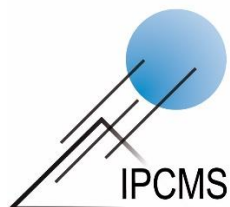


Colloque du Groupe Français d'Étude des Composés d'Insertion

Organisé par :



Remerciements

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

- le CNRS
- l'Université de Strasbourg
- l'Université de Haute Alsace
- l'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse
- la Société Chimique de France et plus particulièrement la Section Alsace
- la Fédération de Recherche Matériaux et Nanosciences du Grand Est
- le Labex Nanostructures en Interaction avec leur Environnement
- l'Institut Carnot MICA
- le Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie
- la société Bio-Logic
- la société HTDS
- la société Origalys
- la société Bruker
- la société Perkin-Elmer

Comité d'organisation

Jocelyne BRENDELE (IS2M, Mulhouse)
Marion BRUNEAU (IS2M, Mulhouse)
Dylan CHAILLOT (IS2M, Mulhouse)
Florian FRIEDMANN (IPCMS, Strasbourg)
Sylvie MAINGE (IPCMS, Strasbourg)
Frédéric PAYET (IPCMS, Strasbourg)
Pierre RABU (IPCMS, Strasbourg)
Guillaume ROGEZ (IPCMS, Strasbourg)

Nous tenons également à remercier Angélique Lobner (IPCMS, Strasbourg) pour son aide administrative efficace et sympathique, ainsi que le personnel du VVF La Plaine d'Alsace à Obernai pour son accueil et son assistance.

Comité scientifique

Laurence CROGUENNEC (ICMCB, Bordeaux)
Claire HEROLD (IJL, Vandoeuvre-lès-Nancy)
Jean-Pierre PEREIRA-RAMOS (ICMPE, Thiais)
Guillaume ROGEZ (IPCMS, Strasbourg)
Christine TAVIOT-GUEHO (ICCF, Clermont Ferrand)

Logos

Les logos « cigognes » et « carte postale » ont été conçus et réalisés respectivement par Lucile Brendlé et Christophe Lefèvre. Merci à eux ! Ces logos sont libres de droits pour toute utilisation non-commerciale, à la condition de citer leurs auteurs.

Sommaire

Programme	4
Liste des présentations par affiche	6
Résumés des conférences sur invitation	9
Résumé des communications orales	21
Résumé des communications par affiche	87
Liste des participants	119

Programme

Lundi 25 mars			
15h00-21h00		Accueil des participants	
Mardi 26 mars			
08h30-08h40		Ouverture du GFECI2019	
Inv1	08h40-09h20	C. Mousty	Layered Double Hydroxides: An overview of twenty years of electrochemical applications
O1	09h20-09h40	E. André	Apport des spectroscopies vibrationnelles à l'étude d'hydroxydes lamellaires
O2	09h40-10h00	C. Silva de Matos	Synthesis of metallic nanoparticles-carbon system from Layered Double Hydroxide thermal decomposition
O3	10h00-10h20	H. Farhat	Synthèse et caractérisations de phase HDL électroactive CoMn. Application à la détection de H ₂ O ₂
10h20-10h50		Pause	
O4	10h50-11h10	F. Leroux	Outstanding Chain Extension, High UV Resistance, and Biocide Properties for a Bio-Sourced Polymer: the Toolbox of Organo-Modified LDH Platelets
O5	11h10-11h30	N. Ortiz-Peña	<i>In situ</i> electrochemical Transmission Electron Microscopy: Direct observation of oxide nanoparticles electrocatalysis
O6	11h30-11h50	J. Bidal	From Ionic Liquid Fragments Towards Hybrid Nanoparticles for Solid-State Lithium Ion Technology
O7	11h50-12h10	C. Bizot	Collecteurs de courant revêtus pour batteries lithium-ion haut potentiel
12h10-14h00		Déjeuner	
Inv2	14h00-14h40	M. Morcrette	Différentes solutions pour résoudre les effets de navettes redox dans les batteries Li/S
O8	14h40-15h00	N. Dupré	De la conception d'un matériau d'électrode organique innovant à son intégration en batteries « tout organique » de type Li-ion
O9	15h00-15h20	C. Mir	On the potentialities of lithiated iron hydroxysulfides for lithium ion battery
O10	15h20-15h40	D. Vidal	Effect of the positive electrode and mechanical stresses on the cyclability of a Li-ion cell containing silicon-based negative electrode
O11	15h40-16h00	J. Xiong	Formulation et caractérisation des électrodes à base de silicium/graphite pour batteries Li-ion à forte densité d'énergie
16h00-16h30		Pause	
O12	16h30-16h50	Q. Wang	Etude comparative du phénomène de redox anionique dans les composés sodium du type O3 et P2 Na _x Li _y Mn _{1-y} O ₂
O13	16h50-17h10	J. Santos-Peña	Dopage du fer dans un matériau alcalin-riche du système Li-Na-Ni-Mn-O : effet dans les propriétés structurales, morphologiques et électrochimiques
O14	17h10-17h30	C. Keller	Synthèse one-pot modulable de composites nanofils de silicium/carbone pour les batteries lithium-ion
O15	17h30-17h50	N. Emery	L'approche BVSE : un outil pertinent de sélection de matériaux d'électrode : Cas de la diffusion du lithium et du sodium dans deux polymorphes de V ₂ O ₅
17h50-18h20		Expression des partenaires	
18h20-20h00		Séance posters	
20h00		Dîner	

Mercredi 27 mars			
Inv3	08h30-09h10	A. Thill	Imogolite and imogolite-like tubular nanocrystals. Formation mechanism, properties and applications.
O16	09h10-09h30	D. Chaillot	Formation de nouveaux matériaux hybrides organique-inorganique de structure lamellaire par voie sol-gel
O17	09h30-09h50	D. Dambournet	Layered model structure for multivalent Mg^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} batteries
O18	09h50-10h10	M. Bruneau	Influence des paramètres de synthèse sur la formation d'hybrides organique-inorganiques de structure de type talc
10h10-10h40		Pause	
O19	10h40-11h00	S. Kang	Synthesis of model materials for multivalent ion batteries
O20	11h00-11h20	J. Touja	Electrochemical intercalation of potassium into graphite, a negative electrode material for K-ion batteries
O21	11h20-11h40	L. Speyer	Sur la présence de feuillettes d'anions aurure au sein des phases lamellaires graphite-potassium-or
O22	11h40-12h00	A. Beda	Hard carbons: host materials for sodium ions
12h00-13h40		Déjeuner	
Inv4	13h40-14h20	B. Simon	Batteries Lithium ion à la SAFT : évolutions et perspectives
O23	14h20-14h40	J.-C. Badot	Application de la spectroscopie diélectrique à l'étude des transferts ionique et électronique dans $Li_{3-2x}Co_xN$
O24	14h40-15h00	A. Desrues	Nanoparticules Si@C pour les anodes : suivi de l'évolution de l'interface électrode/électrolyte par spectroscopie d'impédance électrochimique
O25	15h00-15h20	M. Berthault	Etude de la dynamique des interfaces au sein d'une cellule Li-ion et étude de la surlithiation
15h30-19h00		Excursion	
19h10-20h00		Assemblée générale	
20h00		Banquet	

Jeudi 28 mars			
Inv5	8h30-9h10	M. Salanne	Propriétés structurales et dynamique des matériaux de batteries Li-ion: Apports des simulations moléculaires
O26	9h10-9h30	G. Ah-lung	Facile Synthesis Routes of Manganese Oxide with Controlled-Morphology and Structure for Aqueous Supercapacitor
O27	9h30-9h50	D. Dufau	The Challenge of New Compositions for Layered Oxides rich in Lithium and in Manganese as Positive Electrode Materials for Lithium-ion Batteries
O28	9h50-10h10	Q. Denoyelle	Évaluation de la stabilité thermique de phases de $Li_{1-x}CoO_2$ en vue de leur utilisation à 'haute température'
10h10-10h40		Pause	
O29	10h40-11h00	N. Louvain	Atomic layer fluorination: influence of the surface fluorination on electrochemical properties of Li-ion positive electrodes
O30	11h00-11h20	J. Olchowka	Ionothermal synthesis for the nano-structuration of electrode materials for hybrid supercapacitors
O31	11h20-11h40	P. Bonnet	$V_2O_4F_2 \cdot 2H_2O$, a new multifunctional vanadium oxyfluoride
O32	11h40-12h00	B. Laïk	V_2O_5 comme matériau d'électrode positive pour batteries Li-ion fonctionnant en milieu non-aqueux et en milieu aqueux
12h00		Déjeuner puis départ	

Liste des présentations par affiche

P1 - The synthesis-dependent effect of Al substitution for V on the structure and electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2(\text{F},\text{O})_3$

Jacob Olchowka, Long H. B. Nguyen, Thibault Broux, Paula Sanz-Camacho, François Fauth, Dany Carlier, Christian Masquelier, Laurence Croguennec

P2 - The stability and the electrochemical properties of $\text{Na}_3\text{V}^{3+}_{2-2y}\text{V}^{4+}_{2y}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2y}\text{O}_{2y}$ ($0 \leq y \leq 1$)

Long H. B. Nguyen, Thibault Broux, Paula Sanz-Camacho, Emmanuelle Suard, François Fauth, Dany Carlier, Jacob Olchowka, Christian Masquelier, Laurence Croguennec

P3 - Thermal stability of cathode materials with LTP solid electrolyte

Thibaut Dussart, Christel Laberty-Robert, Philippe Stevens, Gwenaëlle Toussaint

P4 - Exfoliation en solution de pérovskites lamellaires fonctionnalisées

Frédéric Payet, Pierre Rabu, Guillaume Rogez

P5 - Synthèse en continu de talc synthétique en eau supercritique

Marie Claverie, Christel Carême, François Martin, Cyril Aymonier

P6 - Demonstrated High Rate Performance for Carbon Coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ in Na-ion batteries

Thibault Broux, François Fauth, Carlos E. Alarcón Suesca, Nikita Hall, Yohann Chatillon, Matteo Bianchini, Tahya Bamine, Jean-Bernard Leriche, Emmanuelle Suard, Rénaud David, Dany Carlier, Yvan Reynier, Loïc Simonin, Christian Masquelier, Laurence Croguennec

P7 - Hydroxydes doubles lamellaires pour des applications médicales : étude du vecteur $\text{M}_2\text{Al-ciprofloxacin}$ (M : Zn^{2+} , Mg^{2+})

Nawal Fodil Cherif, Vanessa Prévot, Oualid Hamdaoui, Khaldoun Bachari, Fabrice Leroux, Vera Constantino, Christine Taviot-Guého

P8 - Développement d'un matériau d'électrode organique innovant et son intégration en batterie symétrique « tout organique » capable de délivrer une tension de sortie de 2,5 V

Alia Jouhara, Nicolas Dupré, Anne-Claire Gaillot, Dominique Guyomard, Franck Dolhem, Philippe Poizot

P9 - Polymorphes de V_2O_5 utilisés comme matériau d'électrode positive dans les batteries Li-ion fonctionnant en milieu aqueux

D. Batyrbekuly, B. Laïk, N. Emery, J-P. Pereira-Ramos, Z. Bakenov, R. Baddour-Hadjean

P10 - Iron-based Layered Double Hydroxides polymer composites as drug delivery devices: preliminary considerations

Mariana Pires Figueiredo, Ivan Hong Jun Koh, Christine Taviot-Guého, Fabrice Leroux, Vera Regina Leopoldo Constantino

P11 - Exploration du système Li-P-S-O

Audric Neveu, Tristan Barbier, Christian Jordy, Vincent Pelé, Valérie Pralong

P12 - Composites NiTiSi-Si comme matériaux d'électrode négative pour batteries à ions lithium

Bastien Rage, Anthony De Simone, Pierre-Emmanuel Lippens, Diane Delbègue, Nicolas Louvain

P13 - Un milieu novateur pour l'intercalation de métaux dans le graphite : le mélange eutectique fondu LiCl-KCl

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

P14 - Carbonaceous anode materials for potassium ion batteries

Justine Touja, Vincent Gabaudan, Filippo Farina, Emmanuel Flahaut, Sara Cavaliere, Lorenzo Stievano, Laure Monconduit

P15 - The challenge of new compositions for layered oxides rich in lithium and in manganese as positive electrode materials for lithium-ion batteries

Damien Dufau, Sonia Buffiere, François Weill, Philippe Moreau, François Fauth, Emmanuelle Suard, Mohamed Chakir, Michel Uldemolins, Benoît Mortemard de Boisse, Laurence Croguennec

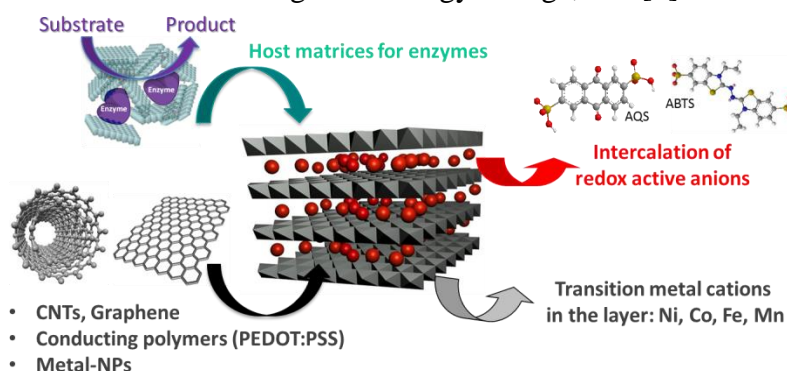
Résumés des conférences sur invitation

Layered Double Hydroxides: An overview of twenty years of electrochemical applications

Christine Mousty

Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, ICCF UMR 6296, Université Clermont Auvergne,
F-63000 CLERMONT-FERRAND (France)
Christine.Mousty@uca.fr

Layered double hydroxides (LDH) are synthetic lamellar solids with positively charged brucite-like layers of mixed metal hydroxides separated by interlayer hydrated anions, defined by the general formula $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+} [(A^{n-})_{x/n}, y H_2O]$ (abbreviated as $M^{2+}M^{3+}$ -A, where M^{2+} and M^{3+} are respectively divalent and trivalent metals and A^{n-} is the interlayer anion compensating the positive charge of the metal hydroxide layers). These lamellar materials are often used as host matrices of organic anions, macromolecules or biomolecules. In a general point of view, the increasing interest in LDH arises from their versatile properties in terms of chemical composition of both layer and interlayer domains, their high and tunable layer charge density, resulting in adaptable anion exchange capacity that opens a large panel of applications in *i.e.* medicine (therapeutic vectors), polymer nanocomposites (flame retardants, anticorrosion), environmental technologies or energy storage, *etc.* [1]



Scheme1: Origin of electron transfers at LDH modified electrodes

Interestingly, electroactive cations (Ni, Co, Fe, Mn) present in the layers [2] and/or intercalated redox active anions [1, 3] confer to these lamellar materials specific electrochemical properties (Scheme 1). As recently summarized in review articles [3-5], these electrochemical properties have raised the attention of the electrochemist community for the development of various applications using LDH-based modified electrodes. The relevance of LDH materials in electrochemical detection (chemical sensors and biosensors), energy-storage devices (supercapacitors) or electrochromism, will be presented, summarizing the most recent results of our laboratory and elsewhere in this topic.

References

- [1] C. Taviot-Guého, V. Prévo, C. Forano, G. Renaudin, C. Mousty, F. Leroux, *Adv. Funct. Mater.* 28 (2018) 1703868.
- [2] P. Vialat, F. Leroux, C. Mousty, *J. Solid State Electrochem.* 19 (2015) 1975.
- [3] C. Mousty, V. Prevot, *Anal. Bioanal. Chem.* 405 (2013) 3513.
- [4] M. F. Shao, R. K Zhang, Z. H. Li, M. Wei, D. G. Evans, X. Duan, *Chem. Comm.* 51 (2015) 15880
- [5] M. Zhao, Q. Zhao, B. Li, H. Xue, H. Pang, C. Chen, *Nanoscale* 9 (2017) 15206.

Différentes solutions pour résoudre les effets de navette redox dans les batteries Li/S

Mathieu Morcrette^{a,b}, Rezan Demir-Cakan,^{a,c} Alice Cassel^{a,b}, Benoit Fleutot^{a,b}, Virginie Viallet^{a,b}
J. Lee^d, E. Toimil Molares^d, C Trautmann^d

^a Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, Université de Picardie Jules Verne, CNRS UMR 7314, 33 rue Saint Leu, 80039 Amiens, France.

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

^c Gebze Institute of Technology, Department of Chemical Engineering, 41400 Gebze, Turkey

^d GSI Helmholtz Centre for Heavy Ion Research, Planckstraße 1, 64291 Darmstadt, Germany

Actuellement, les batteries lithium-ion incorporées dans les véhicules électriques ne permettent pas de stocker suffisamment d'énergie pour assurer une autonomie suffisante. Par conséquent, il est nécessaire de développer de nouvelles générations de batteries à densité d'énergie plus élevée. Parmi les technologies de batterie, le système lithium-soufre (Li-S) est considéré comme l'une des solutions les plus prometteuses en raison d'une densité d'énergie théorique de 2500 Wh/kg. Cependant, sa durée de vie reste limitée accompagné d'une auto décharge importante. En effet, de nombreux polysulfures (notés Li_2S_x $1 \leq x \leq 8$), formés lors de la réduction du soufre en Li_2S , se dissolvent dans l'électrolyte liquide et diffusent entre les deux électrodes, conduisant à une diminution rapide des performances électrochimiques et à l'apparition de phénomènes de navette rédox.

Un moyen intéressant de résoudre ces problèmes pourrait être le développement de nouveaux séparateurs capables de bloquer leurs dissolutions et leurs migrations. Des revêtements d'oxyde de graphène sur des séparateurs Li-ion ou l'ajout d'un séparateur de type Ohara™ avaient déjà démontrés comme étant une solution efficace [1]. Cependant, leurs principaux inconvénients sont 1) les coûts liés à l'utilisation du graphène et 2) la réduction électrochimique des membranes Ohara par le lithium.

Tout d'abord, nous avons développé des batteries tout solide Li/S utilisant l'argyrodite $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ comme conducteur ionique dans le séparateur et l'électrode positive. Avec une électrode positive préparée par mélange et broyage à billes, et composée de S, $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ et de carbone (Ketjen Black) de composition 25:50:25, notre cellule S/ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ / Li à l'état solide affiche une capacité réversible de 1565 mAh/g, à une densité de courant de 134 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ pendant 10 cycles. Cependant, l'électrode négative au lithium métal limite la durée de vie en cyclage de ces batteries à l'état solide, entraînant des courts-circuits internes, probablement en raison de la formation de dendrites de lithium à l'interface $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}/\text{Li}$ métal. Ce phénomène a été totalement supprimé en utilisant un alliage alternatif en LiIn comme électrode négative et les cellules S/ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}/\text{LiIn}$ présentent alors une capacité élevée avec une faible décroissance de la capacité de 1800 mAh/g au premier cycle à 1000 mAh / g après 57 cycles (Fig. 1). D'autres travaux sont nécessaires pour optimiser ces batteries à l'état solide, notamment en termes de densité d'énergie, en diminuant l'épaisseur de la couche d'électrolyte solide par exemple.

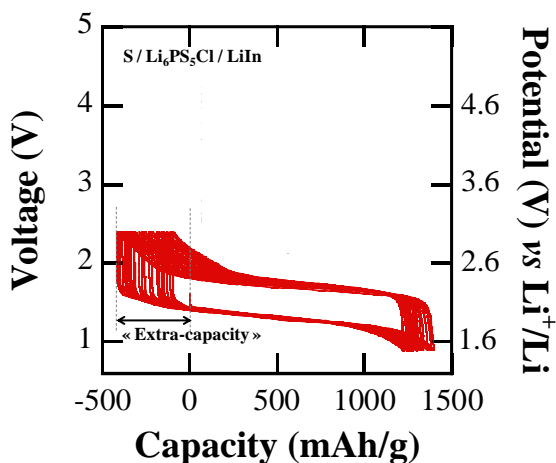


Figure 1: Galvanostatic cycling at 134 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ of an all-solid-state C-S/ $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ /LiIn cell at room temperature.

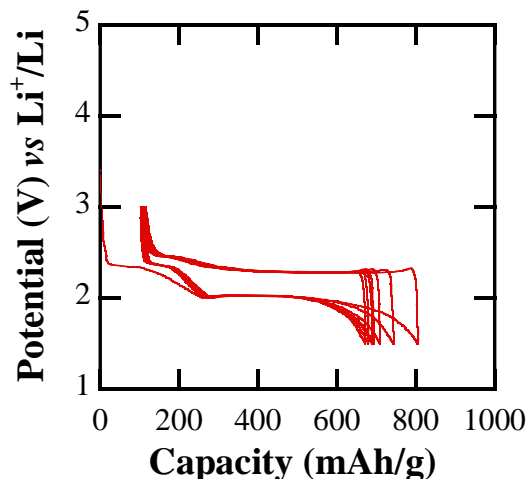


Figure 2: Galvanostatic cycling at 134 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ of a C-S/Celgard/LAG/Celgard/Li cell at room temperature.

La deuxième voie concernait le développement de séparateurs en céramique de composition, épaisseur et réactivité au Li contrôlées. Les compositions LAG et LCZP ont été étudiées pour fabriquer des membranes céramiques conductrices ayant de bonnes propriétés mécaniques et une bonne densité. En introduisant ces membranes céramiques entre deux séparateurs Celgard, nous avons obtenu une très bonne cyclabilité, comme illustré à la Fig. 2, avec une excellente efficacité coulombique.

La dernière solution mise au point concerne de nouvelles membranes polymères à porosité très bien contrôlée. De telles membranes avec une porosité de 20 nm à 200 nm ont été produites avec différents types de polymères et nous avons trouvé une taille optimale permettant une conductivité suffisante sans aucun effet de navette rédox, comme illustré dans la Fig. 3. Des détails seront présentés lors de la conférence.

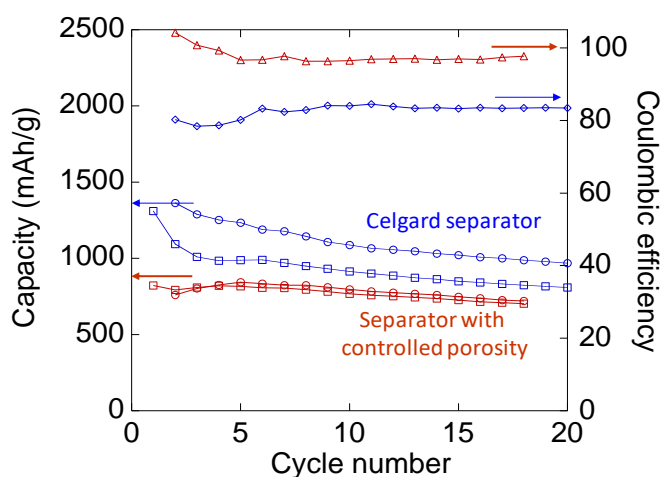


Figure 3: Galvanostatic at C/10 of C-S / Lithium cells with celgard separator in blue and our new separators in red.

References:

(1) A. Vizintin, M. Lozinsek, RK. Chellappan, D. Foix, A. Krainc, G. Mali, G. Drazic, B. Genorio, (2) R. Dedryvere, R. Dominko, Chemistry of Materials, Vol. 27 (20), (2015), 7070-7081

Imogolite and imogolite-like tubular nanocrystals. Formation mechanism, properties and applications.

Antoine Thill

CEA Saclay, UMR 3685 CEA/CNRS, University Paris-Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette, France

Imogolites are aluminosilicate nanotubes naturally occurring in volcanic soils (Yoshinaga and Aomine, 1962). Getting inspiration from this natural clay, it is possible to prepare synthetic aluminosilicate or aluminogermanate nanotubes of formula $(\text{OH})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{Si}_x\text{Ge}_{(1-x)}(\text{OH})_y(\text{CH}_3)_{(1-y)}$ which are monodisperse in diameter (from 2 to 4 nm depending on composition) and polydisperse in length from several tens of nanometers up to several microns (Thill et al. 2012, Amara et al, 2013). The formation mechanism of $y=1$ nanotubes has been the subject of recent discoveries especially for the aluminogermanate nanotubes. The existence of Double-walled nanotubes has been discovered and their formation mechanism has been explained. A better understanding of the imogolite precursors (proto-imogolite) has been achieved and the growth kinetic of the nanotubes has been studied *in situ* and modeled. In particular, a scenario based on the nanomechanical behaviour of proto-imogolite has been proposed to explain the co-existence in various proportion of imogolite and allophane. The synthesis of hybrid nanotubes ($y=0$) with coexisting hydrophobic (internal) and hydrophilic (external) surfaces has been achieved recently (Bottero et al. 2011). By replacing the tetraethoxysilane precursor by methyltriethoxysilane, nanotubes possess a hydrophobic nanocavity covered with Si-CH₃ groups instead of Si-OH. These nanotubes are easily dispersed in aqueous solutions and are able to trap small organic molecules (Amara et al. 2015, Picot et al, 2016). We have recently expanded the chemical composition of the internal hybrid surface by introducing 5% of various Si-R groups. We illustrate the effect of this internal surface doping on the optical properties of a trapped organic molecule (Nile Red) (Figure 1).

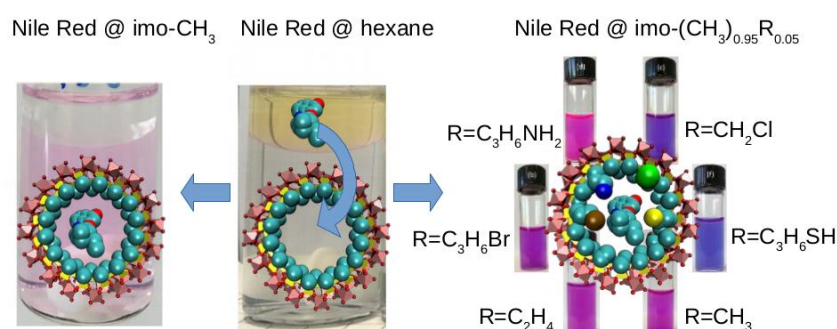


Figure 1 : Liquid liquid extraction of Nile Red and impact of internal surface doping with Si-R groups on the optical properties of encapsulated molecules.

Concerning the external surface modification, we have also explored the most classically used reaction with phosphonic acids (PA). This reaction is often applied to make the external surface hydrophobic. We show that PA react with imogolite but we observe the formation of a new

composite material which is a mixture of intact imogolite nanotubes and a lamellar AlPO phase. There is not actual proof of a successful grafting of intact nanotube to our knowledge. In this conference, a review of the recent discoveries on imogolite formation mechanism will be made in detail. We will also present the synthesis of the hybrid janus nanotubes. These hybrid nanotubes have promising properties especially for trapping photoactive or RedOx active molecules.

Références :

- (1) Yoshinaga, N. and Aomine, S., *Soil Science and Plant Nutrition*, 8:3, (1962) 22.
- (2) Thill, A., Maillet, P., Guiose, B., Spalla, O., Belloni, L., Chaurand, P., Auffan, M., Olivi, L., Rose, J., *J. Am. Chem. Soc.* 134, (2012) 3780.
- (3) Amara, M.-S., Paineau, E.; Bacia-Verloop, M.; Krapf, M.-E., Davidson, P. Belloni, L., Levard, C., Rose, J., Launois, P., Thill, A., *Chem. Commun.* 49, (2013) 11284.
- (4) Bottero, I., Bonelli, B., Ashbrook, S. E., Wright, P. A., Zhou, W., Tagliabue, M., Armandi, M., Garrone, E., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, (2011) 744.
- (5) Bac, B.H., Song, Y., Kim, M.H., Lee, Y.B., Kang, I.M., *Inorg. Chem. Comm.* 12, (2009) 1045.
- (6) Amara, M.-S., Paineau, E., Rouzière, S., Guiose, B., Krapf, M.E.M, Taché, O., Launois, P., Thill, A., *Chem. Mater.* 27, (2015) 1488.
- (7) Picot, P., Taché, O., Malloggi, F., Thibaud, C., Thill, A., *Faraday Discussions*, 191, (2016) 391.

Batteries Lithium ion à la SAFT : évolutions et perspectives

Bernard Simon
SAFT Recherche

111 Boulevard Alfred Daney, 33074 Bordeaux Cedex, France

Saft est un fabricant de batteries français, de 100 ans d'existence, récemment racheté par Total en 2016. Ses produits historiques sont les batteries Nickel/Cadmium et les piles primaires au Lithium. Les études et développements de batteries Lithium ion ont été initiés dès l'annonce surprise de sa commercialisation par Sony en 1990, au point de représenter maintenant plus de 20% de l'activité.

Les matériaux à insertion de Lithium constituent l'ADN des batteries Lithium ion. Leur durée de vie exceptionnelle trouve son origine dans la stabilité des matrices d'électrode qui s'échangent des ions Lithium au cours de la charge et de la décharge.

Tout au long de l'évolution des batteries Li-ion, les matériaux à insertion ont représenté le principal axe de recherche d'amélioration des performances (densité d'énergie et de puissance, durée de vie, sécurité ..)

Pour la polarité négative (réducteur), le but est de trouver une matrice qui restitue le plus d'ions Lithium possible à un potentiel le plus bas possible. C'est de la grande famille des carbones qu'est venue la solution, d'abord des carbones vitreux (Sony) puis des graphites.

La diversité des structures cristallines se traduit en des caractéristiques électrochimiques très différentes (fig.1). Malgré ses faibles performances énergétiques, la spinelle LTO est envisagée quand la puissance et sécurité sont les principales exigences de l'application

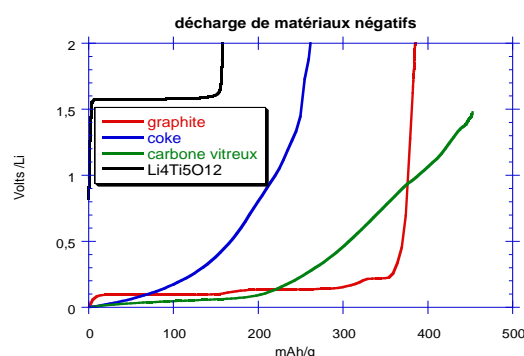


Figure 1 *Potentiel et capacité de décharge de matériaux négatifs*

Pour la polarité positive (oxydant), on recherche au contraire des matrices capables d'accepter des ions Lithium à des potentiels les plus élevés possibles. Le choix est encore plus vaste (figure 2), mais ce sont les oxydes lamellaires dérivées du LiCoO_2 historique que l'on retrouve encore majoritairement aujourd'hui (NCA, NMC).

Les phosphates de structure olivine ont une carte à jouer au niveau du compromis énergie/sécurité, ne dégageant pas d'oxygène lors de leur dégradation thermique. Les matériaux les plus énergétiques soit par leur tension élevée (LNMO) soit par leur capacité d'échange (HENMC) nécessitent encore des améliorations au niveau de la stabilité (électrolyte, structure)

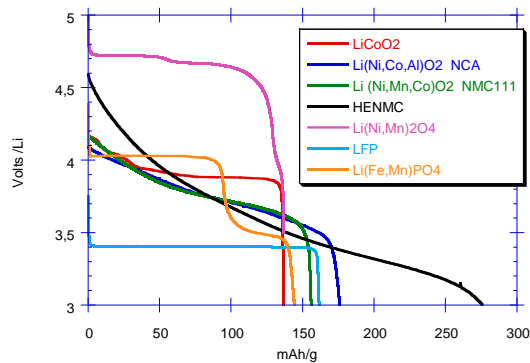


Figure 2 Potentiel et capacité de décharge de matériaux positifs

Le futur à court terme des batteries au Lithium envisagé à SAFT s'articule autour de 3 axes :

- Négative spinelle LTO ($\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$) pour la puissance et la sécurité, par exemple, applications ferroviaires de faible autonomie, mais avec recharge rapide (<5 mn)
- Système Graphite/ LFMP phosphate mixte de Fer et Manganèse pour le compromis énergie/sécurité/
- Pour la mobilité (VE au sens large), participer à la course à l'énergie des chimies classiques graphite /oxyde lamellaire : optimisation de la compacité des électrodes (porosité, tortuosité), introduction de composés de Si dans la négative, augmentation de la tension de fin de charge.

Pour le plus long terme, mais avec un rythme d'études qui s'accélère au niveau mondial, la perspective de remplacer l'électrolyte liquide classique par un électrolyte solide. On en attend un gain évident en sécurité, voire la possibilité de revenir à des chimies problématiques en électrolyte liquide (Lithium métal, Soufre ..)

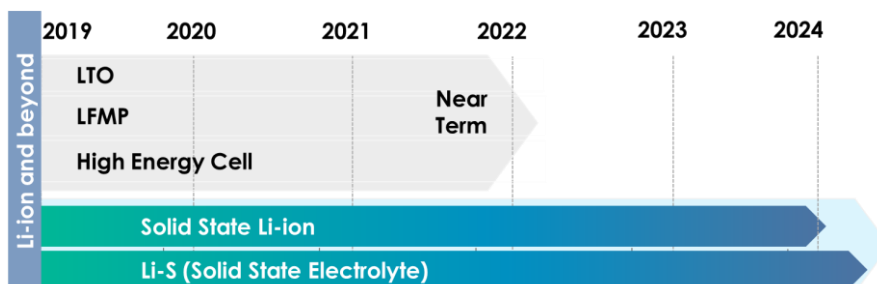


Figure 3 Feuille de route à SAFT des batteries Li ion

Propriétés structurales et dynamique des matériaux de batteries Li-ion: Apports des simulations moléculaires

Mario Burbano^a, Dario Corradini^a, Kyle Reeves^a, Benjamin Morgan^b, Dany Carlier^c,
Damien Dambournet^a et Mathieu Salanne^a

^a Laboratoire PHENIX, Sorbonne Université, Paris

^b University of Bath

^c ICMCB, CNRS, Bordeaux

Les simulations moléculaires fournissent une image microscopique des matériaux, ce qui permet souvent d'interpréter des résultats expérimentaux et de prédire des propriétés physiques difficiles à mesurer par ailleurs. Il existe de nombreuses méthodes, qui diffèrent dans les approximations réalisées (et donc dans le degré de précision) et des échelles de temps et/ou d'espaces qui peuvent être étudiées. Les deux principales sont la théorie de la fonctionnelle de la densité, qui donne accès à la structure électronique du système, et la dynamique moléculaire qui permet de comprendre les propriétés dynamiques. Au cours de cet exposé je montrerai comment elles peuvent être combinées efficacement en prenant deux exemples:

- 1/ Une nouvelle famille de matériaux à base de TiO₂ comportant de nombreux défauts structuraux¹, et qui permettent d'insérer efficacement les ions multivalents (Mg, Al)².
- 2/ Les grenats à base de LLZO qui possèdent de très grandes conductivités ioniques dans certaines conditions (température élevée et/ou dopage) et pourraient être utilisés en tant qu'électrolyte dans des batteries tout-solide.

Dans les deux cas, les simulations moléculaires permettent principalement d'établir les liens entre la structure locale et les propriétés dynamiques, ce qui rend possible l'interprétation des phénomènes d'insertion dans ces matériaux. Malgré leurs grandes différences structurales, les deux types de matériaux sont caractérisés par une augmentation considérable de la diffusivité des espèces lorsque les systèmes sont plus désordonnés.

Références :

- (1) D. Corradini, D. Dambournet et M. Salanne, *Sci. Rep.* 5 (2015) 11553.
- (2) T. Koketsu et al., *Nat. Mater.* 16 (2017) 1142.
- (3) M. Burbano, D. Carlier, F. Boucher, B.J. Morgan et M. Salanne, *Phys. Rev. Lett.* 116 (2016), 15901.

Résumés des communications orales

Apport des spectroscopies vibrationnelles à l'étude d'hydroxydes lamellaires

Erwan Andre^a, Pierrick Durand^b, Francesca Ingrosso^c and Cedric Carteret^a

^a Laboratoire de Chimie Physique et Microbiologie pour l'Environnement (LCPME), UMR 7564 CNRS – Université de Lorraine.

^a 405 rue de Vandoeuvre, 54602, Villers-lès-Nancy.

^b Cristallographie, Résonance Magnétique et Modélisations (CRM2), UMR 7036, CNRS – Université de Lorraine.

^c Laboratoire de Physique et Chimie Théoriques (LPCT), UMR 7019, CNRS – Université de Lorraine.

^{b, c} BP 70239, Boulevard des Aiguillettes, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex, France

L'hydratation des argiles cationiques est un sujet d'étude depuis de nombreuses années¹ en raison de l'influence de l'eau interfoliaire sur les propriétés physico-chimiques de ces composés (gonflement, diffusion des cations...).

Au contraire, la littérature sur l'hydratation des argiles anioniques², les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), est encore relativement restreinte.

Ces travaux se concentrent généralement sur le gonflement des HDL lors de leur hydratation. L'écart entre les feuillets d'hydroxydes est suivi par diffraction des rayons X en condition d'humidité contrôlée. Ce type d'étude peut être associé à une isotherme d'adsorption d'eau pour mettre en relation une prise en eau et une modification structurale de l'HDL.

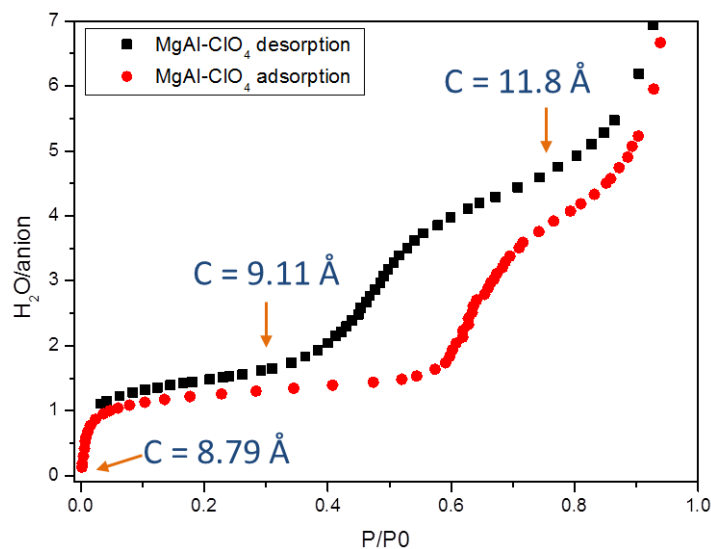


Figure 1 : Isotherme d'adsorption d'eau de $[Mg_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2]-ClO_4$. Pour chaque étape d'hydratation, les distances interfoliaires mesurées en DRX sont reportées.

Ainsi, dans le cas d'un HDL de type $[Mg_{0,67}Al_{0,33}(OH)_2]-ClO_4$ par exemple, on observe deux étapes d'hydratation bien définies, correspondant à chaque fois à une augmentation de l'espace interfoliaire.

Toutefois, ce type d'étude n'apporte que peu d'information sur l'organisation des espèces au sein du domaine interfoliaire et aucune information sur la nature des interactions eau \leftrightarrow anion \leftrightarrow feuillet.

Pour aller plus loin, il faut pouvoir s'appuyer sur d'autres techniques de caractérisation. Dans cette optique, les spectroscopies vibrationnelles présentent une complémentarité intéressante avec la DRX dans le sens où elles apportent des informations à la fois sur la nature chimique des espèces présentes dans le domaine interfoliaire, mais également sur la nature de leurs interactions.

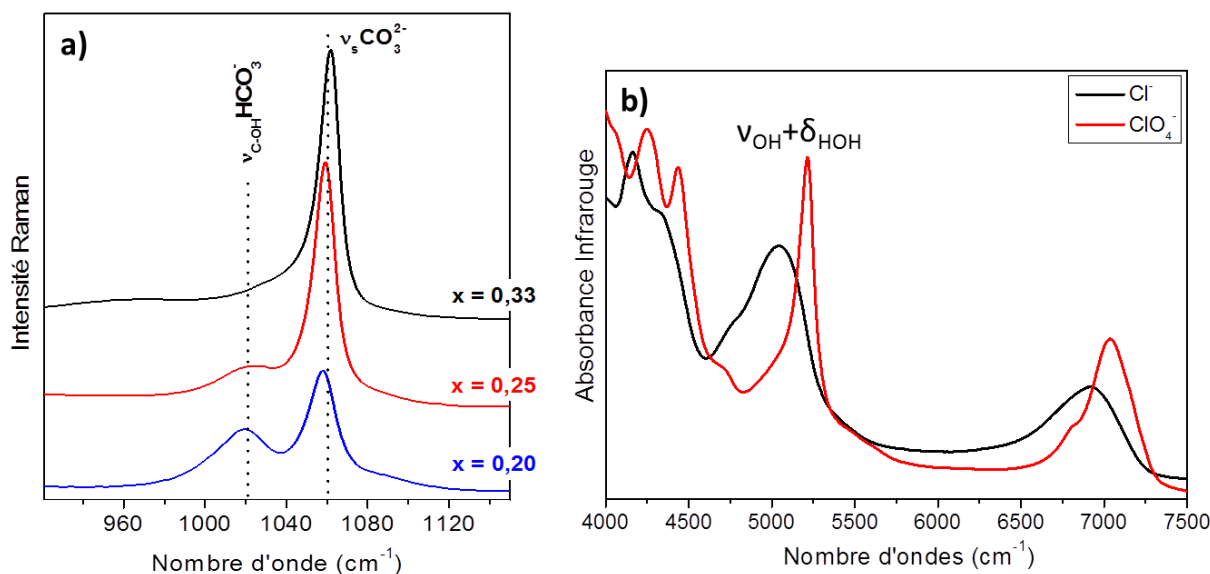


Figure 2 : a) Comparaison des signatures Raman de CO_3^{2-} intercalé dans $[\text{Mg}_{(1-x)}\text{Al}_x(\text{OH})_2]$ pour différentes densités de charges du feuillet. b) Comparaison des spectres proche infrarouge de Cl^- et ClO_4^- intercalés dans un HDL $[\text{Mg}_{0,67}\text{Al}_{0,33}(\text{OH})_2]$

Pour illustrer cela on peut prendre deux exemples :

Le premier concerne la mise en évidence, par spectrométrie Raman, d' HCO_3^- en équilibre avec l'anion carbonate intercalé dans un HDL (figure 2a) et de l'influence de la densité de charge du feuillet d'hydroxyde sur cet équilibre³.

Le second concerne la solvatation de l'anion perchlorate pour la première étape d'hydratation de l'HDL présenté dans la figure 1. La comparaison des signatures de l'eau interfoliaire mesurées dans le proche infrarouge (figure 2b) pour des HDL intercalant ClO_4^- ou Cl^- a permis de mettre en évidence un effet de confinement dans le cas du perchlorate.

Enfin, les informations apportées par ces différents travaux expérimentaux sont utilisées pour valider des modèles théoriques de ces matériaux. Deux types de modèles sont utilisés :

Des modèles statiques traités au niveau quantique (DFT), en conditions périodiques, permettent de simuler les propriétés structurales, électroniques et vibrationnelles des HDL déshydratés.

La modélisation de l'hydratation des HDL se fait au contraire en mécanique classique, via des simulations de dynamique moléculaire, afin d'échantillonner convenablement l'espace conformationnel du domaine interfoliaire, et pour pouvoir accéder à des propriétés intrinsèquement dynamiques telles que les coefficients de diffusion des espèces au sein de ce milieu.

(1) E. Ferrage, *Clays Clay Miner.* 64 (2016) 348.

(2) N. Iyi, K. Fujii, K. Okamoto, T. Sasaki, *Appl. Clay Sci.* 35 (2007) 218.

(3) A. Di Bitetto, G. Kervern, E. André, P. Durand, C. Carteret, *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 6104.

