

Réunion annuelle du GFECI à Valençay du 14 au 17 mars 2016

# Conférence GFECI 2016

**Groupe Français D'Étude des Composés D'Insertion**

**Valençay – 14 AU 17 Mars 2016**



AMETEK ADVANCED MEASUREMENT TECHNOLOGY

## Sommaire :

Avant-propos	5
Programme des journées	8
Liste des communications par affiche	10
Conférences Invitées	11
Communications Orales	19
Communications par Affiche	71
Liste des participants	96

### Le Comité d'Organisation du GFECI2016

Jesùs Santos-Peña (PCM2E), Président

Bénédictte Montigny (PCM2E)

Christine Damas (PCM2E)

Fouad Ghamouss (PCM2E)

Nicolas Berton (PCM2E)

Bruno Schmaltz (PCM2E)

François Tran Van (PCM2E)

Cécile Autret (GREMAN)

### *Avant-propos*

Cette année encore le GFECI se réunit pendant quatre jours dans un environnement propice à l'échange entre différentes générations de chercheurs dans tous les domaines impliquant les phénomènes de l'insertion et de l'intercalation. Le GFECI revient pour la deuxième fois en Région Centre. Après Orléans en 2002, l'Université de Tours a pour la première fois l'honneur d'organiser cet événement. Nous espérons, avec les efforts réalisés, marquer les esprits de cette édition par une qualité scientifique indéniable et une dimension humaine renforcée par les échanges dans ce bel environnement offert par le site de Valençay.

Nous ne pourrions pas avoir réussi notre pari sans votre participation et sans celle des différents parrains et sponsors de cette manifestation. D'un côté les soutiens institutionnels de l'Université de Tours, du Conseil Départemental de l'Indre-et-Loire, des laboratoires PCM2E et GREMAN et de l'Unité de Formation et Recherche des Sciences et Techniques, nous ont permis de pouvoir continuer la tradition d'inviter des conférenciers et de composer une équipe conséquente d'organisation sur place. D'un autre côté, la Société Chimique de France, qui soutient tous les événements majeurs de la Chimie en France, ainsi que le Réseau RS2E, impliqué dans l'appui des nouvelles générations de chimistes et qui nous permet de remettre des prix aux participants lauréats.

Nous n'oublions pas nos chers exposants des sociétés MBraun, Amtek, Biologic et Brüker. Une nouveauté dans cette édition est la possibilité qui leur est offerte de présenter leurs produits dans la salle de conférences plénières, afin de rendre encore plus efficace la communication entre fournisseurs et clients potentiels. Leur soutien nous aide aussi à vous proposer, entre autres, les navettes Saint-Pierre/Valençay et le livre de communications que vous avez dans les mains.

Nous remercions finalement aussi à Valérie, Eric, Juan-Luis et Fabrice pour avoir accepté d'être des nôtres et de nous transmettre leurs savoirs. Enfin évidemment merci à vous tous pour faire du GFECI 2016 une rencontre dynamique avec un très bon état d'esprit !

Viva el GFECI !

Le Comité d'Organisation du GFECI2016

**Soutiens institutionnels :**



**Exposants industriels :**



AMETEK ADVANCED MEASUREMENT TECHNOLOGY

**Parrain :**



Réunion annuelle du GFECI à Valangay du 14 au 17 mars 2016

	<b>Lundi 14 Mars</b>	
	18-20h	Accueil des participants- Ouverture du GFECI2016
	<b>Mardi 15 Mars</b>	
<b>m</b>	<b>09h00-09h40</b> Conf. Invitée	Eric de Vito "Apports de l'analyse croisée XPS/Auger/ToF-SIMS à l'étude des mécanismes de lithiation et de vieillissement d'électrodes de silicium"
<b>a</b>	<b>09h40-10h00</b>	Jean-Claude Badot "Influences réciproques du noir de carbone et d'un électrolyte liquide sur les transferts ioniques et électroniques dans les composites poreux $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /PVDF/Noir de carbone"
<b>t</b>	<b>10h00-10h20</b>	Pascal Berger "L'analyse des éléments légers à la microsonde nucléaire : L'exemple du lithium dans les matériaux pour accumulateurs"
<b>n</b>		<b>PAUSE CAFE</b>
	<b>10h45-11h05</b>	Sébastien Cahen "Intercalation de métaux alcalins et alcalino-terreux dans des borocarbonitrures à structure graphitique"
	<b>11h05-11h25</b>	Nouredine Ait Laziz "Evaluation of the Moroccan Natural Graphite as a promising anode material in Li-ion and Na-ion batteries"
	<b>11h25-11h45</b>	Diane Dèlbeque "Synthèse de fluorures de fer pour batterie lithium ion"
	<b>11h45-12h15</b>	<b>PRESENTATION POSTERS</b>
		<b>REPAS</b>
<b>a</b>	<b>14h00-14h40</b> Conf. Invitée	Valérie Pralong "Looking for New Electrode Materials for Na and Li ion batteries: a good way to discover original redox mechanism"
<b>p</b>	<b>14h40-15h00</b>	Marianne Safrany Ranard " $\gamma$ -V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> : un nouveau composé d'intercalation du sodium"
<b>r</b>	<b>15h00-15h20</b>	Damien Dambournet "Role of cationic vacancies on the electrochemical storage properties of Fluorinated TiO <sub>2</sub> Anatase"
<b>è</b>	<b>15h20-15h40</b>	Nicolas Louvain "On the electrochemical encounter between sodium and mesoporous titanium dioxide as Na-ion electrode"
<b>s-</b>		<b>PAUSE CAFE</b>
<b>m</b>	<b>16h10-16h30</b>	Cristina Nita "Synthesis of nanostructured tin/mesoporous carbon-materials as anodes for Li and Na ion batteries"
<b>i</b>	<b>16h30-16h50</b>	Laura Vitoux "Etude du diagramme de phase des oxydes lamellaires Na <sub>x</sub> MoO <sub>2</sub> par (des-) Intercalation électrochimique du sodium"
<b>d</b>	<b>16h50-17h10</b>	Diane Muller-Bouvet "Environnement local du Manganèse dans Li <sub>2</sub> Mn <sub>4</sub> au cours d'un cycle électrochimique : Une étude par XAS operando"
<b>i</b>	<b>17h10-17h30</b>	Antonella Iadecola "Local structural investigation in operando conditions on tavorite LiVPO <sub>4</sub> O"
	<b>17h20-17h50</b>	<b>PRESENTATION EXPOSANTS</b>
	<b>17h50-19h00</b>	<b>SEANCE POSTER</b>

Réunion annuelle du GFECI à Valençay du 14 au 17 mars 2016

Mercredi 16 Mars

	<b>09h00-09h40</b> Conf. Invitée	<b>Juan Luis Gomez Camer</b> "On the Correlation Between Electrode Expansion and Cycling Stability of Graphite/Si Electrodes for Li-ion batteries"
<b>m</b>	<b>09h40-10h00</b>	<b>Simon Sayah</b> "Formation de la SEI sur le matériau composite $\text{Si}_{0.32}\text{Ni}_{0.14}\text{Sn}_{0.17}\text{Al}_{0.04}\text{C}_{0.35}$ utilisé comme anode de batteries Li-ion: impact des additifs de l'électrolyte"
<b>a</b>	<b>10h00-10h20</b>	<b>Cristopher Charton</b> "Graphite/electrolyte interface study using 3 electrodes symmetrical cells"
<b>i</b>		<b>PAUSE CAFE</b>
<b>n</b>	<b>10h50-11h10</b>	<b>Tahiya Bamine</b> "Compréhension du défaut dans $\text{LiVPO}_4\text{F}$ : Approche combinée de RMN et de calculs"
	<b>11h10-11h30</b>	<b>Edouard Boivin</b> "Structural and Electrochemical Study of a New Tavorite Compound $\text{LiVPO}_4\text{OH}$ "
	<b>11h30-11h50</b>	<b>M. Aboussatar</b> "Etude structurale du nouveau fluorophosphate $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ et propriétés cristallochimiques et électrochimiques de différentes compositions $\text{Na}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4\text{F}$ "
<b>a</b>	<b>11h30-11h50</b>	<b>Elise Deunt</b> "Reversible anion intercalation in layered aromatic amines: High-Voltage host structures for organic batteries"
		<b>APRES-MIDI LIBRE</b>
<b>p</b>	<b>17h10-17h45</b>	<b>Erwan Dumont</b> "Avancées au niveau industriel des études de « nouveaux » matériaux d'électrodes pour accumulateur Li-ion "
<b>r</b>	<b>17h45-18h05</b>	<b>Pierre-Emmanuel Delannoy</b> "Développement de microbatteries tout solide au lithium par impression"
<b>è</b>	<b>18h05-18h25</b>	<b>Jérémie Auvergniot</b> "Etude des mécanismes de défaillance de batteries « tout solide » $\text{LiCoO}_2 / \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} / \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par XPS"
<b>s-</b>	<b>18H25-18H45</b>	<b>SEANCE POSTER</b>
<b>m</b>	<b>18H45-19H00</b>	<b>REMISE DES PRIX POSTER</b>
<b>i</b>	<b>20h00</b>	<b>DINER DE GALA</b>
<b>di</b>		<b>SOIREE DJ</b>
		<b>Jeudi 17 Mars</b>
<b>m</b>	<b>09h20-10h00</b> Conf. Invitée	<b>Fabrice Leroux</b> "Amino acids interleaved Layered Double Hydroxides as promising hybrid materials for AA2024 corrosion inhibition"
<b>a</b>	<b>10h00-10h20</b>	<b>Pierre Bonnet</b> "Exfoliation et nanostructuration de d'oxydes lamellaires de vanadium et de molybdène pour batteries au lithium par fluoration/défluoration"
<b>t</b>	<b>10h20-10h40</b>	<b>Laurence Athouél</b> "Influence du conducteur électronique sur les performances électrochimiques du matériau d'électrode pour supercondensateurs $\text{MnO}_2$ par microélectrode à cavité"
<b>i</b>		<b>PAUSE CAFE</b>
<b>n</b>	<b>10h45-11h05</b>	<b>Julien Richard</b> "Analyse XPS du matériau de référence en Mg-Ion : la phase de Chevrel $\text{Mo}_6\text{S}_8$ "
	<b>11h05-11h25</b>	<b>Afef Mastouri</b> "L'approche analytique à la rescousse des batteries Li/S"
		<b>REPAS</b>
		<b>DEPART POUR ST-PIERRE</b>

**Liste de communications par affiche**

<b>AFF1</b>	<b>Yasser Ahmad</b>	Extracapacités de piles au lithium contenant des carbones fluorés
<b>AFF2</b>	<b>Loïc Assaud</b>	Etude électrochimique multi-échelle du transport de charge dans les batteries à ion lithium
<b>AFF3</b>	<b>Romain Berthelot</b>	Comportement électrochimique du composé intermétallique InBi comme électrode négative de batterie Mg-ion
<b>AFF4</b>	<b>Thibault Broux</b>	Impact of the oxygen content on structural and electrochemical properties of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}\text{O}_x$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ )
<b>AFF5</b>	<b>Victor Chaudoy</b>	Etude physico-chimique d'électrolytes polymères pour systèmes électrochimiques tout solide
<b>AFF6</b>	<b>Katia Guérin</b>	Evaluation d'aérogels de carbone fluorés comme support de catalyseur de PEMFC
<b>AFF7</b>	<b>Driss Mazouzi</b>	Optimisation de la cyclabilité de composites à base de silicium pour électrodes négatives d'accumulateurs Li-ion
<b>AFF8</b>	<b>Bramy Pilipili Matadi</b>	Apports d'une électrode de référence à la compréhension des mécanismes de vieillissement d'accumulateurs Li-ion C/NMC
<b>AFF9</b>	<b>Jesús Santos Peña</b>	Investigation of the interphase between graphite electrode / ionic liquid electrolyte during the first discharge
<b>AFF10</b>	<b>Nicolas Bibent</b>	Mécanisme réactionnel d'un nouveau composite à base d'intermétalliques nickel-étain et de silicium comme électrode négative d'accumulateur Li-ion
<b>AFF11</b>	<b>Barthélemy Aspe</b>	Etude d'un composite Ni/Sn/carbone dur comme électrode négative pour batteries à ions sodium

Réunion annuelle du GFECI à Valançay du 14 au 17 mars 2016

# CONFÉRENCES INVITÉES

## INV1

### Apports de l'analyse croisée XPS/Auger/ToF-SIMS à l'étude des mécanismes de lithiation et de vieillissement d'électrodes de silicium

Eric De Vito<sup>a</sup>, Arnaud Bordes<sup>a,b</sup>, Cédric Haon<sup>a</sup>, Philippe Marcus<sup>b</sup>, Etienne Radvani<sup>a</sup>,  
Willy Porcher<sup>a</sup>

<sup>a</sup> CEA, LITEN

<sup>a</sup> 17 rue des Martyrs, 38000 Grenoble

<sup>b</sup> Groupe de Physico-Chimie des Surfaces, IRCP, CNRS-Chimie ParisTech

<sup>b</sup> 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

Le silicium est un matériau maintenant considéré et étudié depuis plusieurs années comme alternative au graphite dans les batteries Li-ion. Doté d'une capacité massique importante (10 fois celle du graphite), il ne résiste pas aux variations volumiques générées lors de l'insertion de lithium, ce qui induit d'autres aspects du vieillissement de l'électrode, notamment par la formation incessante de SEI. Ces aspects ont été très étudiés ces dernières années. Nous avons souhaité, au sein de notre laboratoire, développer des approches alternatives et complémentaires à celles déjà existantes afin de mieux comprendre les mécanismes de dégradation des électrodes basées sur ce matériau.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'étude de la lithiation de silicium micrométrique par spectroscopie Auger. Grâce à une abrasion ionique (Ar) bien contrôlée, il a été possible de confirmer la structure cœur-coquille formée au premier cycle électrochimique et suggérée dans des travaux précédents ; de plus il a été possible de quantifier précisément la composition de la coquille grâce à un travail minutieux sur des composés de référence [1]. Ensuite, en cyclant un grand nombre de fois des électrodes de silicium nanométrique, nous avons montré un effet de la porosité (et de la SEI) sur la pénétration de Li au sein de l'électrode, en quantifiant par spectroscopie Auger le Li dans les particules de surface [2]. Néanmoins, sur chacun de ces aspects, nous avons été confrontés à certaines limitations qui nous ont conduits à envisager d'autres approches, associées à la spectrométrie ToF-SIMS.

Dans un deuxième temps, nous avons considéré un système modèle que constitue une couche mince de silicium déposée sur substrat Cu par PVD. Une étude croisée XPS/ToF-SIMS a ainsi permis de montrer que le mécanisme de lithiation n'était pas seulement associé à un front de lithiation allant de la surface vers le collecteur : les défauts intrinsèques de la couche de silicium constituent des chemins de diffusion préférentiels et rapides favorisant un enrichissement de l'ensemble de la couche, et particulièrement de l'interface avec le collecteur [3].

L'implémentation d'un FIB dans la chambre d'analyse du spectromètre ToF-SIMS a également permis d'envisager une étude plus fine de matériaux plus complexes que sont les électrodes composite silicium-carbone. Cette configuration offre les meilleures conditions pour étudier *in situ* la distribution du lithium au sein de l'électrode. Une telle approche, associée à des analyses TEM et FIB/SEM, a dès lors permis de retrouver des mécanismes similaires à ceux suggérés pour les couches minces, et faisant appel à des chemins de diffusion préférentiels dans les particules de silicium, comme indiqué sur la Fig.1 [4]. Nous avons pu caractériser 1) un mécanisme d'insertion de lithium associé à des défauts présents dans la particule de silicium, 2) l'évolution de la lithiation au cours des 10 premiers cycles à différentes profondeurs dans l'électrode, et 3) le piégeage du lithium dans les particules au cours des cyclages, probablement lié à une déconnection du réseau conducteur dans l'électrode. Cette étude a montré que le

lithium n'est pas seulement piégé dans la SEI, induisant une irréversibilité régulière au cours des cycles électrochimiques.

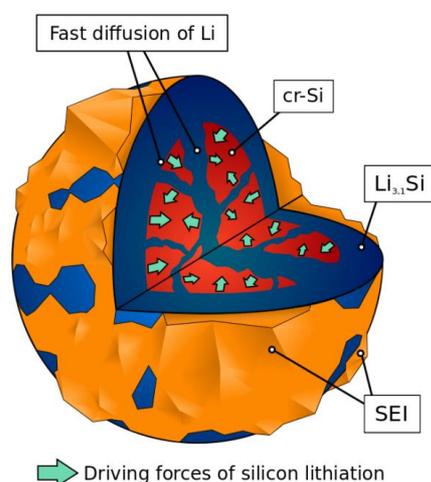


Figure 1 : vue schématique d'une particule de silicium au cours de la première lithiation

De nouvelles démarches faisant appel à la spectrométrie ToF-SIMS sont actuellement en cours d'exploration. Elles font appel au marquage isotopique de l'électrolyte ou du matériau pour mieux comprendre les rôles respectifs de la dégradation de l'électrolyte et de l'insertion du lithium dans les mécanismes de vieillissement de ces électrodes.

Références :

- (1) E. Radvanyi, E. De Vito, W. Porcher and S. Jouanneau, "Study of lithiation mechanisms in silicon electrodes by Auger Electron Spectroscopy", *J. Mater. Chem. A* 1 (2013) 4956.
- (2) E. Radvanyi, W. Porcher, E. De Vito and S. Jouanneau, "Failure mechanisms of nano-silicon anodes upon cycling: An electrode porosity evolution model", *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 17142.
- (3) A. Bordes, E. De Vito, C. Haon, C. Secouard, A. Montani and P. Marcus, "Investigation of Lithium Insertion Mechanisms of a Thin-Film Si Electrode by Coupling Time-of-Flight Secondary-Ion Mass Spectrometry, X-ray Photoelectron Spectroscopy, and Focused-Ion-Beam/SEM", *ACS Appl. Mater. Interfaces* 7(50) (2015) 27853.
- (4) A. Bordes, E. De Vito, C. Haon, A. Boulineau, A. Montani and P. Marcus, "Multiscale Investigation of Silicon Anode Li Insertion Mechanisms by ToF-SIMS Imaging Performed on In Situ FIB Cross Section", *Chem. Mater* (sous presse).

## INV2

### **Looking for new electrode materials for Na and Li ion batteries: a good way to discover original redox mechanism**

V. Pralong, M. Freire, O. lebedev, D. Chateigner, A. Maignan

*Laboratoire CRISMAT, CNRS ENSICAEN, 6 bd Maréchal Juin, 14050 CAEN, France  
valerie.pralong@ensicaen.fr*

The design of new materials that provide high energy densities and long cycle life together with being economic and environmental benign is crucial for the energy storage. Therefore, the soft chemistry used to prepare the original frameworks, new structures is in perfect appropriateness with such a target. Our research is focused on the synthesis by soft chemistry of new "metastable" frameworks with large tunnels or layered structures at low temperature. We will discuss on our strategies to generate original framework showing ionic conductivity. Our approach is based on topotactic reactions starting from existing ionic conductors with a compact anionic framework. We will show that the lithium/sodium insertion leads to new rock salt type structure [1]. The examples will be based on vanadium, titanium, molybdenum and manganese type oxides [2-4]. The structure-properties relationships are studied and the possibility to use these materials as electrode materials for power generation systems is discussed.

#### References :

- (1) V. Pralong, *Prog. Solid State Chem.* 37 (4) (2009) 262.
- (2) V. Pralong, et al., *Chem. Mat. Com.* 24, 12, (2012).
- (3) V. Gopal, et al., *Electrochem. Com.* 40 (2014) 100.
- (4) M. Freire et al., *Nat. Mat.* 14 (2015) 4479, DOI : 10.1038/NMAT4479

## INV3

### **On the correlation between electrode expansion and cycling stability of Graphite/Si electrodes for Li-ion batteries**

Juan Luis Gómez-Cámer<sup>\*a,b</sup>, Christa Bünzli<sup>a</sup>, Moritz M. Hantel<sup>a,c,#</sup>, Tiphaine Poux<sup>a</sup>  
and Petr Novák<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Paul Scherrer Institute, Electrochemistry Laboratory, CH-5232 Villigen PSI, Switzerland

<sup>b</sup> CIC Energigune, C/ Albert Einstein 48, Parque Tecnológico de Álava, Miñano, Spain

<sup>c</sup> Laboratory of Inorganic Chemistry, ETH Zürich, CH-8092 Zürich, Switzerland

# Present address: Corporate Reseach – Energy Storage Solutions, SABIC, 4612PX Bergen op Zoom, The Netherlands

\*Corresponding author. E-mail address: [jlomez@cicenergigune.com](mailto:jlomez@cicenergigune.com)

A comparative study of the expansion/shrinking properties of graphite/Si electrodes with different formulations was carried out by means of electrochemical *in situ* dilatometry. The dilatometry revealed the impact of graphite particle size and aspect ratio as well as the binder type on the cycle life of the studied electrode formulations. Two binders, polyvinylidene fluoride (PVDF) and cross-linked carboxymethyl cellulose – polyacrylic acid (CMC/PAA) and two graphites of different particle size and aspect ratios, TMIREX® KS6 and SLP30, were used in composite electrodes and were tested in lithium half cells. The specific charge of electrodes containing Si nanoparticles and PVDF binder declined rapidly in the first cycles. The CMC/PAA based electrodes containing Si exhibited improved cycling stability and better management of dimensional changes occurring during graphite and Si (de)lithiation.

## INV4

### **Amino acids interleaved Layered Double Hydroxides as promising hybrid materials for AA2024 corrosion inhibition**

Thomas Stimpfling<sup>a</sup>, Pierre Vialat<sup>a</sup>, Horst Hintze-Bruening<sup>b</sup>, Patrick Keil<sup>b</sup>, Viacheslav Shkirskiy<sup>c</sup>, Polina Volovitch<sup>c</sup>, Kevin Ogle<sup>c</sup>, Fabrice Leroux<sup>\*,a</sup>

<sup>a</sup> Université Clermont Auvergne, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, UMR-CNRS 6296, F-63000 CLERMONT-FERRAND (France).

<sup>b</sup> BASF Coatings GmbH, Glasurstrasse 1, 48165 Muenster, Germany.

<sup>c</sup> PSL Research University, Institut de Recherche Chimie Paris, CNRS - Chimie-ParisTech, 11 rue Pierre et Marie Curie, Paris 7005, France

Contact Author : [fabrice.leroux@univ-bpclermont.fr](mailto:fabrice.leroux@univ-bpclermont.fr)

Mitigating corrosion phenomena is an important issue in the coating of metal based substrates that can be achieved by the use of guest / host structure based on intercalation process. Here our attention is focused on an eco-friendly approach since the dissolution of inhibitor may be harmful for human and the environment. To protect metal surface from corrosion, organic polymer coatings are usually developed to play the role of a barrier for the ingress of corrosive species. The main inconvenient for corrosion inhibitor is often their side-effect when directly added in the coatings leading to their possible migration and resulting in the deterioration of the barrier properties. The loading of these molecules into host structures which will act as containers prior to its incorporation into the polymer coating film, seems to be a promising approach,[1] this especially for the long-term to passivate defects when the coating becomes disrupted. We focus our study on the Layered Double Hydroxides,[2] a host structure found of interest for the concept of self-sealing and associated “smart coating” (illustrated in Fig. 1, left).

A screening of various  $\alpha$ -amino ( $\alpha$ AA) acid molecules in regard of their ability to retard corrosion on AA 2024 aluminum alloy substrate was performed for L-Arginine (L-ARG), L-Asparagine (L-ASN), L-Cysteine (L-CYS), L-Cystine, L-Histidine (L-HIS), L-Methionine (L-MET), L-Phenylalanine (L-PHE), L-Serine (L-SER), L-Tryptophan (L-TRP), L-Tyrosine (L-TYR). From their performance compared to reference additives, chromate and 2-mercapto-benzothiazolate (MBT), selected L-CYS and L-PHE and their layered double hydroxide (LDH) interleaved derivatives were further scrutinized. Different LDH phases,  $\text{LiAl}_2$ ,  $\text{Mg}_2\text{Al}$ ,  $\text{Mg}_1\text{Zn}_1\text{Al}$  and  $\text{Zn}_2\text{Al}$ , were tested as hosts for the inhibitor  $\alpha$ AA substances, and characterized by XRD, FTIR, and SEM. The efficiency and durable performance as an anticorrosion agent for aluminum Alloy 2024 (AA2024) were demonstrated by using DC-polarization as well as by recording the evolution of the polarization resistance. The mechanisms of inhibition focused on the most promising hybrid materials, LDH/L-CYS, are tentatively explained with anion exchange and inorganic framework dissolution at the cathodic and anodic corrosion zones, respectively, with the particular occurrence of Cu-rich intermetallic zones. The host structure is found to strongly affect the inhibition performance (Fig. 1, right). The obtained results evidence that the LDH/L-CYS assembly embedded in the polymer coating is found to retard after a prolonged time of immersion the corrosion process of AA2024 substrate.[3]

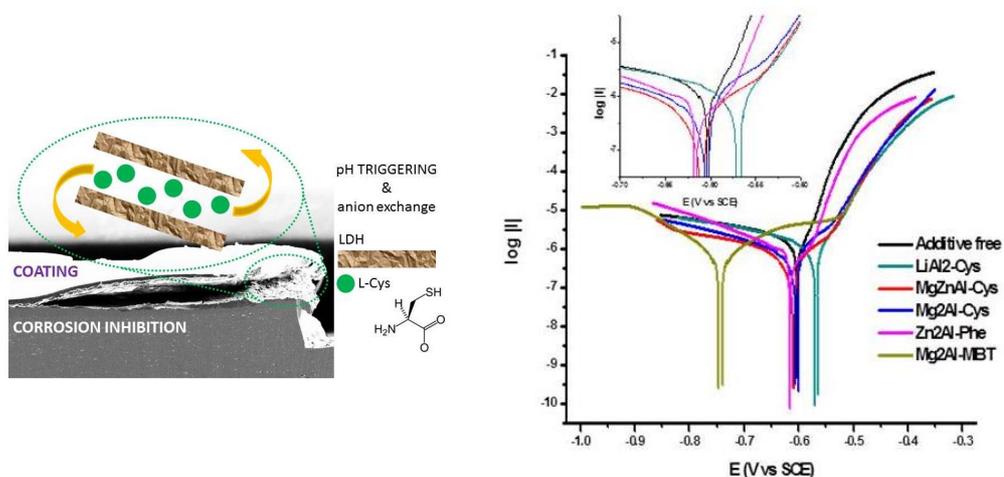


Figure 1. Concept of self-sealing (also called “self-healing”) in polymer coating (left) and Tafel curves for the hybrid O/I LDH in NaCl (0.5 M) solution.

Références:

- (1) D. G. Shchukin, M. Zheludkevich, K. Yasakau, S. Lamaka, M. G. S. Ferreira, H. Möhwald, *Adv. Mater.*, **2006**, *18*, 1672-1678; R.B. Leggat, W. Zhang, R.G. Buchheit, S.R. Taylor, *Corrosion*, **2002**, *58*, 322-328; H.N. McMurray, G. Williams, *Corrosion*, **2004**, *60*, 219-228.
- (2) T. Stimpfling, F. Leroux, H. Hintze-Bruening, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2012**, *32*, 5396-5404; T. Stimpfling, F. Leroux, H. Hintze-Bruening, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects*, **2014**, *458*, 147-154; T. Stimpfling, F. Leroux, H. Hintze-Bruening, *Applied Clay Sci.*, **2013**, *83-84*, 32-41.
- (3) H. Hintze-Bruening, J.B. Kues, Jan-Bernd, S. Sinnwell, K. Wapner, F. Leroux, T. Stimpfling, *PCT Int. Appl.* (2013), WO 2013056846 A1 20130425 “Method for production of anticorrosive coatings containing layered double hydroxides”.

Réunion annuelle du GFECI à Valançay du 14 au 17 mars 2016

# COMMUNICATIONS ORALES

OR1

## Influences réciproques du noir de carbone et d'un électrolyte liquide sur les transferts ionique et électronique dans les composites poreux $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3/\text{PVdF}/\text{Noir de carbone}$

Jean-Claude Badot<sup>a</sup>, Eddie Panabière<sup>a,b,d</sup>, Olivier Dubrunfaut<sup>b</sup>, Aurélien Etienne<sup>c</sup> et Bernard Lestriez<sup>d</sup>

<sup>a</sup> Institut de Recherche de Chimie Paris, UMR CNRS 8247, Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E)

<sup>a</sup> Chimie ParisTech, 11 rue P. et M. Curie 75231 Paris Cedex 05, France.

<sup>b</sup> Group of Electrical Engineering - Paris (GeePs), UMR CNRS 8507

<sup>b</sup> CentraleSupélec, 11 rue Joliot-Curie, 91192 Gif-sur-Yvette, France.

<sup>c</sup> Laboratoire MATEIS,

<sup>c</sup> INSA de Lyon, CNRS UMR5510, F-69621 Villeurbanne, France.

<sup>d</sup> Institut des Matériaux Jean Rouxel, UMR CNRS 6502,

<sup>d</sup> Université de Nantes, 2 rue de la Houssinière, BP32229, 44322 Nantes, France

Dans une étude antérieure (1), la spectroscopie diélectrique in-situ (de 10 Hz à 10 GHz) a permis de montrer l'existence de fortes interactions entre l'électrolyte liquide ( $\text{LiPF}_6$  1M dans EC:DMC) et le matériau actif ( $\text{LiNi}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{O}_2$ ) d'une électrode composite de batterie au lithium. Cependant, l'interaction entre le noir de carbone et l'électrolyte n'a pas été détectée, parce que la teneur en carbone (environ 2%) était voisine de son seuil de percolation. Afin de mettre en évidence une éventuelle interaction entre le noir de carbone et l'électrolyte, le matériau actif a été remplacé par un matériau isolant ( $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ) dont la réponse électrique sera négligeable dans le domaine de fréquences considéré, et la quantité de noir de carbone a été variée.

Dans ce travail, nous présentons une étude par spectroscopie diélectrique in-situ de matériaux composites contenant de l'alumine gamma ( $\gamma\text{Al}_2\text{O}_3$ ), du noir de carbone et du polyfluorure de vinylidène (PVdF) (Figure 1).

