silicon particles toward the lithium salt of the electrolyte is decreased thanks to the disappearance of the SiOH involved in the grafting reaction.

We have performed other EELS experiments with smaller size probes (< 1nm), DRIFT analysis and electrochemical measurements on a series of Si_{Ud} with varying oxide layers, which confirm the results presented here. We found no influence of the oxide layer thickness on the cyclability of silicon-based composite electrodes with the electrode formulation used here. As long as a well-defined oxide is present at the surface of the particles

and allows the grafting of the CMC binder, a much better cyclability is observed compared to that of Si_U , which has no well-defined oxide layer at its surface (Figure 1).

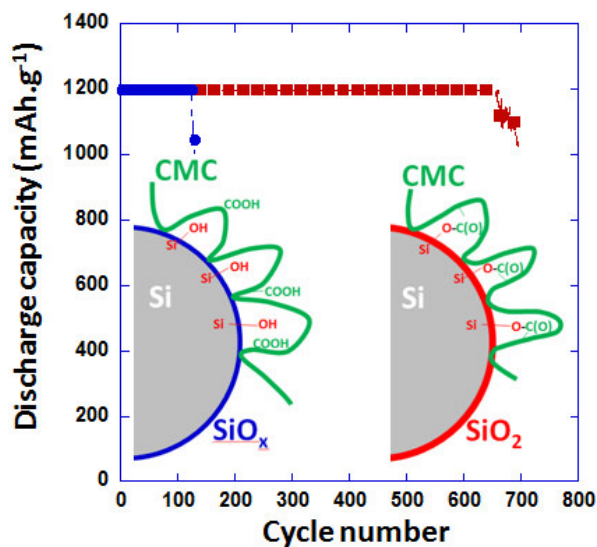


Figure 1: cyclability curves for two nanoSi-based composite electrodes prepared with the CMC binder in a pH 3 buffered slurry, depending on the oxidation state of the pristine Si nanoparticles.

[1] N. Delpuech, D. Mazouzi, N. Dupre, P. Moreau, M. Cerbelaud, J-S. Bridel, J-C. Badot, E. De Vito, D. Guyomard, B. Lestriez, B. Humbert, J. Phys. Chem. C, 118 (2014) 17318.

O. 22

Electrode positive à base de LiCoO_2 poreuses synthétisée par électrospray pour microbatteries lithium-ion

Erwann Luais^{a,b}, Fouad Ghamouss^b, Mustapha Zaghrioui^a, Jérôme Wolfman^a, Beatrice Negulescu^a, Joe Sakai^a

^aGroupe de Recherche En Matériaux, Microélectronique, Acoustique et Nanotechnologies (GREMAN), UMR 7347, Université François Rabelais, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

^bLaboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (PCM2E), EA 6299, Université François Rabelais, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

La technique par dépôt de couches minces de LiCoO_2 par électrospray permet d'obtenir des couches pures de LiCoO_2 à partir de précurseurs liquides de lithium et de cobalt. Les couches synthétisées présentent une structure poreuse dont le diamètre des pores peut atteindre 1 μm avec une distribution de taille très étroite (Figure 1). Les précurseurs du LiCoO_2 , l'acétate de lithium et l'acétate de cobalt, sont solubilisés dans un mélange de butyl carbitol et d'éthanol. Le principe de l'électrospray réside en l'application d'une haute tension entre la buse, où une goutte de solution contenant les précurseurs de LiCoO_2 est formée, et le porte-substrat où est fixé le matériau-substrat sur lequel la couche sera formée. La formation de la structure poreuse de ces couches peut être rapidement résumée de la façon suivante : lorsque les gouttelettes atteignent le substrat, celui-ci devient mouillé et, simultanément, le solvant est évaporé au contact du substrat chauffé à 230°C (la température du substrat a une importance sur la taille et la distribution des pores). Localement, la température est plus élevée sur la partie la plus extérieure de la goutte qu'à l'intérieure de celle-ci, ce gradient de température fait que le solvant s'évapore plus rapidement sur la partie la plus extérieure de la gouttelette et donc une concentration inhomogène au sein de la solution contenue dans la gouttelette est créée. Comme l'évaporation du solvant continue, la nucléation et la précipitation des précurseurs de LiCoO_2 prend place à sur la partie la plus extérieure de la gouttelette. Ces lieux de nucléation deviennent alors les lieux préférentiels pour de nouvelles précipitations, la solution tenue à l'intérieure de la gouttelette flue donc vers l'extérieur. A un stade intermédiaire, l'évaporation au niveau extérieur de la gouttelette forme un anneau. A température modérée, inférieure à 300°C, ces anneaux peuvent être en contact avec d'autres. A un stade plus avancé, l'évaporation cause un rétrécissement de l'épaisseur de l'anneau. Finalement, le solvant est évaporé complètement pour former une structure poreuse interconnectée. Le procédé fonctionnant en continu, la couche poreuse obtenue est tridimensionnelle.

La phase haute-température du LiCoO_2 s'obtient par recuit sous air. A l'aide de mesures par spectroscopie Raman in situ, nous avons suivi l'évolution de la microstructure en fonction de la température (Figure 2). Les caractérisations électrochimiques des couches poreuses de LiCoO_2 ont été réalisées par voltamétrie cyclique (Figure 3) et par cyclage galvanostatique, montrant une stabilité supérieure à 50 cycles avec une capacité spécifique de 120 mAh/g (Figure 4).

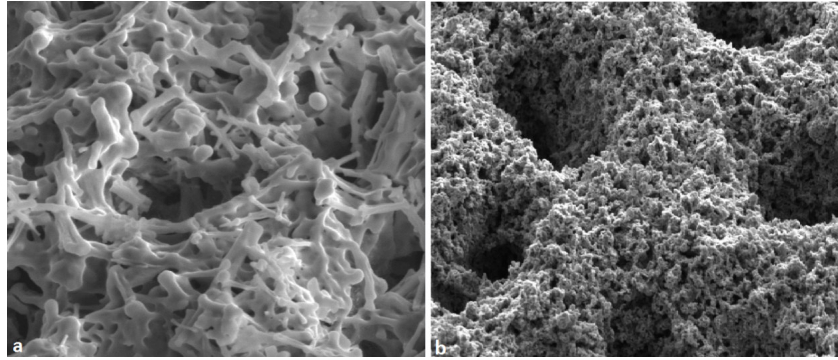


Figure 5: Microscopie électronique d'une couche de LiCoO_2 avant (a) et après (b) recuit à 600°C sous air

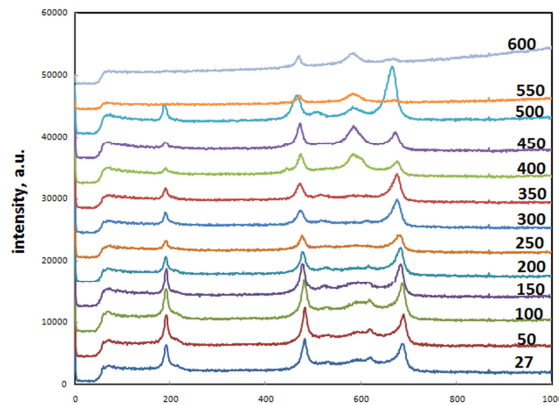


Figure 2: Spectres Raman in situ d'une couche de LiCoO_2 poreux durant son recuit sous air

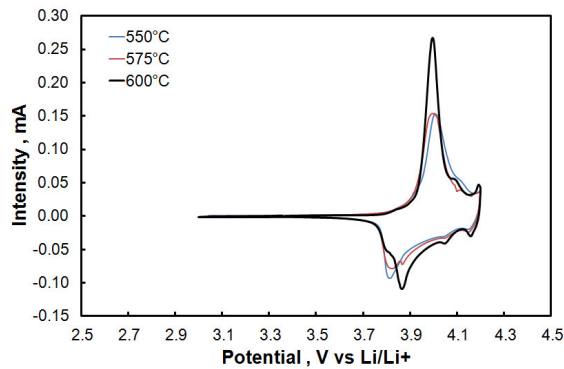


Figure 3: Voltampérogrammes de couches de LiCoO_2 synthétisées par électrospray (recuits à 550 , 575 et 600°C). $v = 50 \mu\text{V/S}$; EC/PC/3DMC avec 1M LiPF_6 .

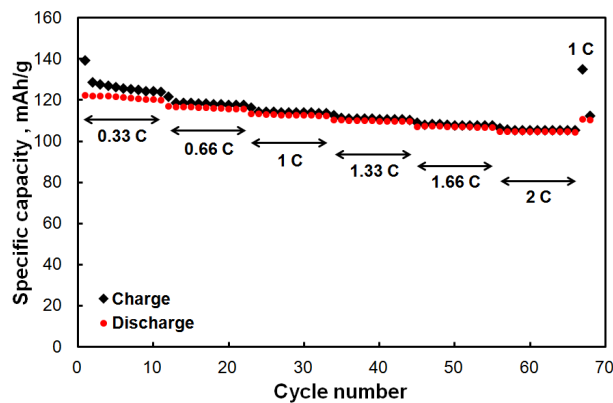


Figure 46: Cyclage galvanostatique des couches de LiCoO_2 à différents régimes de courant dans EC/PC/3DMC avec 1M LiPF_6 .

O. 23

Mise en évidence d'inhomogénéités locales à l'échelle de l'électrode sur des enductions pour cellule lithium-ion

Nicolas Besnard^{a,e}, Jean-Claude Badot^{b,g}, Olivier Dubrunfaut^c, Sylvain Franger^d, Pierre Tran-Van^e, Laurent Gautier^f, Dominique Guyomard^{a,g} et Bernard Lestriez^{a,g}

^a Institut des Matériaux Jean Rouxel, Université de Nantes, CNRS
2 rue de la Houssinière, BP32229, 44322 Nantes cdx3, France

^b Institut de Recherche de Chimie Paris, RM2D, Chimie ParisTech (ENSCP), CNRS
11 rue Pierre et Marie Curie, 75231 Paris Cedex 05, France

^c Group of electrical engineering - Paris, SUPELEC, UPMC Univ Paris 06, Univ Paris Sud, CNRS
11 rue Joliot Curie, Plateau de Moulon, 91192 Gif sur Yvette, France

^d Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Univ Paris Sud, CNRS
15 avenue Georges Clémenceau, 91405 Orsay cedex, France

^e Renault, Technocentre de Guyancourt

1 avenue du Golf, 78084 Guyancourt, France

^f Umicore Rechargeable Battery Materials, Belgique

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

L'intégration du véhicule électrique dans le parc automobile nécessite de trouver des solutions aux problématiques actuelles (autonomie, puissance, durabilité, coût et respect de l'environnement). La compréhension des phénomènes limitant les performances électrochimiques s'avère donc primordiale (1,2). Ces performances sont souvent étudiées en laboratoire par le biais de cyclage de batteries en configurations SwagelokTM ou pile bouton, faisant intervenir des électrodes de surface proche du cm². Cependant cette faible surface n'est pas représentative d'une électrode réelle, intégrée dans une cellule de VE, et il est donc nécessaire d'étudier ces électrodes à une échelle plus grande, pour mettre en évidence des inhomogénéités, peu visibles à une échelle d'étude conventionnelle.

La qualité de mise en forme des électrodes utilisées dans les cellules VE dépend de nombreux paramètres. Les quantités et le mélange des matériaux constitutifs de l'électrode (matériau actif, additifs et solvant), les propriétés rhéologiques de l'encre, les processus d'enduction et d'évaporation du solvant, et le calandrage, sont autant de facteurs pouvant influencer sur l'homogénéité finale de l'enduction et donc sur ses performances électrochimiques. La composition étudiée contient, en proportions massiques : 92% de LiFePO₄, 3% de noir de carbone et 5% de polyfluorure de vinylidène. La qualité d'un segment d'enduction de 12 cm² a été étudiée à l'aide d'un système de mesures quatre pointes. La cartographie en résistivité qui en résulte (Figure 1) met en évidence deux aires avec des propriétés électriques différentes. L'enduction peut, en effet, être décomposée en deux régions de résistivités différentes. Ces valeurs de résistivité sont fonction de la répartition des constituants, de la qualité des chemins de percolation formés par les particules de carbone à travers l'électrode et des interactions entre le liant polymère et les autres matériaux (3,4). Par exemple, dans le cas d'une encre d'électrode de forte viscosité, la migration du liant lors du séchage ou la sédimentation des particules peuvent établir des gradients de concentration en matériaux et conduire finalement à ce type d'inhomogénéité locale.

Le même type de cartographie a par la suite été effectué en fonction des performances électrochimiques. Des électrodes ont été découpées dans l'enduction au cœur des différentes zones de résistivité identifiées précédemment, puis ont été cyclées face à du lithium métal en cellule SwagelokTM. L'évaluation de leurs performances électrochimiques (Figure 2) a permis de distinguer plusieurs comportements, fonction de l'emplacement de découpe sur l'enduction. Ainsi, de moins bonnes performances électrochimiques sont obtenues pour les électrodes découpées dans la zone de plus forte résistivité de l'enduction. Ces résultats traduisent une distribution inhomogène des matériaux dans l'électrode composite, avec une probable formation d'agglomérats dans certaines zones de l'électrode (5).

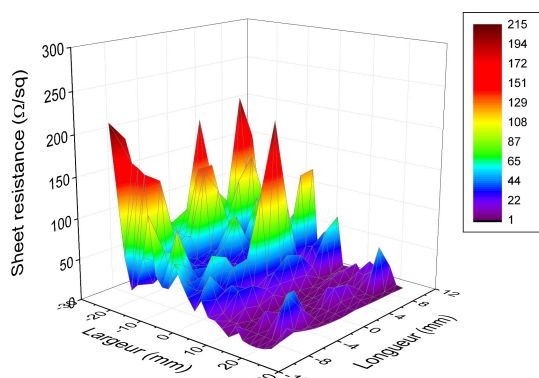


Figure 1 : cartographie en résistivité (exprimée en Ohm/square) d'une surface d'enduction de 12 cm², avec respectivement en rouge et en violet les extrema de plus fortes et de plus faibles valeurs de résistivité.

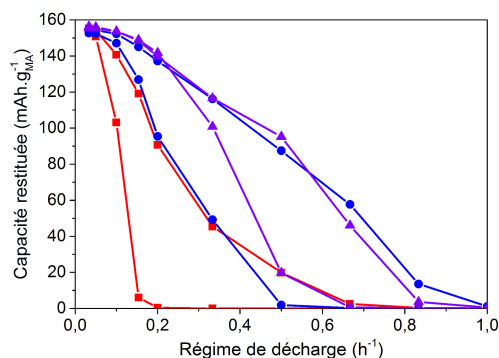


Figure 2 : courbes électrochimiques de décharges obtenues pour des électrodes découpées sur les différentes zones de l'enduction : la zone la plus résistive (—■—), la zone intermédiaire (—●—) et la zone de plus faible résistivité (—▲—).

L'étude va se poursuivre avec le cyclage d'une électrode de grande surface (environ 30 cm²), afin d'observer l'effet combiné de ces différentes zones hétérogènes et leur impact sur les performances électrochimiques globales à l'échelle de l'électrode.

- (1) C. Fongy, A.C. Gaillot, S. Jouanneau, D. Guyomard, B. Lestriez, *Journal of The Electrochemical Society* 157 (2010) A885
- (2) C. Fongy, S. Jouanneau, D. Guyomard, J.C. Badot, B. Lestriez, *Journal of the Electrochemical Society* 157 (2010) A1347
- (3) W. Bauer, D. Nötzel, *Ceramics International* 40 (2014) 4591
- (4) K.A. Seid , J.C. Badot, C. Perca, O. Dubrunfaut ,P. Soudan , D. Guyomard, B. Lestriez, *Advanced Energy Materials* (2014)
- (5) G.-W. Lee, J. H. Ryu, W. Han, K. H. Ahn, S. M. Oh, *Journal of Power Sources* 195 (2010) 6049

RENAULT est vivement remercié pour le financement de ce travail (contrat CIFRE dans le cadre de l'Institut de la Mobilité Durable). UMICORE est vivement remercié pour l'approvisionnement en matériaux de l'étude.

O. 24

Caractérisation et modélisation de la porosité d'électrodes de batteries Li-ion par spectroscopie d'impédance électrochimique

Sylvain Franger^a, Etienne Radvanyi^b, Jean-Sébastien Bridel^c, Willy Porcher^b, Séverine Jouanneau^b, Pierre Bernard^{a,d}, Rémi Dedryvère^d, Cécile Tessier^e

^a Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université Paris Sud, 91405 Orsay

^b LITEN, CEA/Grenoble, 38054 Grenoble Cedex 09

^c UMICORE, 2250 Olen (Belgique)

^d IPREM, Université de Pau et des Pays de l'Adour, 64053 Pau Cedex 09

^e SAFT, 33074 Bordeaux Cedex

Les interfaces électrode/électrolyte jouent souvent un rôle prépondérant dans le vieillissement, parfois prématuré, des batteries Li-ion, notamment à cause des dépôts organiques/inorganiques (PEI, SEI) susceptibles de s'y former.

L'utilisation conjointe de techniques spectroscopiques d'investigation de surface, comme l'XPS et l'impédance (EIS), permet alors, tout à la fois, de caractériser finement les processus réactionnels intervenant à ces interfaces et de les modéliser, afin de pouvoir éventuellement mieux s'en affranchir [1-2].

Cependant, dans certains cas, la profondeur de l'électrode, elle-même, est le siège de réactions de dégradations, ce qui peut conduire, plus ou moins rapidement, à une baisse de la capacité spécifique (perte d'énergie) et/ou à une chute des performances de la batterie, notamment lors de l'utilisation de forts régimes de charge-décharge (perte de puissance).

Là encore, l'utilisation de l'EIS, couplée à une (ou plusieurs) technique(s) d'investigation de la matière (microscopies électroniques, BET, porosimétrie...), permet de caractériser et de suivre les mécanismes de vieillissement qui interviennent, dans certaines conditions, au cœur de l'électrode (effet de la température et du cyclage, génération de gaz, changements de morphologie...) [3-4].

Ainsi, la présence de certains pores, si elle permet initialement une bonne imprégnation de la matière active par l'électrolyte (porosités ouvertes, Fig.1a), peut devenir problématique, au cours du fonctionnement de l'électrode, notamment à cause de l'obturation des pores les plus petits et/ou les plus occlus, conduisant à l'augmentation de l'impédance (matière active déconnectée, diffusion gênée...) (Fig.1b, Fig.2).

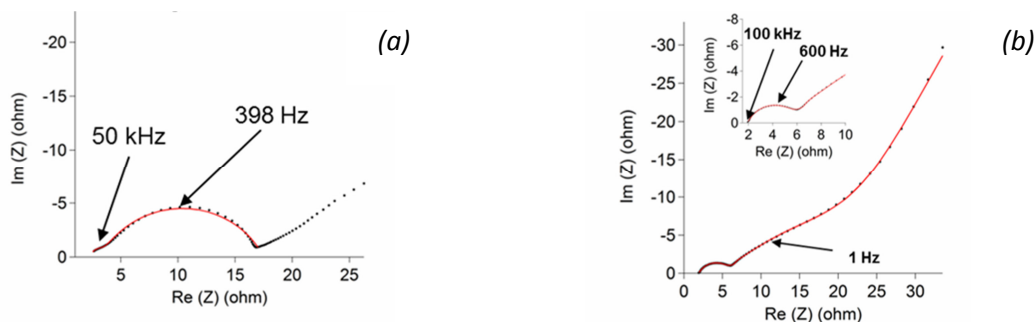


Figure 1 : spectres EIS d'une électrode à base nano-Si, vieillie, avec (a) porosités ouvertes ; (b) porosités obstruées

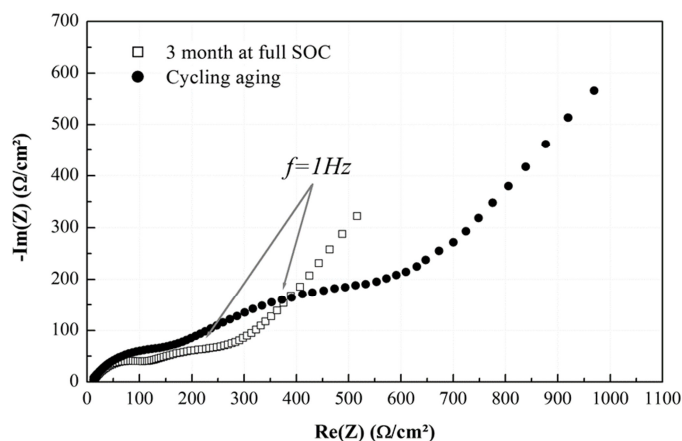


Figure 2 : spectres EIS d'une électrode à base graphite, vieillie

On assiste alors à une sorte « d'asphyxie » de l'électrode par baisse d'efficacité (voire la perte) du réseau de percolation (électronique et/ou ionique).

L'influence de ces porosités et l'apport de l'EIS quant à leur caractérisation/modélisation seront abordés ici et illustrés sous forme d'exemples, notamment concernant des électrodes négatives à base de silicium nanostructuré ou de graphite.

Références :

- (1) H. BOUAYAD, Z. WANG, N. DUPRE, R. DEDRYVERE, D. FOIX, S. FRANGER, J-F. MARTIN, L. BOUTAFA, S. PATOUX, D. GONBEAU, D. GUYOMARD, Improvement of electrode/electrolyte interfaces in high voltage spinel lithium-ion batteries by using glutaric anhydride as electrolyte additive, *J. Physical Chem. C*, vol. 118, pp. 4634-4648 (2014)
- (2) E. RADVANYI, K. VAN HAVENBERGH, W. PORCHER, S. JOUANNEAU, J-S. BRIDEL, S. PUT, S. FRANGER, Study and modelling of the solid electrolyte interphase behaviour on nano-silicon anodes by EIS, *Electrochimica Acta*, vol. 137, pp. 751-757 (2014)
- (3) J. MORALES, R. TROCOLI, S. FRANGER, J. SANTOS-PENÑA, Cycling-induced stress in Li-ion negative electrodes: LiAl/LiFePO₄ and Li₄Ti₅O₁₂/LiFePO₄ cells, *Electrochimica Acta*, vol. 55, pp. 3075-3082 (2010)
- (4) E. RADVANYI, W. PORCHER, E. DE VITO, A. MONTANI, S. FRANGER, S. JOUANNEAU, Failure mechanisms of nano-silicon anodes upon cycling: an electrode porosity evolution model, *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 16, pp. 17142-17153 (2014)

O. 25

Caractérisation d'électrodes pour batteries Li-ion par radiographie et tomographie à rayons X

Aurélien Etiemble^a, Nicolas Besnard^b, Jerome Adrien^a, Pierre Tran-Van^c, Bernard Lestriez^b, Eric Maire^a

^a Laboratoire MATEIS, Institut national des sciences appliquées de Lyon, F-69621 Villeurbanne, France.

^b Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), CNRS UMR 6502, Université de Nantes, 44322, Nantes Cedex 3, France

^c Renault technocentre, 78084 Guyancourt

Lors de la production de batteries Li-ion, l'enduction des encres d'électrodes sur les collecteurs de courant est une des étapes principales influençant leurs performances [1]. La capacité initiale ainsi que la durée de vie peuvent être affectées par le procédé de fabrication des électrodes. L'analyse de l'impact sur les batteries Li-ion des variations lors de la production d'électrode montre que l'épaisseur et la densité sont les paramètres les plus significatifs qui influencent la capacité pratique [2]. Les électrodes doivent être continues, homogènes et lisses. En effet, les hétérogénéités dans la couche peuvent induire des vieillissements locaux indésirables [3] ou de faibles performances cinétiques [4]. Une méthode efficace de contrôle de la qualité des électrodes est donc nécessaire afin d'évaluer le procédé et détecter les possibles défauts lors des premières étapes de production.

La microscopie optique, la transmission beta, les radiations infrarouges et le compas laser sont généralement utilisés comme technique de contrôle lors de la production industrielle d'électrodes [5]. Les hétérogénéités d'épaisseur et les défauts, tels que les trous associés au dégagement gazeux lors de l'enduction, ne sont cependant pas suffisamment détectés et le contrôle qualité des batteries Li-ion manque donc d'outils conventionnels, efficaces et peu chers [5]. La radiographie à rayons X est une des techniques non destructives les plus utilisées pour le suivi en ligne de procédé industriel [6]. Aussi, une méthode simple et efficace, basée sur cette technique, pour évaluer l'épaisseur et détecter les défauts d'électrodes positives à base de $\text{Li}_1\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NMC), LiFePO_4 (LFP), et d'un mélange NMC/LFP pour batteries Li-ion sera dans un premier temps présentée en détails.

Augmenter les capacités d'énergie et de puissance, ainsi que la durée de vie des batteries Li-ion nécessite d'optimiser la microstructure des électrodes composites [7]. En effet, il existe des limitations importantes au transport des charges (ions, électrons) dans les électrodes composites de batterie au lithium. Le transport électronique est influencé par la percolation de l'additif conducteur carboné (noir de carbone), par les résistances de contact entre les clusters de matériaux actifs et les joints de grains dans ces clusters. Le transport ionique survient dans un électrolyte liquide ou polymère, qui imprègne l'électrode, et est grandement influencé par la tortuosité de la porosité de l'électrode. Il est donc nécessaire d'élucider l'architecture aux différentes échelles des électrodes composites afin de pouvoir

analyser les propriétés de transport avec des modèles qui tiennent compte de l'architecture réelle aux différentes échelles des électrodes.

La morphologie 3D de différentes anodes et cathodes pour batteries Li-ion a récemment été évaluée par tomographie FIB/SEM et à rayons X [8]. La tomographie à rayons X est non destructive mais les procédures de routine sont limitées à des résolutions plutôt faibles (de l'ordre du micromètre). La tomographie FIB/SEM est destructive mais a récemment émergé comme technique établie pour l'imagerie 3D à haute résolution (de l'ordre de la dizaine de nanomètre), difficilement accessible par tomographie à rayons X de laboratoire [8].

La technique de tomographie à rayon X et la caractérisation avec cet outil d'électrodes positives à base de NMC, LFP, et d'un mélange NMC/LFP pour batteries Li-ion (Fig. 1) seront présentées. Les quantifications possibles des paramètres morphologiques à une échelle accessible avec un tomographe de laboratoire seront détaillées. Finalement, les premières observations de ces électrodes par tomographie FIB/SEM seront exposées.

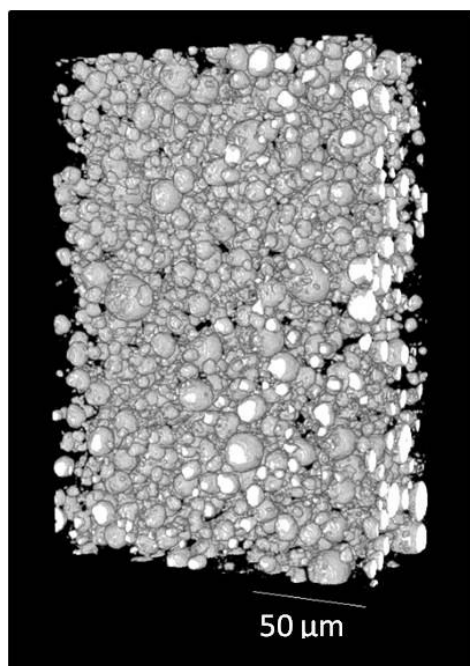


Figure 1 - Distribution 3D de particules de NMC dans une électrode reconstruite par tomographie à rayons X

Références:

- (1) G. Lanza, A. Koelme, S. Peters, A. Sauer, S. Stockey, *2013 IEEE International Conference on Automation Science and Engineering* (2013) 675
- (2) B. Kenney, K. Darcovich, D. D. MacNeil, I.J. Davidson, *Journal of Power Sources* 213 (2012) 391
- (3) T. Takamura, M. Saito, A. Shimokawa, C. Nakahara, K. Sekine, S. Maeno, N. Kibayashi, *Journal of Power Sources* 90 (2000) 45
- (4) M. Smith, R. E. García, and Q. C. Horn, *Journal of Electrochemical Society*, 156 (2009) A896
- (5) D. Mohanty, J. Li, R. Born, L.C. Maxey, R. B. Dinwiddie, C. Daniel, D.L. Wood, *Analytical Methods*, 6 (2014) 674
- (6) R. Hanke, T. Fuchs, N. Uhlmann, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research A* 591 (2008) 14
- (7) A.H. Wiedemann, G.M. Goldin, S.A. Barnett, H. Zhu, R.J. Kee, *Electrochimica Acta* 88 (2013) 580
- (8) A.P. Cocco, G.J. Nelson, W.M. Harris, A. Nakajo, T. D. Myles, A. M. Kiss, J.J. Lombardo, W.K.S. Chiu, *Physical Chemistry Chemical Physics* 15 (2013) 16377

O. 26

FAULTS, an accessible program for refining powder diffraction patterns of layered structures

Montse Casas-Cabanas^a, Jokin Rikarte Ormazabal^a,
Marine Reynaud^a, Juan Rodríguez-Carvajal^b

^a CIC Energigune, Parque tecnológico de Álava, Calle Albert Einstein 48, 01510 Miñano, Spain.