Synthesis of metallic nanoparticles-carbon system from Layered Double Hydroxide thermal decomposition

Caroline Silva de Matos^{a,b,c}, Lionel Limousy^{b,c}, Jocelyne Brendlé^{b,c}, Camélia Matei Ghimbeu^{b,c}, Vera Regina Leopoldo Constantino^a

^a Laboratório de Sólidos Lamelares, Instituto de Química da Universidade de São Paulo

^a 748 avenue Lineu Prestes, 05508-000 São Paulo, BRAZIL

^b IS2M, Université de Haute-Alsace, CNRS UMR 7361, 15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse Cedex

^c Université de Strasbourg, 67000 Strasbourg, France

Due to its highly tunable chemical composition, layered double hydroxides (LDHs) are widely employed in several fields, comprising from biomedical to electrochemical applications. (1) Regarding this, it is well known that LDHs calcination leads to the corresponding mixed metal oxides, i.e. $M^{2+}O$ and $M^{2+}M^{3+}_2O_4$. (2) However, by changing parameters such as M^{2+}/M^{3+} composition, intercalation anion and heating atmosphere, it is possible to obtain new materials with interesting properties for applications in electrochemistry, catalysis or environmental remediation. (2) In this study, the thermal decomposition under inert atmosphere of a Ni^{2+}/Al^{3+} LDH intercalated with carboxymethylcellulose was studied as a method for obtaining composites based on metallic nanoparticles and carbon structures.

The LDH intercalated with carboxymethylcellulose (LDH-CMC), with Ni^{2+}/Al^{3+} molar ratio equal to two, was synthesized by coprecipitation at constant pH method with further thermal treatment at 80 °C for 24 hours. The material washed by dialysis and recovered by freeze-drying was characterized by X-ray diffractometry (XRD) at room temperature and under heating (until 900 °C), infrared (FTIR) and Raman ($\lambda = 532$ nm) spectroscopies, thermal analysis (TG-DSC) coupled with a mass spectrometer (MS) and elemental analysis (CHN and metals by ICP OES). The LDH-CMC was then pyrolyzed under inert atmosphere (N_2) in a tubular furnace and the materials obtained were denoted LDH-CMC-X (X is the pyrolysis temperature equal to 600, 700, 800 or 1000 °C) and characterized by XRD, Raman spectroscopy ($\lambda = 532$ nm) and transmission electron microscopy (TEM).

XRD pattern suggest the intercalation of CMC into the LDH since there is a shift of $00l$ reflections regarding the material with chloride as intercalation anion (from 0.77 to 1.94 nm). Elemental analysis confirms the expected chemical formula $Ni_{2.2}Al(OH)_{6.4}(C_{28}H_{30}O_{27})_{0.38}Na_{0.25} \cdot 2.9 H_2O$. The vibrational spectra presents mainly the bands associated to CMC groups, as carboxylate modes on FTIR at 1573 (vas) and 1416 (vs) cm^{-1} and C-H stretching on Raman at 2906 cm^{-1} . Thermal analysis (N_2 atmosphere) shows three main steps of mass loss related to dehydration (RT – 200 °C, confirmed by shift of $00l$ peaks on the XRD registered under heating), dehydroxylation (200 – 350 °C) and CMC decomposition (350 – 1000 °C). XRD under heating data indicates the carbothermal reaction which reduces Ni^{2+} to Ni^0 after $T \geq 500$ °C.

The characterization data of LDH-CMC-X materials shows that precursor thermal decomposition leads to obtaining nickel-carbon composites. XRD data shows the characteristic peaks of metallic nickel at high temperatures, in accordance to *in situ* measurements, and for LDH-CMC-1000 it is evidenced (111), (200) and (220) reflections related to NiO. An additional peak at around 2θ equal to 26° indicates the presence of well ordered graphitic carbon, which

in confirmed by TEM micrographs and by the appearance of D+G and 2D bands on Raman spectrum. The TEM micrographs also reveals the obtaining of spherical particles with homogeneous shape and size distribution after pyrolysis under 600, 700 and 800 °C with an average diameter of 9.06, 6.32 and 10.3 nm, respectively.

Experimental data suggests that thermal decomposition of LDH-CMC under inert atmosphere results in materials containing metallic nanoparticles with homogeneous shape and size distribution entrapped into carbon matrix.

Acknowledgments

Fundação de Apoio à Pesquisa no Estado de São Paulo - FAPESP, (grants 2014/04816-8 and 2018/15201-5); Instituto de Química da Universidade de São Paulo; Institut de Science des Matériaux de Mulhouse.

References:

- (1) C. Taviot-Ghého, V. Prevôt, C. Forano, G. Renaudin, C. Mousty, F. Leroux *Advanced Funtional Materials* 28 (2017) 1703868.
- (2) M. Q. Zhao, Q. Zhang, J.Q. Huang, F. Wei, *Advanced Functional Materials* 22 (2012) 675.

Synthèse et caractérisations de phase HDL électroactive CoMn. Application à la détection de H₂O₂

Hani Farhat, Claude Forano, Christine Mousty

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

L'insertion de cations métalliques à valence mixte (Co^{II}Co^{III}, Ni^{II}Co^{III}, Ni^{II}Fe^{III}, Co^{II}Fe^{III}...) dans les feuillettes HDL (Hydroxydes Doubles Lamellaires) a ouvert récemment de nouvelles perspectives dans les domaines de la conversion d'énergie, de l'électroanalyse, de l'électrocatalyse [1, 2, 3]. Alors que les oxydes ou hydroxydes de Mn ont fait leur preuve comme matériaux d'électrode [4], les systèmes HDL à base de Mn demeurent encore peu étudiés [5, 6]. Notre étude s'est focalisée sur de nouvelles compositions d'HDL à base de Co et de Mn pour la détection électrochimique de H₂O₂, sonde moléculaire de nombreuses réactions chimiques.

Une série de Co_xMn-HDL a été préparée par co-précipitation avec différents rapports Co/Mn (1 ≤ x ≤ 5). La formation de la phase HDL est confirmée par diffraction des rayons X (Fig.1A) et spectroscopie infrarouge. Le rapport 3:1 correspond à la phase cristalline la plus pure. La taille des particules et les charges de surface ont été déterminées par diffusion dynamique de la lumière et microscopie électronique à balayage. La composition en éléments des échantillons a été déterminée par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) et spectre de rayons X à dispersion d'énergie (EDX) montrant des rapports atomiques Co/Mn similaires à ceux attendus expérimentalement pour des phases HDL. La coexistence dans les feuillettes de Co^{II}/Co^{III} et de Mn^{II}/Mn^{III} est démontrée par XPS (Fig.1B). Pour toutes les phases la teneur en métaux trivalents est supérieure à celle des métaux divalents, écart à l'idéalité de composition des phases HDL.

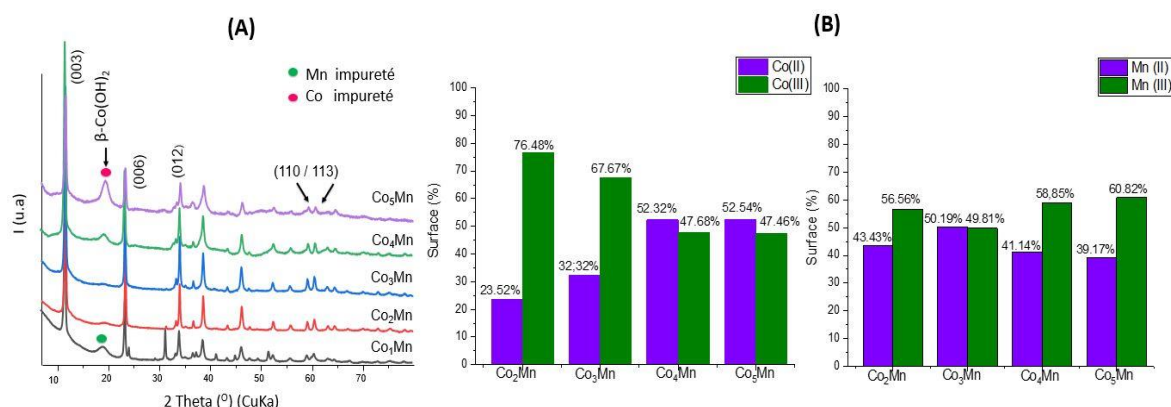


Figure 1 (A) Diffractogrammes X de la série Co_xMn-HDL et (B) Pourcentages des Co^{II}/Co^{III} Mn^{II}/Mn^{III} déterminés par XPS.

Les propriétés électrochimiques de ces matériaux, déposés sous forme de films minces à la surface d'une électrode de carbone pyrographitique (PGB) (Fig.2A), ont été étudiées par voltammétrie cyclique en milieu basique (NaOH 0,1 M), mettant en évidence un signal redox des cations métalliques 3d dans les feuillettes dépendant du rapport Co/Mn (Fig. 2B). L'échantillon Co₃Mn présente des courants d'oxydation et de réduction plus importants que

les autres HDL. En milieu neutre (Tris-HCl 0,1 M pH 7) en présence de 5 mM de H_2O_2 , le Co_3Mn présente également un courant d'oxydation plus important (Fig. 2C). Si l'on compare ces courants d'oxydation avec le signal obtenu avec une électrode nue (encadré Fig. 2B), on constate que ces matériaux Co_xMn -HDL présentent des propriétés électro-catalytiques intéressantes vis-à-vis de l'oxydation de H_2O_2 .

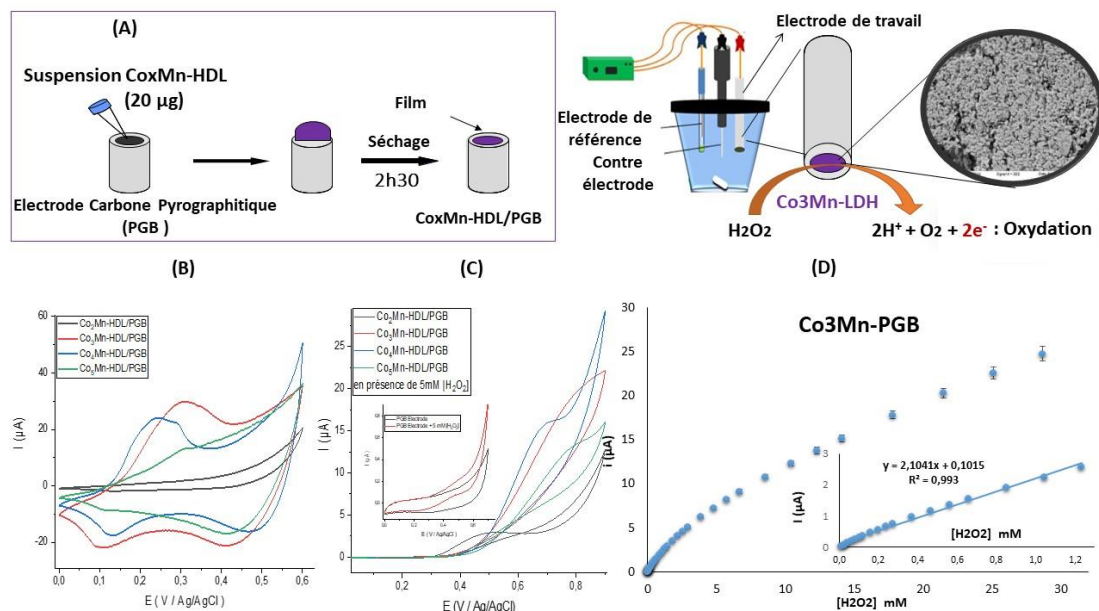


Figure 2 : (A) Préparation de l'électrode Co_xMn -HDL/PGB, Voltammétrie cyclique (B) en milieu basique (NaOH 0,1M, $v=10 mVs^{-1}$) et (C) en milieu neutre (Tris-HCl 0,1M, pH=7, $v=10 mVs^{-1}$) (D) Dosage de H_2O_2 en chrono-ampérométrie avec Co_3Mn -HDL/PGB en milieu neutre (Tris-HCl 0,1 M pH=7, $E_{app}=0,65 V/Ag-AgCl$).

Le composé le plus électroactif Co_3Mn a été choisi pour doser H_2O_2 par chronoampérométrie à 0.65 V/Ag-AgCl (Fig. 2D). Des courbes d'étalonnage de H_2O_2 ont été établies pour deux épaisseurs de films (10 et 20 μg). Les domaines de linéarité et les sensibilités sont respectivement 10 à 370 μM et 20 $mA M^{-1} cm^{-2}$ pour 10 μg et 10 à 1230 μM et 30 $mA M^{-1} cm^{-2}$ pour 20 μg .

Ces travaux constituent une approche prometteuse pour la détection de H_2O_2 pouvant s'adapter au développement d'un biocapteur ampérométrique.

References:

- [1] Y. Wang, D. Yan, S. El Hankari, Y. Zou, S. Wang. Adv. Sci., 5 (2018) 1800064.
- [2] M. Zhao, Q. Zhao, B. Li, H. Xue, H. Pang, C. Chen. Nanoscale, 9 (2017) 15206.
- [3] R. Patel, J. T. Park, M. Patel, J. K. Dash, E. B. Gowd, R. Karpoormath, A. Mishra, J. Kwak, J. H. Kim. J. Mater. Chem., 6 (2018) 12.
- [4] S. He, B. Zhang, M. Liu, W. Chen. RSC. Adv., 4 (2014) 49315.
- [5] Z. Liu, C. Yu, X. Han, J. Yang, C. Zhao, H. Huang, J. Qiu. ChemElectroChem., 3 (2016) 906.
- [6] M. F. P. Duarte, I. M. Rocha, J. L. Figueiredo, C. Freire, M. F. R. Pereira. Catal. Today., 301 (2018) 17.

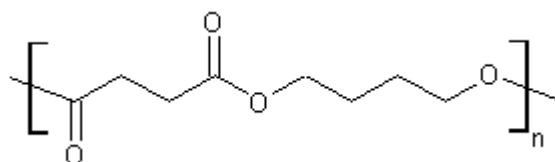
Outstanding Chain Extension, High UV Resistance, and Biocide Properties for a Bio-Sourced Polymer: the Toolbox of Organo-Modified LDH Platelets

Adam A. Marek^{a,b}, Grazia Totero,^c Laura Sisti,^c Annamaria Celli,^c
Christine Taviot-Guého,^a Vincent Verney^a, Fabrice Leroux^a

^aICCF, UCA, CNRS, , SIGMA Clermont ; ^bSilesian University of Technology, Department of Organic Chemical Technology and Petrochemistry, 44-100 Gliwice, Poland ; ^cUniversità di Bologna, Dipartimento di Ingegneria Civile, Chimica, Ambientale e dei Materiali, 40131 Bologna, Italy

Polybutylene succinate (PBS) properties were improved by introduction of different organo-modified clay-type materials LDH (layered double hydroxide) alone or mixtures, in melt extrusion process. Depending on the organic anion used in LDH fillers (selected molecules were L-tyrosine, L-tryptophan, L-ascorbic acid and 3-(4-hydroxyphenyl)propionic acid, ...), it was possible to control molecular weight (the chain extending effect), the rate of hydrolysis and photo-degradation process and to supply the antibacterial properties in some cases. Each LDH filler shows different behaviour. The highest chain extending effect was observed in the case of LDH with L-tryptophan, the worst – with L-ascorbic acid. However, L-ascorbic acid presents 100 % activity in antibacterial properties. It means, the best results can be obtained when PBS is mixed with different LDHs, and by this way, it becomes multifunctional bionanocomposites with new possibility of applications. The authors would like to thank CNRS through its national program PREMATURATION for funding and SATT GC for the study of scalability.

The polymer nanocomposites have been one of the leading scientific topics during the past decades. Due to the constantly exhausting petrochemical sources and thus raw materials for large-volume polymer production, many studies are focused on the development of their substitutes. One of the most promising candidates to replace petroleum-based polymer is polybutylene succinate (PBS) – biodegradable aliphatic polyester, obtained from renewable sources succinic acid and butane-1,4-diol in polycondensation process. Indeed PBS has mechanical characteristics close to well-known polyolefins such as low-density poly(ethylene) (LDPE). However the drastic drawback of PBS for a possible use in everyday life (packaging) is its rapid hydrolysis as well as its UV rapid degradation.



Molecular structure of PBS

Inorganic fillers are thought to play the dual role of embedding a specific (organo-modified) agent to avoid its ingress into a polymer as well as providing complementary properties as gas-barrier, mechanical reinforcement for the polymer. Among candidates, layered double hydroxides (LDH) appear as promising choice in endowing multiple properties to polymer, this due to their versatility in term of chemical composition and of a relative straightforward condition of preparation involving soft chemistry routes. Layered double hydroxides can be obtained as naturally existing materials or by synthetic routes (coprecipitation or ion-exchange). They are also known as anionic clays or hydrotalcite-like materials and described by the general

formula $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$, where M^{II} and M^{III} are di- and trivalent cations respectively and A^{n-} is an anion. The presence of trivalent cations results in a positive charge on the layers, which has to be balanced by diverse inorganic or organic anions intercalated between the layers. LDHs are considered as “green” and low environmental impact fillers, biocompatible and food compatible. Fig. 1 shows the XRD patterns of the organo-modified LDH assemblies (left) and associated PBS composite structure (5 % wt. of LDH loading) (right).

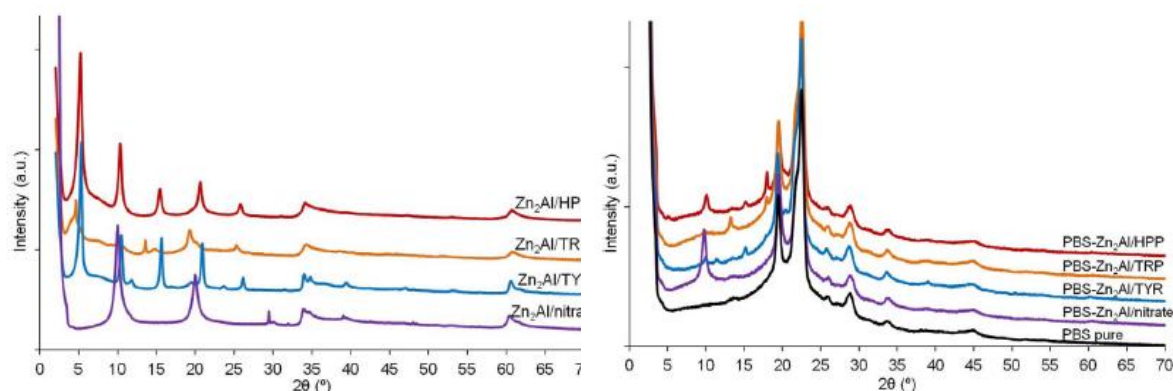


Fig. 1 XRD of the hybrid LDHs and the PBS composite derivatives.

The effect of synthesized amino acid LDH fillers on the chain extending and molecular weight evolution was measured using melt-rheology. The rheological data were plotted into so-called Cole-Cole plot – model curve used to predict the variation in complex viscosity components; the imaginary viscosity (η'') versus real viscosity (η'), as a circle arc in the complex plane. This representation is very helpful in analysis of polymer and polymer composites (Fig. 2 – left). The antimicrobial activity of HTs and PBS composites was assessed by evaluating the survival of bacterial cells in contact with samples. Two microorganisms were used: Escherichia coli ATCC 11105 and Staphylococcus aureus ATCC 6538 (Fig. 2 – right).

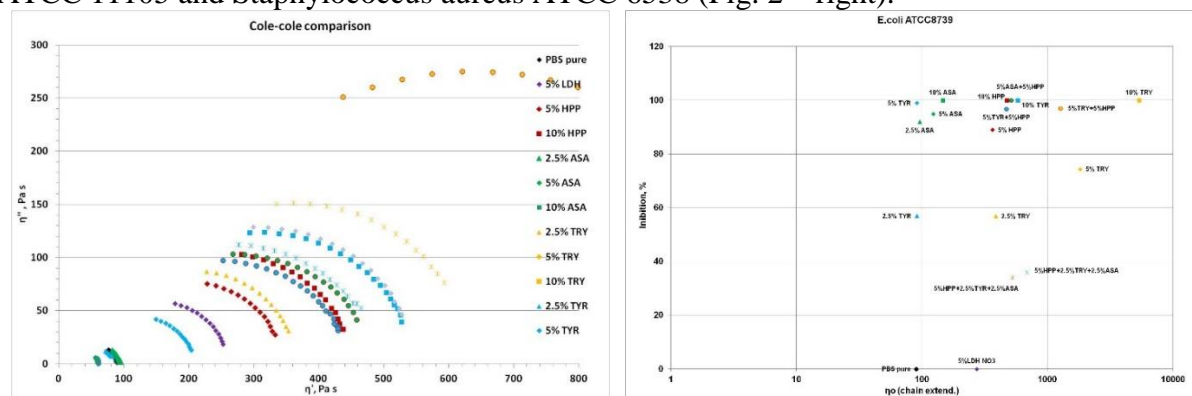


Fig. 2. Rheological results (left) and antibacterial effect expressed as inhibition (%) of bacterial growth.

Rheological results suggest an efficient level of the hybrid LDH dispersion, i.e. a pronounced degree of interaction between the polymer and HT hybrid platelets resulting in an improvement in mechanical properties of the final materials with respect to PBS itself. Interestingly, some tested molecules, hosted by HTs, are proved to exert an efficient antibacterial activity against *E. coli* and *S. aureus*.

***In situ* electrochemical Transmission Electron Microscopy: Direct observation of oxide nanoparticles electrocatalysis**

Nathaly Ortiz Peña^a; Dris Ihiawakrim^a; David Portehault^b; Christel Laberty-Robert^b; Sophie Carenco^b; Clement Sanchez^b; Ovidiu Ersen^{a*}.

^a Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg, 23 rue du Loess, BP 43, Strasbourg Cedex 2, France.

^b Sorbonne Universités-UPMC Univ.Paris 6, CNRS, Collège de France, UMR 7574, 4 Place de Jussieu, 75005 Paris, France

*Corresponding authors: nathaly.ortiz@ipcms.unistra.fr; ovidiu.ersen@ipcms.unistra.fr

Keywords: *in situ* Scanning Transmission Electron Microscopy, electrocatalysis, cobalt oxide nanoparticles.

The direct observation of physical chemical transformations while they are occurring is particularly important in reversible systems, like catalysts, where the mere analysis of the initial and final stages of the process does not fully explain the paths followed by the reaction and how the media can influence them. Thus, the development of *in situ* characterization techniques is of great interest to move forward in the comprehension of reaction mechanisms, phase transitions and morphological changes, among other processes. Thanks to the advance in the miniaturization of electronic devices, now it is possible to have an electrochemical cell inside an electron microscope and monitor in real time the progress of the reaction and the evolution of the material in catalytic conditions. Considering the enormous relevance of electrocatalysts in the promotion of more efficient, clean and affordable energy production methods, we undertook the mission of implementing the *in situ* electrochemical Scanning Transmission Electron Microscopy holder to study well-known and new inorganic catalysts systems, such as cobalt spinels, typically used in Oxygen Evolution Reactions (OER). Furthermore, we are optimizing the observation parameters to obtain completely comparable data with the results achieved in standard conditions. Complementary post-mortem analysis showed changes in the size distribution of the catalysts after several cycles. This change is attributed to the surface amorphization of the nanoparticles in a quasi-reversible fashion. Thus far, this study has revealed key aspects of the surface behaviour of cobalt oxide unknown up to now.

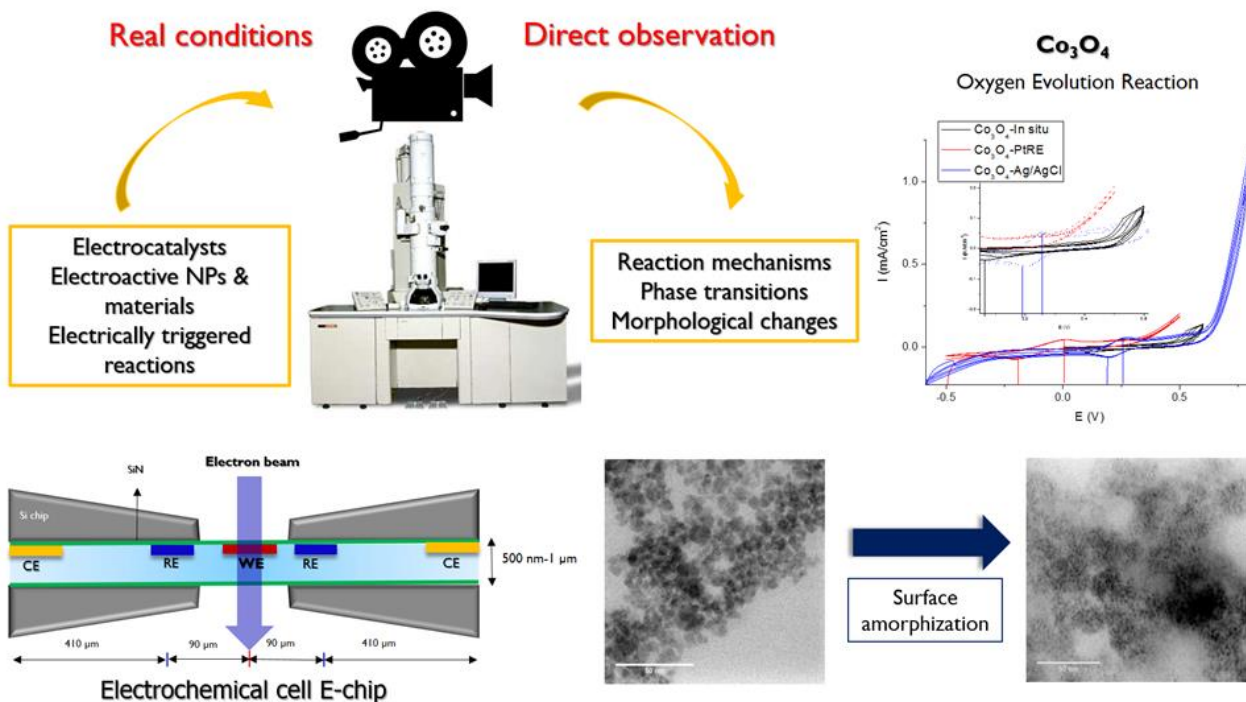


Figure 1. Schematic representation of the *in situ* TEM capabilities and set-up (left). Cyclic voltammograms of Co₃O₄ in OER conditions and pre and post-mortem STEM images of the catalysts nanoparticles (right).

From Ionic Liquid Fragments Towards Hybrid Nanoparticles for Solid-State Lithium Ion Technology

Jennifer BIDAL^{1,2,3,4}, Matthieu BECUWE^{1,3,4}, Caroline A. AHAD HADAD^{2,4}, Benoît FLEUTOT^{1,3,4}, Albert NGUYEN VAN NHIEN^{2,4}

¹Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, UMR 7314 CNRS, Université de Picardie Jules Verne.

²Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agroressources, UMR 7378 CNRS / Université de Picardie Jules Verne.

³Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E).

⁴Institut de Chimie de Picardie FR CNRS 3085.

Secondary batteries capable of efficiently storing and delivering a large amount of electrical energy are essential elements to sustain the constantly increasing development of nomad and mobility technologies. The most energetic storage systems used today are ions batteries (mainly lithium) but they suffer of one major drawback owing to overloads or short-circuits which may cause thermal runaway (i.e. combustion of the liquid electrolyte).

To make them safer both in use and after disposal, next generations of ion batteries should employ solid-state electrolytes [1]. All-solid-state batteries are capable to have longer cycle life, higher energy density and less requirements on packaging. One of key components that determines performance is solid electrolyte. In the past years many types have been investigated among which figures the types NASICON, perovskite, Argyrodite, anti-perovskite, garnet, LISICON, Li_3N , sulfide and many more [2]. However, an insufficient room-temperature ionic conductivity (10^{-5} - 10^{-3} S.cm⁻¹) and poor electrode-electrolyte interface hinder the reality of these devices [3].

One other promising possibility is to use immobilized ionic liquids onto a material to ensure ion mobility [4] as shown in Figure 1. This new class of hybrid materials, still modestly developed, offer mechanical strength comparable to that of solid polymer electrolytes and have been reported to display lithium ion conductivity approaching the standards of liquid electrolytes [5].

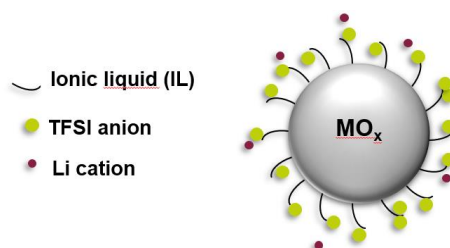


Figure 1: Schematic representation of an oxide nanoparticle supporting grafted ionic liquids thus forming the hybrid electrolyte material

Here we present the design of new organic/inorganic hybrid electrolytes based on nanometric zirconium oxide and ionic liquid for ion conduction. Immobilization of the ionic liquid was realized using suitable function groups which formed with surface atoms a stable interaction.

These new materials were carefully characterized by different techniques like FT-IR, TEM, TGA and N₂-adsorption to ensure incorporation of the ionic liquid as a monolayer. Additionally, ionic conductivity was measured by Electrochemical Impedance Spectroscopy and the electrochemical stability was estimated using cyclic voltammetry. Several parameters like nanoparticles size, anchoring type, molecular structure of ionic liquid fragments and surface density of the grafting were tuned to maximize ion mobility and so conductivity. First trends linking hybrid materials structure/composition and ionic conductivity will be presented.

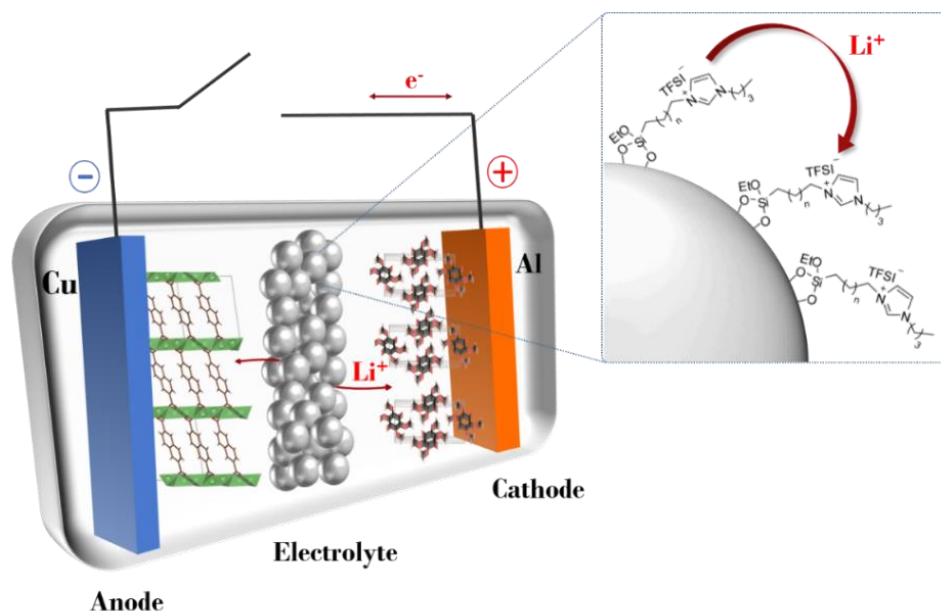


Figure 2: Organic/inorganic hybrid electrolytes based ionic liquids

- (1) L. Fan, S. Wei, S. Li, Q. Li, Y. Lu *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1702657.
- (2) K. Takada, *Acta Mater.* 61 (2013) 759.
- (3) C. Sun, J. Liu, Y. Gong, D. P. Wilkinson, J. Zhang, *Nano Energy* 33 (2017) 363.
- (4) Y. Lu, SK. Das, SS. Moganty, LA. Archer, *Adv. Mater.* 24 (2012) 4430.
- (5) S. Delacroix, F. Sauvage, M. Reynaud, M. Deschamps, S. Bruyère, M. Becuwe, D. Postel, J-M. Tarascon, A. Nguyen Van Nhien, *Chem. Mater.* 27 (2015) 7926.

Collecteurs de courant revêtus pour batteries lithium-ion haut potentiel

Chloé Bizot^{a,b}, Marie-Anne Blin^b, Pierre Guichard^b, Patrick Soudan^a, Bernard Lestriez^a,
Joël Gaubicher^a, Philippe Poizot^a

^a Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN)

^a Université de Nantes, UMR CNRS 6502, 2 rue de la Houssinière, B.P. 32229,
44322 Nantes Cedex 3, France

^b ARMOR SAS

^b 7 rue de la Pélissière 44118 La Chevrolière, France

Pour des raisons de confidentialité, le résumé de cette présentation a été retiré.

De la conception d'un matériau d'électrode organique innovant à son intégration en batteries « tout organique » de type Li-ion

Alia Jouhara^a, Nicolas Dupré^a, Dominique Guyomard^a, Franck Dolhem^b, Philippe Poizot^a

^a Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), UMR CNRS 6502, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, B.P. 32229, 44322 Nantes Cedex 3, France.

^b Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agroressources (LG2A), UMR CNRS 7378, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue Saint-Leu 80039 Amiens Cedex, France.

Quelle que soit la technologie considérée, les batteries actuellement commercialisées reposent sur l'usage de matériaux d'électrode « inorganiques » issus de l'extraction minière. Leur fabrication repose par ailleurs sur des procédés de synthèse à haute température coûteux en énergie. Dans ce contexte, la conception d'accumulateurs à plus faible empreinte environnementale constitue un enjeu important pour l'avenir. Le recours à des matériaux d'électrode organiques apparaît ainsi comme une alternative élégante. D'une part, les matériaux organiques sont constitués d'éléments naturellement abondants (C, H, O, N, voire S). D'autre part, la richesse de la chimie organique offre de grandes possibilités pour concevoir des matériaux organiques électroactifs capables d'insertion de cation (type *n*) mais aussi d'anion (type *p*) (1-3) au cours de leur fonctionnement électrochimique. Développer des nouveaux matériaux organiques non-soluble dans les électrolytes couramment utilisés et performants pour une application comme électrode positive et négative reste cependant encore un défi.

La synthèse, les caractérisations ainsi que les performances électrochimiques du 2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate de magnésium (Mg(Li₂)-p-DHT) en tant que matériau d'électrode positive lithié très prometteur seront discutées. Comme observé lors de travaux précédents sur de Li₄-p-DHT, le suivi du mécanisme rédox par RMN MAS ⁷Li, ¹³C et spectroscopie Infra-Rouge indique une capacité réversible limitée à la moitié de la valeur théorique. Cependant, Mg(Li₂)-p-DHT cycle à un potentiel proche de 3,4 V vs. Li⁺/Li, ce qui est élevé pour un composé organique, grâce à la présence de magnésium, un cation spectateur présentant un potentiel ionique très élevé.

Des composés de la famille Mⁿ⁺_{2/n}-p-DHT avec Mⁿ⁺ = Li⁺, Ca²⁺ et Ba²⁺ sont également étudiés pour mieux comprendre l'effet de la chimie de substitution sur les propriétés redox du cycle Li-diphénolate du p-DHT. Cette approche chimique innovante permet d'obtenir une augmentation significative du potentiel rédox des matériaux d'électrodes organiques lithiés, en jouant sur la nature et le potentiel ionique d'un cation spectateur dans la structure hôte. En effet, en ajustant les effets électroniques attracteur/donneur dans le squelette organique rédox-actif, il est possible de modifier le potentiel redox de la molécule par effet inductif. Ainsi, la substitution du lithium liés aux groupements carboxylates du (2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate de lithium par du magnésium ((2,5-dilithium-oxy)-téréphtalate de magnésium) permet un gain de tension de près de 800 mV, aboutissant à un potentiel équivalent à celui de LiFePO₄ (Fig.1).

Ce composé présentant également une activité redox en tant qu'électrode négative via les groupes fonctionnels carboxylate, une cellule lithium-ion entièrement organique présentant une tension de sortie de 2,5 V a pu être cyclée (4).

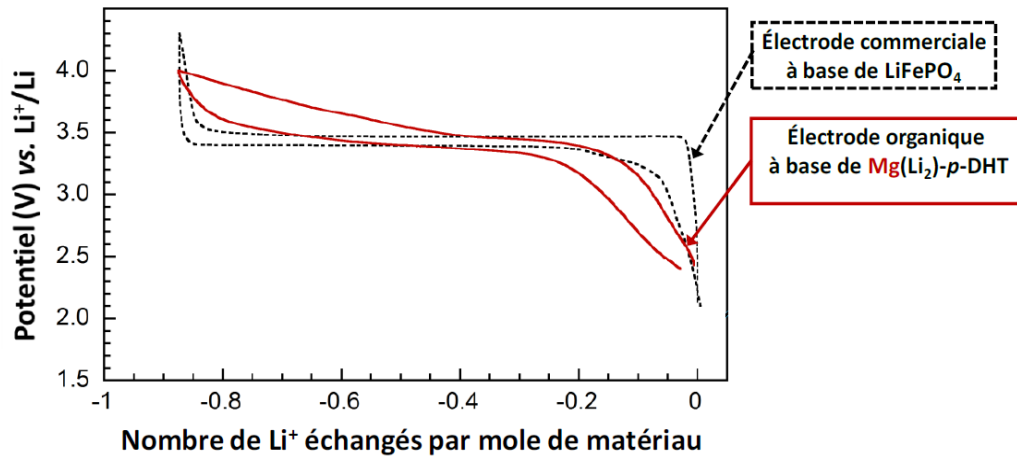


Figure 1 : Superpositions des courbes potentiel-composition des matériaux d'électrode organique $Mg(Li_2)$ -p-DHT (rouge) en comparaison avec le matériau d'électrode commercial $LiFePO_4$ (pointillés en noir). Les propriétés électrochimiques ont été évaluées en mode galvanostatique en demi-cellule face au lithium à un régime de $1 Li^+/5 h$ en utilisant le LP30 comme électrolyte

Références

- (1) K. Deuchert, S. Hünig, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17 (1978), 875.
- (2) S. Renault, S. Gottis, A-L. Barrès, M. Courty, O. Chauvet, F. Dolhem, P. Poizot, *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2124.
- (3) E. Deunf, P. Moreau, E. Quarez, D. Guyomard, F. Dolhem, P. Poizot, *J. Mater. Chem. A* 4 (2016) 6131.
- (4) A. Jouhara, N. Dupré, A-C. Gaillot, D. Guyomard, F. Dolhem, P. Poizot, *Nat. Commun.* 9 (2018) 4401.

On the potentialities of lithiated iron hydroxysulfides for lithium ion battery

C. Mir^{1,2}, D. Giaume^{1,3}, G. Wallez^{1,3}, M. Morcrette^{3,4}, M. Chakir², P. Barboux^{1,3}

¹ Chimie Paristech, Psl Research University, CNRS, Institut de Recherche de Chimie Paris (IRCP), f-75005 Paris, France

² Réseau sur le stockage électrochimique de l'énergie (rs2e), fr CNRS 3459, France

³ Renault Innovation Batterie, Technocentre Guyancourt, France

⁴ Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, CNRS, f-80000 Amiens, France

LiFeOHCh (Ch=S, Se, Te) compounds are composing a full family of materials, that has successfully been developed for supraconductivity application, linked with iron mixed valence properties¹. Taking advantage of their layered structure (Figure 1), and the possibility to modulate the stoichiometry in Li in the structure, we present their great opportunity as active material for lithium ion batteries.

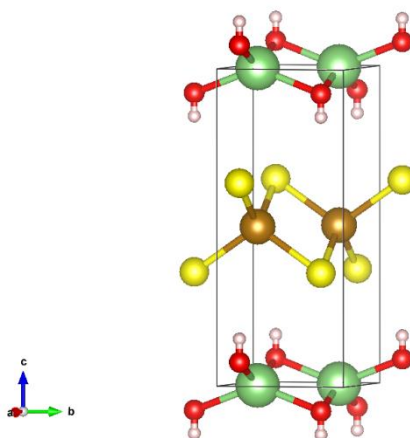


Figure 1: Structure of LiOHFeCh (Ch in yellow, Fe in brown, Li in green, O in red and H in pink)

The electrochemical characterizations of the compound LiOHFeS show a sustainable reversible capacity of 250 mAh/g at C/10 (up-taking 1Li at an average potential of 1.65V) and interesting performances in quick charge with 230 mAh/g at 1C and 130 mAh/g at 5C, putting this material as a good challenger of Li₄Ti₅O₁₂².

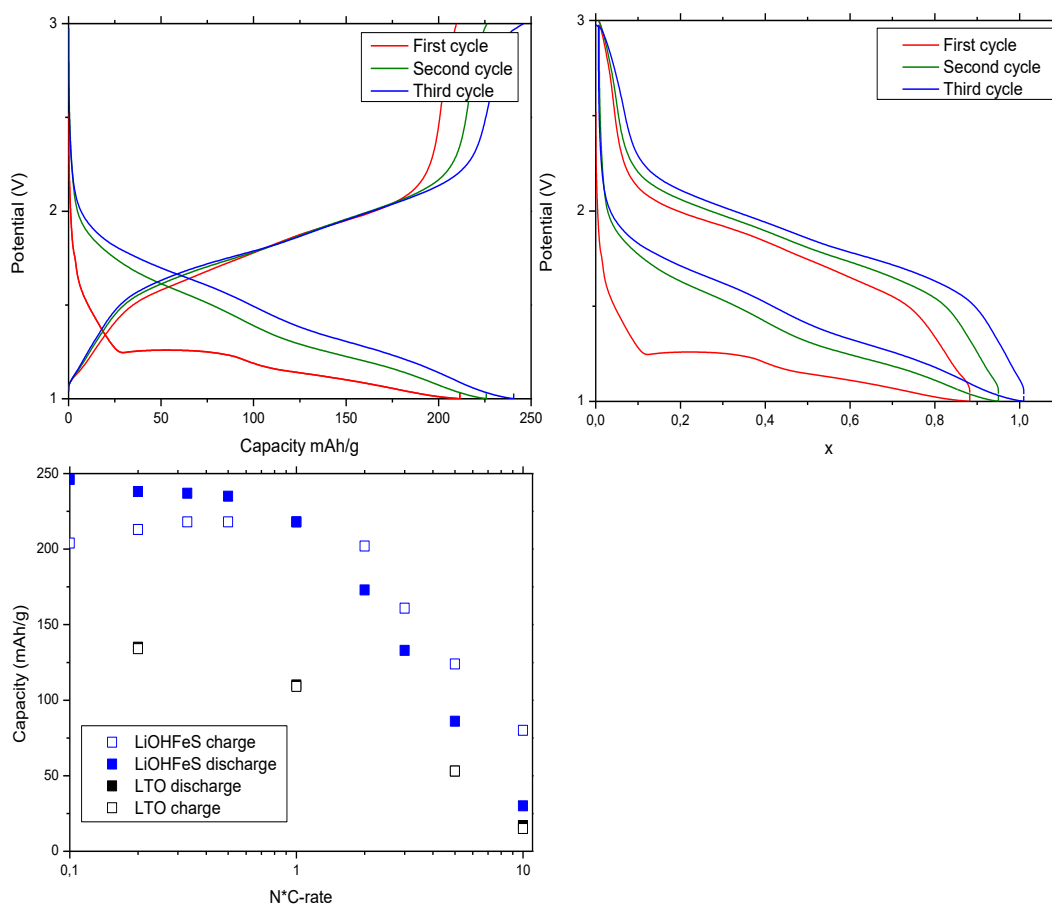
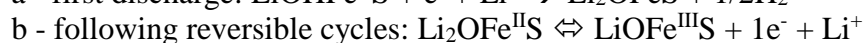
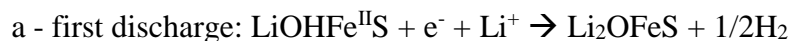


Figure 2: : First three discharge and charge profiles of LiOHFeS, between 1V and 3V (vs Li+/Li) at C/10, a) in function of the capacity, b) in function of the number of exchanged lithiums, c) at different C-rate with LTO performances for comparison

The lithiation mechanism of this material during first discharge has been specifically investigated by in operando X-ray Diffraction and ex situ Mass Spectrometry. This study shows very original results: insertion of lithium and reduction of the hydroxyl into gas hydrogen H₂. This leads to formation of a composite of Li₂OFeS, which further reversibly cycle over more than 100 cycles.