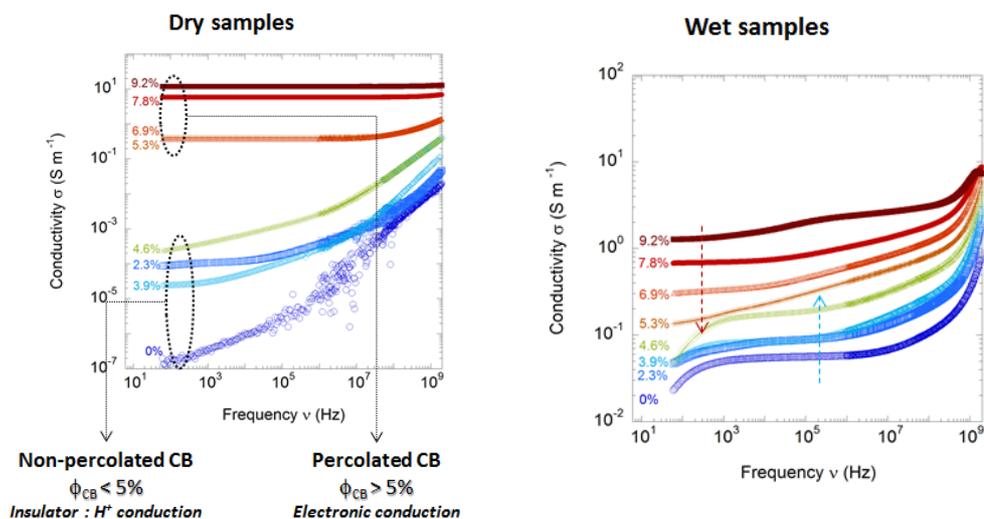


Figure 1 : Conductivité des différents composites secs (dry samples) et imbibés d'électrolyte (wet samples) en fonction de la fréquence.

Les compositions de ces composites sont semblables à celles des électrodes composites pour batteries au lithium (Figure 1). Seule la teneur en noir de carbone varie de part et d'autre de son seuil de percolation, ce qui permet de comprendre l'interaction entre le noir de carbone et l'électrolyte liquide dans les pores du composite.

L'architecture de ce dernier a été étudiée par FIB/SEM afin d'établir une corrélation avec les réponses électriques aux différentes échelles du matériau. Lorsque le noir de carbone est percolé, l'influence de l'électrolyte est telle que les électrons du noir de carbone ont une mobilité fortement réduite à cause de leur interaction coulombienne avec les cations ( $\text{Li}^+$ ) de l'électrolyte (Figure 2). Ce phénomène est en contrepartie corrélé à une augmentation de la mobilité ionique de l'électrolyte dans le réseau de pores (Figure 2).

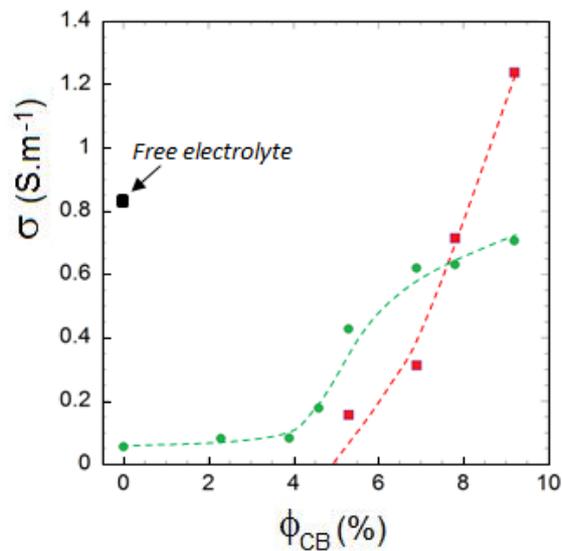


Figure 2 : Evolutions des conductivités ionique (●) et électronique (■) en fonction de la teneur en noir de carbone pour les composites imbibés à 293 K.

Références :

- (1) Kalid-Ahmed Seid, Jean-Claude Badot, Cristian Perca, Olivier Dubrunfaut, Patrick Soudan, Dominique Guyomard, Bernard Lestriez. *Adv. Energy Mater.* 5(2) (2015) 1400903.

## OR2

### **L'analyse des éléments légers à la microsonde nucléaire : L'exemple du lithium dans les matériaux pour accumulateurs**

Pascal Berger, Suzy Surblé, Aurélien Habrioux, Hicham Khodja, Saïd Yagoubi

NIMBE, CEA, CNRS, Université Paris-Saclay, CEA Saclay 91191 Gif-sur-Yvette France

L'analyse des éléments légers est l'une des nombreuses possibilités de caractérisation élémentaire quantitative offertes par l'analyse par faisceau d'ions. La détection de ces éléments dans les matériaux repose sur la mise en œuvre d'interactions nucléaires induites par l'action d'un micro-faisceau d'ions légers énergétiques (domaine du MeV). Les techniques analytiques qui en découlent sont plus particulièrement adaptées aux éléments de la seconde ligne du tableau périodique, du lithium au fluor, avec, le cas échéant, une sélectivité isotopique (1).

Le lithium peut être caractérisé au moyen de plusieurs méthodes de microanalyse nucléaire: diffusion élastique (méthode RBS, Rutherford BackScattering), réaction nucléaire (méthode NRA, Nuclear Reaction Analysis) et émission gamma (méthode PIGE, Particle Induced Gamma Emission). Leur couplage avec la mesure des autres éléments présents dans la matrice permet une caractérisation élémentaire complète résolue à l'échelle du micron.

On présentera quelques exemples-types de mesures de lithium effectuées à Saclay au moyen de la microsonde nucléaire du Laboratoire d'Etude des Eléments Légers (LEEL), réalisées au cours des travaux de l'équipe ou dans le cadre de collaborations :

- Caractérisation élémentaire de composés ternaires d'intercalation dans le système LiCaC et LiEuC, synthétisés par une méthode solide-liquide en milieu alliage fondu (collaboration IJL / Nancy). La connaissance de la stœchiométrie des phases présentes contribue à la résolution de leur structure à partir des données de DRX (2).
- Caractérisation stœchiométrique de garnets  $\text{Li}_7\text{La}_3\text{Zr}_2\text{O}_{12}$  dopés au tantale, potentiellement utilisables comme électrolytes de batteries tout solide.
- Caractérisation stœchiométrique de nitrures  $\text{Li}_{3-x-y}\text{Ni}_x\text{N}$  (collaboration ICMPE / Thiais) pour lesquels l'accès à la teneur en lithium permet de contraindre les hypothèses sur la quantité de lacunes présentes dans la structure.
- Caractérisation post-mortem d'électrodes  $\text{LiFePO}_4$  de batteries Li-Ion cyclées puis arrêtées à différents états de charge (3). Il est possible de mettre en évidence des zones hétérogènes très riches en lithium (cf. figure 1), pouvant s'apparenter à la formation de la SEI (Solide Electrolyte Interface).

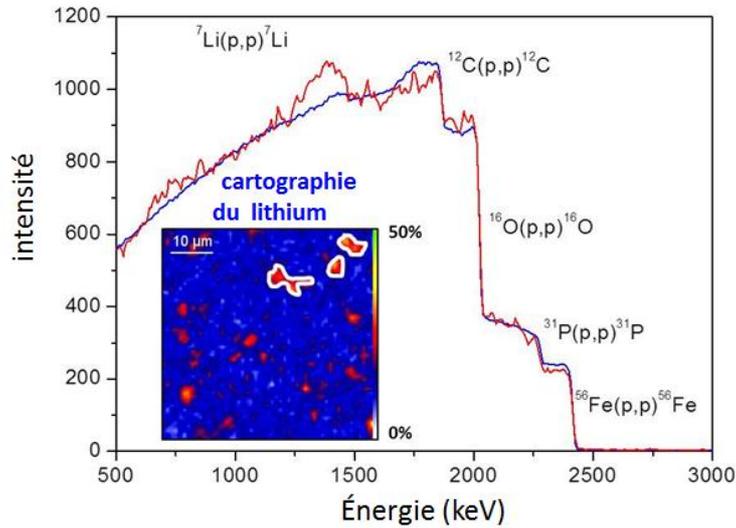


Figure 1 : Mise en évidence de zones hétérogènes riches en lithium. Spectres RBS d'une électrode positive de  $\text{LiFePO}_4$  cyclée à 100% (bleu : totalité de la cartographie, rouge : zone concentrée en lithium, clusters dessinés en blanc sur la cartographie du lithium issue du spectre PIGE (d'après (3))).

On terminera par quelques éléments sur le développement en cours d'une cellule *in situ* / *in operando* destinée à l'étude d'une batterie complète au sein de la chambre d'analyse de la microsonde nucléaire du LEEL.

#### Références

- (1) P. Berger, G. Revel *Techniques de l'Ingénieur* (2005) P 2 563v2
- (2) S. Cahen, H. Rida, P. Berger, M. Fauchard, P. Lagrange, J.-F. Maréché, C. Hérold *Carbon* 77 (2014) 803.
- (3) A. Habrioux, S. Surble, P. Berger, H. Khodja, A. D'Affroux, S. Mailley, T. Gutel, S. Patoux *Nucl. Instr. and Meth. B* 290 (2012) 13.

## OR3

### **Intercalation de métaux alcalins et alcalino-terreux dans des borocarbonitrures à structure graphitique**

Sébastien Cahen<sup>a</sup>, Mélissa Fauchard<sup>a,b</sup>, Philippe Lagrange<sup>a</sup>, Claire Hérold<sup>a</sup>, Pascal Berger<sup>c</sup>, Hiromishi Ishikawa<sup>d</sup>, Masayuki Kawaguchi<sup>d</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, France

<sup>b</sup> CEA/Valduc, 21120 Is-sur-Tille Cedex, France

<sup>c</sup> Laboratoire d'Etude des Eléments Légers (LEEL) UMR CNRS-CEA NIMBE 3685

<sup>c</sup> CEA/Saclay, 91191 Gif-sur-Yvette Cedex, France

<sup>d</sup> Osaka Electro-Communication University

<sup>d</sup> 18-8 Hatsu-cho, Neyagawa, Osaka 572-8530, Japon

Parmi les matériaux carbonés de basse dimensionnalité pouvant jouer le rôle de structure d'accueil, le graphite occupe une place de choix. Les matériaux lamellaires dérivés du graphite, comme les borocarbonitrures, peuvent également se révéler être des réseaux hôtes intéressants, compte tenu des faibles liaisons entre les feuillets qui les constituent qui sont en fait des plans de carbone partiellement substitués par des atomes de bore ou d'azote. En effet, les métaux alcalins peuvent être intercalés dans  $B_xC_yN_z$  soit en phase vapeur, soit par voie électrochimique [1], conduisant à des composés qui pour certains présentent de claires analogies avec les composés d'intercalation du graphite.

Au cours des dix dernières années, de nombreux travaux ont porté sur l'intercalation d'alliages métalliques à base de lithium dans le graphite, révélant de nouveaux composés d'intercalation du graphite aux propriétés structurales et physiques remarquables, comme la supraconductivité [2]. La réactivité chimique des borocarbonitrures vis-à-vis de ces alliages apparaît comme une question ouverte. A l'issue des premières expériences réalisées, nous montrons que certains alliages à base de lithium peuvent être intercalés dans  $B_xC_yN_z$  en utilisant la méthode mise au point dans le cas du graphite.

Les plaquettes de borocarboniture sont préparées par CVD à partir d'acétonitrile et de trichlorure de bore entre 1070 K et 2070 K. La composition chimique de ces matériaux a été déterminée par le biais de plusieurs techniques (analyse élémentaire, ESCA, analyse par faisceau d'ions). La distance inter-feuillet des borocarbonitrures, légèrement supérieure à celle du graphite, a été déterminée par diffraction des rayons X.

Afin d'intercaler avec succès des alliages à base de lithium dans l'espace inter-feuillet de cette structure hôte, la méthode solide-liquide en milieu alliage fondu a été mise en œuvre [3]. Dans une boîte à gants sous argon purifié, différents alliages lithium-métal ( $M = Ca$  ou  $Mg$ ) ont été préparés. Après fusion de l'alliage, une plaquette de matériau hôte  $B_xC_yN_z$  est immergée dans le liquide et la réaction d'intercalation est réalisée dans des conditions contrôlées de durée et de température. Les échantillons sont ensuite analysés par diffraction des rayons X, STEM et microsonde nucléaire.

Tout d'abord, nous avons montré la possibilité d'intercaler différents alliages dans les borocarbonitrures à l'aide de cette voie de synthèse, sans pour autant modifier la composition chimique ou la structure lamellaire du matériau hôte. De plus, dans un système donné ( $B_xC_yN_z / Li-Ca$  par exemple), l'ensemble des réactions d'intercalation semble conduire au même produit de réaction. En effet, l'action d'alliages de composition différente sur un même borocarboniture

conduit systématiquement à observer le même diagramme de diffraction après réaction. Par ailleurs, un même alliage mis en contact avec différents borocarbonitrures ne semble pas modifier le produit final de la réaction d'intercalation.

Dans le cas du système  $B_xC_yN_z / Li-Ca$ , l'analyse de la composition chimique par microsonde nucléaire a permis de mettre en évidence la co-intercalation systématique du lithium et du calcium dans l'espace interfeuillet, comme le montre la Figure 1. La microsonde nucléaire reste clairement un outil de choix pour l'analyse chimique de ce type de systèmes, puisqu'elle permet la quantification simultanée d'éléments légers comme le lithium, le bore, le carbone, l'azote et d'éléments plus lourds comme le calcium.

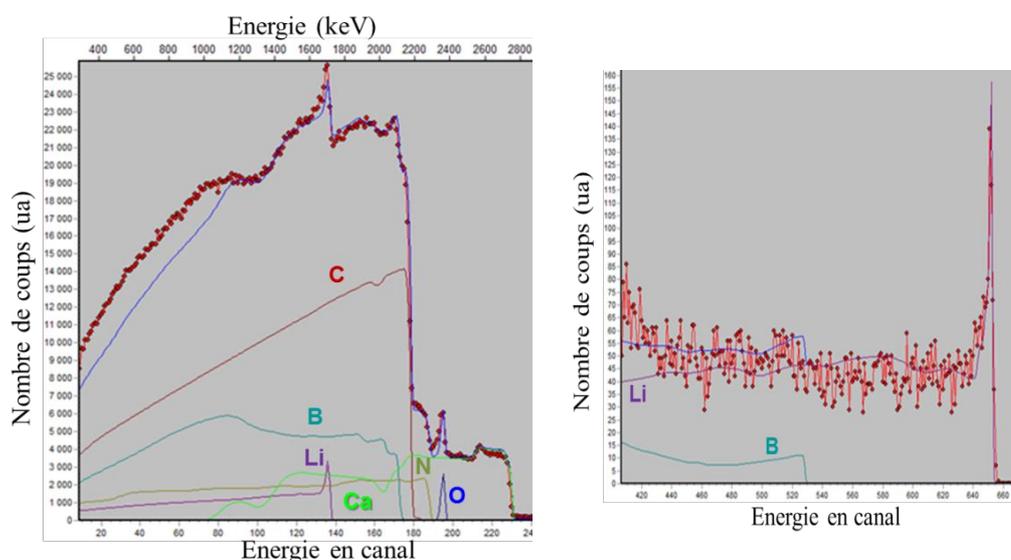


Figure 1 : Spectres RBS/NRA expérimental (rouge) et simulé (bleu) d'un échantillon du système  $B_xC_yN_z / Li-Ca$  (faisceau de protons de 3050 keV).

La modélisation des spectres obtenus permet d'affirmer qu'il y a d'une part préservation de la structure hôte et d'autre part l'intercalation de 0,6 atome de lithium par atome de calcium dans l'espace inter-feuillet.

Références :

- (1) M. Kawaguchi, K. Ohnishi, K. Yamada, Y. Muramatsu, *J. Electrochem. Soc.* 157 (3) (2010) 13.
- (2) N. Emery, C. Hérold, P. Lagrange, *Prog. Solid State Chem.* 36 (2008) 213.
- (3) S. Pruvost, C. Hérold, A. Hérold, P. Lagrange, *Eur. J. Inorg. Chem.* 8 (2004) 1661.

OR4

**Evaluation of the Moroccan Natural Graphite as a promising anode material in Li-ion and Na-ion batteries**

N. Ait Laziz<sup>a</sup>, A. Darwiche<sup>b</sup>, M. Mouguina<sup>c</sup>, M.T. Sougrati<sup>b</sup>, A. Outzourhit<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Laboratoire de Physique du Solide et des Couches Minces (LPSCM) - Université Cadi Ayyad, Faculté des Sciences- Semlalia Marrakech Maroc

<sup>b</sup>Institut Charles Gerhardt, CNRS UMR 5253, Université Montpellier 2, 34095 Montpellier Cedex 5, France

<sup>c</sup>Laboratoire DLGR: Dynamique de la lithosphère et Genèse des Ressources Minérales et énergétiques, (Unité Associée au CNRST, URAC 43), Université Cadi Ayyad, Faculté des Sciences-Semlalia Marrakech Maroc.

The intermittence of RE sources can be circumvented by the development of large scale energy storage systems. Electrochemical storage, a solution that has proven itself for embedded systems, may be adopted in this case provided that materials that are affordable and not requiring expensive and extensive processing are used.

The aim of this work is to study the possibility of making an electrochemical storage system from abundant and inexpensive minerals in Morocco. To this end, the electrochemical performances of natural Moroccan graphite (MNG) for both lithium- and sodium-ion batteries were investigated. The composition and electrochemical performance of raw (MNG) as well as the methods to optimize grinding, purification and electrode processing parameters are reported. Grinding and purification are the key steps to obtain pure and cheaper natural graphite with the best performances. The electrochemical performances of the raw and purified (MNG) are shown in figures (1a), (1b) and (1c). A very significant improvement in the specific capacity is observed after its purification by a simple floatation process. As it can be seen in Figure (1c), the specific capacity of the purified (91%) (MNG) is very close to that of pure graphite (315 mA/g), which is a very promising result.

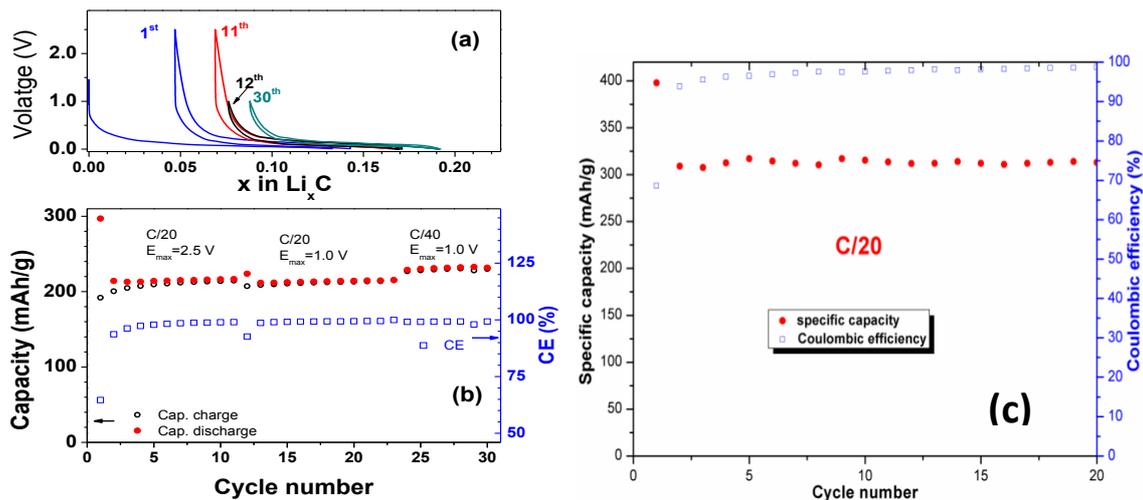


Figure 1: Electrochemical performances of (a,b) the raw (57% C) and (c) purified (91% C) natural Moroccan graphite.

## OR5

### Synthèse de fluorures de fer pour batterie lithium ion

Diane Delbègue<sup>a,b</sup>, Pierre Bonnet<sup>a,b</sup>, Malika El-Ghozzi<sup>a,b</sup>, Léa Doubstof<sup>a,b</sup>, Christine Taviot-Guého<sup>a,b</sup>, Katia Guérin<sup>a,b</sup>, Moulay-Tahar Sougrati<sup>c</sup>, Barbara Laik<sup>d</sup>, Jean Pierre Pereira-Ramos<sup>d</sup>, Céline Morthe-Cenac<sup>e</sup>

<sup>a</sup> Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand

<sup>b</sup> CNRS, UMR 6296, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, F-63177 Aubière

<sup>c</sup> Institut Charles Gerhardt Montpellier, AIME, CNRS UMR5253, Université Montpellier 2, Place Eugène Bataillon - CC 004, 34095 Montpellier cedex 05

<sup>d</sup> Université Paris Est Créteil, Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR CNRS 7182 Thiais  
<sup>e</sup> Centre National d'Etudes Spatiales, Toulouse.

Le réchauffement climatique, l'épuisement des ressources fossiles et la pollution montrent l'importance de trouver des sources d'énergies alternatives telles que les énergies renouvelables ; cependant, ces énergies nécessitent d'être stockées dans des batteries électrochimiques. La demande en énergie étant toujours croissante, il est nécessaire de trouver de nouveaux matériaux d'électrodes capables d'allier durée d'utilisation, durée de vie et tension d'usage.

L'utilisation des batteries lithium ion est une des solutions les plus prometteuses pour le stockage de l'énergie, néanmoins les matériaux commerciaux utilisés jusqu'à présent pour les cathodes des batteries comme  $\text{LiCoO}_2$ ,  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  ou  $\text{LiFePO}_4$  présentent une capacité spécifique limitée ( $120\text{-}160 \text{ mAh.g}^{-1}$ ). Face à ces générations d'oxydes ou de phosphates de métaux de transition, une alternative est de s'intéresser aux fluorures connus pour exalter les potentiels d'oxydoréduction. Le fluorure de fer  $\text{FeF}_3$  semble être un excellent candidat en raison de son potentiel de  $3,25\text{V}$  et de sa capacité théorique de  $711 \text{ mAh.g}^{-1}$  (insertion + conversion). Le fluorure de fer  $\text{FeF}_3$  existe sous trois variétés polymorphiques : la phase rhomboédrique ( $r\text{-FeF}_3$ ), le bronze hexagonale de tungstène (HTB) et la phase pyrochlore ( $\text{pyr-FeF}_3$ ) (1, 2) qui peuvent présenter des coefficients de diffusion du lithium différents.

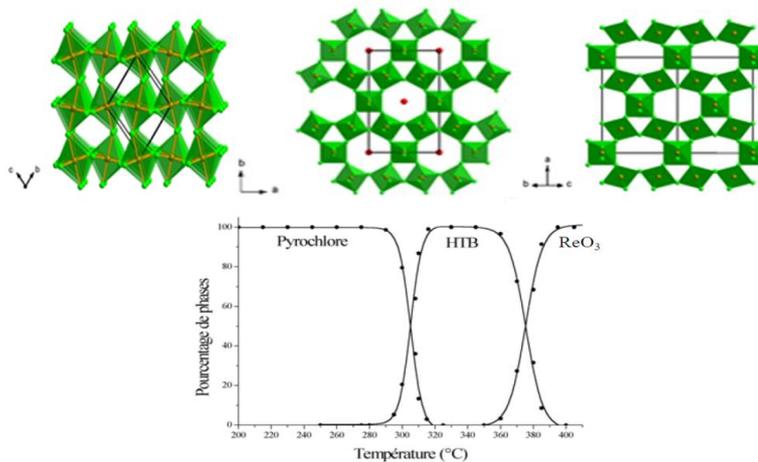


Figure 1 : Représentation des phases de référence de  $\text{FeF}_3$  (de gauche à droite), phase rhomboédrique, bronze hexagonale de tungstène et pyrochlore ; diagramme de stabilité de ces phases sous azote (3)

Il existe également des variétés hydratées du trifluorure de fer, dont les principales sont :  $\text{FeF}_3 \cdot 0,33\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{FeF}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  mais de capacités plus faibles. (2)

L'objectif de ce travail est de pouvoir avoir à disposition l'ensemble des variétés polymorphiques de fluorures de fer, de les caractériser finement et de les tester en batterie secondaire dans les mêmes conditions pour pouvoir déterminer les meilleurs paramètres structuraux et texturaux pour une application en batterie. Les différentes phases de référence ont été synthétisées par fluoration dynamique qui utilise le fluor moléculaire ( $\text{F}_2$ ) pur comme agent fluorant. Il s'agit d'une synthèse de haute technicité qui présente les avantages de pouvoir faire varier la température, le temps de réaction et le débit de fluor. Ainsi en appliquant des températures comprises entre 200 et 350°C, on obtient différentes phases de  $\text{FeF}_3$ . Les matériaux obtenus ont fait l'objet d'une comparaison en termes de structures et de liaisons chimiques (DRX, PDF, Mössbauer, spectroscopies IR et Raman) mais aussi de texture (isothermes d'adsorption à l'azote à 77K et microscopie électronique à balayage) permettant une meilleure compréhension de leurs performances électrochimiques. La comparaison des propriétés électrochimiques des matériaux obtenus par cyclage galvanostatique et par mesures de conductivité électriques seront présentées.

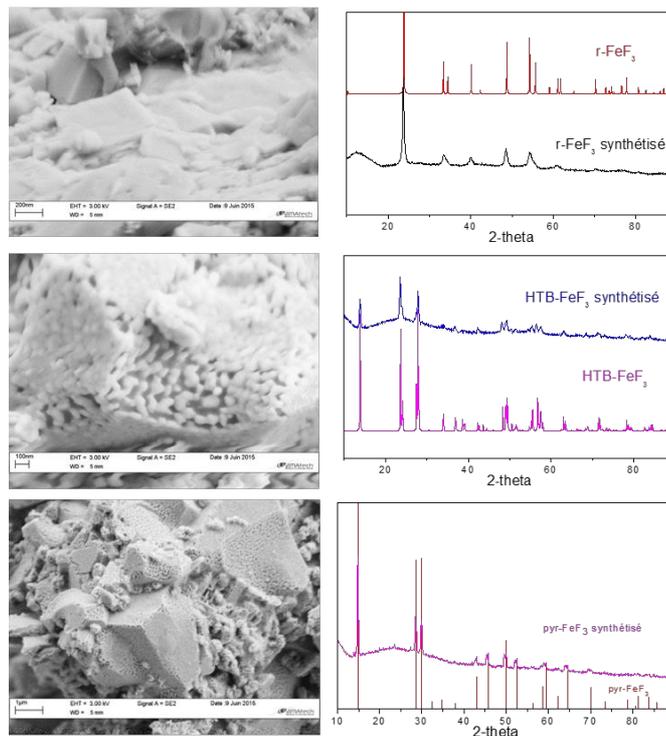


Figure 2 : Images par microscopie électronique à balayage et diffractogrammes X de  $r\text{-FeF}_3$ ,  $\text{HTB-FeF}_3$  et  $\text{pyr-FeF}_3$  (de haut en bas).

Références:

- (1) G. Férey, A. M. Leclerc, R. de Pape, J.P. Mariot, F. Varret, *Solid State Comm.* 29 (1979) 477.
- (2) G. Férey, M. Leblanc, R. De Pape, M. Passaret, M. P. Bothorel-Razazi, *J. Crystal Growth* 29 (1975) 209.
- (3) Loïc, F. (2002). *Préparation et caractérisation d'hydroxy- et d'oxyhydroxyfluorures d'aluminium, de fer ou de chrome. Corrélation entre la composition/structure, la stabilité thermique et les propriétés acides.* Université Bordeaux I.

## OR6

### $\gamma'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> : un nouveau composé d'intercalation du sodium

M. Safrany Renard, R. Baddour-Hadjean, D. Muller-Bouvet, J. P. Pereira-Ramos

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

Actuellement, le développement des applications portables est à l'origine d'une forte demande en termes d'améliorations des performances, notamment des systèmes de stockage de l'énergie. Les progrès réalisés et attendus dans l'optimisation des performances des batteries s'appuient sur la compréhension des changements structuraux des matériaux d'électrodes, induits par les réactions électrochimiques d'insertion/désinsertion des ions Li ou Na lors des nombreux cycles d'utilisation et de recharge.

Le travail présenté concerne l'étude de la phase  $\gamma'$  du pentoxyde de vanadium en milieu Na. L'intérêt de cette phase est de présenter un large espace interfeuillet (5,33 Å contre 4,37 Å pour la phase  $\alpha$ ), susceptible de faciliter l'insertion d'ions alcalins au sein de sa structure.

L'étude électrochimique permet de démontrer que l'insertion en une seule étape de 1 ion Na/mole (soit 145 mAh/g) est possible dans  $\gamma'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> à 3,3V. Si l'insertion du sodium dans la structure ne semble pas dépendre de la densité de courant ni de la température, la désinsertion du sodium présente une cinétique de réaction beaucoup plus lente. Ce composé présente également, sur une centaine de cycles, une capacité stable de 70 mAh.g<sup>-1</sup> à température ambiante et de 95 mAh.g<sup>-1</sup> à 50°C (C/10). En se plaçant à des courants très faibles (C/60) et à haute température (50°C) la réversibilité des phénomènes électrochimiques mis en jeu est vérifiée.

Une étude structurale par diffraction des rayons X et microspectrométrie Raman de l'insertion de Na<sup>+</sup> dans  $\gamma'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a été mise en œuvre afin d'étudier le comportement structural du matériau lors de l'insertion et de la désinsertion du sodium. On met ainsi en évidence un domaine biphasé, correspondant au plateau de potentiel à 3,3V, entre  $\gamma'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> et une nouvelle phase sodiée  $\gamma$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> visible en DRX dès l'insertion des premiers Na<sup>+</sup> dans la structure (x = 0,05). Cette nouvelle phase  $\gamma$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> dont la structure a été résolue par affinement Rietveld présente une structure orthorhombique et possède un paramètre de maille c très allongé (11,95 Å soit presque 2 Å de plus que la phase  $\gamma'$ -V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> initiale).