^b Institut Laue Langevin, 6 rue Jules Horowitz, BP 156, 38042 Grenoble cedex 9, France.

Layered systems include a large number of mineral families and synthetic compounds of great technological importance with, for instance, applications in the field of electrochemical energy storage. Their physical-chemical properties being directly related to their structural features, the microstructural characterization of these materials is of high importance and includes the determination of different kinds of defects, their amount and their locations.

So far, a widely used tool to interpret the diffraction data of one-dimensionally disordered systems was the program DIFFaX [1], which permits to simulate X-ray and Neutron powder diffraction patterns. In order to overtake the limitations of simple simulations, we have developed the FAULTS program [2,3], based on the DIFFaX code, which enables to refine experimental XRD and NPD patterns of crystal systems with any type of planar defects, such as twins and stacking faults. An improved version of this program, more performant and with additional features is now available within the FullProf suite of programs [4].

FAULTS can read experimental XRD and NPD data from many different formats. Refinable parameters are provided by the user in a free-format input data file, in which the structure is described in terms of layers of atoms which are interconnected *via* stacking operations that occur with a certain probability. Refinements of all the parameters involved in the calculation of the diffracted intensities is carried out using the Levenberg-Marquard optimization algorithm, implemented in the Crystallographic Fortran Modules Library (CrysFML) [5].

Another major feature of FAULTS with respect to DIFFaX is the implementation of a more adequate isotropic size broadening treatment which takes into account the Gaussian (H_G) and Lorentzian (H_L) contributions to the FWHM in addition to the consideration of a finite number of layers per crystallite already present in DIFFaX. As these are refinable parameters, this treatment allows a successful description of the separate contributions to line broadening of instrumental features, the finite crystallite size and planar defects.

Our presentation will show the structure and operation of the program FAULTS, and some examples will be given.

References :

- [1] M.M. Treacy, J.M. Newsam, M.W. Deem, *Proc. R. Soc. London Ser. A*, 433 (1991) pp. 499-520.
- [2] M. Casas-Cabanas, J. Rodríguez-Carvajal, M.R. Palacín, *Z. Kristallogr. Suppl.*, 23 (2006) pp. 243-248.
- [3] M. Casas-Cabanas, J. Rikarte, M. Reynaud, J. Rodríguez-Carvajal, *in preparation*.
- [4] J. Rodríguez-Carvajal, *FullProf Suite*. Available at <http://www.ill.eu/sites/fullprof/index.html>.
- [5] J. Rodríguez-Carvajal and J. González-Platas, *IUCr CompComm Newsletter*, 1 (2003) pp. 50-58. Available at <http://www.iucr.org/iucr-top/comm/ccom/newsletters/>. Repository available at: <http://forge.epn-campus.eu/projects/crysfml/repository>.

O. 27

FeWO₄ en tant que matériau d'électrode à forte capacité volumique pour supercondensateur fonctionnant en milieu aqueux

N. Goubard^{a,b,c}, O. Crosnier^{a,c}, C. Payen^a, F. Favier^{b,c}, T. Brousse^{a,c}

^a Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes Cedex 3, France

^b Institut Charles Gerhardt Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier, France

^c Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E), FR CNRS 3459, 80039 Amiens Cedex, France

Les supercondensateurs sont des dispositifs de stockage de l'énergie électrique intermédiaires entre les condensateurs et les batteries. Ils peuvent de fournir de fortes puissances sur des temps courts avec une fréquence de répétition élevée. Ils sont donc adaptés pour des applications qui requièrent des pulses d'énergie sur des temps très courts (grues portuaires, phase d'accélération des véhicules...) (1-3).

La densité d'énergie et les performances des supercondensateurs sont largement dépendantes des propriétés physiques et chimiques des matériaux d'électrodes. La recherche de nouveaux matériaux, aux propriétés de stockage améliorées (énergie et puissance massique et volumique) est nécessaire pour répondre aux besoins en systèmes de stockage performants tout en considérant un coût de fabrication modéré et un faible impact environnemental.

Si les densités d'énergies et de puissances massiques doivent être augmentées, il est primordial d'augmenter la capacité volumique des supercondensateurs, qui est l'un des facteurs limitant des applications stationnaires aujourd'hui. Le diagramme ci-dessous compare la densité d'énergie volumique (Wh/L) de différents oxydes à celle d'un système commercial à base de carbone activé (C/C) en fonction de leur densité et de leur capacité spécifique. La tension de cellule du système C/C est de 2,7 V et celle à base d'oxydes est de 1,2V. Ce graphique met clairement en évidence l'intérêt des oxydes (ou nitrures) de forte densité (Figure 1).

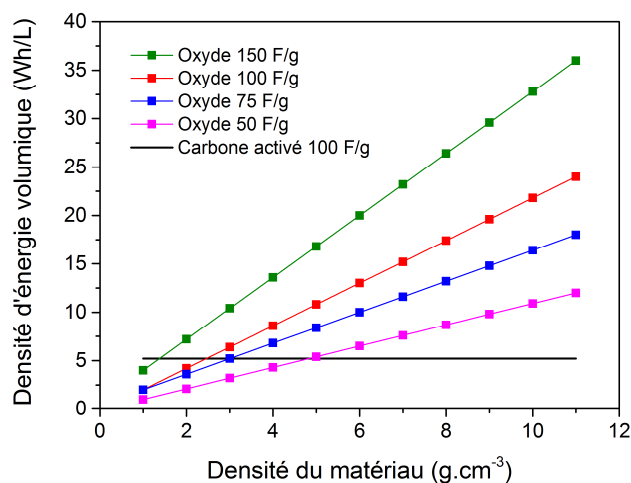


Figure 1 : Densités d'énergie volumiques de différents oxydes, en fonction de leur densité et de leur capacité spécifique.

Les tungstates métalliques ($M^{2+}WO_4$, $M = Mn, Fe, Zn...$) forment un groupe important d'oxydes de haute densité et possèdent, entre autres, d'excellentes propriétés électroniques et fonctionnelles (4). Parmi eux, la ferberite ($FeWO_4$) cristallise dans une structure dite « type wolframite », caractérisée par des couches d'octaèdres $[MO_6]$ et $[WO_6]$ distordus (Figure 2).

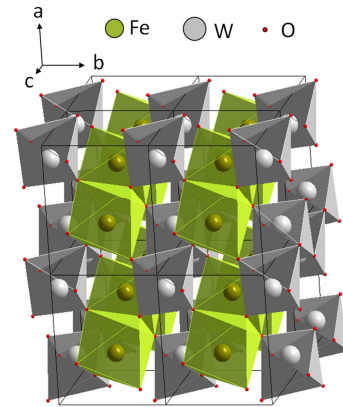


Figure 2 : Représentation schématique de la structure du $FeWO_4$.

Ce matériau, connu pour ses intéressantes propriétés magnétiques, photocatalytiques et de photoluminescence (5,6), a récemment été étudié en tant qu'électrode pour batteries Li-ion, mais jamais, à notre connaissance, pour des applications dans le domaine des supercondensateurs. Des nanoparticules de $FeWO_4$ présentant de fortes surfaces spécifiques ont été obtenues par plusieurs voies basse-température (hydrothermale (7), en milieu polyol (8), par micro-ondes...) puis caractérisées (Figure 3) et testées en tant que matériau d'électrode supercondensateur. Ce matériau montre des propriétés intéressantes en milieu aqueux neutre qui semblent dues à des réactions redox Fe^{3+}/Fe^{2+} de surface et sont étroitement liées à la surface spécifique (Figure 4). Les conditions de synthèse, les caractérisations et les performances électrochimiques seront détaillées dans la présentation.

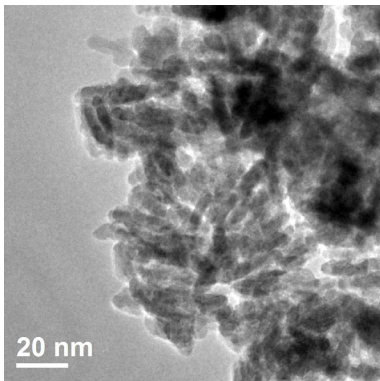


Figure 3 : Image MET du $FeWO_4$ obtenu par voie polyol.

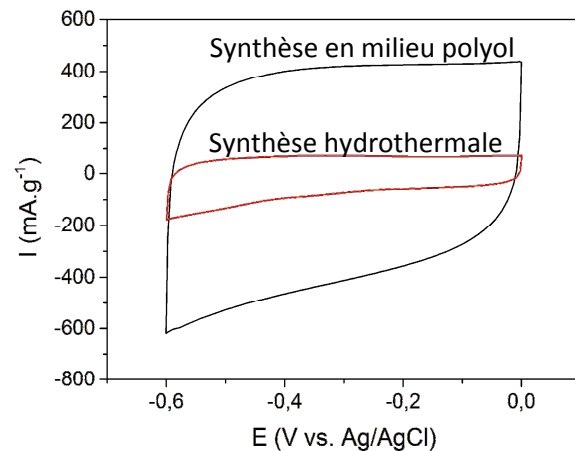


Figure 4 : Exemples de voltammogrammes de deux différents $FeWO_4$ (10 mV/s dans $LiNO_3$ 5M).

Références

- (1) Conway, B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications*; Kluwer Academic/Plenum Publishers (1999).
- (2) Simon, P.; Gogotsi, Y. *Nature Materials*, 7 (2008), 845.
- (3) Long, J.; Bélanger, D.; Brousse, T.; Sugimoto, W.; Sassin, M. B.; Crosnier, O. *MRS Bulletin*, 36 (2011), 513.
- (4) Kim, D. W.; Cho, I.-S.; Shin, S. S.; Lee, S.; Noh, T. H.; Kim, D. H.; Jung, H. S.; Hong, K. S. *Journal of Solid State Chemistry*, 184 (2011), 2103.
- (5) Sieber, K.; Kourtakis, K.; Kershaw, R.; Dwight, K.; Wold, A. *Materials Research Bulletin*, 17 (1982), 721.
- (6) Almeida, M. A. P.; Cavalcante, L. S.; Morilla-Santos, C.; Filho, P. N. L.; Beltrán, A.; Andrés, J.; Gracia, L.; Longo, E. *Materials Characterization*, 73 (2012), 124.
- (7) Yu, S. H.; Liu, B.; Mo, M. S.; Huang, J. H.; Liu, X. M.; Qian, Y. T. *Advanced Functional Materials*, 13 (2003), 639.
- (8) Ungelenk, J.; Speldrich, M.; Dronskowski, R.; Feldmann, C. *Solid State Sciences* 31 (2014), 62.

O. 28

Matériaux intermétalliques pour batteries Li-ion système Sn-Ni-Ti

Alix LADAM^a, Laurent ALDON^a, Pierre-Emmanuel LIPPENS^a, Josette OLIVIER-FOURCADE^a, Jean-Claude JUMAS^a

^a ICG-UMR 5253 CNRS, Université Montpellier
Place E. Bataillon 34095 Montpellier cedex 5

Pour de nombreuses applications et en particulier l'espace, l'accroissement de l'énergie massique des accumulateurs Li-ion, l'amélioration de leur cyclabilité et de leur durée de vie sont des besoins essentiels. Pour l'électrode négative, de fortes capacités (600 – 400 Ah/Kg) peuvent être obtenues avec des éléments (Al, Si, Ge, Sn) qui conduisent à la formation d'alliages avec le lithium. Ces alliages Li_xM présentent cependant des variations volumiques très importantes au cours du processus de charge/décharge ce qui entraîne une fracturation et une perte de contact électrique et donc une chute de la capacité. Cet effet limite la cyclabilité de ces alliages et rend, en pratique, impossible leur utilisation comme matériaux d'électrodes lorsqu'un grand nombre de cycles est requis comme c'est le cas avec les missions spatiales. De nombreux travaux sont conduits dans le monde afin de tenter de limiter ces phénomènes de vieillissement en cyclage en cherchant d'une part à minimiser l'expansion volumique (diminuer la taille des particules, former des intermétalliques) et d'autre part à absorber cette expansion volumique par dispersion de l'espèce active dans une matrice. Nous avons fait le choix de travailler sur le système ternaire Sn-Ni-Ti (Fig. 1) dont certaines compositions sont des alliages à mémoire de formes susceptibles d'absorber les déformations dues à la lithiation/délithiation de l'étain.

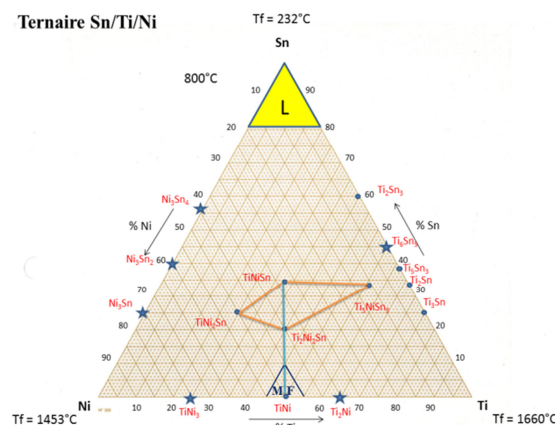


Figure 1 : Section isotherme du diagramme de phase Sn-Ni-Ti à 800°C

Pour mieux comprendre les phénomènes mis en jeu lors de leur utilisation comme anode d'accumulateur lithium-ion, nous avons effectué la caractérisation physico-chimique du système par DRX et spectrométrie Mössbauer de ^{119}Sn . Nous avons synthétisé par voie tout solide et caractérisé TiNiSn (Fig. 2) et $\text{TiNi}_{2-x}\text{Sn}$. Par la suite, nous avons rassemblé les caractéristiques connues des composés binaires des systèmes Ni-Sn et Ti-Sn. Pour le système Ni-Sn nous nous sommes basés sur les travaux effectués par S. Naille [1] durant sa thèse au laboratoire.

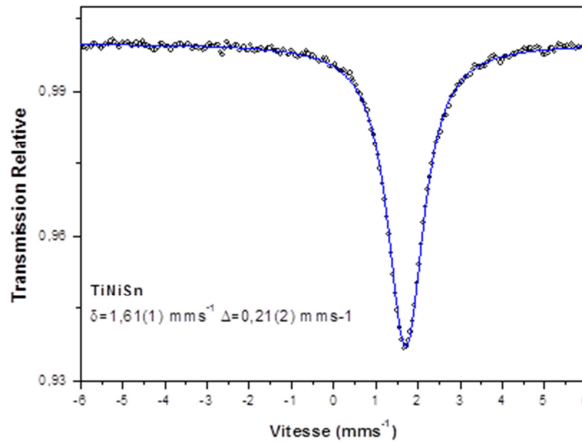


Figure 2 : Spectre Mössbauer de ^{119}Sn de TiNiSn à température ambiante par rapport à BaSnO_3

La caractérisation cristallographique des phases du système Ti-Sn a été effectuée par *Colinet et al.* [2] et l'étude Mössbauer a été en partie réalisée par *O'Brien et al.* [3]. Ces auteurs ont déterminé les paramètres Mössbauer des différentes phases du système Ti-Sn. Cependant en ce qui concerne Ti_6Sn_5 , qui présente deux variétés allotropiques [2] ($\text{Ti}_6\text{Sn}_5\text{-}\alpha$: forme basse température et $\text{Ti}_6\text{Sn}_5\text{-}\beta$: forme haute température), seule la forme β a été caractérisée. Le modèle développé par *Robert et al.* [4] montre que Ti_6Sn_5 aurait les propriétés électrochimiques les plus intéressantes. Nous avons donc synthétisé ces deux formes par voie tout solide et les avons caractérisées par DRX et spectrométrie Mössbauer (Fig. 3).

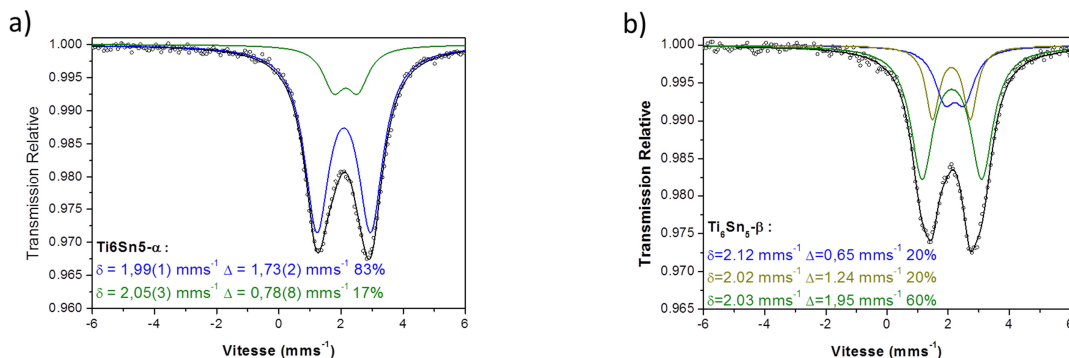


Figure 3 : Spectre Mössbauer de ^{119}Sn de a) $\text{Ti}_6\text{Sn}_5\text{-}\alpha$ b) $\text{Ti}_6\text{Sn}_5\text{-}\beta$ à température ambiante par rapport à BaSnO_3

Les différents résultats obtenus seront discutés et les premiers tests électrochimiques de composites intermétalliques sont prometteurs.

Remerciements

Les auteurs remercient le CNES et le labex CheMISyst pour le financement de la thèse d'Alix LADAM.

Références :

- [1] S. Naille, J-C. Jumas, P-E. Lippens, J. Olivier-Fourcade *J. Power Sources* 189 (2009) 814
- [2] C. Colinet, J-C. Tedenac, S. Fries *Calphad* 33 (2009) 250
- [3] J.W. O'Brien, R.A. Dunlap, J.R. Dahn et al. *J. Alloys Comp* 353 (2003) 60
- [4] F. Robert, P-E. Lippens, J. Olivier-Fourcade, J-C. Jumas, F. Gillot, M. Morcrette, J-M. Tarascon *J. Alloys Comp* 353 (2003) 60

O. 29

Li-ion dynamics in lithium garnets from atomic-scale simulations

Mario Burbano^{a,b,c,d}, Dany Carlier^b, Florent Boucher^c, Mathieu Salanne^a

^a Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, UMR 8234, PHENIX, F-75005 Paris, France.

^b CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB, 87 avenue du Dr A. Schweitzer, 33608 Pessac Cedex, France.

^c Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, BP 32229, 44322 Nantes cedex 3, France.

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

Current implementations of rechargeable battery technologies rely on unstable liquid-organic polymer electrolytes which pose limitations in terms of flammability, miniaturization and safe disposal. Among the solutions that have been put forward to ameliorate this problem is the use of inorganic ceramics that are non-flammable and possess a wider electrochemical stability window with respect to metallic lithium and emerging high-potential cathode materials. The family of lithium garnets of general formula $\text{Li}_x\text{M}_3\text{M}'_2\text{O}_{12}$, where $x = 5 - 7$, combine the high room temperature ionic conductivity and electrochemical stability needed for next-generation Li-air and Li-sulfur batteries. Among these materials $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) has attracted particular attention since it was first reported by Murugan *et al.* in 2007.^{1, 2} The structure of LLZO is illustrated in Figure 1 with Li shown in green/white to represent partial occupancies, La in beige, Zr in blue and O in red. Two different Li environments can be distinguished, the first of which is denoted by the green tetrahedra, which correspond to $24d$ sites (Li(1)), that are connected by adjacent $96h$ sites (Li(2)) represented by the purple distorted octahedron. Despite the numerous studies of this material in the literature, there still exists an incomplete picture of the Li-ion conduction process and the structure of this compound. Chief among the difficulties encountered are the Li-site occupancy disorder³, as evidenced in Figure 1 and the absence of reliable simulation techniques tailored to the study of large systems under realistic conditions for sufficiently long times.

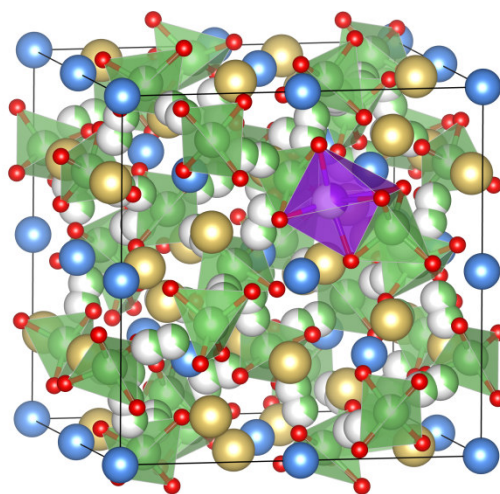


Figure 1 : $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) structure. La shown in beige, Zr in blue and O shown in red. Li1 and Li2 shown in green/white to indicate partial occupancies.

In materials where the positions and trajectories of the mobile species are uncorrelated transport processes can be modelled by extrapolating the diffusion of individual ions in what is known as the Nernst-Einstein approximation. However, ionic positions are strongly coupled in many of the materials of industrial interest, which means that the ionic conductivity is a *collective* process involving significant dynamical correlations between ions.⁴ In these cases, representing the ionic diffusion by means of the Nernst-Einstein approximation is likely to oversimplify their true transport behaviour. In principle, correlated motion can be directly simulated using first-principles molecular dynamics, nonetheless this technique is prohibitively expensive for anything but very short simulation trajectories at elevated temperatures. In contrast, interatomic potentials can address the length- and timescales involved in collective ionic motion at a fraction of the computational cost, but often at the expense of accuracy. Thus, if simulation is to play a role in the elucidation of the relationships between chemical composition and transport across families of materials both accuracy and computational efficiency are required. These targets can be met by using interatomic potentials that are derived from first principles calculations.⁵ This parameterization technique generates potentials that are accurate and transferable, making them capable of describing changes in composition and local structure, such as those which occur during ionic transport, or across families of similar materials like the lithium garnets that are the focus of this work.

The results presented here were obtained using DIPole Polarizable Ionic Model (DIPPIM) potentials derived from Density Functional Theory (DFT); as such, DIPPIM combines *ab initio* accuracy with the possibility to study large systems for relatively long times. These potentials were used to study pure LLZO, as well as doped systems, such as Al-LLZO, Ta-LLZO and Nb-LLZO. It is shown that this model is able to predict the temperature driven phase transition (tetragonal \rightarrow cubic) that is observed in experiments. In addition, we investigate the role of doping as a means to stabilize the highly conductive cubic phase which allowed us to determine the optimal Li vacancy concentration. DIPPIM is also shown to predict conductivities that are in excellent agreement with the experimental and simulation values found in the literature and, is thus used to study the collective processes that determine the conductivity in this material. Finally, we explored the impact on the conductivity of LLZO that results from applying small strains. Previous work performed on oxide ion conductors carried out using similar techniques has shown that strain leads to increases in the conductivity as the temperature is decreased.⁶ The rationalization of these results opens the possibility to investigate novel ways to increase the ionic conductivity in Li-garnets.

(1) R. Murugan, V. Thangadurai, W. Weppner, *Angew. Chem. Int. Ed.* 46 (2007) 7778.

(2) K. Meier, T. Laino, A. Curioni, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 6668.

(3) H. Xie, J.A. Alonso, Y. Li, M.T. Fernández-Díaz, J.B. Goodenough, *Chem. Mater.* (2011) 3587.

(4) M. Salanne, D. Marrocchelli, G.W. Watson, *J. Phys. Chem. C* 116 (2012) 18618.

(5) P.A. Madden, M. Wilson, *Chem. Soc. Rev.* 25 (1996) 339.

(6) M. Burbano, D. Marrocchelli, G. Watson, *J. Electroceramics* 32 (2013) 28.

O. 30

Electrolytes solides pour l'étude des accumulateurs lithium-soufre

Alice Cassel^{a,b,c}, Virginie Viallet^{a,b,c}, Christine Surcin^{a,b,c}, Benoît Fleutot^{a,b,c}, Mathieu Morcrette^{a,b,c}.

^a Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides – CNRS UMR 7314

Université de Picardie Jules Verne – 33 rue St Leu 80039 Amiens

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

^c ALISTORE-ERI, FR CNRS 3104

Bien que les véhicules électriques intègrent actuellement des batteries lithium-ion, ces dernières ne sont pas en mesure de stocker suffisamment d'énergie pour assurer une autonomie suffisante. Par conséquent, il est nécessaire d'envisager la réalisation de nouvelles générations d'accumulateurs possédant des densités d'énergie plus élevées.

La technologie lithium-soufre (Li-S) figure parmi les plus prometteuses. En effet, le système Li-S pourrait délivrer une densité d'énergie massique théorique de 2445 Wh/kg. Néanmoins, la durée de vie reste encore très limitée en raison du mécanisme navette des polysulfures. Comme on peut le voir sur la Figure 1, de nombreux polysulfures (notés Li_2S_x $1 \leq x \leq 8$) sont formés au cours du cyclage lors de la réduction du soufre vers Li_2S . Ces derniers, solubles dans l'électrolyte, diffusent entre les deux électrodes, entraînant ainsi une détérioration rapide des performances électrochimiques.

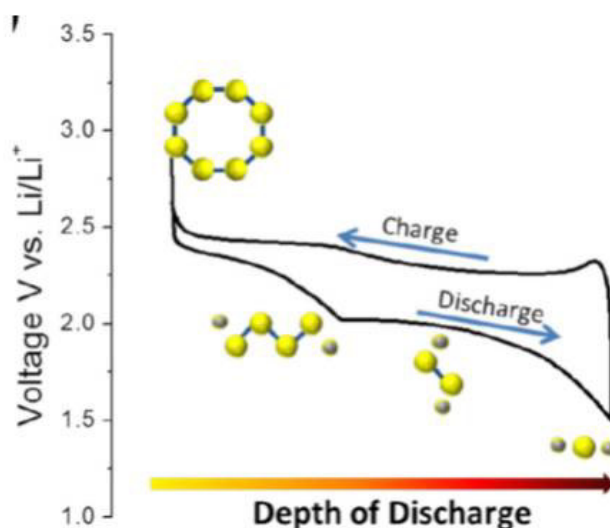


Figure 7: Courbe de charge/décharge des batteries Li-S [1]

Afin de réduire la diffusion de ces polysulfures, notre étude repose sur l'utilisation d'électrolytes solides en tant que séparateurs comme schématisé Figure 2. Des résultats encourageants, reposant sur l'utilisation d'un électrolyte solide $\text{Li}_{1,3}\text{Al}_{0,3}\text{Ti}_{1,7}(\text{PO}_4)_3$ (noté LATP), ont été rapportés dans le cadre du projet européen EUROLIS et ont montré une excellente cyclabilité du système Li-S, à savoir environ 800 mAh/g durant 320 cycles.