References :

1. Zhou, X. et al. Chem. Sci. 8, 3781–3788 (2017).
2. Sun, X. New J. Chem. 39, 38–63 (2014).

Effect of the positive electrode and mechanical stresses on the cyclability of a Li-ion cell containing silicon-based negative electrode

Delphine Vidal^a, Éric De Vito^a, Willy Porcher^a, Sylvie Genies^a

^a Université Grenoble Alpes, CEA-Liten

^a17 Avenue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

Silicon is one of the most attractive negative electrode material for the next generation Li-ion batteries (LiBs) due to its natural abundance, and its significantly higher specific and volumetric capacity compared to the currently used graphite (3579 mAh.g⁻¹ and 2194 mAh.cm⁻³ for silicon considering Li₁₅Si₄ formation versus 372 mAh.g⁻¹ and 719 mAh.cm⁻³ for graphite)^(1,2). However, Li alloying induces a large volume expansion of 280% causing material pulverization, electrical isolation of particles and damage to the solid electrolyte interphase (SEI)⁽³⁾ - all of which result in a rapid capacity fade. To overcome this problem, electrodes containing a blend of Si-composite and graphite are used to decrease the overall swelling of the electrode by taking advantages of the high capacity of silicon and the small volume expansion of graphite^(4,5,6).

The SEI's composition is a crucial parameter that can influence the cyclability of a Li-ion cell. Recent studies showed that the nature of the positive electrode could modify the composition of the SEI^(7,8). Furthermore, the mechanical constraints imposed by the cell design during cycling could have an influence on the SEI nature⁽⁹⁾.

This study focuses on Li-ion cells containing silicon-based negative electrodes and aims to understand the impact of cathode material and mechanical stress on cycling behavior. The cycling behavior of full cells composed of various positive electrode (LCO, NCA, NMC) and Si-based negative electrodes was investigated upon several cycles along with the evolution of the SEI composition. The approach consists in a post mortem study at different states of charge, using X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) to characterize the surface of the electrode (hence the SEI). Moreover, thickness measurements were performed at various states of charge on cylindrical batteries (18650) and pouch-cells, using X-ray microtomography characterization (Figure 1) and a compression test bench, respectively. These two techniques allow us to observe and compare the swelling behavior of different designs of cells during cycling (figure 2).

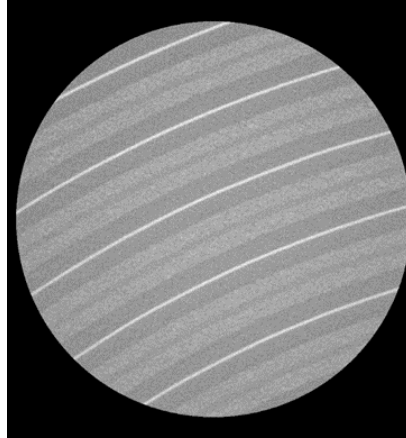


Figure 1: X-ray tomography reconstructed image of a jellyroll of a 18650 (voxel size: $1.59\mu\text{m}$)

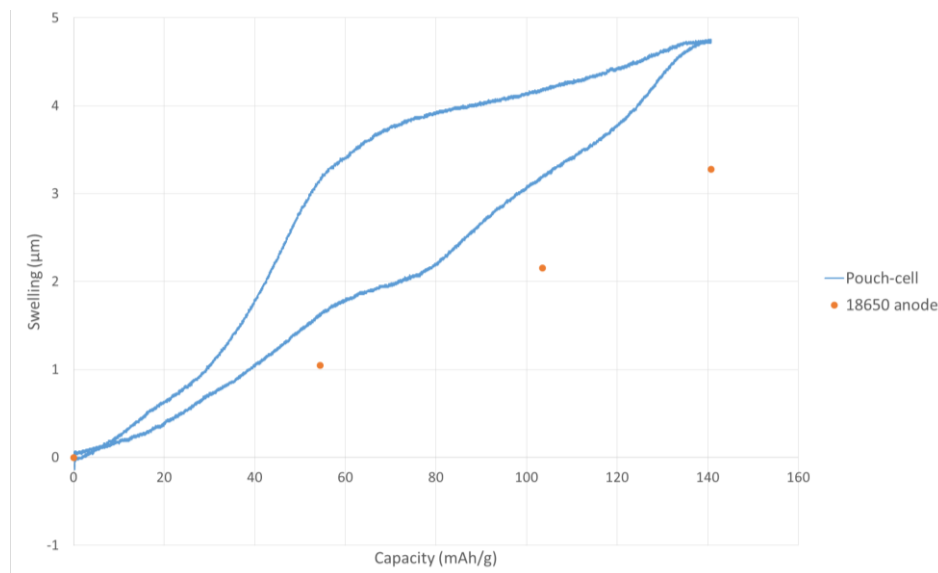


Figure 2: Comparative thickness evolution of a pouch-cell and a cylindrical cell

References:

- (1) M. N. Obrovac and V. L. Chevrier, *Chem. Rev.*, 114(23), 11444 (2014).
- (2) Glaize, C., & Genies, S. (2013). *Lithium batteries and other chemical storage systems*. John Wiley & Sons.
- (3) M. N. Obrovac and L. Christensen, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 7(5), A93 (2004).
- (4) J. O. Besenhard, J. Yang, and M. Winter, *J. Power Sources*, 68, 87 (1997).
- (5) Michael Holzapfel, Hilmi Buqaa, Laurence J. Hardwick, Matthias Hahna, Andreas Würsig, Werner Scheifele, Petr Novák, Rüdiger Kötz, Claudia Veit, and Frank-Martin Petrat, *Electrochim. Acta*, 52, 973 (2006).
- (6) M. L. Terranova, S. Orlanducci, E. Tamburri, V. Guglielmotti, and M. Rossi, *J. Power Sources*, 246, 167 (2014).
- (7) D.-T. Nguyen et al., *Journal of Power Sources*, 303 (2016)
- (8) R. Petibon, V. L. Chevrier, C. P. Aiken, D. S. Hall, S. R. Hyatt, R. Shunmugasundaram, and J. R. Dahn, *J. Electrochem. Soc.*, 163(7), A1146 (2016).
- (9) Masayuki Yamada, Atsushi Ueda, Kazunobu Matsumoto, and Tsutomu Ohzuka, *J. Electrochem. Soc.*, 158(4), A417 (2011).

Formulation et caractérisation des électrodes à base de silicium/graphite pour batteries Li-ion à forte densité d'énergie

Jianhan Xiong^a, Nicolas Dupré^a, Lionel Roué^b, Benoit Mortemard de Boisse^c, Céline Tessier^c, Dominique Guyomard^a, Bernard Lestriez^a

^a Institut des matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes-CNRS, 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes, France

^b INRS- Energie, Matériaux, Télécommunications, Varennes, Québec, J3X 1S2, Canada

^cSAFT, 111-113 Boulevard Alfred Daney, 33000 Bordeaux, France

Le silicium est un matériau d'alliage d'électrode négative prometteur pour accumulateur lithium-ion grâce à sa grande capacité spécifique théorique (3579 mAh.g^{-1}) [1]. Cependant, sa faible tenue en cyclage et sa capacité irréversible trop importante empêchent pour l'instant sa commercialisation. En effet, lors de la lithiation, le matériau souffre d'une forte expansion volumique allant jusqu'à 280%, résultant en une dégradation mécanique progressive ainsi qu'une croissance en continue de la couche SEI (Solid Electrolyte Interphase) [2,3]. La minimisation des variations de volume et le contrôle des réactions à l'interface électrode/électrolyte peuvent être considérés comme le verrou technologique à lever pour ce matériau. De ce fait, l'optimisation de la formulation d'électrodes à base de silicium et la compréhension du mécanisme de défaillance de l'électrode apparaissent comme les moyens les plus efficaces pour résoudre cette problématique.

L'étude présentée ici vise à optimiser la formulation d'électrodes négatives composites silicium/graphite en proportion massique 50/50. L'avantage du graphite est de réduire la variation de volume moyenne de l'électrode au cours du cyclage et de maintenir la bonne conductivité dans l'électrode tout en gardant une densité d'énergie compétitive. Au cours des dernières années, en comparaison avec les matériaux actifs d'électrodes, le rôle du liant dans la formulation d'électrode a été largement moins étudié. Or la cyclabilité, notamment pour un matériau comme le silicium, dépend fortement des mécanismes de cohésion de l'électrode. Dans l'objectif de répondre à la demande croissante de systèmes de stockage pour une application de type véhicule électrique, l'amélioration de la tenue en cyclage d'électrodes de forte capacité et de densité d'énergie la plus élevée possible devient cruciale.

Dans cette optique, nous nous sommes intéressés à la formulation des électrodes basée sur l'utilisation d'un liant polymère à base d'acide polyacrylique (PAA). Ce dernier permet de maintenir une forte cohésion mécanique de l'électrode pour de forts grammages du mélange silicium/graphite. Au-delà de cet aspect, l'ajout de PAA dans la formulation d'électrode et dans les conditions appropriées de mélange et d'enduction peut conduire à la formation d'une SEI artificielle efficace permettant de réduire la capacité irréversible. Une première étape de ce travail est consacrée aux ajustements du pH et de la viscosité de l'encre, lesquels semblent avoir des impacts remarquables sur l'adhésion de l'électrode au collecteur de courant. La neutralisation du PAA par l'ajout de la base correspondante (PAAH/PAA_{Li}) résulte en une augmentation de la viscosité de l'encre suite à la diminution ponts hydrogènes entre les chaînes de PAA et l'apparition d'une répulsion électrostatique entre les groupes carboxylates qui conduit à un déploiement des chaînes en solution (figure 1) [4]. Les phénomènes de migration du liant et de corrosion du collecteur de courant survenant lors du dépôt et du séchage de l'encre en sont également modifiés, ce qui se traduit par des tenues en cyclage différentes.

Dans cette présentation nous décrirons la fabrication des électrodes (conditions de température, humidité et temps de séchage etc), leurs caractéristiques et leurs propriétés et

performances. La caractérisation de l'interface entre l'électrode et le collecteur de courant est effectuée avec les techniques de caractérisations suivantes : XPS, MEB, FTIR afin de relier les propriétés physico-chimiques des électrodes et les performances électrochimiques de celles-ci et ainsi d'expliquer les variations de cyclabilité des électrodes en fonction du pH et de la quantité de solvant de l'encre.

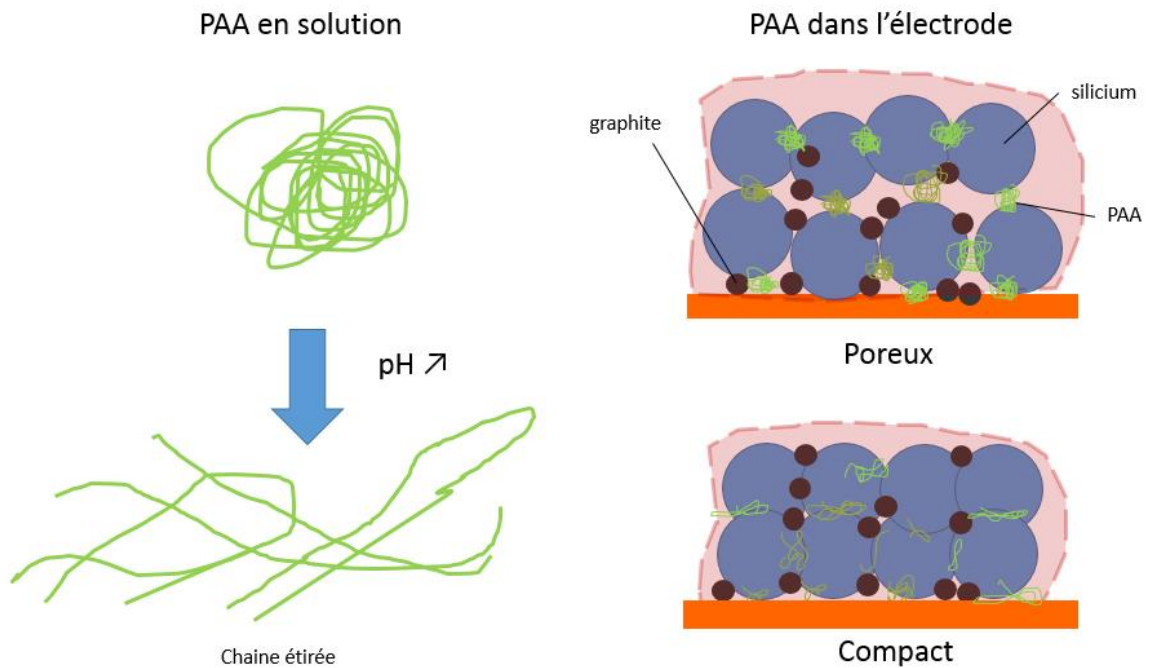


Figure 1. La réponse en structure du PAA en fonction du pH

Remerciements :

Le soutien financier de l'ANR via le programme de recherche n° ANR-16-CE5-0015 est remercié.

Références:

- (1) U. Kasavajjula, C. Wang, A.J. Appleby, J. Power Sources 163 (2007) 1003.
- (2) J.H. Ryu, J.W. Kim, Y.-E. Sung, S.M. Oh, Electrochem. Solid State Lett. 7 (2004) A306.
- (3) L.Y. Beaulieu, K.W. Eberman, R.L. Turner, L.J. Krause, J.R. Dahn, Electrochem. Solid State Lett. 4 (2001) A137.
- (4) Z.J. Han, N.Yabuuchi, K. Shimomura, M. Murase, H. Yuib, S. Komaba, Energy Environ. Sci. (2012) 5, 9014

Etude comparative du phénomène de redox anionique dans les composés sodium du type O3 et P2 $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$

Qing Wang^{a,b,c}, Sathiya Mariyappan^{a,d}, Antonella Iadecola^d, Rémi Dedryvère^{d,e}, Mohamed Chakir^c, Jean-Marie Tarascon^{a,b,d}

^a Chimie du Solide-Energie, UMR 8260, Collège de France
^a 75231 Paris Cedex 05, France

^b Sorbonne Universités

^b UPMC Université Paris 06, 75005, Paris, France

^c Renault, Technocentre,

^c 1 avenue du Golf, 78288 Guyancourt, France

^d Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E),

^d FR CNRS 3459, France

^e IPREM, UMR CNRS 5254,

^e Université de Pau et des Pays de l'Adour, Hélio parc, 2 Avenue Pierre Angot 64053 Pau Cedex 9 France

Les batteries Na-ion incarnent une solution émergente post Li-ion grâce à l'abondance naturelle du sodium. Parmi les enjeux principaux de cette technologie figure la densité d'énergie des matériaux de cathodes. Les oxydes lamellaires de sodium sont une famille riche en structure et en composition, dont certains possèdent une capacité améliorée par la participation de couple redox anionique. Cette dernière a été démontrée dans les composés $\text{Na}_{2/3}\text{A}_{1-y}\text{Mn}_y\text{O}_2$ (A = Li, Mg, Zn), présentant une capacité supérieure à 150 mAh g^{-1} .^{1,2,3}

Toutefois, l'activité et la réversibilité des réactions redox anioniques ont rarement été mis en parallèle avec la richesse structurale de composés lamellaires au Na. Cette multiplicité structurale des oxydes lamellaires repose sur les environnements des ions Na dans la structure cristalline (Octaédrique ou Prismatique), ainsi que les séquences d'empilement,⁴ dont les phases les plus fréquentes sont les O3 et P2. (Figure 1)

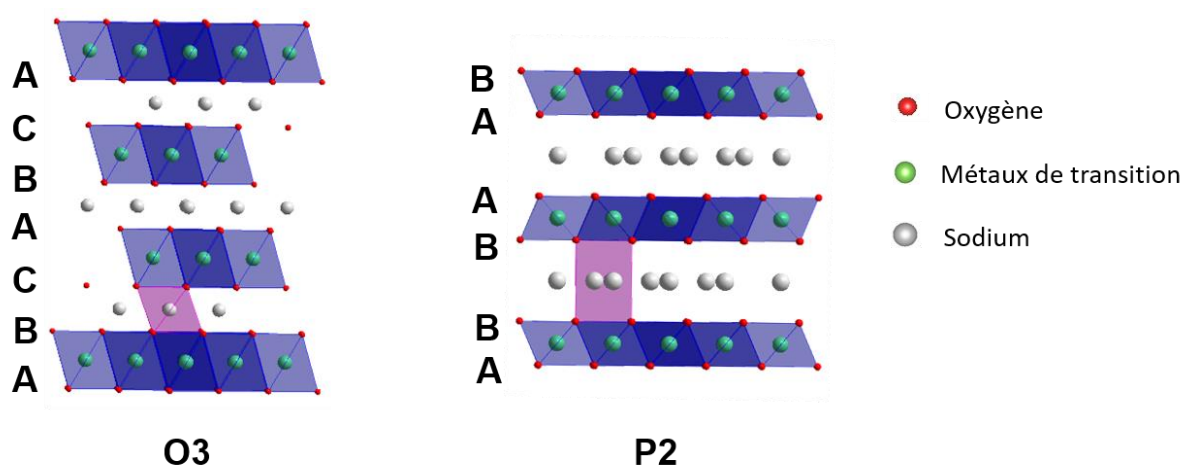


Figure 1 Illustration schématique des structures cristallographiques du type O3 et P2

Dans cette étude, nous avons comparé deux composés du système $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2$ avec des compositions proches mais aux structures cristallographiques distinctes, un de type O3 et l'autre P2. Les deux phases présentent des capacités intéressantes ($> 190 \text{ mAh g}^{-1}$ cyclés vs Na^+/Na)

mais des phénomènes redox différents. (Figure 2) Nous avons prouvé que le redox anionique est à l'origine de la capacité mesurée lors de la première charge par les techniques de caractérisation XPS et XAS. Un dégagement de dioxygène a eu lieu dans la phase O3 mais pas dans la phase P2. Une interaction entre la structure et ce dernier comportement de redox anionique est envisagé dans ces oxydes lamellaires au Na. Ces résultats donnent un aperçu utile quant à la conception des matériaux de cathodes basés sur le redox anionique pour les batteries Na-ion.

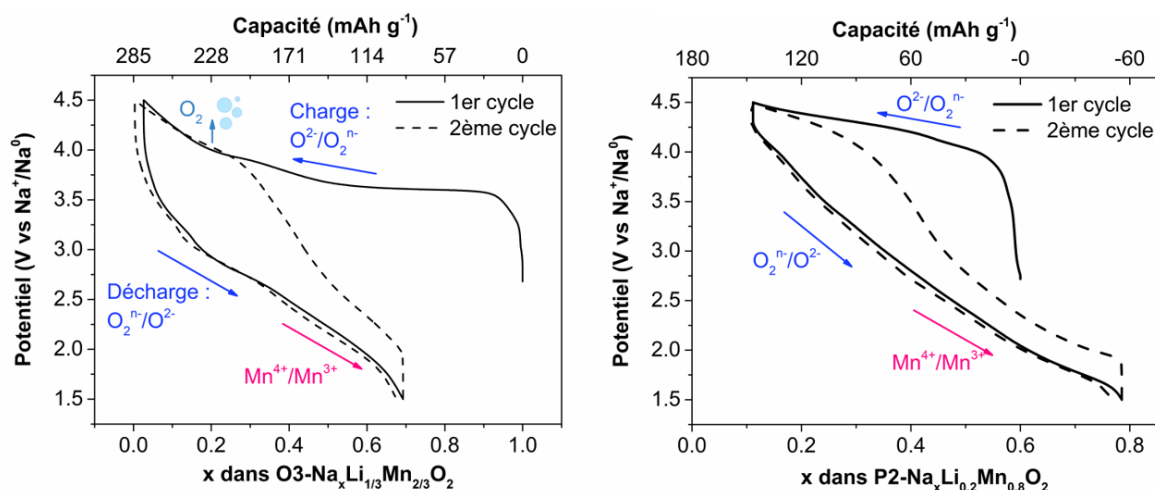


Figure 2 Courbes électrochimiques pour des cellules $\text{Na}_x\text{Li}_y\text{Mn}_{1-y}\text{O}_2/\text{Na}$ pendant les deux premiers cycles

Références :

- (1) X. Rong, *et al. Joule* 2 (2018) 125.
- (2) U. Maitra *et al.*, *Nature Chemistry*, 10 (2018) 288.
- (3) X. Bai *et al.*, *Advanced Energy Materials* 8, (2018) 1802379.
- (4) C. Delmas, C. Fouassier, P. Hagenmuller, *Phys. BC*, 99 (1980) 81.

Dopage du fer dans un matériau alcalin-rich du système Li-Na-Ni-Mn-O : effet dans les propriétés structurales, morphologiques et électrochimiques

Jesús Santos-Peña^a, Chalal Tchafouat^b, Sonia Didry^c, Moulay-Tahar Sougrati^d, Pierre-Emmanuel Lippens^d, Cécile Autret^c, Bénédicte Montigny^b, Jean-Claude Jumas^d.

^a Equipe de Recherche et d'Innovation en Electrochimie pour l'Energie, ICMMO, Université Paris-Sud, UMR 8182, Rue du doyen Georges Poitou, 91495 Orsay cedex

^b Laboratoire de Physico-chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (PCM2E), EA 6299, Université de Tours, Parc de Grandmont, 37200 Tours

^c Groupe de Recherche en Matériaux, Microélectronique, Acoustique et Nanotechnologies (GREMAN), Université de Tours, UMR 7347, Parc de Grandmont, 37200 Tours

^d Institut Charles Gérard- Agrégats, Interface et Matériaux pour l'Énergie (AIME), Université Montpellier II, UMR 5253, Place Eugène Bataillon CC1700, 34095 Montpellier Cedex 5.

Les oxydes proposés comme matériaux d'électrode positive pour batteries à ions sodium (SIB) appartiennent principalement à structures à base de blocs d'octaèdres MnO_6 et d'ions sodium en coordination octaédrique ou prisme trigonale avec les ions oxyde. Les structures résultantes sont ainsi appelées O ou P, respectivement. En fonction de la séquence des blocs d'oxyde, on retrouve les structures P2 (AB BA) ou O3 (AB CA BC). Lors de la charge dans des cellules au sodium, ces structures subissent des transitions impliquant un réarrangement des ions sodium qui conduit à une diminution de la performance électrochimique des électrodes. L'introduction de fer ou d'autres métaux de transition à la place de manganèse dans l'oxyde limite cette réorganisation des ions sodium et améliore les prestations des matériaux [1]. En outre, parmi les possibles oxydes P2, les alcalin-rich (pour lesquels le rapport molaire entre alcalins et métaux de transition est supérieur à 1,0) n'ont pas été intensément étudiés. Ils présentent cependant des capacités entre 90 et 100 mAh/g, un potentiel de fonctionnement proche de 3,5V (vs. Na/Na⁺) et une bonne capacité en régime de charge/décharge, qui en fait des matériaux cathodiques intéressants [2]. Dans les matériaux alcalin-rich de structure P2, les ions Li sont placés dans les octaèdres (Ni,Mn)O₆.

Dans cette communication, nous présentons plusieurs matériaux du système Li-Na-Ni-Mn-Fe-O, où les ions Fe(III), bon marché, remplacent les ions Ni(II) d'une structure P2-[Li,Na]_{1,02}[Ni,Mn]_{0,85}O₂. Les solides ont été obtenus par une méthode d'état-solide. Des hydroxydes des métaux de transition ont été précipités à partir des nitrates en milieu LiOH. Les hydroxydes résultants ont ensuite été mélangés avec des carbonates alcalins et l'ensemble traité dans un four à 800°C.

Les compositions théoriques des oxydes considèrent un dopage du 0,5 ; 1,0 ; 5,0 et 10% des ions Ni(II) par ions Fe(III). Les résultats de diffraction de rayons X démontrent la présence d'une phase P6₃/mmc accompagnée d'une phase secondaire Li₂MnO₃, essentielle pour diminuer le glissement des blocs lors du cyclage du matériau d'électrode. Une variation des paramètres de la maille élémentaire est observée par le remplacement des ions Ni(II) par des ions Fe(III), de plus faible taille et créateurs de lacunes. De surcroît, le dopage avec fer conduit à des particules de taille réduite (dans l'échelle des nanomètres) mais ne modifie pas la morphologie des matériaux qui restent lamellaires (plaquettes). Pour un solide contenant un 100% d'ions Ni(II) dopé par les ions Fe(III), on observe la disparition de l'impureté Li₂MnO₃ et un changement structural.

La spectroscopie Mössbauer confirme le placement des ions Fe(III) dans des positions octaédriques. On observe aussi pour quelques compositions la présence de Fe(IV) qui pourraient provenir des transferts de charge avec des ions Mn(IV).

Les propriétés électrochimiques dans demi-cellules à sodium, sont aussi affectées par le dopage. Tout d'abord, le remplacement des ions Ni(II) devrait diminuer l'activité électrochimique des couples redox Ni(IV)/Ni(III) et Ni(III)/Ni(II). Au contraire, les voltammétries cycliques entre 2 et 4,2 V vs Na/Na⁺ indiquent une augmentation de l'activité électrochimique dans la région entre 3,25V et 4,2V (Figure 1). Ceci pourrait s'expliquer par la diminution observée de la taille des particules et/ou l'apparition du couple redox Fe(IV)/Fe(III). En effet, pour une composition 100%Fe, sans nickel dans la structure, la vague anodique dans cette région devient très intense. En outre, pour cette composition spécifique, on observe aussi une activité liée au couple Fe(III)/Fe(II) à potentiels inférieurs à 2,5 V vs Na/Na⁺.

Les résultats des cyclages galvanostatiques confirment un rôle positif du dopage de fer dans la performance électrochimique des matériaux dans une SIB. L'allure des courbes de charge/décharge est très similaire pour les compositions 0,5 ; 1,0 ; 5,0 et 10% de fer mais change drastiquement pour l'oxyde sans nickel. Pour une teneur en fer de 10%, il est possible d'atteindre une capacité constante de 90 mAh/g à C/5.

Une description plus étendue de l'effet du dopage sur les différentes propriétés de ces matériaux d'électrode pour SIB sera présentée lors de la conférence.

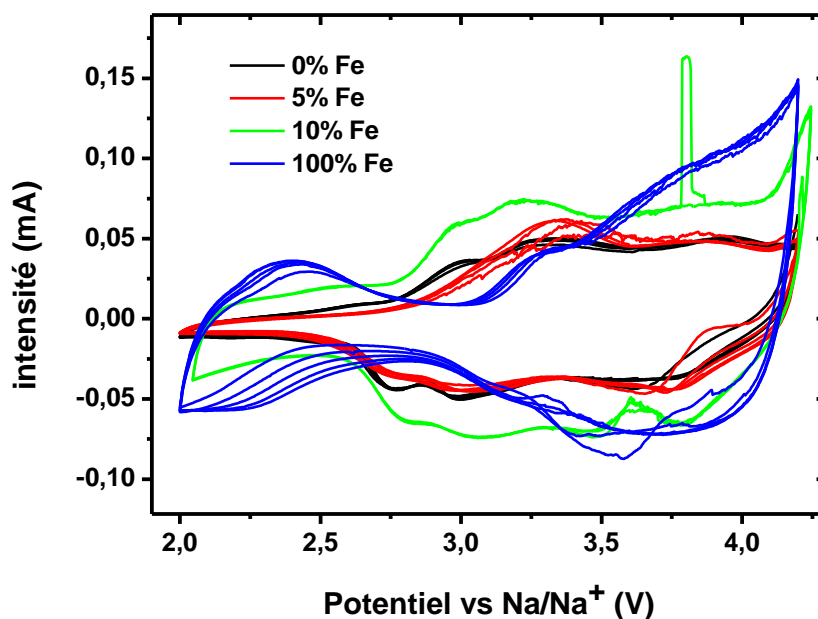


Figure 1 : Voltammétrie cyclique des demi-piles Na/NaPF₆(EC,PC) avec différents oxydes du système Li-Na-Fe-Ni-Mn-O. La vitesse de balayage est de 50 µV/s.

Références :

- (1) Q. Liu, Z. Hu, M. Chen, C. Zou, H. Jin, S. Wang, S.-L. Chou, S.-X. Dou, *Small* (2019) 1805381.
- (2) D. Kim, S.-H. Kang, M. Slater, S. Rood, J.T. Vaughey, N. Karan, M. Balasubramanian, C.S. Johnson, *Adv. Ener. Mater.* 1(3) (2011) 333.

Synthèse one-pot modulable de composites nanofils de silicium/carbone pour les batteries lithium-ion

Caroline Keller^{a,c}, Saravanan Karupiah^{a,c}, Annette Delices^{a,b}, Davina Moodely^a, Gérard Lapertot^b, Peter Reiss^a, Cédric Haon^c, Pascale Chenevier^a

^a Université Grenoble-Alpes, CEA, CNRS, INAC-SyMMES*

^b Université Grenoble-Alpes, CEA, CNRS, INAC-PHELIQS*

^c Université Grenoble-Alpes, CEA-DRT/LITEN/DEHT*

*17 avenue des Martyrs, 38054 Grenoble

Le silicium répond aux attentes des nouvelles générations de batteries lithium-ion (BLi) grâce à sa capacité spécifique théorique très élevée (3 590 mAh/g). Cependant l'expansion volumique du Si de 300% lors de la lithiation mène à la délamination de l'électrode et à l'instabilité de la couche de passivation (SEI), immobilisant une grande partie du lithium. Les nanofils de silicium (SiNWs) sont intéressants à cet égard, car ils résistent bien aux contraintes mécaniques (1). Pour limiter la formation de SEI et augmenter sa stabilité, un compromis diamètre/surface des SiNWs doit être trouvé ; par ailleurs l'interface Si/électrolyte peut être réduite en formulant les SiNWs dans un composite (2). Cependant les méthodes de synthèse des SiNWs restent trop coûteuses et dangereuses (3) et produisent des couches minces résultant en une faible masse de matériau actif sur l'électrode.

Nous présentons une méthode de synthèse innovante des SiNWs en volume (4) permettant la production de 500mg de matériau pur en une journée. Une poudre support de chlorure de sodium couverte de nanoparticules d'or (AuNPs) est placée dans un réacteur en acier contenant du diphénylsilane. Dans le réacteur chauffé à 420°C pendant 90 minutes, les fils croissent à partir des catalyseurs d'or par le mécanisme VLS. Le rendement élevé (70% par rapport au produit) est proche de celui obtenu par croissance à partir de phénylsilane en fluide super-critique (5), pour des pressions de fonctionnement bien inférieures (<20bar au lieu de >80bar). Après lavage, les SiNWs sont isolés sous forme de poudre utilisée directement en BLi. Les avantages de cette méthode sont nombreux : procédé simple au rendement élevé, pression moyenne, réacteur compact (200mL) permettant une montée en échelle facile.

La synthèse est adaptable. Nous synthétisons une grande gamme de SiNWs afin d'optimiser leur cyclabilité en BLi :

- Leur **diamètre** est modulé grâce au contrôle de la taille des nanoparticules de catalyseur (Fig 1-A et 1-B), avec des rendements équivalents. Dans les dispositifs électrochimiques, il est un compromis entre mécanique à la lithiation et réduction de la surface de SEI.
- Le **catalyseur** utilisé couramment est l'or, mais l'équipe de Korgel ayant montré en 2012 une meilleure stabilité en le retirant des SiNWs (6), nous développons une synthèse avec des nanoparticules d'étain. Nous obtenons un rendement de 55% en abaissant la température à 390°C. Les nanofils obtenus sont de morphologie tortueuse (Fig 1-C).
- En remplaçant le sel par du graphite, nous synthétisons des **composites one-pot** (Fig 1-B) avec un rendement et une distribution de taille équivalents. Avec ces matériaux, nous avons fabriqué des demi-piles bouton en les intégrant dans des électrodes avec du CMC et du super P : 25% et 10% de chaque pour les SiNWs bruts et les composites respectivement.

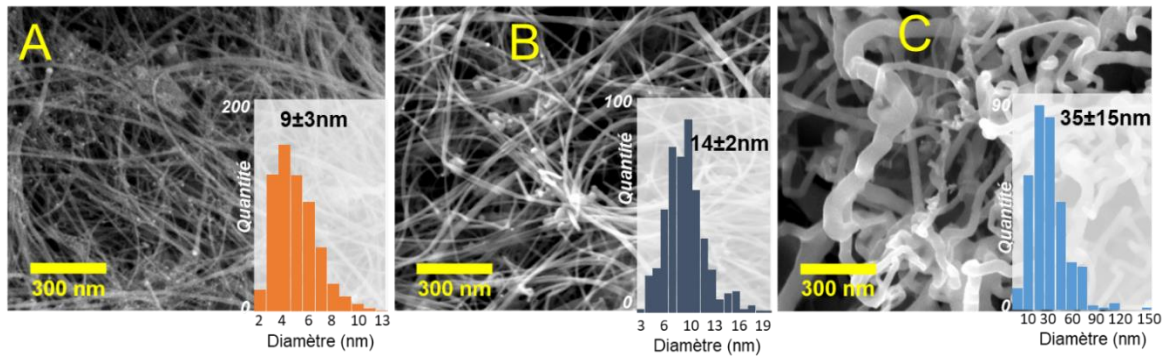


Figure 1. Images MEB des SiNWs et histogrammes de diamètre correspondants. A: à partir d'AuNPs 1-2 nm, sur NaCl. B: à partir d'AuNPs 12 nm, sur graphite. C: à partir de nanoparticules de SnS sur NaCl.

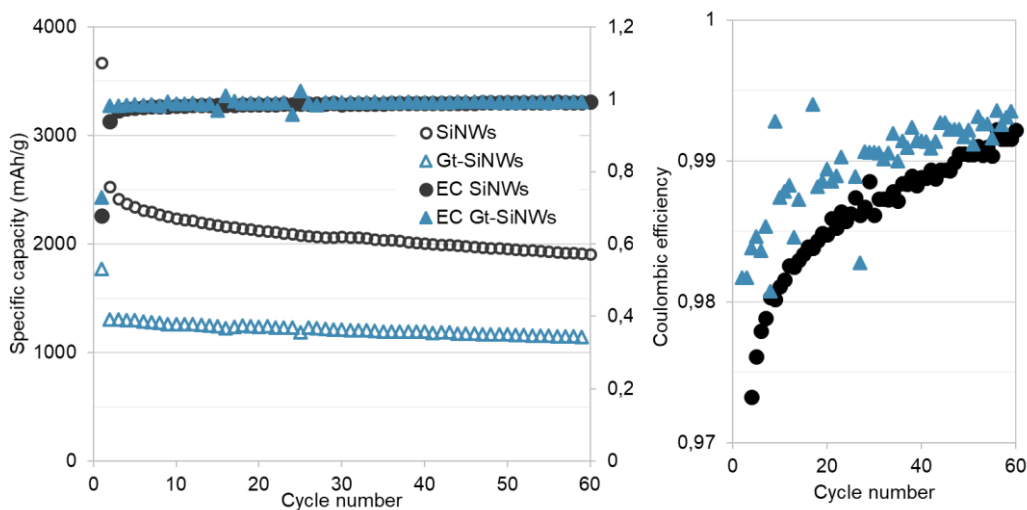


Figure 2. Cyclage galvanostatique sur SiNWs purs et SiNW/graphite (graphite/Si 60/40). 1^{er} cycle à C/20 puis C/5, V varie de 0,1 à 1,0V.

Les demi-piles de composites ont une bonne stabilité, avec l'efficacité coulombique supérieure à 98% dès le second cycle, et la rétention de capacité réversible de 87% après 60 cycles à C/5. Par opposition avec les nanofils bruts, qui n'atteignent les 98% d'efficacité coulombique qu'au 8^{ème} cycle, la croissance sur graphite est bénéfique à l'électrode. La capacité spécifique irréversible initiale est cependant encore trop importante (31% SiNWs, 26% SiNW/graphite).

Afin d'améliorer ces performances, nous testerons bientôt les nanofils avec des diamètres et des catalyseurs différents. Sur ces types de matériaux, l'irréversible initiale (dépendante de la surface développée) et l'efficacité coulombique (relative à l'instabilité de la SEI) sont les principales limitations. Les premières demi-piles à base de SiNWs de 15nm et à catalyseur d'étain sont en cours de cyclage afin d'étudier ces effets.

Références

- (1) C.K. Chan, H. Peng, G. Liu, K. McIlwrath, X.F. Zhang, R.A. Huggins, Y. Cui, *Nature Nanotechnology* 3 (2008) 31
- (2) M. Ko, S. Chae, J. Ma, N. Kim, H.-W. Lee, Y. Cui, J. Cho, *Nature Energy* 1 (2016) 16113
- (3) V. Schmidt, J. V. Wittemann, U. Gösele, *Chemical Reviews* 110 (2010) 361
- (4) P. Chenevier, P. Reiss, O. Burchak, Patent WO2015189827, 2015
- (5) H.-Y. Tuan, B.A. Korgel, *Chemistry of Materials* 20 (2008) 1939
- (6) A.M. Chockla, T.D. Bogart, C.M. Hessel, K.C. Klavetter, C.B. Mullins, Brian A. Korgel, *Journal of Physical Chemistry* 116 (2012) 18079

L'approche BVSE : un outil pertinent de sélection de matériaux d'électrode : Cas de la diffusion du lithium et du sodium dans deux polymorphes de V_2O_5 .

Nicolas Emery^a, Rita Baddour-Hadjean^a, Barbara Laik^a, Jean-Pierre Pereira-Ramos^a

^a Institut de Chimie et Matériaux Paris-Est, Gesmat (UMR7182 CNRS-UPEC)

^a 2 rue Henri Dunant, 94320 Thiais

Les polymorphes α - et γ '- V_2O_5 adoptent deux structures lamellaires composées des mêmes unités de base, des pyramides VO_5 à base carrée, mais dont l'agencement conduit à deux constructions différentes des feuillets (**Figure 1**). Il est intéressant d'examiner la réponse électrochimique de ces deux phases en fonction de l'alcalin échangé lors des processus redox. La **figure 2a** met en évidence des processus très semblables en électrolyte lithié : l'insertion électrochimique du lithium est réversible dans α - et γ '- V_2O_5 et s'effectue dans la même gamme de potentiel, une tension supérieure de 200 mV étant observée dans le cas de γ '- V_2O_5 [1]. En revanche, des comportements très différents sont observés en électrolyte sodié (**Figure 2b**) : l'insertion du sodium dans α - V_2O_5 s'effectue à un potentiel assez bas (1,8 V vs Na^+/Na), et l'absence de signal en oxydation signe l'irréversibilité de la réaction [2]. Dans le cas de γ '- V_2O_5 , la réduction s'opère 1,5 V plus haut (à 3,3 V vs Na^+/Na) et un processus d'oxydation quantitatif est observé. Ainsi, l'insertion du sodium est plus facile dans γ '- V_2O_5 et il peut être complètement extrait de la structure.

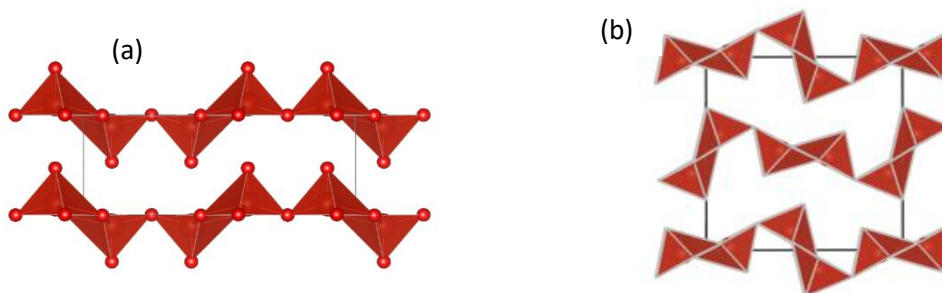


Figure 1 : Structures des polymorphes α - et γ '- V_2O_5

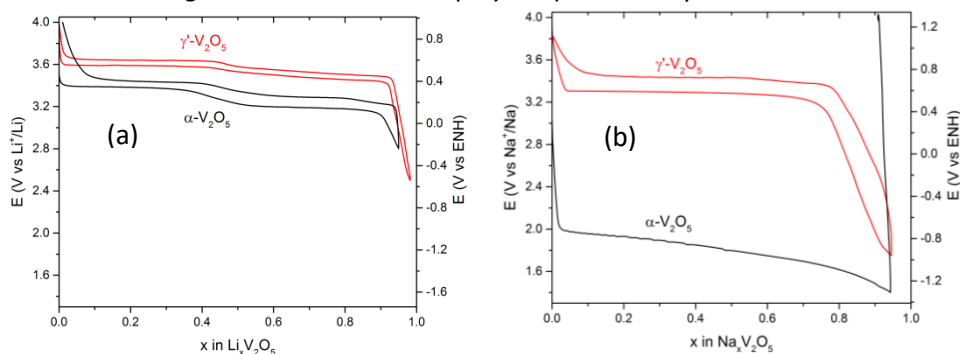


Figure 2 : Premier cycle de réduction-oxydation à courant constant des polymorphes α - et γ '- V_2O_5 en électrolyte $LiClO_4$ 1M/PC (a) et $NaClO_4$ /PC (b). Régime C/10

Une approche cristallochimique de la diffusion des ions dans une structure hôte, la méthode BVSE (Bond Valence Site Energy), démontre que l'agencement et l'organisation des feuillets de ces deux polymorphes est directement responsable des réponses électrochimiques observées [5-6]. Cette approche permet d'identifier les chemins de diffusion au sein des interstices de la structure et d'y attribuer une énergie de percolation $\Delta BVSE$. La **figure 3** illustre les chemins de diffusion selon les trois axes de la maille de la phase α - V_2O_5 et l'évolution des $\Delta BVSE$ associées. L'isosurface représentée sur

chaque projection de la structure schématise l'énergie minimum pour obtenir un chemin de diffusion percolé dans la structure.

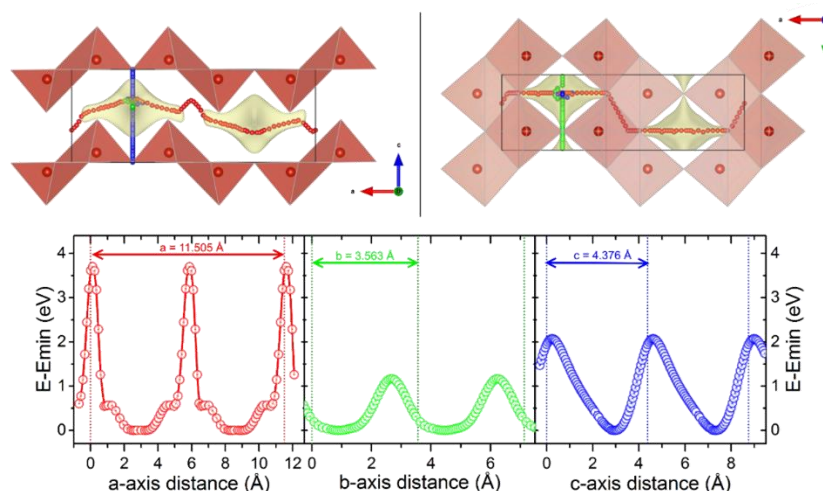


Figure 3 : Chemins de diffusion selon les trois directions de l'espace de la phase α - V_2O_5 et variations de $\Delta BVSE$ associées. L'isosurface représente l'énergie minimum de percolation.

La comparaison des énergies de percolation extraites de cette méthode sont en bon accord avec les signaux électrochimiques enregistrés (**Tableau 1**). En effet, si les $\Delta BVSE$ sont proches dans le cas du lithium, un facteur $\sim 3,5$ -4 est observé dans le cas de la diffusion du sodium. Ainsi, la forte polarisation observée lors de l'insertion du sodium dans α - V_2O_5 correspond à la valeur importante de $\Delta BVSE$ rapportée. Un examen de l'environnement des alcalins dans ces deux structures hôtes permet de mieux appréhender ces différences de comportement. Ces premiers résultats démontrent l'intérêt de cette approche comme outil de sélection de nouveaux matériaux d'électrodes.