L'analyse par microspectrométrie Raman montre quant à elle dès x < 0,1 l'apparition de bandes de vibrations correspondant à une nouvelle signature spectrale. L'attribution complète du spectre Raman de  $\gamma$ -NaV<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a pu être proposée par analogie avec les données récentes obtenues pour le composé isomorphe  $\gamma$ -LiV<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

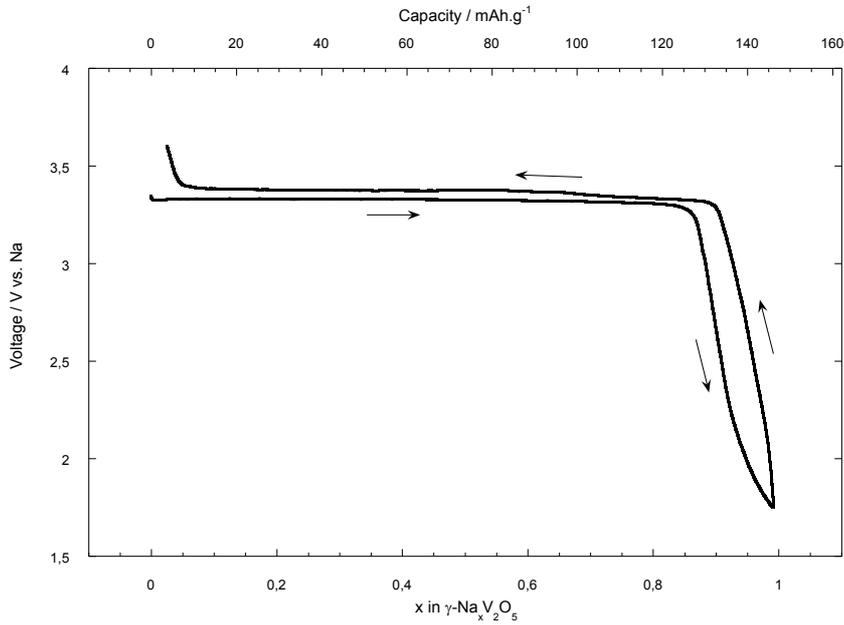
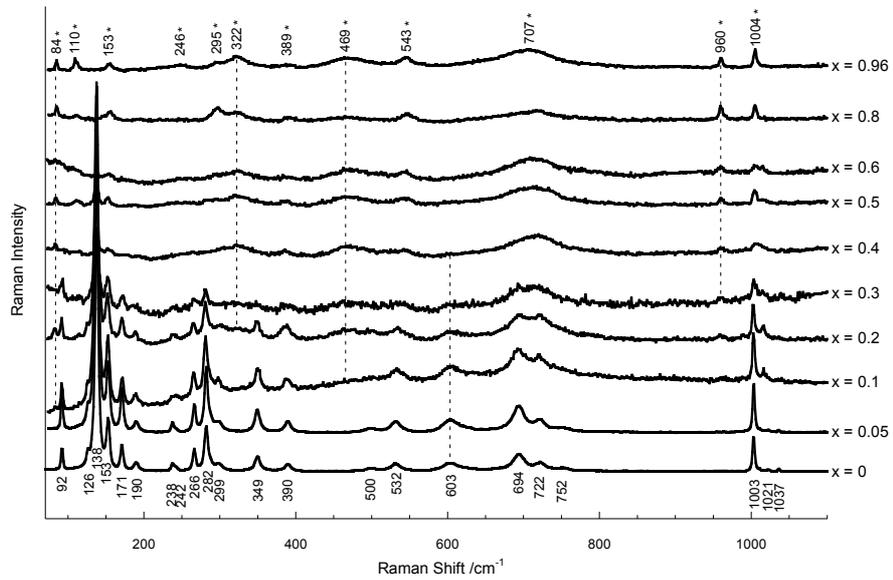


Figure 1 : Premier cycle de décharge/charge dans  $\gamma\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  à C/60 et 50°C

2 :



Figure

Spectres Raman ex situ obtenus pour  $\gamma\text{-Na}_x\text{V}_2\text{O}_5$  ( $0 < x < 0,96$ )

Référence :

(1) M. B. Smirnov, E. M. Roginskii, V. YU. Kazimirov, K. S. Smirnov, R. Baddour-Hadjean, J. P. Pereira-Ramos, V. S. Zhandun. *J. Phys. Chem C* 119 (2015) 20801.

## OR7

### Role of cationic vacancies on the electrochemical storage properties of fluorinated TiO<sub>2</sub> anatase

Damien Dambournet<sup>a</sup>, Jiwei Ma<sup>a</sup>, Wei Li<sup>a</sup>, Jolanta Swiatowska<sup>b</sup>, Rita Baddour-Hadjean<sup>c</sup>,  
Christophe Legein<sup>d</sup>, Monique Body<sup>d</sup>, Mathieu Salanne<sup>a</sup>, Henri Groult<sup>a</sup>

<sup>a</sup> PHENIX, UMR-CNRS 8234, Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris VI, 4 Place Jussieu, 75005 Paris, France

<sup>b</sup> Institut de Recherche de Chimie Paris, CNRS – Chimie ParisTech (UMR 8247), 11 rue Pierre et Marie Curie, 75005 Paris, France

<sup>c</sup> Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est, UMR 7182, CNRS-Université Paris Est, 2 rue Henri Dunant 94320 Thiais France

<sup>d</sup> LUNAM Université, Université du Maine, UMR CNRS 6283, Institut des Molécules et des Matériaux du Mans (IMMM), Avenue Olivier Messiaen, 72085 Le Mans Cedex 9, France

Introducing defects, particularly vacancies, into hosted intercalation compounds has been shown to be a viable way to modify the electrochemical properties of electrode materials. (1) The fundamental reasons for the improvement of the materials properties are particularly challenging since it's required a clear identification of the defects and a fine description of the local structural changes.

Recently, we reported on a novel methodology allowing modifying the chemical composition of titanium dioxide anatase, one of the polymorph of TiO<sub>2</sub>, yielding the stabilization of cationic vacancies. (2) The latter were induced by the partial substitution of divalent oxides by monovalent fluorides and hydroxyl groups yielding the general chemical formula  $Ti_{1-x-y}\square_{x+y}O_{2-4(x+y)}F_{4x}(OH)_{4y}$ , where  $\square$  represents a cationic vacancy. The concentration of the cationic vacancies can be synthetically controlled by tuning the reaction temperature, reaching an unprecedented deviation of the chemical composition respecting to the pure TiO<sub>2</sub> anatase. Indeed, up to 22% of cationic vacancies can be generated yielding  $Ti_{0.78}\square_{0.22}O_{1.12}F_{0.4}(OH)_{0.48}$ .

Here, we propose to discuss the impact of cationic vacancies on the insertion properties of  $Ti_{0.78}\square_{0.22}O_{1.12}F_{0.4}(OH)_{0.48}$  with respect to Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup> and Mg<sup>2+</sup> ions.

#### Références :

- (1) B. P. Hahn, J. W. Long, D. R. Rolison. *Acc. Chem. Res.* 46 (5) (2013) 1181.
- (2) W. Li et al. *Chem. Mater.* 27 (14) (2015) 5014.

## OR8

### **On the electrochemical encounter between sodium and mesoporous titanium dioxide as Na-ion electrode**

Nicolas Louvain<sup>a,d</sup>, Aurélien Henry<sup>b</sup>, Bruno Boury<sup>b</sup>, Laurent Heux<sup>c</sup>, Lorenzo Stievano<sup>a,d</sup>, Laure Monconduit<sup>a,d</sup>

<sup>a</sup> Institut Charles Gerhardt UMR CNRS 5253, AIME team, Université de Montpellier, CC1502, place E. Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France

<sup>b</sup> Institut Charles Gerhardt UMR CNRS 5253, CMOS team, Université de Montpellier, CC1701, place E. Bataillon, 34095 Montpellier cedex 5, France

<sup>c</sup> Centre de Recherches sur les Macromolécules Végétales (CERMAV-CNRS), BP 53,F-38041 Grenoble Cedex 9, France.and Grenoble

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

Titanium oxides are attractive anode energy materials owing to their versatile redox chemistry, relative abundance and nontoxic nature.<sup>1</sup> In lithium-ion batteries, they are able to deliver a theoretical capacity of 335.6 mAhg<sup>-1</sup> (i.e. one lithium per mole of TiO<sub>2</sub>), which makes it a relevant alternative to Li<sub>4</sub>Ti<sub>5</sub>O<sub>12</sub> that suffers from a limited, though stable, specific capacity of 175 mAhg<sup>-1</sup>.<sup>2</sup> For instance, anatase TiO<sub>2</sub> displays capacities of 0.5 to 0.8 lithium ion in Li<sub>x</sub>TiO<sub>2</sub> (167 to 268 mAhg<sup>-1</sup>) at 1.7 V vs Li<sup>+</sup>/Li.<sup>3</sup> While there is still no consensus on real-life applications of TiO<sub>2</sub> among the Li-ion batteries (LIBs) community, numerous reports are nonetheless focused on the enhancement of its performances as anode of Li-ion systems.<sup>4</sup> Considering its encouraging properties in LIBs, studying titanium dioxide as anode for NaBs seems to be quite logical.<sup>5</sup> Indeed post-LIB era recently started, emerging from the concerns about lithium resources. As a candidate of choice for lithium replacement, sodium is a current research focus. While, to some extent, the knowledge about lithium-based cathodes can be transposed to their sodium-based counterparts, such assumption is not true for anodes. Indeed, graphite does not intercalate sodium, hence the recent interest regarding anode materials for NaBs. Other carbon morphologies have also been proposed for sodium storage at the anode, mostly hard carbons that, once heat treated at 1100 °C, can exhibit a sodiation capacity up to 300 mAh g<sup>-1</sup>. Nevertheless, high irreversible capacities are a major roadblock, and titanium dioxide remains an alternative.

We recently endeavoured to study sodium electrochemical reaction with TiO<sub>2</sub>. Different types of titanium dioxides will be presented and discussed: mesoporous anatase obtained by hydrolytic sol-gel methods, titanium dioxides nano-objects derived from cellulose (Figure 1), and nano-cellulose.<sup>6</sup> Their electrochemical properties will be compared (Figure 2) and the mechanism of lithium/sodium reaction presented.

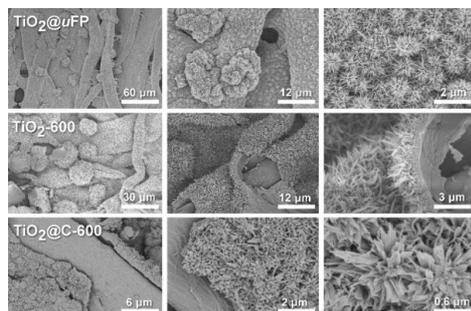


Figure 1 : SEM images of  $\text{TiO}_2@uFP$ ,  $\text{TiO}_2-600$ , and  $\text{TiO}_2@C-600$  showing the nanoflower structure of titania.

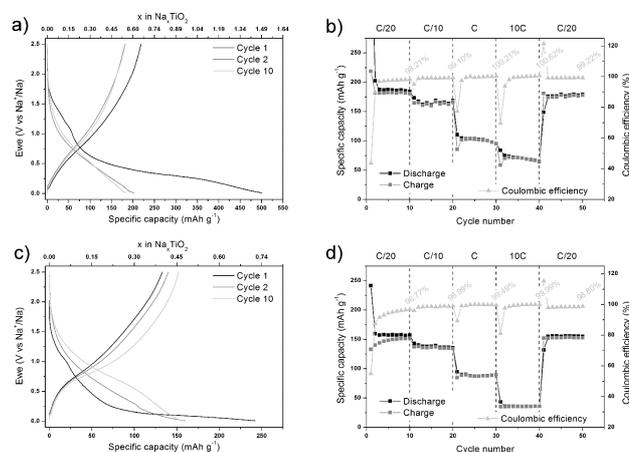


Figure 2 : Galvanostatic voltage profiles (a) and charge-discharge cyclability curves (b) for  $\text{TiO}_2@C-600/\text{Na}$  cells cycled at C/20, C/10, C, 10C, and C/20 consecutively between 2.5 and 0.01 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$ . Galvanostatic voltage profiles (c) and charge-discharge cyclability curves (d) for  $\text{TiO}_2-600/\text{Na}$  cells cycled in the same conditions.

References :

- (1) P. G. Bruce, B. Scrosati and J. M. Tarascon, *Angew. Chem. Int. Ed.* 47 (2008) 2930.
- (2) J. Liu, K. P. Song, P. A. van Aken, J. Maier and Y. Yu, *Nano Lett.* 14 (2014) 2597; C. F. Lin, X. Y. Fan, Y. L. Xin, F. Q. Cheng, M. O. Lai, H. H. Zhou and L. Lu, *Nanoscale*, 6 (2014) 6651; C. F. Lin, X. Y. Fan, Y. L. Xin, F. Q. Cheng, M. O. Lai, H. H. Zhou and L. Lu, *J. Mater. Chem. A*, 2 (2014) 9982; E. Ferg, R. J. Gummow, A. Dekock and M. M. Thackeray, *J. Electrochem. Soc.* 141 (1994) L147.
- (3) J. Y. Shin, D. Samuelis and J. Maier, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 3464.
- (4) D. Deng, M. G. Kim, J. Y. Lee and J. Cho, *Energy Environ. Sci.* 2 (2009) 818; Z. G. Yang, D. Choi, S. Kerisit, K. M. Rosso, D. H. Wang, J. Zhang, G. Graff and J. Liu, *J. Power Sources* 192 (2009) 588.
- (5) L. M. Wu, D. Buchholz, D. Bresser, L. G. Chagas and S. Passerini, *J. Power Sources* 251 (2014) 379; Y. Xu, E. M. Lotfabad, H. L. Wang, B. Farbod, Z. W. Xu, A. Kohandehghan and D. Mitlin, *Chem. Commun.* 49 (2013) 8973.
- (6) N. Louvain, A. Henry, L. Daenens, B. Boury, L. Stievano, L. Monconduit, submitted ; A. Henry, S. Plumejeau, L. Heux, N. Louvain, L. Monconduit, L. Stievano, and B. Boury *ACS Applied Materials & Interfaces* 7(27) (2015) 14584; A. Henry, N. Louvain, O. Fontaine, L. Stievano, L. Monconduit, and B. Boury, *ChemSusChem* (2016).

## OR9

### Synthesis of nanostructured tin/mesoporous carbon-materials as anodes for Li and Na ion batteries

Cristina Nita<sup>a,b,d</sup>, Camélia Matei Ghimbeu<sup>a,d</sup>, Julien Permantier<sup>a</sup>, Laure Monconduit<sup>c,d</sup>, Cathie Vix-Guterl<sup>a,d</sup>

<sup>a</sup> 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

*cristina.nita@uha.fr*

Nowadays, the Li-ion batteries are the most used batteries due to their environmentally friendly behavior and high power capability, but some limitations remain regarding their safety, life time and cost. In the same time, Na-ion batteries has attracted the attention of the energy-storage community due to its high natural abundance compared to Li. For these type of batteries, Sn has also great potential for negative electrode compared to graphite owing to its low cost and high theoretical capacity.

We have recently shown [1,2] that the confinement of SnO<sub>2</sub> nanoparticles (ca. 2nm in diameter) in mesoporous carbon is the key parameter to accomodate the volume expansion and limit the agglomeration of the particles during cycling and consequently to extend the life time of such anodes (4000 cycles). However, for such materials the irreversible capacity is still high due to the porous nature of the carbon, and to the low content of active species (Sn-based). The aim of this work was to synthesize mesoporous carbon/tin negative electrodes for Li- and Na-ion batteries by confining metallic Sn nanoparticles in the mesopore of a carbon material. We emphasized more precisely this study on the influence of Sn loading, carbon mesopore structure and size on the electrochemical properties.

The porous carbon support, with different pores size and structure, was prepared using Evaporation-Induced Self-Assembly (EISA) and Phase Separation routes. The Sn particles were introduced in the carbon pores by wet impregnation. The textural properties before and after Sn particles confinement, were evaluated by N<sub>2</sub> adsorption, highlighting the presence of the Sn particles into the carbon pores. The TEM images were consistent with this results, and presented an uniform distributions of small Sn metallic particles in the carbon network. The electrochemical performances were tested and correlated with the characteristics of the materials (e.g.: Sn loading, carbon structure and porosity).

#### References :

- (1) Ali Jahel, Camélia Matei Ghimbeu, Ali Darwiche, Loic Vidal, Samar Hajjar-Garreau, Cathie Vix-Guterl and Laure Monconduit, Exceptionally highly performing Na-ion battery anode using crystalline SnO<sub>2</sub> nanoparticles confined in mesoporous carbon, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 11960.
- (2) Ali Jahel, Camélia Matei Ghimbeu, Laure Monconduit and Cathie Vix-Guterl, Confined ultrasmall SnO<sub>2</sub> particles in micro/mesoporous carbon as an extremely long cycle-life anode material for Li-ion batteries, *Adv. Energy Mater.* 4 (2014) 1400025.

## OR10

### Etude du diagramme de phase des oxydes lamellaires $\text{Na}_x\text{MoO}_2$ par (dés-) intercalation électrochimique du sodium

Laura Vitoux<sup>a</sup>, Marie Guignard<sup>a</sup>, François Weill<sup>a</sup>, Matthew Suchomel<sup>b</sup>, James Christian<sup>c</sup>, Neeraj Sharma<sup>c</sup>, Jacques Darriet<sup>a</sup>, Claude Delmas<sup>a</sup>

<sup>a</sup> CNRS, Univ. Bordeaux, ICMCB, UPR 9048, Pessac, France.

<sup>b</sup> Argonne National Laboratory, Advanced Photon Source, Lemont, IL, United States.

<sup>c</sup> School of Chemistry, UNSW Australia, Sydney, NSW 2052, Australia

En parallèle des recherches pour leur application en tant qu'électrode positive dans les batteries au sodium, l'intérêt se porte également sur les oxydes lamellaires  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  (M : métal de transition) pour l'étude des phénomènes d'ordre sodium/lacunes ayant lieu dans cette famille de composés à certains taux de sodium et pouvant conduire à des propriétés physiques originales. Les récentes études faites au sein de notre groupe de recherche sur les systèmes  $\text{Na}_x\text{CoO}_2$  [1] et  $\text{Na}_x\text{VO}_2$  [2-3] ont montré que l'intercalation et désintercalation électrochimique du sodium permettait d'étudier précisément ces phénomènes et d'isoler les phases  $\text{Na}_x\text{MO}_2$  correspondantes. Dans la continuité de ces travaux, nous nous intéressons aux oxydes lamellaires  $\text{Na}_x\text{MoO}_2$ , dont l'unique étude électrochimique publiée laisse supposer un diagramme de phase complexe avec plusieurs compositions particulières, résultant principalement des mises en ordre sodium/lacunes et/ou entre métaux de transitions [4].

Le matériau  $\text{Na}_{2/3}\text{MoO}_2$  est obtenu par synthèse par voie solide, tel que reporté dans la littérature [5]. Le cyclage électrochimique de la batterie au sodium avec ce matériau en tant qu'électrode positive ( $\text{Na} \mid \text{NaClO}_4$  dans PC (1M)  $\mid \text{Na}_x\text{MoO}_2 + \text{Graphite} + \text{PTFE}$  (88 :10 :2)) est réversible dans un domaine de composition  $0.5 < x < 0.85$  et les courbes GITT montrent une cinétique d'intercalation élevée (Figure 1).

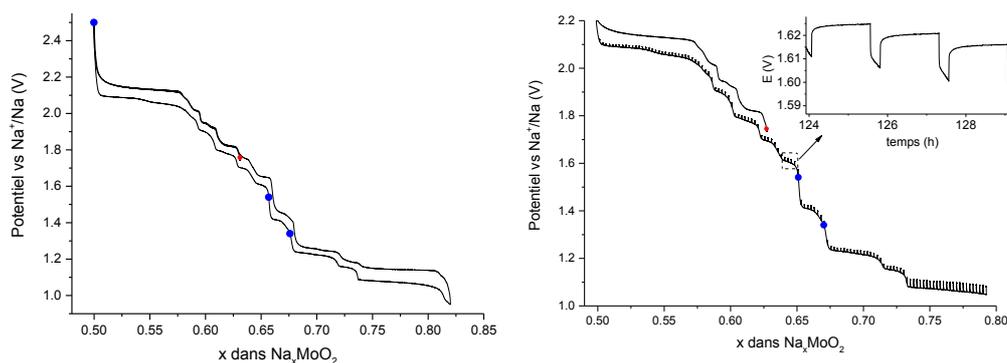


Figure 1 : Cyclage galvanostatique (gauche) et GITT (droite) à partir du composé  $\text{Na}_{2/3}\text{MoO}_2$ . La composition initiale est indiquée en rouge. Les phases de compositions définies sont indiquées en bleu.

L'allure complexe de la courbe électrochimique met en évidence de nombreuses transitions structurales au cours de l'intercalation et désintercalation du sodium, confirmées par des expériences de diffraction de rayons X in-situ réalisées au laboratoire et au synchrotron dans ce même domaine de composition (Figure 2). Ces dernières permettent de mettre en évidence des distorsions tricliniques ainsi que plusieurs surstructures et modulations dans le domaine  $0.58 < x < 0.75$ .

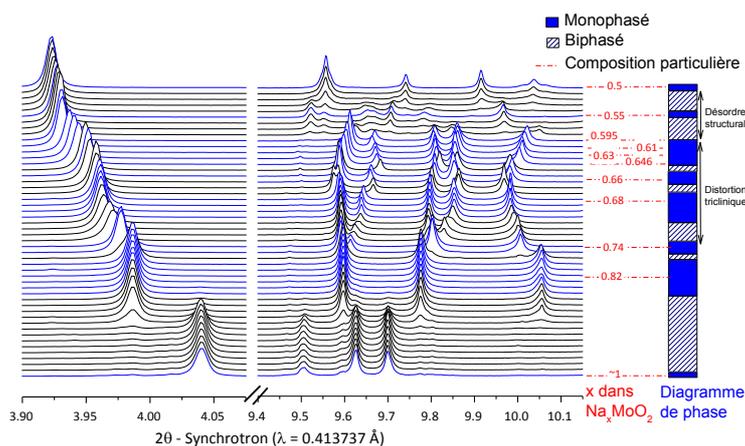
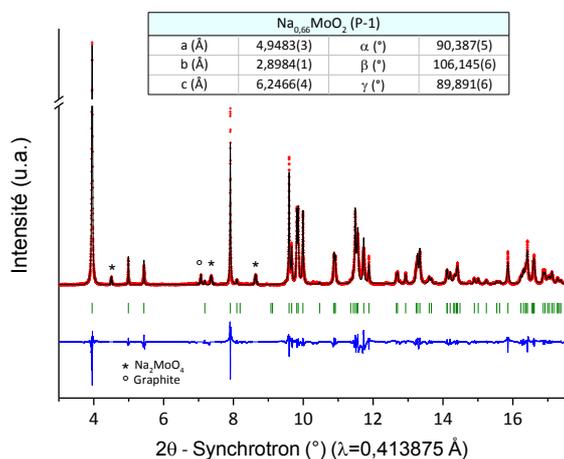


Figure 2 : Diagramme de phase de  $\text{Na}_x\text{MoO}_2$  établi par diffraction X in situ sur synchrotron

Plusieurs compositions particulières caractérisées par des arrangements sodium/lacunes et/ou par des déplacements des atomes de molybdène, sont visibles à la fois sur la courbe de cyclage galvanostatique et sur les expériences in-situ.



Trois compositions,  $\text{Na}_{0,5}\text{MoO}_2$ ,  $\text{Na}_{0,66}\text{MoO}_2$  et  $\text{Na}_{0,68}\text{MoO}_2$  (indiquées en bleu Figure 1) ont pu être isolées par électrochimie de façon reproductible pour les caractérisations ex-situ de leur structure et propriétés physiques (Figure 3). Leur structure, étudiée par diffraction des rayons X et des électrons, sera présentée.

Figure 3 : Affinement Le Bail du diagramme de diffraction X synchrotron de la phase  $\text{Na}_{0,66}\text{MoO}_2$

Références :

- (1) R. Berthelot, D. Carlier, C. Delmas, *Nature Mater.* 10 (2011) 74.
- (2) C. Didier, M. Guignard, J. Darriet, C. Delmas, *Inorg. Chem.* 51 (2012) 11007.
- (3) M. Guignard, C. Dider, J. Darriet, P. Bordet, E. Elkaïm, C. Delmas, *Nat. Mater.* 12 (2013) 74.
- (4) J.M. Tarascon, G.W. Hull, *Solid State Ionics* 22 (1986) 85.
- (5) J-M. Reau, C. Fouassier, P. Hagenmuller, *Bull. Soc. Chim. n°11* (1970).

OR11

**Environnement local du Manganèse dans  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$  au cours d'un cycle électrochimique : Une étude par XAS *operando***

D. Muller-Bouvet<sup>a</sup>, N. Tassali<sup>a</sup>, A. Michalowicz<sup>b</sup>, N. Emery<sup>a</sup>, E. Panabière<sup>a</sup>,  
S. Bach<sup>a,c</sup>, et J. P. Pereira-Ramos<sup>a</sup>

<sup>a</sup> ICMPE, GESMAT, UMR 7182 CNRS-UPEC, 2-8 rue Henri Dunant, 94320 Thiais.

<sup>b</sup> ICMPE, UMR 7182 CNRS-UPEC, 2-8 rue Henri Dunant, 94320 Thiais.

<sup>c</sup> Université d'Evry Val d'Essonne, Département Chimie, Bd F. Mitterrand, 91025 Evry Cedex, France

Dans ce travail, nous proposons d'élucider le processus d'oxydo-réduction et la réponse structurale de  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ , un matériau d'électrode négative prometteur pour les batteries Li-ion. Dans ce but, nous avons enregistré les spectres XAFS au seuil K du manganèse, afin de suivre à la fois l'état d'oxydation du Manganèse, et l'évolution de son environnement local au cours d'un cycle électrochimique.

Le nitrure mixte de lithium 3D  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ , a été identifié par l'équipe GESMAT comme particulièrement performant en tant qu'électrode négative de batteries Li-ion. Fonctionnant vers 1,2V vs.  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , il possède une rechargeabilité remarquable, combinée à une capacité spécifique importante de 300 mAh/g. Ce composé 3D de symétrie cubique possède la particularité de stabiliser le manganèse à un degré d'oxydation inhabituel de +5. De plus, le potentiel redox correspondant se situe aux environs de 1,2V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ , ce qui est nettement plus bas que les oxydes  $\text{LiMnO}_4/\text{Li}_3\text{MnO}_4$  ( $E \sim 3,4$  V vs  $\text{Li}/\text{Li}^+$ ) [1] et  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  dont le potentiel est à 4V.

Le bilan faradique obtenu en charge-décharge (1,7F /mole de  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$ ) suggère la mise jeu des degrés d'oxydation V, VI et VII du manganèse. Les données structurales collectées par DRX *in-situ/operando* permettent de décrire le fonctionnement de ce matériau selon un mécanisme à 3 phases de symétrie cubique (Figure 1) [2,3]. Cependant, l'évolution structurale locale, autour du manganèse, et l'évolution du degré redox du manganèse en fonctionnement requièrent l'utilisation de techniques appropriées.

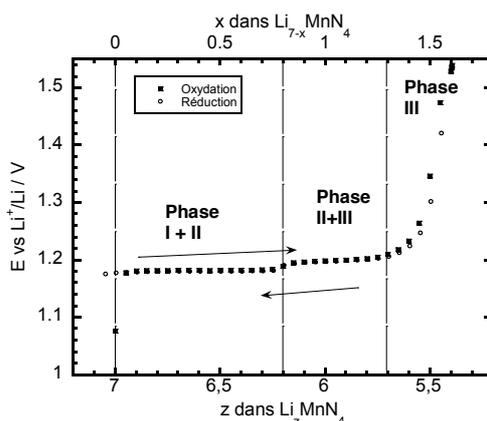


Figure 1 : Courbe d'équilibre de  $\text{Li}_7\text{MnN}_4$  et domaines de phases

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

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

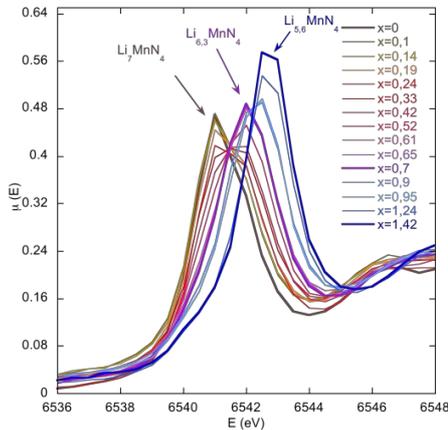


Figure 2 : évolution des spectres d'absorption en cours d'oxydation du composé  $Li_7MnN_4$  (zoom sur le pré pic de la partie XANES)

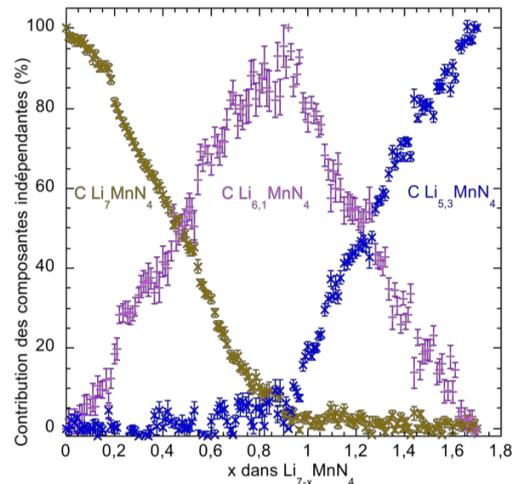


Figure 3 : évolution des composantes indépendantes  $C_i$  au cours de l'oxydation du composé  $Li_7MnN_4$

Une analyse en composantes principales (PCA) effectuée sur l'intégralité des 180 spectres enregistrés au cours de l'oxydation, nous permet d'isoler trois spectres indépendants [4]. La figure 3 présente l'évolution des contributions pures  $C_i$  de ces composantes indépendantes en fonction de  $x$  dans  $Li_{7-x}MnN_4$ .

Chaque spectre expérimental peut donc être décrit comme :

$$\chi_{\text{exp}} = \sum_i C_i \chi_i$$

Ces résultats ont été obtenus par une méthode des moindres carrés, utilisée en chimométrie linéaire pour déterminer les coefficients ainsi qu'une évaluation de leur erreur.

Nous avons effectué une résolution multivariée de courbes par moindres carrés alternés (MCR-ALS), permettant de reconstruire une composante inconnue, impossible à isoler expérimentalement. Les résultats obtenus, couplés à des simulations EXAFS de la première couche de voisins nous permettent de décrire précisément les trois environnements rencontrés, en terme de degré(s) d'oxydation(s) du manganèse, de nombre de voisins, et de distances.

Références :

- (1) J. A. Saint, M.M. Doeff, et J. Reed, *Journal of Power Sources* 172 (2007) 189.
- (2) N. Emery, E. Panabière, O. Crosnier, S. Bach, T. Brousse, P. Willmann, J.-P. Pereira-Ramos, *Journal of Power Sources* 247 (2014) 402.
- (3) E. Panabière, *Thèse de doctorat de l'Université Paris-Est Créteil* (2013) 166.
- (4) A. Michalowicz, J. Moscovici, D. Muller-Bouvet, K. Provost. *Journal of Physics : Conference Series* 430 (2013) 012016.