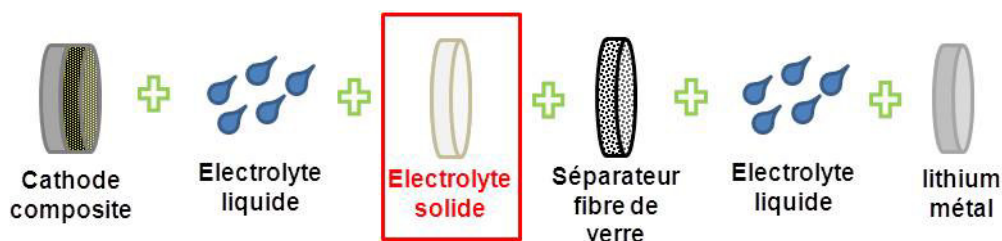


Figure 8 : Schéma d'un accumulateur Li-S avec un séparateur électrolyte solide

Dans le cas de notre étude, notre attention s'est portée sur l'étude de deux céramiques, $\text{Li}_{1,5}\text{Al}_{0,5}\text{Ge}_{1,5}(\text{PO}_4)_3$ (noté LAG) et $\text{Li}_{1,2}\text{Zr}_{1,9}\text{Ca}_{0,1}(\text{PO}_4)_3$ (noté LCZP), notamment en raison de leur conductivité ionique respective de $2,8 \times 10^{-4}$ [2] et $4,9 \times 10^{-5} \text{ S.cm}^{-1}$ [3] à température ambiante. Deux techniques de mise en forme ont été utilisées : le frittage flash (ou Spark Plasma Sintering) qui permet l'obtention de membranes céramiques denses mais épaisses et le coulage en bande qui permet d'obtenir des membranes d'épaisseur contrôlée mais fragiles. L'influence des propriétés de conduction en fonction des paramètres de synthèse et de mise en forme sera discutée.

Lors de l'utilisation de ces électrolytes solides dans un dispositif swagelok® classique, l'électrolyte liquide, qui contient les différents polysulfures, diffuse entre les deux électrodes. Une nouvelle cellule de cyclage a donc été repensée afin d'obtenir une bonne étanchéité au niveau de l'électrolyte solide vis-à-vis de l'électrolyte liquide. Les premiers tests électrochimiques concernant ce dispositif sont actuellement en cours et seront présentés.

Par ailleurs, pour prévenir les limitations imposées par l'électrolyte liquide, nous avons envisagé la conception d'une batterie Li-S « Tout-Solide » dont le principe est rappelé Figure 3. Un critère essentiel à la réalisation d'une batterie Li-S « Tout-Solide » réside dans le fait que l'électrolyte solide doit être stable vis-à-vis du lithium métal. Les deux céramiques mentionnées précédemment n'étant pas stables au contact du lithium, nous nous sommes orientés vers l'étude de l'Argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ en tant qu'électrolyte solide. Deux types d'électrodes composites, l'une constituée de soufre S_8 , l'autre de sulfure de lithium Li_2S , ont été préparées. Le comportement électrochimique de ces dernières est en cours d'investigation.

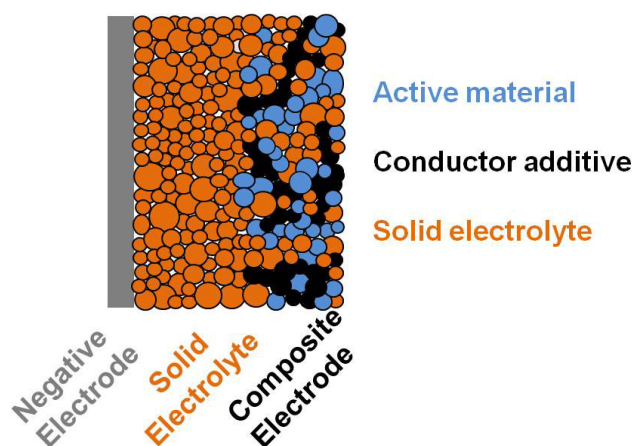


Figure 9 : Principe d'une batterie « Tout-Solide »

- (1) Scott Evers, Linda F. Nazar, Accounts of Chemical Research, 46, (2012), 1135.
- (2) M. Cretin, P. Fabry, Journal of the European Ceramic Society, 19, (1999), 2931.
- (3) H. Xie, J.B. Goodenough, Y. Li, Journal of Power Sources, 196, (2011), 7760.

Ce travail est porté par le projet européen EUROLIS (FP7-2012-GC-MATERIALS Grant agreement N° 314515)

O. 31

Valorisation des ressources minérales locales pour le stockage électrochimique de l'énergie : pyrolusite et graphite naturel

Noureddine Ait Laziz^a, Abdelkader Outzourhit^a, Ali Darwiche^b, El Mostapha Mougina^c, Moulay Tahar Sougrati^b

^aLaboratoire de Physique du Solide et des Couches Minces (LPSCM) - Université Cadi Ayyad, Faculté des Sciences-Semlalia Marrakech Maroc.

^bInstitut Charles Gerhardt, CNRS UMR 5253, Université Montpellier 2, 34095 Montpellier Cedex 5, France.

^cLaboratoire DLGR: Dynamique de la lithosphère et Genèse des Ressources Minérales et énergétiques Université Cadi Ayyad, Faculté des Sciences-Semlalia Marrakech Maroc.

Si certaines régions du monde sont préoccupées par une consommation énergétique et une émission de CO₂ croissantes, d'autres souffrent de l'absence de réseaux d'énergie classiques qui pénalisent leur développement socio-économique. C'est notamment le cas dans de vastes régions en Afrique et en Asie. Etrangement, ces mêmes régions sont dotées d'immenses réservoirs d'énergie renouvelables d'origine solaire et/ou éolienne. L'investissement dans la maîtrise de ses énergies permettrait sans doute de réduire cette inégalité énergétique et favoriserait une activité économique nécessaire à l'amélioration des conditions de vie d'une partie non négligeable de populations des zones énergétiquement isolées. Une approche simple pour atteindre cet objectif serait de convertir l'énergie solaire et/ou éolienne en énergie électrique. L'obstacle de l'intermittence de ces sources peut être levé par le développement de système de stockages stationnaires. Le stockage électrochimique, une solution qui a parfaitement fait ses preuves pour l'électronique et le transport peut être adopté dans cette approche à condition d'utiliser des matériaux abordables et ne demandant pas de traitements chimiques lourds.

Dans ce travail, nous avons étudié la possibilité de réaliser un système de stockage électrochimique à partir de minerais abondants et peu onéreux : la pyrolusite et le graphite naturel. Ces deux matériaux ont donc été caractérisés chimiquement et électrochimiquement en batterie Li- et Na-ion. Nos résultats, en accords avec la littérature[1-2], montrent que le graphite naturel peut être un excellent matériau d'anode avec une capacité d'environ 250 mAh/g (figure 1). La pyrolusite, principalement MnO₂, a été très peu explorée [3] en tant que matériau d'électrode pour batterie Li-ion. Nos résultats montrent que ce minerai présente une activité électrochimique sur une large fenêtre de potentiel (figure 2) et peut donc être utilisé en anode et en cathode (batterie symétrique ou avec le graphite).

L'objet de ce travail est de présenter les principaux résultats sur les mécanismes électrochimiques de ces matériaux étudiés in situ ainsi que leur tenue en cyclage en batterie Li- et Na-ion.

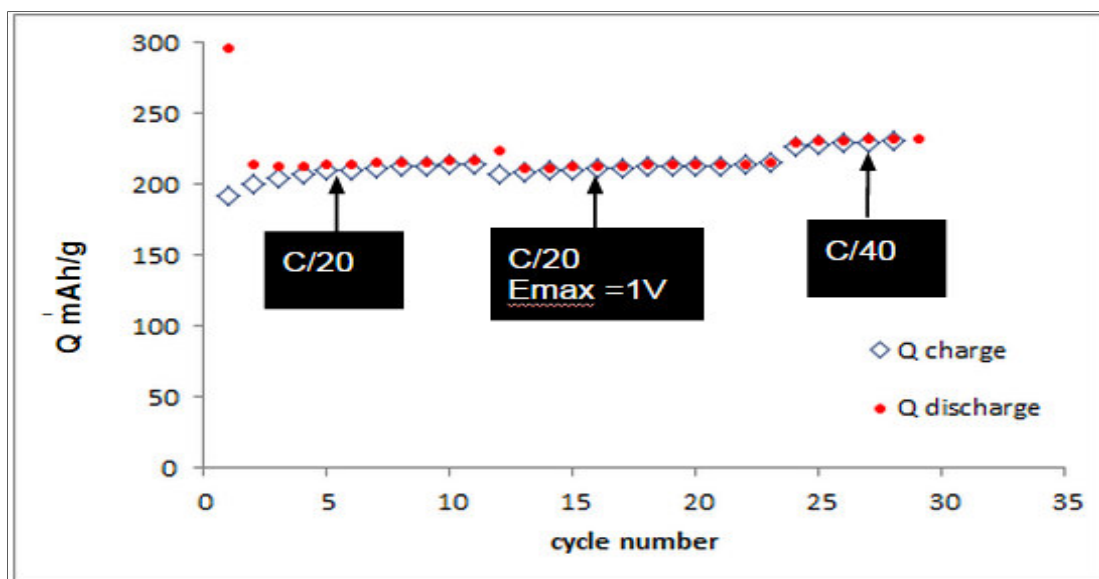


Figure1 : Evolution de la capacité massique en fonction du nombre de cycles du graphite naturel brute.

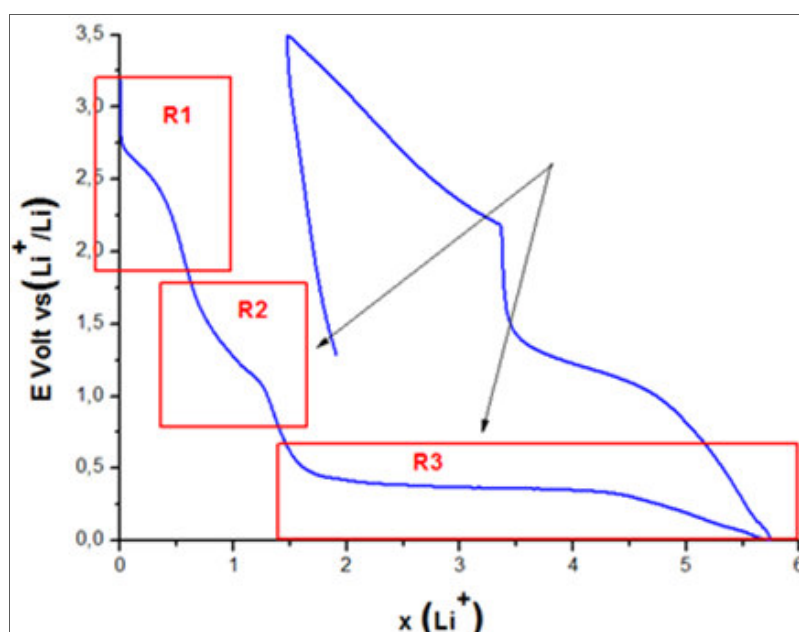


Figure2 : Courbe de cyclage galvanostatique du premier cycle de la pyrolusite brute sur la fenêtre de potentiel (0-3 V), montrant les trois domaines de potentiel (R1, R2, et R3).

Références :

- [1] M. Yoshio, H. Wang, K. Fukuda, *Angewandte Chemie*, 115 (2003) 4335
- [2] H. Wang, M. Yoshio, T. Abe, Z. Ogumi, *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (2002) A499.
- [3] M. V. Reddy, G. V. Subba Rao, and B. V. R. Chowdari, *Chemical Reviews*, 113 (2013) 5364

O. 32

Elaboration et caractérisation de membranes pour la conduction du Li⁺ Application dans les batteries Li-air à base d'électrolyte aqueux

Gilles Lancel^{a,b}, Christel Laberty-Robert^a, Damien Bregiroux^a, Philippe Stevens^b,
Gwenaëlle Toussaint^b

^a Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, UPMC

^a Collège de France, 11 place Marcelin Berthelot, 75005 Paris

^b EDF R&D, LME, M29 Groupe Batteries

^b 77818 Moret sur Loing Cedex, France

La technologie de batteries Lithium-ion a été une véritable révolution dans le domaine du stockage électrochimique, et a permis l'apparition de multiples applications telles que l'électronique portable et le véhicule électrique. Le développement de ces systèmes est aujourd'hui très actif et des augmentations significatives des performances sont à prévoir.

Malgré ces avancées, le développement massif du véhicule électrique demandera une véritable rupture technologique pour drastiquement augmenter l'énergie spécifique et diminuer les coûts. Plusieurs systèmes sont à l'étude, notamment lithium-soufre, mais aussi métal-air et en particulier lithium-air.

Dans ce type d'accumulateur la capacité n'est plus dépendante de l'électrode positive, car elle utilise une électrode à air qui puise sa matière active, l'oxygène, dans l'environnement. Cela permet d'obtenir des énergies spécifiques beaucoup plus élevées. Néanmoins, cette technologie est au stade du laboratoire, et de nombreux défis restent à être relevés. Dans les systèmes lithium-air aqueux ^{1,2}, l'anode de lithium métallique doit notamment être protégée de l'électrolyte aqueux. Cela nécessite une membrane étanche conductrice du Li⁺, dont l'état de l'art est la vitrocéramique de composition $\text{Li}_{1+x+z}\text{Al}_x(\text{Ti,Ge})_{2-x}\text{Si}_z\text{P}_{3-z}\text{O}_{12}$ produite par Ohara Inc. Cette membrane est cependant fragile, ce qui complique sa mise en œuvre.

Dans cette étude, nous proposons une approche différente pour protéger l'électrode de lithium. Elle consiste à produire une membrane hybride, qui combine étanchéité, flexibilité et conduction du lithium. Cette membrane est fabriquée à partir de fibres préparées par un procédé d'extrusion électro-assistée ³. Ce procédé consiste à injecter une solution dans un champ électrique et permet ainsi de produire des fibres de dimension et de composition contrôlées. Les propriétés physico-chimiques de la fibre vont dépendre des paramètres de la solution, ainsi que des paramètres procédés comme la température, l'humidité relative, la tension, la distance aiguille/contre électrode. Le contrôle de ces différents paramètres nous a permis de concevoir des membranes hybrides avec des propriétés de conduction du lithium encourageantes.

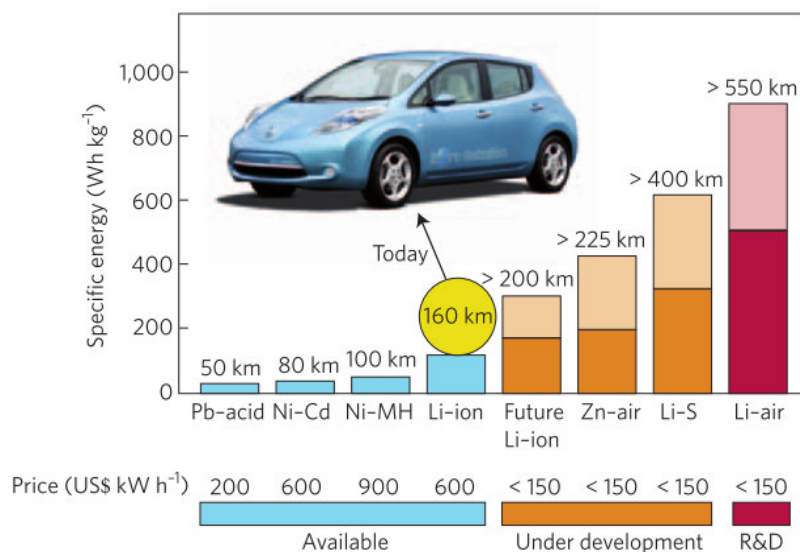


Figure 1 : Energie spécifique, distance parcourue en véhicule électrique et coût estimé pour quelques technologies de batteries⁴

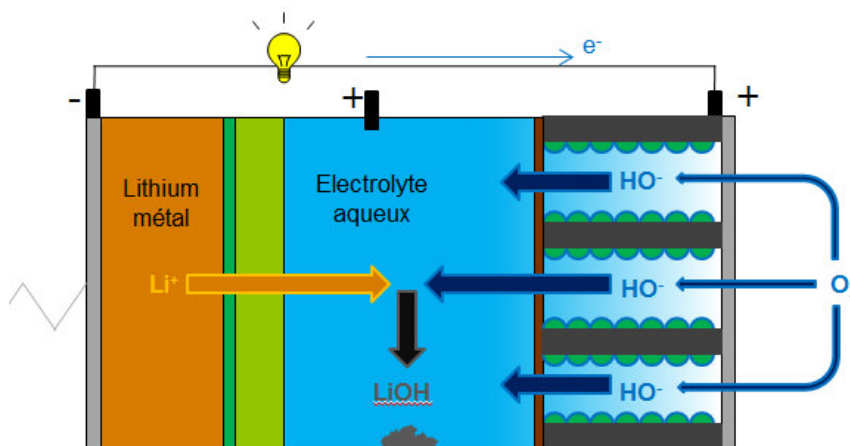


Figure 2 : Principe de fonctionnement d'un accumulateur lithium-air aqueux (décharge)

Références

- (1) P. Stevens, G. Toussaint, G. Caillon, P. Viaud, P. Vinatier, C. Cantau, O. Fichet, C. Sarrazin, M. Mallouki, *ECS Trans.* 28 (2010) 1.
- (2) P. Stevens, G. Toussaint, L. Puech, P. Vinatier, *ECS Trans.*, 50 (2013) 1.
- (3) C. Laberty-Robert, K. Vallé, F. Pereira, C. Sanchez, *Chem Soc Rev*, 40 (2011) 961.
- (4) P.G. Bruce, S. A. Freunberger, L.J. Hardwick, J.M. Tarascon, *Nature Mat*, 11 (2012) 19.

P. 1

Environnement local du Manganèse dans Li_7MnN_4 au cours d'un cycle électrochimique : Une étude par XANES *operando*

N. Tassali^a, D. Muller-Bouvet^a, N. Emery^a, E. Panabière^a, A. Michalowicz^b, S. Bach^{a,c}, O. Crosnier^{d,e}, T. Brousse^{d,e} et J. P. Pereira-Ramos^a

^a ICMPE, GESMAT, UMR 7182 CNRS-UPEC, 2-8 rue Henri Dunant, 94320 Thiais.

^b ICMPE, UMR 7182 CNRS-UPEC, 2-8 rue Henri Dunant, 94320 Thiais.

^c Université d'Evry Val d'Essonne, Département Chimie, Bd F. Mitterrand, 91025 Evry Cedex, France

^d IMN, UMR6502 La Chantrerie, rue Christian Pauc, 44306 Nantes, France

^e RS2E, FR3459 CNRS, France

Le nitrure mixte de lithium 3D Li_7MnN_4 , a été identifié par l'équipe GESMAT comme particulièrement performant en tant qu'électrode négative de batteries Li-ion. Fonctionnant vers 1,2V vs. Li/Li^+ , il possède une rechargeabilité remarquable, combinée à une capacité spécifique importante de 300 mAh/g. Ce composé lamellaire de symétrie cubique possède la particularité de stabiliser le manganèse à un degré d'oxydation inhabituel de +5. De plus, le potentiel redox correspondant se situe aux environs de 1,2V vs Li/Li^+ , ce qui est nettement plus bas que les oxydes $\text{LiMnO}_4/\text{Li}_3\text{MnO}_4$ ($E \sim 3,4$ V vs Li/Li^+) [1] et LiMn_2O_4 dont le potentiel est à 4V.

Le comportement électrochimique de Li_7MnN_4 suggère la mise jeu des degrés d'oxydation V, VI et VII du manganèse. Les données structurales collectées par DRX *in-situ/operando* permettent de décrire le fonctionnement de ce matériau selon un mécanisme à 3 phases de symétrie cubique [2,3] (Figure 1). Cependant, l'évolution structurale locale, autour du manganèse, et l'évolution du degré redox du manganèse en fonctionnement requièrent l'utilisation de techniques appropriées.

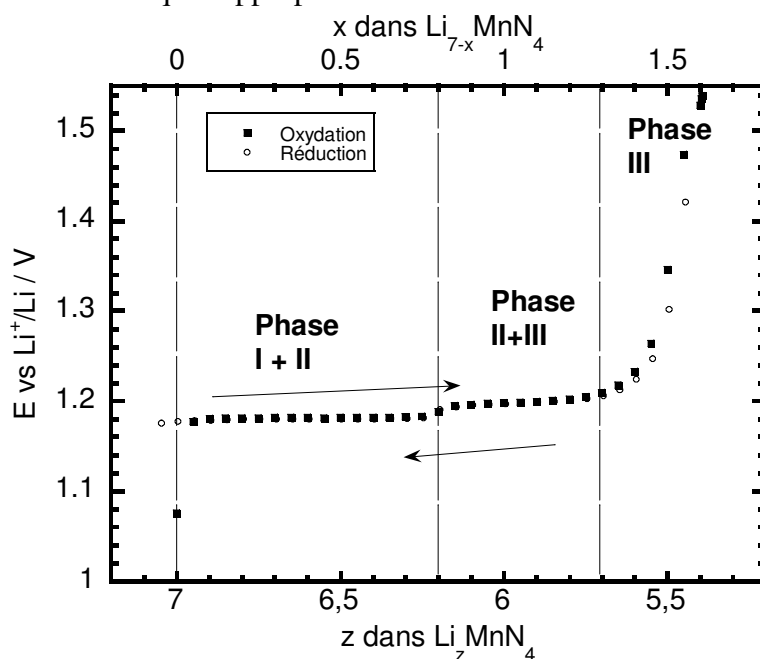


Figure 1 : Courbe d'équilibre de Li_7MnN_4 et domaines de phases

Afin de mieux appréhender les processus redox mis en jeu et les variations structurales locales associées, des mesures *in-situ operando* d'EXAFS et XANES au seuil K du manganèse ont été entreprises au cours d'un cycle électrochimique complet (oxydation+ réduction en 70 heures environ).

Les premiers résultats mettent en évidence une évolution progressive du degré d'oxydation du manganèse au cours de la charge et démontrent la réversibilité structurale locale. L'évolution très nette des structures fines des spectres XANES (Figure 2) confirme la participation successives des couples $\text{Mn}^{+6}/\text{Mn}^{+5}$ et $\text{Mn}^{+7}/\text{Mn}^{+6}$.

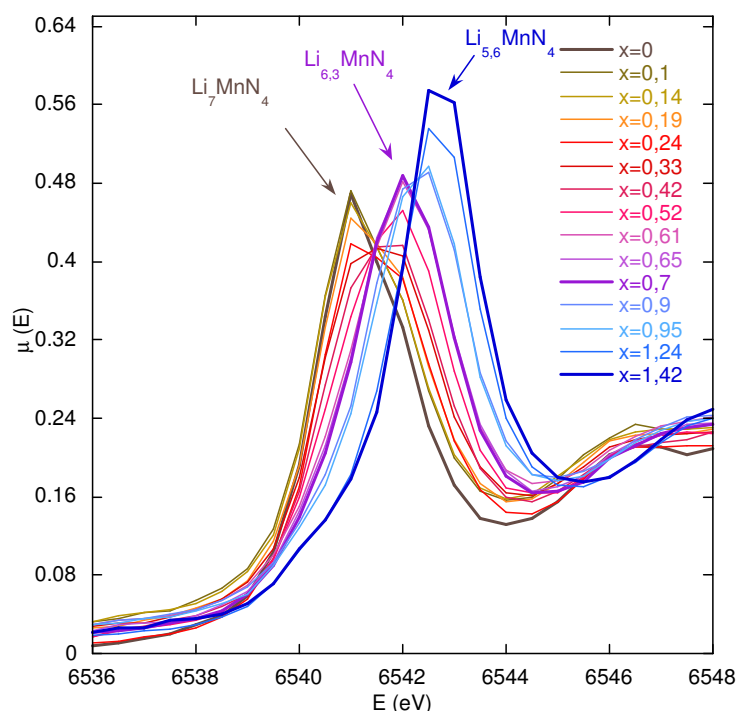


Figure 2 : évolution des spectres d'absorption en cours d'oxydation du composé Li_7MnN_4 (zoom sur le pré pic de la partie XANES).

Références :

- (1) J. A. Saint, M.M. Doeff, et J. Reed, Synthesis and electrochemistry of Li_3MnO_4 : Mn in the +5 oxidation state, *Journal of Power Sources*, 172 (2007), 189.
- (2) N. Emery, E. Panabière, O. Crosnier, S. Bach, T. Brousse, P. Willmann, J.-P. Pereira-Ramos, In operando X-ray diffraction study of Li_7MnN_4 upon electrochemical Li extraction–insertion: A reversible three-phase mechanism, *Journal of Power Sources*, 247 (2014) 402.
- (3) E. Panabière, Synthèse et propriétés électrochimiques de nouveaux nitrures mixtes de lithium et métaux de transition pour électrodes négatives performantes d'accumulateurs lithium-ion, *Thèse de doctorat de l'Université Paris-Est Créteil*, (2013), 166.

P. 2

Operando Neutron Diffraction Studies of Li-ion battery electrodes

Matteo Bianchini^{a,b,c,d}, Emmanuelle Suard^c, Laurence Croguennec^{b,d,e} and Christian Masquelier^{a,d,e}

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

^b CNRS, Univ. Bordeaux, ICMCB, UPR 9048, F-33600 Pessac, France

^c Institut Laue-Langevin, 71 Av. Des Martyrs, F-38000 Grenoble, France

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

^e ALISTORE-ERI, FR CNRS#3104, F-80039 Amiens Cedex 1, France

In-situ techniques proved to be exceptionally useful tools to understand electrode materials for Li-ion batteries (1). Despite the great interest generated by neutrons' sensitivity to lithium, *in-situ* neutron diffraction (ND) knew a slow development due to the intrinsic difficulties it held (2). We recently designed an electrochemical cell manufactured with a completely neutron-transparent (Ti,Zr) alloy (3). Used with deuterated electrolytes, the cell is able to combine good electrochemical properties and the ability to collect ND patterns *operando*, with good statistics and no other Bragg peaks than those of the electrode material of interest. Importantly, this allows detailed structural determinations by Rietveld refinement during operation. The cell was validated using well-known battery materials such as LiFePO_4 and $\text{Li}_{1.1}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ (3) demonstrating real *operando* experiments conducted on the D20 high flux neutron powder diffractometer at ILL Grenoble, France.

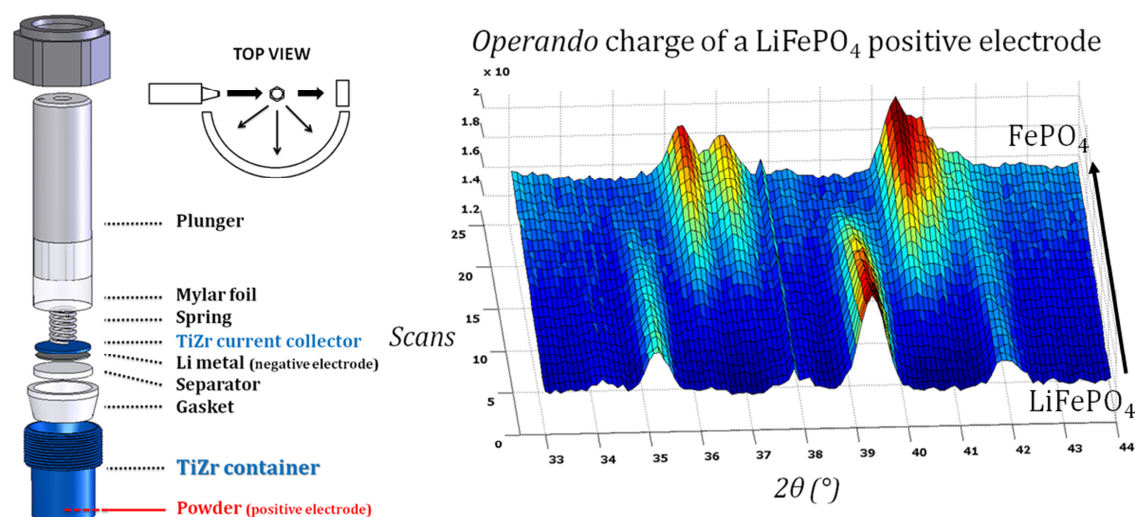


Figure 1: Left: Scheme of the developed *in-situ* cell. Right: 3D view of the *operando* charge of a LiFePO_4 electrode measured on the D20 diffractometer. The LiFePO_4 phase can be observed to disappear, while the FePO_4 charged phase appears.

