



## Colloque du Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion



**26 au 29 mars 2018 au Touquet-Paris-Plage**

**Organisé par :**









## **Comité local d'organisation**

Olivia BEAUJOT (RS2E, Amiens)

Anne CHARBONNIER (LRCS, Amiens)

Charles DELACOURT (LRCS, Amiens)

Benoit FLEUTOT (LRCS, Amiens)

Raphaël JANOT (LRCS, Amiens)

Mathieu MORCLETTE (LRCS, Amiens)

Nathalie SAULNIER (LRCS, Amiens)

## **Comité scientifique**

Laurence CROGUENNEC (ICMCB, Bordeaux)

Claire HEROLD (IJL, Vandoeuvre-lès-Nancy)

Jean-Pierre PEREIRA-RAMOS (ICMPE, Thiais)

Guillaume ROGÉZ (IPCMS, Strasbourg)

Christine TAVIOT-GUEHO (ICCF, Clermont Ferrand)



# Sommaire

<b>REMERCIEMENTS</b>	<b>1</b>
<b>PAGES D'EXPRESSION DES PARTENAIRES</b>	<b>3</b>
<b>PROGRAMME SCIENTIFIQUE</b>	<b>13</b>
<b>RESUMES DES CONFERENCES INVITEES</b>	<b>21</b>
<b>RESUMES DES COMMUNICATIONS ORALES</b>	<b>33</b>
<b>RESUMES DES COMMUNICATIONS PAR AFFICHE</b>	<b>99</b>
<b>LISTE DES PARTICIPANTS</b>	<b>121</b>



# Remerciements

Le comité d'organisation de la réunion annuelle du Groupe Français d'Etude des Composés d'Insertion (GFECI) remercie chaleureusement les sociétés suivantes pour leur soutien à cette manifestation scientifique :



Les organismes suivants sont également remerciés pour leur soutien efficace à l'organisation du colloque du GFECI 2018.



Le personnel du Grand Hôtel Le Touquet est remercié pour son accueil et son assistance à l'organisation du colloque.



## **Pages d'expression des partenaires**

AMETEK

# Apps-XM

solartron  
analytical

New Range of Application Specific Compact Systems

## EnergyLab

Auxiliary channel DC and EIS for anode/cathode characterization

Highly repeatable sub 100  $\mu\Omega$  measurements

Highest accuracy DC and EIS

## EchemLab

100 V Polarization and Compliance - organics, specialist corrosion

Fast data acquisition, pulse, CV and smooth analog waveforms

Highest accuracy DC and EIS

## SolarLab

IMPS, IMVS, Photovoltage Decay, Charge Extraction, EIS/Capacitance

Auto analysis of diffusion coefficients and electron lifetimes

IPCE option for Quantum Efficiency (includes white light source)

## Materials Lab

I-V, Pulse, EIS, Capacitance, Mott-Schottky, C-V in a compact unit

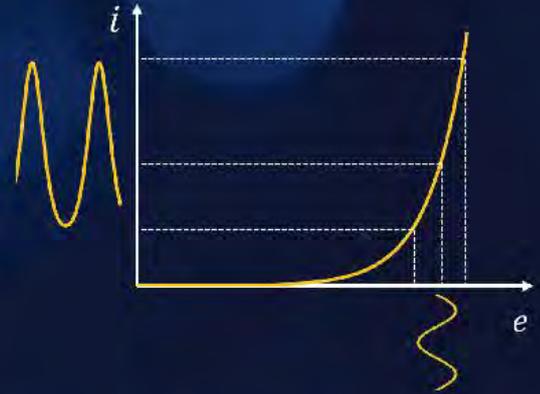
Characterization of insulators, dielectrics and electronic materials

Market leading EIS - swept-sine, multisine, and harmonics



[www.solartronanalytical.com](http://www.solartronanalytical.com)

# BECAUSE LINEARITY MATTERS

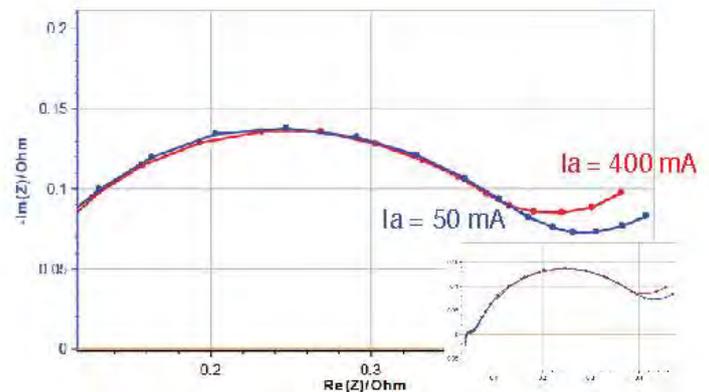


## Bio-Logic introduces EIS quality indicators

-  Detect non-linearity : Total Harmonic Distorsion - **THD**
-  Detect non-stationarity : Non-Stationary Distorsion - **NSD**
-  Detect noisy response : Noise to Signal Ratio - **NSR**

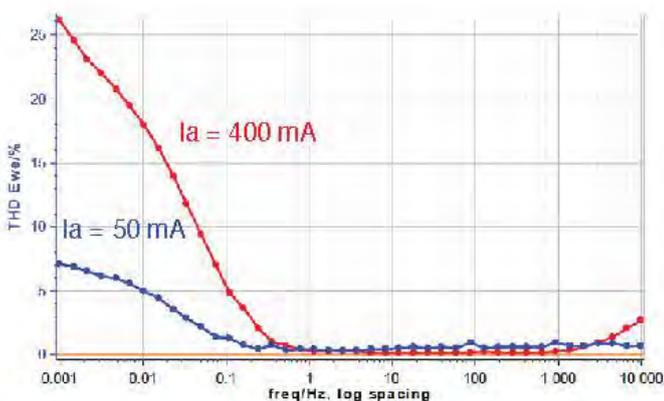
Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) measurements at two different AC amplitudes (50 mA & 400 mA) are performed on the same Li-ion battery cell.

The non-linearity of the cell at low frequency is evident in the Nyquist plot to the right

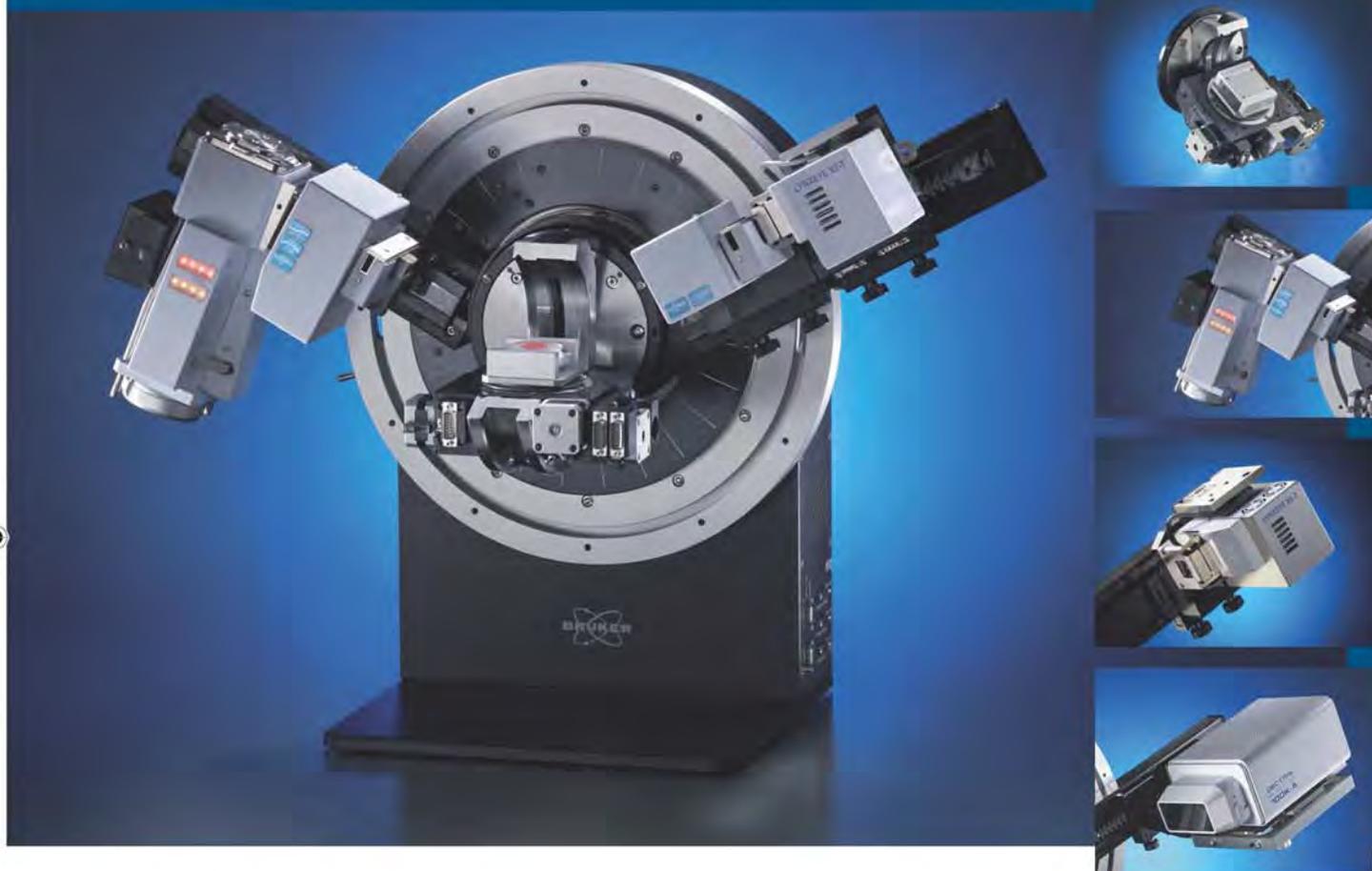


After an equivalent circuit fit analysis, the charge transfer resistance is over-estimated by 8% with the 400 mA AC amplitude measurement.

The THD indicator can be used to detect this non-linearity and help optimize the stimulation amplitude



## D8 ADVANCE



### A PLUS for your research!

- NEW** Compact Cradle<sup>plus</sup> and Compact UMC stage offering extended sample handling
- NEW** TRIO: triple beam path optic for measuring any type of sample, polycrystalline and epitaxial, at the push of a button
- NEW** LYNXEYE XE-T: the one and only detector enabling energy dispersive zero, one- and two-dimensional diffraction
- NEW** PILATUS3 R 100K-A: two-dimensional diffraction with the benchmark among all Hybrid Photon Counting detectors on the market

[www.bruker.com](http://www.bruker.com)

Innovation with Integrity

XRD



## **Le Liten, institut de référence français dans le domaine des énergies renouvelables**

Cet institut est focalisé sur les piliers principaux accompagnant la stratégie française dans la transition énergétique et numérique :

- La production des énergies renouvelables, avec un accent particulier mis sur l'énergie solaire et les bioressources : les recherches couvrent l'ensemble de la chaîne de la valeur depuis la fabrication des composants, leur intégration dans des systèmes élémentaires, jusqu'à leur insertion dans des systèmes énergétiques beaucoup plus complexes et intégrant des solutions de stockage comme des micro-réseaux, des quartiers, et demain des territoires ;
- La maîtrise de la consommation énergétique plus particulièrement dans les domaines du bâtiment et des procédés industriels ;
- Une contribution active sur la baisse des émissions de gaz à effet de serre, avec un focus sur le dioxyde de carbone à travers nos développements sur la mobilité électrique, mais aussi sur la valorisation du CO<sub>2</sub> par différentes voies de conversion ;
- Enfin, un ancrage de plus en plus fort de notre démarche sur une économie de la matière en travaillant sur la synthèse de nouvelles générations de matériaux ou le développement de nouveaux procédés, notamment par des procédés d'impression 2D et 3D.

Site web : [www-liten.cea.fr](http://www-liten.cea.fr)



# LE STOCKAGE DE L'ÉLECTRICITÉ

Un défi pour la transition énergétique

Développement systèmes électriques locaux, autoproduction et autoconsommation, mobilité électrique, baisse rapide des coûts des batteries... le stockage de l'électricité sous toutes ses formes est au cœur de la transition énergétique et de la lutte contre le réchauffement climatique. Un ouvrage indispensable pour comprendre les grands enjeux du stockage et les solutions techniques associées qui sont au centre des efforts de recherche et d'innovation des grands groupes et des start-ups de l'énergie.

Achetez le livre sur le site [www.lavoisier.fr](http://www.lavoisier.fr) rubrique Environnement.



*Lavoisier*

1 LIVRE

18

CHERCHEURS  
DE LA R&D  
D'EDF

18

TECHNOLOGIES  
DE STOCKAGE  
DE L'ELECTRICITE

7

SERVICES  
POUR LE SYSTEME  
ELECTRIQUE



# JACOMEX

DEPUIS 1945

## EXPERT EN BOITES A GANTS



→ < 1 ppm H<sub>2</sub>O-O<sub>2</sub>

→ standard

→ sur mesure

Batteries – Electrochimie

Supercondensateurs – Stockage d'Énergie – Nanomatériaux

Préparation – Etude – Synthèse – Caractérisation – Couches minces

Solutions modulaires

FABRICANT – GESTION GLOBALE DES PROJETS

- Définition technique & commerciale
- Etude, design et conception
- Fabrication en France
- Montage, tests, réception
- Livraison, installation, formation



- Flexibilité
- Intégration d'instrumentation et équipement de préparation, analyse et caractérisation
- Présence technico-commerciale en France renforcée
- SAV de proximité



TIGHTNESS CLASS I  
ISO 10648-2

Votre contact

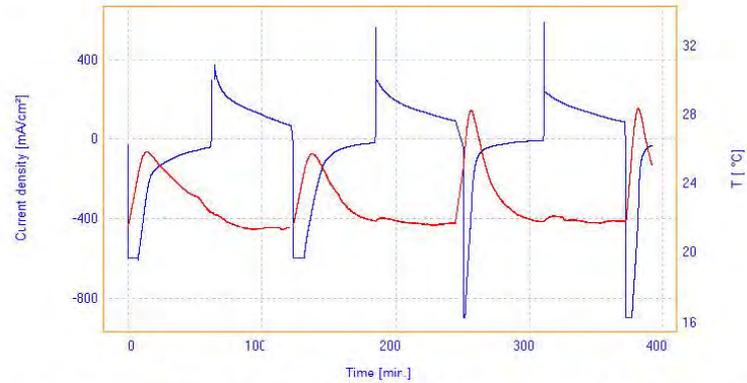
Responsable commercial France Nord

Camille BLAVOT

+33 (0)6 32 06 87 61 [cblavot@jacomex.fr](mailto:cblavot@jacomex.fr)

# Multi-Potentiostat/Galvanostat/Impédancemètre OrigaFlex (500mA/01A/05A)

## 1/ Mesure de la température en continu

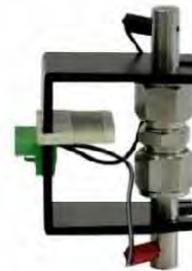


Evolution du Courant (Bleu) et de la Température (Rouge) en fonction du temps d'une batterie NiMH

## 2/ Gain de place – Connexion des supports batteries en face avant



Support de batterie  
"Pile bouton"  
Sonde T°C intégrée



Support de batterie  
"SWAGELOCK"

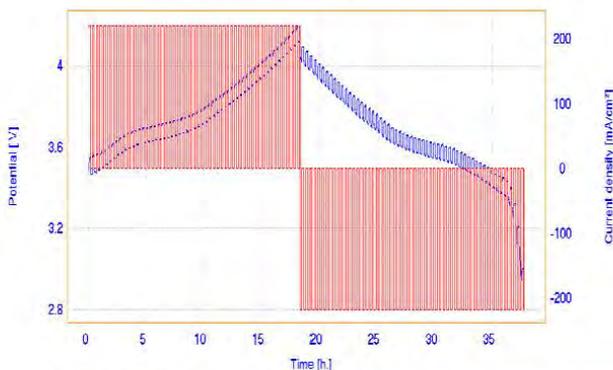


Câbles longs sur mesure

## 3/ Intuitif - Logiciel performant et méthodes actualisées

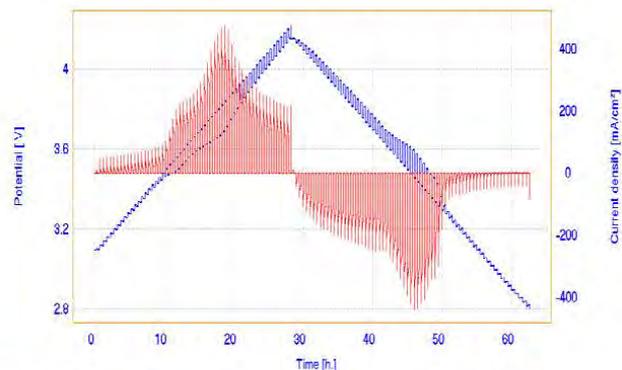
### « Méthode GITT »

Galvanostatic Intermittent Titration Technique



### « Méthode PITT »

Potentiostatic Intermittent Titration Technique



Evolution du potentiel (Bleu) et Courant (Rouge) en fonction du temps d'une batterie Li-Ion

OrigaLys ElectroChem SAS – 62A avenue de l'Europe - 69140 RILLIEUX LA PAPE





# **Programme scientifique**

## Lundi 26 mars 2018

17h00 – 21h00

Accueil des participants

## Mardi 27 mars 2018

		Ouverture du GFECI	
	08h30 – 08h45		
Inv1	<b>08h45 – 09h25</b>	<b>M. Casas-Cabanas</b>	<b>Un autre regard sur les composés d'insertion : des défauts dans les structures de matériaux de batteries</b>
O1	09h25 – 09h45	Y. Biecher	Etude par RMN du <sup>23</sup> Na d'oxydes lamellaires pour batteries Na-ion
O2	09h45 – 10h05	E. Adamczyk	Na <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> O <sub>7</sub> : A suitable electrode material for Na-ion batteries ?
O3	10h05 – 10h25	T. Bataille	Des oxalato-phosphates / phosphites lamellaires précurseurs de vanadophosphates de lithium et de sodium
		Pause	
		10h25 – 10h50	
O4	10h50 – 11h10	R. Baddour-Hadjean	La richesse des formes polymorphes de V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> comme matériaux d'insertion du sodium
O5	11h10 – 11h30	P. Sanz Camacho	Prussian Blue Analogues as Positive Electrode Materials for Na- and K-ion Batteries
O6	11h30 – 11h50	V. Gabaudan	Electrochemical mechanism and performance of Sb and Bi electrodes for K-ion batteries
O7	11h50 – 12h10	D. Dambournet	Atomic Insights Into Aluminium-Ion Insertion In Defective Hydroxyfluorinated Anatase for Batteries
		Déjeuner	
		12h10 – 14h00	
Inv2	<b>14h00 – 14h40</b>	<b>L. Guerlou-Demourgues</b>	<b>Hydroxydes et oxyhydroxydes lamellaires de cobalt et de nickel: de l'accumulateur alcalin au supercondensateur</b>
O8	14h40 – 15h00	L. Athouel	Caractérisation DRX operando de MnO <sub>2</sub> de type birnessite pour super-condensateur en milieux aqueux neutres
O9	15h00 – 15h20	B. Asbani	Solid state 3D interdigitated micro-supercapacitors based on ionogel electrolyte and MnO <sub>2</sub> thin film
O10	15h20 – 15h40	F. Leroux	Intercalation de molécules antalgiques dans les hydroxydes doubles lamellaires : de nouveaux bio-cargo pour le médical

<b>O11</b>	15h40 – 16h00	P. Legentil	L'hydroxyde double lamellaire, stabilisateur de luminophores pour l'éclairage LED
	16h00 – 16h30	<b>Pause</b>	
<b>O12</b>	16h30 – 16h50	C. Nita	Synthèse one-pot de nanocomposites carbone/SiO <sub>2</sub> pour les batteries Li-ion
<b>O13</b>	16h50 – 17h10	L. Loaiza	Understanding the lithiation/delithiation mechanism of Si <sub>1-x</sub> Ge <sub>x</sub> alloys
<b>O14</b>	17h10 – 17h30	T. Chartrel	Optimisation de liants polymères pour électrodes négatives à base de silicium d'accumulateurs Li-ion
<b>O15</b>	17h30 – 17h50	B. Lestriez	Etude de micro-batteries au lithium à base de photo-ionogel
	17h50 – 18h20	<b>Expression des partenaires industriels</b>	
	18h20 – 20h00	<b>Séance Poster</b>	
	20h00	<b>Dîner</b>	

### Mercredi 28 mars 2018

<b>Inv3</b>	<b>08h30 – 09h10</b>	<b>O. Ersen</b>	<b>Apport de techniques de microscopie électronique 3D et environnementale à l'étude de nanostructures</b>
<b>O16</b>	09h10 – 09h30	N. Dupré	Etude des mécanismes de réactions électrochimiques de Ni <sub>2</sub> SnP face au lithium et au sodium
<b>O17</b>	09h30 – 09h50	B. Laik	Compréhension du mécanisme d'insertion électrochimique du lithium dans V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> nanométrique.
<b>O18</b>	09h50 – 10h10	J-M. Ateba Mba	A new class of powerful materials for electrochemical energy storage: Lithium-rich oxyfluorides with cubic dense packing
	10h10 – 10h30	<b>Pause</b>	
<b>O19</b>	10h30 – 10h50	I. Bezza	Préparation par pulvérisation électrostatique de couches minces de LiCoO <sub>2</sub> et de Li <sub>4</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>12</sub> électrodes positive et négative des Batteries Lithium
<b>O20</b>	10h50 – 11h10	P. Morin	Les interfaces LiCoO <sub>2</sub> /LiPON dans les microbatteries tout solide étudiées par GITT, EIS et XPS

O21	11h10 – 11h30	F. Ferreira Gomes	Caractérisation de microbatteries “Lithium-Free” tout solide par spectroscopie d'impédance électrochimique couplée à la spectrométrie photo-électronique X
O22	11h30 – 11h50	C. Arico	Elaboration de couches minces de Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> par pulvérisation cathodique pour applications à haute densité d'énergie
O23	11h50 – 12h10	A. Roland	Control of Si-electrode/electrolyte interface in Li-ion batteries by vacuum deposition techniques
12h10 – 17h30		<b>Déjeuner puis Excursion</b>	
Inv 4	<b>17h40 – 18h20</b>	<b>E. Ferrage</b>	<b>Structure et dynamique de l'eau confinée dans les argiles</b>
O24	18h20 – 18h40	M. Chandesris	Simulations multiphasiques de l'intercalation du lithium dans le graphite
O25	18h40 – 19h00	S. Cahen	Vers la compréhension des mécanismes régissant l'intercalation de métaux dans le graphite en milieu sels fondus
19h00 – 20h00		<b>Assemblée générale</b>	
20h00		<b>Dîner</b>	

## Jeudi 29 mars 2018

Inv5	<b>08h50 – 09h30</b>	<b>F. Bardé</b>	<b>Li-air battery research in Toyota: gaining on fundamental understanding</b>
O26	09h30 – 09h50	L. Höltzchi	Caractérisation électrochimique de cathodes à haut potentiel pour les batteries tout-solide à base de soufre
O27	09h50 – 10h10	C. Guéry	Nanostructures Si/TiO <sub>2</sub> pour électrode négative de batterie Li-Ion : Synthèse et caractérisation
O28	10h10 – 10h30	V. Prevot	Phases Hybrides HDL-agent macroRAFT : précurseurs de latex et de films nanocomposites.
10h30 – 10h50		<b>Pause</b>	
O29	10h50 – 11h10	M. Bichon	Aqueous processing of cathodes for Li-ion batteries

<b>O30</b>	11h10 – 11h30	J. Xiong	Formulation et caractérisation de nouvelles électrodes pour batterie Li-ion à haute densité d'énergie
<b>O31</b>	11h30 – 11h50	T. Delétang	Effects of State of Charge and Depth of Discharge on the ageing of a Li-ion battery
<b>O32</b>	11h50 – 12h10	J-C. Badot	Transferts ioniques et électroniques dans les électrodes composites pour batteries : une histoire d'interfaces
12h10 – 14h00		<b>Déjeuner puis départ</b>	



## **Liste des communications par affiche**

**P1 - Nanovecteurs biocompatibles à base d'hybrides lamellaires pour la libération de principes actifs**

Christine Taviot-Gueho

**P2 - Hybrid Layered Simple Hydroxides: structural investigations, functionalizations and magneto-electric properties**

Guillaume Rogez

**P3 - Synthèse et caractérisation de titanates d'alcalins échangeurs d'ions**

Eric Le Fur

**P4 - Investigation de NbSnSb comme électrode négative pour les batteries Li-ion**

Gaël Coquil

**P5 - The effect of substitution for vanadium on the structure and electrochemical performance of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$**

Jacob Olchowka

**P6 –  $\text{Mg}(\text{BH}_4)\text{NH}_2$  comme électrolyte solide de batteries Mg-ion tout-solide rechargeables**

Ronan Le Ruyet

**P7 - Further insight in  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  thin film for planar and 3D Lithium-Ion micro-batteries**

Maxime Hallot

**P8 - Playing with the redox potentials in ludwigite oxyborates:  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  and  $\text{Cu}_2\text{MBO}_5$  (M = Fe, Mn, Cr and Ga)**

Jonas Sottmann

**P9 - Chemical redox reaction to generate Rock Salt-type Materials**

Valérie Pralong

**P10 - Insertion of magnesium into spinel  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$**

Emmanuel Anger

**P11 - Investigations of Substituted NASICON Cathode Materials for Sodium-ion batteries**

Fan Chen



## **Résumés des Conférences invitées**

## Taking a closer look at insertion compounds: defect structure of selected battery materials.

M. Reynaud<sup>a</sup>, J. Serrano-Sevillano<sup>a</sup>, J. Rikarte<sup>a</sup>, J. Rodríguez-Carvajal<sup>b</sup>  
Montse Casas-Cabanas<sup>a</sup>

<sup>a</sup> 1 CIC Energigune, Parque tecnológico de Álava, 01510 Miñano (Álava), Spain.

<sup>b</sup> Institut Laue Langevin, 6 rue Jules Horowitz, BP 156, 38042 Grenoble cedex 9, France.

The composition and structural features of insertion compounds define their availability to undergo insertion/extraction reactions with alkali ions, the voltage at which these reactions occur, the ionic diffusion paths and the phase transformations occurring during cycling. Among such features, structural and compositional defects have often been dismissed as deleterious to performance but, if understood and controlled, can provide a depth of control and utility to design better materials.

Diffraction techniques are a powerful tool to reliably measure complex defect structures. Rietveld refinement programs include models to refine structures with anti-site defects or anti-phase domains<sup>1</sup>, while the FAULTS program<sup>2-4</sup> enables the refinement of systems with planar defects. This is possible because in FAULTS the structure is described as a stack of different layers according to a set of stacking vectors which occur with a given probability. This description of the structural model enables the user to easily introduce stacking faults by defining new layers and/or new stacking vectors as shown in the examples below.

The first example refers to layered oxides as  $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$  or Li-rich oxides like  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$ , which can also be formulated as  $\text{Li}(\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3})\text{O}_2$ . The ideal structure in such materials can be described using two types of layers: a block of transition metal cations (for example  $\text{Ni}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}$  in NMC or  $\text{Li}_{1/3}\text{Mn}_{2/3}$  in LMO, Layer 1) and another block containing lithium cations and oxygen anions ( $\text{LiO}_2$ , Layer 2). These layers are stacked one on top of the other by means of the transition vectors  $\mathbf{t}_{\text{L1} \rightarrow \text{L2}} = \mathbf{t}_{\text{L2} \rightarrow \text{L1}}$ . Stacking faults can then be described using two additional layers, structurally identical to Layer 1, with rotational displacements  $(0 \ 1/3 \ 0)$  and  $(0 \ -1/3 \ 0)$  included in terms of stacking transition vectors  $\mathbf{t}_{\text{L2} \rightarrow \text{L3}}$  and  $\mathbf{t}_{\text{L2} \rightarrow \text{L4}}$  (Fig. 1).<sup>5,6</sup>

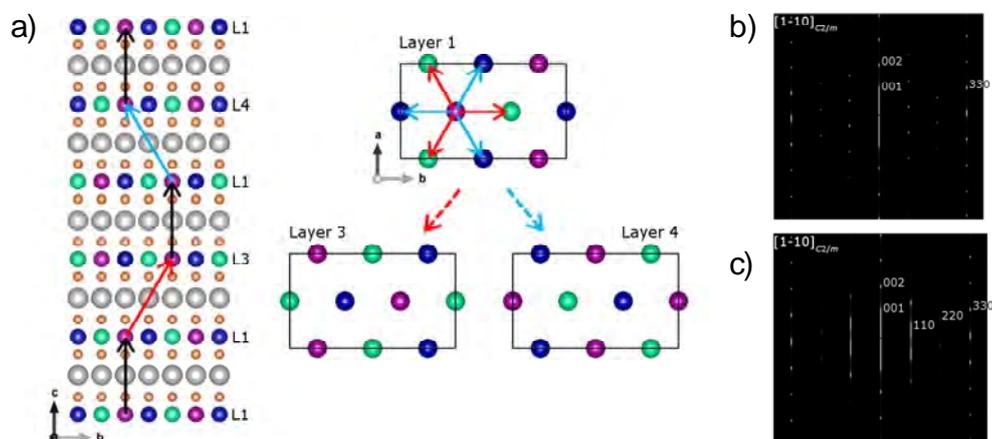


Figure 1. a) Introduction of stacking faults in NMC by means of the different transition vectors.  $M = \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$  are shown as green, blue and purple balls, and  $\text{Li}$  and  $\text{O}$  are

pictured as grey and orange balls, respectively. b) Simulated SADP patterns of NMC with 0% and c) 5% of stacking faults and cationic order.

EMD-MnO<sub>2</sub> represents another example of insertion battery material with planar defects, in this case a 3D framework. It can be described as an intergrowth of Pyrolusite and Ramsdellite structures (De Wolff defects)<sup>7</sup> using 4 types of layers: r1 and r2 for *pyrolusite*-type layers and R1 and R2 for *ramsdellite*-type ones. The ideal *pyrolusite* and *ramsdellite* structures can then be described from the stacking sequences r1-r2-r1-r2-... and R1-R2-R1-R2-... respectively and defects can then be introduced in the form of ...r1-R2... or ...r2-R1... sequences (see Fig. 2).

Using simple structural models such as those described above, the defect structures of these and other materials can now be reliably described using FAULTS to understand and predict the impact of stacking faults in battery performance and ultimately use defects deterministically to develop better batteries.

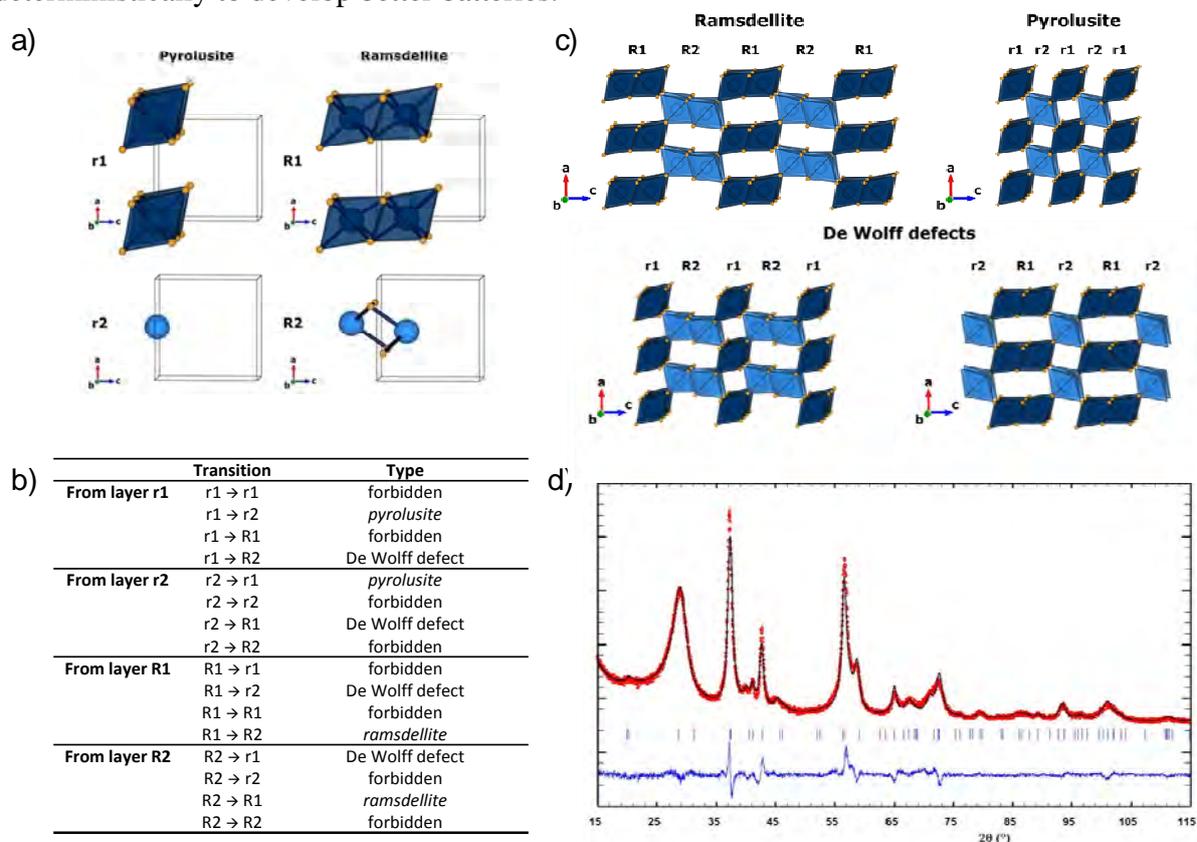


Figure 2: a) Illustration of the four types of layers (r1, r2, R1 and R2) used to describe EMD-MnO<sub>2</sub>. Blue and orange spheres represent Mn and O, respectively. b) Transitions used in the FAULTS structural model. c) Structural models resulting from the combination of the four types of layers shown in a) and transitions shown in b). d) FAULTS refinement of battery-grade MnO<sub>2</sub> resulting in  $\approx 9\%$  of ramsdellite motifs in pyrolusite.

#### References:

- (1) M. Casas-Cabanas, C. Kim, J. Rodríguez-Carvajal, J. Cabana, *J. Mat. Chem. A* 21 (2016) 8255
- (2) M. Casas-Cabanas, J. Rodríguez-Carvajal, M.R. Palacín, *Z. Kristallogr. Suppl.* 23 (2006) 243.
- (3) M. Casas-Cabanas, M. Reynaud, J. Rikarte, P. Horbach, J. Rodríguez-Carvajal, *J. Applied Crystallography* 49 (2016) 2259.
- (4) <http://www.cicenergigune.com/faults>
- (5) M. Reynaud, M. Casas-Cabanas, *Powder Diffraction* 32 (2017) S213
- (6) Y. Chabre, J. Pannetier, *Prog. Solid State Chem.* 23 (1995) 1.
- (7) J. Serrano-Sevillano, M. Reynaud, A. Saracibar, T. Altantzis, S. Bals, G. van Tendeloo, M. Casas-Cabanas, *submitted*

## Hydroxydes et oxyhydroxydes lamellaires de cobalt et de nickel : de l'accumulateur alcalin au supercondensateur

Liliane Guerlou-Demourgues<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UMR 5026, F-33600 Pessac, France.

<sup>b</sup>RS2E, Réseau Français sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, FR CNRS 3459, France.

Les hydroxydes et oxyhydroxydes de nickel et de cobalt présentent une structure lamellaire composée d'un empilement de feuillets de type MO<sub>2</sub> constitués d'octaèdres MO<sub>6</sub> à arêtes communes. Dans certains hydroxydes, les feuillets métalliques hydroxylés peuvent être chargés positivement, ce qui est propice à l'intercalation d'anions (carbonate, nitrate, molybdate ...etc), ces matériaux s'apparentant alors à des hydroxydes doubles lamellaires. Dans les oxyhydroxydes, les feuillets métalliques oxygénés sont chargés négativement, entraînant l'intercalation d'entités cationiques (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, H<sup>+</sup> ...etc), comme dans les argiles. Des molécules d'eau peuvent également être présentes dans l'espace interlamellaire conjointement aux anions ou cations.

Utilisant la chimie douce afin de préserver l'intégrité des feuillets, nous avons développé au laboratoire des stratégies de synthèse originales de ces hydroxydes et oxyhydroxydes de nickel et de cobalt, mettant en jeu des processus d'intercalation / désintercalation topotactiques de cations ou d'anions couplés aux variations de degrés d'oxydation du nickel ou du cobalt au sein des feuillets d'oxydes / hydroxydes. La figure 1 ci-dessous illustre quelques stratégies mises en œuvre et les filiations possibles entre les différents matériaux.

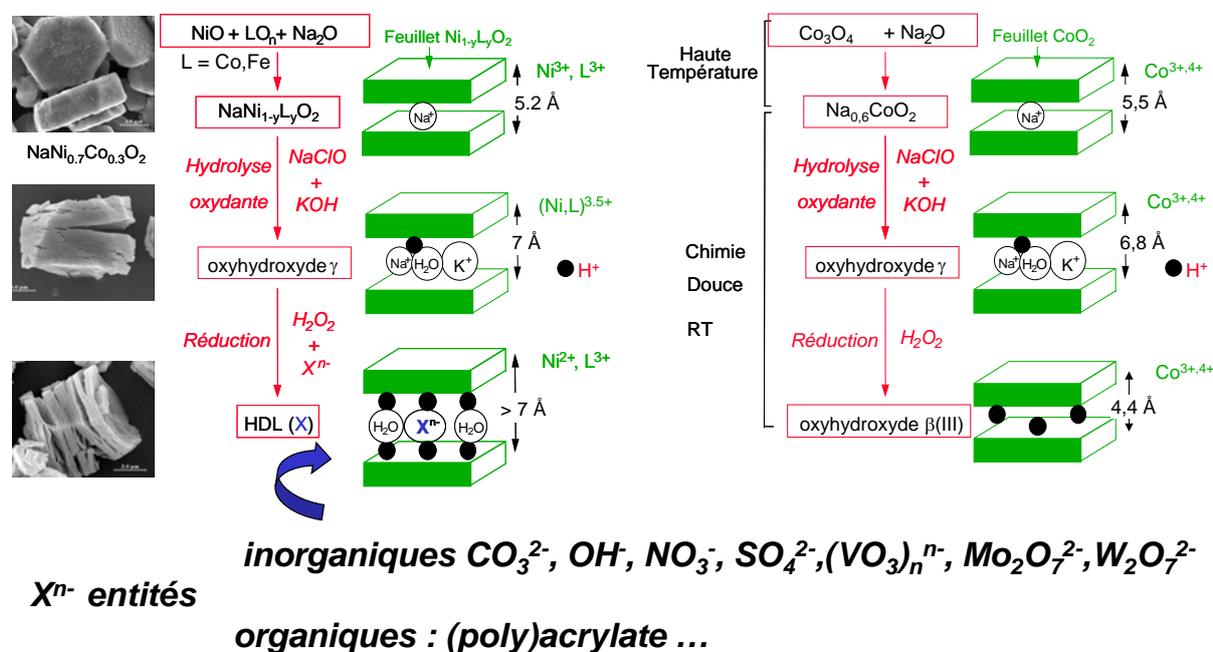


Fig. 1 – Stratégies de synthèse d'hydroxydes / oxyhydroxydes de nickel et de cobalt couplant des réactions rédox à des processus d'intercalation / désintercalation

Dans le cas des oxyhydroxydes de cobalt contenant du  $\text{Co}^{4+}$ , d'intéressantes propriétés de conduction électronique de type métallique ont été mises en évidence. Elles résultent du recouvrement des orbitales  $t_{2g}$  des ions cobalt au travers des arêtes communes des octaèdres oxygénés les contenant, générant ainsi une délocalisation électronique liée à la configuration  $t_{2g}^5$  des ions  $\text{Co}^{4+}$ . Ce mécanisme peut être étendu à des oxydes de type spinelle  $\text{Co}_3\text{O}_4$  non idéal présentant des ions  $\text{Co}^{4+}$  dans le réseau octaédrique. Ces bonnes propriétés de conduction ont été mises à profit pour des applications dans le domaine des accumulateurs alcalins (réseau conducteur cobalté) ou des supercondensateurs hybrides (électrode positive).

Les stratégies de synthèse présentées à la Fig. 1 ont permis de « simuler » efficacement le comportement électrochimique au sein de l'électrode positive de l'accumulateur alcalin afin de l'optimiser. Deux exemples seront donnés :

- Comment stabiliser le cyclage sur le système non hydraté  $\text{Ni}(\text{OH})_2 / \text{NiOOH}$  par substitution partielle du Zn au nickel, et ainsi éviter le gonflement délétère de l'électrode positive ?
- Comment stabiliser le réseau conducteur en cyclage long et décharge profonde en utilisant les propriétés d'intercalation/désintercalation des oxyhydroxydes cobaltés ?

Le deuxième champ d'applications de ces (oxy)hydroxydes lamellaires que nous explorons actuellement est celui des supercondensateurs asymétriques aqueux de type  $\text{MnO}_2 / \text{C}$ , qui font l'objet de nombreuses études car ils présentent des caractéristiques très intéressantes : cyclage sur une amplitude de 2 V et très bon maintien des performances lors du vieillissement. Néanmoins, la faible conductivité électronique de  $\text{MnO}_2$  limite les performances du système. Afin d'augmenter les densités d'énergie et de puissance de tels supercondensateurs, la stratégie que nous développons au laboratoire vise à synthétiser de nouveaux matériaux lamellaires à base de Mn, Ni et Co présentant un effet de synergie entre les propriétés pseudocapacitives du Mn, les propriétés capacitatives du Ni et la bonne conductivité électronique des composés lamellaires comportant du  $\text{Co}^{4+}$ . Nous proposons pour ce faire une approche « architecturale » de synthèse de matériaux (figure 2 ci-dessous).

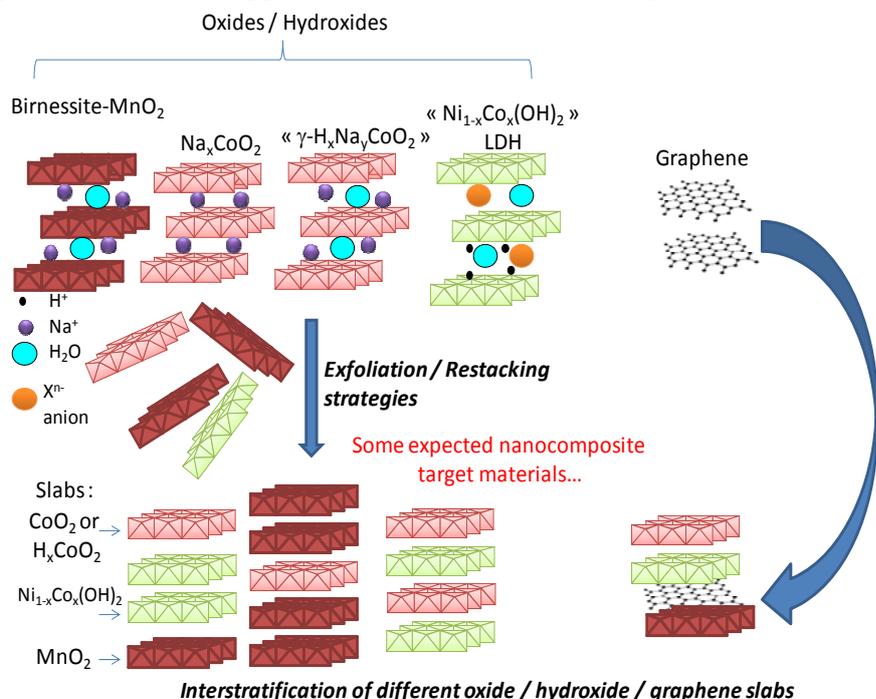


Fig.2 – Processus de synthèse des nanocomposites pour supercondensateurs

Les propriétés électrochimiques obtenues pour ces nanocomposites finement divisés s'avèrent meilleures que celles des matériaux initiaux, tant en densité d'énergie qu'en puissance.

## Inv3

### **Apport de techniques de microscopie électronique 3D et environnementale à l'étude de nanostructures**

Ovidiu Ersen<sup>a</sup>, Mounib Bahri<sup>a</sup>, Walid Baaziz<sup>a</sup>, Georgian Melinte<sup>a</sup>, Kassioyé Dembélé<sup>a</sup>, Dris Ihiawakrim<sup>a</sup>, Charles Hirlimann<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg (IPCMS), UMR7504 CNRS-Unistra  
23 rue du Lœss, BP 43, 67034 Strasbourg cedex 2, France

Dans le cas des nanostructures inorganiques et hybrides structurées ou organisées dans les trois directions de l'espace, l'analyse quantitative de leurs caractéristiques 3D et de leur comportement dynamique dans des environnements contrôlés est une étape essentielle pour la compréhension de leurs propriétés physico-chimiques et de leur comportement réactif. Ceci nécessite la résolution de leurs propriétés structurales à trois dimensions à une échelle presque atomique et le suivi de leur évolution sous contraintes physique ou chimique. Il est possible ainsi de déterminer des conditions d'activation des processus atomiques tels que la diffusion des atomes, la dissociation des molécules, leur recombinaison et conversion dans d'autres composés. Dans ce contexte, une multitude de possibilités d'étude sont aujourd'hui rendues possibles par l'utilisation de techniques avancées basées sur la microscopie électronique en transmission (MET). Il s'agit par exemple de la tomographie électronique, de la microscopie in-situ en température ou sous potentiel électrique ou encore de la microscopie environnementale basée sur l'utilisation de cellules fermées permettant d'étudier les nanostructures d'intérêt en atmosphère gazeuse, à pression atmosphérique et haute température, ou encore en milieu liquide. Le suivi in-situ de la synthèse de nanomatériaux à travers des réactions de type gaz-solide ou liquide-solide est ainsi possible, ainsi que des phénomènes de restructuration induits par l'application de contraintes ou par leur utilisation dans des dispositifs, informations qui peuvent être résolues à trois dimensions et à l'échelle temporelle des processus d'intérêt.

Cet exposé se propose de résumer les derniers progrès instrumentaux et méthodologiques dans les techniques de microscopie électronique appliquées à l'étude de la matière et de ses structures hétérogènes à l'échelle atomique. Différents types d'études réalisées sur des nanostructures qui peuvent s'apparenter à des composées d'insertion seront ainsi présentés. L'intérêt et les enjeux de nouvelles approches d'imagerie 3D multi-échelle seront présentés dans un premier temps, montrant qu'il est possible aujourd'hui de résoudre la structure interne et la répartition spatiale de différents constituants dans un agrégat et aussi d'obtenir une information cristallographique à 3D (1). Le comportement en température ou sous potentiel électrique de plusieurs types de nanostructures métalliques sera aussi exposé, permettant de comprendre les processus de diffusion atomique induits thermiquement ou électriquement afin de les mettre à profit dans une nanostructuration contrôlée de ces systèmes (2). Il sera aussi démontré comment, en utilisant les nouvelles possibilités d'étude par microscopie environnementale, il est possible aujourd'hui de quantifier la dynamique de l'évolution de nanostructures supportées dans des conditions d'environnement et de température prédéfinis (3); une vision directe de l'évolution de catalyseurs dans certaines réactions de catalyse hétérogène est devenu possible, avec la possibilité de corréler les propriétés catalytiques à la microstructure de catalyseurs. Finalement, les possibilités de suivi en temps réel des processus de synthèse et de croissance de nanostructures inorganiques seront aussi illustrées, permettant d'obtenir des informations inédites sur les mécanismes de germination et de croissance mis en jeu.

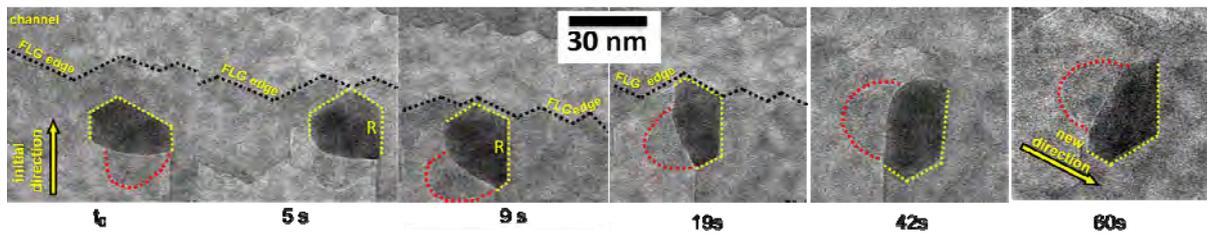


Figure 1 : Suivi in-situ par microscopie électronique environnementale du processus de nanostructuration du graphène multifeuillet par hydrogénation catalytique sous 1 atmosphère d'hydrogène à 800°C. La particule métallique active pour la dissociation et la dissolution du carbone dans les conditions données, change de trajectoire au voisinage de l'une de marches sur la surface de la feuille.