Phase / diffuseur	Selon a (eV)	Selon b (eV)	Selon c (eV)
α - V_2O_5 / Li^+	3,6	1,2	2,1
γ' - V_2O_5 / Li^+	1,6	0,6	2,8
ϵ - $Li_{0,5}V_2O_5$ / Li^+	3,2	1,8	2,0
δ - LiV_2O_5 / Li^+	1,5	0,8	2,2
γ - LiV_2O_5 / Li^+	1,4	1,0	3,0
α - V_2O_5 / Na^+	8,6	4,6	4,8
γ' - V_2O_5 / Na^+	3,0	1,8	4,9
α' - NaV_2O_5 / Na^+	5,4	5,2	4,6
γ - $Na_{0,96}V_2O_5$ / Na^+	1,3	1,2	5,2

Tableau 1 : Valeurs brutes des énergies de percolation $\Delta BVSE$ calculées pour différents couples structure hôte / ion diffuseur.

Références :

- (1) R. Baddour-Hadjean, M. Safrany Renard, J-P. Pereira-Ramos *Acta. Mat.* 165 (2019) 183
- (2) D. Muller, R. Baddour-Hadjean, M. Tanabe, L.T.N. Huynh, M.L.P. Le, J-P. Pereira-Ramos, *Electrochim. Acta* 176 (2015) 586
- (3) M. Safrany Renard, N. Emery, R. Baddour-Hadjean, J-P. Pereira-Ramos, *Electrochim. Acta* 252 (2017) 4
- (4) N. Emery, R. Baddour-Hadjean, D. Batyrbekuly, B. Laïk, Z. Bakenov, J-P. Pereira-Ramos, *Chem. Mater.* 30 (2018) 5305
- (5) S. Adams, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1625
- (6) S. Adams, *Struct. Bond.* 158 (2014) 129.

Formation de nouveaux matériaux hybrides organique-inorganique de structure lamellaire par voie sol-gel

Dylan Chaillot^{a,b}, Jocelyne Brendlé^{a,b}, Simona Bennici^{a,b}

^a Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) – UMR CNRS 7361, 68093 Mulhouse, France

^b Université de Strasbourg, France

Les matériaux lamellaires sont particulièrement intéressants du point de vue des applications grâce notamment à leur grande capacité d'absorption dans leur espace interfoliaire mais également leur chimie très modulable. L'objectif de ce travail de thèse est la synthèse de matériaux hybrides organique-inorganique de structure de type talc et saponite par voie sol-gel (1,2,3,4,5), un procédé innovant basé sur une succession d'étapes d'hydrolyse et de condensation permettant de synthétiser rapidement des matériaux de grande pureté à température ambiante. Pour ce faire, différents précurseurs (sels métalliques, chlorure ou nitrate de magnésium, et acétylacétonate ou chlorure d'aluminium dans le cas des matériaux hybrides de structure de type saponite) sont dissous dans de l'éthanol. Ensuite, l'utilisation d'organo-alcoxysilanes de formule générale $R-Si(OR')_3$ comme source de silicium (R représentant un groupement fonctionnel et R' un groupement « methoxy » ou « ethoxy ») induit la présence d'un groupement organique en surface et dans l'espace interfoliaire, permettant ainsi d'en moduler la taille et de le fonctionnaliser. Ainsi, des molécules plus complexes peuvent y être adsorbées. Finalement, la solution est portée à pH basique afin de favoriser l'étape de condensation nécessaire pour former les matériaux lamellaires. Par ailleurs, la variation du rapport molaire Si/Al dans le cas des matériaux hybrides organique-inorganique de structure de type saponite permet de faire varier leur acido-basicité de surface, ce qui ouvre des perspectives d'applications dans le domaine de la catalyse hétérogène. La méthode de préparation est illustrée en figure 1.

Les propriétés structurales des matériaux ont été caractérisées par Diffraction de Rayons X (DRX), spectroscopies Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF), et de Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), et leur stabilité thermique vérifiée par analyses thermogravimétriques (ATG) et par Diffraction de Rayons X à haute température. La surface spécifique de certains échantillons a été déterminée par la méthode BET avant de mesurer leur acido-basicité de surface par adsorption de SO_2 (pour le caractère basique) et de NH_3 (pour le caractère acide).

Les premières synthèses d'hybrides organique-inorganique de structure de type saponite réalisées au cours de cette étude mettent en évidence de façon inattendue la formation d'une structure lamellaire de type hydrotalcite (HDL), comportant essentiellement de l'aluminium et du magnésium dans la couche octaédrique et ne comportant pas de silicium (6,7,8,9). Des analyses supplémentaires ont également montré que la formation de cette structure dépend non seulement du type d'organo-alcoxysilane employé, en particulier de la nature du groupement fonctionnel, mais également du précurseur d'aluminium utilisé. Plusieurs séries d'échantillons ont ainsi été préparées en faisant varier les conditions de synthèse, notamment en changeant les différents réactifs, afin d'éclaircir le mécanisme de synthèse de ces matériaux et permettre d'établir une corrélation entre les propriétés de l'organo-alcoxysilane employé (longueur de la chaîne organique, hydrophobicité, encombrement stérique, ...) et la nature des phases formées

(HDL et/ou saponite). Ainsi, la Figure 2 résume les différentes phases formées selon les conditions de synthèse, en particulier selon la nature des réactifs. L'étude du mécanisme de synthèse de ces différentes phases est en cours.

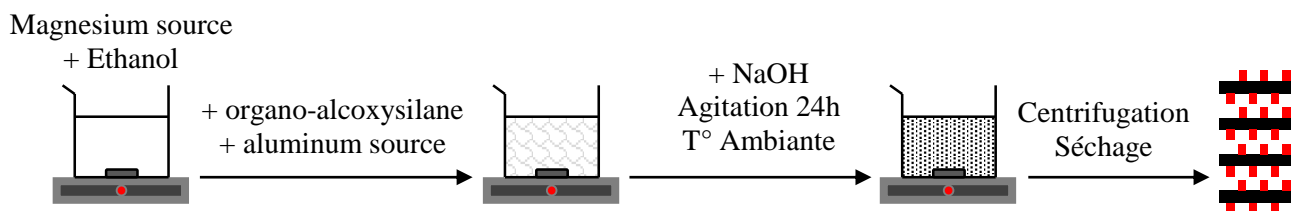


Figure 1 : Protocole de synthèse d'hybrides organique-inorganique de structure lamellaire par voie sol-gel.

Acetylacetonate d'aluminium + N-propyltriéthoxysilane + Chlorure de magnésium	Acetylacetonate d'aluminium + Phenyltriméthoxysilane + Chlorure de magnésium	Chlorure d'aluminium + Phenyltriméthoxysilane + Chlorure de magnésium
<p>Hydrotalcite (Hydroxyde Double Lamellaire Mg-Al)</p> <p>H₂O Xⁿ⁺ H₂O</p>	<p>Hybride organique-inorganique de structure de type saponite</p> <p>Hydrotalcite (Hydroxyde Double Lamellaire Mg-Al)</p> <p>H₂O Xⁿ⁺ H₂O</p>	<p>Hybride organique-inorganique de structure de type saponite</p>

Figure 2 : Résumé des différentes conditions de synthèse et de leur impact sur les matériaux formés.

Références :

- (1) Y. Fukushima and M. Tani, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1995) 241–242.
- (2) S.L. Burkett, A. Press, and S. Mann, *Chem. Mater.* 9 (1997) 1071-1073.
- (3) N.T. Whilton, S.L. Burkett, and S. Mann, *J. Mater. Chem.* 8 (1998) 1927-1932.
- (4) M. Jaber, J. Miehe-Brendle, M. Roux, J. Dentzer, R. Le Dred, and J.-L. Guth, *New J. Chem.* 26 (2002) 1597-1600.
- (5) R.B. Ferreira, C.R. da Silva, and H.O. Pastore, *Langmuir* 24 (2008) 14215-14221.
- (6) T. Sato, H. Fujita, T. Endo, and M. Shimada, *Reactivity of Solids* 5 (1988) 219-228.
- (7) T. Lopez, P. Bosch, E. Ramos, R. Gomez, O. Novaro, D. Acosta, and F. Figueras, *Langmuir* 12 (1996) 189-192.
- (8) R. Zhao, C. Yin, H. Zhao, and C. Liu, *Fuel Processing Technology* 81 (2003) 201-209.
- (9) U. Costantino, M. Nocchetti, M. Sisani, and R. Vivani, *Z. Kristallogr.* 224 (2009) 273-281.

Layered model structure for multivalent Mg²⁺, Ca²⁺ and Al³⁺ batteries

Damien Dambournet^{a,b} Kyle Reeves,^{a,b} Seong Koo Kang,^{a,b} Jiwei Ma,^{a,b} Mathieu Salanne^{a,b}, Toshinari Koketsu^c, Peter Strasser,^c Benjamin J. Morgan^d, Monique Body^e, Christophe Legein^e, Olaf J. Borkiewicz^f, Alexandre Ponrouch^g, Franck Fayon^h

^aSorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS UMR 8234, Laboratoire PHENIX, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France

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

^cThe Electrochemical Energy, Catalysis, and Materials Science Laboratory, Department of Chemistry, Chemical Engineering Division, Technical University Berlin, 10623 Berlin, Germany

^dDepartment of Chemistry, University of Bath, BA2 7AY Bath, United Kingdom

^eUniversité Bretagne Loire, Université du Maine, UMR CNRS 6283, Institut des Molécules et des Matériaux du Mans (IMMM), Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France

^fX-ray Science Division, Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, 9700 South Cass Avenue, Argonne, Illinois 60439, United States

^gInstitut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC), Campus UAB, E-08193 Bellaterra, Catalonia, Spain

^hUniv Orleans, CNRS UPR CEMHTI 3079, Orleans, France

Batteries relying on multivalent ions such as Mg²⁺, Ca²⁺ or Al³⁺ are attractive electrochemical devices owing to the use of abundant elements and high volumetric energy densities that could be achieved using their metallic forms as the anode. Practical applications are, however, a long standing effort and current researches are focused on better understanding the complex intercalation chemistry of such ions.¹ Recently, by investigating the crystallization path of anatase TiO₂, an X-ray amorphous intermediate phase has been identified whose local structure consists of a layered-type structure as found in the lepidocrocite.² This phase presents the following general formula Ti_{2-x}□_xO_{4-4x}(OH)_{4x}.nH₂O (x ~ 0.5) where the substitution of oxide by hydroxide anions leads to the formation of titanium vacancies (□) and H₂O molecules are located in interlayers. Interestingly, such a structure provides two possible host sites that are the vacancies and interlayer space for intercalated cations.³ After presenting the material's synthesis, structural characterization, we will discuss the electrochemical properties with respect to multivalent ions.

Références :

- (1) Canepa, P.; Sai Gautam, G.; Hannah, D. C.; Malik, R.; Liu, M.; Gallagher, K. G.; Persson, K. A.; Ceder, G. Odyssey of Multivalent Cathode Materials: Open Questions and Future Challenges. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (5), 4287–4341.
- (2) Ma, J.; Reeves, K. G.; Porras Gutierrez, A.-G.; Body, M.; Legein, C.; Kakinuma, K.; Borkiewicz, O. J.; Chapman, K. W.; Groult, H.; Salanne, M.; et al. Layered Lepidocrocite Type Structure Isolated by Revisiting the Sol–Gel Chemistry of Anatase TiO₂: A New Anode Material for Batteries. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (19), 8313–8324.
- (3) Insights into Li⁺, Na⁺, and K⁺ Intercalation in Lepidocrocite-Type Layered TiO₂ Structures - ACS Applied Energy Materials (ACS Publications) <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsaem.8b00170>

Influence des paramètres de synthèse sur la formation d'hybrides organique-inorganiques de structure de type talc

Marion Bruneau^{1,2,3,*}, Jocelyne Brendlé^{1,2}, Simona Bennici^{1,2}, Sylvain Pluchon³

¹IS2M, Univ. Haute-Alsace – CNRS UMR 7361, 68100 Mulhouse, France

²Univ. Strasbourg – 67000 Strasbourg, France

³Agro Innovation International, 35400 Saint Malo, France

*marion.bruneau@uha.fr

Les hybrides organique-inorganiques de structure de type talc (TLH) peuvent être synthétisés en une étape par voie sol-gel [1]. Dans ce cas, des groupements organiques sont liés aux atomes de silicium via des liaisons covalentes et sont positionnés dans l'espace interfoliaire et à la surface de l'hybride (Fig.1 [2]).

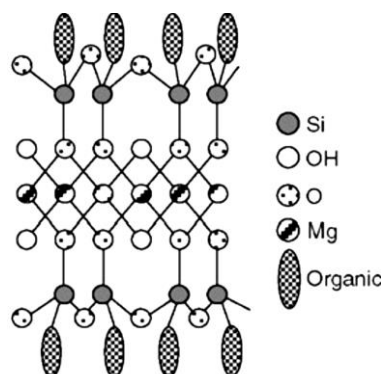


Fig. 1 : Représentation d'un hybride de structure de type talc [2]

Cette synthèse est réalisée à température ambiante durant 24h en utilisant un organotrialkoxysilane ($\text{RSi}(\text{OR}')_3$) comme source de silicium, où R représente la chaîne organique et R' les groupements éthoxy ou méthoxy. La formule chimique des TLH est la suivante : $\text{Mg}_3(\text{RSi})_4\text{O}_8(\text{OH})_2$. L'objectif de cette étude est de déterminer l'influence de plusieurs paramètres de synthèse tels que le pH, la présence d'eau ou d'une source de sodium, la durée de synthèse, le type de solvant ou de base, sur le degré de condensation des matériaux hybrides. L'environnement local du silicium des échantillons a été étudié par RMN du solide du ^{29}Si [2]. Pour les TLH, des sites T^1 , T^2 et T^3 sont attendus (Fig.2).

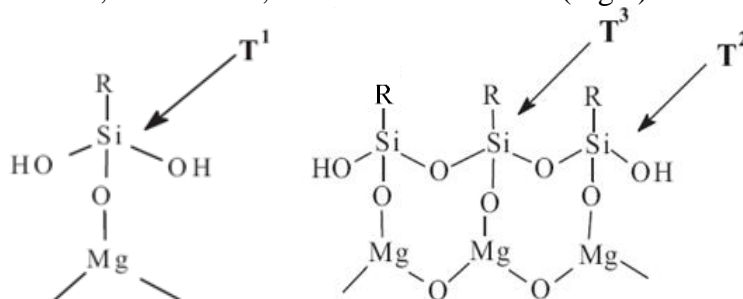


Fig. 2 : Différents sites T du silicium

Les sites T^3 correspondent aux groupes $\text{RSi}(\text{OM})_3$ où chaque silicium est lié de façon covalente à trois Si ou Mg. Cela représente le plus haut degré de condensation. Les sites T^1 et T^2 correspondent à la présence de défauts dans la structure et/ou sur les sites de bordure. Cette

étude a permis de montrer que l'addition d'eau dans le milieu de synthèse conduit à la formation de TLH avec un faible degré de condensation, tandis qu'un fort taux de condensation (plus de 60%) est obtenu pour les TLH synthétisés en absence d'eau (Fig. 3). De plus, en présence d'eau, l'ajout d'une base (soude ou base organique) induit une diminution encore plus importante du degré de condensation. Le temps de synthèse joue également un rôle ; les TLH synthétisés pendant 5 jours montrent une proportion de sites T³ plus élevée que ceux préparés en 24h. La nature de la base utilisée ou la présence de NaCl ne changent en rien le degré de condensation comparée aux synthèses réalisées avec le même volume de NaOH. Par ailleurs, la nature du solvant n'influence pas le degré de condensation des espèces siliciques.

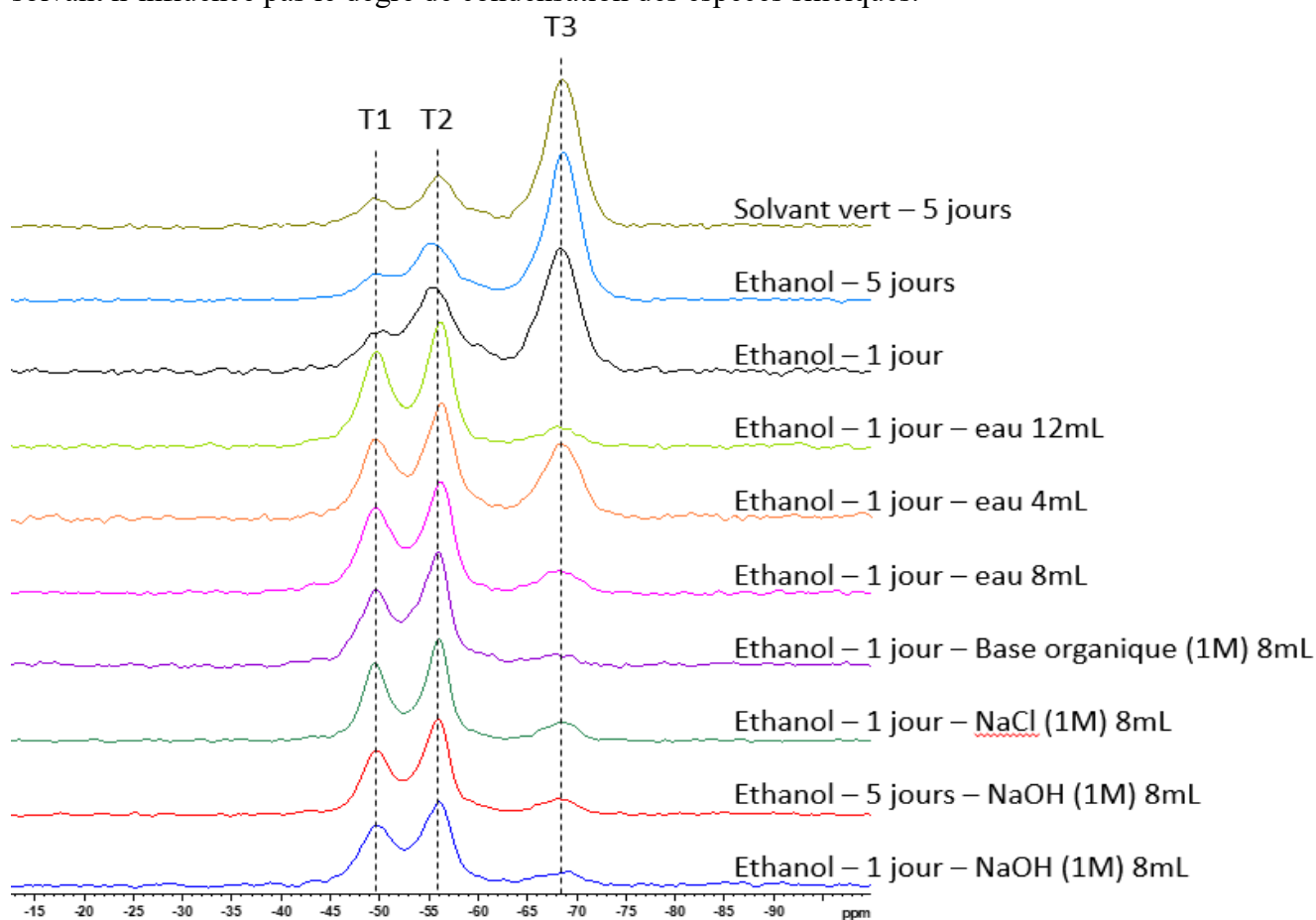


Fig. 3 : Spectres RMN des hybrides synthétisés et conditions de synthèse

Ces résultats ouvrent de nouvelles possibilités de synthétiser des TLH avec un degré de condensation variable en changeant uniquement la quantité d'eau du milieu de synthèse.

Références

- [1] Y. Fukushima, M. Tani, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 2, (1995), 241
- [2] J-C. Gallégo, M. Jaber, J. Brendlé, C. Marichal, *New J. Chem.*, 32, (2008), 407
- [3] D. Massiot, F. Fayon, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J-O. Durand, Z. Gan, G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.*, 40, (2002), 70

Synthesis of model materials for multivalent ion batteries

Seongkoo Kang^{a,b}, Serge Durand-Vidal^{a,b}, Damien Dambournet^{a,b}

^a Physicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX), Sorbonne Université, CNRS, UMR8234

^a 4 place Jussieu, 72522 Paris Cedex 5 - France

^b Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS, FR3459

^b 33 rue St-Leu, 80039 Amiens Cedex - France

Increasing demand on Li-ion battery for portable electronic devices, EVs and ESS for renewable energy plants aroused concerns about lithium shortage. On the other hand, Li-ion batteries are reaching their fundamental limits⁽¹⁾. Accordingly, investigations on “beyond Li-ion battery” for higher energy densities are receiving attention recently. Highly abundant multivalent ions such as magnesium, calcium, aluminum, and zinc are potential alternatives to lithium. These elements are able to provide higher volumetric capacity than lithium. Nevertheless, the studies on multivalent ion batteries are hindered by the lack of electrochemically active cathode materials. High polarizing power of multivalent ions results in strong interaction with the anionic sublattice and it limits the diffusion and the reversible insertion of multivalent ions in the structure of the electrodes. A fundamental understanding of intercalation chemistry of multivalent ions is, therefore, necessary to accelerate the studies on multivalent ion batteries.

In this scope, we focused on layered titanate with the lepidocrocite-type structure (Figure 1) as a model material to investigate electrochemical insertion of multivalent ions such as Mg^{2+} and Al^{3+} . We synthesized lepidocrocite-type titanate by revisiting the hydrothermal synthesis first proposed by *Kasuga et al.*⁽²⁾ which is a well-known method to synthesize 1D titanate. We will first discuss the structure, the chemical composition and the formation mechanism of synthesized titanate. Electrochemical insertion properties of different multivalent ions into the structure of these materials will also be discussed.

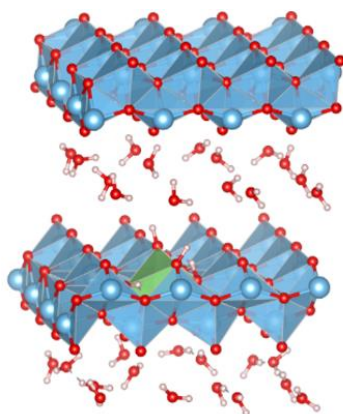


Figure 1 : Structure of lepidocrocite-type titanate containing interlayer H_2O

Références:

- (1) P. Canepa, G. Sai Gautam, D. C. Hannah, R. Malik, M. Liu, K. G. Gallagher, K. A. Persson, G. Ceder. *Chem. Rev.* 117 (2017) 4287
- (2) T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, K. Niihara. *Adv. Mater.* 11 (1999) 1307

Electrochemical intercalation of potassium into graphite, a negative electrode material for K-ion batteries

J. Touja,^a V. Gabaudan,^{a, b} A. Boulaoued,^b P. Johansson,^b C. Ghimbeu,^c L. Stievano,^a and L. Monconduit^a

^aInstitut Charles Gerhardt Montpellier, CNRS, Université de Montpellier 34095 Montpellier Cedex 5, France

^bChalmers University of Technology, Physics Department, 412 96 Göteborg, Sweden

^cInstitut des Sciences des Matériaux de Mulhouse CNRS, UHA 68057 Mulhouse, France

In order to face the problem of limited resources of lithium, mainly located outside Europe, many studies have been recently focused on the development of batteries using Earth abundant elements, such as sodium, magnesium or potassium¹. Potassium turned out to be very interesting because of the low standard potential of the K^+/K redox couple (-2.94 V vs. ESH) leading to energy densities as high as those of Li-ion batteries (LIB). Moreover, the solvation radius of K^+ ions is smaller than that of lithium, inducing a better ionic conductivity in the electrolyte.

Graphite, the most common anode material in LIBs with a theoretical specific capacity of 370 mAh.g⁻¹, is known to be active also in K-ion batteries (KIB). Indeed, K^+ ions can intercalate between the graphene layers of graphite up to the formation of KC_8 , corresponding to a theoretical specific capacity of 279 mAh.g⁻¹. The mechanism of this intercalation was previously studied by *ex situ* X-Ray Diffraction (XRD) and Raman spectroscopy, which suggest at least three reaction steps with the successive formation of KC_{36} , KC_{24} and KC_8 .²

Graphite electrode exhibits a reversible capacity of 250 mAh.g⁻¹ over 50 cycles at 25 mA.g⁻¹ which is close to the theoretical capacity. The corresponding derivative curve shows distinct reduction/oxydation peaks. Some of them, non reversible, can be attributed to the electrolyte decomposition in the first cycle and the others, to the formation of specific graphite intercalation compounds.

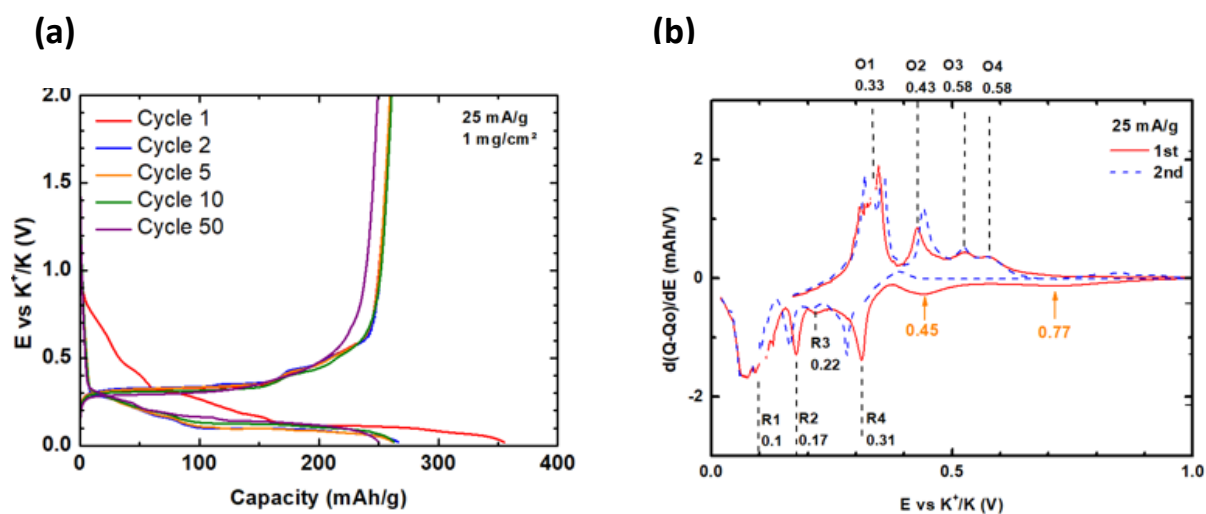


Figure 4. (a) Galvanostatic charge/discharge of graphite in K half-cell and (b) the corresponding derivative curves

This complex electrochemical behaviour prompts us to investigate the intercalation mechanism of K^+ in graphite using both *operando* XRD and Raman spectroscopy. The combination of the results of these two techniques allows a better understanding of the different steps of this mechanism, which is then compared to those already proposed in the literature.

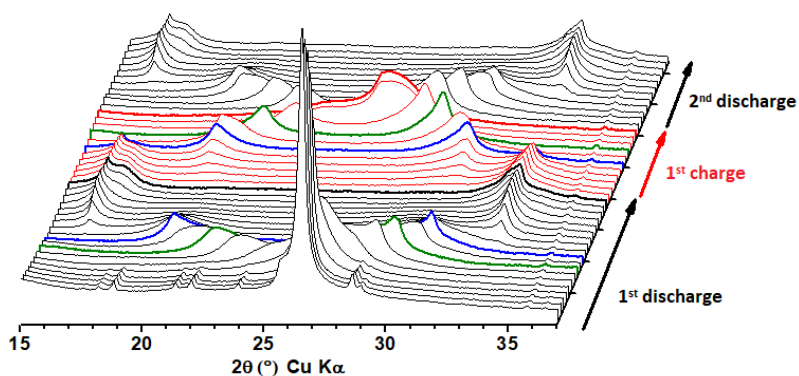


Figure 5. *Operando* XRD pattern of graphite anode

References

- (1) Kubota, K.; Dahbi, M.; Hosaka, T.; Kumakura, S.; Komaba, S., *Chem. Rec.* **2018**, 459–479.
- (2) Jian, Z.; Luo, W.; Ji, X. Carbon Electrodes for K-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, 137 (36), 11566–11569.

Sur la présence de feuillets d'anions aurure au sein des phases lamellaires graphite-potassium-or

Lucie Speyer^a, Inass El Hajj^a, Sébastien Cahen^a, Mélissa Fauchard^a, Yasuhiro Kobayashi^b,
Philippe Lagrange^a, Makoto Seto^b, Claire Hérold^a

^a Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS – Université de Lorraine,
^a 2, allée André Guinier, BP 50480, 54011 Nancy cedex, France

^b Institute for Integrated Radiation and Nuclear Science, Kyoto University,
^b Kumatori, Osaka 590-0494, Japon

En raison de sa structure lamellaire, le graphite peut accueillir diverses espèces chimiques dans ses espaces interfeuillets pour former des composés d'intercalation du graphite (CIG) par le biais de réactions d'oxydo-réduction. Les composés formés par intercalation de métaux ou d'alliages métalliques font l'objet de nombreuses recherches en raison de leurs propriétés physiques intéressantes : en effet, certains d'entre eux sont supraconducteurs.

Ce travail concerne l'intercalation de l'or dans le graphite. Le choix de l'or comme intercalat est motivé par ses propriétés particulières : il s'agit du métal le plus électronégatif (2,54 dans l'échelle de Pauling). Par ailleurs, il précède dans la classification périodique les éléments mercure et thallium, qui forment des CIG par la méthode alliage fondu potassium-métal. Plusieurs composés ont pu être préparés, selon les conditions expérimentales, par immersion d'une plaquette de pyrographite dans des alliages fondus or-potassium. Notamment, une phase ternaire pure et stable présentant un empilement pentacouche a pu être isolée et a fait l'objet de plusieurs études (1), (2). Cette phase, notée composé γ , possède une formule chimique $K_{1,3}Au_{1,5}C_4$. La Figure 1 présente le diagramme de diffraction des rayons X des réflexions $00l$ de ce composé, ainsi que la séquence d'empilement selon l'axe c déterminée à partir de ces données.

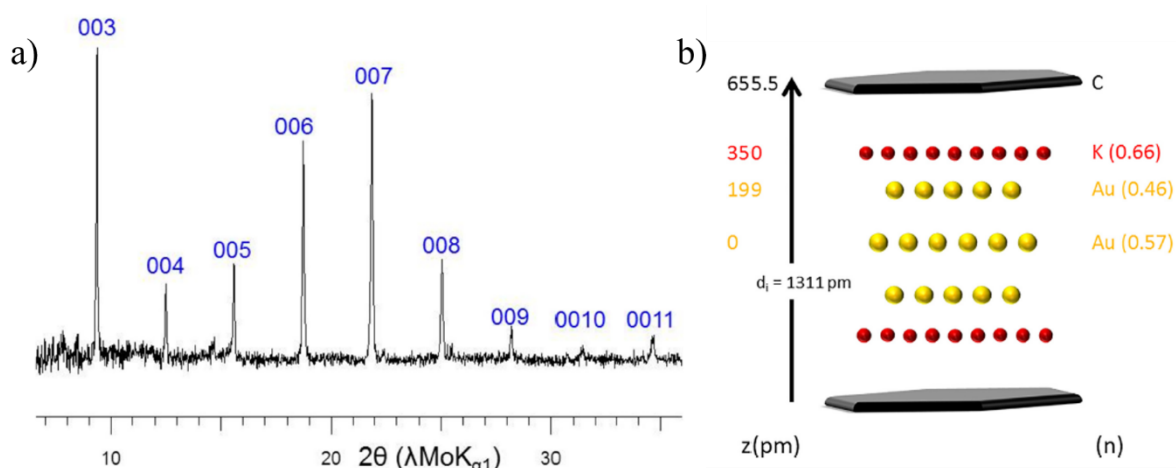


Figure 1 : a) Diffractogramme $00l$, b) séquence d'empilement selon l'axe c pour le CIG γ (2).

Les résultats de diffraction des rayons X permettent d'établir un empilement C-K-Au-Au-Au-K-C pour le CIG γ . Cette structure peut être associée aux transferts de charge qui s'établissent entre les différents éléments constitutifs du composé. Les plans de potassium acquièrent une charge partielle positive, tout comme dans le binaire KC_8 qui est bien connu

pour être donneur d'électrons vis-à-vis du graphite. De fait, il est possible d'envisager une charge partielle négative portée par les atomes d'or, ceci étant conforté par plusieurs études faisant état de l'existence de l'anion aurure Au^- (3) en particulier lorsque celui-ci est associé à des cations de métaux alcalins (4).

Nous présentons dans ces travaux les résultats de plusieurs études spectroscopiques visant à caractériser l'état d'oxydation de l'or dans le CIG γ , en particulier de récentes mesures de spectroscopie Mössbauer ^{197}Au , présentées Figure 2.

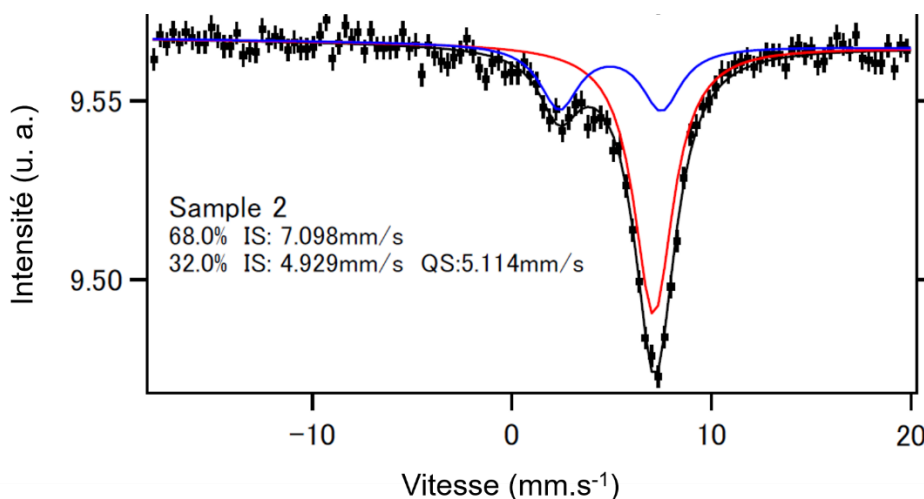


Figure 2 : Spectre Mössbauer ^{197}Au (16 K) du CIG γ .

Le signal observé peut être décomposé en deux contributions distinctes, un singulet et un doublet. Ces deux composantes traduisent l'existence de deux environnements chimiques différents pour les atomes d'or, en accord avec la séquence d'empilement du composé γ . Tous deux indiquent une charge partielle négative pour les atomes d'or (5), et confirment donc la stabilisation, grâce aux couches de potassium chargées positivement, de feuillets bidimensionnels d'anions aurure. Ce résultat est à relier à l'électronégativité particulièrement élevée de l'or, propriété qui avait motivé les premières recherches sur son intercalation dans le graphite.

Références :

- (1) M. Fauchard, S. Cahen, P. Lagrange, J.-F. Marêché, C. Hérold. *Carbon* 65 (2013) 236.
- (2) M. Fauchard, S. Cahen, P. Lagrange, G. Medjahdi, P. Berger, C. Hérold. *Carbon* 140 (2018) 182.
- (3) M. Jansen. *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008) 1826.
- (4) R. E. Watson, M. Weinert. *Phys. Rev. B* 49 (1994) 7148.
- (5) R. J. Batchelor, T. Birchall, R. C. Burns. *Inorg. Chem.* 25 (1986) 2009.

Hard carbons: host materials for sodium ions

Adrian Beda^{a*}, Pierre-Louis Taberna^{b,c}, Patrice Simon^{b,c}, Camélia Ghimbeu^{a,c}

^a *Université de Strasbourg, Université de Haute Alsace, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse, CNRS UMR 7361, 15 rue Jean Starcky, 68057 Mulhouse-France*

^b *Université Paul Sabatier Toulouse III, CIRIMAT, UMR-CNRS 5085, F-31062 Toulouse, France*

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

*Presenting author's e-mail: adrian.beda@uha.fr

Carbon-based materials have been studied theoretically and experimentally for a long time as electrode materials for energy storage applications in supercapacitors, batteries (i.e. Li-ion batteries), fuel cells, etc. However, the high demand of energy claimed by the modern society leads to the necessity of finding alternative sources of power. An example is represented by sodium ion batteries (Figure 1) which are a cheaper alternative to lithium ion batteries, highly used nowadays as power source.

Hard carbon has been extensively studied in the past 5 years as host material for sodium ion batteries due to its disorder structure combining amorphous/graphitic domains and micropores, known as the “falling cards model”. The structure is particularly interesting for Na-ion storage since graphite, the anode material used in lithium ion batteries, does not intercalate reversibly sodium ions.

We report here about the synthesis and characterization of an environmentally friendly-prepared hard carbon to be used as negative electrode in Na-ion battery (NIBs) applications.

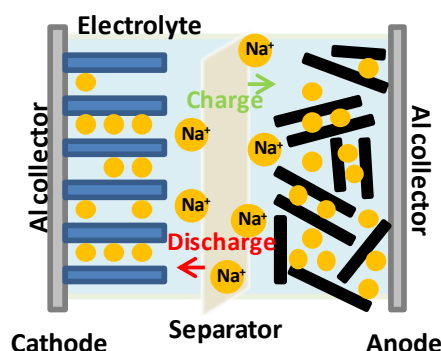


Figure 1. NIBs schematic representation

The synthesis procedure is very simple and consists in the dissolution of phloroglucinol and glyoxylic acid in solvent. The solution is next polymerized at constant temperature by placing it on an oil bath. Once the gel formed, it is dried at a temperature up to 150°C and the hard carbons are obtained by annealing at temperatures between 1100°C and 1700°C under Ar. Further, several characterization techniques were used to analyze material's physico-chemical and electrochemical properties.

The structure of the materials was studied by XRD and Raman analysis. Amorphous materials, combining disordered and graphitic domains, with a high disorder degree and large d-spacing (3.7-4 Å) were obtained. Textural analysis revealed materials with low SSA (4-80 m²/g) while micro and ultra-micropores pores (down to 0.4 nm) were observed by using N₂ and CO₂ adsorption gases. In which concerns the morphology, random particles of different sizes and shapes could be observed. However, spheres could be obtained by slightly changing the synthesis procedure. Such features suggest that the obtained materials are compatible with the storage of sodium ions. This aspect will be further discussed.

The storage of sodium ions in hard carbons is achieved by insertion reaction within the graphitic domains and into the porosity. The most recent studies [1], [2] state that Na-ions are first inserted into the porosity (in the range 0.2-2 V), while the plateau at low voltage is linked to sodium intercalation between the graphene layers (Figure 2).

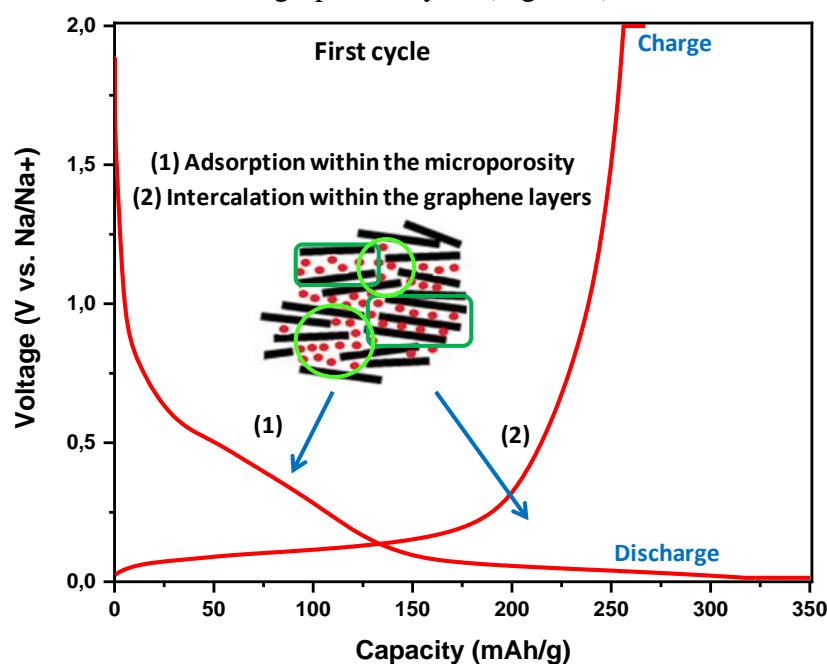


Figure 2. Na⁺ storage mechanisms in hard carbon materials

Electrochemical performances of the materials have been investigated and a reversible capacity of 270 mAh/g [3] was found for several hard carbons and a high Coulombic efficiency of 100% is reached after few cycles. Moreover, in some cases, the capacity was found constant over long term cycling.

To conclude, a simple and efficient synthesis approach is used to obtain green phenolic resins and further hard carbon materials. Physico-chemical characterization highlight materials that can be successfully used as negative electrodes for Na ions storage with high electrochemical performances obtained (reversible capacity of 270 mAh/g and stability over long-term cycling).

Acknowledgment: the authors are grateful for the financial support from DGA (Direction Générale de l'Armement) and Region Alsace.

Références:

- [1] C. Matei Ghimbeu, J. Górká, V. Simone, L. Simonin, S. Martinet, and C. Vix-Guterl, "Insights on the Na⁺ ion storage mechanism in hard carbon: Discrimination between the porosity, surface functional groups and defects," *Nano Energy*, vol. 44, pp. 327–335, Feb. 2018.
- [2] H. Li, F. Shen, W. Luo, J. Dai, X. Han, Y. Chen, Y. Yao, H. Zhu, K. Fu, E. Hitz and L. Hu, "Carbonized-leaf Membrane with Anisotropic Surfaces for Sodium-ion Battery," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 3, pp. 2204–2210, Jan. 2016.
- [3] A. Beda, P.-L. Taberna, P. Simon, and C. Matei Ghimbeu, "Hard carbons derived from green phenolic resins for Na-ion batteries," *Carbon*, vol. 139, pp. 248–257, Nov. 2018.

Application de la spectroscopie diélectrique à l'étude des transferts ionique et électronique dans $\text{Li}_{3-2x}\text{Co}_x\text{N}$

Jean-Claude Badot^{a,d}, Nicolas Emery^b, Olivier Dubrunfaut^c, Jean-Pierre Pereira-Ramos^b

^a Institut de Recherche de Chimie Paris, UMR CNRS 8247, Chimie Paris Tech,
PSL Research University, 11 rue P. et M. Curie, 75005 Paris (France)

^b Groupe d' Electrochimie et Spectroscopie des Matériaux, ICMPE, UMR CNRS 7182,
2-8 rue Henri Dunant, 94320 Thiais (France)

^c Génie électrique et électronique de Paris, UMR CNRS 8507, CentraleSupélec, Sorbonne Université,
Université Paris-Saclay, Univ. Paris-Sud, 11 rue Joliot-Curie, 91192 Gif-sur-Yvette (France)

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

Les nitridocobaltates lamellaires de formule $\text{Li}_{3-2x}\text{Co}_x\text{N}$ (structure-type Li_3N , $0 \leq x \leq 0.44$) sont prometteurs en tant que matériaux d'électrodes négatives pour les batteries Li-ion [1-3]. Les conductivités ioniques et électroniques de ces composés ont été étudiées en fonction des concentrations en ions cobalt, lacunes cationiques (\square) et ions lithium (Fig. 1).