The cell was then used to study challenging materials. We report here in particular on a series of spinel materials $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ ($x = 0, 0.05, 0.1$). The well-known difference in electrochemical performances (capacity fading) observed in this family of materials was

thoroughly investigated using *operando* neutron diffraction (4). The study showed that not only the volume change induced by the delithiation is reduced while going from LiMn_2O_4 to $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$, but more importantly that the mechanism involved is modified. In fact, while $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ reacts through a “simple” monophasic reaction (a solid solution), $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ shows the existence of a solid solution process followed by a biphasic reaction and LiMn_2O_4 even shows a sequence of two biphasic reactions. Both the above mentioned features contribute to make overlithiated $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ a much better candidate for use in Li-ion batteries than the standard stoichiometric LiMn_2O_4 . In more details, neutrons allow us to be sensitive to lithium’s atomic parameters, such as atomic coordinates and even site occupancy factors (SOFs), and thus to include them in our analysis by the Rietveld method to increase the accuracy of our time-dependent structural model. In the specific case of $\text{Li}_{1+x}\text{Mn}_{2-x}\text{O}_4$ spinels, this meant the possibility to correlate, for the first time, the evolution of lithium’s SOF with the electrochemical features of the materials, which is of key importance for understanding and therefore improving Li-ion battery materials.

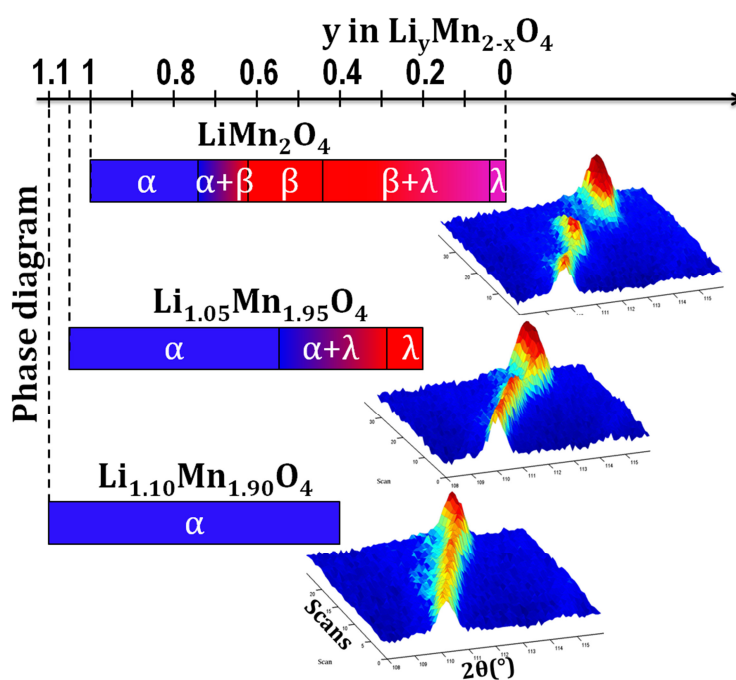


Figure 2: Left: Phase diagram observed *operando* upon charge (Li^+ extraction) for LiMn_2O_4 (top), $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{1.95}\text{O}_4$ (middle) and $\text{Li}_{1.10}\text{Mn}_{1.90}\text{O}_4$ (bottom). Right: focus on a narrow 2θ angular range of the respective neutron diffraction patterns, showing the peaks’ evolution.

Moreover, the cell has been used for several *in-situ* experiments in late 2014, performed in charge and in discharge for a number of positive and negative electrodes for Li-ion batteries. The first results of these experiments will be shown and discussed.

Références:

- (1) M. Morcrette, Y. Chabre, G. Vaughan, G. Amatucci, J. B. Leriche, S. Patoux, C. Masquelier and J. M. Tarascon, *Electrochimica Acta*, 47 (2002), 3137.
- (2) M. Roberts, J. J. Biendicho, S. Hull, P. Beran, T. Gustafsson, G. Svensson and K. Edstrom, *Journal of Power Sources*, 226 (2013), 249.
- (3) M. Bianchini, J. B. Leriche, J.-L. Laborier, L. Gendrin, E. Suard, L. Croguennec and C. Masquelier, *Journal of The Electrochemical Society*, 160 (2013), A2176.
- (4) M. Bianchini, E. Suard, L. Croguennec and C. Masquelier, *Journal of Physical Chemistry C*, 118(42), (2014), 25947.

P. 3

$\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$: crystal structure and phase transformations upon Na^+ extraction of a promising positive electrode

Matteo Bianchini^{a,b,c,e}, Nicolas Brisset^b, François Fauth^d, François Weill^{b,e}, Emmanuelle Suard^c, Christian Masquelier^{a,e} and Laurence Croguennec^{b,e}

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

^b CNRS, Univ. Bordeaux, ICMCB, UPR 9048, F-33600 Pessac, France

^c Institut Laue-Langevin, 71 Avenue des Martyrs, F-38000 Grenoble, France

^d CELLS - ALBA synchrotron, E-08290 Cerdanyola del Vallès, Barcelona, Spain

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

Although Li-ion is now the technology of choice for portable applications and it is spreading to the automotive world, concerns have been recently raised about the future availability and prize of lithium resources (1). Many alternatives are explored and a large amount of research is presently dedicated to the Na-ion technology, due to the fact that sodium is cheap, abundant and that the knowledge reached on lithium's intercalation chemistry makes the development of materials for Na-ion batteries faster. We focused our efforts on the vanadium polyanionic compound $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$. Such a material presents an extraordinary theoretical capacity of 192.4 mAh/g for the extraction of 3 Na^+ , although only the extraction of 2 of them has been experimentally demonstrated when the material is cycled vs. Na (2).

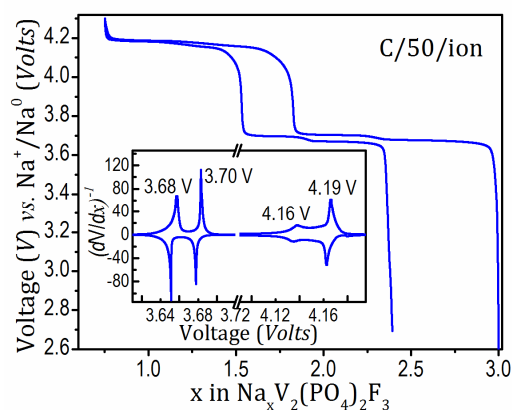


Figure 1: Galvanostatic cycling of a $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3 // \text{Na}$ battery, showing the extraction of 2 Na^+ at C/50 rate. Inverse derivative curve (inset) reveals several electrochemical processes.

The material is also extremely challenging from the crystal structure point of view, since the whole family of compositions $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_{2x}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2x}$ ($0 \leq x \leq 1$, with vanadium's oxidation state ranging from 3+ to 4+), shows an extremely rich set of phase transformations vs. temperature and composition, i.e. a rich phase diagram. In the case of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($x=0$), the crystal structure was established in 1999 by Le Meins et al. (3), who described it in the tetragonal space group $\text{P4}_2/\text{mmm}$, used until now, although important discrepancies in the reported cell parameters are found in literature. We recently reported on our finding of a small orthorhombic distortion in $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ($a=9.028\text{\AA}$, $b=9.044\text{\AA}$) that could only be observed

thanks to very high angular resolution synchrotron radiation diffraction (4). This led to a new structural determination in the $Amam$ space group, preserving the structural framework but inducing a different arrangement of sodium ions. Interestingly, we also showed an orthorhombic-tetragonal transition determined by the disordering of sodium ions at high temperature.

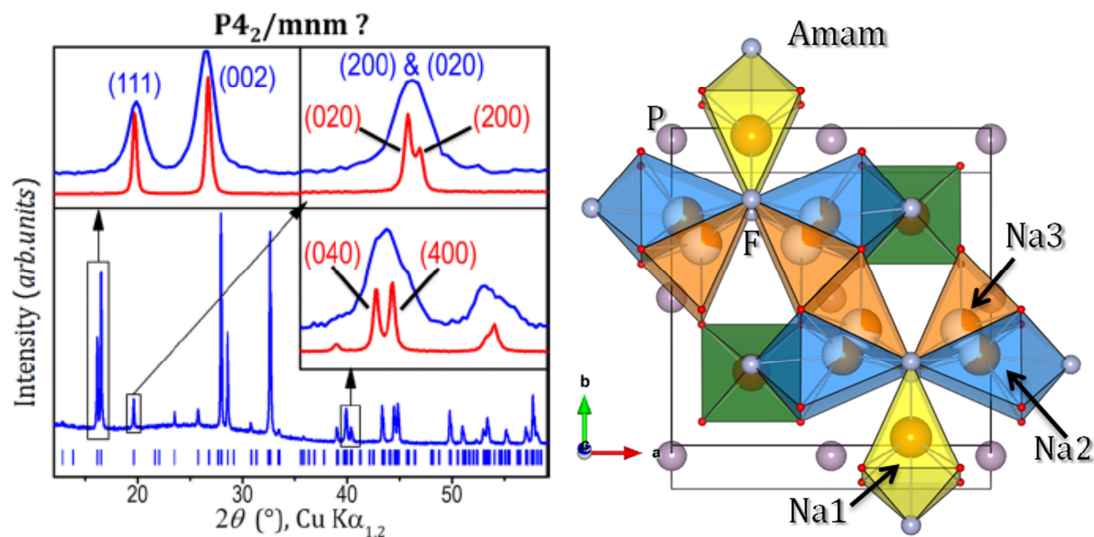


Figure 2: Left: Comparison between laboratory (blue) and synchrotron radiation (red) XRD data of $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, showing how the high angular resolution of synchrotron data allows to resolve the orthorhombic splitting. Right: Distribution of Na^+ ions in the $z = 0$ plane in the structure of $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ described in the $Amam$ space group.

Regarding the sodium extraction mechanism, this has always been reported to be a simple solid solution described in the tetragonal space group $P4_2/mnm$, with shrinkage of the unit cell. However, different facts suggest otherwise: firstly, the above-mentioned finding of a different space group to describe the structure of $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$; secondly, a recent theoretical work suggesting that the phase diagram is more complicated than a simple solid solution (5); finally, *in situ* experiments were performed by other groups on materials of the family $Na_3V_2O_{2x}(PO_4)_2F_{3-2x}$ ($x = 0.8, 1$), showing a complex behavior (6). We decided to re-investigate the phase diagram of $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$, thanks to *in-situ* (operando) synchrotron radiation diffraction upon Na^+ extraction. We observed for the first time an extremely complicated sequence of biphasic and monophasic reactions between the compositions $Na_3V_2(PO_4)_2F_3$ and $NaV_2(PO_4)_2F_3$, with several intermediate phases formed upon charge (7).

This research was performed in the frame of the French network RS2E (<http://www.energie-rs2e.com>). This project was partly funded by the French National Research Agency ANR (Descartes project SODIUM).

Références:

- (1) J. M. Tarascon, *Nature Chemistry*, 2, (2010), 510.
- (2) R. K. B. Gover, A. Bryan, P. Burns and J. Barker, *Solid State Ionics*, 177 (2006), 1495.
- (3) J. M. Le Meins, M. P. Crosnier-Lopez, A. Hemon-Ribaud and G. Courbion, *Journal of Solid State Chemistry*, 148(2), (1999), 260.
- (4) M. Bianchini, N. Brisset, F. Fauth, F. Weill, E. Elkaim, E. Suard, C. Masquelier and L. Croguennec, *Chemistry of Materials*, 26(14), (2014), 4238.
- (5) Y.-U. Park, D.-H. Seo, H. Kim, J. Kim, S. Lee, B. Kim and K. Kang, *Advanced Functional Materials*, 24(29), (2014), 4603.
- (6) N. Sharma, P. Serras, V. Palomares, H. E. A. Brand, J. Alonso, P. Kubiak, M. L. Fdez-Gubieda and T. Rojo, *Chemistry of Materials*, 26(11), (2014), 3391.
- (7) M. Bianchini, N. Brisset, F. Fauth, F. Weill, E. Elkaim, E. Suard, C. Masquelier and L. Croguennec, *Submitted*.

P. 4

Sodium Intercalation into the Iron Hydroxysulfate $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$: a Topotactic Reversible Reaction from a Crystalline Phase to an Inorganic Polymer-like structure

V Pralong^{a*}, M. Gnanavel^a, O.I. Lebedev^a, P. Bazin^b, B. Raveau^a

^a Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux CRISMAT ;

^b Laboratoire Catalyse et Spectrochimie,
ENSICAEN, Université de Caen, CNRS, 6 Bd Maréchal Juin, F-14050 Caen 4, France

Polyanionic frameworks have been the object of numerous studies for the realisation of electrode materials rechargeable Li/Na-Ions batteries [1-2]. This is exemplified by the iron compounds, which have been investigated, due to the reasonably high voltage of the $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ redox couple. Among these systems, rather few iron sulfates were studied since the discovery of lithium insertion in the NASICON type $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ framework [3]. Importantly, the introduction of hydroxyl groups into the sulfate matrix has opened the route to materials with promising electrode performances, as shown for the hydroxysulphate LiFeSO_4OH [4, 5]. In the search of new matrix for sodium insertion, we explore the hydroxysulfates phases. In the system Na-Fe-SO₄-OH, only four phases are reported: the Natrojarosite $\text{NaFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$, the Jarosite $\text{Na}_{0.84}\text{Fe}_{2.86}(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ and two hydrated phases the Sideronatrite $\text{Na}_2\text{FeOH}(\text{SO}_4)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ and the Metasideronatrite $\text{Na}_2\text{FeOH}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; these phases are minerals but could be prepared by precipitation or under hydrothermal conditions. In the present study, we report for the first time the formation of the reduced phase $\text{Na}_3\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Interestingly, we will show that the latter phase, prepared by electrochemical sodium insertion, is completely amorphous but crystallizes back to the Natrojarosite structure upon re-oxidation through a reversible solid solution process [6]. This material could then be proposed as positive electrode material for Na ion batteries with a reversible capacity of 120 mAh/g at 2.72V vs Na^+/Na . Moreover, this unique topotactic reaction between an amorphous and a well crystallized phase is interpreted on the basis of the formation of an inorganic polymer and will be discuss in the presentation.

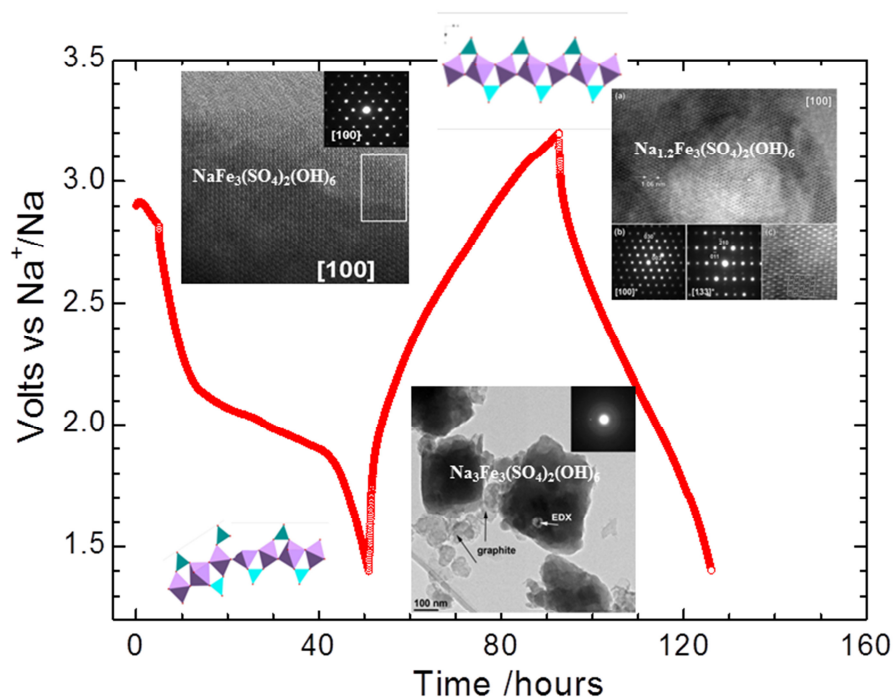


Figure 1: Galvanostatic charge-discharge cycling of NaFe₃(SO₄)₂(OH)₆ vs Na⁺/Na in the potential range of 4.0 -1.5 V at C/20 rate and corresponding HRTEM image of the as prepared, discharge and charge phase.

Références

- [1] B.L. Ellis, L.F. Nazar, Chem. Mater., 2010, 22, 691
- [2] G. Rousse, J.M. Tarascon, Chem. Mater., 26, 1, 406, 2014
- [3] A.K. Padhi, K.S. Nanjundaswamy, J.B. Goodenough, J. Electrochem. Soc., 1997, 144, 1188.; J.B. Goodenough, K.S. Park, J. Am. Chem. Soc., 2013, 135(4), 1167
- [4] M. A. Reddy, V. Pralong, V. Caignaert, U. V. Varadaraju, B. Raveau, Electrochem. Commun, 2009, 11, 1807
- [5] M. Reynaud, M. Ati, B. C. Melot, M. T. Sougrati, G. Rousse, J.-N. Chotard, J.-M. Tarascon, Electrochem. Com, 2012, 21, 77 ; M. Reynaud, G. Rousse, A. M. Abakumov, M. T. Sougrati, G. Van Tendeloo, J.N. Chotard, J.M. Tarascon, J. Mater. Chem. A., 2014, 2, 2671
- [6] M. Gnanavel, V. Pralong, O. I. Lebedev, V. Caignaert, P. Bazin, B. Raveau, Chem. Mater, 2014, 26, 4521-45 ; M. Gnanavel, O. I. Lebedev, V. Caignaert, P. Bazin, B. Raveau and V. Pralong, Chem. Com., submitted, 2015

P. 5

Réarrangements structuraux dans les oxydes lamellaires Na_xMoO_2 lors de la (dés-) intercalation électrochimique du sodium

Laura Vitoux^a, Marie Guignard^a, Claude Delmas^a

^a CNRS, Université de Bordeaux, ICMCB

^a87 avenue du Dr A. Schweitzer, 33608 Pessac Cedex, France

Depuis quelques années, la recherche sur les oxydes lamellaires au sodium s'est intensifiée en raison de leur potentielle application en tant qu'électrode positive dans les batteries au sodium, qui présentent un grand intérêt pour le stockage stationnaire de l'énergie.

Les oxydes lamellaires au sodium Na_xMO_2 (M : métal de transition 3d) sont également étudiés pour les propriétés physiques originales que leur confère leur structure particulière. Les oxydes lamellaires possèdent une structure, dans laquelle le sodium occupe les sites interstitiels, octaédriques ou prismatiques, en fonction de la méthode de synthèse et du taux de sodium, entre les feuillets MO_2 constitués d'octaèdres MO_6 . Il existe trois types de structure pour Na_xMO_2 : O3, P3 et P2. Cette notation indique le site occupé par le sodium (octaédrique O ou prismatique P) et le nombre de feuillets $[\text{MO}_2]$ nécessaires pour décrire l'empilement dans une maille hexagonale (Figure 1) [1]. Les propriétés physiques de ces oxydes peuvent être modulées en variant la composition chimique, c'est-à-dire le taux de sodium, qui détermine le degré d'oxydation du métal de transition et influe sur la structure, et la nature du métal de transition. De plus à certaines compositions, la minimisation simultanée des répulsions électrostatiques entre Na^+/Na^+ et $\text{Na}^+/\text{M}^{3+}/\text{M}^{4+}$, conduit à un certain arrangement sodium/lacunes, qui procure aux matériaux des propriétés physiques particulières.

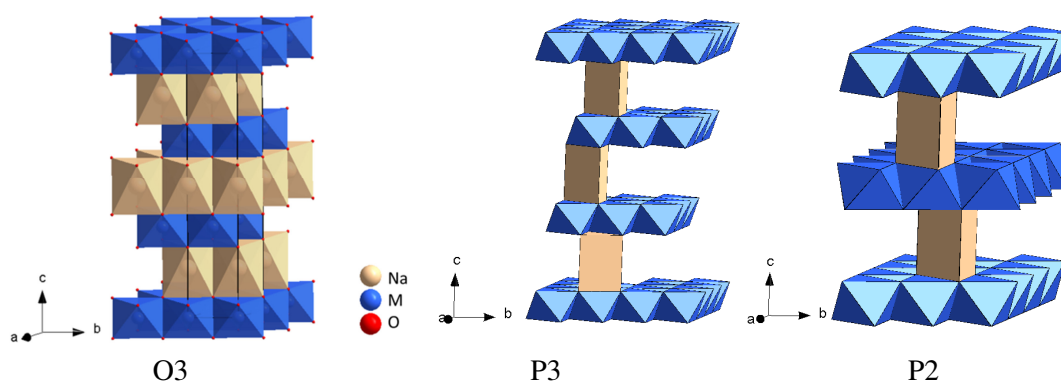


Figure 1 : Structures des oxydes lamellaires au sodium

Pour mieux comprendre les relations qui existent entre composition chimique, structure et propriétés, pour les oxydes lamellaires au sodium, il est intéressant d'étudier différents systèmes Na_xMO_2 .

Ce travail porte sur l'étude des oxydes lamellaires Na_xMoO_2 , présentant un diagramme de phase complexe, par électrochimie couplé à la diffraction des rayons X. L'électrochimie est une technique de caractérisation particulièrement adaptée car elle permet de contrôler

précisément le taux de sodium ainsi que la vitesse d'intercalation (et désintercalation) entre les feuillets. De plus les variations de potentiel donnent des informations sur les transitions de phases.

Le matériau $\text{Na}_{2/3}\text{MoO}_2$ est obtenu par synthèse par voie solide, tel que reporté dans la littérature [2]. Le cyclage électrochimique de la batterie au sodium avec ce matériau en tant qu'électrode positive ($\text{Na} \mid \text{NaClO}_4$ dans PC (1M) $\mid \text{Na}_x\text{MoO}_2 + \text{Graphite} + \text{PTFE}$ (88 :10 :2)) est réversible dans un domaine de composition $0.5 < x < 0.85$. L'allure complexe de la courbe électrochimique (Figure 2) met en évidence de nombreuses transitions structurales au cours de l'intercalation et désintercalation du sodium, confirmées par des expériences de diffraction de rayons X in-situ réalisées dans ce même domaine de composition. Un premier diagramme de phase sera présenté.

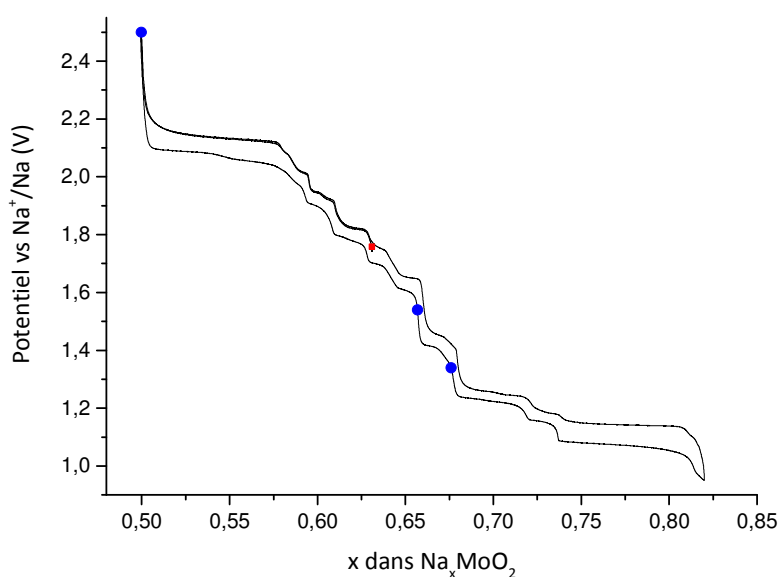


Figure 2 : Cyclage galvanostatique à partir du composé $\text{Na}_{2/3}\text{MoO}_2$. La composition initiale est indiquée en rouge. Les phases de compositions définies sont indiquées en bleu.

La courbe électrochimique met également en évidence l'existence de nombreuses compositions définies, notamment de trois phases, $\text{Na}_{0.5}\text{MoO}_2$, $\text{Na}_{0.66}\text{MoO}_2$ et $\text{Na}_{0.68}\text{MoO}_2$ (indiquées en bleu Figure 2), qui ont pu être synthétisées par électrochimie de façon reproductible. Leur structure, étudiée par diffraction des rayons X et des électrons, sera présentée.

Références

- [1] C. Delmas, J-J. Braconnier, A. Maaz, P. Hagenmuller, *Rev. Chim. Miner.* 19 (1982), 343
 [2] J-M. Reau, C. Fouassier, P. Hagenmuller, *Bull. Soc. Chim.* n°11(1970) 3827

P. 6

Le pyrophosphate de chrome, un nouveau matériau d'insertion pour batteries Li-ion.

Martin Reichardt, Claire Villevieille, Petr Novák, Sébastien Sallard

Laboratory of Electrochemistry, Paul Scherrer Institute (PSI), 5232 Villigen PSI, Suisse

De nos jours, le principal mode de stockage de l'énergie électrochimique nomade réside dans la technologie Li-ion. Le développement du marché du véhicule électrique ou hybride requiert de nouvelles batteries à haute densité d'énergie.

L'une des principales limitations des matériaux d'insertion commerciaux actuels est que ces matériaux utilisent des couples redox à un seul électron, ex : $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$, $\text{Mn}^{4+}/\text{Mn}^{3+}$, $\text{Ni}^{3+}/\text{Ni}^{2+}$, $\text{Co}^{4+}/\text{Co}^{3+}$. La capacité spécifique se trouve en conséquence être limitée. Les polyanions à base de chrome lithiés sont utilisés comme matériaux positifs pour batteries Li-ion dans le but de dépasser la limitation d'un seul électron échangeable par atome métallique. L'objectif est de faire cycliser les polyanions à base de chrome en utilisant les états d'oxydation stable du Cr^{II} au Cr^{VI} simultanément.

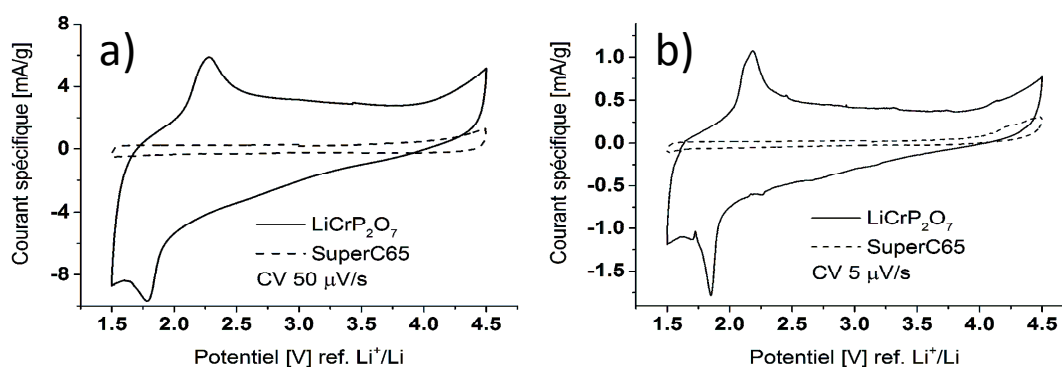


Figure 1: Voltammétries cycliques d'électrodes LiCrP_2O_7 /graphite Super C65 (50/50 m/m). La vitesse de cyclage est de (a) $50 \mu\text{V/s}$ et (b) $5 \mu\text{V/s}$.