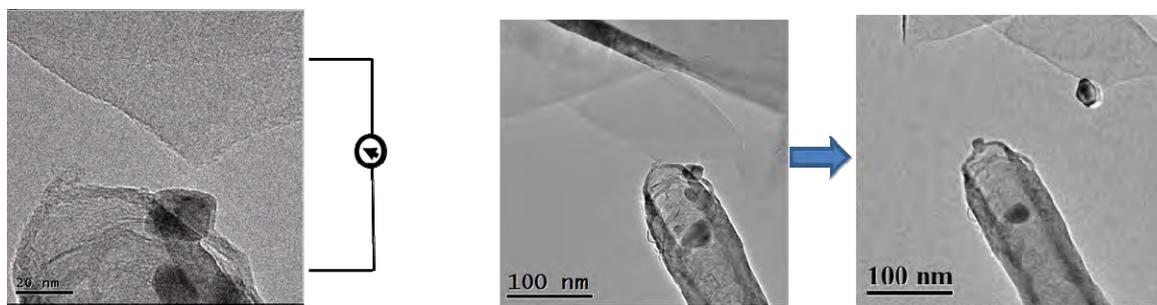


Figure 2 : Illustration du processus de transfert d'une masse nanométrique métallique entre un nanotube de carbone et du graphène multifeuillet en utilisant comme force motrice l'électromigration. L'étude a été réalisée par microscopie électronique en transmission à l'aide d'un porte-objet STM permettant d'appliquer une différence de potentiel entre les deux nanostructures.

## Références

- (1) Georgian Melinte, Ileana Florea, Simona Moldovan, Izabella Janowska, Walid Baaziz, Raul Arenal, Andreas Wisnet, Christina Scheu, Sylvie Begin-Colin, Dominique Begin, Cuong Pham-Huu, Ovidiu Ersen, *Nature Communications* 5 (2014), 4109.
- (2) Georgian Melinte, Simona Moldovan, Charles Hirlimann, X. Liu, Sylvie Begin-Colin, Dominique Begin, Florian Banhart, Cuong Pham-Huu, Ovidiu Ersen, *Nature Communications* 6 (2015), 8071.
- (3) Georgian Melinte, Simona Moldovan, Charles Hirlimann, Walid Baaziz, Sylvie Begin-Colin, Cuong Pham-Huu, Ovidiu Ersen, *ACS Catalysis* 7 (2017), 5941.

## Structure et dynamique de l'eau confinée dans les argiles

Eric Ferrage<sup>a</sup>, Baptiste Dazas<sup>a</sup>, Bruno Lanson<sup>b</sup>, Mónica Jiménez-Ruiz<sup>c</sup>,  
Alfred Delville<sup>d</sup>, Laurent J. Michot<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de Poitiers, IC2MP-Hydrasa, UMR 7285 CNRS, Université de Poitiers, 5 rue Albert Turpain, F-86073 Poitiers Cedex 9, France

<sup>b</sup> ISTERre, CNRS, Univ. Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France

<sup>c</sup> Institut Laue Langevin, 71 avenue des Martyrs, BP. 156, F- 38042, Grenoble Cedex 9, France

<sup>d</sup> Interfaces, Confinement, Matériaux et Nanostructures, UMR 7374, 45071 Orléans Cedex 2, France

<sup>e</sup> Laboratoire Phenix, CNRS–Sorbonne Université - UPMC UMR 8234 4, Place Jussieu, 75252, Paris Cedex 5, France

En surface de la Terre, si les états solide (glace) et liquide sont prépondérants, l'eau est aussi impliquée dans l'hydratation des surfaces des phases organiques et inorganiques constitutives des roches et des sols. Les argiles gonflantes sont des phyllosilicates ubiquistes dans les environnements terrestres et marins et systématiquement présents dans les sols et roches sédimentaires. Ces minéraux sont le plus souvent formés de particules lamellaires poreuses de petite taille (<2  $\mu\text{m}$ ), ce qui leur confère une grande surface réactive ( $\sim 700\text{-}800\text{ m}^2/\text{g}$ ) vis-à-vis de l'adsorption d'eau. En lien avec cette propriété unique et la présence de ces minéraux dans la plupart des roches constitutives des deux premiers kilomètres de la croûte terrestre, l'eau associée à l'hydratation des argiles gonflantes est estimée à dix fois la quantité d'eau douce présente dans tous les lacs à la surface de la Terre.

La structure cristalline des argiles gonflantes est constituée de deux couches tétraédriques (T) silicatées de part et d'autre d'une couche octaédrique (O) alumineuse ou magnésienne (feuillelet TOT, Figure 1). Du fait de substitutions isomorphiques dans les différentes couches par des cations de valence moindre, dont la nature et la quantité déterminent le nom du minéral (montmorillonite, beidellite, nontronite, saponite, hectorite, vermiculite, etc.), le feuillelet TOT présente une charge négative. Cette charge est compensée par la présence de cations échangeables dans l'espace interfoliaire dont la valence et la taille contrôlent l'hydratation de l'espace interfoliaire et le gonflement de la structure. En fonction de l'humidité relative environnante, la structure cristalline de ces argiles présente un gonflement séquentiel correspondant à l'intercalation de 0, 1, 2 ou plus rarement 3 plans d'eau dans l'espace interfoliaire (Figure 1).

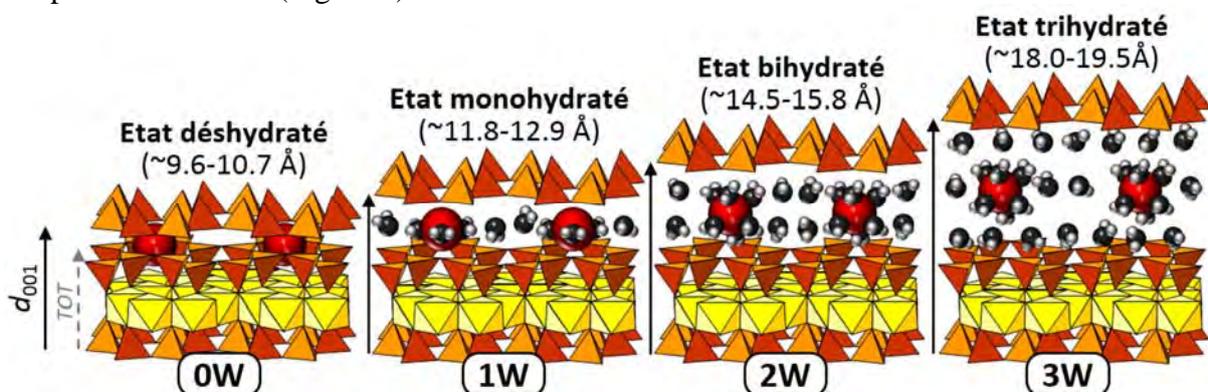


Figure 1. Structure cristalline des argiles gonflantes et des différents hydrates.

Les hétérogénéités cristallochimiques dans la localisation de la charge foliaire (charges distribuées entre couches tétraédriques ou octaédriques) et/ou dans la quantité de charge (d'un feuillet à l'autre ou bien au sein d'un même feuillet) conduisent le plus souvent à la coexistence de plusieurs états d'hydratation au sein des cristaux. Les structures interstratifiées qui résultent de ces hétérogénéités d'hydratation possèdent une signature diffractométrique complexe. L'analyse quantitative des hétérogénéités d'hydratation par modélisation des raies 00 $l$  de diffraction des rayons X expérimentaux représente alors un préalable indispensable pour étudier finement la structure de l'eau dans les différents hydrates.

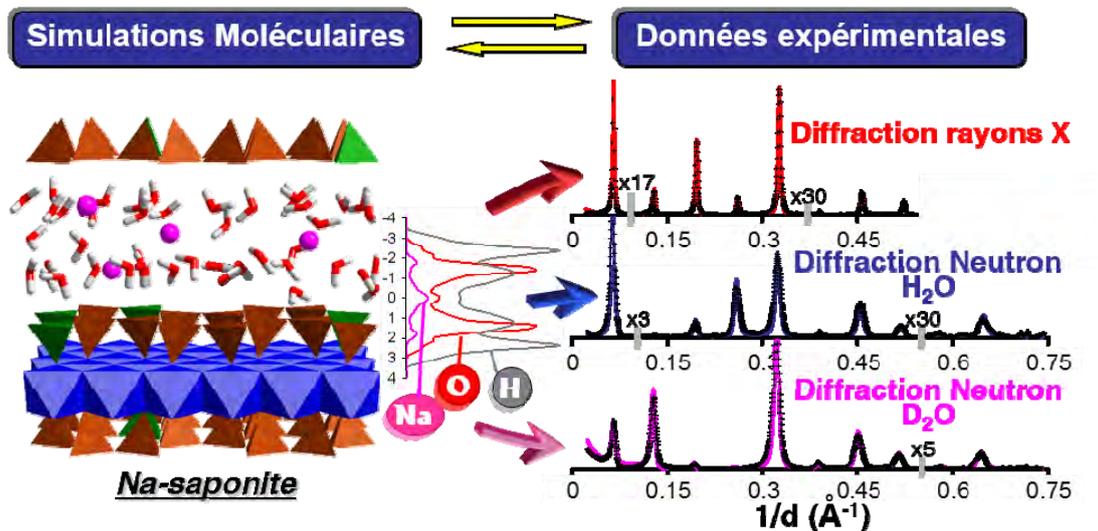


Figure 2. Méthodologie combinant données expérimentales de diffraction (rayons X, neutron) et simulation moléculaire (Monte-Carlo, ensemble Grand Canonique) pour l'étude de l'organisation de l'eau dans une argile gonflante bi-hydratée.

L'analyse par diffraction des rayons X s'avère cependant limitée pour une description fine des propriétés structurales des molécules d'eau interfoliaires dans les différents hydrates. Ces propriétés structurales (et dynamiques) de l'eau sont en effet impactées par le confinement, conduisant à des propriétés intermédiaires entre celles connues pour les états solide et liquide de l'eau. Ces modifications de propriétés des molécules d'eau sont liées (i) à leur confinement bidimensionnel à l'échelle nanométrique entre deux feuillets TOT, (ii) à leur polarisation à la surface du feuillet TOT en lien avec le champ électrostatique négatif imposé par ce dernier (-0,1 à -0,3 C/m<sup>2</sup>), et (iii) à leurs interactions avec les cations interfoliaires. Le confinement et les modifications des propriétés structurales de l'eau dans les argiles gonflantes influent alors fortement sur le comportement dynamique de ces molécules.

Cette présentation se focalisera sur l'analyse des propriétés de l'eau confinée dans les argiles gonflantes selon une méthodologie couplant expérimentations et simulations (Figure 2). Les expérimentations (diffraction des rayons X, diffraction des neutrons) sont cruciales pour prendre en compte l'hétérogénéité des échantillons naturels. Les simulations moléculaires (Monte-Carlo, dynamique moléculaire) fournissent quant à elles des informations mécanistiques pour une interprétation approfondie des données expérimentales. De plus, une fois validées par l'expérience, ces simulations peuvent être utilisées pour prédire des propriétés structurales et dynamiques de l'eau dans des conditions ou à des échelles difficiles à atteindre expérimentalement.

## Li-air battery research in Toyota: gaining on fundamental understanding

Fanny Bardé<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Toyota Motor Europe, R&D2, Advanced Material Research, Battery & Fuel Cell  
Technical Centre, Hoge Wei 33, B-1930 Zaventem, Belgium

Achieving mobility for all is one of the main challenges of this century and at the center of Toyota company concerns. In order to contribute to a zero emission society, Toyota is envisioning several answers from eco-car models to a smart mobility society model, keeping in mind the satisfaction of its customer. Thanks to a high theoretical energy density combined to a relatively high operation voltage around 3 Volt versus  $\text{Li}^+/\text{Li}$ , the non-aqueous Li-Air battery is a good candidate for future electric cars with an increased driving range. Li-Air battery can be considered as a kind of hybrid system between a battery and a fuel cell since, unlike Li-ion battery where all the active materials are contained in the package, the positive electrode of a Li-Air battery is open to oxygen sources to ensure oxygen uptake in discharge and  $\text{O}_2$  release in charge. (Figure 1) This battery therefore relies on the reversible electrochemical reaction between the metallic Li and the gaseous  $\text{O}_2$  in presence of a non-aqueous electrolyte where  $\text{Li}^+$  ions and dissolved  $\text{O}_2$  molecules diffuse and react to form the ideal discharge product lithium peroxide  $\text{Li}_2\text{O}_2$ .

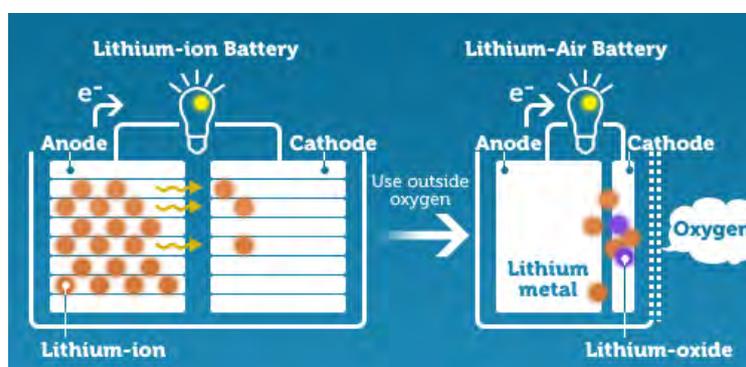


Figure 1: Scheme comparing the principles of a Li-ion battery to a Li-Air battery

However the practical performances of this battery are still far from the theoretical predictions, and several scientific hurdles remain to be overcome before this battery concept would be transferred from a laboratory cell into a commercial product.

In this presentation, we will summarize over 8 years of advanced research performed in the Toyota group on the Li-Air ( $\text{O}_2$ ) battery. Our main interest over the last years was dedicated to the study of both the air cathode and non-aqueous electrolyte.

On the air cathode side, the components need to be developed in order to achieve large initial capacity, high reversibility directly coupled with high cyclability. In this scope, the  $\text{Li}_2\text{O}_2$  decomposition occurring during the Li- $\text{O}_2$  charge process is a rather sluggish and incomplete process. A lot of effort was made in this area in the research community including in the Toyota group, and several approaches were proposed: the use of solid state catalyst of several kind (non-precious materials, doped carbon ...) or soluble catalysts for example.

On the electrolyte side, the key problem so far was to find a solvent stable in presence of O<sub>2</sub> radicals. In this area, a lot of investigations has been done and possible candidates such as dimethoxyethane or ionic liquids were proposed which present higher stability than the initial carbonates, amides or sulfones based electrolytes studied.

In this presentation, we will give an overview of the research performed on those two areas which were always gaining on a deep understanding of the fundamental reaction mechanism involved. Finally we will present some perspectives and introduce the next challenges to bring this technology one step closer to real applications.

## References

- (1) F. Mizuno, *Electrochemistry*, 78, 5, (2010) 403
- (2) F. Mizuno, *Electrochemistry*, 79, 11, (2011) 876
- (3) F. Mizuno, *J. Power Sources*, 228, (2013) 47
- (4) H. Nakamoto, *J. Power Sources*, 243, (2013) 19
- (5) S. Nakanishi, *Carbon* 50, (2012) 4794
- (6) S. Nakanishi, *Electrochemistry*, 80 (10), (2012) 783
- (7) K. Takechi, *ECS Electrochemistry Letters*, 1 (1) (2012) A27
- (8) S. Higashi, *J. Power Sources*, (2013) 14
- (9) Y. Hase, *Chem. Commun.*, 49 (2013) 8389
- (10) Y. Hase, *Chem. Commun.*, 52, (2016) 12151
- (11) K. Takechi, *Chem. Commun.*, 47 (2011) 3463
- (12) B. Kim, *ChemSusChem*. 10 (2017) 4198
- (13) J. Seo, *Electrochimica Acta* 248, (2017), 570
- (14) K. Takechi, *ACS Energy Letters* 2, 3, (2017) 694
- (15) S. Sankarasubramanian, *Electrochem. Comm.* 73 (2016), 55
- (16) S. Seo, *ECS Transactions*, 75 (15) (2016) 147
- (17) F. Mizuno, *ACS Energy Lett.*, 1 (3), (2016) 542
- (18) C. Ling, *J. Phys. Chem. C*, 118 (2014) 26591
- (19) S. Sankarasubramanian, *J. Phys. Chem. C*, 121, 9, (2016) 4789
- (20) S. Sankarasubramanian, *J. Power Sources*, 319 (2016) 202
- (21) S. Sankarasubramanian, *J. Electrochem. Soc.* 163(10) (2016) A2377
- (22) S. Freunberger, *J. Am. Chem. Soc.*, 133 (20), (2011) 8040
- (23) Z. Peng, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 123, 28, (2011) 6475
- (24) S. Freunberger, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 50, (2011) 1
- (25) Y. Chen, *J. Am. Chem. Soc.*, 134, 18, (2012) 7952
- (26) F. Bardé, *EEVC* (2011)
- (27) F. Bardé, *J. Phys. Chem. C*, 118, 33 (2014) 18892
- (28) S. Freunberger, *The Li Air Battery Fundamentals - Chapter 2, Springer* (2014)
- (29) K.P. C. Yao, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16, (2014) 2297
- (30) K. P. C. Yao, *Energy Env. Science*, 8 (8), (2015) 2417
- (32) K. P. Yao, *Phys. Chem. C* 120 (30), (2016) 16290
- (33) M. Tulodziecki, *Energy Environ. Sci.*, 10, (2017) 1828
- (34) G. Vanhoutte, *RSC Adv.*, 8, (2018) 4525



# **Résumés des Communications orales**

## Etude par RMN du $^{23}\text{Na}$ d'oxydes lamellaires pour batteries Na-ion

Yohan Biecher<sup>a</sup>, Antoine Peisert<sup>a</sup>, Claude Delmas<sup>a</sup>, Gillian Goward<sup>b</sup>, Dany Carlier<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institut de Chimie de la Matière Condensée de Bordeaux - 87 Av. du Dr A. Schweitzer, 33600 Pessac

<sup>b</sup>Department of Chemistry & Chemical Biology, McMaster University - 1280 Main St. West, Hamilton - Canada

La demande croissante en énergie couplée à la présence du lithium dans des pays géopolitiquement instables entraîne aujourd'hui un besoin d'alternatifs aux batteries Li-ion<sup>1</sup>. Les batteries Na-ion ont déjà prouvé leur efficacité et les oxydes lamellaires sont des matériaux prometteurs comme électrodes positives. Notamment, P2- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  et P2- $\text{Na}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  peuvent être chargés à 4.3 V et 4.5 V (vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$ ) respectivement et présentent des capacités intéressantes<sup>2,3</sup>.

Les oxydes lamellaires présentent un empilement alternants feuillets d'octaèdres  $\text{MO}_6$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}$ ) et d'espace inter-feuillets où les ions sodium peuvent s'intercaler lors de décharge et se désintercaler lors de la charge de la batterie. Dans les phases de structure P2, les ions  $\text{Na}^+$  occupent des sites prismatiques. Il en existe deux sortes, un partageant les arrêtes des octaèdres  $\text{MO}_6$  et l'autre partageant les faces (Figure 2b). Les courbes de cyclage des deux matériaux présentent des plateaux caractéristiques de la présence de deux phases et des sauts de potentiel abrupts caractéristiques de la formation d'un composé défini (Figure 1). Les variations de potentiel soulignent quant à eux la présence d'une solution solide. Dans le matériau P2- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$ , les ions cobalt s'oxydent de  $\text{Co}^{3+}$  bas spin (BS) à  $\text{Co}^{4+}$  BS lors de la charge du matériau.

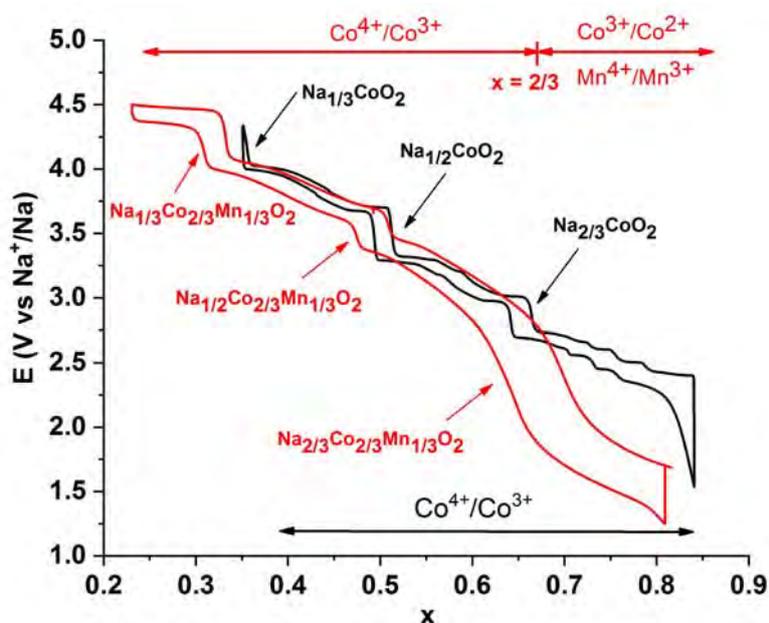
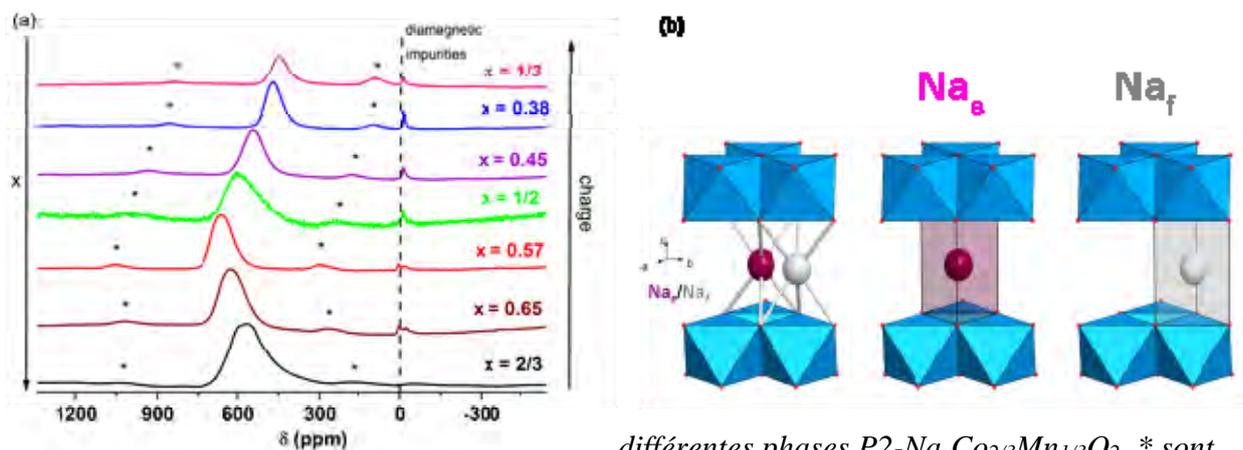


Figure 1 : Comparaison des courbes électrochimiques obtenues pour la batterie Na-ion avec P2- $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  (en noir) ou P2- $\text{Na}_x\text{Co}_{2/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$  (en rouge) comme électrode positive à une vitesse de C/20. Les flèches indiquent les phases ordonnées responsables des sauts de potentiel et les flèches horizontales les couples redox impliqués lors du cyclage.

Pour  $P2-Na_xCo_{2/3}Mn_{1/3}O_2$ , la compensation de charges est plus complexe. Cheng and al. ont mis en évidence que pour  $x < 2/3$ , lors de la charge, seule l'oxydation de  $Co^{3+}$  en  $Co^{4+}$  a lieu<sup>4</sup>. Cependant pour  $x > 2/3$ , lors de l'intercalation des ions sodium, les réductions de  $Co^{3+}$  en  $Co^{2+}$  et de  $Mn^{4+}$  en  $Mn^{3+}$  permettent simultanément de compenser les charges dans le matériau. La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est sensible à la présence d'ions paramagnétiques dans l'environnement des ions  $Na^+$  (interaction de contact de Fermi). Il devient alors possible avec la RMN de sonder localement l'environnement paramagnétique des ions sodium et de suivre ainsi les réactions redox et les modifications de liaisons chimiques impliquées lors du cyclage électrochimique des matériaux synthétisés.

Des phases  $P2-Na_xCoO_2$  et  $P2-Na_xCo_{2/3}Mn_{1/3}O_2$  sont préparées par désintercalation électrochimique et caractérisées par RMN MAS du  $^{23}Na$  et DRX. Les valeurs de  $x$  étudiées sont  $2/3$  (phase initiale),  $0.65$ ,  $0.57$ ,  $1/2$ ,  $0.45$ ,  $0.38$  et  $1/3$ . La DRX de la phase initiale suggère la présence d'une maille hexagonale et d'un groupe d'espace  $P6_3/mmc$ . Les études par DRX des différentes phases montrent un déplacement des pics  $(0\ 0\ 2)$  et  $(1\ 0\ 0)$  conséquence d'une évolution des paramètres de maille au cours de la charge de la batterie. Plus spécifiquement,  $c_{hex}$  augmente lors de la charge pour  $2/3 < x < 1/2$  ce qui est en accord avec les études préalablement faites sur  $P2-Na_xCoO_2$ <sup>5</sup>. Ceci s'explique par la diminution du nombre d'ions  $Na^+$  lors de la charge, augmentant les répulsions entre les oxygènes entre les feuillets.



différentes phases  $P2-Na_xCo_{2/3}Mn_{1/3}O_2$ . \* sont les bandes de rotation ( $\nu = 30\text{ kHz}$ ). (b) Environnements des ions  $Na^+$  :  $Na_e$  : site partageant des arêtes avec  $MO_6$  ;  $Na_f$  : site partageant les faces avec  $MO_6$ .

Lors de la charge du matériau à partir de  $x = 2/3$ , l'oxydation des ions  $Co^{3+}$  diamagnétique en un  $Co^{4+}$  paramagnétique devrait conduire à une augmentation du shift lorsque  $x$  diminue. C'est en effet ce qui est observé jusqu'à  $x = 0.57$ . Cependant pour  $x < 0.5$ , le shift diminue (Figure 2a) malgré l'augmentation du nombre d'ions  $Co^{4+}$ . Ces résultats seront discutés en fonction des évolutions de paramètres de maille et de la covalence des liaisons Co-O.

#### Références :

- (1) S.Y. Hong and al. *Energy Environ. Sci.* **6**, 2067-2081 (2013)
- (2) R. Berthelot, D. Carlier, C. Delmas, *Nature Materials.* **10**, 74-80 (2011)
- (3) D. Carlier and al. *Dalton Trans.* **40**, 9306-9312 (2011)
- (4) J.H. Cheng and al. *Chem. Mater.* **26**, 1219-1225 (2014)
- (5) G.J. Shu and al. *Phys. Rev. B*, **76**, 184115 (2007)

## Na<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub>: a suitable cathode material for Na-ion batteries?

Evan Adamczyk, and Valérie Pralong

*Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux CRISMAT  
ENSICAEN, Université de Caen, CNRS, 6 Bd Maréchal Juin, F-14050 Caen cedex 4, France*

The need for new electrode materials in non-aqueous batteries fuels an ever increasing interest, especially during these last two decades. Numerous families of oxides have been proposed as attractive electrode materials<sup>1</sup>. However, though lithium is not so expensive for these applications, its large scale utilization will become rapidly limited due to the rather small number of natural lithium sources over the world. Thus, sodium, which is a very abundant element, should be the best candidate for the next generation of batteries. Owing to these concerns, investigations on transition metal oxides as cathode materials for sodium-ion batteries have re-emerged recently. Focusing on layered type structures, the system Na-Mn-O is extremely rich and manganese based oxides completely fulfill today requirements in terms of low price and low toxicity. These materials are interesting since they show weak inter-layer interactions with free space allowing sodium diffusion. Mendiboure et al.<sup>2</sup> have reported for the first time the sodium insertion in the  $\alpha$  and  $\beta$  forms of NaMnO<sub>2</sub>, but it is only recently, that 0.85 Na was reversibly inserted/extracted in these phases using an advanced electrolyte<sup>3,4</sup>.

Based on these results, we decided to explore other layered sodium manganese oxides and one of them attract our attention: the phase Na<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, described for the first time by Jansen et al.<sup>5</sup> The structure of this compound was solved from single crystals and it could be described as a lamellar structure with [Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub>]<sup>2-</sup><sub>∞</sub> layers built up with edge sharing MnO<sub>6</sub> octahedra. The sheets are separated by NaO<sub>6</sub> and NaO<sub>5</sub> polyhedra. We have then synthesized the sodium manganese oxide, Na<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, by a very simple conventional solid-state method from the stoichiometric amounts of sodium nitrate and manganese carbonate at 600°C under oxygen flow. This phase crystallizes in the triclinic space group P-1 with the following cell parameters:  $a = 6.488(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6.792(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 7.497(1) \text{ \AA}$ ,  $\alpha = 105.27(1)^\circ$ ,  $\beta = 108.13(1)^\circ$ ,  $\gamma = 110.66(1)^\circ$  and a volume of  $V = 266.67(1) \text{ \AA}^3$ . The cationic composition was checked by Inductively Coupled Plasma (ICP) analysis and the manganese oxidation state by iodometric titration.

The charge-discharge profiles of this compound have been performed by a galvanostatic cycling at C/20 (1 Na<sup>+</sup> in 10 hours) in the potential window 1.5–3.0 V versus Na<sup>+</sup>/Na. Starting from Na<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, a reversible capacity of 2 Na/f.u. (160 mAh/g) is obtained through a plateau at 2.1 V (Fig. 1a). As shown on the derivative curve for the first cycle, the sharp redox peaks occur at 2.20 V on charge and at 2.10 V on discharge with a half width length of 22 mV and 15 mV, respectively (Fig. 1b). Such redox potentials are consistent with the Mn<sup>4+</sup>/Mn<sup>3+</sup> couple. The intermittent galvanostatic titration (GITT) enhances the biphasic process and allows to access to the thermodynamic potential of 2.15 V vs Na<sup>+</sup>/Na. The potentiodynamic titration curve (PITT) reveals a bell shape type response on the reversible phenomenon, and confirms together with the sharpness of the peaks in the derivative curve that the reversible process is biphasic (6).

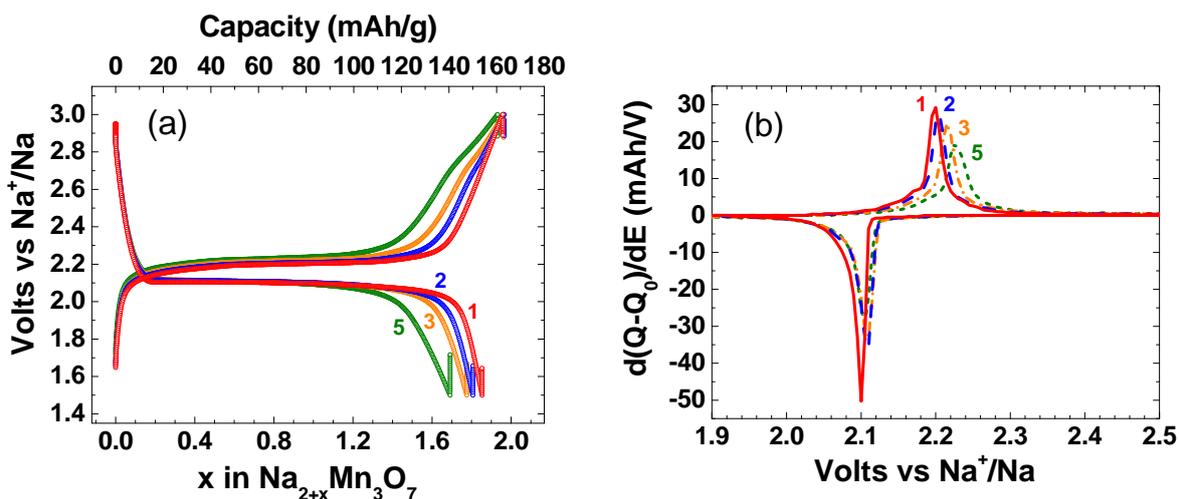


Figure 1: (a) Voltage vs. composition curves at C/20 rate in the potential window 3.0 V-1.5 V and (b) corresponding derivative curves versus voltage for the first 5 cycles.

Here, we observe the reaction paths between charge and discharge as usually report in a pure biphasic reaction at 2.10 V. Thus, Na<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub> could reversibly intercalate/de-intercalate two sodium per f.u. and this electrochemical process allows a reduced phase Na<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub> to be obtained. Note that this new compound with the nominal composition of Na<sub>4.2(2)</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub> corresponds to a manganese mixed valence, Mn<sup>3.3+</sup>, suggesting that the number of cations and their positions in the structure are the key parameters to stabilize the structure. *Ex situ* X-ray diffraction patterns have been recorded (under vacuum) at the end of the first discharge and charge. Despite the poor crystallinity observed for all the patterns, one could observe the appearance of large intensity variations for few reflections, suggesting a large atomic rearrangement or the formation of a new structure. A combined neutron diffraction, TEM and X-ray synchrotron study will be necessary to solve this structure with accuracy.

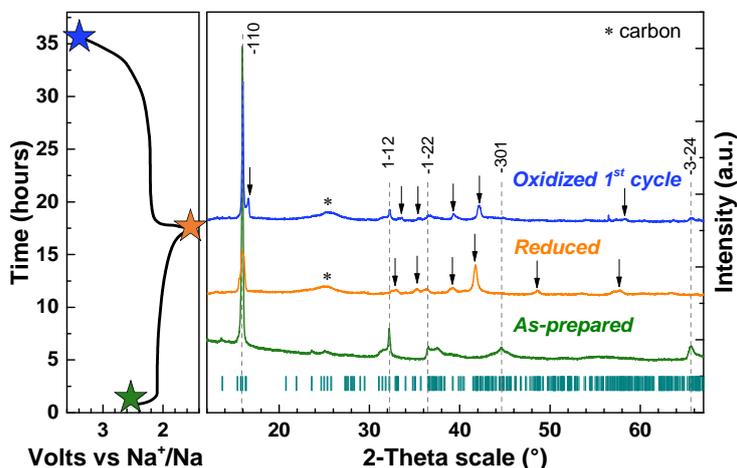


Figure 2 : Powder X-ray diffraction patterns of (a) pristine Na<sub>2</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, (b) discharged phase Na<sub>4</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub> down to 1.5 V (C/20) (c) and charged phase Na<sub>2.5</sub>Mn<sub>3</sub>O<sub>7</sub>, up to 3.5 V (C/20)

- (1) V. Palomares, M. Casas-Cabanas, E. Castillo-Martínez, M. Han, T. Rojo *Energy Environ. Sci.* 6 (2013) 2312.
- (2) A. Mendiboure, C. Delmas, P. Hagenmuller *J. Solid State Chem.* 57 (1985) 323.
- (3) X. Ma, H. Chen, G. Ceder *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011) A1307.
- (4) J. Billaud, R. Clément, A.R. Armstrong, J. Canales-Vázquez, P. Rozier, C. P. Grey, P. G. Bruce *J. Am. Chem. Soc.* 136 (2014) 17243.
- (5) F. Chang, M. Jansen *Z. Für Anorg. Allg. Chem.* 531 (1985) 177.
- (6) E. Adamczyk, and V. Pralong, *Chem. Mat.*, 29, 11, 4645-4648, 2017

## Des phosphates et phosphites lamellaires précurseurs de vanadophosphates de lithium et de sodium

Thierry Bataille<sup>a</sup>, Véronique Alonzo<sup>a</sup>, Laurent Le Pollès<sup>a</sup>, Cassandre Kouvatat<sup>a</sup>, Sandy Auguste<sup>b</sup>, Eric Le Fur<sup>a</sup>

<sup>a</sup>, ISCR (Institut des Sciences Chimiques de Rennes) - UMR 6226

<sup>a</sup> Univ Rennes, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Rennes, CNRS F-35000 Rennes, France

<sup>b</sup> IMMM (Institut des Molécules et Matériaux du Mans) – UMR CNRS 6283

<sup>b</sup> Université du Maine, 72085 Le Mans Cedex 9

Les propriétés électrochimiques de vanadophosphates de lithium ou de sodium font de ces composés des matériaux d'électrodes potentiels. En particulier, de nombreux travaux se sont focalisés sur l'intercalation réversible de  $\text{Li}^+$  dans  $\text{VOPO}_4$  ((1) et références citées), ou encore de  $\text{Li}^+$  et  $\text{Na}^+$  dans les familles de NASICON (2, 3). Leurs conditions d'obtention nécessitent la plupart du temps des synthèses ou des post-synthèses à haute température, parfois l'utilisation de conditions hydro/solvothermales ou une atmosphère neutre ou réductrice ( $\text{Ar-H}_2$ ) (4). De plus, la conductivité des matériaux doit être sensiblement améliorée, par exemple grâce à l'introduction de matrices carbonées (4).

Afin de contourner ces conditions de synthèse, nous avons proposé dès 2006 une méthode de préparation d'un polymorphe  $\text{NaVOPO}_4$  par décomposition thermique à température modérée d'un précurseur vanado-oxalato-phosphate (5). Ces oxalato-phosphates – ou phosphites – lamellaires, utilisés à la fois comme précurseurs de phosphates de vanadium et comme source de carbone, peuvent conduire de manière contrôlée aux vanadophosphates désirés, en fonction des conditions choisies pour leur décomposition thermique (6). Nous avons par exemple pu obtenir les phases  $\text{LiVOPO}_4$  et  $\text{Li}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_3$  (Figure 1) par chauffage de précurseurs en atmosphères respectivement oxydante et neutre (7). Il a par ailleurs été montré récemment qu'un vanado-oxalato-phosphate de potassium mis en forme en présence d'oxyde de graphène réduit présente une bonne capacité pour l'insertion réversible de  $\text{Li}^+$  à un potentiel de 4 V (8).

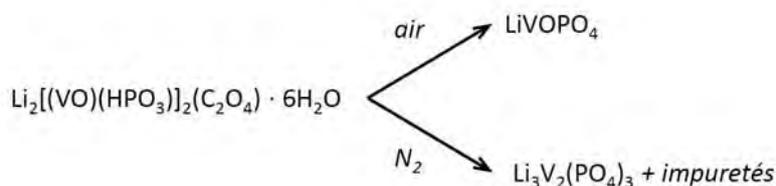


Figure 1 : Produits de décomposition du vanado-oxalato-phosphite de lithium en fonction de l'atmosphère

Dans la continuité de ces travaux, nous montrerons que l'élaboration de nouveaux vanado-oxalato-phosphates ou phosphites d'alcalins à structures lamellaires permet d'obtenir des vanadophosphates variés. Nous décrirons l'influence de plusieurs paramètres sur l'obtention des phases attendues, en particulier la formule chimique des précurseurs, le rôle de

l'atmosphère de décomposition, ou encore la température et la vitesse de chauffage sur la présence de carbone ou la cristallinité des matériaux.

Nous traiterons également le cas particulier d'un précurseur lamellaire à base de sodium qui, par décomposition thermique contrôlée, génère un nouveau polymorphe de vanadophosphate. Nous présenterons les résultats des premières investigations structurales et de stabilité thermique du matériau, étudiés par diffraction des rayons X sur poudre *in situ* et par RMN du solide  $^{31}\text{P}$  et  $^{23}\text{Na}$ .

### Références

- (1) C. Masquelier, L. Croguennec, *Chem. Rev.* 113 (2013) 6552.
- (2) J. Gaubicher, C. Wurm, G. Goward, C. Masquelier, L. Nazar, *Chem. Mater.* 12 (2000) 3240.
- (3) J. Gopalakrishnan, K. Kasthuri Rangan, *Chem. Mater.* 4 (1992) 745.
- (4) Y. Wang, X. Zhang, W. He, C. Wei, Q. Cheng, *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.* 28 (2017) 18269.
- (5) J. F. Colin, T. Bataille, S. E. Ashbrook, N. Audebrand, L. Le Pollès, J. Y. Pivan, E. Le Fur, *Inorg. Chem.* 45 (2006) 6034.
- (6) C. Kouvatas, V. Alonzo, T. Bataille, L. Le Pollès, C. Roiland, G. Louarn, E. Le Fur, *J. Solid State Chem.* 253 (2017) 73.
- (7) S. Auguste, V. Alonzo, T. Bataille, L. Le Pollès, W. Canon-Mancisidor, D. Venegas-Yazigi, E. Le Fur, *J. Solid State Chem.* 211 (2014) 212.
- (8) A. Shadul Hameed, M. V. Reddy, M. Nagarathinam, T. Runcevski, R. E. Dinnebier, S. Adams, B. V. R. Chowdari, J. J. Vittal, *Scientific Reports* 5 (2015) 16270.

## La richesse des formes polymorphes de $V_2O_5$ comme matériaux d'insertion du sodium

Rita Baddour-Hadjean<sup>a</sup>, Nicolas Emery<sup>a</sup>, Jean-Pierre Pereira-Ramos<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS, UPEC, F-94320, Thiais, France

La technologie lithium-ion est le système de batterie le plus performant, et son essor s'explique par sa capacité à répondre à différentes applications, du plus petit module (capteurs, microélectronique), aux ordinateurs et maintenant aux véhicules électriques. En outre, cette technologie est également mature pour le stockage stationnaire pour faire face au développement rapide des énergies renouvelables intermittentes. Cette perspective de production de gros modules va renchérir le coût de ces batteries avec des incertitudes d'approvisionnement, les gisements de lithium étant centralisés dans des pays politiquement et économiquement instables. Les ressources illimitées en sodium, ion alcalin aux propriétés chimiques proches du lithium, font que la technologie sodium-ion représente aujourd'hui l'alternative la plus sérieuse au lithium, comme en témoigne la recherche sur ce système qui émerge aujourd'hui au niveau mondial, avec un nombre exponentiel de publications depuis 2010 [1].

Les matériaux lamellaires présentant un espace inter-feuillets de Van der Waals constituent des charpentes idéales pour l'intercalation d'espèces hôtes cationiques, des distorsions structurales modérées étant attendues de ces réseaux ouverts. Parmi ces structures, le pentoxyde de vanadium est un composé modèle très intéressant. La forme orthorhombique  $\alpha$ - $V_2O_5$  a été identifiée depuis les années 70 comme matériau cathodique attractif de batteries au lithium [2]. Ce n'est que très récemment que l'insertion électrochimique du sodium a été étudiée à température ambiante dans  $\alpha$ - $V_2O_5$  [3]. Une approche alternative pour identifier des composés polymorphes stables de  $V_2O_5$  consiste à considérer l'extraction d'espèces métalliques M des bronzes  $M_xV_2O_5$ . Une telle démarche permet de bénéficier de nouveaux agencements structuraux présentant des empilements originaux (simples, doubles, plissés ...), avec à la clé une capacité spécifique plus élevée. Cette stratégie a été appliquée avec succès pour obtenir les formes polymorphes  $\varepsilon'$ - et  $\gamma'$ - $V_2O_5$  à partir de l'oxydation des bronzes  $\varepsilon$ - $Cu_{0.9}V_2O_5$  et  $\gamma$ - $LiV_2O_5$ , respectivement [4,5]. Des structures en feuillets encore plus ouvertes que  $\alpha$ - $V_2O_5$  ont été décrites pour ces polymorphes. Néanmoins, en dépit de ces caractéristiques structurales intéressantes, leurs propriétés d'insertion vis-à-vis du sodium n'ont encore jamais été étudiées.

Dans cet exposé, l'intérêt des formes polymorphes  $\alpha$ -,  $\varepsilon'$ - et  $\gamma'$ - $V_2O_5$  vis à vis de l'insertion électrochimique du sodium sera présenté. Les performances électrochimiques de ces matériaux seront décrites, comparées et discutées en regard des caractéristiques structurales de chacun d'eux. Des résultats très prometteurs sont obtenus pour les composés  $\varepsilon'$ - et  $\gamma'$ - $V_2O_5$  [6-8], avec des capacités spécifiques importantes (de 120 à plus de 200 mAh.g<sup>-1</sup>, **Figure 1**), une excellente durée de vie et des tensions de travail élevées, qui permettent de considérer ces nouveaux matériaux d'électrode comme des candidats très sérieux pour l'application batterie au sodium.

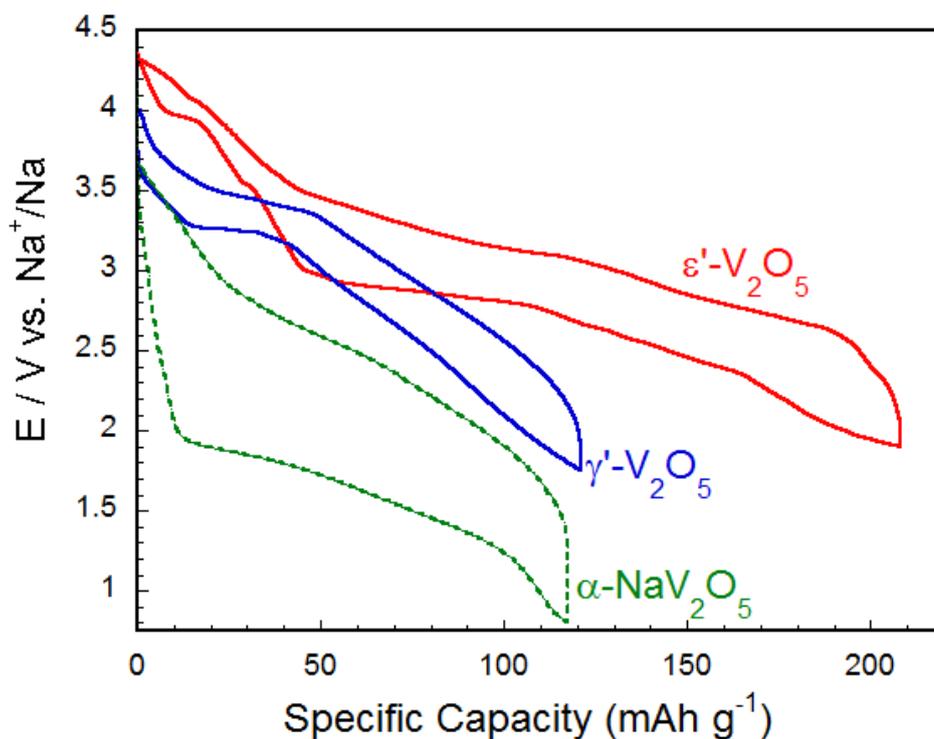


Figure 1 : Courbes de décharge-charge de  $\alpha$ -,  $\epsilon'$ - et  $\gamma'$ -  $V_2O_5$ . Température ambiante. Electrolyte 1M  $NaClO_4/PC$ . Régime C/10.

#### Références

- (1) N. Yabuuchi, K. Kubota, M. Dahbi, S. Komaba, Chem. Rev. 114 (2014) 11636.
- (2) M.S. Whittingham, Chem. Rev. 104 (2004) 4271.
- (3) D. Muller, R. Baddour-Hadjean, M. Tanabe, L.T.N. Huynh, M.L.P. Le, J.P. Pereira-Ramos, Electrochim. Acta 176 (2015) 586-593
- (4) F. Garcia-Alvarado, J. M. Tarascon, B. Wilkens, J. Electrochem. Soc., 139 (1992) 3206.
- (5) J. M. Cocciantelli, P. Gravereau, J. P. Doumerc, M. Pouchard, P. Hagemuller, J. Sol. State Chem., 93 (1991) 497.
- (6) M. Safrany Renard, N. Emery, R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, Electrochim. Acta 252C (2017) 4
- (7) M. Safrany Renard, N. Emery, E. M. Roginskii, R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, J. Sol. State Chem. 254 (2017) 62.
- (8) R. Baddour-Hadjean, M. Safrany Renard, N. Emery, J. P. Pereira-Ramos, Electrochim. Acta, submitted.

## Prussian Blue Analogues as Positive Electrode Materials for Na- and K-ion Batteries

Paula Sanz-Camacho <sup>a,b,c</sup>, Vincent Gabaudan <sup>b,c</sup>, Romain Berthelot <sup>b,c</sup>, Alain Wattiaux <sup>a</sup>, Matthieu Duttine <sup>a</sup>, Laure Monconduit <sup>b,c,d</sup>, Laurence Croguennec <sup>a,c,d</sup> and Dany Carlier <sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UMR 5026, F-33600 Pessac, France.

<sup>b</sup> ICGM, UMR-5253, CNRS, Université de Montpellier, 2 Place Eugène Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France.

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

<sup>d</sup> ALISTORE-ERI European Research Institute, FR CNRS 3104, F-80039 Amiens Cedex 1, France.