## OR12

### Local structural investigation in operando conditions on Tavorite $\text{LiVPO}_4\text{O}$

Antonella Iadecola<sup>a,b</sup>, Laurence Croguennec<sup>a,c</sup>, Michel Ménétrier<sup>a,c</sup>, Christian Masquelier<sup>a,d</sup>,  
Camille La Fontaine<sup>b</sup>, Stéphanie Belin<sup>b</sup>

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

<sup>b</sup> Synchrotron SOLEIL, L'orme des Merisiers Saint Aubin, 91192 Gif-sur-Yvette, France

<sup>c</sup> ICMCB-CNRS, Université de Bordeaux, IPB-ENSCBP, 87 Avenue Schweitzer 33608 Pessac Cedex, France

<sup>d</sup> LRCS, CNRS-Université de Picardie Jules Verne, 80039 Amiens Cedex 1, France

$\text{LiVPO}_4\text{O}$  is an attractive positive electrode material for Li-ion batteries thanks to its stable open structure allowing long term reversible lithiation/delithiation. The Lithium extraction/insertion reaction in the upper voltage region relies in the reversibility of the  $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$  redox couple between 4.5 V and 3 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ ; on the other hand, the  $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$  redox couple is involved in the lower voltage region between 3 V and 1.5 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ , where a specific capacity of 157 mA/g at the C/50 rate was obtained (1). It is based on the Tavorite crystal structure characterized by chains of  $\text{VO}_6$  octahedra that are bridged by corner-sharing  $\text{PO}_4$  tetrahedra. Formation of the intermediate phases in the low voltage region was analysed by *operando* X-ray diffraction structural studies. In fact, three biphasic reactions are successively observed at 2.5 V, 2.2 V and 2.0 V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}^0$ . *Ex-situ* X-ray and neutron diffraction studies have allowed a complete determination of the crystal structure and atomic site occupancies for the end members  $\text{LiVPO}_4\text{O}$  and  $\text{Li}_2\text{VPO}_4\text{O}$  (1,2).

It is well known that both X-ray and neutron diffraction techniques are not sensitive to the short range structure, losing the detailed evolution of  $\text{VO}_6$  unit during  $\text{Li}^+$  insertion in  $\text{LiVPO}_4\text{O}$  and its correlation with the electrochemical mechanism.

To address this issue, *operando* X-ray absorption spectroscopy is the suitable tool thanks to the information on the oxidation state and the local atomic distribution around the V atom. *Operando* XAS measurements at the V K-edge (5465 eV) were performed in transmission mode at the SAMBA beamline of the SOLEIL synchrotron radiation facility (France), using the Si(111) monochromator with an energy resolution of 1 eV at 5500 eV. A vanadium foil was placed before the third ionization chamber, as a reference, to ensure the energy calibration. The cell was assembled in an argon filled glove-box using a Fisher 5683N separator and LP30 as electrolyte, with 2.6 mg of electrode dispersed in a conducting matrix. The electrochemical measurements were carried out at a C/24 rate and V K-edge XAS spectra were continuously acquired, one spectrum being recorded every 9 minutes (3).

An example of V K-edge XANES spectrum is reported in Figure 1, where the intensities of normalized XANES spectra in such *operando* conditions are shown in color scale, from blue (lowest intensity) to red (highest intensity). A strong pre-peak A is observed around 5470 eV, strongly suppressed and gradually split in two peaks below 2V upon lithiation. This pre-edge peak A is an indicator of a lack of centrosymmetry as the 1s to 3d transition would otherwise be forbidden. Indeed, distortion of  $\text{VO}_6$  polyhedra in this material leads to d/p orbital mixing and hence a transition can occur. At the same time, the edge position related to the 1s-4p dipole transition is shifted to lower energy, in agreement with the change of vanadium average oxidation state from  $4^+$  to  $3^+$ .

While the XANES region is sensitive to the oxidation state and the local geometry, we can obtain accurate information about the V-O distances from the analysis of the EXAFS signals. The first peak of the Fourier transform of the EXAFS signals corresponds to the V-O bond contribution, with V-O distances ranging from 1.6 to 2.2 Å in the pristine electrode, as expected for a distorted  $V^{4+}O_6$  octahedron. Three different V-O contributions are found by the EXAFS analysis, with one long V-O1 distance at 2.4 Å, four V-O2 distances at 2.0 Å and a shorter V-O3 bond at 1.6 Å. No significant change is observed in the V-O2 bond as a function of the applied voltage. However, the V-O3 distance starts to increase on the second plateau, indicating a more symmetrical geometry imposed by  $V^{3+}$ . In addition, an abrupt change of this V-O1 distance is observed below 2V, where complete reduction to  $V^{3+}$  is obtained as shown also by the XANES results. Neither biphasic reaction nor solid-solution phases are revealed from a preliminary X-ray absorption spectroscopy analysis.

In summary, we have reported the first XAS operando study on the  $LiVPO_4O$  positive material for Li-ion batteries. We found that the local structure deviates from the average crystal structure obtained by ex-situ X-ray and neutron diffraction, showing a very flexible  $VO_6$  polyhedra-based structure. A significant change in the local structure is observed just below 2V with a decrease of the intensity of the pre-peak. Combination of X-ray diffraction and X-ray absorption spectroscopy is therefore a suitable approach in order to study the role of the structure, i.e. local and average, on the electrochemical performances in Li-ion batteries.

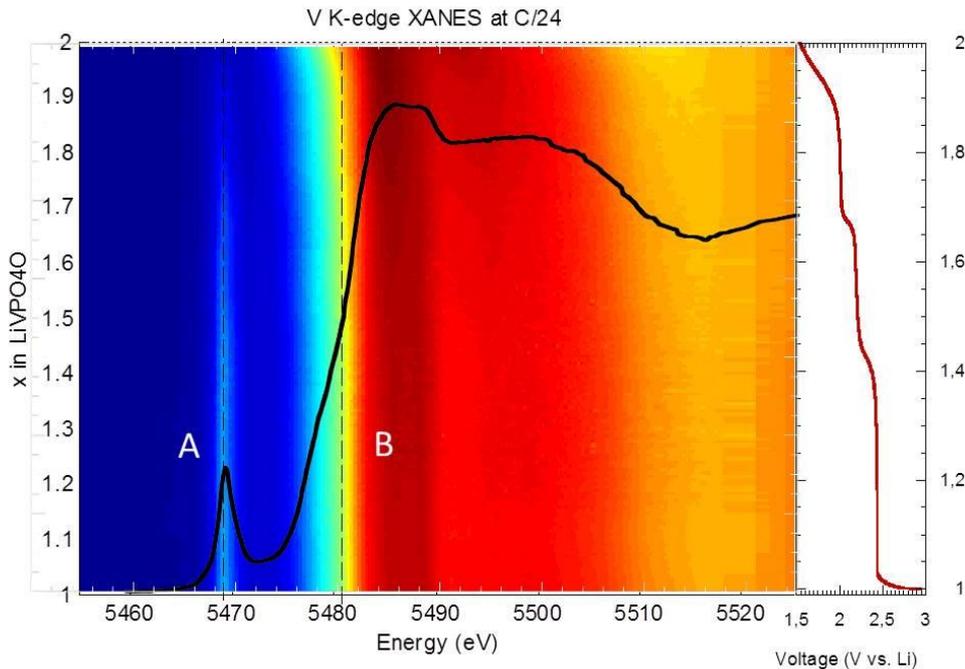


Figure 1: Operando normalized XANES of  $LiVPO_4O$  cycled in a Lithium battery at C/24. An example of V K-edge normalized spectrum is reported in black line. The features A and B, i.e. the quadrupole and dipole electronic transition respectively, are indicated by the dashed lines.

Réunion annuelle du GFECI à Valançay du 14 au 17 mars 2016

References:

- (1) M. Bianchini et al, *J. Mater. Chem A* 2 (2014) 10182.
- (2) J-M. Ateba Mba et al, *Chem. Mater.* 24 (2012) 1223.
- (3) A. Iadecola et al, in preparation.

## OR13

### **Formation de la SEI sur le matériau composite $\text{Si}_{0.32}\text{Ni}_{0.14}\text{Sn}_{0.17}\text{Al}_{0.04}\text{C}_{0.35}$ utilisé comme anode de batteries Li-ion: impact des additifs de l'électrolyte**

S.Sayah, J. Santos-Peña, F. Ghamouss, F. Tran-Van, D. Lemordant

Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux et des Electrolytes pour l'Energie (PCM2E), Université François Rabelais de Tours, UFR Sciences et Techniques, 37200 Tours, France

\* [simon.sayah@etu.univ-tours.fr](mailto:simon.sayah@etu.univ-tours.fr)

Le nouveau matériau composite pour électrode négative  $\text{Si}_{0.32}\text{Ni}_{0.14}\text{Sn}_{0.17}\text{Al}_{0.04}\text{C}_{0.35}$  présente une capacité spécifique élevée (500-600 mAh/g) ainsi qu'une cinétique d'insertion et de désinsertion rapide qui permet des charges et des décharges à régime élevé [1]. Cependant, en raison de réactions secondaires qui se produisent à l'interface électrolyte/électrode, la réversibilité de l'électrode n'est pas encore optimale. Le principal objectif de ce travail est d'étudier les réactions qui se produisent à l'interface électrolyte/électrode et d'évaluer l'impact de la composition de l'électrolyte sur les performances de cette électrode.

Dans les batteries Li-ion commerciales utilisant des électrolytes à base d'alkylcarbonates, l'interphase est stabilisée et optimisée par formulation de l'électrolyte contenant des additifs spécifiques. Ces derniers réduits à l'anode à haut potentiel ( $E_{\text{red}} > 1\text{V}$  vs. Li+/Li) avant la réduction des alkylcarbonates et l'intercalation du lithium lors de la première charge de la batterie. Il en résulte la formation d'une couche de passivation mince, insoluble et conductrice ionique (SEI) qui empêche la décomposition de l'électrolyte et améliore ainsi la réversibilité de l'électrode.

Nous avons étudié une série d'additifs: le carbonate de vinylène (VC), l'éthylène sulfite (ES), le propylène sulfite (PS), le carbonate de fluoroéthylène (FEC) et le carbonate de di-fluoroéthylène (F2EC). L'impact de ces additifs sur la formation de la SEI de l'électrode  $\text{Si}_{0.32}\text{Ni}_{0.14}\text{Sn}_{0.17}\text{Al}_{0.04}\text{C}_{0.35}$  a été étudié en utilisant des méthodes électrochimiques (CV, GCPL et EIS) et des techniques de caractérisation de surface (XPS, SEM, spectroscopie Raman).

Les résultats indiquent que la stabilité et la réversibilité de l'anode composite peuvent être améliorées par un choix judicieux du solvant et de l'additif formant la SEI. De manière alternatives aux mélanges d'alkylcarbonate, des liquides ioniques contenant l'anion bis (trifluorométhylsulfonyl)imide et les cations di-alkyl pyrrolidinium, di-alkyl pipéridinium ou tétra-alkylammonium ont été utilisés comme solvants d'électrolytes supprimant les réactions dues à décompositions des solvants traditionnels et améliorant la réversibilité de l'électrode [2] [3].

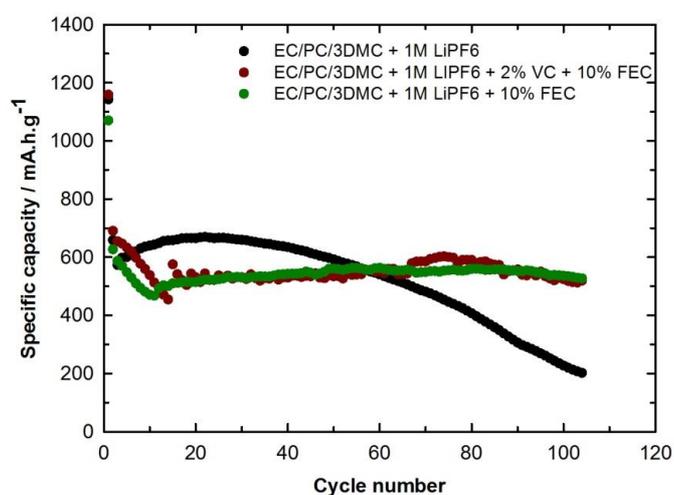


Figure 1: Stabilité (sous un régime de C/5) de l'électrode composite  $Si_{0.32}Ni_{0.14}Sn_{0.17}Al_{0.04}C_{0.35}$  dans une demi-cellule de lithium avec et sans additif dans l'électrolyte.

Références:

- (1) Z. Edfouf, F. Cuevas, M. Latroche, C. Georges, C. Jordy, G. Caillon, T. Hézèque, J.-C. Jumas, M. T. Sougrati, "Nanostructured Si/Sn-Ni/C composite as negative electrode for Li-ion batteries", *J. Power Sources* 196 (2011) 4762.
- (2) W. Zhang, F. Ghamouss, A. Darwiche, L. Monconduit, D. Lemordant, R. Dedryvère, H. Martinez, "Surface film formation on TiSnSb electrode : impact of electrolyte additives", *J. Power Sources* 268 (2014) 645.
- (3) W. Zhang, F. Ghamouss, A. Mery, D. Lemordant, R. Dedryvère, L. Monconduit, H. Martinez, "Improvement of the stability of TiSnSb anode under lithiation using SEI forming additives and room temperature ionic liquid/DMC mixed electrolyte", *Electrochimica Acta* 170 (2015) 72.

## OR14

### Graphite/electrolyte interface study using 3 electrodes symmetrical cells

Christopher Charton<sup>a, c</sup>, Jésus Santos-Pena<sup>b, c</sup>, Agnès Biller<sup>a, c</sup>, Matthieu Le Digabel<sup>a, c</sup>,  
Daniel Lemordant<sup>b, c</sup>, Hervé Galiano<sup>a, c</sup>

<sup>a</sup>CEA/DAM, Le Ripault

<sup>a</sup> CEA - Le Ripault ; Boîte Postale 16 ; 37260 Monts, France

<sup>b</sup> Université François Rabelais de Tours, Faculté des Sciences et Techniques, PCM2E  
Campus de Grandmont ; 37200 Tours, France

<sup>c</sup> Laboratoire de Recherche Correspondant, LRC CEA/PCM2E, France

Nowadays lithium-ion batteries (LIBs) are widely used in nomad applications and electric vehicles. There are a lot of developments focused on electrode materials to improve the energy density. Lithium nickel manganese oxide (LMNO) is currently considered as one of the most promising cathode material for future 5 V lithium ion batteries. Nevertheless common electrolytes which are based on mixtures of alkylcarbonates containing LiPF<sub>6</sub> as salt are strongly oxidized at the LMNO cathode <sup>(1)</sup>. As a result, battery performances are very limited. To improve the high voltage tolerance of the electrolyte, various formulations have been developed. Electrolyte additives can affect the reactions of decomposition of the electrolyte leading to the formation of a protective passive layer on the surface of the active material. Succinic anhydride (SA) seems to have a beneficial effect in LMNO based cells, lowering significantly capacity losses (or enhance capacity retention) and improving battery cycling life and the coulombic efficiency <sup>(2)</sup>. However, the role of SA on electrode/electrolyte interfacial mechanisms isn't fully understood in graphite/LMNO cells. In this communication, the influence of SA as electrolyte additive is studied in various type of cells (half, full or symmetrical cells) based on graphite electrodes. Preliminary results showed that SA does not operate efficiently at 20°C in EC:EMC – LiPF<sub>6</sub> 1 M mixture (see figure 1) in Li/Gr and Gr/Gr symmetrical cells. This study is completed by identifying the nature of electrolyte degradation products formed upon cycling (GC-MS analysis) and characterizing the protective layer on the surface of electrodes (X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS)).

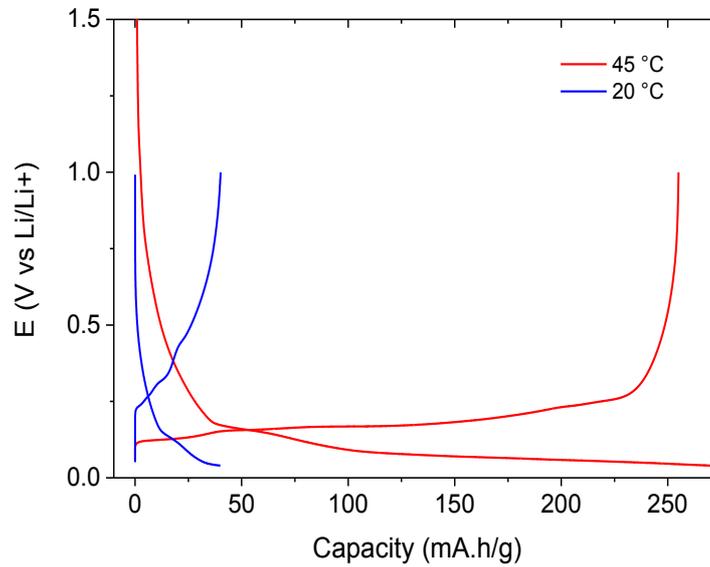


Figure 1: Cycling behavior of Li/Gr half-cell containing EC:EMC + 1% SA – LiPF<sub>6</sub> 1 M as a function of test

References :

- (1) J. Demeaux, E. De Vito, M. Le Digabel, H. Galiano, D. Lemordant and B. Claude-Montigny, *ECS Transactions* 53 (2013) 5.
- (2) V. Tarnopolskiy, J. Kalhoff, M. Nádherná, D. Bresser, L. Picard, F. Fabre, M. Rey and S. Passerini, *Journal of Power Sources* 236 (2013) 39.

OR15

## Compréhension du défaut dans LiVPO<sub>4</sub>F: Approche combinée de RMN et de calculs

T. Bamine<sup>a,b</sup>, F. Boucher<sup>b,c</sup>, R. J. Messinger<sup>b,d</sup>, E. Salager<sup>b,d</sup>, M. Deschamps<sup>b,d</sup>,  
C. Masquelier<sup>b,e</sup>, L. Croguennec<sup>a,b</sup>, M. Ménétrier<sup>a,b</sup>, and D. Carlier<sup>a,b\*</sup>

<sup>a</sup> ICMCB-CNRS, UPR 9048, Université de Bordeaux, Pessac, France

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

<sup>c</sup> IMN-CNRS, UMR 6502, Université de Nantes, Nantes France

<sup>d</sup> CEMHTI-CNRS, UPR 3079, Université d'Orléans, Orléans, France

<sup>e</sup> LRCS-CNRS, UMR 6007, Université de Picardie Jules Verne, Amiens, France

Les phosphates de structure Tavorite de formule générale LiMPO<sub>4</sub>X (M = métal de transition et X = O ou F), et en particulier LiV<sup>III</sup>PO<sub>4</sub>F actuellement étudié dans notre groupe, sont des matériaux prometteurs en tant qu'électrodes positives pour des batteries Li-ion<sup>1</sup>. La structure de LiVPO<sub>4</sub>F est constituée d'octaèdres VO<sub>4</sub>F<sub>2</sub> qui partagent un atome de fluor et forment des chaînes connectées les unes aux autres par des tétraèdres PO<sub>4</sub>. Le Lithium occupe un site unique dans la structure<sup>2</sup> (**Fig. 1-a**).

La résonance Magnétique Nucléaire (RMN) est un outil puissant pour l'investigation de l'environnement du noyau sondé. Cependant, l'attribution des signaux de matériaux paramagnétiques est délicate car les shifts sont dominés par l'interaction de contact de Fermi (transfert d'une certaine densité de spin électronique du métal de transition vers le noyau sondé). L'utilisation de calculs ab initio permet d'une part une attribution des signaux et d'autre part la compréhension des mécanismes de transfert de la densité de spin électronique vers les noyaux sondés en lien avec les liaisons chimiques.

Le spectre de RMN MAS du <sup>7</sup>Li (**Fig. 1-b**) de LiVPO<sub>4</sub>F montre plusieurs signaux, en plus du signal principal (116 ppm) correspondant au site unique pour le Li dans ce matériau<sup>2</sup>. Récemment, en collaboration avec le CEMTHI, nous avons pu montrer en utilisant des expériences 2D <sup>7</sup>Li-<sup>7</sup>Li RMN, que ces signaux étaient dus à des défauts présents dans le matériau et non à la présence d'impuretés<sup>3</sup>.

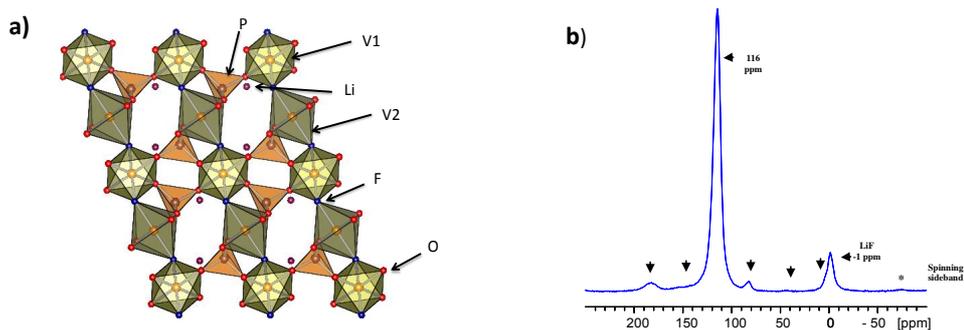


Figure 1 :a) la structure de LiVPO<sub>4</sub>F b) Le spectre RMN MAS du <sup>7</sup>Li à 30 kHz et une séquence d'écho de Hahn

Afin de mieux comprendre la nature du défaut présent, nous avons utilisé des calculs ab initio avec plusieurs hypothèses de défaut et calculé les déplacements de contact de Fermi attendus pour les Li voisins. La modélisation d'un défaut dans une structure, requière la construction de grandes supermailles : l'utilisation du code VASP (potentiels PAW) moins coûteux en temps de

calculs, est alors préférée à celle du code Wien2k (potentiels tous électrons) habituellement utilisé dans notre groupe<sup>5,6</sup>. En effet, la dernière version de VASP (5.3.12) permet, désormais, de faire le calcul de la densité de spin aux noyaux. Nous avons dans un premier temps validé ces calculs pour plusieurs phases de type Tavorite ( $\text{LiMPO}_4$ ,  $\text{OH MPO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  et  $\text{LiVPO}_4\text{F}$  idéal). Puis, dans un second temps, nous avons entrepris la modélisation du défaut dans  $\text{LiVPO}_4\text{F}$ . Pour notre première hypothèse de défaut, par analogie à la phase  $\text{LiVOPO}_4$  (également de structure tavorite) le remplacement d'un F par un O localement dans une supermaille  $\text{Li}_{16}\text{V}_{16}\text{P}_{16}\text{O}_{65}\text{F}_{15}$  ( $\text{LiVPO}_4\text{F}_{0.94}\text{O}_{0.06}$ ) a été considéré : deux octaèdres de vanadium partagent donc un O pontant au lieu d'un F dans cette supermaille. Dans ce cas, l'analyse de la structure électronique locale a indiqué la formation d'un seul ion  $\text{V}^{4+}$  adjacent à l'atome O en substitution, tandis que l'autre vanadium reste  $\text{V}^{3+}$ . Le calcul des déplacements de contact de Fermi attendus pour les différents Li est seulement partiellement en accord avec les déplacements expérimentaux. La prédiction d'un signal de déplacement négatif non observé expérimentalement nous a amenés à faire une seconde hypothèse pour la modélisation du défaut : associer au O en substitution une lacune de Li en retirant le Li le plus proche de ce O, précisément celui pour lequel un déplacement négatif avait été calculé. La formule de la supermaille devient alors  $\text{Li}_{15}\text{V}_{16}\text{P}_{16}\text{O}_{65}\text{F}_{15}$  ( $\text{Li}_{0.94}\text{VPO}_4\text{F}_{0.94}\text{O}_{0.06}$ ). L'analyse de la structure électronique locale pour cette seconde hypothèse révèle alors la présence de deux ions  $\text{V}^{4+}$  formés adjacents au O en substitution, présentant des configurations électroniques différentes. Le calcul des déplacements de contact de Fermi attendus pour les différents Li est alors en meilleur accord avec le spectre expérimental (Fig. 2). Pour chaque hypothèse du défaut, les mécanismes de transfert de la densité de spin électronique des ions vanadium vers les différents Li ont été analysés.

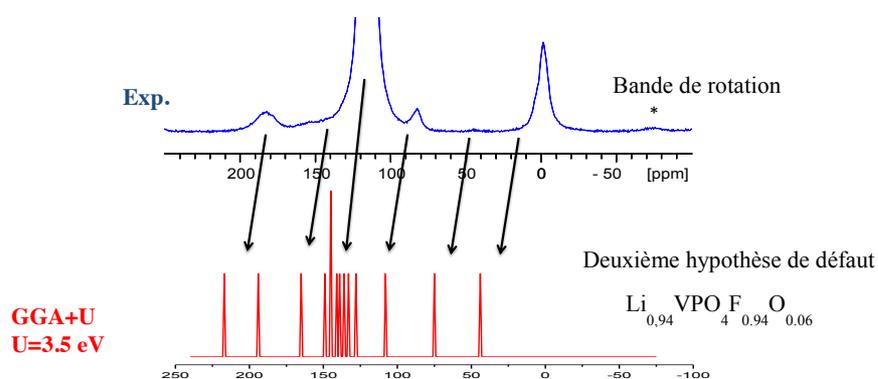


Figure 2 : Comparaison des spectres de RMN MAS du  $^7\text{Li}$  expérimental et calculé (par la méthode GGA+U) pour la deuxième hypothèse de défaut dans  $\text{LiVPO}_4\text{F}$

#### Références :

- (1) J. Barker, M.Y. Saidi, J.L. Swoyer, *J. Electrochem. Soc.* 150 (2003) A1394.
- (2) J-M. Ateba Mba, C. Masquelier, E. Suard, L. Croguennec, *Chem. Mater.* 24 (2012) 1223.
- (3) D. Carlier, M. Ménétrier, C.P. Grey, C. Delmas, G. Ceder, *Phys Rev. B Condens. Matter Mater. Phys.* 67 (2003) 1741031.
- (4) R.J. Messinger, M. Ménétrier, E. Salager, A. Boulineau, M. Duttine, D. Carlier, J-M. Ateba Mba, L. Croguennec, C. Masquelier, D. Massiot, M. Deschamps, *Chem. Mater.* 27 (2015) 5212.
- (5) A. Castets, D. Carlier, Y. Zhang, F. Boucher, N. Marx, L. Croguennec, M. Ménétrier, *J. Phys. Chem. C* 115 (32) (2011) 16234.6  
A. Castets, D. Carlier, Y. Zhang, F. Boucher, N. Marx, R. Gautier, E. Le Fur, L. Le Pollès, L. Croguennec, and M. Ménétrier, *Solid State NMR, special issue: Solid State NMR of Materials for Energy Storage and Conversion*, 42 (2012) 42.

**Remerciements:** Ce travail bénéficie d'un financement via le contrat ANR HIPOLITE n°12-PRGE-0005-02.

## OR16

## Structural and Electrochemical Study of a New Tavorite Compound LiVPO<sub>4</sub>OH

Edouard Boivin<sup>a,b,f</sup>, Jean-Noël Chotar<sup>b,f</sup>, Michel Ménétrier<sup>a,f</sup>, Lydie Bourgeois<sup>c</sup>,  
Tahya Bamine<sup>a,f</sup>, Dany Carlier<sup>a,f</sup>, François Fauth<sup>d</sup>, Emmanuelle Suard<sup>e</sup>,  
Christian Masquelier<sup>b,f</sup> and Laurence Croguennec<sup>a,f</sup>

<sup>a</sup> ICMCB-CNRS, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, Pessac (France)

<sup>b</sup> LRCS, CNRS-UMR#7314, Université de Picardie Jules Verne, Amiens (France)

<sup>c</sup> Université de Bordeaux, ISM, Groupe Spectroscopie Moléculaire, Talence (France)

<sup>d</sup> CELLS - ALBA synchrotron, Cerdanyola del Vallès, E-08290, Barcelona (Spain)

<sup>e</sup> ILL - Institut Laue-Langevin, Grenoble (France)

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

Polyanionic compounds became subject of intense research since the discovery by J.B. Goodenough and coworkers of reversible Lithium extraction/insertion from/in Olivine LiFePO<sub>4</sub> [1]. Among these polyanionic structures, Tavorite-like AMXO<sub>4</sub>Y (A = H, Li, Na; M = V, Fe, Mn, Ti ...; X = P, S and Y = O, F, OH) structural framework offers a large panel of compositions [2]. The octahedra MO<sub>4</sub>Y<sub>2</sub> are linked through the bridging anion Y to form infinite chains [Y-MO<sub>4</sub>-Y]<sub>∞</sub>, these chains being connected by XO<sub>4</sub> tetrahedra to form a 3D framework. Playing with the nature of the polyanionic group, bridging anion and/or transition metal, it is possible to tailor the potential from 1.5 V vs. Li<sup>+</sup>/Li for LiTiPO<sub>4</sub>O to 4.24 V vs. Li<sup>+</sup>/Li for LiVPO<sub>4</sub>F [2]. The vanadium Tavorite-type phases are very interesting due to the high operating redox potential they provide. Up to now the vanadium hydroxy-phosphate LiV<sup>III</sup>PO<sub>4</sub>OH with Tavorite-like structure had never been reported. We recently obtained this phase at rather low temperature by hydrothermal route.

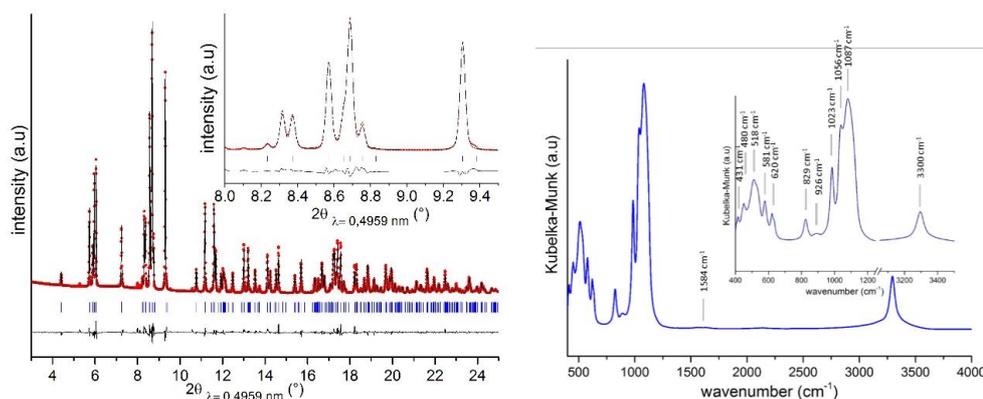


Fig. 1: (on the left) Rietveld refinement of Synchrotron X-ray diffraction pattern obtained for LiVPO<sub>4</sub>OH, with non-identified impurity peaks noted by \*, and (on the right) the corresponding diffuse reflectance IR spectrum.