Selon la littérature, seuls LiCrP_2O_7 et $\text{Li}_3\text{Cr}_2(\text{PO}_4)_3$ ont été structurellement décrits. LiCrP_2O_7 a été synthétisé par voie solide [1] mais aucune étude électrochimique n'a été rapportée à ce jour. Gangulibabu et al. [2] ont présenté une autre voie de synthèse basée sur la chimie sol-gel. Nous avons adaptés cette méthode de synthèse pour obtenir LiCrP_2O_7 . Les résultats préliminaires montrent une activité électrochimique réversible entre 1,8 et 2,2 V Li^+/Li , attribuée au couple redox $\text{Cr}^{\text{III}}/\text{Cr}^{\text{II}}$ (Figure 1). Pour l'heure, la forte résistivité du matériau LiCrP_2O_7 semble être le point limitant son activité électrochimique, en conséquence, des changements dans la voie de synthèse et dans la préparation des électrodes ont été testées et seront discutées dans cette étude.

Références :

- (1) L. S. Ivashkevich, K. A. Selevich, A. I. Lesnikovich, A. F. Selevich, *Acta Crystallographica Section E* 63 (2007), i70.
- (2) Gangulibabu, D. Bhuvanewari, N. Kalaiselvi, *Applied Physics A* 96 (2009) 48.

P. 7

Matériaux d'électrode pour le stockage et la conversion de l'énergie étudiés par spectroscopie Mössbauer

Moulay T. Sougrati^a, Ali Darwiche^a, Bernard Fraisse^a, Laure Monconduit^a et Lorenzo Stievano^a

^aInstitut Charles Gerhardt, CNRS UMR 5253, Université Montpellier 2,
34095 Montpellier Cedex 5, France

La spectroscopie Mössbauer une technique nucléaire basée sur l'absorption et l'émission sans recul des rayons gamma par les noyaux des certains éléments dits « isotopes Mössbauer » (1). Parmi ceux-ci, le ⁵⁷Fe, ¹¹⁹Sn et ¹²¹Sb sont les plus courants. De nombreux composés à base de ces trois éléments sont étudiés en vue de leur intégration dans des dispositifs électrochimiques de stockage et de conversion de l'énergie électrique (2). Ces composés peuvent être sous forme d'oxydes (3), d'intermétalliques (4), de phosphates (5) ou encore de sulfates (6) etc... Dans certains de ces matériaux l'isotope Mössbauer est simple spectateur de la réaction électrochimique alors que dans d'autres cas l'isotope Mössbauer est le centre du mécanisme électrochimique. Dans les deux cas, l'isotope Mössbauer représente une sonde locale permettant de suivre ; souvent in situ, les différents changements électroniques et structuraux ayant lieu au sien du dispositif électrochimiques.

L'objectif de ce travail est d'illustrer à travers différents exemples l'apport de la spectroscopie Mössbauer à la compréhension des mécanismes électrochimiques des matériaux d'électrodes pour batteries Li- et Na-ion.

Références

- (1) N. N. Greenwood, T. C. Gibb, *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall ed., London, 1971.
- (2) J. C. Jumas, P. E. Lippens, *Mössbauer Effect Reference and Data Journal*, 33 (2010)
- (3) M. V. Reddy, G. V. Subba Rao, B. V. R. Chowdari, *Chemical Reviews*, 113 (2013) 5364.
- (4) M. M. Thackeray, J. T. Vaughey, C. S. Johnson, A. J. Kropf, R. Benedek, L. M. L. Fransson, K. Edstrom, *Journal of Power Sources*, 113 (2003) 124.
- (5) M. Gauthier, *Procedia Engineering* 26 (2012) 234.
- (6) G. Rousse, J. M. Tarascon, *Chemistry of Materials* 26 (2014) 394.

P. 8

Développement d'une électrode de référence en lithium-aluminium pour la technologie lithium-ion

Sylvie Geniès^a, Mélanie Alias^b, Viet-Phong Phan^c, David Brun-Buisson^a, Claude Chabrol^a

^a CEA-Grenoble, Liten/DEHT, 57, rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9

^b CEA-Grenoble, Liten/DTS, 50, Avenue du Lac Léman, 73375 Le Bourget du Lac

^c Renault/DE-IR, 1 avenue du Golf, 78288 Guyancourt Cedex

Notre compréhension des mécanismes électrochimiques au sein des éléments lithium-ion s'enrichit par l'introduction d'une électrode de référence [1]. Elle permet en effet de caractériser le profil en potentiel de chaque électrode au cours des processus de charge et de décharge et de caractériser leurs propriétés électriques en fonction du taux de lithium inséré et de l'état de vieillissement de l'accumulateur. Le couple électrochimique constituant l'électrode de référence choisi doit présenter un plateau de potentiel sur une gamme d'état de charge étendue et être stable dans l'électrolyte : l'espèce réduite dont le potentiel est le plus bas doit se trouver dans la fenêtre de stabilité en potentiel de l'électrolyte. Aujourd'hui, dans les éléments lithium-ion, différents couples d'oxydo-réduction sont utilisés pour servir d'électrode de référence: le plus couramment utilisé Li^+/Li ($U_{\text{plateau}} = 0\text{V}/\text{Li}^+/\text{Li}$) [2], les matériaux d'insertion de type biphasique : $\text{LiFePO}_4/\text{LiFePO}_4$ ($U_{\text{plateau}} = 3,32\text{V}/\text{Li}^+/\text{Li}$) [3], $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}/\text{Li}_7\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ($U_{\text{plateau}} = 1,55\text{V}/\text{Li}^+/\text{Li}$) [3,4], ainsi que les alliages tels que $\text{Li}_x\text{Bi}/\text{Bi}$ ($U_{\text{plateau}} = 0,80\text{V}/\text{Li}^+/\text{Li}$) [5], $\text{Li}_x\text{Al}/\text{Al}$ ($U_{\text{plateau}} = 0,36\text{V}/\text{Li}^+/\text{Li}$) [6]. La difficulté majeure consiste à disposer d'une valeur de potentiel stable dans le temps afin de pouvoir procéder à des caractérisations fiables sur le long terme au cours de tests de cyclage longue durée. C'est la raison pour laquelle d'autres couples que Li^+/Li sont utilisés car la stabilité du lithium métallique est insuffisante dans le temps.

La présentation sera consacrée à la caractérisation de l'alliage Li_xAl qui présente un large plateau de potentiel à $0,4\text{V}/\text{Li}^+/\text{Li}$. Il est moins réducteur que le lithium donc moins réactif face à l'électrolyte et devrait donc présenter un potentiel plus stable dans le temps que Li^+/Li [7]. Cependant, comme tous les métaux formant un alliage, l'aluminium présente un phénomène d'expansion volumique pour les taux de lithiation élevés. Mais, il est possible de minimiser ce phénomène en limitant le taux de lithiation. Nous avons tout d'abord caractérisé la réaction de lithiation de l'alliage par DRX. Nous avons utilisé pour cela des bandes d'aluminium de $100\ \mu\text{m}$ d'épaisseur que nous avons lithiées en pile bouton face au lithium par chronopotentiométrie. La quantité de lithium insérée x est ainsi contrôlée par la quantité d'Ah échangée. La Figure 1 présente les spectres DRX pour l'aluminium pur et pour Li_xAl avec $x = 0,1, 0,2$ et $0,4$. Les diffractogrammes montrent une augmentation du signal d'une phase LiAl riche en lithium en fonction de la teneur en Li introduite.

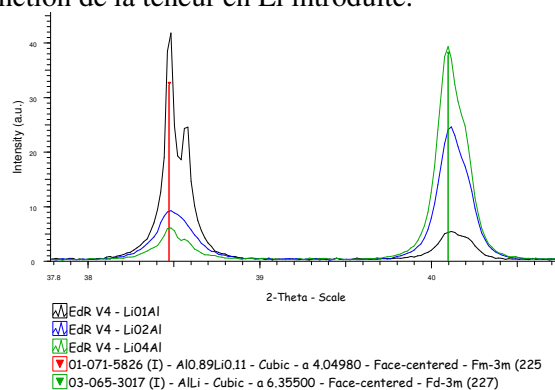


Figure 1 : Spectre DRX des alliages formés

L'analyse post-mortem des échantillons lithiés montre que les morceaux d'aluminium lithié ont conservé leur intégrité mécanique même pour $x=0,4$. Des tests de stabilité dans le temps du potentiel ont été menés en mesurant le potentiel de l'alliage face au lithium (Figure 2). On observe, après une période pendant laquelle le potentiel se stabilise, une stabilité du potentiel sur plus de 4000h.

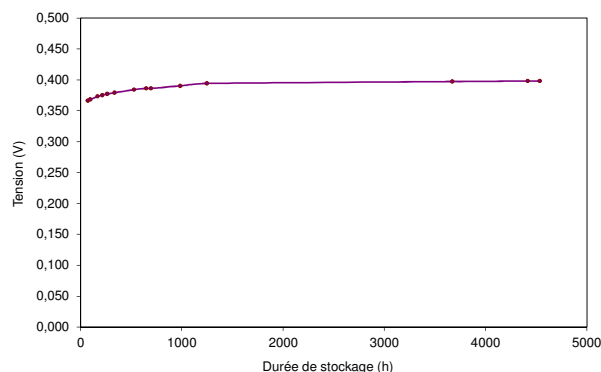
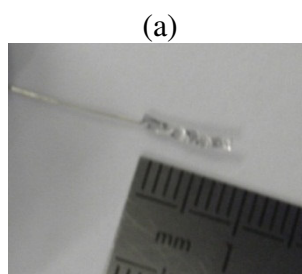


Figure 2 : Stabilité du potentiel de l'alliage à 25°C
(Mise au potentiel par chronopotentiométrie : 20000s à 308 μA / 0,2mA/cm²)

Nous avons développé une électrode de référence de format intégrable dans un élément lithium-ion en sachet souple. Elle est constituée d'un fil de nickel ($\Phi = 250\mu\text{m}$) comme collecteur de courant et d'un fil d'aluminium ($\Phi = 580\mu\text{m}$) constituant, après une étape de "fonctionnalisation", réalisée *in-situ*, l'électrode de référence $\text{Li}_x\text{Al}/\text{Al}$. Les deux fils sont écrasés sous pression et soudés par ultrasons. Nous avons intégré cette électrode de référence à l'intérieur de l'empilement dans un élément lithium-ion Graphite/ $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$. La fonctionnalisation s'est faite par chronopotentiométrie (taux de lithium $x=0,2$). L'élément a été caractérisé après 2 mois et 7 mois de stockage calendaire à 10°C. On constate que la mesure en potentiel, suivie lors des cycles de charge/décharge est toujours obtenue, sans dérive, confirmant la très bonne stabilité dans le temps du potentiel de l'électrode de référence. Des tests de cyclage à 20°C sont en cours et permettront de déterminer la durée de stabilité du potentiel la mesure de potentiel par la dérive des valeurs de potentiels.



(b)

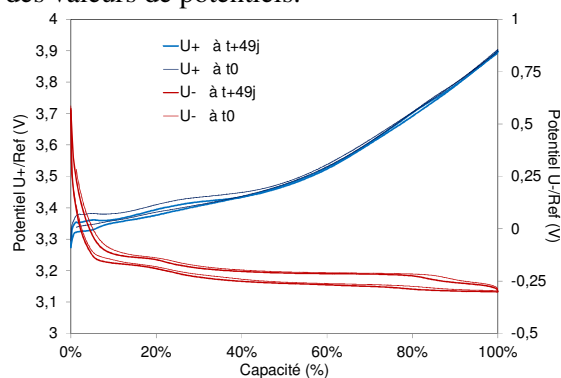


Figure 3 : (a) Photo de l'électrode de référence, (b) Potentiels positif et négatif d'un élément Li-Ion instrumenté (après "fonctionnalisation" et après stockage à froid)

Un effort de miniaturisation et une modification de la géométrie de l'électrode restent cependant nécessaires pour obtenir des spectres d'impédance sans distorsion. La miniaturisation permettra également de limiter la quantité de lithium utilisée pour sa "fonctionnalisation".

Références :

- (1) M.-S.Wu, P.-C. J. Chiang, and J.-C. Lin, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A47.
- (2) J. Zhou, P. H. L. Notten, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) A2173
- (3) F. La Mantia, C.D. Wessells, H.D. Deshazer, Yi Cui, *Electrochem. Comm.* 31 (2013) 141.
- (4) M. Dollé, F. Orsini, A. S. Gozdz, and J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) A851.
- (5) J. Gómez-Cámer, P. Novák, *Electrochem. Comm.* 34 (2013) 208.
- (6) I.G. Kiseleva, L.A. Alekseeva, A.V. Chekavtsev, P.I. Petukhova, *Soviet Electrochemistry* 18 (1982) 114.
- (7) Y. Hamon, T. Brousse, F. Jousse, P. Topart, P. Buvat, D.M. Schleich, *J. Power sources* 97-98 (2001) 185.

P. 9

Etude de l'interface TiSnSb/Electrolyte dans une batterie Li-ion : Impact de la formulation de l'électrolyte sur les performances, la tenue au cyclage et la nature de la SEI.

Wanjie. Zhang^{a,b}, Fouad. Ghamouss^a, Adrien. Mery^a, Daniel Lemordant^a, Ali Darwiche^b,
Laure. Monconduit^b, Rémi Dedryvère^c, Hervé. Martinez^c

^a PCM2E, Université F. Rabelais, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

^b IPREM-ECP CNRS UMR 5254, Université de Pau, Hélioparc Pau Pyrénées, 2 av. Pierre Angot,
64053 Pau Cedex 9, France

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

Si les composés d'intercalation se sont imposés ces deux dernières décennies dans les batteries Li-ion, la recherche ces dernières années de matériaux d'anodes présentant des capacités de stockage et des cinétiques de charge/décharge plus importantes que l'anode traditionnel en graphite a conduit au développement de nouveaux matériaux d'anodes. Ces nouvelles anodes sont capables de former électrochimiquement des alliages avec le lithium et présentent des capacités plus importantes. A titre d'exemple, la capacité théorique obtenue à partir de ces réactions est de 3590 mAh/g pour le silicium par rapport à 372 mAh/g pour le graphite classiquement utilisé dans les batteries Li-ion. Néanmoins, la variation de volume très importante associée au processus d'alliage est considérée comme le principal inconvénient de ce type de matériaux, même si des stratégies visant la formulation des électrodes (modification des rapports de matière active, additif conducteur, liant polymère...) a permis d'en limiter les conséquences. Dans le même cadre, les oxydes et sulfures de métaux de transition peuvent être utilisés comme matériaux dits de conversion, matériaux qui réagissent avec le lithium suivant un mécanisme différent d'une insertion classique. Le composé binaire M_aX_b (M = métal de transition, X = anion) se transforme en une électrode composite de nano particules métalliques incluses dans une matrice Li_nX (n = degré d'oxydation formel de l'anion) lors de la lithiation. La formule générale de la réaction de conversion est telle que $M_aX_b + (b.n) Li \rightarrow aM + b Li_nX$. Ces matériaux présentent l'avantage de pouvoir échanger un nombre d'ions Li plus importants que les matériaux d'insertion du fait de la réduction complète du métal de transition.

Ce travail a pour objectif de déterminer et de comprendre le rôle des interfaces entre un nouveau matériau de conversion (TiSnSb), récemment développé par l'équipe du Dr. L. Monconduit (1) et utilisé comme électrode négative, et les électrolytes (2-3). Différents types d'électrolytes ont été utilisées, dans différentes conditions, l'objectif étant naturellement d'améliorer les performances électrochimiques du matériau de la négative. Nous allons ainsi présenter nos résultats relatifs à l'impact de la nature et la formulation d'électrolytes sur les performances du TiSnSb. Des formulations à base d'un solvant de type alkyle carbonate à celles contenant un mélange de plusieurs alkyles carbonates en passant par des formulations à base de liquide ionique, ces électrolytes et leurs comportement vis-à-vis du TiSnSb seront étudiés et discutés sur la base des résultats électrochimiques (cyclage galvanostatique,

voltamétrie cyclique, pertes irréversibles, impédance électrochimique). La nature et la composition chimique des couches de passivation formées sur l'électrode dans ces différentes formulations seront également présentées et discutées sur la base des résultats XPS. Nous allons ainsi montrer l'impact significatif de la composition de l'électrolyte sur la nature de l'interface électrode/électrolyte, sur la SEI ainsi que sur les performances en particulier la tenue au cyclage des électrodes TiSnSb.

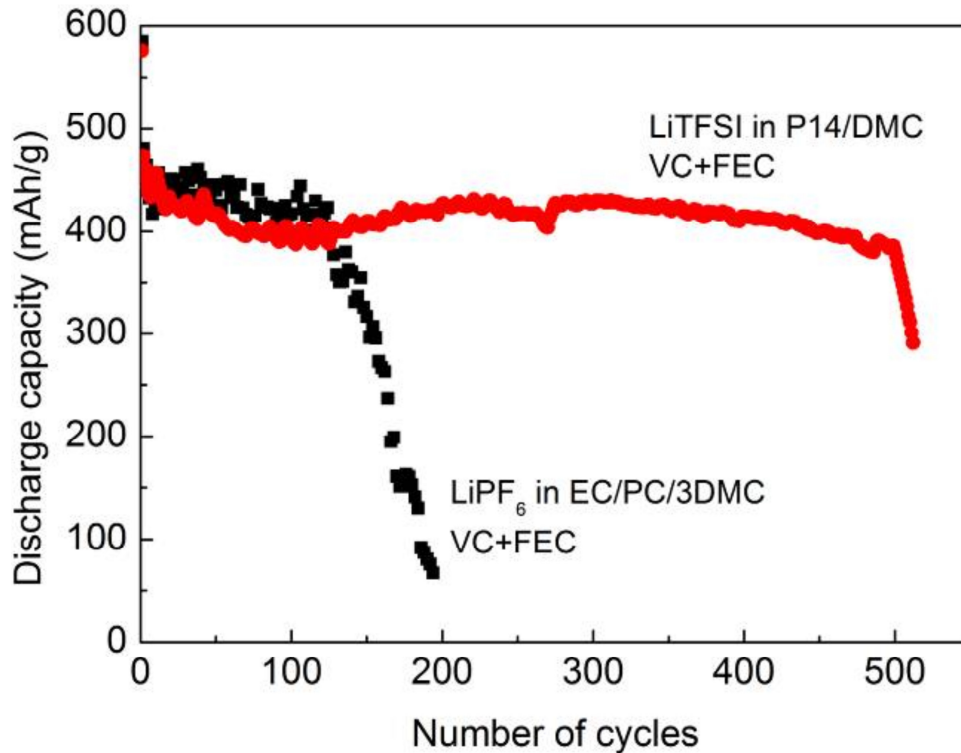


Figure 1: comparaison de la stabilité au cyclage d'une électrode TiSnSb à 4C dans un électrolyte ternaire à base d'alkyles carbonates et en présence d'additifs avec celle obtenue dans un électrolyte binaire à base de N-butyl-N-méthyl-pyrrolidinium bis(trifluorométhanesulfonyl)imide (P14).

Références :

- 1) M. T. Sougrati, J. Fullenwarth, A. Debenedetti, B. Fraisse, J. C. Jumas, L. Monconduit, *J. Mater. Chem.* 21 (2011) 10069.
- 2) C. Marino, A. Darwiche, N. Dupré, H. A. Wilhelm, B. Lestriez, H. Martinez, R. Dedryvère, W. Zhang, F. Ghamouss, D. Lemordant, L. Monconduit, *J. Phys. Chem. C* 117 (2013) 19302.
- 3) W. Zhang, F. Ghamouss, A. Darwiche, L. Monconduit, D. Lemordant, R. Dedryvère, H. Martinez, *J. Power Sources* 268 (2014) 645.

P. 10

Etude de l'interface électrode/électrolyte dans des batteries 5V Graphite/ LiNi_xMn_{2-x}O₄ (x=0.4,0.5) : Rôle de l'additif dans l'électrolyte

Jesùs Santos- Peña^{a,b}, Matthieu Le Digabel^b

^a Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (EA 6299)
Université François Rabelais, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

^b CEA/DAM, Le Ripault, F-37260, Monts, France

Les batteries à ions lithium (LIB) constituent les dispositifs de plus forte densité d'énergie sur le marché actuel et font l'objet d'un développement formidable. Cette densité d'énergie est due à la combinaison d'un fort potentiel associé aux ions lithium et à une faible masse moléculaire des matériaux composant la batterie. Ce potentiel reste quand même limité par l'électrolyte dont le domaine de stabilité électrochimique dépend fortement de sa composition (traditionnellement des mélanges d'alkylcarbonates. Ceci est un problème majeur dans le développement des LIB car l'instabilité de l'électrolyte pendant les cycles de charge/décharge peuvent aussi conduire à des dégazages et emballements thermiques dans la batterie qui mènent finalement à des explosions. Une approche possible à cette problématique est la formulation d'électrolytes à partir de solvants plus stables chimiquement et électrochimiquement comme les liquides ioniques. Néanmoins, le plus souvent l'addition d'une espèce chimique, dans une faible concentration (entre 0.25 et 5% en masse) peut assurer une amélioration des propriétés de l'électrolyte par stabilisation de l'interface électrode/électrolyte. En effet, l'additif peut s'oxyder (pendant la charge, sur l'électrode positive) ou se réduire (pendant la charge, sur l'électrode négative) et former une couche superficielle conductrice des ions lithium mais qui est électroniquement isolante. Cette interface assure ainsi le transport des ions lithium mais empêche aux principaux composants de l'électrolyte de continuer à s'oxyder ou se réduire et limite les effets néfastes sur le cyclage. Malheureusement cette interface est souvent instable sur les électrodes actuelles, se dissolvant ou se décomposant en fonction du potentiel ou de l'étape du cyclage.

La spinelle LiNi_xMn_{2-x}O₄ (x=0.4,0.5) (couramment appelée LNMO) est d'intérêt car son potentiel de travail est proche des 5V vs Li/Li⁺ et donc, représente une des électrodes de plus forte densité d'énergie connues. En fonction de la teneur en nickel, les ions manganèse se trouvent dans un état formel d'oxydation de +4 (pour x=0.5) ou mixte +3,+4 (pour x=0.4). Pour le premier cas, les ions électroactifs dans le matériau sont les ions Ni²⁺ qui s'oxydent sur deux plateaux autour de 4.8 et 4.9V. Ce potentiel étant extrêmement oxydant, une batterie avec cette spinelle et un électrolyte classique présente de fortes pertes de capacité lors du cyclage.

Lee et al. [1] ont été parmi les premiers rapporteurs à étudier l'effet positif de l'anhydride succinique ajouté à 1M LiPF₆ (EC/EMC 1/1) dans les performances des demi-cellules Li/Graphite mais aussi dans de cellules complètes Graphite/LNMO (x=0.5) et Graphite/LiCoO₂. L'anhydride se réduit vers 1.11V vs Li/Li⁺ sur le graphite et assure une interface stable thermiquement qui limite la quantité de gaz dégagé si on stocke la cellule à 60°C.

Passerini et al. [2] ont abordé la caractérisation de la couche superficielle formée sur le LNMO ($x=0.4$). Ces auteurs ont déterminé par spectroscopie XPS une épaisseur inférieure de la couche quand l'anhydride succinique est ajouté à un électrolyte 1M LiPF₆ (EC/DMC 1/1). Ils concluent que l'additif diminue la décomposition de l'électrolyte par formation de cette couche. Ces auteurs identifient une composition avantageuse de la couche superficielle riche en fluorophosphates mais pauvre en LiF, augmentant ainsi sa conductivité. En revanche, la teneur relative de carbonates organiques/inorganiques dépend de la concentration d'anhydride dans l'électrolyte.

Un additif similaire, l'anhydride glutarique, a été aussi utilisé dans de cellules complètes Li₄Ti₅O₁₂/LNMO ($x=0.4$) avec 1M LiPF₆ (EC/PC/DMC 1/1/3) [3]. D'après la combinaison de la technique de XPS et de spectroscopie d'impédance électrochimique, la décomposition de l'additif conduit à des couches superficielles très épaisses mais avec une bonne conductivité ionique.

Dans cette communication, nous essayons de comprendre l'effet de l'anhydride succinique a sur les performances des spinelles LiNi_xMn_{2-x}O₄ ($x=0.4,0.5$) par le biais de la spectroscopie d'impédance électrochimique. La spectroscopie d'impédance permet l'observation *in situ* des phénomènes interfaciales et reste indépendante de traitements postérieurs, comme le lavage des électrodes, qui conduit à la disparition de certaines espèces présentes à leurs surfaces et qui peuvent être indispensables pour la compréhension des performances. Les matériaux ont été synthétisés par une voie sol-gel adaptée de la méthode de Pecchini. Les études sont focalisées sur les interfaces électrode/électrolyte formées en présence ou en absence de l'additif à différents états de charge/décharge et différentes configurations (demi-cellules à lithium ou piles complètes). Des études de DSC pour relier la stabilité des électrodes positives avec celle de la couche formée seront aussi présentées.

Références :

- [1] H. Lee, S. Choi, S. Choi, H.-J. Kim, Y. Choi, S. Yoon, J.-J. Cho, *Electrochem. Comm.* 9 (2007) 801
- [2] V. Tarnopolskiy, J. Kalhoff, M. Nádherná, D. Bresser, L. Picard, F. Fabre, M. Rey, S. Passerini, *J. Power Sourc.* 236 (2013) 3.
- [3] N. Dupré, H. Bouayad, Z. Wang, R. Dedryvère, D. Foix, S. Franger, J.-F. Martin, L. Boutafa, S. Patoux, D. Gonbeau, D. Guyomard, *J. Phys. Chem. C* 118 (2014) 4634.

P. 11

**PROTECTION DE MATERIAUX D'ELECTRODE POSITIVE A HAUT
POTENTIEL POUR DES BATTERIES LI-ION A HAUTE DENSITE
D'ENERGIE**

Philippe Dumaz^{a,b}, Cécile Rossignol^a, Arnaud Mantoux^b, Anass Benayad^c, Elisabeth Djurado^a, Renaud Bouchet^a

^a LEPMI, 1130 rue de la piscine, BP 75, F-38402 Saint-Martin d'Hères

^b SIMaP, 1130 rue de la Piscine, BP 75, F-38402 Saint-Martin d'Hères

^c CEA, Centre de Grenoble, 17 rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9

Afin d'augmenter la densité d'énergie des batteries lithium-ion, une solution prometteuse consiste à utiliser des matériaux de positive à haut potentiel (4,5 à 5,2 V vs Li⁺/Li) [1]. Cependant, ce potentiel de fonctionnement est situé largement au-dessus du domaine de stabilité des électrolytes conventionnels. Leur dégradation à la surface du matériau de positive provoque une diminution du rendement faradique et une chute rapide de la quantité d'énergie stockée. Une des stratégies proposée par la communauté scientifique [2] est de déposer une couche protectrice d'oxyde nanométrique afin de limiter la réactivité interfaciale. De nombreuses questions fondamentales, portant sur les mécanismes de protection d'une telle couche ultra-mince (épaisseur < 5nm), restent ouvertes. Afin de mieux comprendre les phénomènes mis en jeu, il est nécessaire d'étudier des matériaux d'électrode modèles, c'est-à-dire exempt de liants et de carbone.

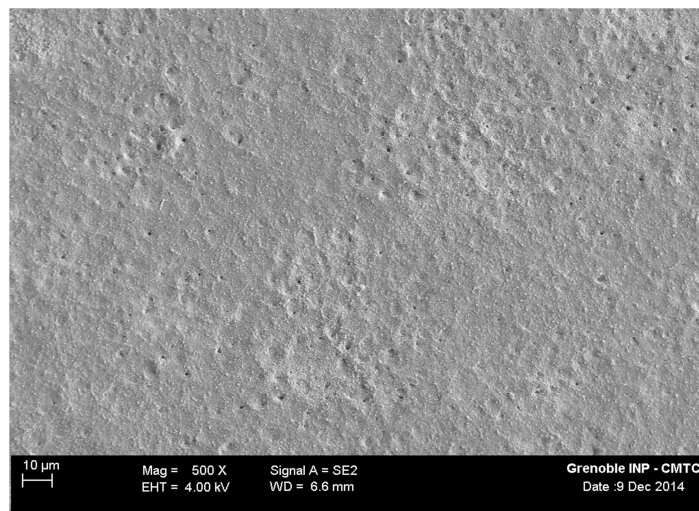


Fig. 1. Image MEB d'un échantillon de LiCoPO₄ obtenu par ESD.