Na-ion and K-ion batteries technologies represent a low cost and material-abundant alternatives to LIBs for large-scale energy storage applications. Amongst those materials lately been studied as positive electrode materials, Prussian Blue Analogues (PBAs) are a large family of transition-metal hexacyanoferrates whose open framework structure enables rapid diffusion of cations ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , *etc*) due to the presence of open channels and of interstitial sites.<sup>1</sup> These compounds have shown promising electrochemical properties and they have been investigated as low-cost materials for batteries.<sup>2</sup> They can be described by the general chemical formula  $\text{A}_x\text{M}_\text{A}[\text{M}_\text{B}(\text{CN})_6]_{1-y} \cdot y \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , where A are the alkali cations,  $\text{M}_\text{A}$  and  $\text{M}_\text{B}$  different transition metal ions,  $y$  the vacancies of  $[\text{M}_\text{B}(\text{CN})_6]$  and  $n\text{H}_2\text{O}$  the number of crystalline water molecules. The structure of PBA in the absence of vacancies consists of a double perovskite framework with the CN anions bridging  $\text{M}_\text{A}\text{N}_6$  and  $\text{M}_\text{B}\text{C}_6$  octahedra,  $\text{M}_\text{A}$  and  $\text{M}_\text{B}$  being in the high spin and low spin electronic configurations respectively (Figure 1). PBAs typically crystallise in a face-centred cubic structure, however depending on the amount of alkali, interstitial water and vacancies, lower symmetrical phases such as monoclinic, rhombohedral or even orthorhombic are observed.

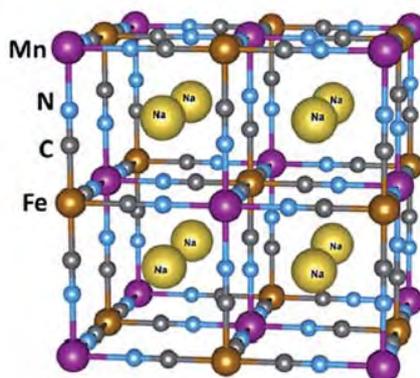


Figure 1: Structure of Prussian Blue Analogue (PBA) for  $\text{Na}_x\text{Mn}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$

Our work focuses in alkali rich phases of PBAs as positive electrode materials for Na-ion and K-ion batteries using non-toxic and cheap transitions metals such as Fe and Mn.

In this work, we present preliminary results on the synthesis of  $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  and  $\text{K}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  alkali-rich phases using two different routes: co-precipitation and hydrothermal synthesis in various conditions ( $T^\circ$ , pH, time ...). The materials are

characterized combining XRD,  $^{57}\text{Fe}$  Mössbauer spectroscopy, PIXE analyses, SEM and TGA-MS in order to determine their composition, average and local structures, and morphology. The goal of this study is to establish the relationship between the synthesis conditions, composition, structure and electrochemical properties of the PBAs, to prospect for new phases never reported, and to tailor their particle size and morphology for optimized performance in Na and K-ion batteries. <sup>3</sup> For example, for  $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6] \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , the two synthesis methods lead to materials with XRD patterns slightly different in their line broadening, and in the position and number of their diffraction lines (Figure 2a), suggesting different structures and crystallinities. Moreover, even for the same synthesis route (here, hydrothermal), changes are observed in the XRD patterns of materials obtained at different temperatures. The particle size strongly depends on the synthesis conditions (Figure 2b), from the nm-size for the coprecipitation to the  $\mu\text{m}$ -size for the hydrothermal syntheses. Mössbauer spectroscopy clearly shows the presence of both LS- $\text{Fe}^{2+}$  and HS- $\text{Fe}^{2+}$  in the case of the hydrothermal product obtained at  $140^\circ\text{C}$  while the assignment is less straightforward for the other materials that exhibit a large distribution in the region of HS- $\text{Fe}^{2+}$  (Figure 2c). TGA analysis suggests a higher crystalline water content for the material obtained by co-precipitation.

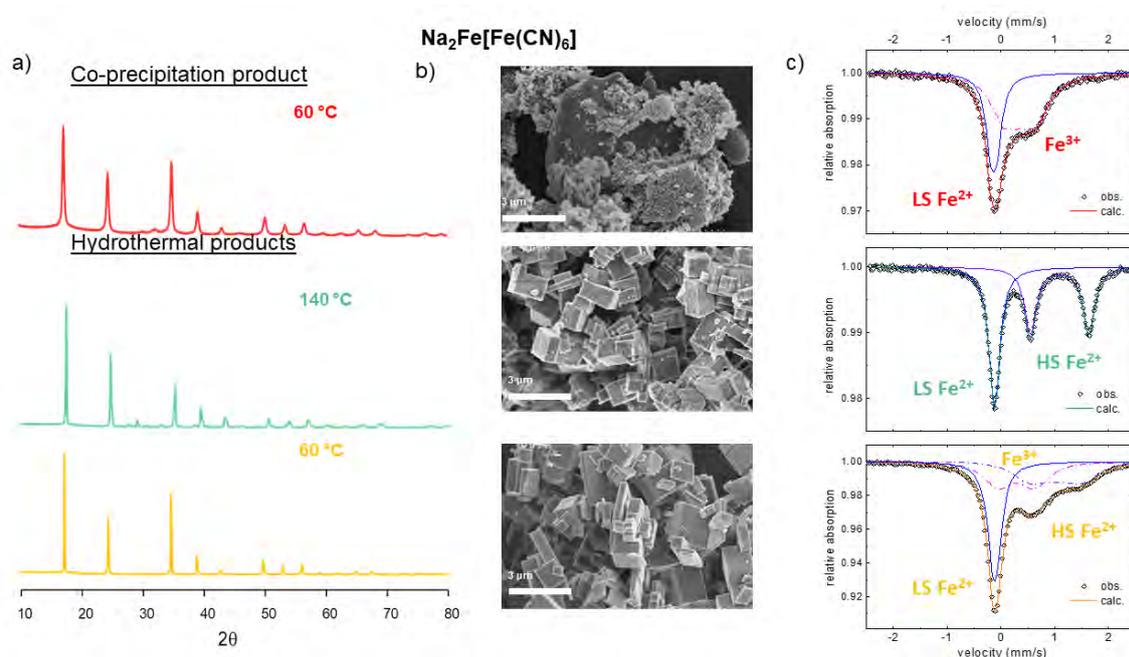


Figure 2 : (a) XRD patterns, (b) SEM images and (c) Mössbauer spectra of  $\text{Na}_2\text{Fe}[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  materials obtained by co-precipitation and hydrothermal syntheses using two different temperatures ( $140$  and  $60^\circ\text{C}$ )

Preliminary electrochemical tests were performed in similar conditions for the Na and K-rich phases. They revealed that only  $1.6\ \text{Na}^+$  or  $1.3\ \text{K}^+$  ions could be extracted from the pristine material obtained by co-precipitation, but that extra capacity could be observed under subsequent cycles. For the highly crystalline materials obtained by the hydrothermal route only  $0.8\ \text{Na}^+$  or  $0.6\ \text{K}^+$  ions could be extracted, suggesting a diffusion limited in the solid.

#### References:

- (1) H.-W. Lee, R. Y. Wang, M. Pasta, S. Woo Lee, N. Liu, and Y. Cui, *Nat. Commun.*, 5, (2014), 1.
- (2) J. Qian, C. Wu, Y. Cao, Z. Ma, Y. Huang, X. Ai and H. Yang, *Adv. Energy Mater.*, (2018), 1.
- (3) G. He and L. F. Nazar, *ACS Energy Lett.*, 2017, 2, 1122 – 1127.

## Au cœur du mécanisme électrochimique d'alliage d'électrodes à base d'antimoine ou de bismuth pour batterie potassium-ion.

Vincent Gabaudan<sup>ab</sup>, Romain Berthelot<sup>ab</sup>, Lorenzo Stievano<sup>ab</sup>, Laure Monconduit<sup>ab</sup>

<sup>a</sup> Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM - UMR5253)

Université de Montpellier, place E. Bataillon, CC1502, 34095 Montpellier

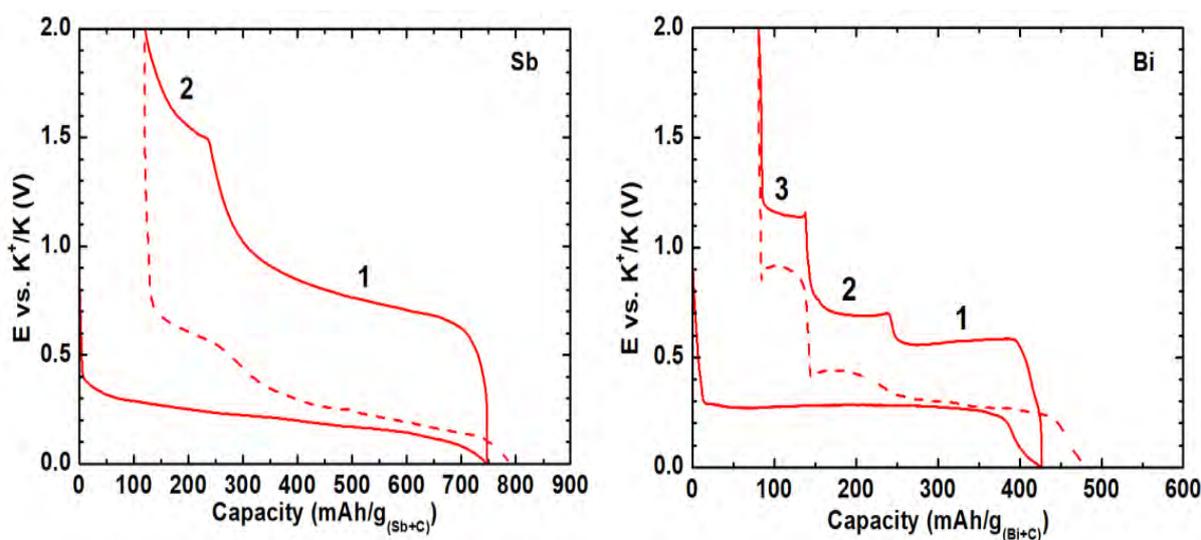
<sup>b</sup> Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E – FR3459)

Université de Picardie, 33, rue St-Leu, 80039 Amiens

Récemment, plusieurs travaux sur des batteries au potassium ont été publiés dans la littérature<sup>1</sup>. Le potassium, élément très abondant dans la croûte terrestre, présente d'autres avantages non négligeables pour le développement de batteries. En effet, le potentiel standard du couple  $K^+/K$  dans les solvants organiques conventionnels comme le carbonate de propylène est plus bas que celui du couple  $Li^+/Li$  (respectivement  $-2.88$  V contre  $-2.77$  V versus ESH) ce qui pourrait permettre d'atteindre de hautes densités d'énergie. De plus, les ions  $K^+$  présentent un faible rayon de solvation dans ces mêmes solvants organiques, ce qui pourrait permettre d'obtenir une conductivité accrue et un fonctionnement en batterie à régime élevé<sup>2</sup>.

Les premiers travaux sur des électrodes de graphite ont mis en évidence la formation de  $KC_8$  avec une capacité théorique de  $279$  mAh/g<sup>3</sup>. Les matériaux du bloc p, largement étudiés par le passé dans les batteries Li et Na-ion, permettent d'atteindre des capacités plus élevées de par la formation réversible d'alliages avec les métaux alcalins. Toutefois ces mécanismes se sont montrés différents dans le cas du lithium et du sodium, et méritent en conséquence d'être étudiés dans le cas du potassium.

En raison de leurs capacités théoriques élevées, l'antimoine ( $660$  mAh/g) et le bismuth ( $385$  mAh/g) ont été étudiés comme électrode négative pour batteries potassium ion.



*Fig 1 : Profils galvanostatiques d'électrodes d'antimoine (gauche) et de bismuth (droite) mesurés en demi-pile versus potassium à un régime de C/5 avec l'électrolyte KFSI (0.8M) dans EC/DEC.*

Bien que les diagrammes de phases K-Sb et K-Bi présentent des similarités, notre étude a mis en évidence des mécanismes électrochimiques distincts. Les courbes galvanostatiques (Figure 1) apparaissent bien différentes. Dans les deux cas, la première décharge est caractérisée par un plateau à bas potentiel ( $\sim 0.3V$ ). Lors de la charge suivante, l'antimoine présente deux étapes distinctes, alors que pour le bismuth, 3 plateaux de potentiel bien définis sont observés. Les capacités réversibles de 625 mAh/g pour Sb et 345 mAh/g pour Bi au premier cycle sont proches des capacités théoriques.

La diffraction des rayons X en mode *operando* (Figure 2) a été réalisée pour déterminer les mécanismes de ces batteries Sb/K et Bi/K. Les composés  $K_3Sb$  et  $K_3Bi$  ont été identifiés en fin de décharge. La formation de composés intermédiaires cristallisés dans le cas de Bi contraste avec Sb où un domaine amorphe est observé.

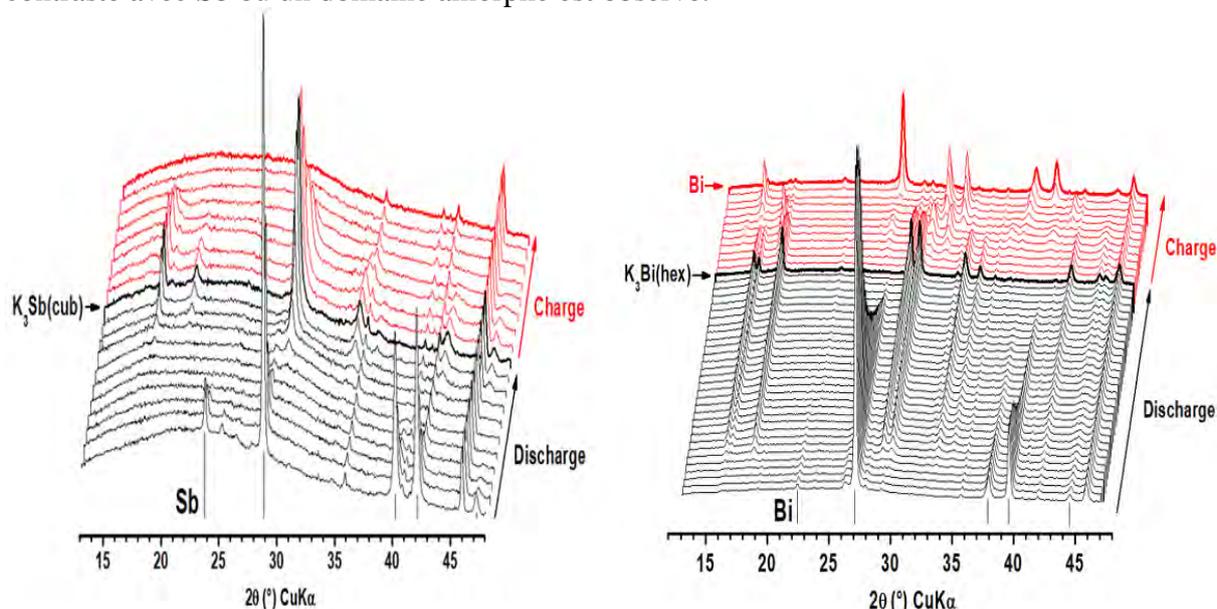


Fig 2 : DRX *operando* sur des électrodes d'antimoine (gauche) et de bismuth (droite) enregistrés au cours de la première décharge (noir) et de la première charge (rouge) de la batterie.

Les performances de ces matériaux en tant qu'électrode négative pour batterie K-ion seront détaillées. Un composite Sb/C préparé par mécano-synthèse a permis d'obtenir une capacité de 385 mAh/g durant plus de 30 cycles. L'influence particulière de l'électrolyte sur ces nouveaux systèmes sera aussi discutée.

#### Références

- (1) Kim, H.; Kim, J. C.; Bianchini, M.; Seo, D.-H.; Rodriguez-Garcia, J.; Ceder, G. *Adv. Energy Mater.* **2017**, 1702384, 1702384.
- (2) Okoshi, M.; Yamada, Y.; Komaba, S.; Yamada, A.; Nakai, H. *J. Electrochem. Soc.* **2017**, 164 (2), A54.
- (3) Komaba, S.; Hasegawa, T.; Dahbi, M.; Kubota, K. *Electrochem. commun.* **2015**, 60, 172.

## Atomic Insights Into Aluminium-Ion Insertion In Defective Hydroxyfluorinated Anatase for Batteries

Jiwei Ma<sup>b,c</sup>, Toshinari Koketsu<sup>a</sup>, Benjamin J. Morgan<sup>d</sup>, Monique Body<sup>e</sup>, Christophe Legein<sup>e</sup>, Olaf J. Borkiewicz<sup>h</sup>, Karena W. Chapman<sup>h</sup>, Peter Strasser<sup>a</sup>, and Damien Dambournet<sup>b,c,\*</sup>

<sup>a</sup>The Electrochemical Energy, Catalysis, and Materials Science Laboratory, Department of Chemistry, Chemical Engineering Division, Technical University Berlin, 10623 Berlin, Germany

<sup>b</sup>Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS UMR 8234, Laboratoire PHENIX, 4 place Jussieu, F-75005 Paris, France

<sup>c</sup>Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, France

<sup>d</sup>Department of Chemistry, University of Bath, BA2 7AY Bath, United Kingdom

<sup>e</sup>Université 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

<sup>h</sup>X-ray Science Division, Advanced Photon Source, Argonne National Laboratory, 9700 South Cass Avenue, Argonne, Illinois 60439, United States

Owing to its high polarizing power induced by its low ionic radius (0.53 Å) and high charge, the crystal chemistry of aluminium inserted cations is expected to strongly differ from those typically encountered for lithium-ion. So far, knowledge's on Al<sup>3+</sup> intercalation chemistry remains poorly understood because of several limitations including a limited number of suitable frameworks that enabled Al<sup>3+</sup> intercalation. Although, efficient aluminium storage was found for graphite cathode materials, it relies on anion intercalation of AlCl<sub>4</sub><sup>-</sup> species. [1] Only a limited number of studies deal with the intercalation of tri-valent Al in inorganic frameworks.[2–6] A systematic detailed atomistic picture of Al sitting in host compounds is required to obtain a better understanding of the crystal chemistry of aluminium inserted host frameworks.

By introducing titanium vacancies through monovalent-ions (F<sup>-</sup>, OH<sup>-</sup>) doping, anatase TiO<sub>2</sub>, a well-known lithium intercalated compound, we enabled the reversible intercalation of magnesium and aluminum cations.[7] While Mg fully occupied the titanium vacancies, Al<sup>3+</sup> cations only occupied barely half of them. Herein, we went on elucidating the Al<sup>3+</sup> intercalation mechanism occurring in cation-deficient anatase. Our results point to the selective intercalation of Al<sup>3+</sup> within titanium-rich vacancies region and to a less extend to the native interstitial sites. This work highlights the very specific features of Al<sup>3+</sup> intercalation chemistry in host electrode materials providing new insights into the development of rechargeable Al batteries.

## References

- [1] M.-C. Lin, M. Gong, B. Lu, Y. Wu, D.-Y. Wang, M. Guan, M. Angell, C. Chen, J. Yang, B.-J. Hwang, et al., *Nature* 2015, 520, 324–328.
- [2] D. B. Le, S. Passerini, F. Coustier, J. Guo, T. Soderstrom, B. B. Owens, W. H. Smyrl, *Chem. Mater.* 1998, 10, 682–684.
- [3] W. Wang, B. Jiang, W. Xiong, H. Sun, Z. Lin, L. Hu, J. Tu, J. Hou, H. Zhu, S. Jiao, *Sci. Rep.* 2013, 3, srep03383.
- [4] B. Lee, H. R. Lee, T. Yim, J. H. Kim, J. G. Lee, K. Y. Chung, B. W. Cho, S. H. Oh, *J. Electrochem. Soc.* 2016, 163, A1070–A1076.
- [5] L. Geng, J. P. Scheifers, C. Fu, J. Zhang, B. P. T. Fokwa, J. Guo, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2017, DOI 10.1021/acsami.7b04161.
- [6] H. Wang, Y. Bai, S. Chen, X. Luo, C. Wu, F. Wu, J. Lu, K. Amine, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2015, 7, 80–84.
- [7] T. Koketsu, J. Ma, B. J. Morgan, M. Body, C. Legein, W. Dachraoui, M. Giannini, A. Demortière, M. Salanne, F. Dardoize, et al., *Nat Mater* 2017, 16, 1142-1148.

## Caractérisation DRX operando de $\text{MnO}_2$ de type birnessite pour supercondensateur en milieux aqueux neutres

Laurence Athouël<sup>a,c</sup>, Aurélien Boisset<sup>b</sup>, Olivier Crosnier<sup>a,c</sup>, Meriem Anouti<sup>b</sup>, Thierry Brousse<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup>Institut des matériaux Jean Rouxel (IMN), CNRS-UMR 6502, Université de Nantes  
Site La Chantrerie, Rue Christian Pauc, BP539, 44322 Nantes Cedex 3, France

<sup>b</sup>Laboratoire PCM2E, EA 6296, Université François Rabelais  
Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

<sup>c</sup>Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, CNRS-FR 3459  
80039 Amiens Cedex, France

Le dioxyde de manganèse  $\text{MnO}_2$ , intéressant par son faible coût et son utilisation potentielle en milieux aqueux neutres, peut être considéré comme un matériau modèle pour l'étude des mécanismes de stockage pseudocapacitif dans les supercondensateurs [1,2]. La structure lamellaire bidimensionnelle particulièrement intéressante du phyllomanganate  $\text{MnO}_2$  de type birnessite, formée de feuillets d'octaèdres  $\text{MnO}_6$  séparés par un espace interfoliaire de 7 Å, permet une mobilité aisée des cations hydratés présents entre les feuillets lors de charges/décharges d'électrodes à base de birnessite [3].

Une « respiration » de la structure est observée du fait de la variation de la valence des cations Mn hétérovalents présents dans les feuillets, permettant le stockage pseudocapacitif, et du processus d'intercalation/déintercalation de cations dans l'espace interfeuille. Des études antérieures par diffraction des rayons X ex-situ [3] et/ou in-situ [4] ont montré un déplacement réversible du pic de diffraction [001] illustrant cette « respiration » lors des cyclages électrochimiques. L'étude operando par diffraction des rayons X en milieux aqueux neutres de différents sels de nitrate a pu mettre en évidence un comportement différent du processus d'intercalation des cations dans la structure de la birnessite selon la nature du cation.

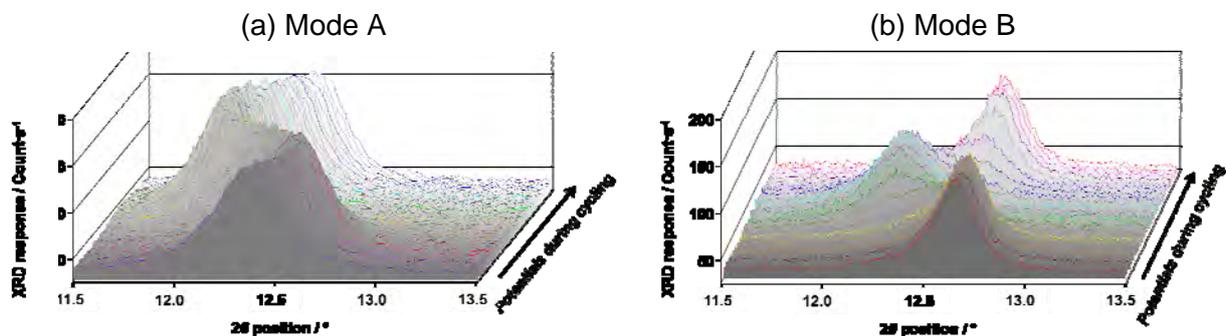


Figure 1 : DRX operando d'une électrode  $\text{MnO}_2$  de type birnessite lors de charges/décharges à  $1 \text{ mV.s}^{-1}$  dans deux électrolytes aqueux neutres  $\text{NaNO}_3$  5M (a) et  $\text{LiNO}_3$  5M (b), montrant deux modes A et B d'évolution du pic (001)

Le cyclage électrochimique est effectué entre 0V et 1.2V vs Ag/AgCl, dans une cellule à trois électrodes de configuration horizontale, utilisant une contre-électrode de carbone activé. L'analyse RX est effectuée entre 11° et 14° en 2 $\theta$ , pour un temps d'acquisition d'environ 10s. La vitesse choisie pour le cyclage électrochimique est de 1mV.s<sup>-1</sup> afin de minimiser les variations de potentiel pendant l'analyse DRX.

La figure 1 montre l'évolution du pic de diffraction [001] de la birnessite cyclée dans deux électrolytes aqueux neutres NaNO<sub>3</sub> 5M et LiNO<sub>3</sub> 5M. Nous observons deux comportements différents. Dans un premier cas, un décalage régulier du pic [001] entre 12.55° et 12.05° (correspondant à une distance interlamellaire de 7.05 Å et 7.34 Å respectivement) est observé, sans perte d'intensité (mode A avec NaNO<sub>3</sub> 5M). Dans l'autre cas, une décroissance de l'intensité du pic [001] à 12.63° (pour un espace interfeuillet de 7.00 Å) est mise en évidence, alors qu'un second pic à 12.34° (pour un espace interfeuillet de 7.17 Å) apparaît et voit son intensité croître (mode B avec LiNO<sub>3</sub> 5M) jusqu'à un maximum et décroître ensuite, laissant apparaître de nouveau la croissance du premier pic. Les phénomènes observés pour les deux modes se répètent, suivant les processus observés lors des cyclages électrochimiques en charges/décharges.

La première évolution (mode A) correspond à une augmentation/diminution graduelle et réversible de la distance interfeuillet, qui peut être attribuée à une déintercalation/intercalation graduelle des cations, homogène dans toute la structure de la birnessite. La seconde évolution (mode B), correspondant à la variation d'intensité d'un des deux pics au détriment de l'autre peut être attribuée à un processus inhomogène dans la structure de la birnessite, avec l'existence de deux phases cristallines distinctes.

### Références

- (1) Thierry Brousse, Mathieu Toupin, Romain Dugas, Laurence Athouël, Olivier Crosnier, Daniel Bélanger, *J. Electrochem. Soc.* 12 (2006) A2171
- (2) Daniel Bélanger, Thierry Brousse, Jeffrey W. Long, *Electrochem. Soc. Interface* 17 (2008) 49
- (3) Laurence Athouël, François Moser, Romain Dugas, Olivier Crosnier, Daniel Bélanger, Thierry Brousse, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 7270
- (4) Ouassim Ghodbane, Fatemeh Ataherian, Nae-Lih Wu, Frédéric Favier, *J. Power Sources* 206 (2012) 454

## Solid state 3D interdigitated micro-supercapacitors based on ionogel electrolyte and MnO<sub>2</sub> thin film

B. Asbani<sup>1,3</sup>, C. Douard<sup>1,3</sup>, T. Brousse<sup>1,3</sup>, C. Lethien<sup>2,3</sup> and J. Le Bideau<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup>*Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), CNRS UMR 6502 – Université de Nantes, Nantes, France*

<sup>2</sup>*Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies, Université de Lille, CNRS, Centrale Lille, ISEN, Université de Valenciennes, UMR 8520 - IEMN, F-59000 Lille, France*

<sup>3</sup>*Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie, CNRS FR 3459, 80039 Amiens Cedex, France*

*Email: bouchra.asbani@cnrs-immn.fr*

All solid-state micro-sized supercapacitors ( $\mu$ SCs) are an attractive solution for integrated, on-chip energy storage. They have come under consideration as complementary devices by virtue of their higher power density and longer lifetime [1]. Eustache et al. [2] reported a high areal energy density on 3D-interdigitated  $\mu$ SCs operated in aqueous and ionic liquid electrolytes. Such electrolytes are safe, have a good ionic conductivity and a broad electrochemical window but their liquid state entail packaging issues. Actually, there is a need for a solid state electrolyte with fair ionic conductivity and no leakage risk. Thus the use of ionogel as a solid electrolyte should simplify packaging requirements and result in easier integration into device applications [3]. This ionogel is a chemical gel, consists of a room temperature ionic liquid, confined within a continuous monolithic silica host network. Ionogels maintain the excellent electrochemical properties of ionic liquids while also preventing any leakage of the electrolyte meanwhile preserving its liquid physical properties. Aqueous electrolytes limit device operation to about 1 V or less due to the electrochemical breakdown of water at higher voltages. Ionic liquids, on the other hand, have a larger operational voltage window, and ionogel-based micro-supercapacitors have been demonstrated at up to 2.5 V[4]. This larger window has a significant effect on the energy density of the device, as the energy stored is proportional to the square of the voltage window. Recent studies have demonstrated good electrochemical performance of ionogel electrolytes on planar micro-supercapacitors fabricated via laser scribing of reduced graphene oxide [4]. However, the areal energy (energy per footprint area) and power densities are limited due to their planar configuration. Three-dimensional concepts could considerably enhance the  $\mu$ SC capabilities.

MSC's electrode materials must meet two primary requirements: they must have a high specific surface area for double-layer formation at the electrode/electrolyte interface and they must be sufficiently conductive to allow for rapid charging and discharging. The use of pseudocapacitive materials, such as MnO<sub>2</sub> electrodes, allows the energy density of these devices to be increased, specially when thin films are step-conformally deposited on a 3D scaffold, they can reach high area enlargement factor (AEF).

In this work, we will present the solid state MSC's with ionogel electrolyte. The formulation of the ionogel and the related deposition process was investigated. The 3D MSC consists in 2 interdigitated electrodes (footprint area = 4 mm<sup>2</sup>)[5]. The MnO<sub>2</sub> thin film is deposited on the 3D interdigitated electrodes by pulsed electrodeposition technique. 3D  $\mu$ SCs were tested in aqueous, ionic liquid and ionogel electrolyte.

## References

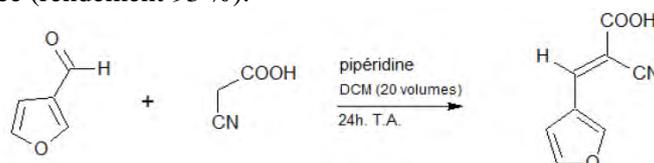
- [1] N. A. Kyeremateng et al, Microsupercapacitors as miniaturized energy-storage components for on-chip electronics, *Nat. Nanotech.* , 2017, 12, 7–15
- [2] E. Eustache et al, High Areal Energy 3D-Interdigitated Micro-Supercapacitors in Aqueous and Ionic Liquid Electrolytes, *Adv. Mater. Technol.* 2017, 2, 1700126
- [3] M. Brachet et al, Solder-reflow resistant solid-state micro-supercapacitors based on ionogels, *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 11835–11843
- [4] M. F. El-Kady and R. B. Kaner, "Scalable fabrication of high-power graphene micro-supercapacitors for flexible and on-chip energy storage," *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1475, February 2013
- [5] E. Eustache et al, MnO<sub>2</sub> Thin Films on 3D Scaffold: Microsupercapacitor Electrodes Competing with “Bulk” Carbon Electrodes, *Adv. Energy Mater.* 2015, 5, 1500680

## Intercalation de molécules antalgiques dans les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) : de nouveaux bio-cargo pour le médical

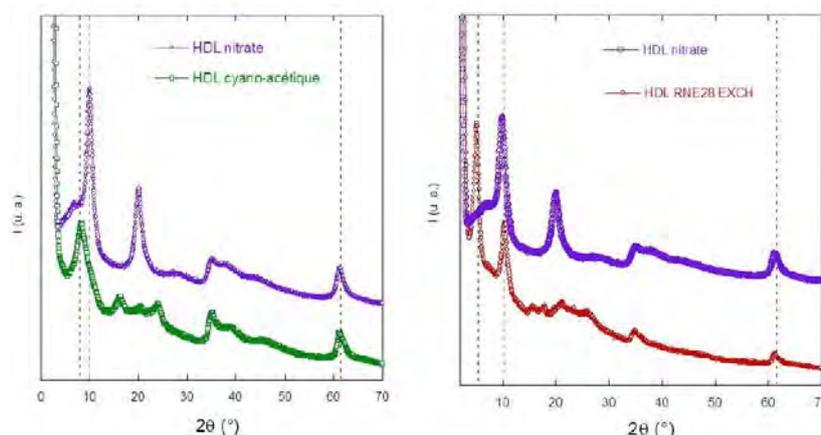
Théo Rongere, Arthur Langry, Khalil Benis, Sylvie Ducki, Christine Taviot-Gueho, Fabrice Leroux

Institut de Chimie de Clermont-Ferrand ICCF UMR 6296 UCA, CNRS, SIGMA Clermont

Afin d'éviter le surdosage, de protéger un principe actif et de permettre son relargage contrôlé dans le temps, l'encapsulation dans des matrices inorganiques de molécules à intérêt thérapeutique est une solution intéressante. Dans cette approche de vectorisation, plusieurs agonistes potentiels pour leur propriété antalgique (douleurs neuropathiques) sont considérés tel que l'acide (2E)-2-cyano-3-(furan-3-yl)prop-2-énoïque (RNE28) et la structure hôte des hydroxydes doubles lamellaires de type hydrotalcite comme vecteur. Ces composés organiques sont préparés par une condensation de Knoevenagel entre l'acide cyanoacétique et un aldéhyde. Deux stratégies ont été employées : - direct par échange anionique ou bien - in situ en confinement 2D par une condensation de Knoevenagel à partir d'HDL organo-modifiés par l'acide cyanoacétique. Un état de l'art sera présenté sur l'hybridation des structures hôtes HDL par des molécules à visées thérapeutiques en reprenant les travaux pionniers du groupe du Pr. J.-H CHOY (EWHA université, Corée du Sud) et les nouveaux développements de ces vecteurs organiques inorganiques, leur biocompatibilité, .... Un point sera aussi fait sur la réactivité in situ qui consiste à utiliser l'espace interlamellaire comme un milieu de confinement pour une réaction particulière. Ici une réaction one-pot de type Knoevenagel entre l'acide cyano-acétique et le furaldéhyde est rappelée (rendement 93 %).

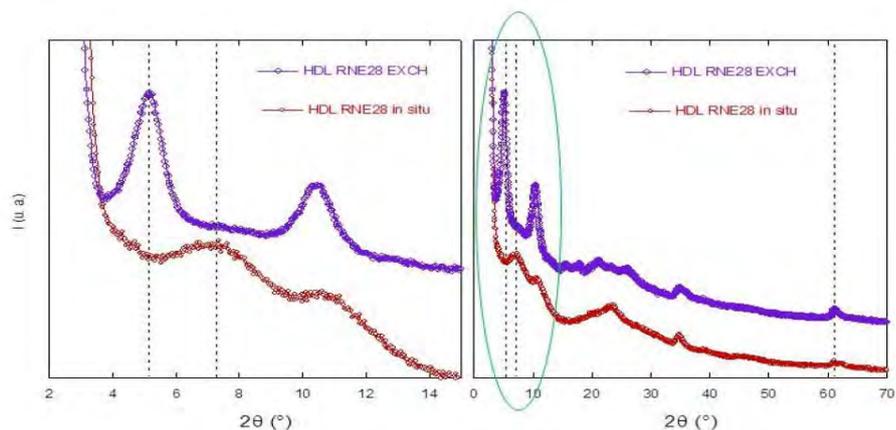


Plusieurs stratégies de synthèse ont été développées, à savoir la co-précipitation, l'échange et la réactivité in situ. Une première étape consiste à synthétiser les précurseurs HDL (composition cationique Mg : Al = 2 : 1) –nitrate (comme matrice gabarit pour la réaction d'échange) et HDL / acide cyano-acétique (pour la réaction in situ). On notera dans la suite l'abréviation  $Mg_2Al \equiv Mg_2Al(OH)_6A^{z-}_{1/2} nH_2O$  avec  $A = CNCH_2COO^-$ ,  $NO_3^-$  ou RNE28 $^-$ .



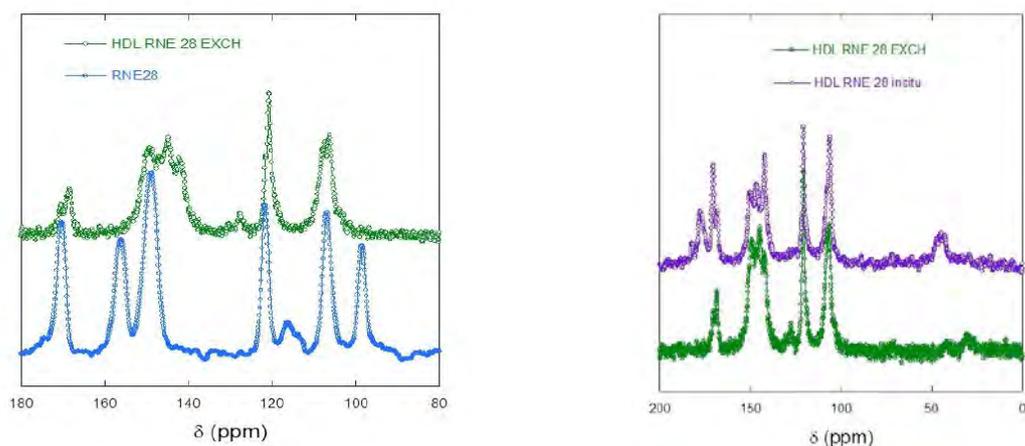
**Figure 1** : DRX des phases HDL précurseurs (gauche) et de la phase HDL / RNE28 après échange (droite). Les traits pointillés matérialisent les pics de diffraction (00l) vers  $2\theta = 10^\circ$  et celui (110) vers  $2\theta = 60^\circ$ .

La réaction de Knoevenagel entre l'acide cyanoacétique intercalé et le furaldéhyde conduit à un assemblage O/I plus désordonné que la phase obtenue par échange comme le montre la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction.



**Figure 2 :** Comparaison des DRX des assemblages O/I HDL / RNE28 obtenus par échange et par réactivité in situ. La partie aux faibles valeurs en  $2\theta$  est élargie sur la partie gauche de la figure.

Une caractérisation moléculaire est nécessaire pour savoir si la réaction opérée dans des conditions in situ a bien donné lieu à la formation de RNE28 entre les feuillets. Ceci est réalisé par résonance magnétique nucléaire de l'état solide en condition de rotation à l'angle magique (MAS) et polarisation croisée (CP) sur les noyaux  $^{13}\text{C}$ . Les spectres RMN MAS de l' $^{27}\text{Al}$  n'ont pas révélé de changement par rapport à la phase  $\text{Mg}_2\text{Al}/\text{NO}_3^-$ .



**Figure 3 :** Spectres RMN du solide  $^{13}\text{C}$  CPMAS de (gauche) RNE28 et la phase HDL / RNE28 obtenue par échange, (droite) comparaison entre les deux phases HDL / RNE28 obtenues soit par échange soit par réaction in situ. Vitesse de rotation MAS = 10 kHz.

Par comparaison des déplacements chimiques de la molécule organique RNE28, seule et intercalée, le déplacement des pics de résonance atteste d'un fort confinement de la molécule invitée RNE 28 dans la structure hôte HDL, ceci par des interactions de type électrostatique entre la charpente hydroxylée et les fonctions carboxyliques. L'attribution des déplacements chimiques sera présentée. Si l'on compare maintenant les spectres  $^{13}\text{C}$  CPMAS des deux phases hybrides  $\text{Mg}_2\text{Al} / \text{RNE28}$ , des pics de résonance supplémentaires apparaissent pour la phase préparée in situ à 30 et 180 ppm. Ces contributions ont été identifiées comme provenant de la signature de l'acide cyano-acétique. Ceci démontre donc que la totalité de l'acide n'a pas entièrement réagi par la réaction in situ de condensation. Cependant les autres pics de résonance correspondent bien à ceux obtenus pour RNE28 intercalés, démontrant aussi que la réaction de Knoevenagel peut être réalisée in situ. En addition du chef de file RNE28, la condensation de Knoevenagel confinée dans l'espace interlamellaire de la matrice hôte HDL a été exemplifiée sur d'autres aldéhydes, ceci pour préparer des molécules à visées thérapeutiques et immobilisées dans ce vecteur inorganique. Des tests de relargage à différents pH en milieu phosphate ont été réalisés sur les phases hybride  $\text{Mg}_2\text{Al} / \text{RNE28}$ . Des analyses complémentaires seront également présentées.

## L'hydroxyde double lamellaire, stabilisateur de luminophores pour l'éclairage LED

Paul Legentil<sup>a</sup>, Geneviève Chadeyron<sup>a</sup>, Fabrice Leroux<sup>a</sup>, Sandrine Thérias<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut de Chimie de Clermont-Ferrand

<sup>a</sup> 24 avenue des Landais 63178 Aubière

Dans le domaine de l'éclairage grand public, les LEDs blanches commerciales associent un semi-conducteur (InGaN) émettant un rayonnement bleu et des films polymériques contenant des luminophores à base de terres rares. Cette famille de métaux vise cependant à disparaître des formulations du fait de leur coût de plus en plus élevé dû au monopole de la Chine sur leur production<sup>1</sup>. De plus, leur extraction fait appel à des procédés polluants impactant fortement l'environnement. L'explosion de la demande combinée à ces contraintes représente un risque réel pour l'expansion de la technologie LED dans les années à venir en France et en Europe. Développer des luminophores sans terres rares (STR) dans les luminaires à LED représente donc un enjeu majeur.

Il existe des solutions alternatives telles que certaines molécules organiques ou encore les quantum dots, néanmoins ces luminophores présentent une faible stabilité sous stress photonique et thermique ce qui conduit à une dérive des paramètres photométriques de ces systèmes après un certain temps d'utilisation. Pour pallier ce problème, il est proposé ici d'intercaler ces luminophores STR dans une matrice solide afin de les stabiliser et ainsi de diminuer leur dégradation dans le temps. La matrice choisie dans le cadre de cette étude est un hydroxyde double lamellaire (HDL) de type  $Zn_2Al$ . L'immobilisation/intercalation étant établie par des liaisons électrostatiques entre la molécule invitée et les feuillettes hôtes de l'HDL, les luminophores devront donc posséder des groupements anioniques mais également être solubles en solution aqueuse à des pH basique (8-10) tout en gardant leurs propriétés spectroscopiques. La fluorescéine a été choisie comme molécule test.

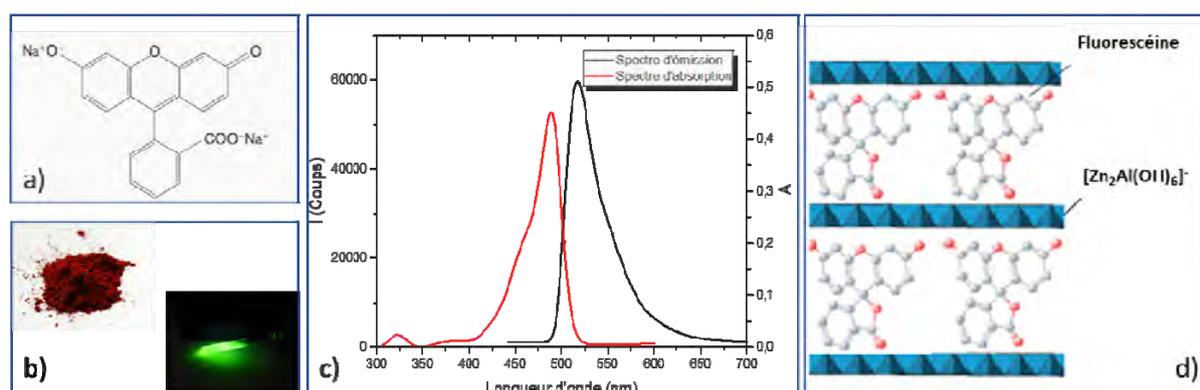


Figure 1 : a) Formule de la fluorescéine disodique. b) Image de la fluorescéine en poudre et en solution. c) Spectres d'émission et d'absorption de la fluorescéine dans l'eau. d) Représentation de l'intercalation de la fluorescéine au sein d'une matrice HDL

La fluorescéine est une molécule organique bien connue pour ses propriétés luminescentes lorsqu'elle est en solution dans un état de dilution suffisamment important. En revanche, on constate une extinction de la luminescence lorsqu'elle est sous forme solide pouvant être

expliquée par l'agrégation des monomères de fluorescéine. En solution elle présente une absorption maximale à 496 nm et émet dans le vert aux alentours de 510 nm. Dans le cadre de ce projet, l'objectif est de reproduire un état de dilution semblable à celui de la fluorescéine en solution dans la matrice d'HDL.

Cette communication sera axée sur la synthèse et la caractérisation de ce matériau hybride : le comportement des molécules de fluorescéine dans l'espace interfeuillet en fonction des conditions de synthèse (pH, concentration, nature des feuillet etc.) sera présenté ainsi que les propriétés optiques (rendement quantique, spectre d'absorption, spectre d'excitation...) qui en découlent. Ce matériau pourra ensuite être dispersé dans un film composite à base de silicone pouvant être caractérisé en condition d'usage et dont une étude de vieillissement accéléré permettra de clore la caractérisation de ce matériau hybride.

Les premiers résultats de l'intercalation de quantum dots sans cadmium, fonctionnalisés par l'adsorption de polymère à leur surface<sup>2</sup>, dans cette même matrice HDL pourront également être présentés.

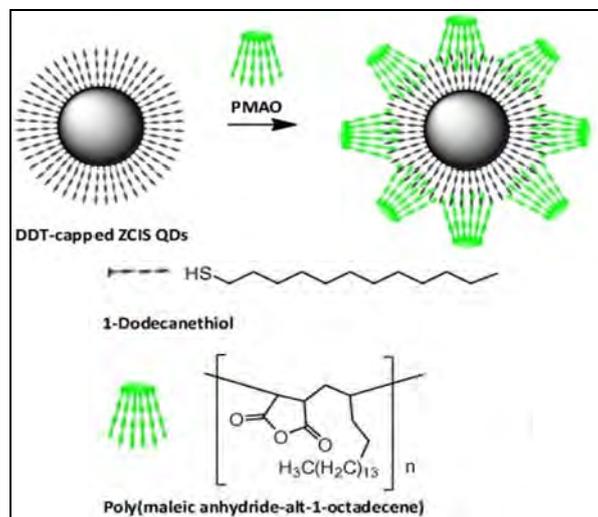


Figure 2 : Représentation de l'adsorption de PMAO sur les particules de ZCIS QDs

## Références

- (1) M. Humphries, *Congressional Research Service* (2013) 16<sup>ème</sup> page.
- (2) R. Boonsin et al. *ACS Photonics*, (2017).

## Synthèse one-pot de nanocomposites carbone/SiO<sub>2</sub> pour les batteries

### Li-ion

Cristina Nita<sup>a,b</sup>, Julien Fullenwarth<sup>c</sup>, Laure Monconduit<sup>c,d</sup>, Julien Parmentier<sup>a</sup>, Camélia Matei Ghimbeu<sup>a,d</sup>

<sup>a</sup> Université de Strasbourg, Université de Haute-Alsace, Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361 CNRS-UHA, 15 rue Jean Starcky, BP 2488, 68057 Mulhouse Cedex, France

<sup>b</sup> National Institute for Lasers, Plasma and Radiation Physics, Atomistilor 409 bis, RO-77125, Magurele, Romania

<sup>c</sup> ICG/AIME (UMR 5253 CNRS), Université Montpellier II CC 15-02, Place E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France

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

Les matériaux carbonés à base de silicium ont été intensivement étudiés en tant qu'anodes pour les batteries lithium ion [1,2], essentiellement en raison de l'abondance naturelle de Si dans la croûte terrestre [3] ainsi que de sa capacité théorique très élevée de 4200 mAh.g<sup>-1</sup> à température ambiante par rapport au lithium [4]. En raison des difficultés inhérentes à la synthèse de nanoparticules métalliques de Si, la silice SiO<sub>2</sub> représente une alternative pratique en raison de son faible coût et son obtention très aisée.

Dans cette étude, nous présentons une synthèse "one-pot" facile et écologique pour obtenir des anodes carbone/SiO<sub>2</sub> à haute performance pour batterie Li-ion (Figure 1a). L'influence de la température du traitement thermique (600-1200°C) sur les caractéristiques et les performances des matériaux obtenus a été suivie pour cette étude. Une diminution régulière de la porosité est également observée en augmentant la température de recuit de 600 à 1200°C. Un réseau interpénétrant hybride composé de carbone et de SiO<sub>2</sub> amorphe distribué de façon homogène à l'échelle atomique a été obtenu, ainsi que l'ont montré les techniques MEBT-EDX, XPS et RMN <sup>13</sup>C/<sup>29</sup>Si (Figure 1b).