An in-depth structural characterization combining Synchrotron X-ray and neutron diffractions as well as IR and NMR (<sup>1</sup>H, <sup>7</sup>Li and <sup>31</sup>P) spectroscopies has been performed. As shown in Fig. 1 by the quality of the X-ray diffraction data refinement, LiVPO<sub>4</sub>OH crystallizes in a Tavorite-type structure described by a triclinic unit cell (*P*-1 space group, with *a* = 5.1335(1) Å, *b* = 5.3334(1) Å, *c* = 7.2824(2) Å,  $\alpha$  = 106.556(2)°,  $\beta$  = 109.217(2)°,  $\gamma$  = 97.352(2)°, *V*/*Z* = 87.484(6) Å<sup>3</sup>).

Hydrogen and lithium atoms were localized using Fourier Difference maps calculated from neutron diffraction data. Hydrogen atoms are linked to the bridging oxygen anions along the chains, in good agreement with the formation of hydroxyl groups as for all the other hydroxy Tavorite-type materials and with the observation of O-H stretching mode at  $3300\text{ cm}^{-1}$  in the diffuse reflectance infra-red spectrum given in Fig. 1. A single site ( $\text{LiO}_5$  distorted polyhedron) is observed for Lithium. We will show that IR and NMR are tools of choice to detect defects and/or impurities in that material, that point will be discussed in details with the comparison of a series of  $\text{LiVPO}_4\text{OH}$  materials prepared in different synthesis conditions.

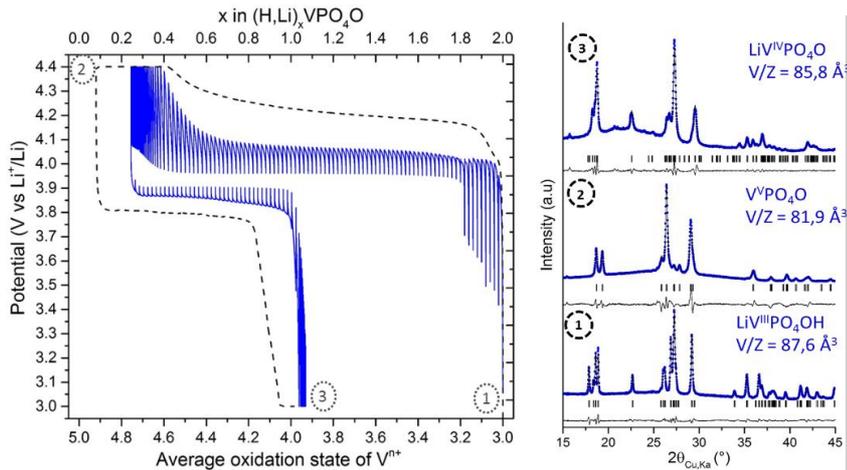


Fig. 2: (on the left) GITT (blue line) and galvanostatic (black dotted line) potential-composition electrochemical data obtained for  $\text{LiVPO}_4\text{OH}$  in lithium half cells at C/100 with a relaxation condition such as  $dV/dt \leq 4\text{ mV/h}$  for the first and at C/100 for the second, and (on the right) ex-situ XRD patterns corresponding to the compositions highlighted by numbers on the electrochemical curves.

When  $\text{Li}/\text{LiVPO}_4\text{OH}$  cells are cycled between 3.0 and 4.4V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$  (Fig. 2), a voltage plateau is observed during the first charge at 3.95 V. The capacity of this first charge (284 mAh/g) is almost two times larger than the theoretical one (158 mAh/g) if we consider only the extraction of Lithium, and a huge irreversible capacity (corresponding to about one electron per vanadium) is observed during the next discharge. It is thus justified to consider the additional extraction of hydrogen, as it was already reported for the Tavorite  $\text{HV}^{\text{III}}\text{PO}_4\text{OH}$  by Whittingham and coworkers [3]. This hypothesis is also supported by X-ray diffraction analysis performed after cycling: indeed,  $\text{V}^{\text{V}}\text{OPO}_4$  is formed at the end of the first charge whereas  $\text{LiV}^{\text{IV}}\text{PO}_4\text{O}$  is formed at the end of the next discharge (Fig. 2). It suggests thus that a concerted mechanism involving the exchange of two electrons per vanadium occurs in charge, and that the formation of the intermediate phase  $\text{V}^{\text{IV}}\text{PO}_4\text{OH}$  is not obvious. Our hypothesis is that the formation of  $\text{V}^{\text{IV}}\text{-O-H}$  sequence is destabilized along the chains due to the competition between antagonist bonds very covalent, the vanadyle bond on one side and the hydroxyl bond on the other side, which leads to a weakening of the latter ( $\text{V}^{\text{IV}}\text{-O-H} \rightarrow \text{V=O} \cdots \text{H}$ ) and thus to the concomitant extraction of  $\text{Li}^+$  and  $\text{H}^+$ . The electrochemical behavior of  $\text{LiVPO}_4\text{OH}$  will be discussed further, considering especially its electrochemical activity at lower potential with the involvement of the  $\text{V}^{3+}/\text{V}^{2+}$  redox couple.

*This research is performed in the frame of the French network RS2E. This project is partly funded by the French National Research Agency ANR (Progelec project HIPOLITE) and by FEDER, Région Picardie and Région Aquitaine.*

Réunion annuelle du GFECI à Valançay du 14 au 17 mars 2016

References :

- (1) A. K. Padhi, K. Nanjundaswamy, J. B. Goodenough. *J. Electrochem.Soc.* 144 (1997) 1188.
- (2) C. Masquelier & L. Croguennec, *Chem. Rev.* 113 (2013) 6552.
- (3) Y. Song, P.Y. Zavalij & M.S. Whittingham, *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) A721.

## OR17

### Etude structurale du nouveau fluorophosphate $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ et propriétés cristallochimiques et électrochimiques de différentes compositions $\text{Na}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4\text{F}$

Mohamed Aboussatar<sup>a,b</sup>, Houcine Naili<sup>b</sup>, Malika El-Ghozzi<sup>a</sup>, Katia Guérin<sup>a</sup>, Daniel Avignant<sup>a</sup>,  
Daniel Zambon<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, UMR CNRS  
6296, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand, France

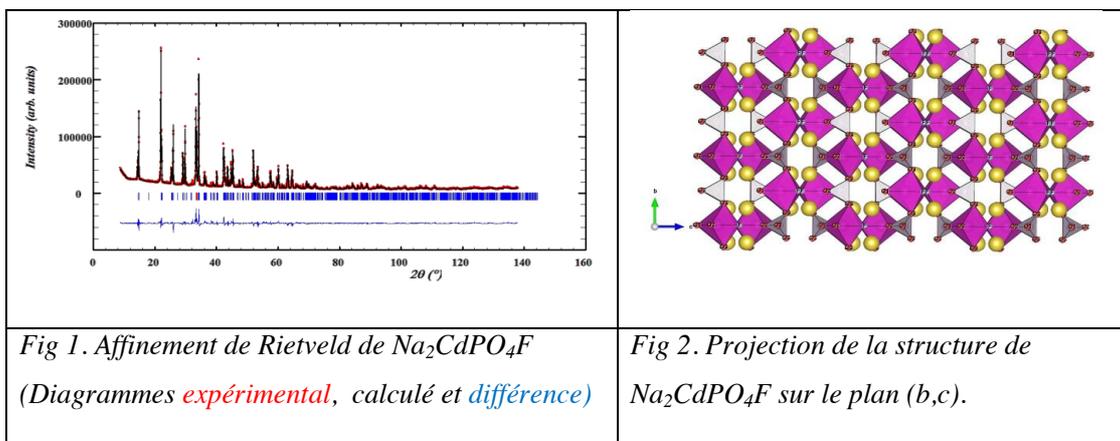
<sup>b</sup> Laboratoire physico-chimie de l'État Solide, Faculté des Sciences de Sfax, Université de Sfax, BP 1171,  
3000 Sfax, Tunisie

Au cours des deux dernières décennies un intérêt croissant a été dévolu à l'étude des fluorophosphates en raison de leurs applications potentielles dans divers domaines tels que les matériaux d'électrodes, les échangeurs ioniques, les tamis moléculaires, la catalyse ou les propriétés optiques. Les fluorophosphates de formulation  $\text{A}_2\text{BPO}_4\text{F}$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$ ;  $\text{B} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) ont été précisément étudiés pour leurs applications comme électrode positive dans les batteries rechargeables [1].

Une prospection du système  $\text{NaF-CdO-NaPO}_3$  nous a permis de mettre en évidence un nouveau fluorophosphate de formule  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ . Sa structure a été résolue ab-initio à partir d'un échantillon polycristallin. Ce composé cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace  $\text{Pnma}$ ,  $a = 5,373(1) \text{ \AA}$ ,  $b = 6,853(1) \text{ \AA}$ ,  $c = 12,271(2) \text{ \AA}$ ). Dans ce nouveau fluorophosphate, les ions cadmium sont octaédriquement coordonnés par quatre ions oxygène et deux ions fluor. Les deux ions fluor sont en position *cis* dans le plan équatorial, les sommets apicaux étant occupés par des ions oxygène. Les octaèdres, par mise en commun de sommets impliquant uniquement des ions fluor en position *cis*, forment des chaînes en zigzag qui se développent suivant l'axe  $a$ . Ces chaînes sont interconnectées les unes aux autres par l'intermédiaire des groupements phosphatés conduisant ainsi à une structure tridimensionnelle à porosités ouvertes. Le composé  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  est le premier représentant d'un nouveau type structural qui vient compléter la famille des fluorophosphates  $\text{Na}_2\text{MPO}_4\text{F}$  ( $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ). Il s'insère parfaitement dans la filiation structurale des composés  $\text{A}_2\text{BPO}_4\text{F}$  ( $\text{A} = \text{Li}, \text{Na}$ ;  $\text{B} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) reportée par Ben Yahia et al. [2].

En dépit de la similitude observée entre les chaînes  ${}^{\infty}[\text{M}^{\text{II}}\text{O}_4\text{F}]$  dans  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$  et  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$ , les structures tridimensionnelles de ces deux fluorophosphates sont différentes. La différence se situe essentiellement dans l'orientation relative des chaînes.

Récemment les propriétés électrochimiques de  $\text{Na}_2\text{MnPO}_4\text{F}$  ont fait l'objet d'une étude en corrélation avec la structure [3]. Afin d'évaluer les effets de matrice sur les réponses électrochimiques dans les fluorophosphates  $\text{Na}_2\text{M}^{\text{II}}\text{PO}_4\text{F}$  nous avons étudié la substitution du cadmium par le manganèse.



Nous présenterons l'étude structurale et cristallographique du nouveau fluorophosphate  $\text{Na}_2\text{CdPO}_4\text{F}$  et les propriétés électrochimiques de différentes compositions  $\text{Na}_2\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{PO}_4\text{F}$ .

Références :

- (1) B. L. Ellis, W. R. M. Makahnouk, W. N. Rowan-Weetaluktuk, D. H. Ryan, L. F. Nazar, *Chem. Mater.* 22 (2010) 1059.
- (2) H. Ben Yahia, M. Shikano, S. Koike, K. Tatsumi, H. Kobayachi, *Dalton Trans.* 41 (2012) 5838.
- (3) S.-W. Kim, D.-H. Seo, H. Kim, K.-Y. Park, K. Kang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 14 (2012) 3299.

## OR18

### **Reversible anion intercalation in layered aromatic amines: High-Voltage host structures for organic batteries**

Elise Deunf<sup>a</sup>, Eric Quarez<sup>a</sup>, Philippe Moreau<sup>a</sup>, Nicolas Dupré<sup>a</sup>, Dominique Guyomard<sup>a</sup>, Frank Dolhem<sup>c,d</sup>, Philippe Poizot<sup>\*,a,b</sup>

<sup>a</sup>Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), Université de Nantes, CNRS, 2 rue de la Houssinière, B.P. 32229, 44322 Nantes Cedex 3, France.

<sup>b</sup>Institut Universitaire de France (IUF), 103 bd Saint-Michel, 75005 Paris Cedex 5, France.

<sup>c</sup>Laboratoire de Glycochimie, des Antimicrobiens et des Agroressources (LG2A), FRE CNRS 3517, Université de Picardie Jules Verne, 33 rue Saint-Leu, 80039 Amiens Cedex, France.

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

The routine access to power sources is an essential factor for developing our technology-oriented society and ensuring a better quality of life. In this context, while the implementation of renewable energy sources is in progress, electrical energy storage (EES) systems are set to play a central and potentially critical role in the next-generation energy infrastructure. Rechargeable (or secondary) batteries, which are already widely used for powering electrified vehicles and electronic devices of all kinds, appear also as particularly relevant for this future scenario. However, faced with such worldwide battery demand and beyond technical requirements in terms of capacity, energy density, cyclability, safety or cost, issues concerning the resource availability or the recyclability have also to be further addressed. A rapid overview shows that (i) chemistries currently employed are only based on inorganic elements for which some are scarce, expensive and energy greedy at the process level and (ii) none of them seems capable of satisfying our ongoing needs. Hence, it is an urgent need to accelerate progress and innovations in the development of new and potentially “greener” electrochemical storage devices.

Based on the tailoring of naturally abundant chemical elements (C, H, N, O, S, in particular), organic chemistry provides great opportunities for finding innovative electrode materials able to operate in aqueous or nonaqueous electrolytes. Along this line, significant progress has been achieved these last ten years on redox-active organic compounds.<sup>1-3</sup> Indeed, such greener and low-polluting systems were highlighted by the finding of efficient organic small-molecules and polymers that reach the performance of conventional inorganic composites, bringing them to the attention of the energy storage community.<sup>4-9</sup>

Nowadays the search of new organic materials is a burgeoning field and one of the remaining challenge relies on finding efficient insertion compounds for negative ions. Indeed, the accommodation of anionic counterions into composite materials is difficult due to their large size compared to the light metal cations (Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>+</sup> ...). Reported examples beyond graphite intercalation compounds are rare and this lack of advanced materials for oxidative insertion (p-doping) is recently raising interest for promoting rechargeable batteries with anionic shuttle.<sup>10,11</sup>

For the first time, organic small molecules were applied as anionic insertion materials. The p-doping of these active compounds is based on the electrochemical activity of neutral amino

groups that can (de)insert anion upon (dis)charging. Solvent-host features, intrinsically coming from their lamellar morphologies, were evidenced by spectroscopic, crystallographic and microscopic techniques. The (de)insertion reaction of anions were evaluated with typical battery electrolytes and showed good electrochemical performances vs lithium, with capacities  $> 75 \text{ mAh.g}^{-1}$  at average operating voltages  $> 3.2 \text{ V vs Li}^+/\text{Li}$ .<sup>12</sup>

References :

- (1) Armand, M.; Grugeon, S.; Vezin, H.; Laruelle, S.; Ribière, P.; Poizot, P.; Tarascon, J.-M. *Nat. Mater.* 8 (2) (2009) 120.
- (2) Chen, H.; Armand, M.; Demailly, G.; Dolhem, F.; Poizot, P.; Tarascon, J.-M. *ChemSusChem* 1(4) (2008) 348.
- (3) Renault, S.; Gottis, S.; Barrès, A.-L.; Courty, M.; Chauvet, O.; Dolhem, F.; Poizot, P. *Energy Environ. Sci.* 6 (7) (2013) 2124.
- (4) Oyaizu, K.; Nishide, H. *Adv. Mater.* 21(22) (2009) 2339.
- (5) Poizot, P.; Dolhem, F. *Energy Environ. Sci.* 4(6) (2011) 2003.
- (6) Liang, Y.; Tao, Z.; Chen, J. *Adv. Energy Mater.* 2(7) (2012) 742.
- (7) Song, Z.; Zhou, H. *Energy Environ. Sci.* 6(8) (2013) 2280.
- (8) Janoschka, T.; Hager, M. D.; Schubert, U. S. *Adv. Mater.* 24(48) (2012) 6397.
- (9) Haeupler, B.; Wild, A.; Schubert, U. S. *Adv. Energy Mater.* 5(11) (2015) 1402034.
- (10) Aubrey, M. L.; Long, J. R. *J. Am. Chem. Soc.* 137 (2015) 13594.
- (11) Reddy, M. A.; Fichtner, M. *J. Mater. Chem.* 21(43) (2011) 17059.
- (12) Deunf, E.; Moreau, P.; Quarez, E.; Dolhem, F.; Guyomard, D.; Poizot, P. submitted.

## OR19

### Avancées au niveau industriel des études de « nouveaux » matériaux d'électrodes pour accumulateur Li-ion

Erwan Dumont, Emmanuelle Garitte, Philippe Borel, Michel Ulldemolins, Florent Fischer, Frédéric Castaing, Stéphane Gillot, Patrick Viaud, Marielle Etches, Maxime Verdure, Cécile Tessier

Saft, Direction de la Recherche  
111 Boulevard Alfred Daney, 33074 Bordeaux

Depuis la commercialisation de la première batterie Li-ion dans les années 90, de nombreuses avancées techniques ont permis d'augmenter considérablement la capacité, et donc l'énergie, contenue dans ce type d'accumulateurs.

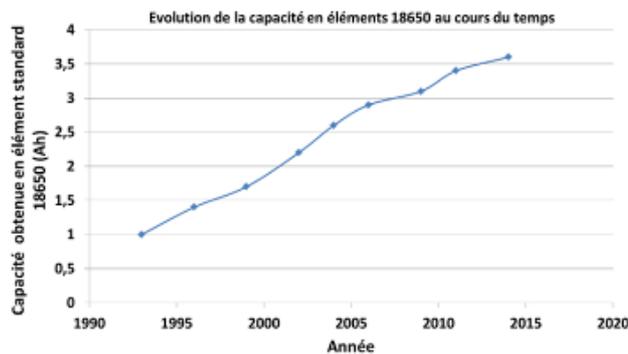


Figure 1 : Evolution de la capacité en élément standard 18650 depuis 1993 (1).

Cependant, la majeure partie de ces améliorations ont porté sur l'optimisation de l'espace au sein de l'élément (diminution de l'épaisseur du godet, augmentation des largeurs des électrodes...) ou à une meilleure utilisation des matériaux actifs (par une augmentation du potentiel de fin de charge, par exemple). De nos jours, le même type d'optimisation reste possible mais résulte en une faible augmentation de l'énergie contenue dans un tel accumulateur. D'où l'intérêt des industriels à utiliser de nouveaux matériaux actifs qui permettraient une augmentation d'énergie significative.

Suivant l'application visée, les solutions techniques envisagées diffèrent et donc le choix des matériaux actifs également.

En ce qui concerne l'électrode positive, les matériaux considérés sont ceux présentant :

- des capacités supérieures aux matériaux présents dans les éléments commercialisés, tels que les Ni-rich  $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Mn}, \text{Co})\text{O}_2$  ou les oxydes lamellaires riches en Li et en Mn (Li-rich)
- des potentiels de fonctionnement supérieurs aux matériaux utilisés conventionnellement :  $\text{LiNi}_{0,5}\text{Mn}_{1,5}\text{O}_4$  ou les phosphates de formule  $\text{LiMPO}_4$  (avec  $\text{M}=\text{Mn}, \text{Co}$ ).

Au sein de Saft, au département Recherche, l'évaluation de « nouveaux » matériaux a permis de mettre en évidence la potentialité de certains.

Par exemple, les Li-rich, matériaux positifs qui présentent l'une des meilleures énergies spécifiques, peuvent également avoir des performances à fort régime et une cyclabilité (capacité et énergie) très intéressantes. Ces matériaux semblent alors présenter une forte potentialité pour les applications demandant une énergie massique élevée.

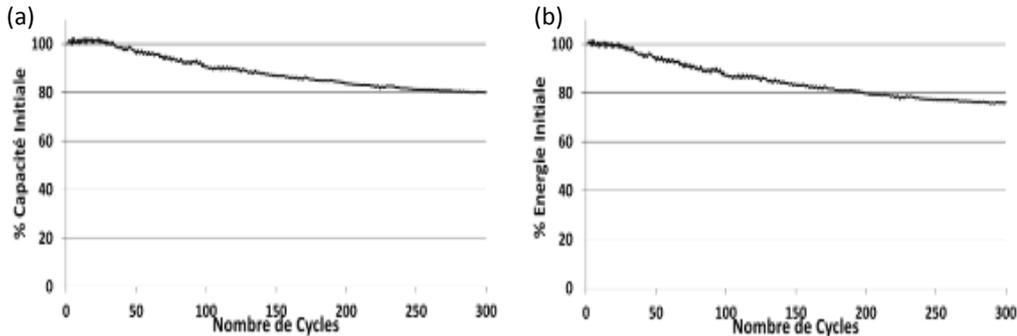


Figure 2 : Evolution de la capacité (a) et de l'énergie (b) au cours du cyclage, Li-rich//Graphite, format 18650.

Autre exemple, pour des marchés dont la sécurité au niveau élément est la priorité, les matériaux de formule  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ , ont également démontré un gain d'énergie par rapport à  $\text{LiFePO}_4$  et des performances à fort régime et une cyclabilité prometteuses pour une commercialisation à court terme.

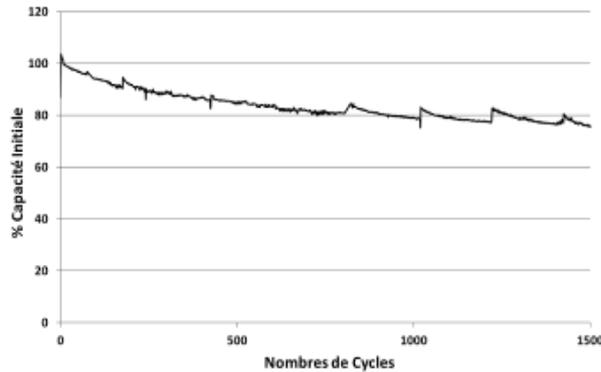


Figure 3 : Evolution de la capacité au cours du cyclage de  $\text{LiMn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{PO}_4$ //Graphite, en éléments spiralés.

Au cours de la présentation, différents matériaux d'électrode seront évoqués en insistant sur les potentialités de chacun en termes de gain d'énergie, les modes de dégradation et les points bloquants éventuels.

Références :

(1) G. Pistoia, *Encyclopedia of Electrochemical Power Sources* (2009) 29.

## OR20

### Développement de microbatteries tout solide au lithium par impression

Pierre-Emmanuel Delannoy<sup>a</sup>, Jean Le Bideau<sup>a</sup>, Dominique Guyomard<sup>a</sup>, Delphine Guy-Bouyssou<sup>b</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 Cdx3, France

<sup>b</sup> STMicroelectronics Tours

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

Le stockage électrochimique de l'énergie, avec les batteries au lithium, est une solution efficace et adaptée pour répondre aux besoins croissant en énergie de nos sociétés.

Il existe un besoin non pourvu en solution (1) de type microbatteries pour des petits dispositifs requérant de faibles puissances et énergies (Figure 1). De nombreuses applications sont visées comme les capteurs autonomes (relevé de pression de pneus, relevé de températures ou toxicité de gaz ...), le médical (pile de pacemaker), l'identification (étiquette RFID active), la cosmétique (patch intelligent régulant la diffusion du principe actif) ou encore la sécurité (carte à puce avec écran).

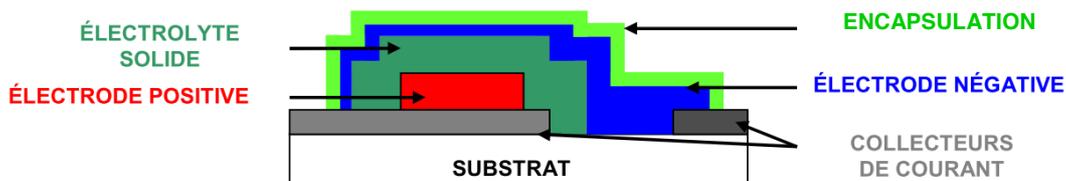


Figure 1 : Schéma d'une microbatterie tout solide

Au cours de cette présentation, nos développements de microbatteries seront présentés en regard avec la littérature. Les limites des microbatteries « commerciales » seront abordées ainsi que les solutions actuellement envisagées. Nous nous attarderons particulièrement sur les nouvelles technologies de dépôts étudiées, comme l'impression jet d'encre, plus rapides et moins coûteuses (2) que les traditionnels procédés de fabrication de type Physical Vapor Deposition (PVD) (3,4).

Il est donc nécessaire de développer/adapter les matériaux des couches des microbatteries pour qu'ils soient compatibles avec cette technologie de dépôt par voie humide.

Nous présenterons nos développements d'encres pour le dépôt par voies humide de microbatteries. L'électrode positive composite poreuse a ainsi été obtenue par impression d'une formulation d'encre aqueuse à base de  $\text{LiFePO}_4$  (5). L'électrolyte solide est obtenu par l'impression (6) et la polycondensation de précurseurs de silice confinant un liquide ionique avec sel de lithium pour former un ionogel qui présente de hautes performances en tant qu'électrolyte solide (conductivité ionique élevée, sécurité intrinsèque, une bonne stabilité thermique et électrochimique).

Cependant, la technique d'impression jet d'encre a certaines limitations que nous

Réunion annuelle du GFECI à Valançay du 14 au 17 mars 2016

discuterons. Nous présenterons nos premiers résultats acquis grâce à la technique d'impression par sérigraphie.

Références :

- (1) Thin-Film and Printed Battery Markets. *NanoMarkets*, (2012)
- (2) K.K.K.Hon, L.Li, I.M.Hutchings. *Advances and developments Manufacturing Technology* 57 (2008) 601.
- (3) J.B. Bates, N.J. Dudney, G.R. Gruzalski, R.A. Zuhr, A. Choudhury, C.F. Luck, *Solid State Ionics* 53-56 (1992) 647.
- (4) X. Yu, J.B. Bates, G.E. Jellison, F.X. Hart, *J. Electrochem. Soc.* 144(2) (1997) 524.
- (5) P.-E. Delannoy, B. Riou, T. Brousse, J. Le Bideau, D. Guyomard, B. Lestriez, *J. Power Sources* 287 (2015) 261.
- (6) P.-E. Delannoy, B. Riou, B. Lestriez, D. Guyomard, T. Brousse, J. Le Bideau, *J. Power Sources* 274 (2015) 1085.

## OR21

### Etude des mécanismes de défaillance de batteries « tout solide » $\text{LiCoO}_2 / \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} / \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ par XPS

Jérémy Auvergniot<sup>a,b</sup>, Alice Cassel<sup>b</sup>, Dominique Foix<sup>a</sup>, Virginie Viallet<sup>b</sup>,  
Vincent Seznec<sup>b</sup>, Rémi Dedryvère<sup>a</sup>

<sup>a</sup> IPREM, CNRS – Université de Pau et des Pays de l'Adour  
Hélioparc, 2 Avenue Pierre Angot, 64053 Pau Cedex 9

<sup>b</sup> LRCS, CNRS – Université de Picardie Jules Verne,  
33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex

Les électrolytes solides pour le stockage électrochimique présentent une sécurité accrue, mais ceci généralement au détriment d'une conductivité ionique inférieure à celle des électrolytes liquides dans le domaine des températures ambiantes. Cependant, les électrolytes solides connaissent un vif regain d'intérêt depuis 2011 suite à la publication de Kanno et al. démontrant l'existence d'une phase  $\text{Li}_{10}\text{GeP}_2\text{S}_{12}$  dotée d'une conductivité ionique comparable à celle des électrolytes liquides à température ambiante ( $10^{-2} \text{ S.cm}^{-1}$ ).<sup>1</sup> En 2008, il a également été montré par Deiseroth et al. que les argyrodites lithiées de formule générale  $\text{Li}_{7-x}\text{PS}_{6-x}\text{X}_x$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) possèdent de très bonnes conductivités.<sup>2</sup> En 2012 le LRCS a obtenu l'argyrodite  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  par ball-milling, avec une conductivité de  $1,33.10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  à 298 K.<sup>3</sup> Ces travaux antérieurs du LRCS ont permis de mettre en évidence l'intérêt des batteries « tout-solide » à base d'argyrodite, tout en constatant certains problèmes de perte de capacité non encore résolus. Afin d'élucider les raisons de ces mauvaises performances, des études par spectroscopie d'impédance électrochimique, DRX, DSC, ATG et MEB furent effectuées, sans pour autant donner de réponses définitives quant aux mécanismes de défaillance, a priori attribués à l'électrode positive.<sup>4</sup>

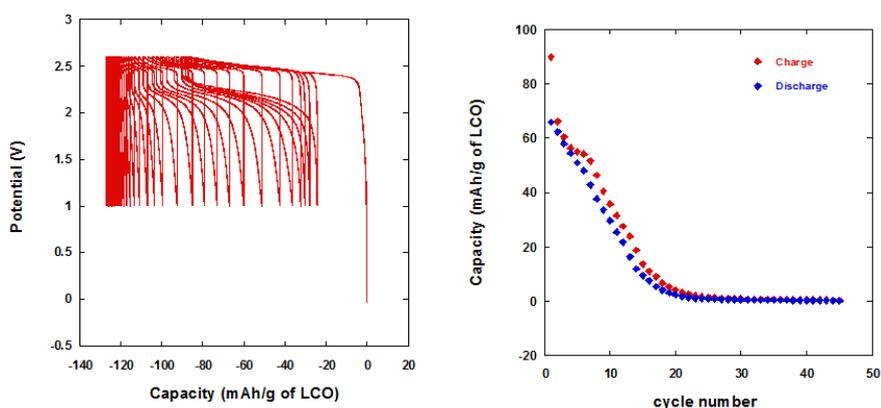


Figure 1 : Courbe galvanostatique et évolution de la capacité d'une batterie  $\text{LiCoO}_2 / \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} / \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$  au cours du cyclage.

C'est dans ce contexte que s'inscrivent les travaux présentés ici, qui portent sur les mécanismes de défaillance de batteries « tout solide » utilisant  $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$  comme électrolyte solide. Lors du cyclage de cellules complètes  $\text{LiCoO}_2 / \text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl} / \text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ , on assiste à une chute rapide de la capacité (voir Figure 1).