Cette étude porte sur la préparation de films minces de LiCoPO₄ par le procédé d'atomisation électrostatique (ESD) [3]. L'ESD permet de déposer des couches à basse température (< 400 °C) avec une excellente adhérence, et avec des épaisseurs et des microstructures variées.

Les conditions de dépôt ont été optimisées afin d'obtenir des couches minces de LiCoPO_4 avec une microstructure dense (Fig. 1). La phase LiCoPO_4 est confirmée par DRX, ainsi qu'une impureté de Li_3PO_4

Le comportement électrochimique du matériau LiCoPO_4 a été étudié selon son épaisseur et sa morphologie, dans un système de demi-pile avec un électrolyte standard (LP30) et le lithium comme référence. Les capacités spécifiques obtenues à la première décharge varient en fonction du temps de dépôt pour atteindre un maximum de 96 mA.h/g soit 58% de la capacité théorique. Le matériau subit une perte de capacité extrêmement rapide (Fig. 2) quel que soit l'épaisseur.

Un dépôt d'alumine de quelques nanomètres a été réalisé par ALD sur le dépôt le plus performant. La capacité obtenue à la 1^{ère} décharge est légèrement inférieure à celle obtenue pour le dépôt sans couche protectrice. Par contre ce film d'alumine a permis de limiter la chute de capacité au cours du cyclage.

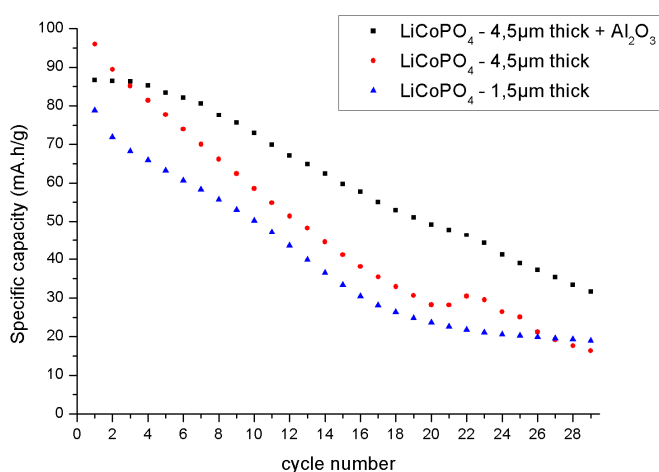


Fig. 2. Comportement électrochimique de LiCoPO_4 de différentes épaisseurs et protégé par ALD

Des analyses XPS ont été menées sur le matériau afin de suivre l'état d'oxydation du cobalt à différent stade de charge/décharge. Ces analyses ont également permis de suivre l'accumulation de produits de dégradation de l'électrolyte ainsi que d'émettre des hypothèses quant au rôle de la couche protectrice d'alumine sur l'interface de ces systèmes.

- [1] Nanotechnology for Sustainable Energy; Hu, Y., et al.; ACS Symposium Series; American Chemical Society: Washington, DC, 2013
- [2] Ultrathin Coatings on Nano- LiCoO_2 for Li-Ion Vehicular Applications
Isaac D. Scott, Yoon Seok Jung - Nano Lett. 2011, 11 (2), pp 414–418
- [3] C. Chen, Thin-Film Components for Lithium-Ion Batteries, Ph.D. Thesis, Delft University of Technology, 1998

P. 12

Sécurité des batteries par capteurs acoustiques

Mélanie Alias¹, Florence Degret^{1,2}, Nicolas Guillet¹, Clément Primot¹, Sébastien Duménil¹, Romain Tessard¹, Sylvain Lespinats¹, Pierre-Xavier Thivel²

¹CEA/Liten/DTS, 1130, avenue du Lac Léman, BP 332, 73377 Le Bourget du Lac

²LEPMI Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces, UMR 5279 CNRS – Grenoble INP – Université de Savoie – Université Joseph Fourier

Le dysfonctionnement d'une cellule peut générer une élévation de température et agir comme le déclencheur d'une cascade d'évènements incontrôlés jusqu'à explosion de la batterie. La mesure de température est généralement effectuée sur la surface d'une ou plusieurs cellules judicieusement choisies au niveau du pack. Toutefois, cette température de peau ne reflète en rien la température interne réelle de l'élément et représente donc une mesure « retardée » de l'emballement thermique potentiel. De la même manière, les capteurs de gaz ou de fumée détectent des émanations issues de la décomposition de l'électrolyte. Cette détection elle aussi peut s'avérer tardive au regard du dysfonctionnement de la batterie. Dans ce contexte, nous proposons d'intégrer la mesure d'émission acoustique dans la gestion de la batterie de manière complémentaire aux indicateurs actuels (Courant, Tension, Température) afin de détecter un dysfonctionnement majeur de manière précoce.

L'émission acoustique (EA) permet de détecter et localiser le relâchement de contraintes produites par des sollicitations mécaniques quelconques. Dans le domaine des batteries, la technique a été utilisée pour caractériser des phénomènes d'absorption d'hydrogène^{i,ii,iii}, décrépitation^{iv,v,vi} de d'intercalation^{vii} et formation de couche de passivation^{viii}.

A ce jour, on peut remarquer que la plupart des études publiées concernent des phénomènes distincts, isolés et bien contrôlés. Nous proposons donc de soumettre des batteries lithium-ion à des essais abusifs tels que l'emballement thermique, la surcharge et le court-circuit afin de générer des phénomènes incontrôlables détectés par des signaux acoustiques prédictifs.

La figure suivante présente le suivi de l'émission acoustique et de la température lors d'un essai en court-circuit sur un élément de 16 Ah, réalisé au CEA-Ripault. Au bout de 30 secondes, l'évènement de la batterie a rompu et l'électrolyte sous pression a fui à l'extérieur par jet. La température de peau est alors de 42 °C et continue à augmenter après la sortie d'électrolyte jusqu'à 110 °C. La mesure de température n'est donc ici pas pertinente pour prédire un fonctionnement anormal.

En revanche, la mesure d'émission acoustique a rapidement permis de détecter l'émission d'un très grand nombre d'ondes sonores. Le cumul des évènements acoustiques augmente fortement jusqu'à atteindre la limite de saturation d'acquisition de notre système. L'augmentation alarmante des signaux acoustiques montre l'intérêt de la technique d'un point de vue de la prévention des risques d'explosion de la batterie.

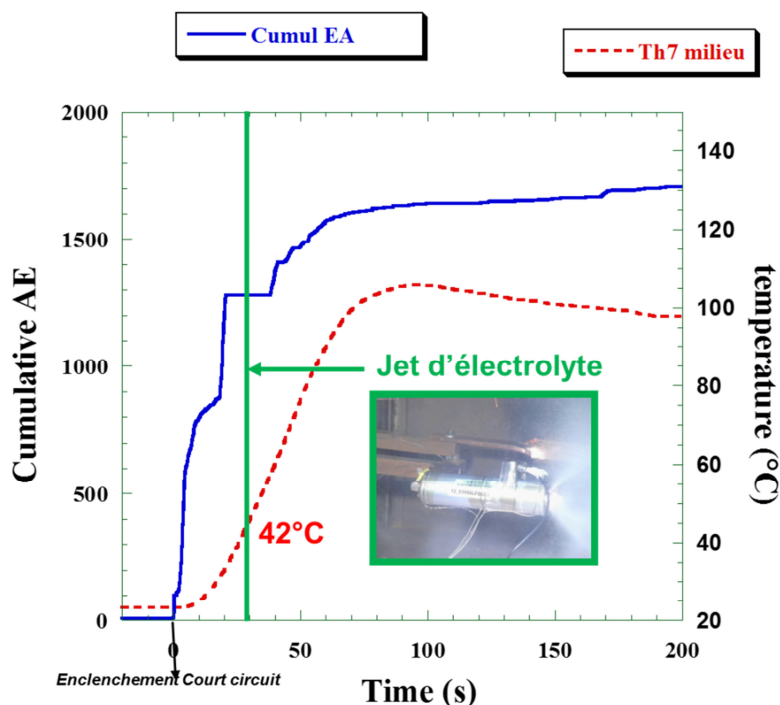


Figure 1 : Suivi dans le temps du cumul de l'émission acoustique (bleu) et de la température (rouge) lors d'un court-circuit.

Nous présenterons également des études réalisées sur deux autres modes d'essais abusifs : au cours de la surcharge d'une batterie et dans le cas d'un emballement thermique (échauffement externe). L'ensemble des résultats obtenus confortent l'intérêt de la technique d'émission acoustique pour la détection des signes avant-coureurs de phénomènes destructeurs. Il est ainsi possible de prévenir ces risques et améliorer la sécurité des batteries lithium-ion.

Références :

- (i) H. Inoue, R. Tsuzuki, S. Nohara, C. Iwakura, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (11) (2006) A504.
- (ii) S. Didier-Laurent, H. Idrissi, L. Rou, *J. Power Sources*, 179 (2008) 412.
- (iii) H. Inoue, R. Tsuzuki, S. Nohara, C. Iwakura, *J. Alloys and Compounds*, 446–447 (2007) 681.
- (iv) A. Etienne, H. Idrissi, L. Rou, *J. Power Sources*, 196 (2011) 5168-5173.
- (v) K. Rhodes, M. Kirkham, R. Meisner, C.M. Parish, N. Dudney, *Rev. Sci. Instrum.* 82, 075107 (2011)
- (vi) M. Alias, M. Boinet, F. Lecras, T. Brousse, (2008) Séville ; Composés à base de silicium ultra-divisé pour électrodes négatives d'accumulateur lithium ion, M. Alias, thèse de l'Université of Nantes (2008)
- (vii) T. Ohzuku, N. Matoba, K. Sawai, *J. Power Sources*, 97-98 (2001) 73-77
- (viii) N. Kircheva, S. Genies, D. Brun-Bruissson, P-X Thivel, *J. Electrochem. Soc.*, 159 (1) (2012) , A18-A25

P. 13

Emission Acoustique : Indicateurs d'état des batteries lithium ion

Florence Degret^{1,2}, Mélanie Alias¹, Nicolas Guillet¹, Sylvain Lespinats¹, Pierre-Xavier Thivel²

¹CEA/Liten/DTS, 1130, avenue du Lac Léman, BP 332, 73377 Le Bourget du Lac

²Univ. Grenoble Alpes & CNRS, LEPMI, F-38000 Grenoble, France

L'émission acoustique (EA) se définit comme étant « un phénomène de création d'ondes élastiques transitoires, résultant de micro-déplacements locaux internes à un matériau ». La technique d'EA permet la détection et la localisation des endommagements évolutifs sous l'action d'une sollicitation mécanique quelconque. Plusieurs études ont montré la potentialité de la technique dans le domaine du stockage et de la conversion de l'énergie: l'insertion de cations métalliques dans des matériaux d'intercalation de type lamellaire (graphite) [1], spinelle (Li/MnO₂) [2], suivi du comportement d'électrodes NiMH [3], le changement structurel des matériaux de conversion [4], étude des mécanismes de décrépitation dans les électrodes MgNi et LaNi₅ [5]. Actuellement, des études sont également menées afin de modéliser la propagation des ondes acoustiques dans des batteries Li-ions [6].

Les études collaboratives menées entre le LEPMI et CEA-LITEN ont montré la pertinence des indicateurs acoustiques pour suivre *operando* l'état de fonctionnement d'une batterie.

Précédemment, suite à l'étude d'accumulateurs lithium-ion commerciaux 18650 cylindrique de chimie NMC/Graphite (C_{nom} : 2.6Ah), une corrélation avait été constatée entre le nombre d'évènements acoustiques détectés, le régime de cyclage imposé à la batterie et son état de vieillissement, comme présenté sur la *Figure 10*.

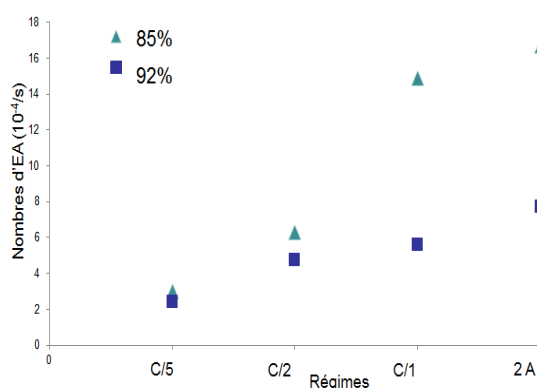


Figure 10: Relation entre le nombre d'activité acoustique en fonction du régime de cyclage et à deux états de vieillissement pour un élément NMC/G cylindrique (2.6Ah)

Afin d'aller plus loin dans la caractérisation et la compréhension des phénomènes liés à ces émissions acoustiques, des accumulateurs neufs ont été cyclés suivant une charge standard et des décharges à des régimes différents (*Figure 11*).

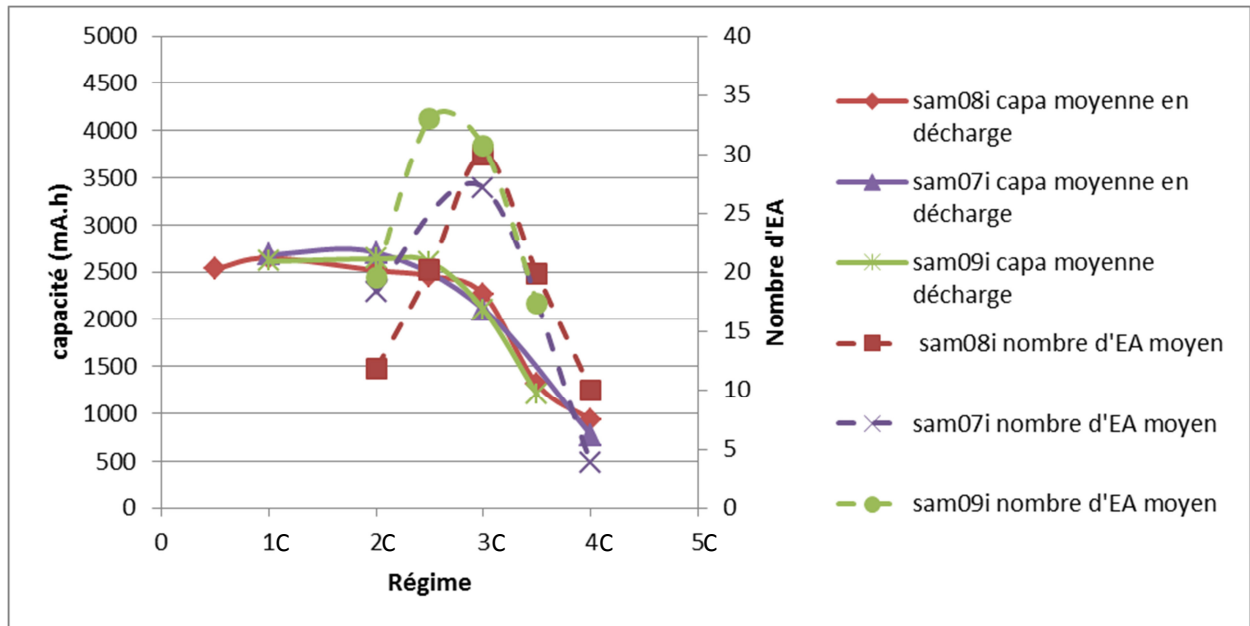


Figure 11 : Capacité et nombre de coups en fonction du régime de décharge pour des éléments NMC/G cylindrique (2.6Ah)

Une augmentation importante de l'émission acoustique jusqu'au régime de décharge de 3C a été observée, en cohérence avec les résultats précédemment obtenus, puis un effondrement du nombre de salves détectées, en parallèle de la capacité, est mesuré. Ceci peut venir en confirmation des hypothèses précédentes, à savoir que les salves acoustiques témoignent du stress mécanique appliqué aux matériaux actifs de l'électrode positive (ces phénomènes n'étant pas détectés dans le cas d'autres technologies à électrode négative de graphite) lors de sa lithiation [7]. A régime trop élevé, les ions lithium n'ont plus le temps de s'insérer, ce qui expliquerait la chute de capacité accompagnée de la chute de l'émission acoustique. L'ajout d'un suivi en température, l'étude de l'influence du régime en charge et la comparaison des différentes signatures acoustiques, devrait apporter de nouveaux éclairages.

[1] Direct evidence on anomalous expansion of graphite – negative electrodes on first charge by dilatometry, T. Ohzuku, N. Matoba, K. Sawai, J. Power Sources, 97-98 (2001) 73-77

[2] Monitoring of particle fracture by acoustic emission during charge and discharge of Li/MnO₂ cells, T. Ohzuku, H. Tumura, K. Sawai, J. Electrochem. Soc., 144 (1997) 3496-3500

[3] Novel cell design for combined in situ acoustic emission and x-ray diffraction study during electrochemical cycling of batteries, K. Rhodes, M. Kirkham, R. Meisner, C.M. Parish, N. Dudney, Rev. Sci. Instrum. 82, 075107 (2011)

[4] Direct evidence of morphological changes in conversion type electrodes in Li-ion battery by acoustic emission, C. Villeveille; M. Boinet; L. Monconduit, Electrochim. Acta, Vol 12, Issue 10, 1136-1139 (2010)

[5] On the deprecation mechanism of MgNi and LaNi₅-based electrodes studied by in-situ acoustic emission, A Etienne, H. Idrissi, L. Roue, J. Power Sources, 196 (2011) 5168-5173.

[6] Mechano-Electrochemical Model for Acoustic Emission Characterization in Intercalation Electrodes, Barai, P., Mukherjee, P. P., Journal of The Electrochemical Society, 161(2014), F3123-F3136.

[7] Electrochemical characterization and post-mortem analysis of aged LiMn₂O₄-Li (Ni_{0.5} Mn_{0.3} Co_{0.2}) O₂ graphite lithium ion batteries. Part I: Cycle aging. Stiaszny, B., Ziegler, J. C., Krauß, E. E., Schmidt, J. P., & Ivers-Tiffée, E. (2014) Journal of Power Sources, 251, 439-450.

P. 14

Insertion-greffage de fluorènes phosphonates dans des hydroxydes lamellaires magnétiques de cobalt et de cuivre.

Quentin Evrard^a, Sylvie Hernot^b, Émilie Delahaye^a, Paul-Alain Jaffrès^b, Pierre Rabu^a,
Guillaume Rogez^{a*}

^a Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg
23 rue du Loess, BP 43, 67034 Strasbourg cedex 2

^b Laboratoire de Chimie Électrochimie Moléculaires et Chimie Analytique 3 rue des Archives, CS
93837, 29238 Brest cedex

Les hydroxydes lamellaires magnétiques ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{A})$ et $\text{Co}_2(\text{OH})_3(\text{A})$, A^- = anion échangeable) sont des structures inorganiques connues pour leurs capacités d'échange.¹ Cette capacité d'échange anionique fait des hydroxydes lamellaires d'excellent candidats pour l'obtention de matériaux hybrides aux propriétés multiples.²⁻⁵ L'objectif est ici d'ajouter aux propriétés magnétiques de la matrice inorganique une composante fluorescente en y insérant des molécules dérivées de fluorène. Afin de faciliter l'insertion de ces molécules dans l'espace interlamellaire nous avons choisi la méthode de préinsertion de longues chaînes alkyle sulfonate afin d'élargir l'espace interlamellaire et d'augmenter son hydrophobicité (figure 1).²

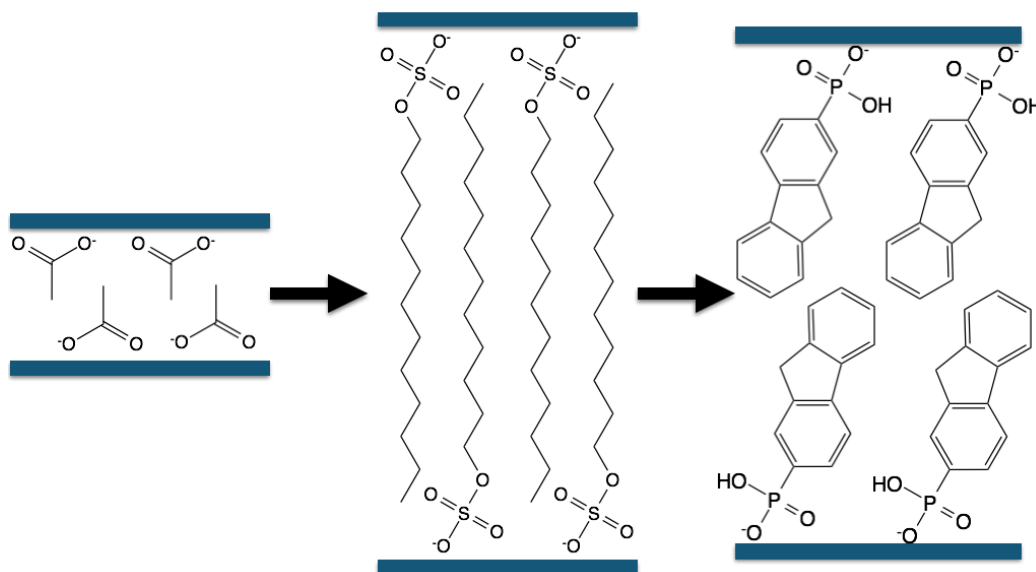


Figure 1 : Schéma de la méthode de fonctionnalisation des hydroxydes lamellaires.

Grâce à cette méthode nous avons réussi à insérer des molécules dérivées de fluorène diméthylé avec des fonctions d'accroche phosphonates dans des hydroxydes de cuivre et de cobalt. Les diffractogrammes obtenus (figure 2) nous indiquent une distance interlamellaire de l'ordre de 21 Å en accord avec la taille des molécules greffées.

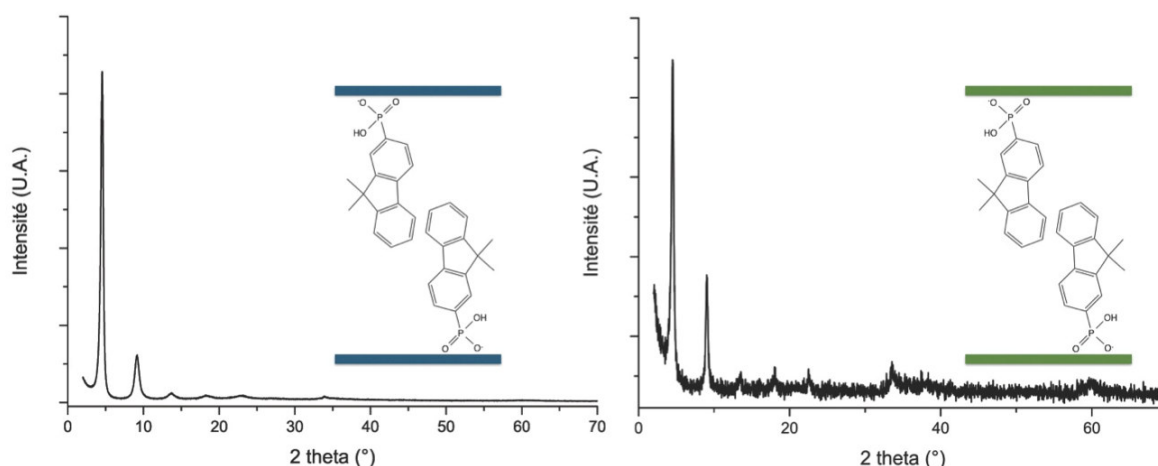


Figure 2 : Diffractogrammes des hybrides à base d'hydroxyde de cuivre (à gauche) et d'hydroxyde de cobalt (à droite) obtenus avec le fluorène diméthylé.

Ces résultats préliminaires montrent qu'il est possible de greffer des phosphonates relativement encombrés dans l'espace interlamellaire, ce qui n'avait pas été exploré jusqu'à présent. Ceci ouvre la voie à l'insertion de molécules plus complexes et apportant d'autres fonctionnalités. L'étude des propriétés magnétiques et optiques est actuellement en cours.

Références :

- (1) G. Rogez, C. Massobrio, P. Rabu, M. Drillon, *Chemical Society Reviews* 40 (2011) 1031
- (2) É. Delahaye, S. Eyele-Mezui, J.-F. Bardeau, C. Leuvrey, L. Mager, P. Rabu, G. Rogez, *Journal of Materials Chemistry* 19 (2009) 6106.
- (3) A. Demessence, A. Yassar, G. Rogez, L. Miozzo, S. De Brion, P. Rabu, *Journal of Materials Chemistry* 20 (2010) 9401.
- (4) R. Bourzami, S. Eyele-Mezui, É. Delahaye, M. Drillon, P. Rabu, N. Parizel, S. Choua, P. Turek, G. Rogez, *Inorganic chemistry* 53 (2014) 1184.
- (5) J. Demel, P. Kubát, I. Jirka, P. Kovář, M. Pospíšil, K. Lang, *The Journal of Physical Chemistry C* 114 (2010) 16321.

P. 15

Performance et mécanisme de lithiation/délithiation de SnSb, électrode négative pour batterie Li-ion

Philippe Antitomaso^a, Françoise Morato^a, Ali Darwiche, Moulay Tahar Sougrati^{a,b},
Laure Monconduit^{a,b}

^a Institut Charles Gerhardt de Montpellier (UMR 5253 CNRS Unité Montpellier)
Equipe Agrégats Interfaces Matériaux pour l'Energie, 2 place Eugène Bataillon – CC1502 –
34095 Montpellier cedex 5

^b Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (FR3459)

Dans la quête de matériaux d'électrodes pour batteries Li-ion, présentant de fortes capacités, l'étain et l'antimoine sont des éléments très intéressants puisque capables de former des alliages fortement lithiés (Li_7Sn_2 et Li_3Sb), à l'origine de fortes capacités. Individuellement pourtant ils ne présentent que de faibles cyclabilités par rapport au Li, à corréler à de forts changements volumiques lors de la lithiation/délithiation.

Notre intérêt s'est porté sur SnSb qui comporte ces deux éléments actifs vis-à-vis du lithium, de capacité théorique 825 mAh/g. La courbe galvanostatique de SnSb/Li (figure1) présente différents plateaux de potentiel correspondant à la lithiation successive de Sb, puis Sn. Cette chronologie de lithiation permet lors de la décharge que l'expansion volumique produite par la transformation $\text{Sb} \rightarrow \text{Li}_3\text{Sb}$ à 0.8V soit partiellement accommodée par Sn qui ne se lithie qu'à plus bas potentiel ($0 < U < 0.5\text{V}$), permettant ainsi une amélioration du maintien de la capacité en cyclage. Pourtant les propriétés de cyclage décrites dans la littérature restent très limitées.¹ Par ailleurs le mécanisme électrochimique n'a été que brièvement abordé dans l'état de l'art.²

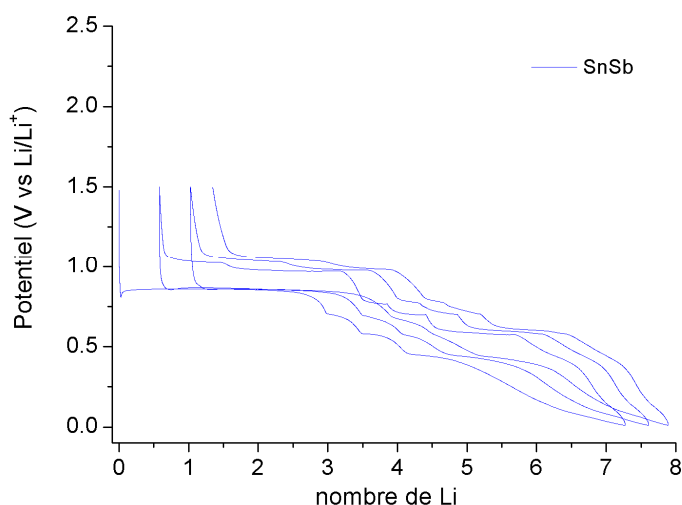


Figure 1 : Courbe galvanostatique d'une électrode SnSb vs lithium cyclée en C/2 entre 0.01V et 1.5V.