Une excellente capacité à cycliser, avec une capacité réversible jusqu'à 535 mAh.g<sup>-1</sup> sous un courant constant à C/5 dans la gamme de voltage comprise entre 0.01 et 1.5V (Li/Li<sup>+</sup>) sont obtenues pour les matériaux C/SiO<sub>2</sub> utilisés comme anodes pour les batteries Li-ion (Figure 1c). On observe une augmentation plutôt atypique de la capacité durant les 50 premiers cycles suivie d'une stabilisation jusqu'à 250 cycles. Cette observation a pu être corrélée à la cristallisation électrochimique *in situ* de SiO<sub>2</sub> amorphe en présence d'un électrolyte, ainsi que le montrent les analyses *post mortem* par DRX et MEBT. Malgré ce comportement, la capacité réversible stable et élevée de 535 mAh.g<sup>-1</sup> est une indication du grand potentiel de ce matériau pour une utilisation comme anode au sein des batteries Li-ion.

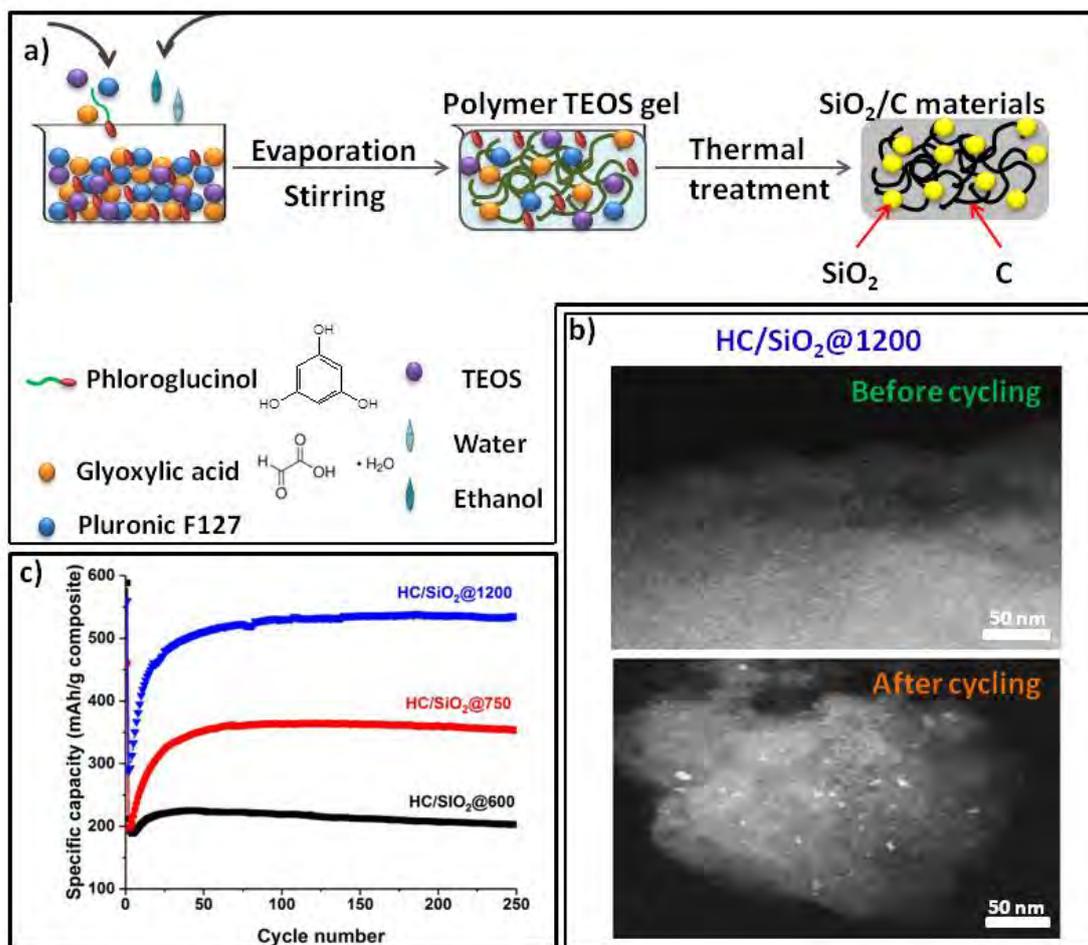


Figure 1. Voie de synthèse des matériaux carbone/ SiO<sub>2</sub> (a); images MEET avant et après cyclage (b); et performances électrochimiques vs. Li, sous un courant de C/5 (c), pour les matériaux carbone/SiO<sub>2</sub>.

## Références

- [1] J.-Y. Kim, D.T. Nguyen, J.-S. Kang, S.-W. Song, Facile synthesis and stable cycling ability of hollow submicron silicon oxide–carbon composite anode material for Li-ion battery, *J. Alloys Compd.* 633 (2015) 92–96. doi:10.1016/j.jallcom.2015.01.309.
- [2] N. Yan, F. Wang, H. Zhong, Y. Li, Y. Wang, L. Hu, Q. Chen, Hollow Porous SiO<sub>2</sub> Nanocubes Towards High-performance Anodes for Lithium-ion Batteries, *Sci. Rep.* 3 (2013) 1568. doi:10.1038/srep01568.
- [3] M.N. Obrovac, L. Christensen, Structural Changes in Silicon Anodes during Lithium Insertion/Extraction, *Solid State Lett.* 7 (2004) A93–A96.
- [4] H. Wu, Y. Cui, Designing nanostructured Si anodes for high energy lithium ion batteries, *Nano Today.* 7 (2012) 414–429. doi:10.1016/j.nantod.2012.08.004.

## Understanding the lithiation/delithiation mechanism of $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$ alloys

Laura C. Loaiza<sup>‡,§</sup>; Elodie Salager<sup>‡,§</sup>; Nicolas Louvain<sup>†,§</sup>; Athmane Boulaoued<sup>†,‡,÷</sup>; Antonella Iadecola<sup>§</sup>; Patrik Johansson<sup>÷,‡</sup>; Lorenzo Stievano<sup>†,§,‡</sup>; Vincent Seznec<sup>□,§</sup> and Laure Monconduit<sup>†,§,‡</sup>

\*Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (CNRS UMR 7314), Université de Picardie Jules Verne, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex, France.

† Institut Charles Gerhardt -AIME (CNRS UMR 5253), Université de Montpellier CC 15-02, Pl. E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France.

‡ CNRS, CEMHTI UPR3079, Université d'Orléans, 1D Avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans Cedex 2, France.

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

‡ ALISTORE European Research Institute, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex, France

÷ Department of Physics Chalmers University of Technology, SE-412 96 Göteborg, Sweden

Lithium-ion batteries (LIBs) have an important place among energy storage devices due to their high capacity and good cyclability. However, the advancements in portable and transportation applications have extended the research towards new horizons, and today the development is hampered *e.g.* by the capacity of the electrodes employed. Silicon and germanium are among the considered anode materials as they can undergo alloying reactions with lithium while delivering high capacities. It has been demonstrated that silicon in its highest lithiated state can deliver up to ten times more capacity than graphite (372 mAh/g): 4200 mAh/g for  $\text{Li}_{22}\text{Si}_5$  and 3579 mAh/g for  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ , respectively<sup>1-3</sup>. On the other hand germanium presents a capacity of 1384 mAh/g for  $\text{Li}_{15}\text{Ge}_4$ <sup>1</sup>, and a better electronic conductivity and Li ion diffusivity as compared to Si<sup>4</sup>. The synergetic effect of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloys has been proven<sup>5</sup>, the capacity is increased compared to Ge-rich electrodes and the capacity retention is increased compared to Si-rich electrodes<sup>5</sup>. There are several reports on various formulations of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  alloys with promising LIB anode performance<sup>1,5-8</sup>, with most work performed on complex nanostructures resulting from synthesis efforts implying high cost.

In the present work, we studied the electrochemical mechanism of the  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  alloy as a realistic micron-sized electrode formulation using carboxymethyl cellulose (CMC) as the binder<sup>9</sup>. A combination of a large set of in situ and operando techniques were employed to investigate the structural evolution of  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  during lithiation and delithiation processes: powder X-ray diffraction (XRD), X-ray absorption spectroscopy (XAS), Raman spectroscopy, and <sup>7</sup>Li solid state nuclear magnetic resonance spectroscopy (NMR).

The results have presented a whole view of the structural modifications induced by the lithiation/delithiation processes. The  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  amorphization was observed at the beginning of discharge. Further lithiation induces the formation of a- $\text{Li}_x(\text{Si}/\text{Ge})$  intermediates and the crystallization of  $\text{Li}_{15}(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_4$  at the end of the discharge. At really low voltages a reversible process of overlithiation and formation of  $\text{Li}_{15+\delta}(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_4$  was identified and related with a structural evolution of  $\text{Li}_{15}(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_4$ . Upon charge, the c- $\text{Li}_{15}(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_4$  was transformed into a- $\text{Li}_x(\text{Si}/\text{Ge})$  intermediates. At the end of the process an amorphous phase

assigned to  $a\text{-Si}_x\text{Ge}_y$  was recovered. Thereby, it was demonstrated that Si and Ge are collectively active along the cycling process, upon discharge with the formation of a ternary  $\text{Li}_{15}(\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5})_4$  phase (with a step of overlithiation) and upon charge with the rebuilding of the  $a\text{-Si-Ge}$  phase. This process is undoubtedly behind the enhanced performance of  $\text{Si}_{0.5}\text{Ge}_{0.5}$  compared to a physical mixture of Si and Ge.

In parallel we have studied the lithiation/delithiation mechanism of a micron-sized Ge electrode<sup>10</sup>, the results confirm that the lithiated phases formed during cycling are highly dependant on the cycling rate. This is, at C/5 and C/8 the growth of  $c\text{-Li}_{15}\text{Ge}_4$  at the end of the discharge is promoted after the successive formation of low lithiated  $\text{Li}_x\text{Ge}$  ( $x = 7/3$  or  $7/2$ ) phases. Whereas, the C/14 rate is characterized by the absence of  $c\text{-Li}_{15}\text{Ge}_4$  and preferential formation of a higher lithiated phase  $\text{Li}_{17}\text{Ge}_4$ . In all the cases, upon delithiation the crystalline Ge network is not built back and an amorphous product is recovered.

Lastly, the complementarity of the data obtained from XAS, Raman spectroscopies, NMR, and XRD, was crucial in order to understand the complex mechanism based on reversible formation of the various crystalline and amorphous phases. Such information is of great importance given the puzzling lithiation/delithiation mechanism of alloying materials; their understanding is vital to unveil their best performances respect specific applications, such as capacity, C-rates, cost, *etc.*

## References

- (1) Abel, P. R.; Chockla, A. M.; Lin, Y.; Holmberg, V. C.; Harris, J. T.; Korgel, B. A.; Heller, A.; Mullins, C. B.; Al, A. E. T. Nanostructured  $\text{Si}(1-x)\text{Ge}_x$  for Tunable Thin Film Lithium-Ion Battery Anodes. *ACS Nano* **2013**, *7* (3), 2249–2257.
- (2) Tian, H.; Xin, F.; Wang, X.; He, W.; Han, W. High Capacity Group-IV Elements (Si, Ge, Sn) Based Anodes for Lithium-Ion Batteries. *J. Mater.* **2015**, *1*, 153–169.
- (3) Toudjine, A. Optimisation de L'électrode Négative À Base de Silicium Pour Les Batteries Lithium-Ion, Université de Picardie Jules Verne, 2016.
- (4) Kennedy, T.; Bezuidenhout, M.; Palaniappan, K.; Stokes, K.; Brandon, M.; Ryan, K. M. Nanowire Heterostructures Comprising Germanium Stems and Silicon Branches as High-Capacity Li-Ion Anodes with Tunable Rate Capability. *ACS Nano* **2015**, *9* (7), 7456–7465.
- (5) Duveau, D.; Fraisse, B.; Cunin, F.; Monconduit, L. Synergistic Effects of Ge and Si on the Performances and Mechanism of the  $\text{Ge}_x\text{Si}_{1-x}$  Electrodes for Li Ion Batteries. *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 3226–3233.
- (6) Ge, M.; Kim, S.; Nie, A.; Shahbazian-Yassar, R.; Mecklenburg, M.; Lu, Y.; Fang, X.; Shen, C.; Rong, J.; Park, S. Y.; et al. Capacity Retention Behavior and Morphology Evolution of  $\text{Si}_x\text{Ge}_{1-x}$  Nanoparticles as Lithium-Ion Battery Anode. **2015**.
- (7) Yue, C.; Yu, Y.; Wu, Z.; Sun, S.; He, X.; Li, J.; Zhao, L.; Wu, S.; Li, J.; Kang, J.; et al. High Stability Induced by the TiN/Ti Interlayer in Three-Dimensional Si/Ge Nanorod Arrays as Anode in Micro Lithium Ion Battery. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *6*, 7806–7810.
- (8) Phan, V.-P. Etude et Développement de Couches Minces de Type  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  Pour Une Utilisation Comme Électrode Négative Dans Des Microbatteries Li-Ion, Université de Bordeaux 1, 2010.
- (9) Loaiza, L. C.; Salager, E.; Louvain, N.; Boulaoued, A.; Iadecola, A.; Johansson, P.; Stievano, L.; Seznec, V.; Monconduit, L. Understanding the Lithiation/delithiation Mechanism of  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  Alloys. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5* (24), 12462–12473.
- (10) Loaiza, L. C.; Louvain, N.; Fraisse, B.; Boulaoued, A.; Iadecola, A.; Johansson, P.; Stievano, L.; Seznec, V.; Monconduit, L. Electrochemical Lithiation of Ge: New Insights by Operando Spectroscopy and Diffraction. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *acs.jpcc.7b11249*.

## Optimisation de liants polymères pour électrodes négatives à base de silicium d'accumulateurs Li-ion

Thibaut Chartrel<sup>a, b, c, d</sup>, Mariama Ndour<sup>a, c</sup>, Gregory Gachot<sup>c, d</sup>, Luc Aymard<sup>c, d</sup>, Véronique Bonnet<sup>a</sup>, Franck Dolhem<sup>a, d</sup>, Laure Monconduit<sup>b, d</sup>, Jean-Pierre Bonnet<sup>c, d</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agroressources (LG2A), UMR 7378 CNRS, Université de Picardie Jules Verne, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex, France

<sup>b</sup>Institut Charles Gerhardt (ICG), UMR 5253 CNRS, Université de Montpellier, France

<sup>c</sup>Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (LRCS), UMR 7314 CNRS, Université de Picardie Jules Verne, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex, France

<sup>d</sup>Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Énergie (RS2E), FR 3459 CNRS, 33, Rue Saint Leu, 80039, Amiens, France

La technologie lithium-ion est actuellement la technologie de choix pour les systèmes de stockage électrique. Actuellement, les électrodes négatives typiquement utilisées sont composées de graphite et offrent une capacité limitée à  $372 \text{ mAh.g}^{-1}$ . C'est pourquoi d'autres matériaux sont étudiés, tels l'étain ou encore le silicium (Si). En particulier, le silicium, car il présente une capacité spécifique massique très avantageuse<sup>1</sup> de  $3579 \text{ mAh.g}^{-1}$ , soit environ dix fois celle du graphite. Toutefois, ce matériau d'électrode négative présente également une expansion volumique d'environ 300 %<sup>2</sup> lors de sa lithiation (phase  $\text{Li}_{15}\text{Si}_4$ ), engendrant ainsi une perte de contact entre les différents composants de l'électrode, là où le graphite ne s'expand que de 10 %<sup>3</sup> (phase  $\text{LiC}_6$ ). De nombreuses études ont été menées pour permettre d'accommoder cette expansion, en particulier en jouant sur la morphologie du silicium. Ainsi des solutions telles que l'utilisation de silicium nanométrique<sup>4</sup>, des nanotubes<sup>5</sup> ou des couches minces<sup>6</sup> ont été envisagées. Une autre alternative repose sur l'utilisation et le design de liants polymères, connus pour accommoder l'expansion volumique et maintenir la cohésion de l'électrode. Plusieurs liants polymères hydrosolubles ont été successivement envisagés pour le silicium tels que la Na-CMC (Carboxyméthylcellulose de sodium) et le PAA (Acide Polyacrylique)<sup>7</sup> à la place du liant classiquement utilisé pour les électrodes au graphite, le PVDF<sup>8</sup> (Polyfluorure de vinylidène) (figure 1). L'intérêt de la Na-CMC et du PAA repose sur la présence de fonctions carboxylates, formant des liaisons hydrogènes avec les oxides en surface du silicium, là où le PVDF ne permet que des liaisons faibles de type Van Der Waals.

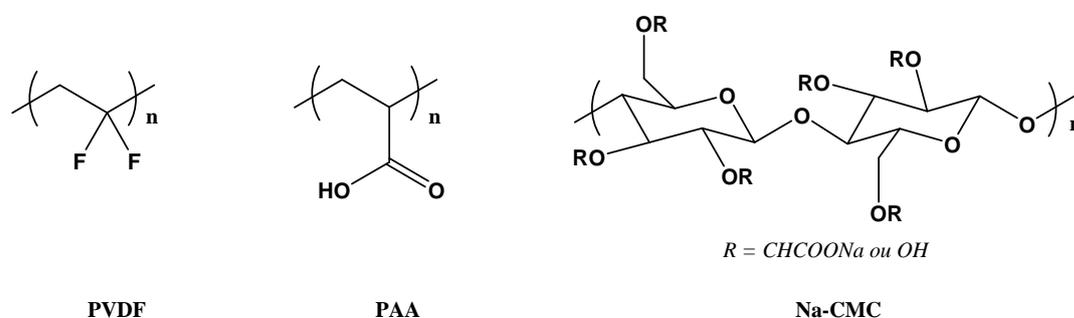


Figure 1 : Structure du poly(fluorure de vinylidène), de l'acide poly(acrylique) et de la carboxyméthylcellulose de sodium

Nous nous sommes donc intéressés à l'optimisation de la formulation d'électrodes à base de silicium avec des liants de type polyacides synthétiques à fonctions carboxyliques, en particulier le PAA et l'impact de celle-ci sur les performances électrochimiques. Nous avons en particulier étudié des facteurs tels que l'étape de broyage, ainsi que la masse molaire moyenne du liant polymère et pu démontrer que ces paramètres sont cruciaux. Le broyage énergétique silicium-additifs carbonés s'avère en effet indispensable pour atteindre la capacité spécifique théorique du composite, mais peut en revanche s'avérer délétère pour le polymère avec une diminution de la longueur moyenne des chaînes macromoléculaires ainsi qu'une décarboxylation partielle. Cette dégradation a pu être mise en évidence par plusieurs techniques, dont la RMN  $^1\text{H}$  (Spectroscopie de Résonance Magnétique Nucléaire), l'ATG (Analyse Thermo-Gravimétrique), la SEC (Chromatographie d'Exclusion Stérique) et l'IRTF (Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier). L'influence de la longueur moyenne des chaînes a également été investiguée, mettant en évidence un optimum situé autour de  $450,000 \text{ g.mol}^{-1}$ . Une formulation optimisée a ainsi été développée, permettant le broyage énergétique du silicium sans dégradation simultanée du polymère. Les performances des électrodes composites à base de silicium préparées par les formulations usuelle et optimisée en utilisant des PAA de masses molaires moyennes différentes ( $15,000$ ,  $450,000$  et  $3,000,000 \text{ g.mol}^{-1}$ ) ont été évaluées et comparées. Les résultats montrent une inversion des performances pour les PAA  $15,000$  et  $3,000,000 \text{ g.mol}^{-1}$  en fonction de la formulation utilisée, et dans les deux cas une amélioration de la tenue en cyclage pour le PAA  $450,000 \text{ g.mol}^{-1}$  (figure 2).

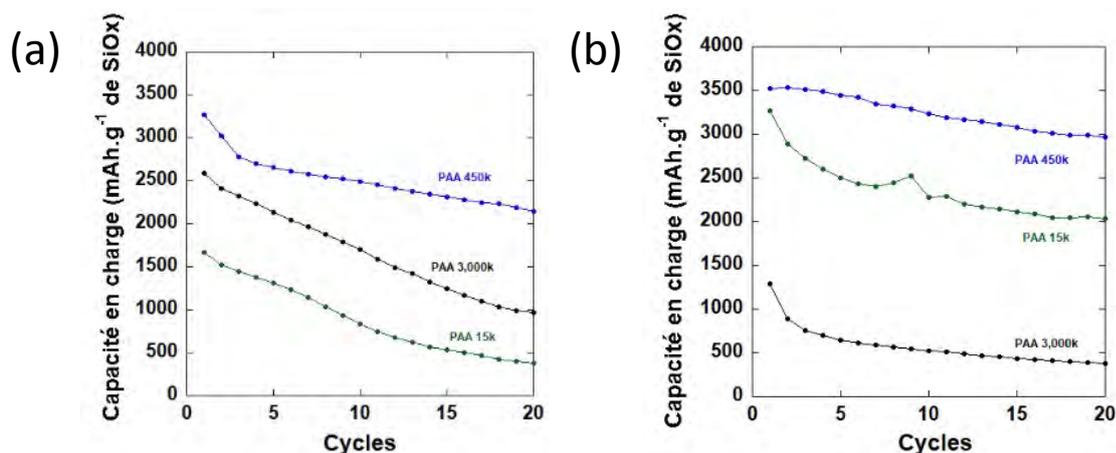


Figure 2 : Réentions de capacités en charge pour les cellules à base de silicium, utilisant des PAA de  $15,000$ ,  $450,000$  ou  $3,000,000 \text{ g.mol}^{-1}$  en formulation usuelle (a) et optimisée (b). Cyclages en demies piles vs Li entre 2,5 et 0 V, à  $20^\circ\text{C}$  avec un électrolyte LP30 + FEC (10 % masse), C/10 (1 Li en 10 h)

#### Références

- (1) Kasavajjula, U., Wang, C., Appleby, A. J., *J. Power Sources*, 163, (2007), 1003
- (2) Zeng, Z., Zeng, Q., Liu, N., Oganov, A. R., Zeng, Q., Cui, Y., Mao, W. L., *Adv. Energy Mater.* 5, (2015), 1500214.
- (3) Tirado, J. L., *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, 40, (2003), 103
- (4) Oumellal, Y., Delpuech, N., Mazouzi, D., Dupré, N., Gaubicher, J., Moreau, P., Soudan, P., Lestriez, B., Guyomard, D., *J. Mater. Chem.* 21, (2011), 6201
- (5) Park, M.-H., Kim, M. G., Joo, J., Kim, K., Kim, J., Ahn, S., Cui, Y., Cho, J., *Nano Lett.*, 9, (2009), 3844
- (6) Ohara, S., Suzuki, J., Sekine, K., Takamura, T., *J. Power Sources*, 136, (2004), 303
- (7) Wei, L., Chen, C., Hou, Z., Wei, H., *Sci. Rep.* 6, (2016), srep19583
- (8) Liu, W.-R., Yang, M.-H., Wu, H.-C., Chiao, S. M., Wu, N.-L., *Electrochem. Solid-State Lett.* 8, (2005), A100

## Etude de micro-batteries au lithium à base de photo-ionogel

Djamel Aidoud<sup>a</sup>, Nicolas Rousseau<sup>a</sup>, Pierre-Emmanuel Delannoy<sup>a</sup>, Delphine Guy-Bouyssou<sup>b</sup>, Fabien Pierre<sup>b</sup>, Dominique Guyomard<sup>a</sup>, Jean Le Bideau<sup>a</sup>, Bernard Lestriez<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut des Matériaux Jean Rouxel de Nantes, UMR6502

<sup>a</sup> 2 rue de la Houssinière, BP32229, 44322 Nantes Cedex3, France

<sup>b</sup> STMicroelectronics Tours

<sup>b</sup> 10 rue Thales de Milet, CS97155, 37071 Tours Cedex 2, France

Avec l'avènement de la microélectronique et des "smart-devices", le besoin de micro-sources d'énergie a augmenté. Pour répondre à ces besoins, une production massive de microbatteries serait nécessaire dans les prochaines décennies. Le dépôt physique en phase vapeur (PVD) est le procédé couramment utilisé pour fabriquer des microbatteries tout solide. Commercialement, le LiCoO<sub>2</sub> et le lithium sont utilisés respectivement comme électrodes positives et négatives. Le LiPON est couramment utilisé comme électrolyte solide en raison de sa bonne conductivité ionique, de sa bonne stabilité thermique et électrochimique et également de sa bonne stabilité interfaciale avec les deux électrodes. Cependant, le procédé PVD nécessite des machineries de dépôt très coûteuses, il est lent, ce qui impacte considérablement le prix et par ricochet le développement des microbatteries. Les procédés "liquides", tels que l'impression par jet d'encre ou la sérigraphie, utilisent des machines moins coûteuses et les vitesses de dépôt sont extrêmement rapides. De plus, ces techniques sont suffisamment précises pour déposer n'importe quel motif soit par jets de gouttes localisées, soit en utilisant un masque spécifique s'adaptant à la forme désirée.

Dans cette communication, nous rendrons compte de nos efforts pour développer des microbatteries entièrement ou partiellement imprimées. Nous avons travaillé au remplacement de LiPON par un autre électrolyte solide qui peut être déposé par impression. Cet électrolyte fait partie de la famille des ionogels. Ceux-ci sont des électrolytes solides dans lesquels un liquide ionique (LI) est confiné dans un réseau hôte solide. Bien que solides comme les électrolytes, les ionogels sont formés à partir d'un précurseur liquide, et sont donc des matériaux appropriés à ce projet. Le précurseur liquide est obtenu en mélangeant le LI avec des monomères organiques, inorganiques ou hybrides qui sont ensuite polymérisés pour construire in-situ le réseau de confinement. De plus, les ionogels présentent une bonne conductivité ionique et une bonne stabilité thermique et électrochimique, ce qui en fait des électrolytes solides attrayants pour les batteries au lithium. Le temps requis pour former un matériau entièrement solidifié peut varier en fonction de la nature du réseau de confinement et du procédé de polymérisation. En utilisant la photopolymérisation, qui est très rapide, le temps de fabrication est inférieur à une heure, alors que pour LiPON, il peut durer plus de dix heures.

Nous avons identifié dans ce projet une composition d'ionogel photopolymérisable imprimable prometteuse avec une conductivité ionique élevée, un caractère adhésif sensible à la pression, une résistance d'interface avec l'électrode de lithium modérée, qui permet un cyclage stable de cellules LiFePO<sub>4</sub>/lithium, au moins jusqu'à 1200 cycles à température ambiante, au régime de C/5 (ce qui représente environ 6 mois de cyclage) et pour les capacités de surface typiques des microbatteries, par exemple 0,15 mAh cm<sup>-2</sup>. Ce ionogel est basé sur

des monomères de bas poids moléculaire ayant une teneur élevée en fonctionnalités polymérisables (triacylate et diacylate). Le LI utilisé est le N-méthyl-N-propylpyrrolidinium bis(trifluoromethanesulfonyl)imide, noté PYR13 TFSI. Il possède une conductivité ionique de  $4 \text{ mS.cm}^{-1}$  à température ambiante. En y dissolvant 1M de sel LiTFSI, sa conductivité à température ambiante est réduite à  $0.8 \text{ mS.cm}^{-1}$ . Le ionogel obtenu en confinant ce LI dans ces réseaux hôtes présente des conductivités similaires de  $+80^\circ\text{C}$  à  $+10^\circ\text{C}$ , et des conductivités supérieures d'un ou plusieurs ordres de grandeurs à partir de  $0^\circ\text{C}$  et en dessous [1,2].

Nous avons évalué la possibilité de réaliser des microbatteries entièrement ou partiellement imprimées avec cet électrolyte solide imprimable, en essayant de nous intégrer dans un procédé industriel de fabrication de microbatteries par PVD. Les microbatteries assemblées à partir d'une couche de  $\text{LiCoO}_2$  dense faite par PVD, d'un ionogel photopolymérisé imprimé et d'une couche de lithium présentent de bonnes performances. Cependant, le ionogel photopolymérisé a montré une très faible compatibilité lorsque l'électrode de lithium est directement déposée par PVD sur le dessus de celle-ci. Ainsi, l'électrode de lithium doit être assemblée mécaniquement avec l'électrolyte ionogel. Des microbatteries assemblées à partir d'une électrode composite poreuse  $\text{LiFePO}_4$  imprimée [3], d'un ionogel photopolymérisé imprimé et d'une couche de lithium (une feuille déjà formée ou une couche évaporée et pressée mécaniquement sur la surface ionogel) ont également montré de bonnes performances.

#### Remerciements

Le financement du projet TOURS 2015 n ° O12590-418393 (Programme d'Investissement d'Avenir - FSA - AAP Nanoélectronique n ° 1) est reconnu.

#### **Références :**

- [1] D. Aidoud, A. Etienne, D. Guy-Bouyssou, E. Maire, J. Le Bideau, D. Guyomard, B. Lestriez, "Interfacial stability and electrochemical behavior of Li/LiFePO<sub>4</sub> microbatteries using novel soft and weakly adhesive photo-ionogel electrolytes", *J. Power Sources*, 330, 2016, 92-103.
- [2] D. Aidoud, D. Guy-Bouyssou, D. Guyomard, J. Le Bideau, B. Lestriez, "Photo-polymerized organic host network of ionogels: effects of mesh size and of ethylene oxide content", *PCCP*, submitted
- [3] P.-E. Delannoy, B. Riou, T. Brousse, J. Le Bideau, D. Guyomard, B. Lestriez, "Ink-jet printed porous composite LiFePO<sub>4</sub> electrode from aqueous suspension for microbatteries", *J. Power Sources*, 2015, 287, 261-268.

## Etude des mécanismes de réaction électrochimique de Ni<sub>2</sub>SnP face au lithium et au sodium

Nicolas Dupré<sup>a</sup>, Cyril Marino<sup>b</sup>, Claire Villevieille<sup>b</sup>

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

<sup>b</sup> Paul Scherrer Institut, Electrochemistry Laboratory, Villigen PSI, Switzerland

Malgré leur important changement de volume au cours du cyclage électrochimique, les alliages et matériaux de conversion sont considérés comme d'attractives alternatives au graphite [1,2]. De nombreux matériaux binaires et ternaires, dans lesquels un ou deux éléments actifs sont combinés avec un seul élément inactif ont été rapportés ces dernières années tels que Co-Sn-Sb [3], Ni-Co-Sn [4], Ni-Sn-P [5] et TiSnSb [6] montrant des performances électrochimiques très prometteuses. Les mécanismes de réaction de ces matériaux impliquent la recombinaison totale ou partielle de la phase ternaire après le premier cycle. Certains de ces matériaux à base de Sn présentent également une excellente réversibilité dans des batteries Na-ion [7, 8], attribuée à la recombinaison de la phase de départ après un cycle électrochimique complet. Une capacité spécifique réversible de 500 mAh.g<sup>-1</sup> fait de Ni<sub>2</sub>SnP un matériau prometteur dans le système Li-ion [9] ; cependant, le mécanisme de réaction électrochimique n'a pas été élucidé. Une possible réaction électrochimique avec le sodium n'a quant à elle jamais été étudiée. L'avantage de Ni<sub>2</sub>SnP par rapport à un système binaire consiste en la présence du Ni électrochimiquement inactif et pouvant former une matrice conductrice, ce qui pourrait améliorer la conductivité électronique lors changements de volume se produisant au cours des réactions avec le lithium ou le sodium.

Dans cette étude, les performances électrochimiques de Ni<sub>2</sub>SnP ont été évaluées face au lithium et au sodium. Face au Lithium, Ni<sub>2</sub>SnP présente une capacité spécifique réversible de 700 mAh.g<sup>-1</sup> (capacité théorique: 742 mAh.g<sup>-1</sup>). Dans le système Na, la capacité spécifique observée est d'environ 200 mAh.g<sup>-1</sup> pour une capacité théorique de 676 mAh.g<sup>-1</sup>. Une combinaison de techniques de caractérisation complémentaires, DRX, XAS et RMN du <sup>31</sup>P, <sup>7</sup>Li et <sup>23</sup>Na permettant d'obtenir des informations à la fois à longue distance et sur les environnements locaux a été utilisée pour suivre les réactions de réduction et d'oxydation électrochimique face au lithium et au sodium et ainsi élucider les mécanismes électrochimiques dans ces deux systèmes. Les analyses par DRX *operando* indiquent qu'une solution solide limitée pour de faibles compositions en lithium et sodium est d'abord formée lors de la réduction, suivie par l'amorphisation du matériau d'électrode. Les analyses XAS et RMN montrent que lors de sa lithiation, Ni<sub>2</sub>SnP subit une réaction de conversion résultant en l'extrusion de Ni (partiellement réversible) et la formation d'alliages Li-Sn et Li-P. Lors de la délithiation, La RMN du <sup>7</sup>Li et <sup>31</sup>P indique que la formation d'alliage Li-P est complètement réversible alors que des alliages Li-Sn sont toujours détectés en fin d'oxydation. Ainsi, le matériau se recombine partiellement en un ternaire déficitaire en Ni et Sn: Ni<sub>2-x</sub>Sn<sub>y</sub>P. Dans le système au Na, Ni<sub>2</sub>SnP réagit par la conversion de P en un matériau proche de Na<sub>3</sub>P alors qu'aucun alliages Na-Sn n'est observé par RMN du <sup>23</sup>Na. Ce mécanisme de réaction pourrait expliquer la mauvaise cyclabilité de ce matériau d'électrode face au sodium. En particulier, la très faible conductivité du Phosphore expliquerait la formation d'une faible proportion de

Na<sub>3</sub>P. Ces résultats confirment que la recombinaison totale ou partielle de phase vierge est cruciale pour les performances électrochimiques de matériaux d'électrode ternaires.

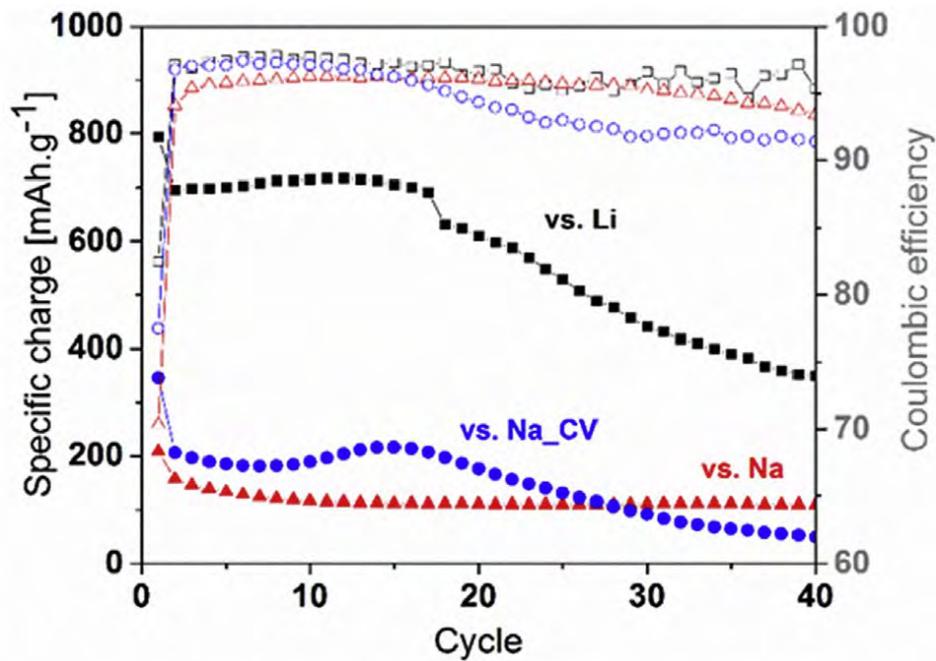


Figure 1: Capacités spécifiques et efficacité coulombique pour Ni<sub>2</sub>SnP cyclé face au lithium métal et sodium métal.

#### Références :

- (1) P. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont, J.M. Tarascon, *Nature* 407 (2000) 496.
- (2) M. Winter, J.O. Besenhard, *Electrochim. Acta* 45 (1999) 31
- (3) X.-J. Pang, C.-H. Tan, X.-H. Dai, X. Wang, G.-W. Qi, S.-Y. Zhang, *J. Appl. Electrochem.* 45 (2014) 115.
- (4) R.M. Gnanamuthu, C.W. Lee, *Mat. Sci. Eng. B* 176 (2011) 1329-1332.
- (5) Y.-X. Wang, L. Huang, Y.-Q. Chang, F.-S. Ke, J.-T. Li, S.-G. Sun, *Electrochem. Comm.* 12 (2010) 1226.
- (6) C. Marino, M.T. Sougrati, B. Gerke, R. Pottgen, H. Huo, M. Menetrier, C.P. Grey, L. Monconduit, *Chem. Mat.* 24 (2012) 4735
- (7) L.O. Vogt, C. Villevieille, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) A1306.
- (8) L.O. Vogt, C. Villevieille, *J. Mat. Chem. A* 4 (2016) 19116
- (9) Z.P. Xia, Y. Lin, Z.Q. Li, *Mat. Charact.* 59 (2008) 1324

## Compréhension du mécanisme d'insertion électrochimique du lithium dans $V_2O_5$ nanométrique.

Barbara Laïk<sup>1</sup>, Da Huo<sup>1</sup>, Pierre Bonnet<sup>2</sup>, Katia Guérin<sup>2</sup>, Rita Baddour-Hadjean<sup>1</sup>,  
Jean-Pierre Pereira-Ramos<sup>1</sup>.

<sup>1</sup>Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182 CNRS, UPEC, F-94320, Thiais, France

<sup>2</sup>Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, UMR 6602 CNRS, Université Clermont Auvergne, F-63171  
Aubière Cedex, France

$V_2O_5$  est un oxyde de structure lamellaire très tôt identifié comme un exemple remarquable de réseau hôte pour la réalisation de réactions d'insertion. De nombreuses équipes, dès les années 1980, ont signalé son intérêt comme matériau d'électrode positive de batteries au Li et Li-ion. En effet, la présence de 2 ions  $V^{5+}$  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. Ce matériau cathodique est caractérisé par un comportement électrochimique souvent décrit comme peu performant aux régimes élevés du fait d'une diffusion lente du lithium et de changements structuraux complexes pour  $0 < x < 2$  et irréversibles pour  $x > 1$  dans  $Li_xV_2O_5$ . Comme pour de nombreux matériaux d'électrode, la littérature est abondante sur les performances de  $V_2O_5$  élaboré sous forme nanométrique afin d'améliorer ses performances. Malgré ces travaux portant sur l'oxyde préparé le plus souvent par voie hydrothermale, aucune explication détaillée du comportement spécifique du composé « nano » n'est rapportée hormis un effet de taille.

Dans notre travail, nous étudions les propriétés électrochimiques du composé « nano » ainsi que sa réponse structurale en fonction du taux d'insertion-extraction du lithium afin de comprendre ses particularités, notamment son profil de décharge-charge pentu, très différent de l'oxyde micrométrique (Fig. 1).

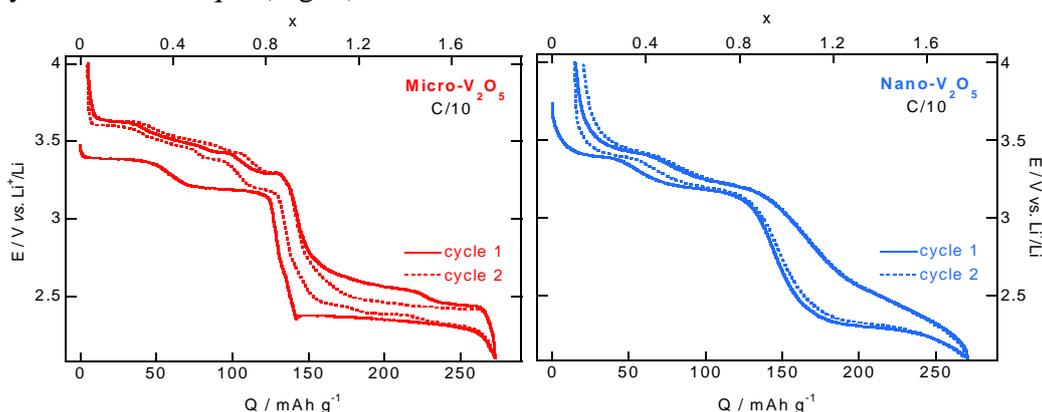


Figure 1 : Courbes de décharge/charge entre 4 V et 2,1 V vs.  $Li^+/Li$  pour les composés  $micro-V_2O_5$  (a) et  $nano-V_2O_5$  (b) au régime de C/10.

On décrit ici une méthode originale de synthèse utilisée pour réaliser la nanostructuration de  $V_2O_5$  grâce à un traitement contrôlé de fluoration/défluoration. Le procédé est simple et utilise HF en milieu aqueux, fait intervenir un intermédiaire fluoré puis un traitement thermique modéré à 230°C. Le composé « nano » délivre une capacité spécifique importante de

260 mAh g<sup>-1</sup> à C/10 mais encore 150 mAh g<sup>-1</sup> à 2C et cycle de façon satisfaisante avec 200 mAh g<sup>-1</sup> au régime C. Une étude structurale par diffraction des Rayons X et par spectroscopie Raman a permis de démontrer l'impact de l'effet nano sur la structure intercalée. On observe un comportement de solution solide du réseau hôte sur un large domaine de composition 0 < x < 2 ce qui contraste avec le diagramme de phase classique de l'oxyde micrométrique comportant des domaines biphasés importants (Fig. 2). La cinétique d'insertion électrochimique du lithium est également étudiée sur ce même domaine de composition par spectroscopie d'impédance complexe. La cinétique de transfert de charge est peu modifiée tout au long de la réaction, la diffusion du lithium est très peu affectée en fonction de x pour x < 1 (Fig. 3) et ne chute que d'un ordre de grandeur pour x > 1. Cette diffusion du lithium est systématiquement plus rapide que dans le composé micrométrique. Enfin des mesures en température mettent en évidence une énergie d'activation (0,06 eV) 4 fois plus faible pour le composé « nano » par rapport à l'oxyde micrométrique. La réponse originale de solution solide de V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> nano et ses paramètres cinétiques plus favorables à la diffusion rapide du lithium constituent une illustration appliquée de l'effet de nanostructuration avec à la clé une amélioration notable des performances électrochimiques.

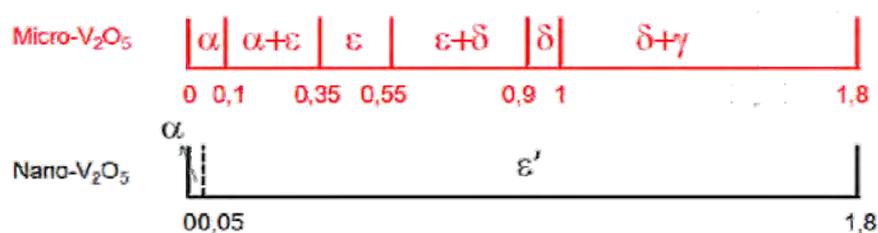


Figure 2 : Diagrammes de phases pour les composés micro-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et nano-V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

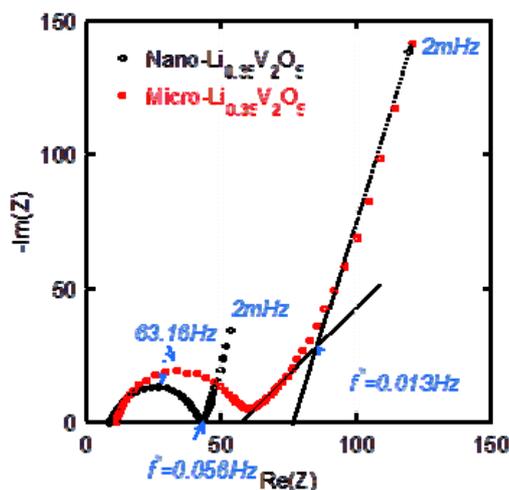


Figure 3 : Comparaison des diagrammes de Nyquist pour les composés nano-Li<sub>0.35</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et micro-Li<sub>0.35</sub>V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

#### Références

1. D. Huo, A. Contreras, B. Laïk, P. Bonnet, K. Guérin, D. Muller-Bouvet, C. Cenac-Morthe, R. Baddour-Hadjean, J-P. Pereira-Ramos *Electrochim. Acta* 245 (2017) 350
2. D. Huo, B. Laïk, P. Bonnet, K. Guérin, R. Baddour-Hadjean, J-P. Pereira-Ramos *Electrochim. Acta* 253 (2017) 472

## A new class of powerful materials for electrochemical energy storage: Lithium-rich oxyfluorides with cubic dense packing

Jean-Marcel Ateba Mba<sup>a</sup>, Robert Dominko<sup>a,b,c</sup>,

<sup>a</sup>National institute of Chemistry, Hajdrihova 19, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

<sup>b</sup>University of Ljubljana, Večna pot 117, SI-1000 Ljubljana, Slovenia

<sup>c</sup>ALISTORE-ERI, FR3104, 80039 Amiens cedex, France

Researches in the field of positive electrode materials for Li-ion batteries are today mainly devoted to the development of new materials with high energy densities, especially to answer the requirements of transportation applications. Energy density can be improved through an increase in capacity or through an increase in the potential of the redox couple  $M^{n+1}/M^n$ .

For this regards  $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$  is a promising cathode material for Li-ion batteries. Indeed thanks to the presence of  $\text{F}^-$  anions, the materials exhibits high operating potential (2.7 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) than  $\text{Li}_2\text{VO}_3$  (2.2 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) [1,2], and  $\text{LiVO}_3$  (2.5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ) [3]. Moreover, lithium-rich oxyfluorides display high theoretical capacity (463 mA.h/g) much higher to the well-known  $\text{LiCoO}_2$  (274mA.h/g) or  $\text{LiFePO}_4$  (170 mA.h/g). That attractively high theoretical capacity is due to the two redox couples involved ( $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F} \leftrightarrow 2\text{Li}^+ + 2\text{e}^- + \text{VO}_2\text{F}$ ) during  $\text{Li}^+$  extraction and/or insertion.

The metastable phase  $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$  has been obtained by high energetically ball-milling (Figure 1a).  $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$  crystallizes in face-centered cubic (FCC) with lattice parameter of  $a = 4.11 \text{ \AA}$ .  $\text{Li}^+$  and  $\text{V}^{3+}$  occupied randomly the same  $4b$  crystal sublattice (with an occupancy factor of ~66% for Li and ~33% for V).

Similarly  $\text{O}^{2-}$  and  $\text{F}^-$  occupied randomly the Wyckoff position  $4a$  in the same structure (with occupancy ratio of ~66% and ~33% for  $\text{O}^{2-}$  and  $\text{F}^-$  respectively). Therefore, the structure can be described as a layered phase, in which lithium and vanadium cations segregate into layers in the cubic (111) direction (Figure 1b).

The electrochemical behavior of  $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$  (Figure 2a) is characterized by a sloping profiles during  $\text{Li}^+$  insertion/extraction suggesting a single-phase intercalation process. The first discharge capacity delivered a capacity of about 310 mAh/g at C/20 in the potential range of 4.1–1.3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (Figure 2b).

The action by which energy is stored in these materials constitutes a change in the design of battery materials and involves unexpected and surprisingly effective mechanisms: instead of storing lithium ions by intercalation into a stable host, lithium ions are populating and vacating lattice sites of the material itself [1,2]. This new principle leads to unprecedented higher energy and higher power density compared to other battery materials. As results, large amounts of energy and power can be stored and/or supplied from small spaces.

The possible chemical compositions, properties, and charge storage principle associated with this new materials class are far from being understood. The aim of our work is to explore and

optimize possible compositions, synthesis methods and structural properties of Li-rich FCC materials.

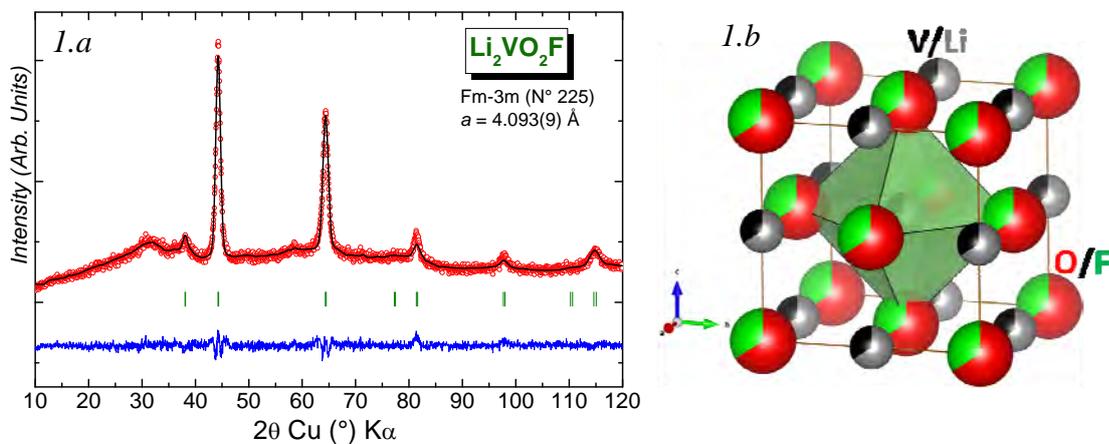


Figure 1: (a) Fullpattern refinement of XRD of  $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$  obtained by ball-milling. (b) 3D representation of unite cell of  $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$  phase.