L'étude des mécanismes redox et des changements de phases en présence a été effectuée par spectroscopie de photoélectrons à rayonnement X (XPS), permettant un suivi du degré d'oxydation et de l'environnement local des éléments. Cette étude a permis de suivre l'évolution des deux matériaux actifs ( $\text{LiCoO}_2$  et  $\text{Li}_4\text{Ti}_5\text{O}_{12}$ ) ainsi que de l'électrolyte ( $\text{Li}_6\text{PS}_5\text{Cl}$ ) au cours du cyclage. De plus, comme l'électrolyte est présent en mélange dans les électrodes positive et négative (c'est l'équivalent du mouillage d'une électrode poreuse par un électrolyte liquide) il a été possible de comparer l'évolution de l'argyrodite dans les différentes zones de la batterie: partie électrode positive, négative, et électrolyte seul. En particulier, le suivi des pics de cœur XPS Li 1s, S 2p, P 2p et Cl 2p de l'argyrodite dans la zone d'électrode positive après cyclage a permis de mettre en évidence des changements d'environnement chimique des éléments traduisant des transformations de phase (voir Figure 2). Ces changements montrent une oxydation du soufre de l'argyrodite au sein de l'électrode positive durant le cyclage, suggérant une activité électrochimique de l'électrolyte à des potentiels de l'ordre de 4V vs.  $\text{Li}^+/\text{Li}$ .

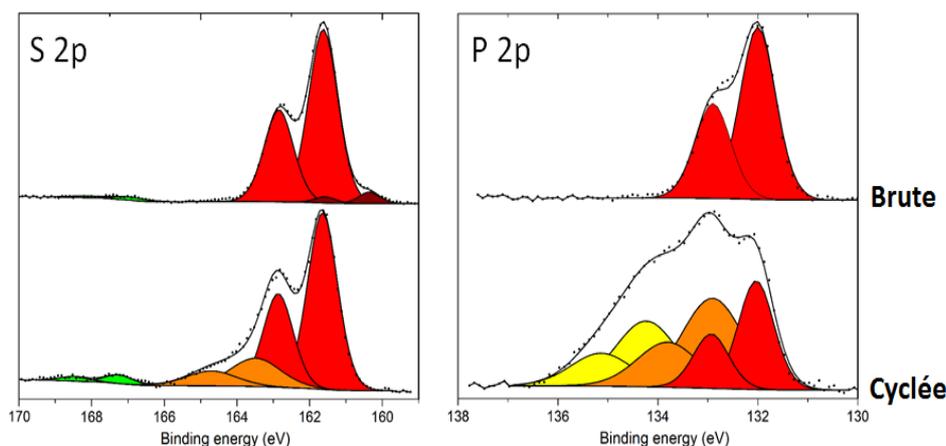


Figure 2 : Spectres XPS S 2p et P 2p de la partie électrode positive de la batterie brute et après 45 cycles (post-mortem)

La compréhension des phénomènes de dégradation de l'argyrodite au cours du cyclage, ainsi que des interactions entre l'électrolyte et le matériau actif seront de première importance dans le choix du matériau actif « idéal » pour ce type de batterie.

Références :

- (1) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, et al. *Nature Materials* 10 (2011) 682.
- (2) H-J. Deiseroth, S-T. Kong, H. Eckert et al. *Angewandte Chemie* 47 (2008) 755.
- (3) S. Boulineau, M. Courty, J-M. Tarascon et al. *Solid State Ionics* 221 (2012) 1.
- (4) S. Boulineau, *Thèse de doctorat, Université de Picardie Jules Verne* (2013).

## OR22

### **Exfoliation et nanostructuration de d'oxydes lamellaires de vanadium et de molybdène pour batteries au lithium par fluoration/défluoration**

P. Bonnet<sup>a</sup>, B. Laïk<sup>b</sup>, A. Contreras<sup>b</sup>, L. Jouffret<sup>a</sup>, K. Guerin<sup>a</sup>, R. Baddour-Hadjean<sup>b</sup>,  
J- P. Pereira-Ramos<sup>b</sup>

<sup>a</sup> Institut de Chimie de Clermont Ferrand – UMR 6296, Université Blaise Pascal, 24 avenue des Landais  
63171 AUBIERE

<sup>b</sup> Institut de Chimie et des Matériaux Paris-Est UMR 7182, 2-8, rue Henri Dunant - 94320 THIAIS

Les oxydes en couches  $V_2O_5$  et  $MoO_3$  ont été fortement étudiés depuis des dizaines d'années comme matériaux de cathodes pour des batteries lithium ion. Grâce à des relaxations de contraintes aisées pendant le cyclage, de courts chemins de diffusion du lithium et de hautes surfaces spécifiques, les matériaux présentent généralement de meilleures performances électrochimiques sous forme de nanostructures qu'à l'état massif. Ceci se traduit par de meilleures capacités électrochimiques et une meilleure stabilité durant le cyclage.

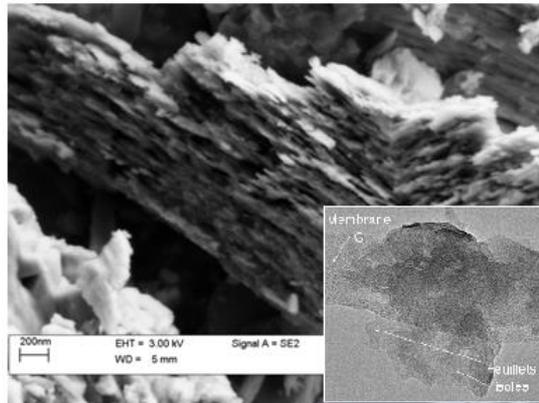
Ici, nous présenterons la synthèse de  $V_2O_5$  and  $\alpha$ - $MoO_3$  exfoliés et nanostructurés par une méthode simple et originale utilisant la chimie du fluor. L'exfoliation des oxydes bruts est obtenue par insertion de molécules de HF dans la matrice oxyde puis désinsertion grâce à un traitement thermique adapté. La diffraction des rayons X (DRX) mais aussi la microscopie électronique (Fig1) confirme que les composés obtenus sont constitués de nanofeuillets exfoliés.

Une nanostructuration de ce type suggère la possibilité d'améliorer les performances électrochimiques de ces deux matériaux de cathodes. En effet, les mesures électrochimiques réalisées montrent une amélioration de la capacité du matériau nanostructuré par rapport au matériau massif : 290 mAh/g vs 270 mAh/g au premier cycle pour  $V_2O_5$ , et 280 mAh/g vs 250 mAh/g au premier cycle pour  $\alpha$ - $MoO_3$ . De plus, des profils de charge-décharge assez continus plutôt que les habituels plateaux de tension sont observés.

Les nanofeuillets exfoliés obtenus ainsi que leurs intermédiaires fluorés ont été caractérisés structurellement par DRX, diffusion Raman et spectroscopie infra-rouge, mais aussi par RMN ( $^{19}F$ ). Les analyses structurales révèlent que les intermédiaires fluorés adoptent des structures bi-dimensionnelles non décrites dans la littérature. Dans le cas du vanadium, les études cristallographiques suggèrent que le composé fluoré adopte une structure semblable à celle de  $WO_3 \cdot H_2O$  tandis que pour le molybdène, la structure de l'intermédiaire dérive de  $MoO_2(OH)_2$  avec des molécules HF intercalées.

Dans cette présentation, nous décrirons la réponse structurale des nanofeuillets d'oxyde en couche pendant le processus d'insertion-désinsertion du lithium et ferons le lien avec les performances électrochimiques.

Réunion annuelle du GFECI à Valançay du 14 au 17 mars 2016



*Figure 1: Image de  $V_2O_5$  exfolié par Microscopie Electronique à Balayage. Insert : Image de nanofeuillets de  $V_2O_5$  par Microscopie Electronique à Transmission.*

OR23

## Influence du conducteur électronique sur les performances électrochimiques du matériau d'électrode pour supercondensateurs $\text{MnO}_2$ par microélectrode à cavité

Laurence Athouël<sup>a,b</sup>, Paul Arcidiacono<sup>a</sup>, Claudia Ramirez-Castro<sup>a</sup>,  
Olivier Crosnier<sup>a,b</sup>, Thierry Brousse<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup> LUNAM, IMN – ST2E, Site de la Chantrerie, rue Christian Pauc, BP50609, 44306 Nantes Cedex

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

La microélectrochimie des matériaux en poudres sur de faibles quantités permet d'étudier le comportement électrochimique de matériaux actifs d'électrodes pour batteries ou supercondensateurs, ne nécessitant ni l'ajout du conducteur électronique, ni du liant, présents dans une électrode composite [1-3]. Un des outils utilisés pour l'étude des matériaux divisés est la microélectrode à cavité [4], présentant une microcavité de  $10^{-3} \text{ mm}^3$ , qui peut contenir quelques centaines de nanogrammes de poudre. L'utilisation de cette technique a permis de mettre en évidence et comparer le comportement électrochimique en milieux aqueux neutres d'oxydes de manganèse cristallisés, de type cryptomélane  $\alpha\text{-MnO}_2$  et de type birnessite  $\delta\text{-MnO}_2$ , rendant accessible l'étude cinétique à des vitesses de cyclage élevées [5]. Plusieurs facteurs sont à l'origine des différences de comportement observées entre ces deux oxydes : les conductivités, électronique et ionique, de la birnessite ( $58.10^{-7} \text{ S/cm}$  et  $0.015 \text{ S/cm}$  respectivement), et de la cryptomélane ( $0.009 \text{ S/cm}$  et  $0.01 \text{ S/cm}$  respectivement) [6], la densité tapée de la poudre, différente pour les deux oxydes, qui suppose des masses différentes de poudre dans la microcavité pour des conditions de remplissage similaires, et une surface spécifique plus grande dans  $\alpha\text{-MnO}_2$  ( $218 \text{ m}^2/\text{g}$ ) que dans  $\delta\text{-MnO}_2$  ( $30 \text{ m}^2/\text{g}$ ) [5].

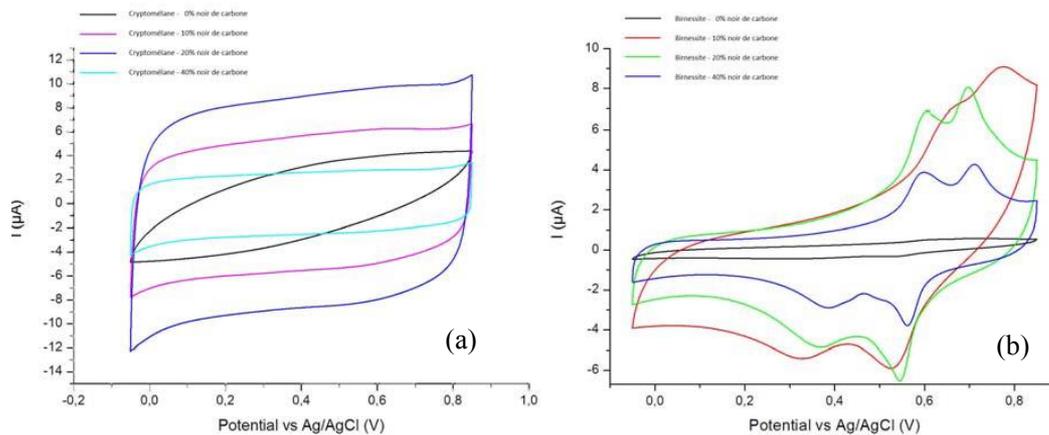


Figure 1 : Voltamétrie cyclique pour  $\alpha\text{-MnO}_2$  (a) et  $\delta\text{-MnO}_2$  (b), obtenue par microélectrode à cavité ( $10^{-3} \text{ mm}^3$ ) cyclée à  $20 \text{ mV/s}$  dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0.5\text{M}$ , pour différents taux de noir de carbone.

L'ajout d'un conducteur électronique a pu mettre en évidence et exalter le comportement pseudocapacitif de surface de  $\text{MnO}_2$  dans les deux structures aux vitesses de cyclage élevées alors qu'aux faibles vitesses de cyclage le phénomène d'intercalation et de diffusion des cations dans le matériau se produisent, de façon prépondérante dans la structure lamellaire de la birnessite, mais est observable également dans la structure-tunnel de la cryptomélane. Les pics anodiques et cathodiques, respectivement d'insertion et deinsertion du cation dans la structure lamellaire de la birnessite, sont exaltés par l'ajout du carbone. La cryptomélane, quant à elle, présente un signal pseudocapacitif plus rectangulaire, caractéristique d'une meilleure conduction électronique de surface du matériau au sein de l'électrode.

Nous nous proposons de présenter ici la démarche expérimentale suivie ainsi que l'exploitation des résultats obtenus par l'utilisation de la microélectrode à cavité sur les deux oxydes additionnés d'un conducteur électronique de type noir de carbone dans  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0.5M aqueux neutre. La proportion du conducteur électronique ajouté (noir de carbone) a été étudiée, ainsi que l'influence de la nature de ce conducteur : noir de carbone, mélange noir de carbone/graphite, nanotube de carbone, pour un. Enfin des essais réalisés sur  $\alpha\text{-MnO}_2$ , ayant subi un greffage chimique de noir de carbone [7], seront également présentés.

#### Références :

- (1) V. Vivier, C. Cachet-Vivier, C.S. Cha, J.-Y. Nedelec, L.T. Yu, *Electrochem. Commun.* 2 (2000) 180.
- (2) C. Cachet-Vivier, V. Vivier, C.S. Cha, J.-Y. Nedelec, L.T. Yu, *Electrochimica Acta* 47 (2001) 181.
- (3) V. Vivier, S. Belair, C. Cachet-Vivier, J.Y. Nédélec, L.T. Yu, *J. Power Sources* 103 (2001) 61.
- (4) V. Vivier, Réseau UMEC, *Microélectrode à cavité : principe, développement et applications pour l'étude de la réactivité de matériaux insolubles*, Publications de l'Université Jean Monnet de Saint-Etienne (2009).
- (5) L. Athouël, P. Arcidiacono, O. Crosnier, C. Hamel, Y. Dandeville, P. Guillemet, Y. Scudeller, D. Guay, D. Bélanger, T. Brousse, *Electrochimica Acta* 86 (2012) 268.
- (6) O. Ghodbane, J.L. Pascal, F. Favier, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 1 (2009) 1130.
- (7) C. Ramirez-Castro, O. Crosnier, L. Athouël, R. Retoux, D. Bélanger T. Brousse, *J. Electrochem. Society* 162 (2015) A1.

OR24

## Analyse XPS du matériau de référence en Mg-Ion : la phase de Chevrel $\text{Mo}_6\text{S}_8$

Julien Richard<sup>a</sup>, Jean-François Colin<sup>a</sup>, Anass Benayad<sup>b</sup>, Sébastien Martinet<sup>a</sup>

<sup>a</sup> CEA, LITEN/DEHT

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

<sup>b</sup> CEA, LITEN/DTNM

<sup>b</sup> 17 rue des Martyrs, Grenoble Cedex 9, France

Popularisé en 2000 par Aurbach *et al.*<sup>1</sup>, le magnésium-ion est une alternative au lithium-ion qui présente plusieurs avantages : le magnésium est le 5<sup>ème</sup> métal le plus abondant dans la croûte terrestre, son caractère bivalent et son rayon ionique semblable au lithium lui confère une capacité volumique supérieure au lithium (3833 Ah/L pour 2046 Ah/L), enfin l'absence de formation de dendrites sur le magnésium métal est un avantage non négligeable en terme de sécurité.

Le matériau d'électrode positive de référence en Mg-ion est la phase de Chevrel de formule  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ . Les sites d'insertion du magnésium (figure 1) sont situés entre des « clusters » de molybdènes et de sulfures qui pourraient permettre la délocalisation des charges des ions  $\text{Mg}^{2+}$ .

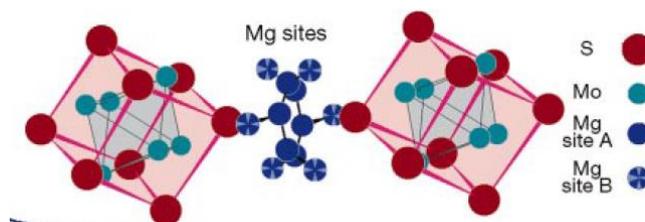


Figure 1. Structure de la phase de Chevrel  $\text{Mo}_6\text{S}_8$ <sup>1</sup>

Néanmoins, malgré son statut de référence et les études électrochimiques<sup>2</sup> et structurales<sup>3</sup> dont il a été le sujet, les processus redox mis en jeu lors de l'intercalation du Mg dans ce matériau restent peu étudiés. Notamment la participation du soufre dans ce processus reste à éclaircir.

La première partie de cette étude a donc consisté à mettre en place un système de test en Mg-Ion de la phase de Chevrel qui permette de retrouver les performances de la littérature dans le but de réaliser des mesures XPS sur le matériau.

Un point bloquant majeur en accumulateur Mg-Ion concerne l'électrolyte. La famille d'électrolyte couramment utilisée est à base d'organomagnésien, communément appelée le All Phenyl Complex et dissous dans le tétrahydrofur. Ces électrolytes sont efficaces pour dissoudre et déposer le magnésium mais sont également corrosifs vis-à-vis des collecteurs de courant usuels tels que l'aluminium, le cuivre et l'acier inoxydable. Nous avons donc étudié la viabilité d'un collecteur de type feutre de carbone.

En parallèle nous avons testé un électrolyte plus conventionnel : le perchlorate de magnésium  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  dissous dans l'acétonitrile (AN). Cet électrolyte n'est cependant efficace qu'à 55°C et entraîne une forte polarisation en pile bouton classique à deux électrodes à cause de la réactivité du solvant AN avec le magnésium métal. Nous avons pu limiter cette polarisation en insérant une 3<sup>ème</sup> électrode de référence en Mg métal dans la pile bouton (figure 2).

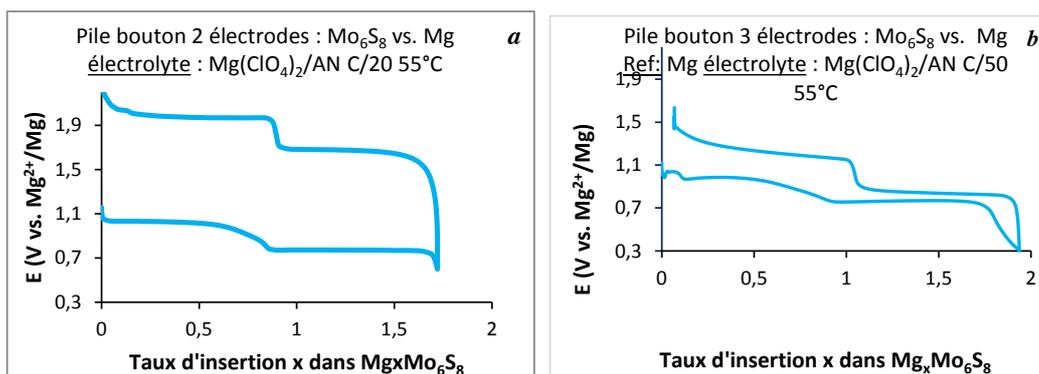


Figure 2. a/ cyclage galvanostatique de  $Mo_6S_8$  vs.  $Mg$  en 2 électrodes dans  $Mg(ClO_4)_2/AN$   
 b/ cyclage galvanostatique  $Mo_6S_8$  vs.  $Mg$  avec 3<sup>ème</sup> électrode de  $Mg$  dans  $Mg(ClO_4)_2/AN$

Grâce à cela nous avons pu réaliser des analyses XPS (figure 3) sur le composé  $Mo_6S_8$  dans l'électrolyte  $Mg(ClO_4)_2/AN$  à différents états de magnésiation. Il s'agit notamment de comprendre les mécanismes de charge/décharge, de suivre l'évolution des anions de soufre et de mettre en évidence les mécanismes de « charge trapping » du magnésium dans ce matériau.

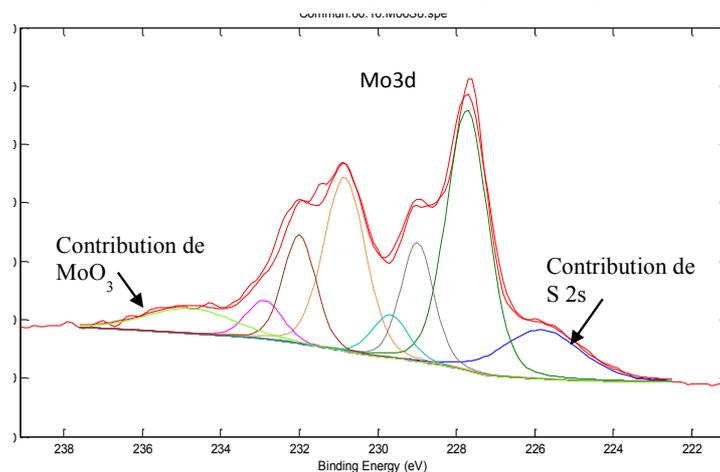


Figure 3. Orbitale 3d du molybdène dans la phase de Chevrel  $Mo_6S_8$

Références :

- (1) D. Aurbach, Z. Lu, A. Schechter, Y. Gofer, H. Gizbar, R. Turgeman, Y. Cohen, M. Moshkovich & E. Levi, *Nature* vol 407 (2000) 724
- (2) M. D. Levi, E. Lancry, H. Gizbar, Z. Lu, E. Levi, Y. Gofer and D. Aurbach, *Journal of The Electrochemical Society* 151 (2004) A1044
- (3) E. Levi, E. Lancry, A. Mitelman, D. Aurbach, G. Ceder, D. Morgan and O. Isnard, *Chemistry of Materials* 18 (2006) 5492.

## OR25

### L'approche analytique à la rescousse des batteries Li/S

Afef Mastouri<sup>a,b,\*</sup>, Mattia Giannini<sup>a,c,d</sup>, Carine Davoisne<sup>a,b,d</sup>,  
Claude Guéry<sup>a,b,d</sup> et Mathieu Morcrette<sup>a,b,d</sup>

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

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

<sup>c</sup>National Institute of Chemistry, Hajdrihova 19, 1000 Ljubljana, Slovenia

<sup>d</sup>Alistore - European Research Institute, FR CNRS 3104, France

\* [afef.mastouri@u-picardie.fr](mailto:afef.mastouri@u-picardie.fr)

Les batteries Lithium-Soufre Li/S suscitent un grand intérêt aujourd'hui, en raison de leur grande capacité théorique (**1675 mA h g<sup>-1</sup>**) et leur densité d'énergie (**2500 W h kg<sup>-1</sup>**) (1), en plus d'utiliser le soufre élémentaire, corps abondant, non toxique, et caractérisé par son faible coût. Au cours de la décharge de la batterie Li/S, le mécanisme de réduction montre la formation de polysulfures intermédiaires à environ 2.4 V (S<sub>x</sub><sup>2-</sup>, avec 4 ≤ x ≤ 8) solubles dans l'électrolyte (figure 1).

Cette solubilité, dépendant de la nature des solvants, elle peut modifier les propriétés de transport ainsi que la viscosité du milieu. **Nous nous sommes particulièrement attachés à mieux comprendre l'électrochimie en solution des espèces dissoutes.** Tout d'abord notre approche expérimentale a consisté à comprendre la solubilité du soufre. Nous présenterons dans ce travail nos derniers résultats obtenus en utilisant la technique HPLC/ UV-Visible pour montrer comment nous avons pu déterminer la limite de solubilité du soufre, de Li<sub>2</sub>S et des polysulfures dans différents électrolytes.

La diffusion de soufre et de ces polysulfures intermédiaires de la cathode (électrode de soufre) vers l'anode (lithium) conduisent à des phénomènes d'auto-décharge importants nocifs au bon fonctionnement de l'accumulateur. **L'un des principaux défis pour le développement de batteries lithium-soufre est alors étroitement lié à leurs compréhensions tant d'un point de vue qualitatif que quantitatif.** Nous présenterons ici une approche expérimentale visant à identifier et quantifier ce phénomène dans les batteries Li/S. Différents paramètres peuvent être considérés pour cette approche comme le potentiel libre, les caractéristiques décharge/charge à différents courants, les courants d'auto-décharge, avec le volume d'électrolyte par mg de soufre et la durée de stockage. Nous avons pu montrer que le volume d'électrolyte par mg de soufre était un paramètre clé pour le fonctionnement d'une batterie Li/S.

**Enfin, parmi les autres défis pour le développement d'une batterie Li/S, on peut citer le caractère isolant du produit Li<sub>2</sub>S, obtenu en fin de décharge de la batterie** (figure 1) **et en particulier le contrôle de sa précipitation.** Nous présenterons ainsi une approche expérimentale mettant en œuvre l'effet du régime et la nature du carbone sur la structure de Li<sub>2</sub>S. L'étude de l'évolution de la morphologie de ce dernier a été effectuée en utilisant la microscopie à balayage électronique. Les analyses chimiques et microstructurales ont été réalisées au moyen de la microscopie électronique à transmission. Nous avons pu également grâce à ces deux techniques déterminer la localisation du soufre au sein de l'électrode.

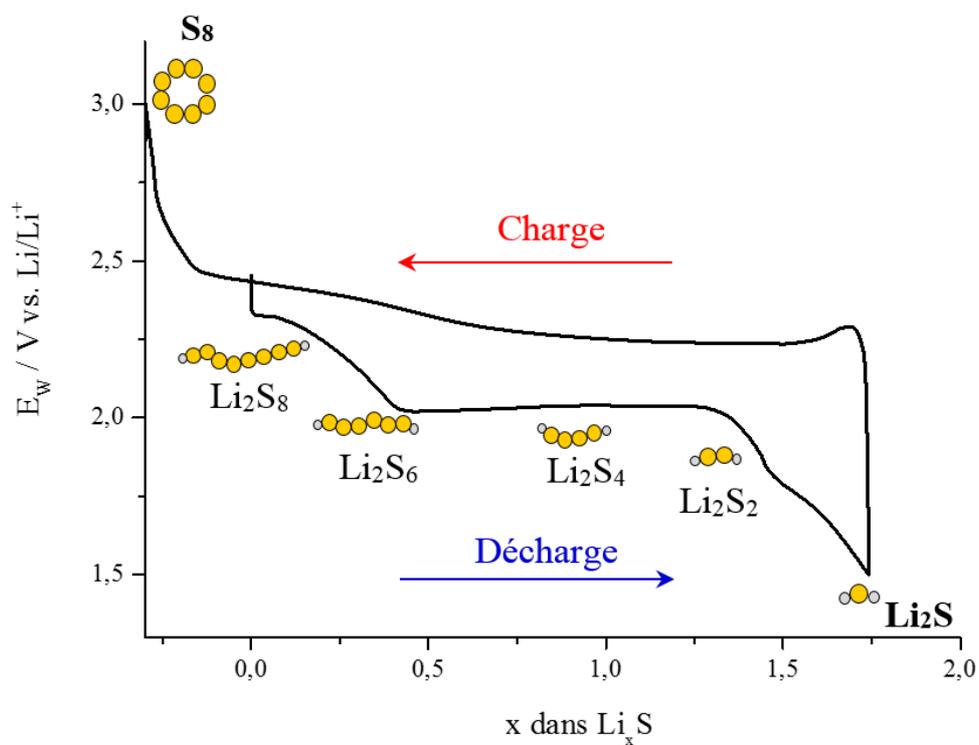


Figure 1 : Courbe décharge-charge pour des batteries Li/S

Référence :

- (1) S. Evers and L. F. Nazar, *Chem. Commun.* 48 (2012) 1233.

Réunion annuelle du GFECI à Valançay du 14 au 17 mars 2016

# **COMMUNICATIONS PAR AFFICHE**

## AFF1

### Extracapacités de piles au lithium contenant des carbones fluorés

Yasser Ahmad, Katia Guérin, Marc Dubois, André Hamwi

Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448,  
F-63000 Clermont-Ferrand, France  
CNRS, UMR 6296, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, F-63177 Aubière, France

Les carbones fluorés ayant une composition chimique  $CF_1$  peuvent délivrer une capacité théorique de  $865 \text{ mAh.g}^{-1}$  lorsqu'ils sont utilisés comme matériaux d'électrode de batterie primaire au lithium. Cette capacité correspond à la conversion électrochimique de toutes les liaisons C-F en carbone. En effet, au sein de la batterie primaire au lithium, le processus électrochimique dans une électrode de carbone fluoré ( $CF_x$ ) implique la rupture d'une liaison C-F par apport d'un électron du circuit extérieur. L'ion fluorure alors formé se combine à un ion lithium provenant de l'électrolyte pour constituer du fluorure de lithium selon le mécanisme réactionnel suivant :  $CF_x + xLi \rightarrow C + xLiF$ . Cette réaction est irréversible.

Pour obtenir le maximum de capacité expérimentale, la stratégie a longtemps consisté à choisir un carbone fluoré présentant un taux de fluoration le plus élevé possible, c'est-à-dire une composition  $CF_1$  où chaque atome de carbone est lié à un fluor, voire  $CF_{1.1-1.2}$  (pour des composés faiblement organisés structurellement comme les coques de pétrole). Cependant cette stratégie présente un inconvénient majeur : le caractère isolant des  $CF_x$  hautement fluorés qui génère des surtensions dans la pile et abaisse le rendement faradique. En revisitant à la fois les méthodes de fluoration et la nature des précurseurs carbonés, il est possible d'optimiser ce rendement faradique et dans certains cas, poursuivre la réduction des liaisons carbones fluorés par un second processus électrochimique (extra-capacité) à un potentiel redox quasi similaire.

Afin de comprendre un tel mécanisme supplémentaire, un ensemble de nanomatériaux carbonés, à savoir les nanodisques de carbone, les noirs de carbone graphitisés, des nanotubes double et multi-parois ont été fluorés en utilisant soit du fluor moléculaire  $F_2$  pur ou la décomposition d'un agent de fluoration solide ( $TbF_4$ ) [1]. Une caractérisation physico-chimique fine des matériaux par MEB, MET, DRX, RMN du solide et RPE a été réalisée. Les mêmes techniques ont été utilisées pour étudier le mécanisme de décharge et les résultats sont comparés aux fluorures de graphite conventionnels. Cette étude systématique sur une dizaine de  $CF_x$  différents a souligné que le point clé pour l'obtention des extra-capacités réside à la fois dans le maintien de certaines parties non fluorées (effet renfort) et la propension du carbone fluoré à réformer sa structure brute après défluoration électrochimique. Ces deux phénomènes sont nécessaires pour l'extra-capacité.

Les particules de LiF qui sont formées au cours de ce processus, sont situées à l'extérieur de la nouvelle matrice carbonée et peuvent participer au deuxième mécanisme, semblable à un processus d'insertion dans la matrice carbonée fraîchement formée. Ces deux processus ; la défluoration électrochimique et l'insertion dans le carbone défluoré sont bien illustrés par le cas de nanodisques de carbone. Cet échantillon a été fluoré avec  $TbF_4$  afin de distribuer de façon homogène les atomes de fluor dans l'ensemble du volume des disques (Figure 1), sauf dans les disques centraux, peu ou pas fluorés.