Nous avons décidé de revisiter cette électrode négative i) pour en améliorer les performances électrochimiques en utilisant la formulation d'électrode à base de carboxyméthyl cellulose qui a récemment montré tout son intérêt pour améliorer la cyclabilité des phases intermétalliques^{3,4} et ii) pour en déterminer les mécanismes électrochimiques par des analyses *operando* en diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer de ¹¹⁹Sn.

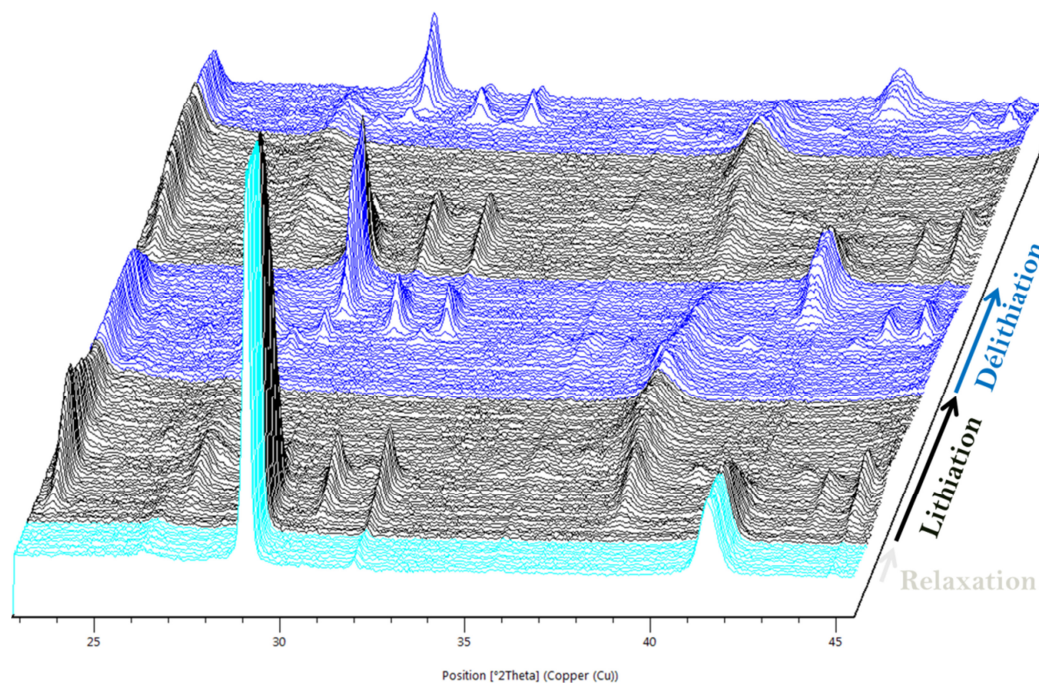


Figure 2 : DRX *operando* de l'électrode SnSb vs lithium.

Après la description de la préparation d'électrodes à base de SnSb, nous présenterons les performances électrochimiques de cette électrode à différents régimes de cyclage. Une capacité comprise entre 500 et 700 mAh/g (selon le courant) peut être maintenue sur plus de 100 cycles. Le mécanisme sera ensuite discuté à partir des analyses *operando* DRX (figure 2) et Mössbauer qui montrent en décharge la formation successive i) de l'alliage Li₃Sb et de Sn et 2) des différents alliages Li_xSn. En charge ces processus sont réversibles et SnSb est reformé.

Remerciements à l'entreprise Total/Hutchinson et à l'ADEME pour le financement de la thèse de P.A..

1. Fan, L. *et al.* "Comparison between SnSb–C and Sn–C composites as anode materials for lithium-ion batteries". *RSC Adv.* **4**, 62301–62307 (2014).
2. Fernandez-Madrigal, FJ, *et al.* X-ray Diffraction, ⁷Li MAS NMR Spectroscopy and ¹¹⁹Sn Mössbauer Spectroscopy Study of SnSb-Based Electrode Materials", *Chem. of Mater.* **14**, 7, 2962–2968 (2002).
3. Sougrati, M. T. *et al.* "TiSnSb a new efficient negative electrode for Li-ion batteries: mechanism investigations by *operando*-XRD and Mössbauer techniques." *J. Mater. Chem.* **21**, 10069 (2011).
4. Monconduit, L. "Recent Advancements in the Conversion-Type Pnictide-Based Electrodes for Li-Ion Batteries." *J. Phys. Chem. C* **118**, 10531–10544 (2014).

P. 16

Elaboration d'électrodes de silicium à forts grammages : corrélation entre mesures électriques et comportement électrochimique

Zouina Karkar^{a, b}, Driss Mazouzi^a, Cuauhtemoc Reale Hernandez^b, Dominique Guyomard^a, Lionel Roué^b, Bernard Lestriez^a

^a Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), CNRS UMR 6502, Université de Nantes, 44322, Nantes Cedex 3, France

^b INRS-Centre Énergie Matériaux Télécommunications, 1650 boulevard Lionel Boulet, Varennes (QC), J3X 1S2, Canada

Depuis quelques années, on assiste à un développement massif des dispositifs électroniques et d'outillage portables et plus récemment des véhicules électriques et hybrides. Les batteries Li-ion sont largement utilisées pour répondre à ces nouveaux besoins, ce qui nécessite d'améliorer constamment les performances des accumulateurs existants. Dans cette voie, la substitution de l'électrode négative constituée actuellement de graphite a été envisagée afin d'augmenter la densité d'énergie des batteries. À ce titre, le silicium est considéré comme un matériau particulièrement prometteur grâce à une capacité spécifique dix fois supérieure à celle du graphite. Cependant, le silicium souffre d'une expansion volumique pouvant atteindre ~300% lors de sa lithiation, conduisant à la désintégration de l'électrode composite si celle-ci est mal formulée, et de ce fait à une mauvaise cyclabilité.

Notre groupe a récemment montré que des électrodes à base de particules de silicium nanostructuré de taille micrométrique obtenu par broyage mécanique peuvent maintenir une capacité de 1200 mAh g⁻¹ Si (~900 mAh g⁻¹ d'électrode) sur 900 cycles avec une masse surfacique de Si de l'ordre de 1 mg cm⁻² [i]. Cependant, des travaux supplémentaires doivent être faits avant de pouvoir commercialiser de telles électrodes à base de silicium.

Les travaux présentés ici se focaliseront plus particulièrement sur l'importance de la formulation d'électrode pour de forts grammages, afin d'obtenir des capacités surfaciques concurrentielles ($\geq 4\text{-}5 \text{ mAh cm}^{-2}$). Le choix de l'additif conducteur (Fig. 1) dans des proportions optimisées est à ce titre très important. L'utilisation de graphène et/ou de nanofibres de carbone améliore fortement la tenue au cyclage de la batterie (Figure 13). La corrélation entre les propriétés électriques des différentes électrodes composites et leurs propriétés électrochimiques sera abordée dans la présentation.

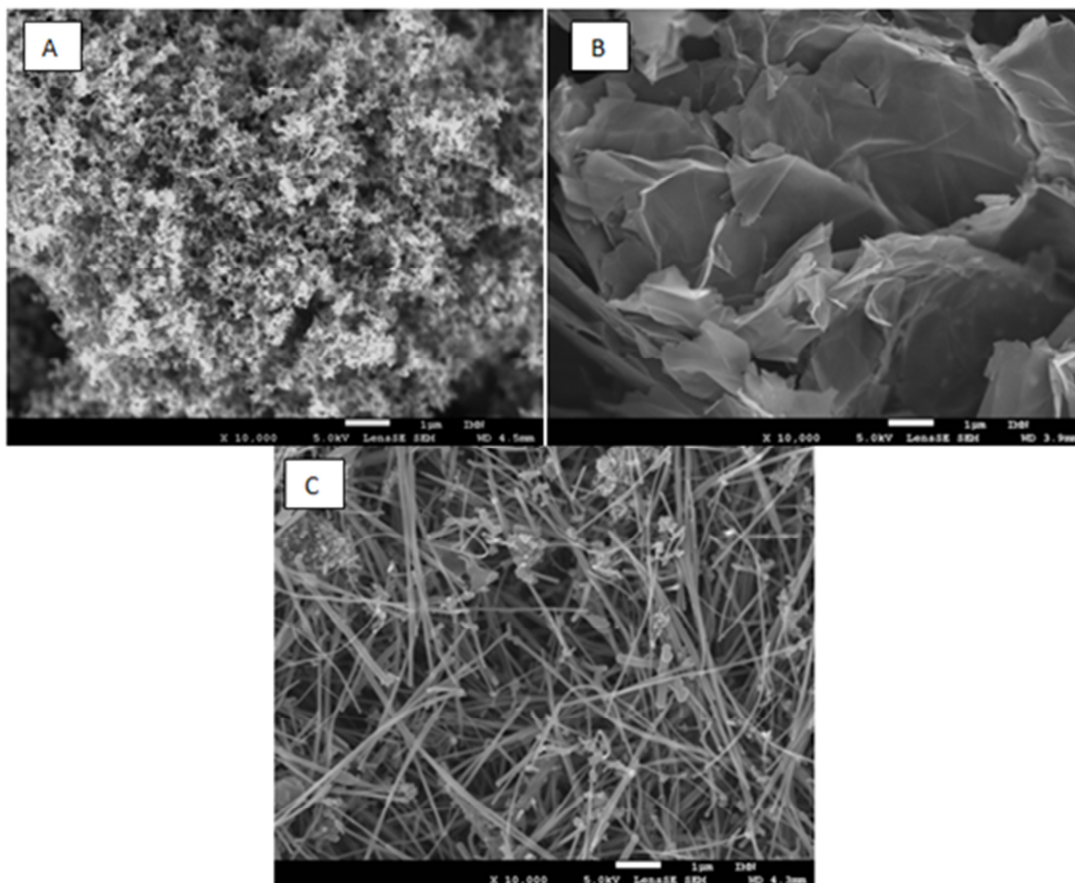


Figure 12: Images MEB des différents additifs conducteurs utilisés pour cette étude, noir de carbone (A), graphène (B), fibres de carbone (C)

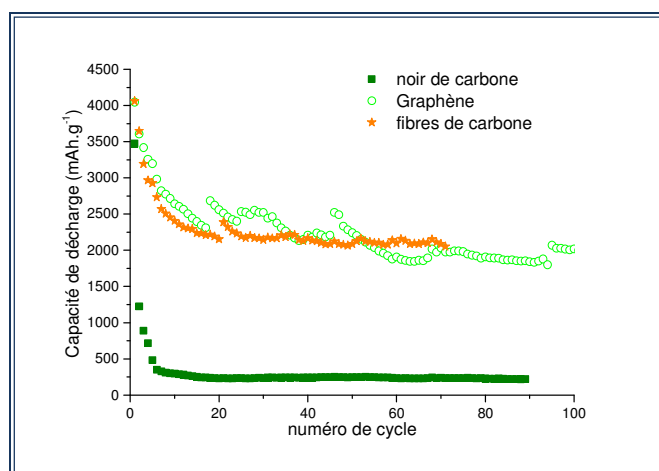


Figure 13 : Tenue au cyclage d'électrodes à base de Si préparées avec différents additifs conducteurs (noir de carbone, graphène, fibres de carbone) dans les mêmes proportions (80% Si/12% C/8% CMC) et ayant un grammage de 2 mg Si cm⁻². Densité de courant de 180 mA g⁻¹ (C/20) pour les cinq premiers cycles puis 480 mA g⁻¹ (C/8) pour les cycles suivants.

[i] M. Gauthier, D. Mazouzi, D. Reyter, B. Lestriez, P. Moreau, D. Guyomard, L. Roue, *Energy Environ. Sci.*, 6 (2013) 2145–2155

P. 17**Electrodes négatives à base de silicium méso- et macroporeux pour microbatteries lithium-ion**

Erwann Luais^{a,b}, Fouad Ghamouss^b, Jérôme Wolfman^a, Sébastien Desplobain^c, Gaël Gautier^a, François Tran-Van^b, Joe Sakai^a

^aGroupe de Recherche En Matériaux, Microélectronique, Acoustique et Nanotechnologies (GREMAN), UMR 7347, Université François Rabelais, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

^bLaboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (PCM2E), EA 6299, Université François Rabelais, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

^cSiLiMiXT, 10, rue de Thalès de Milet, 37071 Tours CEDEX 2, France

Due to its high theoretical gravimetric capacity of 3579 mAh g⁻¹ at room temperature, silicon (Si) is a candidate to replace carbon in lithium-ion batteries. Bulk single crystalline silicon wafers are not suitable for a reliable negative electrode material because of strong volume changes that Si undergo during lithiation and delithiation reactions. Nanostructured Si materials would be stable towards volumetric expansion and would limit crackings and pulverization during cycling, and hence improve the capacity retention.

We present an inexpensive and industrially scalable procedure to prepare porous silicon (pSi) based anodes. Meso (1) or macroporous (2) Si is prepared by electrochemical etching of a Si wafer to form a pSi layer, which is then simultaneously peeled-off and transferred onto a metallic current collector. Free standing and flexible films of porous silicon are thus achieved. Morphological characterizations of the pSi surface is achieved by scanning electron microscopy (SEM), Energy-Dispersing X-ray spectroscopy (EDX) to monitor the impregnation of the electrolyte through the porous layer, and electrochemical characterizations are performed using cyclic voltammetry (CV), galvanostatic cycling and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). Transferring a macroporous silicon layer onto a copper current collector follows these steps : 1) Electrochemical etching of Si wafer to achieve pores (Fig.1a) 2) Copper nanoparticles seeding by electroless deposition (Fig.1b) 3) Electroplating of a copper film 4) Mechanical peeling-off of the pSi/Cu film. SEM observation after peeling shows that the obtained pSi/Cu film surface is homogeneous (Fig.1c) and at higher magnification it is possible to describe the Cu seeding film at the bottom of the pores (inset of Fig.1c). The photograph of the final device (Fig.1d) shows, at a macroscopic scale, the homogeneity of the integrated pSi on the Cu current collector and the flexibility of the pSi/Cu film (2). Electrochemical impedance spectroscopy measurements showed that the Cu seeding stage ensures a good electrical contact between the pSi and the Cu current collector. Galvanostatic cycles (Fig.1e) show a stable behavior at a current density of 0.2 A.g⁻¹ (C/20). The first cycle leads to discharge capacity of 1350 mAh.g⁻¹. At higher current densities, 0.4, 0.7 and 1.8 A.g⁻¹ (respectively C/10, C/5 and C/2), stable capacities are recorded with respective values of 1200, 1000 and 750 mAh.g⁻¹. A strong decrease is observed for an applied current density of 3.6 A.g⁻¹. This behavior at the highest rate may be due to the limitation of solid-state ion diffusion in the Si that cannot permit Li to alloy the Si material in depth.

Volumetric changes of Si during lithiation and delithiation reactions can be controlled by limiting the insertion and deinsertion of Li in pSi. For example, on mesoporous silicon based anodes, we observed that the lower cut-off has a strong effect on the capacity retention. We

compared the stability of pSi anodes in setting the lower cut-off voltage to 70 mV in a first case and setting to 100 mV in a second case. Galvanostatic profiles are presented in Fig.2a. In the first case, we observed the capacity quickly reaches a high value close to 2480 mAh g⁻¹ after 30 charge-discharge cycles. This high value of capacity cannot be kept through increasing the number of cycles and a fading behavior is observed for the subsequent 100 cycles, until to reach 296 mAh g⁻¹ at the 135th cycle. Post-mortem SEM observations were achieved and we observed at low magnification that the mesoporous layer presents a huge amount of cracks (Fig.2b). At a higher magnification (Fig.2c), we observed that a major part of the porous layer seems to remain unbroken, whereas a part of the layer on the top peels off. In the second case, when the lower cut-off voltage is set to 100 mV, the capacity is 1910 mAh.g⁻¹ for the 10th cycle and remains quite stable to the 70th cycle with a capacity of 1860 mAh.g⁻¹, so a capacity retention above 97%. Cycling farther, the capacity retention drops with a specific capacity of 1485 mAh g⁻¹ for the 150th cycle. Fig.2d and Fig.2c display post-mortem SEM observation of a sample cycled after 150 cycles at 300 μA cm⁻². The integrity of the mesoporous Si is preserved from mechanical damages (1).

(1) Luais et al. Journal of Power Sources 274 (2015) 693

(2) Luais et al. Journal of Power Sources 242 (2013)166

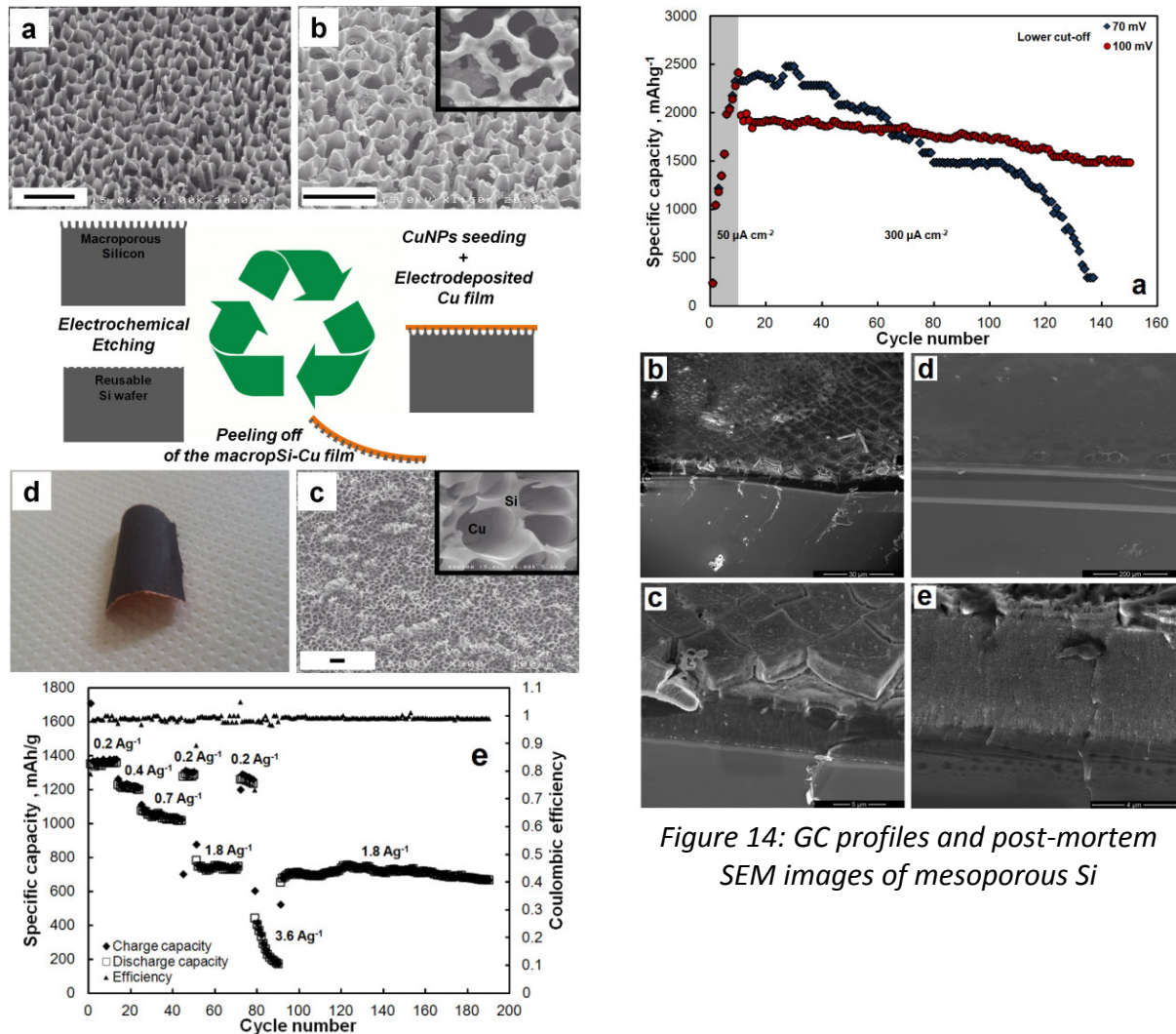


Figure 15: Macroporous Si integration process and electrochemical characterizations.

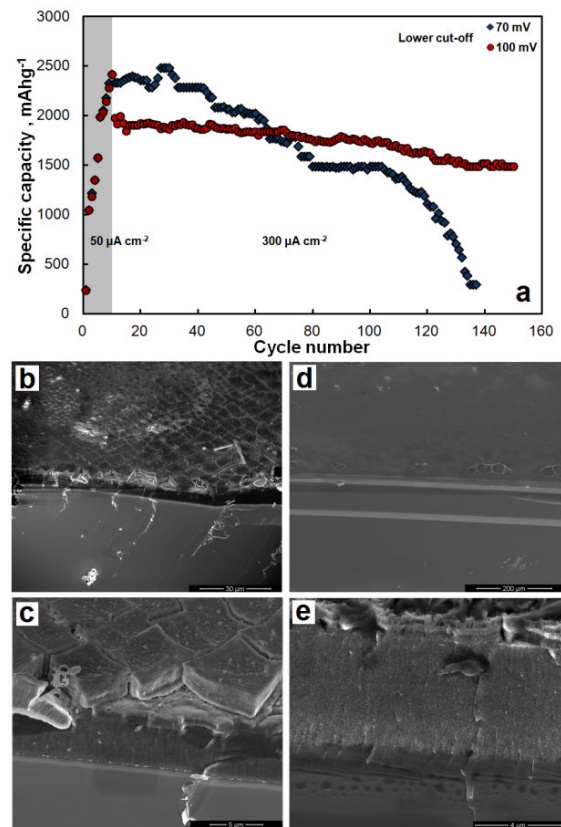


Figure 14: GC profiles and post-mortem SEM images of mesoporous Si

P. 18

Study of the failure mechanisms of silicon electrodes by using AES, XPS, and EIS

Etienne Radvanyi^a, Eric De Vito^a, Willy Porcher^a, Julien Danet^a, Philippe Desbois^a, Jean-François Colin^a, Alexandre Montani^a, Sylvain Franger^b and Séverine Jouanneau^a

^aUniv. Grenoble Alpes, F-38000, Grenoble, France

CEA, LITEN, 17 rue des Martyrs, F-38054, Grenoble, France.

^bInstitut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, ICMMO/LPCES, UMR8182 CNRS-Université Paris Sud 11, 15 rue Georges Clémenceau, 91405 Orsay Cedex

With a specific capacity close to 3600 mAh.g^{-1} , silicon is one of the leading candidates to replace graphite for the next-generation Li-ion Batteries. Nevertheless, because of huge volume changes undergone by Si particles upon alloying and dealloying with Li, Si electrodes suffer from a rapid capacity fading. By combining several techniques of characterization: X-ray Photoelectron Spectroscopy, SEM, Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), porosity measurements, Focused-Ion Beam, and AES, we have studied the failure mechanisms of silicon electrode cycled on 1200 mAh/g with a nanometric silicon grade.

A crystalline-to-amorphous phase transition takes place during the first discharge of crystalline silicon. This phenomenon hinders the use of conventional and powerful characterization methods such as diffraction to study the structure of the large amorphous systems obtained. In this work [1], we study the Li_xSi alloys which form upon cycling by using a technique of surface characterization: Auger Electron Spectroscopy (AES). Indeed, AES, combined with Ar^+ sputtering is efficient to study metallic or semi-metallic alloys, particularly in terms of quantification [2].

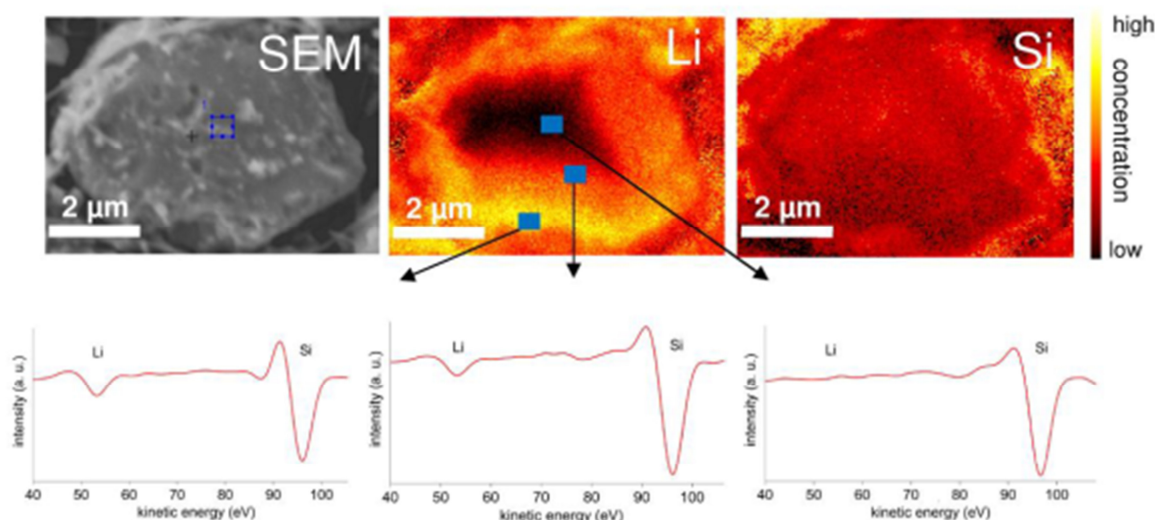


Fig.1: SEM image, AES Li and Si elemental mappings of one particle from a 10% lithiated electrode after 10 min of sputtering. In addition, the AES derivative spectra of Li KLL and Si LVV have been reported in different regions of the particle, represented by blue squares

After this step, AES is applied to analyze silicon electrodes. We use this technique to study the lithiation mechanisms of micronic silicon which occur at the particle scale. At several stages of the first discharge, Si electrodes are analyzed. The high spatial resolution of the spectrometer allows the surface behavior of different silicon particles in their electrode environment to be studied separately. Depth profiles are carried out inside the investigated particles. As an example, Fig.1 shows AES Li and Si mappings after 10 min of sputtering for a particle from a 10% lithiated electrode. Based on the results obtained for several particles from different Si electrodes, a core-shell model $\text{Li}_x\text{Si}/\text{Si}$ for the first lithiation of silicon is revealed⁵ and confirms the conclusions from previous works [3].

If AES appears as an interesting technique to study Li concentration inside a particle, it can also be used to analyze Li distribution at the electrode scale. Li concentration in Si particles from the electrode surface can be estimated. Fig. 4 shows the results obtained at the end of lithiation, which is determined when the discharge capacity is equal to 1200 mAh.g^{-1} or the potential reaches 5 mV, for cycles 5, 20, and 50.

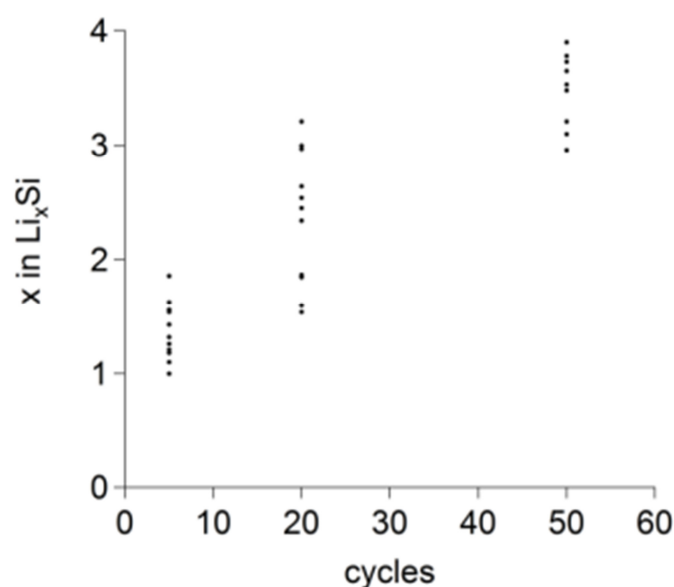


Fig.4: Li_xSi compositions determined by using AES for several particles at the end of lithiation for cycles 5, 20, and 50.