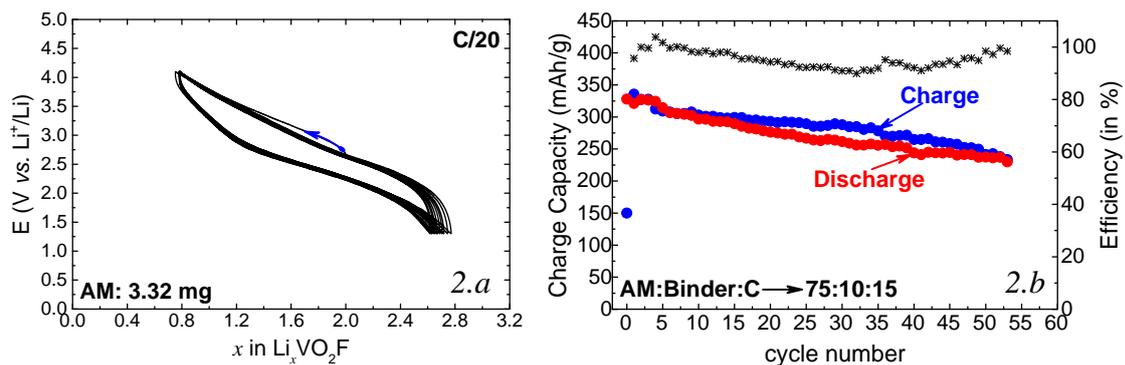


Figure 2: (a) Voltage profile versus  $\text{Li}^+$  insertion/extraction at C/20. (b) Capacity retention with increasing number of cycles.

**Acknowledgement:** This work has received funding from the European Union’s Horizon 2020 research and innovation program under Grant Agreement No 711792 (LiRichFCC) and from the Slovenian Research Agency research program P2-0393.

## References

- [1] R. Chen, S. Ren, M. Knapp, D. Wang, R. Witter, M. Fichtner, and H. Hahn, “Disordered lithium-rich oxyfluoride as a stable host for enhanced  $\text{Li}^+$  intercalation storage,” *Adv. Energy Mater.*, vol. 5, no. 9, 2015.
- [2] R. Chen, S. Ren, M. Yavuz, A. A. Guda, V. Shapovalov, R. Witter, M. Fichtner, and H. Hahn, “ $\text{Li}^+$  intercalation in isostructural  $\text{Li}_2\text{VO}_3$  and  $\text{Li}_2\text{VO}_2\text{F}$  with  $\text{O}^{2-}$  and mixed  $\text{O}^{2-}/\text{F}^-$  anions,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 26, pp. 17288–17295, 2015.
- [3] V. Pralong, V. Gopal, V. Caignaert, V. Duffort, and B. Raveau, “Lithium-rich rock-salt-type vanadate as energy storage cathode:  $\text{Li}_{2-x}\text{VO}_3$ ,” *Chem. Mater.*, vol. 24, no. 1, pp. 12–14, 2012.

## Préparation par pulvérisation électrostatique de couches minces de $\text{LiCoO}_2$ et de $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ électrodes positive et négative des Batteries Lithium

I. Bezza <sup>a\*</sup>, J. Sakai <sup>b</sup>, Erwann Luais <sup>a</sup>, F. Tran-Van <sup>a</sup>, F. Ghamouss <sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (PCM2E),  
Université François Rabelais, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

<sup>b</sup> Groupe de Recherche En Matériaux, Microélectronique, Acoustique et Nanotechnologies  
(GREMAN), UMR 7347, Université François Rabelais, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

La demande en batteries lithium-ion à haute performance est devenue extensive et indispensable dans le domaine de l'électronique portable et les véhicules électriques. Cependant, il est toujours difficile de produire des batteries lithium-ion à haute énergie et à haute puissance. L'objectif principal de cette recherche est de fabriquer des matériaux d'électrode avancés avec une densité de puissance et une densité énergétique améliorées.  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  (LTO) a attiré de grands intérêts en tant qu'anode grâce à son excellente cyclabilité même à différents régimes, et de sa stabilité structurale. A son tour le matériau de cathode  $\text{LiCoO}_2$  (LCO) est couramment utilisé dans les batteries commerciales grâce à ses excellentes performances électrochimiques et de son obtention avec des méthodes de synthèse simples.

Dans ce travail, ces deux matériaux d'électrode ; LTO et LCO, ont été synthétisés par la technique de dépôt électrostatique par pulvérisation (ESD), ils ont été principalement étudiés et des performances électrochimiques prometteuses ont été atteintes. Cette technique est parmi les méthodes simples et avec laquelle on peut obtenir des couches minces d'électrode avec une morphologie poreuse et nanométrique (1-3).

Deux solutions stœchiométriques des précurseurs solubilisés dans des solvants faciles à s'évaporer, ont été préparées. Les structures ont été définies en utilisant l'analyse aux Rayons X et la spectroscopie Raman. Le microscope optique et la microscopie électronique à balayage (MEB) ont été utilisés pour observer la morphologie des particules. Les performances électrochimiques ont été réalisées à l'aide de tests galvanostatiques.

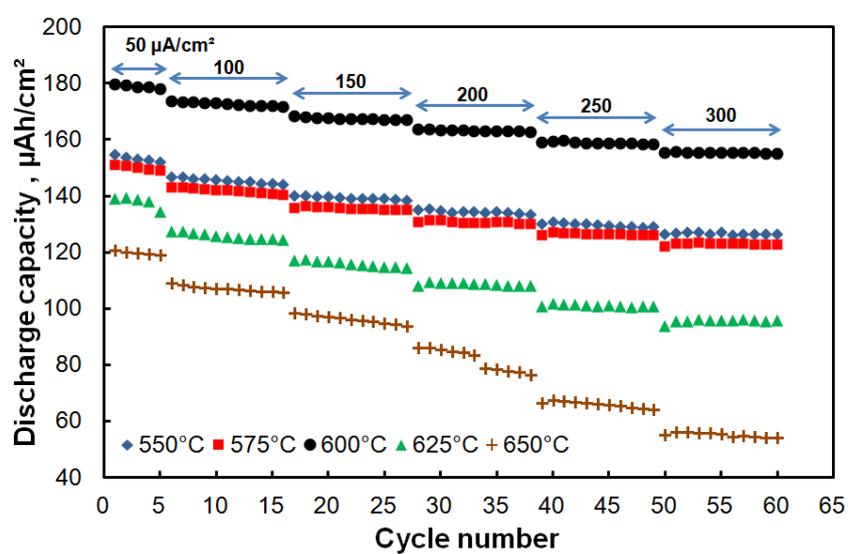
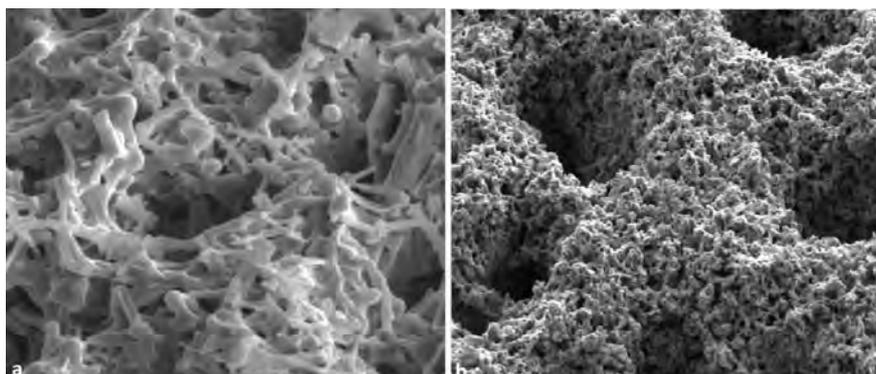


Figure 1 : Clichés MEB de LCO a) avant calcination, b) après calcination. Tests galvanostatiques à différents régimes et à différentes températures de calcination : 550°C, 575°C, 600 °C, 625°C et 650°C.

#### Références :

- (1) C. Chunhui, *FIU Electronic Theses and Dissertations*, 2532 (2016)
- (2) K. Chansaengsri, K. Onlaor, T. Thiwawong, and B. Tunhoo, *Applied Mechanics and Materials*, 848 (2016), 103.
- (3) C. H. Chen, E. M. Kelder, M. J. G. Jak, and J. Schoonman, *Solid State Ionics*, 86, (1996), 1301.

## Etude des interfaces $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$ dans les microbatteries tout-solide par GITT, EIS et XPS

Pierrick Morin<sup>a,c</sup>, Lucie Le Van-Jodin<sup>a</sup>, Anass Benayad<sup>b</sup>, Renaud Bouchet<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, LETI, 38000 Grenoble, France

<sup>b</sup> Univ. Grenoble Alpes, CEA, LITEN, 38000 Grenoble, France

<sup>c</sup> Univ. Grenoble Alpes, Univ. Savoie Mont Blanc, CNRS, Grenoble INP, LEPMI, 38000 Grenoble, France

Les microbatteries tout-solide sont des systèmes électrochimiques, d'épaisseur de quelques dizaines de micromètres, fonctionnant de la même manière que les accumulateurs au lithium conventionnels, dont les électrodes et l'électrolyte sont déposés sous vide par voie physique (pulvérisation ou évaporation). De manière générale, le Li métallique et le  $\text{LiCoO}_2$  sont utilisés comme matériaux d'électrodes tandis que le Phosphate de Lithium azoté communément appelé LiPON est utilisé comme électrolyte (1).

Afin d'améliorer les performances électrochimiques des microbatteries, il est nécessaire de réduire leur résistance interne. Alors que la résistance ionique de l'électrolyte a été longuement étudiée, la structure de l'interface entre l'électrolyte et le matériau d'électrode positive et sa résistance associée suscitent encore quelques questionnements (2).

Cette étude a donc été menée afin de comprendre les mécanismes électrochimiques opérant aux interfaces  $\text{LiPON}/\text{LiCoO}_2$  à différents états de charge de la batterie. En particulier nous avons étudié différents systèmes afin de différencier les phénomènes liés aux interfaces  $\text{LiPON}/\text{LiCoO}_2$  de ceux associés aux processus redox dans le cœur du matériau d'électrode. Pour ce faire, nous avons comparé par un couplage entre mesures électrochimiques et structurales les interfaces  $\text{LiCoO}_2/\text{électrolyte}$  liquide, et  $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}$  cyclées en milieu liquide ou en microbatterie tout-solide.

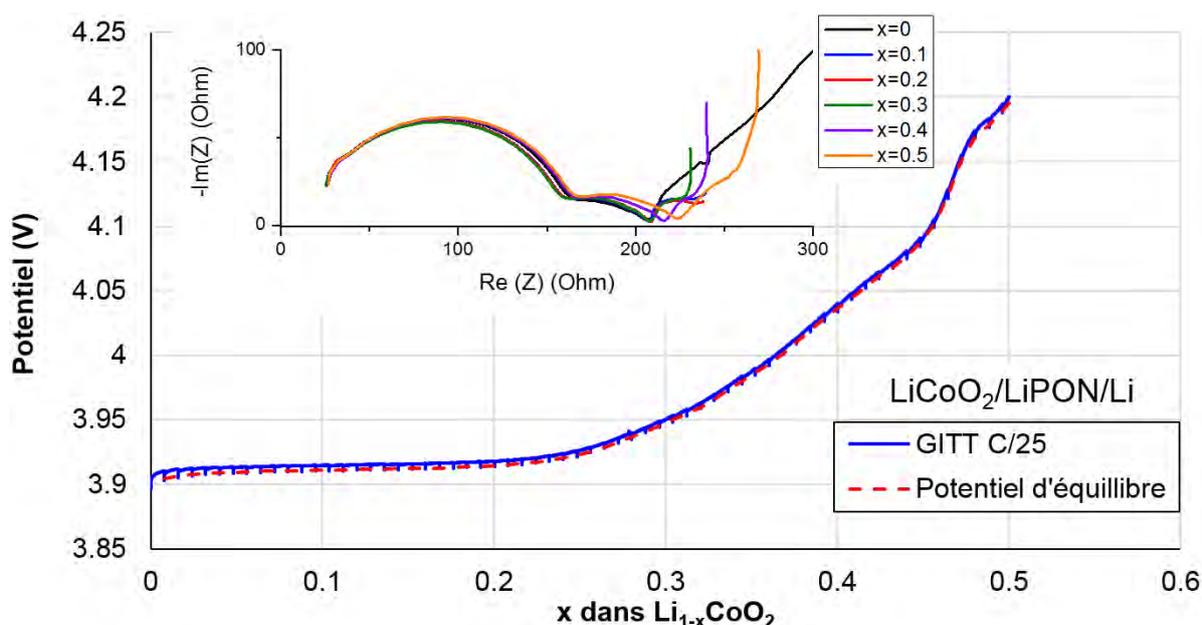


Figure 1: Courbe de charge GITT pour une microbatterie  $\text{LiCoO}_2/\text{LiPON}/\text{Li}$  tout solide et spectres EIS à différents états de charge.

Les analyses électrochimiques comme la spectroscopie d'impédance (EIS) et la titration intermittente galvanostatique (GITT) permettent notamment d'étudier les évolutions respectives de la résistance de transfert de charge à différents potentiels d'équilibre et du coefficient de diffusion des ions  $\text{Li}^+$  dans  $\text{LiCoO}_2$  en fonction du taux de charge de la batterie (figure 1) (3).

De plus, des profils en profondeur par spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) couplée avec une abrasion GCIB (Gas Cluster Ion Beam) ont été réalisés *post mortem*, et ont permis d'observer l'évolution de la composition et la structure électronique à travers les interfaces étudiées pour différents degrés d'intercalation du Lithium dans le matériau d'électrode (4). La sonde des pics de cœur  $\text{O}_{1s}$  associés au LiPON et  $\text{LiCoO}_2$  montrent une variation notable entre l'état déchargé ( $\text{LiCoO}_2$  à 3V) et l'état chargé ( $\text{Li}_{0.5}\text{CoO}_2$  à 4.2V) correspondant à la cohabitation de plusieurs phases cristallines (5). L'évolution des pics de cœur  $\text{Co}_{2p}$ ,  $\text{N}_{1s}$ ,  $\text{P}_{2p}$  et  $\text{Li}_{1s}$  associés au  $\text{LiCoO}_2$  et LiPON sera également discutée.

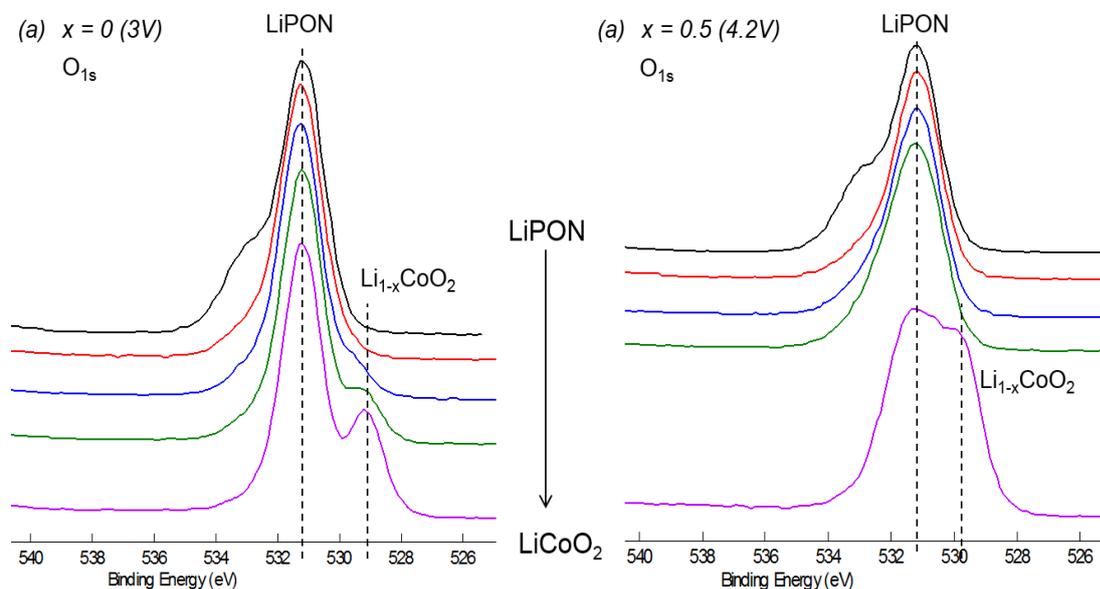


Figure 2: Profils XPS du pic de cœur  $\text{O}_{1s}$  réalisés par abrasion Ar-GCIB d'échantillons  $\text{Li}_{1-x}\text{CoO}_2/\text{LiPON}$  (100nm) pour  $x=0$  (a) et  $x=0.5$  (b).

La comparaison des résultats EIS et XPS obtenus avec les différents systèmes étudiés nous a permis ainsi d'isoler et de comprendre en partie l'origine de la résistance d'interface entre les couches de LiPON et  $\text{LiCoO}_2$ , et de suivre son évolution tout au long du fonctionnement de la batterie.

#### Références:

- (1) J.F.M. Oudenhoven, L. Baggetto, P.H.L. Notten, *Advanced Energy Materials* 1 (2011) 10.
- (2) R. Hausbrand, G Cherkashinin, H. Ehrenberg et al., *Materials Science and Engineering*, B192 (2015) 3.
- (3) S.D. Fabre, D. Guy-Bouyssou, P. Bouillon et al., *Journal of the Electrochemical Society*, 159 (2012) A104.
- (4) L. Dahéron, R. Dedryvère, H. Martinez et al., *Chemistry of Materials*, 20 (2008) 583.
- (5) D.G. Kellerman, V.R. Galakhov, A.S. Semenova et al., *Phys. Solid States*, 48 (3006) 548.

## Caractérisation de microbatteries “Lithium-Free” tout solide par spectroscopie d'impédance électrochimique couplée à la spectrométrie photoélectronique X

Franck Ferreira Gomes<sup>a,b</sup>, Delphine Guy-Bouyssou<sup>a</sup>, Sylvain Franger<sup>b</sup>, Hervé Martinez<sup>c</sup>

<sup>a</sup> ST Microelectronics, 10 rue Thalès de Milet CS 97155, 37071, Tours, France

<sup>b</sup> Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, (UMR CNRS-UPS 8182),  
Université Paris Sud, 15 av. Georges Clemenceau, Orsay F-91405 Cedex, France

<sup>c</sup> IPREM-ECP CNRS UMR 5254, Université de Pau, 2 av. Pierre Angot, 64053 Pau Cedex 9, France

Depuis plusieurs décennies, la miniaturisation des systèmes électriques nomades oblige le monde du stockage de l'énergie à évoluer pour se réinventer. En effet, la conception d'appareils de plus en plus petits et énergivores entraîne des difficultés pour les batteries conventionnelles à intégrer ces nouveaux objets : incompatibilité d'intégration due à leur dimensionnement, durée de vie et cyclabilité limitées, risque d'inflammation, risque de fuite de l'électrolyte liquide. Face à ces inconvénients, les microbatteries « lithium-free » tout solide présentent un avantage considérable répondant aux demandes des industriels, tout en résistant aux procédés de brasage utilisé en microélectronique pour l'intégration de microcomposants <sup>(1)</sup>. Plus fins, plus flexibles, possédant des aspects sécuritaires par l'absence d'électrolyte liquide et d'électrode au lithium métallique, ces micro-dispositifs peuvent être intégrés dans diverses applications comme les montres connectées, les cartes bleues sécurisées, les puces d'identification radio fréquences, ou encore les systèmes d'autofocus dans des lentilles de contact pour le domaine médical. Cependant, ce type de microbatterie reste encore peu connu

Les microbatteries Li-Free sont constituées d'un collecteur de courant en platine, d'une électrode positive de LiCoO<sub>2</sub>, d'un électrolyte solide vitreux de LiPON et d'un collecteur de courant en cuivre. Le lithium, contenu dans le matériau d'insertion à l'électrode positive, vient se déposer électrochimiquement à l'interface LiPON/Cu lors de la première charge, formant ainsi l'électrode négative et rendant la batterie fonctionnelle. Cependant, cette technologie reste encore peu comprise et par conséquent, mal maîtrisée, bien qu'offrant de nombreux avantages du point de vue fabrication et implémentation.

La conception de ces microbatteries sous forme de couches minces rend difficile la caractérisation individuelle des éléments après cyclage. L'analyse de la surface par spectrométrie photoélectronique X (XPS) et par spectroscopie d'électrons Auger (AES) permet cependant de connaître la composition chimique de la surface de ces batteries. Couplé à la spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), ces techniques permettent de répondre aux interrogations sur les Li-Free et notamment de comprendre le fonctionnement et le vieillissement de celles-ci et ainsi de mieux maîtriser leur fabrication. Cette étude se concentre sur la caractérisation non-destructive de microbatteries lithium-free à l'aide de la spectroscopie d'impédance électrochimique couplée à l'XPS et l'AES, et met en avant les mécanismes nécessaires à une bonne tenue en cyclage, établis lors des premières charges/décharges de la batterie.

Grâce à ce protocole de mise en forme<sup>(2)</sup>, les microbatteries Li-Free présentent désormais des caractéristiques de durée de vie et de capacité proche des microbatteries au lithium métallique.

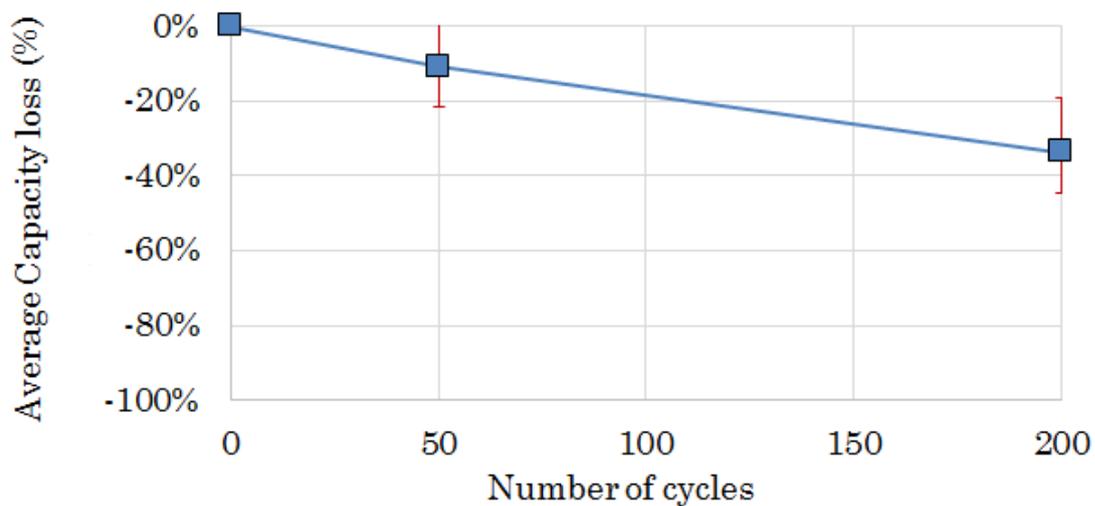


Figure 1 : Dérive de capacité in situ en fonction du nombre de cycles à 60°C de microbatteries Li-Free.

**Références :**

- (1) B.J. Neudecker, N.J. Dudney, J.B. Bates, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (2000) p.517
- (2) S. Larfaillou, D. Guy-Bouyssou. *U.S. Patent 2015325878* (2015)

## Développement de couches minces Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> par pulvérisation cathodique pour des applications à haute densité d'énergie

Cassandra Arico<sup>a,b</sup>, Saliha Ouendi<sup>a</sup>, Florent Blanchard<sup>c</sup>, Pascal Roussel<sup>c</sup>, Pierre-Louis Taberna<sup>b</sup>, Patrice Simon<sup>b</sup>, Christophe Lethien<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies, Université de Lille, CNRS, Centrale Lille, ISEN, Université de Valenciennes, UMR 8520 - IEMN, F-59000 Lille, France

<sup>b</sup> Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT), CNRS UMR 5085 – Université Paul Sabatier, 118 route de Narbonne, 31062 Toulouse, France

<sup>c</sup> Unité de Catalyse et de Chimie du Solide (UCCS), Université de Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Université d'Artois, UMR 8181 – UCCS, F-59000 Lille, France

Le développement croissant d'applications nomades et multifonctionnelles, telles que les dispositifs biomédicaux, électroniques et les objets connectés, nécessite l'élaboration de nouveaux dispositifs de stockage électrochimique de l'énergie performants, miniatures et compacts, pouvant être assemblés directement sur une puce électronique [1,2]. Des microbatteries (MB) à ions lithium et des microscondensateurs (MSC) peuvent assurer, grâce à leur complémentarité, l'autonomie énergétique de ces objets connectés miniaturisés. Un MSC est par définition composé de deux électrodes capacitatives. La mise au point de ses électrodes en technologie « couche mince » est aisément transposable aux procédés utilisés dans l'industrie microélectronique et répond aux besoins en termes de puissance, de durée de vie et d'autonomie. A titre d'exemple, des MSC constitués d'électrodes capacitatives de type carbone poreux dérivé de carbure métallique (CDC) [1] ou carbone activé [1] ont été développés ces dernières années mais présentent des limitations en densité d'énergie. Ainsi, le développement de microdispositifs asymétriques ou hybrides représente une innovation majeure pour remplacer la configuration symétrique à base d'électrodes de CDC. Ces microdispositifs sont obtenus en associant une électrode capacitive de carbone avec une électrode de matériaux pseudocapacitifs ou faradiques. Des matériaux tels que RuO<sub>2</sub> et MnO<sub>2</sub>, faisant intervenir en milieu aqueux des réactions d'oxydoréduction rapides de surface, ont notamment été étudiés pour des dispositifs macroscopiques [3,4] et miniaturisés [5-7].

Récemment, le pentoxyde de niobium (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) [8,9] a suscité un grand intérêt dans le stockage électrochimique de l'énergie de par son comportement « pseudocapacitif » en milieu organique et son mécanisme de stockage de charges. Bruce Dunn *et al.* [8] ont démontré un mécanisme de pseudo-intercalation rapide des ions Lithium dans des électrodes massives de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (40 μm). Ce matériau possède plusieurs polymorphes dont les plus répandues sont les phases cristallines pseudo-hexagonale (TT-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) et orthorhombique (T-Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>). Elles sont obtenues à partir du composé amorphe par des traitements thermiques adéquats. Dans le cadre de cette étude, nous avons synthétisé le matériau Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> en couche mince par pulvérisation cathodique en atmosphère réactive (Ar/O<sub>2</sub>) à partir d'une cible de niobium métallique. Cette technique de dépôt permet non seulement de s'affranchir des paramètres additionnels intervenant dans la formation d'électrode massive (agent conducteur / liant) mais également d'étudier les propriétés intrinsèques des matériaux. Après pulvérisation cathodique, la couche déposée est amorphe ; un recuit de cristallisation est donc nécessaire pour former les canaux de diffusion favorables au transport des ions Lithium vers les sites actifs. L'objet de cette étude a pour but de comprendre l'influence de la morphologie et de la conductivité

électronique du  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  en couche mince sur les propriétés électrochimiques de ce composé d'intercalation.

Dans un premier temps, nous avons étudié le polymorphisme du  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  par diffraction des rayons X et déterminer la température de recuit appropriée. La relation entre la structure cristalline de la couche mince et les propriétés électrochimiques a démontré, pour le polymorphe T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , les meilleures capacités à des régimes de charge/décharge rapides. Par la suite, l'influence des paramètres de dépôt (pression, température, temps) sur les propriétés intrinsèques du T- $\text{Nb}_2\text{O}_5$  a été investiguée afin de comprendre l'effet de la porosité/densité des couches sur les performances électrochimiques.

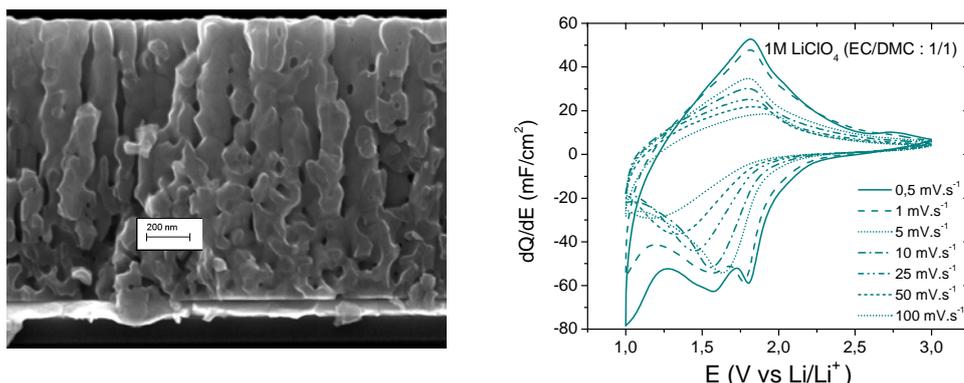


Figure 1 : Morphologie (vue au microscope électronique à balayage en coupe) de la couche mince de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  après recuit (à gauche) ; Voltampérométrie cyclique de la couche mince de  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (à droite). Les caractérisations électrochimiques (entre 1 et 3 V vs  $\text{Li/Li}^+$ ) ont été réalisées en boîte à gants sous atmosphère contrôlée en milieu organique 1M  $\text{LiClO}_4$  dans EC/DMC (1/1) à des vitesses comprises entre 0,5 et 100  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

## Références

- [1] P. Huang, C. Lethien, S. Pinaud, K. Brousse, R. Laloo, V. Turq, M. Respaud, A. Demortiere, B. Daffos, P. L. Taberna, B. Chaudret, Y. Gogotsi, P. Simon, *Science* 2016, 351, 691
- [2] D. Pech, M. Brunet, H. Durou, P. Huang, V. Mochalin, Y. Gogotsi, P-L. Taberna, P. Simon, *Nat. Nanotechnol.* 2010, 5, 651
- [3] S. Ardizzzone, G. Fregonara, S. Trasatti, *Electrochim. Acta* 1990, 35, 263
- [4] M. Toupin, T. Brousse, D. Bélanger, *Chem. Mater.* 2004, 16, 3184
- [5] A. Ferris, S. Garbarino, D. Guay, D. Pech, *Adv. Mater.* 2015, 27, 6625
- [6] E. Eustache, C. Douard, R. Retoux, C. Lethien, T. Brousse, *Adv. Energy Mater.* 2015, 5, 3
- [7] E. Eustache, C. Douard, A. Demortière, V. De Andrade, M. Brachet, J. Le Bideau, T. Brousse, C. Lethien, *Adv. Mater. Technol.* 2017, 2, 1700126
- [8] V. Augustyn, J. Come, M. A. Lowe, J. W. Kim, P.-L. Taberna, S. H. Tolbert, H. D. Abruña, P. Simon, B. Dunn, *Nat. Mater.* 2013, 12, 518
- [9] C-H. Lai, D. Ashby, M. Moz, Y. Gogotsi, L. Pilon, *Langmuir* 2017, 33, 9407

## Electrode/ Electrolyte interface control by vacuum processes

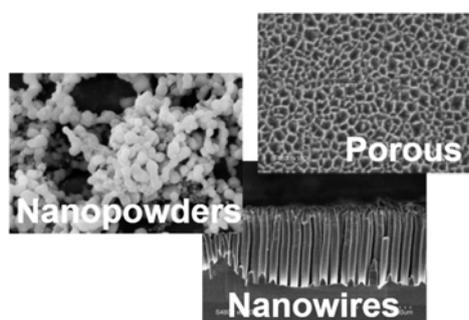
Aude Roland<sup>a,b</sup>, Laure Monconduit<sup>a</sup>, Nicolas Louvain<sup>a</sup>, Stéphanie Roualdes<sup>b</sup>,  
Mikhael Bechelany<sup>b</sup>, Frédérique Cunin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut Charles Gerhardt de Montpellier – UMR 5253 CNRS  
Université de Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34090 Montpellier

<sup>b</sup> Institut Européen des membranes  
Université de Montpellier, Place Eugène Bataillon, 34090 Montpellier

Silicon is one of the most attractive candidate material for next-generation LIB anodes. Indeed, silicon is working at low potential (370 mV vs Li<sup>+</sup>/Li (1)), it exhibits high gravimetric (3579 mAh.g<sup>-1</sup>) and volumetric capacities (2190 mAh.cm<sup>-3</sup>) considering the formation of Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> at the end of discharge (2). It is also the second most abundant element on earth and it is nontoxic. However, despite remarkable advantages, silicon shows limiting intrinsic properties as low conductivity (10<sup>-3</sup>S.cm<sup>-1</sup>) (3) and Li diffusion coefficient. Moreover, the Li insertion/extraction induces a large volume change causing material pulverization which leads to electrical isolations. Simultaneously, as fresh surfaces are continuously exposed to the electrolyte, a large consumption of lithium occurs at the electrolyte/electrode interface to form the solid electrolyte interface (SEI). This mechanism results in a rapid capacity fade of the batteries with silicon based anodes. In order to overcome these difficulties and improve the cyclability, as well as the capacity performances, a multi-scaled material elaboration strategy has been set.

The lack of ionic conductivity and the material pulverization should be overcome by the nanostructuring (4)(5) of the silicon. The size reduction indeed offers shorter Li diffusion pathways but also decreases the structural stress due to the volume changes. Both mechanical (6) and electronic conducting properties of silicon should also be highly improved by adding a nitrogen-doped porous graphitic carbon layer (NPC) at the silicon surface. Finally, in order to prevent Li consumption in the SEI formation, the electrode surface should be protected by plasma enhanced chemical vapor deposition (PECVD) of an ionic conducting polymer.

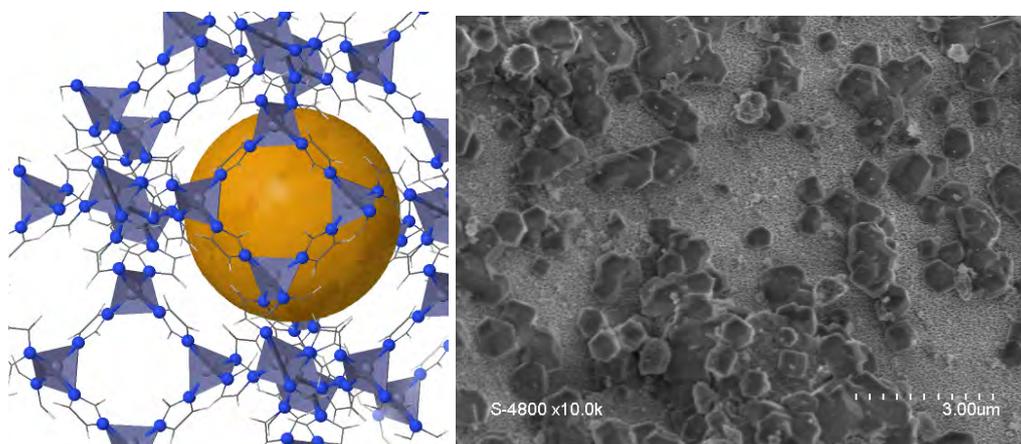


In this study, we are comparing the cycling behavior of different nanostructured silicon such as nanoparticles (SiNPs <100 nm), nanowires (pSiNWs) and porous nanoparticles (nSiPs) in order to get a better understanding of the lithiation/delithiation impact with respect to the initial silicon structure. The commercial SiNPs were purchased from Nanomaker, which is a french company involved in the current project. The pSiNWs were prepared by gold-assisted chemical

etching combined with nanosphere lithography (7) which involves the deposition of polystyrene nanospheres (1µm diameter) monolayer on top of a p-type wafer by dip coating. This polystyrene spheres creates a protection mask against HF/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> reactant where the unprotected area dissolves in the reactant. In our method gold is used as a catalyser for the wafer dissolution and it is deposited by physical vapor deposition. nSips were prepared by electrochemical etching of crystalline n-doped silicon, lifting up the porous membrane and fracturing the membrane into particles by ultrasonication. The electrochemical performances

of the different nanostructured materials were evaluated with battery cycling tests, impedance tests and surface characterizations such as XPS or IR. For SiNPs and nSiPs electrochemical tests have been carried out by preparing a composite electrode. The electrodes consists of the nanostructured silicon as active material, carbon black as conductive agent and carboxymethyl cellulose as binder. The mixture is then homogenized with water as a solvent and the obtained slurry is deposited on a copper foil using doctor blade to controle the thickness. Different mixture compositions and solvents pH were tried to overcome the silicon dispersion difficulties. The film is then tested in half cell [0.01-1.5V Li<sup>+</sup>/Li] using LiPF<sub>6</sub> 1M EC:PC:3DMC as electrolyte. For SiNWs the etched Silicon wafer is directly used as the electrode in the coin cell assembly.

First tests concerning the NPC coating were carried out. The synthesis involves atomic layer deposition (ALD) of zinc oxide (ZnO) and its subsequent solvothermal conversion in imidazole to zeolitic imidazolate framework (ZIF-8) followed by its carbonization under controlled atmosphere. (8) ALD is well known to produce very thin and continuous layers even in very porous materials. The morphology of the deposited layers has been characterized by SEM, XRD/EDX.



*Figure 2: Structure and SEM image of ZIF-8*

#### References :

- (1) H. J. Jung, M. Park, Y. G. Yoon, G. B. Kim, S. K. Joo, J. Power Sources 2003, 115, 346
- (2) S. D. Beattie et al. / Journal of Power Sources 302 (2016) 426-430
- (3) Glaize, C., & Genies, S. (2013). Lithium batteries and other electrochemical storage systems. John Wiley & Sons.
- (4) H. Zhao, W. Yuan, G. Liu, Nano Today 2015, 10, 193–212
- (5) Su, Xin, et al. "Silicon based nanomaterials for lithium ion batteries: a review." Advanced Energy Materials 4.1 (2014).
- (6) Memarzadeh Lotfabad, E.; Kalisvaart, P.; Cui, K.; Kohandehghan, A.; Kupsta, M.; Olsen, B.; Mitlin, D., ALD TiO<sub>2</sub> coated silicon nanowires for lithium ion battery anodes with enhanced cycling stability and coulombic efficiency. Phys. Chem. Chem. Phys. 2013, 15 (32), 13646-57
- (7) Mikha Mikhael, B. et al. New silicon architectures by gold-assisted chemical etching. ACS Appl. Mater. Interfaces 3, 3866–3873 (2011).
- (8) Stassen, Ivo, et al. "Chemical vapour deposition of zeolitic imidazolate framework thin films." Nature materials 15.3 (2016): 304-310.

## Simulations multiphasiques de l'intercalation du lithium dans le graphite

Marion Chandesris<sup>a,b</sup>, Damien Caliste<sup>a,c</sup>, Didier Jamet<sup>a,b</sup>, Pascal Pochet<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> Univ. Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France

<sup>b</sup> Laboratoire de modélisation et suivi des performances, CEA, Liten, DEHT, 38054 Grenoble, France

<sup>c</sup> Laboratory of Atomistic simulation, L\_Sim, CEA, INAC, 38054 Grenoble, France

De nombreux matériaux d'intercalation possèdent une structure lamellaire permettant l'établissement de plusieurs phases ou « stages » au cours de la lithiation. Si ces structures sont bien caractérisées à l'équilibre, les cinétiques d'intercalation et de transport sont encore mal comprises loin de l'équilibre. Dans ces travaux, nous nous intéressons à l'intercalation du lithium dans le graphite. Le lithium s'intercale entre les plans de graphène en formant des structures alternant des couches remplies séparées de couches vides. On parle de stage «  $i$  » quand une couche est remplie toutes les «  $i$  » couches. Ainsi, l'intercalation du lithium dans le graphite s'effectue selon une séquence de différents stages : le stage dilué 1', le stage 4, le stage 3, le stage 2 et enfin le stage 1 (voir Figure 1a). Le stage dilué 1' fait référence au début de la lithiation pour lequel peu de lithium est inséré et pour lequel on n'observe pas d'organisation interne [1]. Si cette représentation est pertinente d'un point de vue thermodynamique, elle ne permet pas de comprendre les transitions entre stages. Pour cela, il faut considérer le modèle de Daumas et Herold [2] où le lithium forme des domaines au sein de chaque couche, en maintenant localement la structure en stage. Dans cette représentation la transition entre stage peut alors s'effectuer via l'échange de domaines à l'intérieur d'une même couche (voir figure 1b). La pertinence d'une prise en compte de cette structuration en domaines a été récemment validée par des simulations combinant *ab-initio* et Monte-Carlo cinétique [3] pour le passage du stage 3 au stage 2.

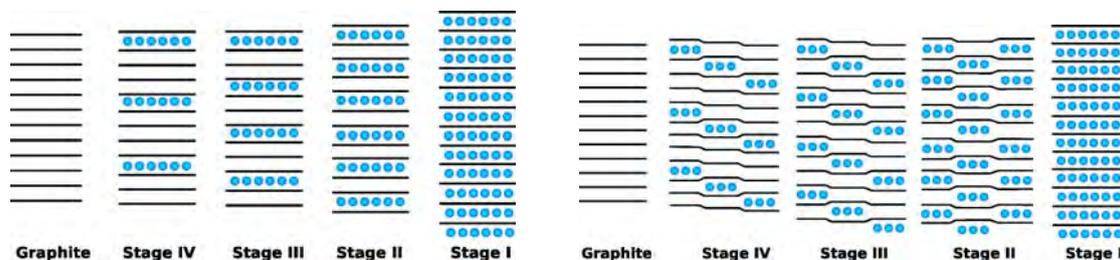


Figure 1 : Stages d'insertion du lithium dans le graphite. Les lignes noires représentent les plans de graphène et les cercles bleu, le lithium intercalé. A gauche le modèle standard et à droite, le modèle en domaine proposé par Daumas et Herold

Plus récemment, en s'appuyant sur un modèle diphasique de type Cahn-Hilliard et sur un modèle à deux couches, l'équipe de Bazant [4, 5] a réussi à simuler les transitions successives entre stage dilué, stage 2 et stage 1 et ainsi à rendre compte d'une partie de cette dynamique de transition entre stages, qui passe par la formation de domaines.

Dans ce travail, nous avons souhaité ajouter la transition stage 2/stage 3, déjà étudiée par Monte-Carlo en intercalation [3]. Pour cela, nous devons considérer un modèle à 6 couches. Au sein de chaque couche  $i$ , l'équation de Cahn-Hilliard est utilisée pour décrire l'évolution spatio-temporelle du taux de remplissage local de la couche. L'énergie libre totale du système,

dont va dériver l'expression du potentiel chimique de chaque couche, est la somme des énergies libres intra-couche de chaque couche et d'une énergie d'interaction inter-couche.

Le modèle d'énergie libre intra-couche choisi est le modèle classique de « gaz sur réseau », qui permet de considérer une séparation de phase au sein de la couche:

$$F^0(c) = c \max \left[ RT(c \ln c + (1-c) \ln(1-c)) + \Omega_{23}c(1-c) + \mu_{\text{eq}}c \right]$$

Dans cette expression, la première contribution correspond à une énergie de mélange, la seconde à une énergie d'interaction entre région remplie et région vide au sein de la couche et enfin la dernière contribution linéaire permet de fixer la valeur du potentiel chimique lorsque les deux phases sont à l'équilibre. Nous avons alors développé un modèle d'énergie libre d'interaction inter-couche, qui inclut deux termes. Le premier terme au premier voisin est un terme répulsif lorsque les atomes de lithium sont insérés en vis-à-vis dans des couches adjacentes. Ce terme, proposé dans [4] favorise la formation des domaines du stage 2. Nous y avons ajouté un second terme au deuxième voisin qui nous a permis de capturer les transitions stage 3/stage2 à la fois en intercalation et en dé-intercalation.

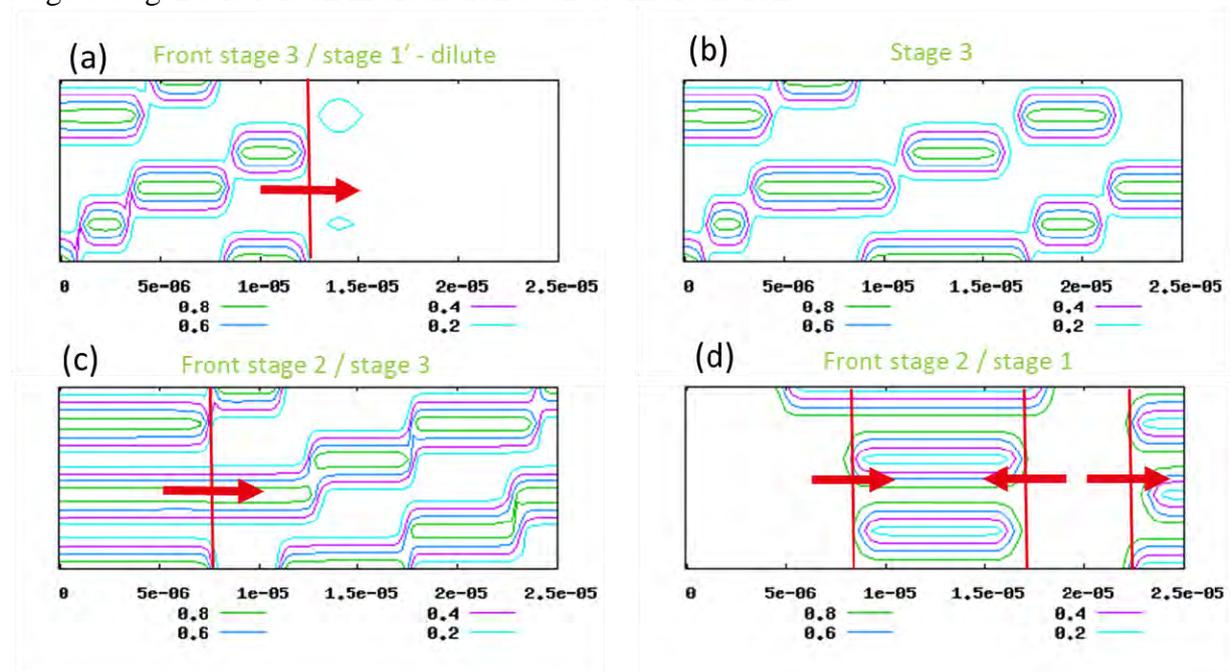


Figure 2 : Simulations de l'intercalation du lithium dans une particule de graphite de 25µm. Isocontours du taux de remplissage des 6 couches considérées à 4 temps successifs au cours de l'intercalation, visualisation des différents stages ainsi que des fronts entre stages.

Nous disposons ainsi d'un modèle permettant de couvrir toute la gamme de concentration (stage 1' à stage 1) et de simuler les cinétiques d'intercalation et de dé-intercalation sur un ordinateur de bureau.

- [1] Dahn, J.R., *Phys. Rev. B* 44 (1991) 9170
- [2] Daumas, N. Herold, A., *Comptes rendus de l'Académie des Sciences de Paris* 268 (1969) 373
- [3] S Krishnan *et al.*, *Applied Physics Letters* 103 (2013), 251904
- [4] Guo, Y. *et al.*, *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016) 2151
- [5] Smith, R. B. *et al.*, *J. Phys. Chem. C*, 121 (2017) 12505

## Vers la compréhension des mécanismes régissant l'intercalation de métaux dans le graphite en milieu sels fondus

Sébastien Cahen<sup>a</sup>, Mélissa Fauchard<sup>a</sup>, Pascal Berger<sup>b</sup>, Philippe Lagrange<sup>a</sup>, Gianrico Lamura<sup>c</sup>, Claire Hérold<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut Jean Lamour - UMR 7198 CNRS-Université de Lorraine

<sup>a</sup> Faculté des Sciences et Technologies, B.P. 70239, 54506 Vandœuvre-lès-Nancy Cedex

<sup>b</sup> NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif sur Yvette Cedex, France.

<sup>c</sup> CNR-SPIN, Corso Perrone 24, 16152 Genova, Italy.

Les composés d'intercalation du graphite (CIG) sont des matériaux à la base de la technologie Li-ion. La compréhension des mécanismes d'intercalation d'ions autres que  $\text{Li}^+$  reste d'intérêt majeur, notamment dans le cadre du développement de nouveaux dispositifs de stockage de l'énergie où le lithium serait remplacé par un autre élément susceptible d'échanger plus d'un électron. Par ailleurs, les composés graphite-métal sont des systèmes parents des matériaux de basse dimensionnalité graphène-métal présentant des propriétés magnétiques et de transport remarquables. A ce titre, le développement de nouvelles méthodes de synthèse destinées à réaliser la préparation de CIG originaux et d'intérêt constitue un champ d'investigation important. En s'inspirant des travaux de Hagiwara *et al.* (1), la présente étude vise à détailler l'utilisation, en tant que milieu réactionnel, d'un sel eutectique fondu  $\text{LiCl-KCl}$  dans lequel sont dissous différents métaux destinés à être insérés dans le graphite. Les essais d'intercalation sont réalisés pour des durées de quelques minutes à plusieurs jours et à des températures variant entre 400 à 450°C. Les composés obtenus sont caractérisés par diffraction des rayons X et analyse par faisceau d'ions. Leurs propriétés magnétiques ont été étudiées dans le cas du système graphite-europium.