La caractérisation approfondie des nanodisques nous a permis d'établir le mécanisme suivant en conformité avec les propriétés physico-chimiques des matériaux de départ (Figure 1) [2]. Après défluoration une couche épaisse de LiF couvre les nanodisques de carbone, aucune exfoliation n'est observée après défluoration, contrairement aux fluorures de graphites conventionnels. Le processus semblable à une intercalation peut avoir lieu grâce au maintien

Réunion annuelle du GFECI à Valançay du 14 au 17 mars 2016

de la géométrie discotique. L'extracapacité provient de ce processus supplémentaire qui s'effectue grâce à la couche de LiF. En d'autres termes, les disques centraux peu ou pas fluorés agissent comme renfort qui permet la reconstruction de la matrice de carbone. La nécessité d'un renfort a ensuite été confirmée pour les cas de nanotubes de carbone fluorés double et multi-parois, pour lesquels la fluoration avec du fluor moléculaire gazeux  $F_2$  pur a été menée afin d'éviter la fluoration du tube interne [3], ce qui permettra à l'effet renfort de jouer son rôle et de permettre la reconstruction de carbone. Une capacité de 1100 mAh/g peut alors être obtenue pour ces échantillons [4].

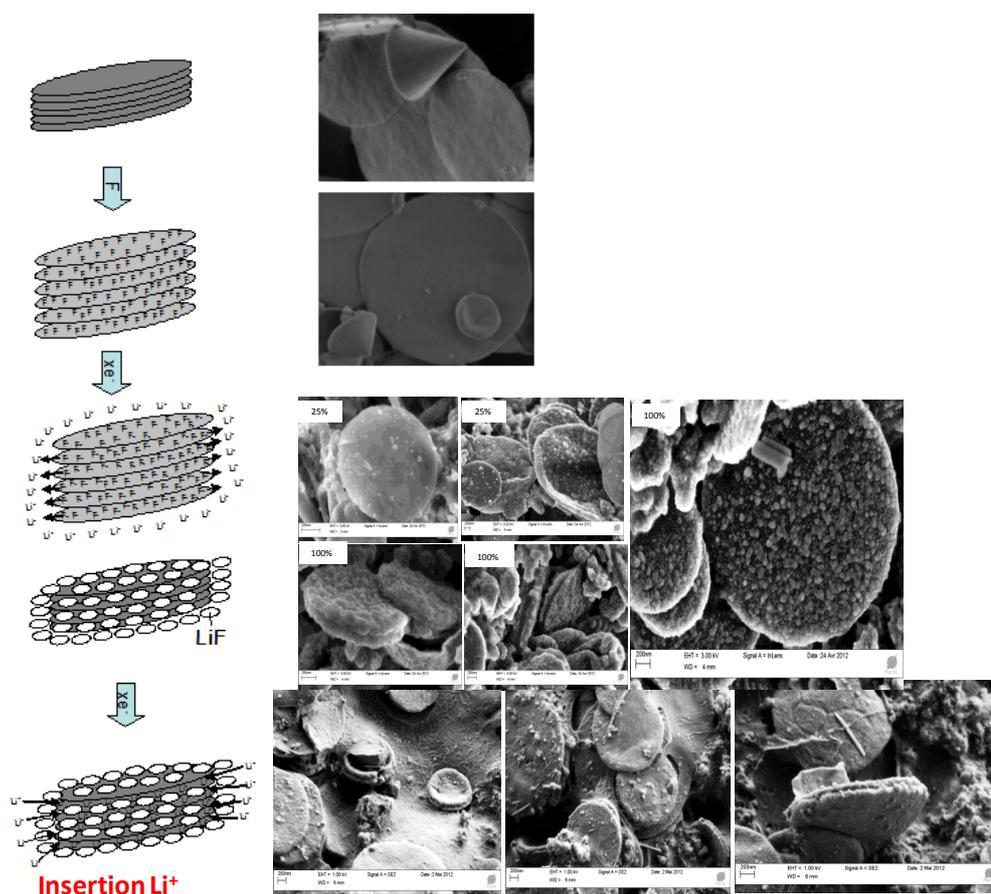


Figure 1. Mécanisme expliquant l'extracapacité des nanodisques fluorés par  $TbF_4$

Références :

- (1) Zhang et al, *Carbon*, 46(7) (2008) 1017-1024 and 1010-1016.
- (2) Ahmad et al, *Carbon* 50 (2012) 3897.
- (3) Zhang et al, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 1388.
- (4) Dubois M, Guérin K, Hamwi A, French patent, FR 1261927.

## Etude électrochimique multi-échelle du transport de charge dans les batteries à ion lithium

Loïc Assaud<sup>a</sup>, Nicolas Gauthier<sup>a</sup>, Olivier Dubrunfaut<sup>b</sup>, Jean-Claude Badot<sup>c</sup>, Jean-Marc Duffault<sup>a</sup>, Sylvain Franger<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Institut de Chimie Moléculaire et des Matériaux d'Orsay, UMR CNRS-UPS 8182  
Université Paris Sud / Université Paris-Saclay, F-91405 Orsay Cedex, France

<sup>b</sup> GeePs, UPMC / Sorbonne Universités, CentraleSupélec, CNRS,  
F-91192 Gif Sur Yvette, France

<sup>c</sup> Chimie ParisTech, CNRS, RS2E, Inst. Rech. Chim. Paris, 11 Rue Pierre & Marie Curie,  
F-75005 Paris, France

Afin de répondre aux besoins énergétiques croissants de la société d'aujourd'hui, les problèmes liés au stockage sont au cœur des préoccupations actuelles. Les batteries à ions lithium affichent actuellement les meilleures performances en tant que systèmes de stockage d'énergie, pour une utilisation dans des dispositifs électroniques portables ou, plus récemment, pour la propulsion des véhicules hybrides ou tout-électriques, faisant l'objet d'une attention toute particulière en termes de recherche. La plupart des efforts se portent aujourd'hui sur l'étude de nouveaux matériaux ou de nouvelles technologies (lithium-air, lithium-soufre,...). Cependant, l'intégration du matériau actif en termes de formulation et d'architecture de l'électrode composite a été peu étudiée jusqu'à présent, alors que les performances des batteries sur le long terme en dépendent directement. Ainsi, la capacité réelle des batteries atteint en moyenne la moitié de la capacité théorique du matériau actif à cause des limitations liées au transport de charges (électrons/ions) au sein de l'électrode composite. L'objet de cette étude consiste ainsi à caractériser finement puis modéliser ces effets liés au transport de charges (Figure).

L'étude présentée ici s'intéresse plus particulièrement aux matériaux de cathode dans les batteries de type NMC. Une étude du transport de charge dans les électrodes est présentée de manière à mieux appréhender les limitations au sein de ces électrodes, en fonction de l'architecture et de la composition de celles-ci à différentes échelles. Notre approche couple ainsi une étude hautes fréquences (jusqu'à 10 GHz) réalisée par spectroscopie diélectrique large bande<sup>1</sup> et une étude aux basses fréquences (jusqu'à 1 mHz) par spectroscopie d'impédance électrochimique<sup>2</sup>. Ces études permettent ainsi une meilleure compréhension des phénomènes limitants, aussi bien d'un point de vue de la percolation électronique que du transport ionique au sein de l'électrode.

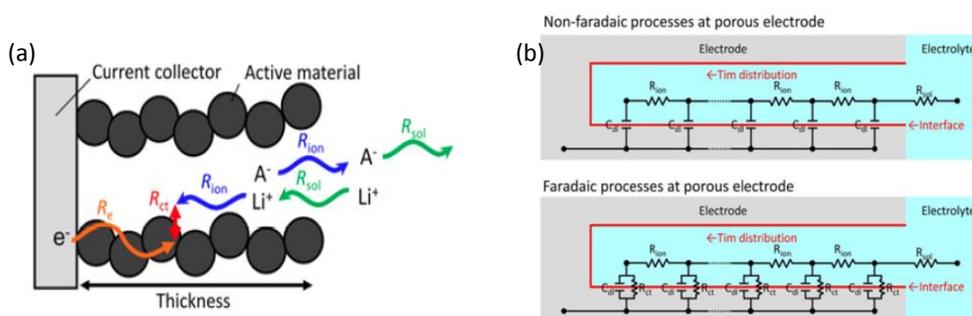


Figure : Schémas d'une électrode poreuse lors du processus de lithiation (a) et d'un modèle de circuit équivalent associé à l'électrode (b).

Réunion annuelle du GFECI à Valançay du 14 au 17 mars 2016

Références

- (1) J.-C. Badot, E. Ligneel, O. Dubrunfaut, D. Guyomard, B. Lestriez, *Adv. Funct. Mater.* 19 (2012) 2749.
- (2) D. Andre, M. Meiler, K. Steiner, Ch. Wimmer, T. Soczka-Guth, D.-U. Sauer, *J. Power Sources* 196 (2011) 5334.

**AFF3**

### **Comportement électrochimique du composé intermétallique InBi comme électrode négative de batterie Mg-ion**

Romain Berthelot, Fabrizio Murgia, Lorenzo Stievano, Laure Monconduit  
Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM - UMR5253)  
Université de Montpellier, 2, pl. E. Bataillon, CC1502, 34095 Montpellier  
Réseau sur le Stockage Electrochimique de l'Energie (RS2E – FR3459)  
Université de Picardie, 33, rue St-Leu, 80039 Amiens

L'explosion des applications électriques nomades (téléphones et ordinateurs portables) ainsi que la volonté croissante de développer de moyens de transports électriques entraînent une demande toujours plus forte de systèmes de stockage de l'électricité. De par leurs performances en termes d'énergie comme de durée de vie, les batteries lithium-ion ont totalement conquis ce marché. [(1), (2)]

Néanmoins, la question des ressources en lithium ouvre le débat sur l'avenir d'une telle technologie. En effet, les ressources en lithium sont limitées (33<sup>e</sup> élément en termes d'abondance terrestre), et ces gisements sont situés dans des zones géographiques peu stables politiquement ou économiquement difficiles à pénétrer. Une hausse trop importante des coûts de production peut à terme poser problème. De plus, après des années d'amélioration de ses performances, la technologie lithium-ion pourrait avoir atteint son optimum, et la recherche de plus haute densités d'énergie doit probablement passer par l'exploration de systèmes alternatifs au lithium-ion. [(3)] Les batteries au magnésium pourraient être une alternative crédible. Les propriétés physico-chimiques du Mg entraînent des capacités théoriques massiques ou volumiques voisines ou supérieures à celles du lithium. Néanmoins, l'incompatibilité du métal avec les électrolytes classiquement utilisés freine véritablement l'essor de ces systèmes. [(4)] En parallèle de la recherche sur de nouvelles solutions électrolytiques, il faut aussi envisager le remplacement du Mg métal à l'électrode négative par des matériaux actifs électrochimiquement et à bas potentiel avec le magnésium.

C'est le cas de certains éléments M du bloc *p*, ou de composés intermétalliques dérivés, qui ont la particularité de pouvoir former de manière réversible des alliages  $Mg_xM$ , avec à la clé des capacités très importantes. Nous avons récemment confirmé le bon comportement électrochimique du bismuth micrométrique en batterie Mg, en formant de manière réversible l'alliage  $Mg_3Bi_2$ . Des électrodes simplement formulées présentent ainsi des capacités stables de 380 mAh/g à C/100 et résistant à des courants plus élevés. [(5)] Pour aller vers des capacités plus importantes, des éléments plus légers ont été testés, comme l'indium, qui s'avère également électrochimiquement actif vis-à-vis du Mg, avec la formation de l'alliage MgIn en décharge (425 mAh/g en capacité théorique). Malheureusement, une rapide chute de capacité est observée pour des régimes de courant élevés. [(6)] Nous nous sommes donc intéressés au composé intermétallique InBi, afin d'essayer de coupler la meilleure capacité de l'In avec la bonne stabilité en cyclage du Bi.

Le composé intermétallique InBi s'obtient facilement par broyage mécanique à partir de poudres micrométrique de Bi et In. La réaction électrochimique avec le Mg conduit à la formation des deux alliages  $Mg_3Bi_2$  et MgIn en fin de décharge. Un mécanisme de conversion permet la reformation en charge de l'intermétallique InBi.

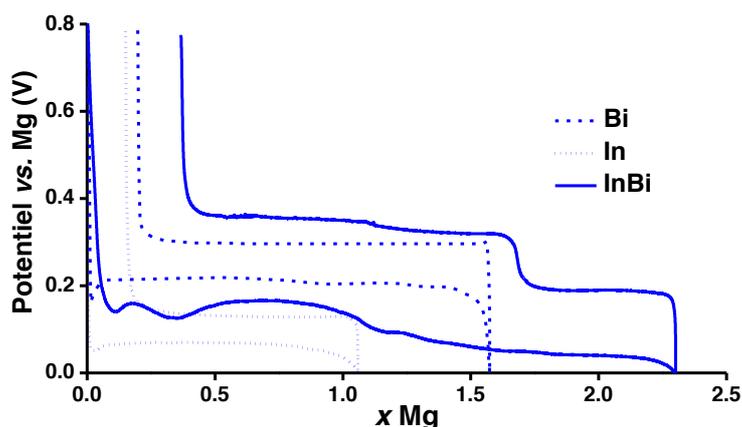


Figure 1 : Premier cycle galvanostatique avec une électrode InBi vs. Mg et comparaison avec des électrodes Bi et In (électrolyte  $\text{EtMgCl-Et}_2\text{AlCl}_2/\text{THF}$ , C/100)

Le suivi *operando* par diffraction des rayons X met en évidence un mécanisme plus complexe, fait d'alliages et de recombinaisons chimiques solide/solide, et non soupçonné au regard des profils de décharges ou charges. Alors que pour le Bi et l'In seuls de simples processus biphasés sont observés, formant  $\text{Mg}_3\text{Bi}_2$  et  $\text{MgIn}$  respectivement, dans le cas de InBi des phases intermétalliques  $\text{In}_2\text{Bi}$  ou  $\text{In}_5\text{Bi}_3$ , ainsi qu'une succession d'alliages Mg-In, sont mises en évidence au cours du cycle de décharge/charge. Le broyage électrochimique, qui divise progressivement les particules actives micrométriques, semble également jouer un rôle. L'ensemble de ces mécanismes électrochimiques sera discuté dans cette présentation, ainsi qu'une évaluation des performances.

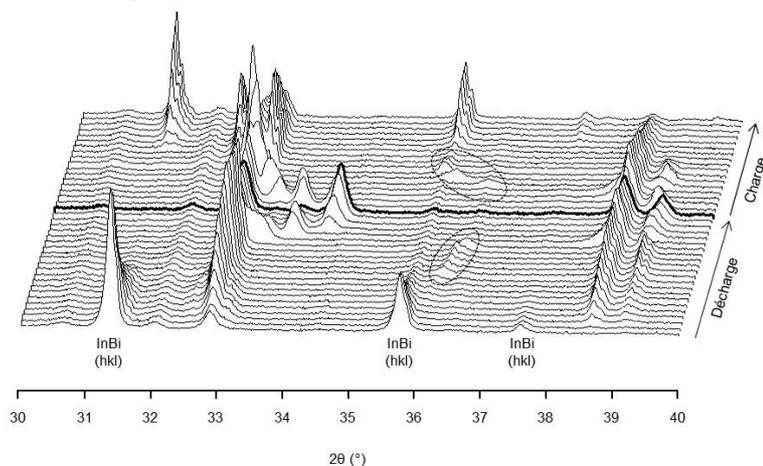


Figure 2 : Suivi par DRX *operando* des mécanismes électrochimiques

#### Références

- (1) Armand, M.; Tarascon, J.-M. *Nature* 451 (2008) 652. (2) Tarascon, J.-M. *Nat. Chem.* 2 (2010) 510. (3) Van Noorden, R. *Nature* 507 (2014) 26. (4) Bucur, C. B.; Gregory, T.; Oliver, A. G.; Muldoon, J. *J. Phys. Chem. Lett.* 3578 (2015). (5) Murgia, F.; Stievano, L.; Monconduit, L.; Berthelot, R. *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 16478. (6) Murgia, F.; Weldekidan, E. T.; Stievano, L.; Monconduit, L.; Berthelot, R. *Electrochem. Commun.* 60 (2015) 56.

## AFF4

### Impact of the oxygen content on structural and electrochemical properties of $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}\text{O}_x$ ( $0 \leq x \leq 0.5$ )

Thibault Broux<sup>a,b,c</sup>, Tahya Bamine<sup>a,c</sup>, François Fauth<sup>d</sup>, Dany Carlier<sup>a,c</sup>, Michel Ménétrier<sup>a,c</sup>, Christian Masquelier<sup>b,c</sup> and Laurence Croguennec<sup>a,c</sup>

<sup>a</sup> ICMCB-CNRS, Université de Bordeaux, Bordeaux INP, 87 avenue Schweitzer, 33608 PESSAC cedex (France)

<sup>b</sup> Laboratoire de Réactivité et de Chimie des Solides, CNRS-UMR#7314,

Université de Picardie Jules Verne, 33 Rue Saint Leu, 80039 Amiens Cedex (France)

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

<sup>d</sup> CELLS - ALBA synchrotron, Cerdanyola del Vallès, E-08290, Barcelona (Spain)

Among several Na-ion electrode materials, one of the most promising family of compounds turns out to be  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}\text{O}_x$  (NVPF<sub>3-x</sub>O<sub>x</sub>) where  $x$  can vary from 0 to 2.<sup>1-4</sup> Concerning the composition  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_3$  ( $x = 0$ , NVPF) the extraction of 2  $\text{Na}^+$  ions has been experimentally demonstrated with two main voltage-composition plateaus at around 3.7 and 4.2 V vs  $\text{Na}^+/\text{Na}$ , and a theoretical energy density of 507 Wh/kg (128 Ah/kg at an average potential of 3.95 V) competitive with that delivered by  $\text{LiFePO}_4$  in Li-ion batteries.<sup>5,6</sup> Several studies have been performed considering NVPF as positive electrode material, first in Li-ion batteries and more recently in Na-ion batteries, and they revealed significant discrepancies in its structural description and electrochemical properties.<sup>5</sup> Unit cell volumes ranging between 871 and 878 Å<sup>3</sup> were for instance reported, whereas the phase diagram observed upon cycling was described either as complex with a series of two phase reactions or as a solid solution. It clearly stands out that some subtle differences in compositions have to be clarified, considering especially the effect of a possible partial substitution of oxygen for fluorine and thus of a mixed valence state for vanadium ( $\text{V}^{3+,4+}$ ).

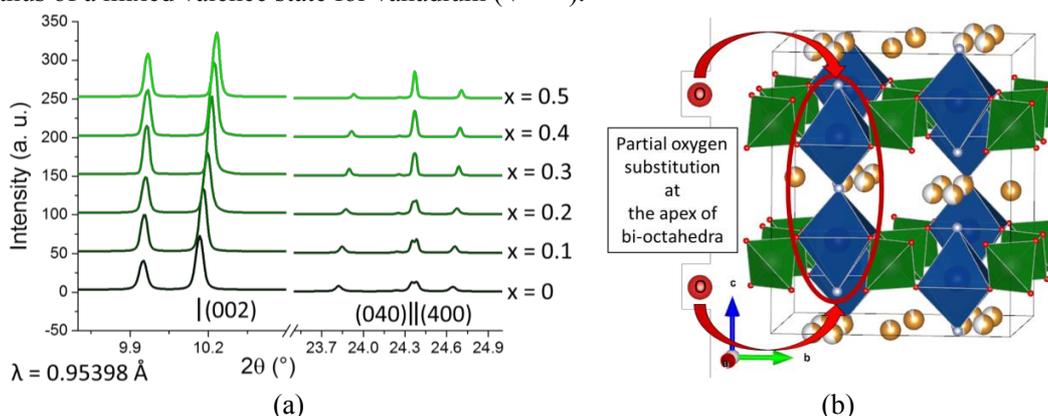


Fig. 1: NVPF<sub>3-x</sub>O<sub>x</sub> synchrotron XRD patterns obtained for  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}\text{O}_x$ . Tick labels indexation is given in the orthorhombic space group  $\text{Amam}$  (a), 3D representation of the structure with the effect of oxygen partial substitution for fluorine and the formation of short vanadyle-type bonds (in red) (b).

A series of six partially oxidized  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}\text{O}_x$  compositions with  $x$  ranging between 0 (NVPF) and 0.5 (NVPF<sub>2.5</sub>O<sub>0.5</sub>) has been prepared through a two-step solid state synthesis method in order to control the O/F ratio that governs the vanadium initial oxidation state (from +3 for  $x = 0$  to +3.25 for  $x = 0.5$ ). These materials have been characterized combining

chemical analyses, synchrotron X-ray diffraction, and  $^{23}\text{Na}$ ,  $^{31}\text{P}$  and  $^{19}\text{F}$  solid state NMR. Fig. 1a gives a comparison of the X-ray diffraction patterns obtained. It reveals a significant compression of the  $c$  parameter, in good agreement with the formation in this 3D framework of short vanadyle-type bonds at the apex of  $\text{V}_2\text{O}_8\text{F}_{3-x}\text{O}_x$  bi-octahedra with an increasing oxygen substitution for fluorine (Fig. 1b). Furthermore, the subtle orthorhombic distortion highlighted by the (040)/(400) line splitting is decreasing continuously as  $x$  is increasing. These structural modifications are associated to changes in the O/F ratio and sodium distribution within the channels. NMR was shown to be the method of choice to detect any presence of oxygen defect in NVPF, and to follow increasing partial substitution of oxygen for fluorine and thus formation of vanadyle-type bonds.

The electrochemical tests have been performed at a rate of C/10 per ion and are compared in Fig. 2. Two main features were observed: (i) the formation of short V-O vanadyle-type bonds, more covalent than V-F bonds, induces a decrease in the average operating potential vs. Na with increasing oxygen substitution for fluorine (Fig. 2a), and (ii) major changes in the derivative curves (from four sharper peaks to two broader peaks) clearly indicate different mechanisms involved upon charge and discharge (Fig. 2b).

All these results will be discussed in details in order to draw the relationship between the composition, the structure and the electrochemical properties of these  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}\text{O}_x$  compounds, and to be able to propose even more attractive positive electrode materials for Na-ion batteries.

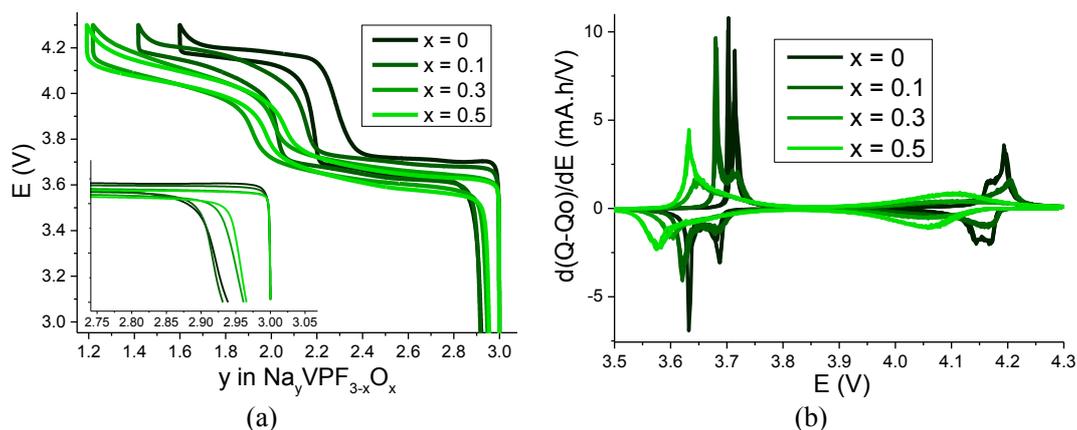


Fig. 2: Potential-composition electrochemical curves obtained for  $\text{Na}_3\text{V}_2(\text{PO}_4)_2\text{F}_{3-x}\text{O}_x$  at a rate of C/10 per ion in half Na cells (a), and associated derivative curves (b).

This research is performed in the frame of the French network RS2E and of the European network ALISTORE-ERI, in collaboration with CEA Liten (Grenoble). This project is partly funded by the French National Research Agency ANR (Descartes project SODIUM) and by the H2020 European Program (Project NAIADES).

References :

- (1) Le Meins *et al.*, *Journal of Solid State Chemistry* 148 (2) (1999) 260.
- (2) Tsirlin *et al.*, *Phys. Rev. B* 84 (2011) 014429-1-16.
- (3) Park *et al.*, *Advanced Functional Materials* 24 (29) (2014) 4603.
- (4) Serras *et al.*, *Chemistry of Materials* 25 (24) (2013) 4917.
- (5) Bianchini *et al.*, *Chemistry of Materials* 26 (14) (2014) 4238.
- (6) Bianchini *et al.*, *Chemistry of Materials* 27 (8) (2015), 3009.

## AFF5

### Etude physico-chimique d'électrolytes polymères pour systèmes électrochimiques tout solide

Victor Chaudoy<sup>a,b</sup>, Fouad Ghamouss<sup>a</sup>, Erwann Luais<sup>a</sup>, Fabien Pierre<sup>b</sup>, François Tran Van<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Université de Tours, Laboratoire PCM2E

<sup>a</sup>Parc de Grandmont, 37200 Tours

<sup>b</sup>STMicroelectronics

<sup>b</sup>Rue Pierre et Marie Curie, BP7155, 37071 Tours cedex 2

Les systèmes de stockage électrochimique pour l'énergie voient aujourd'hui leur développement s'intensifier. En effet, l'intégration de nouveaux systèmes électrochimiques tels que les batteries ou supercondensateurs dans certains domaines (VAE) tend à diminuer les pertes d'énergies. Ces systèmes utilisent régulièrement des électrolytes liquides de type organique composés d'alkyles carbonates linéaires ou cycliques qui posent un problème de sécurité. De plus ce genre d'électrolytes n'est pas compatible avec certains procédés de fabrication (microbatterie). Il est donc nécessaire de développer de nouveaux électrolytes plus sûr et compatibles avec la technologie visée.

Au cours de cette présentation, deux électrolytes seront étudiés. Étant de nature différente, ils ont été préparés selon deux voies de synthèse (voir tableau 1). L'électrolyte 1 à base de PVdF-co-HFP a été préparé par homogénéisation du copolymère en présence de liquide ionique et de sel de lithium, avant d'être déposé par méthode de coulé-évaporation. Le second électrolyte, à base de polymère réticulable, a été obtenu par mélange du liquide ionique et du sel de lithium au (poly(éthylène glycol) diméthacrylate. Après une mise en forme du mélange, un traitement thermique lui a été appliqué pour permettre la réticulation.

Tableau 1. Electrolytes polymères étudiés

Electrolyte	Polymère	Liquide ionique
1	PVdF-co-HFP	P13FSI
2	Poly(éthylène glycol) diméthacrylate	P13FSI

La figure 1 présente les résultats de conductivité ionique des deux électrolytes étudiés ainsi que du liquide ionique seul en présence de sel de lithium comme référence en fonction de la température. A 25°C, l'électrolyte polymère 1 montre une conductivité ionique de  $1.88 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$  tandis que l'électrolyte polymère 2 atteint  $8.91 \times 10^{-4} \text{ S.cm}^{-1}$ . La référence indique une conductivité ionique de  $4.81 \times 10^{-3} \text{ S.cm}^{-1}$ .

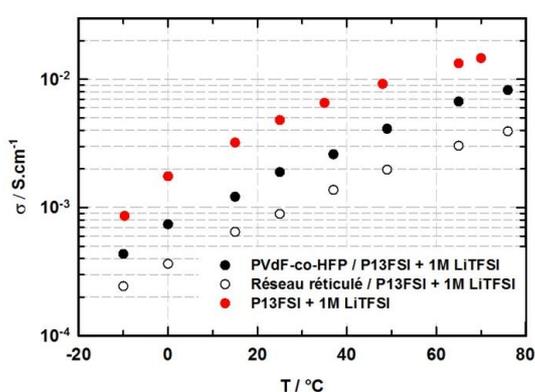


Fig. 1. Conductivité ionique des électrolytes polymères en fonction de la température

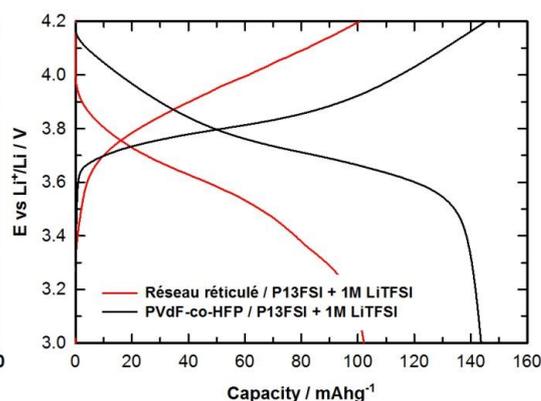


Fig. 2. Courbes de charge/décharge cellules NMC/Li à un régime de C/10 à 25°C

La plus faible conductivité ionique de l'électrolyte 2 par rapport au 1 pourrait être expliquée par l'interaction O-Li qui limiterait la mobilité de l'ion lithium et par la réticulation du réseau de POE qui limite la mobilité du liquide ionique.

Ces résultats sont à mettre en parallèle avec les résultats de RMN à gradient de champ qui permettront de déterminer les coefficients de diffusion des ions.

Comme le montre la figure 1, les propriétés de transport plus élevées de l'électrolyte 1 se traduisent directement sur les performances électrochimiques en système Li-ion. La figure 2 présente une courbe de charge/décharge à un régime de C/10 à 25°C pour les deux électrolytes polymères en cellules de type NMC/Li. L'utilisation de l'électrolyte 2 à base de POE réticulable montre une plus forte polarisation du système et une plus grande chute ohmique qui abaisse la plage de potentiel d'utilisation de la batterie. De plus, les performances électrochimiques se limitent à 100 mA.h.g<sup>-1</sup> tandis que l'électrolyte 1 atteint les 145 mA.h.g<sup>-1</sup>.

Conclusion :

Cette étude relate une comparaison entre deux électrolytes polymères chimiquement différents. Celle-ci présente les propriétés de transport et les performances en systèmes électrochimiques pour l'énergie.

Remerciements :

Les auteurs souhaitent remercier STMicroelectronics pour leur soutien financier.