Through these AES analyses, an increase of the Li content with cycle number in the Si particles from the electrode surface is clearly revealed. These observations will be compared and discussed with the results obtained by the others techniques and others works [4]. A mechanism of Si electrodes degradation will be proposed.

References:

- [1] : E. Radvanyi, E. De Vito, W. Porcher, J. Danet, P. Desbois, J.-F. Colin and S. Jouanneau Si Larbi, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, **16**, 17142
- [2]: D. Briggs and J. T. Grant, *Surface Analysis by Auger and X-ray Photoelectron Spectroscopy*, IM Publications, 2004.
- [3]: M.N. Obrovac, L.J. Krause, *J. Electrochem. Soc.*, 2007, **154**, A103
- [4]: Y. Oumellal, N. Delpuech, D. Mazouzi, N. Dupré, J. Gaubicher, P. Soudan, B. Lestriez and D. Guyomard, *J. Mater. Chem.*, 2011, **21**, 6201.

P. 19

Laser pyrolysis for the one step synthesis of core-shell silicon/carbon nanoparticles: interest as anode material in Li-ion batteries

Julien Sourice^{1,2}, Axelle Quinsac¹, Olivier Sublemontier¹, Willy Porcher², Cedric Haon², Séverine Jouanneau², Nathalie Herlin-Boime¹, Cécile Reynaud¹, Yann Leconte¹

¹CEA Saclay, DSM/IRAMIS, bldg 522, 91191, Gif sur Yvette, France

²Univ. Grenoble Alpes, F-38000, Grenoble, France

CEA, LITEN, 17 rue des Martyrs, F-38054, Grenoble, France.

Due to a low theoretical specific capacity (372 mA.h.g^{-1} for LiC_6), graphitic carbon, the most used anode in lithium-ion batteries (LIB), does not meet the increasing energy density requirements. In this context of improving performances both in terms of lifetime and energy density, silicon appears as a promising anode material due to its high theoretical specific capacity (up to 3580 mAh.g^{-1} for $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$) and its low discharge potential relative to Li^+/Li (approximately 0.4V). However, huge volume change of Li_xSi_y alloys induces poor cycling stability and rapid capacity fading due to cracking effects. This effect can be partially counteracted by decreasing the silicon to the nanosize where mechanical effects appear less severe and/or by limiting the expansion using a protecting carbon shell. The elaboration of such coating often requires several steps and manipulation of nanoparticles.

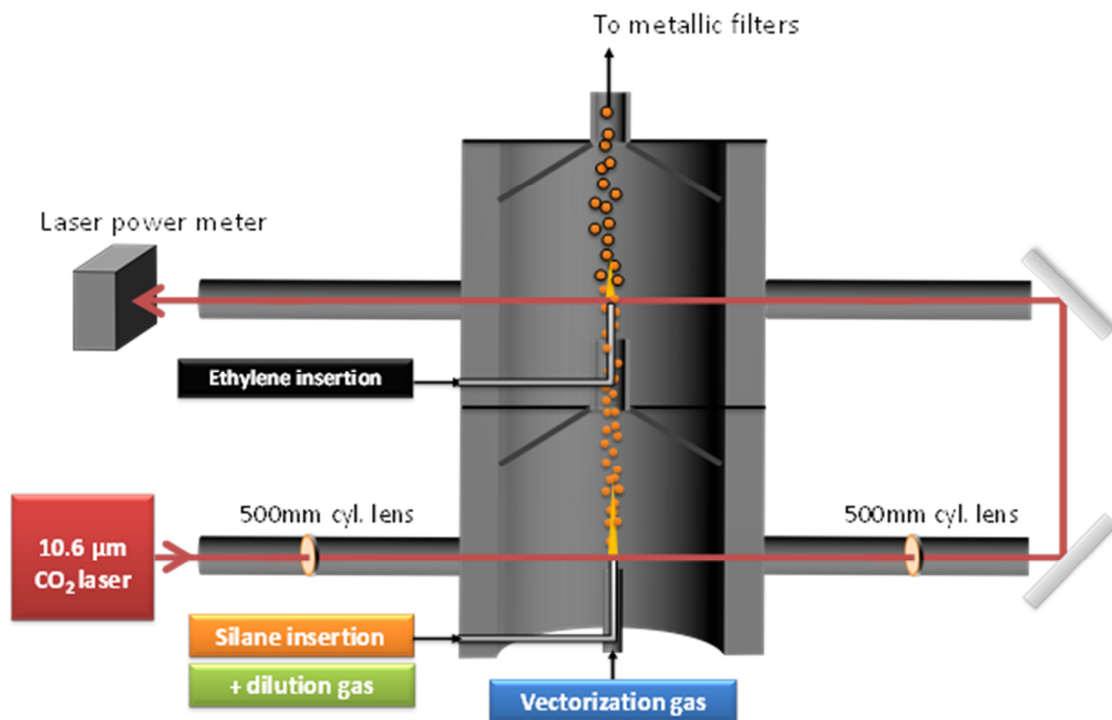


Figure 1 : Double stage laser pyrolysis Reactor

In order to overcome these limitations, a reactor was developed where core-shell silicon carbon nanoparticles (Si@C Nps) are synthesized using the laser pyrolysis technique in a one-step process. The reactor is composed of two reaction zones: silicon cores are synthesized in the first zone from silane decomposition by the CO₂ laser. These Nps are transferred in the second reaction zone by a laminar gas flow where the carbon shell is deposited from decomposition of ethylene by the laser. Therefore, the Si core is not exposed to air before shell deposition preventing from SiO₂ formation around silicon. Moreover the formation of silicon carbide, which is very detrimental to electrochemical properties, is avoided by complete decomposition of silane in the first stage. In this configuration, we can control the core diameter in the range 20 to 200 nm, the core organization (amorphous or polycrystalline), the shell thickness and its organization (turbostratic or graphitic).

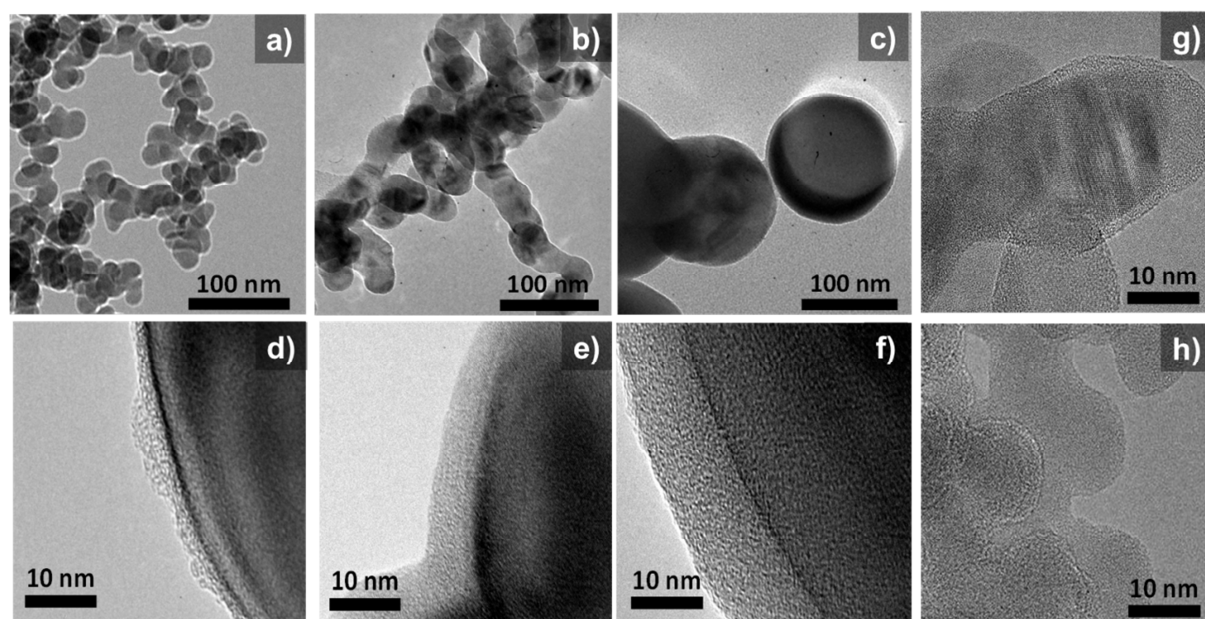


Figure 2 : HRTEM images of Si@C Nps with a Si core diameter of a) 15nm b) 30nm c) 120nm g) crystalline h) amorphous with a C shell thickness of d) 3nm e) 10nm f) 15nm

Electrodes were prepared with these Nps and tested in coin cell configuration versus lithium metal. We investigated both the effect of size reduction and the effect of carbon shell. The results will be discussed thanks to complementary characterizations.

P. 20

Synthèse et caractérisation de cobaltates de sodium lamellaires nanométriques protonés

L. Guerlou-Demourgues^{a,b}, H. Bouayad^a, G. Godillot^a, L. Robertson^a,
D. Carlier^{a,b}, T. Okumura^a, Shashi K. Kumaraswamy^a, C. Moslah^a, C. Delmas^a

^a CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UPR 9048, F-33600 Pessac, France.

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

Les cobaltates lamellaires ont été largement étudiés depuis les années 50. Après les premières études cristallographiques du système Na_xCoO_2 effectuées par Delmas et coll. dans les années 80, ces matériaux ont fait l'objet d'investigations en tant que matériaux d'électrodes positives d'accumulateurs au sodium (1), avant d'être éclipsés par les batteries au lithium au long des 30 dernières années, puis d'être remis au goût du jour à la faveur du questionnement récent sur la diminution des réserves terrestres d'élément lithium. Par ailleurs, des travaux récents ont montré l'intérêt scientifique notable des matériaux de type Na_xCoO_2 pour leur propriétés thermoélectriques remarquables (facteurs ZT élevés) ou leurs propriétés supraconductrices, mises en évidence dans les composés hydratés de $\text{Na}_{0.35}\text{CoO}_2 \cdot 1.3 \text{H}_2\text{O}$ (2,3).

Force est de constater qu'aujourd'hui, relativement peu de travaux concernent des matériaux de type Na_xCoO_2 présentant une structure nanométrique, qui est pourtant essentielle pour des applications telles que les électrodes de supercondensateurs par exemple. Ce travail concerne de nouveaux cobaltates de sodium lamellaires nanométriques très bons conducteurs électroniques, ainsi que l'illustre la Figure 1. Ces matériaux ont été synthétisés par une voie chimie du solide classique à partir de précurseurs nanométriques Co_3O_4 et Na_2O , en mettant en jeu des températures et des durées de traitement adaptées de façon à garantir une bonne réactivité tout en inhibant le grossissement des grains.

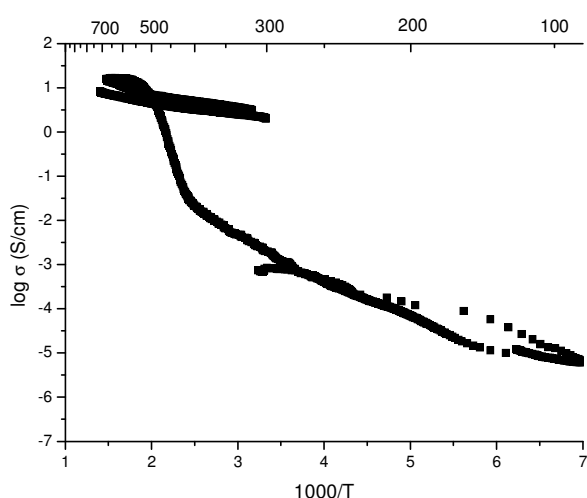


Figure 1 : Conductivité électronique d'une phase de type cobaltate nanométrique

Ainsi que le montrent les diffractogrammes de rayons X présentés à la Figure 2, les matériaux obtenus sont isotypes de la phase bien connue P'3 – $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$ (préparée à haute température), dont la structure est constituée de feuillets CoO_2 à base d'octaèdres CoO_6 à arêtes communes. La composition chimique des phases nanométriques obtenues est néanmoins très différente de celle de la phase $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$, avec la présence de protons intercalés dans l'espace interfeuillelet conjointement aux ions sodium, comme indiqué par la formule établie suite aux résultats d'analyse chimique :

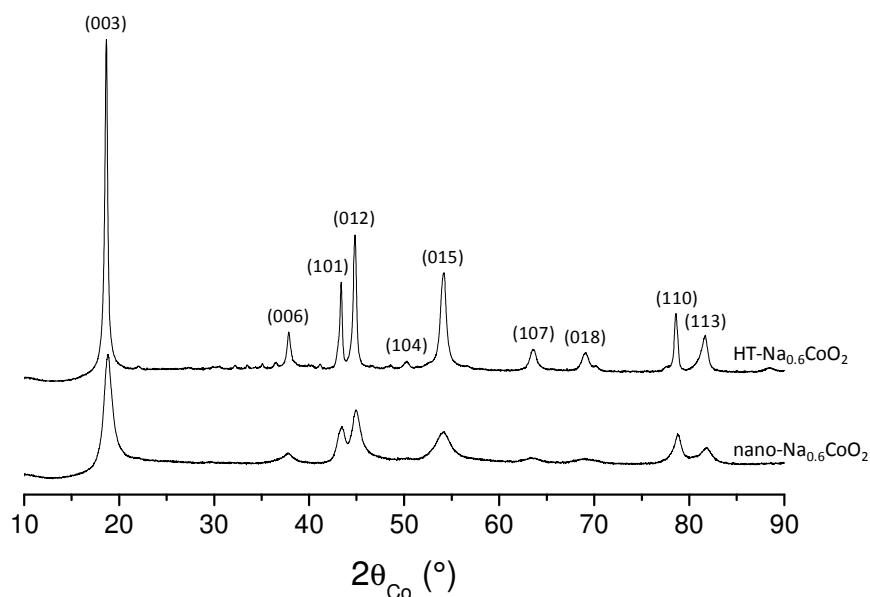


Figure 2 : Diffractogrammes RX des cobaltates nanométriques et de la phase HT isotype $\text{Na}_{0,6}\text{CoO}_2$

Des études par RMN du ^{23}Na et du proton montrent une structure complexe de l'espace interfeuillelet avec différents sites de sodium et de protons. Un traitement thermique induit en particulier une diminution de la quantité de protons couplée à une modification de la distribution des sites, ainsi qu'une augmentation du degré d'oxydation du cobalt et de la conductivité électronique.

r

Références

- (1) J.-J. Braconnier, C. Delmas, C. Fouassier & P. Hagenmüller, *Mater. Res. Bull.* 15, (1980) 1797–1804
- (2) I. Terasaki, Y. Sasago & K. Uchinokura, *Phys. Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 56, (1997) R12685 – R12687.
- (3) K. Takada, H. Sakurai, E. Takayama-Muromachi, F. Izumi, R.A. Dilanian & T. Sasaki, *Nature* 422 (2003), 53–55

P. 21

Etude des interfaces Si/Electrolyte et de la cyclabilité des tapis de nanofils de silicium autosupportés

Douaa Farhat^a, F. Ghamouss^a, Jesús Santos-Peña^a, D. Lemordant^a, F. Tran-Van^a,
T. Defforge^b, A. Brugère^b and G. Gautier^b

^a Université François Rabelais de Tours, PCM2E (EA 6299), Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

^b Université François Rabelais de Tours, CNRS, CEA, INSA-CVL, GREMAN UMR 7347, 16 rue P. et M. Curie, 37071 Tours cedex 2, France

fouad.ghamouss@univ-tours.fr

Connu pour sa très grande capacité spécifique, environ dix fois plus importantes à celle des anodes traditionnelles à base de carbone graphite, les performances des anodes aux silicium sont souvent altérées à cause du changement de volume trop important lors de la formation des alliages Li_xSi_y pendant la lithiation. Ces changements de volumes conduisent généralement à la destruction du matériau et une perte de stabilité. Plusieurs moyens ont été proposés afin d'améliorer la stabilité de ces anodes (1,2,3,4). Ainsi, L'utilisation d'anodes nanostructurés peut limiter les effets du changement de volume sur les propriétés du matériau. Une deuxième amélioration peut être apportée à ces systèmes en améliorant les propriétés de l'interface électrode/électrolyte. L'utilisation d'additifs favorisant la formation d'une couche de passivation plus stable apporte en général un gain significatif dans la cyclabilité des anodes.

Le but cette étude est de concevoir des anodes à base de silicium nanostructuré pour micro-source d'énergie de type Li-ion. Nous proposons l'utilisation d'anodes de silicium nanostructuré préparées par gravure chimique et électrochimique de substrats de silicium p-fortement dopés (4,5). Les méthodes de gravure proposées nous ont permis d'obtenir des tapis de nanofils de silicium dont l'alignement, les dimensions, et la profondeur dépendent de la technique et des paramètres de bains utilisés.

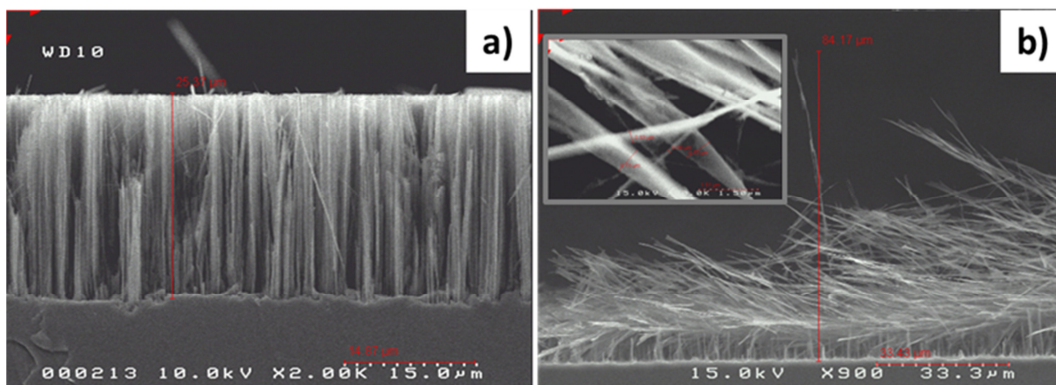


Fig1. Image MEB des nanofils obtenus par : a) gravure chimique, b) gravure assistée par voie électrochimique

Les matériaux obtenus sont ensuite testés dans une demi-cellule Li-ion afin de déterminer leurs performances en termes de capacité spécifique et stabilité au cyclage. Nos résultats montrent que les performances des électrodes obtenues à partir d'une gravure électrochimique présentent des performances supérieures à ceux obtenus par voie chimique. En plus de techniques électrochimiques habituelles, le processus de lithiation des anodes est suivi par spectroscopie d'impédance électrochimique, Raman, EDX et MEB. L'effet de la présence d'additifs (carbonate de vinyle VC et carbonate de fluoroéthylène FEC) dans l'électrolyte est également étudié. Nos résultats montrent clairement qu'une amélioration notable de l'interface est obtenue en présence de FEC. La stabilité au cyclage en présence et en absence de l'additif est représentée sur la figure 2.

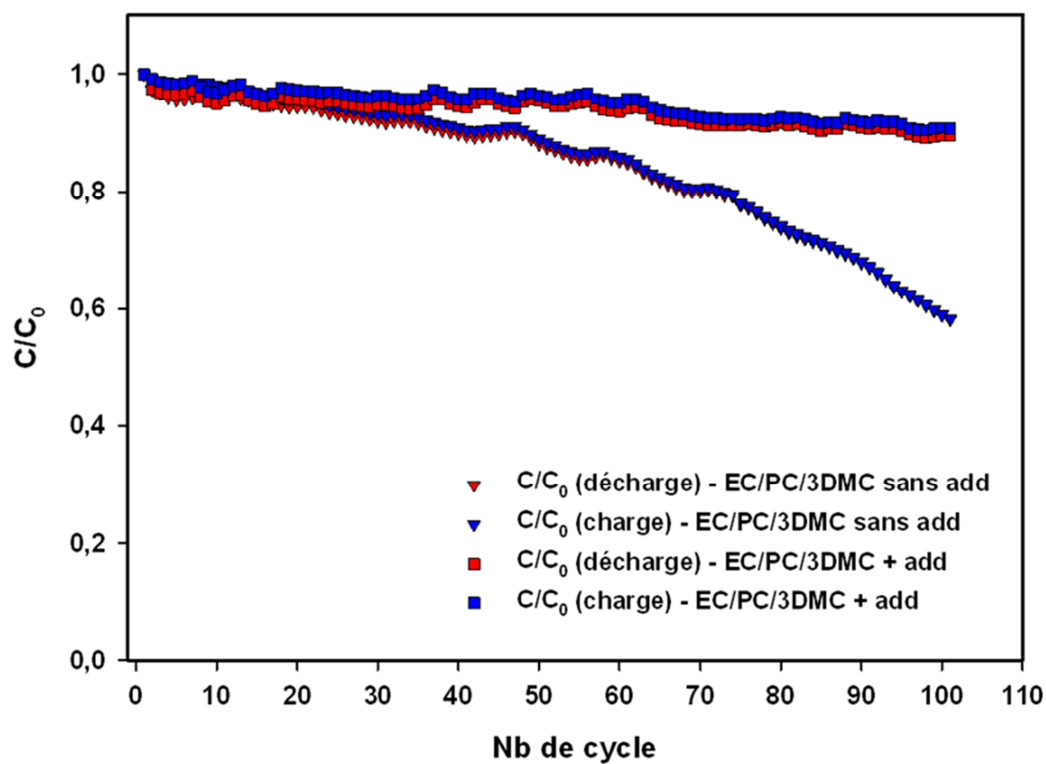


Fig1. Evolution de la capacité des nanofils de silicium préparés par voie électrochimique en présence et en absence d'additifs (VC+FEC)

[1] Li-Feng Cui et al., ACS Nano, 2010, 4 (7), 3671–3678

[2] J. O. Besenhard, et al. J. Power Sources (1997), 68-87

[3] Taeseup Song et al. Nano Lett., 2010, 10 (5), 1710–1716

[4] E. Luais, et al. , J. Power Sources 242 (2013) 166-170.

[5] G. Gautier, et al. Electrochem. and Solid-State Letters 14 (8) (2011) D81-D83.

P. 22

Matériau d'électrode pour batteries Na-ion de type $\text{Na}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$

Siham Difi^{a,c}, Ismael Saadouné^a, Rachid Hakkou^a, Kristina Edström^b,
Moulay-Tahar Sougrati^c, Pierre-Emmanuel Lippens^c

^aLaboratoire de Chimie des Matériaux et de l'Environnement,
Université Cadi Ayyad, Marrakech (Maroc).

^bAngström Laboratory, Uppsala University, Uppsala (Suède).

^cInstitut Charles Gerhardt, UMR 5253 CNRS, Université de Montpellier, Montpellier (France).

En raison de son abondance naturelle, le sodium constitue une alternative intéressante au lithium pour le stockage électrochimique de l'énergie. Cependant il est nécessaire de trouver de nouveaux matériaux d'électrode et les phosphates de type NASICON à base de métaux de transition forment une famille prometteuse en raison des propriétés d'insertion des ions Na^+ et de leur stabilité structurale.

Dans ce travail, nous avons évalué les performances électrochimiques et analysé les mécanismes d'insertion du matériau d'électrode $\text{Na}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$. Un composite constitué de particules submicrométriques enrobées de carbone a été obtenu par voie solide. Les tests électrochimiques montrent l'existence de deux plateaux de potentiel respectivement à 2,2 V et 0,4 V vs Na^+/Na^0 , similaires à ceux obtenus pour $\text{NaTi}_2(\text{PO}_4)_3$ [1]. Les résultats obtenus par diffraction des rayons X et spectrométrie Mössbauer operando montrent que le premier plateau est associé aux transformations réversibles $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ et $\text{Ti}^{4+}/\text{Ti}^{3+}$ alors que le second plateau est principalement lié à la transformation $\text{Ti}^{3+}/\text{Ti}^{2+}$. Pour le premier plateau, une capacité spécifique réversible d'environ 120 mAh.g^{-1} , proche de la valeur théorique qui correspond à l'insertion/extraction de 2 Na/unité formulaire, a été obtenue à C/10 (1 Na/10 h). Une bonne tenue en cyclage est observée, même à un régime de 5 C qui montre une faible perte de capacité (Fig.1).

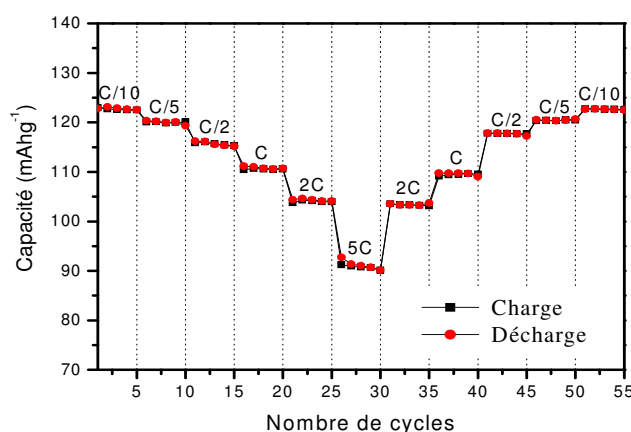


Figure 1 : Capacité spécifique d'une électrode $\text{Na}_{1.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Ti}_{1.5}(\text{PO}_4)_3/\text{C}$ pour différents courants imposés ($C=1 \text{ Na/h}$)

[1] P. Senguttuvan, G. Rousse, M.E. Arroyo y de Dompablo, H. Vezin, J.M. Tarascon, M.R. Palacín, J. Am. Chem. Soc. 135 (2013) 3897.

Les auteurs remercient l'agence Campus France (PHC Volubilis-Toubkal) ainsi que le CNRS et le CNRST (Programme de convention d'échanges France-Maroc) pour leurs soutiens financiers.

PROGRAMME

Mardi 17 Mars	Mercredi 18 mars	Jeudi 19 Mars
8h30-9h15	8h30-9h15	9h00-9h45
I1 C. Villevieille	I3 B. Pecquenard	I4 P. Rabu
9h15-10h15	9h15-10h15	9h45-10h25
O1 C.C. Hoang Tran	O16 V. Chaudoy	O28 A. Ladam
O2 F. Murgia	O17 G. Piana	O29 M. Burbano
O3 V. Simone	O18 R. Grissa	
10h15-10h45	10h15-10h45	10h25-10h55
Pause	Pause	Pause
10h45-12h25	10h45-12h25	10h55-11h55
O4 D. Muller-Bouvet	O19 I. Tarhouchi	O30 A. Cassel
O5 M. Freire	O20 Y. Deng	O31 N. Ait Laziz
O6 S. Pajot	O21 B. Lestriez	O32 G. Lancel
O7 A. Castets	O22 E. Luais	
O8 P.-E. Cabelguen	O23 N. Besnard	
12h30-14h	12h30-14h	12h-14h
Déjeuner	Déjeuner	Déjeuner retour sur Grenoble
14h-14h45	14h-17h30 Après-midi libre	
I2 D. Fruchart		
14h45-15h25		
O9 Q. Wang		
O10 S. Cahen		
15h25-16h25		
Présentation flash posters		
16h25-17h20		
Pause et session posters	17h30-18h50	
17h20-19h00	O24 S. Franger	
O11 J.-C. Badot	O25 A. Etiemble	
O12 N. Emery	O26 M. Reynaud	
O13 J.-B. Gieu	O27 N. Goubard	
O14 N. Louvain	18h50-19h45	
O15 D. Farhat	Session posters	
20h	20h30	
Dîner	Dîner	