L'action des alcalins les plus légers (Li, Na, K) dissous dans l'eutectique fondu a systématiquement conduit à l'obtention de composés d'intercalation binaires graphite-lithium de stade variable. De tels résultats s'expliquent grâce aux valeurs des potentiels standards des couples  $\text{A}^+/\text{A}$  dans le milieu fondu (2), qui justifient la réduction du chlorure de lithium par le métal alcalin dissous. Le lithium métallique dissous alors présent s'intercale finalement entre les feuillets de graphène avec une cinétique variable selon le système considéré.

Avec le magnésium et les alcalino-terreux dissous dans le milieu fondu, différents cas de figure ont été observés. L'ajout de magnésium au milieu fondu ne modifie en rien la réactivité de celui-ci, ce qui conduit après l'essai à un échantillon de graphite resté vierge. En revanche, dans le cas du calcium, du strontium ou du baryum, l'intercalation de l'élément alcalino-terreux est systématiquement observée. En particulier, cette méthode a permis la synthèse d'un composé  $\text{SrC}_6$  inséré à cœur, un résultat qui n'avait jamais été obtenu jusqu'à présent, puisque l'intercalation du strontium n'avait été réalisée jusqu'ici que de façon superficielle par la technique solide-vapeur. Ce résultat est prometteur quant à l'efficacité de la méthode de synthèse mise en jeu. Il s'explique par une activité chimique du métal dissous dans le milieu fondu très largement supérieure à celle de la vapeur de métal.

Pour les lanthanoïdes, les essais d'intercalation par cette méthode ont porté sur le

samarium, l'euporium et l'ytterbium (éléments susceptibles de stabiliser un état divalent). La présence d'espèces  $\text{Ln}^{+II}$  a pour l'instant été mise en évidence par diffraction des rayons X, avec l'observation de complexes  $\text{KLn}_2\text{Cl}_5$ . L'étude préliminaire par calorimétrie différentielle autorise la corrélation entre le comportement thermique des complexes et l'aptitude des lanthanoïdes à s'intercaler dans le graphite par le biais de ce milieu réactionnel. Concernant les réactions d'intercalation, le résultat le plus satisfaisant a pour le moment été obtenu dans le cas du système  $\text{LiCl-KCl/Eu}$ . Le mécanisme de formation du composé  $\text{EuC}_6$  a été établi par diffraction des rayons X *ex situ* (Figure 1). La composition chimique et la remarquable homogénéité des échantillons préparés a été mise en évidence par analyse par faisceau d'ions (Figure 2), et le comportement magnétique de  $\text{EuC}_6$  a fait l'objet de différentes mesures physiques (aimantation en fonction du champ ou de la température).

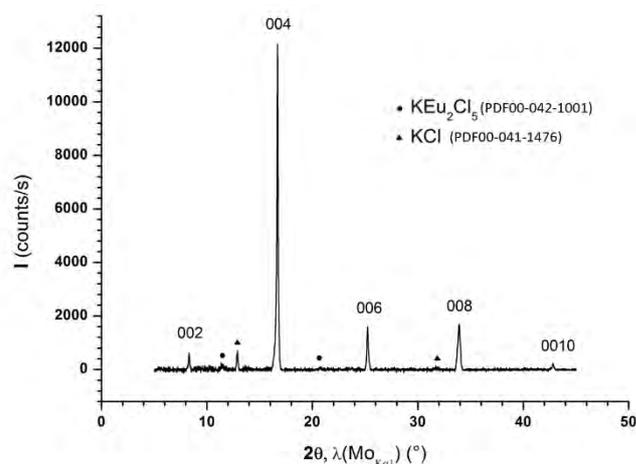


Figure 1 : Diffractogramme 00l du composé de 1<sup>er</sup> stade  $\text{EuC}_6$  ( $\lambda_{\text{MoK}\alpha 1} = 0,709 \text{ \AA}$ ).

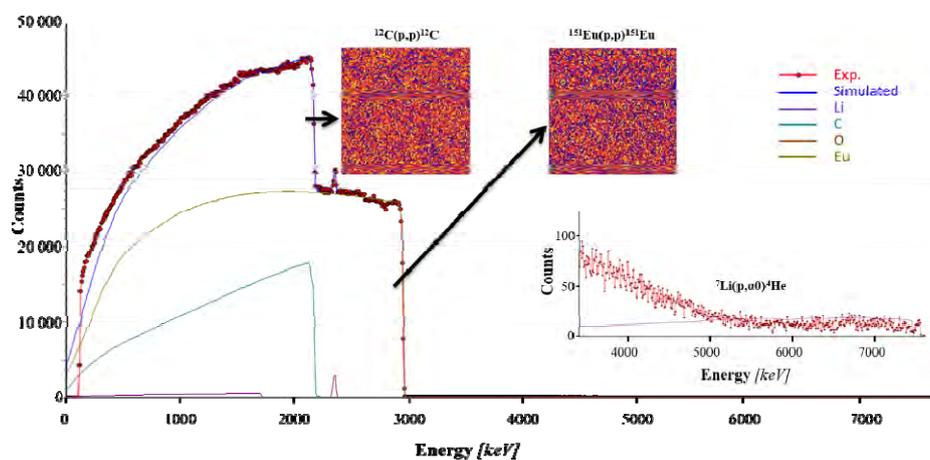


Figure 2 : Spectre RBS/NRA expérimental du composé  $\text{EuC}_6$  et simulation associée.

Ces résultats encourageants nous conduisent à poursuivre des efforts soutenus destinés à tester les possibilités d'intercalation par cette voie de différents métaux (notamment le samarium, le thulium et l'ytterbium). Toutefois, l'utilisation d'une assistance électrochimique reste à envisager car elle pourrait s'avérer décisive pour réaliser l'insertion des éléments les plus récalcitrants (magnésium par exemple).

#### Références :

- (1) R. Hagiwara, M. Ito, Y. Ito. *Carbon* 34(12) (1996) 1591.
- (2) A. J. Bard, *Encyclopedia of electrochemistry of the elements*, 10 (1976) 11.

## Caractérisation électrochimique de cathodes à haut potentiel pour les batteries tout-solide à base de soufre

Laura Höltzchi<sup>a</sup>, Christian Jordy<sup>b</sup>, Claire Villevieille<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Battery Materials, Paul Scherrer Institut,

<sup>a</sup> CH-5232 Villigen PSI – Suisse

<sup>b</sup> SAFT, Direction de la Recherche,

<sup>b</sup> 111 Boulevard Alfred Daney, 33000 Bordeaux – France

Les batteries tout-solide attirent de plus en plus l'attention en raison de leur plus grande sécurité d'utilisation provenant du remplacement de l'électrolyte liquide utilisé dans les batteries conventionnelles. Les batteries tout-solide à base d'électrolytes inorganiques possèdent l'avantage de ne contenir aucune matière inflammable. Ainsi en cas d'emballage thermique, il n'y a pas de risque d'explosion ni d'émanation de gaz toxiques. Jusqu'à ce jour, les électrolytes inorganiques à base de sulfures présentent les conductivités ioniques les plus prometteuses car ils peuvent atteindre des conductivités ioniques de l'ordre de 1 à 25 mS/cm [1]. De plus, ils sont relativement faciles à fabriquer comparés aux composés à base d'oxydes (type garnet/perovskite) [2]. Néanmoins, la fenêtre de potentiel électrochimique de ces conducteurs ioniques reste un facteur limitant dans le développement de ces batteries. En effet, la réactivité des électrolytes solides avec des matériaux d'électrode positive pose problème à haut potentiel à cause des dégradations qui s'y produisent [3].

Différents matériaux d'électrodes positives à haut potentiel tels que LCO ( $\text{LiCoO}_2$ ), NMC111 ( $\text{LiNi}_{0.33}\text{Mn}_{0.33}\text{Co}_{0.33}\text{O}_2$ ) et NCA ( $\text{LiNi}_{0.80}\text{Co}_{0.15}\text{Al}_{0.05}\text{O}_2$ ) ont été testés en demi-cellule avec l'électrolyte  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  et une contre électrode à base d'un alliage indium-lithium. Comme on peut le voir sur la Figure 1, le matériau de type NMC111 (courbe bleue sans coating) voit sa capacité diminuer au cours des cycles et sa polarisation augmenter. Ceci indique qu'au cours du cyclage, il y a une augmentation de la résistance vraisemblablement à l'interface cathode/électrolyte. La même expérience avec le NMC111 recouvert d'un coating de  $\text{LiNbO}_3$  montre que l'on peut améliorer les propriétés électrochimiques (diminution de la polarisation et augmentation de la capacité) et la stabilité en cyclage [4] [5].

Par ailleurs, la composition de l'électrode composite (mélange de matériaux actifs et d'électrolyte solide) joue un rôle majeur sur les performances électrochimiques délivrées par le matériau actif. En variant le ratio entre l'électrolyte solide et le matériau actif, il est possible d'optimiser le contact entre les deux, diminuant ainsi la polarisation (i.e. la résistance interne du système). La Figure 2 illustre l'impact de l'ingénierie de l'électrode sur les performances électrochimiques. L'électrode composée de 70% en masse de LCO et 30% en masse de  $\text{Li}_3\text{PS}_4$  délivre la meilleure capacité en charge et en décharge durant le premier cycle et la meilleure cyclabilité.

Finalement, cette présentation montrera qu'il est possible de fabriquer des batteries tout-solide à haute performance en modifiant l'interface électrode-électrolyte et en optimisant l'ingénierie de l'électrode.

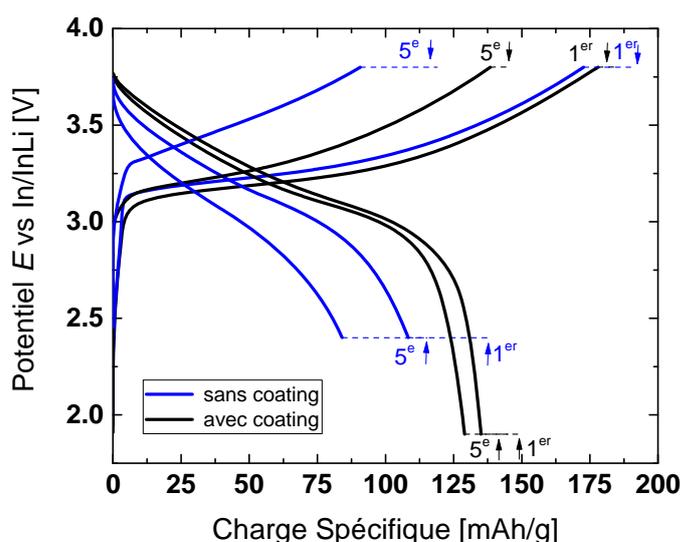


Figure 1 : 1<sup>er</sup> et 5<sup>e</sup> cycle galvanostatique (suivi d'un plateau potentiostatique) de charge/décharge d'une électrode composite NMC111:Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> (75:25 ; ratio massique) testée en demi-cellule avec une contre électrode composée d'un alliage indium-lithium. La vitesse de charge/décharge est imposée à C/10 à température ambiante.

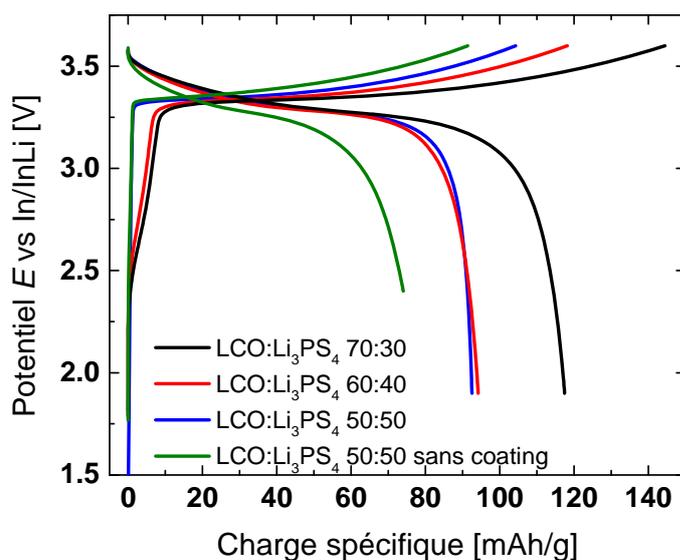


Figure 2 : 1<sup>er</sup> cycle de charge/décharge de 4 électrodes composites LCO:Li<sub>3</sub>PS<sub>4</sub> testées en demi-cellule avec une contre électrode composée d'un alliage indium-lithium. La vitesse de charge/décharge est imposée à C/10 à température ambiante.

#### Références :

- (1) Y. Kato, S. Hori, T. Saito, K. Suzuki, M. Hirayama, A. Mitsui, M. Yonemura, H. Iba, R. Kanno, *Nature Energy*, 1 (2016), 1.
- (2) A. Hayashi, A. Sakuda, M. Tatsumisago, *Front. Energy Res.*, 4 (2016), 1.
- (3) W. Richards, L. Miara, Y. Wang, J. Kim, G. Ceder, *Chem. Mater.*, 28 (2016), 266.
- (4) W. Zhang et al., *ACS Appl. Mater. Interfaces.*, 9 (2017), 17835.
- (5) A. Sakuda, T. Takeuchi, H. Kobayashi, *Solid State Ionics*, 285 (2016), 112.

## Nanostructures Si/TiO<sub>2</sub> pour électrode négative de batterie Li-Ion : Synthèse et caractérisation

Abirdu Woreka Nemaga<sup>\*a, b</sup>, Jérémy Mallet<sup>\*a</sup>, Claude Guéry<sup>\*b</sup>, Jean Michel<sup>a</sup>, Michaël Molinari<sup>a</sup>, and Mathieu Morcrette<sup>\* b</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Recherche en Nanosciences, LRN EA4682, Université de Reims Champagne-Ardenne, Campus Moulin de la Housse, BP 1039, 51687 Reims Cedex, France

<sup>b</sup>Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides, LRCS, UMR CNRS 7314, Université de Picardie Jules Verne, 33 Rue Saint-Leu, 80039 Amiens Cedex, France

<sup>\*</sup>Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR3459, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex, France

Le développement de batteries Li-ion à forte densité d'énergie nécessite des matériaux d'électrode à forte capacité tout en développant une bonne tenue en capacité.

Le silicium (capacité théorique de 3579 mAh/g pour Li<sub>15</sub>Si<sub>4</sub> et un bas potentiel de lithiation/délithiation de 0.4V vs. Li) est dans ce contexte un matériau d'électrode négative prometteur (1-4). Ses limites d'utilisation reposent cependant sur une grande variation de volume lors du cyclage (env. 300% générée par une pulvérisation du matériau) avec perte de contact électrique et perturbation de la SEI pour finalement observer très vite de fortes pertes en capacité (5-9). Ainsi depuis plusieurs années, de nombreux travaux de recherche se sont focalisés sur des modes de structuration du Silicium qui permettraient de pallier cette limitation (7, 10-13).

Ce travail présente l'étude d'un composite nanostructuré particulièrement prometteur comme matériau d'électrodes négatives pour batterie Li Ion, le Si/TiO<sub>2</sub>. Il est obtenu par deux procédés successifs de synthèses électrochimiques :

- Anodisation d'une feuille de Titane métallique. Ce procédé permet la synthèse d'un réseau organisé de nanotubes d'oxyde de titane TiO<sub>2</sub>. Ce réseau nanoporeux développe une grande surface spécifique et présente en outre une bonne solidité mécanique tout en étant directement en contact électrique avec le collecteur de courant (Figures 1a, 1b).
- Electrodeposition de silicium en milieu liquide ionique au sein de la matrice de TiO<sub>2</sub>. La méthode d'électrodeposition permet la formation d'un dépôt conforme de Silicium sur les parois externes des nanotubes de TiO<sub>2</sub> (Figures 1c, 1d).

Les performances électrochimiques de telles électrodes ont été étudiées en batterie (piles bouton) par rapport au lithium métallique. Le substrat de TiO<sub>2</sub> et le silicium sont actifs vis-à-vis du lithium. Leurs signatures sont respectivement retrouvées à haut potentiel (1-3V) pour TiO<sub>2</sub> amorphe (Figure 1f) et cristallisé (Figure 1g) et à bas potentiel (0,01-1V) pour Si, avec une asymétrie en capacité entre les phénomènes de décharges/charges attribués à chacun des composants TiO<sub>2</sub> et Si.

Nous présenterons l'influence des conditions de dépôts sur les propriétés morphologiques et électrochimiques des nano-composites Si/amo-TiO<sub>2</sub> et Si/cry-TiO<sub>2</sub> et les conséquences sur les tenues en capacité.

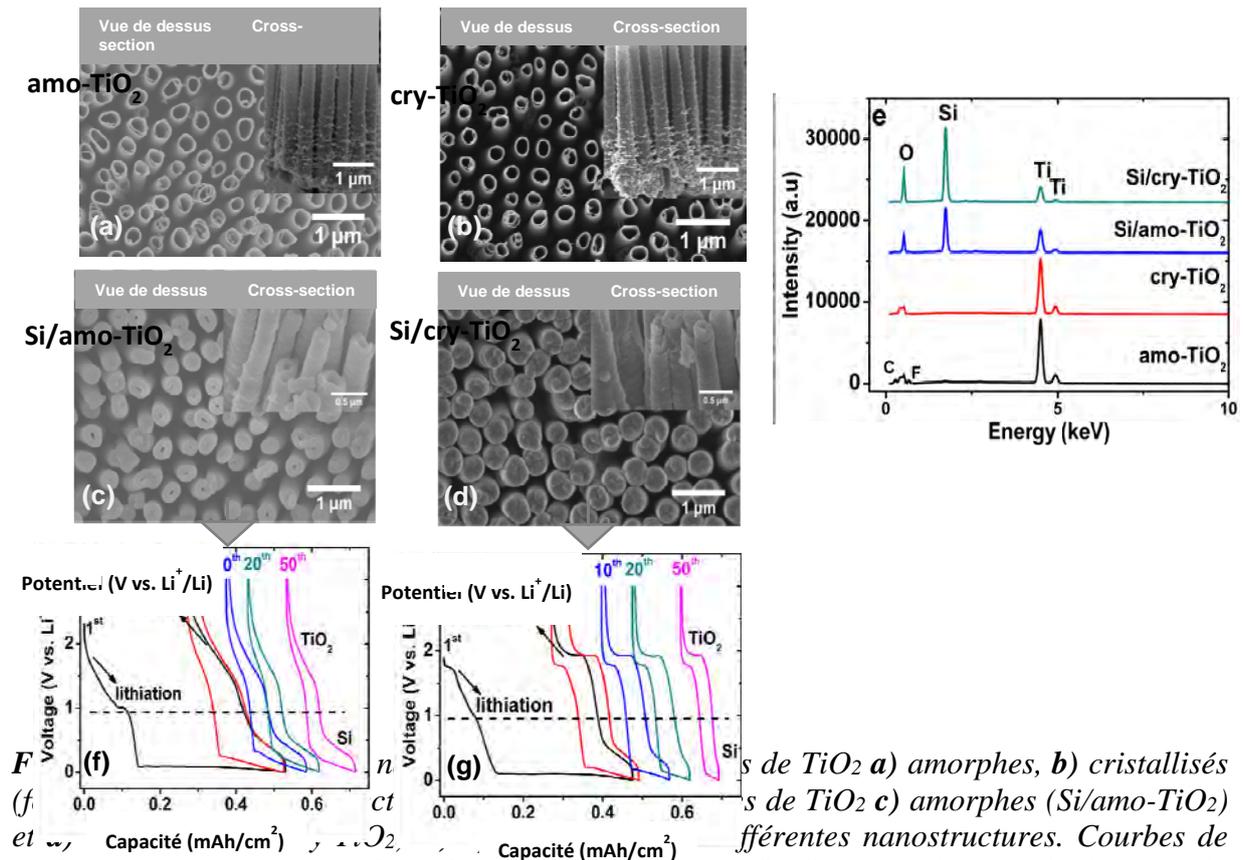


Figure 1. **a)** amorphous  $\text{TiO}_2$ , **b)** crystalline  $\text{TiO}_2$ , **c)** amorphous  $\text{Si}/\text{amo-TiO}_2$  and **d)** crystalline  $\text{Si}/\text{cry-TiO}_2$  nanostructures. **e)** EDS spectra of  $\text{Si}/\text{cry-TiO}_2$ ,  $\text{Si}/\text{amo-TiO}_2$ ,  $\text{cry-TiO}_2$  and  $\text{amo-TiO}_2$ . **f)** and **g)** Galvanostatic cycling curves of  $\text{Si}/\text{amo-TiO}_2$  and  $\text{Si}/\text{cry-TiO}_2$  (cycling conditions: potential range 3 – 0,01V vs  $\text{Li}^+/\text{Li}$ ,  $i = 12,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ , electrolyte  $\text{LiPF}_6$  (1M) in EC/DMC (1 : 1 v/v) and FEC (10%)).

## Références

- (1) M. Obrovac and L. Christensen, *Electrochemical and Solid-State Letters*, (2004), **7**, A93.
- (2) M. Obrovac and L. Krause, *Journal of The Electrochemical Society*, (2007), **154**, A103.
- (3) D. Larcher, S. Beattie, M. Morcrette, K. Edstroem, J.-C. Jumas and J.-M. Tarascon, *Journal of Materials Chemistry*, (2007), **17**, 3759.
- (4) B. Liang, Y. Liu and Y. Xu, *Journal of Power Sources*, (2014), **267**, 469.
- (5) J. Christensen and J. Newman, *Journal of Solid State Electrochemistry*, (2006), **10**, 293.
- (6) J. Christensen and J. Newman, *Journal of The Electrochemical Society*, (2006), **153**, A1019.
- (7) R. Teki, M. K. Datta, R. Krishnan, T. C. Parker, T. M. Lu, P. N. Kumta and N. Koratkar, *Small*, (2009), **5**, 2236.
- (8) H. Kim, C.-Y. Chou, J. G. Ekerdt and G. S. Hwang, *The Journal of Physical Chemistry C*, (2011), **115**, 2514.
- (9) G. Liu, S. Xun, N. Vukmirovic, X. Song, P. Olalde-Velasco, H. Zheng, V. S. Battaglia, L. Wang and W. Yang, *Advanced Materials*, (2011), **23**, 4679.
- (10) M. Holzapfel, H. Buqa, L. J. Hardwick, M. Hahn, A. Würsig, W. Scheifele, P. Novák, R. Kötz, C. Veit and F.-M. Petrat, *Electrochimica Acta*, (2006), **52**, 973.
- (11) H. Li, X. Huang, L. Chen, Z. Wu and Y. Liang, *Electrochemical and Solid-State Letters*, (1999), **2**, 547.
- (12) B. Gao, S. Sinha, L. Fleming and O. Zhou, *Advanced Materials*, (2001), **13**, 816.
- (13) T. Hang, H. Nara, T. Yokoshima, T. Momma and T. Osaka, *Journal of Power Sources*, (2013), **222**, 503.

## Phases Hybrides HDL-agent macroRAFT : précurseurs de latex et de films nanocomposites

Samuel Pearson,<sup>a,b,\*</sup> Franck D'Agosto,<sup>a</sup> Muriel Lansalot,<sup>a</sup> Florent Dalmas,<sup>c</sup> Laurent Chazeau<sup>c</sup>,  
Elodie Bourgeat-Lami,<sup>a</sup> Vanessa Prévot<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Univ Lyon, Université Claude Bernard Lyon 1, CPE Lyon, CNRS, UMR 5265, Chemistry, Catalysis, Polymers and Processes (C2P2), 43 Bvd. du 11 Novembre 1918, 69616 Villeurbanne, France.

<sup>b</sup> Université Clermont Auvergne, CNRS, SIGMA-Clermont UMR 6296, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, ICCF, 63000 Clermont-Ferrand, France.

<sup>a</sup> Université de Lyon, INSA-Lyon, MATEIS CNRS UMR5510, 69621 Villeurbanne, France

Les nanocomposites suscitent un intérêt croissant dans la communauté scientifique du fait du gain de propriétés par rapport aux composites traditionnels principalement du à une importante interface entre les entités minérales et la matrice polymère.<sup>1</sup> Les particules anisotropes d'argiles et en particulier les phases Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL) se sont avérées particulièrement intéressantes en tant que charge minérale.<sup>2</sup> Parallèlement du point de vue applicatif, il est souhaitable de pouvoir disposer de colloïdes nanocomposites en phase aqueuse pouvant permettre la formation de films nanostructurés aux propriétés d'usage améliorées. Différentes stratégies peuvent être envisagées pour développer ces colloïdes allant de l'association de colloïdes organiques et inorganique préformés à des formations *in situ* de l'un voire des deux composants, donnant lieu ainsi à une multitude de nanostructures.<sup>3</sup> Dans cette étude, nous avons envisagé l'élaboration de colloïdes nanocomposites à base d'HDL par des procédés de polymérisation *in-situ* en émulsion par transfert de chaîne réversible par addition-fragmentation (RAFT). La modulation des précurseurs et des paramètres de synthèse a permis l'obtention de latex nanocomposites à base d'HDL présentant différentes morphologies.<sup>4</sup> A partir de ces résultats, il a alors été possible d'étudier l'influence de la morphologie des latex obtenus sur les films nanocomposites résultant, en termes de microstructure et de propriétés mécaniques.

Dans un premier temps, des solutions colloïdales stables de nanoparticules d'HDL ayant des tailles allant de 70 nm à 250 nm intercalées soit par des ions carbonate ou nitrate ont été préparées.<sup>5</sup>

La méthode utilisée consiste en un mélange rapide des réactifs (sels métalliques et agent basique), les gels obtenus sont soumis à des traitements hydrothermaux. Il a pu ainsi être mis en évidence que les vitesses d'ajout des réactifs et la température jouaient un rôle important ainsi que les conditions de traitement hydrothermal que ce soit la température (de 50°C à 150°C) ou la durée (de 2h à 24h).

Par la suite, nous avons étudié la stabilité colloïdale de feuillets d'HDL modifiés par des molécules anioniques de copolymères macroRAFT. La préparation de phases hybrides HDL-macroRAFT a été envisagée par différentes stratégies et une étude approfondie de la stabilité colloïdale des nanoparticules d'HDL en fonction du taux de macroRAFT a été menée lors du processus d'adsorption. Des phases HDL intercalées par des copolymères sont obtenues par des réactions d'échange anionique tandis que la coprecipitation directe de la phase HDL en présence du macroRAFT n'est pas possible. Une caractérisation fine des phases hybrides

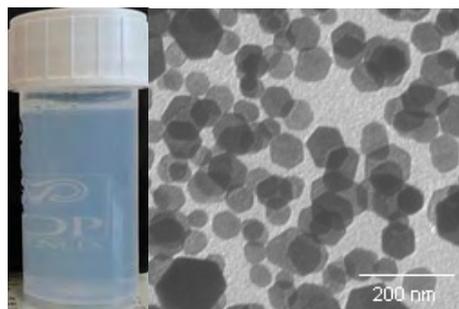


Fig.1 : Image d'une solution colloïdale d'HDL et image TEM correspondante.

HDL-macroRAFT (DRX, FTIR et RMN du solide) a permis de confirmer l'intercalation et de définir au mieux l'orientation des agents macroRAFT au sein de la structure lamellaire des HDL ainsi que la nature des interactions et la mobilité des chaînes de macroRAFT.<sup>6</sup>

Dans un second temps, les particules nanocomposites ont été préparées par polymérisation en émulsion en présence des phases macroRAFT-HDL hybrides précédemment décrites qui jouent alors le rôle de germes. La modulation des conditions expérimentales telles que la nature de l'initiateur, la nature et la taille des macroRAFT, leur caractère hydrophile/hydrophobes, la nature des monomères impliqués (filmogène ou non) a permis d'accéder à une large variété de morphologie (Fig.2). Ainsi en fonction de la nature de l'initiateur, il est possible d'améliorer sa stabilité en milieu basique et d'accéder à des taux de conversion supérieurs à 80%. L'acide 4,4'-Azobis 4-cyanopentanoïque conduit systématiquement à un très bon taux de conversion tout en limitant le rapport macroRAFT/initiateur dans le milieu et la nucléation secondaire de latex de polymère pur. L'utilisation de mélange de monomères à faible Tg (methyl acrylate/butyle acrylate 80/20) favorise un contrôle thermodynamique de la morphologie et une certaine mobilité des particules inorganiques au sein des latex. L'encapsulation anisotrope de plaquettes d'HDL individuelles a ainsi pu être mise en évidence ainsi que des particules nanocomposites présentant des morphologies en « haltères » « zébrées » ou encore en « carapace ».

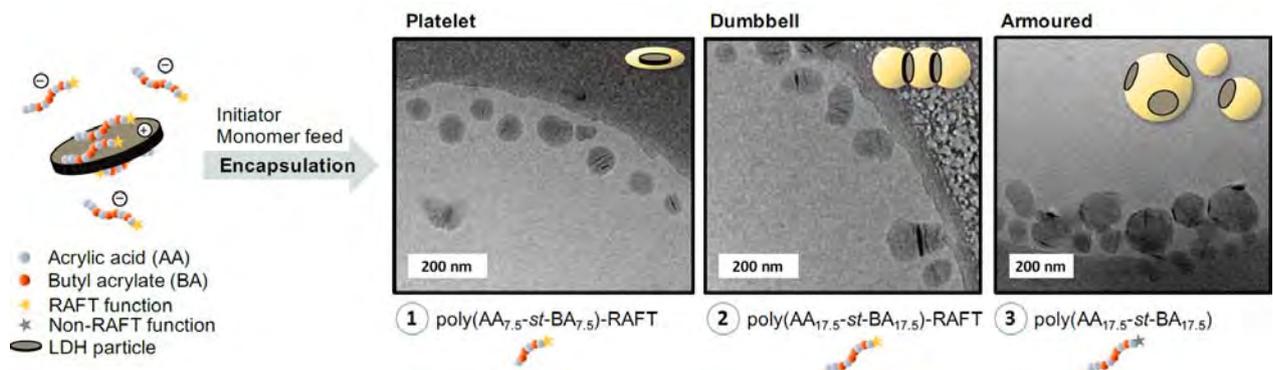


Figure 2 : Images de MET des différents latex nanocomposites obtenus en modulant la nature des agents RAFT

Des films nanocomposites nanostructurés ont finalement été élaborés à partir des particules de latex précédemment décrites, ayant des compositions filmogènes et ont permis une meilleure compréhension de la relation microstructure /propriétés mécaniques.

#### Références :

- (1) Hanemann, T.; Szabó, D. V. *Materials* **2010**, 3, 3468.
- (2) Costantino, U.; Leroux, F.; Nocchetti, M.; Mousty, C., LDH in physical, chemical, bio-chemical and life science. In *Handbook of Clay Science*, 2nd Part B : Techniques and Applications ed.; Faiza Bergaya, G. L., Ed. Elsevier: Amsterdam, 2013; Vol. 5, Part B, pp 765-791 ; Leroux, F.; Besse, J.-P. *Chem. Mater.* **2001**, 13 (10), 3507.
- (3) Zetterlund, P. B.; Thickett, S. C.; Perrier, S.; Bourgeat-Lami, E.; Lansalot, M. *Chem. Rev.* 2015, 115 (18), 9745.
- (4) Ferreira, A. C.; Pearson, S.; Kostadinova, D.; Leroux, F.; D'Agosto, F.; Lansalot, M.; Bourgeat-Lami, E.; Prevot, V. *Polym. Chem.* **2017**, 8 (7), 1233
- (5) Xu, Z. P.; Stevenson, G. S.; Lu, C.-Q.; Lu, G. Q.; Bartlett, P. F.; Gray, P. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128 (1), 36; Xu, Z. P.; Stevenson, G.; Lu, C.-Q.; Lu, G. Q. Dispersion and Size Control of Layered Double Hydroxide Nanoparticles in Aqueous Solutions. *J. Phys. Chem. B* **2006**, 110 (34), 16923.
- (6) Kostadinova, D., S. Cadars, Cenacchi Ferreira, A.M., Lansalot, M., d'Agosto A., Leroux, F, Tavio-Guého, C., Bourgeat-Lami E. Prévot V., *Belstein Journal of Nanoscience* **2016**, 7, 2000.

## Aqueous processing of cathodes for Li-ion batteries

Marie Bichon<sup>a</sup>, Adrien Boulineau<sup>a</sup>, Eric De Vito<sup>a</sup>, Nicolas Dupré<sup>b</sup>, Dane Sotta<sup>a</sup>, Willy Porcher<sup>a</sup>, Bernard Lestriez<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Université Grenoble Alpes, CEA-Liten

<sup>a</sup> 17 Rue des Martyrs, 38054 Grenoble Cedex 9, France

<sup>b</sup> Institut des Matériaux Jean Rouxel, CNRS UMR 6502, Université de Nantes

<sup>b</sup> 2 rue de la Houssinière, 44322 Nantes cedex 3, France

Lithium-ion batteries, which are widely used in portable electronics, are also considered as the most promising technology to power electric vehicles <sup>(1,2)</sup>. In this regard, recent studies have focused on increasing their energy density, especially by developing new cathode materials <sup>(3)</sup>. Nickel manganese cobalt layered oxides (NMC) with high amount of nickel (Ni-rich) are one of these high density materials <sup>(4,5)</sup>.

The conventional preparation of positive electrodes requires mixing the active material with a conductive additive and a polymeric binder soluble in N-methyl pyrrolidone (NMP), so as to obtain a homogeneous slurry which is cast onto an aluminum current collector. In order to reduce the cost and environmental impact of this process, a recent approach consists in replacing the NMP solvent with water <sup>(6,7)</sup>.

This study aims at evaluating the effect of such water-based process on the electrochemical performances of the cathode. One of the main issues to be addressed when processing Ni-rich powders in aqueous slurries is related to the surface modification of the material <sup>(8)</sup>. Lithium ions can be leached out from the particle, forming a resistive layer of lithium carbonate and hydroxide <sup>(9)</sup>. These species are also responsible for the alkaline pH of the slurry, which might cause corrosion of the aluminum collector <sup>(10)</sup>. Addition of acid to the slurry is often used to lower the pH and avoid this corrosion <sup>(11)</sup>. The phenomena occurring upon immersion of NMC 532 powders in pure water and acidified water are investigated through qualitative and quantitative analysis, among them XPS and ICP-AES (Figure 1). The impact of the surface modification of the active material on the electrochemical performances of the electrodes is also evaluated.

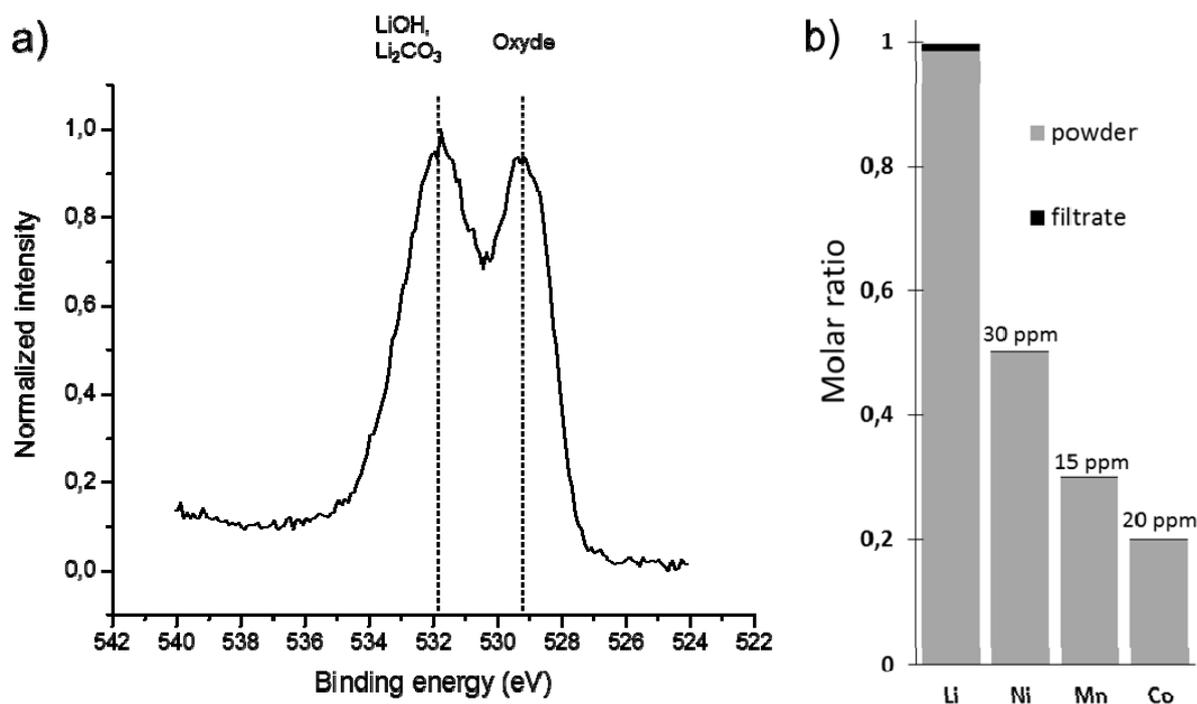


Figure 2: Analysis of NMC particles after immersion in water for 1h: (a) O1s XPS spectrum, and (b) amount of Li, Ni, Mn, and Co measured by ICP-AES on the powder and the aqueous filtrate recovered after immersion.

#### References:

- (1) A. Manthiram, J. C. Knight, S.-T. Myung, S.-M. Oh, Y.-K. Sun, *Adv. Energy Mater.* (2015) 1501010.
- (2) S. Martinet, *Techniques de l'Ingénieur* in203 (2012).
- (3) D. Andre, S.-J. Kim, P Lamp, S. F. Lux, F. Maglia, O. Paschos, B. Stiaszny, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 6709.
- (4) A. Manthiram, B. Song, W. Li, *Energy Storage Materials* 6 (2017) 125.
- (5) W. Liu, P. Oh, X. Liu, M.-J. Lee, W. Cho, S. Chae, S. Kim, J. Cho, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015) 4440.
- (6) W. Porcher, B. Lestriez, S. Jouanneau, D. Guyomard, *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) A133.
- (7) Z. Wang, N. Dupré, A.-C. Gaillot, B. Lestriez, J.-F. Martin, L. Daniel, S. Patoux, D. Guyomard, *Electrochimica Acta* 62 (2012) 77.
- (8) Z. Chen, J. Wang, J. Huang, T. Fu, G. Sun, S. Lai, R. Zhou, K. Li, J. Zhao, *J. Power Sources* 363 (2017) 168.
- (9) J.-H. Park, J.-K. Park, J.-W. Lee, *Bull. Korean Chem. Soc.* Vol. 37 (2016) 344.
- (10) B. C. Church, D. T. Kaminski, J. Jiang, *J. Mater. Sci.* 49 (2014) 3234.
- (11) N. Loeffler, G.-T. Kim, F. Mueller, T. Diemant, J.-K. Kim, R. J. Behm, S. Passerini, *ChemSusChem* 9 (2016) 1112.

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

Jianhan Xiong<sup>a</sup>, Sunkyu Park<sup>a</sup>, Nicolas Dupré<sup>a</sup>, Lionel Roué<sup>b</sup>, Michel Ulldemollins<sup>c</sup>, Bernard Lestriez<sup>a</sup>, Dominique Guyomard<sup>a</sup>

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

<sup>b</sup> INRS- Energie, Matériaux, Télécommunications, Varennes, Québec, J3X 1S2, Canada

<sup>c</sup>SAFT, 111-113 Boulevard Alfred Daney, 33000 Bordeaux, France

Le silicium est un matériau actif d'électrode négative prometteur pour accumulateur lithium-ion grâce à sa grande capacité spécifique théorique ( $3579\text{mAh}\cdot\text{g}^{-1}$ ) [1]. Cependant, la commercialisation de ce matériau en tant qu'électrode négative est freinée par sa faible tenue en cyclage et une capacité irréversible trop importante. En effet, lors de la lithiation, le matériau peut subir une forte expansion volumique jusqu'à 280% provoquant une dégradation mécanique progressive ainsi qu'une croissance 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.

Dans ce projet, nous proposons une solution qui consiste à utiliser un mélange silicium/graphite 50%/50% permettant de réduire la variation de volume moyenne de l'électrode tout en gardant une densité d'énergie attractive. L'objectif de cette étude est de conserver une bonne tenue au cyclage avec des capacités surfaciques/massiques élevées.

Dans un premier temps, la formulation d'électrode est optimisée en jouant sur différents paramètres : le ratio de l'additif conducteur carboné et du liant polymère, la vitesse de broyage, et le temps de maturation etc. Des épaisseurs d'enduction de l'ordre de  $40\text{-}50\mu\text{m}$  sont en particulier visées afin d'obtenir un grammage élevé ( $3\text{-}4\text{mg}/\text{cm}^2$ ). Outre le contrôle du grammage et de l'épaisseur, un traitement mécanique sur l'électrode réalisée apparaît nécessaire, notamment les étapes de calandrage et de maturation [4,5]. Le calandrage consiste à presser l'électrode pour atteindre une porosité contrôlée d'environ 40%. Cette étape est toutefois délicate car le calandrage risque d'entraîner une rupture des ponts de liant polymère entre les particules de silicium. Une étape de maturation, un traitement post-calandrage, présente l'avantage de restaurer ces ponts et rend l'électrode plus performante.

Les analyses de la morphologie de l'électrode ainsi que les mesures de résistivité électrique, d'adhésion et des performances électrochimiques sont les principaux moyens d'évaluer ensuite les formulations étudiées. La caractérisation par RMN MAS du  $^7\text{Li}$  et  $^{19}\text{F}$  permet de quantifier le lithium et le fluor piégés dans la couche SEI issue de la décomposition d'électrolyte et ainsi de suivre sa formation et son évolution au cours du cyclage électrochimique en fonction des paramètres de préparation de l'électrode. Ainsi, le lithium présent dans la SEI est majoritairement sous forme de LiF (environ 88%, Fig. 1) et ce dernier augmente de manière graduelle au cours du cyclage alors les espèces organiques lithiées, en minorité restent stables. Enfin, la caractérisation des électrodes au MEB post-mortem permet de corréler les résultats obtenus en électrochimie et/ou en RMN MAS et de comprendre plus

profondément les mécanismes de défaillance de la batterie au cours du cyclage électrochimique.

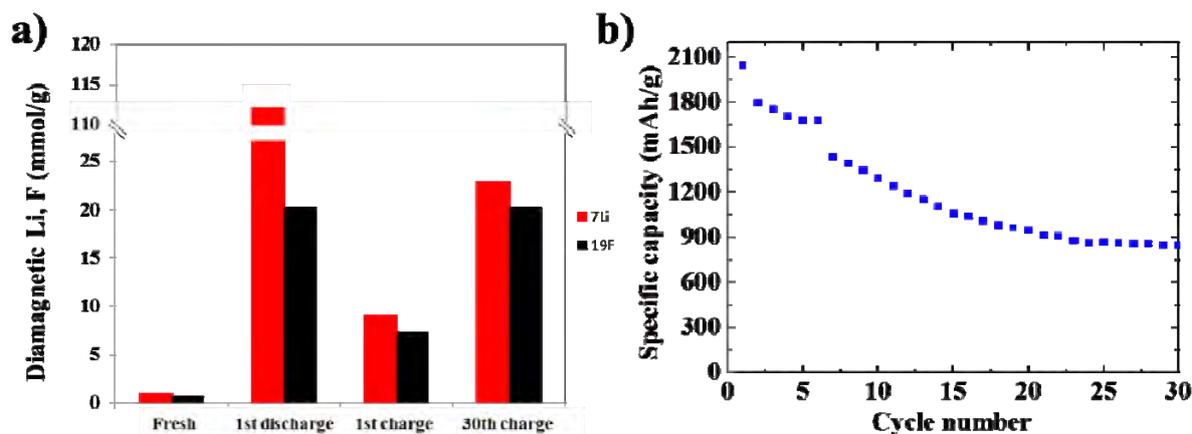


Figure 1. (a) Quantification du  $^7\text{Li}$  (total) et  $^{19}\text{F}$  (sous forme de LiF) par RMN pour électrode composite Si/G avant cyclage, en fin de 1ère décharge (lithiation), en fin de 1ère charge (délithiation), et après la 30ème charge (b) Cyclage d'une électrode en demi-cellule.

#### 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) C. Reale Hernandez, Z. Karkar, D. Guyomard, B. Lestriez, L. Roue, Electrochem. Commun. 2015, 61, 102.
- (5) C. Reale Hernandez, A. Etienne, T. Douillard, D. Mazouzi, Z. Karkar, E. Maire, D. Guyomard, B. Lestriez, L. Roué, Adv. Energy Mater. 2017, 1701787

## Modelling of the State of Charge and the Depth of Discharge effects on the ageing of a Li-ion battery

Tiphaine Delétang<sup>a</sup>, Nathalie Barnel<sup>a</sup>, Sylvain Franger<sup>b</sup>, Loïc Assaud<sup>b</sup>

<sup>a</sup> EDF - R&D/ LME / M2A

<sup>a</sup> Avenue des Renardières – 77 818 Ecuelles - France

<sup>b</sup> Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay - ERIIE

<sup>b</sup> Rue du Doyen Georges Poitou - 91 400 Orsay - France

Li-ion battery ageing occurs both when the battery is in use, it corresponds to the so-called cycling ageing, and when it remains unused, corresponding to the so-called calendar ageing. The ageing can therefore be modelled by two different contributions: an active regime loss and a temporal one, this latter taking place both during cycling and resting. Certain operating conditions may lead to an increased rate of ageing whereas others may lead to a decreased rate of ageing (1). The present project focuses on the implementation of a Weighted Ah-Throughput model taking into account the operating conditions, and modulating the impact of an exchanged ampere-hour by these operating parameters, the well-known three major stress factors: temperature, current intensity (rated) and state of charge (SoC). However, other models found in the literature tend to use the Depth of Discharge (DoD) as an ageing parameter instead of SoC (2). Furthermore, batteries manufacturers provide data of numbers of cycles available as a function of the DoD. The experimental procedure is very similar to the one that has been done in the present work, but the parameters correlated to the loss of capacity differs. Similar SoC and DoD behaviour was observed, stating that the higher the SOC/DoD, the higher capacity degradation rate. Therefore, it seems that these two parameters are commutable. However, in particular, it has been observed that considering a constant DoD of 10%, the capacity decreased faster at 80% SoC than at 30% SoC. Some ageing models even take into account both parameters separately (3). This paper explain how our model is designed to encompass both SOC and DOD effects.

The model developed is based on Q. Badey's work (4), who established the baseline for an Ah-throughput-dependant capacity loss:

$$\Delta Q = K^{cyc} f_1(T) f_2(I) f_3(SOC) Ah + K^{cal} g_1(T) g_2(D) g_3(SOC) \sqrt{t} \quad (2)$$

(the rate is abusively written as I)

Due to the growth of the Solid Electrolyte Interphase (SEI) layer, the calendar life capacity fade typically follows a  $\sqrt{t}$ -kinetic law. The  $f_i(X)$  (resp.  $g_i(X)$ ) function corresponds to the active regime (resp. calendar) ageing contribution attributable to X (X = T, I or SOC). They are multiplied that way because all the parameters are considered to be intertwined. They have been chosen as third-degree polynomial and dimension-less functions.  $K^{cyc}$  and  $K^{cal}$  holds the dimensions [%Ah/Ah] and [%Ah/s<sup>0.5</sup>] respectively. For cycling the battery around a certain value of SOC, it has been considered an arbitrary 10%-DOD, which ensures to keep easily the temperature at its due value, because the cell temperature increases less than at 100%-DOD.

The values taken by these functions are found with appropriate unitary experiments, already explained earlier (5). This ongoing work already confirms the direct influence of the SOC on the rate of ageing. At first sight, the influence of the DOD is ignored in the model. However, this is not the case.

The idea is to compute at each time step  $t_i$  the loss of capacity related to the conditions  $T_i, I_i, SOC_i$  by means of the  $f_i$  and  $g_i$  function values for these parameters. However, in the field application the time step at which the data are recorded can be irrelevant in terms of ageing, and thus the parameters, especially  $SOC_i$  can have undergone a huge range of states, but only 2 of them would be considered in the model, leading to a wrong model estimation.