## AFF6

### **Evaluation d'aérogels de carbone fluorés comme support de catalyseur de PEMFC**

Yasser Ahmad<sup>a</sup>, Sandrine Berthon-Fabry<sup>b</sup>, Katia Guérin<sup>a</sup>, Laeticia Dubau<sup>c</sup>, Marian Chatenet<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Clermont Université, Université Blaise Pascal, Institut de Chimie de Clermont-Ferrand, BP 10448, F-63000 Clermont-Ferrand

<sup>b</sup> MINES ParisTech, PERSEE - Centre procédés, énergies renouvelables et systèmes énergétiques, CS 10207 rue Claude Daunesse 06904 Sophia Antipolis Cedex, France

<sup>c</sup> Laboratoire d'Électrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI), UMR 5279 CNRS/Grenoble-INP/U. de Savoie/U. Joseph Fourier, BP75, F-38402 St Martin d'Hères Cedex, France

Les piles à combustible à membrane échangeuse de protons (PEMFC) sont des convertisseurs qui peuvent être utilisés dans les applications automobiles, nomades ou fixes. Leur efficacité énergétique est d'environ 40 à 60% (selon les auxiliaires), et elles n'émettent pas de polluants (gaz ou particules). La technologie existe et est arrivée à maturité mais quelques inconvénients doivent être surmontés. Le coût reste relativement élevé et la durabilité doit être augmentée. La durée de vie dépend des choix techniques (plaques bipolaires, membrane, qualité de l'hydrogène), de la résistance à la dégradation du support carboné et du catalyseur et de la gestion de l'eau. Dans cette étude, une stratégie a été mise au point pour modifier le taux d'humidité relative local en augmentant l'hydrophobicité de la cathode par la fluoration du support de catalyseur. Nous avons synthétisé un aérogel de carbone (CA) préparé suivant la méthode Pekala [1]. La composition de cet aérogel de carbone a été choisie pour conduire à une texture correspondant aux meilleurs résultats comme support de catalyseur dans les PEMFC par rapport à la gestion des flux [2]. La fluoration a été réalisée soit sur le CA ou sur le CA supportant des nanoparticules de platine (Pt-CA). La méthode de fluoration par la décomposition du fluorure de xénon en fluor atomique extrêmement réactif [3] a été choisie car elle peut s'effectuer à basse température. Le dépôt des nanoparticules de platine a été réalisé par voie « water in oil » [4] sur le CA et le CA fluoré (F-CA). Tous les échantillons (CA, F-CA, Pt-CA, F/Pt-CA et Pt/F-CA) ont été caractérisés au niveau textural, morphologique et chimique par diffraction des rayons X, microscopie électronique à transmission (Figure 1), adsorption d'azote, FTIR et analyse thermogravimétrique. L'activité catalytique des électrocatalyseurs a été déterminée par voltampérométrie cyclique.

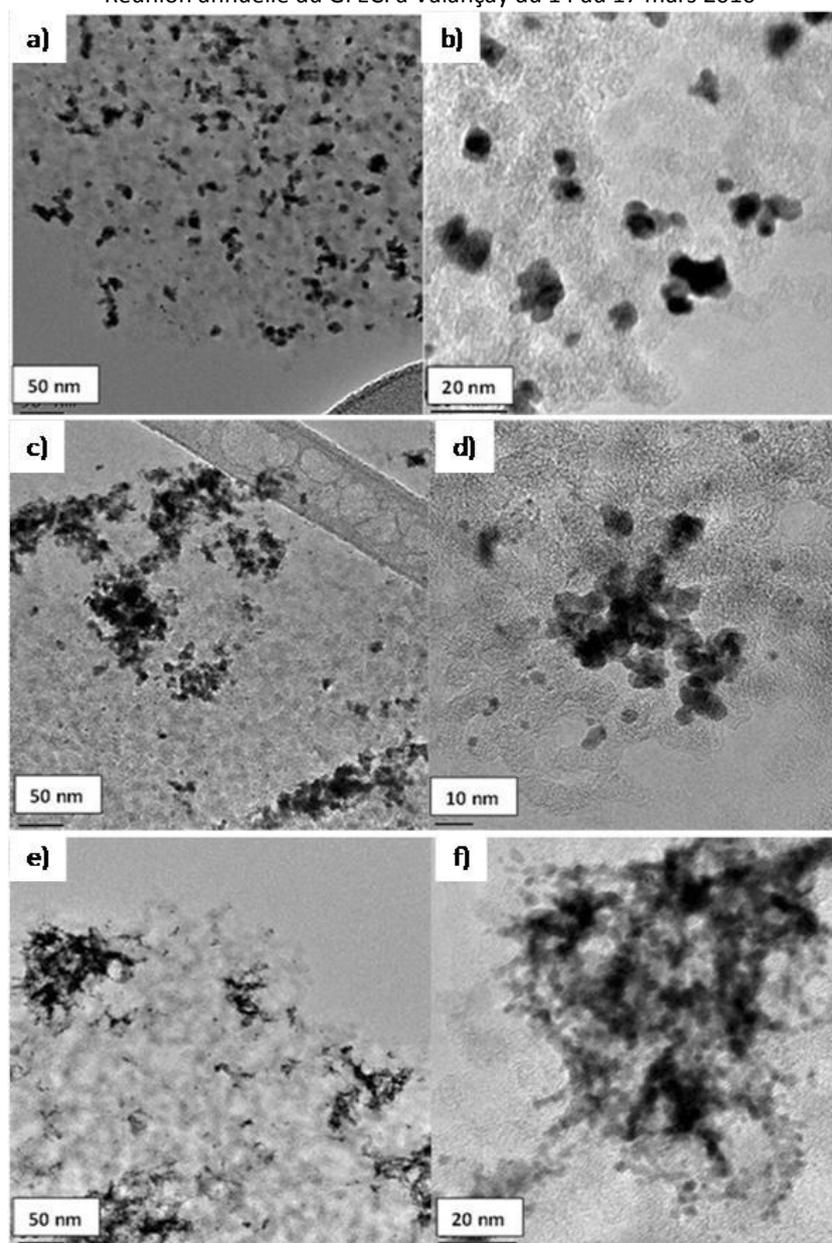


Figure 1. Clichés MET de l'échantillon Pt-CA (a,b), Pt/F-CA (c , d) et F/Pt-CA (e,f)

Références :

- (1) R.W. Pekala, *J. Mater. Sci.* 24 (1989) 3221.
- (2) M. Ouattara-Brigaudet et al., *Int. J. Hydrogen Energy* 37 (2012) 9742.
- (3) M. Tramsek, B. Zemva, *Acta Chim. Slov.* 53 (2006) 105.
- (4) M. Simoes, S. Baranton, C. Coutanceau, *Electrochim. Acta* 56 (2010) 580.

**AFF7**

## **Optimisation de la cyclabilité de composites à base de Silicium pour électrodes négatives d'accumulateurs Li-ion**

Driss Mazouzi<sup>a,b</sup>, Zouina Karkar<sup>b,c</sup>, Magali Gauthier<sup>b,c</sup>, Nathalie Delpuech<sup>b</sup>, Lionel Roué<sup>c</sup>,  
Dominique Guyomard<sup>b</sup>, Bernard Lestriez<sup>b</sup>

<sup>a</sup> USMBA-Faculté Polydisciplinaire de Taza, Route d'Oujda - B.P. 1223, Taza, Maroc

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

<sup>c</sup> INRS-Energie, Matériaux et Télécommunications, 1650 bd. Lionel Boulet, Varennes, Canada

Le développement des applications portables actuelles et futures (téléphones, ordinateurs, caméras, véhicule hybride et électrique,...) dans notre société est à l'origine d'une forte demande en termes d'améliorations des performances. Celles ci concernent la recherche de systèmes à haute densité d'énergie, d'une grande durée de vie, à coût modéré, sûrs et compatibles avec l'environnement. Parmi ces systèmes, la batterie au lithium de type cobalt/graphite reste le plus performant des accumulateurs, en raison de ses meilleures performances en termes de densité d'énergie massique et volumique. Dans la course permanente pour améliorer la capacité énergétique, remplacer le graphite par de nouveaux matériaux, est fortement étudié, du fait de la possibilité de former des alliages binaires Li-Métal riches en lithium. Parmi ces phases binaires, le composé  $\text{Li}_{3.75}\text{Si}$  est particulièrement intéressant car il présente une capacité théorique de 3579 mAh/g, nettement supérieure à celle du graphite (372 mAh/g). Bien que cette réaction soit réversible, en pratique, cette réversibilité est fortement limitée par les conséquences des larges variations volumiques des particules de silicium au cours de cyclage (~300%) [1]. Une exception concerne les films minces qui peuvent présenter une bonne cyclabilité mais qui ont une faible capacité surfacique [2]. D'autre part, le coût élevé associé au procédé de dépôt de ces films minces limite leur développement commercial pour toutes les applications de grande taille. Pour celles-ci, des électrodes composites sont obtenues en mélangeant des particules de Si avec un agent conducteur électronique tel que le noir de carbone (CB) et un liant polymère. La mauvaise cyclabilité de ces anodes est causée par l'écroulement du réseau formé par le CB et la perte des contacts Si/CB en raison de l'expansion/contraction des particules de Si ainsi que de leur décrépitation lors de la formation des alliages avec le lithium. Parmi les stratégies proposées pour limiter ces effets, on notera l'utilisation de particules nanométriques de Silicium, d'agents conducteurs tels que les nanotubes ou nanofibres de carbone, le polymère carboxyméthylcellulose (CMC) qui s'avère être le liant le plus adapté pour la cyclabilité de ces électrodes négatives à base de Silicium, et, l'ajout d'additifs dans les électrolytes à base de carbonates afin de stabiliser la SEI formée à la surface des électrodes en Si et limiter l'irréversibilité créée lors du cyclage [3-4].

Par rapport à nos travaux, il apparaît que la combinaison de trois stratégies d'optimisation des électrodes à base de Si ont permis d'obtenir de très bonnes performances électrochimiques à partir de matériaux micrométriques. Ces stratégies sont: (i) la préparation d'électrodes composites à base de liant CMC préparées dans une solution tamponnée à pH3 favorisant le greffage covalent de la CMC avec les particules de silicium ; (ii) l'utilisation de poudres nanotexturées, qui induisent une meilleure accommodation de l'expansion volumique lors des réactions d'insertion/désinsertion du Li ; et (iii) la présence des additifs FEC (carbonate de fluoroéthylène) et VC (carbonate de vinylène) dans l'électrolyte qui réduisent la décomposition de l'électrolyte à la surface des particules. La synergie créée par ces trois stratégies produit des

électrodes compétitives avec de meilleure cyclabilité que celle des électrodes à base de Si nanométrique ou nanostructuré obtenues dans la littérature, cependant pour un grammage de l'ordre de  $1\text{mg/cm}^2$  de Si (Fig 1a). Par ailleurs, Il est possible d'augmenter le grammage de l'électrode par l'utilisation d'une mousse de cuivre comme collecteur de courant en réalisant une électrode composite de type 3D. Les résultats obtenus sont intéressants tels qu'une meilleure stabilité en cyclage et performances en puissance avec des grammages de Silicium plus élevés. Ces résultats démontrent l'intérêt de ce type d'électrode qui pourrait être une solution viable permettant le fonctionnement du silicium (Fig 1b) en tant qu'électrode de batterie.

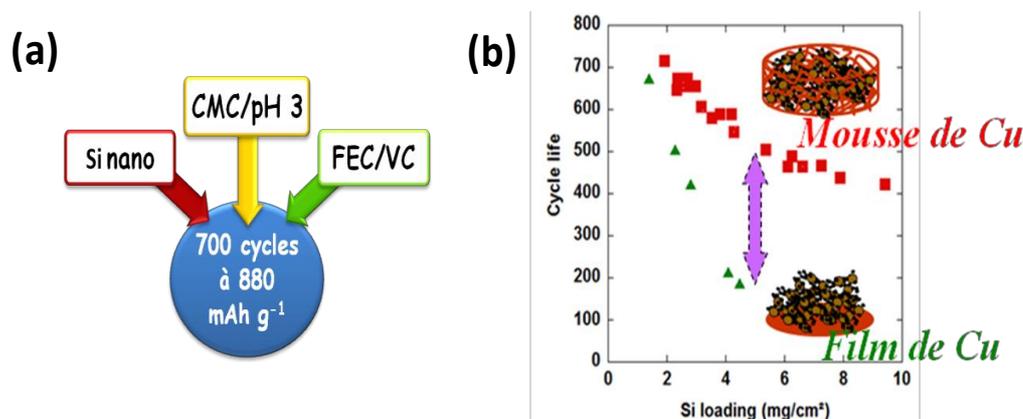


Figure 1 : (a) les trois stratégies d'optimisation des électrodes à base de Si (b) performances électrochimiques (tenue en cyclage) en fonction du grammage de Si pour Cu-film/Si et Cu-mousse/Si.

#### Références :

- (1) U. Kasavajjula, C. Wang, A.J. Appleby, *J. Power Sources* 163 (2007) 1003.
- (2) T. Takamura, S. Ohara, M. Uehara, J. Suzuki, K. Sekine, *J. Power Sources* 129 (2004) 96.
- (3) D. Mazouzi, B. Lestriez, L. Roué, D. Guyomard, *Electrochem. Solid-State Lett.* 12 (2009) A215.
- (4) D. Mazouzi, N. Delpuech, Y. Oumellal, M. Cerbelaud, P. Moreau, N. Dupré, J. Gaubicher, D. Guyomard, L. Roué, B. Lestriez, *J. Power Sources* 220 (2012) 180.

**AFF8**

## **Apports d'une électrode de référence à la compréhension des mécanismes de vieillissement d'accumulateurs Li-ion C/NMC**

Bramy Pilipili Matadi<sup>a,\*</sup>, Sylvie Genies<sup>b</sup>, Arnaud Delaille<sup>a</sup>, Yann Bultel<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Univ. Grenoble Alpes, INES, F-73375 Le Bourget du Lac, France  
CEA, LITEN, DTS, S3E, LSEC, F-38054 Grenoble, France

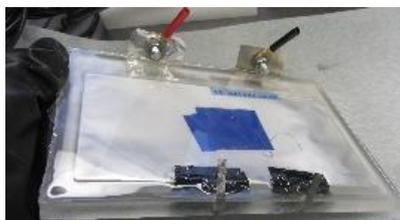
<sup>b</sup> Univ. Grenoble Alpes, F-38000 Grenoble, France  
CEA, LITEN, DEHT, SCGE, LCGE, F-38054 Grenoble, France

<sup>c</sup> CNRS, LEPMI, F-3800 Grenoble, France

Les performances des accumulateurs électrochimiques lithium-ion sont très dépendantes de leurs conditions d'usage, parmi lesquelles la charge joue un rôle de premier plan, tandis qu'elle peut le plus souvent être contrôlée et donc mieux maîtrisée que la décharge. Ces batteries ont cette particularité de pouvoir adresser des applications aussi diverses que les appareils électroniques nomades, les véhicules électriques, ou encore les applications stationnaires et notamment celles en lien avec les énergies renouvelables intermittentes. Reste que du point de vue du consommateur ou de celui de l'investisseur, la batterie reste avant tout synonyme d'autonomie et de durée de vie limitée. Aussi convient-il d'accroître encore les performances actuelles des accumulateurs Li-ion affectées par le vieillissement de leurs différents matériaux.

A des fins à la fois de compréhension et de modélisation, ce document présente une partie des résultats des travaux menés dans l'objectif de mesurer l'impact de la charge d'accumulateurs Li-ion sur leurs performances en endurance, en dressant une étude la plus exhaustive possible sur les différents paramètres liés à la charge : profil de courant, température, critères de début et fin de charge. Ce travail a été mené dans le cadre du projet européen Mat4Bat.

En marge de ce projet européen, une nouvelle approche de modélisation basée sur le suivi distinct du comportement de chacune des électrodes durant un essai électrique a été entreprise grâce à la réussite de l'introduction d'électrodes de référence en lithium métallique dans une cellule commerciale lithium-ion, résinée ensuite en intégralité. Les mesures effectuées sur la cellule commerciale instrumentée avec une électrode de référence permettent de suivre le comportement en potentiel de chaque électrode de manière distincte tandis que la cellule est soumise à un profil de charge/décharge et de construire un modèle électrique de la cellule en distinguant le comportement de chacune des deux électrodes.



*Figure 1 : Batterie commerciale Li-ion 16Ah instrumentée d'électrodes de référence en lithium métallique puis résinée*

Le couplage des résultats obtenus de ces mesures à ceux issus d'analyses post-mortem des cellules ont par ailleurs permis de remettre en question l'hypothèse du mécanisme de dépôt de lithium métallique au niveau l'électrode de graphite lors des cyclages complets à froid comme mécanisme prépondérant, au profit d'une nouvelle hypothèse à savoir celle de la

polymérisation d'un composant de l'électrolyte qui serait à l'origine du blocage des ions lithium dans le graphite.

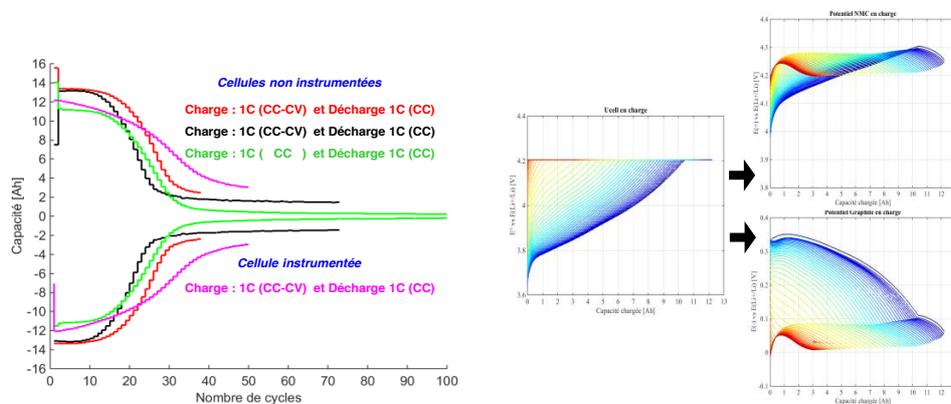


Figure 2 : (a) Perte rapide de capacité pour les cellules cyclées à  $T=5^{\circ}\text{C}$  (b) Evolution des potentiels de chaque électrode par rapport au Li durant le cyclage complet à  $T=5^{\circ}\text{C}$

En effet, des études stipulent que les ions lithium se réduisent et se déposent au niveau de l'électrode de graphite lors des charges à froid et/ou à régimes forts [2]. Une forte et rapide perte de capacité a été observée sur les cellules cyclées à  $T=5^{\circ}\text{C}$  tandis que le potentiel du graphite, obtenu grâce à la réussite de l'insertion d'une électrode de référence en Li métal, ne descend pas en dessous de  $0\text{V}/\text{Li}$  durant tout le cyclage. Les autopsies réalisées sur les cellules (démontées à l'état complètement déchargées) ont révélé des observations nouvelles pour ainsi conforter l'hypothèse selon laquelle que le dépôt de lithium métallique sur l'électrode de graphite aurait des origines diverses en fonction des conditions d'usage de la batterie et serait masqué par un autre mécanisme de vieillissement pour ce qui est des charges à froid.

Observations nouvelles	Explications nouvelles
<ul style="list-style-type: none"> <li>Dépôts de lithium métallique hétérogènes en calendrier SOC=100 – <math>45^{\circ}\text{C}</math> et <math>60^{\circ}\text{C}</math> (1)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Décomposition de biphenyl présent dans l'électrolyte → zones de forte impédance → zones de dépôts de lithium métallique formés lors des tests de contrôle périodiques</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Dépôts de lithium métallique hétérogènes en cyclage 1C/1C – <math>45^{\circ}\text{C}</math> (2)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Décomposition de solvants (et pas du biphenyl) présents dans l'électrolyte → zones de forte impédance → zones de dépôts de lithium métallique</li> </ul>
<ul style="list-style-type: none"> <li>Blocage d'ions lithium au niveau de l'électrode négative de graphite en cyclage à froid 1C/1C – <math>5^{\circ}\text{C}</math> (3)</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>Phénomène observé, encore en cours d'étude pour pouvoir être expliqué</li> </ul>



Figure 3 : Observations nouvelles des mécanismes de vieillissement selon différents types d'usage

Réunion annuelle du GFECI à Valançay du 14 au 17 mars 2016

Références :

- (1) J.B. Goodenough and Y. Kim, « Challenges for rechargeable batteries », *Journal of Power Sources* 196 (2011) 6688.
- (2) M. C. Smart and B. V. Ratnakumar, « Effects of Electrolyte Composition on Lithium Plating in Lithium-Ion Cells », *Journal of the Electrochemical Society* 158 (4) (2011) A379.

*This project has received support from the State Program « Investment for the Future » bearing the reference (ANR – 10 – IEED – 0003)*

*The research leading to these results has received funding from the European Community's 7<sup>th</sup> Framework Program under grant agreement n°608931.*

**AFF9**

### **Investigation of the interphase between graphite electrode / ionic liquid electrolyte during the first discharge**

E. Bolimowska<sup>a,b</sup>, A. Benayad<sup>a</sup>, J. Santos Peña<sup>c,d</sup>, Hélène Rouault<sup>a</sup>, Catherine C. Santini<sup>b</sup>

<sup>a</sup> CEA-Liten, 17 rue des Martyrs, F-38054 Grenoble, France

<sup>b</sup> Université de Lyon, Institut de Chimie de Lyon, UMR 5265 CNRS-C2P2, 43 Boulevard du 11 Novembre 1918, 69616 Villeurbanne, France

<sup>c</sup> Université François Rabelais de Tours, Faculté des Sciences et Techniques, PCM2E, Parc de Grandmont, 37200 Tours, France

<sup>d</sup> Laboratoire de Recherche Correspondant CEA Le Ripault/PCM2E, France

Lithium ion batteries are extensively used as the power source for the consumer electronics, such as mobile phones and laptops due to their high energy density (1). They are the most promising option for the next generation of the hybrid and electric vehicles. For this purpose, extensive study is focused to increase their safety due to the use of flammable organic carbonate electrolyte (2) and their capacity loss resulting from the reactions of the electrolyte onto the electrode surface (3). One of the new electrolytes, derived from ionic liquids (ILs) has gained a lot of attention due to their thermal and electrochemical stability, flame retardant performance and high ionic conductivity (4). A challenge of their application is their limited lithium ion transport properties related to their high viscosity implying low cycling and power delivery for IL-based batteries (5). Nevertheless, the poor cycling observed with IL-electrolytes in devices using graphite electrode (Cgr) as anode is a significant drawback for implementation of these systems in industrial production.

The aim of this work is focused on the understanding of the formation ionic liquid based electrolyte/graphite interphase during the first discharge. For this purpose, a three electrode Swagelok cell with WE-graphite (Cgr), CE and RE- lithium electrodes, glass fiber separator Whatman, along with electrolyte based on the mixture of (1-hexyl-3-methylimidazolium (bis (trifluoromethane-sulfonyl) imide)  $C_1C_6ImNTf_2$  with  $LiNTf_2$  ( $1\text{mol.L}^{-1}$ ) and 5% vol. VC (vinylene carbonate) has been built and the electrode/electrolyte interphasial properties examined by the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) at  $60^\circ\text{C}$ . This in situ method allowed to measure the interphase changes at different steps of the discharge (potentials 0.8 V; 0.6 V; 0.4 V; 0.2 V; 0.035 V; 0.01 V vs  $Li^+/Li$ ). According to the electrical circuits employed for fitting the corresponding Nyquist plots, the formation of two films starting at 0.2V is proved.

In order to understand the formed films structures, Cgr electrodes have been prepared for complementary XPS analyses in Li/Cgr coin cells discharged at C/50 rate at  $60^\circ\text{C}$  and stopped during the first reduction step at the same potentials as in the impedance experiment. The XPS showed the formation of LiF,  $Li_2S$ ,  $Li_2O$ , polyoxysulfurs and  $Li_2NSO_2CF_3$  at different stages of discharge. The full characterization of those films is under progress and will be discussed during the communication.

Réunion annuelle du GFECI à Valançay du 14 au 17 mars 2016

Références :

- (1) J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature* 414 (2001).
- (2) S.-Y. Bae, E.-G. Shim, D.-W. Kim, *J. Power Sources* (2013), 1-6.
- (3) J. T. Lee, N. Nitta, J. Benson, et al. *Carbon* 52 (2013), 388.
- (4) J.-K. Park, Wiley-VCH, Weinheim, (2012).
- (5) G. B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, ACS Symposium Series, Vol. **1117** (2012).

Réunion annuelle du GFECI à Valançay du 14 au 17 mars 2016

**AFF10**

Bibent

## AFF11

### Etude d'un composite Ni/Sn/carbone dur comme électrode négative pour batteries à ions sodium

Barthélemy Aspe<sup>a</sup>, Bénédicte Montigny<sup>a,b</sup>, Christine Damas<sup>a,b</sup>, Cécile Autret<sup>c</sup>,  
Jesùs Santos-Peña<sup>a,b</sup>

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

<sup>b</sup> CEA/DAM, Le Ripault, F-37260, Monts, France

<sup>c</sup> Research Group Materials, Microelectronics, Acoustics, Nanotechnologies (GREMAN) UMR 7341  
Université François Rabelais/CNRS, Faculty of Sciences and Techniques, Parc de Grandmont, 37200  
Tours, France

La technologie des batteries sodium-ion est actuellement pénalisée par le manque d'une électrode négative capable de fournir une capacité stable et similaire à celle du graphite pour les batteries à ions lithium. Comme pour celles-ci, des matériaux carbonacés et à base d'alliages sont proposés [1] mais une forte capacité irréversible lors du premier cycle est toujours observée et le maintien de capacité est limitée à moins de 300 cycles. Les carbones durs (HC), carbones obtenus par la dégradation de composés carbonacés en phase solide, sont actuellement des matériaux d'électrode négative plus consensuels [2].

L'étain peut réagir électrochimiquement avec le sodium pour former différents alliages, le plus riche en sodium étant  $\text{Na}_{15}\text{Sn}_4$  [3]. La formation de cet alliage correspond avec une capacité de 847 mAh/g. Cependant une expansion de 420% associée à cette transformation, qui entraîne l'écoulement final de l'électrode, empêche l'étain d'être utilisé directement comme électrode négative. L'introduction d'une matrice inerte s'est révélée bénéfique pour imberber les changements de volume [4,5].

En 2003, Sony lança la technologie batterie à ions lithium Nexelion, qui contient comme électrode négative un composite Co-Sn-Cgr (graphite), comprenant deux matériaux actifs vis-à-vis du lithium (Sn, Cgr) et une matrice inerte de cobalt [6] dans le rapport molaire 0,3:0,3:0,4. Par analogie avec cette formulation, nous avons examiné des composites à base de Sn, Ni (afin de diminuer le coût final de la batterie) et de HC (car le graphite insère très faiblement le sodium dans son espace inter-feuillet). Notre carbone dur est obtenu à partir de la dégradation de cellulose à 900°C.

Pour la préparation de ce composite, nous avons initialement envisagé le broyage de carbone dur avec un nanocomposite Ni-Sn (avec un rapport molaire 1:1) obtenu par précipitation d'une solution de chlorures en présence de  $\text{NaBH}_4$ . Cependant le broyage conduit à des matériaux inertes vis-à-vis du sodium. En revanche, un nanocomposite Ni-Sn-HC (avec un rapport molaire 0,3:0,3:0,4) peut être préparé par la mise en suspension des particules broyées de HC lors de la précipitation de Ni et Sn. Le précipité contient une fine poudre constituée de particules cristallisées d'étain et de particules amorphes à la diffraction de rayons X de nickel et carbone.

Des électrodes ont été préparées à base de ce composite et de carboxyméthylcellulose, en absence ou en présence d'additif conducteur (noir de carbone). Pour comparaison nous avons aussi testé électrochimiquement le carbone dur et le matériau Ni-Sn, avant et après un broyage similaire à celui qui forme le composite Ni-Sn-HC. Dans un premier temps on a réalisé une voltammétrie cyclique lente afin de permettre la formation d'une interface d'électrolyte solide stable suivi par un cyclage galvanostatique.

Nous avons approfondi notre étude en analysant l'interface électrode/électrolyte et les électrodes après la première sodiation. La spectroscopie d'impédance électrochimique permet de déterminer le rôle important du carbone dur dans la première décharge. En effet les diagrammes de Nyquist signalent que la couche en surface est gouvernée par la présence du carbone. Cette observation se confirme par les images de microscopie électronique, où on découvre une couche absente pour le Ni-Sn mais largement développée pour les électrodes de carbone dur et du composite Ni-Sn-carbone.

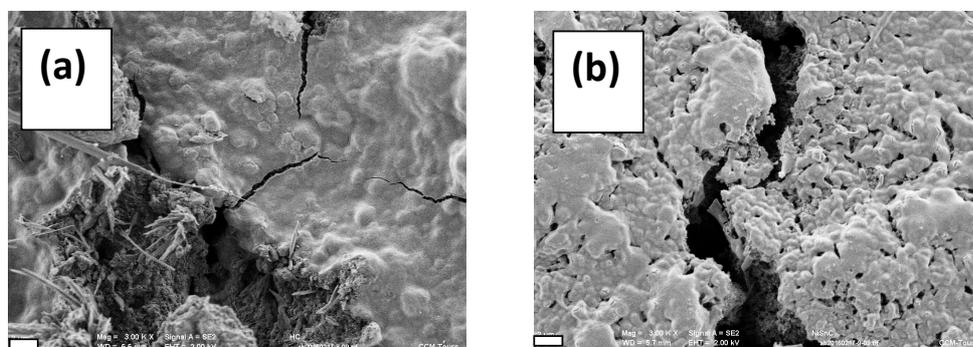


Figure 1 : Clichés de microscopie électronique à balayage des électrodes à base de (a) carbone dur et (b) composite Ni-Sn-carbone dur déchargées à 3 mV vs Na/Na<sup>+</sup>. L'échelle correspond à 2 μm.

Références :

- (1) L.P. Wang, L. Yu, X. Wang, M. Srinivasan, Z.J. Xu, *J. Mater. Chem. A* 3 (2015) 9353.
- (2) E. Irisarri, A. Ponrouch, M.R. Palacin, *J. Electrochem. Soc.* 162 (14) (2015) A2476.
- (3) S. Komaba, Y. Matsuura, T. Ishikawa, N. Yabuuchi, W. Murata, S. Kuze, *Electrochem. Comm.* 21 (2012) 65.
- (4) D. Bresser, F. Mueller, D. Buchholz, E. Paillard, S. Passerini, *Electrochim. Acta*, 2014, 128, 163.
- (5) Y.-M. Lin, P. R. Abel, A. Gupta, J. B. Goodenough, A. Heller and C. B. Mullins, *ACS Appl. Mater. Interfaces* 5 (2013) 8273.
- (6) <http://www.sony.net/SonyInfo/News/Press/200502/05-006E/>

Remerciements :

Projet Région Centre Initiative Académique (“Albattros”).