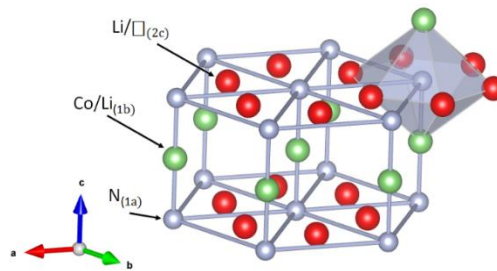


Figure 1 : Structure hexagonale (P6/mmm) de $\text{Li}_{3-2x}\text{Co}_x\text{N}$. Les ions Li^+ sont substitués par des ions Co^{2+} dans les sites 1b (en vert), d'où la création d'une quantité égale de lacunes \square dans les sites 2c Li^+ (en rouge). Les ions N^{3-} ions remplissent les sites 1a (en gris).

Les spectres de conductivité (Fig. 2) et de permittivité ont été réalisés entre 60 Hz et 10 GHz (de 200 à 300 K) [4].

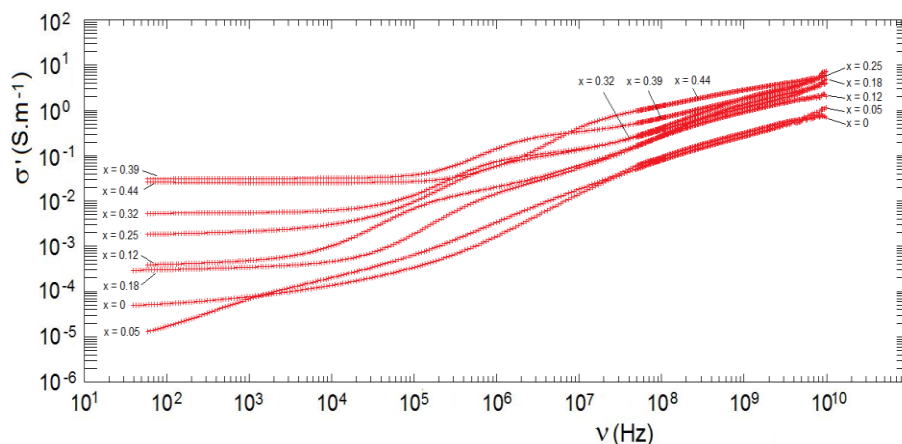


Figure 2 : Partie réelle σ' de la conductivité en fonction de la fréquence pour $\text{Li}_{3-2x}\text{Co}_x\text{N}$ ($x = 0, 0.05, 0.12, 0.25, 0.32, 0.39$ and 0.44). Température = 300 K.

Les résultats expérimentaux montrent deux régimes distincts de conduction électrique: le premier est dû à la diffusion des ions lithium (pour $0 \leq x \leq 0.25$) et le second, aux transferts

électroniques (pour $x \geq 0,3$). Deux transitions de percolation ont alors été mises en évidence et associées à des transferts ioniques 3D (seuil à $x \approx 0,11$) et à des transferts électroniques 2D (seuil à $x \approx 0,30$).

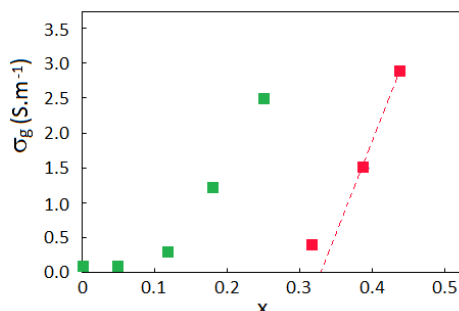


Figure 3 : Conductivités ionique (■) et électronique (■) des cristallites (grains) en fonction de la teneur x en cobalt.

Des polarisations électriques apparaissent avec des fréquences caractéristiques croissantes selon l'ordre suivant: (a) interface échantillon / métallisation; b) particules (agrégats de grains); (c) grains (cristallites); (d) mouvements ioniques et électroniques locaux dans les grains. Les évolutions des paramètres de relaxation diélectrique associés (intensité et fréquence) en fonction de la teneur en Co confirment ces deux transitions. En effet, la conductivité du grain présente une discontinuité vers le seuil de percolation électronique, où toute conduction ionique devient négligeable.

En conclusion, la spectroscopie diélectrique, des basses fréquences aux micro-ondes, permet de discriminer les propriétés de transport électrique des composés $\text{Li}_{3-2x}\text{Co}_x\text{N}$ et de comprendre en partie leur comportement électrochimique.

Références :

- (1) J.B. Ducros, S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, P. Willmann, *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7035.
- (2) J.B. Ducros, S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, P. Willmann, *J. Power Sources* 175 (2008) 517.
- (3) J.B. Ducros, S. Bach, J. P. Pereira-Ramos, P. Willmann, *Electrochim. Acta* 167 (2015) 20.
- (4) J.C. Badot, E. Panabière, N. Emery, O. Dubrunfaut, S. Bach, J.P. Pereira-Ramos, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 21 (2019) 2790.

Nanoparticules Si@C pour les anodes : suivi de l'évolution de l'interface électrode/électrolyte par spectroscopie d'impédance électrochimique

Antoine Desrues^a, John P. Alper^{a,b}, Florent Boismain^a, Adrien Boulineau^b, Cédric Haon^b, Sylvain Franger^c, Nathalie Herlin-Boime^a

^a Laboratoire Edifices Nanométriques

^a NIMBE, CEA-CNRS, UMR 3685, CEA Paris-Saclay, Université Paris-Saclay, 91191 Gif/Yvette

^b Laboratoire d'Innovation pour les Technologies des Energies nouvelles

^b DRT-LITEN-DEHT-STB-LM, CEA-Grenoble, 38054 Grenoble Cedex

^c Equipe Recherche et Innovation en Electrochimie pour l'Energie

^c ICMMO, UMR 8182, Université Paris-Sud/Université Paris-Saclay, 91405 Orsay

L'augmentation de la densité d'énergie des accumulateurs Li-ion est un défi technologique majeur pour permettre le déploiement à plus large échelle de ces systèmes. A l'électrode négative, le silicium est un bon candidat pour remplacer le graphite, grâce à sa capacité de stockage théorique dix fois supérieure. Cependant, le processus de lithiation et de délithiation s'accompagne d'une variation volumique de l'alliage de 280 % (1). Ainsi, l'interface solide/électrolyte (SEI) se fracture et de nouvelles surfaces de silicium sont en permanence exposées, entraînant une perte rapide de capacité par consommation du lithium lors de la formation de cette SEI.

La maîtrise et la compréhension de la formation de la SEI représentent donc un enjeu majeur pour le fonctionnement à long-terme des batteries. La modification de la surface de silicium, par le dépôt d'une couche de carbone, limite le contact avec les solvants de l'électrolyte tout en rendant possible le passage des ions lithium vers le cœur de silicium (2). Ainsi nous proposons la synthèse de nanoparticules Si@C de morphologie cœur-coquille. Cette synthèse est réalisée en une seule étape par pyrolyse-laser à double étage (3).

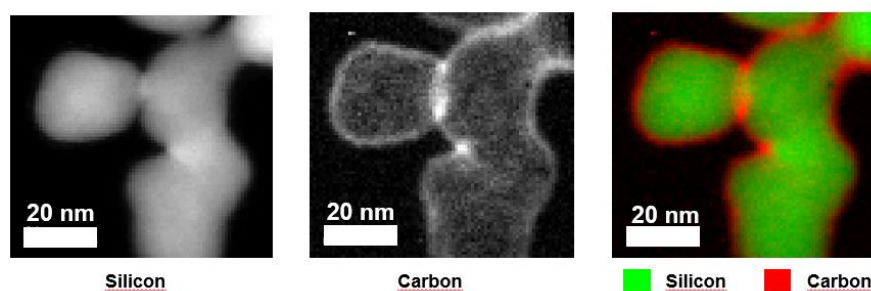


Figure 1 : Spectroscopie STEM-EELS montrant le dépôt homogène de la couche de carbone sur les particules de silicium

Ce procédé de synthèse en phase gaz permet d'obtenir des nanoparticules de dimensions contrôlées avec un dépôt homogène de carbone en surface des nanoparticules. Les nanoparticules de silicium sont synthétisées dans une première zone de réaction, et sont ensuite transférées dans une seconde zone où est effectué le dépôt de la coquille de carbone à leur surface grâce à la dissociation d'un précurseur carboné par le laser. La séparation des deux zones de réaction permet l'obtention d'une interface nette entre les particules, comme le

montrent les images STEM-EELS de la Figure 1. Cette méthode permet de varier facilement la teneur en carbone.

Nous montrons que la coquille de carbone permet d'améliorer les performances du silicium par une meilleure utilisation de la matière active et l'effet de la teneur en carbone de la matière active peut être évalué.

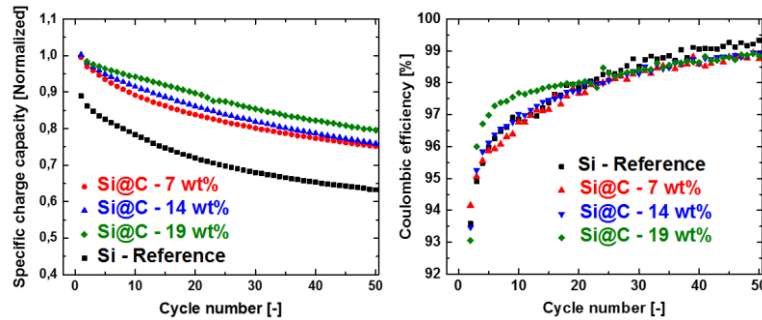


Figure 2 : Comparaison des performances électrochimiques des nanoparticules de silicium et des nanoparticules de silicium recouvertes de carbone

Des analyses *in situ* par spectroscopie d'impédance électrochimique résolue en potentiel (SPEIS) ont été menées afin de mesurer la résistance de la SEI. L'évolution de cette résistance sera présentée et peut être corrélée aux mécanismes de formation et à l'évolution des caractéristiques de la SEI. La comparaison des résistances pour les matériaux recouverts, ou non, de carbone démontre le rôle bénéfique que joue la coquille de carbone dans la stabilisation de la SEI. En outre, la SPEIS peut également donner des indices sur la composition chimique de la SEI l'électrode.

Références :

- (1) M. Obrovac, V. Chevrier, *Chemical reviews* 114 (2014), 11444
- (2) W.-R. Liu *et al.*, *Journal of the Electrochemical Society* 152 (2005), A1719
- (3) J. Sourice *et al.*, *ACS applied materials & interfaces* 7 (2015), 6637

Etude de la dynamique des interfaces au sein d'une cellule Li-ion et étude de la surlithiation

Manon Berthault^a, Willy Porcher^a, Thibaut Gutel^a, Michel Bardet^b, Eric De Vito^a

^a Université Grenoble Alpes, CEA, LITEN, F-38000 Grenoble, France

^b CEA, INAC, 17 avenue des Martyrs 38054 Grenoble Cedex

La couche de passivation à la surface des électrodes négatives appelée SEI pour « Solid Electrolyte Interface » joue un rôle clé dans le fonctionnement des accumulateurs Li-ion et fait par conséquent l'objet de nombreuses études. En effet, la qualité de ce film a un fort impact sur les performances (durée de vie) et la sécurité de la cellule.

Initialement proposée par Peled et al. [1], la composition de la SEI ainsi que sa nanostructure pour des électrodes de graphite et de silicium [2], [3] font aujourd'hui consensus dans la communauté scientifique. Bien que des mécanismes de formation aient été proposés dans la littérature [4], sa stabilité, ses propriétés de résistivité électronique [5] et de transport ionique sont très étudiées.

Mes travaux portent sur la dynamique du lithium au sein d'une cellule Li-ion, en particulier de la SEI, et utilise une méthode particulière : le traçage isotopique. Il est en effet possible via l'utilisation d'une contre-électrode et d'un électrolyte enrichis ou non en ^6Li d'étudier la distribution du lithium au sein des électrodes et de la SEI par spectrométrie de masse d'ions secondaire à temps de vol (ToF-SIMS) et résonance magnétique nucléaire (RMN) à l'état solide.

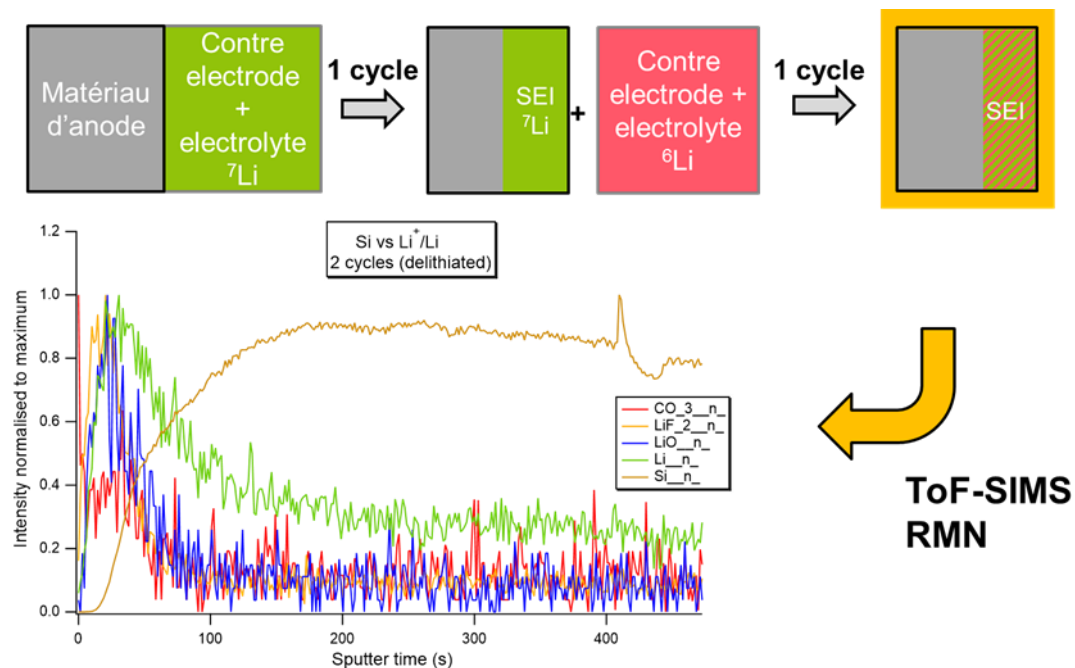


Figure 1 : Exemple de marquage isotopique de la SEI pour l'étude du 2^{ème} cycle. Profilométrie ToF-SIMS de la surface du matériau.

En parallèle de cette étude sur la compréhension de la SEI, je me penche également sur une méthode permettant de compenser le lithium irréversiblement bloqué dans la SEI : la surlithiation de la cathode par ajout d'un sel de lithium sacrificiel. Proposé par Shanmukaraj et al.,[6] le sel se décompose électrochimiquement à la cathode lors de la première charge libérant des ions lithiums additionnels ainsi que des sous-produits gazeux qui peuvent être aisément évacués. Cette stratégie permet de compenser de façon simple et bon marché les déséquilibres induits par la différence de capacités irréversibles qui existe dans des accumulateurs haute énergie tels que ceux à base de Si//NMC.

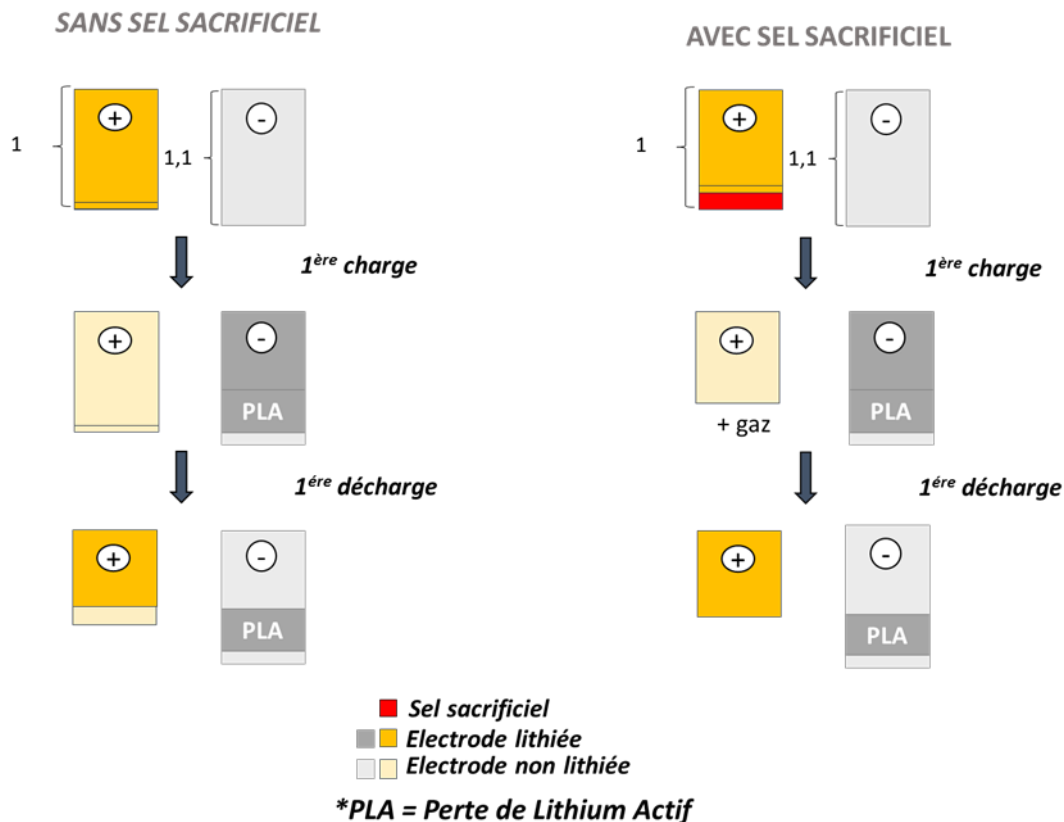


Figure 2 : Principe de la surlithiation de la cathode par un sel sacrificiel.

- [1] E. Peled, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 126 (1979) 2047.
- [2] E. Peled, S. Menkin, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164 (2017) A1703-A1719.
- [3] Y. Jin *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 140 (2018), 9854-9867.
- [4] B. Horstmann, F. Single, A. Latz, *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 13 (2019) 61-69.
- [5] C. Stetson *et al.*, *Nano Energy*, vol. 55 (2019) 477- 485.
- [6] D. Shanmukaraj, S. Grugeon, S. Laruelle, G. Douglade, J.-M. Tarascon, et M. Armand, *Electrochem. Commun.*, vol. 12 (2010) 1344-1347.

Facile Synthesis Routes of Manganese Oxide with Controlled-Morphology and Structure for Aqueous Supercapacitor

Guillaume Ah-lung^a, Cécile Autret-Lambert^b, Fouad Ghamouss^a

^a Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Énergie (PCM2E)

^a Université de Tours, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

^b Groupe de Recherche en Matériaux, Microélectronique, Acoustique et Nanotechnologies (GREMAN)

^b Université de Tours, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

MnO₂ is undoubtedly one of the most promising candidates among metal oxide materials for supercapacitor applications (1)(2). Moreover, MnO₂ with different morphologies and structures can be obtained depending on the synthesis route as it has been highlighted by several authors (3). However, the charge-storage capability can be greatly influenced by the oxide nature (4). Herein, we report for the first time, the synthesis of MnO₂ using solvents-assisted method leading to materials with wide range of structures and morphologies. The solvents, acting like a template, allow, to some extent, the control of the morphology and the structure of the obtained oxide. Therefore, amorphous as well as crystalline structures, such as Birnessite shown in Fig.1, have been prepared by adjusting the synthesis parameters. SEM images, shown in Fig.1a exhibit typical morphology of amorphous and Birnessite-type materials. Moreover XRD analysis, presented in Fig. 1b, validate the results in term of morphology and structure.

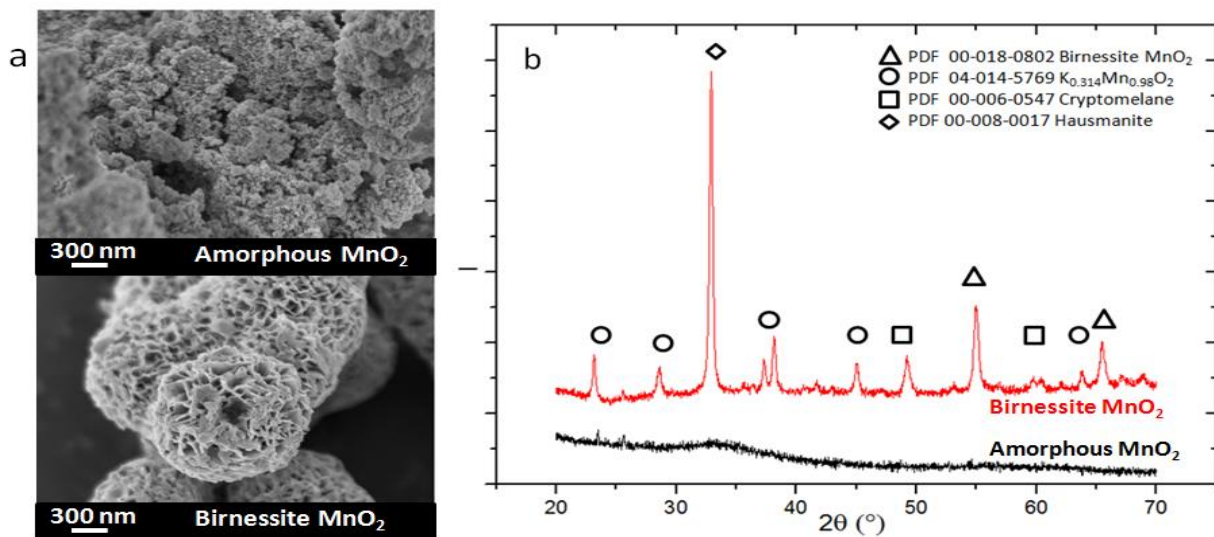


Figure 1: (a) SEM images and (b) XRD spectra of the amorphous and Birnessite MnO₂

This synthesis method is less time and less energy consuming by comparison to methods other group (5) and therefore can be considered as easily scalable method. Furthermore, selected solvents are not hazardous or toxic.

In term of performances, shown in Fig. 2a and Fig. 2b, the optimized structure exhibits constant specific capacitances around 200 F.g^{-1} with mass loading from 1.5 to 15 mg.cm^{-2} . Moreover, in term of storage mechanism, Birnessite material exhibits a pseudocapacitive behavior and a faster capacitive behavior than amorphous material.

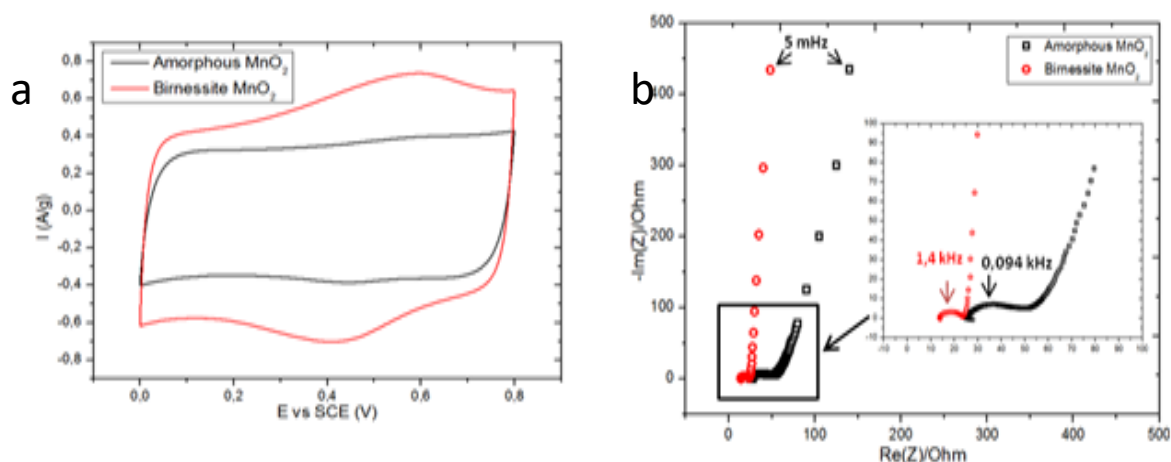


Figure 2: (a) cyclic voltammetry at 2mV.s^{-1} in K_2SO_4 0.5M and Impedance spectroscopy of the amorphous and Birnessite MnO_2

These differences between amorphous and crystalline Birnessite structure can be explained by the porosity nature, shown in table 1, of the as-sample. Birnessite MnO_2 exhibit mostly microporosity which is more suitable for electrochemical storage.

Sample	Specific Surface ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	Total pore volume (cc^{-1})	Pore type
Amorphous MnO_2	200	0.256	Macropore (40%)
Birnessite MnO_2	50	0.095	Micropore (70%)

Table 1: Porosity parameters of the amorphous and Birnessite MnO_2

Textural and structural properties have been examined as function of oxide structure and synthesis conditions highlighting a clear correlation between the structure and the electrochemical properties of the oxide.

Références:

- (1) H.Y. Lee, J.B. Goodenough, *J. Solid State Chem.* Vol 144 (1999) 220-223.
- (2) M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, *Chemistry of materials.* Vol 14 (2002) 3946-3952
- (3) S.L. Brock, N. Duan, ZR; Tian, O. Grialdo, *Chemistry of Materials,* Vol 10 (1998) 2619-2628
- (4) L. Coustan, P. Lannelongue, P. Arcidiacono, F. Favier, *Electrochimica Acta,* Vol 206 (2016) 479-489
- (5) S.W. Donne, A.F. Hollenkamp, B.C. Jones, *Journal of Power Sources,* Vol 195 (2010) 370-373

The Challenge of New Compositions for Layered Oxides rich in Lithium and in Manganese as Positive Electrode Materials for Lithium-ion Batteries

Damien Dufau^a, Sonia Buffière^a, François Weill^a, Philippe Moreau^b, François Fauth^c, Emmanuelle Suard^d, Mohamed Chakir^e, Michel Ulldemolins^f, Benoît Mortemard^f and Laurence Croguennec^a

^a ICMCB UMR 5026, CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, 33608 Pessac cedex, France

^b IMN UMR 6502, CNRS, Univ. Nantes, 44322 Nantes cedex, France

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

^d Institut Laue-Langevin, 38000 Grenoble, France

^e RENAULT, Technocentre, 78288 Guyancourt, France

^f SAFT, Direction de la Recherche, 33074 Bordeaux, France

The family of layered materials currently attracting most interest for practical applications is that of Li and Mn-rich $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ layered oxides, with the overall Li/M ratio >1 , M being Mn, Ni and Co 3d transition metals. Indeed, they offer very high reversible capacities ($> 230 \text{ mAh/g}$) and the composition rich in manganese fulfills sustainability, availability and cost issues. The exceptional capacity delivered by these layered oxides is in fact explained by the reversible participation of oxygen anions to the redox processes.^[1-4] This reaction is reversible within the bulk, occurring without any major structural modification, whereas oxidized oxygen ions are destabilized at the surface, leading to oxygen loss and structural reorganization at the outer part of the particle.^[5-6] This structural reorganization is at the origin of a voltage profile evolution upon cycling and of a continuous decrease in energy (**Fig. 1**), and its kinetics is obviously highly dependent on the composition of the pristine material.^[7] The challenge in the field is now to develop alternative compounds with low cost and environmentally friendly metals being able to promote the participation of oxygen anions in the redox processes, with optimized and stabilized electrochemical performance over long range cycling.

A large number of compositions are currently under study in our group at ICMCB, screening the composition in transition metal ions in a series of materials $\text{Li}(\text{Ni}^{\text{II}}\text{Mn}^{\text{IV}}_{x+3y}\text{Co}^{\text{III}}_{1-2(x+2y)})\text{O}_2$ recently reported to stabilize cationic vacancies on the transition metal sites (*i.e.* in the slabs).^[8-10] We focused our efforts on compositions showing a Li/M ratio ranging between 1 and 1.5 and a Mn content being at least 45 at.% of M (**Fig. 2**), as they deliver very attractive reversible capacities with a limited first cycle irreversible capacity. The phase diagram was established as function of the M composition and of the Li/M ratio using the combination of Synchrotron X-ray and neutron powder diffraction analyses. During this presentation, we will discuss in details the relationship between the synthesis conditions, the composition, the structure and the electrochemical performance of these materials, but also the subtle differences identified in the structural modifications observed in different cycling conditions to determine the optimized formation of the electrode material for its cyclability upon long range cycling.

Acknowledgments

The authors thank Cathy Denage, Laëtitia Etienne and Eric Lebraud (ICMCB) for SEM, ICP-OES and routine XRD analyses respectively, as well as the ANR and DGA for the funding of the project SILMARILION ANR-16-CE05-0015-02.

References

- [1] H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, Ph. Mannesiez, F. Weill, C. Delmas, *J. Power Sources* **2013**, 236, 250
- [2] H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, K. Douhil, S. Belin, L. Bourgeois, E. Suard, F. Weill, C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160(6), A78
- [3] M. Sathiya, K. Ramesha, G. Rousse, D. Foix, D. Gonbeau, A.S. Prakash, M.L. Doublet, K. Hemalatha, J.-M. Tarascon, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 1121
- [4] M. Sathiya, G. Rousse, K. Ramesha, C.P. Laisa, H. Vezin, M.T. Sougrati, M.L. Doublet, D. Foix, D. Gonbeau, W. Walker, A.S. Prakash, M. Ben Hassine, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2013**, 12, 827
- [5] A. Boulineau, L. Simonin, J.-F. Colin, C. Bourbon, S. Patoux, *Nano Lett.* **2013**, 13, 3857
- [6] C. Genevois, H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, C. Delmas, F. Weill, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119(1), 75
- [7] M. Sathiya, A.M. Abakumov, D. Foix, G. Rousse, K. Ramesha, H. Vezin, C.P. Laisa, A. Prakash, D. Gonbeau, M. Saubanère, M.-L. Doublet, G. VanTendeloo, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2015**, 14, 230
- [8] E. McCalla, A.W. Rowe, J. Camardese, J. R. Dahn, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 2716
- [9] R. Shunmugasundaram, R.S. Arumugam, J.R. Dahn, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 757
- [10] R. Shunmugasundaram, R. S. Arumugam, K. J. Harris, G. R. Goward, J. R. Dahn, *Chem. Mater.* **2016**, 26, 55

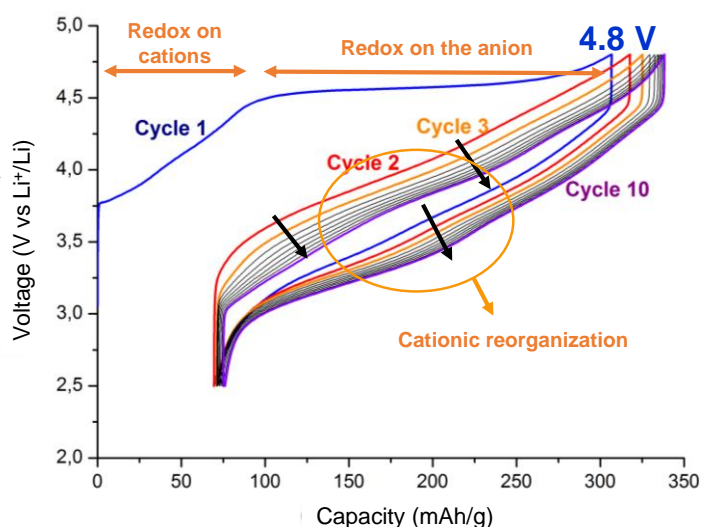


Fig. 1: Changes in the voltage profile upon cycling of $\text{Li}/\text{Li}_{1.20}\text{Ni}_{0.13}\text{Mn}_{0.54}\text{Co}_{0.13}\text{O}_2$ type cells

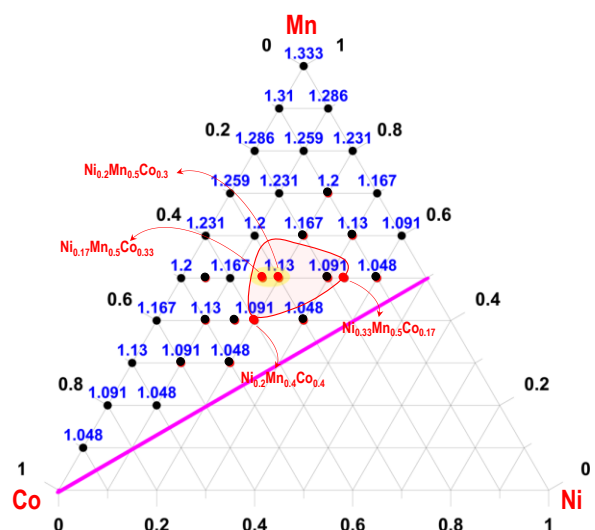


Fig. 2: Adapted from [10]. Ni-Mn-Co ternary diagram with every point representing a $\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_{1-x-y}$ precursor composition

Évaluation de la stabilité thermique de phases de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ en vue de leur utilisation à ‘haute température’

Quentin Denoyelle^{a,c}, Lydie Bourgeois^b, Brigitte Pecquenard^c, Frédéric Le Cras^a

^a Université Grenoble Alpes, CEA, Liten, 17 Avenue des Martyrs, 38000 Grenoble, France

^b CNRS, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, ISM UMR 5255, Bâtiment A12, 351 cours de la Libération, 33405 Talence, France

^c CNRS, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UMR 5026, 87 Avenue du Docteur Schweitzer, 33608 Pessac, France

Les microbatteries tout-solide utilisant un électrolyte solide céramique ont été développées jusqu'à présent pour des applications à température ambiante. La stabilité thermique de l'électrolyte solide laisse envisager l'utilisation de ces dispositifs à des températures sensiblement plus élevées, en vue notamment d'alimenter des capteurs autonomes localisés en zone chaude (150-200°C). Afin d'évaluer la viabilité de ces microbatteries, un premier axe d'étude concerne l'évaluation de la stabilité thermique de ses différents matériaux constitutifs. L'oxyde de cobalt lithié $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ est un des matériaux d'électrode positive les plus utilisés dans les microbatteries commerciales. Sa stabilité en température a été étudiée pour la première fois en 1994 par l'équipe de J. Dahn¹, et depuis, peu d'études ont cherché à évaluer son comportement en température en l'absence d'électrolyte.

A partir d'une poudre de LiCoO_2 commerciale, une série de poudres délithiées a été obtenue par oxydation chimique en solution par du NO_2BF_4 ^{2,3}. Les composés obtenus ont été caractérisés par ICP-OES afin de déterminer le rapport Li/Co. Des analyses par DRX et spectroscopie Raman ont été réalisées sous atmosphère inerte afin de s'assurer de la pureté des produits après délithiation (figure 1a et 1b).

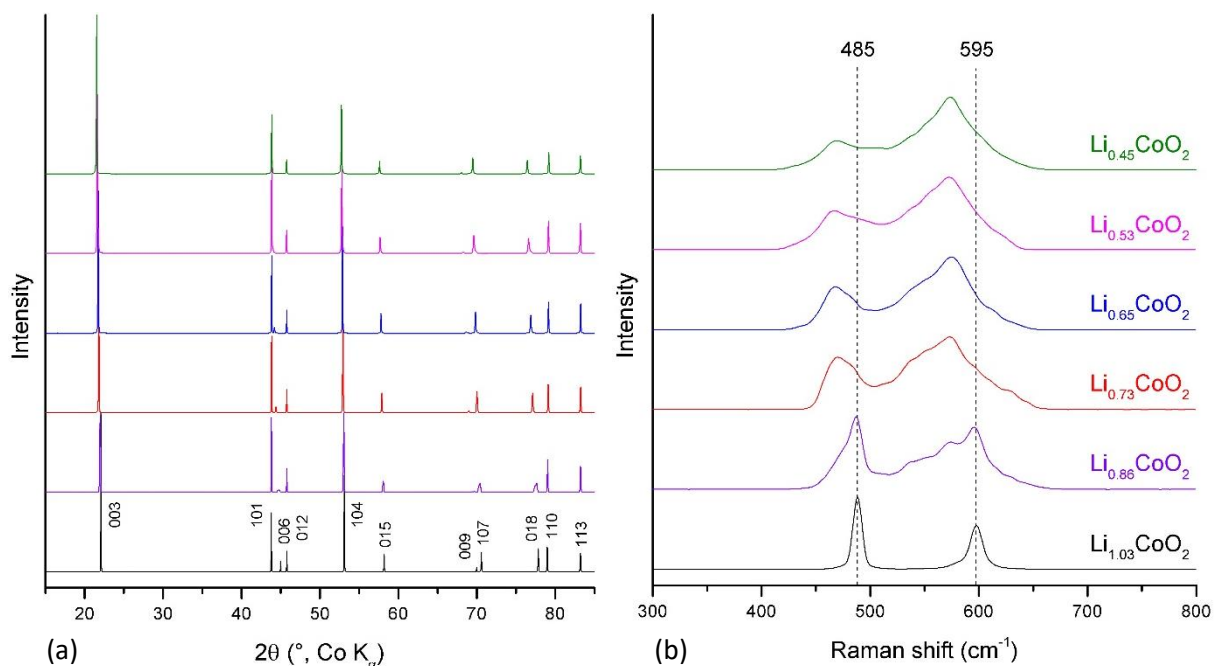


Figure 1 : Diffractogrammes synchrotron (a) et spectres Raman (b) obtenus sur des poudres de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ après délithiation chimique d'une poudre commerciale de $\text{Li}_{1.03}\text{CoO}_2$

La stabilité thermique des poudres délithiées a été caractérisée par DSC en creuset scellé. Pour toutes les phases délithiées, un pic exothermique lié à la décomposition de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ est observé avec dégagement de dioxygène⁴. Des analyses après vieillissement sous argon ont été effectuées par DRX et spectroscopie Raman pour des températures allant de 100 à 200 °C (figure 2a et 2b). Les résultats montrent que la phase délithiée initiale se décompose pour former une phase HT- LiCoO_2 et une phase spinelle dès 100 °C et ce quelle que soit la composition initiale de la phase délithiée.

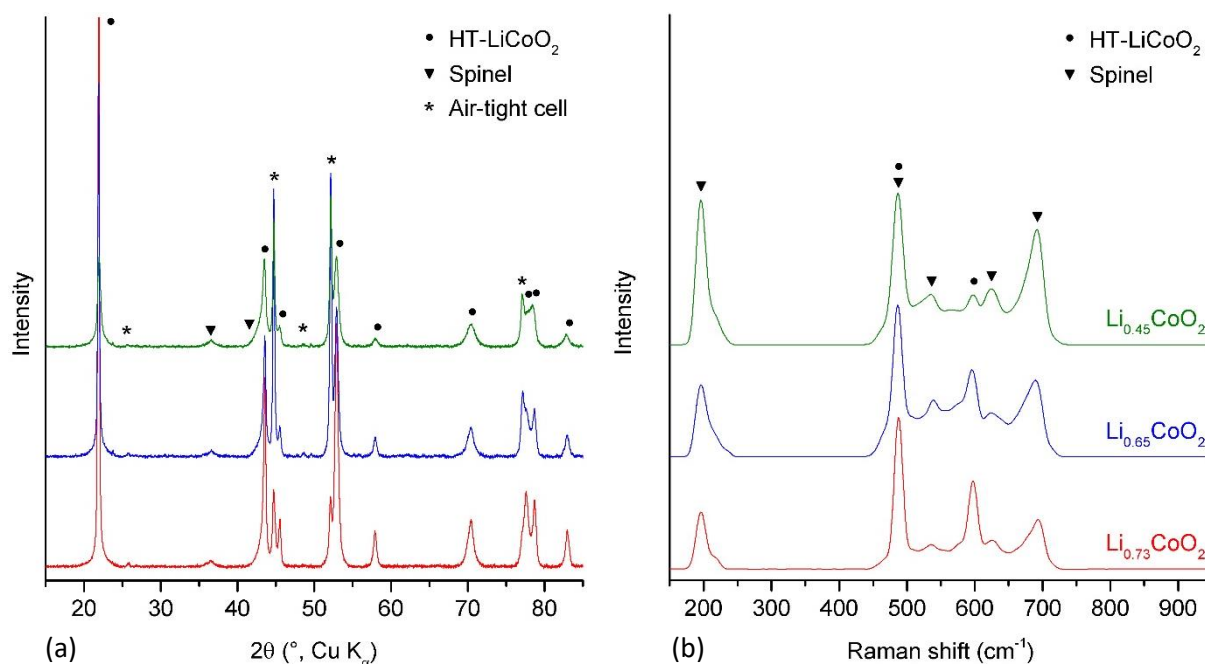


Figure 2 : Diffractogrammes (a) et spectres Raman (b) obtenus sur des poudres de $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2$ après vieillissement à 200 °C sous argon durant 5 jours

Le mécanisme de décomposition a été étudié par DRX *in situ* en température, de 25 à 300 °C. Les résultats permettent d'identifier un mécanisme en une seule étape comme reporté dans la littérature^{1,4}. L'identification de la composition exacte de la phase spinelle est encore à l'étude, notamment par spectroscopie RMN et XPS.

Références :

- (1) J. Dahn, E. Fuller, M. Obrovac et U. Vonsacken, *Solid State Ionics*, 69 (1994) 265
- (2) S. Choi et A. Manthiram, *J. Solid State Chem.*, 164 (2002) 332
- (3) D. Mohanty et H. Gabrisch, *Solid State Ionics*, 194 (2011) 41
- (4) Y. Baba, S. Okada et J.-I. Yamaki, *Solid State Ionics*, 148 (2002) 311

Atomic layer fluorination: influence of the surface fluorination on electrochemical properties of Li-ion positive electrodes

Anne-Marie Perbost,^a Solveine Liminana,^a Youn Charles-Blin,^{a,b,d} Katia Guérin,^c Marc Dubois,^c Delphine Flahaut,^{b,d} Hervé Martinez,^{b,d} Michael Deschamps,^{b,e} Laure Monconduit,^{a,b} Nicolas Louvain^{a,b}

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

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

^c 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

^d 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.

^e CEMHTI, CNRS UPR 3079, Université d'Orléans, F45071 Orléans, France

Atomic layer fluorination (ALF) is a technique that allows the chemical modification of a material surface with a minimal number of fluorine atoms yet giving rise to enhanced and augmented properties.¹ We are working on electrode materials of Li-ion systems such as LTO, LCO, NCA, or LCP. Each ALF-modified material displays improved properties. We will focus here on NCA, $\text{Li}(\text{Ni}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05})\text{O}_2$, an intercalation compound. It could accommodate up to 0.8 Li^+ and has a higher specific capacity than LiCoO_2 (LCO), higher energy density, and is made for moderate rate applications. This limitation is mostly due to slow lithium diffusion. If the NCA could be used for high charge/discharge applications, it would lead to an incremental breakthrough in the industry.²⁻⁶

Here, we show that by modifying the surface of commercial NCA materials, it is possible to enhance their electrochemical properties: better cycling (25% more capacity at cycle 100), improvements on polarization (1 order of magnitude less polarized), better cycling at high rates (well... it simply cycles when pristine material does not...).

The pristine material is the layered oxide NCA which is submitted to fluorination through thermal decomposition of xenon difluoride. The combined techniques of ^{19}F NMR and XPS

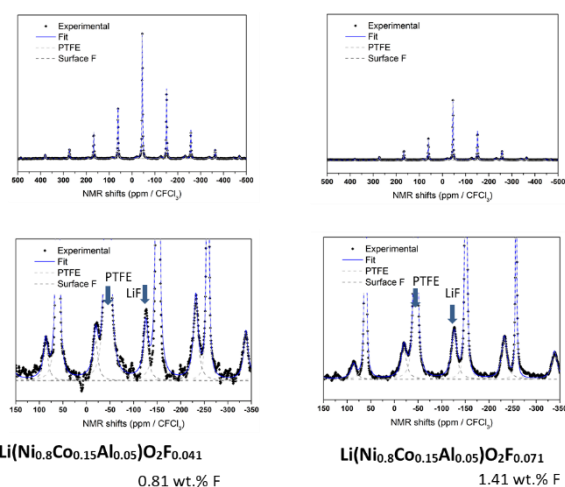


Figure 6. NMR spectra of NCA-F1 and NCA-F2 materials

provide a thorough investigation of the material structure and surface, and allow for a precise determination of F atom environment in the solid electrode material.