We are solving this problem by integrating the  $g_3(SOC)$  and  $f_3(SOC)$  function on the time span considered  $[t_0; t_1]$ , when the temperature and the rate remains constant:

$$y_{i+1}^{cal} = K^{cal} g_1(T) g_2(I) \int_{t_i}^{t_{i+1}} g_3(SOC) dt$$

Yet,  $dt = \frac{3600}{100 * I} * dSOC$ , leading to (assuming  $I > 0$  in charge):

$$y_{i+1}^{cal} = K^{cal} g_1(T) g_2(I) \frac{3}{\sqrt{I}} * \int_{SOC_i}^{SOC_{i+1}} g_3(SOC) \frac{1}{\sqrt{(SOC - SOC_0) + c}} dSOC \quad \text{where } c = \frac{t_0 * I}{36}$$

Considering the variable  $s = \frac{SOC - SOC_0}{SOC_1 - SOC_0}$  and  $s_i = \frac{SOC_i - SOC_0}{SOC_1 - SOC_0}$ ;

$s_i$  is directly related to the DOD since  $s_i = \frac{DOD_i}{DOD_{max}}$

$$y_{i+1}^{cal} = K^{cal} g_1(T) g_2(I) \frac{3}{\sqrt{I}} * \frac{DOD_{max}}{\sqrt{DOD_{max}}} \int_{s_i}^{s_{i+1}} g_3(s) \frac{1}{\sqrt{s + \frac{c}{DOD_{max}}}} ds$$

As  $g_3(s)$  remains a polynomial function, we can now compute a partial integration of the functions under the integral, derivating  $g_3$  and getting the primitive for the square function. It leads to  $y_{i+1}^{cal}$  being a polynomial function of  $s_i$ , easy to compute in the model.

Same work can be done for the cycling ageing

$$w_{i+1}^{cyc} = K^{cyc} f_1(T) f_2(I) \int_{t_i}^{t_{i+1}} f_3(SOC) dAh$$

Yet,  $dAh = \frac{||I|| * C_n}{100 * I} * dSOC$ , leading to (assuming  $I > 0$  in charge):

$$w_{i+1}^{cyc} = K^{cyc} f_1(T) f_2(I) \frac{||I|| * C_n}{100 * I} \int_{SOC_i}^{SOC_{i+1}} f_3(SOC) dSOC$$

In conclusion, integrating the weighting functions in between the appropriate considered time span enables us to encompass both SOC and DOD effect.

## References :

- (1) M. Safari, C. Delacourt, M. Morcrette, A. Teyssot, *Journal of the Electrochemical Society* 157 (2010), A713
- (2) H. Dai, X. Zhang, W. Gu, X. Wei, Z. Sun, *Vehicle Power and Propulsion Conference* (2013), Beijing (China), «A semi-empirical capacity degradation model of EV Li-ion batteries based on Eyring equation.»
- (3) M. Lewerenz, J. Münnix, J. Schmalstieg, S. Käbitz, M. Knips, D. Uwe Sauer, *Journal of Power Sources* 345 (2017), p254
- (4) Q. Badey, Mémoire de thèse, Université Paris Sud (France), Étude des mécanismes et modélisation du vieillissement des batteries lithium-ion dans le cadre d'un usage automobile, 2012
- (5) T. Delétang, N. Barnel, S. Franger, L. Assaud, *VII International Conference on Computational Methods* (2017), Rhodes (Greece) « Transposition of a weighted Ah-throughput model to another Li-ion technology: is the model still valid? New insights on the mechanisms », p449

## Transferts ioniques et électroniques dans les électrodes composites pour batteries : une histoire d'interfaces

Jean-Claude Badot <sup>a,d</sup>, Olivier Dubrunfaut <sup>b</sup>, Bernard. Lestriez <sup>c</sup>

<sup>a</sup> Institut de Recherche de Chimie Paris, UMR CNRS 8247, Chimie ParisTech, Université PSL, Paris, France

<sup>b</sup> Group of Electrical Engineering - Paris, UMR CNRS 8507, Centrale Supélec, Sorbonne Université, Université Paris-Saclay, Gif-sur-Yvette, France

<sup>c</sup> Institut des Matériaux Jean Rouxel, UMR CNRS 6502, Université de Nantes, Nantes, France

<sup>d</sup> Réseau Stockage Electrochimique de l'énergie RS2E, FR CNRS 3459, Amiens, France

La compréhension des transferts électronique et ionique dans les électrodes composites pour batteries est primordiale pour améliorer leurs performances électrochimiques. Ces électrodes composites sont poreuses et généralement constituées d'un matériau actif (AM), d'un additif conducteur de noir de carbone (CB) et d'un liant polymère (B) (Figure 1).

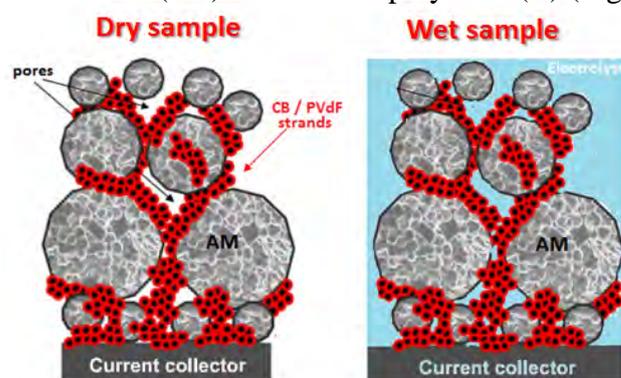


Figure 1 : Schéma d'une électrode composite sèche (gauche) et imbibée d'électrolyte (droite)

Au montage de la batterie, l'électrode composite est imbibée d'un électrolyte liquide (EL) qui remplit entièrement ses pores. Une électrode a une double structure hiérarchique: la première est constituée d'agglomérats de particules de AM et la seconde d'agglomérats de mélange CB-B. Du niveau nanométrique au niveau macroscopique, cette structure double devient donc une hiérarchie d'interfaces: AM/AM, CB/CB, CB/AM, EL/AM, EL/CB, électrode / collecteur de courant (Figure 1).

Les transferts de charges dans les électrodes composites sont interprétés en considérant d'une part la connectivité des réseaux du carbone et du matériau actif pour les électrons, et d'autre part la tortuosité du réseau de pores pour les ions. Les contributions des différentes interfaces au sein des électrodes composites sont cependant peu étudiées. En effet, cela nécessite la mesure simultanée des conductivités ioniques et électroniques.

Le développement d'une instrumentation prenant en compte à la fois les contraintes imposées par la nature des échantillons et les mobilités des espèces mobiles (ions, électrons) est donc nécessaire. La spectroscopie diélectrique in et ex situ permet de réaliser cet objectif sur une large gamme de fréquence (40 Hz à 10 GHz) entre 200 et 300 K (1-5).

La nature et la qualité des interfaces dépendent de la forme et de la dimensionnalité des particules du matériau actif (plaquettes, cuboïdes, etc.) qui peuvent fortement influencer les transferts électroniques au sein de l'électrode composite (5). Les interactions fortes entre l'électrolyte liquide et le matériau actif, et entre l'électrolyte et le noir de carbone ont été mises en évidence (3, 4). Les charges d'espace, qui sont créées au voisinage de la surface des matériaux conducteurs électroniques (AM et CB), produisent des polarisations électriques dont les réponses sont situées dans une large gamme de fréquences (Figure 2).

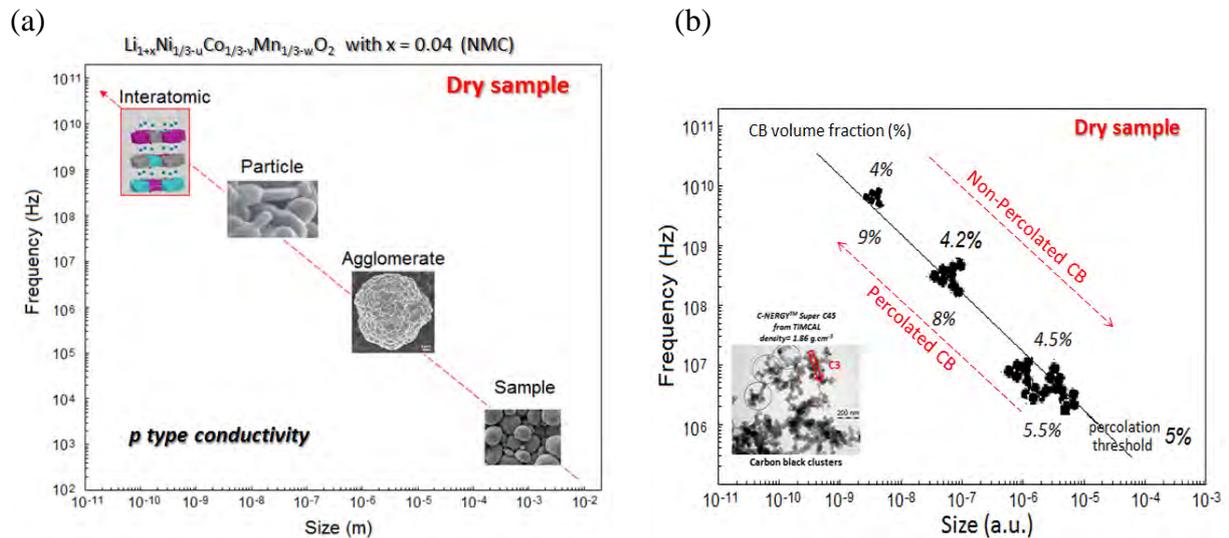


Figure 2 : Réponse fréquentielle des polarisations à différentes échelles d'un échantillon sec (fréquence vs. taille) : a) composite NMC/PVdF ; b) CB/PVdF/alumine pour différentes fractions volumiques de noir de carbone (influence de sa percolation).

La présence d'un électrolyte modifie les intensités et les dynamiques de ces polarisations à cause des interactions coulombiennes ions-électrons et dipôles-électrons (3, 4). Ces différentes interactions modifient la mobilité électronique du matériau actif et du noir de carbone ainsi que la diffusion des ions (cations et anions) de l'électrolyte confiné dans le réseau poreux de l'électrode (4).

## Références

- (1) K.A. Seid, J.C. Badot, O. Dubrunfaut, S. Levasseur, D. Guyomard, B. Lestriez, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 2641.
- (2) K.A. Seid, J.C. Badot, O. Dubrunfaut, M.T. Caldes, N. Stephant, L. Gautier, D. Guyomard, B. Lestriez, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 19790.
- (3) K.A. Seid, J.C. Badot, C. Perca, O. Dubrunfaut, P. Soudan, D. Guyomard, B. Lestriez, *Adv. Energy Mater.*, 5 (2015) 1400903.
- (4) E. Panabière, J.C. Badot, O. Dubrunfaut, A. Etienne, B. Lestriez. *J. Phys. Chem. C* 121 (2017) 8364.
- (5) P.E. Cabelguen, D. Peralta, M. Cugnet, J.C. Badot, O. Dubrunfaut, P. Mailley, *Adv. Sustainable Syst.* (2017) DOI: 10.1002/adsu.201700078.



# **Résumés des Communications par affiche**

## Nanostructure of LDH intercalated with different therapeutic agents

Christine Taviot-Gueho<sup>a</sup>, Maryse Chaput<sup>a</sup>, Guillaume Eternot<sup>a</sup>, Fabrice Leroux<sup>a</sup>, Vera R. L. Constantino<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Université Clermont Auvergne, CNRS, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand  
F-63000 Clermont-Ferrand, FRANCE

<sup>b</sup>Departamento de Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo  
C. P. 26077, São Paulo, BRAZIL

Layered double hydroxides LDH are a broad class of inorganic lamellar compounds of basic character with high capacity for anion intercalation. LDH are also widely known as hydrotalcite-like compounds. They are represented by the general formula  $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{x/n} \cdot mH_2O$ , where  $M^{2+}$  and  $M^{3+}$  can be any divalent and trivalent metal ions,  $x$  is the cation ratio  $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$  and  $A^{n-}$  the anionic species in the interlamellar region surrounded by  $m$  water molecules. *The abbreviated notation  $M^{2+}_R M^{3+} A^n$  is used in the following with  $R = M^{2+}/M^{3+} = (1-x)/x$ .* In the last 20 years, there have been numerous publications related with the synthesis and applications of LDH compounds (1). Recently, they have emerged as an attractive candidate for delivery of various therapeutic agents into their targets, small drug molecules or large biomolecules like proteins, DNA ..(2,3). LDH could also possibly be employed in delivery of diatomic therapeutic agents, like singlet oxygen (4, 5). LDH nanocontainers display interesting chemical and physical properties for transporting and unloading pharmaceuticals agents. First, they provide non-toxic carriers. A second advantage is their ease of synthesis, the wide range of composition, the variable charge density of LDH layers allowing a fine tuning of the structures and the stability of LDH-drug assemblies, providing effective and selective means of controlling subsequent intracellular release.

In the frame of an academic research cooperation PRC-CNRS-FAPESP entitled “Biocompatible nanovectors based on hybrid lamellar materials and composites with polymers for drug release”, we have been investigated the intercalation of the following bioactive species in LDH: Lipoic acid (dietary supplement, antioxidant), Ciprofloxacin (antibiotic), L-Citrulline (non-essential amino acid) (see Table 1). It is worth noting that both Ciprofloxacin and L-Citrulline form zwitterions having an anionic carboxy group and a protonated amino group. At physiologic pH, ciprofloxacin and L-Citrulline exist primarily as zwitterions. Furthermore, Ciprofloxacin and L-Citrulline as amino acids are known to chelate with several di- and trivalent cations. In the present study, we used the non-hydrochloric form of Ciprofloxacin which is almost insoluble in the neutral pH range, while solubility increases with increasing pH value and the temperature.

We are at the first stage of the study i.e. the synthesis and the structural characterization of the nanovectors. Two compositions of LDH hydroxide layers as inorganic host were tested,  $Mg_2Al$  and  $Zn_2Al$ . Syntheses were carried out using both the coprecipitation and the anion exchange methods. These two methods were found successful in the case of lipoic acid while for the intercalation of Ciprofloxacin and L-Citrulline consistent results were only obtained using the exchange method.

The structural characterization of the nanovectors was performed using X-ray diffraction, FTIR and NMR spectrometries.

The X-ray diffraction patterns clearly show an increase of the interlamellar distance to 21.3 Å in presence of lipoate anion. This distance could result from a bilayer arrangement of the drug in the interlayer space of LDH as shown in Figure 1. In the case of Ciprofloxacin, in spite of the numerous synthesis tests performed, the XRD patterns obtained do not allow us to confirm its intercalation into LDH. The first peaks could be attributed to 00l diffraction lines but the 110 reflection attesting the formation of LDH hydroxide layers is not visible. On the other hand, with L-Citrulline, we observed a small interlayer distance  $\sim 7.5$  Å which is smaller than the interlayer distance of LDH-nitrate precursor (8.4 Å) used for the anion exchange method. This distance is however consistent with the planar structure of this molecule that can be viewed as having two planes at 73° to each other, one containing C3-C4-C5-N2-C6-O3-N3 backbone and the other containing C1-C2 chain with the terminal carboxylate function (6). Hence, L-Citrulline molecule would lie parallel to LDH hydroxide layers.

The IR spectra clearly show the symmetric and asymmetric stretching vibrations of the carboxylate group  $\text{COO}^-$  at  $1409\text{--}1550\text{ cm}^{-1}$  in  $\text{Mg}_2\text{Al}$ -Lipoic and  $1364\text{--}1575\text{ cm}^{-1}$  in  $\text{Mg}_2\text{Al}$ -Citruilline. The removal of all nitrate anions and the absence of carbonate species were also confirmed by IR analysis. The wave number separation  $D$  between the  $\nu_{\text{as}}\text{COO}^-$  and  $\nu_{\text{s}}\text{COO}^-$  bands can be used to describe the type of the interaction between the carboxylate head and LDH hydroxide layers [7]. The large  $D$  value obtained with L-Citruilline  $189\text{ cm}^{-1}$  is in favor of a monodentate interaction while a bridging bidentate mode ( $141\text{ cm}^{-1}$ ) is likely to occur in the case of lipoate anion. In the second stage of this study, we will adjust the synthetic parameters to achieve carriers of controlled size and high degree of dispersion in physiological media. Preliminary measurements on LDH-Lipoic obtained by flash coprecipitation indicate particle sizes below  $1\text{ }\mu\text{m}$  (Dynamic Light Scattering) and a value of zeta potential of  $\sim +10\text{mV}$ . Kinetics studies about the release of intercalated species in simulated physiological media will also be performed.

Table 1 : Composition of LDH nanovectors investigated - Synthesis parameters

Bioactive species	LDH host composition	Coprecipitation			Exchange		
		T°C	A <sup>2+</sup> /Al <sup>3+</sup>	pH	T°C	A <sup>2+</sup> /Al <sup>3+</sup>	pH
Lipoic acid pKa: 4.52	Zn <sub>2</sub> Al	25	5	8.0	25	5 and 10	7.5
	Mg <sub>2</sub> Al			10.0			
Ciprofloxacin pKa: 6.09, 8.74	Zn <sub>2</sub> Al				80	2	7.5
	Mg <sub>2</sub> Al						
L-Citruilline pKa : 2.27, 9.23	Zn <sub>2</sub> Al				25	5 and 10	7.5
	Mg <sub>2</sub> Al						10

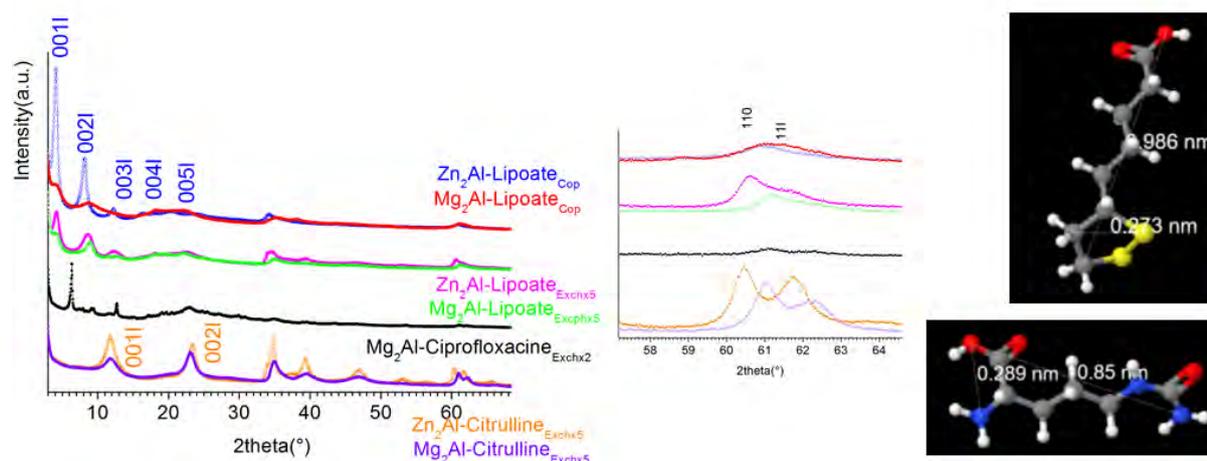


Figure 1: X-ray diffraction patterns of the LDH nanovectors investigated

**Acknowledgement.** This work has been supported by an Academic Research Cooperation PRC-CNRS-FAPESP 1688

## References

- (1) Taviot-Guého C., Prévot V., Forano C., Renaudin G., Mousty C., Leroux F. *Adv. Funct. Mater.* (2017) 1703868.
- (2) Rocha M.A., Petersen P.A.D., Teixeira-Beta E., Petrilli H.M., Leroux F., Taviot-Gueho C., Constantino V.R.L. *RSC Adv.* 6(2016) 16419.
- (3) Cunha V.R.R., Petersen P. A.D., Gonçalves M.B, Petrilli H.M., Taviot-Gueho C., Leroux F., Temperini M.L.A., Constantino V.R.L. *Chem. Mater.*, 24(2012) 1415.
- (4) Káfuňková E., Taviot-Guého C., Bezdička P., Klementová M., Kovář P., Kubát P., Mosinger J., Pospíšil M., Lang K. *Chem. Mater.* 22(2010) 2481.
- (5) Merchan M., Ouk T.S., Kubat P., Lang K., Coelho C., Verney V., Commereuc S., Leroux F., Sol V., Taviot-Gueho C. *J. Mater. Chem. B* 1(2013) 2139.
- (6) Caruso A, Rossi M., Gahn C. , Caruso F. *Struct. Chem.* 28(2017) 1581.
- (7) Zhang L., He R., Gu, H.C. *Appl. Surf. Sci.* 253 (2006) 2611.

## Hydroxydes Simples Lamellaires Hybrides : investigations structurales, fonctionnalisation et propriétés magnéto-électriques

Quentin Evrard<sup>a</sup>, Ziyad Chaker<sup>a</sup>, M. Roger<sup>b</sup>, Charlotte M. Sevrain<sup>b</sup>, Paul-Alain Jaffrès<sup>b</sup>, Cédric Leuvrey<sup>a</sup>, Emilie Delahaye<sup>a</sup>, Pierre Rabu<sup>a</sup>, Grégory Taupier<sup>a</sup>, Kokou Dodzi Dorkenoo<sup>a</sup>, Mathieu Gallart<sup>a</sup>, Pierre Gilliot<sup>a</sup>, Mauro Boero<sup>a</sup>, Carlo Massobrio<sup>a</sup>, Jean-Michel Rueff<sup>c</sup>, Nicolas Barrier<sup>c</sup>, Olivier Pérez<sup>c</sup>, Tathamay Basu<sup>c</sup>, Alain Pautrat<sup>c</sup>, Christine Taviot-Guého<sup>d</sup>, Guido Ori<sup>a</sup>, Guillaume Rogez<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg  
23 rue du Lœss, BP 43, 67034 Strasbourg cedex 2

<sup>b</sup> Laboratoire Chimie Electrochimie Moléculaire et Chimie Analytique  
6 avenue Victor Le Gorgeu, 29238 Brest

<sup>c</sup> CRIStallographie et MATériaux  
6 boulevard du Maréchal Juin, 14050 Caen cedex

<sup>d</sup> Institut de Chimie de Clermont-Ferrand  
24 avenue des Landais, BP 80026, 63171 Aubière cedex

Depuis la découverte des propriétés exceptionnelles du graphène et des chalcogénures de métaux de transition, une attention croissante est portée à la conception de nouveaux systèmes multifonctionnels basés sur des nano-feuillets. L'approche des matériaux hybrides organiques-inorganiques est idéale pour apporter une multifonctionnalité au sein d'un matériau. A ce titre, les hydroxydes simples lamellaires, de formule générale  $M^{II}_2(OH)_3(X) \cdot mH_2O$  ( $M = Co, Cu, Ni \dots$  et  $X =$  nitrate, acétate...), sont particulièrement intéressants. Les hydroxydes simples lamellaires sont des matériaux de choix pour l'insertion greffage de molécules organiques très diverses ou des complexes de métaux de transition.<sup>[1-3]</sup> Dans ce poster je présenterai quelques aspects de la thèse de Quentin Evrard, soutenue le 12 décembre 2017. Ce travail a été effectué dans le cadre de l'ANR « HYMN » (ANR-14-CE07-0004-01). La thèse porte sur la fonctionnalisation d'Hydroxydes Simples Lamellaires par des molécules possédant une fonction de greffage acide phosphonique, ce qui n'a été exploré que rarement. Je décrirai essentiellement les résultats obtenus avec des molécules de type acides fluorène-phosphoniques. D'autres molécules ont été étudiées, acides benzène-phosphoniques ou bien encore des acides thiophènes-phosphoniques. Ces molécules peuvent posséder une ou deux fonctions de greffage ainsi que des fonctions supplémentaires afin de faire varier la polarisation électrique ou la luminescence par exemple (Figure 1).

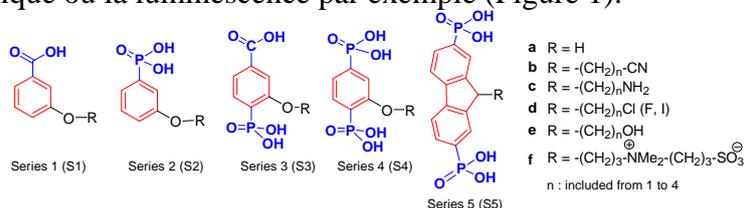


Figure 1 : Exemple d'acides phosphoniques utilisés.

Les composés ont été obtenus par insertion-greffage (échange anionique), en utilisant une technique de préintercalation développée au laboratoire.<sup>[4]</sup> Ils ont été caractérisés par les techniques classiques (DRX sur poudre, MEB, spectroscopies IR, UV et de fluorescence). Dans le cas des hybrides obtenus à partir de molécules possédant deux fonctions de greffage et d'hydroxyde de cuivre, la distance interlamellaire observée (de l'ordre de 18 Å) n'est pas compatible avec un greffage pontant des deux fonctions d'accroche. Des simulations

structurales ont alors été réalisées selon une approche « First Principles Molecular Dynamic », révélant que l'une des fonctions phosphonate n'est effectivement pas coordonnée mais interagit avec la couche inorganique *via* un réseau de liaisons hydrogène (Figure 2).

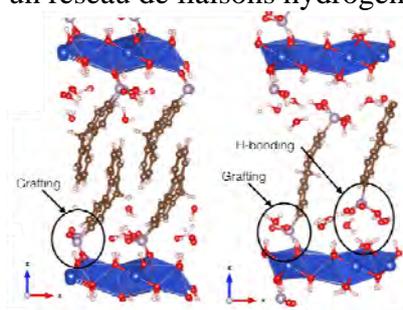


Figure 2 : Structures simulées d'un hybride d'hydroxyde de cuivre fonctionnalisé avec un fluorène mono-phosphonique (gauche) et bi-phosphonique (droite).

Les propriétés magnétiques et diélectriques de cette série de matériaux montrent l'existence d'un ordre ferrimagnétique ( $11,8 < T_c < 17,8$  K) et un effet magnétoélectrique clair, qui persiste dans le régime paramagnétique, jusque vers 110 K. Par ailleurs, cet effet magnétoélectrique apparaît au-delà d'un champ magnétique seuil, qui est nul en dessous de la température d'ordre magnétique.<sup>[5]</sup> Enfin, une partie importante des travaux de cette thèse présentés dans ce poster a porté sur l'optimisation des caractérisations structurales des hydroxydes hybrides. Une première stratégie « chimique » a permis notamment de résoudre la structure du composé  $\text{Cu}_2(\text{OH})_3(\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{OSO}_3)$  sur monocristal.<sup>[6]</sup> Une 2<sup>e</sup> approche a consisté à utiliser l'analyse de la Fonction de Distribution de Paires pour préciser la structure des hydroxydes de Co. Bien qu'il n'ait pas été possible d'affiner la position de la partie organique dans l'espace interlamellaire, nous avons mis en évidence les effets du greffage et de l'arrangement des molécules sur la structure des feuillets inorganiques eux-mêmes (Fig. 3).<sup>[7]</sup>

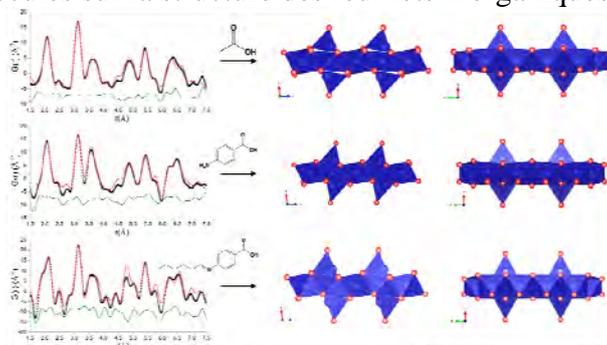


Figure 3 : PDF expérimentales (noir) calculées (rouges) et différence (vert) et structures affinées obtenues.

## References

- [1] G. Rogez, C. Massobrio, P. Rabu, M. Drillon, *Chem. Soc. Rev.* **2011**, *40*, 1031.
- [2] R. Bourzami, S. Eyele-Mezui, E. Delahaye, M. Drillon, P. Rabu, N. Parizel, S. Choua, P. Turek, G. Rogez, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 1184.
- [3] S. Eyele-Mezui, P. Vialat, C. Higy, R. Bourzami, C. Leuvrey, N. Parizel, P. Turek, P. Rabu, G. Rogez, C. Mousty, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 13335.
- [4] É. Delahaye, S. Eyele-Mezui, J.-F. Bardeau, C. Leuvrey, L. Mager, P. Rabu, G. Rogez, *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 6106.
- [5] Q. Evrard, Z. Chaker, M. Roger, C. M. Sevrain, E. Delahaye, M. Gallart, P. Gilliot, C. Leuvrey, J.-M. Rueff, P. Rabu, C. Massobrio, M. Boero, A. Pautrat, P.-A. Jaffrès, G. Ori, G. Rogez, *Adv. Funct. Mater.* **2017**, 1703576.
- [6] Q. Evrard, C. Leuvrey, P. Farger, É. Delahaye, P. Rabu, G. Taupier, K. D. Dorkenoo, J.-M. Rueff, N. Barrier, O. Pérez, G. Rogez, soumis à *Cristal Growth & Design*.
- [7] Q. Evrard, Ph-D., Université de Strasbourg: Strasbourg, France, 2017.

## Synthèse et caractérisation de titanates d'alcalins lamellaires pour l'échange d'ions

Nicolas Soto Donoso<sup>a,b</sup>, L. Oughebbi<sup>c</sup>, Claire Roiland<sup>c</sup>, Laurent Le Pollès<sup>c</sup>, Thierry Bataille<sup>c</sup>,  
Diego Venegas Yazigi<sup>a,b</sup>, Eric Le Fur<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Facultad de Química y Biología,

<sup>a</sup> Universidad de Santiago de Chile, USACH, Santiago, Chile.

<sup>b</sup> Centro para el Desarrollo de la Nanociencia y Nanotecnología, CEDENNA, Santiago, Chile

<sup>c</sup> Institut des Sciences Chimiques de Rennes-UMR6226

<sup>c</sup> Univ Rennes, ENSCR, CNRS, 11 allée de Beaulieu F-35000 Rennes

Les titanates de sodium sont des matériaux qui peuvent être préparés par une grande variété de techniques. Les plus courantes sont la dispersion de nanoparticules d'oxyde de titane dans des solutions concentrées de soude (1), mais d'autres auteurs utilisent également la voie sol-gel avec des mélanges d'alcoxydes de titane et de solutions de soude concentrée (2). Il en résulte des matériaux à caractère lamellaire présentant un faible degré de cristallinité. Plusieurs composés sont décrits avec des ratios sodium/titane légèrement différents :  $\text{Na}_2\text{Ti}_3\text{O}_7 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{Na}_4\text{Ti}_9\text{O}_{20} \cdot y\text{H}_2\text{O}$  principalement. Du fait de la modeste cristallinité ces matériaux ont fait également l'objet d'études par microscopie électronique en transmission ce qui a permis de mettre en évidence diverses morphologies: nanorubans, nanofeuillets, nanofibres... Ces matériaux présentent des propriétés d'échange d'ion remarquables qui en font de bons candidats pour de multiples applications allant de la résine échangeuse d'ion pour le traitement d'effluents dans l'industrie du nucléaire (3) aux matériaux d'anode dans les batteries sodium. (4)

Nous avons effectué des synthèses de titanates d'alcalins (Li, Na, K) en utilisant la voie sol-gel. Ce travail a permis d'isoler différents composés pulvérulents caractérisés par diffraction des rayons X, RMN du solide, spectrométrie infrarouge et microscopie électronique. Il est à noter que le composé contenant du potassium est celui qui présente la plus faible cristallinité comparativement aux autres et qu'à ce stade les premiers tests d'échange d'ion ont montré des performances très modestes. Le composé contenant du lithium est le mieux cristallisé et conforme à ce qui est décrit dans la littérature. (cf. figure 1)

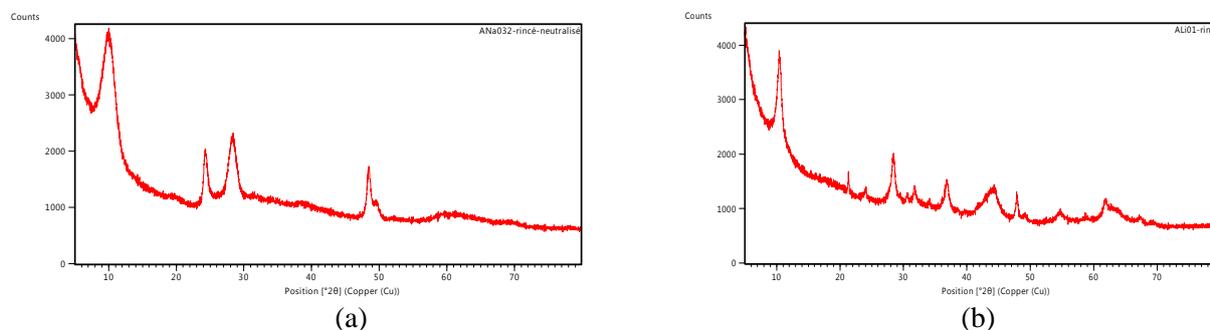


Figure 1 : diagramme de diffraction des rayons X pour (a) un titanate de sodium et (b) un titanate de lithium.

L'essentiel du travail de caractérisation actuellement réalisé concerne le titanate de sodium. Comme mentionné précédemment, ces matériaux sont généralement synthétisés en conditions très basiques. Il s'ensuit un travail de rinçage effectué la plupart du temps jusqu'à un pH voisin de 12. Nous avons donc effectué un travail spécifique sur le rinçage et ce jusqu'à des pH voisins de la neutralité. Les diagrammes de diffractions des rayons X réalisés à différents stades de neutralisation ne montrent pas de changements spécifiques. Par contre, en comparant les données collectées (microscopie électronique et spectrométrie infra-rouge) à celles de la littérature (5), il est possible d'établir un passage d'une morphologie de nano-feuillet à une morphologie de nano-fibre lors de l'abaissement du pH de 12 à 7-8.

Ce résultat peut être corrélé aux propriétés d'échange d'ion. En effet, les tests d'échanges d'ions réalisés avec des lots d'échantillons lavés jusqu'à des pH voisins de 12 mettent en évidence un échange presque total des ions sodium avec des cations tels que  $\text{Pb}^{2+}$  ou  $\text{Sr}^{2+}$ . Ceci n'est plus vrai pour des échantillons dont le rinçage s'est poursuivi jusqu'à des pH proches de 7.

Les matériaux récupérés après échange d'ion ont également été caractérisés. Une perte de cohérence est observée selon l'axe d'empilement des feuillets et des traces de sodium ont été mises en évidence et leur signal observé par RMN du solide du  $^{23}\text{Na}$  a été comparé à celui du composé avant échange.

#### Références

- (1) H. Kochkar, N. Lakhthar, G. Berhault, M. Bausach, and A. Ghorbel, *J. Phys. Chem. C* 113, (2009), 1672–1679 et références citées
- (2) Clearfield, J. Letho, *J. Solid State Chem.* 73 (1988), 98-106
- (3) A. Villard, B. Siboulet, G. Toquer, A. Merceille, A. Grandjean, J. F. Dufrêche *J. Hazard. Mater.* 283 (2015) 432–438
- (4) D. Kundu, E. Talaie, V. Duffort, and L. F. Nazar, *Angew. Chem. Int. Ed.* 54 (2015), 3431 – 3448.
- (5) N. Li, L. Zhang, Y. Chen, M. Fang, J. Zhang, and H. Wang, *Adv. Funct. Mater.* 22 (2012), 835–841.

## Haute robustesse de NbSnSb comme électrode négative des batteries Li-ion

Gaël Coquil<sup>a</sup>, Moulay T. Sougrati<sup>ad</sup>, Stéphane Biscaglia<sup>b</sup>, David Aymé-Perrot<sup>c</sup>, Philippe-Franck Girard<sup>c</sup> et Laure Monconduit<sup>ad</sup>

<sup>a</sup> ICGM, Université de Montpellier, CNRS, Montpellier, France

<sup>b</sup> ADEME – Département Energies Renouvelables, 500 route des Lucioles, 06560 VALBONNE, France

<sup>c</sup> Direction R&D TOTAL S.A., Tour Michelet A, 24 Cours Michelet, La Défense 10, 92069 Paris-La Défense Cedex, France

<sup>d</sup> Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), FR CNRS 3459, France

Les Batteries au lithium (LiB) dominent largement le marché des dispositifs portables et pénètrent aussi rapidement celui des véhicules électriques et du stockage d'énergie renouvelable stationnaire.

Un effort continu est consacré à l'augmentation de leur densité d'énergie, durée de vie, sécurité et à la réduction de leur coût. De plus en raison des applications visées très différentes, maintenir la haute performance sur un large éventail de températures (25-60°C) est de plus en plus recherché.

L'utilisation des intermétalliques comme matériaux d'électrode à la place du métal seul permet un meilleur contrôle des variations volumiques (qui précipite la perte de capacité de la batterie) lors de la formation des alliages lithiés.<sup>1</sup> Ainsi TiSnSb permet de maintenir une capacité supérieure à 450 mAh/g sur des centaines de cycles.<sup>2,3</sup> Afin d'identifier le rôle du métal de transition dans le mécanisme et les performances de cette nouvelle famille de matériaux d'électrodes, nous nous sommes focalisés sur NbSnSb.

NbSnSb a été obtenu par mécanosynthèse en broyant les poudres commerciales de Nb, Sn et Sb en proportions stœchiométriques. Après 8h de broyage efficace la phase pure est obtenue, avec une taille de cristallites d'environ 5 nm. Les paramètres de maille affinés sont en bon accord avec la structure NbSnSb reportée dans la littérature (I4/mcm).<sup>4,5</sup>

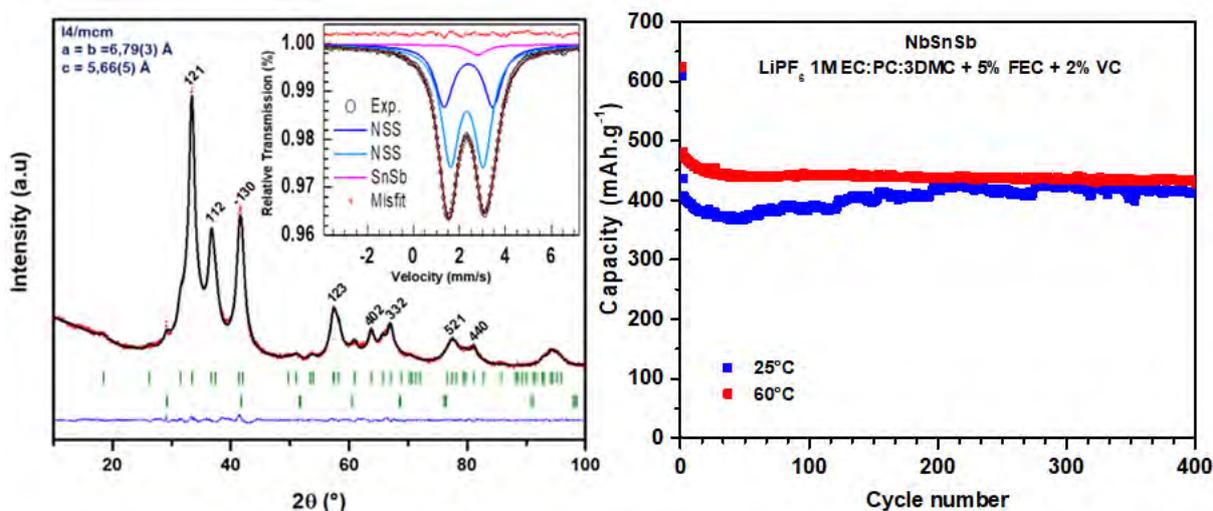


Figure 1 : a) Diffractogramme et spectre Mössbauer de  $^{119}\text{Sn}$  à 25K de NbSnSb, b) Capacité spécifique de NbSnSb / Li en fonction du nombre de cycles à 25°C et 60°C

Des électrodes aqueuses contenant 70% de NbSnSb, 18% de CB et 12% de CMC ont été formulées. Les tests électrochimiques ont été réalisés en ½ pile entre [0.02 – 1.5 V vs Li<sup>+</sup>/Li] à 25°C et 60°C en utilisant LiPF<sub>6</sub> 1M EC :PC :3DMC + 5% FEC + 1% VC comme électrolyte.

A 25°C / 60°C, une capacité spécifique de 400 mAh/g / 450mAh/g et une efficacité coulombique de 99% / 99.3% ont pu être obtenues après 400 cycles à un régime de 4C. Le matériau a aussi montré une excellente stabilité électrochimique en régime variable allant de C/10 à 10C à 25 et 60°C. Des capacités spécifiques de 400 mAh/g sur 5 cycles ont été obtenues à un régime de 10C au deux températures.

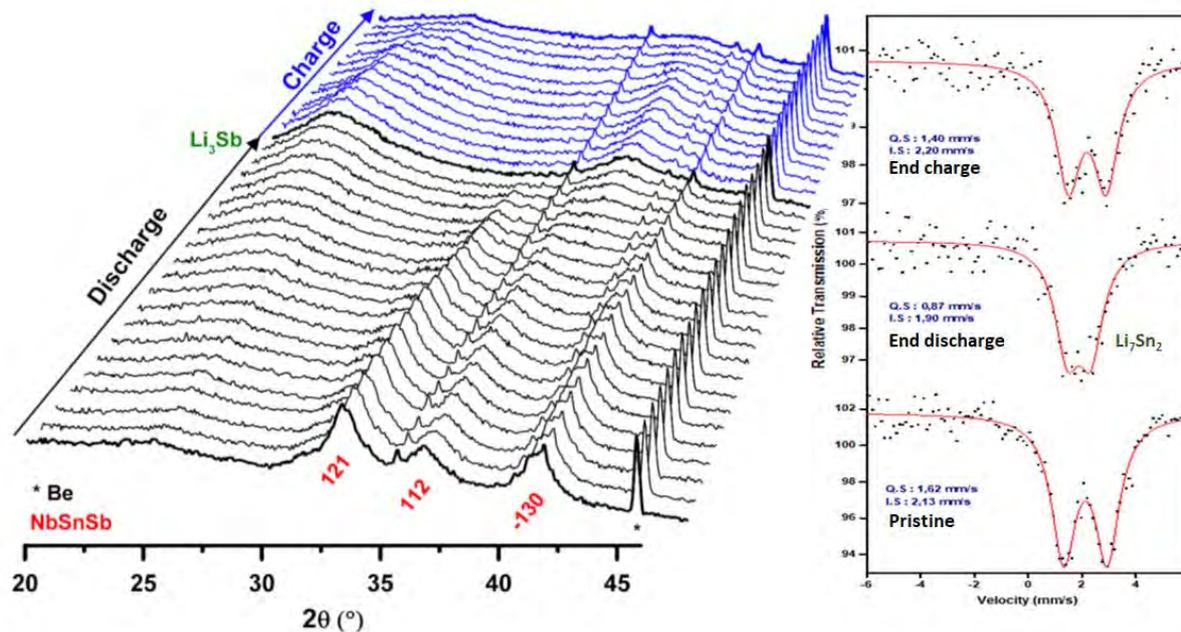


Figure 2 : a) Operando DRX et b) Mössbauer enregistrés à C/8 durant la première décharge de NbSnSb/Li

Le mécanisme réactionnel de lithiation/délithiation a été investi par des analyses *operando* de diffraction des rayons-X et spectroscopie Mössbauer de <sup>119</sup>Sn. Le couplage de ces différentes techniques a mis en évidence la cristallisation de la phase Li<sub>3</sub>Sb ainsi que la formation de l'alliage Li<sub>7</sub>Sn<sub>2</sub> en fin de décharge.

De plus, des cellules complètes ont été assemblées afin de démontrer l'efficacité de NbSnSb en batteries Li-ion. Le matériau a donc été testé vis-à-vis d'une électrode positive de LiCoO<sub>2</sub> dans une cellule à trois électrodes. Une capacité spécifique de 500 mAh/g<sub>NbSnSb</sub> avec une efficacité coulombique de 94% ont été obtenues après 55 cycles à un régime C<sub>NbSnSb</sub>.

## Références

1. Wachtler, M., Winter, M. & Besenhard, J. O. Anodic materials for rechargeable Li-batteries. *J. Power Sources* **105**, 151–160 (2002).
2. Wilhelm, H. A., Marino, C., Darwiche, A., Soudan, P. & Morcrette, M. Engineering study on TiSnSb-based composite negative electrode for Li-ion batteries. *J. Power Sources* **274**, 496–505 (2015).
3. Marino, C. *et al.* Study of the electrode/electrolyte interface on cycling of a conversion type electrode material in Li batteries. *J. Phys. Chem. C* **117**, 19302–19313 (2013).
4. Malaman, B. *et al.* Deux nouveaux ternaire à structures apparentées : TiSnSb de type CuMg<sub>2</sub> et NbSnSb de type CuAl<sub>2</sub>. *J. Less-Common Met.* **65**, 285–288 (1978).
5. Wölpl, T. & Jeitschko, W. Crystal structures of VSn<sub>2</sub>, NbSn<sub>2</sub> and CrSn<sub>2</sub> with Mg<sub>2</sub>Cu-type structure and NbSnSb with CuAl<sub>2</sub>-type structure. *J. Alloys Compd.* **210**, 185–190 (1994).

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

Jacob Olchowka<sup>a,c</sup>, Long Nguyen<sup>a,b,c</sup>, Thibault Broux<sup>a,b,c</sup>,  
Christian Masquelier<sup>b,c,d</sup> and Laurence Croguennec<sup>a,c,d</sup>

<sup>a</sup> CNRS, Univ. Bordeaux, Bordeaux INP, ICMCB UMR 5026, F-33600 Pessac, France.

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

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

<sup>d</sup> ALISTORE-ERI European Research Institute, FR CNRS 3104, F-80039 Amiens Cedex 1, France.

Owing to the natural abundance and low cost of sodium, Na-ion batteries (NIBs) are promising alternatives to the currently used Li-ion batteries (LIBs). 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 promising due to its highly stable polyanionic framework and its high theoretical energy density of  $507 \text{ Wh.kg}^{-1}$  ( $128 \text{ Ah.kg}^{-1}$  at an average potential of  $3.95 \text{ V vs. Na}^+/\text{Na}$ ) which is competitive with  $\text{LiFePO}_4$  that has long been used in LIBs.<sup>[1][2]</sup> Only two  $\text{Na}^+$  ions can be deintercalated per formula unit, probably due to the stabilization of  $\text{V}^{3+}-\text{V}^{5+}$  pairs in  $\text{Na}_1\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ .<sup>[3]</sup> In order to explore the possibility to drive the potential, the polarization and the redox couples involved in the insertion-deinsertion reactions, different ways were explored. Recently, Broux et al. studied the effect of oxygen substitution for fluorine on the crystal structure and electrochemical properties of  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-y}\text{O}_y$ .<sup>[4]</sup> This investigation has shown that the richer the oxygen content, the lower the average discharge voltage is, and the sodium deintercalation mechanism evolves from a series of bi-phasic reactions for  $y = 0$  to a solid solution all over the composition range up to  $y = 0.5$ . Yttrium, gallium and aluminum substitution for vanadium, the electrochemically active site (the redox center), was reported in the literature to tailor the electrochemical signature of  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{M}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  in a Na cell (Fig. 1a).<sup>[5][6][7]</sup> In this presentation, a focus is done on the effect of aluminum substitution for vanadium on the structure, morphology and electrochemical performance of  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ .

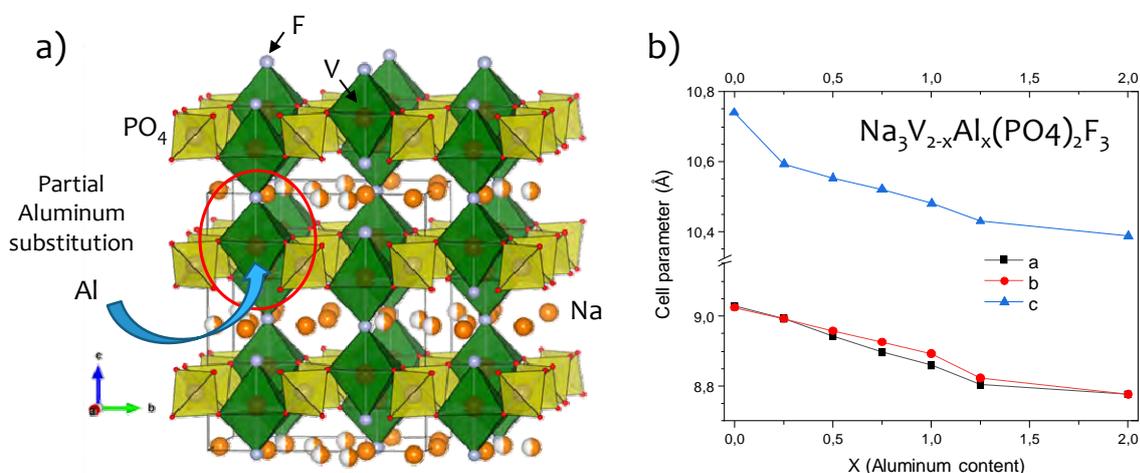


Figure 1: a) Representation of the structure with a partial aluminum substitution for vanadium in  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  and b) Evolution of the unit cell parameters of  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ .

In the literature, it is reported that the aluminum substitution cannot exceed  $x=0.3$  by solid state reaction.<sup>[5]</sup> However, our recent research revealed that the solid solution  $\text{Na}_3\text{V}_{2-x}\text{Al}_x(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  could be extended at least up to  $x = 1.25$  (and most probably over the entire composition range) (Fig. 1b). To synthesize these materials, a citrate sol-gel approach was used playing with both the complexation rate of the metal with the citric acid and the pH of the solution, followed by a sintering step under Ar flow. This synthesis leads to the preparation of a directly carbon-coated material, which increases its stability against the environment (moisture ...). The aluminum and carbon contents were confirmed by ICP and CHNS chemical analyses. Electrochemical tests performed for the carbon-coated material  $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Al}_{0.5}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  at a cycling rate of C/10 are compared to the results obtained for  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ . They revealed that only 1.5  $\text{Na}^+$  ions could be extracted from  $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Al}_{0.5}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  till 4.3V (vs. 2  $\text{Na}^+$  ions for  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$ ), and that the polarisation is two times greater than for  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  with a lower average discharge potential (of  $\sim 0.5$  V) despite the same redox couple ( $\text{V}^{3+}/\text{V}^{4+}$ ) involved (Fig. 2).

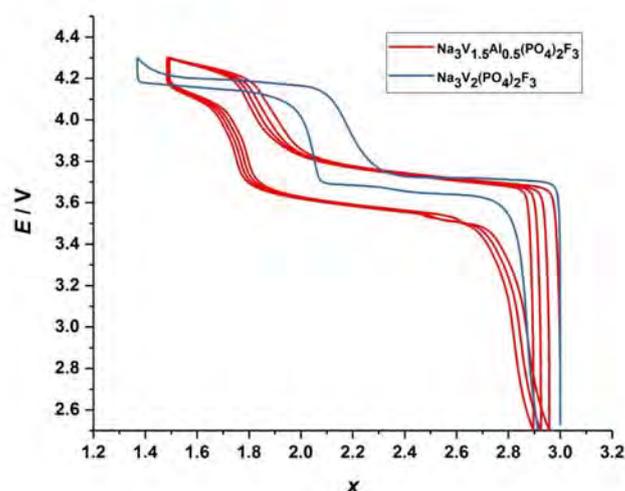


Figure 2: The electrochemical performance of  $\text{Na}_3\text{V}_{1.5}\text{Al}_{0.5}(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  and  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  in sodium cells at C/10 (Active material : C black : PVdF = 80 : 10 : 10 by wt. %)

The effect of the synthesis (solid state vs. sol gel) will be discussed considering the changes in morphology and in electrochemical performances observed for two compositions  $x=0.25$ .

*This research is performed in the frame of the French network RS2E. This project is partly funded by the French National Research Agency (STORE-EX Labex project ANR-10-LABX-76-01) and by the European Union's Horizon 2020 research and innovation program under Grant Agreement No. 646433-NAIADES.*

## References

- [1] A. Ponrouch, R. Dedryvère, D. Monti, A. E. Demet, J. M. Ateba Mba, L. Croguennec, C. Masquelier, P. Johansson, M. R. Palacín, *Energy Environ. Sci.* **2013**, 6, 2361.
- [2] G. Yan, R. Dugas, J.-M. Tarascon, *J. Electrochem. Soc.* **2018**, 165, A220.
- [3] T. Broux, T. Bamine, L. Simonelli, L. Stievano, F. Fauth, M. Ménétrier, D. Carlier, C. Masquelier, L. Croguennec, *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 4103.
- [4] T. Broux, T. Bamine, F. Fauth, L. Simonelli, W. Olszewski, C. Marini, M. Ménétrier, D. Carlier, C. Masquelier, L. Croguennec, *Chem. Mater.* **2016**, 28, 7683.
- [5] M. Bianchini, P. Xiao, Y. Wang, G. Ceder, *Adv. Energy Mater.* **2017**, 7.
- [6] W. Liu, H. Yi, Q. Zheng, X. Li, H. Zhang, *J. Mater. Chem. A* **2017**, 5, 10928.
- [7] I. L. Matts, S. Dacek, T. K. Pietrzak, R. Malik, G. Ceder, *Chem. Mater.* **2015**, 27, 6008.

## **Mg(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>) comme Electrolyte Solide de Batteries Mg-ion Tout-Solide Rechargeables**

Ronan Le Ruyet<sup>a†</sup>, Benoît Fleutot<sup>a†</sup>, Romain Berthelot<sup>b†</sup>, Raphaël Janot<sup>a†</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire de Réactivité et Chimie des Solides (CNRS UMR 7314),  
Université de Picardie Jules Verne, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex, France.

<sup>b</sup> Institut Charles Gerhardt -AIME (CNRS UMR 5253),  
Université de Montpellier CC 15-02, Pl. E. Bataillon, 34095 Montpellier Cedex 5, France.

<sup>†</sup> Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR 3459,  
33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens, Cedex, France.

Les batteries Mg rechargeables sont aujourd'hui une prometteuse alternative aux technologies existantes. En effet, le magnésium est peu cher (5<sup>ème</sup> élément le plus abondant de la croûte terrestre), peut être manipulé à l'air libre et ne forme pas de dendrites lors de son électro-dépôt, ce qui limite les risques de court-circuits dans les batteries<sup>1</sup>. Les batteries Mg sont connues depuis les années 2000<sup>2</sup> mais leur développement rencontre des difficultés importantes. En premier lieu, le caractère corrosif des électrolytes liquides utilisées (des réactifs de Grignard) et leur faible stabilité électrochimique qui se situe aux alentours de 2 V vs Mg<sup>2+</sup>/Mg<sup>1</sup>. En 2014, un nouvel électrolyte solide de type Mg(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>) a été proposé pour les batteries Mg-ion rechargeables<sup>3</sup>. Ce matériau, déjà connu dans le domaine du stockage de l'hydrogène<sup>4,5</sup>, fait partie de la famille des hydrures complexes. Ces matériaux ont été précédemment rapportés comme de bons candidats d'électrolyte solide pour les batteries Li-ion et Na-ion<sup>6</sup>. Nous avons décidé d'étudier Mg(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>) dans le but de développer pour la première fois des batteries Mg-ion tout-solide rechargeables.

Les paramètres de synthèse ont d'abord été optimisés pour obtenir Mg(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>) avec une bonne pureté. Lors du processus de synthèse par broyage mécanique, l'impact de la vitesse de broyage sur la composition du produit final a été étudié. A faible vitesse de broyage, le produit contient Mg(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>) mais aussi une autre phase cristalline inconnue. L'augmentation de la vitesse de broyage permet d'obtenir la phase Mg(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>) pure et influence la stabilité thermique du produit ainsi obtenu (Figure 1). La phase MgBH<sub>4</sub>NH<sub>2</sub> est stable jusqu'à environ 120°C sous argon, puis se décompose à des températures plus élevées avec d'importants dégagement gazeux (H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub>). La conductivité ionique des matériaux a été mesurée par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique : la phase pure présente une conductivité de 5.10<sup>-6</sup> S.cm<sup>-1</sup> à 100°C, ce qui en fait l'un des meilleurs conducteurs ioniques de Mg<sup>2+</sup> à basse température. Cette conductivité est supérieure de plusieurs ordre de grandeur par rapport à celle rapportée précédemment dans la littérature<sup>3</sup>. La conductivité suit la loi d'Arrhenius avec une énergie d'activation de l'ordre de 1.15 eV (Figure 2), énergie d'activation inférieure à celles des phases NASICON à base de Mg. Pour le produit contenant une phase inconnue additionnelle, deux phénomènes de conduction ont été observés : un premier que l'on peut attribuer à Mg(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>) grâce aux valeurs d'énergie d'activation et de capacitance et un second phénomène qui semble correspondre à cette nouvelle phase. Ainsi la phase inconnue aurait une conductivité ionique inférieure à celle de Mg(BH<sub>4</sub>)(NH<sub>2</sub>) (Figure 2).

La stabilité électrochimique de la phase  $\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$  est à l'étude ainsi que les premiers essais d'assemblage de batteries Mg-ion tout solides.

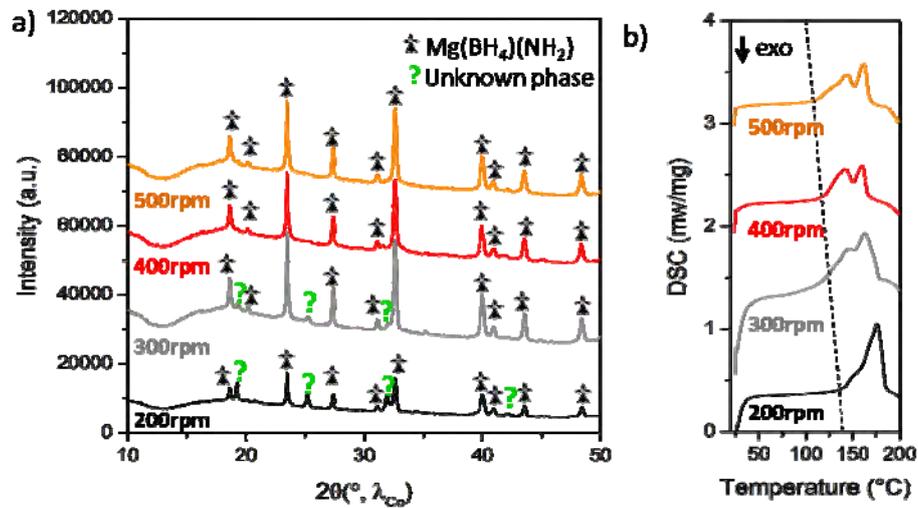


Figure 1 : a) Diagrammes DRX des produits obtenus pour différentes vitesses de broyage et b) courbes DSC correspondantes mesurées à  $5^\circ\text{C}/\text{min}$

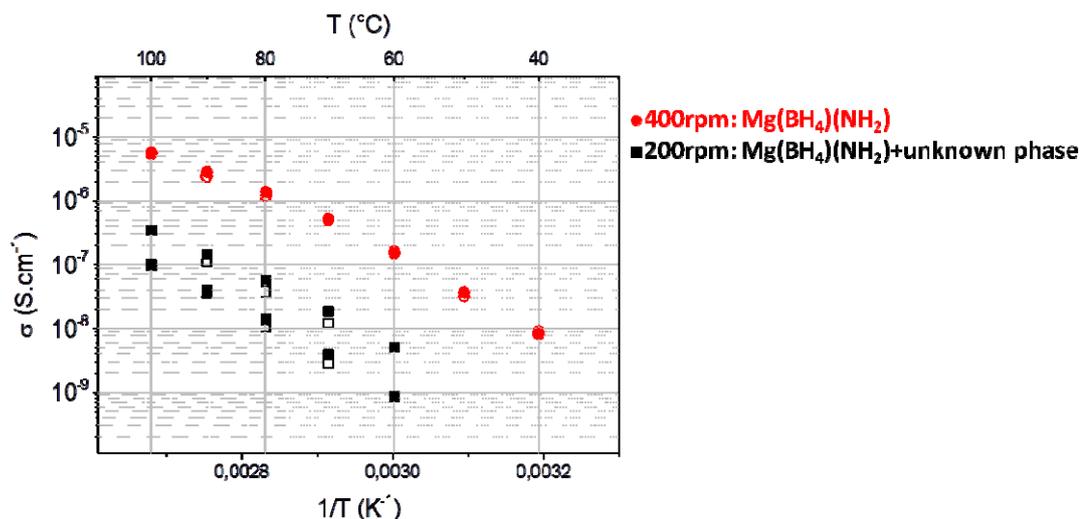


Figure 2 : Droites d'Arrhenius obtenues par Spectroscopie d'Impédance Electrochimique représentant la conductivité ionique en fonction de  $1/T$

#### Références:

- (1) Yoo, H. D. *et al.* Mg rechargeable batteries: an on-going challenge. *Energy Environ. Sci.* 6, (2013) 2265–2279.
- (2) Aurbach, D. *et al.* Prototype systems for rechargeable magnesium batteries. *Nature* 407, (2000) 724–727.
- (3) Higashi, S., Miwa, K., Aoki, M. & Takechi, K. A novel inorganic solid state ion conductor for rechargeable Mg batteries. *Chem. Commun. Chem. Commun* 50, (2014) 1320–1322.
- (4) Noritake, T. *et al.* Synthesis and crystal structure analysis of complex hydride  $\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ . *Int. J. Hydrogen Energy* 38, (2013) 6730–6735.
- (5) Noritake, T. *et al.* Dehydrogenation properties and crystal structure analysis of  $\text{Mg}(\text{BH}_4)(\text{NH}_2)$ . *J. Alloys Compd.* 580, (2013) S85–S89.
- (6) De Jongh, P. E., Blanchard, D., Matsuo, M., Udovic, T. J. & Orimo, S. Complex hydrides as room-temperature solid electrolytes for rechargeable batteries. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* 122, (2016).

## Further insight in $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$ thin film for planar and 3D Lithium-Ion micro-batteries

Maxime Hallot<sup>a,d</sup>, Pascal Roussel<sup>b</sup>, Arnaud Demortière<sup>c,d</sup>, Christophe Lethien<sup>a,d</sup>

<sup>a</sup>Institut d'Electronique, de Microélectronique et de Nanotechnologies, Université de Lille, CNRS, Centrale Lille, ISEN, Université de Valenciennes, UMR8520-IEMN, F-59000 Lille, France

<sup>b</sup>Unité de Catalyse et Chimie du Solide (UCCS), Université de Lille, CNRS, Centrale Lille, ENSCL, Université d'Artois, UMR 8181 – UCCS, F-59000 Lille, France

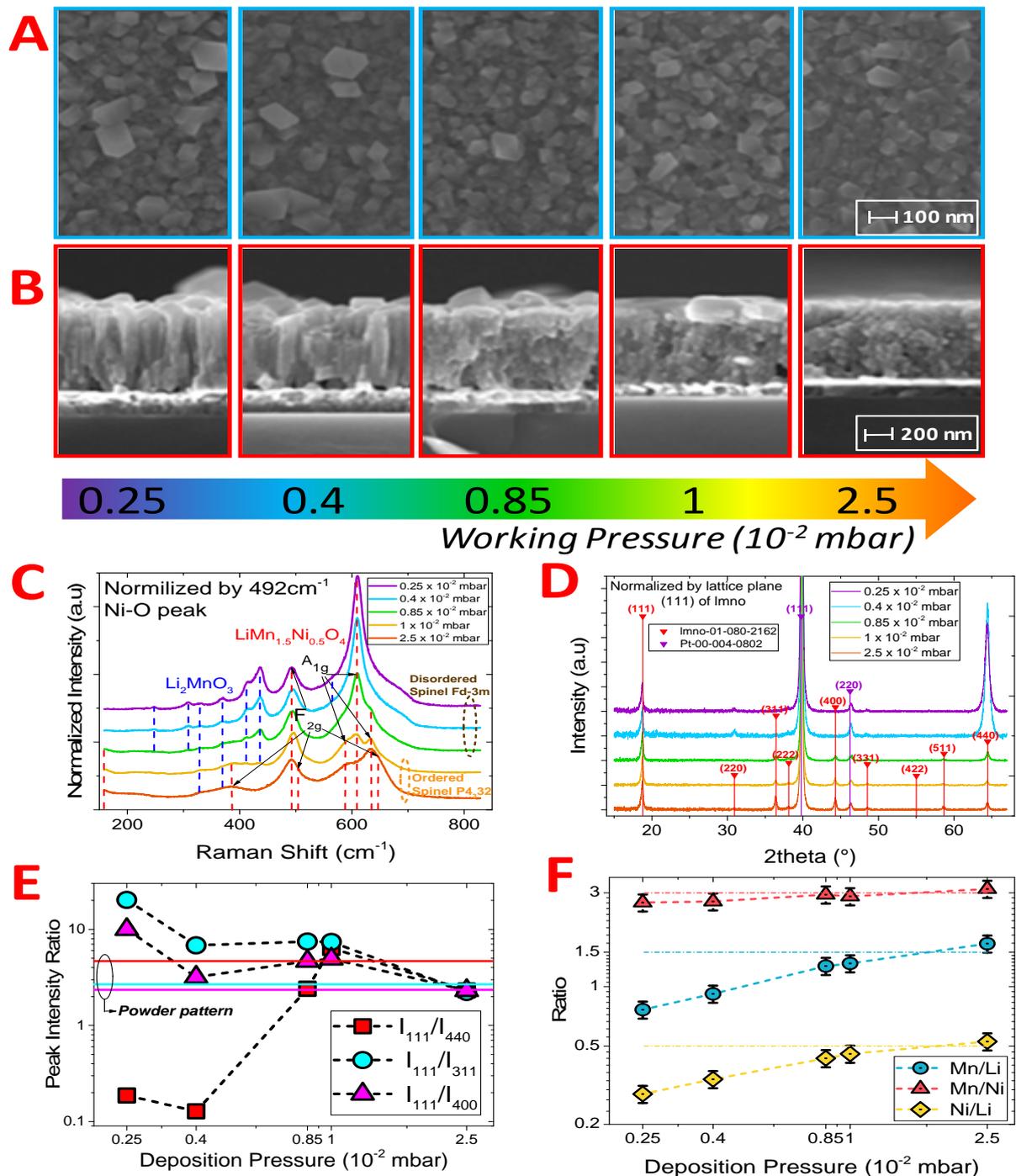
<sup>c</sup>Université de Picardie Jules Verne, CNRS UMR 7314, 33 rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex, France

<sup>d</sup>Réseau sur le stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E), CNRS FR 3459, 33 rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex, France

Nowadays, miniaturization of electronic devices and smart-wireless-systems is in total expansion. All-solid-state high energy density Lithium-ion microbattery is a promising candidate to power these millimeter scale wireless sensor network nodes. Nevertheless, in spite of a high technological readiness level, they suffer from a lack of energy density ( $0.5 \text{ mWh.cm}^{-2}$ ) meaning that it will have to be difficult to get autonomous miniaturized and connected sensors if the energy density is not significantly increased. To fulfill the performance requirements, positive electrodes with high storage capacity and high potential should be developed using thin film deposition technique. The use of Ni-substituted  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  spinel material and their derivatives are really promising<sup>1</sup>. The  $\text{LiMn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_4$  (LMNO) offer a great capacity of  $65 \mu\text{Ah.cm}^{-2}.\mu\text{m}^{-1}$  and is the material which operate up to now at the higher potential (around 4.7V vs Li/Li<sup>+</sup>) allowing a high specific energy<sup>2</sup>. Such LMNO thin-film is deposited on a functional current collector by sputtering, one of the most developed physical vapor deposition technique available in microelectronic industry.

To get new insights in the development of high potential LMNO thin films, deposition parameters such as pressure, gas flow rate and deposition temperature/annealing were finely tuned on a home made functional current collector. An in-depth complementary study focusing onto the formation of ordered-porous P<sub>4332</sub> spinel LMNO thin film and disordered-dense Fd-3m layers is proposed. The first reason is to investigate the critical pressure of the  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  additional phase formation. While the second goal of this study deals with the cycling behavior of an ordered porous P<sub>4332</sub> spinel structure, we aim at optimizing our disordered Fd-3m phase (at low pressure) given that the thickness of our films was limited by the deposition pressure due to the film stress<sup>3</sup>.

A complete structural characterization of the films were conducted (SEM, TEM, ICP-AES, XPS, X-ray Diffraction, Raman spectroscopy) to allow a full interpretation of the electrochemical performances on such parameters like cation ordering/disordering (P<sub>4332</sub>/Fd-3m spinel), Ni oxidation state, atomic ratio etc... and be able to custom and stabilize a good cathode candidate a film for these applications.



**Figure 1** – Structural study of the sputtered LMNO thin films annealed at 700°C during 2H under air atmosphere. **A.** SEM Top view and **B.** cross section of a 450 nm-thick LMNO layer deposited by sputtering technique on a Chromium/Platinum current collector after annealing as a function of the deposition pressure. **C** and **D.** Raman spectra and XRD analyses of LMNO of the five previous films. **E** Lattices planes ratio given by XRD measurement regarding the (111) plane and **F.** Atomic ratio of the LMNO films as a function of the deposition pressure.

## Références

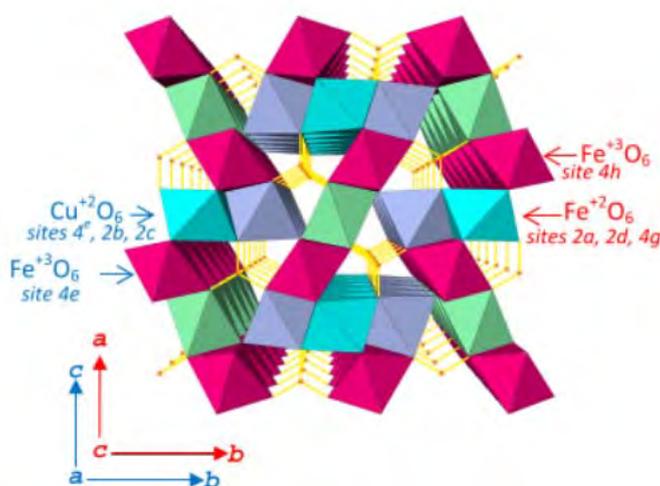
- (1) Aurbach D., Journal of Power Sources 200 (2000), 206-218
- (2) Manthiram A., Chemelewski K., Lee E.S., Energy & Environmental Science, 7 (2014), 1339-1350
- (3) Letiche M., Hallot M., Huve M., Brousse T., Roussel P. and Lethien C., Chemistry of Materials 29, 14 (2017) 6044-6057

## Playing with the redox potentials in ludwigite oxyborates: $\text{Fe}_3\text{BO}_5$ and $\text{Cu}_2\text{MBO}_5$ (M=Fe, Mn, Cr and Ga)

Jonas Sottmann<sup>a</sup>, Valerie Pralong<sup>a</sup>, Christine Martin<sup>a</sup>

*Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux CRISMAT, ENSICAEN,  
Université de Caen, CNRS, 6 Bd Maréchal Juin, F-14050 Caen cedex 4, France*

Several borate and oxyborate materials such as  $\text{LiFeBO}_3$  and  $\text{Li}_6\text{CuB}_4\text{O}_{10}$  were proposed as electrode materials for lithium ion batteries (LIBs) <sup>1,2</sup>. The  $\text{Cu}_2\text{FeBO}_5$  oxyborate retained our attention due to its original behaviour: by annealing at low temperature in reducing atmosphere, copper is exfoliated and a new borate  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  is obtained <sup>3</sup>. This exchange between Cu and Fe in the ludwigite matrix (Fig. 1) is partly reversible and this phenomenon is associated with a huge release and capture of oxygen.  $\text{Cu}_2\text{FeBO}_5$  was also found to be electrochemically active allowing for a first discharge capacity of 400 mAh/g (4 electrons) and a reversible capacity of 180 mAh/g in the voltage range of 1.5–4.7 V vs. Li /Li<sup>+</sup> <sup>4</sup>. The reaction was associated with a collapse of the structure.



*Figure 1 : Illustration of the ludwigite framework showing  $\text{FeO}_6$  and  $\text{CuO}_6$  octahedra (coloured polyhedral) and  $\text{BO}_3$  triangles (orange lines). The blue and red axis correspond to  $\text{Cu}_2\text{BO}_5$  and  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$ , respectively (Figure adapted from <sup>4</sup>).*

In this work we investigate the electrochemical activity of  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  and  $\text{Cu}_2\text{MBO}_5$  where M= Mn, Cr and Ga. By comparing their different reversible redox potentials to those of  $\text{Cu}_2\text{FeBO}_5$  we assign the redox reactions to the different transition metals which are likely found to be dispersed in a lithia matrix (of  $\text{Li}_2\text{O}$  and  $\text{Li}_3\text{BO}_3$ ) after the initial conversion <sup>4,5</sup>.

$\text{Fe}_3\text{BO}_5$  shows a first discharge capacity of 678 mAh/g (6 electrons) and a reversible capacity of 345 mAh/g in the voltage range of 0.75–3.0 V vs. Li/Li<sup>+</sup> (Fig. 2a). The capacity values are higher than those observed for  $\text{Cu}_2\text{FeBO}_5$ . The redox reactions are taking place at lower potentials: at 1.1 vs. 1.7 V for the first discharge and at 1.2 and 1.7 V vs. 1.7 and 2.4 V for the reversible reactions of  $\text{Fe}_3\text{BO}_5$  and  $\text{Cu}_2\text{FeBO}_5$  (Fig. 2b and 2c), respectively.

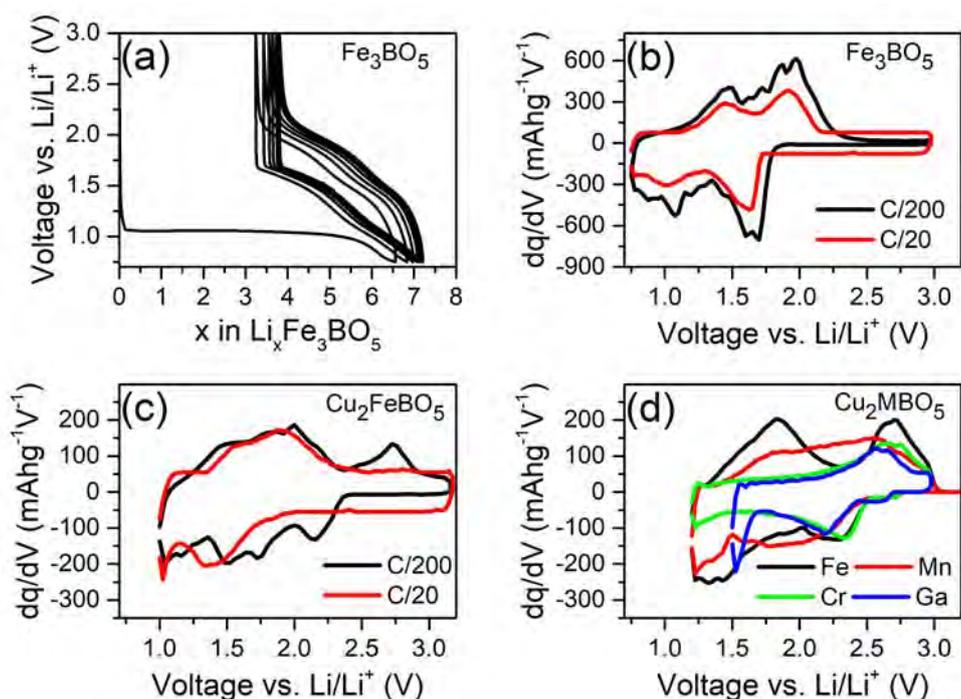


Figure 2 : (a) Galvanostatic charge-discharge curves of  $Fe_3BO_5$  at C/20, differential capacity plots of (b)  $Fe_3BO_5$  at C/200 and C/20,  $Cu_2FeBO_5$  at C/200 and C/20 and (d)  $Cu_2MBO_5$  where  $M=Fe, Mn, Cr$  and  $Ga$  at C/200.

While for  $Fe_3BO_5$  both redox potentials are observed at C/200 and C/20, the redox reaction of  $Cu_2FeBO_5$  at 2.4V is suppressed at C/20 (Fig. 2c). The observation of the redox reaction at 1.7 V being independent of the rate and the closeness in potential for  $Fe_3BO_5$  and  $Cu_2FeBO_5$  hints a redox activity of iron at this potential while the redox reaction at 2.4 V may rather be associated with copper.

In order to confirm this hypothesis, Fe was substituted by Mn, Cr, and Ga in  $Cu_2FeBO_5$ . The first discharge capacity of the substituted samples is similar to  $Cu_2FeBO_5$  with a one-step reaction at different potentials (1.6, 1.5 and 1.6 V for Mn, Cr and Ga, respectively). Differences in the reversible capacity are found: for  $M=Fe$  and Mn two electrons take part in the reversible redox reactions but only one electron is exchanged for  $M=Cr$  and Ga. This is also reflected in the differential capacity plots (Fig. 2d) where two redox reactions at 1.7 and 2.4 V and at 1.6 and 2.3 V are observed for Fe and Mn, respectively, while only one reaction is identified at 2.5 and 2.4 V for Cr and Ga, respectively. The redox reaction observed at about 2.4V for all  $Cu_2MBO_5$  ( $M=Fe, Mn, Cr$  and  $Ga$ ) supports the association of this reaction with copper while the lower if present could be attributed to the other transition metal (i.e. Fe and Mn).

Funding : ANR-16-CE08-0007-02 BORA-BORA

## References

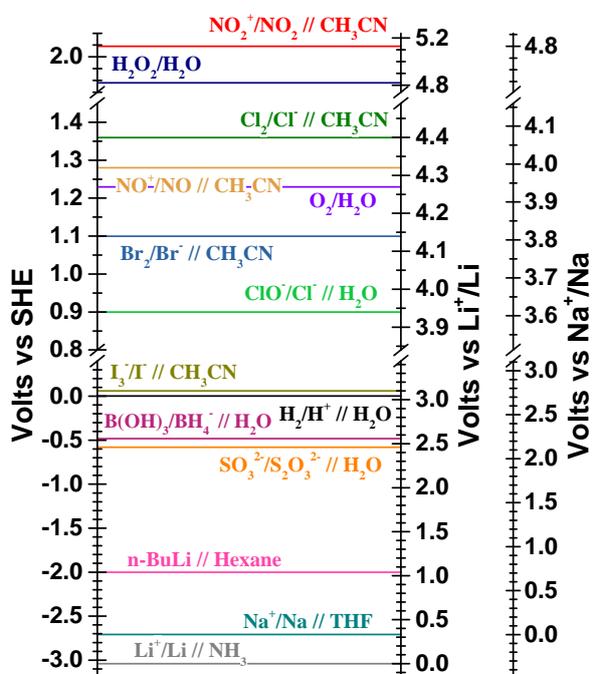
- (1) A. Yamada, N. Iwane, Y. Harada, S.-I. Nishimura, Y. Koyama, I. Tanaka, *Adv. Mater.* 22 (2010) 3583.
- (2) F. Strauss, G. Rousse, D. Alves Dalla Corte, M. Ben Hassine, M. Saubanere, M. Tang, H. Vezin, M. Courty, R. Dominko, J.-M. Tarascon, *PCCP* 18 (2016) 14960.
- (3) C. Martin, A. Maignan, A. Guesdon, F. Lainé, O. I. Lebedev, *Inorg. Chem.* 56 (2017) 2375.
- (4) V. Pralong, B. Le Roux, S. Malo, A. Guesdon, F. Lainé, J. F. Colin, C. Martin, *J. Solid State Chem.* 255 (2017) 167.
- (5) A. Débart, B. Revel, L. Dupont, L. Montagne, J. B. Leriche, M. Touboul, J.-M. Tarascon, *Chem. Mater.* 15 (2003) 3683.

## Chemical redox reaction to generate Rock Salt-type Materials

E. Adamczyk, E. Anger, M. Freire and V. Pralong\*

Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux CRISMAT, ENSICAEN,  
 Université de Caen, CNRS, 6 Bd Maréchal Juin, F-14050 Caen cedex 4, France  
 E-mail: [valerie.pralong@ensicaen.fr](mailto:valerie.pralong@ensicaen.fr)

Chemical redox reactions are extremely efficient to prepare fully reduced or oxidized phases that are formed during the topotactic insertion/extraction of alkaline ions. We report hereby these reactions and discuss the possibility to generate new ordered or disordered rock salt-type structures depending on the structure of the mother phase.



We will show for example that a disordered rock salt-type structure is formed when the transition element is sitting in tetrahedral site as exemplified for the formation of  $\text{Na}_3\text{V}_2\text{O}_5$  upon chemical reduction of  $\text{V}_2\text{O}_5$ .

Figure. Approximate potentials versus standard hydrogen electrode (SHE) of the oxidizing and reducing agents, in aqueous and non-aqueous media.

### References

- M. Freire et al., J. Mat. Chem. A, 2017, 5, 21898.
- M. Diaz-Lopez et al., J. Mat. Chem. A, submitted, 2018.
- E. Adamczyk, and V. Pralong, Chem. Mat., 29, 11, 4645-4648, 2017
- E. Adamczyk, E. Anger, F. Freire, and V. Pralong, Dalton transactions 2018, DOI:10.1039/c7dt04377e

## Insertion of magnesium into spinel $\text{MgMn}_2\text{O}_4$

Emmanuel Anger and Valérie Pralong

*Laboratoire de Cristallographie et Sciences des Matériaux CRISMAT, ENSICAEN,  
Université de Caen, CNRS, 6 Bd Maréchal Juin, F-14050 Caen cedex 4, France*

Magnesium is one of the alternatives to lithium for battery because of its abundance, low cost and high energy density. Research on magnesium battery began in the 80s and has led to the first magnesium secondary battery reported by Aurbach in 2000 [1]. However, two challenges are still remained for magnesium to compete with lithium ion battery: development of high-energy-density cathode material and the electrolyte which should have a large electrochemical window and should allow plating and stripping of magnesium on the negative electrode. Oxides, sulfurs and polyanions derivatives are the most studied materials for the positive electrode [2].

Our researches are focused on the study of manganese and vanadium oxide derivatives for cathode of magnesium battery. Those elements are well-suited for electrodes due to both the high voltage they typically generate and their multiple oxidation states that they can access. Here, we will present our on-going results on the insertion of magnesium into spinel  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$  using All-Phenyl Compound (APC) as non-aqueous electrolyte in Swagelok type battery.

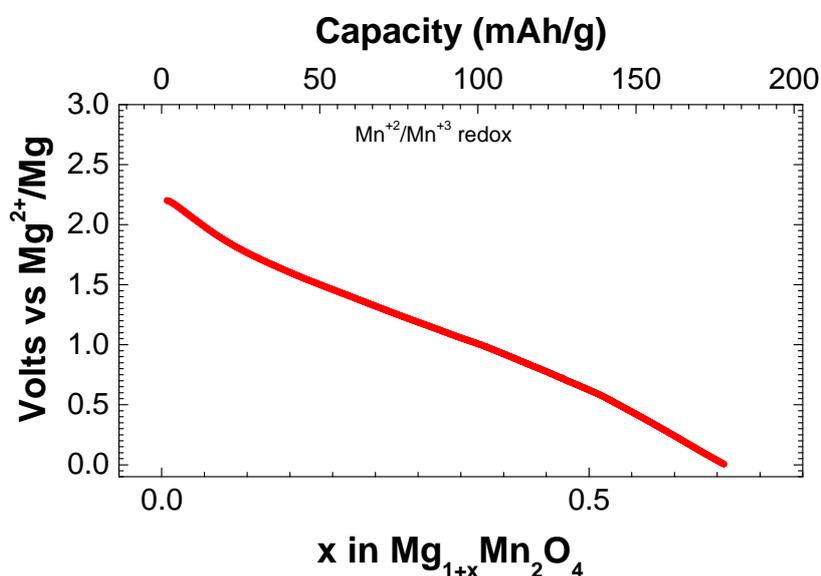


Figure 1: electrochemical performance of  $\text{MgMn}_2\text{O}_4$ .

### References

- (1) Aurbach D., Lu Z., Schechter A., Gofer Y., Gizbar H., Turgeman R., Cohen Y., Moshkovich M., Levi E.; 2000, *Nature*, 407, 724.
- (2) Gregory T. D., Hoffman R. J. and Winterton R. C.; 1990, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 775.

## Investigations of Substituted NASICON Cathode Materials for Sodium-ion batteries

Fan Chen<sup>a</sup>, Vadim M. Kovrugin<sup>a</sup>, Rénaud David<sup>a</sup>, Jean-Noël Chotard<sup>a</sup>, Victor Duffort<sup>b</sup>, Olivier Mentré<sup>b</sup>, Christian Masquelier<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire réactivité et chimie des solides (LRCS)

<sup>a</sup> Université de Picardie Jules Verne, Centre National de la Recherche Scientifique : UMR7314, 33 Rue Saint-Leu 80039 AMIENS CEDEX 1 - France

<sup>b</sup> Unité de Catalyse et de Chimie du Solide - UMR 8181 (UCCS)

<sup>b</sup> Université d'Artois, Université de Lille, Sciences et Technologies, Ecole Centrale de Lille, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille, Centre National de la Recherche Scientifique : UMR8181, Cité Scientifique - Bâtiment C3 59655 Villeneuve d'Ascq Cedex - France

In recent years, sodium batteries are highly investigated by more and more research groups due to the abundant existence of sodium on earth and the similar chemical and electrochemical properties to that of lithium. NASICON (NA-Super-Ionic-CONductors) materials are widely investigated because of their specific three-dimensional framework structure, stable long-term cycling ability and high Na<sup>+</sup> mobility [1]. Among them, NASICON-type vanadium phosphate Na<sub>3</sub>V<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (NVP) is of particular interest because of its fantastic rate capacity and thermal stability (with a theoretical capacity of 117.6 mAh/g and an energy density of 396 Wh/kg at 3.4 V vs. Na/Na<sup>+</sup> by 2 Na<sup>+</sup> extraction per formula unit). However, by metal substitution, a higher operating voltage is reached at 3.9 V vs. Na/Na<sup>+</sup> for the V<sup>4+/5+</sup> redox couple [2-3].

In this work, Mn and Al metal were successfully substituted for V in the NVP structure. Careful structural and electrochemical characterizations were performed. The activation of V<sup>4+/5+</sup> redox couple can be proven from galvanostatic results. *Operando* XRD measurements were performed to verify the structural evolution during the electrochemical operation.

### References:

- (1) C. Masquelier, L. Croguennec, *Chem. Rev.* **113** 6552 (2013)
- (2) F. Lalère, V. Seznec, M. Courty, R. David, J.-N. Chotard, C. Masquelier, *J. Mater. Chem. A* **3** 16198 (2015)
- (3) H. Gao, Y. Li, K. Park, J. B. Goodenough, *Chem. Mater.* **28** 6553 (2016)





# Liste des participants

<u>Participant</u>	<u>Email</u>	<u>Affiliation</u>
ADAMCZYK Evan	evan.adamczyk@ensicaen.fr	CRISMAT, Caen
AFONSO DE ARAUJO Ludivine	ludivine.l.afonso-de- araujo@renault.com	Renault SAS
ANGER Emmanuel	angeremmanuel@gmail.com	CRISMAT, Caen
ARICO Cassandra	cassandra.arico@etudiant.univ-lille1.fr	IEMN, Lille
ASBANI Bouchra	bouchra.asbani@cnrs-imn.fr	IMN, Nantes
ASSAUD Loïc	loic.assaud@u-psud.fr	ICCMO, Université Paris-Sud
ATEBA MBA Jean Marcel	jeanmarcel.atebam@ki.si	National Institute of Chemistry, Slovenia
ATHOUEL Laurence	laurence.athouel@univ-nantes.fr	IMN, Nantes
BADDOUR-HADJEAN Rita	baddour@icmpe.cnrs.fr	ICMPE, Thiais
BADOT Jean-Claude	jc.badot@chimie-paristech.fr	IRCP Chimie ParisTech
BARDE Fanny	Fanny.Barde@toyota-europe.com	Toyota Motor Europe, Belgium
BATAILLE Thierry	thierry.bataille.1@ensc-rennes.fr	Institut des Sciences Chimiques de Rennes
BEZZA Ilham	ilham.bezza@univ-tours.fr	PCM2E, Tours
BICHON Marie	marie.bichon@cea.fr	CEA Liten
BIECHER Yohan	yohan.biecher@icmcb.cnrs.fr	ICMCB, Bordeaux
BLAVOT Camille	cblavot@jacomex.fr	JACOMEX
CAHEN Sébastien	sebastien.cahen@univ-lorraine.fr	Institut Jean Lamour, Vandœuvre-lès-Nancy
CASAS-CABANAS Montse	mcasas@cicenergigune.com	CIC Energigune, Spain
CHANDESRIS Marion	marion.chandesris@cea.fr	CEA Liten
CHARTREL Thibaut	thibaut.chartrel@u-picardie.fr	LRCS, Amiens
CHEN Fan	fan.chen@u-picardie.fr	LRCS, Amiens
COCHET Damien	Damien.Cochet@bruker.com	Bruker AXS
COQUIL Gaël	gael.coquil@gmail.com	ICGM, Montpellier

<b>DAMBOURNET Damien</b>	<b>damien.dambournet@upmc.fr</b>	<b>Laboratoire PHENIX, Paris</b>
<b>DELACOURT Charles</b>	<b>charles.delacourt@u-picardie.fr</b>	<b>LRCS, Amiens</b>
<b>DELETANG Tiphaine</b>	<b>tiphaine.deletang@centraliens.net</b>	<b>ICMMO, Université Paris Sud</b>
<b>DUPRE Nicolas</b>	<b>nicolas.dupre@cnrs-imn.fr</b>	<b>IMN, Nantes</b>
<b>ERSEN Ovidiu</b>	<b>ovidiu.ersen@ipcms.unistra.fr</b>	<b>IPCMS, Strasbourg</b>
<b>FERRAGE Eric</b>	<b>eric.ferrage@univ-poitiers.fr</b>	<b>IC2MP, Poitiers</b>
<b>FERREIRA-GOMES Franck</b>	<b>franck.ferreira-gomes@outlook.fr</b>	<b>ICMMO, Université Paris Sud</b>
<b>FLEUTOT Benoit</b>	<b>benoit.fleutot@u-picardie.fr</b>	<b>LRCS, Amiens</b>
<b>GABAUDAN Vincent</b>	<b>vincent.gabaudan@gmail.com</b>	<b>ICGM, Montpellier</b>
<b>GUERLOU-DEMOURGUES Liliane</b>	<b>liliane.guerlou- demourgues@icmcb.cnrs.fr</b>	<b>ICMCB, Bordeaux</b>
<b>GUERY Claude</b>	<b>claud.guery@u-picardie.fr</b>	<b>LRCS, Amiens</b>
<b>HOLTSCHI Laura</b>	<b>laura.hoeltschi@psi.ch</b>	<b>Paul Scherrer Institute, Suisse</b>
<b>HALLOT Maxime</b>	<b>maxime.hallot@iemn.univ-lille1.fr</b>	<b>IEMN, Lille</b>
<b>JANOT Raphaël</b>	<b>raphael.janot@u-picardie.fr</b>	<b>LRCS, Amiens</b>
<b>LAIK Barbara</b>	<b>laik@icmpe.cnrs.fr</b>	<b>ICMPE, Thiais</b>
<b>LOAIZA RODRIGUEZ Laura Cristina</b>	<b>laura.loaiza@u-picardie.fr</b>	<b>LRCS, Amiens</b>
<b>LE FUR Eric</b>	<b>eric.le-fur@ensc-rennes.fr</b>	<b>Institut des Sciences Chimiques de Rennes</b>
<b>LEGENTIL Paul</b>	<b>paul.legentil@uca.fr</b>	<b>ICCF, Clermont-Ferrand</b>
<b>LE ROUX Fabrice</b>	<b>fabrice.leroux@uca.fr</b>	<b>ICCF, Clermont-Ferrand</b>
<b>LE RUYET Ronan</b>	<b>ronan.leruyet@u-picardie.fr</b>	<b>LRCS, Amiens</b>
<b>LESTRIEZ Bernard</b>	<b>bernard.lestriez@cnrs-imn.fr</b>	<b>IMN, Nantes</b>
<b>MONCONDUIT Laure</b>	<b>laure.monconduit@umontpellier.fr</b>	<b>ICGM, Montpellier</b>
<b>MORCRETTE Mathieu</b>	<b>mathieu.morcrette@u-picardie.fr</b>	<b>LRCS, Amiens</b>
<b>MORIN Pierrick</b>	<b>pierrick.morin@cea.fr</b>	<b>CEA LETI, Grenoble</b>

<b>NITA Cristina</b>	<b>cristina.nita@uha.fr</b>	<b>IS2M, Mulhouse</b>
<b>OLCHOWKA Jacob</b>	<b>jacob.olchowka@icmcb.cnrs.fr</b>	<b>ICMCB, Bordeaux</b>
<b>PEREIRA-RAMOS Jean-Pierre</b>	<b>pereira@icmpe.cnrs.fr</b>	<b>ICMPE, Thiais</b>
<b>PRALONG Valérie</b>	<b>valerie.pralong@ensicaen.fr</b>	<b>CRISMAT, Caen</b>
<b>PREVOT Vanessa</b>	<b>vanessa.prevot@univ-bpclermont.fr</b>	<b>ICCF, Clermont-Ferrand</b>
<b>ROGEZ Guillaume</b>	<b>rogez@unistra.fr</b>	<b>IPCMS, Strasbourg</b>
<b>ROLAND Aude</b>	<b>aude.roland@etu.umontpellier.fr</b>	<b>ICGM, Montpellier</b>
<b>SANZ CAMACHO Paula</b>	<b>paula.sanz@icmcb.cnrs.fr</b>	<b>ICMCB, Bordeaux</b>
<b>SAULNIER Nathalie</b>	<b>nathalie.saulnier@u-picardie.fr</b>	<b>LRCS, Amiens</b>
<b>SOTTMANN Jonas</b>	<b>sottmann@ensicaen.fr</b>	<b>CRISMAT, Caen</b>
<b>SOUGRATI Moulay Tahar</b>	<b>sougrati@gmail.com</b>	<b>ICGM, Montpellier</b>
<b>STEVENS Philippe</b>	<b>philippe.stevens@edf.fr</b>	<b>EDF R&amp;D</b>
<b>TAVIOT-GUEHO Christine</b>	<b>christine.taviot-gueho@univ-bpclermont.fr</b>	<b>ICCF, Clermont-Ferrand</b>
<b>VALAY Maxime</b>	<b>maxime.valay@origalys.com</b>	<b>OrigaLys ElectroChem SAS</b>
<b>VERRET Sébastien</b>	<b>sebastien.verret@bio-logic.net</b>	<b>Bio-Logic Science Instruments</b>
<b>VOISIN Pierre-Julien</b>	<b>pierre-julien.voisin@Htds.fr</b>	<b>AMETEK Scientific Instruments</b>
<b>XIONG Jianhan</b>	<b>jianhan.xiong@cnrs-imn.fr</b>	<b>IMN, Nantes</b>



<b>Mardi 27 mars</b>		
<b>8h45-9h25</b>	<b>M. Casas-Cabanas</b>	<b>Inv1</b>
9h25-9h45	Y. Biecher	O1
9h45-10h05	E. Adamczyk	O2
10h05-10h25	T. Bataille	O3
<b>10h25-10h50</b>	<b>Pause</b>	
10h50-11h10	R. Baddour-Hadjean	O4
11h10-11h30	P. Sanz Camacho	O5
11h30-11h50	V. Gabaudan	O6
11h50-12h10	D. Dambournet	O7
<b>12h10-14h00</b>	<b>Repas</b>	
<b>14h00-14h40</b>	<b>L. Guerlou-Demourgues</b>	<b>Inv2</b>
14h40-15h00	L. Athouel	O8
15h00-15h20	B. Asbani	O9
15h20-15h40	F. Leroux	O10
15h40-16h00	P. Legentil	O11
<b>16h00-16h30</b>	<b>Pause</b>	
16h30-16h50	C. Nita	O12
16h50-17h10	L. Loaiza	O13
17h10-17h30	T. Chartrel	O14
17h30-17h50	B. Lestriez	O15
<b>17h50-18h20</b>	<b>Expression des partenaires</b>	

<b>Mercredi 28 mars</b>		
<b>8h30-9h10</b>	<b>O. Ersen</b>	<b>Inv3</b>
9h10-9h30	N. Dupré	O16
9h30-9h50	B. Laik	O17
9h50-10h10	J-M. Ateba Mba	O18
<b>10h10-10h30</b>	<b>Pause</b>	
10h30-10h50	I. Bezza	O19
10h50-11h10	P. Morin	O20
11h10-11h30	F. Ferreira-Gomes	O21
11h30-11h50	C. Arico	O22
11h50-12h10	A. Roland	O23
<b>12h10-17h30</b>	<b>Repas puis excursion</b>	
<b>17h40-18h20</b>	<b>E. Ferrage</b>	<b>Inv4</b>
18h20-18h40	M. Chandesris	O24
18h40-19h00	S. Cahen	O25
<b>Jeudi 29 mars</b>		
<b>8h50-9h30</b>	<b>F. Bardé</b>	<b>Inv5</b>
9h30-9h50	L. Höltzchi	O26
9h50-10h10	C. Guéry	O27
10h10-10h30	V. Prevot	O28
<b>10h30-10h50</b>	<b>Pause</b>	
10h50-11h10	M. Bichon	O29
11h10-11h30	J. Xiong	O30
11h30-11h50	T. Delétang	O31
11h50-12h10	J-C. Badot	O32

Les organisateurs du GFECI 2018 remercient leurs partenaires :