The amount of fluorine in the sample is simply controlled by selecting time and proportion of reactants. Two samples will be detailed in the present work: NCA-F1 (low fluorine amount) and NCA-F2 (higher fluorine amount).

The amount of fluorine is first determined by quantitative ^{19}F NMR measurement with help from an internal reference (Figure 1). NCA-F1 has 0.041 mol of fluorine per mol of NCA, while NCA-F2 has 0.071 mol of fluorine per mol of NCA.

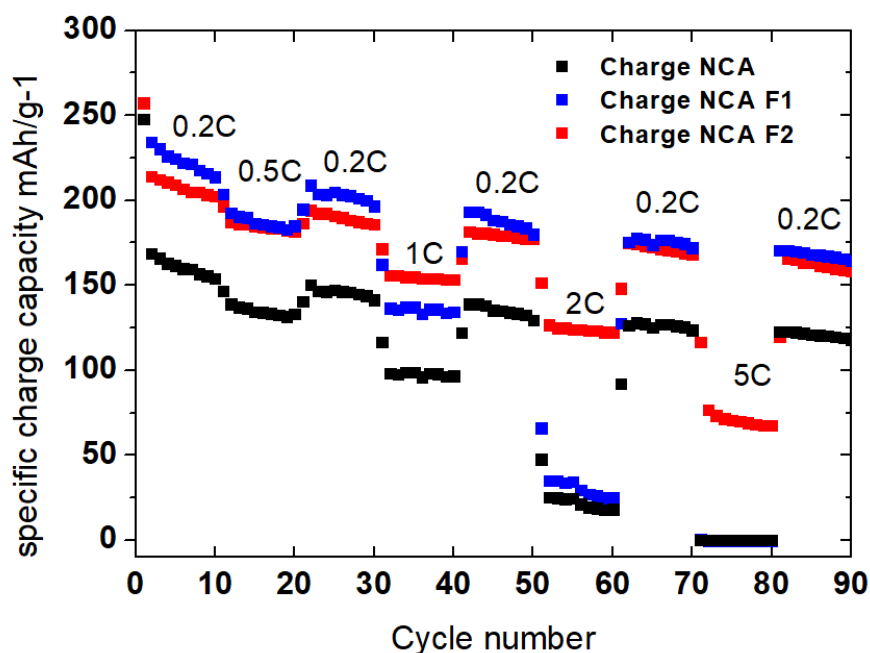


Figure 2. Galvanostatic cycling of NCA, NCA-F1, and NCA-F2.

The cycling ability of NCA, NCA-F1 and NCA-F2 is displayed in Figure 2. The specific capacity of pristine NCA is improved after fluorination. Both NCA-F1 and NCA-F2 cycle at higher current rates than NCA.

We will present our operando ATR-FTIR studies on NCA material in order to understand the origin of the improved electrochemical behavior of fluorinated NCA.

The present study is part of an ANR proposal (aapg 2019) called GANDALF, PRCE projects involving IPREM, ICCF, ICGM and SAFT, and is part of the work done by Youn CHARLES-BLIN, PhD student from Montpellier and funded by RS2E.

- (1) Charles-Blin, Y.; Louvain, N.; Monconduit, L.; Flahaut, D.; Martinez, H.; Guérin, K.; Dubois, M.; Deschamps, M. 2018, Submitted.
- (2) Xia, S.; Li, F.; Cheng, F.; Li, X.; Sun, C.; Liu, J.-J.; Hong, G. Synthesis of Spherical Fluorine Modified Gradient Li-Ion Battery Cathode Material $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ by Simple Solid Phase Method. *J. Electrochem. Soc.* 2018, 165 (5), A1019-A1026.
- (3) Liu, C.; Qian, K.; Lei, D.; Li, B.; Kang, F.; He, Y.-B. Deterioration Mechanism of $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2/\text{Graphite-SiO}_x$ Power Batteries under High Temperature and Discharge Cycling Conditions. *J. Mater. Chem. A* 2018, 6 (1), 65-72.
- (4) Xiao, P.; Lv, T.; Chen, X.; Chang, C. $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$: Enhanced Electrochemical Performance from Reduced Cationic Disorder in Li Slab. *Sci. Rep.* 2017, 7 (1), 1408.
- (5) Kim, D. W.; Shiiba, H.; Zetsu, N.; Yamada, T.; Kimijima, T.; Sanchez-Santolino, G.; Ishikawa, R.; Ikuhara, Y.; Teshima, K. Full Picture Discovery for Mixed-Fluorine Anion Effects on High-Voltage Spinel Lithium Nickel Manganese Oxide Cathodes. *Npg Asia Mater* 2017, 9, 10.
- (6) Wu, N.; Wu, H.; Liu, H.; Zhang, Y. Solvothermal Coating $\text{LiNi}_{0.8}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ Microspheres with Nanoscale Li_2TiO_3 Shell for Long Lifespan Li-Ion Battery Cathode Materials. *J. Alloys Compd.* 2016, 665, 48-56.

Ionothermal synthesis for the nano-structuration of electrode materials for hybrid supercapacitors

Jacob Olchowka^{a,b}, Ronan Invernizzi^a, Tiphaine Tailliez,^a Alexia Lemoine,^c Delphine Flahaut,^c Joachim Allouche,^c Germain Vallverdu,^c Isabelle Braille,^c Lydie Bourgeois,^d Marie-Anne Dourges,^d Liliane Guerlou-Demourgues^{a,b}

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

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

^c CNRS / Univ. Pau & Pays Adour / E2S UPPA, Institut des Sciences Analytiques et de Physicochimie pour l'Environnement et les Matériaux – UMR 5254, 64000 Pau, France

^d Institut des Sciences Molaires, Univ. Bordeaux, UMR 5255, F-33405 Talence, France

Interest in supercapacitors (SC) is booming these last years due to their potential application as complementary energy storage devices in electric vehicles. However, for a large-scale development, the energy density, which is usually poor in traditional EDLC, has to be increased. To fulfil this criterion, the development of hybrid supercapacitor systems represents a very promising outcome.¹ These latter are most of the time built with a carbon negative electrode having a capacitive storage to keep good power performances and a battery-like or pseudocapacitive positive electrode to increase the energy density (see Figure 1). Moreover, the asymmetric configuration of hybrid supercapacitors allows extending the operating voltage window of aqueous electrolytes to more than 2V, which makes them safe compared to currently available SC made of often-harmful organic electrolytes.²

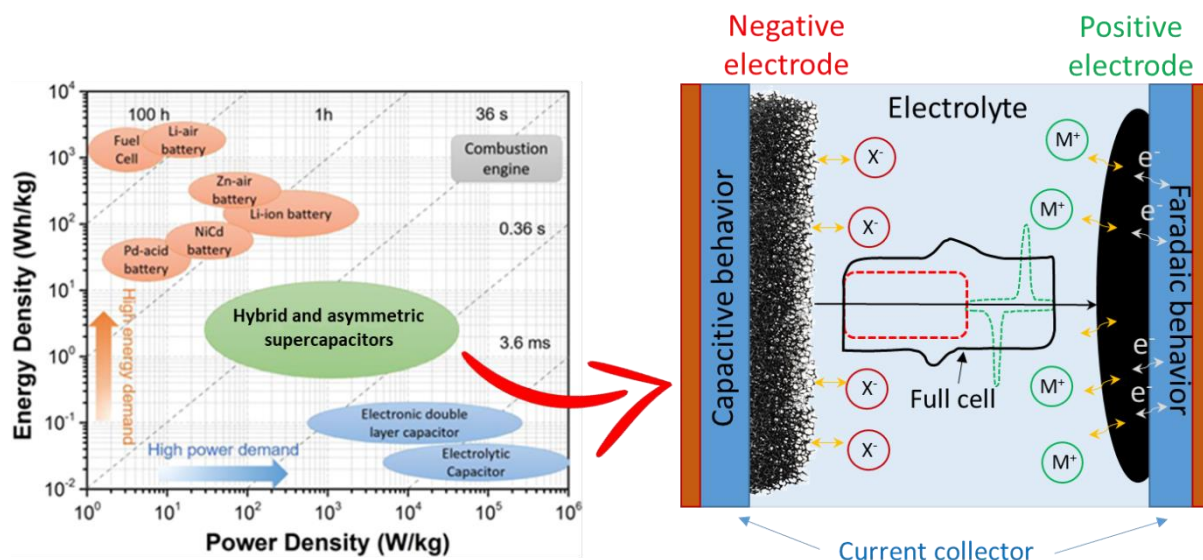


Figure 1. Left) Ragone plot representing the energy density versus the power density for different energy storage devices and right) a scheme of a hybrid supercapacitor.

Nevertheless, to take the best of the positive electrode material, a nano-structuration is essential to design the electrode material morphology (particle size, specific surface area, porosity ...). Most of the time, the nanostructuration offers large surface areas and provides short diffusion paths for ions and electrons which compensate the usually poor electronic conductivity of metal oxide/hydroxide electrode materials.³ To do so, we will present in this work an innovative

approach, based on ionothermal synthesis and applied to β (III) cobalt oxyhydroxide. The 1-pentyl-3-methyl-imidazolium bromide (PMIMBr) and 1-ethyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate (EMIMBF₄) ionic liquids, used during the precipitation synthesis, play the role of template in order to drive the agglomeration of the β (III) cobalt oxyhydroxide nanoplatelets to increase the porosity and more especially the pore size of the electrode material. For instance, the bigger pore volume favors the accessibility to electrode surface and enhances the ionic diffusion through the electrode material. Additionally, during the synthesis the ionic liquids functionalize HCoO₂ leading HCoO₂-IL nanohybrids and hence, modify the surface properties.

This surface modification shifts the oxidation redox potential Co³⁺/Co⁴⁺ to lower tension and inside the electrochemical windows of 5M-KOH, which strongly enhances the specific capacitance (see Figure 2).⁴

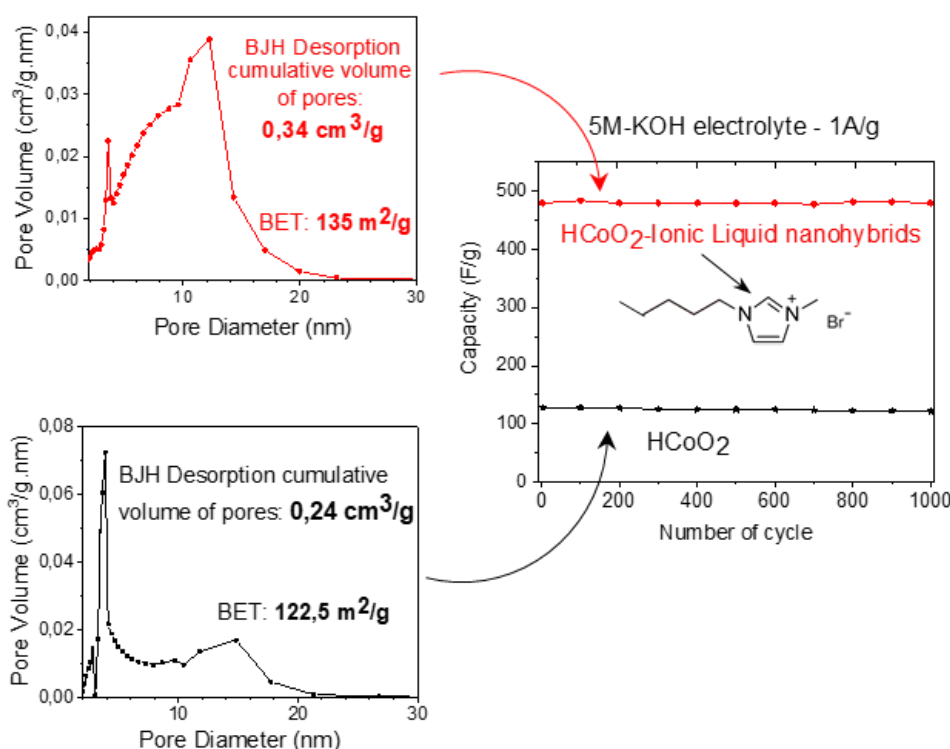


Figure 2. Comparison of the pore size diameter, the porosity and the specific capacity between HCoO₂ (in black) and HCoO₂-IL (in red).

References:

- (1) M. Salanne, B. Rotenberg, K. Naoi, K. Kaneko, P. L. Taberna, C. P. Grey, B. Dunn and P. Simon, *Nat. Energy*, 1, 2016, 16070.
- (2) W. Zuo, R. Li, C. Zhou, Y. Li, J. Xia and J. Liu, *Adv. Sci.*, 4, 2017, 1.
- (3) V. Augustyn, P. Simon and B. Dunn, *Energy Environ. Sci.*, 7, 2014, 1597.
- (4) J. Olchowka, T. Tailliez, L. Bourgeois, M.A. Dourges, L. Guerlou-Demourgues, submitted

V₂O₄F₂ 2H₂O, a new multifunctional vanadium oxyfluoride

Pierre Bonnet^a, Barbara Laik^b, Da Huo^b, Laurent Jouffret^a, Nadiège Nomède Martyr^c, Marc Dubois^a, Rita Baddour^b, Jean Pierre Pereira Ramos^b

^a Institut de Chimie de Clermont Ferrand – Université Clermont Auvergne,
^a 24 avenue Blaise Pascal – 63171 Aubière, France

^b Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est UMR 7182,
^b 2-8, rue Henri Dunant - 94320 Thiais, France

^c Groupe de Technologie des Surfaces et Interfaces, Université des Antilles,
^c Campus de Fouillolle – 97110 Pointe à Pitre, France

Ces dernières années, un grand intérêt a été porté aux matériaux fluorés comme matériaux d'électrodes positives dans les batteries Li-ion et Na-ion. Le principal intérêt qui est porté aux composés fluorés est que le fluor, du fait de sa forte électronégativité et de sa faible polarisabilité, induit des liaisons très fortement ioniques avec les éléments avec lesquels il est lié. La nature très ionique de cette liaison a pour effet d'élever le potentiel vs Li/Li⁺ (ou Na/Na⁺) du composé. Ainsi de manière générale, les fluorures démontrent des potentiels plus élevés que ceux des oxydes correspondants, comme on peut le voir dans les figures [1-2]. Les composés fluorés contenus dans la batterie (l'électrolyte (LiPF₆, ...), ...) peuvent interagir avec le matériau d'électrode et en limiter ainsi la durée de vie, c'est pourquoi des matériaux d'électrode dont la surface est déjà fluorée peuvent être intéressants pour augmenter la durée de vie des batteries.

Ici, nous présentons la fluoration d'oxydes de vanadium en milieu aqueux par HF(aq). Cette méthode de fluoration permet d'éviter la formation de composés fluorés ou oxyfluorés gazeux ou volatils dans les conditions de synthèses ou d'utilisation. Le précurseur (V₂O₅) est placé dans un bécher en Téflon® en présence d'un excès d'acide fluorhydrique (40%) qui est évaporé après dissolution complète de l'oxyde de vanadium. Ainsi, un nouvel oxyfluorure de vanadium V₂O₄F₂, 2H₂O, encore non rapporté dans la littérature, a été obtenu. V₂O₄F₂,2H₂O cristallise avec une forme 2D dérivée de la structure de type WO₃,H₂O reportée dans la figure 1 avec un groupe d'espace Pnma, avec a = 10,6644 (10) Å, b = 5,2015 (10) Å et c = 5,0607 (10) Å, déterminés par la poudre X diffraction des rayons. Cette structure a été confirmée par diffusion Raman et FTIR, par XPS et ¹⁹RMN. La stabilité thermique de V₂O₄F₂,2H₂O montre qu'une défluoration aux alentours de 150 °C conduit à un composé V₂O₅ nanostructuré et exfolié. Le comportement électrochimique et structural de cette forme de V₂O₅ apparaît différent de celui de V₂O₅ microstructuré au cours du processus d'insertion du Li; de plus, les capacités électrochimiques apparaissent plus élevées que pour le matériau en vrac quel que soit le débit actuel [3-4].

Les propriétés électrochimiques intrinsèques du V₂O₄F₂,2H₂O ont été étudiées. Ce matériau peut insérer de manière réversible jusqu'à 2.5 Li⁺ par vanadium au-dessus de 2,0 V (C / 60), délivrant une capacité gravimétrique de ~280 mAh.g⁻¹ ce qui fait de V₂O₄F₂,2H₂O un nouveau matériaux d'électrode d'intercalation prometteur. Parallèlement, les propriétés tribologiques de ce composé ont été testées par une méthode de balle sur plan. Les résultats montrent une diminution significative du coefficient de frottement par rapport à V₂O₅: de 0,65 (pour V₂O₅) à 0,18 (V₂O₄F₂,2H₂O). Les performances électrochimiques de V₂O₄F₂,2H₂O à un régime de courant C/60 ainsi que les coefficients de frottement de cet oxyfluorure et de V₂O₅ sont donnés dans la figure 2.

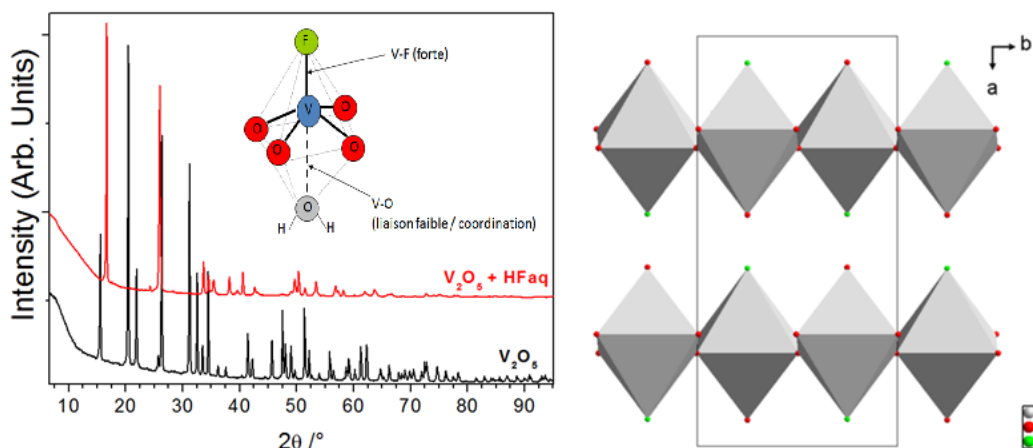


Figure 1 : Diffractogrammes X de : (gauche) V_2O_5 utilisé comme précurseur (ligne noire) et du composé obtenu après évaporation de $HF(aq)$ noté $V_2O_5+HF(aq)$ (ligne rouge). (droite) Description de la structure lamellaire du composé $V_2O_5+HF(aq)$,

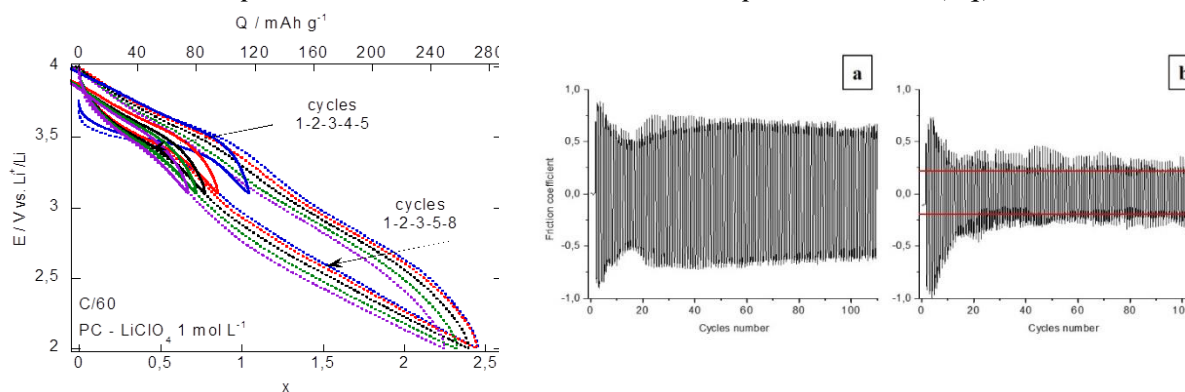


Figure 2 : (gauche) Cycles galvanostatiques de $V_2O_4F_2, 2H_2O$ pour un régime de courant = $C/60$ entre 4,0 V et 3,1 V et 4,0V et 2V. (droite) Courbes des coefficients de friction sur les 100 premiers cycles pour les matériaux V_2O_5 massif(a), $V_2O_4F_2, 2H_2O$ (b).

En conclusion, $V_2O_4F_2, 2H_2O$ apparaît comme un nouvel oxyfluorure de vanadium multifonctionnel aux performances prometteuses dans les domaines des batteries et de la tribologie. De plus, ce matériau constitue un intermédiaire intéressant et original pour la préparation d'oxyde de vanadium nanostructuré aux performances électrochimiques améliorées. Des résultats et des propriétés similaires de peuvent être obtenus avec le molybdène.

References:

1. Hong Li, Palani Balaya and Joachim Maier., *Journal of the electrochemical society* (2004)151, 11, A1878
2. J.M Tarascon and M. Armand, *Nature* (2001) 359
3. Huo, D; Contreras, A; Laik, B; Bonnet, P; Guerin, K; et al., *Electrochimica Acta* (2017), 245, 342
4. Huo, D; Laik, B; Bonnet, P; Guerin, K ; Baddour-Hadjean, R et al., *Electrochimica Acta* (2017), 253, 472

V₂O₅ comme matériau d'électrode positive pour batteries Li-ion fonctionnant en milieu non-aqueux et en milieu aqueux

D. Batyrbekuly^{a,b}, B. Laïk^a, N. Emery^a, J-P. Pereira-Ramos^a, Z. Bakenov^b,
R. Baddour-Hadjean^a

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

^b Nazarbayev University, National Laboratory Astana

^b 53 Kabanbay Batyr Av., Astana 010000, Kazakhstan

En raison de sa structure lamellaire, le pentoxyde de vanadium α -V₂O₅ a été très tôt identifié comme un exemple remarquable de réseau hôte pour la réalisation de réactions d'insertion. Depuis les années 1980, de nombreux travaux ont souligné son intérêt comme matériau d'électrode positive de batteries au Li et Li-ion. En effet, la présence de 2 ions V⁵⁺ dans sa structure ouverte permet de disposer de tensions élevées, de 3,5 V à 2 V avec une capacité spécifique de 280 mAh g⁻¹ pour 2 ions Li⁺ insérés.

Nous présentons ici les performances électrochimiques d'une autre variation structurale de V₂O₅ : la forme polymorphe γ' -V₂O₅. La structure de γ' -V₂O₅ est constituée des mêmes briques élémentaires que celles de α -V₂O₅, des pyramides à base carrée VO₅, mais avec une construction des feuillettes différentes (Figure 1). Ce composé est synthétisé selon un procédé de chimie douce basé sur des réactions en solution et des traitements thermiques modérés (températures inférieures à 300°C), en utilisant comme précurseur α -V₂O₅ préparé selon le procédé polyol [1]. Ce protocole de synthèse permet l'obtention d'une nanostructuration, les particules de γ' -V₂O₅ présentant des tailles homogènes, de l'ordre de 100 à 200 nm.

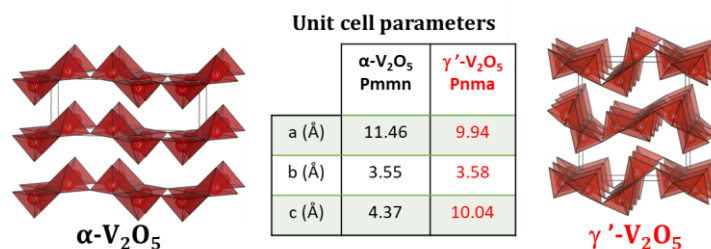


Figure 1 : Représentations structurales et paramètres de maille de α - et γ' -V₂O₅

Le premier cycle de décharge / charge de γ' -V₂O₅ en milieu organique lithié est présenté sur la Figure 2 et comparé à celui obtenu dans la même gamme de potentiel pour le composé micrométrique α -V₂O₅. On observe que le processus redox dans γ' -V₂O₅ se produit à un potentiel plus élevé d'environ 200 mV que celui du composé commercial α -V₂O₅ et engage la même capacité de 1 Li⁺/mole d'oxyde, d'où un gain en densité d'énergie. On démontre par ailleurs des performances accrues en termes de cyclabilité et de tenue aux forts régimes pour l'oxyde γ' -V₂O₅ nanométrique par rapport à celles du même composé micrométrique issu d'un traitement thermique à haute température (700°C) du précurseur commercial α -V₂O₅. La caractérisation de γ' -V₂O₅ se poursuit, notamment via l'étude de l'impact de la nanostructuration sur les paramètres cinétiques de la réaction redox.

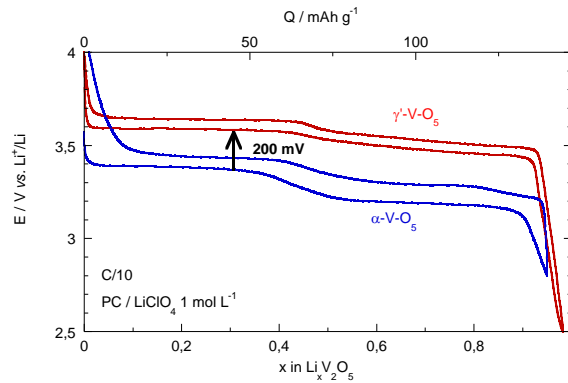


Figure 2 : Premier cycle de décharge / charge des deux polymorphes α - et γ' - V_2O_5

Un autre enjeu majeur repose sur le développement de systèmes pour des applications à grande échelle tels que le stockage stationnaire des énergies renouvelables intermittentes. Dans ce contexte, la technologie Li-ion présente certains désavantages parmi lesquels un coût élevé et des risques pour l'environnement et la sécurité des usagers. La recherche mondiale s'intensifie donc en direction de systèmes alternatifs. Parmi eux, les batteries rechargeables Li-ion en milieux aqueux constituent une voie exploratoire intéressante en raison de leur coût plus faible, leur forte compatibilité environnementale et des densités de puissance très supérieures par rapport aux systèmes non aqueux. Ces aspects nous ont incités à évaluer les potentialités des formes polymorphes de V_2O_5 vis-à-vis d'électrolytes aqueux. La batterie « hybride » Li-ion aqueuse ainsi considérée est constituée de V_2O_5 à la positive et de zinc métallique à la négative (Figure 3).

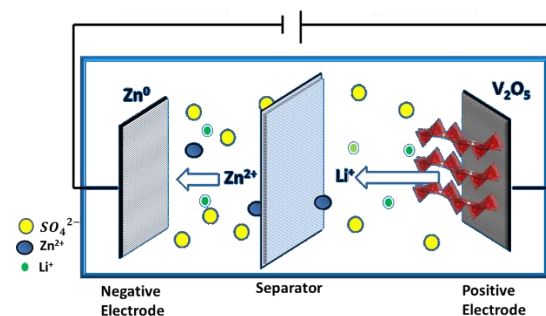


Figure 3 : Système Lithium-ion fonctionnant en milieu aqueux avec Zn et V_2O_5 comme électrodes négative et positive respectivement

Nos résultats préliminaires mettent en évidence des performances très prometteuses en termes de capacité et de cyclabilité pour les deux formes α - et γ' - V_2O_5 . À titre d'exemple, 110 mAh g^{-1} sont maintenus sur plusieurs dizaines de cycles à C/5, entre 0,7 et 1,6 V vs. Zn/Zn^{2+} , pour α - V_2O_5 commercial. L'impact de la nature du polymorphe cyclé et de la composition de l'électrolyte sur les performances électrochimiques est examiné. Nos efforts se portent également vers la compréhension des mécanismes redox, mettant en jeu probablement la compétition de plusieurs cations, et qui ne sont pas du tout abordés dans la littérature.

[1] N. Emery, R. Baddour-Hadjean, D. Batyrbekuly, B. Laïk, Z. Bakenov, J.-P. Pereira-Ramos, Chem. Mater. 30 (2018) 5305–5314.

Résumés des communications par affiche

The synthesis-dependent effect of Al substitution for V on the structure and electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2(\text{F},\text{O})_3$

Jacob Olchowka^{a,c}, Long H. B. Nguyen^{a,b,c}, Thibault Broux^{a,b,c,e}, Paula Sanz-Camacho^{a,c}, François Fauth^d, Dany Carlier^{a,c}, Christian Masquelier^{b,c,e} and Laurence Croguennec^{a,c,e}

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

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

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

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

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

Among the different positive electrode materials studied for NIBs, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ remains one of the most auspicious one due to its highly stable polyanionic framework and its high theoretical energy density of $500 \text{ Wh}\cdot\text{kg}^{-1}$ (for 2 Na^+ ions), competitive with LiFePO_4 currently still used in LIBs.^[1] Up to now for $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, only two Na^+ ions can be reversibly extracted, probably due to the stabilization of $\text{V}^{3+}\text{-V}^{5+}$ pairs upon sodium de-intercalation and to a high energy activation of Na diffusion in $\text{Na}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, caused by sodium-vacancy ordering.^[2,3] According to first principle calculations, this activation energy could be decreased by introducing disorder via transition metal substitution for vanadium or aliovalent anion substitution for fluorine.^[4] Following this idea, we decided to study the effect of partial substitution of vanadium by smaller, lighter, cheaper and environmental friendly aluminum in order to explore the possibility of modifying the potential, the polarization and the redox couples involved in the insertion-deinsertion reactions.^[5] In this work, two different synthesis approaches were explored and are compared on the basis of the structure, morphology and electrochemical performance of $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2(\text{F},\text{O})_3$. Whereas the sol-gel method allows a higher degree of substitution and leads to powders with smaller particle sizes, the resulting materials, which are in fact oxyfluoro phosphates and V^{4+} -rich materials, exhibit more limited reversible Na^+ extraction compared to the materials obtained by ceramic reactions (Figure 1).

Acknowledgments: This project has received funding from the French National Research Agency (STORE-EX Labex Project ANR-10-LABX-76-01 and SODIUM Descartes project ANR-13-RESC-0001-02), the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under grant agreement No 646433-NAIADES, the French RS2E and European Alistore-ERI networks, as well as the Région Nouvelle Aquitaine.

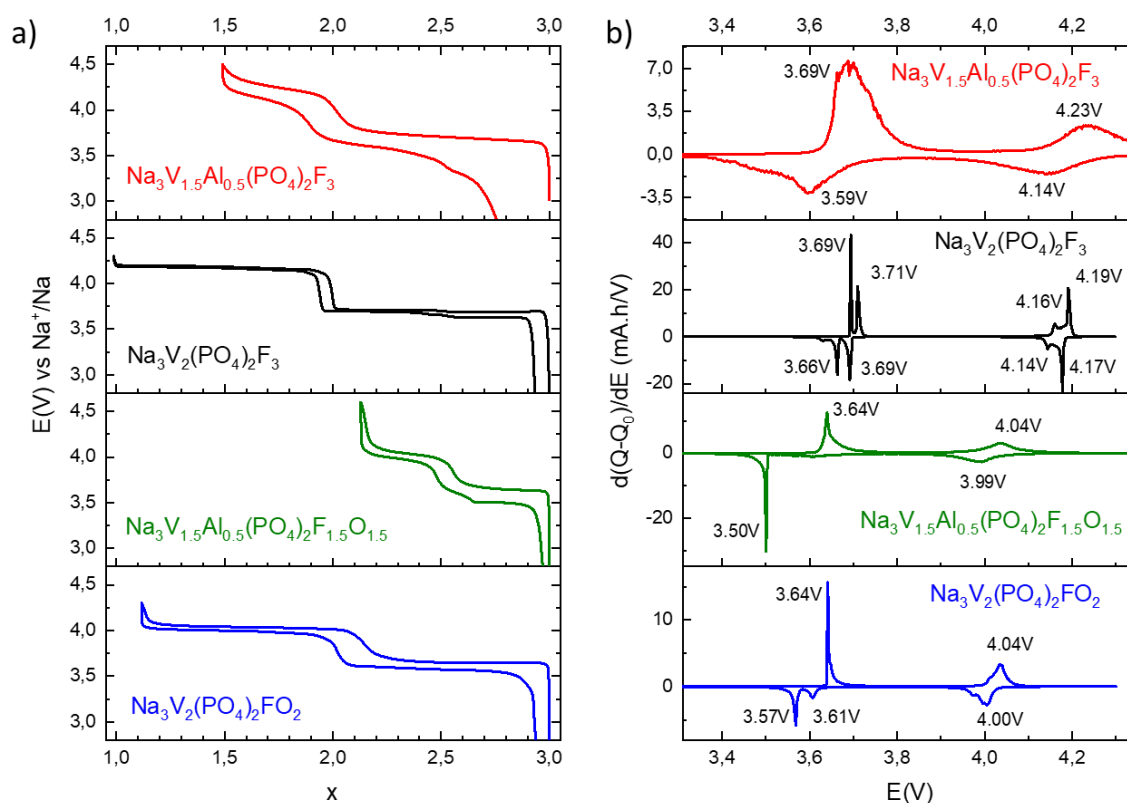


Figure 1 : The charge/discharge curves of $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Al}_{0.5}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Al}_{0.5}(\text{PO}_4)_2\text{FO}_2$, and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{FO}_2$ at a cycling rate of $C/10$ per Na^+ . The materials were cycled versus Na metal in the electrolyte 1M NaPF_6 in $\text{EC} : \text{DMC} = 1 : 1$ with 2 wt.% of FEC; b) The first derivative of the corresponding electrochemical curves.

References:

- 1 G. Berckmans, M. Messagie, J. Smekens, N. Omar, L. Vanhaverbeke and J. Van Mierlo, *Energies*, 10, 2017, 1314.
- 2 T. Broux, T. Bamine, L. Simonelli, L. Stievano, F. Fauth, M. Ménétrier, D. Carlier, C. Masquelier and L. Croguennec, *J. Phys. Chem. C*, 121, 2017, 4103–4111.
- 3 R. A. Shakoob, D.-H. Seo, H. Kim, Y.-U. Park, J. Kim, S.-W. Kim, H. Gwon, S. Lee and K. Kang, *J. Mater. Chem.*, 22, 2012, 20535.
- 4 S. T. Dacek, W. D. Richards, D. A. Kitchaev and G. Ceder, *Chem. Mater.*, 28, 2016, 5450–5460.
- 5 F. Lalere, V. Seznec, M. Courty, R. David, J.N. Chotard, C. Masquelier, *J. Mater. Chem. A*, 3, 2015, 16198.

The stability and the electrochemical properties of
 $\text{Na}_3\text{V}^{3+}_{2-2y}\text{V}^{4+}_{2y}(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2y}\text{O}_{2y}$ ($0 \leq y \leq 1$)

Long H. B. Nguyen ^{a,b,e}, Thibault Broux ^{a,e}, Paula Sanz-Camacho ^{a,e}, Emmanuelle Suard ^c,
 François Fauth ^d, Dany Carlier ^{a,e}, Jacob Olchowka ^{a,e}, Christian Masquelier ^{b,e,f}, and
 Laurence Croguennec ^{a,e,f}

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

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

^c 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.

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

E-mail: long.nguyen@icmcb.cnrs.fr

Polyanionic materials are currently intensively studied as promising active materials for positive electrodes in Na-ion batteries thanks to their high stability and the fast ionic mobility within their structural framework. ^[1] Among those polyanionic materials, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{FO}_2$ are the two most attractive ones due to their high voltage for two Na^+ ions extraction and their high theoretical energy densities: 500 mAh.g^{-1} and 495 mAh.g^{-1} , respectively. These two compositions are indeed the two end members of a family of compounds described with the general formula $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2y}\text{O}_{2y}$ where $0 \leq y \leq 1$. ^[2-5] We will discuss here in depth the chemical reaction used to prepare these materials, in order to understand the nature of the impurities and active compounds formed in some specific conditions, as well as the stability of these active compounds in aqueous media.

The combination of a large panel of characterization techniques reveals that the members of the $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-2y}\text{O}_{2y}$ family are stable in aqueous media, with no water intercalation in the channels of the structure and no Na^+/H^+ or F^-/OH^- exchange, despite of the long immersion time (See Figure 1). These materials can thus be used for electrode formulation in aqueous media. ^[6] The electrochemical behavior and performance of $\text{Na}_3\text{V}^{\text{III}}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $\text{Na}_3\text{V}^{\text{III}}\text{V}^{\text{IV}}(\text{PO}_4)_2\text{F}_2\text{O}$ and $\text{Na}_3\text{V}^{\text{IV}}_2(\text{PO}_4)_2\text{FO}_2$ will be compared for different cycling potential windows, with careful attention to their chemical stability.

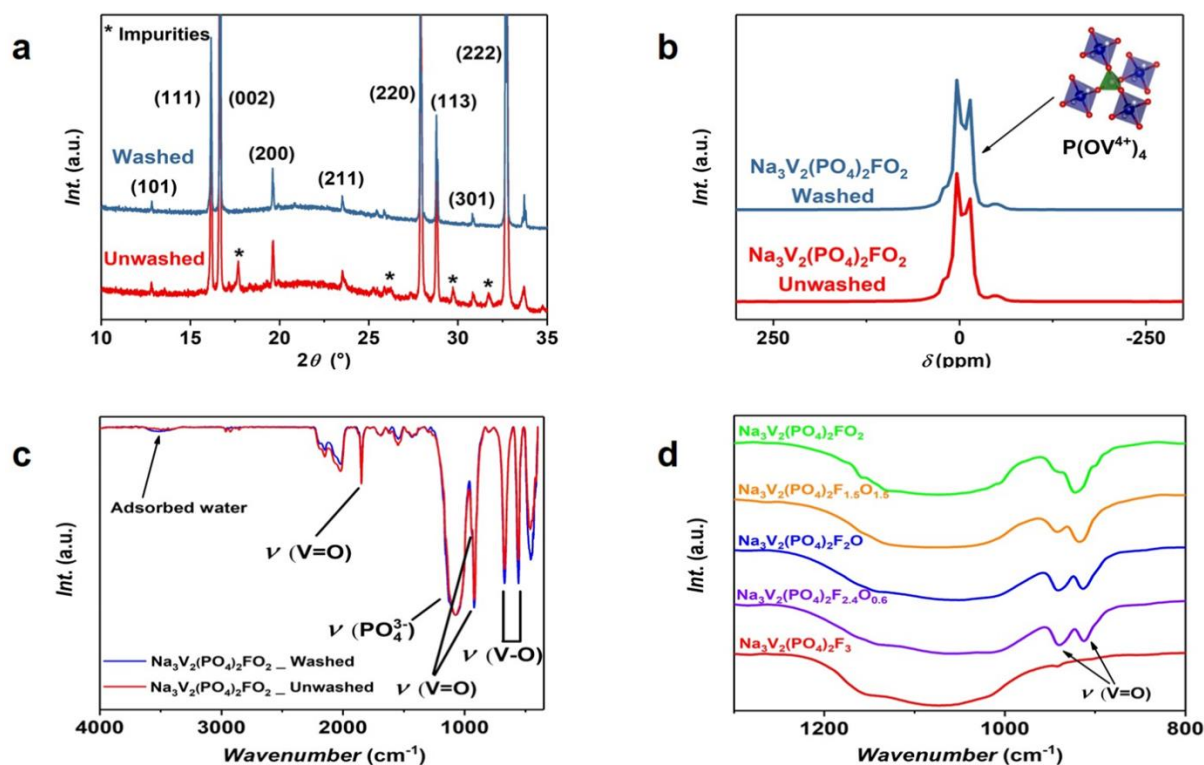


Figure 1: (a) Powder XRD patterns of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{FO}_2$, collected before and after washing, on a $\text{Cu K}\alpha_{1,2}$ diffractometer. The impurities highlighted by * are $\text{Na}(\text{PO}_3)_3$ and $\text{Na}_2\text{V}_2\text{O}_5$. (b) ^{31}P ss-NMR spectra collected for $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{FO}_2$ before and after washing. The spectra were recorded at 100 MHz (MAS = 30 kHz). (c) IR spectra of unwashed and washed $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{FO}_2$ powders in the wavenumber range of 400 – 4000 cm^{-1} . (d) Comparison of the IR spectra of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{2.4}\text{O}_{0.6}$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_2\text{O}$, $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{1.5}\text{O}_{1.5}$, and $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{FO}_2$ powders recovered after washing in the wavenumber range of 800 - 1300 cm^{-1} .

References:

- [1] C. Masquelier and L. Croguennec, *Chem. Rev.*, 113, 2013, 6552–6591.
- [2] R.K.B. Gover *et al.*, *Solid State Ionics* 177, 2006, 1495–1500.
- [3] J. Baker *et al.*, *J. Electrochem. Soc.*, 151, 2004, 1670-1677.
- [4] Y.-U. Park *et al.*, *Adv. Funct. Mater.*, 24, 2014, 4603-4614.
- [5] P. Serras *et al.*, *Chem. Mater.* 25, 2013, 4917–4925.
- [6] P.R. Kumar *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 3, 2015, 6271-6275.

Thermal stability of cathode materials with LATP solid electrolyte

Thibaut Dussart^{*,a,b}, Christel Laberty-Robert^a, Philippe Stevens^b, Gwenaëlle Toussaint^b

^aLaboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris

^a 4 place Jussieu, 75005 Paris

^b EDF R&D, EDF Lab les Renardières

^b 77818 Moret Sur Loing Cedex, France

All-solid-state lithium batteries are seen as the next generation of batteries owing to their potentially high energy and power densities, as well as improved safety compared to conventional lithium-ion batteries. Garnet $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$ (LLZO) solid electrolytes have recently attracted much attention as they can provide high lithium ion conductivity (10^{-3} to 10^{-4} S cm^{-1})[1], a large potential window (up to 9V)[2][3], and good chemical stability. A large potential window enables high voltage cathode materials such as $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_2$ (LNMO) to be used. In order to obtain high energy densities, dense composite cathodes need to be prepared. A low interface resistance between the cathode material and the electrolyte is also required and may be obtained using sol-gel routes. Nevertheless, during high temperature co-sintering, impure phases are formed leading to a decrease of lithium conductivity[4]. Coating both cathode and electrolyte particles with lithiated borate glass is a route that is explored to reduce the formation of resistive interfaces during co-sintering[5].

Commercially available spinel oxide and phosphate cathode materials were mixed with LATP solid electrolyte synthesized via solid-state route[6] (50:50 in mass ratio). Figure 1 shows SEM images LATP and cathode materials. The as-mixed powders were press into 13 mm diameter pellet under 350 MPa. Pellets have been sintered in alumina plates at 500°C, 600°C and 700°C in air during 1h. It has been previously reported[7][8] that LFP is the most thermally stable material with LATP among cathode material. Indeed, as shown in Figure 2a, no significant impurity peak can be found even at 700°C. In contrast, LMNO spinel oxide shows a lower thermal stability (Figure 2b). Degradation products formation begins at 600°C. LiMnPO_4 , Li_3PO_4 and TiO_2 have been identified as impurities formed during the sintering process. Same degradation products have been found with LMO+LATP.

To obtain dense layers by the sol-gel route, thermal treatment is required. As said previously, spinel oxides react with solid electrolyte at relatively low temperature. Li_3BO_3 (LBO) has been reported[9][10] as a promising coating material to lower the reactivity between cathode and electrolyte materials. LBO has been synthesized by heating Li_2CO_3 and H_3BO_3 at 1100°C during 15 minutes in platinum crucible and then quenched in stainless steel plate. Further investigations will be done to evaluate the ability of LBO to avoid impurities formation during sintering.

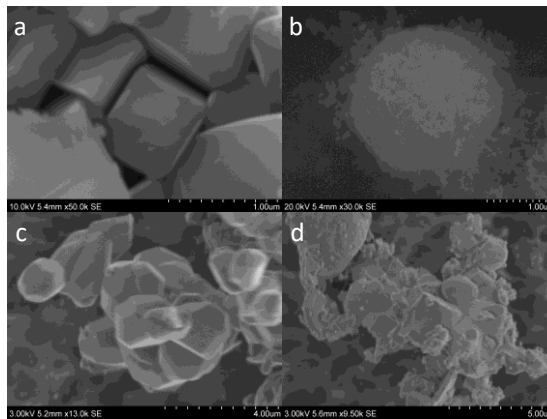


Figure 7 : SEM images of L ATP (a), LMNO (b), LMO (c) and LFP (d)

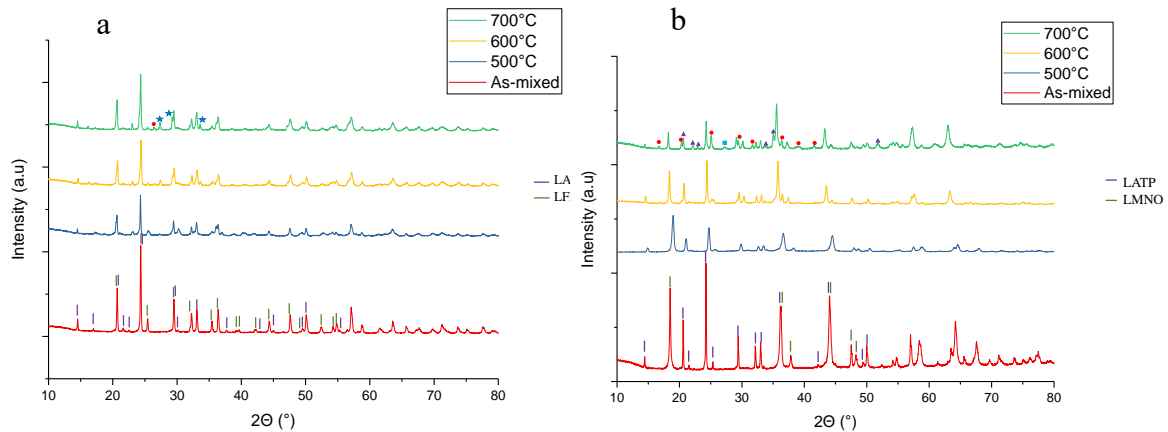


Figure 8a: XRD pattern of the as-mixed L ATP+LFP (red), pellet sintered at 500°C (blue), at 600° (yellow) and at 700°C (green). Identified impurities: AlPO₄ (★) and Li₂FeTi(PO₄)₃ (★)
 Figure 8b: XRD pattern of the as-mixed L ATP+LMNO (red), pellet sintered at 500°C (blue), at 600° (yellow) and at 700°C (green). Identified impurities: LiMnPO₄ (★), Li₃PO₄(▲) and TiO₂ (■)

- (1) S. Ohta, T. Kobayashi, T. Asaoka, J. Power Sources. 196 (2011) 3342.
- (2) T. Thompson, S. Yu, L. Williams, R.D. Schmidt, R. Garcia-Mendez, J. Wolfenstine, J.L. Allen, E. Kioupakis, D.J. Siegel, J. Sakamoto, ACS Energy Lett. 2 (2017) 462.
- (3) F. Han, Y. Zhu, X. He, Y. Mo, C. Wang, Adv. Energy Mater. 6 (2016) 150.
- (4) Y. Zhu, X. He, Y. Mo, J. Mater. Chem. A. 4 (2016) 3253.
- (5) S. Ohta, J. Seki, Y. Yagi, Y. Kihira, T. Tani, T. Asaoka, J. Power Sources. 265 (2014) 40.
- (6) Gilles Lancel, Synthèse et caractérisation de membranes hybrides pour la conduction des ions lithium, et application dans les batteries lithium-air à électrolyte aqueux, thèse EDF/Université Pierre et Marie Curie, 2016.
- (7) L. Miara, A. Windmüller, C.-L. Tsai, W.D. Richards, Q. Ma, S. Uhlenbruck, O. Guillon, G. Ceder, ACS Appl. Mater. Interfaces. 8 (2016) 26842.
- (8) M. Gellert, E. Dashjav, D. Grüner, Q. Ma, F. Tietz, Ionics. 24 (2018) 1001.
- (9) N.C. Rosero-Navarro, T. Yamashita, A. Miura, M. Higuchi, K. Tadanaga, Solid State Ion. 285 (2016) 6.
- (10) S.H. Jung, K. Oh, Y.J. Nam, D.Y. Oh, P. Brüner, K. Kang, Y.S. Jung, Chem. Mater. 30 (2018) 8190.

Exfoliation en solution de pérovskites lamellaires fonctionnalisées

Frédéric Payet, Pierre Rabu, Guillaume Rogez
 Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg
 23 rue du Loess, 67034 Strasbourg cedex 2

En parallèle de l'attrait scientifique pour les propriétés des matériaux 2D, les méthodes de synthèse se sont grandement diversifiées, notamment celles d'exfoliation des matériaux lamellaires en phase liquide.[1] Elles présentent l'avantage d'aboutir à des solutions colloïdales de nano-feuillets, facilement manipulables, à bien moindre coût que des méthodes d'élaboration physiques (par exemple la CVD) et avec de meilleurs rendements que les méthodes d'exfoliation mécanique (« scotch »). En milieu liquide, la séparation des feuillets liés est basée sur l'affaiblissement des interactions entre les feuillets inorganiques. Pour ce faire, il convient d'utiliser des molécules organiques qui s'insèrent dans l'espace interfoliaire : cela peut être des molécules de solvant ou bien des ions qui pourront également jouer le rôle de stabilisant. Une autre possibilité consiste en l'application de forces mécaniques en solution sur ces feuillets : par exemple la sonication ou bien l'utilisation des forces de cisaillement se sont elles aussi imposées comme des méthodes phare d'exfoliation. Cette dernière s'est notamment révélée efficace pour la production massive de graphène.[2]

Néanmoins, la littérature reste peu abondante quant à l'exfoliation de matériaux lamellaires hybrides organiques-inorganiques. En effet, la post-fonctionnalisation de nanofeuillets par des molécules présente l'intérêt de modifier à façon les propriétés de la phase inorganique. Cependant, elle s'accompagne du risque de réassemblage non-contrôlé des suspensions colloïdales des nano-feuillets. L'alternative à cette voie de synthèse est la pré-fonctionnalisation des matériaux lamellaires suivie de leur exfoliation. La première étape est à présent courante pour un large panel de matériaux (argiles, hydroxydes lamellaires, pérovskite...).[3]–[5]. Par ailleurs, la diversité des molécules insérables est large : des sucres voire des macromolécules ont pu être introduites entre des feuillets inorganiques. Nous (et d'autres) avons également montré récemment qu'il était possible de réduire grandement les temps de fonctionnalisation utilisation de chauffage micro-onde.[6]–[11] Nous cherchons désormais à étudier l'exfoliation de ces matériaux lamellaires fonctionnalisés, en adaptant les méthodes « classiques », développées pour les matériaux inorganiques « nus ».

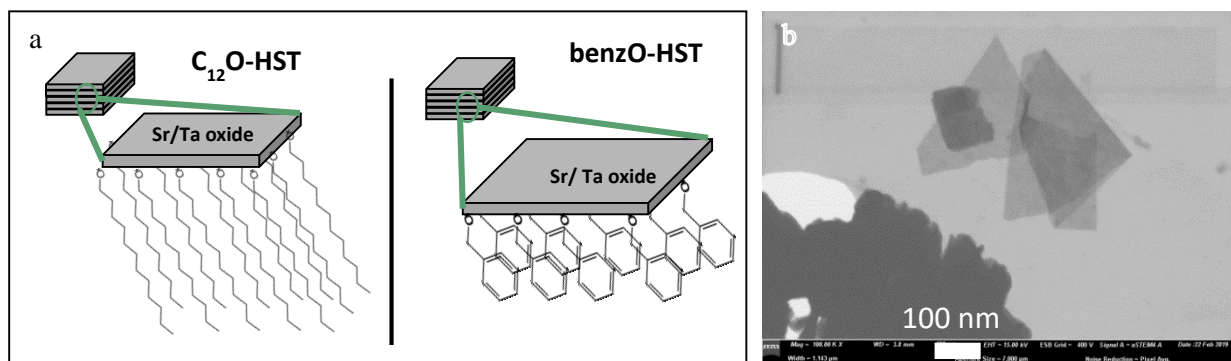


Figure 1 a) les systèmes à exfolier sont deux pérovskites fonctionnalisées avec deux alcools. b) Des feuillets ont pu être obtenus notamment avec le $C_{12}O$ -HST après exfoliation avec un dispersant à haute vitesse.

Nous présentons ici nos premiers résultats sur la synthèse de nano-feuillets de pérovskite fonctionnalisés. La phase inorganique de départ est la pérovskite de type Aurivillius $Bi_2SrTa_2O_9$ (BST). Après un traitement l'acide, la couche d'oxyde de bismuth est solubilisée et remplacée par des protons. La nouvelle phase pérovskite lamellaire, $H_2SrTa_2O_7$, est alors fonctionnalisable. L'insertion de molécules organiques s'effectue par voie micro-onde comme décrit dans la littérature.[7] Une étape de

pré-intercalation avec la 1-butylamine permet la fonctionnalisation par des alcools. Nous nous sommes essentiellement focalisés sur l'insertion de l'alcool benzylique (C_7H_7OH) et du 1-dodecanol ($C_{12}H_{25}OH$) (Figure 1a). Les matériaux hybrides résultants, *benzO-HST* et *C₁₂O-HST*, sont alors exfoliés via deux méthodes :

- La première est l'insertion d'ions encombrés en milieu liquide. La pérovskite fonctionnalisée est mise en présence de l'ion tétrabutylammonium (TBA^+) avec l'assistance d'un micro-onde. L'influence de la concentration en surfactant a été étudiée. Après une étape de centrifugation post-synthèse, les composés obtenus sont analysés par DRX et spectroscopie IR
- La seconde est l'exfoliation par des forces de cisaillement à l'aide d'un disperseur à haute vitesse. Le temps d'exfoliation ainsi que le solvant ont été modifiés pour sur les deux systèmes étudiés. La synthèse se conclut par une étape de centrifugation sélective qui sépare le composé non-exfolié et les feuillets en suspension. Les différents culots résultants ainsi que le surnageant final sont analysés par DRX, DLS et STEM et montrent des résultats particulièrement prometteurs (Figure 1b)

- [1] C. Tan *et al.*, 'Recent Advances in Ultrathin Two-Dimensional Nanomaterials', *Chem. Rev.*, vol. 117, no. 9, pp. 6225–6331, May 2017.
- [2] K. R. Paton *et al.*, 'Scalable production of large quantities of defect-free few-layer graphene by shear exfoliation in liquids', *Nature Materials*, vol. 13, no. 6, pp. 624–630, Jun. 2014.
- [3] M. Darder, M. López-Blanco, P. Aranda, F. Leroux, and E. Ruiz-Hitzky, 'Bio-Nanocomposites Based on Layered Double Hydroxides', *Chem. Mater.*, vol. 17, no. 8, pp. 1969–1977, Apr. 2005.
- [4] M. Ogawa and K. Kuroda, 'Photofunctions of Intercalation Compounds', *Chemical Reviews*, vol. 95, no. 2, pp. 399–438, Mar. 1995.
- [5] Y. Wang *et al.*, 'Preparation of interlayer surface tailored protonated double-layered perovskite $H_2CaTa_2O_7$ with n-alcohols, and their photocatalytic activity', *RSC Adv.*, vol. 4, no. 8, pp. 4047–4054, Dec. 2013.
- [6] Y. Wang, E. Delahaye, C. Leuvrey, F. Leroux, P. Rabu, and G. Rogez, 'Efficient Microwave-Assisted Functionalization of the Aurivillius-Phase $Bi_2SrTa_2O_9$ ', *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 8, pp. 4039–4046, Apr. 2016.
- [7] Y. Wang *et al.*, 'Microwave-assisted functionalization of the Aurivillius phase $Bi_2SrTa_2O_9$: diol grafting and amine insertion vs. alcohol grafting', *Chem. Sci.*, vol. 9, no. 35, pp. 7104–7114, Sep. 2018.
- [8] Y. Wang *et al.*, 'Tuning the organization of the interlayer organic moiety in a hybrid layered perovskite', *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 269, pp. 532–539, Jan. 2019.
- [9] J. R. Boykin and L. J. Smith, 'Rapid Microwave-Assisted Grafting of Layered Perovskites with n-Alcohols', *Inorg. Chem.*, vol. 54, no. 9, pp. 4177–4179, May 2015.
- [10] S. Akbarian-Tefaghi, E. Teixeira Veiga, G. Amand, and J. B. Wiley, 'Rapid Topochemical Modification of Layered Perovskites via Microwave Reactions', *Inorg. Chem.*, vol. 55, no. 4, pp. 1604–1612, Feb. 2016.
- [11] S. Akbarian-Tefaghi and J. B. Wiley, 'Microwave-assisted routes for rapid and efficient modification of layered perovskites', *Dalton Trans.*, vol. 47, no. 9, pp. 2917–2924, Feb. 2018.

Synthèse en continu de talc synthétique en eau supercritique

Marie Claverie^{a&b}, Christel Carême^a, François Martin^c, Cyril Aymonier^b

^a IMERYS

^a Place Édouard Bouillère, 31100 Toulouse

^b ICMCB

^b 87 Avenue du Dr Albert Schweitzer, 33600 Pessac

^c GET

^c 14 Avenue Édouard Bellin, 31400 Toulouse

Les technologies utilisant les fluides supercritiques se sont développées au cours des 40 dernières années. Année après année, la voie supercritique a révélé de nouvelles applications dans le domaine des matériaux et, plus particulièrement dans l'élaboration de matériaux organiques et inorganiques. Récemment, une technologie en continu utilisant la technologie supercritique, plus spécifiquement utilisant l'eau comme solvant, a été développée comme approche alternative transposable à l'échelle industrielle pour l'élaboration de minéraux argileux (1).

Cette présentation propose d'illustrer le premier concept de synthèse de talc en des temps de réactions très courts : une dizaine de secondes seulement. Cette voie innovante offre la possibilité d'obtenir une gamme de minéraux se différenciant par leur degré de cristallinité et par leur taille en ajustant les conditions de synthèse comme le temps de séjour et/ou la température (2). Au-delà du contrôle de ces caractéristiques, ce talc synthétique présente des propriétés uniques telles que sa haute pureté minéralogique et chimique, sa grande surface d'échange (plusieurs centaines de m²/g) et son caractère hydrophile qui a ainsi conduit à la formulation du premier minéral de talc liquide (son homologue naturel étant hydrophobe). Après séchage et broyage de ce minéral liquide, on obtient une poudre blanche qui peut être facilement réhydratée pour préparer un gel de talc synthétique stable.

L'attrait de ces nouvelles caractéristiques a conduit à élargir le champ des applications de ce minéral liquide. En effet, des essais réalisés avec ces charges minérales synthétiques ont mis en exergue une amélioration de certaines propriétés, notamment dans les matrices polymères, mais particulièrement en cosmétique (en assurant la stabilisation des émulsions de Pickering par exemple).

La voie supercritique semble être la voie privilégiée pour un développement à l'échelle industrielle de la fabrication de particules minérales synthétiques (phyllosilicatées, silicatées et autres) en milieu aqueux (3). Une étude sur l'impact environnemental de ce nouveau procédé est en cours de réalisation, ce qui permettra ainsi d'identifier les pistes d'optimisation possibles pour que cette voie soit la plus durable possible.

Références :

- (1) Claverie M., et al. *Chem. Eur. J.* 24 (2018) 519.
- (2) Dumas A., et al. *Angew. Chem. Int. Ed.* (2016) 9868.
- (3) Claverie M., et al. *Chem. Eur. J.* 25 (2019) 1.

Demonstrated High Rate Performance for Carbon Coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ in Na-ion batteries

Thibault Broux ^{a,b}, François Fauth ^c, Carlos E. Alarcón Suesca ^{a,b}, Nikita Hall ^d,
Yohann Chatillon ^d, Matteo Bianchini ^{a,b,e}, Tahya Bamine ^a, Jean-Bernard Leriche ^b,
Emmanuelle Suard ^e, Régnald David ^b, Dany Carlier ^a, Yvan Reynier ^d,
Loïc Simonin ^d, Christian Masquelier ^b and Laurence Croguennec ^a

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

^b LRCS, CNRS UMR 7314, Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France

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

^d CEA, LITEN, Univ. Grenoble Alpes, Grenoble, France

^e ILL, Institut Laue-Langevin, Grenoble, France

The electrochemical and structural properties of a series of three different $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ samples (with or without carbon coatings of different natures) obtained via different synthesis methods are compared through operando high resolution synchrotron X-Ray diffraction. The pristine materials all possess negligible quantities of oxygen defects, as probed by the b/a lattice parameters ratios and solid state NMR. Operando X-ray diffraction recorded during charge at C/2 reveal subtle differences between the samples (of different particle size, morphology and carbon-coating nature) in the crystallinity of the intermediate compositions formed within the $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ - $\text{NaV}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ phase diagram. A new temperature-controlled operando cell allowed to determine this phase diagram at 0°C, mostly unchanged compared to that of recorded at 25°C. Very high charging and discharging rates are demonstrated and intermediate compositions could be spotted operando even up to 25 C rate at which the compositional phase diagram is only slightly altered compared to that recorded under equilibrium conditions. Optimized carbon-coated $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ shows exceptional rate and electrochemical cycling capabilities as highlighted in **Figure 1**, for instance by 18650 hard-carbon // $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ prototypes of 75 Wh/kg that could be charged-discharged 4000 times at 1C rate. All these results are also discussed in details in reference 1.

Acknowledgments: This project has received funding from the French National Research Agency (STORE-EX Labex Project ANR-10-LABX-76-01 and SODIUM Descartes project ANR-13-RESC-0001-02), the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under grant agreement No 646433-NAIADES, the French RS2E and European Alistore-ERI networks, as well as the Région Nouvelle Aquitaine.

Reference:

1. Broux et al., *Small Methods*, **2018**, 1800215

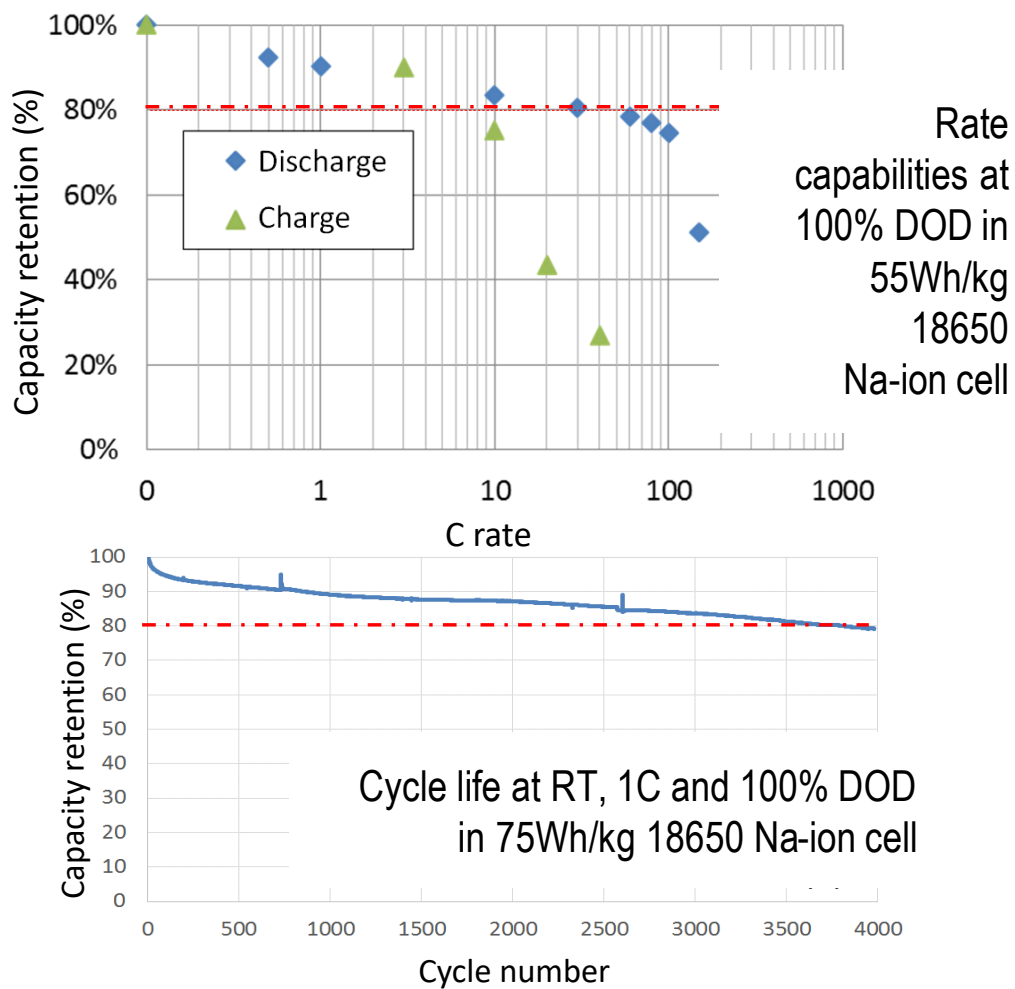


Figure 1: Rate and electrochemical cycling capabilities of 18650 hard carbon // $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ prototypes

Hydroxydes doubles lamellaires pour des applications médicales : étude du vecteur M_2Al -ciprofloxacine ($M : Zn^{2+}, Mg^{2+}$)

Nawal Fodil Cherif^{a,b,c}, Vanessa Prévot^a, Oualid Hamdaoui^b, Khaldoun Bachari^c, Fabrice Leroux^a,
Vera R. Leopoldo Constantino^d, Christine Taviot-Guého^a

^a Université Clermont Auvergne, CNRS, ICCF, F-63000 Clermont-Ferrand, France

^b Laboratory of Environmental Engineering, Department of Process Engineering, Faculty of Engineering, University of Annaba, P.O. Box 12, 23000 Annaba, Algeria.

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

^d Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, universidade de São Paulo-USP
Av. Prof. Lineu Prestes 748, 05508-000 São Paulo, Brazil.

La ciprofloxacine (CIP) fait partie de la famille des fluoroquinolones qui sont des antibiotiques fréquemment utilisés en prescription médicale courante car ils possèdent un bon profil de tolérance, une excellente biodisponibilité et un large spectre antibactérien. Les effets secondaires de la CIP sont pour la plupart des réactions attendues : gastro-intestinaux, neuropsychologiques et cardiaques. La vectorisation de la CIP par les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) est une voie adéquate pour utiliser la molécule en longue thérapie. L'intercalation de la CIP dans des matrices HDL de type $ZnAl$ a été rapportée dans la littérature avec des distances interlamellaires comprises entre 2 et 3 nm et des phénomènes de complexation évidents mais peu discutés (1, 2). Afin de mieux appréhender cette disparité dans les résultats, une étude comparative entre les phases HDL de composition Mg_2Al et Zn_2Al intercalées par la CIP sous deux formes (la forme hydrochlorée et la forme base) fait l'objet de cette étude. Les synthèses sont faites par coprécipitation à pH constant (pH 10.50) sous atmosphère inerte afin de minimiser la pollution par les carbonates.

Les diffractogrammes des phases obtenues par coprécipitation sont comparées aux références Mg_2Al-NO_3 et Zn_2Al-NO_3 (Figure 1) et sont en accord avec la formation de phases HDL. Une indexation des raies est proposée dans le groupe d'espace R-3m.

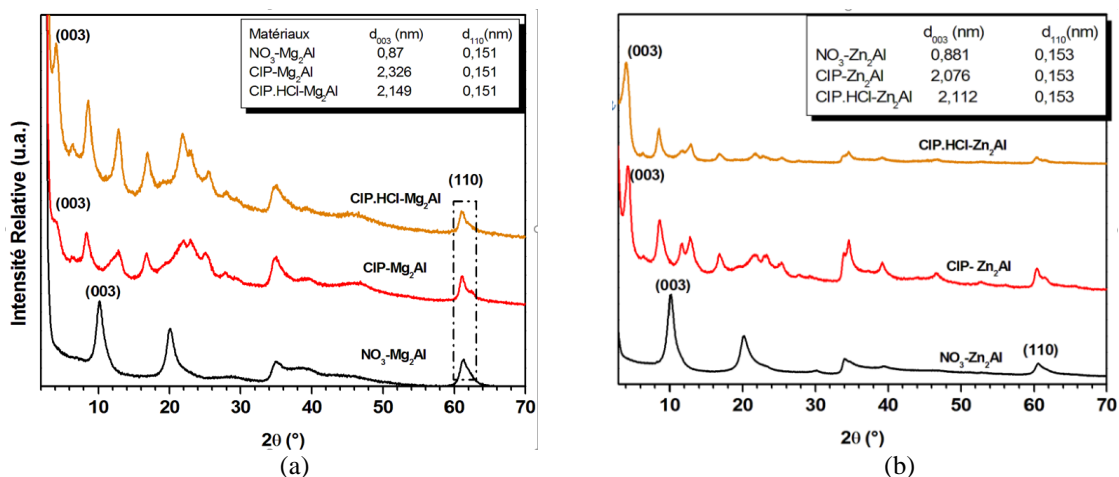


Figure 1 : Diffractogrammes des phases HDL (a) Mg_2Al et (b) Zn_2Al préparées par coprécipitation en présence de CIP et CIP-HCl avec $CIP/Al=0.5$.

Quelle que soit la forme de ciprofloxacine utilisée et pour un rapport molaire en $CIP/Al=0.5$, l'intercalation est confirmée par le déplacement vers les bas angles, de la réflexion basale (003) pour les deux compositions HDL utilisées. La présence de la réflexion (110) ($2\theta = 61^\circ$) dans les biohydrides reflète la conservation des feuillets hydroxydes après intercalation. L'analyse par spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (Figure 2) confirme l'intercalation de la CIP sous sa forme anionique

au sein des phases HDL, où on remarque la présence des bandes d'élongation antisymétrique ($\nu_{\text{asym, COO}^-}$: 1589 cm^{-1}) et symétrique ($\nu_{\text{sym, COO}^-}$: 1384 cm^{-1}) de la fonction carboxylate, les bandes caractéristiques des CH aromatiques (3044 et 2910 cm^{-1}) et le déplacement de la bande ν_{CO} du groupement cétone de la pyridine de 1618 cm^{-1}) (3). La disparition de la bande de vibration de la liaison C=O de la fonction carboxylique de la CIP·HCl (1709 cm^{-1}) dans les échantillons intercalés indique l'ionisation de ce groupement.

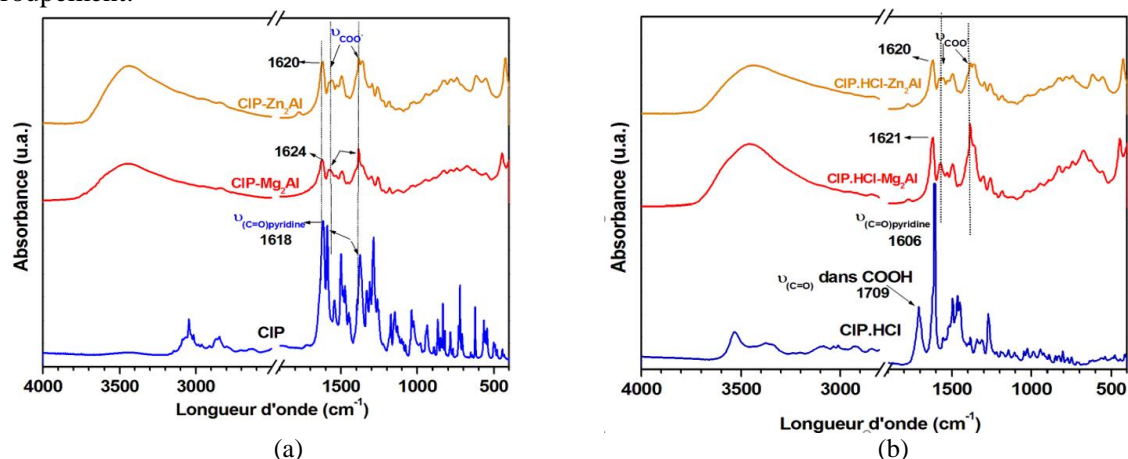


Figure 2 : Spectres IRTF des biohybrides (a) HDL-CIP et (b) HDL-CIPHCl préparés par coprécipitation.

L'intercalation de la ciprofloxacine par coprécipitation, pour des rapports molaires CIP/Al supérieur à 0.5 engendre le phénomène d'interstratification.

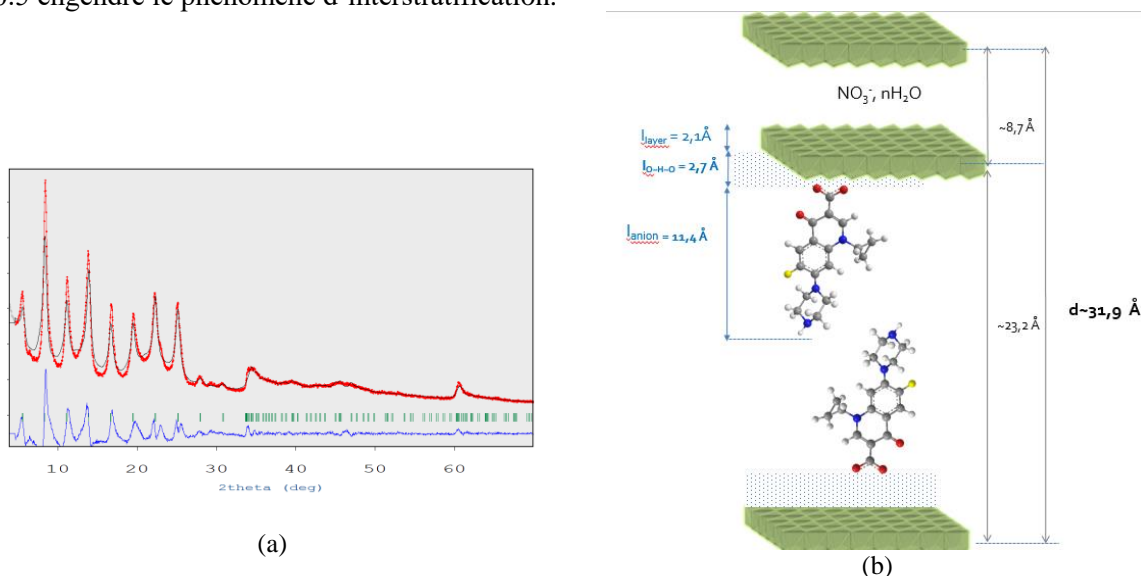


Figure 3: (a) Diffractogramme de la phase CIP-Zn₂Al préparée par coprécipitation avec un rapport CIP/Al=1. Affinement du profil en considérant la formation d'un stade 2 : R-3m ; a = 3.070 Å, c = 95.68(1)Å soit d~31.9Å.

(b) Représentation schématique de la structure CIP/NO₃⁻-Zn₂Al dans l'hypothèse de la formation d'un stade 2

Références :

- (1) Z. Rezvani, M. Shahbaei. *Polymer Composites* 36 (2015) 1819 ; A. Latip, M. Hussein, J. Stanslas, C.Wong, R. Adnan *Chemistry Central Journal* (2013) 7 :119 ; D. Hesse, M. Badar, A. Bleich, A. Smoczka, S. Glage, M. Kieke, P. Behrens, P. Muller, K. Esser, M. Stieve, N. Prenzler *Journal of Material Science* (2013) 129; M. Silion, M.I. Popa, G. Lisa, D. Hritcu. *Revue Roumaine de Chimie* (2008) 827.
- (2) I. Turel, P. Bukovec, M. Quirós. *International Journal of Pharmaceutics* 152 (1997) 59.
- (3) V.L. Dorofeev. *Pharmaceutical Chemistry Journal* 38 (2004) 693.

Développement d'un matériau d'électrode organique innovant et son intégration en batterie symétrique « tout organique » capable de délivrer une tension de sortie de 2,5 V

Alia Jouhara¹, Nicolas Dupré^{1*}, Anne-Claire Gaillot¹, Dominique Guyomard¹, Franck Dolhem^{2,3}, Philippe Poizot^{1,4}

¹ Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), UMR CNRS 6502, Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, B.P. 32229, 44322 Nantes Cedex 3, France.

² Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agroressources (LG2A), UMR CNRS 7378, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue Saint-Leu 80039 Amiens Cedex, France.

³ Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E), FR CNRS 3459, France.

⁴ Institut Universitaire de France (IUF), 1 rue Descartes, 75231 Paris Cedex 05, France.

* Adresse mail (nicolas.dupre@cnrns-imn.fr)

La satisfaction de la demande énergétique mondiale a conduit à la surconsommation des énergies fossiles non-renouvelables. Leur raréfaction et les problèmes environnementaux liés à leur utilisation nous incitent à imaginer un nouveau modèle énergétique qui repose sur les énergies renouvelables. Ces énergies de nature intermittente nécessitent des systèmes de stockage performants pour pallier leur discontinuité. Cependant, quelle que soit la technologie, les techniques de stockage électrochimique actuelles sont constituées d'éléments inorganiques, non-renouvelables, issus de l'extraction minière. De plus, leur fabrication repose sur des procédés de synthèse par voie céramique à haute température et par conséquent coûteux en énergie. Dans ce contexte, la conception des accumulateurs à faible empreinte environnementale est une nécessité pour assurer les besoins essentiels de notre société et des générations futures.

Dans ce contexte, la piste la plus pertinente consiste à utiliser les composés organiques en tant que matériaux actifs d'électrode. D'une part, les matériaux organiques sont constitués d'éléments naturellement abondants (C, H, O, N, voire S). D'autre part, la richesse de la chimie organique offre de grandes possibilités pour concevoir des matériaux organiques électroactifs capables d'insertion de cation (type *n*) mais aussi d'anion (type *p*)¹⁻³.

Dans cette communication, nous présenterons la synthèse, les caractérisations chimiques et électrochimiques d'un nouveau matériau d'électrode organique non polymérique possédant une double réactivité redox et capable de fonctionner comme électrode positive à un potentiel moyen de 3,45 V vs. Li⁺/Li mais également comme électrode négative grâce à la fonction carboxylate se réduisant à bas potentiel (0,8 V vs. Li⁺/Li).

Cette communication présentera également la toute première batterie symétrique « tout organique » de type Li-ion capable de fournir une tension de sortie de 2,5 V avec une tenue en cyclage relativement stable sur plus de 300 cycles⁴.

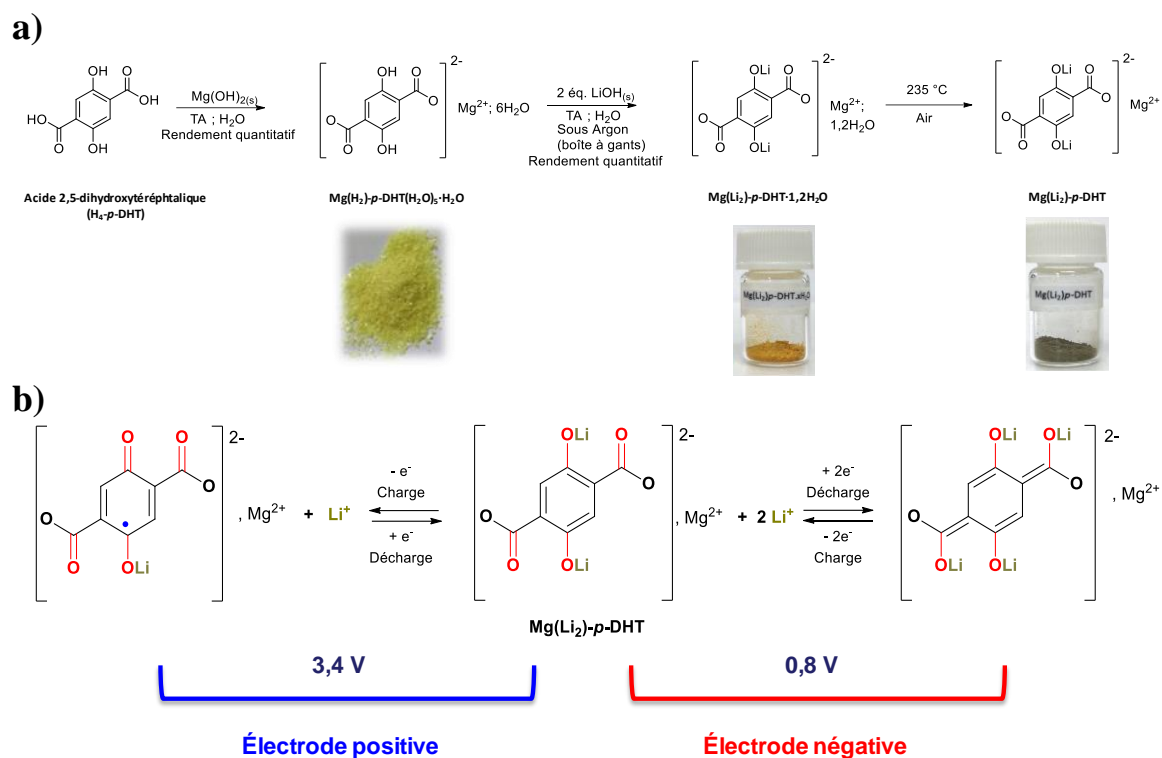


Figure 9 : a) Stratégie de synthèse du composé Mg(Li₂)-p-DHT. b) Mécanisme électrochimique du composé Mg(Li₂)-p-DHT en tant qu'électrode positive grâce à l'oxydation de la fonction Li-phénolate et négative grâce à la réduction des groupements carboxylates

Références

1. Deuchert, K. & Hünig, S. Multistage Organic Redox Systems—A General Structural Principle. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **17**, 875–886 (1978).
2. Renault, S. *et al.* A green Li–organic battery working as a fuel cell in case of emergency. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2124 (2013).
3. Deunf, É. *et al.* Reversible anion intercalation in a layered aromatic amine: a high-voltage host structure for organic batteries. *J. Mater. Chem. A* **4**, 6131–6139 (2016).
4. Jouhara, A. *et al.* Raising the redox potential in carboxyphenolate-based positive organic materials via cation substitution. *Nat. Commun.* **9**, (2018).

Polymorphes de V_2O_5 utilisés comme matériau d'électrode positive dans les batteries Li-ion fonctionnant en milieu aqueux

D. Batyrbekuly^{a,b}, B. Laïk^a, N. Emery^a, J-P. Pereira-Ramos^a, Z. Bakenov^b,
R. Baddour-Hadjean^a

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

^b Nazarbayev University, National Laboratory Astana

^b 53 Kabanbay Batyr Av., Astana 010000, Kazakhstan

Dans le contexte de transition énergétique actuel, d'énormes moyens sont mis en œuvre pour trouver une alternative au pétrole ou encore pour le stockage stationnaire des énergies renouvelables intermittentes.

Depuis la commercialisation des batteries rechargeables lithium-ion utilisant des électrolytes organiques en 1990, cette technologie est arrivée à maturité (fortes densités d'énergie et de puissance, durée de vie), en particulier pour des applications où encombrement et masse sont des critères incontournables. Pour ces raisons, les packs de batteries Li-ion constituent une des solutions mises en avant.

Cependant, l'utilisation d'électrolytes organiques inflammables et très toxiques, le coût et les contraintes inhérentes à l'utilisation de ce type d'électrolytes (solvants et sels adaptés) sont des freins à leur développement en grands modules. C'est pourquoi les batteries Li-ion fonctionnant en milieu aqueux, présentant l'avantage d'utiliser un électrolyte facile à manipuler, non toxique, moins coûteux et de surcroît de conductivité ionique nettement plus élevée que celle des électrolytes organiques, constituent une alternative intéressante.

Toutefois, la transposition du milieu organique au milieu aqueux n'est pas si direct dans la mesure où les réactions secondaires liées à la présence de dioxygène, à la réduction et à l'oxydation de l'eau ou encore la co-intercalation du proton doivent être prises en compte.

Dans ce travail, nous nous proposons d'étudier le comportement électrochimique du pentoxyde de vanadium comme matériau d'électrode positive d'une batterie lithium-ion fonctionnant en milieu aqueux. Le système présenté ici est un système de type hybride, dans lequel le zinc métallique joue le rôle d'électrode négative (Figure 1).

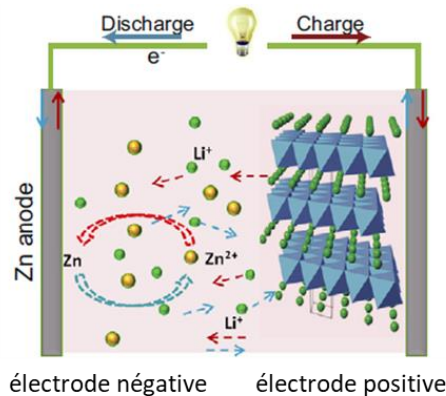


Figure 1 : Système lithium-ion fonctionnant en milieu aqueux avec Zn et V_2O_5 comme électrodes négative et positive respectivement

L'influence sur les performances électrochimiques de la taille des particules de V_2O_5 et de la nature du polymorphe, ainsi que celle de la composition de l'électrolyte, sont évaluées. À titre d'exemple, une capacité massique stable de 110 mAh g^{-1} est obtenue sur plusieurs dizaines de cycles à C/5 pour le composé $\alpha\text{-V}_2\text{O}_5$ commercial micrométrique. Cette capacité enregistre un gain de 10% avec ce même polymorphe présentant une taille de particule plus faible, de l'ordre de 100 à 200 nm.

Comme présenté sur la Figure 2, les courbes électrochimiques mettent en évidence différents processus redox. L'objectif de notre travail est de clarifier les mécanismes mis en jeu, les données de la littérature concernant les espèces impliquées dans les processus redox restant imprécises.

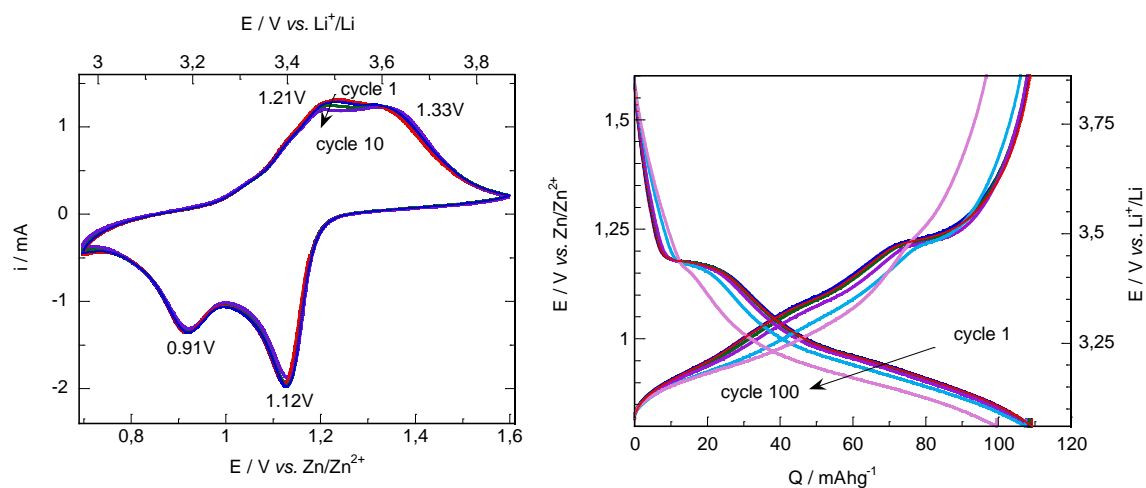


Figure 2 : Évolution des voltampérogrammes (gauche) et des chronopotentiogrammes (droite) au cours du cyclage d'un système $\text{Zn} / \text{Zn}_2\text{SO}_4 + \text{Li}_2\text{SO}_4 / \alpha\text{-V}_2\text{O}_5$

Iron-based Layered Double Hydroxides polymer composites as drug delivery devices: preliminary considerations

Mariana Pires Figueiredo^a, Ivan Hong Jun Koh^b, Christine Taviot-Guého^c, Fabrice Leroux^c, Vera Regina Leopoldo Constantino^a

^a Laboratório de Sólidos Lamelares.

^a Av. Prof. Lineu Prestes, 748 - Vila Universitaria, São Paulo - SP, 05508-000, Brasil.

^b Departamento de Cirurgia, Universidade Federal de São Paulo.

^b Rua Botucatu 740, São Paulo - SP, 04023-900, Brasil.

^c Institut de Chimie de Clermont-Ferrand.

^c BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France.

Polymers have been studied for drug delivery purposes for decades, once polymer chains may offer diffusional barriers for the drug release modulation. Polymers can also be used as supports for solid particles, such as Layered Double Hydroxides (LDHs). LDHs are 2D materials with general formula $[M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2](A^{n-})_{x/n} \cdot zH_2O$ (M^{II} : divalent metal, M^{III} : trivalent metal, A^{n-} : n-valent anion), whose A^{n-} and water molecules occupy the interlayer region. A pre-encapsulation of drugs into LDHs may enable to prolong drug release. Besides, LDHs particles may improve polymers mechanical properties and interfere positively in tissue regeneration¹. This work presents the preliminary study related to the preparation and performance evaluation of LDH-polymer composites in order to develop implantable films or dressings. Iron-based LDHs with layer compositions $Mg_2Fe_{0.5}Al_{0.5}$ and $Zn_2Fe_{0.5}Al_{0.5}$ intercalated with two bioactive species, anions derived from Naproxen (NAP) and abietic acid (ABI), and the block copolymer PEBAX®2533 were employed. As controls, it was also prepared the polymer films containing the pristine LDHs intercalated with Cl⁻ anions and only the NaNAP or NaABI salts. Polymer devices were obtained by casting method and the preparation conditions were optimized in order to form resistant for handling and homogeneous films. NaNAP and NaABI salts were visually well dispersed into the polymer. $Mg_2Fe_{0.5}Al_{0.5}$ LDHs formed opaque composites with homogeneous particle dispersions. On the other hand, $Zn_2Fe_{0.5}Al_{0.5}$ -Cl and $Zn_2Fe_{0.5}Al_{0.5}$ -NAP LDHs presented a heterogeneous distribution of particles when compared to the Mg-composites. It may be explained by the higher particle size of Zn-LDHs². However, $Zn_2Fe_{0.5}Al_{0.5}$ -ABI LDH gave rise to a homogeneous and transparent film, what may be explained by the higher hydrophobicity of ABI. The heterogeneous particles dispersion is also possible to be verified in X-ray patterns and FTIR spectra for the PEBA containing $Zn_2Fe_{0.5}Al_{0.5}$ -Cl and $Zn_2Fe_{0.5}Al_{0.5}$ -NAP LDHs, where the local concentration of particles propitiated the visualization of peaks and bands related to the LDH phases, respectively. SEM images showed aggregated particles surrounded by polymer fibers for the composites with Cl-LDHs. In vivo pristine PEBA film was evaluated through intramuscular implantation in rats and the macroscopic tissues analysis indicated its biocompatibility. To confirm the preliminary conclusions, histological and microcirculation preservation assays are being performed. To conclude, Mg-LDHs stand out to form composites with PEBAX®. Future experiments include in vivo implantation of the composites, tensile strength testes and in vitro NAP or ABI dissolution in simulated media.

(1) M.P. Figueiredo, V.R.R. Cunha, F. Leroux, C. Taviot-Gueho, M.N. Nakame, Y.R. Kang, R.B. Souza, A.M.C.R.P.F. Martins, I.H.J. Koh, V.R.L. Constantino. *ACS Omega* 3 (12) (2018) 18263.

(2) A. Troutier-Thuilliez, C. Taviot-Gueho, J. Cellier, H. Hintze-Bruening. *Progress in Organic Coatings* 64 (2009) 182.

Exploration du système Li-P-S-O

Audric Neveu^a, Tristan Barbier^a, Christian Jordy^b, Vincent Pelé^b, Valérie Pralong^{a,*}

^a Normandie Univ, ENSICAEN, UNICAEN, CNRS, CRISMAT, 14000 Caen, France

^b SAFT, 111-113 Bd Alfred Daney 33074 Bordeaux - France

*valerie.pralong@ensicaen.fr

Les batteries Li ions sont des systèmes aujourd'hui matures dont la production et l'utilisation ne cesse de croître. Néanmoins, l'électrolyte utilisé dans les accumulateurs au lithium actuel est composé de sel de lithium dissous dans un solvant organique. Ce dernier pose des problèmes de sécurité notamment lors d'un survoltage. Une solution envisagée pour rendre la batterie plus sécuritaire serait de remplacer les solvants par un composé solide conducteur ionique. C'est la raison pour laquelle ces dernières années les scientifiques cherchent à développer ces systèmes tout solide. C'est dans les années 70 que les premiers électrolytes solides ont été testés avec des halogénures d'argent (AgX avec X = Cl, Br, I) mais la densité énergétique était très faible. Depuis, plusieurs familles de matériaux ont été développées et ont permis de grandes améliorations dans cette technologie (Figure 1).

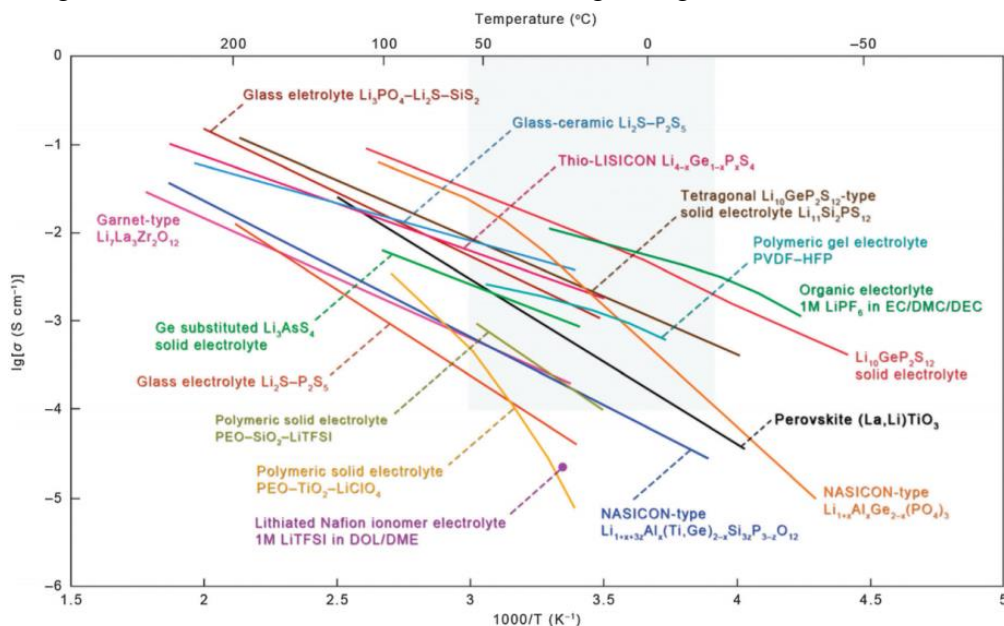


Figure 1 : Évolution de la conduction ionique en fonction de la température pour différents électrolytes [1]

On peut citer la famille des NASICON ($\text{LiTi}_2(\text{PO}_4)_3$), des pérovskites ($\text{Li}_{3x}\text{La}_{2/3-x}\text{TiO}_3$), des Garnets ($\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$) ou encore des LISICON (Li_3PO_4) [2]. En 1979, M. Ribes et al. ont montré que la substitution de l'oxygène par du soufre permettait l'augmentation de la conductivité d'un ordre de grandeur [3]. C'est ainsi que fut créée la famille des thio-LISICON. Plusieurs composés ont été découverts dans le diagramme pseudo-binaire $x\text{Li}_2\text{S}-(x-1)\text{P}_2\text{S}_5$. Ainsi on peut citer plusieurs phases caractéristiques comme $\text{Li}_4\text{P}_2\text{S}_6$ ($x=0.66$) [4], $\text{Li}_7\text{P}_3\text{S}_{11}$ ($x=0.70$) [5], Li_3PS_4 ($x=0.75$) [3], Li_7PS_6 ($x=0.875$). Tous ces composés présentent une conductivité ionique à température ambiante de 10^{-6} à 10^{-4} S/cm ce qui reste insuffisant en comparaison des liquides ($\sim 10^{-2}$ à température ambiante).

En 2001, R. Kanno et al. eurent l'idée d'ajouter du germanium dans ce système [6]. C'est en 2011 qu'ils découvrirent une nouvelle phase : $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [7] (Figure 2). Avec cette structure originale, une conduction ionique de 25 mS/cm a été obtenue soit une valeur légèrement supérieure à celle des liquides usuellement utilisés dans les batteries. Malheureusement cette structure présente une instabilité face au lithium métal et le germanium reste un élément très cher. Afin d'améliorer la stabilité de cette structure, une substitution partielle du soufre avec de l'oxygène a été faite et a permis d'effectuer 7 cycles avec du lithium métal [8]. Très récemment, la phase sans germanium $\text{Li}_{9,6}\text{P}_3\text{S}_{12}$ a pu être obtenue [9] et présente une meilleure stabilité face au lithium au prix d'une plus faible conductivité. Ainsi la phase $\text{Li}_{3,2}\text{PS}_{3,7}\text{O}_{0,3}$ semble être une phase prometteuse d'un point de vue conductivité et stabilité.

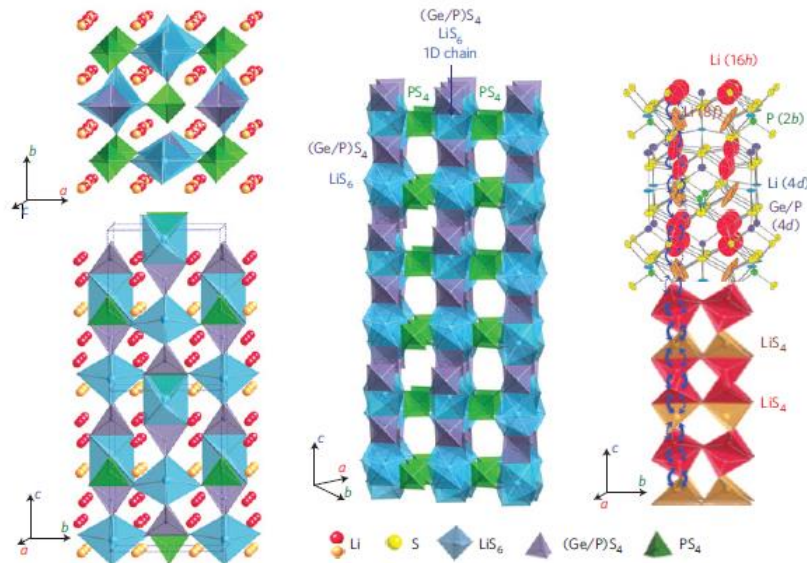


Figure 2 : Structure du $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$ [7]

- [1] J. B. Goodenough and P. Singh, J. Electrochem. Soc. **162**, A2387 (2015).
- [2] F. Zheng, M. Kotobuki, S. Song, M. O. Lai, and L. Lu, J. Power Sources **389**, 198 (2018).
- [3] M. Ribes, D. Ravaine, and J. L. Souquet, Rev. Chim. Miner. **16**, 339 (1979).
- [4] R. Mercier, J. P. Malugani, B. Fahys, J. Douglande, and G. Robert, J. Solid State Chem. **43**, 151 (1982).
- [5] F. Mizuno, A. Hayashi, K. Tadanaga, and M. Tatsumisago, Adv. Mater. **17**, 918 (2005).
- [6] R. Kanno and M. Murayama, J. Electrochem. Soc. **148**, A742 (2001).
- [7] N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, and A. Mitsui, Nat. Mater. **10**, 682 (2011).
- [8] Y. Sun, K. Suzuki, K. Hara, S. Hori, T. Yano, M. Hara, M. Hirayama, and R. Kanno, J. Power Sources **324**, 798 (2016).
- [9] Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, and R. Kanno, Nat. Energy **1**, 16030 (2016).

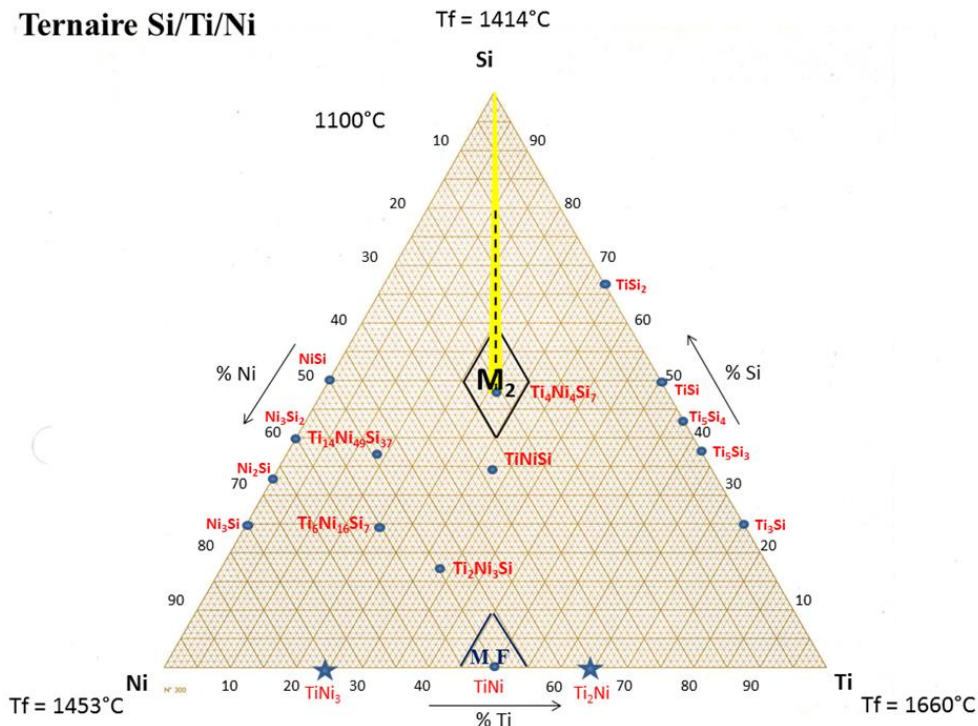
Composites NiTiSi-Si comme matériaux d'électrode négative pour batteries à ions lithium.

Bastien Rage,^a Anthony De Simone,^a Pierre-Emmanuel Lippens,^a Diane Delbègue,^b Nicolas Louvain^a

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

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

Etudié depuis déjà plusieurs années comme un matériau d'électrode négative prometteur pour des systèmes à ions lithium (Li-ion), le silicium possède, en contrepartie de ses très bonnes propriétés électrochimiques, des limitations toutes aussi importantes. En effet, les variations volumiques successives associées aux cycles de lithiation/délithiation induisent une dégradation de l'intégrité mécanique et, donc, des pertes de contacts électriques, conduisant à une perte irréversible de capacité spécifique. De plus, l'instabilité de l'interphase électrode-électrolyte, ou SEI en anglais (*solid-electrolyte interphase*), en cyclage provoque la dégradation continue de l'électrolyte et la perte d'ions lithium actifs. Ces deux phénomènes sont responsables de la faible efficacité coulombique généralement observée pour les anodes à base de silicium. Nous considérons dans cette étude les composites NiTiSi-Si constitués d'une matrice Ni-Ti-Si (Fig.1) enrichie en silicium comme matériaux d'électrode négative pour batteries à ions lithium (Li-ion). L'utilisation d'une matrice intermétallique a été proposée par le passé afin de réduire les effets de l'expansion volumique et par conséquent la perte de contacts électriques¹. Le choix d'une matrice composite basée sur le diagramme ternaire Ti-Ni-Si permet d'utiliser des propriétés intéressantes des phases de ce diagramme comme la mémoire de forme des alliages nickel-titane ou la conductivité ionique de Ni₄Ti₄Si₇.



La synthèse des matériaux est réalisée par broyage mécanique réactif, aussi appelé ball milling (BM). Ensuite, leur caractérisation structurale est réalisée par diffraction des rayons X (DRX), avant de préparer des électrodes pour tester les matériaux en demi-pile dans des dispositifs de type Li-ion. Nous nous sommes basés sur les travaux de Ladam *et al.*² qui décrivent la préparation du composite $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$ enrichi à 55 at.% en silicium, son étude structurale, et ses propriétés électrochimiques.

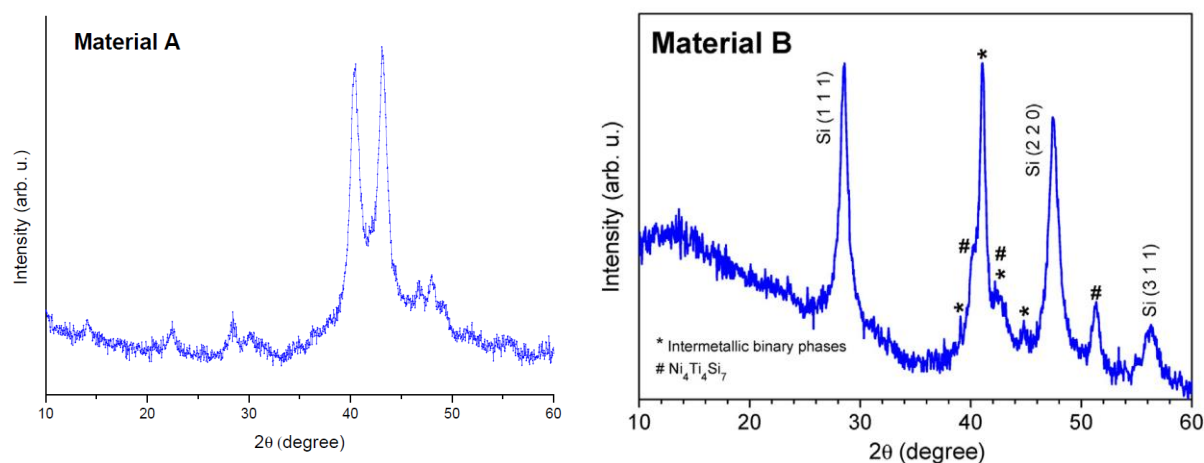


Figure 2 : Diffractogramme du a) $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$ et b) $\text{Ni}_{0.12}\text{Ti}_{0.12}\text{Si}_{0.76}^2$ synthétisés par BM.

Dans cette étude, le matériau est préparé en une seule étape, en partant des quantités stœchiométriques requises pour obtenir le matériau visé de formule chimique $\text{Ni}_{0.12}\text{Ti}_{0.12}\text{Si}_{0.76}$. Dans ces conditions, le matériau se rapproche plus d'un mélange de différents intermétalliques et de silicium (fig.2). Actuellement, les performances électrochimiques sont relativement éloignées des valeurs théoriques de capacités spécifiques pour le composite ; on obtient en effet 1060 mA h g^{-1} (2) au lieu d'environ 2000 mA h g^{-1} pour les 55 at.% de silicium ajouté. Le $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$ a été synthétisé et caractérisé (fig.2). Il sera enrichi par la suite selon différents paramètres en essayant de conserver son intégrité, tout en assurant une bonne synergie des deux composants.

L'objectif est donc de comparer deux voies de synthèse par broyage mécanique réactif : *one-shot*, en utilisant les quantités stœchiométriques du composé final de formule chimique $\text{Ni}_{0.12}\text{Ti}_{0.12}\text{Si}_{0.76}$, et *stepwise*, en préparant le composite $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7 + \text{Si}$ à partir de $\text{Ni}_4\text{Ti}_4\text{Si}_7$ préalablement préparé puis mélangé à du silicium. Les matériaux obtenus par les deux voies similaires seront comparés grâce à la diffraction des rayons X, et surtout grâce à leurs propriétés électrochimiques en système Li-ion.

Références :

- (1) Zuo, X.; Zhu, J.; Müller-Buschbaum, P.; Cheng, Y.-J. *Nano Energy* **2017**, *31*, 113–143.
- (2) Ladam, A.; Bibent, N.; Cénac-Morthé, C.; Aldon, L.; Olivier-Fourcade, J.; Jumas, J.-C.; Lippens, P.-E. *Electrochim. Acta* **2017**, *245*, 497–504.

Un milieu novateur pour l'intercalation de métaux dans le graphite : le mélange eutectique fondu LiCl-KCl

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

^a Institut Jean Lamour, UMR 7198 CNRS – Université de Lorraine

^a Campus Artem, 2 allée André Guinier, BP 50840 54011 Nancy Cedex, France

Le graphite est un matériau lamellaire, constitué de feuillets de graphène dont la cohésion est assurée par des liaisons covalentes fortes intraplanaires et des liaisons faibles interplanaires de Van der Waals. Comme le graphite est amphotère, l'insertion entre les feuillets de graphène des espèces donneurs ou accepteurs d'électrons est possible par rupture des liaisons de Van der Waals. La découverte des composés d'intercalation binaires graphite-métal alcalin lourd en 1926 par Frenenhagen et Cadenbach (1), par action de la vapeur d'alcalin sur le graphite, a ouvert la voie à de multiples travaux qui ont conduit à la synthèse de nombreux composés d'intercalation binaires et ternaires par différentes méthodes. Pourtant, la préparation des phases binaires homogènes graphite-alcalino-terreux et graphite-lanthanide reste difficile.

De récents travaux au sein de l'équipe, qui s'appuient sur des résultats préliminaires obtenus par Hagiwara et al (2), ont montré l'intérêt de la solubilisation de métaux dans un mélange eutectique de sels fondus LiCl-KCl afin de former des composés d'intercalation du graphite (CIG) homogènes à base de lanthanides tels que l'euporium (3) (4). Dans la présente étude, des investigations concernant l'intercalation d'autres lanthanides comme l'ytterbium ainsi que de certains alcalino-terreux tels que le strontium ou le baryum ont été menées afin de déterminer les conditions optimales de réaction (température, composition du mélange réactionnel et durée).

Les manipulations sont réalisées dans une boîte à gants sous atmosphère d'argon purifié. Les sels, LiCl et KCl, très hygroscopiques, sont dégazés avant la préparation du mélange eutectique dont la composition molaire est de 58,2% LiCl et 41,8% KCl (5). Celui-ci est ensuite placé dans un réacteur et fondu à 450°C, puis le métal est pesé et ajouté de façon à ce qu'il soit en excès par rapport à la masse de pyrographite utilisé comme hôte pour la réaction d'intercalation. Le réacteur est ensuite placé dans une enceinte étanche, et le tout est chauffé hors de la boîte dans les conditions choisies de température et de durée.

Les Figures 1 et 2 montrent les diagrammes de diffraction des rayons X $00l$ et $hk0$, enregistrés à l'aide d'un diffractomètre D8 Advance (Bruker) avec une anticathode en molybdène ($\lambda_{MoK\alpha 1} = 70,929$ pm), du composé préparé à une température de 450°C, pendant 10 jours et avec une quantité molaire de 2% de strontium métal.

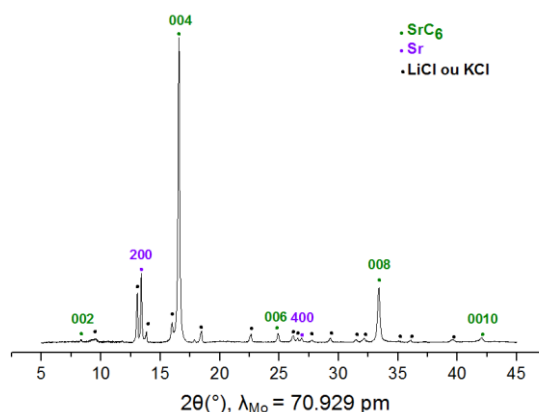


Figure 10. Diffractogramme 00l de SrC_6

Le diffractogramme de la Figure 1 montre principalement les pics 00l du composé d'intercalation de premier stade SrC_6 de distance interplanaire 494 pm. Des réflexions supplémentaires correspondent à la présence d'inclusions métalliques orientées par rapport à la matrice graphitique et à du sel de surface.

La Figure 2 présente les réflexions $hk0$ du composé SrC_6 , correspondant à une maille hexale, ainsi que celles du strontium et du sel, en accord avec le diffractogramme précédent.

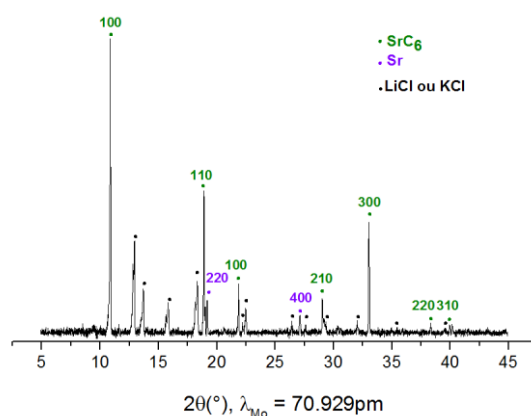


Figure 11. Diffractogramme $hk0$ de SrC_6

Suite aux premiers résultats positifs obtenus avec le strontium et le baryum, des travaux relatifs à la synthèse des composés d'intercalation de premier stade graphite-lanthanide (ytterbium notamment) sont en cours afin de préparer un composé d'intercalation YbC_6 homogène.

Références :

- (1) K.Frendenhagen, G.Cadenbach, *Z.Anorg.Allg.Chem.*158 (1926) 249
- (2) R.Hagiwara, M.Ito, Y.Ito, *Carbon* 34(1996), 1591
- (3) M.Bolmont, S. Cahen, M.Fauchard, R.Guillot, G.Medjahdi, P.Berger, G.Lamura, P.Lagrange, C.Hérold, *Carbon* 133 (2018), 379
- (4) M.Fauchard, S.Cahen, M.Bolmont, G.Medjahdi, P.Lagrange, C.Hérold, *Carbon* 145 (2019), 501
- (5) A.S.Basin, A.B.Kaplun, A.B.Meshalkin, N.F.Uvarov, *Russ. J.Inorg Chem.*53 (2008), 1611

Carbonaceous anode materials for potassium ion batteries

Justine Touja^a, Vincent Gabaudan^a, Filippo Farina^a, Emmanuel Flahaut^b, Sara Cavaliere^a, Lorenzo Stievano^a, Laure Monconduit^a

^aInstitut Charles Gerhardt Montpellier, CNRS, Université de Montpellier 34095 Montpellier Cedex 5, France

^bCIRIMAT, Université de Toulouse, CNRS, INPT, UPS, UMR CNRS-UPS-INP N° 5085, Université Toulouse 3 Paul Sabatier, Bât. CIRIMAT, 118, route de Narbonne, 31062 Toulouse cedex 9, France

Such as Na-ion batteries (NIBs) few years ago, K-ion batteries (KIBs) have recently received a great attention because of the large abundance of potassium in the Earth crust¹. Moreover, the low standard potential of K⁺/K redox couple (-2.94 V *vs.* SHE) compared to the sodium one (-2.70 V *vs.* SHE) could achieve higher energy densities. Graphite, the most used anode in lithium-ion batteries can intercalate K⁺ ions until the formation of KC₈ corresponding to a specific capacity of 279 mAh.g⁻¹².

In this study, five types of carbonaceous materials were investigated in order to see whether or not they could be effective as anode or additives in KIBs.

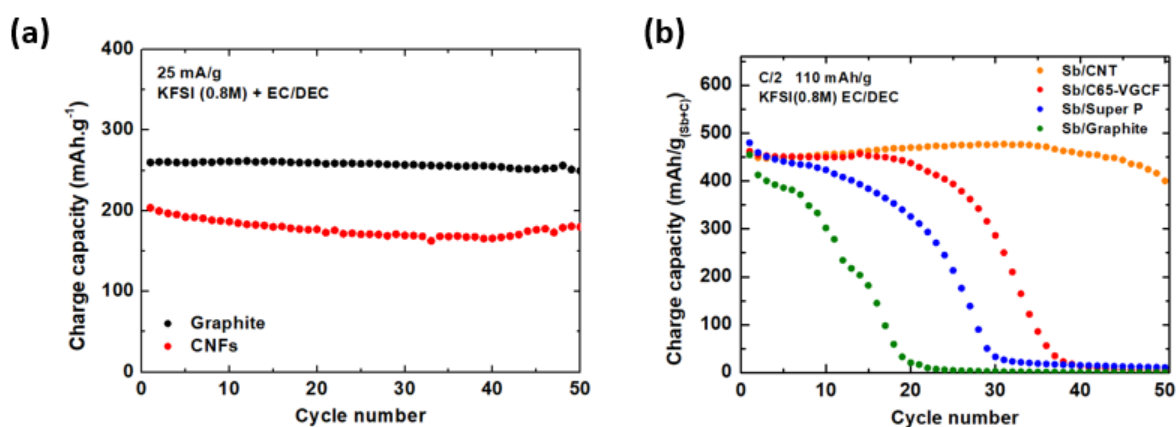


Figure 12. Cycling performances of (a) graphite and CNFs, (b) Sb with carbon additives

In a first part, the electrochemical behaviour of commercialized graphite will be compared to electrospun carbon nanofibers (CNFs)³. The galvanostatic profiles present distinct shapes related to different K⁺ storage mechanisms. Both graphite and CNFs show similar capacity retentions around 250 mAh.g⁻¹ and 200 mAh.g⁻¹ respectively at a current density of 25 mA.g⁻¹ after 50 cycles. However, self-standing CNFs exhibit much better rate capability than graphite electrode⁴.

In a second part, the influence of conventional carbon additives on the performance of Sb/C electrodes will be discussed. A range of carbon such as carbon nanotubes (CNTs), super P, graphite and carbon black (C65) with vapour grown carbon fibers (VGCF) were investigated. While the CNTs alone show no reversible K⁺ storage, the Sb/CNT electrode exhibits much

better capacity retention than the other Sb/C composites with $450\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}_{(\text{Sb}+\text{C})}$ maintained over 40 cycles.

References

- (1) Kim, H.; Kim, J. C.; Bianchini, M.; Seo, D.; Rodriguez-garcia, J. Recent Progress and Perspective in Electrode Materials for K-Ion Batteries. **2018**, *1702384*, 1–19.
- (2) Komaba, S.; Hasegawa, T.; Dahbi, M.; Kubota, K. Potassium Intercalation into Graphite to Realize High-Voltage/high-Power Potassium-Ion Batteries and Potassium-Ion Capacitors. *Electrochem. Commun.* **2015**, *60*, 172–175.
- (3) Ercolano, G.; Farina, F.; Cavaliere, S.; Jones, D. J.; Rozière, J. Multilayer Hierarchical Nanofibrillar Electrodes with Tunable Lacunarity with 2D like Pt Deposits for PEMFC. *ECS Trans.* **2017**, *80* (8), 757–762.
- (4) Jian, Z.; Luo, W.; Ji, X. Carbon Electrodes for K-Ion Batteries. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137* (36), 11566–11569.

The Challenge of New Compositions for Layered Oxides rich in Lithium and in Manganese as Positive Electrode Materials for Lithium-ion Batteries

Damien Dufau¹, Sonia Buffiere¹, François Weill¹, Philippe Moreau², François Fauth³, Emmanuelle Suard⁴, Mohamed Chakir⁵, Michel Ulldemolins⁶, Benoît Mortemard de Boisse⁶, Laurence Croguennec¹

¹ ICMCB UMR 5026, CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, 33608 Pessac cedex, France

² IMN UMR 6502, CNRS, Univ. Nantes, 44322 Nantes cedex, France

³ CELLS - ALBA synchrotron, 08290 Cerdanyola del Vallès, Barcelona, Spain

⁴ Institut Laue-Langevin, 38000 Grenoble, France

⁵ RENAULT, Technocentre, 78288 Guyancourt, France

⁶ SAFT, Direction de la Recherche, 33074 Bordeaux, France

The family of layered materials currently attracting most interest for practical applications is that of Li and Mn-rich $\text{Li}_{1+x}\text{M}_{1-x}\text{O}_2$ layered oxides, with the overall Li/M ratio >1 , M being Mn, Ni and Co 3d transition metals. Indeed, they offer very high reversible capacities (> 230 mAh/g) and the composition rich in manganese fulfills availability and cost issues. The exceptional capacity delivered by these layered oxides is in fact explained by the reversible participation of oxygen anions to the redox processes.[1-4] This reaction is reversible within the bulk, occurring without any major structural modification, whereas oxidized oxygen ions are destabilized at the surface, leading to oxygen loss and structural reorganization at the outer part of the particles.[5-6] This structural reorganization is at the origin of a voltage profile evolution upon cycling and of a continuous decrease in energy, and its kinetics is obviously highly dependent on the composition of the pristine material.[7]

The challenge is thus now to develop alternative compounds with low cost and environmentally friendly metals being able to promote the participation of oxygen anions to the redox processes, with optimized and stabilized electrochemical performance over long range cycling. We have recently extended our study to compositions $\text{Li}_{1+x}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co}, \square)_{1-x}\text{O}_2$ showing a Li/M ratio ranging between 1 and 1.5, a Mn content being at least 45 at.% of M, and the possible presence of metal vacancies.[8-10] These layered oxides were obtained through the formation of carbonates MCO_3 by coprecipitation, and then a thermal treatment at high temperature of the solid state mixture $(1+x)/2 \text{Li}_2\text{CO}_3 : (1-x) \text{MCO}_3$. [11] The phase diagram was established as function of the M composition and of the Li/M ratio, i.e. the number and nature of the phases formed (layered versus spinel-type). Synchrotron X-ray and neutron powder diffraction analyses were also recently performed in order to get their in-depth structural description and especially to confirm (or not) the presence of metal vacancies. During this presentation, we will discuss in details the relationship between the synthesis conditions, the composition, the structure and the electrochemical performance of these materials. Indeed, some of them were shown to deliver very attractive reversible capacities versus Lithium metal, and are currently under study in full cells.

Acknowledgments

The authors thank Cathy Denage and Laëtizia Etienne (ICMCB) for SEM and ICP-OES analyses respectively, as well as the ANR for the funding of the project SILMARILION ANR-16-CE05-0015-02.

References

- [1] H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, Ph. Mannesiez, F. Weill, C. Delmas, *J. Power Sources* **2013**, 236, 250
- [2] H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, K. Douhil, S. Belin, L. Bourgeois, E. Suard, F. Weill, C. Delmas, *J. Electrochem. Soc.* **2013**, 160(6), A786
- [3] M. Sathiya, K. Ramesha, G. Rousse, D. Foix, D. Gonbeau, A.S. Prakash, M.L. Doublet, K. Hemalatha, J.-M. Tarascon, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 1121
- [4] M. Sathiya, G. Rousse, K. Ramesha, C.P. Laisa, H. Vezin, M.T. Sougrati, M.L. Doublet, D. Foix, D. Gonbeau, W. Walker, A.S. Prakash, M. Ben Hassine, L. Dupont, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2013**, 12, 827
- [5] A. Boulineau, L. Simonin, J.-F. Colin, C. Bourbon, S. Patoux, *Nano Lett.* **2013**, 13, 3857
- [6] H. Koga, L. Croguennec, M. Ménétrier, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119(1), 75
- [7] M. Sathiya, A.M. Abakumov, D. Foix, G. Rousse, K. Ramesha, H. Vezin, C.P. Laisa, A. Prakash, D. Gonbeau, M. Saubanère, M.-L. Doublet, G. VanTendeloo, J.-M. Tarascon, *Nat. Mater.* **2015**, 14, 230
- [8] E. McCalla, A.W. Rowe, J. Camardese, J. R. Dahn, *Chem. Mater.* **2013**, 25, 2716
- [9] R. Shunmugasundaram, R.S. Arumugam, J.R. Dahn, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 757
- [10] R. Shunmugasundaram, R. S. Arumugam, K. J. Harris, G. R. Goward, J. R. Dahn, *Chem. Mater.* **2016**, 26, 55
- [11] S. Pajot, P. Feydi, F. Weill, M. Ménétrier, G. Yildirim, L. Simonin, L. Croguennec, *J. Electrochem. Soc.*, **2018**, 165(3), A425

Liste des participants

NOM	Prénom	e-mail	Organisme
AH-LUNG	Guillaume	guillaume.ah-lung@etu.univ-tours.fr	PCM2E, Tours
ANDRÉ	Erwan	erwan.andre@univ-lorraine.fr	LCPME, Nancy
BADOT	Jean-Claude	jc-badot@chimie-paristech.fr	IRCP, Paris
BEDA	Adrian	adrian.beda@uha.fr	IS2M, Mulhouse
BERTHAULT	Manon	manon.berthault@cea.fr	CEA LITEN, Grenoble
BIDAL	Jennifer	jennifer.bidal@u-picardie.fr	LRCS, Amiens
BIZOT	Chloé	chloe.bizot@armor-group.com	IMN, Nantes
BONNET	Pierre	pierre.m.bonnet@uca.fr	ICCF, Clermont-Ferrand
BRENDLÉ	Jocelyne	jocelyne.brendle@uha.fr	IS2M, Mulhouse
BRUNEAU	Marion	marion.bruneau@uha.fr	IS2M, Mulhouse
CHAILLOT	Dylan	dylan.chaillot@uha.fr	IS2M, Mulhouse
CLAVÉRIE	Marie	marie.claverie@uha.fr	IS2M, Mulhouse
COCHET	Damien	Damien.Cochet@bruker.com	Bruker
CROGUENNEC	Laurence	Laurence.Croguennec@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Pessac
DAMBOURNET	Damien	damien.dambournet@upmc.fr	PHENIX, Paris
DENOYELLE	Quentin	quentin.denoyelle@icmcb.cnrs.fr	CEA LITEN, Grenoble
DESRUES	Antoine	antoine.desrues@cea.fr	CEA, Saclay
DUFAU	Damien	damien.dufau@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Pessac
DUPRÉ	Nicolas	nicolas.dupre@cnrs-imn.fr	IMN, Nantes
DUSSART	Thibaut	thibaut.dussart@upmc.fr	LCMC, Paris
EMERY	Nicolas	emery@icmpe.cnrs.fr	ICMPE, Thiais
FANG	Runhe	runhe.fang@sorbonne-universite.fr	LCMC, Paris
FARHAT	Hani	hani.farhat@etu.uca.fr	ICCF, Clermont-Ferrand
FRIEDMANN	Florian	florian.friedmann2@etu.unistra.fr	IPCMS, Strasbourg
HÉROLD	Claire	claire.herold@univ-lorraine.fr	IJL, Nancy
KANG	Seongkoo	seongkoo.kang@sorbonne-universite.fr	PHENIX, Paris
KELLER	Caroline	caro-keller@orange.fr	CEA, Grenoble
LAÏK	Barbara	laik@icmpe.cnrs.fr	ICMPE, Thiais
LEROUX	Fabrice	fabrice.leroux@uca.fr	ICCF, Clermont-Ferrand
LOUVAIN	Nicolas	nicolas.louvain@umontpellier.fr	ICG, Montpellier
MIR	Caroline	caroline.mir@chimie-paristech.fr	IRCP, Paris
MORCRETTE	Mathieu	mathieu.morcrette@u-picardie.fr	LRCS, Amiens
MOUSTY	Christine	christine.mousty@uca.fr	ICCF, Clermont-Ferrand

NOM	Prénom	e-mail	Organisme
NEVEU	Audric	audric.neveu@ensicaen.fr	CRISMAT, Caen
OLCHOWKA	Jacob	jacob.olchowka@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Pessac
ORTIZ PEÑA	Nathaly	nathaly.ortiz@ipcms.unistra.fr	IPCMS, Strasbourg
PAYET	Frédéric	frederic.payet@ipcms.unistra.fr	IPCMS, Strasbourg
PEREIRA- RAMOS	Jean-Pierre	pereira@icmpe.cnrs.fr	ICMPE, Thiais
PIRES- FIGUEIREDO	Mariana	figueiredompieres@usp.br	Instituto de Química, São Paulo
PORCHER	Willy	willy.porcher@cea.fr	CEA, Grenoble
RABU	Pierre	rabu@ipcms.unistra.fr	IPCMS, Strasbourg
RAGE	Bastien	bastien.rage@umontpellier.fr	ICG, Montpellier
ROGEZ	Guillaume	rogez@ipcms.unistra.fr	IPCMS, Strasbourg
ROLLE	Sébastien	sebastien.rolle@bio-logic.net	Bio-Logic
SALANNE	Mathieu	mathieu.salanne@sorbonne-universite.fr	PHENIX, Paris
SANTOS-PEÑA	Jesus	jesus.santos-pena@univ-tours.fr	ICMMO, Orsay
SILVA DE MATOS	Caroline	caroline.silva.matos@usp.br	Instituto de Química, São Paulo
SIMON	Bernard	Bernard.SIMON@saftbatteries.com	SAFT, Bordeaux
SPEYER	Lucie	lucie.speyer@univ-lorraine.fr	IJL, Nancy
STEVENS	Philippe	philippe.stevens@edf.fr	EDF, Moret sur Loing
TAVIOT-GUÉHO	Christine	christine.taviot-gueho@uca.fr	ICCF, Clermont-Ferrand
THILL	Antoine	antoine.thill@cea.fr	CEA, Saclay
TOUJA	Justine	justine.touja@umontpellier.fr	ICG, Montpellier
VALAY	Maxime	maxime.valay@origalys.com	Origalys
VERRET	Sébastien	sebastien.verret@Htds.fr	Htds
VIDAL	Delphine	delphine.vidal@cea.fr	CEA, Grenoble
WANG	Qing	qing.wang@renault.com	Collège de France, Paris
XIONG	Jianhan	jianhan.xiong@cnrs-imn.fr	IMN, Nantes

Mardi 26 mars		
8h30-8h40	Accueil	
8h40-9h20	C. Mousty	Inv1
9h20-9h40	E. André	O1
9h40-10h00	C. Silva de Matos	O2
10h00-10h20	H. Farhat	O3
10h20-10h50	Pause	
10h50-11h10	F. Leroux	O4
11h10-11h30	N. Ortiz Peña	O5
11h30-11h50	J. Bidal	O6
11h50-12h10	C. Bizot	O7
12h10-14h00	Repas	
14h00-14h40	M. Morcrette	Inv2
14h40-15h00	N. Dupré	O8
15h00-15h20	C. Mir	O9
15h20-15h40	D. Vidal	O10
15h40-16h00	J. Xiong	O11
16h00-16h30	Pause	
16h30-16h50	Q. Wang	O12
16h50-17h10	J. Santos Peña	O13
17h10-17h30	C. Keller	O14
17h30-17h50	N. Emery	O15
17h50-18h20	Expression des partenaires	
18h20-20h00	Séance posters	

Mercredi 27 mars		
8h30-9h10	A. Thill	Inv3
9h10-9h30	D. Chaillot	O16
9h30-9h50	D. Dambournet	O17
9h50-10h10	M. Bruneau	O18
10h10-10h40	Pause	
10h40-11h00	S. Kang	O19
11h00-11h20	J. Touja	O20
11h20-11h40	L. Speyer	O21
11h40-12h00	A. Beda	O22
12h00-13h40	Repas	
13h40-14h20	B. Simon	Inv4
14h20-14h40	J.-C. Badot	O23
14h40-15h00	A. Desrues	O24
15h00-15h20	M. Berthault	O25
15h30-19h00	Excursion	
19h10	A.G. et banquet	

Jeudi 28 mars		
8h30-9h10	M. Salanne	Inv5
9h10-9h30	G. Ah-lung	O26
9h30-9h50	D. Dufau	O27
9h50-10h10	Q. Denoyelle	O28
10h10-10h40	Pause	
10h40-11h00	N. Louvain	O29
11h00-11h20	J. Olchowka	O30
11h20-11h40	P. Bonnet	O31
11h40-12h00	B. Laïk	O32
12h00	Repas et départ	

Les organisateurs du GFECI 2019 remercient leurs partenaires :

